

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 954 587**

51 Int. Cl.:

**C08F 210/02** (2006.01)

**C08L 23/08** (2006.01)

**C08L 95/00** (2006.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **01.04.2015** **PCT/FR2015/050850**

87 Fecha y número de publicación internacional: **15.10.2015** **WO15155443**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.04.2015** **E 15718533 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.07.2023** **EP 3129412**

54 Título: **Aglutinante bituminoso con temperatura de ablandamiento mejorada**

30 Prioridad:

**10.04.2014 FR 1453192**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la  
traducción de la patente:  
**23.11.2023**

73 Titular/es:

**SK GEO CENTRIC CO., LTD. (100.0%)**  
**51, Jong-ro, Jongno-gu**  
**Seoul, KR**

72 Inventor/es:

**QUINEBECHE, SÉBASTIEN y**  
**PALLUAULT, VINCENT**

74 Agente/Representante:

**SÁEZ MAESO, Ana**

ES 2 954 587 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

Aglutinante bituminoso con temperatura de ablandamiento mejorada

Campo de invención

5 La invención pertenece al campo de las mezclas bituminosas y más concretamente a las tecnologías relativas a los aditivos funcionales añadidos al betún para conferirle unas propiedades físico-químicas y mecánicas particulares. Más concretamente, la invención se refiere a una composición ligante bituminosa que comprende una mezcla termoplástica específica para conferirle las propiedades deseadas.

Por lo tanto, la invención también se refiere al uso de esta combinación de polímeros termoplásticos particulares para una composición de mezclas bituminosas así como a esta composición.

10 Estado de la técnica

El betún o asfalto es la porción más pesada en el proceso de destilación del petróleo. Debido a los diferentes orígenes y procesos de destilación de estos aceites, el betún resultante puede tener una amplia gama de propiedades y características. En la presente invención se denomina betún no sólo al producto del petróleo por destilación directa o de la destilación del petróleo a presiones reducidas, sino también a los productos resultantes de la extracción de alquitrán y arenas bituminosas, los productos de oxidación y/o fundente con solventes carbonosos que comprende 15 parafinas y ceras de dichas materias bituminosas, así como betunes soplados o semisoplados, betunes sintéticos (como los descritos por ejemplo en FR-A-2853647), alquitranes, resinas de petróleo o resinas de indeno-cumarona mezcladas con hidrocarburos aromáticos y/o parafínicos y sus mezclas, mezclas de dichos materiales bituminosos con ácidos, y similares.

20 La principal aplicación del betún es en mezclas asfálticas (mezclas bituminosas), en las que el betún se mezcla con agregados que pueden ser de diferentes tamaños, formas y naturalezas químicas. Estas mezclas bituminosas se utilizan en particular para la construcción, reparación y mantenimiento de aceras, calzadas, autovías, aparcamientos o pistas de aeropuertos y vías de servicio y cualquier otra superficie de rodadura. En la presente invención, los agregados incluyen en particular, pero no exclusivamente, los agregados minerales que son producto de canteras así 25 como los agregados recuperados de mezclas anteriores ("Reclaimed Asphalt Pavement", RAP), producidos a partir de la demolición de cintas de carretera y sus mezclas así como fibras orgánicas e inorgánicas, tales como fibras de vidrio, metálicas o de carbono, así como fibras de celulosa, algodón, polipropileno, poliéster, poli(vinil alcohol) y poliamida.

30 El uso del betún en la fabricación de materiales para carreteras y aplicaciones industriales se conoce desde hace mucho tiempo: el betún es el principal ligante de hidrocarburos (para unir los agregados) utilizado en el campo de la construcción de carreteras o la ingeniería civil. Para poder ser utilizado como ligante en estas diversas aplicaciones y/o en ambientes muy variados, el betún debe tener ciertas propiedades físico-químicas.

Así, las propiedades de la composición de los ligantes bituminosos se prueban convencionalmente utilizando un cierto número de herramientas y experimentos bien definidos y estandarizados.

35 Tres de estos ensayos son especialmente importantes y son los que aquí se consideran como los más relevantes para determinar las buenas cualidades y propiedades de la composición de los ligantes bituminosos. Es el springback según norma europea EN 13398 "Betunes y ligantes bituminosos. - Determinación de la recuperación elástica de betunes modificados", del ensayo de viscosidad según la norma internacional ISO 2555 "Plásticos - Resinas en estado líquido o en emulsiones o dispersiones - Determinación de la viscosidad aparente según el Procedimiento Brookfield" y 40 finalmente el de Temperatura Anillo-Bola (TBA) según la norma europea EN 1427 (DIN 52011, NF T66-008) o la norma ASTM D36 - IP 58. La Temperatura Anillo-Bola es una prueba particularmente relevante en el contexto de la determinación del rango de temperatura de uso del ligante bituminoso porque representa la temperatura de reblandecimiento del ligante modificado.

45 Según el entorno, en particular la amplitud de las variaciones de temperatura día-noche y estacionales, el nivel de humedad o el tráfico sobre el revestimiento, las composiciones de los ligantes bituminosos deben presentar resultados óptimos en estos ensayos que se presentan a continuación. Es por ello que se recomienda y es necesaria la adición de termoplásticos para dotar a los ligantes bituminosos de unas propiedades físico-químicas-mecánicas especialmente interesantes.

50 Además, es necesario que el ligante así modificado permanezca estable durante su almacenamiento o su transporte a alta temperatura durante varias horas, o incluso varios días. Una prueba de estabilidad al almacenamiento se define en la norma NF EN 13399.

55 Se ha utilizado un cierto número de termoplásticos como aditivos para la composición de ligantes bituminosos, pero parece que un componente particular, a saber, un terpolímero EDA-GMA (derivados de etileno-acrilato-metacrilato de glicidilo) es de interés para ciertas propiedades. Los documentos EP 0815170 Y US5306750 describen el uso de terpolímeros de etileno-butil acrilato-glicidil metacrilato.

Convencionalmente, los termoplásticos son incorporados al betún durante una etapa de adición de aditivos a una temperatura comprendida entre 120 y 220°C. En el caso de termoplásticos reactivos funcionalizados por grupos epoxi, es necesaria una segunda etapa de maduración para alcanzar las propiedades óptimas, según una maduración lenta (24 horas a 190°C aproximadamente) o según una maduración con aditivos en presencia de un adyuvante ácido. La maduración con aditivos en presencia de un adyuvante ácido es bien conocida por los expertos en la materia y se utiliza más generalmente que la maduración lenta: el documento EP 0837910 en particular describe dicha maduración aditiva en presencia de un adyuvante ácido.

Pero tal clase de terpolímero también tiene inconvenientes cuando se añade al betún. En primer lugar, no siempre es lo suficientemente eficiente como para satisfacer los criterios estrictos de la prueba de Temperatura Anillo-Bola.

Así, se busca un aditivo termoplástico para betunes que permita al ligante bituminoso satisfacer las tres pruebas más exigentes para este tipo de aplicación (cf. pruebas presentadas anteriormente) y que asegure la homogeneidad del conjunto betún - termoplástico tanto en el momento de la mezcla como durante el almacenamiento.

#### Breve descripción de la invención

Sorprendentemente, el solicitante ha descubierto que la combinación de un tipo particular de terpolímero con un copolímero específico permite obtener una combinación de termoplásticos que, con el betún, reúne todas las propiedades deseadas y es estable al almacenamiento. Este descubrimiento va en contra de lo que podría haber anticipado el experto en la materia porque cada uno de los dos termoplásticos utilizados por sí solo en el betún, y cualquiera que sea su cantidad, no permite obtener resultados satisfactorios sobre el conjunto de los tres mencionados y/o en la prueba de estabilidad al almacenamiento. Así, la combinación de estos dos termoplásticos no se traduce simplemente en la suma de sus respectivas propiedades sino en un efecto sinérgico que permite conferir propiedades físico-químicas-mecánicas perfectamente adaptadas a la composición de los ligantes bituminosos.

Además, en relaciones cuantitativas particulares de los dos termoplásticos, se mejoran aún más las propiedades físico-químicas-mecánicas.

La presente invención se refiere así a un ligante bituminoso, que comprende:

- del 97% al 99,9%, en peso del ligante, de betún,
- la combinación de dos polímeros termoplásticos que representan del 0,1 al 3% en peso del ligante, estando constituido el primer polímero por un terpolímero (A) de una alfa olefina, de un epóxido insaturado y de un monómero etilénico de función polar elegida del grupo que consiste en un éster de ácido carboxílico insaturado y un éster vinílico de ácido carboxílico, con un MFI inferior a 50 g/10 mn (190 °C, 2,16 kg medidos según ISO 1133),
- caracterizado porque el segundo copolímero (B) consiste en un copolímero de alfa olefina y un epóxido insaturado que tiene un MFI inferior a 50 g/10 mn (190 °C, 2,16 kg medido según ISO 1133) y porque la relación en masa de (B)/[(A) + (B)] está comprendida entre 0,25 y 0,65.

Otras características o realizaciones de la invención se presentan a continuación:

- preferiblemente, la relación en masa de (B)/[(A) + (B)] está comprendida entre 0,45 y 0,55.
- ventajosamente, el monómero etilénico que lleva una función polar del terpolímero (A) consiste en un (met)acrilato de alquilo, comprendiendo el grupo alquilo hasta 24 átomos de carbono.
- preferiblemente, el terpolímero (A) es un terpolímero de etileno/(met)acrilato de alquilo/(met)acrilato de glicidilo, que tiene de 0,1% a 65% en peso de (met)acrilato de alquilo cuyo alquilo tiene de 1 a 10 carbonos y hasta 12 % en peso de (met)acrilato de glicidilo.
- preferiblemente, el copolímero (B) es un copolímero de etileno/(met)acrilato de glicidilo que tiene hasta un 12% en peso de (met)acrilato de glicidilo.
- según una posibilidad que ofrece la invención, el ligante comprende además un adyuvante ácido, que representa como máximo el 5% en peso del ligante, consistiendo dicho adyuvante ácido en uno o más compuestos seleccionados del grupo formado por los ácidos fosfórico, bórico, ácido sulfúrico, anhídridos de dichos ácidos, ácido clorosulfúrico, ácidos polifosfóricos, ácidos fosfónicos de fórmula  $R-PO(OH)_2$  y los ácidos de fórmula  $R-(COO)_t-SO_3H$  con en dichas fórmulas, t toma el valor cero o uno y R indica un radical hidrocarburo monovalente seleccionado del grupo constituido por radicales hidrocarburos monovalentes acíclicos de  $C_1$  a  $C_6$  y radicales hidrocarburos cíclicos monovalentes que contienen de 4 a 12 átomos de carbono cíclicos y opcionalmente sustituidos por radicales hidrocarburos monovalentes acíclicos de  $C_1$  a  $C_{16}$ .
- según una realización ventajosa, el ligante según la invención consiste en el mencionado betún y los citados primer y segundo polímeros, así como opcionalmente el citado adyuvante ácido.

- el primero y el segundo polímero mencionados anteriormente tienen un MFI inferior a 25 g/10 mn (190 °C, 2,16 kg medido según ISO 1133), preferiblemente inferior a 10 g/10 mn.

La invención tiene las siguientes ventajas y, por lo tanto, hace posible obtener un ligante bituminoso que tiene una temperatura Anillo-Bola mejorada mientras conserva propiedades termomecánicas satisfactorias.

- 5 La invención se refiere así a una composición de mezclas bituminosas, que comprende agregados y ligantes bituminosos tal como se ha presentado anteriormente, estando presentes los agregados entre el 90% y el 99% en peso de la composición y el ligante entre el 10% y el 1% de dicha composición.

- 10 La presente invención también se refiere al uso de una combinación de dos polímeros termoplásticos para formar un ligante bituminoso, que comprende un terpolímero (A) de una alfa olefina, de un epóxido insaturado y de un monómero etilénico que lleva un polar seleccionado del grupo que consiste en un éster de ácido carboxílico insaturado y un éster vinílico de ácido carboxílico, con un MFI inferior a 50 g/10 mn (190°C, 2,16 kg medidos según ISO 1133), caracterizado porque comprende adicionalmente un copolímero (B) de alfa olefina y de un epóxido insaturado con un MFI inferior a 50 g/10 mn (190°C, 2,16 kg medidos según ISO 1133); siendo la relación másica en la mezcla para los componentes (A) y (B) tal que  $(B)/[(A) + (B)]$  está comprendida entre 0,25 y 0,65, preferiblemente entre 0,45 y 0,55.

- 15 Preferiblemente, la combinación de polímeros termoplásticos comprende únicamente el terpolímero (A) mencionado anteriormente y el copolímero (B) mencionado anteriormente.

La siguiente descripción se proporciona únicamente con fines ilustrativos y no limitativos.

Descripción detallada de la invención

- 20 En lo que se refiere al betún, este elemento puede consistir en cualquier elemento comprendido dentro de la definición o bajo la denominación de betún de tal manera que el experto en la materia pueda captarlo sin excesivo esfuerzo. Tal definición, sin ser exhaustiva, se ha dado anteriormente en esta descripción.

En cuanto al terpolímero (A), se trata de un terpolímero de una alfa olefina, un epóxido insaturado y un monómero etilénico con función polar seleccionado del grupo constituido por un éster de ácido carboxílico insaturado y un éster vinílico de ácido carboxílico.

- 25 La alfa olefina puede ser etileno, propileno, 1-buteno, isobuteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-deceno, 4-metil-1-buteno, 4,4-dimetil-1-penteno, vinilciclohexano, estireno, metilestireno, estireno sustituido con alquilo. Ventajosamente, se utiliza etileno.

El epoxi insaturado se puede elegir entre:

- 30 - ésteres y éteres de glicidilo alifáticos tales como alil glicidil éter, vinil glicidil éter, maleato e itaconato de glicidilo, acrilato y metacrilato de glicidilo, y
- ésteres y éteres de glicidilo alicíclicos tales como 2-ciclohexeno-1-glicidiléter, ciclohexeno-4,5-diglicidilcarboxilato, ciclohexeno-4-glicidilcarboxilato, 5-norborneno-2-metil-2-glicidilcarboxilato y endocis-biciclo(2,2,1)-5-hepteno-2,3-diglicidilo dicarboxilato.

Ventajosamente se utiliza (met)acrilato de glicidilo.

- 35 El monómero etilénico que lleva una función polar consiste en un éster de ácido carboxílico insaturado que puede ser, por ejemplo, un (met)acrilato de alquilo, pudiendo tener el grupo alquilo hasta 24 átomos de carbono, o un éster vinílico de ácido carboxílico, preferiblemente acetato de vinilo.

Ejemplos de acrilato (o metacrilato) de alquilo que se pueden utilizar son, en particular, acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de n-butilo, acrilato de isobutilo, acrilato de 2-etilhexilo.

- 40 El epóxido insaturado se copolimeriza con la alfa olefina y el monómero etilénico que lleva una función polar según un proceso de polimerización radical a alta presión en autoclave o tubular.

Ventajosamente, (A) es un terpolímero de etileno/(met)acrilato de alquilo en el que el alquilo tiene de 1 a 10 carbonos/(met)acrilato de glicidilo y que contiene hasta un 65% en peso de (met)acrilato y hasta un 12% en peso de peso epoxi.

- 45 En cuanto al copolímero (B), es un copolímero de una alfa olefina y un epóxido insaturado.

La alfa olefina y el epóxido insaturado se pueden elegir entre los mismos productos ya mencionados anteriormente para el copolímero (A).

Ventajosamente, (B) es un copolímero de etileno/(met)acrilato de glicidilo que contiene hasta un 12% en peso de epóxido.

El epoxi insaturado se copolimeriza con la alfa olefina utilizando un proceso de polimerización por radicales de alta presión en autoclave o tubular.

Ventajosamente, el ligante bituminoso según la invención comprende un adyuvante ácido. Este adyuvante ácido es convencionalmente el que se utiliza para realizar la maduración con aditivos destinados a obtener el ligante según la invención. El adyuvante ácido es preferiblemente uno de los ácidos descritos en el documento EP 0837910 que describe un método de maduración aditiva utilizando estos ácidos de un tipo particular.

El Solicitante ha observado, tras numerosos experimentos, que este adyuvante ácido mejora las propiedades del ligante pero que no puede estar presente más allá de un cierto umbral, según la naturaleza del betún, porque provoca importantes problemas de estabilidad.

Este umbral se ha determinado en torno al 5% del peso (total) del ligante, pero se entiende que este porcentaje depende de la naturaleza del betún en cuestión. Esta conclusión sobre la importancia de la naturaleza del betún se aplica también, en cierta medida, a las cantidades determinadas después de experimentos para los polímeros (A) y (B) que forman el ligante según la invención.

La preparación del betún modificado con la mezcla de polímeros según la presente invención se lleva a cabo según un método bien conocido por el experto en la materia. Los termoplásticos son incorporados primero al betún durante una etapa de adición de aditivos a una temperatura entre 120 y 220°C y más típicamente entre 160 y 190°C. En una segunda etapa, se realiza una maduración para alcanzar las propiedades óptimas. Esta maduración puede ser una maduración lenta (24 horas a aproximadamente 190°C) o según una maduración con aditivos en presencia de un adyuvante ácido, siendo bien conocidas estas dos vías por el experto en la materia. La maduración con aditivos en presencia de un adyuvante ácido se utiliza más generalmente que la maduración lenta: el documento EP 0837910 en particular divulga dicha maduración aditiva en presencia de un adyuvante ácido. La preparación del ligante bituminoso se realiza según una maduración con aditivos como el descrito en el documento EP 0837910, que es la preparación preferida para la obtención del ligante según la invención, pero también se puede considerar una preparación por maduración lenta o según la preparación descrita en el documento EP 0815170.

Las enseñanzas relativas a la preparación de betún modificado (ligante + betún), luego mezcla bituminosa (ligante + betún + agregados), se pueden encontrar en la literatura, en particular en el volumen "Polymer modified bitumen: Properties and characterisation" editado por Tony McNally, Queen's University Belfast (edición de septiembre de 2011).

Obtención de las formulaciones de las composiciones probadas:

Los ligantes se prepararon en un reactor de temperatura regulada equipado con un sistema de agitación mecánica. Cada preparación permite la producción de 1 kilogramo de ligante bituminoso. La etapa de adición de aditivos se realiza en primer lugar a una temperatura de 180 °C incorporando los termoplásticos a un betún no aditivo. La velocidad de agitación es de 400 rpm y el tiempo de mezclado es de 2 horas y 30 minutos. A continuación se realiza la etapa de maduración a una temperatura de 170°C tras la adición del adyuvante ácido (0,2% del conjunto bituminoso + termoplásticos). La velocidad de agitación es de 400 rpm y el tiempo de maduración es de 75 minutos.

Pruebas realizadas:

Prueba de viscosidad

Las medidas de viscosidad se realizan utilizando un viscosímetro del tipo "Brookfield Viscometer". El dispositivo de medición utilizado es un viscosímetro Brookfield® DVIII. El principio de la medida se basa en la medida del par (proporcional a la tensión de cizallamiento) necesario para mantener constante la velocidad angular de rotación (proporcional a la velocidad de cizallamiento) de un móvil sumergido en el betún modificado, y deducir proporcionalmente la viscosidad de este último.

La medición se realiza mediante un husillo SC4-21 (norma ISO 2555). Se introducen entre 5 y 10 mL (mililitros) de betún modificado en la cámara de medición mantenida a 135°C. Los valores dados en los ejemplos a continuación corresponden a una velocidad de rotación del husillo de 20 rpm y se expresan en mPa.s (mili Pascal segundos). La precisión de la medida es de  $\pm 10\%$  del valor indicado.

Prueba de Temperatura Anillo-Bola

El punto de reblandecimiento (TBA: Temperatura Anillo-Bola) es la temperatura a la que un producto (por ejemplo, bituminoso) alcanza un cierto grado de ablandamiento en condiciones estandarizadas.

Para llevar a cabo el método de bola y anillo EN 1427 (norma europea), se llena un anillo de latón (con reborde) de dimensiones definidas con el ligante bituminoso que se va a probar. Este anillo así preparado se coloca sobre su soporte. Se coloca una bola de acero en la almohadilla de la porción de prueba en el medio del anillo.

A continuación, el marco de soporte se sumerge en un baño termostatzado. El líquido en el vaso de precipitados, estandarizado, es agua desmineralizada para una prueba de 30 a 80°C, glicerol o aceite de silicona para temperaturas más altas. El baño se calienta para obtener un aumento regular de la temperatura de  $5^{\circ}\text{C min}^{-1} \pm 0,5^{\circ}\text{C}$ . La temperatura

se anota en el momento en que el material que rodea la bola que se ha desprendido del aro toca la placa inferior del soporte. Esta temperatura se denomina punto de reblandecimiento de bola y anillo o Temperatura Anillo-Bola.

#### Prueba de recuperación elástica

5 La recuperación elástica de un betún modificado es un indicador que permite caracterizar la capacidad del ligante para recuperar sus características geométricas originales después de la deformación. Se determina con la ayuda de un ensayo de laboratorio utilizando un aparato similar al de la prueba de ductilidad y al de fuerza-ductilidad, aparato comúnmente denominado "ductilímetro". El dispositivo de medición utilizado es un ductilímetro Fröwag.<sup>®</sup> tipo 1.723.

10 La medición se realiza como se describe según la norma NF EN 13398: después del equilibrio térmico de las probetas colocadas en el aparato (30 minutos en baño de agua termostatzado a 25°C), se estiran a una velocidad de 50 mm/min (milímetro por minuto) para sufrir un alargamiento de 200 mm. Dentro de los 10 segundos del final del estiramiento, las muestras se seccionan por la mitad y la longitud de contracción de la muestra se mide después de 30 minutos. El valor de recuperación elástica es el porcentaje de longitud de contracción del espécimen de prueba reducido a su longitud total. Una tasa de recuperación elástica del 100 % correspondería a un ligante que cubriría completamente sus dimensiones originales (antes del estiramiento).

#### 15 Prueba de estabilidad de almacenamiento

Esta prueba se define de acuerdo con la norma NE EN 13399 (norma europea): un recipiente cilíndrico se llena con ligante modificado y luego se almacena verticalmente en un horno a 180°C durante 72 horas. La estabilidad de almacenamiento se comprueba visualmente (ausencia de formación de una "piel" de polímero en la superficie de la muestra) y se cuantifica a través de medición de la Temperatura de Bola-Anillo de las partes superior e inferior de la muestra. Una diferencia demasiado grande en la Temperatura de Bola-Anillo significa que hay una diferencia en la concentración de polímero en la muestra y, por lo tanto, que el ligante modificado ya no es homogéneo. La tabla de resultados especifica la aparición de un betún modificado bifásico, en su caso, lo que sin duda va en detrimento de las propiedades físico-químicas de dicho betún.

#### Materias primas de las composiciones probadas:

25 Lotader<sup>®</sup> AX8900: terpolímero de etileno, acrilato de metilo (24% en peso) y metacrilato de glicidilo (8% en peso) producido por ARKEMA que tiene un MFI (190°C, 2,16 kg medido según ISO 1133) de 6 g/Omn.

Lotader<sup>®</sup> AX8840: copolímero de etileno y metacrilato de glicidilo (8% en peso) producido por ARKEMA que tiene un MFI (190°C, 2,16 kg medidos según ISO 1133) de 5 g/Omn.

30 Lotryl<sup>®</sup> 24MA02: copolímero de etileno y acrilato de metilo (24% en peso) producido por ARKEMA que tiene un MFI (190°C, 2,16 kg medido según ISO 1133) de 2 g/Omn.

Lotader<sup>®</sup> XR1310: terpolímero de etileno, acrilato de metilo (12% en peso) y metacrilato de glicidilo (8% en peso) producido por ARKEMA que tiene un MFI (190°C, 2,16 kg medido según ISO 1133) de 6 g/Omn.

#### Betunes:

35 Betún I = Penetración total de Azalt 50/70 de la refinería de Donges (Francia)

Betún II = Penetración IRPC 70 de la refinería de Rayong (Tailandia) Ácido Polifosfórico 116%: adyuvante ácido producido por Febex.

40 A continuación, todas las pruebas se realizan con probetas que comprenden el mismo contenido de la mezcla o de la combinación de los dos polímeros, fijado al 1,8% en peso del ligante bituminoso. No obstante, el solicitante llevó a cabo experimentos adicionales con el fin de determinar con precisión los límites de cantidad (en peso relativo) de esta combinación de polímeros en el ligante bituminoso para que éste siga siendo eficaz según los criterios fijados por la presente invención.

#### Resultados de la prueba:

45 El ligante bituminoso debe tener ciertas características ventajosas.

Aquí se informan de manera no exhaustiva los resultados relativos a un ligante bituminoso según la presente invención. En este contexto, se abordaron especialmente tres características, a saber:

- la viscosidad a 135°C del ligante bituminoso que idealmente debe ser inferior a 3000 mPa.s; y
- el retorno elástico (%) que debe ser superior al 70% y preferiblemente superior al 75%; y

- la temperatura Anillo-Bola que debe ser superior a 70°C y preferiblemente superior a 75°C; y
- la diferencia en la temperatura Anillo-Bola entre la parte superior y la parte inferior de la muestra después de la estabilidad de almacenamiento (indicada como  $\Delta$  TBA), que debe ser inferior a 5 °C; y por fin
- la ausencia de escarcha (observación a simple vista) a nivel del ligante bituminoso.

5 La siguiente tabla informa algunos de los resultados de las pruebas obtenidos por el titular. Sin perjuicio de la interpretación, estos resultados han permitido al titular definir la invención tal como se establece en todas las reivindicaciones adjuntas.

| Composición | Betún | Tasa de Lotader® AX8900(A) | Tasa de Lotader® AX8840(B) | Tasa de Lotryl® 24MA02 | Tasa de Lotader® XR1310 | (B) / [(A) + (B)] | Apariencia superficial | Viscosidad a 135°C (mPA.s) | Retorno elástico (%) | Temperatura Anillo-Bola (°C) | Δ TBA después de la estabilidad de almacenamiento (°C) |
|-------------|-------|----------------------------|----------------------------|------------------------|-------------------------|-------------------|------------------------|----------------------------|----------------------|------------------------------|--------------------------------------------------------|
| 1           | I     | 1,8 %                      |                            |                        |                         | 0                 | Liso                   | 2920                       | 83,8                 | 67,1                         | < 5°C                                                  |
| 2           | I     |                            | 1,8 %                      |                        |                         | 1                 | Gelificado             | 2010                       | 41,8                 | 77,3                         | > 5°C                                                  |
| 3           | I     | 1,8 %                      |                            | 0,5 %                  |                         | NA                | Liso                   | 3180                       | 82,8                 | 68,6                         | < 5°C                                                  |
| 4           | I     | 1,8 %                      |                            | 1,5 %                  |                         | NA                | Liso                   | 4570                       | 81,5                 | 71                           | < 5°C                                                  |
| 5           | I     |                            |                            |                        | 1,8 %                   | NA                | Liso                   | 2870                       | 65,5                 | 72,5                         | < 5°C                                                  |
| 6           | I     | 1,55 %                     | 0,25 %                     |                        |                         | 0,14              | Liso                   | 2880                       | 81,5                 | 68,6                         | < 5°C                                                  |
| 7           | I     | 1,3 %                      | 0,5 %                      |                        |                         | 0,28              | Liso                   | 2720                       | 78,3                 | 72,5                         | < 5°C                                                  |
| 8           | I     | 1,1 %                      | 0,7 %                      |                        |                         | 0,39              | Liso                   | 2680                       | 77,1                 | 74,2                         | < 5°C                                                  |
| 9           | I     | 0,9 %                      | 0,9 %                      |                        |                         | 0,5               | Liso                   | 2480                       | 75,7                 | 75,5                         | < 5°C                                                  |
| 10          | I     | 0,7 %                      | 1,1 %                      |                        |                         | 0,61              | Liso                   | 2360                       | 72,4                 | 76,1                         | < 5°C                                                  |
| 11          | I     | 0,5 %                      | 1,3 %                      |                        |                         | 0,72              | Gelificado             | 2250                       | 63,1                 | 76,9                         | > 5°C                                                  |
| 12          | II    | 1,8 %                      |                            |                        |                         | 0                 | Liso                   | 1470                       | 82,5                 | 63,4                         | < 5°C                                                  |
| 13          | II    |                            | 1,8 %                      |                        |                         | 1                 | Gelificado             | 1230                       | 62,9                 | 79,5                         | > 5°C                                                  |
| 14          | II    | 0,9 %                      | 0,9 %                      |                        |                         | 0,5               | Liso                   | 1350                       | 77,6                 | 76,0                         | < 5°C                                                  |

## REIVINDICACIONES

1. Ligante bituminoso, que comprende:
  - del 97 % al 99,9 %, en peso del ligante, de betún,
  - la combinación de dos polímeros termoplásticos que representan del 0,1 al 3% en peso del ligante, estando el primer polímero constituido por un terpolímero (A) de una alfa olefina, un epóxido insaturado y un monómero etilénico con función polar seleccionado del grupo que consiste en un éster de ácido carboxílico insaturado y un éster vinílico de ácido carboxílico, que tiene un MFI inferior a 50 g/10 mn (190 °C, 2,16 kg medidos según ISO 1133),
  - caracterizado porque el segundo un copolímero (B) consiste en un copolímero de alfa olefina y de un epóxido insaturado que tiene un MFI inferior a 50 g/10 mn (190°C, 2,16 kg medidos según ISO 1133); y
  - caracterizado porque la relación de masa de (B)/[(A) + (B)] está comprendida entre 0,25 y 0,65.
2. Ligante según la reivindicación 1, caracterizado porque la relación de masa de (B)/[(A) + (B)] está comprendida entre 0,45 y 0,55.
3. Ligante según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el monómero etilénico que lleva una función polar del terpolímero (A) consiste en un (met)acrilato de alquilo, comprendiendo el grupo alquilo hasta 24 átomos de carbono.
4. Ligante según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el terpolímero (A) es un terpolímero de etileno/(met)acrilato de alquilo/(met)acrilato de glicidilo, que tiene de 0,1% a 65% en peso de (met)acrilato de alquilo, cuyo alquilo comprende de 1 a 10 carbonos y hasta 12% en peso de (met)acrilato de glicidilo.
5. Ligante según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el copolímero (B) es un copolímero de etileno/(met)acrilato de glicidilo que tiene hasta un 12% en peso de (met)acrilato de glicidilo.
6. Ligante según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque comprende además un adyuvante ácido, que representa como máximo el 5% en peso del ligante, consistiendo dicho adyuvante ácido en uno o más compuestos seleccionados del grupo que consiste en ácidos fosfóricos, ácidos bóricos, ácido sulfúrico, anhídridos de dichos ácidos, ácido clorosulfúrico, ácidos polifosfóricos, ácidos fosfónicos de fórmula  $R-PO(OH)_2$  y los ácidos de fórmula  $R-(COO)_t-SO_3H$  donde en dichas fórmulas t el valor cero o uno y denotando R un radical hidrocarburo monovalente seleccionado del grupo que consiste en radicales hidrocarburo monovalentes acíclicos en  $C_1$  a  $C_6$  y radicales hidrocarburo cíclicos monovalentes que contienen de 4 a 12 átomos de carbono cíclicos y opcionalmente sustituidos por radicales hidrocarburo monovalentes acíclicos  $C_1$  a  $C_{16}$ .
7. Ligante según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque está constituido por el mencionado betún y los mencionados primer y segundo polímeros, así como opcionalmente el mencionado adyuvante ácido.
8. Ligante según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el primero y el segundo polímeros mencionados anteriormente tienen un MFI inferior a 25 g/10 mn (190 °C, 2,16 kg medido según ISO 1133), preferiblemente inferior a 10 g/10 mn.
9. Composición de mezclas bituminosas, que comprende agregados y ligantes según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 a 8, estando presentes los agregados entre el 90% y el 99% en peso de la composición y el ligante entre el 10% y el 1% de dicha composición.
10. Utilización de una combinación de dos polímeros termoplásticos para formar un ligante bituminoso, que comprende un terpolímero (A) de una alfa olefina, un epóxido insaturado y un monómero etilénico que lleva una función polar seleccionado del grupo que consiste en un éster de ácido carboxílico insaturado y un éster vinílico de ácido carboxílico, que tiene un MFI de menos de 50 g/10 mn (190 °C, 2,16 kg medido según ISO 1133), caracterizado porque comprende también un copolímero (B) de alfa olefina y de un epóxido insaturado que tiene un MFI inferior a 50 g/10 mn (190°C, 2,16 kg medidos según ISO 1133); siendo la relación másica en la mezcla para los componentes (A) y (B) tal que (B)/[(A) + (B)] está comprendida entre 0,25 y 0,65, preferiblemente entre 0,45 y 0,55.
11. Utilización según la reivindicación 10, caracterizado porque la asociación de polímeros termoplásticos comprende únicamente el mencionado terpolímero (A) y el mencionado copolímero (B).