



(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 285 821**

(51) Int. Cl.:

C08L 95/00 (2006.01)

C08L 95/00 (2006.01)

C08L 23/08 (2006.01)

C08L 95/00 (2006.01)

C08L 23/10 (2006.01)

C08L 95/00 (2006.01)

C08L 23/16 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(86) Número de solicitud europea: **99400344 .0**

(86) Fecha de presentación : **12.02.1999**

(87) Número de publicación de la solicitud: **0937750**

(87) Fecha de publicación de la solicitud: **25.08.1999**

(54) Título: **Composiciones bituminosas que contienen poliolefinas termoplásticas y sus usos.**

(30) Prioridad: **19.02.1998 FR 98 02013**

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.11.2007

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.11.2007

(73) Titular/es: **TotalFinaElf France
Tour Total, 24, cours Michelet
92800 Puteaux, FR
Institut Français du Pétrole**

(72) Inventor/es: **Lemoine, Guy;
Nicaud, Jacques y
Jarrin, Jacques**

(74) Agente: **Sugrañes Moliné, Pedro**

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

Composiciones bituminosas que contienen poliolefinas termoplásticas y sus usos.

5 La presente invención concierne a composiciones que comprenden mezclas de hidrocarburos pesados, tales como de bases de betún, y a polímeros del tipo de las poliolefinas termoplásticas, también denominadas composiciones bituminosas de tipo betún-polímero, en la continuación de la presente descripción. La invención concierne igualmente a la preparación de estas composiciones y a sus aplicaciones en la industria de las carreteras, particularmente a la realización de calzadas, y en otras industrias, en particular como láminas de estanqueidad de tejados, paneles aislantes o revestimientos anticorrosión.

10 Se sabe que los hidrocarburos pesados, denominados en la continuación de la presente descripción con el término betún(es), pueden producirse, particularmente a partir del petróleo bruto, mediante la destilación del mismo y el desasfaltado de la fracción pesada procedente de la (o de las) destilación(es). El betún está constituido, según el origen del petróleo bruto, por proporciones variables de aceite parafínico (alifático o nafténico), aromático, por resinas y por asfaltenos (se puede hacer referencia a este asunto en la patente EP-B-246956).

15 Según su constitución, el betún puede presentar un carácter más o menos termoplástico. Se ablanda con el efecto del calor, su punto de reblandecimiento, denominado habitualmente temperatura de “anillo y bola” (TBA), debido al procedimiento utilizado para determinarla (según la norma NFT 66-008), puede variar según el procedimiento de obtención del betún entre aproximadamente 30 y aproximadamente 130°C.

20 Los comportamientos de estos betunes pueden ser juzgados insuficientes para ciertas aplicaciones, que necesitan así unas buenas propiedades en frío, tales como:

- 25 - resistencia a la retracción y a la fisuración en frío, para las capas antirroderas de las carreteras,
- flexibilidad en frío, para los materiales de estanqueidad, y también las características de manejabilidad en caliente (viscosidad controlada) o de comportamiento con la temperatura, como:
- 30 - resistencia a la fluencia a una temperatura elevada, en la aplicación de la realización de láminas de estanqueidad,
- comportamiento elástico,
- 35 - comportamiento de ciertas resinas con la temperatura, excepto ciertos tratamientos (cajas de automóviles).

40 Entre las técnicas conocidas para mejorar el comportamiento con la temperatura de un betún, se pueden citar, particularmente:

- 1) La oxidación del betún mediante la técnica de soplado de aire a alrededor de 250°C. El producto así obtenido puede presentar temperaturas de “anillo y bola” elevadas. Es duro y más frágil.
- 45 2) La modificación del betún mediante la incorporación de polímeros de tipo SBR (estireno-butadieno-caucho) o SBS (estireno-butadieno-estireno), por ejemplo, vulcanizables o no, en particular con la ayuda de azufre (o de donadores de azufre) o de peróxidos. Esta técnica necesita unas temperaturas elevadas y perfectamente controladas durante un tiempo relativamente largo. El producto así obtenido presenta además una viscosidad muy elevada, difícilmente compatible con los procedimientos de aplicación de la profesión. Además, la vulcanización aporta al betún un carácter irreversible, poco favorable para una aplicación fluida.
- 50 3) La modificación del betún mediante la incorporación de ciertos polímeros de tipo poliolefinas, tales como, en particular, el polietileno. Las temperaturas de “anillo y bola” del producto obtenido pueden alcanzar unos valores de 110°C, este producto presenta unas propiedades elásticas mediocres y una viscosidad elevada.
- 55

60 Se sabe que, en este último caso, sólo puede utilizarse polietileno de baja densidad, es decir, inferior a 0,93, porque sólo las poliolefinas termoplásticas de baja densidad, por su baja cristalinidad, pueden ser mezcladas con los betunes de forma homogénea.

Ahora bien, estas poliolefinas son caras y las reglamentaciones en vigor en numerosos países inducen a partir de ahora a los industriales a recuperar y/o a reciclar sus residuos termoplásticos, que están formados por poliolefinas de diversas densidades.

65 Es por esta preocupación de respeto al medio ambiente por lo que ciertos industriales han propuesto incorporar estos residuos termoplásticos en los betunes, para las aplicaciones clásicas de betunes de carretera o industriales. Se puede mencionar, por ejemplo, la patente FR-B-2658524.

ES 2 285 821 T3

No obstante, debido a los problemas expuestos anteriormente de miscibilidad de ciertos polímeros con los betunes, estos industriales se ven obligados a utilizar solamente polímeros amorfos o poco cristalinos y con una masa molecular adaptada, y esto no resuelve el problema que presenta la recuperación de todo tipo de residuos termoplásticos.

5 Así, el documento WO97/31065 describe una mezcla de betún-polímero, en la que el polímero se elige entre:

- a) un homopolímero de propileno esencialmente atáctico,
- b) un copolímero de propileno amorfo y de α -olefina C4-C10, y
- 10 c) un copolímero de propileno amorfo y de etileno, teniendo los polímeros a) y b) una viscosidad intrínseca superior a 1 dl/g.

15 El contenido en polímeros puede ir del 1 al 40% en peso de la mezcla de betún-polímero.

Estos polímeros son todos prácticamente no cristalinos.

El documento EP-A-0 816 426 describe un procedimiento de fabricación de composiciones termoplásticos de estanqueidad, que comprende al menos un polímero termoplástico que puede ser un copolímero de etileno (del 80 al 20 97% en peso) y un comonomero, particularmente de acrilato de n-butilo, betún y uno o varios pigmentos, realizándose la mezcla del polímero y del pigmento antes de la introducción del betún.

Este tipo de polímeros corresponde a productos amorfos o muy poco cristalinos.

25 El documento US-A-3 395 110 describe una composición de betún-polímero que comprende del 1 al 20% en peso de un copolímero de etileno-propileno atáctico, con una masa molecular en peso comprendida entre 10.000 y 40.000.

Este copolímero, obtenido por extracción con pentano, como subproducto de la fabricación de polímeros de poli-propileno isotáctico, es amorfo.

30 En el transcurso de sus trabajos de investigación en este campo, los Solicitantes han establecido que, de forma sorprendente, es posible incorporar en los betunes poliolefinas hasta ahora consideradas como no incorporables en los betunes.

35 El objeto de la presente invención es por tanto la obtención de composiciones bituminosas de tipo betún-polímero, en fase homogénea, a partir de poliolefinas termoplásticas de alta cristalinidad, cuya masa molecular ha sido degradada, o de poliolefinas de masa molecular adaptada, que permiten evitar los inconvenientes de la técnica anterior.

40 A este efecto, la invención tiene como primer objeto composiciones bituminosas de tipo betún-polímero, en mezcla homogénea, que comprenden al menos una base de betún, y preparadas a partir de al menos un polímero de tipo poliolefina termoplástica de masa molecular elevada, caracterizándose estas composiciones porque poseen:

- un contenido de al menos el 1% en peso de una poliolefina termoplástica, cuya tasa de cristalinidad es superior o igual al 30%,
- 45 - una temperatura de fusión superior o igual a 110°C,
- y una penetrabilidad a 25°C inferior o igual a 300 décimas de milímetro.

50 Como se verá a continuación más detalladamente, una ventaja importante de estas composiciones es que presentan una buena manejabilidad en caliente, conservando unas buenas propiedades en frío.

En el sentido de la presente invención, la base de betún utilizable en la composición de tipo betún-polímero puede ser un betún, que se denominará en lo sucesivo betún de obtención clásica, para diferenciarlo del betún sintético descrito más adelante. Este betún de obtención clásica procede del petróleo bruto, de esquistos bituminosos, de aceites 55 pesados, de arenas bituminosas, etc., o incluso del carbón.

El betún puede ser, por ejemplo:

- 60 a) la fracción más pesada obtenida mediante destilación directa a presión atmosférica o a una presión reducida del petróleo bruto;
- b) la fase pesada obtenida mediante el desasfaltado con disolvente de una fracción pesada obtenida según los procedimientos descritos en a);
- 65 c) el producto de la oxidación, en presencia o no de catalizadores, de una fracción pesada según a), o de una fase pesada según b);

ES 2 285 821 T3

d) el producto de la oxidación, en presencia o no de catalizadores, de una mezcla:

- de una fracción pesada según a) o de una fase pesada según b) y

- de un destilado o de un extracto aromático obtenido en la desaromatización de aceites lubricantes o de una brea de desasfaltado;

e) una mezcla de un producto oxidado obtenido según b) o c) o de una base dura, y de un destilado o de un aceite desasfaltado, o de un extracto aromático obtenido en la desaromatización de aceites lubricantes o de una brea de desasfaltado, o de una fracción pesada según a) o de una fase pesada según b).

El betún utilizado puede ser igualmente un betún sintético con unas características similares a las de un betún de obtención clásica, tal y como se ha descrito más arriba, por ejemplo, un ligante sintético claro coloreable mediante la adición de pigmentos.

Puede tratarse, por ejemplo, de resinas de petróleo o de resinas de indeno-cumarona, en una mezcla con hidrocarburos aromáticos y/o parafínicos.

Las resinas de petróleo pueden prepararse mediante la polimerización de hidrocarburos insaturados presentes en las fracciones petroleras insaturadas, tales como las fracciones obtenidas mediante el craqueado térmico o con vapor de agua o mediante pirolisis.

Las resinas de indeno-cumarona se obtienen a partir de los alquitranes de hulla.

El polímero utilizable para la aplicación de la invención es una poliolefina termoplástica que presenta cadenas hidrocarbonadas lineales o poco ramificadas y que puede elegirse ventajosamente del grupo formado por polietilenos de densidad media o de alta densidad, superior a 0,93, polipropilenos o copolímeros de olefinas.

Los polietilenos comprenden homopolímeros y copolímeros de etileno y un comonómero de una α -olefina los polipropilenos comprenden homopolímeros de propileno y copolímeros con etileno, y los copolímeros de olefinas comprenden copolímeros de etileno y de alquenos, ricos en etileno.

Preferiblemente, la poliolefina termoplástica tiene una masa molecular media en peso inferior o igual a 60.000.

Según un modo de realización preferente, la poliolefina termoplástica se obtiene mediante la degradación parcial de un polietileno de alta densidad o de un polipropileno.

La tasa de cristalinidad, medida mediante el método de análisis calorimétrico diferencial (DSC), es superior o igual al 50% para el polietileno y superior o igual al 30%, preferiblemente superior o igual al 35% para el polipropileno.

La polidispersidad del polímero obtenido, que se define por la proporción M_w/M_n entre la masa molecular en peso M_w y la masa molecular en número M_n de dicho polímero, se reduce en alrededor de un factor de 3 con respecto a la del polímero de origen.

Según la invención, la poliolefina de origen que se ha degradado posee una masa molecular media en peso comprendida entre 80.000 y 1.000.000, y preferiblemente, entre 150.000 y 450.000. Además, de forma ventajosa, las composiciones bituminosas tienen una viscosidad dinámica inferior o igual a 3.000 mPa.s, medida a 180°C, y a una tasa de cizallamiento de 50 s^{-1} , así como una temperatura de anillo y bola superior o igual a 30°C. También presentan una energía de fusión superior o igual a 2 Julios/gramo y en particular, comprendida entre 2 y 200 Julios/gramo.

Ventajosamente, la concentración en polímero está comprendida entre el 1 y el 95% en peso con respecto a la composición.

Según un modo de realización ventajoso de la invención, para aplicaciones de carretera o industriales, la composición de betún-polímero puede contener hasta un 30% en peso del polímero de tipo poliolefina termoplástica, preferiblemente del 1 al 15% en peso, en función de la naturaleza del polímero y de las calidades deseadas para la utilización pretendida.

Las poliolefinas de origen poseen una masa molecular media en peso comprendida entre 80.000 y 1.000.000 para los polietilenos, y entre 80.000 y 500.000 para los polipropilenos, y una cristalinidad medida mediante el método de análisis calorimétrico diferencial (DSC), superior al 35%.

Las Solicitantes han utilizado por tanto con éxito polietilenos de alta densidad con muy altas masas moleculares medias en peso, del orden de alrededor de 150.000 a 450.000, y que pueden ir hasta 1.000.000.

El betún se elige, desde el punto de vista de su constitución, de forma que presente una buena compatibilidad con el polímero, adaptando las proporciones de los hidrocarburos saturados, de los aromáticos y de las resinas del betún.

ES 2 285 821 T3

Para obtener una composición tal, que comprende, por ejemplo, del 1 a 95% en peso de polímero, puede ser ventajoso aplicar un procedimiento de degradación de al menos una poliolefina termoplástica, efectuado previa o simultáneamente a la mezcla con el betún, a una temperatura elevada y en presencia de un catalizador apropiado, tal como el descrito en la solicitud de patente francesa depositada el 22 de abril de 1997 con el número 97 05050, por las Solicitantes.

La poliolefina termoplástica que se va a degradar se mezcla con la base de betún y con una preparación apropiada que contiene al menos un catalizador elegido entre los sólidos minerales que contienen cobre o aquellos con una base de aluminio y de silicio, y que presentan un carácter ácido.

Este catalizador se aplica en general con una proporción del 0,1 al 6% en peso con respecto al peso de la poliolefina termoplástica que se va a degradar.

La operación de degradación se efectúa generalmente a una temperatura comprendida entre 200 y 600°C, preferiblemente entre 250 y 375°C.

De entre los catalizadores tales como los definidos más arriba, se pueden utilizar particularmente arcillas activadas mediante un tratamiento ácido, sílices-alúminas ácidas o zeolitas ácidas, o incluso óxido cuproso Cu_2O .

La operación de degradación se puede realizar en ausencia del betún, mezclándose a continuación el producto de la degradación con el betún en una proporción apropiada para la aplicación a la que la mezcla de betún-polímero está destinada, y en cualquier caso a una temperatura más baja que la temperatura de degradación, por ejemplo, a una temperatura del orden de 160 a 250°C.

También se puede efectuar la degradación en las condiciones mencionadas más arriba, en presencia de una proporción de betún que puede variar ampliamente, por ejemplo, del 5 al 99% en peso de betún para una proporción del 1 al 95% en peso de la poliolefina termoplástica (catalizador incluido).

Más particularmente, se podrán obtener mezclas de betún-polímero directamente a las concentraciones convenientes para las aplicaciones industriales o de carreteras poniendo en juego una proporción del 75 al 99% en peso de betún por una proporción del 1 al 25% en peso de poliolefina termoplástica degradada (catalizador incluido).

Así, poniendo en juego unas proporciones de betún que van, por ejemplo, del 10 al 40% en peso por unas proporciones de poliolefina termoplástica del 60 al 90% en peso (catalizador incluido), se obtendrán unas mezclas concentradas en polímero denominadas "mezclas maestras". Estas mezclas presentan la ventaja que pueden ser fácilmente almacenadas tras haber sido enfriadas y granuladas. A continuación, en el momento de su utilización es suficiente con diluirlas en caliente en betunes a las concentraciones convenientes para las aplicaciones consideradas.

En todos los casos, las proporciones de poliolefina termoplástica degradada que se encuentran en la composición bituminosa final pueden ser:

- del 1 al 15% en peso y, preferiblemente, de alrededor del 5% en peso, para las aplicaciones de carreteras, en particular como recubrimientos antirroderas de revestimientos de calzadas o como capas de unión,
- y del 3 al 25% en peso, preferiblemente entre el 11 y el 12% en peso, para aplicaciones industriales tales como la realización de láminas de estanqueidad de tejados, de paneles de aislamiento térmico o acústico, y de revestimientos anticorrosión.

Adicionalmente, en el caso de que se desee mejorar las propiedades en frío de las composiciones bituminosas de la invención, tales como el punto de Fraass o la flexibilidad en frío, introduciendo elastómeros tales como los cauchos de tipo SBS (estireno-butadieno-estireno) o los polipropilenos atácticos, éstos pueden ser incorporados bien durante la etapa de degradación de la poliolefina termoplástica, a una temperatura elevada, en presencia del catalizador, o bien, de forma preferente, durante la preparación por dilución de la mezcla final, a una temperatura más baja.

En la preparación de las composiciones bituminosas de la invención, la mezcla de la poliolefina termoplástica y del catalizador, eventualmente en presencia del betún, puede efectuarse según diferentes técnicas utilizando un reactor o una mezcladora, para los modos operatorios discontinuos, o bien una extrusora monohusillo o de husillo doble, para los modos operatorios en continuo.

Por ejemplo, la degradación del polímero a altas temperaturas y en presencia del catalizador permite hacer miscible el polímero en el betún actuando sobre la masa molecular del polímero. El polímero así adaptado presenta una masa molecular media en peso netamente inferior a la del polímero de partida, ya que alcanza un valor del orden de 40.000 a 60.000 para un polietileno o una mezcla de polietilenos, con una polidispersidad baja, que como se indicó más arriba, se reduce en alrededor de un factor de 3 con respecto al polímero de origen.

Las composiciones de tipo betún-polímero conformes a la presente invención están particularmente bien adaptadas a las utilizaciones clásicas de los betunes, particularmente en las aplicaciones de carreteras, como capas antirroderas o capas de asentamiento o de unión de calzada, así como las aplicaciones industriales, en la realización de láminas de

ES 2 285 821 T3

estanqueidad de tejados, de paneles de aislamiento o de revestimientos anticorrosión. Estas utilizaciones constituyen otro objeto de la presente invención.

5 Por otro lado, estas composiciones pueden encontrar igualmente una utilización en el ámbito del tratamiento de residuos finales domésticos o industriales, tales como las cenizas de la incineración de basuras domésticas (REFIOM), como agentes de clarificación inerte y de recubrimiento de estos residuos finales, antes de su almacenamiento.

Los Ejemplos siguientes ilustran la invención, sin limitarla en modo alguno.

10 En los Ejemplos 1 a 4, se utilizarán composiciones de betún-polímero conformes a la invención realizadas a partir de una mezcla maestra MM1 cuya preparación se describe a continuación.

15 Esta preparación se efectúa mediante la degradación de un polietileno en presencia de una proporción de base de betún relativamente baja (30% en peso, con respecto a la mezcla total), y de un catalizador. Se utiliza una base de betún de origen petrolero denominada base B, que, utilizada sola, resulta inadecuada para las aplicaciones de betunes anteriores. Esta base B tiene las siguientes características:

- viscosidad cinemática a 100°C: 615 mm²/s,
- 20 - penetrabilidad a 25°C en 1/10 mm, según la norma NF-T-66004: 500,
- punto de reblandecimiento (temperatura de anillo y bola o TBA, según la norma NF-T 66008): 24,5°C.

25 El polietileno utilizado es un polietileno de alta densidad recuperado a partir de bidones de aceite ya utilizados y triturados hasta la forma de un polvo basto, cuya dimensión menor es del orden de algunos milímetros. Antes de la transformación en forma de bidones, este polietileno es comercializado con la denominación comercial Lupolen 5021 D[®] por la compañía BASF. Sus características son las siguientes:

- densidad: 0,949,
- 35 - índice de fluidez (melt flow index) medido a 190°C bajo una carga de 2,16 kg según la norma ASTM D 1238: 0,5 g/10 mn,
- masa molecular media en peso (1): 150.000,
- 40 - masa molecular media en número (1): 20.000,

(1) medida mediante cromatografía de penetración en gel.

45 Su tasa de cristalinidad medida mediante análisis calorimétrico diferencial (DSC) es del orden del 50%, y no se modifica sensiblemente después de la degradación.

Con el fin de librarse de las condiciones de enfriamiento del polímero al final de la degradación (pasado térmico), se impone el ciclo siguiente a cada muestra:

- 50 - aumento de temperatura desde 50 hasta 200°C a una tasa de 10°C/min,
- meseta de 5 min a 200°C, después descenso desde 200°C hasta 50°C a una tasa de 20°C/min, y meseta de 5 min a 50°C.

55 Su degradación se efectúa con alrededor del 3,5% en peso, con respecto al conjunto de betún más polietileno, de un catalizador de tipo arcilla basado en montmorillonita (silicato de aluminio hidratado con una proporción SiO₂/Al₂O₃ de 4/1), tratado con un ácido mineral, vendido con la marca Tonsil Optimum FF[®] por la compañía Sud-Chemie y denominado en lo sucesivo Tonsil[®]. La mezcla se efectúa en un reactor, con agitación, a 350°C durante 1 hora, de forma que se obtiene una mezcla maestra MM1. La masa molecular media en peso del polietileno degradado es de alrededor de 40.000. A título indicativo, esta mezcla maestra posee un punto de fusión, medido según el método interno de Total de análisis calorimétrico diferencial (DSC), de 126,4°C, mientras que el polietileno degradado solo, con el mismo catalizador y en las mismas condiciones, tiene un punto de fusión de 130,9°C.

65

ES 2 285 821 T3

Ejemplo 1

Este ejemplo concierne a la preparación de una composición de tipo betún-polímero C1 según la invención.

Se procede a la dilución de un 2% en peso de la mezcla maestra MM1 en un 98% en peso de la base de betún B, a 190°C, con agitación, durante 1 hora. La composición C1 así obtenida es moldeada en forma de placas de 2 mm de grosor, de las que se evalúa el aspecto así como ciertas características, tales como:

- el punto de reblandecimiento (o temperatura de anillo y bola, TBA) medido según la norma NF-T 66-008, en °C,
- la penetrabilidad a 25°C, en 1/10 mm (medida según la norma NF-T-66-004),
- el punto de Fraass, en °C (medido según la norma NF-T 66-026), que indica la temperatura a la que aparece la fisuración de una película de ligante sometida a ciertas tensiones mecánicas,
- la viscosidad dinámica Contraves, en mPa.s, medida a 180°C y a una tasa de cizallamiento de 50 s⁻¹, según el método Total 644, y
- la energía de fusión, medida en Julios/g, según el método de DSC.

Los resultados obtenidos se indican en la Tabla 1, a continuación.

La composición C₁ presenta un aspecto liso, homogéneo, que se traduce en una muy buena dispersión del polietileno en el betún. Además, posee una temperatura de anillo y bola o TBA de 35°C, un punto de Fraass de -23°C, una penetrabilidad a 25°C de 213 décimas de mm, un punto de fusión de 118,2°C y una energía de fusión de 2,66 J/g.

Este ejemplo muestra que la composición C₁ según la invención posee unas características tales que se corresponde con una composición bituminosa estándar de Total, clasificada V 180/220, cuyas características son las siguientes:

- temperatura de “anillo y bola” (en °C): entre 34 y 43,
- penetrabilidad a 25°C (en 1/10 de mm): entre 180 y 220,
- punto de Fraass (en °C): inferior o igual a -13.

Ahora bien, una composición tal, mediante la incorporación de polímeros de tipo SBS o SBR, tiene unas tasas del 10 al 20% en peso que permiten, en particular, aumentar considerablemente su TBA, con vistas a conferirle un buen comportamiento con la temperatura, lo que permite ser utilizada como base para realizar láminas de estanqueidad, en particular para tejados.

Ejemplo 2

Este ejemplo concierne a la preparación de una composición C2 según la invención.

Esta composición se prepara a partir de la misma mezcla maestra MM1 que la del ejemplo 1.

Se procede a la mezcla de un 5% en peso de mezcla maestra MM1 y de un 95% en peso de una base de betún denominada base A, que es un residuo a vacío de la destilación directa de un petróleo bruto de tipo ARAMCO y que presenta una viscosidad cinemática, a 100°C, de 625 mm²/s y un punto de reblandecimiento de 23°C; esta base, utilizada sola, es inadecuada para las aplicaciones de betunes.

La composición C2 así obtenida es trabajada en placas de 2 mm de grosor, de forma que se observe su aspecto, que es homogéneo, y se determine la temperatura de “anillo y bola”, que es de 43,5°C, su punto de Fraass, igual a -27°C, su penetrabilidad a 25°C, igual a 190 décimas de mm, su viscosidad Contraves, de 95 mPa.s, su punto de fusión, igual a 121,2°C, y su energía de fusión, de 6,35 J/g.

Se ha obtenido así una composición que posee unas características similares a las de una base de betún estándar de Total, clasificada V 180/220, que puede servir de base para las mismas aplicaciones industriales que en el ejemplo anterior.

Ejemplo comparativo 2

Este ejemplo concierne a la preparación de una composición de betún-polímero de la técnica anterior, obtenida mezclando un 96,5% en peso de la misma base A que en el Ejemplo 2, con un 3,5% en peso de un polietileno de baja densidad (referencia PEBD, en la Tabla 1, a continuación), comercializado con la referencia Lacqtene 1020[®] por la compañía Atochem, de forma que tenga el mismo contenido en polímero que en el Ejemplo 2.

ES 2 285 821 T3

Sus características son las siguientes:

- densidad: 0,924,
- índice de fluidez (melt flow index) medido a 190°C, bajo una carga de 2,16 kg, según la norma ASTM D 1238: 2 g/10 min,
- masa molecular media en peso: 50.000,
medida mediante cromatografía de penetración en gel.

La composición así obtenida, a 190°C con agitación durante 1 hora, es trabajada en placas de 2 mm de grosor, cuyo aspecto no es homogéneo. Su temperatura de “anillo y bola” es de 44°C, su penetrabilidad a 25°C de 175 décimas de mm, su viscosidad Contraves de 86 mPa.s, su punto de fusión de 86,7°C y su energía de fusión de 3,64 J/g.

Se ha obtenido por tanto una composición que posee unas características similares a las de la base de betún estándar del ejemplo anterior, pero sin embargo con una mala homogeneidad, que entrañará por tanto problemas en la aplicación.

Ejemplo 3

Este ejemplo concierne a la preparación de una composición de betún-polímero C3 según la invención.

Se parte de la misma mezcla maestra MM1, de la que se mezcla un 16,5% en peso con un 83,5% en peso de una base de betún estándar clasificada V 180/220.

La composición C3 obtenida presenta una temperatura de anillo y bola de 122°C y una penetrabilidad de 18 décimas de mm, lo que la sitúa al mismo nivel de rendimiento que una base de betún oxidado clasificada 120/25 (TBA/penetrabilidad), utilizará en la fabricación de revestimientos de tejado (Shingles). Posee además una viscosidad Contraves de 930 mPa.s, un punto de fusión de 121,3°C y una energía de fusión de 22,27 J/g. Se tiene por tanto una composición que resiste a la fluencia a temperaturas elevadas, teniendo siempre una viscosidad adaptada.

Ejemplo comparativo 3

Este ejemplo concierne a la preparación de una composición de betún-polímero de la técnica anterior, obtenida mezclando un 88,5% en peso de la misma base de betún V 180/220 que en el Ejemplo 3 con un 11,5% en peso del mismo polietileno de baja densidad (referencia PEBD en la Tabla 1, a continuación), comercializado con la referencia Lacqtene 1020® por la compañía Atochem, de forma que tenga el mismo contenido en polímero que en el Ejemplo 3.

Su mezcla con agitación a 190°C no es homogénea. Su temperatura de anillo y bola, que es de 85°C, cae bruscamente con respecto a la del ejemplo 3, y su penetrabilidad pasa a 43 décimas de mm, lo que no permite que ésta composición se pueda sustituir por una base de betún oxidado clasificada 120/25 (TBA/penetrabilidad), para unas aplicaciones industriales tales como los revestimientos de tejado.

Ejemplo 4

Este ejemplo concierne a la preparación de una composición de betún-polímero C4 según la invención.

Se parte de la misma mezcla maestra MM1, de la que se mezcla un 10% en peso con un 90% en peso de la base de betún denominada base A, definida en el Ejemplo 2, que es una base inadecuada para las aplicaciones de betunes investigadas. Después de trabajar la composición obtenida en placas de 2 mm de grosor y de verificar su aspecto homogéneo, se miden las siguientes características:

- temperatura de anillo y bola: 120°C,
- penetrabilidad: 65 décimas de mm,
- punto de Fraass: -19°C,
- viscosidad Contraves: 200 mPa.s,
- punto de fusión: 121,3°C,
- energía de fusión: 12,74 J/g.

ES 2 285 821 T3

Este ejemplo muestra claramente que la dilución de una mezcla maestra según la invención en una base de betún inadecuada para las aplicaciones contempladas, permite obtener un betún modificado que tiene algunas de las características de los betunes para carreteras comerciales, y aquí, especialmente, de un betún V 50/70 de Total, cuyas características son las siguientes:

- temperatura de “anillo y bola” o TBA (en °C): entre 45 y 51,
- penetrabilidad a 25°C (en 1/10 de mm): entre 50 y 70.

Se apreciarán los elevados valores de la temperatura de reblandecimiento (TBA =120°C), así como las buenas propiedades en frío de la composición C4 conforme a la invención, que presenta por tanto unas características tales que puede ser utilizada para realizar recubrimientos en caliente para aplicaciones de carreteras.

Las características de las composiciones de los ejemplos 1 a 4 y de los ejemplos comparativos 2 y 3 anteriores, se reúnen en la Tabla 1, a continuación.

TABLA 1

Ejemplo	1	2	Comp. 2	3	Comp. 3	4
Betún (% en peso)	Base B 98	Base A 95	Base A 96,5	V180/220 83,5	V180/220 88,5	Base A 90
Mezcla maestra (% en peso)	MM1 2	MM1 5	- -	MM1 16,5	- -	MM1 10
PEBD (% en peso)	-	-	3,5	-	11,5	-
Aspecto de la placa a 190°C	homogéneo	homogéneo	no homogéneo	homogéneo	no homogéneo	homogéneo
TBA (°C)	35	43,5	44	122	85	120
Penetrabilidad (en 1/10mm)	213	190	175	18	43	65
T Fraass (°C)	-23	-27	-	-	-	-19
Flexibilidad en frío (°C)	-	-	-5	-	5	-
Viscosidad a 180° C, 50 s ⁻¹ (en mPa.s)	48	95	86	930	700	200
Punto de fusión (°C)	118,2	121,2	86,7	122,7	87,9	121,3
Energía de fusión (J/g)	2,66	6,35	3,64	22,27	11,25	12,74

Ejemplo 5

Se procede a la preparación de una mezcla maestra MM2, mediante la degradación de un polipropileno isotáctico comercializado con la referencia HOSTALEN PPK 1032® por la compañía Hoechst, con las masas moleculares medias, determinadas mediante cromatografía de penetración en gel, de 380.000 para la masa molecular en peso de 103.000 para la masa molecular en número, en presencia de un 1% en peso de un catalizador de óxido cuproso, y se mezcla con una base de betún B, a razón de un 70% en peso de polipropileno, con respecto al peso total de la mezcla.

Se opera en una mezcladora con una velocidad de rotación de 200 vueltas/min y a 300°C durante 30 minutos.

El polipropileno degradado obtenido tiene una masa molecular media en peso de alrededor de 57.000.

ES 2 285 821 T3

A partir de esta mezcla maestra MM2, se produce una composición C5 mezclando un 20% en peso de MM2 con un 80% de un betún comercial, referencia V 110/130 EXP202, con una penetrabilidad de 110-130 décimas de mm y un punto de reblandecimiento o TBA de 43°C, en una mezcladora Rayneri, a 180°C.

La composición C5 así obtenida es trabajada a 190°C en placas de 2 mm de grosor, de forma que se observe su aspecto, que es homogéneo, y se determine su temperatura de “anillo y bola” TBA, que es de 154°C, y su penetrabilidad a que es de 16 décimas de mm. Una prueba de flexibilidad en frío, según el método interno Total 587, da un valor de -5°C. Su viscosidad Contraves es de 480 mPa.s, su punto de fusión es de 151°C y su energía de fusión de 7,1 J/g.

La composición C5 según la invención presenta una temperatura de “anillo y bola” elevada, lo que le confiere un buen comportamiento con la temperatura, y una buena rigidez, lo que permite utilizarla para la realización de paneles de insonorización o de láminas de estanqueidad, y sustituir a las composiciones de betún y de polipropileno atáctico, utilizado a unas tasas del 20 al 30% en peso.

Ejemplo comparativo 5

Este ejemplo concierne a la preparación de una composición de betún-polímero de la técnica anterior, obtenida mezclando un 86% en peso del mismo betún comercial que en el Ejemplo 5, referencia V 110/130 EXP202, con un 14% en peso de un polipropileno atáctico (referencia APP en la Tabla 2, a continuación), que es una poliolefina amorfa y es comercializada con la referencia Vestoplast® por la compañía Hüls, de forma que tenga el mismo contenido en polímero que en el Ejemplo 5.

Su mezcla con agitación a 190°C es al límite de homogeneidad.

Su temperatura de anillo y bola, que es de 97°C, cae bruscamente con respecto a la del ejemplo 5 ($\Delta T = 57^\circ\text{C}$), y su penetrabilidad pasa a 47 décimas de mm.

Tales características no permiten a esta composición ser sustituida como anteriormente para las mismas aplicaciones industriales.

Ejemplo 6

A partir de la anterior mezcla maestra MM2 se realiza una composición C6 mediante la mezcla de un 11,5% en peso de MM2 con un 88,5% de la base de betún B, en las mismas condiciones que en el Ejemplo 5.

La temperatura de “anillo y bola” TBA de la composición C6 es de 151°C, su penetrabilidad es de 37 décimas de mm, su punto de fusión de 150,2°C, su energía de fusión de 6,7 J/g y su viscosidad Contraves de 74 mPa.s. Su flexibilidad en frío es de -5°C. Esta composición C6 puede por tanto ser utilizada para la misma aplicación que la del Ejemplo 5.

Ejemplo comparativo 6

Este ejemplo concierne a la preparación de una composición de betún-polímero de la técnica anterior, obtenida mezclando un 92% en peso de la misma base de betún B con un 8% en peso del mismo polipropileno atáctico que el del Ejemplo comparativo 5 (referencia APP en la Tabla 2, a continuación), de forma que tenga el mismo contenido en polímero que en el Ejemplo 6.

Su mezcla con agitación a 190°C no da una buena homogeneidad.

Su temperatura de anillo y bola, que es de 62°C, cae aún más bruscamente con respecto a la del Ejemplo 6 ($\Delta T = 89^\circ\text{C}$), y su penetrabilidad pasa a 105 décimas de mm, lo que no permite que esta composición sea sustituida como anteriormente para las mismas aplicaciones industriales.

Las características de las composiciones de los Ejemplos 5 y 6, y de los Ejemplos comparativos 5 y 6, se reúnen en la Tabla 2, a continuación.

ES 2 285 821 T3

TABLA 2

Ejemplo	5	Comp. 5	6	Comp. 6
Betún (% en peso)	V110/130 80	V110/130 86	Base B 88,5	Base B 92
Mezcla maestra (% en peso)	MM2 20	- -	MM2 11,5	- -
APP% peso	-	14	-	8
Aspecto de la placa a 190°C	homogéneo	límite homogéneo	homogéneo	no homogéneo
TBA (°C)	154	97	151	62
Penetrabilidad (en 1/10 mm)	16	47	37	105
Flexibilidad en frío (°C)	-5	5	-5	-5
Viscosidad a 180°C, 50 s ⁻¹ (en mPa.s)	480	500	74	110
Punto de fusión (°C)	151	144,4	150,2	139,7
Energía de fusión (J/g)	7,10	1,29	6,70	1,33

REIVINDICACIONES

1. Composiciones bituminosas de tipo betún-polímero, en fase homogénea, que comprenden al menos una base de betún y al menos un 1% en peso de una poliolefina termoplástica cuya tasa de cristalinidad medida mediante análisis calorimétrico diferencial (DSC) es superior o igual al 30%, teniendo dicha poliolefina termoplástica una masa molecular media en peso inferior o igual a 60.000, y que ha sido obtenida por la degradación parcial de una poliolefina con una masa molecular media en peso comprendida entre 80.000 y 1.000.000 a una temperatura comprendida entre 200°C y 600°C en presencia de un catalizador elegido entre sólidos minerales que contienen cobre o sólidos minerales con una base de aluminio y de silicio que presentan un carácter ácido,

presentando dichas composiciones

- una temperatura de fusión, medida mediante análisis calorimétrico diferencial (DSC), superior o igual a 110°C, y
- una penetrabilidad a 25°C, medida según la norma NF-T 66-004, inferior o igual a 300 décimas de milímetro.

2. Composiciones bituminosas según la reivindicación 1, **caracterizadas** porque la poliolefina termoplástica se elige del grupo formado por polietilenos de densidad media o de alta densidad, polipropilenos o copolímeros de olefinas.

3. Composiciones bituminosas según una de las reivindicaciones 1 a 2, **caracterizadas** porque el polímero se obtiene mediante la degradación parcial de una poliolefina tal como un polietileno de alta densidad o un polipropileno.

4. Composiciones bituminosas según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizadas** porque la poliolefina es un polietileno cuya tasa de cristalinidad es superior o igual al 50%.

5. Composiciones bituminosas según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizadas** porque la poliolefina es un polipropileno cuya tasa de cristalinidad es superior o igual al 30% y preferiblemente, superior o igual al 35%.

6. Composiciones bituminosas según una de las reivindicaciones 3 a 5, **caracterizadas** porque la polidispersidad del polímero degradado se reduce en alrededor de un factor de 3 con respecto al polímero de origen.

7. Composiciones bituminosas según una de las reivindicaciones 3 a 6, **caracterizadas** porque la poliolefina de origen que ha sido degradada posee una masa molecular media en peso comprendida entre 80.000 y 1.000.000, y preferiblemente entre 150.000 y 450.000.

8. Composiciones bituminosas según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizadas** porque tienen una viscosidad dinámica inferior o igual a 3.000 mPa.s, medida a 180°C y a una tasa de cizallamiento de 50 s⁻¹.

9. Composiciones bituminosas según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizadas** porque su temperatura de anillo y bola medida según la norma NF-T 66-008 es superior o igual a 30°C.

10. Composiciones bituminosas según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizadas** porque presentan una energía de fusión medida mediante análisis calorimétrico diferencial superior o igual a 2 Julios/gramo, y en particular comprendida entre 2 y 200 Julios/gramo.

11. Utilización de composiciones bituminosas según una de las reivindicaciones precedentes, con un contenido comprendido entre el 1 y el 15% en peso de poliolefina termoplástica, en las aplicaciones de carreteras, como recubrimientos antirroderas o como capas de unión de calzada.

12. Utilización de composiciones bituminosas según una de las reivindicaciones 1 a 11, con un contenido comprendido entre el 3 y el 25% en peso de poliolefina termoplástica, en aplicaciones industriales, para la realización de láminas de estanqueidad de tejados, paneles de aislamiento y de insonorización o de revestimientos anticorrosión.