(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 592 431**

(51) Int. CI.:

B29B 9/06	(2006.01)	***C08L 75/08***	(2006.01)
B29B 9/12	(2006.01)	***C08L 95/00***	(2006.01)
C08G 18/48	(2006.01)	***C08K 3/26***	(2006.01)
C08G 18/36	(2006.01)	***C08L 75/06***	(2006.01)
C08G 18/42	(2006.01)		
C08G 18/66	(2006.01)		
C08G 18/76	(2006.01)		
C08G 18/32	(2006.01)		
C08G 18/08	(2006.01)		
C08J 3/12	(2006.01)		

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.10.2014 E 14191233 (7)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.06.2016 EP 2868680**

(54) Título: **Gránulo de betún y de poliuretano elastómero termoplástico, su proceso de preparación y sus utilizaciones**

(30) Prioridad:

05.11.2013 FR 1360831

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
30.11.2016

(73) Titular/es:

SOPREMA (100.0%)
14 rue de Saint-Nazaire
67100 Strasbourg, FR

(72) Inventor/es:

SAUTEL, HENRI;
BINDSCHEDLER, PIERRE-ETIENNE y
PERRIN, RÉMI

(74) Agente/Representante:

VEIGA SERRANO, Mikel

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

Gránulo de betún y de poliuretano elastómero termoplástico, su proceso de preparación y sus utilizaciones

Sector de la técnica

La presente invención se refiere a un gránulo que comprende un poliuretano elastómero termoplástico y betún, su proceso de preparación en una extrusora y un proceso de preparación de un ligante bituminoso que utiliza dicho gránulo, que puede utilizarse específicamente para realizar membranas impermeabilizantes prefabricadas por el depósito de dicho ligante bituminoso en un soporte fibroso.

Estado de la técnica

Durante muchos años se conoce las membranas a base de betún modificado por los polímeros tipo EBE (estireno-butadieno-estireno) o APP (= PPA: polipropileno atáctico), desarrollados mayormente desde la década de 1970 en el sector de impermeabilización de las azoteas.

La modificación de betunes de destilación directa procedentes de las refinerías es una necesidad. Efectivamente, los betunes convencionales, utilizados principalmente en la industria vial, presentan puntos de reblandecimiento a temperaturas de aproximadamente 40 ºC y son duros y quebradizos como el vidrio a temperaturas generalmente inferiores a -5 ºC.

No obstante, estas temperaturas de utilización son demasiado restrictivas para su utilización en techumbres en las que el intervalo de temperaturas en función del clima puede variar entre -40 ºC y 110 ºC.

Por lo tanto, es necesario modificar el betún. Las técnicas convencionales consisten en añadir al betún polímeros en bloque termoplásticos de tipo elastómero [EBE, EEBE (estireno-etileno-butadieno-estireno)] o plastómeros [poliolefina tipo PPA, EVA (etilenvinilacetato), PPI (polipropileno isotáctico), APAO (alfa poliolefina amorfa)].

Por consiguiente, para una modificación con EBE, puede obtenerse un ligante bituminoso con un punto de reblandecimiento de aproximadamente 125 ºC y una flexibilidad a bajas temperaturas de aproximadamente -30 ºC. El intervalo de utilización de un ligante modificado por polímeros plastómeros se comprende generalmente entre -15 ºC y 150 ºC.

Sin embargo, las membranas realizadas a base de ligante bituminoso modificado por los polímeros susodichos poseen límites:

- los polímeros EBE son sensibles a los rayos UV y, por ello, la última capa (capa aparente) necesita una protección específica adicional contra las agresiones de los rayos UV.
- los polímeros plastómeros presentan flexibilidades mediocres a bajas temperaturas y las juntas de las membranas realizadas con los ligantes que contienen estos polímeros no proporcionan una resistencia al calor satisfactoria.

La protección específica adicional contra las agresiones de los rayos UV, cuando se integra con la membrana prefabricada, se realiza actualmente o bien con láminas metálicas (aluminio, cobre o acero inoxidable) o bien con escamas o gránulos de pizarra o mica espolvoreados en la superficie durante el proceso de fabricación. Estas protecciones denominadas "autoprotecciones" soportan un sobrepeso de hasta 1,5 kg/m^2, lo que representa hasta un 30 % del peso de la membrana y encarecen los costes de la membrana final.

Además de los rayos UV, estos productos conocidos mencionados anteriormente envejecen rápidamente en relación a la vida de las obras en las que se aplican y se degradan por oxidación, no permiten una impermeabilización adecuada durante un largo periodo. Se lleva a cabo, en efecto, una restitución de la impermeabilización en promedio cada 15-20 años.

En los últimos años se han desarrollado revestimientos bituminosos modificados con poliuretano. Estos productos encuentran aplicación sobre todo en la pavimentación de carreteras, impermeabilización de obras civiles y construcciones. Productos conocidos de este tipo son:

- aplicables en frío: el producto se presenta en forma líquida, mono o bicomponente, y alcanza sus características tras la reticulación que tiene lugar al aire libre;
- aplicables en caliente: la polimerización-reticulación se produce en el betún caliente justo antes de su aplicación en el área.

Por ejemplo, la solicitud de la patente francesa n.º 2.064.750 en nombre de la sociedad NAPHTACHIMIE describe un ligante bituminoso termoplástico que contiene menos de 10 % en peso de poliuretano termoendurecible. Los polioles utilizados para sintetizar el poliuretano poseen funcionalidades superiores a 2, hasta 8 y la relación NCO/OH

se comprende entre 1 y 2, preferentemente próxima a 1,1. Este ligante bituminoso presenta propiedades termoplásticas debido a la baja proporción de poliuretano y puede aplicarse en un soporte fibroso para realizar una membrana prefabricada. Sin embargo, el bajo porcentaje de poliuretano introducido no permite obtener membranas lo suficientemente elásticas y resistentes.

Además, para la solicitud de la patente europea n.º 1.013.716 en nombre del solicitante, se conoce una composición líquida de componente único a base de betún y prepolímero de poliuretano que se polimeriza directamente en el soporte a impermeabilizar cuando se aplica en frío al área. Por consiguiente, esta composición bituminosa no es termoplástica y no se destina a preparar membranas prefabricadas en fábrica.

En la solicitud de la patente WO 97/03253 en nombre de la sociedad INTERFACE, INC., se conoce un material laminado destinado a formar una barrera contra la humedad y comprende una capa de una mezcla de betún/poliuretano protegida por una película de polímero y recubierta con una película extraíble. El poliuretano utilizado en la mezcla bituminosa se prepara con un polibutadieno poliol con una funcionalidad entre 2,2 y 2,6. Por consiguiente, el poliuretano resultante es termoendurecible y sensible, por su naturaleza química, a la degradación por los rayos UV, de ahí que se requiera proteger la capa bituminosa con una película de polímero. El material de esta solicitud de patente no es termoplástico, se aplica en frío a la superficie a impermeabilizar y se mantiene en su lugar por medio de la adhesividad de la composición bituminosa, mejorada opcionalmente por la adición de un agente adhesivo particular.

El solicitante ha descrito, en la solicitud de la patente francesa n.º 2.844.283, una membrana impermeabilizante prefabricada a base de ligante bituminoso modificado por un poliuretano termoplástico que presenta la siguiente formulación, los porcentajes son porcentajes en peso en relación al peso total de la composición:

- 40 a 90 % de betún,
- 10 a 50 % de poliuretano termoplástico,
- 0 a 10 % de aceite aromático,
- 0 a 50 % de cargas, y
- 0 a 0,5 % de catalizador.

El proceso de preparación del ligante bituminoso consiste en sintetizar el poliuretano termoplástico *in situ* en el betún caliente. El ligante bituminoso obtenido se lamina entonces en un soporte fibroso, por ejemplo, por recubrimiento y luego calandrado, para producir una membrana impermeabilizante prefabricada que puede utilizarse en particular para impermeabilizar las techumbres. No obstante, la polimerización *in situ* del poliuretano en el betún caliente descrito en esta solicitud de patente es complicada desde el punto de vista industrial. De hecho, determinados betunes no pueden utilizarse debido a que no son compatibles con los poliuretanos sintetizados. Es más, el betún ha de calentarse necesariamente para convertirse en líquido y la relación de poliuretano formada durante la polimerización es reversible a temperaturas de aproximadamente 150 C, lo que degrada la calidad del poliuretano. Es más, la viscosidad de los constituyentes obliga pasar por una etapa de síntesis adicional de un cuasi-prepolímero. Por último, una vez finalizada la síntesis *in situ*, la viscosidad final del ligante bituminoso es fuerte y necesita bombas específicas.

Objeto de la invención

Tras una extensa investigación, el solicitante ha hallado que es posible superar las desventajas del proceso previo mediante la preparación de gránulos sólidos que comprenden un poliuretano elastómero termoplástico sintetizado en presencia de betún por extrusión reactiva. Los gránulos de la presente invención permiten preparar un ligante bituminoso al utilizar una mayor variedad de betunes, incluyendo los betunes que no son compatibles con los poliuretanos termoplásticos, tales como, en particular, betunes con un contenido en asfalteno muy elevado (normalmente >25 % en peso en relación al peso del betún). De hecho, en el gránulo de la invención, el poliuretano termoplástico del gránulo se precompatibiliza con el betún durante su síntesis. Por lo tanto, el gránulo puede mezclarse en un betún conocido por ser incompatible con el poliuretano sin que esta incompatibilidad suponga un problema. Esta compatibilización, debido a los gránulos, también permite acelerar la dispersión del poliuretano en el betún del ligante bituminoso lo que reduce ventajosamente el tiempo de preparación necesario para obtener un ligante bituminoso homogéneo con respecto a la síntesis del poliuretano en el betún caliente descrito en la solicitud de la patente francesa n.º 2.844.283. Otra ventaja relacionada con la utilización del gránulo de la presente invención es que el poliuretano disperso en el ligante bituminoso es de muy buena calidad. En efecto, puesto que la extrusión reactiva utilizada para sintetizar el gránulo es muy rápida, el poliuretano obtenido es muy estable y no hay riesgo de que se corte la unión de uretano. Por otra parte, los gránulos de la presente invención son sólidos, son fáciles de almacenar y transportar y pueden utilizarse bien tras su preparación en los sitios en los que los betunes disponibles son de calidad media. Esto permite igualmente disminuir las cantidades de betún caliente líquido que se va a transportar. Otra ventaja de la presente invención es la utilización de malaxadoras convencionales para elaborar el ligante en lugar de utilizar el reactor/malaxadora.

La presente invención tiene asimismo por objeto un gránulo que comprende un poliuretano elastómero termoplástico y betún, en el que dicho poliuretano elastómero termoplástico se obtiene por medio de una reacción entre:

- un poliol con una funcionalidad comprendida entre 1,75 y 2,2, preferentemente entre 1,85 y 2,1, más preferentemente entre 1,95 y 2,05 y una masa molar comprendida entre 500 y 6.000 g/mol, preferentemente entre 900 y 5.000 g/mol, más preferentemente entre 1.500 y 3.500 g/mol;
- un diisocianato; y
- un diol de extensión de cadena con una masa molar inferior a 500 g/mol, preferentemente inferior a 400 g/mol, más preferentemente inferior a 300 g/mol; con una relación NCO/OH comprendida entre 0,9 y 1,02, preferentemente entre 0,95 y 1, más preferentemente entre 0,97 y 0,99.

Otro objeto de la invención es un proceso de preparación de un gránulo que comprende un poliuretano elastómero termoplástico y betún, dicho poliuretano se obtiene por medio de una reacción de polimerización entre:

- un poliol con una funcionalidad comprendida entre 1,75 y 2,2, preferentemente entre 1,85 y 2,1, más preferentemente entre 1,95 y 2,05 y una masa molar comprendida entre 500 y 6.000 g/mol, preferentemente entre 900 y 5.000 g/mol, más preferentemente entre 1.500 y 3.500 g/mol;
- un diisocianato; y
- un diol de extensión de cadena con una masa molar inferior a 500 g/mol, preferentemente inferior a 400 g/mol, más preferentemente inferior a 300 g/mol; con una relación NCO/OH comprendida entre 0,9 y 1,02, preferentemente entre 0,95 y 1, más preferentemente entre 0,97 y 0,99;

llevándose dicha reacción de polimerización a cabo en una extrusora en presencia de betún.

La invención tiene igualmente por objeto la utilización del gránulo según la invención para la preparación de un ligante bituminoso. También tiene por objeto un proceso de preparación de un ligante bituminoso que comprende la incorporación de los gránulos según la invención en una composición que comprende betún líquido y opcionalmente un compuesto seleccionado entre un aceite, una carga, un aditivo y un catalizador.

Gránulo de betún y de poliuretano termoplástico

El gránulo de la presente invención comprende un poliuretano elastómero termoplástico y betún. El gránulo puede comprender además un catalizador, aditivos y cargas.

Los gránulos según la invención consisten en una mezcla homogénea de betún y macromoléculas de poliuretano elastómero termoplástico.

Por mezcla homogénea se entiende, en el sentido de la presente invención, una ausencia de zonas de betún o de poliuretano altamente concentradas.

Según un modo de realización particular, el gránulo de la presente invención comprende:

- de 5 a 70 %, de 10 a 70 %, de 15 a 50 %, de 20 a 40 % en peso de betún en relación al peso del gránulo;
- de 95 a 30 %, de 90 a 30 %, de 85 a 50 %, de 80 a 60 % en peso de poliuretano elastómero termoplástico en relación al peso del gránulo.

Según un modo de realización preferente, el gránulo de la presente invención comprende:

- de 10 a 15 % en peso de betún en relación al peso del gránulo;
- de 90 a 85 % en peso de poliuretano elastómero termoplástico en relación al peso del gránulo.

El betún contenido en el gránulo de la presente invención es ventajosamente un betún de destilación directa denominado asimismo betún puro. Ejemplos de betunes que pueden utilizarse son betunes de grado 70/100 y 160/220, los grados se definen según la penetrabilidad de una aguja en 100 g de betún a 25 ºC tras 5 segundos, expresada en 1/10ª de mm y medida según la norma EN 1426 de junio de 2007.

El gránulo de la presente invención comprende igualmente un poliuretano elastómero termoplástico.

Por termoplástico se entiende, en el sentido de la presente invención, un material que se ablanda con la aplicación de calor y que se endurece por enfriamiento de manera reversible sin pérdida de propiedades.

Por elastómero se entiende, en el sentido de la presente invención, un material que es capaz de soportar una fuerte deformación elástica, es decir, que es capaz de volver a su forma original cuando se eliminan las deformaciones.

El poliuretano elastómero termoplástico contenido en el gránulo de la presente invención puede obtenerse especialmente por medio de la polimerización de tres compuestos: (i) un poliol con una funcionalidad comprendida entre 1,75 y 2,2, preferentemente entre 1,85 y 2,1, más preferentemente entre 1,95 y 2,05 y una masa molar comprendida entre 500 y 6.000 g/mol, preferentemente entre 900 y 5.000 g/mol, más preferentemente entre 1.500 y

3.500 g/mol, (ii) un diisocianato y (iii) un diol de extensión de cadena, en proporciones específicas.

Por consiguiente, la relación NCO/OH de los tres compuestos empleados en la síntesis del poliuretano elastómero termoplástico se comprende entre 0,9 y 1,02, preferentemente entre 0,95 y 1, más preferentemente entre 0,97 y 0,99. De hecho, si la relación NCO/OH es superior a 1,02, se obtiene un poliuretano con conexiones que afectan a la termoplasticidad y miscibilidad con el betún. Si la relación NCO/OH es inferior a 0,9, se obtiene un poliuretano con una masa molar demasiado baja, traduciéndose en una disminución del punto de fusión.

Por funcionalidad se entiende, en el sentido de la presente invención, el número total de funciones hidroxilos reactivas por mol de poliol.

El poliol según la invención posee un índice de hidroxilo (I_{OH}), relacionado directamente con la funcionalidad y la masa molar de dicho poliol y puede calcularse con la siguiente fórmula.

$$I_{OH} = (\text{funcionalidad del poliol} \times 56109{,}37) / \text{Masa molar del poliol}$$

El índice de hidroxilo corresponde al número de mg de KOH necesario para neutralizar un ácido o un anhídrido que se combina con un gramo de poliol.

Por consiguiente, según un modo de realización, el poliol posee un índice de hidroxilo comprendido entre 18 mg de KOH/g y 224 mg de KOH/g, preferentemente entre 32 mg de KOH/g y 75 mg de KOH/g.

El índice de hidroxilo puede determinarse por dosificación inversa utilizando potasa.

Según la invención, la masa molar del poliol puede determinarse por diversos métodos, tales como cromatografía en fase líquida (THF) o cromatografía de exclusión estérica.

Por consiguiente, una vez determinados el índice de hidroxilo y la masa molar del poliol, es posible determinar el valor de la funcionalidad del poliol.

O al contrario, una vez determinadas la funcionalidad y la masa molar del poliol, es posible determinar el valor del índice de hidroxilo.

Por relación NCO/OH se entiende, en el sentido de la presente invención, la relación estequiométrica entre el número de funciones NCO del diisocianato y el número de funciones OH del poliol y del diol de extensión de cadena. La relación NCO/OH se calcula con la siguiente fórmula:

$$\text{Relación NCO/OH} = (m_{\text{exp diiso}} \times ME_{\text{diiso}}) / (m_{\text{exp poliol}} \times ME_{\text{poliol}})$$

en la que:

$m_{\text{exp diiso}}$ es la masa del diisocianato;
$m_{\text{exp poliol}}$ es la masa del poliol;
ME_{poliol} es la masa equivalente del poliol y corresponde a la relación entre la masa molar del poliol y la funcionalidad del poliol;
ME_{diiso} es la masa equivalente del diisocianato y corresponde a la relación entre la masa molar del diisocianato y la funcionalidad del diisocianato.

Por funcionalidad del diisocianato se entiende, en el sentido de la presente invención, el número total de funciones isocianatos reactivas por mol de isocianato.

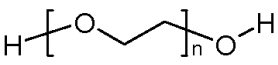
El poliol empleado en la síntesis del poliuretano elastómero termoplástico de la presente invención presenta una funcionalidad comprendida entre 1,75 y 2,2, preferentemente entre 1,85 y 2,1, más preferentemente entre 1,95 y 2,05 y una masa molar comprendida entre 500 y 6.000 g/mol, preferentemente entre 900 y 5.000 g/mol, más preferentemente entre 1.500 y 3.500 g/mol.

Según un modo de realización preferente, el poliol presenta una funcionalidad media de 2.

Dicho poliol puede seleccionarse en particular entre un poliéter poliol, un poliéster poliol, un policarbonato poliol, una poliolefina poliol, un poliol a base de aceite vegetal y sus mezclas. Preferentemente, el poliol se selecciona entre un poliéter poliol, un poliéster poliol, una poliolefina poliol, y sus mezclas.

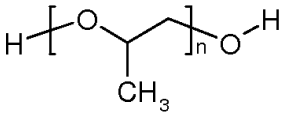
Los poliéteres polioles se obtienen por medio de una polimerización por apertura de un éter cíclico, tal como óxido

de etileno, óxido de propileno o tetrahidrofurano. Ejemplos de poliéteres polioles que pueden utilizarse en la presente invención son poli(etilenglicol) de fórmula

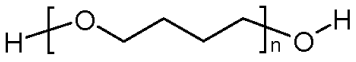


,

poli(propilenglicol) de fórmula

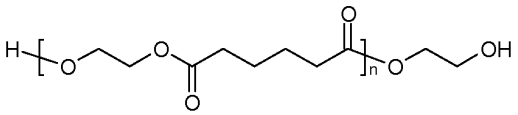


y poli(tetrametilenglicol) de fórmula



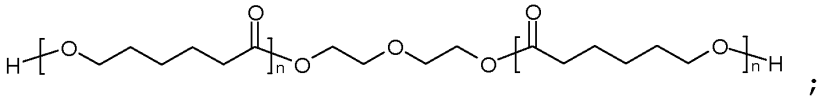
.

Los poliésteres polioles se obtienen por medio de una reacción entre un ácido dicarboxílico y un diol o por medio de una reacción entre un éster cíclico y un diol. Ejemplos de ácidos dicarboxílicos utilizables son ácido succínico, ácido glutámico, ácido octanodioico, ácido sebácico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido ftálico, ácido isoftálico y ácido tereftálico. El ácido dicarboxílico es ventajosamente un ácido graso dicarboxílico, es decir, un ácido dicarboxílico alifático saturado o insaturado que comprende 8 a 44 átomos de carbono entre las funciones ácidas que pueden, por ejemplo, sintetizarse por la dimerización de ácidos monocarboxílicos alifáticos insaturados o de ésteres alifáticos insaturados que poseen entre 8 y 22 átomos de carbono, tales como ácido linoleico y ácido linolénico. Un ejemplo de éster cíclico utilizable es caprolactona. Ejemplos de dioles utilizables son etanodiol, dietilenglicol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, dipropilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,10-decanodiol, glicerina, trimetilolpropano, tripropilenglicol, tetraetilenglicol, tetrapropilenglicol, tetrametilenglicol y 1,4-ciclohexanodimetanol. Ejemplos de poliésteres polioles que pueden utilizarse en la presente invención son poli(etilenadipato) de fórmula



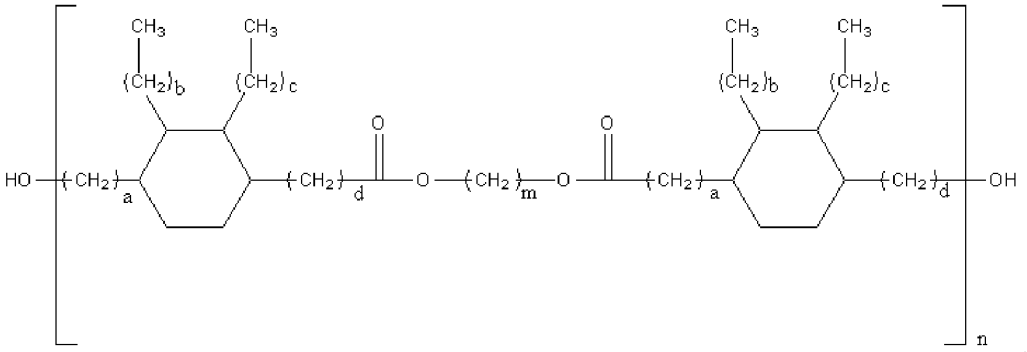
;

poli(caprolactona diol) de fórmula



;

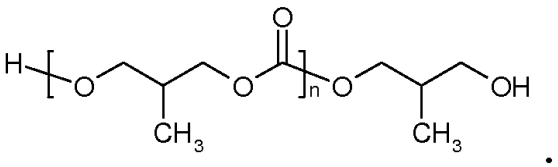
o poliol poliéster a base de dímeros de ácidos grasos



.

En las fórmulas de los diferentes polioles dados en la presente solicitud, los valores de n, m, a, y d se seleccionarán por el experto en la materia a fin de satisfacer, en particular, la masa molar requerida.

Los policarbonatos polioles se obtienen por reacción entre un diol y fosgeno, un cloroformiato, un carbonato de dialquilo o un carbonato de dialilo. Los dioles que pueden utilizarse son etanodiol, dietilenglicol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, 2-metil-1,3-propanodiol, 2,2-dimetil-1,3-propanodiol y 1,5-pentanodiol. Un ejemplo de policarbonato poliol que puede utilizarse en la presente invención es policarbonato de 2-metil-1,3-propanodiol de fórmula



Las poliolefinas polioles se obtienen por medio de una polimerización de una olefina en presencia de un iniciador que comprende una función alcohol protegida. Ejemplos de poliolefinas polioles que pueden utilizarse en la presente invención son poliisobutilenos dioles, poliisoprenos dioles y polibutadienos dioles, tales como los comercializados con el nombre comercial KRASOL® o Poly bd® por la sociedad Cray Valley. Las poliolefinas polioles hidrogenadas, tales como poliisobutilenos dioles hidrogenados, poliisoprenos dioles hidrogenados y polibutadienos dioles hidrogenados se comprenden igualmente en las poliolefinas poliol que pueden utilizarse en la presente invención.

Según un modo de realización preferente, el poliol empleado en la síntesis del poliuretano elastómero termoplástico de la presente invención es relativamente apolar. Por relativamente apolar se entiende, en el sentido de la presente invención, que el poliol comprende al menos una cadena hidrocarbonada saturada o insaturada opcionalmente interrumpida por una o más funciones éter (-O-), éster (-CO-O-), carbonato (-O-CO-O-), y sus mezclas, dicha cadena posee al menos 20, preferentemente al menos 30, más preferentemente al menos 40 átomos de carbono entre 2 funciones hidroxilos. Según un modo de realización particularmente preferente, dicha cadena hidrocarbonada no se sustituye con grupos halogenados, nitrogenados, hidroxilados.

El diisocianato empleado en la síntesis del poliuretano elastómero termoplástico de la presente invención posee 2 funciones NCO. Dicho diisocianato puede seleccionarse entre los diisocianatos aromáticos, alifáticos, cicloalifáticos y sus mezclas. Preferentemente, el diisocianato es un diisocianato aromático.

Ejemplos de diisocianatos aromáticos que pueden utilizarse en la presente invención son los isómeros de tolueno diisocianato (TDI), tales como 2,4-tolueno diisocianato, 2,6-tolueno diisocianato, y mezclas isoméricas de los mismos, isómeros de difenilmetano diisocianato (MDI), tales como 2,2'-difenilmetano diisocianato, 2,4'-difenilmetano diisocianato, 4,4'-difenilmetano diisocianato y mezclas isoméricas de los mismos, 1,4-fenileno diisocianato (PPDI), 1,5-naftaleno diisocianato (NDI) y metaxilileno diisocianato (MXDI).

Ejemplos de diisocianatos alifáticos que pueden utilizarse en la presente invención son tetrametilendiisocianato, pentametilendiisocianato y hexametilendiisocianato (HDI).

Ejemplos de diisocianatos cicloalifáticos que pueden utilizarse en la presente invención son 1,4-ciclohexano diisocianato, isoforona diisocianato (IPDI) y 4,4'-metilenbis (ciclohexil isocianato) (HMDI).

El diol de extensión de cadena empleado en la síntesis del poliuretano elastómero termoplástico de la presente invención posee una masa molar inferior a 500 g/mol, preferentemente inferior a 400 g/mol, más preferentemente inferior a 300 g/mol.

Ejemplos de dioles de extensión de cadena que pueden utilizarse en la presente invención son alcanodioles, tales como etanodiol, 1,3-propanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,7-heptanodiol, 1,8-octanodiol, 1,9-nonanodiol, 1,10-decanodiol, 1,11-undecanodiol, 1,12-dodecanodiol, neopentilglicol, 2-butil-2-etil-1,3-propanodiol, 2,4-dietil-1,5-pentanodiol, 3-metil-1,5-pentanodiol y 2-etil-1,3-hexanodiol; alquiléteres glicol, tales como dietilenglicol, trietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol y tripropilenglicol; dioles cicloalifáticos, tales como 1,2-ciclopentadiol, 1,4-ciclohexanodimetanol y 1,4-dihidroxiciclohexano; alquilaril dioles, tales como hidroquinona bis(2-hidroxietil)éter (HQEE), 1,4-bencenodimetanol, bisetoxi bifenol, etoxilatos de bisfenol A y etoxilatos de bisfenol F; dioles heterocíclicos, tales como isosorbida; y sus mezclas.

La reacción de polimerización puede realizarse opcionalmente en presencia de un catalizador. Por consiguiente, el gránulo de la presente invención también puede comprender un catalizador. El catalizador se selecciona en particular entre catalizadores organometálicos a base de estaño, cinc o bismuto. Ejemplos de catalizadores a base de estaño utilizables son principalmente compuestos de fórmula R_nSnX_m, en la que R es un grupo alquilo con 1 y 10 átomos de carbono; X es un grupo carboxilato procedente de un ácido carboxílico con 1 a 20 átomos de carbono; n es igual a 1, 2 o 3; m es igual a 1, 2 o 3; y n + m = 4; tales como dilaurato de dibutilestaño o tris(2-etilhexanoato) de butilestaño. Ejemplos de catalizadores a base de cinc utilizables son principalmente bis(2-etilhexanoato) de cinc y sales de cinc de ácidos grasos lineales o ramificados con 2 a 20 átomos de carbono. Un ejemplo de catalizador a

base de bismuto utilizable es principalmente trisneodecanoato de bismuto. La cantidad de catalizador utilizada se comprende entre 0,001 y 1 %, preferentemente entre 0,005 y 0,5 % en peso en relación al peso total de los constituyentes del gránulo.

La reacción de polimerización puede realizarse opcionalmente en presencia de un aditivo. Por consiguiente, el gránulo de la presente invención también puede comprender un aditivo. Ejemplos de aditivos utilizables son agentes antioxidantes, agentes anti-UV, agentes tensioactivos y estabilizadores, tales como compuestos fenólicos tipo Irganox® 1010, compuestos a base de fosfito tipo Irganox® 168 o estabilizadores de hidrólisis, tales como Stabaxol®.

Según un modo de realización particular, el poliuretano elastómero termoplástico de la presente invención presenta una masa molar (M_n) comprendida entre 10.000 y 100.000 g/mol, preferentemente entre 20.000 y 80.000 g/mol, más preferentemente entre 40.000 y 60.000 g/mol.

El poliuretano elastómero termoplástico de la presente invención se compone de segmentos rígidos y segmentos flexibles. Los segmentos rígidos proceden de los enlaces uretano y del diol de extensión de cadena, mientras que los segmentos flexibles proceden de la cadena larga del poliol.

La tasa de segmentos rígidos (% en peso de diisocianato + % en peso de diol de extensión de cadena en relación al peso de poliuretano) se comprende entre 5 y 40 %, preferentemente entre 10 y 30 %, más preferentemente entre 15 y 25 % y la tasa de segmentos flexibles (% en peso de poliol en relación al peso del poliuretano) se comprende entre 60 a 95 %, preferentemente entre 70 y 90 %, más preferentemente entre 75 y 85 %.

El poliuretano elastómero termoplástico de la presente invención presenta una temperatura de transición vítrea (Tg) comprendida entre -60 ºC y 0 ºC, preferentemente entre -55 ºC y -10 ºC, más preferentemente entre -50 ºC y -20 ºC.

Según un modo de realización particularmente preferente, el poliuretano elastómero termoplástico de la presente invención comprende dos temperaturas de transición vítrea. Por consiguiente, el poliuretano puede presentar una primera Tg (relacionada con segmentos flexibles) entre -60 ºC y 0 ºC, preferentemente entre -55 ºC y -10 ºC, más preferentemente entre -50 ºC y -20 ºC, y una segunda Tg (relacionada con segmentos rígidos) entre 75 ºC y 125 ºC, preferentemente entre 85 ºC y 115 ºC, más preferentemente entre 95 ºC y 105 ºC.

El gránulo objeto de la presente invención presenta propiedades muy interesantes con respecto a un gránulo de poliuretano elastómero termoplástico puro. De hecho, el gránulo según la invención presenta una temperatura de fusión inferior a un gránulo que comprende solo el poliuretano. Por consiguiente, la utilización de gránulos según la invención permite disminuir ventajosamente la temperatura del betún en el que se introducen los gránulos y acortar el tiempo de mezcla necesario para la preparación de un ligante bituminoso en relación a la utilización de gránulos de poliuretano puro. Por consiguiente, no se produce oxidación ni degradación térmica del poliuretano durante la preparación del ligante bituminoso.

El gránulo objeto de la presente invención puede, en particular, presentar una temperatura de fusión comprendida entre 100 y 200 ºC, preferentemente entre 120 y 190 ºC, más preferentemente entre 130 y 170 ºC.

Es más, el gránulo según la invención presenta un índice de fluidez (MFI en condiciones 190 ºC/3,8 kg) superior a un gránulo que comprende solo el poliuretano. El índice de fluidez de un material refleja la capacidad del material para fluir caliente. Por consiguiente, los gránulos de la presente invención fluyen mucho mejor en caliente que los gránulos de poliuretano puro lo que permite ventajosamente acortar el tiempo de mezcla necesario para la preparación de un ligante bituminoso con respecto a la utilización de gránulos de poliuretano puro.

El gránulo objeto de la presente invención puede, en particular, presentar un índice de fluidez (190 ºC/3,8 kg) comprendido entre 50 y 500, preferentemente entre 80 y 300, más preferentemente comprendido entre 100 y 200.

Según un modo de realización preferente, el poliuretano elastómero termoplástico del gránulo objeto de la presente invención se sintetiza en una extrusora en presencia de betún. Este proceso de preparación del gránulo se detalla a continuación.

Proceso de preparación del gránulo

El proceso de preparación del gránulo que comprende un poliuretano elastómero termoplástico disperso en betún se realiza al efectuar la reacción de polimerización de dicho poliuretano en una extrusora en presencia de betún. Este proceso de preparación también se denomina síntesis por extrusión reactiva.

Todas las características descritas para el gránulo objeto de la presente invención se aplican al gránulo obtenido por el proceso según la presente invención.

Las extrusoras se utilizan tradicionalmente para la transformación de polímeros. Se componen principalmente de

uno o más tornillos sinfín que giran en el interior de un cilindro que permite de este modo una combinación de los polímeros introducidos. Por consiguiente, el proceso de extrusión se utiliza generalmente para la mezcla y la conformación de los materiales. Este proceso también se utiliza para las reacciones de polimerización en las que la extrusora sirve como reactor de polimerización, en este caso se habla de extrusión reactiva. Esto permite pasar ventajosamente de un proceso discontinuo a un proceso continuo y en consecuencia aumentar la producción industrial y la homogeneidad de la producción. Es más, dado que los reactivos se ponen en contacto muy fácilmente en la extrusora, el proceso de extrusión reactiva posee un bajo consumo en energía y en cantidad de materiales. Asimismo, la extrusión reactiva permite un control de la cinética de reacción y una mejora de los rendimientos obtenidos. Por último, ya que la reacción se confina en la extrusora, este proceso permite proteger mejor a los seres humanos y al medio ambiente especialmente con respecto a los mezcladores o reactores discontinuos, que presentan el inconveniente de la aplicación al mismo tiempo de cantidades significativas de material sensible.

En el sentido de la presente invención, el término extrusora agrupa los siguientes equipos: extrusoras de husillo único, extrusoras de múltiples husillos, tales como extrusoras de doble husillo co- o contrarrotativo, extrusoras planetarias, extrusoras anulares y mezcladores estáticos o intensivos.

Según un modo de realización preferente, la extrusora utilizada en el proceso de la invención es una extrusora de doble husillo corrotativo.

El proceso objeto de la presente invención permite preparar un gránulo que comprende:

- de 5 a 70 %, de 10 a 70 %, de 15 a 50 %, de 20 a 40 % en peso de betún en relación al peso del gránulo;
- de 95 a 30 %, de 90 a 30 %, de 85 a 50 %, de 80 a 60 % en peso de poliuretano elastómero termoplástico en relación al peso del gránulo.

Según un modo de realización preferente, el proceso objeto de la presente invención comprende las siguientes etapas:

- introducción del poliol, del diisocianato, del diol de extensión de cadena y opcionalmente de un catalizador, de un aditivo o de una carga en una extrusora;
- introducción del betún en la extrusora;
- corte del producto extruido en gránulos a la salida de la extrusora.

Según otro modo de realización, el proceso de la presente invención comprende las siguientes etapas:

- preparación de un prepolímero por medio de una reacción entre el poliol y el diisocianato;
- introducción del prepolímero, del diol de extensión de cadena y opcionalmente de un catalizador, de un aditivo o de una carga en una extrusora;
- introducción del betún en la extrusora;
- corte del producto extruido en gránulos a la salida de la extrusora.

La etapa de preparación del prepolímero por medio de una reacción entre el poliol y el diisocianato se realiza fuera de la extrusora. Esta etapa puede realizarse en las condiciones habituales, por ejemplo agitación en atmósfera inerte en un reactor durante 45 a 120 minutos a una temperatura de 80 a 90 ºC.

Según un modo de realización particular, el poliol puede calentarse antes de su introducción en la extrusora. Por ejemplo, el poliol puede calentarse a una temperatura comprendida entre 80 y 150 ºC.

Según un modo de realización preferente, el diisocianato se introduce en la extrusora en forma líquida. Por consiguiente, resulta preferente fundir el diisocianato antes de su introducción en la extrusora.

La etapa de introducción del poliol, del diisocianato, del diol de extensión de cadena y opcionalmente del catalizador y/o del aditivo y/o de la carga en la extrusora y la etapa de introducción del prepolímero, del diol de extensión de cadena y opcionalmente del catalizador y/o del aditivo y/o de la carga en la extrusora pueden realizarse de diversas maneras. Cada reactivo puede introducirse en la extrusora por separado, o todos los reactivos pueden mezclarse previamente entre sí y luego introducirse en la extrusora o algunos reactivos se introducen por separado y otros se mezclan previamente entre sí antes de introducirse en la extrusora. Preferentemente, se introduce el poliol y el diisocianato por separado y se introduce el diol de extensión de cadena mezclado con el catalizador y/o aditivo y/o carga.

Puede controlarse ventajosamente el caudal de cada reactivo o mezcla de reactivo introducido en la extrusora con bombas dosificadoras volumétricas.

Según un modo de realización preferente, la temperatura de la zona de la extrusora en la que se introducen el poliol y el diisocianato o el prepolímero, el diol de extensión de cadena y opcionalmente el catalizador se comprende entre 200 y 260 ºC, preferentemente entre 210 y 250 ºC, más preferentemente entre 220 y 230 ºC.

El betún puede introducirse en la extrusora de forma simultánea o corriente abajo de la zona de la extrusora en la que se introducen el poliol y el diisocianato o el prepolímero, el diol de extensión de cadena y opcionalmente el catalizador y/o aditivo y/o carga. Preferentemente, el betún se introduce en la extrusora corriente abajo de la zona de la extrusora en la que se introducen el poliol y el diisocianato o el prepolímero, el diol de extensión de cadena y opcionalmente el catalizador y/o aditivo y/o carga. Por ejemplo, el betún puede introducirse en medio de la extrusora.

Según un modo de realización preferente, la temperatura de la zona de la extrusora en la que se introduce el betún se comprende entre 170 y 220 ºC, preferentemente entre 180 y 210 ºC, más preferentemente entre 190 y 200 ºC.

La etapa de corte del producto extruido en gránulos a la salida de la extrusora puede realizarse en particular con una o más cuchillas a la salida de la extrusora en un flujo de agua fría.

Según un modo de realización preferente, la salida de la extrusora es una boquilla que comprende uno o más orificios de sección circular, preferentemente la boquilla comprende dos orificios de sección circular.

Según otro modo de realización preferente, la etapa de corte se realiza con 4 cuchillas giratorias.

Según otro modo de realización preferente, la temperatura del flujo de agua se comprende entre 5 ºC y 15 ºC, preferentemente entre 8 y 12 ºC.

Según otro modo de realización preferente, el flujo de agua fría puede comprender un agente anti-adhesivo y/o los gránulos se recubren con un agente anti-adhesivo tras la etapa de corte. Los agentes anti-adhesivos utilizados en la presente invención son talco, estearato de calcio/cinc, sílice pirogenada.

El proceso según la invención puede comprender opcionalmente una etapa de secado de los gránulos tras la etapa de corte del producto extruido en gránulos. Según un modo de realización particular, los gránulos se secan a una temperatura comprendida entre 50 y 90 ºC, preferentemente entre 60 y 80 ºC durante un periodo comprendido entre 1 h y 3 h, preferentemente 1 h 30 min y 2 h 30 min. Según un modo de realización preferente, no se produce reaglomeración alguna del betún durante la etapa de secado de los gránulos.

Utilización del gránulo

El gránulo objeto de la presente invención puede utilizarse especialmente para la preparación de un ligante bituminoso mediante la adición de dicho gránulo en betún caliente. Dicho ligante bituminoso obtenido comprende betún, un poliuretano elastómero termoplástico y opcionalmente aceite y/o una carga y/o un aditivo y/o un catalizador.

Por ejemplo, el gránulo de la presente invención puede utilizarse para la preparación de un ligante bituminoso con la siguiente composición, los porcentajes son porcentajes en peso en relación al peso total de la composición:

- 40 a 90 %, preferentemente 60 a 80 % de betún;
- 10 a 50 %, preferentemente 15 a 40 % de poliuretano elastómero termoplástico;
- 0 a 10 %, preferentemente 0 a 5 %, más preferentemente 0 a 3 % de aceite;
- 0 a 50 %, preferentemente 0 a 40 %, más preferentemente 0 a 20 % de carga;
- 0 a 20 % de aditivo; y
- 0 a 0,5 % de catalizador.

Por consiguiente, la invención también se refiere a un proceso de preparación de un ligante bituminoso que comprende la incorporación de los gránulos descritos previamente en una composición que comprende betún líquido y opcionalmente uno o más compuesto(s) seleccionados(s) entre el grupo que consiste en aceite, una carga, un aditivo y un catalizador.

Según un modo de realización ventajoso, el betún en el que se introducen los gránulos puede ser un betún incompatible con poliuretanos, tales como en particular los betunes con un contenido muy elevado en asfalteno (> 25 % en peso en relación al peso del betún), como en algunos betunes de grado 70/100 o 35/50.

El aceite y/o carga y/o aditivo posibles pueden añadirse antes, durante o después de la adición del gránulo en el betún caliente. Preferentemente, se añaden el aceite y/o la carga y/o el aditivo posibles tras la adición del gránulo. Los aceites que pueden añadirse en el ligante son aceites nafténicos, tales como Ruetasolv® DI o NYTEX 820. Las cargas que pueden añadirse en el ligante son cargas minerales u orgánicas, tales como carbonato de calcio, sílice, talco, dolomita, caolín, negro de carbón, y sus mezclas. Los aditivos que pueden añadirse en el ligante son retardadores de llama, tales como colemanita, agentes anti-raíces, tales como Preventol® B5.

La utilización del gránulo de la presente invención para preparar un ligante bituminoso permite reducir ventajosamente la temperatura del betún en el que se añaden los gránulos con respecto a la utilización de gránulos

de poliuretano puro. Por consiguiente, los gránulos pueden añadirse a un betún calentado a una temperatura inferior a 170 ºC, preferentemente inferior a 160 ºC, más preferentemente inferior a 150 ºC.

La utilización del gránulo de la presente invención para preparar un ligante bituminoso permite reducir ventajosamente el tiempo de mezcla necesario para obtener un ligante bituminoso homogéneo sin fundir en relación a la utilización de gránulos de poliuretano puro. Por consiguiente, el tiempo necesario para obtener una mezcla homogénea es inferior a 45 min, preferentemente inferior a 35 min, más preferentemente inferior a 25 min. Es más, la utilización del gránulo de la presente invención para preparar un ligante bituminoso no provoca cambios significativos ni en la temperatura de anillo y bola (Tab) ni en la flexibilidad en frío del ligante formulado. Por consiguiente, la Tab de un ligante bituminoso formado con los gránulos de la presente invención es igual a la Tab ± 10 ºC, preferentemente Tab ± 5 ºC de un ligante formulado con los gránulos de poliuretano puro de la misma composición. La temperatura de anillo y bola corresponde a la temperatura de reblandecimiento del ligante bituminoso y se mide según el método descrito a continuación.

Según un modo de realización particular, el ligante bituminoso obtenido utilizando el gránulo de la presente invención se deposita en un soporte fibroso para formar una membrana impermeabilizante prefabricada. El ligante bituminoso puede depositarse particularmente en el sustrato fibroso por recubrimiento, por ejemplo, con una rasqueta, entonces el soporte fibroso puede impregnarse en el centro con el ligante bituminoso, por ejemplo haciendo pasar el soporte fibroso recubierto en un rodillo de calandrado.

La membrana impermeabilizante obtenida se presenta, en particular, en forma de un rodillo que puede rodar sobre la superficie a impermeabilizar, las diferentes bandas de las membranas se sueldan entre sí bien a soplete o bien con aire caliente.

Según otro modo de realización, el ligante bituminoso obtenido utilizando el gránulo de la presente invención se utiliza como un ligante de pavimentación de carreteras.

La invención se describirá con más detalle mediante los siguientes ejemplos que son meramente ilustrativos.

Descripción detallada de la invención

Ejemplos

En la descripción y ejemplos siguientes, se utilizaron los siguientes métodos para medir la temperatura de transición vítrea, la temperatura de fusión, índice de fluidez MFI (190 ºC/3,8 kg) y la temperatura de anillo y bola.

Temperatura de transición vítrea: La medición de la temperatura de transición vítrea se realiza con un calorímetro de barrido diferencial (CBD) efectuando los siguientes ciclos a 10 ºC/min:

Ciclo 1: aumento de temperatura de la temperatura ambiente hasta 250 ºC;
Ciclo 2: descenso de la temperatura hasta -80 ºC;
Ciclo 3: aumento de nuevo de la temperatura hasta 250 ºC.
Solo se utilizó el 3er ciclo para medir la Tg.

Temperatura de fusión: La medición de la temperatura de fusión se realiza con un banco de Kofler y corresponde a la temperatura a la que el producto es completamente líquido.

Índice de fluidez (190 ºC/3,8 kg): El índice de fluidez se mide según la norma ASTM D1238 con un índice de fluidez que consiste en fundir 3,8 kg de material a 190 ºC y medir la corriente de este material a través de una boquilla calibrada en un peso calibrado.

Temperatura de anillo y bola (Tab): La Tab se mide según la norma NF EN 1427 de junio de 2007. El material a ensayar se coloca en los anillos de cobre. Los anillos se colocan en un aparato de Tab. Una bola metálica se coloca en la superficie de los anillos que se calientan hasta que las bolas atraviesan el anillo. La temperatura a la que atraviesan las bolas es la Tab.

Ejemplo 1: Proceso de preparación de gránulos según la invención

La extrusora utilizada para preparar los gránulos es una extrusora de doble husillo corrotativo con un diámetro de 32 mm y una relación longitud/diámetro = 80. El perfil del tornillo se aprecia en la figura 1.

En todos los ejemplos, se utilizan los siguientes constituyentes:

Polioles:

- poliéster poliol tipo dímero de ácidos grasos C_{18} con una masa molar de 3.000 g/mol vendido con la referencia

comercial Radia® 7285 por la sociedad OLEON
- poliéster poliol tipo dímero de ácidos grasos C_{18} con una masa molar de 3.000 g/mol vendido con la referencia comercial Priplast® 3196 por la sociedad CRODA
- poliéster poliol tipo politetrahidrofurano con una masa molar de 2.000 g/mol (denominado más adelante PTHF 2000).

Diol de extensión de cadena:

- 1,4-butanodiol (denominado a continuación BDO)

Diisocianato:

- 4,4'-difenilmetano diisocianato vendido con la referencia comercial Suprasec® 1306 por la sociedad HUNTSMAN (denominado a continuación MDI)

Catalizador:

- dilaurato de dibutilestaño vendido con la referencia comercial DABCO®T-12N por la sociedad AIR PRODUCTS

Betún:

- betún 1: betún de grado160/220 vendido con la referencia comercial B200K por la refinería de Karlsruhe
- betún 2: betún de grado 70/100 vendido por la refinería de Godorf.

Las condiciones de operación son las siguientes:

- el poliol se almacenó a 100 ºC. El poliol se introduce en la extrusora en la zona Z1 con una bomba de volumen 6 cm^3/rev.
- la extensión de cadena y el catalizador se mezclan previamente mediante la adición de 50 ppm de catalizador en el diol. La mezcla se introduce en la extrusora en la zona Z1 por medio de una bomba de volumen de 0,6 cm^3/rev.
- el diisocianato se funde previamente a 60 ºC. El diisocianato se introduce en la extrusora en la zona Z1 por medio de una bomba de volumen de 1,2 cm^3/rev.
- el betún se calienta a 120 ºC y luego se introduce en la zona Z9 de la extrusora por medio de una bomba controlada por termostato.
- el perfil de la temperatura en la extrusora se indica en la figura 2.
- a la salida de la extrusora (zona Z16), los parámetros del cabezal de granulación en agua son los siguientes

  - temperatura del agua a 10 ºC;
  - utilización de tubos de 4 m de largo y anti-adhesivos (1 a 2 %) en agua;
  - boquilla de 2,8 mm de diámetro con 2 orificios (4 cuchillas de la ½ de grosor).

- Los gránulos son polvos de talco.
- Los gránulos se secan durante 2 h a 70 ºC.

La tabla 1 a continuación muestra la tasa de segmentos duros y la relación NCO/OH obtenidas. El caudal de cada constituyente se ajusta para obtener las tasas de segmentos duros y las relaciones NCO/OH indicadas.

Tabla 1

Ensayo	Reactivos	Tasa de segmentos duros	Relación NCO/OH
1	Radia® 7285 MDI BDO	17 %	0,958
1’	Radia® 7285 MDI BDO Betún 1	17 %	0,958
2	Radia® 7285 MDI BDO	21 %	0,954
2’	Radia® 7285 MDI BDO Betún 1	21 %	0,954

Ensayo	Reactivos	Tasa de segmentos duros	Relación NCO/OH
3	Priplast® 3196 MDI BDO	17 %	0,957
3’	Priplast® 3196 MDI BDO Betún 1	17 %	0,957
4	PTHF 2000 MDI BDO	22 %	0,970
4’	PTHF 2000 MDI BDO Betún 1	22 %	0,970

La tabla 2 a continuación proporciona las temperaturas de fusión y los índices de fluidez (190 ºC/3,8 kg) de los gránulos obtenidos según los ensayos de la tabla 1.

Tabla 2

Ensayo	Reactivos	Tasa de segmentos duros	Relación NCO/OH	Temperatura de fusión (ºC)	Índice de fluidez (190 ºC/3,8 kg)
1	Radia® 7285 MDI BDO	17 %	0,958	176	52,4
1’	Radia® 7285 MDI BDO Betún 1 (25 %)	17 %	0,958	148	258
2	Radia® 7285 MDI BDO	21 %	0,954	177	78,3
2’	Radia® 7285 MDI BDO Betún 1 (25 %)	21 %	0,954	159	298,3
3	Priplast® 3196 MDI BDO	17 %	0,957	160	99,7
3’	Priplast® 3196 MDI BDO Betún 1 (25 %)	17 %	0,957	142	339,1
4	PTHF 2000 MDI BDO	22 %	0,970	158	60,6
4’	PTHF 2000 MDI BDO Betún 1 (25 %)	22 %	0,970	100	191,7

Los gránulos que comprenden el betún según la invención (ensayos 1', 2', 3' y 4') poseen un punto de fusión menos elevado y un índice de fluidez más elevado que los gránulos de poliuretano puro correspondiente (ensayos 1, 2, 3 y 4).

Ejemplo 2: Utilización de los gránulos según la invención para preparar un ligante bituminoso

En una malaxadora controlada por termostato, se prepararon los ligantes bituminosos con las composiciones

descritas en la tabla 3 a continuación según el siguiente proceso: se introduce el betún calentado a 175 ºC, después se introducen los gránulos. A continuación, se introducen las cargas en la malaxadora.

La tabla 3 a continuación proporciona el tiempo de mezcla necesario para obtener un ligante homogéneo sin fundir y las temperaturas de anillo y bola (Tab) de los ligantes.

Tabla 3

Ensayo	Composición del ligante (% en peso)	Tiempo necesario para obtener un ligante homogéneo (min)	Tab (ºC)
L1	Betún 1: 49 % Gránulos 1: 21 % $CaCO_3$: 30 %	58	148
L1'	Betún 1: 49 % Gránulos 1': 21 % $CaCO_3$: 30 %	35	147
L2	Betún 1: 49 % Gránulos 3: 21 % $CaCO_3$: 30 %	30	153
L2'	Betún 1: 49 % Gránulos 3': 21 % $CaCO_3$: 30 %	28	148
L3	Betún 1: 49 % Gránulos 4: 21 % $CaCO_3$: 30 %	40	140
L3'	Betún 1: 49 % Gránulos 4': 21 % $CaCO_3$: 30 %	31	140
L4	Betún 1: 55 % Gránulos 4: 45 %	65	152
L4'	Betún 1: 55 % Gránulos 4': 45 %	35	152

Los ligantes formulados con los gránulos que comprenden el betún según la invención (ensayos L1', L2', L3' y L4') se homogenizan más rápido que los ligantes obtenidos con los gránulos de poliuretano puro correspondientes (ensayos L1, L2, L3, y L4). Las temperaturas de anillo y bola son prácticamente idénticas para los ligantes formulados con los gránulos que comprenden betún según la invención y los ligantes obtenidos con los gránulos de poliuretano puro correspondientes.

Ejemplo 3: Compatibilización de poliuretano termoplástico en un betún con un alto contenido en asfalteno

En una malaxadora controlada por termostato, se preparan los ligantes bituminosos con las composiciones descritas en la tabla 4 a continuación según el siguiente proceso: se introduce el betún calentado a 175 ºC, después se introducen los gránulos. A continuación, se introducen las cargas en la malaxadora.

Tabla 4

Ensayo	Composición del ligante (% en peso)	Tab (ºC)
L5'	Betún 1: 42 % Gránulos 1': 28 % $CaCO_3$: 30 %	137
L6'	Betún 2: 42 % Gránulos 1': 28 % $CaCO_3$: 30 %	134

El ligante L6' se formula con betún 2 que es menos compatible con los gránulos de poliuretano puro, ya que presenta un contenido en asfalteno superior al del betún 1. No obstante, cuando se utilizan gránulos que comprenden betún según la invención, no se observó problema alguno de compatibilización con el ligante L6'. De hecho, el ligante L6' posee una temperatura de anillo y bola prácticamente idéntica a la del ligante L5'.

REIVINDICACIONES

1. Gránulo **caracterizado por que** comprende un poliuretano elastómero termoplástico y betún, en el que dicho poliuretano elastómero termoplástico se obtiene por medio de una reacción entre:

- un poliol con una funcionalidad comprendida entre 1,75 y 2,2, preferentemente entre 1,85 y 2,1, más preferentemente entre 1,95 y 2,05 y una masa molar comprendida entre 500 y 6.000 g/mol, preferentemente entre 900 y 5.000 g/mol, más preferentemente entre 1.500 y 3.500 g/mol;
- un diisocianato; y
- un diol de extensión de cadena con una masa molar inferior a 500 g/mol, preferentemente inferior a 400 g/mol, más preferentemente inferior a 300 g/mol;

con una relación NCO/OH comprendida entre 0,9 y 1,02, preferentemente entre 0,95 y 1, más preferentemente entre 0,97 y 0,99.

2. Gránulo según la reivindicación 1, **caracterizado por que** comprende:

- de 5 a 70 %, de 10 a 70 %, de 15 a 50 %, de 20 a 40 % en peso de betún en relación al peso del gránulo;
- de 95 a 30 %, de 90 a 30 %, de 85 a 50 %, de 80 a 60 % en peso de poliuretano elastómero termoplástico en relación al peso del gránulo.

3. Gránulo según la reivindicación 1 o 2, **caracterizado por que** el poliol se selecciona entre un poliéter poliol, un poliéster poliol, un policarbonato poliol, una poliolefina poliol y sus mezclas, preferentemente el poliol se selecciona entre un poliéter poliol, un poliéster poliol, una poliolefina poliol, un poliol a base de aceite vegetal y sus mezclas.

4. Gránulo según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado por que** el diisocianato se selecciona entre los diisocianatos aromáticos, alifáticos, cicloalifáticos, y sus mezclas, preferentemente el diisocianato es un diisocianato aromático.

5. Gránulo según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado por que** presenta una temperatura de fusión comprendida entre 100 y 200 ºC, preferentemente entre 120 y 190 ºC, más preferentemente entre 130 y 170 ºC.

6. Gránulo según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado por que** presenta un índice de fluidez (190 ºC/3,8 kg) comprendido entre 50 y 500, preferentemente comprendido entre 80 y 300, más preferentemente comprendido entre 100 y 200.

7. Gránulo según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado por que** el poliuretano elastómero termoplástico presenta una temperatura de transición vítrea (Tg) comprendida entre -60 ºC y 0 ºC, preferentemente entre -55 ºC y -10 ºC, más preferentemente entre -50 ºC y -20 ºC.

8. Gránulo según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado por que** el poliuretano elastómero termoplástico se sintetiza mediante extrusión reactiva en presencia de betún.

9. Proceso de preparación de un gránulo de poliuretano elastómero termoplástico disperso en betún, **caracterizado por el hecho de que** dicho poliuretano se obtiene por medio de una reacción de polimerización entre:

- un poliol con una funcionalidad comprendida entre 1,75 y 2,2, preferentemente entre 1,85 y 2,1, más preferentemente entre 1,95 y 2,05 y una masa molar comprendida entre 500 y 6.000 g/mol, preferentemente entre 900 y 5.000 g/mol, más preferentemente entre 1.500 y 3.500 g/mol;
- un diisocianato; y
- un diol de extensión de cadena con una masa molar inferior a 500 g/mol, preferentemente inferior a 400 g/mol, más preferentemente inferior a 300 g/mol;

con una relación NCO/OH comprendida entre 0,9 y 1,02, preferentemente entre 0,95 y 1, más preferentemente entre 0,97 y 0,99;
llevándose dicha reacción de polimerización a cabo en una extrusora en presencia de betún.

10. Proceso según la reivindicación 9, **caracterizado por que** el gránulo comprende:

- de 5 a 70 %, de 10 a 70 %, de 15 a 50 %, de 20 a 40 % en peso de betún en relación al peso del gránulo;
- de 95 a 30 %, de 90 a 30 %, de 85 a 50 %, de 80 a 60 % en peso de poliuretano elastómero termoplástico en relación al peso del gránulo.

11. Proceso según la reivindicación 9 o 10, **caracterizado por que** el proceso comprende las siguientes etapas:

- introducción del poliol, del diisocianato, del diol de extensión de cadena y opcionalmente de un catalizador y/o de un aditivo y/o de una carga en una extrusora;
- introducción del betún en la extrusora;
- corte del producto extruido en gránulos a la salida de la extrusora.

12. Proceso según la reivindicación 9 o 10, **caracterizado por que** el proceso comprende las siguientes etapas:

- preparación de un prepolímero por medio de una reacción entre el poliol y el diisocianato;
- introducción del prepolímero, del diol de extensión de cadena y opcionalmente de un catalizador y/o de un aditivo y/o de una carga en una extrusora;
- introducción del betún en la extrusora;
- corte del producto extruido en gránulos a la salida de la extrusora.

13. Proceso de preparación de un ligante bituminoso que comprende la incorporación de los gránulos, tales como los definidos en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 o tales como los preparados en una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 12, en una composición que comprende betún líquido y opcionalmente uno o más compuesto(s) seleccionado(s) entre el grupo que consiste en un aceite, una carga, un aditivo y un catalizador.

14. Utilización de un gránulo tal como el definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 o tal como el preparado en una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 12, para la preparación de un ligante bituminoso que comprende betún, un poliuretano elastómero termoplástico y opcionalmente un aceite y/o una carga y/o un aditivo y/o un catalizador.

15. Utilización según la reivindicación 14, **caracterizada por que** el ligante bituminoso se deposita en un soporte fibroso para formar una membrana impermeabilizante prefabricada.

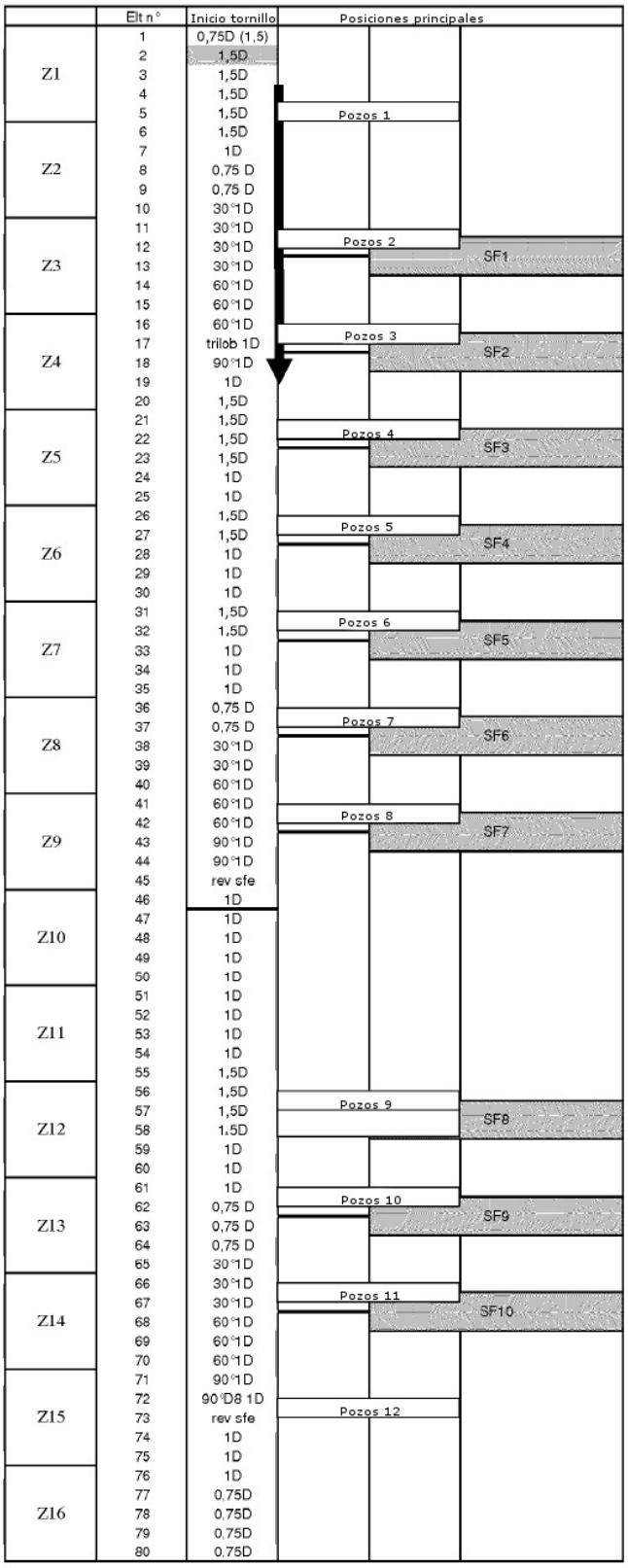
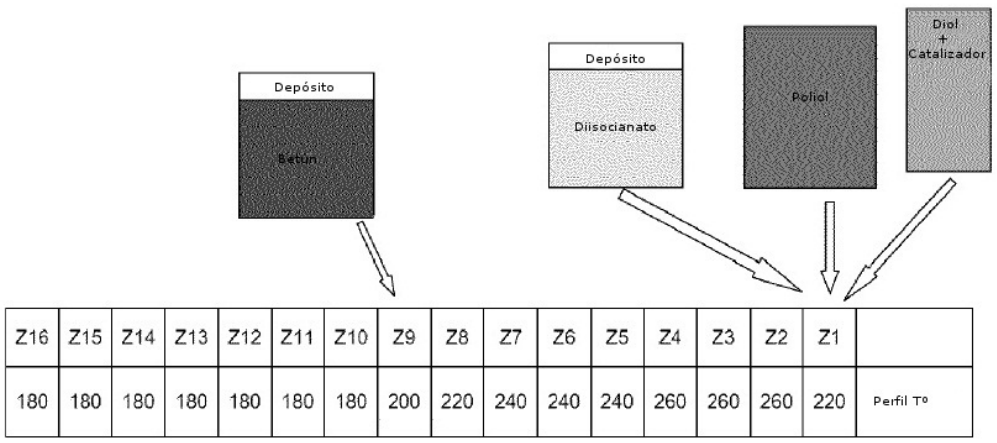

Elt n°
Inicio tornillo
Posiciones principales
Z1
Z2
Z3
Z4
Z5
Z6
Z7
Z8
Z9
Z10
Z11
Z12
Z13
Z14
Z15
Z16
Pozos 1
Pozos 2
Pozos 3
Pozos 4
Pozos 5
Pozos 6
Pozos 7
Pozos 8
Pozos 9
Pozos 10
Pozos 11
Pozos 12
SF1
SF2
SF3
SF4
SF5
SF6
SF7
SF8
SF9
SF10

Figura 1



Z16	Z15	Z14	Z13	Z12	Z11	Z10	Z9	Z8	Z7	Z6	Z5	Z4	Z3	Z2	Z1	
180	180	180	180	180	180	180	200	220	240	240	240	260	260	260	220	Perfil Tº

Figura 2