

441478

PATENTE DE INVENCION  
=====

Ref: Le A 15 998-Sp.

C08G/C08L

## Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE LAMINAS  
ELASTICAS

=====

*Solicitante:* BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residente en Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.

=====

La obtención de láminas elásticas a partir de partículas de caucho o de resina sintética, utilizando aglomerantes apropiados o pegamentos es ya conocida. En la DT-AS 1.534.345 se describen revestimientos permeables al agua, elásticos, de suelos para

campos de deportes, en los que no se describe con detalle la composición química del aglomerante empleado. El empleo de aglomerantes de poliuretano de dos componentes para la ligadura de fragmentos elásticos se describe en la DT-AS 1,955.267 y en las DT-OS 1.720.059, 2.156.255 y 2.215.893. También son conocidos para este ámbito de aplicación (DT-OS 2.021.682, DT-OS 2.228.111) así como para la obtención de cementos de resina sintética (DT-OS 1.931.053) los aglomerantes de poliuretano de un componente resistente a la humedad.

Los conocidos aglomerantes de poliuretano de dos componentes se forman mediante mezcla de un poliisocianato con un compuesto polihidroxiilo, en los que los dos componentes reaccionan mutuamente de manera conocida. El poliisocianato reacciona adicionalmente con la humedad del aire. La relación de las dos reacciones depende, entre otras cosas, del grado de humedad del aire, por el que resultan influenciadas de manera incontrolada las propiedades del aglomerante endurecido. Este inconveniente se evita mediante empleo de aglomerantes de poliuretano de un componente, que sólo se endurecen mediante reacción con la humedad del aire. Consisten en prepolímeros que mantienen grupos de isocianato, que están formados por compuestos de polihidroxiilo y por un excedente de poliisocianatos. Los ya conocidos aglomerantes de poliuretano de un componente tienen, según la composición química de cada uno, diversas desventajas. Los prepolímeros con base difenilmetano-4,4'-diisocianato cristalizan a temperaturas de alrededor del punto de congelación o superiores al mismo y, por tanto, no pueden dejarse al aire con tiempo frío. El refundido posterior significa un esfuerzo técnico adicional y puede traer consigo una alteración química del prepolímero a

causa de la carga térmica. En los prepolímeros con base de difenilmetanodisocianato técnico (polifenilpolimetileno-  
isocianato), que contiene tri y tetraisocianatos y poliisocianatos altamente funcionales de la serie difenilpentano, la  
5 inclinación a la cristalización es ciertamente escasa, aunque a temperatura ambiente la viscosidad es tan alta que el trabajo para materiales en hojas se ve dificultado o se hace imposible. Además, las materias laminares obtenidas de esta forma presentan una dureza tan grande y un alargamiento  
10 de rotura tan bajo que no son utilizables para el empleo como revestimientos de las superficies de los campos de deportes. La inclinación a la cristalización y la viscosidad pueden reducirse mediante adición de disolventes de bajo punto de ebullición, aunque entonces el peligro consiste en que  
15 los fragmentos elásticos pueden hincharse por absorción del disolvente. En el endurecimiento se cede de nuevo el disolvente con lo que en la capa elástica tiene lugar un encogimiento.

Si para la obtención de los prepolímeros se emplean mezclas de toliilen-2,4- y -2,6-diisocianato, entonces  
20 los prepolímeros poseen, a causa de su contenido en diisocianato monómero libre, una presión del vapor isocianato relativamente alta a temperatura ambiente, lo que actúa de manera desventajosa en su manejo por causas fisiológicas o que haría  
25 necesaria una eliminación costosa del diisocianato monómero no transformado, por ejemplo, mediante destilación por capa fina, prescindiendo por completo del inconveniente que hay que tener en cuenta en ello de que los prepolímeros-NCO libres de monómero obtenidos de esta forma apenas son apropiados  
30 para la finalidad aquí descrita a causa de su alta visco-

sidad. Lo mismo ocurre con el empleo del hexametileno-1,6-diisocianato, en el que es un inconveniente adicional la dureza relativamente baja del aglomerante endurecido.

5 La invención tiene como objeto la superación de los inconvenientes arriba descritos de los conocidos aglomerantes de poliuretano.

10 Este problema se soluciona mediante el procedimiento de la invención. Se encontró que los prepolímeros-diisocianato no cristalizantes, sin disolvente, de baja viscosidad, que son extraordinariamente apropiados para los materiales elásticos en hojas, se obtienen si el polifenilpolimetileno-poliisocianato empleado como material de partida posee de un 20 a un 80 % en peso de difenilmetano-2,4'-diisocianato.

15 El objeto de la presente invención es, por tanto, un procedimiento para la obtención de materiales elásticos en láminas en el que se mezcla un aglomerante de poliuretano endurecido por la acción de la humedad, sobre base de hidroxipoliéteres y poliisocianatos, con granulados de caucho y/o granulados de resinas sintéticas elastómeras, así como en su caso otros materiales auxiliares y aditivos y la mezcla, después de la conformación, se endurece con agua, caracterizado  
20 porque como aglomerante-poliuretano endurecible por la humedad sobre base de hidroxipoliéteres y poliisocianatos se emplea un producto de reacción que presenta grupos de isocianato libres y se ha obtenido por reacción del mismo en la relación  
25 NCO/OH de 2:1 a 15:1, en el que el componente-poliisocianato de 20 a 80 % en peso está formado por 2,4'-diisocianatodifenilmetano.

30 Los aglomerantes que hay que emplear en el procedimiento de la invención representan prepolímeros que muestran

grupos isocianato libres en mezcla con isocianatos libres de grupos uretano. Estas mezclas se obtienen mediante transformación de poliisocianatos con polihidroxi-poliésteres en una relación NCO/OH de 2:1 a 15:1, de manera preferente 4:1 a 10:1.

Como poliisocianatos son apropiados los que se forman mediante condensación anilina-formaldehído y la consiguiente fosgenación de manera conocida. La mezcla de polifenilpolimetileno-poliisocianatos que se obtienen en esta reacción consisten fundamentalmente en difenilmetano-4,4' y 2,4'-diisocianato y en tri- y tetraisocianatos, así como poliisocianatos, de la serie difenilmetano altamente funcionales. Mediante destilación fraccionada del producto de la fosgenación el 2,4'-diisocianatodifenilmetano es fácilmente accesible en forma saturada. Esta forma mas altamente concentrada debe entenderse como mezcla de 2,4'-diisocianatodifenilmetano con 10 a 60 % en peso, de manera preferente 30 a 70, de 4,4'-diisocianatodifenilmetano y 0 a 5 % en peso de 2,2'-diisocianatodifenilmetano.

Mediante mezclado de este 2,4'-diisocianatodifenilmetano concentrado con 4,4'-diisocianatodifenilmetano y/o de poliisocianatos altamente funcionales de la serie difenilmetano puede continuarse ajustando la composición de la mezcla poliisocianato, de forma que en la mezcla está presente un 20 a 80 % en peso, de manera preferente 30 a 70 % en peso, de 2,4'-diisocianatodifenilmetano. Por otro lado la fracción descrita también puede emplearse tal cual sin mezclado con otros componentes. El componente de poliisocianatos preferido consiste, por tanto, en a) 0 a 5 % en peso de 2,2'-diisocianatodifenilmetano, b) 20 a 80 % en peso, de manera prefe-

rente 30 a 70 % en peso, de 2,4'-diisocianatodifenilmetano; y  
c) 80 a 20 % en peso, de manera preferente 70 a 30 % en peso,  
de 4,4'-diisocianatodifenilmetano y/o poliisocianatos superiores a difuncionales de la serie difenilmetano. Este componente poliisocianato preferido presenta a 20°C una viscosidad de  
5 menos de 200 cP. Especialmente preferida es, en el procedimiento de la invención, una mezcla del citado tipo en la que el componente c) está formado exclusivamente por 4,4'-diisocianatodifenilmetano.

10 Los polihidroxipoliésteres aplicados para la obtención de los aglomerantes que hay que emplear en el procedimiento de la invención son en especial poliésteres de la gama de peso molecular 800 a 6.000, de manera preferente 1.000 a 4.000 que presentan dos a tres grupos de hidroxilo o mezclas  
15 de los poliésteres de este tipo, tales como son accesibles de manera conocida mediante adición química de óxido de etileno y/o óxido de propileno a moléculas de arranque apropiadas. En la obtención de los poliésteres pueden emplearse los óxidos de alquileno citados tanto en mezcla como sucesivamente. Componentes de arranque apropiados son, por ejemplo, agua, etilenglicol, propilen-1,2-glicol, trimetilolpropano o glicerol.  
20

Los aglomerantes obtenidos a partir de los componentes citados presentan en general un contenido de grupos isocianato de 5 a 15 % en peso. Su obtención tiene lugar de manera conocida mediante transformación de los componentes en  
25 las relaciones de cantidades citadas a 15 a 100°C, de manera preferente 20 a 50°C. Los aglomerantes presentan a 20°C una viscosidad de 1.000 a 15.000 cP.

Los fragmentos de caucho o de elastómero empleados  
30 en el procedimiento de la invención pueden ser del tamaño y

forma que se quiere. Sin embargo, se aplican preferentemente granulados elásticos de desechos de caucho o de plástico en tamaños de partícula de 0,5 a 6 mm. Estos desechos se obtienen, por ejemplo, del recauchutado de neumáticos y de la preparación de artículos de caucho o de plástico.

Para la obtención de las mezclas que hay que emplear en el procedimiento de la invención se mezclan de modo conocido, por ejemplo en un mezclador a presión, los fragmentos de caucho o de plástico elastomérico en cantidades de 1 a 20 partes en peso, de manera preferente 3 a 10 partes en peso, respecto a 1 parte en peso del aglomerante, en su caso con adición de los agentes auxiliares y aditivos citados a continuación.

El endurecimiento de la mezcla tiene lugar, después de la conformación prevista, mediante acción por agua, de manera preferente por la humedad del ambiente. El proceso de endurecimiento puede acelerarse mediante adición de catalizadores usuales en la química de poliuretano, por ejemplo, aminas terciarias y compuestos organo-metálicos.

Para mejorar la humectación de los fragmentos de caucho, o de plástico, puede añadirse una pequeña cantidad de un disolvente de bajo punto de ebullición, aunque una de las ventajas del procedimiento de la invención consiste precisamente en que no es necesario el empleo de tales disolventes. Disolventes apropiados, si se utilizan, son los que no tienen ningún átomo de hidrógeno reactivos con grupos isocianato, por ejemplo, acetato de etilo, acetato de butilo, acetona, xileno. También es posible la adición de plastificantes. Además pueden emplearse como aditivos pigmentos colorantes en forma pulverizada o como pastas, rellenos inorgánicos, como por ejemplo, arena, caolina, tiza, sulfato de bario, dióxido de si

5 licio, emulsionadores, agentes ignífugos, agentes resistentes al envejecimiento y agentes adherentes. Las propiedades físicas de las capas elásticas obtenidas de acuerdo con la invención, como por ejemplo, elasticidad, dureza, peso volumétrico o permeabilidad al agua, pueden cambiarse dentro de amplios límites mediante variación del tamaño, forma y calidad de los granulados de caucho o de plástico, del contenido de aglomerantes, del contenido de grupos isocianato en el aglomerante, del grado de compresión y de las condiciones de endurecimiento.

10 Las capas elásticas obtenidas de acuerdo con el procedimiento de la invención tienen aplicación preferentemente como revestimientos de suelos, por ejemplo, como revestimientos de superficies de juego para campos deportivos, pistas de atletismo y gimnasios, para lugares de juego de los niños y para caminos, pero también como capas aislantes para el aislamiento sonoro y el aislamiento calorífico y para amortiguación de vibraciones.

15 Para producir las estructuras laminares aquí citadas el conformado se efectúa ventajosamente vertiendo la sustancia obtenida según la presente invención sobre la superficie, tal como hormigón, asfalto u otras composiciones de suelos, y a continuación esparcir y compactar el mismo para obtener una capa del grosor deseado, que en las aplicaciones citadas alcanzan en general de 2 a 30 mm utilizando las máquinas e instrumentos convencionalmente utilizados para superficies de suelos y carreteras. Por otro lado, en el procedimiento de la invención, el conformado también puede efectuarse en moldes o prensas calientes con lo que las láminas obtenidas según la invención pueden obtenerse en forma de paneles, después del endurecimiento con agua o con humedad. A su vez, los

20

25

30

paneles se colocan de forma conocida para la obtención de las capas citadas. El endurecimiento tiene lugar de manera independiente del tipo elegido para el modelado, preferentemente a temperatura ambiente mediante la sencilla acción de la humedad. Puede lograrse un endurecimiento acelerado mediante pulverización con agua o también por medio del tratamiento con vapor.

Los aglomerantes utilizados según la invención presentan varias ventajas frente a los aglomerantes conocidos de este tipo. A causa de la baja viscosidad de los aglomerantes puede prescindirse por completo del empleo de disolventes en la obtención de laminados. A causa de la baja inclinación a la cristalización de los aglomerantes que se emplean de acuerdo con la invención, tanto los aglutinantes cuanto los compuestos de revestimiento listos para su empleo pueden almacenarse al aire libre incluso a bajas temperaturas, si se excluye la humedad. El fácil manejo al aire libre de los elementos de revestimiento según la invención es mayormente independiente de la temperatura, lo que tiene su importancia en tanto la preparación de las capas elásticas se lleva a cabo muchas veces directamente en el lugar de construcción, por ejemplo, en un campo de deportes. Otra ventaja de los aglomerantes que se emplea en la invención es su baja presión de vapor de isocianato. Cuando se emplean isocianatos con baja presión de vapor, se requieren menores medidas de protección para la operación.

Los aglomerantes empleados en el procedimiento de la invención son apropiados además para la preparación de morteros de resina sintética y como componentes de isocianato para compuestos o rellenos de estanquidad de poliuretano y como

material de partida para lacas y barnices.

EJEMPLO 1.

Se mezclan 368 partes en peso de una mezcla de 60 % en peso de difenilmetano-4,4'-diisocianato y 40 % en peso de difenilmetano-2,4'-diisocianato con 632 partes en peso de polipropilenglicol (peso molecular 2000, 1,7 % en peso de grupos hidroxilo) y se agita la mezcla durante 3 horas a 60°C.

Contenido-NCO: 9,9 (calculado: 10 %)

Viscosidad (25°C): 2230 cP (en el viscosímetro de rotación)

Almacenamiento a 0°C: no hay cristalización después de 3 meses

Un prepolímero preparado de la misma manera con difenilmetano-4,4'-diisocianato puro tiene las propiedades siguientes:

Contenido-NCO: 9,7 % (calculado: 10 %)

Viscosidad (25°C): 2270 cP (en el viscosímetro de rotación)

Almacenamiento a 0°C: hay cristalización después de 24 horas.

EJEMPLO 2.

Se calientan a 60°C 781 partes en peso de una mezcla de 65 % en peso de polifenilpolimetilenpoliisocianato, que se ha obtenido mediante fosgenación de un condensado de anilina-formaldehído y cuya viscosidad se ajustó a 200 cP a 20°C mediante extracción de isómeros de diisocianatodifenilmetano, y 35 % en peso de difenilmetano-2,4'-diisocianato y se ponen en agitación con 1200 partes en peso del poliéster del ejemplo 1. Se agita la mezcla a continuación durante tres horas más a 60°C.

Contenido-NCO: 10,1 % (calculado: 10 %)

Viscosidad (25°C): 1.100 cP (en el viscosímetro de rotación)

Un prepolímero obtenido de la misma manera pero totalmente del citado polifenilpolimetileno poliisocianato arriba mencionado tiene las siguientes propiedades:

Contenido-NCO: 10,0 % (calculado: 10 %)

Viscosidad (25°C): 28.000 cP (en el viscosímetro de rotación)

EJEMPLO 3.

En una marmita de polietileno se mezclan 160 g del aglomerante descrito en el ejemplo 1 con 0,32 g de una solución al 33 % de 1,4-diazabicyclooctano en dipropilenglicol. Después de añadir 640 g de un granulado de caucho de superficie de rodadura de neumáticos de automóvil y de tamaño de partícula de 1 a 5 mm, se agita la mezcla hasta que las partículas de caucho estén completamente mojadas por el aglomerante. La mezcla se distribuye sobre una base fija revestida con una hoja de polietileno en un marco de 30 x 30 x 2 cm, recubierto con un agente separador a una altura uniforme, y se presiona hasta un grosor de 10 a 11 mm. El endurecimiento tiene lugar a temperatura ambiente por la humedad del aire. El panel formado de este modo puede desmoldearse después de 15 horas. El endurecimiento final se logra después de un almacenamiento de una semana a temperatura ambiente. El panel tiene las siguientes propiedades físicas:

Resistencia a la tracción: 0,4 a 0,6 MPa (según DIN 53504)

Alargamiento a la rotura: 30 a 60 % (según DIN 53504)

Tensión por compresión: 0,5 a 0,7 MPa a una compresión de 20% (método basado en DIN 53577)

1,5 a 2,2 MPa a una compresión de 40%

5,0 a 7,0 MPa a una compresión de  
60 %.

- N O T A -

5 Descrita suficientemente la naturaleza del invento,  
así como la manera de realizarla en la práctica, debe hacerse  
constar que las disposiciones anteriormente indicadas son sus-  
ceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren  
su principio fundamental. También se hace constar que el in-  
vanto corresponde a una Solicitud de Patente, presentada en  
10 Alemania, con el nº P 24 47 625.3 de 5 de octubre de 1.974,  
acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los  
Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye  
la esencia del referido invento y por lo que se solicita Pa-  
tente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIEN-  
15 TO PARA LA OBTENCION DE LAMINAS ELASTICAS; caracterizándose  
por lo siguiente:

1º.- Procedimiento para la obtención de láminas elás-  
ticas, caracterizado porque un aglomerante de poliuretano que  
se endurece mediante la acción de la humedad y basado en po-  
20 liésteres que contienen grupos hidroxilo y poliisocianatos, se  
mezcla con granulados de caucho y/o granulados de resina sin-  
tética elastómera así como en su caso otros agentes auxiliares  
y aditivos; la mezcla obtenida se conforma y se endurece con  
agua, siendo el aglomerante de poliuretano que se endurece con  
25 la humedad y basado en poliésteres de hidroxilo y poliisociana-  
tos, un producto de reacción con grupos isocianato libres y  
obtenidos por reacción de estos componentes en la relación  
NCO/OH de 2:1 a 15:1 y 20 a 80 % en peso del componente poli-  
isocianato consistiendo de 2,4'-diisocianatodifenilmetano.

30 2º.- Procedimiento según la reivindicación 1, carac

terizado porque el endurecimiento se efectúa por acción de la humedad atmosférica.

3ª.- Procedimiento para la obtención de láminas elásticas, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

5

Esta Memoria consta de 13 hojas, escritas a máquina por una sola cara.

- 3 OCT. 1975

Madrid

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

GOMEZ ACERO Y MOYA  
s. Firmado: L. Gaita Fernández

