



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 91735

(13) C2

(51) МПК (2009)

E01B 1/00

E02B 1/00

C08G 18/48 (2006.01)

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) ЩЕБЕНЕВИЙ БАЛАСТНИЙ ШАР ТА СПОСІБ ВИГОТОВЛЕННЯ ЩЕБЕНЕВОГО БАЛАСТНОГО ША-
РУ

1

2

(21) a200810557

(22) 12.01.2007

(24) 25.08.2010

(86) РСТ/ЕР2007/000234, 12.01.2007

(31) 10 2006 003 033.8

(32) 20.01.2006

(33) DE

(46) 25.08.2010, Бюл.№ 16, 2010 р.

(72) ХОФМАНН АНДРЕАС, DE, ЕБЕРТ ХАЙНЦ-
ДІТЕР, DE, КЛЕСЧЕВСКИ БЕРТ, DE

(73) БАЕР МАТЕРІАЛСАЄНС АГ, DE

(56) GB 2361731 A, 31.10.2001

US 4114382 A, 19.09.1978

JP 6010301 A, 18.01.1994

DD 116649 A, 05.12.1975

(57) 1. Спосіб виготовлення щебеневого баластно-
го шару для будівництва рейкових шляхів, шосей-
них доріг та дамб, при якому

1) щебеневі камінці насипають до утворення ще-
беневого баластного шару і

2) між насипаними щебеневими камінцями вво-
дять реакційну суміш для виготовлення поліурета-
нового спіненого матеріалу, причому реакційну
суміш отримують із

а) однієї або кількох ізоціанатних сполук із групи,
яка включає поліізоціанати з вмістом NCO від 28
до 50 мас.% та NCO-преполімери з вмістом NCO
від 10 до 48 мас.% із поліізоціанатів з вмістом NCO
від 28 до 50 мас.% та поліефірних поліолів з гідро-
кисильним числом від 6 до 112, поліоксіалкіленових
діолів з гідроксильним числом від 113 до 1100 або
алкіленових діолів з гідроксильним числом від 645
до 1850 або їх сумішей та

б) поліолкомпонента, що складається з одного або
кількох поліефірних поліолів з гідроксильним чис-
лом від 6 до 112 та з функціональністю від 1,8 до 8
в присутності

в) від 0 до 26 мас.%, відносно реактантів від б) до
ж), одного або кількох подовжувачів ланцюга з
гідроксильним або аміним числом від 245 до 1850
та з функціональністю від 1,8 до 8,

г) від 0,05 до 5 мас.%, відносно реактантів від б)
до ж), одного або кількох спінюючих засобів,

д) від 0 до 5 мас.%, відносно реактантів від б) до
ж), одного або кількох каталізаторів,

є) від 0 до 50 мас.%, відносно реактантів від б) до
ж), одного або кількох наповнювачів та
ж) від 0 до 25 мас.%, відносно реактантів від б) до
ж), одного або кількох допоміжних і/або додатко-
вих речовин,
причому індекс реакційної суміші становить від 70
до 130.

2. Спосіб згідно з п.1, який **відрізняється** тим, що
переважно застосовують від 0 до 5 мас.%, віднос-
но реактантів б) - ж), одного або кількох каталіза-
торів з первинними і/або вторинними гідроксиль-
ними і/або аміними групами.

3. Щебеневий баластний шар із поліуретанової
піни та щебених камінців, в якому поліуретано-
вий спінений матеріал, що знаходиться між щебе-
невими камінцями, отримують із

а) однієї або кількох ізоціанатних сполук із групи,
яка включає поліізоціанати з вмістом NCO від 28
до 50 мас.% та NCO-преполімери з вмістом NCO
від 10 до 48 мас.% із поліізоціанатів з вмістом NCO
від 28 до 50 мас.% та поліефірних поліолів з гідро-
кисильним числом від 6 до 112, поліоксіалкіленових
діолів з гідроксильним числом від 113 до 1100 або
алкіленових діолів з гідроксильним числом від 645
до 1850 або їх сумішей та

б) поліолкомпонента, що складається з одного або
кількох поліефірних поліолів з гідроксильним чис-
лом від 6 до 112 та з функціональністю від 1,8 до 8
в присутності

в) від 0 до 26 мас.%, відносно реактантів від б) до
ж), одного або кількох подовжувачів ланцюга з
гідроксильним або аміним числом від 245 до 1850
та з функціональністю від 1,8 до 8,

г) від 0,05 до 5 мас.%, відносно реактантів від б)
до ж), одного або кількох спінюючих засобів,

д) від 0 до 5 мас.%, відносно реактантів від б) до
ж), одного або кількох каталізаторів,

є) від 0 до 50 мас. %, відносно реактантів від б) до
ж), одного або кількох
наповнювачів та

ж) від 0 до 25 мас.%, відносно реактантів від б) до
ж), одного або кількох допоміжних і/або додатко-
вих речовин, причому індекс реакційної суміші
становить від 70 до 130.

(13) C2

(11) 91735

(19) UA

4. Щебеновий баластний шар за п. 1, який **відрізняється** тим, що поліуретановий спінений матеріал має щільність вільної піни від 20 до 800 кг/м³ (визначену згідно з DIN EN ISO 845), силу осадження (при 10 %-ному осадженні) щонайменше 10,0 N (визначену згідно з DIN EN ISO 3386-1-98), стійкість проти деформації стисненням (при 10 %-ному осадженні) щонайменше 1,0 кПа (визначену згідно з DIN EN ISO 3386-1-98), стійкість при розтя-

гуванні щонайменше 0,1 МПа (визначену згідно з DIN EN ISO 1798) та залишок деформації стисненням (DVR; 40 %, 25 °C, 5 хв.) щонайбільше 0,01 % (визначений згідно з DIN EN ISO 1856).

5. Застосування щебенового баластного шару з поліуретанового спіненого матеріалу та щебенових камінців згідно з п. 1 для будівництва рейкових шляхів, шосейних доріг та зведення дамб.

Винахід стосується щебенового баластного шару та способу виготовлення такого щебенового баластного шару, який має високу стійкість та довгий термін використання і застосовується при будівництві рейкових шляхів та доріг, при зведенні дамб із щебеню та поліуретанових пінопластів на основі реакційної суміші із обраних поліізоціанатів та обраних сполук з групами, здатними до реакції з поліізоціанатами.

Останнім часом вимоги до щебенових баластних шарів, застосовуваних при будівництві рейкових шляхів та шосейних доріг, дуже зросли. Причина цього безумовно полягає в загальному зростанні мобільності населення та перевезення товарів. Зокрема на залізницях все частіше функціонують поїзди з високою швидкістю та високим осьовим навантаженням. Обумовлені цими обставинами наднормові сили зсуву через рейки передаються на шпали, а звідти - на баластний щебінь. З часом щебенева утворення терпить зміни, а окремі камінці перевертаються, зміщуються та заокруглюються, внаслідок чого положення рейок змінюється, що створює необхідність через рівномірні проміжки часу проводити високвитратні та тривалі ремонтні роботи.

В минулому вже були описані різноманітні спроби зміцнення щебенового баластного шару з використанням синтетичних матеріалів [DD 86201, DE-A 2063727, DE-A 2305536, DE-A 3941142, DE-A 19711437, DE-A 19651755, DE-A 3821963, DE-A 19811838, JP-A 08157552].

В DE-A 2063727 описано спосіб скорочення викидів рейкового шляху під дією сил поперечного зсуву. При цьому на щебеновий баластний шар наперикують зв'язуючу речовину, яка склеює камінці в місцях стику. Альтернативно можна здійснювати площинне склеювання камінців шляхом нагнітання зв'язуючого засобу у формі двокомпонентної синтетичної смоли.

В DE-A 2305536 описано спосіб підняття рейкових шпал та дорожнього покриття шляхом введення нерозчинних набубнявілих часток (гельчасток), які після введення тверднуть. Мова йде, наприклад, про багатокомпонентну синтетичну смолу, приміром поліуретанову піну. Застосування рідкого синтетичного матеріалу здійснюють за допомогою заповнюючого зонду через отвір в шпалі.

В JP-A 8157552 описано виготовлення поліуретанових смол, що тверднуть в присутності вологи і застосовуються для стабілізації накопичень каміння. Поліуретанові смоли виготовляються з

використанням ароматичних поліізоціанатів, багатофункціональних поліефірів та ініційованих аміном поліефірів і застосовуються за допомогою розприскування.

Спільним для всіх відомих способів є те, що вони дають в результаті щебеновий баластний шар, який може бути стабілізований лише одним чином - за допомогою синтетичних речовин. До того ж описані способи інколи повертаються до складної техніки застосування.

Тому задача даного винаходу полягає в створенні вдосконаленого способу виготовлення щебенового баластного шару, який дозволяв би стабілізувати баластний щебінь і одночасно забезпечував довгий термін використання.

Задачу, що стоїть перед винаходом, несподівано вирішено шляхом створення описаного нижче способу згідно з винаходом.

Предметом винаходу є спосіб виготовлення щебенового баластного шару для рейкових шляхів, доріг та дамб, при якому

1) щебневі камінці насипають, отримуючи баластний щебневий шар і

2) між насипаними щебеновими камінцями вводять реакційну суміш для виготовлення поліуретанового спіненого матеріалу, причому реакційна суміш отримана із

а) однієї або кількох ізоціанатних сполук із групи, яка включає поліізоціанати з вмістом NCO від 28 до 50 мас.% та NCO-преполімери з вмістом NCO від 10 до 48 мас.%, із поліізоціанатів з вмістом NCO від 28 до 50 мас.% та поліефірних поліолів з гідроксильним числом від 6 до 112, поліоксіалкілендіолів з гідроксильним числом від 113 до 1100 або алкілендіолів з гідроксильним числом від 645 до 1850 або їх сумішей та

б) полікомпонента, що складається з одного або кількох поліефірних поліолів з гідроксильним числом від 6 до 112 та з функціональністю від 1,8 до 8 в присутності

в) від 0 до 26 мас.%, відносно реактантів від б) до ж), одного або кількох і подовжувачів ланцюга з гідроксильним або аміним числом від 245 до 1850 та з і функціональністю від 1,8 до 8,

г) від 0,05 до 5 мас.%, відносно реактантів від б) до ж), одного або кількох спінуючих засобів,

д) від 0 до 5 мас.%, відносно реактантів від б) до ж), одного або кількох каталізаторів,

е) від 0 до 50 мас.%, відносно реактантів від б) до ж), одного або кількох наповнювачів та

ж) від 0 до 25 мас.%, відносно реактантів від б) до ж), одного або кількох

допоміжних і/або додаткових речовин, причому індекс реакційної суміші становить від 70 до 130.

Під індексом слід розуміти еквівалентне відношення NCO-груп до OH-груп і NH-груп, помножене на 100. Так, наприклад індекс 110 означає, що на одну реактивну OH-групу або NH-групу припадає 1,1 реактивних NCO-груп із ізоціанатних сполук, або на одну реактивну NCO-групу із ізоціанатних сполук припадає 0,91 реактивних OH-груп або NH-груп.

Компоненти для виготовлення поліуретанових спінених матеріалів застосовуються в такому співвідношенні суміші, яке дозволяє гомогенне змішування складових, зокрема при використанні механізмів високого тиску. Завдяки застосуванню механізмів високого тиску можна також використовувати пінополіуретанові системи швидкого реагування і таким чином здійснювати спосіб економічно. Шляхом застосування сировини, яка детальніше буде описана нижче, можна також оптимальним чином пристосовувати технологічні властивості пінополіуретанової системи відповідно до вимог. Так, часткове спінення баластного щебеню здійснюють при застосуванні лиття як способу введення. Крім того, механічні властивості застосованої поліуретанової піни можуть бути змінені в широкому обсязі. Перевагами застосованої поліуретанової піни є значні сили осадження (при 10%-ому осадженні) ($>10,0$ N), добра осадочна міцність (при 10%-ому осадженні) ($>1,0$ кПа) та міцність на розтягування ($>0,1$ МПа) при незначній довготривалій деформації DVR (40%, 25°C, 5хв) $\leq 0,01\%$.

Поліуретанові спінені матеріали переважно виготовляються в присутності подовжувачів ланцюга та каталізаторів. При цьому перевага надається каталізаторам, які мають первинні і/або вторинні гідроксильні і/або амінні групи. Отримані таким чином поліуретани мають поліпшені властивості щодо емісії і після екстракції розчинників (наприклад води) відрізняються зменшеною часткою компонентів, здатних до мобілізації. Поліуретанові спінені матеріали згідно з винаходом можуть при потребі додатково містити наповнювачі, допоміжні та додаткові речовини, відомі в поліуретановій хімії.

Іншим предметом даного винаходу є щебеневий баластний шар із поліуретанового спіненого матеріалу та щебеневих камінців, який відрізняється тим, що поліуретановий спінений матеріал, що знаходиться між щебеневими камінцями, отримують із

а) одної або кількох ізоціанатних сполук із групи, яка включає поліізоціанати з вмістом NCO від 28 до 50 мас.% та NCO-преполімери з вмістом NCO від 10 до 48 мас.% із поліізоціанатів з вмістом NCO від 28 до 50 мас.% та поліефірних поліолів з гідроксильним числом від 6 до 112, поліоксіалкіленових діолів з гідроксильним числом від 113 до 1100 або алкіленових діолів з гідроксильним числом від 645 до 1850 або їх сумішей та

б) полікомпонента, що складається з одного або кількох поліефірних поліолів з гідроксильним числом від 6 до 112 та з функціональністю від 1,8 до 8 в присутності

в) від 0 до 26 мас.%, відносно реактантів від б) до ж), одного або кількох подовжувачів ланцюга з гідроксильним або аміним числом від 245 до 1850 та з функціональністю від 1,8 до 8,

г) від 0,05 до 5 мас.%, відносно реактантів від б) до ж), одного або кількох спінюючих засобів,

д) від 0 до 5 мас.%, відносно реактантів від б) до ж), одного або кількох каталізаторів,

е) від 0 до 50 мас.%, відносно реактантів від б) до ж), одного або кількох наповнювачів та

ж) від 0 до 25 мас.%, відносно реактантів від б) до ж), одного або кількох

допоміжних і/або додаткових речовин, причому індекс реакційної суміші становить від 70 до 130.

Реакційна суміш для виготовлення поліуретанової піни з огляду використання визначена таким чином, що вона може застосовуватися при простій технології введення (наприклад методом лиття). Наприклад, шляхом цілеспрямованого регулювання реактивності реакційної суміші можна здійснити часткове спінення баластного щебеню. Таке часткове спінення, з одного боку, дозволяє провести вибіркове зміцнення в ділянках баластного утворення з особливо високим навантаженням (наприклад закруглення шляху, зони розвантажування), з іншого боку, робить можливим безперешкодний відтік рідини, наприклад води. Надто повільна реакція могла б призвести до того, що реакційна суміш стікала б на дно або в бічні ділянки щебеневого шару. Надто швидка реакція призвела б до того, що реакційна суміш не діставалася на достатню глибину баласту. Наприклад, для колії з висотою баластного шару близько 40 см стартовий час для реакційної суміші мусить становити 1-15 сек., краще 1-5 сек., а тривалість тверднення має становити 15-45 сек., краще 15-30 сек., причому довший термін тверднення може бути не вигідним.

Застосована поліуретанова піна мусить мати, наприклад, силу осадження (при 10%-ому осадженні) щонайменше 10,0 N, міцність осадження (при 10%-ому осадженні) щонайменше 1,0 кПа та міцність на розтягування щонайменше 0,1 МПа. Крім того, вона мусить мати залишок деформації стиснення (DVR) (40%, 25°C, 5хв) щонайбільше 0,01% та добру стійкість проти атмосферного впливу та гідролізу. До того ж застосована поліуретанова піна має відрізнятися якомога меншою часткою компонентів, здатних до емітування та мобілізації.

Застосовані поліізоціанати а) являють собою (цикло)аліфатичні або ароматичні поліізоціанати. Перевага надається толуїлендіізоціанату, ді- і/або поліізоціанатам дифенілметанового ряду, які мають вміст NCO від 28 до 50 мас.%. При кімнатній температурі сюди належать рідкі і при потребі відповідно модифікована суміш з 4,4'-діізоціанатодифенілметану та 2,4'- і меншою мірою при потребі 2,2'-діізоціанатодифенілметану. Добре підходять також при кімнатній температурі рідкі поліізоціанатні суміші дифенілметанового ряду, які

поряд з названими ізомерами містять їх вищі гомологи, і які можуть бути отримані відомим способом шляхом фосгенування із анілін/формальдегідних конденсатів. Придатні також модифіковані продукти цих ді- та поліціанатів, які мають уретанові або карбодимідні групи і/або аллофанатні або біуретові групи.

Також придатними як компоненти а) є NCO-преполімери з вмістом NCO від 10 до 48 мас.%. Їх отримують з вищезгаданих поліізоціанатів та поліефірних поліолів з гідроксильним числом від 6 до 112, поліоксикалендіолів з гідроксильним числом від 113 до 1100 або алкілендіолів з гідроксильним числом від 645 до 1850 або з їх сумішей.

Компоненти б) являють собою полігідроксильні поліефіри, які можуть бути отримані відомим способом шляхом поліпрієднання алкіленоксидів до поліфункціональних стартерних сполук в присутності каталізаторів. Переважно полігідроксильні поліефіри отримують із стартерної сполуки, яка має в середньому 2 - 8 активних атомів водню та один або кілька алкіленоксидів. Кращими стартерними сполуками є молекули з 2 - 8 гідроксильними групами на одну молекулу, такі як вода, етиленгліколь, пропіленгліколь, діетил ен гліколь, дипропіленгліколь, триетилгліколь, трипропіленгліколь, 1,4-бутандіол, 1,6-гександіол, трітаноламін, гліцерин, триметилпропан, пентаеритрит, сорбіт та цукроза. Стартерні сполуки можуть бути застосовані поодиночі або в суміші. Поліолі б) виготовлені із одного або кількох алкіленоксидів. Переважно застосованими алкіленоксидами є оксиран, метилоксиран та етилоксиран. Вони можуть бути застосовані поодиночі або в суміші. При використанні суміші можна статистично і/або блоками перетворювати алкіленоксиди. Також придатними є такі високомолекулярні полігідроксильні поліефіри, в яких присутні високомолекулярні поліадукти чи поліконденсати або полімеризати в тонкодисперсній, розчинній або напорошній формі. Подібні модифіковані полігідроксильні сполуки можна отримати, наприклад, якщо здійснювати реакції поліпрієднання (наприклад, перетворення між поліізоціанатами та амінофункціональними сполуками) або реакції поліконденсації (наприклад, між формальдегідом та фенолами і/або амінами) в сполуках б) з гідроксильними групами (як описано в DE-AS 1 168 075). Також придатними для запропонованого способу у вигляді поліолевих компонентів б) є модифіковані вінілполімеризатами полігідроксильні сполуки, отримані, приміром, шляхом полімеризації із стиrolу та акрилнітрилу в присутності поліефірів (наприклад, згідно з US-PS 3 383 351). Представники названих компонентів б) наведені у довіднику синтетичних матеріалів, том VII «Поліуретани», 3-є видання, Видавництво "Carl Hanser Verlag", Мюнхен, Відень, 1993, стор. 57 - 67 та 88 - 90. І Перевагу як полікомпонентам б) надають одному або кільком полігідроксильним Поліефірам, які мають гідроксильне число від 6 до 112, краще від 21 до 56, та функціональність від 1,8 до 8, краще від 1,8 до 6.

Як подовжувачі ланцюга в) придатні такі, у яких середнє гідроксильне або амінне число становить від 245 до 1850, а функціональність стано-

вить від 1,8 до 8, краще від 1,8 до 3. До прикладу можуть бути названі етиленгліколь, пропіленгліколь, діетилгліколь, дипропіленгліколь, 1,4-бутандіол, 1,6-гександіол, трітаноламін, гліцерин, триметилпропан та коротколанцюгові продукти введення алкоксильних груп. Компонент в) краще застосовувати в кількостях від 0 до 26 мас.% відносно реактантів б) - ж). Особливо перевага при застосуванні надається етиленгліколю, 1,4-бутандіолу, продукту пропоксильовання триметилпропану (гідроксильне число 550), а також суміші з трітаноламіну та діізопропаноламіну (гідроксильне число 1160).

Як спінуючі засоби г) можуть бути застосовані як фізичні агенти спінення, так і вода, кращими фізичними агентами спінення г) є 1,1-дифторетан (HFC-152a), 1,1,1,2-тетрафторетан (HFC-134a), 1,1,1,2,3,3,3-гептафторпропан (HFC-227ea), 1,1,1,3,3-Пентафторпропан (HFC-245fa), 1,1,1,3,3-пентафторбутан (HFC-365mfc), n-пентан, і-гексан або їх суміші. Особлива перевага надається воді як компоненту г). Агенти спінення можуть бути застосовані поодиночі або в комбінаціях в кількостях від 0,05 - 5 мас.%, краще в кількостях від 0,3 до 3,5 мас.% відносно реактантів б) - ж).

Повільно протікаючу реакцію між ізоціанатними та гідроксильними групами можна пришвидшити шляхом додавання одного або кількох каталізаторів д). При цьому йдеться, зокрема, про третинні аміни відомого типу, наприклад триетиламін, трибутиламін, N-метилморфолін, N-етилморфолін, N-кокоморфолін, N,N,N',N'-тетраметилтендіамін, 1,4-діазабіцикло[2.2.2]октан, N-метил-N'-діметиламіноетилпіперазин, N,N-диметилциклогексиламін, N,N, N', N'-тетраметил-1,3-бутандіамін, N,N-диметилімідазол-β-фенілетиламін, 1,2-діметилімідазол, біс(2-діметиламіноетил)-ефір або 2-метилімідазол. Також органічні каталізатори металів, такі як органічні каталізатори вісмуту, наприклад, неодаканат вісмуту(III) або органічні каталізатори олова, наприклад, солі олова(II) карбонових кислот таких як асетат олова(II), октоат олова(II), етилгексоат олова(II) і лаурат олова(II) та діалкілові солі олова карбонових кислот, наприклад, дибутиловий діацетат олова, дибутиловий дилаурат олова, дибутиловий малеат олова або діоктиловий діацетат олова можуть бути застосовані поодиночі або в комбінаціях з третинними амінами. Краще застосовувати каталізатори, які мають первинні і/або вторинні гідроксильні і/або амінні групи. При цьому можна використовувати як здатні до введення аміні, так і здатні до введення органічні металеві каталізатори відомого типу, наприклад, N-(3-діметиламінопропіл)-N,N-діізопропаноламін, N,N,N'-триметил-N'-гідроксиетил-біс-аміноетилефір, тетраметилдипропілентріамін, 3-(діметиламіно)пропілова сечовина, рицинолеат олова. Каталізатори можуть бути застосовані поодиночі або в комбінаціях. Краще застосовувати від 0 до 5,0 мас.%, найкраще від 0,5 до 5,0 мас.% каталізатора або комбінації каталізаторів, відносно реактантів б) - ж). Інші представники каталізаторів та подробиці способу дії каталізаторів наведені у довіднику синтетичних матеріалів, том VII «Поліу-

ретани», 3-є видання, видавництво "Carl Hanser Verlag", Мюнхен, Відень, 1993, стор. 104-110.

Застосовувані при потребі наповнювачі є) можуть бути як органічними, так і неорганічними. Як органічні наповнювачі можуть бути названі такі: силікатні мінерали, наприклад шаруваті силікати, оксиди металів, такі як оксид заліза, пірогенно виготовлені оксиди металів, такі як аеросил, солі металів такі як барит, неорганічні пігменти такі як сульфід кадмію, сульфід цинку, а також скло, скляні мікрокульки, порожнисті скляні мікрокульки та ін. Можна застосовувати природні та синтетичні волокнисті мінерали такі як воластоніт та скловолокно різної довжини, які при потребі можуть бути шліхтовані. Як органічні наповнювачі можуть бути названі: кристалічні парафіни або жири, порошки на основі полістиролу, полівінілхлориду, карбамід-формальдегідні маси і/або полігідрозидні дикарбонаміди (наприклад, із гідразину та толуїлендіізоціанату). Можуть бути використані також порожнисті мікрокульки органічного походження або корок. Органічні або неорганічні наповнювачі можуть бути застосовані поодиночки або в суміші. Наповнювачі є) додаються в кількостях від 0 до 50 мас.%, краще від 0 до 30 мас.%, відносно реактантів б) - ж).

До допоміжних та додаткових речовин ж), які застосовуються при потребі, належать, наприклад, стабілізатори, фарбники, вогнезахисні засоби, пластифікатори і/або одноатомні спирти.

Як стабілізатори застосовуються зокрема поверхневоактивні субстанції, тобто сполуки, які допомагають гомогенізації початкових речовин і за певних обставин схильні також до регулювання чарункової структури синтетичних матеріалів. Слід назвати, приміром, емульгатори, такі як натрієві солі сульфатів рицинової олії або жирних кислот чи солі жирних кислот з амінами, стабілізатори піни, такі як полімеризати сілоксаноксалкіленових сумішей, та регулятори чарунків, такі як парафіни. Як стабілізатори використовуються переважно органосилікони, які є водорозчинними. При цьому йдеться про залишки полідиметилсілоксану, до яких прирощується поліефірний ланцюг із етиленоксиду та пропіленоксиду. Поверхневоактивні субстанції додаються переважно в кількостях від 0,01 до 5,0 мас.%, краще від 0,1 до 1,5 мас.%, відносно реактантів б) - ж).

Як забарвлюючі агенти можуть бути застосовані відомі для забарвлення поліуретанів барвники і/або забарвлюючі пігменти на органічній і/або неорганічній основі, наприклад пігменти оксиду заліза і/або оксиду хрому та пігменти на основі фталоціаніну і/або на основі моноазобарвників.

Відповідними вогнезахисними засобами, які застосовуються при потребі, є, наприклад, трикрезилфосфат, тріс-2-хлоретилфосфат, тріс-хлорпропілфосфат та тріс-2,3-дибром пропілфосфат. Окрім вже названих галогенозаміщених фосфатів можуть бути також застосовані неорганічні вогнезахисні засоби, такі як гідрат окису алюмінію, поліфосфат амонію, сульфат кальцію, поліметафосфат натрію або амінофосфати, наприклад, меламінфосфати.

Як пластифікатори можуть бути названі, наприклад, складні ефіри полівалентних, краще дво-валентних карбонових кислот з одновалентними спиртами. Кислотний компонент таких складних ефірів може походити, наприклад, з бурштинової кислоти, ізофталевої кислоти, тримелітової кислоти, ангідриду фталевої кислоти, ангідриду тетраі/або гексагідрофталевої кислоти, ангідриду ендометилентетрагідрофталевої кислоти, ангідриду глутарової кислоти, ангідриду малеїнової кислоти, фумарової кислоти і/або димерних і/або тримерних жирних кислот, при потребі в суміші з мономерними кислотами. Спиртовий компонент таких складних ефірів може, наприклад, походити з розгалужених і/або нерозгалужених аліфатичних спиртів з 1 - 20 атомами вуглецю таких як метанол, етанол, пропанол, ізопропанол, n-бутанол, 2-бутанол, 3-бутанол, із різних ізомерів 1-пентанолу, гексилового спирту, октилового спирту (наприклад, 2-етилгексанолу), нонілового спирту, децилового спирту, лауринового спирту, міристилового спирту, цетилового спирту, стеарилового спирту і/або жирних та спиртів воску природного походження або таких, що отримані гідрогенізацією природних карбонових кислот. Як спиртові компоненти придатними є також циклоаліфатичні і/або ароматичні гідроксильні сполуки, наприклад циклогексанол та його гомологи фенол, крезол, тимол, карвакрол, бензиловий спирт і/або фенілетанол. Крім того, у вигляді пластифікаторів можуть бути застосовані складні ефіри вищеназваних спиртів з фосфорною кислотою. За певних обставин застосовуються також складні ефіри фосфорної кислоти із галогенованих спиртів такі як, наприклад, трихлоретиленфосфат. В останньому випадку одночасно з пластифікуючим ефектом можна досягти ефекту непідтримки горіння. Безумовно можуть бути застосовані також змішані складні ефіри вищеназваних спиртів та карбонових кислот. Пластифікаторами можуть бути також так звані полімерні пластифікатори, Наприклад, поліефір адипінової, себацинової і/або фталевої кислоти. Крім того, у ролі пластифікаторів можна застосовувати складний фенольний ефір алкансульфо кислоти, наприклад, складний фенольний ефір парафінової кислоти.

Іншими застосовуваними при потребі допоміжними і/або додатковими речовинами ж) є одновалентні спирти, такі як бутанол, 2-етиленгексанол, октанол, додеканол або циклогексанол, які можуть служити для проведення бажаного обриву ланцюга.

Допоміжні і/або додаткові речовини ж) застосовуються в кількостях від 0 до 25 мас.%, краще від 0 до 10 мас.%, відносно реактантів б) - ж). Детальніша інформація про Звичні допоміжні та додаткові речовини ж) міститься у спеціальній літературі, зокрема, в довіднику синтетичних матеріалів, том VII «Поліуретани», 3-є видання, видавництво "Carl Hanser Verlag", Мюнхен, Відень, 1993, стор. 104 і далі.

В принципі поліуретанові спінені матеріали можна виготовляти різними методами. Можна, наприклад, працювати за способом "one-shot" (одностадійний спосіб) або за форполімерним спосо-

бом. При способі "one-shot" всі компоненти, наприклад, поліолі, поліізоціанати, подовжувачі ланцюга, агенти спінення, каталізатори, наповнювачі і/або додаткові речовини вводяться разом при інтенсивному перемішуванні. При форполімерному способі спочатку виготовляють NCO-преполімер, перетворюючи частину поліолію з усією кількістю поліізоціанату, потім до отриманого NCO-преполімеру додають залишок поліолію та при потребі подовжувач ланцюга, агент спінення, каталізатор, наповнювач і/або допоміжну речовину і інтенсивно перемішують. Особливо вигідним в світлі даного винаходу є спосіб, при якому компоненти б) - ж) змішують до отримання так званого «полкомпонента», який потім обробляють з поліізоціанатом і/або NCO-преполімером а). Застосовані при потребі подовжувачі ланцюга, агенти спінення, каталізатори, наповнювачі і/або допоміжні та додаткові речовини додають описаним вище чином до «полкомпонента», однак це не є обов'язковим, оскільки сумісні з поліізоціанатним компонентом а) і не вступаючи з ним в реакцію складові також можуть бути приєднані до нього.

Суміш, що виникає внаслідок перемішування наносять на щебеневі камінці, наприклад, за допомогою способу лиття. При цьому доставка, дозування та змішування окремих компонентів або сумішей компонентів здійснюють за допомогою відомих в поліуретановій хімії пристроїв. Кількість використовуваної суміші зазвичай вимірюють таким чином, щоб поліуретанова піна мала щільність вільної піни від 20 до 800 кг/м³, краще 30 до 600 кг/м³, а найкраще 50 до 300 кг/м³. Початкову температуру для реакційної суміші, яку наносять на щебеневі камінці, обирають в межах від 20 до 80°C, краще від 25 до 40°C. Щебеневі камінці перед нанесенням реакційної суміші при потребі висушують та нагрівають. В залежності від реактивів, доданих каталізаторів та температурного режиму термін тверднення піни (термін тужавіння) становить від 15 до 45 сек, краще від 15 до 30 сек. Більш довгі терміни тверднення є можливими, але не вигідними.

Більш детально винахід пояснюється за допомогою наступних прикладів.

Приклади

В прикладах 1-9 застосовують наступні поліолі та NCO-преполімери:

Поліолі 1: поліефірний поліолі, виготовлений шляхом пропоксилування 1,2-пропіленгліколю та наступного етоксилування; ОН-число: 28

Поліолі 2: поліефірний поліолі, виготовлений шляхом пропоксилування гліцерину та наступного етоксилування; ОН-число: 35

Поліолі 3: поліефірний поліолі, виготовлений шляхом пропоксилування гліцерину та наступного етоксилування; ОН-число: 27,5

Поліолі 4: поліефірний поліолі, виготовлений шляхом пропоксилування гліцерину та наступного етоксилування; ОН-число: 28

Поліолі 5: поліефірний поліолі, виготовлений шляхом пропоксилування сорбіту та наступного етоксилування; ОН-число: 28,5

Поліолі 6: десмофен®VP.PU7619W (продукт фірми Bayer Material Science AG; ОН-число: 28;

в'язкість (при 25°C): 3600 мПа.с; поліефірний поліолі з наповнювачем (полісечовинна дисперсія (PHD), вміст наповнювача: близько 20%), виготовлено шляхом пропоксилування гліцерину та наступного етоксилування.

Подовжувач ланцюга 1: поліефірний поліолі, виготовлений шляхом пропоксилування триметилпропану; ОН-число: 550.

Подовжувач ланцюга 2: 1,4-бутандіол; ОН-число: 1245.

Подовжувач ланцюга 3: моноетиленгліколь; ОН-число: 1813.

Подовжувач ланцюга 4: суміш тріетаноламіну (55 мас.%) та діізопропаноламіну (45 мас.%); ОН-число: 1160.

Каталізатор 1: дибутіл-біс-(додецилтіо)станнат (Fomrez®ULI, GE Bayer Silicones)

Каталізатор 2: біс(диметиламіноетил) ефір (NIAx®-1, GE Bayer Silicones).

Каталізатор 3: триетилендіамін (Dabco® S-25, Air Products),

каталізатор 4: октоат олова (Addocat®SO, Rhein Chemie Rheinau)

Каталізатор 5: триетилендіамін ((Dabco®33-LV, Air Products).

Каталізатор 6: рицинолеат олова (Kosmos®EF, Goldschmidt).

Каталізатор 7: N,N,N'-триметил- N'-гідроксietил-бісаміноетилефір (Jeffcat®ZF-10, Huntsman).

Стабілізатор 1: TEGOSTAB®B8719LF (Goldschmidt AG; органічифікований полісилокеан).

Стабілізатор 2: TEGOSTAB®B8681LF (Goldschmidt AG; органічифікований полісилоксан).

Ізоціанаті: Desmodur®VP.PU101S14 (Bayer Material Science AG; вміст NCO=19,8%, в'язкість (при 25°C): 700 мПа.с; NCO-преполімер на основі 4,4'-MDI, карбодіімід-модифікованого 4,4'-MDI та поліоксіалкіленполіолію, ОН-число: 164.

Ізоціанат 2: Desmodur®PA09 (Bayer Material Science AG; вміст NCO=24,5%, в'язкість (при 25°C): 440 мПа.с; NCO-преполімер на основі MDI-суміші, отриманої шляхом фосгенування з анілін/формальдегідного конденсату, та поліоксіалкілендіолів, ОН-число: 515).

Ізоціанат 3: Desmodur®VP.PU1805 (Bayer Material Science AG; вміст NCO=28,4%, в'язкість (при 25°C): 91 мПа.с; NCO-преполімер на основі MDI-суміші, отриманої шляхом фосгенування з анілін/формальдегідного конденсату, та поліефірного поліолію, ОН-число: 28).

Ізоціанат 4: Desmodur®T80 (Bayer Material Science AG; вміст NCO=48%, в'язкість (при 25°C): 3 мПа.с; суміш із 2,4-TDI та 2,6-TDI).

Здійснення

Для виготовлення так званого «поліолевого компонента» спочатку піддають гомогенізації X мас.частин поліефірного поліолію та при потребі подовжувача ланцюга, каталізатора, стабілізатора та спінуючого засобу (співвідношення суміші дивись в таблиці 1). Потім додають X мас.частин поліізоціанату (співвідношення суміші дивись в

таблиці 1) і перемішують протягом 10 секунд (лабораторний змішувач PENDRAULIK типу LM34, 3000об/хв). Стартовий час та час тужавіння визначають від початку перемішування.

Отримують поліуретанові спінені матеріали, у яких визначають об'ємну вагу (згідно зі стандартом DIN EN ISO 845), залишок деформації стисненням (DVR; згідно з DIN EN ISO 1856), силу осадки (згі-

дно з DIN EN ISO 3386-1-98), міцність при деформації (згідно з DIN EN ISO 3386-1-98) та міцність при розтягуванні (згідно з DIN EN ISO 1798). Визначення показника DVR відбувалося через день після компресії за умов, наведених в таблиці 1. Для визначення показників сили осадження були виготовлені проби з площею основи близько 64см².

Таблиця 1

Приклад	1*	2*	3	4	5	6	7	8	9
Поліюль 1	37,8	40,8	42,	50	50	50	69,6		
Поліюль 2	30	30	33	41,5	44,8	42,7		95,3	
Поліюль 3							23		
Поліюль 4									25
Поліюль 5									44,65
Поліюль 6									25
Под-вач ланцюга 1									
Под-вач ланцюга 2	30	27	22						
Под-вач ланцюга 3				4			5		
Под-вач ланцюга 4				2	4	4			
Каталізатор 1									1,5
Каталізатор 2	0,1	0,1	0,1				0,3		
Каталізатор 3	0,7	0,7	0,7	0,9			0,3	0,4	
Каталізатор 4	1,0	1,0	1,2	1,2			1,4	0,7	
Каталізатор 5									0,4
Каталізатор 6									0,2
Каталізатор 7					0,9				
Стабілізатор 1						3,0			
Стабілізатор 2								0,3	
Вода									0,25
Ізоціанат 1	0,4	0,4	0,4	0,4	0,3	0,3	0,4	3,3	3,0
Ізоціанат 2							48		
Ізоціанат 3	68	60	56	47	40	42			
Ізоціанат 4								64	
Щільність піни (кг									40
Стартовий час (сек)	200	218	220	190	221	224	230	58	30
Час тужавіння (сек)	10	10	10	10	10	10	10	8	10
DVR	40	40	4	40	40	40	40	40	60
Сила осадж.(10%)N	7,5	0,4	0	0	0	0	0	0	0
Міцність при стисненні (10%)	3300	1300	740	96	147	70	73	23	11
Міцність при розтягуванні(MPa)	675	376	197	27	23	11	21	4,	2,3
	1,23	0,95	0,76	0,32	0,23	0,29	0,48	0,17	0,10

У всіх прикладах 1-9 було прийнято індекс 100. В порівнювальних прикладах 1* та 2* отримано спінені матеріали з залишковою деформацією (DVR>0,01%). Ці спінені матеріали не придатні для зміцнення щебеневих камінців при формуванні баластного щебеневому шару. В прикладах 5 та 6 застосовані здатні до вбудови каталізатори, вна-

слідок чого можна отримати спінені матеріали з низькою часткою компонентів, здатних до емітації та мобілізації.

За допомогою реакційних сумішей згідно з прикладами 3-9 можна надати щебеневому баластному шару виключно довготривалої стабілізації.