



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 348 258**

51 Int. Cl.:
D06N 5/00 (2006.01)
C08L 95/00 (2006.01)
C09D 195/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **03360100 .6**
96 Fecha de presentación : **01.09.2003**
97 Número de publicación de la solicitud: **1398409**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **17.03.2004**

54 Título: **Membrana de estanqueidad prefabricada a base de ligante bituminoso modificado poliuretano y procedimiento de fabricación.**

30 Prioridad: **11.09.2002 FR 02 11258**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
02.12.2010

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
02.12.2010

73 Titular/es: **SOPREMA**
14 rue de Saint-Nazaire
67100 Strasbourg, FR

72 Inventor/es: **Schall, Corinne;**
Nouri, Arnaud;
Perrin, Rémi y
Bindschedler, Pierre Etienne

74 Agente: **Morgades Manonelles, Juan Antonio**

ES 2 348 258 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).

ES 2 348 258 T3

DESCRIPCIÓN

Membrana de estanqueidad prefabricada a base de ligante bituminoso modificado poliuretano y procedimiento de fabricación.

5 La presente invención hace referencia a las membranas de estanqueidad prefabricadas flexibles a base de ligante bituminoso que se utilizan principalmente para dotar de estanqueidad a las cubiertas de los edificios, a las obras de arte y enálogos, y tiene por objeto una membrana de este tipo a base de un ligante bituminoso modificado poliuretano, así como a su procedimiento de fabricación.

10 Desde hace muchos años son ya conocidas las membranas a base de asfalto modificado por los polímeros del tipo SBS (Estireno Butadieno Estireno) o APP (= PPA: Polipropileno Atáctico), que han sido ampliamente desarrollados desde los años 1970 en el sector de las cubiertas en forma de terraza.

15 Constituye una necesidad la modificación de los asfaltos de destilación directa procedentes de las refinerías. En efecto, los asfaltos clásicos que se utilizan en especial en la industria de las carreteras, presentan unos puntos de reblandecimiento del orden de 40°C y a partir de los -5°C son duros y cortantes como si se tratara de cristal.

20 Sin embargo, estas temperaturas de utilización resultan excesivamente limitativas en vistas a la utilización en cubiertas, en el marco de la cual el margen de temperaturas en función de los climas puede variar entre -40°C y 110°C.

25 Resulta pues necesario modificar el asfalto. Las técnicas clásicas consisten en la modificación por medio de polímeros termoplásticos del tipo, por ejemplo, de los elastómeros en bloque (SBS, SEBS (por Estireno Etileno Butadieno Estireno) ...) o plastómeros (poliolefina del tipo PPA, EVA, PPI, APAO (para α poliolefina amorfa)).

Así, para una modificación SBS, resulta posible obtener un ligante bituminoso que presente un punto de reblandecimiento del orden de 125°C y una flexibilidad a baja temperatura del orden de -30°C. El margen de utilización de un ligante modificado por polímeros plastómeros se halla por lo general comprendido entre -15°C y 150°C.

30 Sin embargo, las membranas realizadas a base de ligantes bituminosos modificados por los referidos polímeros adolecen de unos determinados límites: estos polímeros son sensibles a los UV y, como consecuencia de ello, la última capa requiere una protección específica suplementaria contra la agresión de los UV.

35 La indicada protección, cuando se integrada en la membrana prefabricada, se realiza en la actualidad ya sea a base de hojas metálicas (aluminio, cobre o acero inoxidable), ya sea por medio de hojuelas o granulados de pizarra o de mica espolvoreados sobre la superficie durante el proceso de fabricación. Estas protecciones, denominadas "auto-protecciones" representan un sobrepeso que puede alcanzar hasta 1,5 kg/m², representando hasta un 30% del peso total de la membrana y aumentando sensiblemente el precio de costo de la membrana final.

40 Aparte los UV, los productos ya conocidos a los que se ha hecho referencia envejecen rápidamente en relación con la duración de vida de las correspondientes obras y se degradan por oxidación, no garantizando un grado efectivo de estanqueidad durante un prolongado periodo de tiempo. En efecto, resulta necesario rehacer la estanqueidad cada entre 15 y 20 años como promedio.

45 Desde hace algunos años se han desarrollado unos revestimientos bituminosos modificados poliuretano. Estos productos hallan especialmente una aplicación en el revestimiento de las carreteras y en la estanqueidad de las obras de arte y de las edificaciones. Los productos de este tipo actualmente conocidos son:

- 50 - aplicables en frío: el producto se presenta bajo la forma líquida, mono o bicompuesto, y alcanza sus características una vez reticulado.
- aplicables en caliente: la polimerización se lleva a cabo con el asfalto caliente justo antes su aplicación en la obra.

55 Por ejemplo, en la patente francesa número 2 064 750 se describe un ligante bituminoso termoplástico que contiene hasta un 10% de poliuretano. Los polioles utilizados presentan funcionalidades superiores a 2, pudiendo alcanzar hasta 8. El ligante conserva sus propiedades termoplásticas como consecuencia de la reducida proporción de polímero.

60 El procedimiento descrito en la patente francesa a la que se ha hecho referencia requiere la realización de una mezcla en la obra a unas temperaturas elevadas que pueden alcanzar los 200°C.

65 Por otra parte, a través de la solicitud europea número 1 013 716 del 23 de diciembre de 1999, a nombre de la propia recurrente, es ya conocida una composición líquida monocompuesta a base de asfalto y de poliuretano que puede ser aplicada en frío sobre el soporte que se trate de dotar de estanqueidad.

Sin embargo, los productos conocidos a través de las patentes francesa y europea a las que se ha hecho referencia no resultan adecuados para la realización en fábrica de membranas prefabricadas.

ES 2 348 258 T3

A través del documento WO 97/03253, es ya conocido un material en forma de hojas destinado a constituir una barrera contra la humedad, que comprende una capa de una mezcla asfalto/poliuretano aplicada sobre una película de polímero y recubierta con una película desprendible.

5 La película de polímero realiza la protección de la capa bituminosa contra los agentes exteriores, especialmente contra los Uv, y la indicada capa bituminosa presenta unas propiedades de adhesividad en frío y no resulta apta para ser recalentada antes de la aplicación de la hoja de material.

10 El problema que se plantea en la presente invención consiste en proponer una membrana de estanqueidad prefabricada a base de ligante bituminoso modificado que pueda ser fabricada de una manera industrial siguiendo las técnicas normales de enducción o de impregnación, tales como el calandrado (eventualmente, ligeramente adaptado), apta para ser reblandecida por calentamiento antes de su colocación sin modificación de sus características, que presente un alto grado de estabilidad ante los UV (ultra-violetas) y una notable resistencia a la oxidación y al envejecimiento al estar expuesta a las agresiones de los agentes atmosféricos y climáticos.

15 Al indicado efecto, la invención tiene por objeto una membrana de estanqueidad prefabricada constituida por un soporte o refuerzo, tal como uno o varios armazones fibrosos o no, recubierto sobre una al menos de sus caras, y preferentemente impregnado en su totalidad (es decir, sobre todo su o sus espesores; con una composición a base de asfalto modificado, caracterizada porque la composición bituminosa termoplástica de enducción y/o impregnación esta constituida por un ligante bituminoso termoplástico modificado por un poliuretano termoplástico según la reivindicación 1, que presenta la siguiente formulación ponderal:

- 0 a 90% de asfalto,
- 25 - entre un 10 y un 50% de poliuretano termoplástico,
- 0 a 10% de aceite aromático,
- 0 a 50% de cargas,
- 30 - 0 a 0,5% de catalizador.

35 La idea básica de la invención consiste, pues, en realizar una membrana armada a base de un ligante bituminoso modificado por un poliuretano termoplástico. La membrana se aplicará preferentemente en la obra por soldadura con un soplete o con aire caliente: el producto (es decir, la composición bituminosa termoplástica) se reblandece bajo la acción del calor y recupera la totalidad de sus propiedades al enfriarse. Cabría igualmente aplicarse la membrana por adhesión total (por ejemplo, en frío) o a través de unas bandas o unos puntos.

40 Teniendo en cuenta la naturaleza química de los polioles y de los isocianatos que se utilizan, el indicado tipo de ligante modificado presenta la ventaja de ser estable a los Uv y de ser muy poco sensible a la oxidación.

De esta manera, las moléculas utilizadas no contendrán dobles enlaces carbono-carbono y los polioles utilizados no comportarán enlaces etilénicos.

45 Por otra parte, en función de los polioles y los isocianatos utilizados y de las cantidades de polímero empleadas, resulta posible obtener unos productos dotados de diferentes características, eventualmente ajustados al efecto que interese por medio de los aditivos seleccionados.

50 La síntesis de los TPU (poliuretanos termoplásticos) es ya bien conocida por los técnicos en la materia y se halla ampliamente descrita en la literatura especializada. Esta síntesis puede realizarse ya sea por la vía denominada "one shot" (en una sola vez) ya sea por la vía prepólímera.

55 Tal como se ha indicado ya precedentemente, el ligante de enducción se halla principalmente constituido por bitumo y TPU. Este ligante podrá igualmente contener cargas que permitan disminuir el costo, así como aceites aromáticos o nafténicos con objeto de mejorar sus cualidades en frío y un catalizador o cualquier otro aditivo que permita mejorar sus cualidades iniciales: fuego, resistencia a las raíces, adhesión.

De acuerdo con una forma preferente de realización de la invención, la composición bituminosa de enducción y/o de impregnación presenta la siguiente formulación ponderal:

- 60 - 60 a 80% de bitumo,
- 15 a 40% de poliuretano termoplástico,
- 65 - 0 a 5%, preferentemente de 0 a 3% de aceite aromático,
- 0 a 40%, preferentemente de 0 a 20%, de cargas,

ES 2 348 258 T3

- 0 a 0,5% de catalizador.

De acuerdo con un ejemplo preferente y optimizado de realización, la formulación precipitada podría eventualmente ser afinada tal como sigue:

- 60 a 80% de bitumo,
- 20 a 30% de PU termoplástico,
- 0 a 2% de aceite aromático,
- 10 a 20% de cargas,
- 0 a 0,2% de catalizador.

Además y de acuerdo con una característica adicional y ventajosa de la invención, la composición bituminosa de enducción y/o de impregnación contiene igualmente entre un 0,01 y un 20% en peso de uno o varios aditivos que mejoran la adhesividad, la resistencia al fuego o a las llamas y/o la resistencia a las raíces de la expresada composición.

El contenido en aditivo o aditivos puede variar en función de la o de las propiedades adicionales que deba presentar la composición.

Por lo general, el expresado contenido es del orden de un porcentaje en peso.

El asfalto utilizado se hallará ventajosamente constituido por un bitumo de destilación directa. En función de las características que se deseen alcanzar para el ligante y la membrana, se elegirá un asfalto más o menos blando. Los asfaltos 70/100 y 180/220 resultan particularmente adecuados.

El poliuretano termoplástico, cuyo prepolímero puede eventualmente prepararse por anticipado, se obtiene a partir de un disocianato de funcionalidad sensiblemente igual a 2, de un poliol de funcionalidad sensiblemente igual a 2 y de un agente alargador de la cadena.

La funcionalidad del poliol se halla comprendida entre 1,95 y 2,05 y la del isocianato entre 2,0 y 2,1.

El isocianato puede elegirse entre los isocianatos de funcionalidad sensiblemente igual a 2, eligiéndose preferentemente un isocianato aromático, tal como, por ejemplo, un MDI o un TDI.

El poliol podrá elegirse entre los poliésteres, los poliéteres y los policarbonatos de funcionalidades sensiblemente iguales a 2 y de masas molares de entre 1000 y 5000, preferentemente comprendidas entre 1000 y 3000. Estos polioles pueden ser utilizados aislados o en combinación, es decir, mezclados unos con otros.

El alargador de cadena es un diol de masa molar comprendida entre 50 y 500. Los alargadores corrientemente utilizados son el 1,4-butadienol, el hexanediol, el neopentilglicol, el 2-etil, el 1,3-hexanediol.

El poliuretano termoplástico se hallará ventajosamente constituido por un grupo de segmentos duros (% en masa isocianato + % en masa alargador de cadena) comprendido entre un 10 y un 40%, preferentemente entre un 10 y un 30% la proporción isocianato/poliole se halla comprendida entre 1,0 y 1,1, situándose preferentemente en aproximadamente 1,05. El catalizador podrá elegirse entre los catalizadores corrientemente utilizados en la síntesis de los poliuretanos, bien conocidos de los técnicos en la materia.

Las cargas o "fillers" se elegirán entre las cargas minerales tales como la tiza, el sílice, el talco, la dolomía, el caolín y las posibles mezclas entre al menos dos de estas sustancias.

La presente invención tiene igualmente por objeto un procedimiento para la fabricación industrial de una membrana de estanqueidad tal como la que ha quedado anteriormente descrita.

De acuerdo con una primera forma de realización del expresado procedimiento, el prepolímero es sintetizado independientemente, en las condiciones de reacción habituales: agitación bajo atmósfera inerte durante entre 45 y 120 minutos a una temperatura de entre 80 y 90°C. El prepolímero es seguidamente introducido en el asfalto calentado a una temperatura superior a su temperatura de fusión, de manera que se obtenga una masa fluida y homogénea. Se añade seguidamente el agente alargador de cadena y en último término se añaden el catalizador y, eventualmente, los restantes componentes. Según los polioles que en cada caso se utilicen, la cantidad de catalizador y la temperatura de la mezcla, la duración de reacción varía entre 15 y 120 minutos. Durante esta reacción, se calienta la mezcla resultante, preferentemente de una manera intermitente o, eventualmente, de una forma continua, hasta la polimerización. La temperatura final del ligante puede alcanzar los 180° para permitir una polimerización completa y poder obtenerse una masa suficientemente fluida.

ES 2 348 258 T3

De acuerdo con una segunda forma de realización del indicado procedimiento de fabricación, la síntesis del poliuretano puede realizarse enteramente “*in situ*” en el asfalto (síntesis en una sola pasada). En este caso, el asfalto es calentado hasta su temperatura de fusión, preferentemente a 100°C. Se añaden a la mezcla los polioles y los isocianatos y se agita el conjunto hasta la obtención aproximada del porcentaje de NCO teórico (entre 60 y 120 minutos). Se añaden entonces el agente alargador de cadena, el catalizador y, en su caso, el resto de los componentes. Se aumenta progresivamente a 180°C la temperatura de la mezcla final obtenida, con una agitación intermitente continua, para mantener una masa fluida y permitir una completa polimerización.

Según sea el tipo de asfalto, puede ocurrir que el mismo, como consecuencia de la presencia de grupos reactivos en la fracción de los asfaltos, consuma una parte de los isocianatos. En el caso de la síntesis del prepolímero en el asfalto (síntesis en una pasada), debe tenerse en cuenta esta reactividad y ajustarse el porcentaje de isocianato utilizado.

La composición bituminosa modificada caliente y fluida obtenida, que presenta una composición ponderal tal como la que se ha señalado anteriormente, es seguidamente aplicada, por ejemplo por enducción (por ejemplo, con una espátula) y es después calandrada, formando una capa sobre un soporte tal como una armadura fibrosa que circule debidamente para ser enducida e impregnada. En este momento, la temperatura final de la composición bituminosa, antes de la aplicación, se halla comprendida entre 160 y 185°C, preferentemente entre 165 y 180°C.

A título de ejemplo no limitativo de la invención, se describe detalladamente a continuación un posible procedimiento práctico de realización de una membrana objeto de la invención.

Síntesis de prepolímero

Deben mezclarse 500 partes de un poliéster de masa molar 3000 con 200,75 partes de MDI monomérico, bajo atmósfera de nitrógeno, y a 80/90°C durante 90 minutos (porcentaje de NCO teórico: 7,63%).

Realización y aplicación del ligante modificado

A 250 partes de asfalto 180/220 calentado a 120°C, se le añaden 57,8 partes de prepolímero preparado tal como se ha indicado anteriormente. Se mezcla durante 5 minutos. Se aumenta la temperatura de la mezcla hasta los 150°C. Se añaden 0,05 partes de DBTL y se continúa calentando. Después de 10 minutos de mezcla, la temperatura alcanza los 170°C. Se retira la mezcla de la calefacción y se aplica en forma de una película de 2 mm sobre la armadura de soporte.

Se han llevado a cabo unas pruebas para determinar la TBA, la penetración a 25°C, las propiedades reológicas con un barrido de temperaturas, la plegabilidad en frío y las características mecánicas por tracción directa.

Los resultados de estas mediciones son los siguientes:

- TBA: 150°C
- Penetración 25; 54/10 mm
- Plegabilidad: -20°C
- características mecánicas: 0,74 en esfuerzo a la ruptura y un 200% de alargamiento
- Reología: plataforma de caucho entre 30 y 150°C, máximo tan delta: 10°C, max G'': -20°C
- Porcentaje de segmentos duros: 34% -NCO/OH: 1006.

Como se comprende, la invención no puede considerarse limitada a los ejemplos de realización descritos. Resulta posible introducir modificaciones, especialmente desde el punto de vista de la constitución de los diferentes elementos o mediante la sustitución de equivalentes técnicos, sin que ello signifique apartarse del ámbito de protección, de la invención.

Referencias citadas en la descripción

La lista de documentos indicada por el solicitante se ha confeccionado exclusivamente para información del lector y no forma parte de la documentación de la patente europea. Dicha lista se ha elaborado con gran esmero. Sin embargo, la Oficina Europea de Patentes declina toda responsabilidad por eventuales errores u omisiones.

Patentes documentos citados en la descripción

- FR 2064750 [0011]
- WO 9703253 A [0015]
- EP1013716 A [0013].

ES 2 348 258 T3

REIVINDICACIONES

5 1. Membrana de estanqueidad prefabricada, que presenta una gran estabilidad a los UV y se halla constituida por un soporte o refuerzo, tal como uno o varios armazones fibrosos o no, recubierto en al menos una de sus caras, y preferentemente impregnado en su totalidad con una composición a base de asfalto modificado,

cuya membrana se **caracteriza**:

10 porque la composición bituminosa termoplástica de enducción y/o impregnación se halla constituida por un ligante asfáltico modificado por un poliuretano termoplástico que presenta la siguiente formulación ponderal:

- 40 a 90% de asfalto,
- 15 - 10 a 50% de poliuretano termoplástico,
- 0 a 10% de aceite aromático,
- 0 a 50% de cargas,
- 20 - 0 a 0,5% de catalizador,

25 y porque el poliuretano termoplástico se halla desprovisto de doble enlace carbono-carbono y se obtiene a partir de un diisocianato de funcionalidad comprendida entre 2,0 y 2,1, de un poliol de funcionalidad comprendida entre 1,95 y 2,05 que no comporta enlaces etilénicos y de un alargador de cadena, y

porque el ligante bituminoso modificado queda en condiciones de ser reblandecido bajo el efecto del calor y de recuperar sus propiedades después del enfriamiento.

30 2. Membrana de estanqueidad según la reivindicación 1, **caracterizada** porque la composición bituminosa de enducción y/o de impregnación presenta la siguiente formulación ponderal:

- 60 a 80% de asfalto,
- 35 - 15 a 40% de poliuretano termoplástico,
- 0 a 40% de cargas,
- 0 a 5% de aceite aromático,
- 40 - 0 a 0,5% de catalizador.

45 3. Membrana de estanqueidad según una cualesquiera de las reivindicaciones 1 y 2, **caracterizada** porque la composición bituminosa de enducción y/o de impregnación contiene igualmente entre un 0,01 y un 20% en peso de uno o varios aditivos que mejoran la adhesividad, la resistencia al fuego o a las llamas y/o la resistencia a las raíces de la indicada composición.

50 4. Membrana de estanqueidad según una cualesquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizada** porque el poliuretano termoplástico se obtiene a partir de un diisocianato de funcionalidad sensiblemente igual a 2, preferentemente un diisocianato aromático, de un poliol de funcionalidad sensiblemente igual a 2, preferentemente elegido dentro del grupo constituido por los poliésteres, los poliéteres, los policarbonatos y las mezclas de estos polioles, de masas molares comprendidas entre 1000 y 5000, y de un agente alargador de cadena, preferentemente un diol de masa molar comprendida entre 50 y 500.

55 5. Membrana de estanqueidad según una cualesquiera de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizada** porque el poliuretano termoplástico se halla constituido por un grupo de segmentos duros comprendido entre un 10 y un 40%.

60 6. Membrana de estanqueidad según una cualesquiera de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizada** porque el o los materiales que constituyen las cargas se eligen dentro del grupo de las cargas minerales constituido por la tiza, el sílice, el talco, la colomía, el caolín y las posibles mezclas de dos o varias de estas substancias.

65 7. Procedimiento para la fabricación de una membrana de estanqueidad según una cualesquiera de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado** porque consiste en sintetizar un prepolímero del poliuretano termoplástico, en introducir dicho prepolímero en el asfalto calentado a una temperatura superior a su temperatura de fusión, en añadir seguidamente al menos el agente alargador de cadena, después el catalizador y, en fin, los restantes componentes, en calentar y agitar la mezcla resultante, preferentemente de una manera intermitente, hasta alcanzar una polimerización completa, para obtener una composición que presente una formulación ponderal según una cualesquiera de las reivindicaciones

ES 2 348 258 T3

1 a 3 y, en fin, en aplicar la composición bituminosa caliente formando una capa sobre un soporte tal como un armazón fibroso, a través de una o varias operaciones de enducción y/o de impregnación.

5 8. Procedimiento para la fabricación de una membrana de estanqueidad según una cualesquiera de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado** porque consiste en calentar el asfalto a su temperatura de fusión, preferentemente a 100°C, en añadir entonces el o los polioles y el isocianato destinados a constituir el poliuretano termoplástico, en agitar la mezcla intermedia resultante hasta la obtención de aproximadamente el porcentaje de NCO teórico, en añadir seguidamente el agente alargador de cadena, el catalizador y, eventualmente, los restantes componentes, en aumentar progresivamente la temperatura de la mezcla final hasta aproximadamente los 180°C, agitando de manera intermitente o continua, hasta la completa polimerización, para obtener una composición que presenta una formulación ponderal según una cualesquiera de las reivindicaciones 1 a 3 y, en fin, en aplicar la composición bituminosa modificada caliente, formando una capa sobre un soporte tal como un armazón fibroso, a través de una o varias operaciones de enducción o impregnación.

15 9. Procedimiento según una cualesquiera de las reivindicaciones 7 y 8, **caracterizado** porque la proporción isocianato/poliol se haya comprendida entre 1,0 y 1,1, siendo de preferencia aproximadamente de 1,05.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65