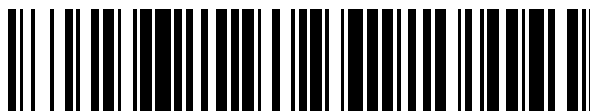


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 338 518**

51 Int. Cl.:

**C08K 3/32** (2006.01)

**C08L 95/00** (2006.01)

12

### TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **04718322 .3**

96 Fecha de presentación: **08.03.2004**

97 Número de publicación de la solicitud: **1606344**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **21.12.2005**

54 Título: **Ligante bituminoso y su procedimiento de preparación**

30 Prioridad:  
**07.03.2003 FR 0302896**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**26.11.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**26.11.2012**

73 Titular/es:  
**Innophos, Inc. (100.0%)  
259 Prospect Plains Road  
Cranbury, NJ 08512, US**

72 Inventor/es:  
**DUPUIS, DOMINIQUE;  
LESUEUR, DIDIER;  
POTTI, JUAN JOSÉ;  
ORANGE, GILLES y  
GODBER, JOHN**

74 Agente/Representante:  
**CURELL AGUILÁ, MIREIA**

**ES 2 338 518 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**

Ligante bituminoso y su procedimiento de preparación.

5 La presente invención tiene por objeto un procedimiento de preparación de un ligante bituminoso, el ligante bituminoso susceptible de ser obtenido mediante este procedimiento y unos hormigones bituminosos que comprenden este ligante.

10 Los ligantes bituminosos se utilizan especialmente en los campos de las calzadas, de los materiales de techumbre, de los revestimientos y de la estanqueidad. Se puede citar por otra parte la utilización del asfalto para la realización de las calzadas.

15 En el sentido de la presente invención, se entiende por ligante bituminoso los betunes y/o cualquier composición a base de betún. Por ligante bituminoso, se entiende así, en el sentido de la presente invención, tanto un ligante a base de betún puro como unos ligantes que contienen cualquier tipo de aditivos habituales, en particular unos polímeros. En el ámbito de la presente invención, se hablará indiferentemente de ligante o de ligante bituminoso.

20 En general, hormigones bituminosos comprenden un ligante bituminoso y unos agregados o cargas minerales. Se puede tratar, en particular, de granulados o de piedras, de arena, y de finos. Los hormigones bituminosos pueden también ser denominados aglomerados bituminosos.

25 Sin embargo, dichos ligantes adolecen de numerosos inconvenientes cuando se utilizan como tales para diferentes aplicaciones: se puede citar en particular una sensibilidad importante a la temperatura, una adherencia limitada frente a los agregados, unas propiedades mediocres a bajas temperaturas, una baja resistencia al desgaste y a los choques.

Además, los ligantes bituminosos son difíciles de manipular, y necesitan unas tecnologías específicas.

30 Así, en el caso de una calzada, en particular en el caso de la capa de rodadura de una calzada o carretera, los constituyentes principales son unos hormigones bituminosos que están constituidos por aproximadamente el 95% en masa de granulados y por aproximadamente el 5% en masa de betún que sirve de ligante. En este caso, el papel del betún como ligante es preponderante sobre las propiedades de la carretera, que está sometida a diversas tensiones de origen mecánico: fractura térmica, desgaste y roderas.

35 En efecto, a baja temperatura, inferior a aproximadamente -10°C, el ligante evoluciona hacia un estado vítreo y se vuelve quebradizo. Se pueden formar entonces largas fisuras transversales debido a las tensiones térmicas, denominadas fracturas térmicas.

40 A más alta temperatura, cerca de 0°C, la calzada puede aún agrietarse bajo el efecto del desgaste. De ello resultan una multitud de fisuras, principalmente longitudinales, interconectadas.

45 Por último, a temperaturas más elevadas, superiores o igual a aproximadamente 60°C, el ligante se vuelve cada vez más fluido y pasa de un estado viscoelástico a un estado viscoso newtoniano, con una viscosidad cada vez más baja. Asimismo, el paso repetido de masas elevadas, que constituyen los vehículos, entre los cuales los vehículos pesados, sobre la calzada contribuyen a deformar el aglomerado y por lo tanto el ligante bituminoso de manera permanente, y por lo tanto a deformar la calzada. Este fenómeno es el origen de las roderas.

El ligante asegura además la impermeabilización de la calzada, protegiendo así los basamentos de la carretera.

50 Las principales características demandadas a la calzada de una carretera y por lo tanto a los ligantes bituminosos son por lo tanto una buena resistencia a las fisuras a baja temperatura, típicamente a temperaturas inferiores o iguales a aproximadamente -15°C, y una baja deformación a alta temperatura, típicamente a unas temperaturas superiores o iguales a aproximadamente 60°C, y una buena resistencia al desgaste para mejorar la durabilidad.

55 Los industriales utilizan generalmente unos aditivos para paliar las deficiencias de los ligantes bituminosos, y así mejorar sus propiedades, en particular sus propiedades reológicas.

60 Se conoce especialmente añadir a estos ligantes bituminosos unos ácidos minerales o unos compuestos fosforados. Por ejemplo, la solicitud de patente internacional WO 98/44047 describe una mezcla de betún, de polímeros y de ácido polifosfórico. La adición de ácido permite mejorar las propiedades viscoelásticas del ligante bituminoso a unas temperaturas bajas y a unas temperaturas elevadas. Además, esta adición de ácido permite conservar las buenas propiedades de la mezcla para una cantidad de polímero añadido más baja. Según la solicitud de patente internacional WO 96/28513, un tratamiento de una mezcla de betún aditivado de polímeros por un adyuvante de tipo ácido permite promover las uniones químicas entre el betún y los polímeros.

65 La solicitud de patente WO 95/28446 describe unas composiciones betún-polímero reticulado obtenidas mediante

mezcla de un betún con un elastómero reticulable al azufre y un agente de acoplamiento donante de azufre seguido de la adición, después de la reticulación, del polímero de un adyuvante mineral de tipo ácido o anhídrido de ácido. Sin embargo, en este documento, el elastómero utilizado no está reticulado antes de su mezcla en el betún, y la reticulación tiene por lo tanto lugar en el betún.

Se conoce asimismo añadir a estos ligantes bituminosos unos desechos de caucho en polvo vulcanizados. Por ejemplo, la solicitud de patente francesa FR 2 764 897 describe una mezcla de betún, de desechos de caucho en polvo y de copolímeros utilizada como ligante para carretera. La solicitud de patente francesa FR 2 732 702 describe una mezcla de betún, de desechos de caucho en polvo y de catalizadores de digestiones, que son unos polímeros sintéticos de insaturación olefínica, tales como los copolímeros de tipo SBS, SBR, EVA, EMA, EPDM, y el caucho de nitrilo. La solicitud francesa FR 2 657 447 describe un procedimiento de preparación de una mezcla de betún-caucho.

La introducción de caucho en unos betunes permite mejorar las propiedades de los aglomerados, dar una mayor flexibilidad a los revestimientos realizados, mejorar su resistencia al desgaste a bajas temperaturas, y disminuir los fenómenos de ruido y de reflexiones de fuentes luminosas. La utilización de caucho de recuperación a este efecto, permite además contribuir a la eliminación de neumáticos usados de orígenes diversos.

Los desechos de caucho en polvo pueden ser utilizados o bien como polvos añadidos a la mezcla de arena y granulados, se habla entonces de incorporación por vía "seca", o bien incorporados en caliente directamente en el ligante, se habla entonces de incorporación por vía "húmeda". Las propiedades obtenidas son entonces diferentes, según la tecnología utilizada.

La incorporación del desecho de caucho en polvo en el betún en caliente permite así modificar las propiedades del ligante.

Sin embargo, la utilización de estos desechos de caucho en polvo no es fácil puesto que estos productos deben ser utilizados en unos porcentajes relativamente elevados, lo cual plantea unos problemas de incorporación en el betún y de viscosidad del betún así aditivado.

De manera sorprendente, la solicitante ha descubierto que la incorporación en el betún de desechos de caucho en polvo y de ácido permite mejorar las propiedades del ligante bituminoso, en particular sus propiedades reológicas.

De manera sorprendente, la solicitante ha descubierto una sinergia entre el ácido y los desechos de caucho en polvo.

La presente invención tiene por lo tanto por objeto un procedimiento de preparación de un ligante bituminoso que comprende las etapas sucesivas siguientes:

- a) mezclar 0,05 a 5% en peso de ácido, 0,5 a 25% en peso de desechos de caucho en polvo y 70 a 99,5% en peso de betún calentado a una temperatura comprendida entre 120 y 220°C,
- b) calentar la mezcla a una temperatura comprendida entre 120 y 220°C durante un periodo comprendido entre 15 minutos y 10 horas, ventajosamente entre 15 minutos y 3 horas, bajo agitación, y
- c) llegado el caso, desgasificar las burbujas de aire eventualmente presentes en la mezcla.

En el sentido de la presente invención, se entiende por ácido cualquier ácido de Bronsted y de Lewis. Se puede tratar de ácidos minerales u orgánicos.

En el sentido de la presente invención, se entiende por ácido mineral, el ácido clorhídrico, nítrico, sulfúrico, fosforoso, hipofosfórico, fosfórico, polifosfórico, sulfónico o las sales metálicas de estos ácidos, tales como en particular los nitratos, sulfatos, cloruros de hierro, cerio, cobre, y aluminio por ejemplo.

En el sentido de la presente invención, se entiende por ácido orgánico los ácidos mono o policarboxílicos que tienen un número de átomos de carbono comprendido entre 1 y 22, en particular el ácido tártrico, el ácido cítrico, el ácido oxálico, el ácido sulfónico, el ácido adípico, ventajosamente que tienen un número de átomos de carbono superior a 8, los ácidos organofosfatos, los ácidos organofosfonatos, en particular los ácidos alquifosfónicos (OPA), los ácidos organofosfinatos, los aminoácidos, los ácidos amino-fosfónicos (AMPA), los ácidos amino-fosfóricos, los ácidos aminofosfínicos, los ácidos carbámicos, los ácidos organotiofosfóricos, los ácidos organotiofosfónicos, los ácidos organotiofosfínicos, los ácidos tioicos.

Ventajosamente, el ácido utilizado es un ácido sulfúrico, un ácido fosfórico, un ácido polifosfórico o un ácido organofosfato. Aún más ventajosamente, el ácido añadido es un ácido fosfórico o un ácido polifosfórico.

Ventajosamente, el ácido fosfórico es el ácido ortofosfórico, también denominado ácido monofosfórico, de fórmula

H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Los ácidos polifosfóricos según la invención se pueden seleccionar de entre los descritos en el libro titulado «Phosphorus an outline of its Chemistry, Biochemistry and Uses», quinta edición, D.E.C. Corbridge, Elsevier, 1995 páginas 170 y 180 a 182.

5 El ácido polifosfórico se selecciona ventajosamente de entre el ácido pirofosfórico o ácido difosfórico de fórmula H<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, el ácido trifosfórico de fórmula H<sub>5</sub>P<sub>3</sub>O<sub>10</sub>, los ácidos polifosfóricos de fórmula H<sub>n+2</sub>P<sub>n</sub>O<sub>3n+1</sub>, los ácidos metafosfóricos de fórmula H<sub>n</sub>P<sub>n</sub>O<sub>3n</sub>, o sus mezclas.

10 Como se indica en la página 181 del documento «Phosphorus an outline of its Chemistry, Biochemistry and Uses» mencionado anteriormente, el ácido fosfórico o los ácidos polifosfóricos comerciales están caracterizados por su equivalente en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> o H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> expresados en porcentaje con respecto al peso del ácido.

15 Así, existe una clase de ácidos denominados superfosfóricos cuyo equivalente en H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> es superior a 100. Estos ácidos superfosfóricos son los ácidos polifosfóricos más ventajosos.

Los ácidos pueden ser utilizados en forma libre o en forma de sales.

20 Los ácidos pueden estar en forma líquida o sólida. Cuando los ácidos están en forma líquida, es posible ponerlos en forma de un polvo mediante impregnación de un soporte mineral poroso en el caso del ácido orto o polifosfórico. El soporte mineral poroso es un sólido mineral de gran porosidad, ventajosamente su volumen es de por lo menos 1 ml/g, aún más ventajosamente de por lo menos 3 ml/g. Se selecciona en particular de entre las sílices, las alúminas y los silicoaluminatos.

25 La ventaja del compuesto a base de ácido fosfórico o polifosfórico soportado sobre un sólido mineral de gran porosidad es que está en forma de polvo o de granulados, y por lo tanto se puede manipular muy fácilmente con respecto a las disoluciones de ácidos líquidos, que son muy viscosas.

30 Otra ventaja de este compuesto es que permite reforzar los productos bituminosos en los que está incorporado, en particular a nivel de la rigidez a alta temperatura.

Por último, este compuesto conserva las mismas propiedades que las de los ácidos fosfóricos o polifosfóricos.

35 Según una variante ventajosa de la invención, la cantidad en peso de ácido añadida a la mezcla en la etapa a) está comprendida entre el 0,5 y el 2% en peso con respecto al peso total de la mezcla.

Los desechos de caucho en polvo pueden ser obtenidos a partir de caucho natural o sintético, de tipo estireno-butadieno, o por trituración de neumáticos en particular, de alfombras de suelo o de suelas de zapatos.

40 Como ejemplos de composiciones de desechos de caucho en polvo, se proporcionan las composiciones aproximadas siguientes:

	Vehículos ligeros	Vehículos pesados
Caucho/elastómeros	48%	45%
Negro de carbono/sílice	22%	22%
Metal	15%	25%
Textil	5%	-
Óxido de zinc	1%	2%
Azufre	1%	1%
Otros aditivos diversos	8%	5%

Evidentemente, el metal y el tejido se han eliminado de los desechos de caucho en polvo después de la trituración.

45 La diferencia esencial entre los diferentes tipos de desechos de caucho en polvo reside en la naturaleza de los cauchos que pueden ser uno o varios elastómeros de síntesis, tales como el polibutadieno, el SBR, que pueden estar asociados a caucho natural en el caso de los neumáticos de vehículos ligeros, o caucho natural en el caso de neumáticos de vehículos pesados.

50 Un análisis DSC, calorimetría diferencial, de los granos de desechos de caucho en polvo muestra unas temperaturas de transición vítrea bastante constantes y del orden de -60°C sobre unos desechos de caucho en polvo procedentes de neumáticos de vehículos pesados, más variables, entre -35 y -100°C, sobre unos desechos de caucho en polvo procedentes de neumáticos de vehículos ligeros; esta dispersión se debe aparentemente a la diversidad de los elastómeros utilizados.

55 La granulometría está definida por las fábricas de trituración que proponen un gran número de grados según las utilizaciones consideradas. Los grados más corrientes corresponden a una granulometría comprendida entre 0,5 y

## ES 2 338 518 T3

1,5 mm, 1 y 2 mm, 1 y 3 mm, 1 y 4 mm, 1 y 5 mm, 1 y 6 mm, 1 y 7 mm.

5 En el marco de la presente invención, los desechos de caucho en polvo tienen un diámetro inferior a 5 mm, ventajosamente el diámetro de los desechos de caucho en polvo está comprendido entre 0,0001 y 2 mm, aún más ventajosamente es inferior a 1,5 mm.

10 Según una variante ventajosa de la invención, la cantidad en peso de desechos de caucho en polvo añadida a la mezcla en la etapa a) está comprendida entre el 1 y el 10% en peso con respecto al peso total de la mezcla, aún más ventajosamente entre el 3 y el 7% en peso con respecto al peso total de la mezcla.

15 La cantidad total de betún añadida a la mezcla corresponde al peso total de la mezcla menos el peso de las cantidades de ácido y de desechos de caucho en polvo añadidos.

15 En el sentido de la presente invención, se entiende por betún tanto cualquier composición de betún puro como cualquier composición a base de betún que contiene cualquier tipo de aditivos habituales, en particular unos polímeros.

20 Según otra variante ventajosa de la invención, el betún, añadido durante la etapa a), se calienta a una temperatura comprendida entre 140 y 190°C.

20 La mezcla obtenida tras la etapa b) se calienta a continuación ventajosamente a una temperatura comprendida entre 140°C y 190°C.

25 El nuevo procedimiento se desarrolla en unas condiciones más suaves que los procedimientos en caliente de la técnica anterior, en los que se requería calentar mucho el betún para facilitar el hinchamiento de los desechos de caucho en polvo. Esto permite además limitar los fenómenos de oxidación del betún y acortar los tiempos de homogeneización de una mezcla polímero-betún clásica.

30 Según una variante ventajosa de la invención, la etapa a) se realiza mezclando el betún y el ácido seguido de la adición de los desechos de caucho en polvo.

Según otra variante ventajosa de la invención, la etapa a) se realiza mezclando previamente el ácido y los desechos de caucho en polvo antes de su adición al betún.

35 Según otra variante ventajosa de la invención, la etapa a) se realiza mediante el mezclado de por lo menos una parte del betún y de los desechos de caucho en polvo seguida de la adición del ácido y, llegado el caso, de la adición final de la cantidad restante de betún.

40 La presente invención tiene asimismo por objeto un ligante bituminoso susceptible de ser obtenido mediante el procedimiento tal como se ha descrito anteriormente.

45 La relación de viscosidad, a 135°C, entre un ligante bituminoso que comprende unos desechos de caucho en polvo, pero no ácido, denominado ligante sin ácido, y un ligante bituminoso según la invención, denominado ligante que contiene ácido, está comprendida entre el 10 y el 70%, ventajosamente entre el 10 y el 50%. El betún utilizado para la fabricación del ligante sin ácido y para la del ligante con ácido es idéntico, en particular, comprende los mismos aditivos, tales como unos polímeros, aparte del ácido. El ligante bituminoso según la invención es menos viscoso que un ligante sin ácido, a igual temperatura.

50 La diferencia de temperatura crítica entre el ligante bituminoso que comprende unos desechos de caucho en polvo, pero no ácido, denominado ligante sin ácido, y un ligante bituminoso según la invención, denominado ligante que contiene ácido, está comprendida entre 1 y 50°C, ventajosamente entre 1 y 25°C. El betún utilizado para la fabricación del ligante sin ácido y para la del ligante con ácido es idéntico, en particular, comprende los mismos aditivos, tales como unos polímeros, aparte del ácido. El ligante bituminoso según la invención presenta una temperatura crítica más elevada que la del ligante sin ácido, siendo la temperatura crítica medida según el mismo modo de realización.

55 La temperatura crítica, que está definida en la norma AASHTO, se puede medir o bien según un modo de realización denominado en caliente, o bien según un modo de realización denominado en frío.

60 La determinación de la temperatura crítica según un modo de realización en caliente está descrita en la norma HTPP5-98 o EN1427. Se mide entonces la temperatura de reblandecimiento (denominada temperatura crítica) según el ensayo denominado TBA, es decir "Ring and Ball Test".

65 La determinación de la temperatura crítica según un modo de realización en frío está descrita en la norma HTPP1-98 o AASHTO. Se mide entonces la temperatura de deformación bajo tensión según el ensayo denominado BBR, es decir "Bending Beam Rheometer".

El procedimiento según la invención permite la obtención de un ligante bituminoso que contiene un porcentaje más bajo de desechos de caucho en polvo y que presenta las mismas propiedades, especialmente reológicas, que un ligante bituminoso de la técnica anterior que comprende un porcentaje más alto de desechos de caucho en polvo.

5 El ligante bituminoso según la invención se puede preparar asimismo en forma de una mezcla-maestra con unas concentraciones más altas de ácido y de desechos de caucho en polvo, y diluir a continuación en caliente con betún puro y/o con un ligante bituminoso cualquiera, de manera que se obtiene un ligante bituminoso que presenta las concentraciones en ácido y en desechos de caucho en polvo buscadas así como las propiedades, en particular reológicas, deseadas.

10 El ligante bituminoso según la invención se puede utilizar en unos materiales de construcción, en particular unos materiales de techumbre. Se puede utilizar asimismo como agente de estanqueidad, como revestimiento superficial o como sistema antisubida de las fisuras.

15 El ligante según la invención se puede utilizar como betún polimérico, en la fabricación de hormigón bituminoso en caliente o en frío utilizable en particular como capa de rodadura o inferior, como revestimiento superficial o como sistema antisubida de las fisuras.

20 La presente invención tiene asimismo por objeto un hormigón bituminoso que comprende el ligante según la invención y la cantidad necesaria de granulados.

La presente invención tiene asimismo por objeto un procedimiento de preparación de dicho hormigón bituminoso.

25 Según una variante ventajosa de la invención, el hormigón bituminoso se prepara según un procedimiento en caliente. Los granulados se añaden al ligante según la invención, bajo agitación, a una temperatura comprendida ente 120 y 220°C. Ventajosamente, los granulados se añaden al ligante bajo agitación a una temperatura comprendida entre 120 y 190°C.

30 Según una variante ventajosa de la invención, el hormigón bituminoso se prepara según un procedimiento en frío. El procedimiento de preparación en frío del hormigón bituminoso comprende las etapas siguientes:

- 35 i) preparar una emulsión de betún mezclando agua, un ligante bituminoso según la invención y un emulsionante a temperatura ambiente,
- ii) incorporar granulados en la emulsión de betún, obtenida en la etapa i), bajo agitación a temperatura ambiente,
- 40 iii) extender la emulsión obtenida en la etapa ii) para obtener una capa uniforme de la mezcla obtenida en la etapa ii),
- iv) romper la emulsión de betún.

45 Se puede utilizar cualquier tipo de emulsionante en la etapa i).

Según una variante de la invención, los desechos de caucho en polvo, eventualmente pre-mezclados con el ácido, se introducen al mismo tiempo que los granulados en el betún, que comprende eventualmente el ácido.

50 Preferentemente, los granulados se introducen ulteriormente en la mezcla betún-desechos de caucho en polvo-ácido, es decir en el ligante según la invención.

El hormigón según la invención se utiliza para la fabricación de calzadas, en particular de la capa de rodadura de una calzada o de una carretera.

55 Se puede utilizar asimismo como revestimiento superficial o como sistema antisubida de las fisuras.

La presente invención tiene asimismo por objeto la utilización de un ácido para facilitar la incorporación de desechos de caucho en polvo en un ligante bituminoso.

60 La presente invención se refiere asimismo a una premezcla que contiene entre el 0,02% y el 91% en peso de ácido y entre el 9% y el 99,98% en peso de desecho de caucho en polvo. Ventajosamente, contiene entre el 5% y el 50% en peso de ácido y entre el 50% y el 95% en peso de desecho de caucho en polvo. De manera ventajosa, contiene entre el 10 y el 20% en peso de ácido y entre el 80% y el 90% en peso de desecho de caucho en polvo. Ventajosamente, esta premezcla se utiliza en el procedimiento de preparación de ligante bituminoso según la presente invención.

65

Los ejemplos siguientes ilustran la invención sin limitar por ello su alcance.

**Ejemplo 1: Preparación de los betunes aditivados**

5 Se coloca el betún en un vaso de precipitado. Se calienta entonces el vaso de precipitado con la ayuda de una placa calentadora hasta 170°C, hasta que esté totalmente líquido.

Se efectúa a continuación la incorporación del aditivo. El aditivo puede ser cualquier aditivo añadido habitualmente, en particular un polímero y/o desechos de caucho en polvo vulcanizado y/o ácido.

10 La mezcla se mantiene a 170°C durante aproximadamente 120 minutos bajo agitación con la ayuda de un agitador rotativo a 300 rpm/min. La temperatura se mantiene estrictamente por debajo de 180°C, con el fin de no alterar las características del betún.

15 Después del amasado, la mezcla se mantiene durante 10 minutos a aproximadamente 170°C bajo agitación a velocidad lenta con el fin de eliminar las burbujas de aire que se podrían haber formado.

La mezcla está entonces terminada y lista para ser usada.

20 **Ejemplo 2: Determinación de las propiedades reológicas de un betún SHELL 70/100 aditivado**

Para las pruebas, se ha utilizado un betún de grado 70/100 (grado Pen). Se trata de un betún que procede de la compañía SHELL, situada en Petit Couronne en Francia.

25 1/ Ensayos de reología

La deformación en caliente es un factor determinante que debe ser tenido en cuenta en una formulación de aglomerados bituminosos. Las especificaciones sobre los ligantes están concebidas de manera que los aglomerados correspondientes tengan una buena resistencia a la rodada. En Europa, las propiedades de los ligantes a alta temperatura se evalúan por el punto de reblandecimiento bola-anillo (TBA). En Estados Unidos, el SHRP ha desarrollado un criterio basado en la proporción módulo complejo/ángulo de fase, evaluado a través de un ensayo de reología: prueba DSR (Dynamic Shear Rheometer).

35 La caracterización reológica del betún aditivado se realiza según un procedimiento derivado de las normas SHRP (AASHTO TP5-98).

El campo de frecuencia utilizado está comprendido entre 7,8 Hz y 200 Hz, para un campo de temperatura que varía entre 25°C y 60°C.

40 Las pruebas de reología se realizan en cizallamiento anular, con la ayuda de un viscoelastómetro Metravig RDS VA 2000.

El betún líquido se introduce en la célula de cizallamiento, previamente calentada a 110°C. Cuando la temperatura ha bajado hasta los 45°C, el betún ya no fluye y el conjunto de la estructura se ciñe y está listo para las mediciones.

45 La muestra de betún tiene un grosor de 1 mm.

Las pruebas se realizan a diferentes temperaturas, a 30, 40, 50 y 60°C, y en un campo de frecuencias que permite demostrar el comportamiento del material, es decir a 7,8 - 15,6 - 31,2 - 62,5 - 125 y 200 Hz.

50 2/ Propiedades reológicas del betún modificado en presencia del polímero en forma de caucho vulcanizado

Los resultados obtenidos se refieren al módulo complejo  $G^*$ , a los componentes elásticos  $G'$  y viscosos  $G''$  del módulo, y al ángulo de fase  $\delta$ .

55 Estos resultados se pueden representar o bien a isofrecuencia (isocronas) en función de la temperatura, o bien a isotemperatura (isotermas) en función de la frecuencia.

60 En este ejemplo, los modos de preparación del betún y los ensayos de reología se han llevado a cabo tal como se ha descrito anteriormente.

El desecho de caucho en polvo vulcanizado es un polvo obtenido mediante criotrituración a partir de neumáticos de vehículos pesados: granulometría  $D_{max} < 500$  micrones (Micronis).

65 El polímero SBS (SBS lineal) es un polvo micronizado: D1101 Kraton.

El ácido polifosfórico (APP) utilizado es un ácido condensado al 105% (Rhodia).

Se han comparado cuatro productos:

- 5 i) Betún de referencia SHELL 70/100 sin aditivo;
- ii) y iii) Betún aditivado desecho de caucho en polvo vulcanizado: 5%, y 10% en peso.
- iv) Betún aditivado polvo de estireno-butadieno-estireno (SBS): 3% en peso.

La tabla 1 siguiente reúne los valores medidos a 60°C, para una frecuencia de 7,8 Hz.

10

Tabla 1

	G* (10 <sup>3</sup> Pa)	G' (10 <sup>3</sup> Pa)	G'' (10 <sup>3</sup> Pa)	δ
Shell 70/100	10,275	0,950	10,400	85,2
Shell + 5% de caucho	13,630	1,593	13,540	83,2
Shell + 10% de caucho	20,605	3,495	20,310	80,25
Shell + 3% de SBS	20,460	4,370	19,985	77,5

15

Se aprecia claramente el efecto de refuerzo, es decir de rigidificación, aportado por el aditivo de desecho de caucho en polvo vulcanizado o SBS. En efecto, se observa un aumento del módulo complejo G\*, y sobre todo del componente viscoso G'', en presencia de 10% en peso de desecho de caucho en polvo vulcanizado o bien de SBS.

20

El ángulo de fase δ está sustancialmente reducido, lo cual traduce un comportamiento más elástico del betún aditivado con desecho de caucho en polvo vulcanizado o con SBS.

La adición de 10% en peso de desecho de caucho en polvo vulcanizado conduce a un betún modificado con un comportamiento elástico claramente marcado, muy parecido al obtenido con 3% en peso de SBS.

25

La tabla 2 siguiente reúne los valores de módulo G\* a 25°C, y el ángulo de fase δ a 40°C, así como la temperatura crítica Tc para una frecuencia de 7,8 Hz.

30

La temperatura crítica Tc se determina según un criterio inspirado en el procedimiento SHRP. Tc es la temperatura para la cual la relación G\*/sen δ es superior a 1100 Pa. La susceptibilidad térmica del betún se determina mediante un índice I.S., que es el índice de susceptibilidad térmica. I.S. está definido por la pendiente, denominada a, de la recta log G\*=f(T) a 7,8 Hz.

Se obtiene la ecuación siguiente:

$$\frac{20-IS}{10+IS} = 50|a|$$

35

Tabla 2

	G* 25°C (10 <sup>6</sup> Pa)	G' 25°C (10 <sup>6</sup> Pa)	G'' 25°C (10 <sup>6</sup> Pa)	δ 40°C	Tc (°C)	I.S.
Shell 70/100	3,5	1,5	3,25	78,5	72,25	-3,60
Shell + 5% de polvo de caucho	2,55	1,43	2,12	72	76,3	-3,00
Shell + 10% de polvo de caucho	5,50	3,12	4,50	67,1	77,25	-3,25
Shell + 3% de polvo de SBS	2,80	1,32	2,48	70,6	80,9	-2,58

40

La temperatura crítica Tc ha aumentado claramente en presencia del desecho de caucho en polvo vulcanizado, a partir de la adición del 5% en peso de desecho de caucho en polvo vulcanizado.

Asimismo, se constata un descenso sustancial de la susceptibilidad térmica IS a partir de la adición del 5% en peso de desecho de caucho en polvo vulcanizado.

45

El ángulo de fase δ, a una temperatura de 40°C, está muy reducido, lo cual traduce un comportamiento más elástico del betún aditivado. Este efecto es más marcado cuanto más importante es el contenido en desecho de caucho en polvo vulcanizado.

50

Se observa un crecimiento importante de los módulos, es decir del módulo complejo G\*, del módulo elástico G' y del módulo viscoso G'', a temperatura ambiente, 25°C, por la adición del 10% en peso de desecho de caucho en polvo vulcanizado.

3/ Propiedades reológicas del betún modificado con ácido polifosfórico en presencia de polímero en forma de caucho vulcanizado

Los resultados obtenidos se refieren al módulo complejo  $G^*$ , a los componentes elásticos  $G'$  y viscosos  $G''$ , y al ángulo de fase  $\delta$ , en función de la frecuencia y de la temperatura. En este ejemplo, se ha utilizado el betún Shell como en el ejemplo anterior, los modos de preparación del betún y las pruebas de reología se han llevado a cabo tal como se ha descrito anteriormente.

Se comparan dos productos:

- i) Betún de referencia Shell 70/100 sin aditivo;
- ii) Betún modificado con 1% en peso de ácido polifosfórico (APP) y aditivado con 5% en peso de desecho de caucho en polvo vulcanizado.

La tabla 3 siguiente reúne los valores medidos a 60°C, para una frecuencia de 7,8 Hz.

Tabla 3

	$G^*$ ( $10^3$ Pa)	$G'$ ( $10^3$ Pa)	$G''$ ( $10^3$ Pa)	$\delta$
Shell 70/100	10,275	0,950	10,400	85,2
Shell + 1% de ácido APP + 5% de polvo de caucho	23,828	5,463	23,193	76,75

La presencia de ácido polifosfórico (1% en peso) permite reducir en gran medida el contenido en polvo de caucho manteniendo al mismo tiempo las prestaciones.

Así, la adición del 5% en peso de desecho de caucho en polvo vulcanizado en presencia de ácido polifosfórico (1% en peso de APP) permite obtener unas propiedades reológicas claramente mejoradas. Se observa así un aumento de los módulos  $G'$  y  $G''$ , y una reducción importante del ángulo de fase  $\delta$ . Esto muestra claramente el efecto de refuerzo, es decir de rigidificación, aportado por el aditivo desecho de caucho en polvo vulcanizado asociado al ácido polifosfórico. El comportamiento del betún aditivado es así claramente más elástico, es decir menos sensible a las deformaciones irreversibles. Las prestaciones obtenidas a 60°C con 1% en peso de ácido polifosfórico y 5% en peso de desechos de caucho en polvo vulcanizado son superiores a las medidas con 3% en peso de polímero SBS.

La tabla 4 siguiente reúne los valores de módulo  $G^*$  a 25°C y el ángulo de fase  $\delta$  a 40°C, así como la temperatura crítica  $T_c$  para una frecuencia de 7,8 Hz.

La temperatura crítica  $T_c$  se determina según el criterio inspirado en el procedimiento SHRP.  $T_c$  es la temperatura para la cual la relación  $G^*/\text{sen } \delta$  es superior a 1100 Pa.

La susceptibilidad térmica del betún se determina mediante el índice I.S., índice de susceptibilidad térmica.

Tabla 4

	$G^*$ 25°C ( $10^6$ Pa)	$G'$ 25°C ( $10^6$ Pa)	$G''$ 25°C ( $10^6$ Pa)	$\delta$ 40°C	$T_c$ (°C)	I.S.
Shell 70/100	3,5	1,5	3,25	78,5	72,25	-3,60
Shell + 1% de ácido APP + 5% de polvo de caucho	5,2	3,02	4,24	66,5	79,0	-3,05

Las propiedades elásticas a temperatura ambiente, 25°C, han aumentado en gran medida: el módulo complejo  $G^*$ , y los módulos  $G'$ ,  $G''$  son mucho más elevados.

La temperatura crítica  $T_c$  ha aumentado mucho por la asociación de ácido polifosfórico (1% en peso) y el desecho de caucho en polvo vulcanizado (5% en peso). Asimismo, se constata un descenso sustancial de la susceptibilidad térmica IS, en el caso del betún aditivado con ácido polifosfórico (1% en peso) y desecho de caucho en polvo vulcanizado (5% en peso).

El ángulo de fase  $\delta$ , a 40°C, está muy reducido en el caso del betún aditivado de ácido polifosfórico (1% en peso) y de desechos de caucho en polvo vulcanizado (5% en peso), lo cual traduce un comportamiento más elástico del betún aditivado. Este ángulo es más reducido que el obtenido en el caso del betún aditivado con el 3% en peso de polvo de polímero SBS.

La aditivación del betún por una mezcla de ácido polifosfórico (1%) y desechos de caucho en polvo vulcanizado (5% en peso) permite alcanzar las prestaciones de los betunes modificados de polímero (BmP) que contienen 3% en peso de polímero SBS.

La utilización de ácido polifosfórico (1% en peso) permite reducir mucho el contenido en desecho de caucho en polvo vulcanizado a añadir conservando al mismo tiempo las propiedades del betún obtenido: las propiedades han mejorado comparativamente con el mismo betún aditivado con el 10% en peso de desecho de caucho en polvo vulcanizado.

Esta reducción del porcentaje de desecho de caucho en polvo vulcanizado permite mejorar de manera sustancial la reología del betún líquido a 160°C.

4/ Viscosidad Brookfield del betún modificado con ácido polifosfórico en presencia de polímero en forma de caucho vulcanizado

La viscosidad de Brookfield de los betunes y betunes aditivados preparados tales como los descrito anteriormente, se mide entre 120°C y 160°C.

Se han comparado cinco productos:

- i) Betún de referencia Shell 70/100 sin aditivo
- ii) Betún modificado con 1% en peso de ácido polifosfórico (APP)
- iii) y iv) Betún aditivado con desecho de caucho en polvo vulcanizado: 5% y 10% en peso,
- v) Betún modificado con 1% en peso de ácido polifosfórico y 5% en peso de desecho de caucho en polvo vulcanizado.

Los valores de viscosidad a 135°C se indican en la tabla 5.

Tabla 5

	Viscosidad de Brookfield $\eta$ (cPs)
Shell 70/100	480
Shell + 1% de ácido APP	690
Shell + 10% de polvo de caucho	1500
Shell + 5% de polvo de caucho	945
Shell + 1% de ácido APP + 5% de polvo de caucho	1075

La viscosidad del betún aditivado ha aumentado mucho mediante la adición del 10% en peso de desecho de caucho en polvo vulcanizado.

Se ve claramente el interés de la presencia de ácido polifosfórico (1% en peso): la combinación del 1% en peso de ácido polifosfórico + el 5% en peso de desecho de caucho en polvo vulcanizado confiere al betún una viscosidad interesante.

**Ejemplo 3: Determinación de las propiedades reológicas de un betún PROAS 80/100 aditivado**

Para estos ensayos, se ha utilizado un betún de grado 80/100 (grado Péné). Se trata de un betún que procede de la compañía PROAS, situada en España.

1/ Aditivos evaluados y preparación del betún aditivado

Se han comparado cuatro grados de desechos de caucho en polvo vulcanizado.

- Grado 1: Dmax < 500 micrones (Mesallés)
- Grado 2: Dmax < 800 micrones (Necaflex)
- Grado 3: Dmax < 400 micrones (Necaflex)
- Grado 4: Dmax < 400 micrones (Necaflex)

Los grados 1, 2 y 3 se han obtenido mediante trituración mecánica. El grado 4 se ha obtenido mediante criotrituración.

El ácido polifosfórico (APP) utilizado es un ácido condensado al 105% (Rhodia).

Las mezclas betún/desecho de caucho en polvo/ácido se han realizado en caliente (170°C), bajo agitación durante

120 minutos (como se ha indicado en el ejemplo 1).

2/ Ensayos de reología

5 La caracterización reológica del betún aditivado se lleva a cabo según el procedimiento SHRP (AASHTO TP5-98): ensayos DSR, "Dynamic Shear Rheometer".

10 Los ensayos de reología se realizan en cizallamiento anular, con la ayuda de un viscoelastómetro Metravig RDS VA 2000. El campo de frecuencia utilizado está comprendido entre 1,5 Hz a 125 Hz, para un campo de temperatura que varía entre 25°C y 60°C.

15 El betún líquido se introduce en la célula de cizallamiento, previamente calentada a 110°C. Cuando la temperatura ha descendido hasta los 45°C, el betún ya no es fluido y el conjunto de la estructura se ciñe entonces y está listo para las mediciones.

La muestra de betún tiene un grosor de 1 mm.

20 Las pruebas se realizan a diferentes temperaturas, a 25, 30, 40, 50 y 60°C, y en un campo de frecuencias que permite demostrar el comportamiento del material, es decir a 1,5 - 7,8 - 15,6 - 31,2 - 62,5 - y 125 Hz.

3/ Propiedades reológicas del betún modificado con ácido polifosfórico en presencia de desecho de caucho en polvo vulcanizado. Efecto del porcentaje de desecho de caucho en polvo vulcanizado y del porcentaje de ácido polifosfórico (desecho de caucho en polvo de grado 1)

25 Los resultados obtenidos se refieren al módulo de Coulomb, también denominado módulo complejo,  $G^*$ , a los componentes elásticos  $G'$  y viscosos  $G''$ , y al ángulo de fase  $\delta$ .

30 Los modos de preparación del betún y los ensayos de reología se han llevado a cabo tal como se ha descrito anteriormente.

Se han comparado cinco productos:

- i) Betún de referencia (Proas 80/100) sin aditivo;
- 35 ii) Betún modificado con ácido polifosfórico: 1% en peso,
- iii) Betún aditivado con desecho de caucho en polvo vulcanizado (Grado 1): 10% en peso,
- 40 iv) Betún modificado con ácido polifosfórico (1% en peso) y aditivado con desecho de caucho en polvo vulcanizado (5% en peso),
- v) Betún modificado con ácido polifosfórico (0,5% en peso) y aditivado con desecho de caucho en polvo vulcanizado (5% en peso).

45 La tabla 6 siguiente reúne los valores de módulo  $G^*$  a 25°C y el ángulo de fase  $\delta$  a 40°C, así como la temperatura crítica  $T_c$  para una frecuencia de 1,5 Hz.

Tabla 6

	$G^*$ -25°C $10^6$ Pa	$G'$ -60°C $10^3$ Pa	$\delta$ -40°C (Pa)	$T_c$ (°C)
Betún Proas 80/100	0,31	1,935	76,05	64,4
Betún + 1% de ácido polifosfórico	0,64	7,733	60,89	76,1
Betún + 10% de desecho de caucho en polvo (grado 1)	0,776	11,307	56,73	79,5
Betún + 1% de ácido polifosfórico + 5% de desecho de caucho en polvo	0,736	13,891	53,70	83,1
Betún + 0,5% de ácido polifosfórico + 5% de desecho de caucho en polvo	0,913	8,532	60,06	75,1

50 Se aprecia claramente el efecto de refuerzo, es decir de rigidificación, aportado por el aditivo de desecho de caucho en polvo. En efecto, se observa un aumento del módulo complejo  $G^*$ , en presencia de 10% en peso de desecho de caucho en polvo vulcanizado.

55 El ángulo de fase  $\delta$  ha reducido sustancialmente, lo cual traduce un comportamiento más elástico del betún aditivado.

## ES 2 338 518 T3

La temperatura crítica  $T_c$  ha aumentado claramente en presencia del desecho de caucho en polvo vulcanizado, a partir de la adición de 5% en peso de desecho de caucho en polvo.

5 El ángulo de fase  $\delta$ , a una temperatura de 40°C, está muy reducido, lo cual traduce un comportamiento más elástico del betún aditivado.

Las mejores prestaciones se obtienen con 1% en peso de ácido polifosfórico + 5% en peso de desecho de caucho en polvo vulcanizado.

10 La tabla 7 reúne los valores de módulo  $G^*$  a 25°C, así como el índice de susceptibilidad térmica IS.

Tabla 7

	$G^*$ -25°C 10 <sup>5</sup> Pa	$G'$ -25°C 10 <sup>5</sup> Pa	$G''$ -25°C 10 <sup>5</sup> Pa	IS
Betún Proas 80/100	3,19	1,17	2,97	-2,82
Betún + 1% de ácido polifosfórico	6,43	3,60	5,33	-1,98
Betún + 10% de desecho de caucho en polvo (grado 1)	7,77	4,70	6,19	-1,75
Betún + 1% de ácido polifosfórico + 5% de desecho de caucho en polvo	7,36	4,61	5,75	-1,36
Betún + 0,5% de ácido polifosfórico + 5% de desecho de caucho en polvo	9,13	5,48	7,31	-2,32

15 Se observa un aumento importante de los módulos, es decir del módulo complejo  $G^*$ , del módulo elástico  $G'$  y del módulo viscoso  $G''$ , a temperatura ambiente, 25°C, para la adición de 10% en peso de desecho de caucho en polvo vulcanizado.

20 Asimismo, se constata un descenso sustancial de la susceptibilidad térmica IS en cuanto se añade 5% en peso de desecho de caucho en polvo vulcanizado.

#### 4/ Propiedades reológicas de betún modificado con ácido polifosfórico y aditivado con desecho de caucho en polvo. Comparación de los diferentes desechos de caucho en polvo

25 Los resultados obtenidos se refieren al módulo complejo,  $G^*$ , a los componentes elásticos  $G'$  y viscosos  $G''$  y al ángulo de fase  $\delta$ .

En este ejemplo, los modos de preparación del betún y las pruebas de reología se han llevado a cabo tal como se ha descrito anteriormente.

30 Los diferentes grados de desecho de caucho en polvo se han comparado en base a una misma formulación: betún + 1% en peso de ácido polifosfórico + 5% en peso de desecho de caucho en polvo vulcanizado.

- 35
- i) Betún modificado ácido con desecho de caucho en polvo de grado 1;
  - ii) Betún modificado ácido con desecho de caucho en polvo de grado 2;
  - iii) Betún modificado ácido con desecho de caucho en polvo de grado 3;
  - iv) Betún modificado ácido con desecho de caucho en polvo de grado 4.

40 La adición del 5% en peso de desecho de caucho en polvo vulcanizado en presencia de ácido polifosfórico (1% en peso de APP) permite obtener unas propiedades reológicas claramente mejoradas. Se observa así un aumento de los módulos  $G'$ ,  $G''$  y una reducción importante del ángulo de fase  $\delta$ .

La tabla 8 siguiente reúne los valores medidos a diferentes temperaturas, para una frecuencia de 1,5 Hz.

45 Tabla 8

	$G^*$ -25°C 10 <sup>6</sup> Pa	$G^*$ -60°C 10 <sup>3</sup> Pa	$\delta$ -40°C (Pa)	$T_c$ (°C)
Betún + 1% de ácido polifosfórico + 5% de desecho de caucho en polvo de grado 1	0,736	13,891	53,70	83,1
Betún + 1% de ácido polifosfórico + 5% de desecho de caucho en polvo de grado 2	1,10	23,194	53,48	89,0
Betún + 1% de ácido polifosfórico + 5% de desecho de caucho en polvo de grado 3	1,12	21,573	50,66	87,3
Betún + 1% de ácido polifosfórico + 5% de desecho de caucho en polvo de grado 4	0,950	17,831	50,11	84,9

El comportamiento del betún aditivado es claramente más elástico.

Entre los diferentes grados de desecho de caucho en polvo estudiados, los grados 2 y 3 (Necaflex) parecen proporcionar las mejores propiedades. No hay ningún efecto significativo de la granulometría:  $D_{max} < 800 \mu m$  y  $D_{max} < 400 \mu m$ .

5 El grado 1 (Mesallès) parece tener un rendimiento un poco menor.

El grado 4 (Necaflex) criotriturado conduce a unas prestaciones sustancialmente peores que el grado 2 procedente de una trituración estándar.

10 La tabla 9 reúne los valores de módulo a 25°C, así como el índice de susceptibilidad térmica IS.

Tabla 9

	G* -25°C 10 <sup>5</sup> Pa	G' -25° 10 <sup>5</sup> Pa	G'' -25°C 10 <sup>5</sup> Pa	IS
Betún + 1% de ácido polifosfórico + 5% de desecho de caucho en polvo de grado 1	7,36	4,61	5,75	-1,36
Betún + 1% de ácido polifosfórico + 5% de desecho de caucho en polvo de grado 2	11,00	7,30	8,26	-1,18
Betún + 1% de ácido polifosfórico + 5% de desecho de caucho en polvo de grado 3	11,20	7,45	8,30	-1,29
Betún + 1% de ácido polifosfórico + 5% de desecho de caucho en polvo de grado 4	9*51	6,62	6,83	-1,33

15 Los grados 2 y 3 de desecho de caucho en polvo aparecen sustancialmente con mayores prestaciones.

**Ejemplo 4: Influencia del tiempo de incorporación del caucho. PROAS 80/100 (España)**

20 Para los ensayos, se ha utilizado un betún de grado 80/100 (grado Péné). Se trata de un betún que procede de la compañía PROAS, situada en España.

El desecho de caucho en polvo utilizado es el desecho de caucho en polvo Necaflex de granulometría:  $D_{max} < 400$  micrones (grado 3).

25 La incorporación se realiza en el betún modificado con 1% en peso de ácido polifosfórico, a 170°C.

La composición es: Betún + 1% en peso de ácido polifosfórico 105 + 5% en peso de desecho de caucho en polvo vulcanizado.

30 Se han estudiado dos tiempos de incorporación:

- i) 2 h;
- ii) 10 h.

35 La tabla 10 siguiente reúne los valores medidos a diferentes temperaturas, para una frecuencia de 1,5 Hz (Betún + 1% de ácido polifosfórico + 5% en peso de desecho de caucho en polvo de grado 3).

Tabla 10

	G* -25°C 10 <sup>6</sup> Pa	G* -60° 10 <sup>3</sup> Pa	$\delta$ -40°C(Pa)	Tc (°C)
Mezclado: 2 h	1,12	21,573	50,6	87,3
Mezclado: 10 h	1,53	37,141	46,1	95,1

Se observa una mejora clara de las prestaciones con el tiempo de mezclado (como en los SBS): el ángulo de fase  $\delta$  (40°C) es sustancialmente reducido y la temperatura crítica pasa de 87°C a 95°C.

45 **Ejemplo 5: Betún aditivado por una pre-mezcla de ácido/desecho de caucho en polvo**

Se ha utilizado para los ensayos un betún de grado 80/100, denominado Pen. Se trata de un betún procedente de la compañía PROAS, situada en España.

50 Se ha realizado una pre-mezcla, a temperatura ambiente, con el desecho de caucho en polvo de grado 2 y el ácido polifosfórico condensado al 105% tal como se ha descrito en el ejemplo 2. Esta premezcla se lleva a cabo en una proporción 5/1: 83,30 g de desecho de caucho en polvo para 16,65 g de ácido (100 g de pre-mezcla).

55 Esta premezcla se ha incorporado en el betún caliente, según un procedimiento idéntico al descrito en el ejemplo 1, con el fin de obtener un betún aditivado que contiene 1% de ácido y 5% de desecho de caucho en polvo.

Se comparan los resultados con los obtenidos con la mezcla directa, tal como se ha descrito en el ejemplo 3 punto 4/ (véase la tabla 8).

5 La tabla 11 siguiente reúne los valores medidos a diferentes temperaturas, para una frecuencia de 1,5 Hz (Betún + 1% de ácido polifosfórico + 5% en peso de desecho de caucho en polvo).

Tabla 11

	G* -25°C 10 <sup>6</sup> Pa	G* -60° 10 <sup>3</sup> Pa	δ -40°C(Pa)	Tc (°C)
Betún aditivado por premezcla	0,882	19,721	51,8	87,5
Betún aditivado por premezcla directa	1,10	23,194	51,1	89,0

10 Se constata una temperatura crítica sustancialmente más elevada para la mezcla directa en caliente en el betún de los diferentes constituyentes.

La premezcla, a temperatura ambiente, antes de la incorporación en el betún en caliente conduce a excelentes prestaciones, iguales o muy ligeramente inferiores a la mezcla directa.

15

**Ejemplo 6: Comportamiento a baja temperatura. PROAS 80/100 (España)**

Se ha utilizado para los ensayos un betún de grado 80/100, denominado Pen. Se trata de un betún que procede de la compañía PROAS, situada en España.

20

El agrietamiento en frío es un factor importante a considerar en una formulación de aglomerados bituminosos. Las especificaciones sobre los ligantes están concebidas de manera que los revestidos correspondientes tengan una buena resistencia al frío. En Europa, las propiedades de los ligantes a baja temperatura se evalúan generalmente mediante el punto de fragilidad Fraass. En Estados Unidos, el SHRP ha desarrollado un criterio basado en la rigidez de muestras de betunes evaluada a través de una prueba de fluencia: prueba BBR (reómetro en flexión 3 puntos).

25

Otra manera de abordar las propiedades de los ligantes en frío es evaluar su temperatura de transición vítrea (Tg) o bien mediante análisis calorimétrico diferencial (DSC), o bien mediante espectroscopia mecánica (DMA).

30 En el artículo "Evaluation of the Low temperature Properties of Bituminous Binders Using Calorimetry and Rheology" (J.P. Planche *et al.*, Eurobitume, Luxemburgo 1995), los autores muestran la buena correlación que existe entre el valor de Tg (medida en DSC o DMA) y las temperaturas críticas definidas a través del test BBR de fluencia (S = 300 MPa, y m > 0,3).

35 La temperatura de transición vítrea, Tg, se ha medido en DSC sobre el betún 80/100 PROAS. Se ha considerado la influencia de la adición del 10% en peso de desecho de caucho en polvo vulcanizado, así como el sistema de 1% en peso de ácido polifosfórico + 5% en peso de desecho de caucho en polvo vulcanizado.

40 La tabla 12 siguiente reúne los valores característicos: Tg, pero también G\* x sin δ (criterio de fatiga a temperatura ambiente), así como la temperatura crítica alta Tc+.

Tabla 12

	Tg (°C)	G* -25°C 10 <sup>6</sup> Pa	G* x sin δ - 25°C 10 <sup>6</sup> Pa	Tc+ (°C)
Betún de ref. (Proas 80/100)	-27	0,31	0,288	+ 64,4
Betún + 10% de desecho de caucho en polvo (grado 1)	-23	0,776	0,618	+ 79,5
Betún + 1% de ácido polifosfórico + 5% de desecho de caucho en polvo (grado 1)	-29	0,736	0,57	+ 83,1

45 La Tg del betún 80/100 Proas es relativamente baja: Tg = -27°C.

La adición de 10% en peso de desecho de caucho en polvo vulcanizado sube la Tg 6°C: Tg = -23°C.

50 Con 5% en peso de desecho de caucho en polvo vulcanizado y 1% en peso de ácido polifosfórico, la Tg ha descendido 2°C: Tg = -29°C.

Esta Tg más baja corresponde a una mejor resistencia al agrietamiento en frío del betún.

**Ejemplo 7: Influencia de la naturaleza del caucho. PROAS 80/100 (España)**

55

Se ha utilizado para los ensayos un betún de grado 80/100 (grado Péné). Se trata de un betún procedente de la

compañía PROAS, situada en España.

Se han preparado especialmente dos tipos de caucho (labo.): caucho vulcanizado sin adición de negro de carbono, y caucho vulcanizado que contiene 50 partes por ciento de elastómero (pce) de negro de carbono N234 Cabot.

Se han obtenido unos desechos de caucho en polvo mediante criotrituración (escala labo.): gránulo  $D_{max} < 500$  micrones.

Se obtienen por lo tanto dos tipos de desechos de caucho en polvo:

- i) Desecho de caucho en polvo vulcanizado cargado con negro de carbono
- ii) Desecho de caucho en polvo vulcanizado sin negro de carbono

El ácido polifosfórico utilizado es el ácido condensado al 105% (véase el ejemplo 2).

La tabla 13 siguiente reúne los valores medidos a diferentes temperaturas, para una frecuencia de 1,5 Hz (betún + 1% en peso de ácido polifosfórico + 5% en peso de desecho de caucho en polvo).

Tabla 13

	$G^* -25^{\circ}\text{C}$ $10^6 \text{ Pa}$	$G^* -60^{\circ}$ $10^3 \text{ Pa}$	$\delta -40^{\circ}\text{C}$ (Pa)	$T_c$ ( $^{\circ}\text{C}$ )
Desecho de caucho en polvo: caucho con negro de carbono (50 pce)	0,864	17,032	54	85,7
Desecho de caucho en polvo: caucho sin negro de carbono	0,965	22,442	50	89,5

Se constata una temperatura crítica sustancialmente más elevada para el desecho de caucho en polvo sin negro de carbono: esto se puede deber a un contenido más alto de caucho.

La presencia de negro de carbono, y por lo tanto el tipo de negro de carbono, no parece tener ningún impacto en los rendimientos del betún aditivado.

**Ejemplo 8: Preparación de un betún aditivado y determinación de sus propiedades sin o después del envejecimiento**

Un betún de carretera A procedente de la compañía Proas, de penetración 110 1/10 mm, y temperatura de reblandecimiento Bola y Anillo (TBA) de 44°C se ha modificado según el procedimiento de la presente invención con la fórmula indicada en la tabla 14 siguiente:

Tabla 14: fórmula del betún modificado 1

Ingrediente	% en peso
Betún A	94%
Desecho de caucho en polvo vulcanizado	5%
Ácido polifosfórico	1%

El desecho de caucho en polvo vulcanizado utilizado tiene un tamaño nominal comprendido entre 0 y 500  $\mu\text{m}$ , y un diámetro mediano de 320  $\mu\text{m}$ .

El ácido polifosfórico utilizado es un ácido condensado al 105% (Rhodia).

La fabricación se ha realizado en un laboratorio a 180°C introduciendo en primer lugar el desecho de caucho en polvo vulcanizado en el betún y manteniendo una fuerte agitación durante 90 min., y después añadiendo el ácido polifosfórico y manteniendo la agitación durante 30 minutos.

Una vez enfriado, el betún modificado 1 se ha evaluado tal cual, es decir sin envejecimiento simulado, y después de un envejecimiento acelerado bajo el efecto de la temperatura y del aire ("Rolling Thin Film Over Test" RTFOT según la norma EN 12607-1) mediante las pruebas descritas en la tabla 15 siguiente:

Tabla 15: resultados de las pruebas realizadas sobre el betún modificado 1 inicial o envejecido

Ensayo	método	Betún modificado 1 inicial	Betún modificado 1 envejecido RTFOT
Temperatura de deformación bajo tensión BBR	(AASHTO TP1-98)	$T_s^* = 300\text{MPa} = -24,8^{\circ}\text{C}$ $(T_m^{**})_{=0,3} = -25,9^{\circ}\text{C}$	

Ensayo	método	Betún modificado 1 inicial	Betún modificado 1 envejecido RTFOT	
Reómetro en cizallamiento dinámico (DSR) ("Dynamic Shear Rheometer") medido a 10 rad/s	(AASHTO TP5-98)	G* (25°C) - 775 kPa δ (40°C) = 64,2° Pendiente G* = f(T) entre 20-60°C = -0,044 T <sub>1kPa</sub> *** = 80,4°C	G* (25°C) = 1450 kPa  T <sub>2,2kPa</sub> *** = 81,4°C	Relación = 1,87  ΔT = 1°C
Índice de plasticidad (IP)****	SHRP	105,2°C		
Cohesión	(NF T 66027)	1,05 J/cm <sup>2</sup> T <sub>max</sub> = 40°C		

\* Temperatura tal que el módulo S de fluencia medido después de 60 s con el ensayo BBR sea de 300 MPa

5 \*\* Temperatura tal que el valor absoluto m de la pendiente de la curva del log del módulo de fluencia en función del log del tiempo, medida después de 60 s con la prueba BBR (Bending beam Rheometer) sea de 0,3.

\*\*\* Temperatura tal que el módulo G\*/sin d medido a 10 rad/s con la prueba DSR sea de 1,1 kPa (o 2,2 kPa).

10 \*\*\*\* El IP se define como la diferencia entre la más alta de las temperaturas límites bajas (TS = 300 MPa ó Tm = 0,3) y la más baja de las temperaturas límites altas (T 1kPa o T 2,2 kPa).

15 Los resultados obtenidos para el betún modificado 1 inicial o envejecido son por lo tanto comparables a los obtenidos para diversos betunes modificados por unos polímeros comerciales (artículo de B. Brûlé y J. J. Potti, Carreteras 121, 2002). Según el cuadro de evaluación propuesto en este estudio, el betún modificado obtiene una nota de 9, comparable con la de los betunes modificados comerciales, y ampliamente superior a la obtenida para un betún no modificado estándar (valor típico de 3 para un betún 70/100).

### 20 Ejemplo 9: Preparación de un betún aditivado a escala industrial

25 La fórmula del ejemplo 8 anterior se ha realizado a escala industrial para obtener varias toneladas de betún modificado 2 de misma fórmula que el betún modificado 1 y a partir de los mismos ingredientes. Este betún modificado 2 se ha caracterizado después de la fabricación. Los ensayos y resultados se reúnen en la tabla 16 siguiente:

Tabla 16: resultados de las pruebas realizadas sobre el betún modificado 2

ensayo	método	unidad	resultado del betún modificado 2
Penetración	EN 1426	1/10 mm	65
TBA	EN 1427	°C	55
Retorno elástico	NLT329	%	28
Viscosidad a 140°C	ASTM D4402	mPa.s	1136

30 Este betún modificado 2 se ha utilizado después para fabricar y realizar un aglomerado bituminoso semi-granuloso 0/12 (Aglomerado A) según el uso normalizado español S12 con 4,8 partes de ligante por 100 partes de granulados secos y el 5% en volumen de vacíos.

35 La estabilidad Marshall del aglomerado así fabricado se ha medido en comparación con la del mismo aglomerado, pero realizado con un betún no modificado B 40/50 de la compañía Proas de penetración 42 1/10 mm, de TBA 55°C de referencia (Aglomerado B). Los resultados están reunidos en la tabla 17 siguiente:

Tabla 17: comparación entre los aglomerados obtenidos a partir de un betún modificado según la presente invención o no modificado

ensayo	método	unidad	aglomerado A	aglomerado B
Naturaleza del ligante			betún modificado 2	betún no modificado B
Contenido en ligante		Partes por cien (ppc)	4,77	4,75
Contenido en vacíos	NLT 168	% en vol	5,4	4,9
Estabilidad Marshall	NLT 159	kgf	2120	1224

40 La aplicación del aglomerado A, realizada con la ayuda de material clásico de construcción (de acabado), no planteó ningún problema particular, y se ha juzgado muy satisfactorio y comparable en términos de manejabilidad con la del aglomerado B. Esto no es el caso con los aglomerados con betunes modificados de polímero comerciales actuales que presentan una manejabilidad reducida con respecto al aglomerado con betún clásico.

45

**Ejemplo 10: Comparación de betunes aditivados con unos desechos de caucho en polvo de diferentes procedencias y composiciones**

5 Se han mezclado 5 desechos de caucho en polvo vulcanizado de procedencia y composición variada, cada uno con un betún de carretera B proporcionado por Petrogal, de penetración 78 1/10 mm y temperatura de reblandecimiento bola y anillo (TBA) 45,6°C, según el procedimiento y la composición siguiente:

10	Betún B	94% en peso
	Desecho de caucho en polvo vulcanizado	5% en peso
	Ácido polifosfórico	1% en peso

El ácido polifosfórico utilizado es un ácido condensado al 105% (Rhodia).

15 La fabricación se ha realizado en un laboratorio a 180°C introduciendo en primer lugar el desecho de caucho en polvo vulcanizado y manteniendo una fuerte agitación durante 90 minutos, y después añadiendo el ácido polifosfórico y manteniendo la agitación durante 30 minutos.

20 A título de comparación, se han realizado también unas mezclas con cada uno de los 5 desechos de caucho en polvo y el betún B, pero sin adición de ácido, es decir según la composición siguiente:

Betún	95% en peso
Desecho de caucho en polvo vulcanizado	5% en peso

25 La fabricación se ha realizado en laboratorio a 180°C introduciendo el desecho de caucho en polvo vulcanizado y manteniendo una fuerte agitación durante 120 minutos.

Los desechos de caucho en polvo se han caracterizado por su diámetro mediano en volumen medido mediante difracción láser sobre un aparato Malvern Multisizer 2000. Los resultados se reúnen en la tabla 18 siguiente:

30 Tabla 18: caracterización de los 5 desechos de caucho en polvo

		Desecho de caucho en polvo a	Desecho de caucho en polvo b	Desecho de caucho en polvo c	Desecho de caucho en polvo d	Desecho de caucho en polvo e
Origen		desconocido	100% en peso procedente de la recuperación de neumáticos de camión	100% en peso procedente de la recuperación de neumáticos de camión	70% en peso procedente de la recuperación de neumáticos de camión 30% en peso procedente de la recuperación de neumáticos de coches	70% en peso procedente de la recuperación de neumáticos de camión 30% en peso procedente de la recuperación de neumáticos de coches
Tamaño normal	µm	0-500	0-800	0-400	0-800	0-400
Diámetro mediano	µm	320	411	419	524	394

Los betunes modificados se han evaluado según los ensayos proporcionados en la tabla 19 siguiente

Mezcla		Método	Unidad		a1	a0	b1	b0	c1	c0	d1	d0	e1	e0
Composición	Betún B		% en peso	100	94	95	94	95	94	95	94	95	94	95
	Naturaleza del desecho de caucho en polvo			-	A	a	b	b	c	c	d	d	e	e
	Contenido en desecho de caucho en polvo		% en peso	0	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	Ácido polifosfórico		% en peso	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0
Caracterización Ensayo	Penetración	EN 1426	1/10 mm	78	53	63	53	63	53	64	50	64	52	65
	TBA	EN 1427	°C	45,6	53	49,2	56,2	51,2	56,4	51,8	55,6	51,1	56,4	51,2
	IP	EN 12591		-1,3	-0,3	-0,8	0,4	-0,3	0,5	-0,1	0,1	-0,3	0,4	-2,2
	Ductilidad a 5°C	NLT126	cm		14	19	10	14	9	11	8	11	9	12
	Retorno elástico	NLT329	%		13	8	36	33	33	35	36	36	31	32
	Viscosidad a 140°C	ASTM D4402	mPa.s		550	393	1077	499	1015	722	963	420	1022	494
	Viscosidad a 160°C	ASTM D4402	mPa.s		218	168	280	252	404	304	387	195	406	228
	Viscosidad a 180°C	ASTM D4402	mPa.s		108	86	141	106	203	111	194	103	193	108
Estabilidad al almacenamiento		NLT328												
	Penetración alta		1/10 mm		49	52	48	53	48	55	48	54	47	53
	Penetración baja		1/10 mm		65	80	65	78	59	78	67	78	50	78
	Diferencia de penetración		1/10 mm		-16	-28	-17	-25	-11	-23	-19	-24	-3	-25
	TBA alta		°C		53,450,8	54,2	50,2	53,8	50,6	54,8	51,2	54,4	51,0	
	TBA baja		°C		61,255,6	59,6	55,7	58,8	55,2	60	56,3	59,6	56,3	
	Diferencia de TBA		°C		-7,8	-4,8	-5,4	-5,5	-5	-4,6	-5,2	-5,1	-5,2	-5,3

5 En todos los casos, la adición de ácido polifosfórico permite mejorar las propiedades mecánicas del betún modificado mediante desecho de caucho en polvo vulcanizado, independientemente de su origen, y con una estabilidad al almacenamiento que se mantiene a nivel de la de la mezcla sin ácido.

**Ejemplo 11: Emulsión de betún modificado según la presente invención**

10 La mezcla b1 del ejemplo 10 se ha emulsionado con la ayuda de un molino coloidal de laboratorio Emulbitume. Para ello, el ligante modificado se ha llevado hasta la temperatura de 170°C, dándole una viscosidad de aproximadamente 200 mPa.s.

15 Se han utilizado dos fórmulas diferentes, que corresponden a dos aplicaciones potenciales de la invención: una emulsión para el revestimiento superficial (Emulsión 1) y una emulsión para aglomerados colados en frío (Emulsión 2).

20 Las composiciones de cada una de las emulsiones y sus propiedades correspondientes están reunidas en la tabla 20 siguiente:

Tabla 20: propiedades y composiciones de las emulsiones de betún modificado según la presente invención

Emulsión		Método	Unidad	Emulsión 1	Emulsión 2
Composición	Betún modificado b1		% en peso de emulsión	64	60
	Emulsionante		naturaleza	Diamina grasa*	Poliamina grasa**
			% en peso de emulsión	0,3	0,4
	pH fase acuosa			-	2,5
caracterización	Viscosidad Saybolt	NLT 138	s	30	20

	Furol a 50°C				
	Carga eléctrica de las partículas	NLT 194		positiva	positiva
	Contenido en agua	NLT 137	% en peso	35	40
	Ligante residual	NLT 139	% en peso	65	60
	Fluidificante por destilación	NLT 139	% en peso	1	0
	Sedimentación a 7 días	NLT 140	%	0	8
	Rechazo al tamiz	NLT 142	% en peso	0,02	0,04
Caracterización del residuo por evaporación		NLT 147			
	Penetración	EN 1426	1/10 mm	58	51
	TBA	EN 1427	°C	55,2	56,4
	ductilidad a 5°C	NLT 126	cm	10	9
	Retorno elástico	NLT 329	%	35	34
* ASSIER® 130 por Kao					
** ASSIER® 208 por Kao					

5 El ligante modificado según la invención puede por lo tanto ponerse en emulsión con la ayuda de las tecnologías en uso en la profesión y proporciona entonces unas emulsiones de extensión (tipo emulsión 1) o de recubrimiento (tipo emulsión 2) cuyas propiedades responden a las especificaciones correspondientes.

### Ejemplo 12

10 Se ha mezclado un desecho de caucho en polvo de la compañía Mésallès con un betún de carretera C proporcionado por Repsol Puertollano, de penetración 80 1/10 mm y temperatura de reblandecimiento bola y anillo 48,6°C para obtener un ligante modificado concentrado de composición:

15	Betún C	88% en peso
	Desecho de caucho en polvo	10% en peso
	Ácido polifosfórico	2% en peso

El ácido polifosfórico utilizado es un ácido condensado al 105% (Rhodia).

20 La fabricación se ha realizado en un laboratorio a 180°C introduciendo en primer lugar el desecho de caucho en polvo y manteniendo una fuerte agitación durante 90 minutos, y después añadiendo el ácido polifosfórico y manteniendo la agitación durante 30 minutos.

25 El ligante concentrado modificado se ha diluido después en una relación másica 50/50 por un betún D de Cepsa de penetración 91 1/10 mm y temperatura de reblandecimiento bola y anillo de 49,2°C, para obtener un nuevo betún modificado que tiene esta vez un contenido global en desecho de caucho en polvo del 5% y una cantidad global de ácido polifosfórico del 1%.

30 El ligante y el betún modificado correspondiente se han evaluado según los ensayos proporcionados en la tabla 21 siguiente:

Tabla 21

	Norma	Unidad		Ligante modificado concentrado	Betún modificado 3
Betún C		% en peso	100	88	-
Contenido en desecho de caucho en polvo		% en peso	-	10	-
Ácido polifosfórico		% en peso	-	2	-
Ligante concentrado modificado		% en peso	-	-	50
Betún D		% en peso	-	-	50
Penetración	EN 1426	1/10 mm	80	34	52
TBA	EN 1427	°C	48,5	83,0	56,2
IP	EN 12591		-0,4	3,8	0,3
Retorno elástico	NLT329	%		38	13
Viscosidad 140°C	ASTM D4402	mPa.s		-	600
Viscosidad 150°C	ASTM D4402	mPa.s		5700	-
Viscosidad 160°C	ASTM D4402	mPa.s		2200	242
Viscosidad 180°C	ASTM D4402	mPa.s		840	121

El betún modificado obtenido por dilución de un ligante modificado concentrado posee así unas propiedades mejoradas con respecto a un betún no modificado y proporciona unos resultados comparables a los proporcionados en los ejemplos anteriores por la adición directa de 5% de desecho de caucho en polvo y de 1% de ácido.

5

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Procedimiento de preparación de un ligante bituminoso que comprende las etapas sucesivas siguientes de:
- a) mezclar 0,05 a 5% en peso de ácido, 0,5 a 25% en peso de desechos de caucho en polvo y 70 a 99,5% en peso de betún calentado a una temperatura comprendida entre 120 y 220°C,
  - 10 b) calentar la mezcla a una temperatura comprendida entre 120 y 220°C durante un tiempo comprendido entre 15 minutos y 10 horas, ventajosamente entre 15 minutos y 3 horas, bajo agitación, y
  - c) en caso necesario, desgaseificar las burbujas de aire eventualmente presentes en la mezcla.
- 15 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el ácido es un ácido fosfórico o un ácido polifosfórico.
3. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque la etapa a) se realiza mediante el mezclado del betún y del ácido seguido de la adición de los desechos de caucho en polvo.
- 20 4. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque la etapa a) se realiza mediante el premezclado del ácido y de los desechos de caucho en polvo antes de su adicción en el betún.
5. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque la etapa a) se realiza mediante el mezclado de por lo menos una parte del betún, calentado a una temperatura comprendida entre 120 y 220°C, y los desechos de caucho en polvo seguido de la adición del ácido y en caso necesario, adición final de la parte restante de betún.
- 25 6. Ligante bituminoso susceptible de ser obtenido mediante el procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores.
- 30 7. Ligante bituminoso según la reivindicación 6, caracterizado porque la relación de viscosidad a 135°C entre un ligante sin ácido y un ligante que contiene ácido está comprendida entre 10 y 70%, ventajosamente comprendida entre 10 y 50%, y porque la diferencia de temperatura crítica entre un ligante sin ácido y un ligante que contiene ácido está comprendida entre 1 y 50°C, ventajosamente entre 1 y 25°C.
- 35 8. Utilización del ligante según la reivindicación 6 ó 7 en unos materiales de construcción, en particular unos materiales de techumbre.
9. Utilización del ligante según la reivindicación 6 ó 7 como agente de estanqueidad, como recubrimiento superficial o como sistema antisubida de fisuras.
- 40 10. Hormigón bituminoso que comprende el ligante según la reivindicación 7 y la cantidad necesaria de granulados.
11. Procedimiento de preparación del hormigón bituminoso según la reivindicación 10, caracterizado porque se añaden unos granulados al ligante según la reivindicación 6 ó 7 bajo agitación a una temperatura comprendida entre 120 y 220°C.
- 45 12. Procedimiento de preparación del hormigón bituminoso según la reivindicación 10, caracterizado porque comprende las etapas siguientes:
- 50 i) preparar una emulsión de betún mezclando agua, un ligante bituminoso según la reivindicación 6 ó 7 y un emulsionante a temperatura ambiente,
  - ii) incorporar unos granulados en la emulsión de betún, obtenida en la etapa i), bajo agitación a temperatura ambiente,
  - 55 iii) esparcir la emulsión obtenida en la etapa ii) para obtener una capa uniforme de la mezcla obtenida en la etapa ii),
  - iv) fracturar la emulsión de betún.
- 60 13. Utilización del hormigón bituminoso según la reivindicación 10 para la fabricación de calzadas, en particular de la capa de rodadura de una calzada o de una carretera, como recubrimiento superficial o como sistema antisubida de fisuras.
- 65 14. Utilización de un ácido para facilitar la incorporación de desechos de caucho en polvo en un ligante bituminoso mediante el procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5.

15. Premezcla que comprende entre 0,02% y 91% en peso de ácido y entre 9% y 99,98% en peso de desechos de caucho en polvo que se puede utilizar en el procedimiento según una de las reivindicaciones 1, 2 y 4.