



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 363 884**

51 Int. Cl.:  
**C08L 95/00** (2006.01)  
**C08L 33/06** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **03813934 .1**  
96 Fecha de presentación : **22.12.2003**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1576058**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **21.09.2005**

54 Título: **Procedimiento de preparación de composiciones de betún/polímero epoxidado reticulado, composiciones obtenidas de esta forma y su utilización.**

30 Prioridad: **23.12.2002 FR 02 16515**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**18.08.2011**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**18.08.2011**

73 Titular/es: **TOTAL RAFFINAGE MARKETING**  
**24 Cours Michelet**  
**92800 Puteaux, FR**

72 Inventor/es: **Planche, Jean-Pascal;**  
**Turello, Patrick;**  
**Senninger, Thierry y**  
**Rodrigues, Catherine**

74 Agente: **Sugrañes Moliné, Pedro**

ES 2 363 884 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

Procedimiento de preparación de composiciones de betún/polímero epoxidado reticulado, composiciones obtenidas de esta forma y su utilización

5

La presente invención se refiere a un procedimiento de preparación de nuevas composiciones de betún/polímero epoxidado reticulado. La invención también se refiere a las composiciones obtenidas de esta forma y a su utilización como aglutinantes bituminosos, especialmente para la fabricación de revestimientos, en particular revestimientos superficiales para carreteras y revestimientos hidrófugos, y para la fabricación de recubrimientos bituminosos.

10

Es bien conocido el uso de composiciones bituminosas como revestimientos de diversas superficies y, en particular, como recubrimientos superficiales para carreteras, siempre que estas composiciones presenten una combinación de una serie de características mecánicas, expuestas con detalle, por ejemplo, en el documento WO 96/15193 A.

15

No obstante, los betunes normales no presentan todas las cualidades necesarias y, por tanto, desde hace mucho tiempo se ha propuesto la incorporación de polímeros, incluyendo elastómeros, con el fin de modificar sus propiedades mecánicas y así formar composiciones de betún/polímero que presenten las características mecánicas deseadas para la aplicación a las que están destinadas.

20

Por tanto, el documento WO 96/15193 A describe numerosas composiciones de betún/polímero que presentan una estabilidad y unas propiedades mecánicas mejoradas, así como los procedimientos de preparación de estas composiciones.

25

El documento WO 96/15193 indica que el polímero particular utilizado puede ser un elastómero reticulado de azufre y al que posteriormente se le incorpora un agente de acoplamiento donador de azufre en la mezcla de reacción, capaz de provocar la reticulación *in situ* del elastómero.

30

La presente invención también tiene por objeto proporcionar composiciones de betún/polímero reticulado, pero preparadas con la ayuda de un agente de reticulación que no contiene azufre, es decir, distinto del azufre o un compuesto donador de azufre.

35

Más específicamente, la invención tiene por objeto proporcionar dichas composiciones de betún/polímero reticulado que se pueden utilizar como aglutinantes bituminosos, en las que las propiedades mecánicas y elastoméricas, para esta aplicación, son comparables a las de las composiciones. El documento FR 2 748 487 describe una composición de betún/polímero epoxidado que contiene (a) un betún, (b) un elastómero no epóxido, denominado polímero primario, y (c) un polímero olefínico epoxidado.

40

El documento WO 96/34058 describe una composición que comprende asfalto, un polímero epoxidado y una poliamina, análogos en los que el polímero se ha reticulado con la ayuda de azufre o de un agente donador de azufre, pero que presentan una estabilidad mejorada a altas concentraciones de polímero.

45

El betún B, preferentemente, tiene un índice de penetrabilidad de Pfeiffer comprendido entre 10 y 900 décimas de mm. Este betún puede ser un betún de destilación directa, un betún soplado, un residuo de desasfaltado o un residuo de reducción de la viscosidad. Dichos betunes se pueden utilizar solos o mezclados entre sí.

50

El polímero epoxidado utilizado se prepara previamente en la mezcla con el o los betunes B y con el agente de reticulación Ag. Este polímero P epoxidado puede ser de diversa naturaleza.

55

Según una primera forma de realización de la invención, el polímero P epoxidado es a base de al menos uno de los elastómeros Ee1 epoxidados preparados a partir de compuestos que contienen dobles enlaces y para los que la epoxidación se realiza *ex situ* por medios convencionales y conocidos por los expertos en la materia. Estos compuestos son copolímeros de dieno-estireno (butadieno-estireno, cloropreno-estireno, isopreno-estireno), terpolímeros de etileno/propileno/dieno (EPDM), polibutadienos, policloroprenos, polinorbomenos, y/o sus mezclas.

60

En este caso, el peso molecular medio en peso del elastómero epoxidado está comprendido entre 10.000 y 600.000 y su contenido en epóxido es del 0,01 al 30% en peso en relación al polímero, preferentemente entre el 0,1 y 15% en peso.

65

Según una segunda forma de realización de la invención, el polímero P epoxidado se puede seleccionar entre al menos uno de los polímeros Ee2 epoxidados siguientes:

- polietilenos y polipropilenos, que en particular se epoxidan injertando compuestos que incluyen grupos epoxi;

- copolímeros de etileno y/o propileno, copolímeros de etileno y acetato de vinilo, copolímeros de etileno y alquil C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> (met)acrilato, que en particular se epoxidan injertando compuestos que incluyen grupos epoxi;

5 - copolímeros de etileno o propileno y de un monómero epoxi-funcionalizado tal como (met)acrilato de glicidilo o viniléter de glicidilo;

- y terpolímeros de etileno o propileno, de un acetato de vinilo o de un alquil C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> (met)acrilato y de un monómero epoxi-funcionalizado tal como (met)acrilato de glicidilo o viniléter de glicidilo.

10 El contenido en epoxi del polímero Ee2 es del mismo orden que el del elastómero Ee1.

Según una tercera forma de realización de la invención, el polímero P epoxidado es a base de elastómero(s) de tipo Ee1 o del polímero de tipo Ee2.

15 En la mezcla de reacción del procedimiento de la invención, el polímero P epoxidado representa entre el 0,1 y el 30% del peso total del betún + polímero epoxidado y, preferentemente, entre el 1 y el 20% de este peso, sean cuales sean los tipos de polímero epoxidado.

20 El agente de reticulación Ag del polímero P epoxidado está presente en la mezcla de reacción en una cantidad que representa entre el 0,01 y el 30% en peso del polímero P epoxidado.

Este agente de reticulación Ag puede ser, por ejemplo:

25 - un ácido carboxílico tal como ácido difeniléter-4,4'-dicarboxílico, ácido sebácico u otro;  
- un anhídrido tal como anhídrido ftálico, anhídrido oxidiftálico, anhídrido trimelítico, anhídrido tereftálico o anhídrido piromelítico;

30 - un éster del ácido butírico de los anhídridos ftálico u oxidiftálico;  
- un ácido sulfónico tal como ácido para-toluensulfónico, naftalensulfónico o naftalendisulfónico, metanosulfónico, etanosulfónico o 1-hexanosulfónico;

35 - un ácido fosfónico tal como ácido bencenofosfónico o terc-butilfosfónico;  
- un ácido fosfórico tal como ácido fosfórico, polifosfórico y alquilfosfórico, por ejemplo, ácido dodecilsulfónico, ácido dietilfosfórico o ácido glicerofosfórico, o ácidos arilfosfóricos, por ejemplo, ácido fenilfosfórico;  
- y sus mezclas.

Dependiendo de las características deseadas para la composición de betún/polímero epoxidado reticulado, en el medio de reacción puede haber un acelerante de la reticulación o un inhibidor de la reticulación.

40 Como acelerante de la reticulación que se puede utilizar, cabe mencionar, por ejemplo, alcoholatos, acetatos y carboxilatos.

Se puede utilizar un inhibidor de la reticulación en los casos en los que para la composición de betún/polímero epoxidado reticulado se desea una estabilidad a muy largo plazo, que puede alcanzar o incluso puede superar varias semanas.

45 Como ejemplos de dicho inhibidor de la reticulación se pueden mencionar bases fuertes, incluyendo aminas alifáticas y aromáticas primarias. Entre estas aminas, se pueden citar la octadecilamina y la 4-hexadecilanilina.

50 Como se ha indicado anteriormente, el procedimiento de preparación según la invención se lleva a cabo a una temperatura de 100 a 150°C, preferentemente de 120 a 150°C.

La agitación de la mezcla de reacción puede ser a alta o baja cizalladura.

55 La duración de la puesta en contacto de los reactivos presentes depende de su naturaleza y puede ir desde unos pocos minutos a varias horas.

Preferentemente, el agente de reticulación Ag del polímero P epoxidado se añade al betún después del polímero epoxidado.

60 El acelerante de la reticulación, si se utiliza, se puede incorporar antes o después del agente de reticulación Ag del polímero P epoxidado.

En caso de que se utilice un inhibidor de la reticulación, éste se debe incorporar a la mezcla de reacción antes del agente de reticulación del polímero epoxidado.

65

El procedimiento según la invención permite controlar el grado de reticulación del polímero P epoxidado. Esta reticulación es principalmente la del propio polímero P epoxidado, pero no excluye una reacción simultánea con ciertas moléculas polares del betún entre las resinas y los asfaltenos.

5 Las composiciones de betún/polímero epoxidado reticulado que se pueden obtener por el procedimiento según la invención constituyen otro objeto adicional de la invención.

10 Estas composiciones se pueden utilizar directamente, o después de su dilución por un betún o una mezcla de betunes, como aglutinantes bituminosos, especialmente para la preparación de revestimientos superficiales para carreteras, revestimientos hidrófugos o recubrimientos bituminosos.

Estos usos constituyen otro objeto de la invención.

15 A continuación se describen ejemplos de aplicación de la invención. No tienen ningún carácter limitante.

### **Ejemplos**

#### **Preparación del polímero P1 epoxidado**

20 El polímero P1 epoxidado se preparó a partir de un copolímero en bloques de estireno-butadieno.

Se utilizó un reactor de acero inoxidable de un litro, equipado con un agitador de cinta y un sistema de regulación de la temperatura.

25 En este reactor, mantenido en atmósfera de nitrógeno, se introducen 200 g de un copolímero en dibloques de estireno-butadieno, con el 25% en peso de estireno y el 75% en peso de butadieno. Este copolímero tiene un peso molecular medio en peso,  $M_w$ , de 140.000 Dalton, y una polidispersidad  $M_w/M_n$  de 1,3.

30 En el reactor se introducen 1800 g de etilbenceno y la mezcla se calienta lentamente con agitación a 50°C aproximadamente.

Después de la disolución del copolímero, se añade una disolución que comprende 29,4 g de ácido fórmico y 70,6 g de agua oxigenada al 30%.

35 Después de 60 minutos, la disolución del polímero P1 epoxidado se recupera por extracción del fondo del reactor.

Se añaden 2000 g de etilbenceno aproximadamente para diluir el polímero P1, posteriormente el polímero P1 se precipita en 10.000 g de acetona aproximadamente y a continuación se recupera por filtración.

40 El polímero P1 impregnado de acetona se deja bajo una corriente de aire durante 30 minutos aproximadamente y a continuación se pone en disolución en 1200 g de una mezcla de etilbenceno al 20% y hexano al 80% que comprende 7 g de Irgafos<sup>®</sup> 168 y 6 g de Irganox 1520D<sup>®</sup>.

45 El polímero P1 se coloca en un horno de vacío y el disolvente se elimina sobre vacío a 25°C aproximadamente, y después durante 120 minutos aproximadamente sobre vacío a 60°C.

El contenido en epóxido del polímero P1 obtenido es del 5,5% en peso (método potenciométrico, ASTM 1652-73).

50 El polímero también se analizó mediante una técnica cromatográfica de exclusión molecular, con el fin de conocer la evolución de sus características:  $M_w = 120.000$  Dalton y  $M_w/M_n = 1,1$ . El polímero no se degrada por el tratamiento con ácido per fórmico.

#### **Betún**

55 El betún utilizado fue un betún de grado 160/220 obtenido de la destilación directa sobre vacío de petróleo crudo de Oriente Medio.

Los resultados de los ensayos se resumen en la Tabla a continuación de estos ejemplos.

#### **Ejemplo 1 (ejemplo comparativo)**

En un reactor mantenido a 180°C y equipado con un sistema de agitación mecánico se introducen 920 g del betún anterior y 80 g del copolímero de estireno-butadieno epoxidado obtenido anteriormente.

65 La mezcla se lleva a cabo durante un periodo de tres horas con agitación.

**Ejemplo 2 (ejemplo comparativo)**

5 Se repite el ensayo del Ejemplo 1 introduciendo en la mezcla de reacción 20 g de triocilamina (TOA) y de nuevo se deja que prosiga la mezcla durante 3 horas.

**Ejemplo 3**

10 Se adoptan las mismas condiciones del ensayo del Ejemplo 1 y, después de haber dejado que la mezcla tenga lugar durante 3 horas, se introduce como agente de reticulación en el reactor mantenido a 180°C, el 1% de ácido *para*-toluensulfónico (APTS), en porcentaje en peso de la mezcla de reacción total.

15 Se prosigue con la agitación de la mezcla a 180°C durante 4 horas, tras las cuales una fracción de la composición de betún/polímero epoxidado reticulado obtenida se diluye con betún 35/50, hasta un contenido final en polímero del 3,5% en peso.

La mezcla se deja en agitación durante 1 hora.

**Ejemplo 4**

20 Se repite el ensayo del Ejemplo 3, pero sustituyendo la adición del 1% en peso de APTS por el 0,5% en peso de ácido naftalendisulfónico (ANDS).

**Ejemplo 5**

25 Se repite de nuevo el ensayo del Ejemplo 3, pero sustituyendo la adición del 1% en peso de APTS por el 0,3% en peso de anhídrido ftálico (AP).

**Ejemplo 6**

30 Se repite el ensayo del Ejemplo 5, pero añadiendo el 0,5% en peso de acetato de tetrabutilamonio (ATBA), que sirve de acelerante de la reticulación, antes de la adición del anhídrido ftálico.

35 A continuación se deja que la reacción prosiga durante 1 hora a 180°C después de la adición del anhídrido ftálico, en vez de 4 horas, y se diluye con un betún 35/50, como en el Ejemplo 3.

La siguiente tabla presenta las características físicas de las mezclas obtenidas en los ejemplos anteriores.

Tabla

Ejemplo	Betún base	1	2	3	4	5	6
Contenido en polímero de la composición resultante (%)	0	8	8	8	8	8	8
Contenido en polímero de la composición diluida (%)	0	-	-	3,5	3,5	3,5	3,5
Naturaleza del aditivo	-	-	TOA	APTS	ANDS	AP	AP
Contenido en aditivo (% en peso)	0	0	2	1	0,5	0,3	0,3
Naturaleza del acelerante de reticulación	-	-	-	-	-	-	ATBA
Contenido en acelerante (% en peso)	0	0	0	0	0	0	0,5
Propiedades de las composiciones sin diluir							
Diferencia en la penetrabilidad (0,1 mm) (1)	-	20	20	4	2	6	3
Diferencia de TBA (°C) (2)	-	7	8	1	0,5	1	0
Propiedades de las composiciones después de la dilución							
Penetración a 25°C (1/10 mm)	202	72	74	58	57	65	61
Temperatura del anillo y la bola (°C) (2)	40	50	49	59	62	56	58
Índice de penetración de Pfeiffer	0,02	-0,4	-0,5	1,5	1,8	0,9	1,1
Elongación máxima a 5°C (%) (3)	-	200	250	> 700	> 700	> 700	> 700
Tensión (daN/cm <sup>2</sup> ) (3)	-	0,1	0,1	0,7	0,8	0,6	0,7
(1) Según la norma EN 1426							
(2) Temperatura de anillo y bola, según la norma EN 1427							
(3) Prueba de tracción directa a 5°C con una velocidad de tracción de 500 mm/min.							

40

Esta tabla muestra que, en el Ejemplo 1, la adición de polímero epoxidado al betún modifica más bien poco sus propiedades mecánicas, representadas por su penetrabilidad y su temperatura del anillo y la bola, y que rebaja su susceptibilidad térmica, como se muestra con una ligera disminución del índice de penetrabilidad.

5 La estabilidad de almacenamiento de la composición de betún/polímero epoxidado del Ejemplo 1, también testada, resultó pobre, puesto que después de 7 días de estancia de una muestra en un tubo vertical a 180°C, hay una gran diferencia en las propiedades entre la fase superior y la fase inferior de la muestra.

10 El Ejemplo 2 muestra que la adición de una amina terciaria a la composición de betún/polímero epoxidado del Ejemplo 1 prácticamente no modifica las propiedades mecánicas de la mezcla, a excepción de un ligero ablandamiento.

15 Por el contrario, los Ejemplos 3, 4 y 5 de aplicación del procedimiento de la invención muestran que la adición a la mezcla de reacción de un agente de reticulación del polímero epoxidado se traduce en una mejora considerable de las propiedades mecánicas y elastoméricas (mayor elongación en tracción y elongación máxima superior en una prueba de tracción directa) de la composición de betún/polímero epoxidado reticulado obtenido.

20 El Ejemplo 6 demuestra que la incorporación a la mezcla de reacción de un acelerante de la reticulación (acetato de tetrabutilamonio) refuerza el efecto del anhídrido ftálico utilizado en solitario en el Ejemplo 5 como agente de reticulación y lo hace tan eficaz como los otros aditivos de reticulación probados.

25 Nótese que después de la dilución con un betún 35/50 hasta un contenido final en polímero de la composición resultante igual al 3,5% en peso, las propiedades físicas de la composición diluida obtenida de esta forma siguen siendo perfectamente satisfactorias, como muestran la consistencia (temperatura del anillo y la bola), la susceptibilidad térmica (índice de penetrabilidad) y las propiedades elastoméricas.

30 Las propiedades mecánicas y elastoméricas de las composiciones según la invención por tanto las convierten en aptas para su uso como aglutinante bituminoso, ya sea solas, o en asociación con una composición diferente según la invención y/o después de su dilución con al menos un betún, dependiendo de las propiedades buscadas para este aglutinante bituminoso.

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de preparación de una composición de betún/polímero epoxidado reticulado, **caracterizado porque**, a una temperatura entre 100 y 250°C y con agitación, al menos un betún B se pone en contacto con al menos un polímero P previamente epoxidado que es un elastómero Ee1 epoxidado seleccionado entre copolímeros de dieno-estireno, EPDMs, un polibutadieno, un policloropreno, un polinorborneno y/o una mezcla de estos compuestos, que tienen un peso molecular medio en peso entre 10.000 y 600.000 y su contenido en epoxi está entre el 0,01 y el 30% en peso en relación al polímero, y al menos un agente de reticulación Ag que no contiene azufre del polímero epoxidado.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** el betún B tiene un índice de penetración de Pfeiffer entre 10 y 900 décimas de mm.
3. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 y 2, **caracterizado porque** el betún B se selecciona entre betunes de destilación directa, betunes sopladados, residuos de desasfaltado y residuos de reducción de la viscosidad.
4. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** la composición también comprende un polímero epoxidado seleccionado entre al menos uno de los polímeros Ee2 epoxidados siguientes:
- polietilenos y polipropilenos, que en particular se epoxidan injertando compuestos que incluyen grupos epoxi;
  - copolímeros de etileno y/o propileno, copolímeros de etileno y acetato de vinilo, copolímeros de etileno y alquil C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> (met)acrilato, que en particular se epoxidan injertando compuestos que incluyen grupos epoxi;
  - copolímeros de etileno o propileno y de un monómero epoxi-funcionalizado;
  - terpolímeros de etileno o propileno, de un acetato de vinilo o de un alquil C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> (met)acrilato y de un monómero epoxi-funcionalizado.
5. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque**, en la mezcla de reacción, el polímero P epoxidado representa entre el 0,1 y el 30% del peso total del betún + polímero epoxidado y, preferentemente, entre el 1 y el 20% de este peso.
6. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** el agente de reticulación Ag del polímero P epoxidado se selecciona del grupo constituido por:
- un ácido carboxílico tal como ácido difeniléter-4,4'-dicarboxílico, ácido sebácico u otro;
  - un anhídrido tal como anhídrido ftálico, anhídrido oxidiftálico, anhídrido trimelítico o anhídrido tereftálico o anhídrido piromelítico;
  - un éster del ácido butírico del anhídrido ftálico u oxidiftálico;
  - un ácido sulfónico tal como ácido *para*-toluensulfónico, naftalensulfónico o naftalendisulfónico, metanosulfónico, etanosulfónico o 1-hexanosulfónico;
  - un ácido fosfónico tal como ácido bencenofosfónico o *terc*-butilfosfónico;
  - un ácido fosfórico tal como ácido fosfórico, polifosfórico y alquilfosfórico, por ejemplo, ácido dodecilsulfónico, ácido dietilfosfórico o ácido glicerofosfórico, o ácidos arilfosfóricos, por ejemplo, ácido fenilfosfórico;
  - y sus mezclas.
7. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** el agente de reticulación Ag del polímero P epoxidado está presente en la mezcla de reacción en una cantidad que representa entre el 0,01 y el 30% del peso del polímero P epoxidado.
8. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** el agente de reticulación Ag se incorpora al medio de reacción después del polímero P epoxidado.
9. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** el acelerante de la reticulación Ag se incorpora al medio de reacción.
10. Composición de betún/polímero epoxidado reticulado que se puede obtener mediante el procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes.
11. Uso, como aglutinante bituminoso, de una composición según la reivindicación precedente, sola, o como mezcla con otra composición según la reivindicación precedente y/o después de su dilución por al menos un betún.
12. Uso según la reivindicación precedente para la producción de un revestimiento, en particular un revestimiento superficial para carreteras o un recubrimiento hidrófugo, u otras mezclas bituminosas.