



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 302 982**

51 Int. Cl.:
C08L 95/00 (2006.01)
C08J 3/24 (2006.01)
C08K 5/37 (2006.01)
C08K 5/372 (2006.01)
C08K 5/378 (2006.01)
C08K 5/405 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **03814247 .7**
86 Fecha de presentación : **18.12.2003**
87 Número de publicación de la solicitud: **1587873**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **26.10.2005**

54

Título: **Utilización de aceleradores de tiol alternativos para reticular caucho en asfalto.**

30

Prioridad: **20.12.2002 US 327404**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.08.2008

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.08.2008

73

Titular/es: **Total France, S.A.**
24 cours Michelet
92800 Puteaux, FR

72

Inventor/es: **Butler, James, R. y**
Lee, Bill

74

Agente: **Curell Suñol, Marcelino**

ES 2 302 982 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

Utilización de aceleradores de tiol alternativos para reticular caucho en asfalto.

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a aglutinantes a base de hidrocarburos, tales como betunes, asfaltos y alquitranes, modificados con elastómeros, y que incluyen una fase de vulcanización, que son particularmente útiles como recubrimientos industriales y betunes para carreteras o similares. Se refiere más particularmente a procedimientos para obtener composiciones vulcanizadas a base de betunes y de copolímeros de estireno/butadieno que utilizan aceleradores.

Antecedentes de la invención

La utilización de composiciones de betún (asfalto) en la preparación de composiciones de conglomerados (que incluyen, pero no sólo se limitan a betún y roca) útiles como material de pavimentación de carreteras se complica por al menos tres factores, cada uno de los cuales impone un serio desafío para proporcionar un producto aceptable. En primer lugar, las composiciones de betún deben cumplir ciertos criterios o especificaciones de rendimiento con el fin de que se consideren útiles para la pavimentación de carreteras. Por ejemplo, para garantizar un rendimiento aceptable, las agencias estatales y federales publican especificaciones para diversas aplicaciones de betún que incluyen especificaciones para su utilización como pavimento de carreteras. Las especificaciones actuales de la Administración Federal de Carreteras (Federal Highway Administration) requieren un producto de betún (asfalto) que cumpla parámetros definidos relacionados con propiedades tales como viscosidad, resistencia, tenacidad y ductilidad. Cada uno de estos parámetros define una característica crítica de la composición de betún, y las composiciones que no cumplan uno o más de estos parámetros harán que esa composición sea inaceptable para su utilización como material de pavimento de carreteras.

Las composiciones de betún convencionales frecuentemente no pueden cumplir todos los requisitos de una especificación particular simultáneamente y, si no se cumplen estas especificaciones, puede producirse un daño en la carretera resultante, que incluye, pero no necesariamente se limita a, deformación permanente, agrietamiento inducido térmicamente y fatiga por flexión. Este daño reduce enormemente la vida eficaz de las carreteras pavimentadas.

A este respecto, se ha reconocido desde hace tiempo que las propiedades de las composiciones convencionales de betún pueden modificarse mediante la adición de otras sustancias, tales como polímeros. Se ha utilizado una amplia variedad de polímeros como aditivos en composiciones de betún. Por ejemplo, los copolímeros derivados de estireno y dienos conjugados, tales como butadieno o isopreno, son particularmente útiles, ya que estos copolímeros presentan una buena solubilidad en composiciones de betún y las composiciones de betún modificadas resultantes presentan buenas propiedades reológicas.

También se conoce que la estabilidad de las composiciones de polímero-betún puede aumentarse mediante la adición de agentes de reticulación tales como azufre, frecuentemente en forma de azufre elemental. Se cree que el azufre une químicamente al polímero y al betún mediante enlaces sulfuro y/o polisulfuro. Se requiere la adición de azufre externo para producir la estabilidad mejorada, a pesar de que los betunes contienen naturalmente cantidades variables de azufre nativo.

Por tanto, la patente US nº 4.145.322 expedida el 20 de marzo de 1979 a Maldonado *et al.*, da a conocer un procedimiento para preparar una composición de betún-polímero que consiste en mezclar un betún, a 266-446°F (130-230°C), con del 2 al 20% en peso de un copolímero de bloque, que presenta un peso molecular promedio entre 30.000 y 300.000, con la fórmula teórica S_x-B_y , en la que S corresponde a grupos estructurales de estireno y B corresponde a grupos estructurales de dieno conjugado, y x e y son números enteros. Se agita la mezcla resultante durante por lo menos dos horas, y entonces se añade del 0,1 al 3% en peso de azufre con respecto al betún y se agita la mezcla durante por lo menos 20 minutos. Una cantidad de azufre añadido citada en esta patente es del 0,1 al 1,5% en peso con respecto al betún. La composición de betún-polímero resultante se utiliza para recubrimiento de carreteras, recubrimiento industrial u otras aplicaciones industriales.

De manera similar, la patente US nº 4.130.516, expedida el 19 de diciembre de 1978 a Gagle *et al.*, da a conocer una composición de polímero de asfalto (betún) obtenida combinando en caliente asfalto con del 3 al 7% en peso de azufre elemental y del 0,5 al 1,5% en peso de un caucho sintético o natural, en una forma de realización, un copolímero de butadieno/estireno al azar, lineal. La patente US nº 3.803.066, expedida el 9 de abril de 1974 a Petrossi, también da a conocer un procedimiento para preparar un betún modificado con caucho combinando caucho, o bien natural o bien sintético, tal como caucho de estireno/butadieno, con betún a 293-365°F (145-185°C), en una cantidad de hasta el 10% en peso basándose en el betún, ajustando a continuación la temperatura a 257-320°F (125-160°C), y combinando estrechamente en la mezcla una cantidad de azufre de modo que la razón en peso de azufre con respecto a caucho esté entre 0,3 y 0,9. Entonces se añade una cantidad catalítica de un acelerador de vulcanización de radicales libres para efectuar la vulcanización. Esta patente se refiere a la naturaleza crítica de la razón de azufre con respecto a caucho, y enseña que las razones en peso de azufre con respecto a caucho inferiores a 0,3 dan un betún modificado de calidad inferior.

ES 2 302 982 T3

Aunque se conocen composiciones de betún modificado con polímero, estas composiciones anteriormente descritas no son necesariamente útiles para aplicaciones de pavimentación de carreteras. Por ejemplo, mezclar asfalto de pavimentación NorthWest que presenta una viscosidad inicial de 682 poise a 140°F (60°C) con el 3,6 por ciento en peso de Kraton®-4141, un copolímero de tribloque de estireno-butadieno disponible comercialmente que contiene el 29 por ciento en peso de aceite plastificante, y el 0,25% de azufre proporciona una composición de asfalto modificado con una viscosidad de 15.000 poise a 140°F (60°C). Esta viscosidad, sin embargo, supera enormemente el intervalo de viscosidad aceptable fijado por las especificaciones publicadas por la Federal Highway Administration que requiere que las composiciones de betún presenten una viscosidad en el intervalo de 1.600-2.400 poise a 140°F (60°C). Por tanto, las composiciones de betún modificado producidas mediante los procedimientos de la patente US nº 4.145.322 utilizando Kraton®-4141 serían inaceptables para su utilización en la pavimentación de carreteras con estas especificaciones.

El segundo factor que complica la utilización de composiciones de betún se refiere a la estabilidad de la viscosidad de tales composiciones en condiciones de almacenamiento. A este respecto, las composiciones de betún se almacenan frecuentemente durante hasta 7 días o más antes de utilizarse y, en algunos casos, la viscosidad de la composición puede aumentar tanto que la composición de betún sea inutilizable para su fin previsto. Por otro lado, una composición de betún estable en almacenamiento proporcionaría sólo aumentos mínimos de viscosidad y, por consiguiente, después del almacenamiento todavía puede emplearse para su fin previsto.

Un tercer factor que complica la utilización de composiciones de betún se refiere a la utilización de disolventes volátiles en tales composiciones. Específicamente, aunque tales disolventes se han propuesto hasta este momento como medios para fluidizar composiciones de betún-polímero que contienen cantidades relativamente pequeñas de azufre cuyas composiciones se diseñan como recubrimientos (Maldonado *et al.*, patente US nº 4.242.246), las consideraciones medioambientales restringen la utilización de disolventes volátiles en tales composiciones. Además, la utilización de grandes cantidades de disolventes volátiles en composiciones de betún puede disminuir la viscosidad de la composición resultante de modo que ya no cumpla las especificaciones de viscosidad designadas para aplicaciones de pavimentación de carreteras. Además de los componentes volátiles, se vuelve un objetivo la reducción de otras emisiones durante las aplicaciones de asfalto. Por ejemplo, es deseable reducir la cantidad de compuestos de azufre que se emiten durante las aplicaciones de asfalto.

El hormigón asfáltico, que normalmente incluye asfalto y conglomerados, composiciones de asfalto para reparar la capa de rodadura de hormigón asfáltico, y composiciones de asfalto similares debe mostrar un cierto número de propiedades mecánicas específicas para permitir su utilización en diversos campos de aplicación, especialmente cuando los asfaltos se utilizan como aglutinantes para recubrimientos superficiales (afirmado de carreteras), como emulsiones de asfalto o en aplicaciones industriales. (El término “asfalto” se utiliza en la presente memoria de manera intercambiable con “betún”. El hormigón asfáltico es asfalto utilizado como aglutinante con conglomerados apropiados añadidos, normalmente para su utilización en carreteras). La utilización de aglutinantes de emulsión de asfalto o asfalto o bien revestimientos de mantenimiento tales como un recubrimiento superficial o bien como una mezcla bituminosa muy fina, o como una capa estructural más gruesa de mezcla bituminosa en hormigón asfáltico, se mejora si estos aglutinantes presentan las propiedades requeridas tales como los niveles deseados de elasticidad y plasticidad.

Tal como se indica, se han añadido diversos polímeros a los asfaltos para mejorar propiedades de rendimiento físicas y mecánicas. Los asfaltos modificados con polímero (PMA) se utilizan rutinariamente en la construcción/el mantenimiento de carreteras e industrias de cubiertas. Los asfaltos convencionales a menudo no conservan una elasticidad suficiente en la utilización y, también, muestran un intervalo de plasticidad que es demasiado estrecho para su utilización en muchas aplicaciones modernas tales como la construcción de carreteras. Se conoce que las características de los asfaltos de carretera y similares pueden mejorarse enormemente incorporándoles un polímero de tipo elastomérico que puede ser uno tal como caucho de butilo, polibutadieno, poliisopreno o poliisobuteno, copolímero de etileno/acetato de vinilo, poliacrilato, polimetacrilato, policloropreno, polinorborno, terpolímero etileno/propileno/dieno (EPDM) y ventajosamente un copolímero de bloque o al azar de estireno y un dieno conjugado. Los asfaltos modificados así obtenidos se conocen comúnmente, de manera diversa como aglutinantes de betún/polímero o mezclas de asfalto/polímero. Las emulsiones de asfalto y de asfalto modificado se producen normalmente utilizando polímeros a base de estireno/butadieno, y normalmente presentan un punto de reblandecimiento elevado, viscoelasticidad aumentada y fuerza aumentada bajo deformación, recuperación a la deformación potenciada, y características mejoradas de deformación a baja temperatura en comparación con emulsiones de asfalto y asfaltos no modificados.

Los aglutinantes bituminosos, incluso del tipo betún/polímero, que se emplean actualmente en aplicaciones de carreteras no presentan las características óptimas a concentraciones suficientemente bajas de contenido de polímero para cumplir consecuentemente los requisitos estructurales y de trabajabilidad crecientes impuestos en estructuras de carreteras y su construcción. Para conseguir un nivel dado de rendimiento de asfalto modificado, se añaden diversos polímeros a alguna concentración recomendada.

La práctica actual es añadir el nivel deseado de un solo polímero, a veces junto con un reactivo que promueve la reticulación de las moléculas de polímero hasta que se cumplan las propiedades deseadas del asfalto. Normalmente este reactivo es azufre en una forma adecuada para reaccionar. Tales procedimientos actuales se tratan en diversas patentes tales como las patentes US nº 4.145.322 (Maldonado); nº 5.371.121 (Bellomy); y nº 5.382.612 (Chaverot).

ES 2 302 982 T3

La patente US nº 4.145.322 (Maldonado) se refiere a un procedimiento para preparar composiciones de betún-polímero que contienen copolímeros de bloque que comprenden grupos dieno y estireno. Estas composiciones presentan buenas propiedades mecánicas incluso a temperaturas bajas.

5 La patente US nº 5.371.121 (Bellomy) da a conocer composiciones de asfalto preparadas a partir de betún, un copolímero de tribloque de estireno y butadieno, y del 0,015 al 0,075 por ciento en peso de azufre elemental. Estas composiciones de asfalto son útiles en aplicaciones industriales, tales como en asfaltos de mezcla en caliente útiles en la preparación de conglomerados para la pavimentación de carreteras.

10 La patente US nº 5.382.612 (Chaverot) se refiere a un procedimiento, para preparar un aglutinante de betún/polímero con una estructura polimérica tridimensional continua, en emulsión acuosa. El procedimiento comprende: a) formar una mezcla de reacción en una zona de formación de emulsión alimentando a la zona (i) un componente de betún-polímero comprendido por un betún que contiene del 0,5% al 15% en peso del betún, por un polímero elastomérico reticulable por azufre, estando el componente de betún/polímero en forma de una viscosidad del fundido de no más de 2 Pa.s a la temperatura del fundido, (ii) una fase acuosa que contiene una cantidad eficaz de un sistema emulsionante, y (iii) un sistema de reticulación que done azufre en una cantidad tal como para proporcionar del 0,5 al 20% en peso de azufre en relación al peso del polímero elastomérico aportado por el componente de betún/polímero, y b) mantener la mezcla de reacción en la zona de formación de emulsión a una temperatura apropiada hasta que se obtiene una emulsión acuosa de aglutinante de betún/polímero, en el que el polímero del aglutinante está por lo menos parcialmente reticulado para dar una estructura tridimensional. El aglutinante de betún/polímero es útil para el recubrimiento de superficies de carreteras.

Sin embargo, el coste del polímero aumenta significativamente el coste global de la mezcla de asfalto/polímero resultante. Por tanto, los factores de coste pesan en la capacidad para cumplir los criterios anteriores para diversas mezclas de asfalto. Además, a niveles crecientes de concentración de polímero, la viscosidad de trabajo de la mezcla de asfalto se vuelve excesivamente alta y puede producirse la separación del asfalto y el polímero.

En la preparación de los asfaltos modificados con polímero es común incluir activadores y aceleradores para hacer que la reacción de reticulación avance más rápidamente. El óxido de zinc (ZnO) es un activador convencional, y el mercaptobenzotiazol (MBT) es un acelerador de reticulación convencional. El ZnO se utiliza también a veces para controlar la tendencia del polímero a gelificar. La sal de zinc del mercaptobenzotiazol (ZMBT) combina características de estos dos aditivos convencionales. El óxido de zinc es un componente relativamente caro.

En vista de lo expuesto anteriormente, serían ventajosas composiciones de betún, que cumplan simultáneamente los criterios de rendimiento requeridos para la pavimentación de carreteras, y que utilicen un acelerador alternativo al mercaptobenzotiazol (MBT). Debido a que todos los asfaltos son diferentes, es de ayuda tener disponibles aditivos alternativos que promuevan la reticulación, dado que una o más de las elecciones alternativas pueden proporcionar un asfalto modificado con polímero (PMA) mejorado u optimizado. Adicionalmente, tener disponible una variedad de diferentes activadores para composiciones de betún proporciona versatilidad. En la preparación de la composición, se necesita un mezclado significativo para garantizar la adición uniforme tanto del polímero como de cualquier agente de reticulación, acelerador o activador. Los agentes de reticulación y otros agentes se añaden normalmente como un polvo seco y se mezclan con las composiciones de asfalto.

Como puede observarse a partir de lo anterior, la técnica está repleta de procedimientos para mejorar el mezclado de las composiciones de asfalto y de polímero. Los elementos necesarios para el éxito comercial de cualquier procedimiento de este tipo incluyen mantener el procedimiento tan simple como sea posible, reducir el coste de los componentes, y utilizar cortes de asfalto disponibles de una refinería sin tener que combinar fracciones más valiosas. Además, la composición de asfalto resultante debe cumplir las consideraciones medioambientales y las propiedades físicas gubernamentales mencionadas anteriormente. Por tanto, un objetivo de la industria es reducir el coste de los polímeros y agentes de reticulación añadidos al asfalto sin renunciar a ninguno de los otros elementos.

Sumario de la invención

Para alcanzar estos y otros objetivos de la invención, está previsto, en una forma, un procedimiento para preparar composiciones de asfalto y de polímero que implica calentar un asfalto, añadir un polímero al asfalto, añadir un agente de reticulación al polímero, añadir un activador al polímero, en el que el activador está presente en una cantidad suficiente para mejorar la reticulación, y la adición un acelerador en una cantidad suficiente para mejorar la reticulación, en el que el acelerador es un tiol que contiene nitrógeno que presenta el grupo funcional $=N=C(SH)-$, en ausencia de MBT. En muchos casos, ZnO es un activador adecuado.

En otra forma de realización de la invención, existe un procedimiento para preparar composiciones de asfalto y de polímero que implica calentar un asfalto; añadir un polímero al asfalto; añadir un agente de reticulación al polímero; añadir un activador al polímero; y añadir un acelerador en una cantidad suficiente para mejorar la reticulación, en el que el acelerador es 2-mercaptobenzoxazol (MBO), 2-mercapto-5-metil-1,3,4-tiadiazol (MMTD), 2-mercaptobenzimidazol, tiourea, 2-mercaptotiazolina, mercaptobenzotiazol (MBT) y combinaciones de los mismos en las que por lo menos MMTD o MBO está incluido como acelerador. El orden o la secuencia de la adición del activador, agente de reticulación, activador y acelerador no son críticos ni importantes.

En otra forma de realización de la invención, se proporcionan composiciones de asfalto y de polímero preparadas mediante el procedimiento descrito anteriormente.

Descripción detallada de la invención

5

Sorprendentemente, se ha descubierto que ciertos tioles que contienen nitrógeno compatibilizan satisfactoriamente caucho y asfalto en presencia de un activador de ZnO, alternativo a MBT. Estos tioles que contienen nitrógeno alternativos proporcionan otro conjunto de materiales para utilizarse para mejorar la utilización de caucho en asfaltos difíciles. Tal como se indica, la naturaleza química de los asfaltos varía enormemente de fuente a fuente, y por tanto es necesario y deseable presentar una variedad de aditivos de reticulación disponibles para proporcionar en última instancia un sistema o una matriz de aditivos que compatibilizará caucho con cualquier asfalto.

10

Más específicamente, los tioles que contienen nitrógeno de esta invención son aquellos compuestos que presentan el grupo funcional -N=C(SH)-. El mercaptobenzotiazol (MBT) resulta contener este grupo funcional, pero es un acelerador conocido y su utilización exclusiva está fuera del alcance de esta invención. Los ejemplos de tioles que contienen nitrógeno de esta invención incluyen, pero no necesariamente se limitan a 2-mercaptobenzoxazol (MBO), 2-mercapto-5-metil-1,3,4-tiadiazol (MMTD), 2-mercaptobenzimidazol, tiourea, 2-mercaptotiazolina, y similares y mezclas de los mismos. Sin embargo, se apreciará que en algunas aplicaciones, puede ser deseable o necesario utilizar una combinación de aceleradores y que se considera que la combinación de aceleradores de esta invención junto con el MBT está dentro del alcance de alguna de las reivindicaciones de esta invención.

15

20

Los aceleradores de esta invención pueden añadirse de diversas formas, tales como componentes secos, en una dispersión de aceite, o como una emulsión de agua. La emulsión o dispersión puede presentar un contenido en agentes de reticulación químicos de aproximadamente el cincuenta por ciento o más y es estable durante el transporte y el almacenamiento. En una realización no limitativa, la dispersión es una dispersión de aceite que comprende aproximadamente el cuarenta por ciento (40%) de principios activos. En otra realización no limitativa, la dispersión comprende una dispersión de aceite en la que el aceite presenta un punto de inflamación superior a 450°F (252°C) y es líquido a temperatura ambiente. Los agentes de reticulación utilizados en una realización no limitativa comprendían un acelerador de tior que contenía nitrógeno: ZnO (óxido de zinc): S (azufre) en una razón en peso de 1:2:8. En otra realización no limitativa de la invención, el acelerador de tior que contiene nitrógeno está presente en una cantidad comprendida entre el 0,005% en peso y el 0,3% en peso basándose en el asfalto, alternativamente entre el 0,06% y el 0,2% en peso.

25

30

El efecto de los aceleradores de esta invención de promover la reticulación se potencia mediante la presencia de activadores tales como el ZnO. Los activadores funcionan con los aceleradores para dirigir la reacción y hacer la reacción de vulcanización todavía más rápida; los aceleradores son necesarios para que los activadores funcionen. Los activadores pueden estar presentes en una cantidad comprendida entre 0,01 y 0,3 por ciento en peso basándose en el asfalto. Se conocen en la técnica varias clases distintas de aceleradores que incluyen, pero no necesariamente se limitan a, derivados de tiazol, tiurams, ditiocarbamatos y combinaciones de los mismos.

35

No es crítico que el/los agentes de reticulación, activador(es) y/o acelerador(es) se añadan en cualquier secuencia particular, en otras palabras, pueden añadirse en cualquier orden.

40

Tal como se utiliza en la presente memoria, el término “betún” (a veces denominado “asfalto”) se refiere a todos los tipos de betunes, incluyendo aquéllos que se producen en la naturaleza y aquéllos obtenidos en el tratamiento del petróleo. La elección del betún dependerá esencialmente de la aplicación particular prevista para la composición de betún resultante. Los betunes adecuados presentan una viscosidad inicial a 140°F (60°C) de 600 a 3.000 poise dependiendo de la calidad de asfalto deseada. Un intervalo de penetración (ASTM D5) del betún base a 77°F (25°C) es de 50 a 320 dmm, en el que un intervalo de penetración alternativo es desde 75 hasta 150 dmm, cuando la utilización prevista de la composición de copolímero-betún es la pavimentación de carreteras. Los betunes que no contienen ningún copolímero, azufre, etc., se denominan a veces en la presente memoria “betún base”.

45

50

Tal como se utiliza en la presente memoria, la expresión “disolvente volátil” se refiere a un disolvente de hidrocarburo que presenta un punto o intervalo de destilación que es igual o inferior a 350°C. Es conocido que tales disolventes se vaporizan hasta cierto punto en condiciones ambientales y, por consiguiente, representan consideraciones medioambientales en relación con las emisiones de hidrocarburos. La expresión “sustancialmente libre de disolvente volátil” significa que la composición de betún completa (final) contiene menos de aproximadamente el 3,5 por ciento en peso de disolvente volátil. En una realización no limitativa, la composición de betún contiene menos de aproximadamente el 2 por ciento en peso de disolvente volátil y alternativamente, la composición de betún contiene menos de aproximadamente el 1 por ciento en peso de disolvente volátil.

55

60

Los “polímeros elastoméricos” son cauchos sintéticos o naturales e incluyen, pero no necesariamente se limitan a, caucho de butilo, polibutadieno, poliisopreno o poliisobuteno, copolímero de etileno/acetato de vinilo, poliácrlato, polimetacrilato, policloropreno, polinorborno, terpolímero de etileno/propileno/dieno (EPDM) y ventajosamente un copolímero de bloque o al azar de estireno y dienos conjugados. En una forma de realización no limitativa de la invención, se utilizan copolímeros de bloque de estireno/dienos conjugados que son lineales, radiales o multirramificados. Se ha descubierto que los copolímeros de estireno/butadieno y de estireno/isopreno que presentan un peso molecular promedio entre 30.000 y 300.000 son particularmente útiles en la presente invención.

65

ES 2 302 982 T3

La expresión “Dienos conjugados” se refiere a compuestos de alqueno que presentan 2 o más sitios de insaturación en los que un segundo sitio de insaturación está conjugado con un primer sitio de insaturación, es decir, el primer átomo de carbono del segundo sitio de insaturación es gamma (en el átomo de carbono 3) en relación con el primer átomo de carbono del primer sitio de insaturación. Los dienos conjugados incluyen, a modo de ejemplo no limitativo, butadieno, isopreno, 1,3-pentadieno y similares.

La expresión “Copolímeros de bloque de estireno y dienos conjugados” se refiere a copolímeros de estireno y dienos conjugados que presentan una estructura de tribloque lineal o radial que consiste en unidades de bloque de estireno-dieno conjugado-estireno que son copolímeros representados por la fórmula:



en la que D es un dieno conjugado, S es estireno y x, y y z son números enteros de modo que el peso molecular promedio en número del copolímero es desde aproximadamente 30.000 hasta 300.000. Los expertos en la materia conocen bien estos copolímeros y, o bien están disponibles comercialmente o bien pueden prepararse a partir de procedimientos conocidos en la técnica. Tales copolímeros de tribloque pueden derivarse de estireno y un dieno conjugado, en los que el dieno conjugado es butadieno o isopreno. Tales copolímeros pueden contener del 15 al 50 por ciento en peso de unidades de copolímero derivadas de estireno, alternativamente pueden contener del 18 al 35 por ciento derivado de estireno, y en otra realización no limitativa de la invención pueden contener del 20 al 31 por ciento derivado de estireno, siendo el resto derivado del dieno conjugado. Estos copolímeros pueden presentar un intervalo de peso molecular promedio en número entre 50.000 y 200.000, y pueden presentar alternativamente un intervalo de peso molecular promedio en número entre 80.000 y 180.000. El copolímero puede emplear una cantidad mínima de disolvente de hidrocarburo con el fin de facilitar su manejo. Los ejemplos de disolventes adecuados incluyen un disolvente plastificante que es un aceite aromático no volátil. Sin embargo, cuando el disolvente de hidrocarburo es un disolvente volátil (tal como se definió anteriormente), debe tenerse cuidado para garantizar que la cantidad de disolvente contenida en la composición de betún final es inferior a aproximadamente el 3,5 por ciento en peso.

El término “azufre” se define en la presente memoria como azufre elemental en cualquiera de sus formas físicas o cualquier compuesto donador de azufre. Los compuestos donadores de azufre se conocen bien en la técnica e incluyen diversos compuestos o composiciones orgánicas que generan azufre en las condiciones de mezclado o preparación de la presente invención. En una forma de realización no limitativa, el azufre elemental está en forma de polvo conocido como flores de azufre. Otras especies de azufre que pueden utilizarse en combinación con los óxidos metálicos de la invención incluyen, pero no necesariamente se limitan a mercaptobenzotiazol (MBT), tiurams y similares y combinaciones de los mismos. En otra forma de realización no limitativa de la invención, el azufre está presente en una cantidad comprendida entre aproximadamente el 0,06% y aproximadamente el 0,3% en peso basándose en el asfalto, alternativamente presente en una cantidad comprendida entre aproximadamente el 0,1% y aproximadamente el 0,2% en peso.

La expresión “propiedades reológicas deseadas” se refiere a composiciones de betún que presentan una viscosidad a 140°F (60°C) de desde 1.600 hasta 4.000 poise antes del envejecimiento.

Por “viscosidad estable en almacenamiento” se quiere decir que la composición de betún no muestra pruebas de desescoriado, sedimentación, gelación o granulación y que la viscosidad de la composición no aumenta en un factor de cuatro o más durante el almacenamiento a 325 ± 0,5°F (163 ± 2,8°C) durante siete días. En una forma de realización no limitativa de la invención, la viscosidad no aumenta en un factor de dos o más durante el almacenamiento a 325°F (163°C) durante siete días. Alternativamente, la viscosidad aumenta menos del 50% durante siete días de almacenamiento a 325°F (163°C). No es deseable un aumento substancial de la viscosidad de la composición de betún durante el almacenamiento debido a las dificultades resultantes en el manejo de la composición y en cumplir las especificaciones del producto en el momento de la venta y utilización.

El término “conglomerado” se refiere a material de roca y similar añadido a la composición de betún para proporcionar una composición de conglomerado adecuada para pavimentar carreteras. Normalmente, el conglomerado empleado es roca autóctona de la zona en la que se produce la composición de betún. Un conglomerado adecuado incluye granito, basalto, piedra caliza y similares.

Tal como se utiliza en la presente memoria, la expresión “cemento de asfalto” se refiere a cualquiera de una variedad de materiales sólidos o semisólidos substancialmente no soplados o no oxidados a temperatura ambiente que se licúan gradualmente cuando se calientan. Sus constituyentes predominantes son betunes que pueden producirse de manera natural o pueden obtenerse como el residuo del tratamiento de refinado. Los cementos de asfalto se caracterizan generalmente por una penetración (PEN, medida en décimas de milímetro, dmm) inferior a 400 a 25°C y un intervalo típico de penetración entre 40 y 300 (norma ASTM, Método D-5). La viscosidad del cemento de asfalto a 60°C es mayor de aproximadamente 65 poise. Los cementos de asfalto se definen a menudo en términos especificados por la American Association of State Highway Transportation Officials (AASHTO), sistema de viscosidad AR.

Los expertos en la materia conocen bien los términos de asfalto utilizados en la presente memoria. Para una explicación de estos términos, se hace referencia al folleto SUPERPAVE serie nº 1 (SP-1), impresión de 1997, publicado por el Instituto del Asfalto (Research Park Drive, P.O. Box 14052, Lexington, KY 40512-4052). Por ejemplo, el ca-

ES 2 302 982 T3

pítulo 2 proporciona una explicación del equipo de pruebas, términos y fines. El horno de película delgada rodante (RTFO) y el recipiente de envejecimiento a presión (PAV) se utilizan para simular las características de envejecimiento (endurecimiento) del aglutinante. Los reómetros dinámicos de corte (DSR) se utilizan para medir las propiedades del aglutinante a temperaturas altas e intermedias. Esto se utiliza para predecir deformaciones permanentes o formación de roderas y formación de grietas de fatiga. Los reómetros de flexión en vigas (BBR) se utilizan para medir las propiedades del aglutinante a temperaturas bajas. Estos valores predicen la formación grietas térmica o a baja temperatura. Los procedimientos para estos experimentos también se describen en el folleto SUPERPAVE citado anteriormente.

Se da la clasificación del asfalto de acuerdo con normas aceptadas en la industria tal como se trata en el folleto del Instituto del Asfalto citado anteriormente. Por ejemplo, las páginas 62-65 del folleto incluyen una tabla titulada especificaciones de aglutinante de asfalto clasificados por rendimiento. Se dan calidades de rendimiento a las composiciones de asfalto, por ejemplo, PG 64-22. El primer número, 64, representa la temperatura máxima de diseño del pavimento promedio en 7 días en °C. El segundo número, -22, representa la temperatura mínima de diseño del pavimento en °C. Se muestran otros requisitos de cada calidad en la tabla. Por ejemplo, el valor máximo para la prueba de DSR de PAV (°C) para PG 64-22 es 25°C.

Uno de los procedimientos utilizados comúnmente en la industria para normalizar la medida o el grado de compatibilidad del caucho con el asfalto se denomina la prueba de compatibilidad. La prueba comprende el mezclado del caucho y el asfalto con todos los aditivos aplicables, tales como los agentes de reticulación. La mezcla se coloca en tubos, hechos habitualmente de aluminio o un material similar, denominados tubos de cigarros o tubos de pasta de dientes. Estos tubos presentan aproximadamente una pulgada de diámetro y aproximadamente cincuenta centímetros de profundidad. La mezcla se coloca en un horno calentado hasta una temperatura de aproximadamente 162°C (320°F). Esta temperatura es representativa de la temperatura de almacenamiento de asfalto más comúnmente utilizada. Tras el período de tiempo requerido, más comúnmente veinticuatro (24) horas, se transfieren los tubos desde el horno hasta un congelador y se enfrían para solidificarse. Los tubos se mantienen en posición vertical. Tras el enfriamiento, se cortan los tubos en tercios, tres secciones iguales. El punto de reblandecimiento del tercio superior se compara con el punto de reblandecimiento de la sección inferior. Esta prueba proporciona una indicación de la separación o compatibilidad del caucho en el asfalto. El caucho tendría tendencia a separarse hacia la parte superior. Cuanto más pequeña es la diferencia en el punto de reblandecimiento entre las secciones superior e inferior, más compatibles son el caucho y el asfalto. En el medioambiente actual, la mayoría de los estados requieren una diferencia de 4°F (2°C) o inferior para considerar compatible la composición de asfalto/caucho. Pocas normas permiten una diferencia mayor. La prueba de veinticuatro horas se utiliza como punto de comparación común.

De acuerdo con una forma de realización no limitativa de la presente invención, se prepara una composición de asfalto añadiendo el asfalto o betún a un tanque de mezclado que presenta medios de agitación. El asfalto se añade y se agita a temperaturas elevadas. Las temperaturas de agitación dependen de la viscosidad del asfalto y pueden alcanzar hasta 500°F (260°C). Los productos de asfalto de operaciones de refinería se conocen bien en la técnica. Por ejemplo, los asfaltos utilizados normalmente para este procedimiento se obtienen de destilación a alto vacío de aceite crudo para obtener un producto residual de la viscosidad deseada o de un procedimiento de desasfaltado de disolvente que produce un aceite desmetalizado y una fracción de resina y una fracción de asfalteno. Algunas unidades de refinería no presentan una fracción de resina. Estos materiales u otros aceites compatibles de más de 450°F (232°C) de punto de inflamación pueden combinarse para obtener el asfalto de viscosidad deseada.

Los cauchos, polímeros elastoméricos o elastómeros termoplásticos adecuados para esta aplicación se conocen bien en la técnica tal como se describió anteriormente. Por ejemplo, los productos FINAPRENE® disponibles de Atofina Petrochemicals Inc. son adecuados para las aplicaciones de la presente invención. Este ejemplo no es limitativo para la tecnología inventiva que puede aplicarse a cualquier producto elastomérico similar, particularmente aquellos producidos de estireno y butadieno.

Se sometieron a prueba diversos agentes de reticulación para aplicaciones de asfalto tal como se muestra en la tabla I a continuación. En una forma de realización no limitativa, se utilizan azufre elemental, un acelerador de tiol que contiene nitrógeno y compuestos de óxido de zinc. Estos agentes de reticulación se venden normalmente en forma de polvo o de copos.

El procedimiento experimental para los ejemplos de la tabla I implicaba la formulación de las combinaciones con la cantidad indicada de asfalto y la cantidad indicada de FINAPRENE 502, reticulado con el sistema de ZnO/acelerador/azufre indicado. Se sometieron a prueba las combinaciones para determinar la compatibilidad del caucho de 48 horas y las especificaciones SP-1 PG76-22 de SUPERPAVE.

Se calentó la muestra de asfalto hasta 350°F (177°C) con mezclado de baja cizalladura. Se cambió el mezclado a alta cizalladura y se añadió el polímero. Se continuó el mezclado en alta cizalladura durante 1 hora a 350°F (177°C). A continuación, se redujo el mezclado a baja cizalladura. Se añadieron los agentes de reticulación y se continuó el mezclado en baja cizalladura a 350°F (177°C) durante 1 hora. Se curó la mezcla en un horno a 325°F (163°C). Se retiraron las muestras a los tiempos designados y se sometieron a prueba. Tras 24 horas, se retiró la muestra restante y se sometió a prueba para determinar la compatibilidad de 48 horas y las especificaciones SP-1 PG76-22 de SUPERPAVE.

ES 2 302 982 T3

TABLA I

Evaluación de aceleradores alternativos en sistemas de reticulación de asfalto

5	Combinaciones	Unidades	Puro	1	1A	1B	2	2A	2B	3	3A	3B
	Asfalto A	%	100	96,5	96,5	96,5	96,5	96,5	96,5	96,5	96,5	96,5
	FINAPRENE 502	%		3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5
	ZnO	%		0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06
	MBT	%		0,06								
10	MMTD						0,06					
	MBO									0,06		
	Azufre	%		0,12			0,12			0,12		
	Tiempo de curado			6	12	24	6	12	24	6	12	24
	Nº Comp. Máx.	°F		N/A	N/A	170,7	N/A	N/A	172,6	N/A	N/A	168,9
		(°C)				(77)			(78)			(76)
15	Delta T	°F		N/A	N/A	-0,7	N/A	N/A	2,0	N/A	N/A	1,9
		(°C)				(-0,4)			(1,1)			(1,0)
	DSR de aglutinante	°C	68,4	83,1	83,4	84,2	82,6	84,1	85,2	81,5	82,9	84,5
	DSR de RTFO	°C	69,4	79,9	80,2	79,8	79,2	79,1	80,8	80,8	79,9	80,7
20	DSR de PAV	°C	26,4	-	-	24,9	-	-	26,3	-	-	24,9
	Valor m	°C	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
			10,38			14,03			13,91			13,83
	Valor S	°C	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
			14,44			16,07			15,66			15,60
25	Compatibilidad					0,7			2,0			1,9
	Expansión					93,8			94,7			94,5
	Respuesta del caucho	°C/%				3,26			3,54			3,51

30 Todos los porcentajes son porcentajes en peso. Todas las combinaciones estaban muy lisas y no hubo problema con las películas después del envejecimiento. Puede observarse que los resultados de los ejemplos 2 y 3 inventivos eran favorables en comparación con el sistema comparativo, convencional del ejemplo 1.

35 Todas las combinaciones fueron compatibles. Las combinaciones de PMA curadas finales (durante 24 horas) cumplieron las especificaciones mínimas para PG76-22PMA (SP-1). La respuesta del caucho para la combinación control (Ej. 1B) fue de 3,26°C por porcentaje de Finaprene 502. Esto se encuentra dentro del intervalo normal para el asfalto A. Se aumentó la respuesta del caucho para cada uno de los dos aceleradores de tiol alternativos, con relación a la combinación control. El aumento fue aproximadamente de 0,25°C por porcentaje de caucho para cada uno de los aceleradores alternativos. El aumento en la respuesta del caucho no se debió a un desplazamiento mayor en la expansión a temperaturas más altas, sino que se debió principalmente a un aumento real de la expansión a alta-baja (temperatura), viniendo la mayor parte del aumento en la(s) respuesta(s) a alta temperatura. Específicamente, la expansión de la combinación de reticulación de MBO (Ej. 2B) aumentó en 0,9°C lo que se calcula como un aumento de 0,26°C por porcentaje de caucho en la expansión. La respuesta de caucho global para la combinación de reticulación de MBO se aumentó en 0,28°C por porcentaje de caucho. La expansión de la combinación de reticulación de MMTD (Ej. 3B) aumentó en 0,7°C, lo que se calcula como un aumento de 0,20°C por porcentaje de caucho en la expansión; la respuesta de caucho global para la combinación de reticulación de MMTD se aumentó en 0,25°C por porcentaje de caucho.

50 En todos los ejemplos, el espacio/la separación entre la temperatura de aglutinante no envejecido y DSR de RTFO fue mayor tras 24 horas que tras 6 horas de envejecimiento. Se maximizó la temperatura del DSR de aglutinante no envejecido, en todos los casos, tras el tiempo de 24 horas completo. Por tanto, esto es una indicación de que la respuesta de temperatura del DSR de RTFO no es tan dependiente del tiempo de curado, y no tan dependiente de la reticulación del polímero completada, tal como lo es la respuesta de DSR de aglutinante no envejecido. Sin desear limitarse a ninguna teoría particular, se supone entonces que la respuesta (medición) de DSR de RTFO es más dependiente del endurecimiento oxidativo del asfalto, de lo que lo es la temperatura del DSR de aglutinante no envejecido. Las propiedades a baja temperatura, tal como se miden mediante las temperaturas del m-valor y S-valor de BBR, mostraron poco cambio estadístico.

60 Se sometieron a prueba dos compuestos que son aceleradores de reticulación alternativos a MBT, 2-mercaptotiazolona y 2-mercaptobenzimidazol, para determinar la actividad en formulaciones de PMA. La mezcla madre base se clasificó como SP-1. Se formuló y se clasificó una combinación control de PMA y combinaciones de PMA con cada uno de los aceleradores alternativos. Los resultados de las pruebas de PMA se representan en la tabla II.

65

ES 2 302 982 T3

TABLA II

PMA reticulado con aceleradores alternativos

5	Unidades	4	5	6	7
Asfalto A	% en peso	100	96,0	96,0	96,0
10 FINAPRENE 502	% en peso		4,0	4,0	4,0
ZnO	% en peso		0,075	0,075	0,075
MBT	% en peso		0,075		
15 Azufre	% en peso		0,15	0,15	0,15
2-mercaptotiazolina	% en peso			0,075	
2-mercaptobenzimidazol	% en peso				0,075
20 Aglutinante - DSR	°C	68,4	85,0	85,9	85,4
RTFO - DSR	°C	69,4	79,5	80,3	82,2
PAV - DSR	°C	26,4	21,9	21,5	22,6
25 Valor m	°C	-12,5	-14,6	-15,4	-15,5
Valor S	°C	-13,6	-16,3	-16,7	-16,3
30 Compatibilidad	°F		0,0	1,1	0,5
Viscosidad a 135°C	Pa*s		2,13	2,27	2,20
35 Respuesta del caucho	°C/%		2,78	2,98	3,45

40 Todas las combinaciones fueron compatibles y cumplieron el objetivo mínimo de las especificaciones SP-1 PG76-22. La temperatura de fallo del ODSR (DSR original o de aglutinante) permaneció casi constante en todas las combinaciones. Sin embargo, la temperatura de DSR de RTFO limitativa de mejoró/aumentó significativamente en la combinación de PMA reticulada con 2-mercaptobenzimidazol (combinación n° 7, tabla II). Como resultado, la respuesta del caucho de la mezcla n° 7 se mejoró hasta 3,45°C/% de FINAPRENE 502, en comparación con la respuesta del caucho de la combinación control (combinación n° 5, tabla II) de 2,78°C/% de FINAPRENE 502. La temperatura de fallo de DSR de RTFO de la combinación n° 6, reticulada con 2-mercaptotiazolina se mejoró ligeramente, pero cae dentro de la varianza de $\pm 1^\circ\text{C}$ de la prueba.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para preparar composiciones de asfalto y de polímero que comprende:

5 calentar un asfalto;

añadir un polímero al asfalto;

10 añadir un agente de reticulación al polímero;

añadir un activador al polímero; y

15 añadir un acelerador en una cantidad suficiente para mejorar la reticulación, en el que el acelerador es un tiol que contiene nitrógeno que presenta el grupo funcional $-N=C(SH)-$, en ausencia de mercaptobenzotiazol (MBT).

2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que en la adición del polímero, el polímero es un elastómero termoplástico.

20 3. Procedimiento según la reivindicación 2, en el que el elastómero termoplástico es un copolímero de estireno-butadieno.

4. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que en la adición del agente de reticulación, el agente de reticulación comprende azufre.

25 5. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que en la adición del acelerador, el acelerador se selecciona de entre el grupo constituido por 2-mercaptobenzoxazol (MBO), 2-mercapto-5-metil-1,3,4-tiadiazol (MMTD), tiourea, 2-mercaptobenzimidazol, 2-mercaptotiazolina y mezclas de los mismos.

30 6. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que en la adición del acelerador, el acelerador está presente en una cantidad comprendida entre el 0,005 y el 0,3% en peso basándose en el asfalto.

7. Procedimiento para preparar composiciones de asfalto y de polímero que comprende:

35 calentar un asfalto;

añadir un polímero al asfalto;

añadir un agente de reticulación al polímero;

40 añadir un activador al polímero; y

45 añadir un acelerador en una cantidad suficiente para mejorar la reticulación, en el que el acelerador se selecciona de entre el grupo constituido por 2-mercaptobenzoxazol (MBO), 2-mercapto-5-metil-1,3,4-tiadiazol (MMTD), 2-mercaptobenzimidazol, tiourea, 2-mercaptotiazolina, mercaptobenzotiazol (MBT), y combinaciones de los mismos en las que por lo menos MMTD o MBO está incluido como acelerador.

8. Procedimiento según la reivindicación 7, en el que en la adición del polímero, el polímero es un elastómero termoplástico.

50 9. Procedimiento según la reivindicación 8, en el que el elastómero termoplástico es un copolímero de estireno-butadieno.

10. Procedimiento según la reivindicación 7, en el que en la adición del agente de reticulación, el agente de reticulación es azufre.

55 11. Procedimiento según la reivindicación 7, en el que en la adición del acelerador, el acelerador está presente en una cantidad comprendida entre el 0,005 y el 0,3 por ciento en peso basándose en el asfalto.

60 12. Composición de asfalto y de polímero preparada mediante el procedimiento que comprende:

calentar un asfalto;

añadir un polímero al asfalto;

65 añadir un agente de reticulación al polímero;

añadir un activador al polímero, y

ES 2 302 982 T3

añadir un acelerador en una cantidad suficiente para mejorar la reticulación, en el que el acelerador es un tiol que contiene nitrógeno que presenta el grupo funcional -N=C(SH)-, en ausencia de mercaptobenzotiazol (MBT).

5 13. Composición según la reivindicación 12, en la que en la adición del polímero, el polímero es un elastómero termoplástico.

14. Composición según la reivindicación 13, en la que el elastómero termoplástico es un copolímero de estireno-butadieno.

10 15. Composición según la reivindicación 12, en la que en la adición del agente de reticulación, el agente de reticulación es azufre.

15 16. Composición según la reivindicación 12, en la que en la adición del acelerador, el acelerador se selecciona de entre el grupo constituido por 2-mercaptobenzoxazol (MBO), 2-mercapto-5-metil-1,3,4-tiadiazol (MMTD), tiourea, 2-mercaptobenzimidazol, 2-mercaptotiazolina y mezclas de los mismos.

17. Composición según la reivindicación 12, en la que en la adición del acelerador, el acelerador está presente en una cantidad comprendida entre el 0,005 y el 0,3 por ciento en peso basándose en el asfalto.

20 18. Composición de asfalto y de polímero preparada mediante el procedimiento que comprende:

calentar un asfalto;

25 añadir un polímero al asfalto;

añadir un agente de reticulación al polímero;

añadir un activador al polímero; y

30 añadir un acelerador en una cantidad suficiente para mejorar la reticulación, en la que el acelerador se selecciona de entre el grupo constituido por 2-mercaptobenzoxazol (MBO), 2-mercapto-5-metil-1,3,4-tiadiazol (MMTD), 2-mercaptobenzimidazol, tiourea, 2-mercaptotiazolina, mercaptobenzotiazol (MBT) y combinaciones de los mismos en las que por lo menos MMTD o MBO está incluido como acelerador.

35 19. Composición según la reivindicación 18, en la que en la adición del polímero, el polímero es un copolímero de estireno-butadieno.

40 20. Composición según la reivindicación 18, en la que en la adición del acelerador, el acelerador está presente en una cantidad comprendida entre el 0,005 y el 0,3 por ciento en peso basándose en el asfalto.

45

50

55

60

65