



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 367 438**

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

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05103212 .6**

96 Fecha de presentación : **21.04.2005**

97 Número de publicación de la solicitud: **1589072**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **26.10.2005**

54 Título: **Composiciones bituminosas modificadas y procedimiento para la preparación de las mismas.**

30 Prioridad: **23.04.2004 IT MI04A0799**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
03.11.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
03.11.2011

73 Titular/es: **ENI S.p.A.**
Piazzale E. Mattei, 1
00144 Rome, IT

72 Inventor/es: **Canavesi, Elisabetta;**
D'Elia, Luigi;
Polacco, Giovanni y
Biondi, Dario

74 Agente: **Curell Aguilá, Marcelino**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Composiciones bituminosas modificadas y procedimiento para la preparación de las mismas.

5 La presente invención se refiere a composiciones bituminosas modificadas y al procedimiento para su preparación.

10 El bitumen es una mezcla que está compuesta principalmente de hidrocarburos alifáticos, aromáticos y nafténicos, cantidades más pequeñas de ácidos y bases orgánicos y compuestos heterocíclicos que contienen nitrógeno y azufre. Es una sustancia con características coloidales, compuesta por micelas de asfaltenos revestidas por una
 15 capa estabilizante de resinas polares dispersadas en una fase aceitosa. La naturaleza química de las diversas fases no puede definirse unívocamente. Durante centenares de años, el bitumen se utilizó como un aglutinante y agente impermeable al agua en muchas aplicaciones. Entre las recientes aplicaciones, como pavimento para carreteras es la más importante. El bitumen se extrajo inicialmente de depósitos naturales en la superficie de la tierra y se aplicaba tal cual. Actualmente, el bitumen y los materiales bituminosos se producen a partir del aceite, principalmente como residuo pesado de la destilación a vacío del crudo de petróleo.

20 El bitumen es un material muy apropiado para la pavimentación y el aislamiento del agua como se mencionó anteriormente, debido a sus propiedades y bajo costo, aunque según el clima de la zona, la temperatura del pavimento de la carretera puede estar comprendido entre unas pocas decenas de grados centígrados bajo cero y 60 a 70 grados centígrados sobre cero y con frecuencia no es posible utilizar bitumen tal cual como resultado de su
 25 excesiva fragilidad a baja temperatura y escasa consistencia a altas temperaturas. Para superar estos inconvenientes y alterar sus propiedades reológicas, se añaden por lo tanto a los bitúmenes varios tipos de materiales, entre los cuales materiales poliméricos y en particular elastómeros termoplásticos. En este último caso, se obtienen los denominados bitúmenes modificados con polímeros (PMB).

30 Para ser utilizado como agente modificador, un polímero debe cumplir un amplio número de requisitos. En primer lugar, debe cambiar las propiedades reológicas del bitumen, reduciendo su sensibilidad térmica y aumentando sus propiedades mecánicas y elásticas. A la vez, sin embargo, el polímero no debe ocasionar un aumento excesivo de la viscosidad del bitumen en estado fundido, de modo que, en funcionamiento, las máquinas colocadoras
 35 convencionales pueden utilizarse sin inconvenientes.

Además, el polímero debe ser suficientemente compatible con el asfalto para que los PBM no estén sometidos a fenómenos de separación de fases durante el almacenamiento con calor. La mezcla polímero-bitumen es inestable al almacenamiento con calor si, durante un tiempo de residencia largo a alta temperatura en condiciones estáticas,
 40 tiende a formar una fase rica en polímero y una fase con un contenido bajo en polímero, pero rico en asfaltenos. Debido a la diferencia de densidad, el anterior se acumula generalmente en la parte superior del recipiente de almacenamiento mientras que este último en la parte inferior. Esto conduce a problemas considerables en relación con la procesabilidad y falta de homogeneidad del producto final. Por último, la utilización de polímeros debe ser conveniente desde un punto de vista económico, en el sentido de que la mayor inversión inicial prevista por su
 45 utilización, debe ser compensada por la posibilidad de obtener mejores rendimientos en asfalto, pero también por una reducción en los costes de mantenimiento y reasfaltado, así como, si es posible, por la posibilidad de reciclar el producto molido al final de su vida.

Se han utilizado muchos tipos de materiales poliméricos para producir PMB, cada uno con sus ventajas y
 50 desventajas dependiendo de las características físico-químicas. Por ejemplo, pueden utilizarse poliolefinas, tales como polietileno, polipropileno y sus copolímeros para aumentar la consistencia del bitumen; pueden utilizarse elastómeros tales como copolímeros de bloque de estireno para aumentar la recuperación elástica y la viscosidad a altas temperaturas. El polímero más utilizado actualmente es el elastómero termoplástico de bloque estireno-butadieno-estireno (SBS), añadido generalmente en porcentajes comprendidos entre el 3 y el 8% en peso con respecto a la fase bituminosa en función de la base bituminosa y de los rendimientos requeridos del producto final. SIS (estireno-isopreno-estireno) y SB (estireno-butadieno), que pertenecen al mismo grupo de copolímeros, se utilizan también muy frecuentemente. Estos copolímeros pueden habitualmente proporcionar PMB estable para el almacenamiento y conveniente desde un punto de vista económico.

55 El SBS presenta una estructura bifásica constituida por microdominios ricos en bloques de poliestireno interconectados por medio de segmentos de polibutadieno. A temperaturas ordinarias, los dominios de poliestireno están bajo su temperatura de reblandecimiento (aproximadamente 80°C), mientras que la fase dispersante del butadieno está en estado de goma, es decir flexible y es el que permite que el material se deforme de forma significativa. Esto conduce a una estructura de reticulación de tipo físico que proporciona a los polímeros
 60 características típicas de materiales elásticos. Cuando el SBS se pone en contacto con el bitumen, a alta temperatura, éste último hace que el polímero "se hinche" y se distribuya en su interior. Las interacciones entre el bitumen y SBS tienen lugar inicialmente, implicando preferentemente la fase flexible del polímero, ya que ésta representa su matriz y además debido a su mayor volumen libre. No puede excluirse, sin embargo, que los dominios de poliestireno también lleguen a hincharse, como resultado principalmente de la difusión en su interior, de
 65 componentes aromáticos con un menor peso molecular presente en el bitumen. El proceso de mezcla debe realizarse de tal manera que implique principalmente la fase de butadieno más flexible del polímero, con los

dominios de estireno sólo parcialmente hinchados y por lo tanto todavía segregados y pudiendo ejercer su función como nudos de una red tridimensional. De este modo, el polímero, incluso si se añade en pequeñas cantidades, puede dar propiedades elastoméricas a todo el sistema. Es importante por lo tanto para las modificaciones que deben efectuarse en condiciones de fatiga termomecánica no excesiva de modo que el sistema pueda “memorizar” la estructura original del polímero y por lo tanto mantener las propiedades de elasticidad y dureza más elevadas. Estas mezclas, sin embargo, no están siempre suficientemente “íntimamente unidas” en lo que se refiere a conservar su estructura a la temperatura de almacenamiento y en ausencia de agitación. En otras palabras, la necesidad de formar una mezcla parcial conduce a un estado termodinámicamente inestable (o metaestable) que no corresponde a un mínimo de energía y que espontáneamente tiende a evolucionar hacia la separación de fases. Estos sistemas por lo tanto están intrínsecamente unidos a una situación de riesgo en relación con la estabilidad al almacenamiento, que es siempre el aspecto crítico para su utilización.

En cuanto a la estructura, y por lo tanto a las propiedades elastoméricas del polímero y del bitumen modificado, depende de una reticulación física en lugar de química, ésta puede destruirse ya sea mediante la utilización de disolventes, o por calentamiento a temperaturas superiores a la de la temperatura de reblandecimiento de los dominios del estireno. En ambos casos, el procedimiento es reversible y después de la evaporación del disolvente o del enfriamiento por debajo de la T_g , el material recupera su estructura y propiedades originales.

Si, por una parte, estos polímeros mejoran en gran medida los rendimientos y la duración del bitumen, por otra parte, desgraciadamente adolecen del inconveniente de ser sensibles a las radiaciones ultravioleta y al ozono, y por lo tanto pueden reducir la resistencia al envejecimiento del conglomerado bituminoso. En el caso de SBS, pero también de SIS y SB, este problema se debe principalmente a la instauración presente en las cadenas olefinicas. Esto conduce a la necesidad de utilizar un material que conserva las propiedades físicas de estos polímeros, pero que es menos sensible y al ozono. El candidato natural para estos requisitos es el SEBS (estireno-etileno-buteno-estireno) que es producido por la hidrogenación catalítica de los dobles enlaces $C=C$ de SBS. Con respecto a SBS y a las gomas insaturadas análogas, el SBES no presenta de hecho una resistencia mejor a UV y al ozono, así como a los ciclos térmicos, y además presenta una permeabilidad menor a la humedad, a las grasas y a los aceites. La naturaleza saturada de la cadena alifática, sin embargo, crea un gran límite a la compatibilidad de SEBS con el bitumen y, otros parámetros tales como el peso molecular del polímero y las condiciones de la mezcla, que siendo iguales, SEBS es mucho menos compatible con el bitumen que SBS. El principal problema en la utilización de un copolímero del tipo SEBS para la modificación de bitúmenes por lo tanto consiste en su poca miscibilidad con éste último.

Se han realizado muchos intentos para tratar y aumentar la compatibilidad del bitumen y los polímeros modificadores, tales como la adición de aceites o polímeros de bajo peso molecular, o un intento para favorecer la formación de un enlace químico entre el polímero y alguna de las moléculas de bitumen o reticular el polímero después de mezclarlo con bitumen. El caso de SEBS sin embargo parece ser particularmente complejo ya que, a pesar del gran interés en este polímero sobre la parte del campo de BMP, tanto la bibliografía científica como de patentes citan un número sumamente limitado de casos en los que el bitumen se modifica con SEBS para dar una mezcla que suficientemente estable como para satisfacer las especificaciones relativas al almacenamiento. El hecho de que el mercado de bitúmenes modificados con SEBS está desarrollándose todavía, representa una confirmación de esta dificultad.

Con respecto a la bibliografía de patentes, existen algunas excepciones relativas a las patentes presentadas por John Field en las que el bitumen se modifica mediante la única adición de copolímero SEBS. Por ejemplo, el documento US-A-5.973.037 da a conocer cómo modificar tanto los bitúmenes modificados como los no modificados mediante la adición de SEBS en forma de gránulos o polvo por medio de un solo proceso de mezcla con una gran tensión de cizallamiento. El documento US-A-5.929.144, presentado por el mismo autor, describe un procedimiento completamente análogo, en el que el agente modificador es un SEBS plastificado con 40% en peso de aceite de naftaleno y la mezcla puede efectuarse con una tensión de cizallamiento tanto alta como baja. En cualquier caso, debería señalarse que el éxito o el fracaso de la mezcla depende de un amplio número de variables que pueden resumirse en tres puntos: las características del polímero (composición, peso molecular, etc.), las condiciones de la mezcla (temperatura, duración, equipo y procedimientos utilizados) y por último, que es probablemente lo más importante, las características del bitumen (composición, origen, etc.). En este contexto, debería señalarse además que casi nunca es posible demostrar *a priori* si es compatible un determinado par bitumen-polímero, especialmente como resultado de la variabilidad de la composición del bitumen. Por lo tanto, compatibilizando las técnicas que han demostrado ser válidas para un determinado bitumen, puede no ser necesariamente así para diferentes bitúmenes.

Con respecto a los parámetros de solubilidad de los polímeros y bitúmenes, sin embargo, puede afirmarse que para la mayoría de estos últimos, la compatibilidad con respecto a SBS es mayor que con respecto a SEBS.

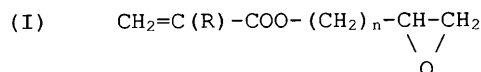
Continúa por lo tanto la necesidad de descubrir un procedimiento de utilización lo más general posible para mejorar la compatibilidad entre el bitumen y los copolímeros de bloque del tipo SEBS. Considerando que las condiciones de mezclado y el bitumen deben obviamente recurrir a las máquinas y materiales normalmente disponibles en las plantas de modificación, el mejor procedimiento parece ser el de intervención en el polímero. En cuanto al SEBS se refiere, la relación entre la parte de estireno y la parte de butadieno no puede variar mucho a fin de mantener las

propiedades elastoméricas basadas en el correcto equilibrio entre estos dos componentes. Además, el peso molecular no puede reducirse demasiado (un regla general es que con un aumento del peso molecular, disminuye la compatibilidad entre el bitumen y el polímero), ya que las características físicas buenas del producto final modificado podrían no garantizarse ya. El procedimiento más prometedor por lo tanto parece ser el de la modificación química del polímero, adecuado para introducir grupos funcionales en la cadena, que pueden aumentar la polaridad de las macromoléculas y que pueden posiblemente asimismo reaccionar con otros grupos funcionales que pertenecen a moléculas de bitumen (a fin de crear enlaces químicos con estas últimas) y/o que pertenecen al propio polímero (para producir una estructura en la que, además de la reticulación física, existe además una reticulación química). Los copolímeros de tipo SEBS modificados por medio del injerto de anhídrido maleico, o la introducción de anhídrido maleico dentro de la macromolécula, están actualmente disponibles en el mercado. Estos copolímeros se producen también y se comercializan para la modificación de bitúmenes pero, en determinados casos, pueden demostrar ser "demasiado" compatibles, lo que produce su disolución en el propio bitumen, con una pérdida de la estructura tridimensional responsable de las propiedades elásticas y una reducción consiguiente en los rendimientos del PMB obtenidos. El documento US-A-5.246.987 describe la utilización de un copolímero de bloque en el que uno de los bloques está constituido por compuestos vinil-aromáticos halogenados y el otro por cadenas olefínicas, estando halogenado preferentemente este último. En el documento US-A-6.211.292 se propone una filosofía similar que sugiere la utilización de un elastómero de bloque hidrogenado, modificado por medio del injerto de un alcohol, y un ácido o una amina posteriormente reaccionada con un isocianato. En ambos casos, la funcionalización del polímero requiere la utilización de compuestos que son difíciles de manipular y sumamente complejos y de operaciones costosas con respecto a la planta.

En necesario por lo tanto encontrar un procedimiento sencillo y económico de funcionalización de SEBS, para aumentar su compatibilidad con el bitumen para permitir la producción de bitúmenes modificados adecuados para pavimentación de carreteras que sean resistentes al ozono, rayos UV, ciclos térmicos y que presenten además una gran elasticidad y temperaturas de ablandamiento altas.

Por lo tanto, la presente invención se refiere a una composición bituminosa modificada que comprende:

- (a) bitumen;
- (b) copolímeros de bloque de fórmula general $(A-B)_n-A$ o $(A-B)_n$, siendo A un bloque de polímero vinil-aromático y siendo B un bloque de polímero obtenido por polimerización y posterior hidrogenación de un dieno conjugado, estando funcionalizado el copolímero de bloque anterior con uno o más acrilatos de fórmula general (I)



en la que R se selecciona de entre H y CH₃, n es un número entero de 0 a 4.

El componente polimérico (b) está comprendido entre el 0,5 y 30% en peso, preferentemente entre 3 y 10% en peso con respecto al total de (a) + (b).

En cuanto al grado de funcionalización del polímero de bloque se refiere, el compuesto (I) está presente en el copolímero de bloque en una cantidad (siendo 100 la suma de pesos de los dos) del 0,2 al 4% en peso, preferentemente del 0,4 al 2% en peso.

Los copolímeros de bloque adecuados para utilizarse en estas modificaciones pueden tener estructuras representadas por las fórmulas A-B, A-B-A, A-B-A-B, B-A-B-A Y similares, en las que A es un polímero de bloque vinil-aromático, mientras que B es un bloque de polímero obtenido por polimerización y posterior hidrogenación de un dieno conjugado. La expresión "selectivamente hidrogenado" se refiere a copolímeros de bloque en los que no existen prácticamente insaturaciones de tipo olefínico mientras que están todavía presentes insaturaciones de la parte aromática.

Entre los copolímeros de bloque, resultan preferidos los copolímeros con 2 ó 3 bloques. Ejemplos de monómeros vinil-aromáticos que pueden utilizarse para la preparación de copolímeros de bloque son estireno, o-metil-estireno, p-metil-estireno, p-tercbutil-estireno, preferentemente estireno. Los ejemplos de dienos conjugados que pueden utilizarse son 1,3-butadieno, 2-metil-1,3-butadieno (isopreno), 2,3-dimetil-1,3-butadieno, 1,3-pentadieno, 1,3-hexadieno, prefiriéndose el 1,3-butadieno.

Es posible utilizar copolímeros con una relación en peso entre los segmentos de estireno y los segmentos de butadieno hidrogenado comprendida entre 2/8 y 4/6, pero dicha relación es preferentemente de 3/7. El peso molecular ponderado del copolímero puede estar comprendido entre 10.000 y 1.000.000, preferentemente comprendido entre 30.000 y 500.000. Los pesos moleculares inferiores a 30.000 necesitan la adición de grandes cantidades de polímero para obtener efectos significativos en las propiedades del bitumen, los pesos moleculares superiores a 500.000 crean problemas relativos al tratamiento del polímero y por lo tanto de la mezcla. Los

copolímeros de bloque que pueden utilizarse en la presente invención pueden tener una configuración radial o lineal. La configuración radial es conocida también como configuración en estrella y corresponde a cadenas con diferentes ramificaciones, que se diferencian posiblemente en el peso molecular y en la composición, que se extienden a partir de un punto central común, estando el número de ramificaciones comprendido entre 3 y más de 50, pero presentan preferentemente tienen de 3 a 5.

En cuanto al compuesto de fórmula (I) se refiere, en la forma de realización preferida, R es CH_3 y $n = 1$; en este caso el compuesto de fórmula general (I) es el metacrilato de glicidilo (MAG).

Con respecto al injerto del compuesto de fórmula general (I) al copolímero de bloque, éste puede realizarse en solución ya sea en solución o con el polímero en estado fundido. La técnica está descrita en la bibliografía científica (M. Pracella, D. Chionna, 2003). En cualquier caso, el mecanismo del injerto es de tipo radical y la reacción se lleva a cabo por lo tanto en presencia de un radical iniciador tal como el peróxido de dicumilo. Una vez mezclado el polímero con el metacrilato de fórmula general (I) y con el radical iniciador, se alimenta el material a una cámara de mezclado donde tiene lugar la reacción con el polímero en estado fundido a una temperatura comprendida generalmente entre 170 y 195°C. Con el fin de limitar la formación de estructuras reticuladas indeseadas, se añade estireno a la mezcla de reacción como comonomero. Con el fin de limitar la degradación del polímero, la reacción se lleva a cabo con un tiempo de contacto de pocos minutos y en una atmósfera de nitrógeno inerte.

La cantidad de compuesto de fórmula general (I) injertado eficazmente al copolímero SEBS se determina por medio de análisis espectroscópico infrarrojo efectuado en una película preparada con moldeado en caliente (véase la parte experimental).

En cuanto al componente bituminoso de la presente composición se refiere, éste se selecciona de entre bitúmenes de tipo convencional, es decir que contienen asfaltenos que pueden precipitarse con n-heptano, asfaltenos que pueden precipitarse con n-pentano, resinas, compuestos aromáticos, parafinas y naftenos. Estos bitúmenes se caracterizan por valores de penetración comprendidos generalmente entre 30 y 220 dmm y un punto de ablandamiento comprendido generalmente entre 35 y 55°C. El bitumen contenido en la composición de la presente invención se selecciona de entre bitúmenes de destilación, bitúmenes oxidados, bitúmenes lavados, bitúmenes de visbreaking y bitúmenes obtenidos por mezclado de varios componentes de origen aceitoso. Los bitúmenes que contienen asfalto precipitado con propano procedente de residuos de vacío de crudos y productos aromáticos, extraídos con un disolvente en procesos de refino (bitumen reconstruido a partir de un ciclo de lubricante) son un ejemplo de este último.

Con respecto a la relación entre los dos componentes (a) y (b), el componente polimérico (b) está comprendido entre 0,5 y 30% en peso, preferentemente entre 3 y 10% en peso con respecto al total de (a) + (b) cantidades inferiores al 0,5% cambian de manera insignificativa las propiedades reológicas del bitumen. La máxima cantidad de polímero (30%) es, por otra parte, determinante principalmente por razones económicas, pero también para la transformación del bitumen.

La composición bituminosa de la presente invención puede incluir además otros ingredientes tales como cargas orgánicas e inorgánicas, resinas, aceites y productos estabilizantes, así como otros polímeros.

La composición bituminosa de la presente invención tiene la ventaja de ser particularmente resistente a agentes atmosféricos y de ser estable al almacenamiento.

La presente invención se refiere además al procedimiento para la preparación de la composición asfáltica modificada descrita anteriormente que comprende, a temperaturas de reacción comprendidas entre 160°C y 225°C y durante un tiempo comprendido entre 5 minutos y 3 horas, un bitumen con el polímero de bloque (b) definido en la reivindicación 1.

A temperaturas inferiores a 160°C, la alta viscosidad del bitumen puede limitar el mezclado con el polímero, a temperaturas superiores a 225°C, existe un alto riesgo de evaporación de los compuestos más volátiles del bitumen y de formación de fenómenos de degradación con respecto tanto del bitumen como del polímero. La duración del mezclado está preferentemente comprendida entre 5 minutos y 3 horas. Para una duración inferior a 5 minutos, no puede garantizarse una dispersión adecuada del polímero en la fase bituminosa, mientras que para una duración superior a 3 horas pueden aparecer los mismos problemas de evaporación y degradación debido a las altas temperaturas.

El mezclado se efectúa utilizando un mezclador por inmersión de tipo rotor-estator provisto de un cabezal de disgregación como estator, el proceso tiene lugar por lo general a velocidades comprendidas entre 3.000 y 6.000 rpm es decir, en condiciones tales como para garantizar una gran tensión de cizallamiento.

El bitumen modificado preparado según el procedimiento de la presente invención se somete a varias caracterizaciones, entre las cuales: prueba de penetración (norma EN1426), prueba de ablandamiento de bola y anillo (norma EN1427), estabilidad al almacenamiento en caliente (norma EN13399), temperatura de agrietamiento

en frío (norma EN12593), viscosidad Brookfield (norma ASTM D4402-87), análisis morfológico en un microscopio de fluorescencia (norma prEN13632), ductilidad (norma prEN3598/13703), recuperación elástica (norma prEN13398) y y otras características previstas por la norma American Superpave. En algunos casos, se toman muestras de material durante la modificación para evaluar la evolución de las características morfológicas de la mezcla.

La prueba de penetración permite determinar la consistencia del bitumen modificado, midiendo la profundidad, expresada en décimas de mililitro, a las que penetra verticalmente una aguja de acero en una muestra de ensayo de bitumen en unas condiciones de carga, tiempo y temperatura determinadas. Un recipiente de condiciones normalizadas se rellena con el bitumen, se deja enfriar a temperatura ambiente y se sumerge en un baño de agua destilada. El eje soporte de la aguja se rebaja a continuación hasta que la punta se pone en contacto con la superficie del bitumen y se libera el eje permitiendo que la aguja, bajo una carga de 100 g, se hunda en la muestra durante 5 s. La penetración se supone que es el valor medio de por lo menos tres mediciones.

La medición de la temperatura de la bola y anillo (BR) permite determinar el punto de ablandamiento de un bitumen bajo calor. El bitumen se vierte en dos anillos de dimensiones normalizadas, que se colocan en un soporte y se sumergen en un vaso de precipitados que contiene agua destilada a 5°C. Se colocan a continuación dos esferas, también con dimensiones normalizadas, sobre los anillos y se calienta el baño a un ritmo de 5°C/min. A medida que aumenta la temperatura, el bitumen se deforma bajo el peso de las esferas hasta que alcanza una lámina situada a 25,4 mm por debajo de los anillos. La temperatura del baño, leída en el momento en que el bitumen toca la lámina, es el punto de ablandamiento.

La estabilidad a la prueba de almacenamiento en caliente, denominada también “ensayo del tubo” comprueba si, durante la conservación a alta temperatura y sin agitación, aparecen fenómenos de separación entre la fase bituminosa y la fase polimérica. Se llena un tubo de aluminio con bitumen, todavía líquido, y se cierra de modo que no permanezca aire dentro; se coloca a continuación en una estufa a $180^{\circ} \pm 1^{\circ}\text{C}$, en posición vertical, durante $72 \text{ h} \pm 1 \text{ h}$ y posteriormente se enfría a -20°C . La muestra se corta en tres partes: se descarta la parte central y se mide la temperatura BR del bitumen contenido en las partes superior (arriba) e inferior (abajo). Si, durante el almacenamiento, se ha producido la separación de fases, la parte superior del tubo es más rica en polímero que la parte inferior. Esta diferencia puede detectarse con mediciones de BR y el bitumen modificado se considera estable al almacenamiento si las temperaturas BR de la parte superior y de la parte inferior difieren en por lo menos 3°C .

La temperatura de agrietamiento en frío del bitumen modificado se evalúa determinando el punto de rotura de Fraass. Se extiende una cantidad pesada de bitumen en una lámina de acero armónico que tiene dimensiones normalizadas, que se enfría a un ritmo de $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ que se curva periódicamente con una frecuencia de 1 Hz. El punto de rotura de Fraass corresponde a la temperatura a la que se observa rotura en la capa de bitumen.

La medición de la viscosidad dinámica del ligando a altas temperaturas proporciona información útil en las fases de tratamiento y bombeo. La viscosidad Brookfield se determina midiendo el par de torsión necesario para mantener la velocidad de rotación constante, de un huso cilíndrico sumergido en la muestra de ligando mantenida a una temperatura estacionaria. La viscosidad de la muestra de ensayo esta directamente relacionada con el par necesario.

El análisis morfológico permite evaluar el grado de mezclado alcanzado entre la fase bituminosa y la fase polimérica. Las muestras de bitumen modificado se observan por medio de un microscopio de fluorescencia y las imágenes en comparación con imágenes de referencia normales dentro de la norma.

La prueba de ductilidad se realiza en muestras de bitumen con forma de hueso de perro que se someten a estiramiento de 5 cm/min, en un baño con termostato regulado a 25°C . El estiramiento final se define como la ductilidad del bitumen y ésta está con frecuencia asociada con la información de la recuperación elástica a 25°C de las dos mitades de muestra dejadas en reposo, expresadas como porcentaje del estiramiento de la muestra de ensayo.

La norma “Superpave” se basa en mediciones de la propiedad reológica, en comparación con los rendimientos previstos para los ligandos destinados a utilización en carreteras. El bitumen se analiza como tal, y después de someterse a envejecimiento artificial mediante el Ensayo en estufa de la película fina ondulada (Rolling Thin Film Oven Test, RTFOT) para simular el daño relativo a la fase de mezcla con los agregados.

Las características de todas las pruebas se resumen a continuación.

El ensayo en estufa de la película ondulada fina simula la fase de mezclado de bitumen/agregado y consiste en un tratamiento del bitumen en una estufa provista de una lámina soporte de la muestra en rotación a 163°C , en presencia de aire, durante 85 minutos.

Se efectúa una medición reológica, mediante un reómetro de cizallamiento dinámico (RCD), en una muestra de bitumen sometida a tensión de cizallamiento en un régimen oscilante, con una geometría de lámina plana. Con este ensayo, se estima la resistencia del material hasta deformación permanente y la tensión de rotura por desgaste. La

prueba se realiza con una lámina que presenta un diámetro de 20 mm en el ligando como tal y después de RTFO. Se busca a continuación la temperatura mínima para satisfacer las condiciones siguientes:

$G^*/\sin \delta > 1,0$ Kpa para el ligando como tal y $G^*/\sin \delta > 2,2$ Kpa para el ligando sometido a RTFO (en la que G^* es el módulo complejo y δ el ángulo de fase). La relación $G^*/\sin \delta$ se denomina también "rigidez a alta temperatura". Los ligandos que funcionan a temperaturas en las que no se satisfacen las condiciones anteriores pueden presentar problemas de resistencia a la deformación permanente.

Los ejemplos siguientes se proporcionan para una mejor comprensión de la presente invención.

Ejemplos

Procedimiento de laboratorio para la preparación de bitumen modificado

Una cantidad medida de bitumen se dispone en un recipiente y a continuación en una estufa a 180°C hasta que resulta líquido, transfiriéndose a continuación al alojamiento de un calorifugado. En este momento, la hélice de un mezclador a alta tensión de cizallamiento se sumerge en el bitumen y el sistema se lleva a la temperatura deseada, bajo agitación moderada. Una vez se ha alcanzado esta temperatura, se añade el polímero en pequeñas cantidades cada vez, manteniendo el sistema en agitación intensa y a temperatura constante durante el tiempo deseado. La tendencia de la mezcla al sobrecalentamiento se inhibe mediante una corriente de aire frío inyectada entre la campana de calentamiento y el recipiente durante toda la modificación. De nuevo durante toda la modificación, puede pasarse una corriente de nitrógeno contra la superficie del recipiente para evitar la formación de fenómenos de oxidación a los que el bitumen y el polímero pueden estar sometidos debido al contacto con el aire a alta temperatura.

Ejemplo 1. Funcionalización del copolímero de SEBS

Un copolímero comercial de SEBS, Kraton^R G 1652, de las características siguientes:

- polímero de tres bloques de tipo lineal
- contenido de estireno igual al 30% en peso con respecto al total
- viscosidad en solución al 25% en peso en tolueno a 25°C = 0,5 Pa s;

se funcionaliza con metacrilato de glicidilo, efectuando la reacción en estado fundido en un mezclador Brabender de Plasticorder según el procedimiento siguiente:

- 39 g de Kraton^R G 1652 se mezclan en un vaso de precipitados con peróxido de dicumilo, GMA y estireno;
- la cámara de mezclado Brabender se lleva a la temperatura deseada y los rotores se llevan a 30 rpm, la mezcla polímero-monómero-iniciador se carga a continuación utilizando un embudo adecuado. Durante las operaciones de carga y posterior reacción el sistema se mantiene en agitación y bajo una corriente de nitrógeno;
- la duración de la reacción es de 6 a 7 minutos tras los cuales los rotores se paran y se recupera el polímero funcionalizado.

Después de enfriar el polímero, una parte del mismo se purifica eliminando el GMA sin reaccionar. El material se disuelve en p-xileno y posteriormente se precipita en líquido no disolvente tal como metanol. Una vez el material así precipitado se ha secado en una estufa a 100°C durante 30 minutos, se utiliza para la preparación de una película mediante moldeado por termo-compresión.

La cantidad de GMA injertado eficazmente al copolímero SEBS se determina mediante análisis espectroscópico infrarrojo efectuado en una película preparada con moldeado en caliente. El grado de injerto se determina por medio de una curva de calibración obtenida previamente combinando análisis infrarrojo y valoración de los grupos epoxi efectuada en una solución de p-xileno haciendo reaccionar el anillo epoxi con un exceso de ácido trifluoroacético, a continuación una valoración por retroceso con una solución de NaOH en metanol.

La Tabla 1 indica las condiciones de funcionamiento de las reacciones con los grados de injerto relativos obtenidos (el contenido de iniciador radical se expresa en porcentaje en peso con respecto al copolímero). Los polímeros desde P1 a P4 de la tabla anterior se pulverizaron y mezclaron en porcentajes relativos que eran tal como para obtener las mezclas 1T, 2T, 3T y 4T que contienen 0,5, 0,75, 1 y 0,65% en peso de GMA injertado respectivamente.

Tabla 1

Marca	T (°C)	Iniciador de radicales %	GMA teórico (% en peso)	GMA/Estand (mol./mol.)	GMA injertado (% en peso)
P1	195	0,2	6	1:1	0,67
P2	170	0,2	6	1:1	0,5
P3	195	0,25	7,5	1:1	1,25
P4	195	0,25	7,5	1:1	1,15
P5	195	0,25	7,5	1:1	1,5
P6	195	0,2	6	1:1	1,05
P7	195	0,2	6	1:1	1,25
P8	195	0,2	6	1:1	1,25
P9	170	0,2	6	1:1	0,66
P10	170	0,2	6	1:1	0,7
P11	170	0,2	6	1:1	0,46
P12	170	0,2	6	1:1	0,5
P13	170	0,2	6	1:1	0,47
P14	170	0,2	6	1:1	0,93

Ejemplo 2

5 Producción de bitumen modificado partiendo de un bitumen de destilación a vacío y con una clase de penetración de 70/100.

Las características del bitumen (indicado como bitumen A a continuación) se indican en la tabla siguiente.

Penetración (dmm)	97
Punto de ablandamiento (°C)	44
Recuperación elástica %	7
Viscosidad a 135°C mPa.s)	283

El bitumen A se modifica en 3 pruebas sucesivas mediante la adición de los polímeros 1T, 2T y 3T respectivamente. En los tres casos, el polímero se añade en una cantidad igual al 5,5% (en adelante las cantidades en porcentaje de polímero añadidas hacen referencia al peso total de la mezcla resultante), según las condiciones de funcionamiento siguientes:

temperatura de mezclado	225°C
duración de mezclado	2 h
velocidad de mezclado	4000 r.p.m.

Se obtienen los PMB que presentan las características siguientes:

Bitúmenes modificados del ejemplo 2

Bitumen modificado al 5,5%	PMB1	PMB2	PBM3
Bitumen de partida	A	A	A
Polímero utilizado	1T	2T	3T
Penetración a 25°C (dmm)	34	26	19
Temperatura de ablandamiento en caliente (°C)	71	74	71
Temperatura de ablandamiento de la parte superior (°C)	69	66	69,5
Temperatura de ablandamiento inferior (°C)	70	65	70

que son estables por lo tanto al almacenamiento en caliente tanto según mediciones BR como según el análisis morfológico efectuado en las muestras extraídas de la parte superior e inferior del recipiente cilíndrico utilizado para el ensayo en el tubo. Además de la estabilidad obtenida en los tres casos, se observa una reducción progresiva en la penetración, en correspondencia con un aumento en el grado de injerto del polímero modificador (como comparación véase el bitumen de partida).

Ejemplo 3

El bitumen A se modifica en 2 pruebas sucesivas mediante la adición de los polímeros 1T y 3T respectivamente. En los dos casos, el polímero se añade en una cantidad igual al 5,5% según las condiciones de funcionamiento siguientes:

temperatura de mezclado	190°C
-------------------------	-------

duración de mezclado 2 h
velocidad de mezclado 4.000 r.p.m.

Se obtienen PMB que presentan las características siguientes:

5

Bitúmenes modificados del ejemplo 3

	Bitumen modificado al 5,5%	PMB4	PMB5
	Bitumen de partida	A	A
10	Polímero utilizado	1T	3T
	Penetración a 25°C (dmm)	34	33
	Temperatura de ablandamiento en caliente (°C)	70,5	70
	Temperatura de ablandamiento de la parte superior (°C)	71	70,5
	Temperatura de ablandamiento de la parte inferior (°C)	70,5	70,5

15

Los dos bitúmenes modificados son estables por lo tanto al almacenamiento en caliente tanto según mediciones BR como según el análisis morfológico efectuado en las muestras extraídas de la parte superior e inferior del recipiente cilíndrico utilizado para el ensayo en el tubo. Se obtienen por lo tanto mezclas, que también son estables en condiciones suaves (temperatura de la mezcla igual a 190°C) con respecto a las del ejemplo 2. PBM4 y PBM5 tienen características análogas a la PMB descritas en el ejemplo 2.

20

Ejemplo 4

El bitumen A se modifica en 3 pruebas sucesivas mediante la adición del polímero 1T en una cantidad igual al 5,0, 4,0 y 3,0% respectivamente según las condiciones de funcionamiento siguientes:

25

temperatura de mezclado 190°C
duración de mezclado 2 h
velocidad de mezclado 4000 r.p.m.

30

Se obtienen unos PMB que presentan las características siguientes:

Bitúmenes modificados del ejemplo 4

35	Bitumen modificado	PMB6	PMB7	PMB8
	Bitumen de partida	A	A	A
	Cantidad de polímero 1T	5,0	4,0	3,0
	Penetración a 25°C (dmm)	38	44	55
	Temperatura de ablandamiento en caliente (°C)	69	52,5	51
40	Temperatura de ablandamiento de la parte superior (°C)	70	51	50
	Temperatura de ablandamiento de la parte inferior (°C)	69,5	51,5	49,5

45

Los PMB 6 a 8 son estables por lo tanto al almacenamiento en caliente tanto según mediciones BR como según el análisis morfológico efectuado en las muestras extraídas de la parte superior e inferior del recipiente cilíndrico utilizado para el ensayo en el tubo. Se obtienen por lo tanto mezclas para diferentes cantidades de polímero añadidas (de 3 al 5%).

Ejemplo 5

El bitumen A se modifica en 3 pruebas sucesivas mediante la adición del polímero 4T en una cantidad igual al 5,5, 4,0 y 3,0% respectivamente según las condiciones de funcionamiento siguientes:

50

temperatura de mezclado 180°C
duración de mezclado 30 min
velocidad de mezclado 4.000 r.p.m.

55

Se obtienen unos PMB que presentan las características siguientes:

Bitúmenes modificados del ejemplo 5

60

	Bitumen modificado	PMB9	PMB10	PMB11
	Bitumen de partida	A	A	A
	Cantidad de polímero 4T	5,5	4,0	3,0
	Penetración a 25°C (dmm)	43	45	53
65	Temperatura de ablandamiento en caliente (°C)	71	58	48
	Temperatura de ablandamiento de la parte superior (°C)	70	61	51

Temperatura de ablandamiento de la parte inferior (°C) 70 61 49

Los PMB 9 a 11 son estables por lo tanto al almacenamiento en caliente tanto según mediciones BR como según el análisis morfológico efectuado en las muestras extraídas de la parte superior e inferior del recipiente cilíndrico utilizado para el ensayo en el tubo.

Ejemplo comparativo 6

El bitumen A se modifica en 2 pruebas sucesivas mediante la adición de Kraton^R G1652 en una cantidad igual al 5,5%, a una temperatura de mezclado de 225 y 250°C respectivamente, según las condiciones de funcionamiento siguientes:

duración de mezclado 1 h
velocidad de mezclado 4,000 r.p.m.

Se obtienen unos PMB que presentan las características siguientes:

Bitúmenes modificados del ejemplo 6

	PMB12	PMB13
Bitumen modificado al 5,5%	A	A
Bitumen de partida		
Cantidad de polímero Kraton ^R G1652	5,5	5,5
Temperatura de mezclado (°C)	225	250
Temperatura de ablandamiento en caliente (°C)	77	74

Los PMB 12 a 13 demuestran ser en gran medida inestables al almacenamiento en caliente como se demuestra por los valores indicados en la tabla siguiente y también por análisis microscópico que muestra una fase de separación bitumen-polímero fuerte.

Estabilidad al almacenamiento de PMB12 y PMB13

	PMB12	PMB13		
Bitumen modificado	225	250		
Temperatura de mezclado (°C)				
Prueba de Tuben	parte superior	parte inferior	parte superior	parte inferior
Temperatura de ablandamiento en caliente (°C)	80	65	81	66

El ejemplo muestra cómo el polímero no modificado es incompatible con el bitumen A incluso si se mezcla en condiciones de alta temperatura.

Ejemplo comparativo 7

El bitumen A se modifica mediante la adición de Kraton^R FRIGORÍFICO 1901 X. Kraton^R FRIGORÍFICO 1901 X es un SEBS funcionalizado por el injerto de anhídrido maleico para una cantidad equivalente al 2% en peso. Las características del polímero son las siguientes:

- polímero lineal de tres bloques de tipo lineal;
- contenido de estireno igual al 30% en peso con respecto al total;
- viscosidad en solución al 25% en peso en tolueno a 25°C = 1 Pa s.

Se llevaron a cabo 2 pruebas sucesivas, añadiendo Kraton^R FRIGORÍFICO 1901 X en una cantidad igual al 5,5%, a una temperatura de mezclado de 225 y 200°C respectivamente, según las condiciones de funcionamiento siguientes:

duración de mezclado 1 h
velocidad de mezclado 3.000 r.p.m.

Se obtienen PMB que presentan las características siguientes:

Bitúmenes modificados del ejemplo comparativo 7

	PMB14	PMB15
Bitumen modificado	A	A
Bitumen de partida		
Cantidad de polímero Kraton ^R FRIGORÍFICO 1901 X	5,5	5,5
Temperatura de mezclado (°C)	225	200
Temperatura de ablandamiento en caliente (°C)	52	51

Los bitúmenes PMB 14 a 15 modificados demuestran ser estables al almacenamiento en caliente tanto según

mediciones BR como según el análisis morfológico efectuado en las muestras extraídas de la parte superior e inferior del recipiente cilíndrico utilizado para el ensayo en el tubo. Se observa que la funcionalización con anhídrido maleico en este caso produce estabilidad de la mezcla pero, a diferencia de los ejemplos anteriores, produce PMB en el que la temperatura de ablandamiento en caliente es sólo unos pocos grados centígrados superior a la del bitumen no modificado.

Ejemplo 8

El bitumen A se modifica mediante la adición del polímero 4T en una cantidad igual al 5,5%. Las condiciones de funcionamiento son las siguientes:

temperatura de mezclado 180°C
duración de mezclado 2 h
velocidad de mezclado 4.000 r.p.m.

Se obtiene PMB16 que tiene las siguientes características:

Penetración a 25°C 42 dmm
Temperatura de ablandamiento en caliente 71°C
Temperatura de ablandamiento de la parte superior 70°C
Temperatura de ablandamiento de la parte inferior 70°C

El bitumen PMB16 modificado es por lo tanto estable al almacenamiento en caliente tanto según mediciones BR como según el análisis morfológico efectuado en las muestras extraídas de las partes superior e inferior del recipiente cilíndrico utilizado para el ensayo en el tubo.

Ejemplo comparativo 9

El bitumen A se modifica mediante la adición del polímero SBS-r en una cantidad igual al 5,5%. Las condiciones de funcionamiento son las siguientes:

temperatura de mezclado 200°C
duración de mezclado 3 h
velocidad de mezclado 3.000 r.p.m.

Se obtiene PMB17 que tiene las siguientes características:

Penetración a 25°C 53 dmm
Temperatura de ablandamiento en caliente 87°C
Temperatura de ablandamiento de la parte superior 95°C
Temperatura de ablandamiento de la parte inferior 54°C

El bitumen PMB17 modificado es por lo tanto estable al almacenamiento en caliente tanto según mediciones BR como según el análisis morfológico efectuado en las muestras extraídas de la parte superior e inferior del recipiente cilíndrico utilizado para el ensayo en el tubo.

Ejemplo 10

PBM 16 se somete a caracterizaciones según la norma Superpave y en comparación con un PMB (indicado a continuación como PMB18) se prepara con SBS y el mismo bitumen según el procedimiento que garantiza su estabilización.

PMB18 se obtiene a partir de una base 70/100 mediante la adición de SBS-r, 5,5% en peso;

Penetración a 25°C 59 ddm
temperatura de ablandamiento 88°C

La tabla 2 indica los resultados de dichas caracterizaciones.

Tabla 2

Propiedades iniciales	PMB 16	PMB comparativo
Penetración a 25°C, 100 g, 5 s [dmm]	41	59
Punto de ablandamiento [°C]	73	88
Recuperación elástica % (20 cm, 10°C, OB)	77	75

Tabla 2 (continuación)

<u>Propiedades iniciales</u>	<u>PMB 16</u>	<u>PMB comparativo</u>
Recuperación elástica % (20 cm, 25°C)	92	77
Viscosidad a 135°C [mPa.s] (20 rpm)	1230	2174
DSR [G*/sen δ] [min. 1,0 kPa] [kPa]	1,092	1,024
Temperatura [°C]	81,0	82,0
<u>Propiedades tras RTFOT</u>		
Variación de peso en RTFOT [%]	-0,09	0,00
DSR [G*/sen δ] [min. 2,20 kPa] [kPa]	2,256	2,310
Temperatura [°C]	74,0	71,0

- 5 Tras RTFOT, debido a la evaporación de los compuestos más volátiles y a los fenómenos de degradación a los que se somete el polímero, la temperatura que satisface las condiciones de DSR experimenta una disminución en ambos PMB. En particular, dicha temperatura disminuye en 7°C y 11°C para PMB16 y PMB18 respectivamente. Esto significa que, con el mismo porcentaje de polímero contenido, el PMB obtenido con SBS experimenta una reducción más definida con respecto a la obtenida con SEBS injertado. Este último es por lo tanto mejor a altas temperaturas.

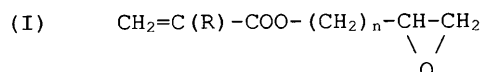
10

REIVINDICACIONES

1. Composición bituminosa modificada que comprende:

(a) bitumen;

(b) copolímeros de bloque que presentan la fórmula general $(A-B)_n-A$ o $(A-B)_n$, siendo A un bloque de polímero vinil-aromático y siendo B un bloque de polímero obtenido por polimerización e hidrogenación posterior de un dieno conjugado, estando funcionalizado el copolímero de bloque anterior con uno o más acrilatos que presentan la fórmula general (I)



en la que R se selecciona de entre H y CH_3 , n es un número entero de 0 a 4, estando funcionalizado dicho copolímero de bloque con una cantidad del compuesto que presenta la fórmula general (I) comprendida entre 0,2% y 4% en peso, estando presente dicho componente polimérico (b) en una cantidad comprendida entre 0,5 y 30% en peso con respecto al total de (a) + (b).

2. Composición bituminosa modificada según la reivindicación 1, en la que $R = CH_3$ y $n = 1$.

3. Composición bituminosa modificada según la reivindicación 1, en la que A es un bloque de poliestireno y B es un bloque de polímero obtenido por polimerización y la hidrogenación posterior del 1,3-butadieno.

4. Composición bituminosa modificada según la reivindicación 1, en la que el peso molecular ponderado del polímero (b) está comprendido entre 10.000 y 1.000.000.

5. Composición bituminosa modificada según la reivindicación 4, en la que el peso molecular ponderado del polímero (b) está comprendido entre 30.000 y 500.000.

6. Composición bituminosa según la reivindicación 1, en la que el copolímero de bloque está funcionalizado con una cantidad de compuesto que presenta la fórmula general (I) comprendida entre 0,4 y 2% en peso.

7. Composición bituminosa modificada según la reivindicación 1, en la que el componente polimérico (b) está comprendido entre 3 y 10% en peso con respecto al total de (a) + (b).

8. Mezclas de bitumen y polímero según la reivindicación 1, que pueden utilizarse como ligandos para conglomerados de carreteras, para membranas impermeabilizantes y en el campo de las emulsiones bituminosas.

9. Procedimiento para la preparación de mezclas de bitumen y polímero, según las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque el bitumen (a) se hace reaccionar a una temperatura comprendida entre 160° y 225°C, durante un tiempo comprendido entre 5 minutos y 3 horas, con el copolímero de bloque (b), estando presente el componente polimérico (b) en una cantidad comprendida entre 0,5 y 30% en peso con respecto al total de (a) + (b).