

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 845 617**

51 Int. Cl.:

C08L 95/00 (2006.01)

C08L 91/00 (2006.01)

C04B 26/26 (2006.01)

C04B 24/24 (2006.01)

C08L 93/00 (2006.01)

E01C 7/26 (2006.01)

C04B 111/00 (2006.01)

C04B 111/20 (2006.01)

C04B 111/27 (2006.01)

C04B 40/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.01.2015** **PCT/FR2015/050142**

87 Fecha y número de publicación internacional: **30.07.2015** **WO15110754**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.01.2015** **E 15705647 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.01.2021** **EP 3097151**

54 Título: **Mezclas primarias de betún-polímero, útiles para la preparación de aglutinantes de betún-polímero, productos obtenidos a partir de estas mezclas primarias**

30 Prioridad:

21.01.2014 FR 1450448

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

27.07.2021

73 Titular/es:

EIFFAGE INFRASTRUCTURES (100.0%)
3-7 Place de l'Europe
78140 Vélizy-Villacoublay, FR

72 Inventor/es:

LOUP, FRÉDÉRIC

74 Agente/Representante:

VEIGA SERRANO, Mikel

ES 2 845 617 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

Mezclas primarias de betún-polímero, útiles para la preparación de aglutinantes de betún-polímero, productos obtenidos a partir de estas mezclas primarias

Sector de la técnica

La invención se refiere al sector de los aglutinantes bituminosos o emulsiones de aglutinantes bituminosos, en particular betunes modificados con al menos un polímero, en lo sucesivo también denominados aglutinantes de betún-polímero o betunes modificados. Estos aglutinantes se pueden usar para la producción de pavimentos de carreteras o en aplicaciones industriales (aislamiento-amortiguación-estanqueidad).

En particular, la invención se refiere a una mezcla primaria destinada a ser mezclada con betún para preparar un aglutinante modificado con polímero, y después opcionalmente en una segunda etapa una emulsión de betún-polímero.

La invención también se refiere a la fabricación de estos productos.

Estado de la técnica

Los aglutinantes bituminosos pueden ser aglutinantes bituminosos anhidros o emulsiones bituminosas. Estas últimos se preparan dispersando aglutinantes bituminosos anhidros en una fase acuosa, en presencia de emulsionantes.

Los aglutinantes de betún-polímero se pueden reticular, típicamente mediante azufre o sus derivados.

Los aglutinantes bituminosos "de carretera" cumplen su función aglutinante, dentro de:

- "mezclas bituminosas en caliente" obtenidas mezclando en caliente aglutinantes bituminosos anhidros con áridos, extendiéndose a continuación estas mezclas sobre la calzada para formar pavimentos de carreteras;

- "revestimientos superficiales con aglutinantes anhidros" obtenidos por extensión en caliente sobre la calzada, en primer lugar de una emulsión de aglutinantes bituminosos y después de los áridos;

- "mezclas bituminosas en frío" obtenidas por mezcla en frío de emulsiones bituminosas con áridos, extendiéndose a continuación estas mezclas sobre la calzada para formar pavimentos de carreteras;

- o "revestimientos superficiales con emulsiones bituminosas" obtenidos por extensión en frío sobre la calzada en primer lugar de las emulsiones bituminosas y después de los áridos.

Estas mezclas o revestimientos deben formar primero una mezcla homogénea que comprende una matriz bituminosa y áridos dispersos dentro de esta matriz. La reología de esta mezcla se debe adaptar a la aplicación en las calzadas para formar un pavimento de carretera.

Una vez aplicados, estas mezclas o revestimientos después deben aumentar la cohesión para transformarse en un pavimento de carretera con las propiedades mecánicas duraderas esperadas.

El calentamiento, la formación de emulsión y/o la fluencia (o fluidificación) usando disolventes del betún (fluidificantes) son medios usados habitualmente para obtener la consistencia deseable para la aplicación.

El calentamiento y el uso de fluidificantes derivados del petróleo cargados con compuestos orgánicos volátiles (COV) tienen repercusiones ambientales negativas.

Se ha proporcionado una mejora a la fluidificación por fluencia por el documento EP900822B1 que propone fluidificantes para aglutinantes bituminosos que consisten en uno o más monoésteres metílicos de ácidos grasos C16-C18, en particular aceite de girasol, aceite de lino y/o aceite de girasol isomerizado.

La modificación de betunes por polímeros busca mejorar en particular la resistencia térmica, la cohesión, la capacidad de alargamiento, las características viscoelásticas y la adhesividad pasiva (mejor resistencia al decapado en la calzada) de los pavimentos bituminosos endurecidos. Estos betunes-polímeros también se usan tanto para mezclas/revestimientos anhidros como para mezclas/revestimientos que comprenden emulsiones.

Por lo tanto, la modificación de betunes por polímeros es desde hace tiempo imprescindible, pero no deja de plantear problemas en términos de fabricación. De hecho, los aglutinantes de betún-polímero se obtienen por adición gradual de un polímero a un betún, en caliente, en un dispersor/triturador mecánico. Esta operación, que tiene como objetivo dispersar el polímero dentro del betún, es difícil de realizar. Requiere el uso de un dispersor/triturador específico, eficaz y muy caro. Además, requiere tiempos largos de dispersión/trituración, por ejemplo de 1 a 3 horas.

Para facilitar esta operación y obtener una mejor dispersión, es conocido el uso de un aceite compatibilizante tal como un aceite derivado del petróleo, vegetal o mineral, por ejemplo en una proporción de 3 a 7% en peso con respecto al betún. Esta fabricación de betún-polímero requiere, por lo tanto, una infraestructura no solo pesada económicamente, sino que también tiene impacto sobre el medio ambiente.

Dado que no es posible multiplicar tales infraestructuras y teniendo en cuenta el coste de transporte de estas composiciones de betún-polímero, se han desarrollado mezclas primarias de betún-polímero concentradas en polímero.

El documento FR2951188B1 describe así una solución madre de betún-polímero exenta de aceite derivado del petróleo indeseable, sino que más bien comprende al menos un aceite de origen vegetal y/o animal, al menos 20% en masa de polímero, con respecto a la masa de la solución madre, con o sin al menos un agente de reticulación. Este aceite de origen vegetal y/o animal es ácido y su índice de acidez medido según la norma NF EN ISO 660 está comprendido entre 50 y 300 mg de KOH/g, por ejemplo entre 140 y 196 mg. Se selecciona entre los ácidos grasos del aceite de resina ("taloil") o aceite de colza, solo o en mezcla.

Según el documento FR2951188B1, la solución madre a la que se refiere tiene una alta concentración de polímero. Sin embargo, de manera contradictoria, se indica en el documento FR2951188B1 que "la solución madre según la invención comprende, preferiblemente, al menos 50% en masa de polímero", y en el siguiente párrafo, que esta concentración de polímero es, "preferiblemente, de 20% a 50% en masa de polímero, con respecto a la masa de la solución madre, preferiblemente de 25% a 45%, más preferiblemente de 30% a 40%, incluso más preferiblemente de 32% a 35% y sin fenómeno de gelificación durante su preparación y/o almacenamiento". Con 25 y 40% en peso de polímero respectivamente, los ejemplos del documento FR2951188B1, SM₅ SM_{5bis} por un lado, y SM₆ SM_{6bis} por otro lado, se encuentran por lo tanto dentro de la segunda "preferencia". Por lo tanto, parece que el objetivo del documento FR2951188B1, que es obtener una solución madre de betún polimérico con concentración muy alta de polímero, no se consigue realmente.

El documento WO02/10285 describe concentrados líquidos secos dirigidos a ser mezclados con betunes y que contienen gránulos de caucho (55-95%) y aceite de resina (45-5%).

Las mezclas de aceites vegetales-polímero de la técnica anterior se pueden mejorar, en particular en términos de aplicación e impacto sobre las propiedades fisicoquímicas de los betunes-polímeros en los que se incorporan.

Objeto de la invención

La invención se dirige a perfeccionar las mezclas de aceites vegetales-polímeros de la técnica anterior y, en particular, satisfacer al menos uno de los siguientes objetivos:

- proporcionar con menor coste nuevas mezclas primarias útiles para la preparación de betunes-polímeros;
- proporcionar con menor coste nuevas mezclas primarias útiles para la preparación de betunes-polímeros, con alta concentración de polímero;
- proporcionar con menor coste nuevas mezclas primarias útiles para la preparación de betunes-polímeros, estables en el almacenamiento (ausencia de reaglomeración);
- proporcionar con menor coste nuevas mezclas primarias útiles para la preparación de betunes-polímeros, que se puedan incorporar fácilmente al betún, es decir, por ejemplo, de manera rápida y sin dispositivos de mezcla pesados y sofisticados;
- proporcionar con menor coste nuevas mezclas primarias útiles para la preparación de betunes-polímeros, que permitan obtener composiciones de betún/polímero dotadas de buenas características de consistencia en estado pastoso (penetrabilidad, temperatura de anillo y bola y baja susceptibilidad), y buenas propiedades mecánicas en estado sólido/endurecido (retorno elástico, cohesión y resistencia a la tracción);
- proporcionar fácilmente y con menor coste nuevos betunes-polímeros obtenidos a partir de mezclas primarias como se define en los objetivos anteriores;
- proporcionar fácilmente y con menor coste nuevas emulsiones preparadas a partir de betunes-polímeros como se definen en el objetivo anterior;
- proporcionar de forma fácil y con menor coste nuevas mezclas o revestimientos para carreteras, obtenidos a partir de aglutinantes bituminosos o emulsiones tal como se definen en los objetivos anteriores;
- proporcionar procedimientos sencillos y económicos para la preparación de nuevos productos como se definen en los objetivos anteriores.

Descripción detallada de la invención

Con este fin, según un primer aspecto, la invención proporciona una mezcla primaria útil para la preparación de composiciones de betún/polímero, comprendiendo dicha mezcla primaria:

- (a) al menos 25% en peso, preferiblemente de 25 a 80% en peso, de polímero,
- (b) al menos una resina termoplástica de pegajosidad de masa molecular media comprendida entre 100 y 3000

g/mol,

(c) y/o uno o más (mono)ésteres alquílicos de ácidos grasos C16-C18; estando el éster (c) necesariamente presente cuando la resina de pegajosidad (b) tiene un índice de acidez medido según la norma NF EN ISO 660 inferior a 50 mg de KOH/g.

Estas mezclas primarias tienen una alta concentración de polímero, son estables en el almacenamiento, de fácil manipulación y preparación, y respetan las especificaciones requeridas para los betunes-polímeros que permiten obtener fácilmente mediante mezcla con betún. Estas mezclas primarias son, por lo tanto, una materia prima ventajosa para la fabricación de betunes-polímeros, en particular porque permiten una reducción de los costes de transporte y logística, ya que estas mezclas primarias se pueden almacenar y transportar sin degradación a temperatura ambiente, y por lo tanto, se diluyen fácilmente en betún, posteriormente, en el sitio para la producción de composiciones de betún-polímero.

Finalmente, el éster (c) puede estar presente obligatoriamente en la mezcla primaria, en el caso de que la mezcla (a)-(b) comprenda de 55 a 95% en peso de polímero (a) y de 45 a 5% en peso del aceite de resina, a modo de resina (b).

La mezcla primaria puede ser una masa/pasta a granel sin forma o, según una característica ventajosa de la invención, estar en forma de elementos discretos tales como gránulos, tetraedros o ladrillos, realizándose este conformado preferiblemente después de la extrusión.

En estas formas discretas, el producto es fácil de manipular, almacenar y transportar.

Además favorecen la dispersión en el betún de la mezcla primaria para la preparación de betunes-polímeros.

En una primera realización, la mezcla primaria según la invención comprende los componentes (a) y (b) en las siguientes proporciones en % en peso:

- (a) de 25 a 55; preferiblemente de 30 a 50;
- (b) de 75 a 45; preferiblemente de 70 a 50.

En una segunda realización, la mezcla primaria según la invención comprende los componentes (a) y (c) en las siguientes proporciones en % en peso:

- (a) de 25 a 80; preferiblemente de 30 a 70;
- (c) de 75 a 20; preferiblemente 70 a 30.

En una tercera realización, la mezcla primaria según la invención comprende los componentes (a), (b) y (c) en las siguientes proporciones en % en peso:

- (a) de 25 a 80; preferiblemente de 30 a 70;
- (b) de 15 a 70; preferiblemente de 25 a 55;
- (c) de 5 a 20; preferiblemente de 5 a 15.

Polímero (a)

El polímero (a) de la mezcla primaria es un polímero habitual de los betunes-polímeros, en concreto los siguientes: homopolímeros, p. ej.: biopolímeros de origen vegetal, animal y proteínico, polibutadienos, poliisoprenos, cauchos de butilo, poliacrilatos, polimetacrilatos, policloroprenos, polinorbornenos, polibutenos, poliisobutenos, polietilenos, copolímeros de etileno y acetato de vinilo, copolímeros de etileno y acrilato de metilo, copolímeros de etileno y acrilato de butilo, copolímeros de etileno y anhídrido maleico, copolímeros de etileno y metacrilato de glicidilo, copolímeros de etileno y acrilato de glicidilo, copolímeros de etileno y propeno, terpolímeros de etileno/propeno/dieno (EPDM), terpolímeros de acrilonitrilo/butadieno/estireno (ABS), terpolímeros de etileno/acrilato o metacrilato de alquilo/acrilato o metacrilato de glicidilo y en particular terpolímeros de etileno/acrilato de metilo/metacrilato de glicidilo y terpolímeros de etileno/acrilato o metacrilato de alquilo/anhídrido maleico y en particular terpolímeros de etileno/acrilato de butilo/anhídrido maleico.

El polímero (a) seleccionado es preferiblemente un copolímero de estireno y butadieno de estructura molecular lineal o en estrella, con un contenido en unidades estirénicas entre 5% y 50% en masa, con respecto a la masa total de unidades de butadieno, preferiblemente entre 10% y 40%, más preferiblemente entre 15% y 30%, incluso más preferiblemente entre 20% y 30%. Su masa molecular media Mw puede estar comprendida ventajosamente entre 50.000 y 800.000 daltons, preferiblemente entre 60.000 y 700.000, más preferiblemente entre 80.000 y 500.000, incluso más preferiblemente entre 100.000 y 400.000, incluso más preferiblemente entre 110.000 y 300.000. La masa molecular del copolímero se mide por cromatografía GPC con un patrón de poliestireno según la norma ASTM D3536.

La mezcla primaria puede contener, de una manera conocida per se, un agente de reticulación para el polímero (a). Típicamente, este agente de reticulación se elige en función del(de los) tipo(s) de polímero(s) contenidos en la mezcla primaria según la invención, por ejemplo:

- 5 - azufre (flor de azufre o también azufre cristalizado alfa);
- polisulfuros de hidrocarbilo, solos o mezclados, en la posible presencia de aceleradores de vulcanización donadores de azufre o no donadores de azufre, solos o en mezcla;
- compuestos de fórmula general HS-R-SH donde R representa un grupo hidrocarbonado, saturado o insaturado, lineal o ramificado, de 2 a 40 átomos de carbono, que comprende opcionalmente uno o más heteroátomos, tales como oxígeno.

Resinas de pegajosidad (b)

Para perfeccionar esta mezcla primaria, los autores de la invención tuvieron el mérito de aislar:

- 15 - una 1ª población de resinas de pegajosidad (b) particularmente adecuada, en concreto aquellas que tienen un índice de acidez IA medido según la norma NF EN ISO 660 inferior a 50 mg de KOH/g, preferiblemente inferior a, en orden creciente de preferencia: 40; 30; 20; 10; 5; 4; 3; 2;
- 20 - una 2ª población de resinas de pegajosidad (b) particularmente adecuadas, en concreto las resinas de hidrocarburos;
- una 3ª población de resinas de pegajosidad (b) particularmente adecuadas, en concreto resinas de terpenos fenólicos;
- 25 - una 4ª población de resinas de pegajosidad (b) particularmente adecuadas, en concreto aquellas que tienen una viscosidad en estado fundido medida a 160°C comprendida entre 100 y 5000 mPa.s, preferiblemente entre 300 y 3000 mPa.s;
- 30 - pudiendo dicha resina (b) pertenecer a al menos una de las cuatro poblaciones anteriores.

Las resinas de pegajosidad (b) que se prefieren de acuerdo con la invención son en particular:

- 35 - resinas de terpeno-fenol (Dertophene® T) con un índice de acidez comprendido entre 0,5 y 1,5; de Mw comprendido entre 500 y 1000 daltons, y cuya solubilidad aromática dada por el punto "Punto mixto de metilciclohexano-anilina (MMAF)" está comprendido entre 10 y 50,
- resinas alifáticas C5 (Piccotac® 1095N) con un IA comprendido entre 0,5 y 1,5; de Mw comprendido entre 1000 y 2500 daltons, y cuyo solubilidad aromática dada por el punto "Punto mixto de metilciclohexano-anilina (MMAF)" está comprendido entre 80 y 150,
- 40 - resinas alifáticas C5 modificadas con unidades aromáticas (Piccotac® 7590N) con un índice de acidez comprendido entre 0,5 y 1,5; de Mw comprendido entre 1000 y 2500 daltons, y cuya solubilidad aromática dada por el punto "Punto mixto de metilciclohexano-anilina (MMAF)" está comprendido entre 50 y 150,
- 45 - resinas alifáticas (Escorez® 1310 LC) con un índice de acidez comprendido entre 10^{-3} y 0,1; de WCP comprendido entre 60°C y 90°C (79°C), de Mw comprendido entre 500 y 2500 daltons,
- resinas alifáticas (Escorez 1310 LC) de WCP comprendido entre 100°C y 200°C, y de Mw comprendido entre 500 y 2500 daltons,
- 50 - y sus mezclas.

Componente (c)

Ventajosamente, el o los (mono)ésteres alquílicos de ácidos grasos C16-C18, es/son:

- un éster/ésteres metílicos de ácidos grasos C16-C18;
- 60 - un éster/ésteres de aceite de girasol, aceite de lino, aceite de colza, aceite de soja y/o aceite de girasol isomerizado o no;
- un éster/ésteres metílicos de aceite de girasol, aceite de lino, aceite de colza, aceite de soja y/o aceite de girasol isomerizado o no;

El componente (c) es de hecho y preferiblemente un aceite o una mezcla de aceites que contienen ácidos grasos al

menos en parte (trans)esterificados, con al menos un alcohol, p. ej., un alcanol, tal como metanol, etanol, propanol, butanol. Todos o parte de los ácidos grasos del éster (c) son ventajosamente C16-C18. El aceite o aceites del componente (c) es/son preferiblemente de origen vegetal (girasol, soja, lino...). Un ejemplo de éster (c) es el producto de transesterificación del(de los) aceite(s) de girasol, soja y/o lino, con metanol.

Dispersabilidad D de la mezcla primaria

Dado su destino, la mezcla primaria según la invención se puede definir por su dispersabilidad D en el betún, medida por un método Md y expresada por una duración en minutos más allá de la cual ya no queda ningún residuo de mezcla primaria sobrenadante detectable visualmente, en la superficie del betún, en las paredes del recipiente, después de detener la agitación (vórtice):

$D \leq 60$

preferiblemente $D \leq 40$.

El método Md se define en los ejemplos más adelante.

Expresado de otra manera, la mezcla primaria según la invención tiene ventajosamente una dispersabilidad D en el betún suficientemente alta para poder introducirla directamente en un dispositivo con agitación y termostregulado, sin recurrir al uso de un dispersor/triturador y sin inducir alteraciones.

Se entiende aquí por "alteración", por ejemplo, la subida de partículas de polímero a la superficie, la presencia de residuos de mezcla primaria mal dispersa, es decir, una heterogeneidad de la mezcla final, que es sinónimo de una disminución de los rendimientos termomecánicos del betún modificado por polímero.

Procedimiento de obtención de la mezcla primaria

En otro de sus aspectos, la invención se dirige a un procedimiento de obtención de una mezcla primaria útil para la preparación de composiciones de betún/polímero, siendo esta mezcla primaria en particular la definida anteriormente. Este procedimiento se caracteriza porque consiste esencialmente en extruir/mezclar:

(a) al menos un polímero,

(b) al menos una resina de pegajosidad,

(c) y/o uno o más aceites, al menos parcialmente transesterificados o no. (a); (b); (c) son preferiblemente los componentes definidos anteriormente.

Ventajosamente, (c) es un (mono)éster o (mono)ésteres alquílicos de ácidos grasos C16-C18, preferiblemente:

- un éster/ésteres metílicos de ácidos grasos C16-C18;

- un éster/ésteres de aceite de girasol, aceite de lino, aceite de colza, aceite de soja y/o aceite de girasol isomerizado o no;

- un éster/ésteres metílicos de aceite de girasol, aceite de lino, aceite de colza, aceite de soja y/o aceite de girasol isomerizado o no.

De acuerdo con la invención, la extrusión es un modo preferido de mezcla u homogeneización, entre otros.

El procedimiento preferido de obtención de la mezcla primaria por extrusión se puede llevar a cabo en particular en una extrusora de doble tornillo, como se describe con más detalle en los ejemplos que siguen.

Betún-polímero resultante de la mezcla primaria según la invención y procedimiento de preparación de este betún-polímero

En otro más de sus aspectos, la invención se dirige a un betún-polímero preparado a partir de una mezcla primaria tal como se ha definido anteriormente.

En otro más de sus aspectos, la invención se dirige a un procedimiento de preparación del betún-polímero como se ha definido antes, estando caracterizado este procedimiento por que consiste esencialmente en mezclar al menos un betún con al menos una mezcla primaria tal como se ha definido antes.

Entre los mezcladores que se pueden usar, se encuentran mezcladores simples tales como los que se usan en las fábricas para la fabricación de betunes modificados con polímeros u otros, o incluso extrusoras.

El betún se puede seleccionar entre los betunes de origen natural, como los contenidos en depósitos de betún natural, asfalto natural o arenas bituminosas. El betún que se puede usar según la invención también puede ser un betún o una mezcla de betunes procedentes del refinado de petróleo crudo, tales como betunes de destilación

directa o betunes de destilación a presión reducida o bien betunes soplados o semi-soplados, de residuos de desasfaltado con propano o pentano, residuos de viscorreducción, pudiéndose tomar estos diferentes cortes solos o mezclados. Los betunes usados también pueden ser betunes fluidificados por adición de disolventes volátiles, fluidificantes procedentes del petróleo, fluidificantes carboquímicos y/o fluidificantes de origen vegetal. También se pueden usar betunes sintéticos llamados también betunes claros, pigmentables o coloreables. El betún puede ser un betún de origen nafténico o parafínico, o una mezcla de estos dos betunes.

Por ejemplo, el betún es un betún 160/220.

Emulsiones

En otro de sus aspectos, la invención se refiere a una emulsión preparada a partir del betún-polímero definido anteriormente.

En la práctica, el procedimiento y el dispositivo de preparación de la emulsión son convencionales. La metodología preferida y las condiciones generales se describen en los ejemplos siguientes.

Pavimentos

En otro más de sus aspectos, la invención se refiere a un pavimento (p. ej., mezcla o revestimiento) de carreteras, obtenido a partir del betún-polímero o de la emulsión tal como se definen antes.

La invención se comprenderá mejor a la luz de los ejemplos que siguen.

Ejemplos

-I- Método Md para medir la dispersabilidad D de la mezcla primaria en el betún

Se introducen 6,7 gramos de mezcla primaria en 93,3 gramos de betún 160/220 mantenido entre 160 y 170°C con simple agitación mecánica mediante un agitador con paletas.

El recipiente es un contenedor metálico de 2 litros de capacidad.

El betún 160/220 procede de la refinería ESSO en Port Jérôme - Gravanchon (76).

Los medios de mantenimiento de la temperatura consisten en una placa calefactora IKA-MAG HP 10 asociada a una sonda de temperatura IKA ETS D5.

El agitador de paletas es del tipo IKA RW20.

La agitación simple se lleva a cabo a una velocidad de 700 rpm.

Se mide la duración D en minutos más allá de la cual ya no hay residuo de mezcla primaria sobrenadante detectable visualmente en la superficie del betún, ni en las paredes del recipiente. El tiempo t₀ para la medición de D corresponde al final de la introducción de la mezcla primaria en el betún.

-II- Dispositivos y métodos

1. Para fabricar las "mezclas primarias", es decir sin betún,

- Los autores de la invención han usado una extrusora de doble tornillo 50 D

- Caudal = 4 kg/h

- Velocidad de rotación = 200 a 500 rpm

- Perfiles de temperatura:

i. Zona 1 (introducción de las resinas y/o el éster metílico de aceite vegetal) = 40°C a 160°C;

ii. Zona 2 (introducción de polímero) = 120 a 160°C;

iii. Zonas 3 y 4 (mezcla/amasado de los componentes) = 120°C a 160°C.

2. Para fabricar los "betunes-polímeros", [ensayos 1 a 4 (tabla 1)], se lleva a cabo el Método Md descrito anteriormente.

3. Para fabricar las "emulsiones a partir de betunes-polímeros", [ensayos 5 a 9 (tabla 2)]:

- Se ha usado un triturador/dispersor Moritz BF50;

- La temperatura de fabricación está comprendida entre 160 y 180°C;

- La presión mantenida para la preparación de las emulsiones es del orden de 1 bar.

-III- Materias primas:

(a) El polímero usado para este estudio es SBS ICO (lineal) en forma de polvo, 30 a 33% de contenido de estireno, alargamiento mayor o igual a 7%, dureza Shore A de 70 a 80, resistencia a la rotura (kg/m²) mayor o igual a 200, Mw

comprendido entre 150.000 y 250.000 g/mol.

(b) resinas de pegajosidad

- 5 ESCOREZ 1102 (fabricada por Exxon Mobil)
 ESCOREZ 1310 (fabricada por Exxon Mobil)
 DERTOPHENE T (fabricada por DRT)
 PICCOTAC 1095 (fabricada por Eastman)
 PICCOTAC 7590 (fabricada por Eastman).

10

(c) El componente (c): éster metílico de aceites vegetales, por ejemplo Oleoflux® 18

(d) Emulsiones de betunes modificadas con polímero (a)

15 Materias primas:

Para la fase bituminosa se usará el aglutinante de betún-polímero fabricado inicialmente con un contenido de 4% de SBS, resultante de la disolución de mezclas primarias en betún 160/220.
 En cuanto a la fase acuosa, está compuesta por:

20

- 29,32% de agua
- 0,25% de emulsamina [60 (tensioactivo)
- 0,21% de HCl comercial al 33%
- 0,2% de CaCl₂
- 25 - 0,02% de Coatex (Viscodis 174) (espesante)
- csp de éster metílico de aceites vegetales

-IV- Métodos de medición:

30

-IV .1. - Betún 160/220 añadido a las mezclas primarias

1. La temperatura de reblandecimiento de anillo y bola (EN1427)
2. La medición del punto de fragilidad FRAASS (EN12593)
3. Ensayo de penetrabilidad a 25°C (EN1426)
- 35 4. La medición del retorno elástico (EN13398)
5. Viscosidad Brookfield (EN13702)

-IV.2 - Emulsiones

40

En la emulsión (fase bituminosa y fase acuosa) ensayos 5 a 9 (tabla 2)

- El contenido de agua (XPT60-080)
- El pH de la emulsión y la fase acuosa (EN12850)
- El índice de rotura de las emulsiones catiónicas (EN13075-1)
- 45 - Los residuos sobre tamiz (EN 1429)
- La pseudo-viscosidad STV (EN 12846-2)
- La estabilidad en el almacenamiento a 7 días
- La adhesividad sobre gravilla seca (EN13614)
- El diámetro mediano de emulsión por LASER Mastersizer

50

En el aglutinante recuperado después de evaporación de la fase acuosa ensayos 5 a 9 (tabla 2) --> 2ª parte de la tabla

- Penetrabilidad a 25°C (EN1426)
- 55 - Temperatura de reblandecimiento de anillo y bola TBA (EN 1427)
- Retorno elástico (EN 13398)
- Temperatura FRAASS (EN12593)
- Cohesión por "ensayo del péndulo" (EN 13588)

60

-V- Ensayos y resultados:

Los ensayos 1 a 4 se llevan a cabo en las mezclas primarias: tabla 1 (referencias 1 a 4).
 Los ensayos 5 a 9 se llevan a cabo en las emulsiones: tabla 2 (referencias 5 a 9).

65

Las siguientes tablas 1 y 2 dan las condiciones de ensayo y los resultados obtenidos por los ensayos 1 a 9.

Tabla 1

Tabla 1

Ensayos	Resinas (b)		Polímero (a)		Éster metílico (c)		Dispersabilidad D (min) de mezclas primarias en betún 160/220	Resultados de los ensayos				
	Materia 1	% de Materia 1	Materia 2	% de Materia 2	Materia 3	% de Materia 3		Penetrabilidad a 25°C	Temperatura de anillo y bola	Retorno elástico	Temperatura FRAASS	Viscosidad a 120°C
1	Dertophene	50	SBS	50	-		1 hora	97	55	70	-12	8,2
2	-	-	SBS	60	Oleoflux	40	15 minutos	284	42	85	-21	4,8
3	Escorez 1310	65	SBS	30	Oleoflux	5	40 minutos	103	50	82	-12	8,8
4	Dertophene	35	SBS	50	Oleoflux	15	40 minutos	137	62	90	-15	7,2

Referencia = betún 160/220 + 4% de SBS en polvo	Penetrabilidad a 25°C	Temperatura de anillo y bola	Retorno elástico	Temperatura FRAASS	Viscosidad a 120°C
	111	58	85	-13	8

Tabla 2

Tabla de resultados					
N° de mezclas	5	6	7	8	9
Productos:	Emulsión de referencia	Éster metílico (40%) + SBS (60%)	Dertophene T (50%) + SBS (50%)	Dertophene T (45%) + Éster metílico (5%) + SBS (50%)	Piccotac 1095 (65%) + Éster metílico (15%) + SBS (30%)
Referencias:					
Velocidad de dispersión de las mezclas primarias en el betún	2 h	15 min	1 h	40 min	40 min
Resultados de ensayos					
Residuos sobre tamiz de 0,50 mm %	0,14	0,00	0,00	0,01	0,01
Partículas entre 0,50 mm y 0,16 mm %	11,73	0,37	0,09	0,54	0,67
Diámetro mediano Láser Mastersizer 2000 (µm)	9,5	4,3	4,0	5,3	3,6
Índice de rotura *medido con carga SikaSol (0,25 a 0,45 g/s de carga, 25+/-1°C, 1t/s)	97	58	57	75	69
Pseudoviscosidad STV 40°C 4mm (s)	13	42	26	27	24
Estabilidad en almacenamiento 7 días por tamizado (tamiz de 0,5 mm)	-	0,00	0,00	0,02	0,00
Adhesividad Resistencia a la desintegración por el agua (%)	90	90	100	90	90

REIVINDICACIONES

1. Mezcla primaria útil para la preparación de composiciones de betún/polímero, comprendiendo dicha mezcla primaria:
 - (a) al menos 25% en peso, preferiblemente de 25 a 80% en peso, de copolímero de estireno y butadieno de estructura molecular lineal o en estrella, que tiene un contenido de unidades estirénicas comprendido entre 5% y 50% en masa, con respecto a la masa total de las unidades de butadieno;
 - (c) y uno o más (mono)ésteres alquílicos de ácidos grasos C16-C18.
2. Mezcla primaria según la reivindicación 1, caracterizada por que comprende:
 - (b) al menos una resina de pegajosidad termoplástica de masa molecular media comprendida entre 100 y 3000 g/mol.
3. Mezcla primaria según la reivindicación 1, caracterizada por que comprende los componentes (a) y (c) en las siguientes proporciones en % en peso:
 - (a) de 25 a 80; preferiblemente de 30 a 70;
 - (c) de 75 a 20; preferiblemente 70 a 30.
4. Mezcla primaria según la reivindicación 1, caracterizada por que comprende los componentes (a), (b) y (c) en las siguientes proporciones en % en peso:
 - (a) de 25 a 80; preferiblemente de 30 a 70;
 - (b) de 15 a 70; preferiblemente de 25 a 55;
 - (c) de 5 a 20; preferiblemente de 5 a 15.
5. Mezcla primaria según al menos una de las reivindicaciones 2 a 4, caracterizada por que la resina de pegajosidad (b) tiene un índice de acidez medido según la norma NF EN ISO 660 y expresada en mg de KOH/g inferior a, en un orden creciente de preferencia: 50; 40; 30; 20; 10; 5; 4; 3; 2.
6. Mezcla primaria según al menos una de las reivindicaciones 2 a 4, caracterizada por que la resina de pegajosidad (b) se selecciona entre las resinas de hidrocarburos y/o las resinas de terpenos fenólicos.
7. Mezcla primaria según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que el o los (mono)ésteres alquílicos de ácidos grasos C16-C18, es/son:
 - un éster/ésteres metílicos de ácidos grasos C16-C18;
 - un éster/ésteres de aceite de girasol, aceite de lino, aceite de colza, aceite de soja y/o aceite de girasol isomerizado o no;
 - un éster/ésteres metílicos de aceite de girasol, aceite de lino, aceite de colza, aceite de soja y/o aceite de girasol isomerizado o no.
8. Mezcla primaria según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que presenta una dispersabilidad D en el betún, medida por un método Md y expresada por una duración en minutos más allá de la cual ya no queda ningún residuo de mezcla primaria sobrenadante detectable visualmente, en la superficie del betún, o en las paredes del recipiente.

$D \leq 60$

preferiblemente $D \leq 40$.
9. Mezcla primaria según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que presenta una dispersabilidad D en el betún suficientemente alta para poder introducirla directamente con agitación en un dispositivo termostregulado.
10. Procedimiento de obtención de una mezcla primaria útil para la preparación de composiciones de betún/polímero, siendo esta mezcla primaria la definida en al menos una al menos de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que consiste esencialmente en extruir/mezclar:
 - (a) al menos un polímero,
 - (b) al menos una resina de pegajosidad,
 - (c) y/o uno o más aceites, al menos parcialmente transesterificados o no.
11. Betún-polímero preparado a partir de una mezcla primaria como se define en al menos una al menos de las reivindicaciones 1 a 8.

12. Procedimiento de preparación de una composición de betún-polímero, caracterizada por que consiste esencialmente en mezclar al menos un betún con al menos una mezcla primaria, comprendiendo dicha mezcla primaria:

- 5 (a) al menos 25% en peso, preferiblemente de 25 a 80% en peso, de copolímero de estireno y butadieno de estructura molecular lineal o en estrella, que tiene un contenido de unidades estirénicas comprendido entre 5% y 50% en masa, con respecto a la masa total de unidades de butadieno;
- 10 (c) y/o uno o más (mono)ésteres alquílicos de ácidos grasos C16-C18,.

13. Procedimiento según la reivindicación 12, caracterizado por que el o los (mono)ésteres alquílicos de ácidos grasos C16-C18, es/son:

- 15 - un éster/ésteres metílicos de ácidos grasos C16-C18;
- un éster/ésteres de aceite de girasol, aceite de lino, aceite de colza, aceite de soja y/o aceite de girasol isomerizado o no;
- un éster/ésteres metílicos de aceite de girasol, aceite de lino, aceite de colza, aceite de soja y/o aceite de girasol isomerizado o no.

20 14. Emulsión preparada a partir de betún-polímero según la reivindicación 11 o a partir de un betún y una mezcla primaria tal como se define en al menos una al menos de las reivindicaciones precedentes.

15. Pavimento de carretera, obtenido a partir del betún-polímero según la reivindicación 11 o la emulsión según la reivindicación 14