

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 528 278**

51 Int. Cl.:

C08L 95/00 (2006.01)

C08K 3/06 (2006.01)

C08K 3/30 (2006.01)

C08K 5/42 (2006.01)

C08K 3/32 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.05.2007 E 07809256 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.11.2014 EP 2021413**

54 Título: **Método para preparar un betún mejorado mediante la adición de ácido polifosfórico y una base de polímero reticulado**

30 Prioridad:

31.05.2006 US 809592 P

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

06.02.2015

73 Titular/es:

**INNOPHOS, INC. (100.0%)
259 PROSPECT PLAINS ROAD BLDG. G
CRANBURY, NJ 08512, US**

72 Inventor/es:

MARTIN, JEAN-VALERY

74 Agente/Representante:

TOMAS GIL, Tesifonte Enrique

ES 2 528 278 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

Método para preparar un betún mejorado mediante la adición de ácido polifosfórico y una base de polímero reticulado

[0001] La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de ligantes de betún mejorados mediante adición de ácido polifosfórico (PPA) al betún, seguido de la adición de un polímero y de un agente de reticulación. La invención se refiere también a la aplicación de los ligantes de betún mejorados para el tratamiento de la superficie de la carretera (es decir, pavimento), recubrimientos u otras aplicaciones. Los ligantes de betún de la presente invención muestran propiedades mejoradas. Por ejemplo, los ligantes de betún pueden tener una gama de plasticidad más amplia en comparación con otros betunes preparados sin los aditivos o por otro método.

[0002] Los betunes se usan frecuentemente como material ligante en asfaltos usados para pavimentar calles u otras superficies. Ejemplos de betunes que se pueden utilizar en las composiciones y métodos de la presente invención incluyen betunes naturales, pirobetunes y betunes artificiales. Los betunes que se prefieren particularmente son los usados para carreteras, tales como asfalto o malta. El material de pavimentación asfáltico se hace mediante la mezcla del ligante de asfalto con agregado.

[0003] Los ligantes asfálticos que comprenden betunes se usan frecuentemente en aplicaciones donde puede haber una amplia variación de condiciones medioambientales, particularmente cuando se usa en pavimentos. Por consiguiente, las propiedades del ligante asfáltico en condiciones de altas y bajas temperaturas es de interés. A bajas temperaturas, algunos materiales ligantes pueden hacerse quebradizos, provocando largas fisuras transversales debido a la tensión térmica. A más altas temperaturas, el ligante asfáltico se vuelve más fluido (es decir, la viscosidad es inferior), lo que puede llevar a un ahuellamiento de un pavimento debido al paso de vehículos sobre la superficie. La resistencia a la fatiga y el impacto, y la adherencia del ligante asfáltico para agregar a aplicaciones de pavimentación, son propiedades de un ligante particular que también se debe considerar en aplicaciones particulares. Algunos ligantes asfálticos pueden requerir un comportamiento elástico relativamente alto, por ejemplo donde la mezcla de pavimento asfáltico correspondiente se usa en áreas de altos índices de tráfico y altas cargas.

[0004] Se han desarrollado varios métodos para mejorar el plasticidad de los betunes y mejorar el desgaste de asfaltos utilizando los ligantes de betún. Por ejemplo, en la patente de EE.UU. n° 5.618.862, se describe un método en el que se combina betún con un elastómero reticulado con azufre y un agente de acoplamiento donante de azufre para formar una mezcla reactiva vulcanizada de azufre. La mezcla reactiva vulcanizada de azufre se combina luego con un adyuvante ácido para producir un producto de betún modificado. Según este método, el adyuvante ácido no se añade al betún hasta después de que la vulcanización de azufre esté completa.

[0005] Sería deseable contar con un método para hacer un betún modificado para su uso en asfaltos que sea simplificado. Por consiguiente, entre los objetos de la presente invención está proporcionar métodos para fabricar un material de betún modificado con elasticidad mejorada, y que tenga propiedades aceptables para su uso como material ligante en pavimentos asfálticos.

[0006] La presente invención proporciona un método para producir un producto de betún mejorado para su uso en la preparación de ligantes asfálticos para pavimentos de carretera. El método de la presente invención comprende la adición de ácido polifosfórico (PPA) y uno o más ácidos además del ácido polifosfórico al betún caliente. Después de que los ácidos se mezclen con el betún, un elastómero y un agente de acoplamiento se agregan al betún caliente y se mezclan durante un tiempo suficiente para producir el producto de betún modificado.

[0007] El betún preparado por el método de la presente invención ha mejorado las propiedades de elasticidad, haciéndolo deseable para su uso en las composiciones de pavimento asfáltico.

[0008] El método de la presente invención comprende los pasos de proporcionar un betún o mezcla de betunes y calentar el betún a una temperatura de entre 100°C y 230°C mientras se agita. Se añade ácido polifosfórico (PPA) al betún calentado con agitación, preferiblemente durante al menos 10 minutos. Además del ácido polifosfórico, se añade un ácido organosulfúrico. El peso total de ácido añadido al betún es de entre 0,005% y 5% en peso del peso del betún o mezcla de betunes.

[0009] Tras la adición y mezcla del componente ácido, un elastómero reticulado de azufre y un agente de acoplamiento donante de azufre se agregan al betún mientras se mantiene la temperatura del betún entre 100°C y 230°C con agitación durante un periodo de al menos 10 minutos. El elastómero reticulado de azufre se proporciona en una cantidad de entre 0,5% y 20% en peso del peso del betún o mezcla de betunes. El agente de acoplamiento donante de azufre se proporciona en una cantidad capaz de proporcionar una cantidad de azufre libre que represente entre el 0,1% y el 20% del peso del elastómero reticulado de azufre.

[0010] El aditivo ácido está compuesto de PPA y un ácido de la fórmula general $R-(COO)_i-SO_3H$. La combinación de aditivo ácido está preferiblemente compuesta por una combinación que comprende, en peso, de 20% a 95% y de forma más preferible de 40% a 90% de uno o más ácidos polifosfóricos, y de 80% a 5% y de forma más preferible de 60% a 10% de ácido metanosulfónico o de ácido sulfúrico y de ácido metanosulfónico.

[0011] Los compuestos ácidos se pueden incorporar bien como una mezcla o sucesivamente en el betún.

[0012] Los ácidos polifosfóricos que se pueden usar en el proceso según la invención son compuestos de fórmula empírica $P_qH_rO_s$ donde q, r y s son números positivos de manera que q sea mayor o igual a 2, y preferiblemente que en un rango de 3 a 20 o más, de manera que $5q+r-2s=0$.

[0013] En particular, los ácidos polifosfóricos pueden ser compuestos lineales de fórmula empírica $P_qH_{q+2}O_{3q+1}$, o pueden alternativamente ser productos con una estructura bidimensional, de hecho incluso una estructura tridimensional. Todos estos ácidos polifosfóricos pueden ser productos de policondensación formados a partir del calentamiento de ácido metafosfórico acuoso.

[0014] Los ácidos de fórmula $R-(COO)_t-SO_3H$ son bien ácidos sulfónicos de fórmula $R-SO_3H$, cuando $t=0$, o ácidos de fórmula $R-COO-SO_3H$, cuando $t=1$. Los ácidos de fórmula $R-COO-SO_3H$ se pueden considerar como aductos de ácidos monocarboxílicos, $R-COOH$ y de S_3 o alternativamente como anhídridos mezclados de ácidos monocarboxílicos de fórmula $R-COOH$ y de ácido sulfúrico. En estos ácidos de fórmula $R-(COO)_t-SO_3H$, el radical R es preferiblemente un C_1 a C_{12} , y de forma más preferible un radical de hidrocarbilo C_1 a C_8 . El radical R puede comprender un radical alquilo lineal o ramificado C_1 a C_{12} y más especialmente C_1 a C_8 , tal como por ejemplo un radical de metilo, etilo, propilo, butilo, hexilo u octilo, un radical de cicloalquilo C_4 a C_{12} , y preferiblemente C_6 a C_8 , o alternativamente un radical aromático monovalente C_6 a C_{12} y preferiblemente C_6 a C_8 , en particular fenilo o toliilo, para el radical aromático, y ciclohexilo, ciclopentilo o cicloheptilo para el radical de cicloalquilo. Ejemplos de ácidos sulfónicos de fórmula $R-SO_3H$ que se pueden emplear en el proceso según la invención son ácido metanosulfónico, ácido etanosulfónico, ácido propanosulfónico, ácido bencenosulfónico y ácido toluenosulfónico, y preferiblemente ácido metanosulfónico y ácido etanosulfónico. Ácidos de fórmula $R-COO-SO_3H$, tales como los ácidos $CH_3-COO-SO_3H$ y $CH_3-CH_2-COOSO_3H$, que son aductos de SO_3 con ácido acético y ácido propiónico respectivamente, también se pueden usar.

[0015] El betún, o mezcla de betunes, que se emplea para la implementación del proceso según la invención se elige preferiblemente de los diferentes betunes que tienen una viscosidad cinemática a $100^\circ C$ de entre $0,5 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$ y $3 \times 10^{-2} \text{ m}^2/\text{s}$, y preferiblemente entre $1 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$ y $2 \times 10^{-2} \text{ m}^2/\text{s}$. Estos betunes pueden ser betunes de destilación directa o de destilación al vacío, betunes soplados o semisoplados, residuos de desasfaltación de propano o de pentano, residuos de rotura de viscosidad, o alguna fracción de petróleo o mezclas de betunes y de destilados al vacío, o mezclas de dos o más de los productos citados anteriormente. Además de tener una viscosidad cinemática en los rangos anteriormente descritos, el betún o la mezcla de betunes empleados en el proceso según la invención tienen preferiblemente una penetrabilidad a $25^\circ C$, definida según la norma NF T 66004, entre 5 y 800 y preferiblemente entre 10 y 400.

[0016] El elastómero que se emplea en el proceso según la invención puede estar compuesto por un polímero elastomérico o una mezcla de polímeros elastoméricos conocidos por los expertos en la técnica, tal como poliisopreno, polinorborneno, polibutadieno, caucho butílico, copolímeros de etileno/propileno (EP) aleatorios o terpolímeros de etileno/propileno/dieno (EPDM) aleatorios. El elastómero está compuesto preferiblemente en parte (la parte restante está compuesta por uno o más polímeros mencionados anteriormente u otros polímeros) o en su totalidad por uno o más copolímeros en bloque o aleatorios de estireno y de un dieno conjugado, tal como butadieno, isopreno, cloropreno, butadieno carboxilado o isopreno carboxilado, y más particularmente por uno o más copolímeros elegidos de copolímeros en bloque, con o sin bisagra aleatoria, de estireno y de butadieno, de estireno y de isopreno, de estireno y de cloropreno, de estireno y de butadieno carboxilado o alternativamente de estireno y de isopreno carboxilado. El copolímero de estireno y de dieno conjugado, y en particular cada uno de los copolímeros anteriormente mencionados, tiene preferiblemente un contenido de estireno en peso que varía de 5% a 50%. El peso molecular de promedio en peso del copolímero de estireno y de dieno conjugado, y en particular el de los copolímeros anteriormente descritos, pueden ser, por ejemplo, entre 10.000 y 600.000 daltones y preferiblemente está entre 30.000 y 400.000 daltones. El copolímero de estireno y de dieno conjugado se elige preferiblemente de copolímeros di- o tribloque de estireno y de butadieno, de estireno y de isopreno, de estireno y de butadieno carboxilado o alternativamente de estireno y de isopreno carboxilado que tiene contenido de estireno y pesos moleculares de promedio en peso que se encuentran en los rangos definidos anteriormente.

[0017] El agente de acoplamiento donante de azufre que se emplea en la preparación de las composiciones de betún/polímero según la invención puede estar compuesto por un producto elegido del grupo que consiste en azufre elemental, polisulfuros de hidrocarbilo, aceleradores de vulcanización donantes de azufre o mezclas de tales productos unos con otros y/o con aceleradores de vulcanización que no sean donantes de azufre. En particular, el agente de acoplamiento donante de azufre se puede elegir de los productos M, que contienen, en peso, de 0% a 100% de un componente A compuesto por uno o más aceleradores de vulcanización donantes de azufre y de 100% a 0% de un componente B compuesto por uno o más agentes de vulcanizantes elegidos de azufre elemental y polisulfuros de hidrocarbilo, y los productos N, que contienen un componente C compuesto por uno o más aceleradores de vulcanización que no son donantes de azufre y un producto M en una proporción en peso del componentes C al producto M que varía de 0,01 a 1 y preferiblemente de 0,05 a 0,5.

[0018] El azufre elemental que se puede emplear para constituir, parcial o totalmente, el agente de acoplamiento es preferiblemente en forma de azufre en polvo y más preferiblemente azufre cristalizado en forma ortorrómbica y conocido con el nombre de azufre alfa.

[0019] Los polisulfuros de hidrocarbilo que se pueden emplear para formar una parte o todo el agente de acoplamiento se pueden elegir de los definidos en referencia a la FR-A-2.528.439, cuyo contenido se incorpora en la presente por referencia, y corresponden a la fórmula general $R_1-(S)_m-(R_5-(S)_m)_x-R_2$, donde R_1 y R_2 indican un radical de hidrocarburo monovalente saturado o insaturado C_1 a C_{20} o están conectados uno al otro para constituir un radical de hidrocarburo bivalente saturado o insaturado C_1 a C_{20} que forme un anillo con los otros grupos de átomos asociados en la fórmula, R_5 es un radical de hidrocarburo bivalente saturado o insaturado C_1 a C_{20} , los grupos $-(S)_m$ representan grupos bivalentes cada uno formado a partir de átomos de azufre m , los valores de m pudiendo diferir de uno de dichos grupos a otro y denotar números enteros que varían de 1 a 6 con al menos uno de los valores de m igual al o mayor que 2, y x representa un número entero con un valor entre cero y 10. Los polisulfuros preferidos corresponden a la fórmula $R_3-(S)_p-R_3$ donde R_3 denota un radical alquilo C_6 a C_{56} , por ejemplo hexilo, octilo, dodecilo, tert-dodecil, hexadecilo, nonilo o decilo, y $-(S)_p$ representa un grupo bivalente formado a partir de una secuencia de cadena de átomos de azufre p , p siendo un número entero que varía de 2 a 5.

[0020] Cuando el agente de acoplamiento contiene un acelerador de vulcanización donante de azufre, el último se puede elegir en particular de los polisulfuros de tiouramo de fórmula $(R_4)_2NCS(S)_uCSN(R_4)_2$ donde los símbolos R_4 , que son idénticos o diferentes, representan cada uno un radical de hidrocarburo C_1 a C_{12} y preferiblemente C_1 a C_8 , especialmente un radical de alquilo, cicloalquilo o arilo, o bien dos radicales R_4 fijados al mismo átomo de nitrógeno están unidos juntos para formar un radical de hidrocarburo bivalente C_2 a C_8 y u es un número que varía de 2 a 8. Ejemplos de aceleradores de vulcanización que se pueden utilizar en los métodos de la presente invención incluyen disulfuro de dipentametiltiuramo, tetrasulfuro de dipentametiltiuramo, hexasulfuro de dipentametiltiuramo, disulfuro de tetrabutiltiuramo, disulfuro de tetraetiltiuramo y disulfuro de tetrametiltiuramo.

[0021] Otros ejemplos de aceleradores de vulcanización donantes de azufre que se pueden usar en los métodos de la presente invención incluyen disulfuros de alquilofenol y disulfuros tales como disulfuro de morfolina y disulfuro N,N'-caprolactamo.

[0022] Los aceleradores de vulcanización que no son donantes de azufre y que se pueden emplear para formar el componente C de los agentes de acoplamiento del producto de tipo N anteriormente descrito pueden ser compuestos de azufre elegidos especialmente a partir de mercaptobenzotiazol y sus derivados, especialmente tiolatos metálicos de benzotiazol y benzotiazolsulfenamidas, ditiocarbamatos de fórmula $[(R_4)_2NCS_2]_vY$ donde R_4 es idéntico o diferente y tiene la estructura anteriormente descrita, Y representa un metal y v denota la valencia de Y , y monosulfuros de tiouramo de fórmula $(R_4)_2NCSSCSN(R_4)_2$ donde R_4 se define como se ha descrito anteriormente.

[0023] Ejemplos de aceleradores de vulcanización del tipo mercaptobenzotiazol incluyen mercaptobenzotiazol, tiolato de benzotiazol de un metal tal como zinc, sodio o cobre, disulfuro de benzotiazilo, 2-benzotiazolpentametilenosulfenamida, 2-benzotiazoltiosulfenamida, 2-benzotiazoldihidrocarbilsulfenamidas en cuyo caso el radical de hidrocarbilo es un radical de etilo, isopropilo, tert-butilo o ciclohexilo, y N-oxo-dietileno-2-benzotiazolsulfenamida.

[0024] Entre los aceleradores de vulcanización del tipo ditiocarbamato descrito anteriormente están, por ejemplo, dimetilditiocarbamatos de metales tales como cobre, zinc, plomo, bismuto y selenio, dietilditiocarbamatos de metales tales como cadmio y zinc, diamilditiocarbamatos de metales tales como cadmio, zinc y plomo, y pentametilenditiocarbamato de plomo o zinc. Ejemplos de monosulfuros de tiuramo que tienen la fórmula dada anteriormente incluyen monosulfuro dipentametilentiuramo, monosulfuro tetrametiltiuramo, monosulfuro tetraetiltiuramo y monosulfuro tetrabutiltiuramo.

[0025] Otros aceleradores de vulcanización que no son donantes de azufre y que no pertenecen a las clases anteriormente definidas también se pueden emplear en los métodos de la presente invención. Tales aceleradores de vulcanización pueden incluir 1,3-difenilguanidina, diorto-tolilguanidina y óxido de zinc. El óxido de zinc se puede utilizar opcionalmente en presencia de ácidos grasos de tipo ácido esteárico, ácido láurico o ácido etilcaproico.

[0026] Para más detalles sobre los aceleradores de vulcanización donantes de azufre y los que no son donantes de azufre que se pueden emplear en el agente de acoplamiento, se puede hacer referencia a la EP-A 0.360.656, la EP-A-0.409.683 y la FR-A-2.528.439, el contenido de cada una se incorpora en la presente descripción por referencia.

[0027] Como se ha mencionado anteriormente, el agente de acoplamiento puede ser de tipo monocomponente o multicomponente, donde el agente de acoplamiento es del tipo multicomponente, los componentes se pueden combinar antes de añadirse al betún, o, alternativamente, los componentes se pueden combinar *in situ* en la mezcla de betún. El agente de acoplamiento, independientemente de que sea del tipo multicomponente premezclado, o del tipo monocomponente, o del tipo multicomponente combinado *in situ* se puede utilizar tal y como es, por ejemplo en estado fundido o mezclado (por ejemplo en solución o en suspensión) con un diluyente (por ejemplo un compuesto de hidrocarburo).

[0028] El proceso para la preparación de las composiciones de betún/polímero según la invención se realiza primero por adición al betún o mezcla de betunes del aditivo ácido en una cantidad de entre aproximadamente 0,005% a 5 en peso del peso total del betún o mezcla de betunes. La mezcla de aditivo ácido/mezcla de betunes se mantiene a una temperatura de entre 100°C y 230°C, preferiblemente entre 120°C y 190°C, con agitación durante un período de tiempo de entre 10 minutos a 5 horas, preferiblemente de 30 minutos a 4 horas.

[0029] Tras la adición del aditivo ácido, el elastómero reticulable con azufre se añade al betún o mezcla de betunes en una cantidad de entre 0,5% a 20% del peso del betún o mezcla de betunes. El elastómero se añade al betún con la mezcla mantenida a temperaturas de entre 100°C y 230°C, preferiblemente entre 120°C y 190°C, con agitación, durante un periodo de tiempo suficiente, generalmente del orden de unos decenas de minutos a unas pocas horas, típicamente entre aproximadamente 1 hora y 8 horas, para formar una mezcla homogénea. El agente de acoplamiento donante de azufre se añade a la mezcla en cantidad capaz de proporcionar una cantidad de azufre libre de entre 0,1% y 20% en peso del peso del elastómero reticulable con azufre. La mezcla se mantiene con agitación a temperaturas de entre 100°C y 230°C, preferiblemente entre 120°C y 190°C, durante un periodo de tiempo de al menos 10 minutos y que varía generalmente de 10 minutos a 5 horas, y preferiblemente de 30 minutos a 180 minutos, para formar un producto de reacción que constituya la composición de betún/polímero reticulado.

[0030] La mezcla reactiva formada a partir del betún o mezcla de betunes, el aditivo ácido, el elastómero reticulable con azufre y el agente de acoplamiento donante de azufre, puede haber además añadido a éste de 1% a 40% y preferiblemente de 2% a 30% en peso del betún, de un agente fundente que puede estar compuesto, en particular, por un aceite de hidrocarburo que tenga una gama de destilación de presión atmosférica, determinada según la norma ASTM D 86-67, de entre 100°C y 600°C, y preferiblemente entre 150°C y 400°C. El aceite de hidrocarburo, que puede ser una fracción de petróleo de naturaleza aromática, una fracción de petróleo de naturaleza nafteno-aromática, una fracción de petróleo de naturaleza nafteno-parafínica, una fracción de petróleo de naturaleza parafínica, un aceite de carbón o alternatively un aceite de origen vegetal, debería ser suficientemente "pesado" para limitar la evaporación en el momento de la adición al betún y, al mismo tiempo, suficientemente "ligero" para ser retirado en lo posible después de que la composición de betún/polímero que lo contiene se ha extendido, para recuperar las mismas propiedades mecánicas que la composición de betún/polímero preparada sin ningún agente fundente habría mostrado después de la difusión de calor. El agente fundente se puede adicionar a la mezcla reactiva, que está formada por el betún, el aditivo ácido, el elastómero reticulable con azufre y el agente de acoplamiento donante de azufre, en cualquier momento durante la preparación de la mezcla reactiva, la cantidad de agente fundente se elige dentro de los rangos definidos anteriormente, para que sea compatible con el uso final deseado en el lugar de trabajo.

[0031] También es posible añadir, a la mezcla reactiva formada a partir del betún o mezcla de betunes, el aditivo ácido, el elastómero reticulable con azufre, el agente de acoplamiento donante de azufre y opcionalmente el agente fundente, varios aditivos en cualquier momento de la preparación de la mezcla reactiva. Por ejemplo, compuestos de nitrógeno del tipo amina o amida, tales como los definidos en la EP-A-0409683, como promotores de adhesión de la composición de betún/polímero final para las superficies minerales se puede añadir. Preferiblemente, los compuestos de nitrógeno se incorporan en la mezcla reactiva antes de la adición del agente de acoplamiento donante de azufre para la mezcla reactiva, de modo que estos compuestos de nitrógeno se injerten sobre el elastómero reticulado presente en la composición de betún/polímero final. La mezcla compuesta por betún o mezcla de betunes, el aditivo ácido, el elastómero reticulable con azufre, el agente de acoplamiento donante de azufre y opcionalmente el agente fundente, pueden contener también en peso del betún o mezcla de betunes, 0,1% a 5%, y preferiblemente 0,2% a 3%, de un aditivo antigelificante, preferiblemente añadido a la mezcla reactiva antes de la incorporación del agente de acoplamiento donante de azufre. Preferiblemente, el aditivo antigelificante corresponde a la fórmula R_6-X , donde R_6 es un radical de hidrocarburo monovalente saturado o insaturado, C_2 a C_{50} y más particularmente C_2 a C_{40} , por ejemplo un radical de alquilo, alqueniilo, alquilariil, alcadieniilo o alcatrieniilo o alternatively un radical del tipo policíclico que contiene anillos condensados, y X representa un grupo funcional $-COOH$, $-SO_3H$ o $-PO_3HZ$, con Z denotando un átomo de hidrógeno o un radical R_6 . El aditivo antigelificante se puede elegir en particular de ácidos carboxílicos que contienen una cadena grasa saturada o insaturada, en particular ácido pelargónico, ácido láurico, ácido esteárico, ácido palmítico o ácido oleico, ácidos alquilarenosulfónicos que portan una o dos cadenas grasas saturadas o insaturadas en el anillo, en particular ácido nonilencenosulfónico, ácido dodecilbencenosulfónico o ácido didodecilbencenosulfónico, ácidos policíclicos que contienen anillos condensados, en particular ácido abiético y ácidos resínicos derivados de los mismos, ésteres de monohidrocarbilo y ésteres de dihidrocarbilo de ácido fosfórico, también conocidos como ácidos fosfóricos de monohidrocarbilo y fosfóricos de dihidrocarbilo, en particular ácidos fosfóricos de monoalquilo y ácidos fosfóricos de dialquilo para que el radical de alquilo sea un radical de alquilo C_2 a C_{18} , por ejemplo etilo, 2-etilhexilo, octilo, nonilo, decilo, dodecilo, hexadecilo u octadecil, mezclas de ácidos carboxílicos que contienen una cadena grasa y mezclas de ácidos resínicos o abiéticos y de ácidos carboxílicos que contienen una cadena grasa.

[0032] En una forma de realización del proceso según la invención que utiliza un aceite de hidrocarburo tal y como se ha definido anteriormente como agente fundente, el elastómero reticulable con azufre y el agente de acoplamiento donante de azufre se incorporan al betún o a la mezcla de betunes en forma de una solución madre de estos productos en el aceite de hidrocarburo que constituye el agente fundente.

[0033] La solución madre se prepara poniendo en contacto los ingredientes de los que está compuesta, es decir, aceite de hidrocarburo que actúa como solvente, elastómero y agente de acoplamiento, con agitación, a temperaturas de entre

10°C y 170°C y más particularmente entre 40°C y 120°C, durante un periodo de tiempo suficiente, por ejemplo de aproximadamente 30 minutos a aproximadamente 90 minutos, para obtener disolución completa del elastómero y del agente de acoplamiento en el aceite de hidrocarburo.

5 [0034] Las concentraciones respectivas del elastómero y del agente de acoplamiento en la solución madre pueden variar bastante, especialmente como función de la naturaleza del aceite de hidrocarburo empleado para la disolución del elastómero y el agente de acoplamiento. Así, las cantidades respectivas de elastómero y de agente de acoplamiento pueden representar ventajosamente de 5% al 40% y del 0,02% al 15% del peso del aceite de hidrocarburo. Una solución madre preferida contiene, con respecto al peso del aceite de hidrocarburo empleado como solvente, del 10% al 10
35% de elastómero y del 0,1% al 5% de agente de acoplamiento.

[0035] Para preparar las composiciones de betún/polímero según la invención mediante la producción, por la técnica de solución madre, tras la adición del aditivo ácido como se ha descrito anteriormente, la solución madre del elastómero, el agente de acoplamiento y el agente fundente se mezclan con el betún o mezcla de betunes y el aditivo ácido, la mezcla
15 se realiza a temperaturas de entre 100°C y 230°C con agitación, esto se hace, por ejemplo, añadiendo la solución madre al betún o mezcla de betunes mantenida con agitación a una temperatura de entre 100°C y 230°C, la mezcla resultante se mantiene luego con agitación a una temperatura de entre 100°C y 230°C, por ejemplo a la temperatura empleada para la mezcla de la solución madre con el betún o la mezcla de betunes, durante un periodo de tiempo de al menos 10 minutos y generalmente que varía de 10 minutos a 90 minutos, para formar el producto de reacción que
20 constituye la composición de betún/polímero reticulada. La cantidad de solución madre mezclada con el betún o la mezcla de betunes se elige para producir las cantidades deseadas, con respecto al betún o mezcla de betunes, de elastómero y de agente de acoplamiento, dichas cantidades están en los rangos definidos anteriormente.

[0036] Una forma de realización que es particularmente preferida para la preparación, por la técnica de solución madre comprende poner en contacto entre 80% y 95% en peso de betún o de mezcla de betunes y el aditivo ácido, a
25 temperaturas de entre 100°C y 230°C con agitación, con 20% a 5% en peso de la solución madre, esta última conteniendo, en peso del aceite de hidrocarburo que actúa como solvente, de 10% a 35% de elastómero y de 0,1% a 5% de agente de acoplamiento. La mezcla así obtenida se mantiene con agitación a una temperatura de entre 100°C y 230°C, y preferiblemente a la temperatura empleada para poner en contacto el betún o la mezcla de betunes con la solución madre, durante un periodo de tiempo de al menos 10 minutos y preferiblemente de 10 minutos a 60 minutos.
30

[0037] Las composiciones de betún/polímero con una naturaleza multigrado reforzada, es decir con una gama de plasticidad expandida, obtenidas por el proceso según la invención se pueden emplear como son o diluidas con proporciones variables de un betún o una mezcla de betunes o de una composición según la invención que tiene
35 características diferentes, para constituir ligantes de betún/polímero que tengan un contenido elegido de elastómero reticulado que puede ser igual (composición no diluida) o inferior (composición diluida) al contenido de elastómero reticulado de las composiciones de betún/polímero iniciales correspondientes. La dilución de las composiciones de betún/polímero según la invención con el betún o mezcla de betunes o con una composición según la invención de diferentes características se puede realizar bien directamente después de la preparación de dichas composiciones, donde un uso prácticamente inmediato de los ligantes de betún/polímero resultantes es requerido, o alternativamente
40 después de un periodo más o menos amplio de almacenamiento de las composiciones de betún/polímero, cuando se prevé un uso retardado de los ligantes de betún/polímero resultantes. El betún o mezcla de betunes empleado para la dilución de una composición de betún/polímero según la invención se pueden elegir de los betunes anteriormente definidos como adecuados para la preparación de las composiciones de betún/polímero. Si es apropiado, el betún o
45 mezcla de betunes empleado para la dilución puede haber sido pretratado en sí con un adyuvante ácido según la invención.

[0038] La dilución de una composición de betún/polímero según la invención con un betún o mezcla de betunes o con una segunda composición según la invención con un contenido inferior de elastómero reticulado, para formar un ligante
50 de betún/polímero con un contenido deseado de elastómero reticulado que es inferior que el de la composición de betún/polímero que se va a diluir, se lleva a cabo generalmente poniendo en contacto, con agitación a temperaturas de entre 100°C y 230°C, y preferiblemente entre 120°C y 190°C, proporciones adecuadas de la composición de betún/polímero que va a ser diluida y de betún o mezcla de betunes o de la segunda composición de betún/polímero según la invención. Por ejemplo, la cantidad de betún o mezcla de betunes o de la segunda composición de
55 betún/polímero empleada para la dilución se puede elegir de modo que el ligante de betún/polímero resultante de la dilución contenga un contenido de elastómero reticulado de entre 0,5% y 5%, de forma más preferible entre 0,7% y 3% en peso del betún, e inferior al contenido de elastómero reticulado de la composición de betún/polímero según la invención que está sujeta a la dilución.

[0039] Los ligantes de betún/polímero que consisten en las composiciones de betún/polímero según la invención o resultantes de la dilución de dichas composiciones con un betún o mezcla de betunes o con otra composición de betún/polímero según la invención, tanto como el contenido deseado de elastómero reticulado de los dichos ligantes, se puede aplicar, directamente o después de la conversión en emulsión acuosa, para la producción de revestimientos de
60 carretera del tipo recubrimiento de superficie, para la producción de mezclas bituminosas que se colocan con calor o frío, o para la producción de paramentos estancos.
65

[0040] Las características del betún conforme a los métodos descritos aquí se pueden determinar utilizando cualquier método o técnica estándar, tal como por ejemplo pruebas estándar para penetrabilidad, temperatura de reblandecimiento de anillo y bola y características de tracción.

REIVINDICACIONES

1. Método para producir un betún mejorado que comprende las etapas de:

- (a) proporcionar un betún o mezcla de betunes calentado a una temperatura;
 (b) añadir ácido polifosfórico al betún o mezcla de betunes;
 (c) después de la adición de ácido polifosfórico, añadir al betún o mezcla de betunes al menos un elastómero reticulable con azufre y al menos un agente de acoplamiento donante de azufre, donde uno o más ácidos además del ácido polifosfórico se añade al betún calentado, **caracterizado por el hecho de que** en el paso a) el betún o mezcla de betunes se calienta a una temperatura de entre aproximadamente 100°C a aproximadamente 230°C, que en el paso b) el ácido se añade en una cantidad de entre aproximadamente 0,005% a 5% en peso del peso del betún y la mezcla resultante se mantiene a una temperatura de entre aproximadamente 100°C a aproximadamente 230°C mientras se agita durante un periodo de al menos aproximadamente 10 minutos, que en el paso c) al menos un elastómero reticulable con azufre se añade en una cantidad de entre 0,5% a 20% en peso del peso del betún y el agente de acoplamiento donante de azufre se añade en una cantidad capaz de proporcionar una cantidad de azufre libre que representa entre el 0,1% y 20% del peso del elastómero reticulable con azufre mientras se mantiene la temperatura del betún entre 100°C y 230°C con agitación durante un periodo de al menos aproximadamente 10 minutos, y que uno o más ácidos es al menos uno de un ácido organosulfúrico de la fórmula $R-(COO)_t-SO_3H$, por la cual t es 0 o 1, y R es un radical de hidrocarbilo C_1 a C_{12} .

2. Método según la reivindicación 1, donde el ácido organosulfúrico se selecciona del grupo que consiste en ácido metanosulfónico, ácido etanosulfónico, ácido propanosulfónico, ácido bencenosulfónico, ácido toluenosulfónico, ácido metanosulfónico y ácido etanosulfónico.

3. Método según una de las reivindicaciones 1 o 2, donde el elastómero reticulable se selecciona del grupo que consiste en poliisopreno, polinorborneno, polibutadieno, caucho butílico, copolímeros de randometileno/propileno (EP), terpolímeros aleatorios de etileno/propileno/dieno (EPDM), un copolímero en bloque o aleatorio de estireno y un dieno conjugado y una mezcla de los mismos.

4. Método según una de las reivindicaciones 1 a 3, donde el agente de acoplamiento donante de azufre se selecciona del grupo que consiste en azufre elemental en forma de polvo o cristalizado en forma ortorrómbica, polisulfuros de hidrocarbilo, aceleradores de vulcanización donantes de azufre y sus mezclas derivadas.

5. Método según la reivindicación 4, donde el polisulfuro de hidrocarbilo tiene la fórmula $R_1-(S)_m-(R_5-(S)_m)_x-R_2$, donde R_1 y R_2 indican un radical de hidrocarburo monovalente saturado o insaturado C_1 a C_{20} o están conectados uno al otro para constituir un radical de hidrocarburo bivalente saturado o insaturado C_1 a C_{20} que forme un anillo con los otros grupos de átomos asociados en la fórmula, R_5 es un radical de hidrocarburo bivalente saturado o insaturado C_1 a C_{20} , los grupos $-(S)_m$ representan grupos bivalentes cada uno formado a partir de átomos de azufre m , los valores de m son los mismos o diferentes y están entre hasta 6 con al menos uno de los valores de m igual o mayor que 2, y x representa un número entero con un valor entre cero y 10.

6. Método según la reivindicación 4, donde el acelerador de vulcanización donante de azufre es un polisulfuro de tiuramo de fórmula $(R_4)_2NCS(S)_uCSN(R_4)_2$ donde R_4 , puede ser idéntico o diferente y cada uno representa un radical de hidrocarburo C_1 a C_{12} y preferiblemente C_1 a C_8 y u es un número que va de 2 a 8.

7. Método según una de las reivindicaciones 1 a 6, que comprende además el paso de adición al betún o mezcla de betunes de un agente fundente en una cantidad igual a entre 1% y 40% en peso del peso del betún o mezcla de betunes.

8. Método según una de las reivindicaciones 1 a 7, donde el agente fundente es un aceite de hidrocarburo que tiene un intervalo de destilación de presión atmosférica, determinado según la norma ASTM D 86-67, de entre 100°C y 600°C.

9. Método según una de las reivindicaciones 1 a 8, que comprende además el paso de adición al betún o a la mezcla de betunes antes del agente de acoplamiento donante de azufre de al menos una de una amina o una amida.

10. Método según una de las reivindicaciones 1 a 9, que comprende además el paso de adición al betún o a la mezcla de betunes antes del agente de acoplamiento donante de azufre entre 0,1% y 5% en peso del peso del betún o mezcla de betunes de un aditivo antigelificante.

11. Método según una de las reivindicaciones 1 a 10, donde el elastómero reticulable con azufre y el agente de acoplamiento donante de azufre se mezclan con un agente fundente antes de la adición al betún o mezcla de betunes.