

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 617 748**

51 Int. Cl.:

**E04D 7/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **03.01.2011 PCT/US2011/020044**

87 Fecha y número de publicación internacional: **07.07.2011 WO2011082398**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.01.2011 E 11728547 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.11.2016 EP 2519701**

54 Título: **Membrana asfáltica con gránulos que contienen mullita**

30 Prioridad:

**31.12.2009 US 291546 P**

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

**19.06.2017**

73 Titular/es:

**FIRESTONE BUILDING PRODUCTS COMPANY,  
LLC (100.0%)  
1200 Firestone Parkway  
Akron, OH 44317, US**

72 Inventor/es:

**ZHOU, WENSHENG y  
LU, JUN**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

**ES 2 617 748 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

Membrana asfáltica con gránulos que contienen mullita

**Campo de la invención**

5 Las realizaciones de la presente invención se refieren a artículos para cubiertas que portan (es decir, están revestidos con) gránulos que contienen mullita.

**Antecedentes de la invención**

10 Las membranas asfálticas para cubiertas, también conocidas como membranas bituminosas, se han empleado para cubrir techos planos y de baja pendiente. Estas membranas se instalan por lo general desenrollando un rollo de material sobre la superficie de un tejado y a continuación sellando térmicamente las membranas adyacentes conjuntamente para formar una barrera impermeable frente al agua sobre la superficie del tejado.

15 Como parte del proceso de fabricación, las membranas asfálticas para cubiertas a menudo se revisten con material granular. Entre los beneficios asociados al uso de estos gránulos se encuentra la capacidad de reflejar y/o bloquear la radiación solar, que incluyen radiación ultravioleta, visible, e infrarroja, para mantener de ese modo la superficie del tejado más fría. Otros beneficios incluyen color opcional, resistencia a la intemperie, y resistencia al fuego. Se cree que por aumento de la reflectividad de la superficie de la cubierta, se pueden conseguir ahorros de energía. Por lo tanto, existe la necesidad de aumentar la reflectividad de las superficies para cubiertas, particularmente las que están cubiertas con membrana asfáltica. Las mejoras incrementales en reflectividad se traducen en ahorros de energía para el consumidor mientras que también proporcionan beneficios medioambientales.

20 De forma convencional, los gránulos para las aplicaciones para cubiertas han estado comprendidos por partículas de minerales inertes. El documento de Patente de Estados Unidos n.º 7.241.500 desvela que "se pueden usar partículas dimensionadas de forma adecuada de materiales de origen natural tales como talco, escoria, granito, arena de sílice, piedra verde, andesita, pórfido, mármol, sienita, riolita, diabasa, roca gris, cuarzo, pizarra, roca de sello, basalto, y conchas marinas, así como materiales fabricados reciclados tales como ladrillos triturados, hormigón, porcelana, termoarcilla, y similares".

25 Por lo general, los gránulos que se usan para aplicaciones para cubiertas son de un tamaño convencional, y se pueden clasificar como calidad completa o calidad n.º 11 que, de acuerdo con el documento de Patente de Estados Unidos n.º 6.238.794, corresponde a un tamaño de malla de Estados Unidos de -10/+35. Alternativamente, como se indica en el documento de Patente de Estados Unidos n.º 6.933.007, los gránulos convencionales en la industria se denominan por lo general malla de Estados Unidos 8 x 40 mientras que el tamaño medio de partícula corresponde a aproximadamente malla de Estados Unidos 19 (es decir, apertura de tamiz de 0,937 mm). El documento de Patente de Estados Unidos n.º 7.241.500 describe partículas de minerales, que se pueden producir mediante una serie de operaciones de extracción, triturado, y tamizado, que tienen un tamaño generalmente intermedio entre la arena y la rama, o entre la malla de Estados Unidos 8 y la malla de Estados Unidos 70.

35 El documento de Patente de Estados Unidos n.º 3.169.075 desvela gránulos minerales para cubiertas convencionales tratados en superficie con un revestimiento compuesto por caolín calcinado, un pigmento tal como dióxido de titanio, y un silicato alcalino para formar un revestimiento vítreo. El documento de Patente de Estados Unidos n.º 6.933.007 desvela como antecedente que se usa ampliamente arcilla de caolín en formulaciones de pintura de silicato para gránulos para cubiertas coloreados, que sirven como relleno, diluyente, agente de liberación de humedad, y reactivo para ayudar a la insolubilización de la película durante el tratamiento a alta temperatura. Sin embargo, como se indica además en el documento de Patente de Estados Unidos n.º 6.933.007, la arcilla de caolín sola carece del brillo y la opacidad necesarios para ocultar el color negro subyacente de la roca base del gránulo y requiere frecuentemente cantidades considerables de  $\text{TiO}_2$  para conseguir las especificaciones de color deseadas. El documento de Publicación de Estados Unidos n.º 2010/0203336 desvela caolín sin calcinar disperso con aglutinante y partículas reflectoras solares (tales como  $\text{TiO}_2$ ) para proporcionar gránulos para cubiertas o revestimientos para gránulos comprendidos por caolín calcinado exento de aditivo.

45 El documento de Patente US 2007/110961 A1 describe un sistema para cubiertas o revestimiento que tiene una reflectividad resultante media mejorada. El sistema para cubiertas y/o revestimiento está revestido al menos parcialmente con una pluralidad de gránulos. Se aplica al menos una capa de pintura al sistema para cubiertas y/o revestimiento para aumentar la reflectividad resultante del sistema para cubiertas y/o revestimiento.

50 El documento de Patente WO 03/059557 A1 describe un sistema para cubiertas o revestimiento que tiene una reflectividad resultante media mejorada. El sistema para cubiertas y/o revestimiento está revestido al menos parcialmente con una pluralidad de gránulos. Los gránulos tienen una reflectividad media de al menos aproximadamente un 55 % y una dureza media de más de aproximadamente 3 en la escala de Mohs.

El documento de Patente US 2008/241472 A1 describe gránulos para cubiertas reflectores solares que tienen resistencia térmica solar mejorada que se forman por revestimiento de partículas de mineral coloreadas con una composición de revestimiento que incluye nanopartículas de dióxido de titanio.

5 El documento de Patente US 2006/014879 A1 describe métodos de preparación de caolín calcinado que tiene un alto contenido de mullita que implica calentar a ciertas temperaturas. Además, se describen sistemas para preparar el caolín calcinado que tiene un alto contenido de mullita y materiales compuestos de polímero que contienen el caolín calcinado que tiene un alto contenido de mullita. El caolín calcinado que tiene un alto contenido de mullita es particularmente útil en la preparación de materiales compuestos de polímero. Los materiales compuestos de polímero se pueden usar en cable eléctrico.

10 El documento de Patente US 4.859.723 (A) describe un proceso de formación de un revestimiento resistente al agua duradero sobre un sustrato que comprende (a) aplicar a la superficie del sustrato una dispersión acuosa que comprende al menos un polímero formador de película, material de pigmento que incluye arcilla en una cantidad suficiente para mejorar la adhesión del revestimiento al sustrato, y agua, siendo la concentración en volumen de pigmento de la dispersión mayor de 15, y (b) permitir que la dispersión se seque sobre la superficie.

15 El documento de Patente US 2007/213207 A1 describe una composición de mullita porosa que se prepara por formación de una mezcla de uno o más compuestos precursores que tienen los elementos presentes en la mullita (por ejemplo, arcilla, alúmina, sílice) y un compuesto potenciador de propiedades. El compuesto potenciador de propiedades es un compuesto que tiene un elemento seleccionado entre el grupo que consiste en Mg, Ca, Fe, Na, K, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, B, Y, Sc, La y una combinación de los mismos. La mezcla se conforma y para formar una forma verde porosa que se calienta en una atmósfera que tiene un gas que contiene flúor a una temperatura suficiente para formar una composición de mullita comprendida básicamente por granos de mullita aciculares que están básicamente unidos químicamente.

#### Sumario de la invención

25 Una o más realizaciones de la presente invención proporcionan una membrana asfáltica que comprende (i) un sustrato asfáltico; y (ii) una pluralidad de gránulos que contienen mullita dispuestos sobre una superficie plana del sustrato, donde los gránulos que contienen mullita incluyen cristales de mullita dispersos dentro de una matriz que no es mullita, y donde los gránulos que contienen mullita incluyen menos de un 3,5 % en peso de óxidos alcalinos u óxidos alcalinotérreos combinados, en la que dichos gránulos que contienen mullita incluyen una concentración de mullita de al menos un 35 % en peso y como máximo un 63 % en peso según se determina mediante difracción de rayos X, y donde la mullita está en forma de cristales que tienen un tamaño medio de al menos 25 nm y como máximo 65 nm, según se determina mediante el pico de difracción de rayos X (110) aislado, y donde la pluralidad de gránulos se caracteriza además por un tamaño medio de grano de al menos 0,01  $\mu\text{m}$  y menos de 5  $\mu\text{m}$ , un contenido de alúmina de al menos un 35 % en peso y menos de un 55 % en peso, y un contenido de sílice de al menos un 45 % en peso y menos que un 65 % en peso.

#### 35 Breve descripción de las figuras

La Figura 1 es una representación de porcentaje acumulado para las Muestras 2 y 3 de la invención y las Muestras comparativas 1, 5, y 6.

La Figura 2 es un gráfico del poder de ocultación (opacidad) acumulado y los valores de índice medio para la Muestra 2 de la invención y la Muestra comparativas 8.

#### 40 Descripción detallada de realizaciones ilustrativas

Las realizaciones de la presente invención se basan, al menos en parte, en el descubrimiento de membranas asfálticas que tienen una reflectividad tecnológicamente útil para la radiación solar que incluyen una pluralidad de gránulos que contienen mullita caracterizados por una concentración de mullita adaptada a medida y un tamaño de cristalito de mullita adaptado medida. Estos artículos se caracterizan de forma ventajosa por exhibir un alto grado de reflectividad solar (por ejemplo, reflectividad de panel). Aunque la técnica anterior contempla el uso de aluminosilicatos para gránulos para cubiertas, se ha descubierto de forma inesperada que no todos los aluminosilicatos proporcionan el rendimiento deseado y que la concentración de mullita y el tamaño de cristalito de mullita de los gránulos que contienen mullita son parámetros críticos para conseguir la reflectividad de panel deseada. En estas u otras realizaciones, se ha descubierto de forma inesperada que la relación de aspecto de los cristalitos de mullita de los gránulos que contienen mullita desempeña un papel importante en la consecución de la reflectividad de panel deseada. Sin el deseo de quedar unidos a teoría alguna, se cree que la reflectividad mejorada de los gránulos se produce debido al aumento de la dispersión de luz en las interfases, tal como en los límites de cristalito de mullita y los límites de cristalito de mullita/matriz que no es mullita.

## ESTRUCTURA

5 En una o más realizaciones, las membranas asfálticas de las una o más realizaciones de la presente invención incluyen un sustrato asfáltico que tiene dos superficies planas principales. Las dos superficies planas principales se pueden denominar primera y segunda superficies planas o, en otras realizaciones, superficie superior y superficie inferior. En la instalación y durante el uso, la superficie superior se sitúa hacia el medio ambiente mientras la superficie inferior se sitúa hacia la estructura del tejado sobre el que se instala la membrana.

10 En una o más realizaciones, la superficie superior de la membrana porta una pluralidad de gránulos. Por lo tanto, se puede hacer referencia a una membrana asfáltica revestida. Dicho de otro modo, una primera superficie plana de la membrana está revestida con una pluralidad de gránulos. Estos gránulos se fijan generalmente a la superficie superior de la membrana mediante fuerzas adhesivas ofrecidas por el sustrato asfáltico. En una o más realizaciones, los gránulos se fijan directamente al material asfáltico; en otras palabras, la estructura está desprovista de cualquier capa o revestimiento intermedio dispuesto entre el sustrato asfáltico y los gránulos.

15 En una o más realizaciones, los gránulos que se aplican al sustrato se caracterizan por un cubrimiento superficial de al menos un 85 %, en otras realizaciones al menos un 90 %, en otras realizaciones al menos un 95 %, o al menos un 96 %, o al menos un 97 %, o al menos un 98 %, o al menos un 98,5 % o al menos un 99 %, o al menos 99,5 %. En una de las realizaciones, el cubrimiento superficial se determina ópticamente por análisis de imagen como se conoce en la técnica.

20 En una o más realizaciones, los artículos para cubiertas de la presente invención incluyen un sustrato bituminoso que incluye una primera y una segunda superficies planas. La primera superficie plana está básicamente revestida con gránulos. La segunda superficie plana está revestida, como se conoce en la técnica, con una superficie no adherente. Algunos ejemplos de revestimientos superficiales no adherentes incluyen, pero no se limitan a, revestimientos de liberación y arena. En una o más realizaciones, los artículos para cubiertas de la presente invención incluyen una segunda superficie plana que está revestida con arena.

## SUSTRATO ASFÁLTICO

25 La práctica de la presente invención no está limitada necesariamente por la selección del sustrato asfáltico, que también se puede denominar membrana bituminosa o membrana asfáltica. Se puede usar en la práctica de la presente invención cualquier sustrato asfáltico usado en la actualidad en la técnica de cubiertas. En realizaciones particulares, el sustrato incluye tejas para cubiertas, que se usan convencionalmente en edificaciones residenciales con tejados de pendiente relativamente alta. En otras realizaciones, el sustrato asfáltico incluye membranas asfálticas modificadas, que incluyen las membranas que se usan convencionalmente en edificaciones comerciales que tienen tejados planos o de pendiente baja. Algunos ejemplos de membranas asfálticas modificadas se desvelan en los documentos de Patente de Estados Unidos con números 4.835.199, 4.992.315, 6.486.236, 6.492.439, 6.924.015, 7.070.843, 7.146.771, y 7.442.270.

35 En una o más realizaciones, la lámina asfáltica incluye un tejido reforzado revestido con una composición de base asfáltica. El tejido, o la lámina de refuerzo, puede estar tejido o no tejido como se conoce en la técnica. Algunos ejemplos no limitantes de tal tejido, también conocido como tejido de rejilla o lámina de rejilla de fibra de vidrio, incluyen tejidos de rejilla que están disponibles en el mercado. Por ejemplo, los tejidos de rejilla de fibra de vidrio están disponibles con el nombre comercial STYLE™ 930120 (Milliken & Co.; Spartanburg, South Carolina) y también disponibles en J. P. Stevens (Greenville, South Carolina). En otras realizaciones, la lámina de refuerzo puede ser un fieltro orgánico.

40 En una o más realizaciones, la composición asfáltica incluye asfalto o bitumen, opcionalmente polímero, y opcionalmente otros aditivos tales como los que se emplean convencionalmente en la técnica. Cuando está presente un polímero en la composición, el sustrato asfáltico se puede denominar membrana modificada con polímero. El modificador de polímero puede ser polímeros o cauchos que se conocen en la técnica. Algunos ejemplos no limitantes de tales modificadores de polímero incluyen caucho de estireno butadieno (SBR) o polipropileno atáctico (APP).

## GRÁNULOS

### CONCENTRACIÓN DE MULLITA

50 Los gránulos que contienen mullita (que se pueden denominar simplemente gránulos) que se emplean en la práctica de la presente invención incluyen cristalitas de mullita (que también se pueden denominar cristalitas de mullita o granos de mullita) dispersas en una matriz que incluye aluminosilicatos que no son mullita, materiales silíceos que no son mullita, o tanto aluminosilicatos que no son mullita como materiales silíceos que no son mullita.

El término mullita se usa de una forma convencional. Como entenderán los expertos en la materia, la mullita se refiere a un subconjunto de aluminosilicatos cristalinos. Por ejemplo, se puede denominar mullita a una serie de soluciones sólidas que varía de  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  a  $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$  (es decir, de mullita 3:2 a mullita 2:1; que generalmente incluye de un 60 a un 67 por ciento en moles de alúmina). Como se conoce en la técnica, la mullita se puede identificar mediante patrones de difracción de rayos X de polvo, y de difracción de rayos X convencional que se conocen bien para la mullita (por ejemplo, publicados por el Departamento de Comercio de Estados Unidos, Instituto Nacional de Estándares, Oficina de Impresión del Gobierno de Estados Unidos, 1964).

Los gránulos que contienen mullita que se emplean en la práctica de la presente invención incluyen una cierta cantidad de mullita, cantidad que se puede denominar concentración de mullita. Los gránulos que se emplean en la práctica de la presente invención incluyen al menos un 35 % en peso, en otras realizaciones al menos un 37 % en peso, en otras realizaciones al menos un 40 % en peso, en otras realizaciones al menos un 42 % en peso, en otras realizaciones al menos un 45 % en peso, en otras realizaciones al menos un 47 % en peso de mullita, y en otras realizaciones al menos un 50 % en peso de mullita, como se determina mediante difracción de rayos X.

Los gránulos que se emplean en la práctica de la presente invención incluyen como máximo un 63 % en peso, en otras realizaciones como máximo un 60 % en peso, en otras realizaciones como máximo un 58 % en peso, en otras realizaciones como máximo un 56 % en peso, y en otras realizaciones como máximo un 55 % en peso de mullita, según se determina mediante difracción de rayos X.

De ese modo, los gránulos incluyen de aproximadamente un 35 a aproximadamente un 63 % en peso, en otras realizaciones de aproximadamente un 40 a aproximadamente un 57 % en peso, y en otras realizaciones de aproximadamente un 45 a un 55 % en peso de mullita, según se determina mediante difracción de rayos X. Como se usa en el presente documento, la referencia a difracción de rayos X se refiere a difracción de rayos X de polvo.

#### TAMAÑO Y GEOMETRÍA DE LA MULLITA

Los cristalitos de mullita pueden tener una forma acicular y/o de tipo aguja.

En una o más realizaciones, el tamaño medio de cristalito de mullita, según se determina mediante el pico de difracción de rayos X (110) aislado, es al menos 25 nm, en otras realizaciones al menos 30 nm, en otras realizaciones al menos 33 nm, y en otras realizaciones al menos 35 nm. El tamaño medio de cristalito de mullita, según se determina mediante el pico de difracción de rayos X (110) aislado, es como máximo 65 nm, en otras realizaciones como máximo 57 nm, en otras realizaciones como máximo 60 nm, y en otras realizaciones como máximo 55 nm. De ese modo, el tamaño medio de cristalito de mullita, según se determina mediante la difracción de rayos X (110) aislada, es de aproximadamente 25 nm a aproximadamente 65 nm, en otras realizaciones de aproximadamente 30 nm a aproximadamente 60 nm, y en otras realizaciones de aproximadamente 35 nm a aproximadamente 55 nm.

En una o más realizaciones, el tamaño medio de cristalito de mullita, según se determina mediante el pico de difracción de rayos X (001) aislado, es al menos 50 nm, en otras realizaciones al menos 55 nm, en otras realizaciones al menos 60 nm, y en otras realizaciones al menos 65 nm. En estas u otras realizaciones, el tamaño medio de cristalito de mullita, según se determina mediante el pico de difracción de rayos X (001) aislado, es como máximo 1000 nm, en otra realización como máximo 700 nm, en otras realizaciones como máximo 400 nm, en otras realizaciones como máximo 200 nm, en otras realizaciones como máximo 150 nm, en otras realizaciones como máximo 100 nm, en otras realizaciones como máximo 90 nm, y en otras realizaciones como máximo 85 nm. En una o más realizaciones, el tamaño medio de cristalito de mullita, según se determina mediante el pico de difracción de rayos X (001) aislado, es de aproximadamente 50 nm a aproximadamente 100 nm, en otras realizaciones de aproximadamente 55 nm a aproximadamente 90 nm, y en otras realizaciones de aproximadamente 60 nm a aproximadamente 85 nm. En algunos casos, el límite superior para la determinación del tamaño de cristalito es 100 nm para cierta instrumentación, pero se pueden utilizar micrografías de barrido electrónico para corroborar las dimensiones de cristalito mayores de 100 nm.

En una o más realizaciones, la relación de aspecto de los cristalitos de mullita, que se refiere a la relación entre el tamaño medio de cristalito de mullita del pico de difracción de rayos X (001) aislado con respecto al tamaño medio de cristalito de mullita del pico de difracción de rayos X (110) aislado puede ser al menos 1,5, en otras realizaciones al menos 1,6, en otras realizaciones al menos 1,7, en otras realizaciones al menos 1,8, en otras realizaciones al menos 1,9, y en otras realizaciones al menos 2,0.

Como se usa en el presente documento, el tamaño medio de cristalito de mullita se mide mediante técnicas de ensanchamiento de línea de difracción de rayos X de polvo convencional, que se conocen en la técnica. Véanse, por ejemplo, el documento de Patente de Estados Unidos n.º 3.989.783 y J.I. Langford y A.J.C. Wilson, "Scherrer after Sixty Years: A Survey and Some New Results in the Determination of Crystallite Size," J. Appl. Cryst. 11 (1978) pp 102-113.

Como se conoce en la técnica, el tamaño medio de cristalito de mullita se puede calcular basándose en la teoría del ensanchamiento de línea de la línea de difracción mediante el tamaño de grano fino, como describe la ecuación de Scherrer (Ecuación 1), mediante la cual la anchura del pico (B) es inversamente proporcional al tamaño de cristalito (L):

$$B(2\theta) = \frac{K\lambda}{L \cos\theta} \quad (\text{Ec. 1})$$

5

donde, B es el ensanchamiento de difracción en el ancho total en el semimáximo (también conocido como FWHM); K es la constante de Scherrer (se supone que es 0,94 para estos cálculos); L es el grosor del cristalito perpendicular al plano del cristal seleccionado; y  $\theta$  es el ángulo de la radiación incidente de rayos X. La anchura (B) se refiere al ensanchamiento debido únicamente al efecto de tamaño de partícula y es el ancho del pico de difracción a la mitad de la intensidad máxima (ancho total en el semimáximo, o FWHM). A modo de ejemplo, los patrones de difracción se pueden generar usando un difractómetro de rayos X (Goniómetro Siemens D500, radiación Cu-K $\alpha$ , Phillips) y un intervalo de análisis de 5° a 70° 2 $\theta$  con un tamaño de etapa de 0,04° y una residencia de 4 segundos (tiempo de cuenta). La identificación de fase y el ajuste del perfil se pueden llevar a cabo usando rutinas de software comerciales (por ejemplo, Jade+, versión 10.1, Materials Data, Inc., Livermore, CA, 1995). Como reconocerán los expertos en la materia, los granos de mullita pueden crecer con una disposición de tipo aguja o acicular. Por lo tanto, para el análisis del tamaño de cristalito de mullita, se usaron los picos de difracción de mullita a 16,4° 2 $\theta$  (110) (que representa una dimensión menor) y 30,9° 2 $\theta$  (001) (que representa una dimensión mayor) para calcular el tamaño de grano en dos direcciones diferentes.

10

15

#### MATRIZ DE GRÁNULO

20

Como se ha discutido anteriormente, los cristalitos de mullita se dispersan en una fase que no es mullita que incluye aluminosilicatos que no son mullita y/o materiales silíceos que no son mullita. Estos materiales que no son mullita se pueden denominar matriz en la que se dispersan los cristalitos de mullita.

25

El término aluminosilicato se usa de forma convencional. En general, estos materiales incluyen alúmina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) y sílice (SiO<sub>2</sub>), e incluyen composiciones que son básicamente alúmina o básicamente sílice, aunque con respecto a la última, también se podría emplear la expresión material silíceo. Véanse, por ejemplo, S. Aramaki y R. Roy en "Revised Phase Diagram for the System Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>" Journal of the American Ceramic Society, 45, número 5, páginas 229-242, publicado en mayo de 1962 y R. Davis & J. Pask en "Diffusion and Reaction Studies in the System Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>" Journal of the American Ceramic Society, 55, número 10, páginas 525-531, publicado en octubre de 1972.

30

En una o más realizaciones, la matriz incluye material amorfo que, como entenderá el experto en la materia, se refiere a materiales no cristalinos tales como sílice vítrea. En una o más realizaciones, estos materiales amorfos carecen del orden a larga distancia habitual de los materiales cristalinos. En una o más realizaciones, la matriz incluye polimorfos de sílice, sílice amorfa o combinaciones de las mismas.

35

En una o más realizaciones, al menos un 50 % en peso, en otras realizaciones al menos un 60 % en peso, en otras realizaciones al menos un 70 % en peso, en otras realizaciones al menos un 80 % en peso, en otras realizaciones al menos un 90 % en peso, y en otras realizaciones al menos un 95 % en peso de la matriz es amorfa.

#### COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LOS GRÁNULOS

40

En una o más realizaciones, los gránulos que contienen mullita incluyen una cantidad principal de alúmina y sílice. La alúmina se puede denominar óxido de aluminio o Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, y la sílice se puede denominar dióxido de silicio o SiO<sub>2</sub>. En una o más realizaciones, los gránulos incluyen al menos un 90 % en peso, en otras realizaciones al menos un 93 % en peso, en otras realizaciones al menos un 95 % en peso, en otras realizaciones al menos un 96 % en peso, en otras realizaciones al menos un 97 % en peso, en otras realizaciones al menos un 98 % en peso, y en otras realizaciones al menos un 99 % en peso de sílice y alúmina combinadas.

45

Los gránulos que contienen mullita incluyen al menos un 35 % en peso, en otras realizaciones al menos un 40 % en peso, y en otras realizaciones al menos un 42 % en peso alúmina. Los gránulos incluyen como máximo un 55 % en peso, en otras realizaciones como máximo un 50 % en peso, y en otras realizaciones como máximo un 45 % en peso de alúmina.

50

Los gránulos que contienen mullita incluyen al menos un 45 % en peso, en otras realizaciones al menos un 49 % en peso, y en otras realizaciones al menos un 54 % en peso de sílice. Los gránulos incluyen como máximo un 65 % en peso, en otras realizaciones como máximo un 60 % en peso, y en otras realizaciones como máximo un 55 % en

peso sílice.

5 En una o más realizaciones, los gránulos que contienen mullita incluyen menos de un 5 % en peso de peso total combinado de elementos y compuestos (tales como óxido) distintos de alúmina y sílice. Estos elementos o compuestos incluyen componentes de impurezas potenciales de óxidos metálicos tales como, pero no limitados a, óxidos tales como  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ , o niveles de traza en forma de óxido de compuestos que contienen Ba, Sr, Zr. En una o más realizaciones, los gránulos incluyen menos de un 4 % en peso, en otras realizaciones menos de un 3 % en peso, y en otras realizaciones menos de un 2 % en peso de peso total combinado de elementos o compuestos (tales como óxido) distintos de alúmina y sílice.

10 Los gránulos que contienen mullita incluyen menos de un 3,5 % en peso, en otras realizaciones menos de un 3,0 % en peso, en otras realizaciones menos de un 2,5 % en peso, en otras realizaciones menos de un 2 % en peso, en otras realizaciones menos de un 1,5 % en peso, y en otras realizaciones menos de un 1,0 % en peso de óxidos alcalinos (RO) u óxidos alcalinotérreos ( $\text{R}_2\text{O}$ ) combinados. En una o más realizaciones, los gránulos están básicamente desprovistos de óxidos alcalinos u óxidos alcalinotérreos. Por ejemplo, los óxidos alcalinos incluyen, pero no se limitan a, BaO (óxido de bario, barita calcinada), CaO (cal, óxido de calcio), MgO (óxido de magnesio, magnesia), PbO (óxido de plomo), SrO (óxido de estroncio, monóxido de estroncio), y ZnO (óxido de cinc). Y, por ejemplo, los óxidos alcalinotérreos incluyen, pero no se limitan a,  $\text{K}_2\text{O}$  (óxido de potasio),  $\text{Li}_2\text{O}$  (óxido de litio, monóxido de litio), y  $\text{Na}_2\text{O}$  (óxido de sodio, monóxido de sodio). Como se conoce generalmente, los óxidos alcalinos y los óxidos alcalinotérreos son óxidos fundentes, que pueden actuar para disminuir el punto de fusión de óxidos refractarios tales como sílice y alúmina.

20 Como se conoce en la técnica, la composición química de los gránulos de aluminosilicato se puede determinar mediante ICP-ES (espectroscopía de emisión de plasma acoplado inductivamente) u otras técnicas adecuadas para determinar el contenido de óxido. A menos que se indique otra cosa, los porcentajes son en peso para equivalente de óxido normalizado.

#### TAMAÑO Y DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑO DE GRÁNULO

25 En una o más realizaciones, se emplean gránulos que contienen mullita que tienen un tamaño particular. El tamaño de los gránulos, que también se puede denominar tamaño de aglomerado o tamaño de partícula, se refiere al eje mayor (por ejemplo, el diámetro de una partícula esférica) del gránulo, que también se puede denominar diámetro esférico equivalente. En una o más realizaciones, los gránulos que contienen mullita se caracterizan por un tamaño de aproximadamente malla -3½ a aproximadamente +70, o en otras realizaciones de aproximadamente malla -4 a aproximadamente +35. En otras palabras, las partículas, en promedio, tienen un tamaño suficiente de un modo tal que un 90 % o más pasará a través de un tamiz de malla 3½ (partículas menores de 5,66 mm) y quedan retenidas por un tamiz de malla 70 (partículas mayores de 0,210 mm). En una o más realizaciones, el tamaño de los gránulos corresponde a calidad total o calidad n.º 11.

35 En una o más realizaciones, los gránulos se caracterizan por un tamaño medio de partícula en número de menos de 10 mm, en otras realizaciones menos de 3 mm, en otras realizaciones menos de 1 mm, y en otras realizaciones menos de 500 micrómetros. En estas u otras realizaciones, los gránulos se caracterizan por un tamaño medio de partícula de al menos 10  $\mu\text{m}$ , en otras realizaciones al menos 100  $\mu\text{m}$ , y en otras realizaciones al menos 200  $\mu\text{m}$ .

40 Como se conoce en la técnica, la distribución del tamaño de partícula se puede determinar mediante diversas técnicas. Estas técnicas incluyen, pero no se limitan a, análisis de tamiz, análisis de sedimentación, y técnicas de dispersión de luz. La distribución de tamaño de partícula (PSD) puede incluir la referencia al diámetro esférico equivalente (ESD). El diámetro de partícula mediana es el valor,  $d_{50}$ , en el que existe un 50 % en peso de las partículas presentes en la composición que tienen un ESD menor que el valor. A menos que se indique otra cosa, los porcentajes y las cantidades que se expresan en el presente documento son en peso.

#### GEOMETRÍA DE GRÁNULO

45 En una o más realizaciones, los gránulos que contienen mullita se caracterizan por tener una estructura en bloque, o de tipo placa. En estas u otras realizaciones, la estructura de tipo placa se refiere a una geometría donde un eje (por ejemplo, el eje z) es básicamente menor que los otros ejes (por ejemplo, los ejes x e y) del gránulo. En una o más realizaciones, los ejes x y/o y son al menos 1,5, o al menos 2, o al menos 3. La relación de aspecto se puede determinar mediante técnicas de microscopía óptica junto con análisis de imagen como se conoce en la técnica.

#### 50 PROPIEDADES VARIADAS

En una o más realizaciones, los gránulos que contienen mullita que se emplean en la práctica de la presente invención pueden ser relativamente porosos o, en otras realizaciones, relativamente no porosos. La porosidad, según se mide mediante técnicas de porosimetría de mercurio conocidas en la técnica, se emplea para caracterizar

la porosidad abierta inherente a los gránulos. De forma sorprendente, como se discutirá adicionalmente en la próxima sección, la porosidad no contribuyó en gran medida a la reflectividad superior de los artículos de la invención. En una o más realizaciones, la porosidad de los gránulos según se mide usando porosimetría de Hg es mayor o igual que cero (0 ml/g), en otras realizaciones mayor que 0,01 ml/g, en otras realizaciones mayor que 0,02 ml/g, en otras realizaciones mayor que 0,03 ml/g, en otras realizaciones mayor que 0,04 ml/g. En una o más realizaciones, la porosidad de los gránulos es menor que 0,25 ml/g, en otras realizaciones menor que 0,20 ml/g, en otras realizaciones mayor que 0,19 ml/g, en otras realizaciones mayor que 0,18 ml/g, y en otras realizaciones mayor que 0,16 ml/g.

En una o más realizaciones, los gránulos que contienen mullita se caracterizan por tener color blanco. En una o más realizaciones, los gránulos tienen un valor de  $L^*$  de al menos 75, en otras realizaciones al menos 80, y en otras realizaciones al menos 85. Como entenderán los expertos en la materia, el color de los gránulos se puede medir para determinar el valor de  $L$  usando instrumentación convencional tal como Hunter  $L,a,b$  (Hunter Associates Laboratory, Inc., Reston, VA) o CIELAB  $L^*, a^*, b^*$  (CIELAB, 1976). Los valores de " $L^*$ " indican la proporción de claro con respecto a oscuro. Los valores de " $a$ " se refieren a la luminosidad rojo-verde coordinada en ciertos espacios de color transformados, usados generalmente como la diferencia en " $a$ " entre una especie y un color de referencia patrón. Si " $a$ " es positivo, existe más luminosidad de rojo que de verde; si " $a$ " es negativo, existe más luminosidad de verde que de rojo. Se usa normalmente con  $b$  como parte de la cromaticidad o la diferencia de color de cromaticidad. Los valores de " $b$ " se refieren a la luminosidad de amarillo-azul coordinada en ciertos espacios de color, usados generalmente como la diferencia en " $b$ " entre una especie y un color de referencia patrón, usados normalmente con " $a$ " o como parte de la diferencia de cromaticidad. Generalmente, si " $b$ " es positivo, existe más luminosidad de amarillo que de azul; si " $b$ " es negativo, existe más luminosidad de azul que de amarillo. Para una descripción de los métodos de ensayo de color de Hunter, véase Billmeyer, Jr. *et al.*, Principles of Color Technology, John Wiley & Sons, 2ª ed. (1981), que se incorpora en el presente documento por referencia.

Los gránulos que contienen mullita se caracterizan por incluir granos que tienen un tamaño medio de grano de al menos aproximadamente 0,01  $\mu\text{m}$ , o al menos aproximadamente 0,05  $\mu\text{m}$ , o al menos aproximadamente 0,1  $\mu\text{m}$  o al menos aproximadamente 0,5  $\mu\text{m}$ , o al menos aproximadamente 1  $\mu\text{m}$ .

El tamaño medio de grano es menos de aproximadamente 5  $\mu\text{m}$ .

En una o más realizaciones, los gránulos que contienen mullita se caracterizan por una reflectividad de luz visible (de aproximadamente 400 a aproximadamente 700 nm) de al menos un 70 %, en otras realizaciones al menos un 75 %, en otras realizaciones al menos un 80 %, en otras realizaciones al menos un 85 %, y en otras realizaciones al menos un 90 %. En una o más realizaciones, los gránulos se caracterizan por una reflectividad de radiación electromagnética UV (de aproximadamente 10 nm a aproximadamente 400 nm) de al menos un 70 %, en otras realizaciones al menos un 75 %, en otras realizaciones al menos un 80 %, en otras realizaciones al menos un 85 %, y en otras realizaciones al menos un 90 %. En una o más realizaciones, los gránulos se caracterizan por una reflectividad de radiación electromagnética infrarroja (de aproximadamente 700 nm a aproximadamente  $10^3$  m) de al menos un 70 %, en otras realizaciones al menos un 75 %, en otras realizaciones al menos un 80 %, en otras realizaciones al menos un 85 %, y en otras realizaciones al menos un 90 %. En una o más realizaciones, los gránulos se caracterizan por una reflectividad de radiación solar terrestre (de aproximadamente 250 nm a aproximadamente 2500 nm) de al menos un 70 %, en otras realizaciones al menos un 75 %, en otras realizaciones al menos un 80 %, en otras realizaciones al menos un 85 %, y en otras realizaciones al menos un 90 %. Para los fines de la presente memoria descriptiva, la radiación solar terrestre se refiere a la radiación solar que contacta con el nivel del mar. En una o más realizaciones, los sustratos bituminosos aplicados con gránulos de la invención se caracterizan por una reflectancia solar de panel de al menos un 65 %, en otras realizaciones al menos un 70 %, en otras realizaciones al menos un 75 %, en otras realizaciones al menos un 80 %, en otras realizaciones al menos un 85 %, y en otras realizaciones al menos un 90 %.

En una o más realizaciones, los gránulos que contienen mullita se caracterizan por una reflectividad de acuerdo con la norma ASTM C1549 de al menos un 60 %, en otras realizaciones al menos un 65 %, en otras realizaciones al menos un 70 %, en otras realizaciones al menos un 72 %, en otras realizaciones al menos un 75 %, en otras realizaciones al menos un 80 %, en otras realizaciones al menos un 85 %, y en otras realizaciones al menos un 90 %.

En una o más realizaciones, los gránulos que contienen mullita se caracterizan por ser químicamente inertes, lo que se refiere al hecho de que los gránulos son estables en las condiciones químicas experimentadas convencionalmente en la superficie de un tejado. En una o más realizaciones, los gránulos son insolubles en agua, lo que se refiere a una solubilidad de 0,01 gramos por litro o menos en condiciones estándar de temperatura y presión y un pH de 7. En una o más realizaciones, los gránulos son insolubles en agua en condiciones ácidas, lo que se refiere a una solubilidad de 0,01 gramos por litro o menos en condiciones estándar de temperatura y presión y un pH de 5 o menos, o en otras realizaciones a un pH de 4 o menos, o en otras realizaciones a un pH de 3 o menos, o en otras realizaciones a un pH de 2 o menos. En estas u otras realizaciones, los gránulos son insolubles en agua en condiciones básicas, lo que se refiere a una solubilidad de 0,01 gramos por litro o menos en condiciones estándar de

temperatura y presión y un pH de 8 o más, o en otras realizaciones a un pH de 9 o más, o en otras realizaciones a un pH de 10 o más, o en otras realizaciones a un pH de 11 o más.

## FUENTE Y FABRICACIÓN DE LOS GRÁNULOS

5 La práctica de una o más realizaciones de la presente invención no está limitada por la fuente de los gránulos que contienen mullita o el método mediante el que se pueden fabricar los gránulos. En una o más realizaciones, los gránulos que contienen mullita se obtienen por calcinación de arcilla de caolín. El producto de calcinación se puede denominar caolín calcinado.

10 Como entenderán los expertos en la materia, el caolín existe en la naturaleza en forma hidratada. En la forma hidratada, los minerales de caolinita forman estructuras cristalinas que están unidas conjuntamente por restos que contienen hidroxilo. El caolín hidratado se puede convertir en caolín calcinado que contiene una cantidad deseada de mullita mediante procesos térmicos. Se cree que estos procesos dan como resultado una deshidroxilación del caolín y una agregación de las partículas que convierten la estructura cristalina en una forma amorfa.

15 La práctica de una o más realizaciones de la presente invención no está limitada por la selección de caolín particular para proporcionar o producir el caolín calcinado que tiene las características de mullita deseadas. En una o más realizaciones, se puede emplear caolín en bruto, caolín hidratado grueso, o caolín hidratado fino. Como entenderán los expertos en la materia, el caolín se puede obtener por minería en diversas ubicaciones geográficas que incluyen América del Norte, Europa, y Asia.

20 En una o más realizaciones, el caolín se puede someter opcionalmente a un procesamiento y/o reducción preliminar para facilitar el transporte, almacenamiento, y manipulación. Por ejemplo, el caolín en bruto se puede someter a una o más de las siguientes operaciones: trituración, machacado, deslaminación (molienda en húmedo, molienda en suspensión, machacado en húmedo, y similar), filtración, fraccionamiento, pulverización, flotación, floculación selectiva, separación magnética, floculación/filtración, decoloración, y similar antes o después del tratamiento térmico.

25 En una o más realizaciones, la calcinación se efectúa por tratamiento térmico de caolín hidratado a temperaturas que varían de aproximadamente 500 °C a aproximadamente 1250 °C (o 1300 °C) o superior. En una o más realizaciones, el caolín calcinado se prepara térmicamente a una temperatura de calcinación de al menos aproximadamente 1000 °C y menos de aproximadamente 1300 °C, o al menos aproximadamente 1050 °C y menos de aproximadamente 1250 °C, o al menos aproximadamente 1100 °C y menos de aproximadamente 1200 °C. En una o más realizaciones, el caolín calcinado se prepara térmicamente a una temperatura de calcinación de al menos 30 1000 °C y como máximo 1300 °C durante un tiempo de aproximadamente 1 segundo a aproximadamente 10 horas, o al menos 1050 °C y como máximo 1250 °C durante un tiempo de aproximadamente 1 minuto a aproximadamente 5 horas, o al menos 1100 °C y como máximo 1200 °C durante un tiempo de aproximadamente 10 minutos a aproximadamente 4 horas. En una o más realizaciones, el caolín se calienta a una temperatura de aproximadamente 1175 a 1200 °C durante un tiempo de aproximadamente 1 minuto a aproximadamente 2 horas. Calcinado, o 35 calcinación, como se usa en el presente documento, puede incluir cualquier grado de calcinación, incluyendo calcinación parcial (meta), calcinación total, calcinación rápida, o combinaciones de las mismas.

40 La calcinación o el tratamiento térmico se puede llevar a cabo de cualquier forma adecuada para proporcionar una cantidad principal de mullita. Los procedimientos de calentamiento incluyen por lo general calcinación por vía húmeda, calcinación rápida, y/o una combinación de calcinación rápida/calcinación por vía húmeda. En la calcinación por vía húmeda, el caolín hidratado se trata térmicamente a una temperatura deseada durante un período de tiempo (por ejemplo, de al menos 1 minuto a aproximadamente 5 o más horas), suficiente para deshidroxilar el caolín y formar una cantidad principal de mullita. En la calcinación rápida, el caolín hidratado se trata rápidamente durante un período de como máximo 10 segundos, por lo general menos de aproximadamente 1 segundo. En una operación de calcinación rápida/por vía húmeda, se produce instantáneamente metacaolín durante 45 la calcinación rápida y a continuación se procesa hasta el requisito de producto acabado usando calcinación por vía húmeda. El exceso de calcinación a temperaturas superiores a, por ejemplo, 1400 °C, puede no ser deseable debido al crecimiento del cristalito de mullita fuera del intervalo deseado.

50 La práctica de una o más realizaciones de la presente invención no está limitada por el horno, estufa, u otro aparato de calentamiento usado para efectuar el calentamiento del caolín hidratado. Algunos dispositivos conocidos adecuados para llevar a cabo la calcinación por vía húmeda incluyen hornos de alta temperatura, y estufas rotatorias y verticales. Algunos dispositivos conocidos para efectuar la calcinación rápida incluyen dispositivos de calentamiento de flujo de fluido toroidal.

## CARACTERÍSTICAS DE MEMBRANA

Las membranas de una o más realizaciones de la presente invención pueden conseguir una reflectancia solar, como

se define y determina mediante la calificación EnergyStar o California Title 24 (ensayo Cool Roof Rating Council CRRC-1 (consejo de calificación de tejado frío) junto con la norma ASTM C1549), cuya reflectancia se puede denominar reflectancia de panel, de al menos un 60 %, en otras realizaciones al menos un 65 %, en otras realizaciones al menos un 67 %, en otras realizaciones al menos un 69 %, en otras realizaciones al menos un 70 %, en otras realizaciones al menos un 72 %, y en otras realizaciones al menos un 75 % de reflectividad.

#### MÉTODO DE PREPARACIÓN DE MEMBRANA ASFÁLTICA REVESTIDA

La práctica de una o más realizaciones de la presente invención no está limitada por el método usado para fabricar las membranas asfálticas de la presente invención. Se pueden emplear técnicas convencionales para formar el sustrato asfáltico y aplicar los gránulos. Se hace referencia a los documentos de Patente de Estados Unidos con números 3.169.075 y 6.933.007. En una o más realizaciones, los gránulos que contienen mullita se aplican a un sustrato asfáltico caliente por gravedad (es decir, se dejan caer). En realizaciones particulares, se emplean sueltas múltiples, y en otras realizaciones, el tamaño de los gránulos que se aplican en una etapa de suelta posterior son menores que los gránulos que se aplican en la primera etapa de suelta.

En una o más realizaciones, los gránulos que se emplean en la presente invención se pueden modificar además por aplicación de revestimientos o tratamiento a los gránulos. Por ejemplo, los gránulos se pueden tratar para resistencia a la tinción. Algunos tratamientos a modo de ejemplo incluyen los que se exponen en los documentos pendientes de solicitud con números 61/301.918 y 61/312.464.

En una o más realizaciones, se preparan los artículos para cubiertas de la presente invención en las que la temperatura a la que se proporciona la pluralidad de gránulos al sustrato es al menos 150 °C y como máximo 220 °C, o al menos 160 °C y como máximo 195 °C, o al menos 170 °C y como máximo 185 °C.

#### APLICABILIDAD INDUSTRIAL

En una o más realizaciones, las membranas asfálticas revestidas de la presente invención se pueden fabricar en forma de una lámina que se enrolla para almacenamiento y transporte. Después de la instalación, estas láminas se desenrollan y las láminas adyacentes se pueden soldar térmicamente juntas o sellar con asfalto caliente o adhesivo frío para formar una barrera impermeable al agua en la parte superior del tejado. Como se ha indicado anteriormente, una superficie plana de la membrana está revestida con gránulos. La superficie revestida es por lo general la superficie que está expuesta al medio ambiente cuando se instala en un tejado y, por lo tanto, se puede denominar la superficie superior. La superficie plana opuesta, que se puede denominar superficie inferior, no está revestida por lo general con los gránulos de la invención y por lo tanto puede estar desprovista o básicamente desprovista de gránulos.

Con el fin de demostrar la práctica de la presente invención, se han preparado y sometido a ensayo los siguientes ejemplos. Sin embargo, los ejemplos no se deberían ver como limitantes del ámbito de la invención. Las reivindicaciones servirán para definir la invención.

#### EJEMPLOS

Se obtuvieron y se analizaron diez muestras de materiales cerámicos (generalmente aluminosilicatos) para diversas características y propiedades, y se emplearon además como gránulos sobre muestras asfálticas de ensayo para determinar su utilidad como gránulos para cubierta. Con respecto a lo último, las muestras asfálticas se analizaron para reflectancia solar.

Las composiciones químicas de las diversas muestras cerámicas se analizaron mediante técnicas de ICP-ES (espectroscopía de emisión de plasma acoplado inductivamente), y los resultados se exponen en la Tabla 1 donde los valores se exponen como porcentaje en peso. Las Muestras 1, 2, y 3, incluyeron múltiples puntos de datos que representan diferentes lotes que se cree que son el mismo material (por ejemplo, 1a y 1b). Las Muestras 1 y 6 a 10 son únicamente para referencia y/o comparación.

Tabla 1

Muestra n.º	% SiO <sub>2</sub>	% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	% TiO <sub>2</sub>	% Na <sub>2</sub> O	% K <sub>2</sub> O	% MgO	% CaO	% Suma
1a	54,68	44,51	0,13	0,48	0,02	0,10	0,03	0,05	100,00
1b	52,86	46,31	0,16	0,45	0,03	0,09	0,04	0,05	100,00
2a	55,99	41,59	0,55	0,32	0,06	1,34	0,12	0,03	100,00
2b	55,77	41,76	0,52	0,26	0,06	1,43	0,16	0,04	100,00

## ES 2 617 748 T3

Muestra n.º	% SiO <sub>2</sub>	% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	% TiO <sub>2</sub>	% Na <sub>2</sub> O	% K <sub>2</sub> O	% MgO	% CaO	% Suma
3a	55,10	41,92	1,09	0,13	0,07	1,02	0,30	0,37	100,00
3b	55,05	42,00	1,02	0,14	0,08	1,05	0,34	0,32	100,00
3c	55,20	41,95	1,01	0,14	0,08	1,03	0,26	0,31	100,00
4	56,52	40,57	0,52	0,02	0,13	1,85	0,28	0,11	100,00
5	54,41	43,93	0,63	0,37	0,02	0,33	0,14	0,17	100,00
6	52,56	43,67	0,55	0,68	0,26	1,82	0,14	0,30	100,00
7	40,94	56,94	0,35	1,14	0,05	0,28	0,13	0,17	100,00
8	0,35	99,47	0,00	0,00	0,13	0,00	0,00	0,05	100,00
9	72,37	20,75	0,66	0,78	0,97	3,95	0,16	0,35	100,00
10	43,91	50,01	0,66	0,74	0,86	3,31	0,19	0,32	100,00

Se cree que las Muestras 1 a 5 fueron arcillas de caolín calcinadas que se calcinaron a una temperatura de aproximadamente 1175 a 1200 °C durante 15 min a 2 horas. Específicamente, se cree que las Muestras 1-3 se obtuvieron a partir de calcinaciones de lotes a escala industrial llevadas a cabo en estufas rotatorias. Las Muestras 4-5 fueron arcillas que se calcinaron en un horno de alta temperatura Thermolyne 46200 (elemento de calentamiento de disiliciuro de molibdeno) o un horno RHF 1500 (elemento de calentamiento de carburo de silicio). Las muestras 6 y 7 fueron materiales refractarios disponibles en el mercado (C-E Minerals, King of Prussia, PA), que se cree que eran mullitas sinterizadas. Específicamente, se cree que la Muestra 6 correspondía a M45, que es una mullita sinterizada con una composición química que corresponde a un contenido de alúmina de aproximadamente un 45 % de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Se cree que la Muestra 7 correspondía a M60, que es una mullita sinterizada con una composición química que corresponde a un contenido de alúmina de aproximadamente un 60 % de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La Muestra 8 fue una alúmina tabular disponible en el mercado (AluChem, Cincinnati, OH). Las Muestras 9 y 10 fueron porcelanas aislantes eléctricas disponibles en el mercado (Victor Insulators, Inc., Victor, NY), aunque como se muestra en la Tabla 1, la Muestra 9 era más rica en sílice mientras que la Muestra 10 era más rica en alúmina. Las Muestras 2 a 5 son representativas de la presente invención, mientras que en las Muestras 1 y 6 a 10 son ejemplos comparativos.

Se llevaron a cabo estudios de caracterización de las Muestras 1 a 10 y los datos se presentan en las Tablas 2 y 3. Las características, propiedades, y reflectancia solar de cada Muestra se exponen en la Tabla 2. Se incluyen datos adicionales relacionados con la relación de aspecto para los cristalitas de fase de mullita en la Tabla 3 junto con los datos de morfología basados en la relación de aspecto de gránulo.

**Tabla 2**

Muestra n.º	Mineralogía (concentración de mullita)	Tamaño de cristalito de mullita (110)	Densidad relativa aparente (ASTM C373)	Densidad (picnometría de He)	Porosidad (porosimetría de Hg)	Poder de cobertura (índice)	Reflectancia de granulo puro	Color			Reflectancia de panel de lab.	Reflectancia de panel de ensayo
								L*	a*	b*		
1	30,2	25,1	2,45	2,63	0,03	114	76,20 %	88,14	0,745	6,68	63,7	-
2	49,2	39,1	2,61	2,70	0,16	134	80,96 %	91,65	-0,51	9,20	76,0	72 %
3	52,3	50,4	2,68	2,75	0,19	142	81,64 %	90,32	0,63	8,56	76,8	69 %
4	42,1	35,2	2,65	2,65	0,03	147	84,05 %	91,57	0,35	4,94	74,5	-
5	51,4	27,5	2,69	2,77	0,03	157	79,40 %	88,00	0,54	5,68	70,3	-
6	50,3	>100	2,58	2,65	0,04	110	67,40 %	83,40	-0,27	7,74	47,3	-
7	68,2	>100	2,83	2,94	0,04	117	81,60 %	89,75	-0,77	6,64	64,0	-
8	0,0	NA	3,69	3,78	-	108	73,60 %	87,00	0,53	2,95	62,0	-
9	14,7	57,5	2,46	2,49	0,03	209	46,50 %	-	-	-	42,5	-
10	13,6	65,1	2,51	2,57	0,03	151	51,70 %	66,57	-1,37	5,42	45,5	-

Los datos para la identificación de fase mineralógica y el tamaño de cristalito de mullita se recogieron usando un difractor de rayos X Bruker D2 Phaser. Los datos de densidad relativa aparente se obtuvieron de acuerdo con la norma ASTM C373 titulada "Standard Test Method for Water Absorption, Bulk Density, Apparent Porosity, and Apparent Specific Gravity of Fired Whiteware Products". Las mediciones de densidad se recogieron mediante picnometría de helio usando un equipo Micromeritics AccuPyc 1330. Las mediciones de porosidad se recogieron mediante porosimetría de Hg usando un porosímetro de mercurio Micromeritics AutoPore IV.

Para cuantificar el poder de cobertura, un indicador de la medición de opacidad, se desarrolló una técnica fotográfica. Los granúlos se dispersaron en seco en forma de una capa individual de partículas discretas directamente sobre papel fotográfico (Polycontrast II RC, Kodak) o sobre una lámina de acetato transparente. El papel se expuso, usando una ampliadora, y el procesamiento del papel usando técnicas fotográficas convencionales de cuarto oscuro. El tiempo de exposición se determinó por evaluación cualitativa del intervalo de contraste usando un objeto opaco (una moneda). El intervalo de contraste completo fue un fondo de color negro con un círculo de color blanco donde estaba colocada la moneda. La ampliadora se equipó con una lente de 50 mm, una relación focal de 22, y un tiempo de exposición nominal de once (11) segundos. La imagen procesada consistió en regiones de color blanco-gris donde estaban ubicados los granúlos frente a un fondo de color negro. Estas imágenes se escanearon usando un escáner de sobremesa (escáner HP 8200 Flatbed) y a continuación se convirtieron en formato de imagen jpeg; posteriormente, las imágenes se evaluaron usando software de procesamiento de imagen (LabView, v. 5.1). Los resultados se produjeron en forma de una hoja de cálculo Excel con el número de píxeles en cada escala de grises como pares de 256 datos. Se midieron entre 800 y 2000 granos para cada valor de índice. En este análisis, un número bajo indicó color negro y un número elevado indicó color blanco. Cuanto mayor es el valor, mayor es el poder de cobertura. En este análisis, el fondo se centra uniformemente en un valor de índice de 50 ( $\pm 3$ ) indicando que los fondos de todas las imágenes analizadas fueron similares. Un fondo perfectamente negro habría tenido un valor de 0; perfectamente blanco, un valor de 255 (sumando hasta 256 sombras de gris). Para determinar el poder de cobertura, se retiró del fondo de color negro y se evaluó la distribución resultante del nivel de color blanco-gris. Se informaron los valores del índice medio de poder de cobertura en los que el 50 % de los valores de intensidad fueron más opacos o menos opacos. Algunos ejemplos de la distribución de opacidad de dos muestras (Muestra 2 de la invención y Muestra 8 comparativa) se presentan en la Figura 2. La Muestra 2, con un valor de índice medio de 133, tiene un poder de cobertura mayor y, por lo tanto, mayor opacidad, que la muestra 8, con un valor de índice medio de 108.

Los granúlos puros se midieron para reflectancia solar de acuerdo con la norma ASTM C1549. Se muestra en una lista el color, según se mide mediante el sistema CIE Lab  $L^*$ ,  $a^*$ , y  $b^*$ , usando un equipo convencional para las Muestras 1-10, como se muestra en la Tabla 2. Los mayores valores de  $L^*$  corresponden a granúlos de base que aparecen generalmente más blancos visualmente. En el presente documento, se ha de indicar que la Muestra 9 es visiblemente de color rojo debido al revestimiento del proveedor con fines de identificación internacional; en la sección transversal, los granúlos de la Muestra 9 son visiblemente de color blanco. Para referencia, un papel de impresora de color blanco tiene valores de  $L^* = 94,84$ ,  $a^* = 0,53$ , y  $b^* = -2,77$ . Un compuesto de asfalto, habiéndose recogido los datos usando un colorímetro ColorTec-PSM, tiene valores de  $L^* = 14,2$ ,  $a^* = -2,44$ , y  $b^* = 15,68$ .

Los datos de reflectancia de panel de lab. se recogieron como se indica a continuación. Se recogieron muestras de revestimiento de asfalto de la línea de producción. Las láminas enfriadas se calentaron en un horno a aproximadamente 138 °C (280 °F, para compuestos SBS) o 160 °C (320 °F, para compuestos APP) entre 30 y 60 minutos. Se vertió una capa pesada de granúlos sobre la superficie de la lámina de asfalto (sustrato de aproximadamente 6" x 6" (15,2 cm x 15,2 cm)), se colocó un papel de liberación sobre los granúlos, y a continuación se colocó sobre la parte superior una pieza de contrachapado (12" x 12" (30,5 cm x 30,5 cm)). A continuación, los granúlos se presionaron hacia abajo manualmente con una presión de aproximadamente 6 psi (41 kPa) sobre el contrachapado. Después de unos pocos segundos, se retiraron el contrachapado y el papel de liberación. Los granúlos en exceso se retiraron de la superficie por inversión del panel seguido de golpeado suave. A continuación, los paneles de muestra se midieron de nuevo una vez para reflectancia solar de acuerdo con la norma ASTM C1549; los resultados se muestran en una lista en la Tabla 2. La reflectancia de panel de ensayo se midió de forma similar aunque, sin embargo, los granúlos se aplicaron usando un equipo de producción a escala en lugar de aplicación manual como para la reflectancia de panel de lab. Las mediciones de reflectancia de panel de ensayo a escala son por lo general inferiores que la reflectancia de panel de lab.; se cree que la optimización de la cobertura de superficie de granúlos sobre el asfalto y la penetración de los granúlos en el asfalto es la causa de esta variabilidad. Para los fines de la reflectancia de panel de ensayo, se aplica una pluralidad de granúlos altamente reflectores caracterizados por una concentración de mullita adaptada a medida y un tamaño de cristalito de mullita adaptado a medida, al sustrato bituminoso mediante un método de suelta convencional a una temperatura de aproximadamente 177 °C. A continuación, el sustrato se hace pasar a través de un baño de agua refrigerante y se calandra con calentamiento opcional antes una tercera suelta opcional a aproximadamente 32 °C.

La Tabla 3 detalla la relación de aspecto de las Muestras 1-10. La relación de aspecto de los cristalitos se obtuvo mediante análisis de picos de fase de mullita aislados que correspondían al pico de rayos X (110), perpendicular a la menor dimensión de cristalito, y el pico de rayos X (001), perpendicular a la mayor dimensión de cristalito. Para las Muestras 6 y 7, los cristalitos de fase de mullita son demasiado largos para asignar valores usando esta técnica. La

Muestra 8 no se midió usando esta técnica, debido a que la alúmina tabular consiste mineralógicamente en su totalidad en alfa-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, y por lo tanto la Muestra 8 no contiene ninguna fase de mullita.

Las Muestras 1-7 y 9-10 se molieron hasta formar un polvo con un tamaño de partícula de aproximadamente 10 µm. Se generaron patrones de difracción usando un difractómetro de rayos X (goniómetro Siemens D500, radiación Cu-Kα, Phillips). El intervalo de análisis fue de 5° a 70° 2θ con un tamaño de etapa de 0,04° y una residencia de 4 segundos (tiempo de cuenta). La identificación de fase y el ajuste de perfil se llevaron a cabo usando rutinas de software comercial (Jade+, versión 10.1, Materials Data, Inc., Livermore, CA, 1995). El tamaño de grano se estimó basándose en la teoría de ensanchamiento de línea que se ha discutido anteriormente. Los picos de difracción de mullita a 16,4° 2θ (110) (que representa la menor dimensión) y 30,9° 2θ (001) (que representa la mayor dimensión) se usaron para calcular el tamaño de grano en dos direcciones diferentes.

La relación de aspecto de los gránulos se obtuvo montando gránulos en epoxi y a continuación mediante pulido para revelar las secciones transversales de numerosos gránulos. Usando un microscopio óptico y análisis de imagen, se calculó la relación de aspecto media de los gránulos. Los gránulos montados se prepararon usando epoxi transparente (resina y endurecedor Epo-kwick®, n.º 20-8130-128 y 20-8138-032, Buehler). Los gránulos se colocaron en un molde de vidrio (3" (7,6 cm) de diámetro y ½" (1,3 cm) de profundidad) y se hicieron vibrar de forma moderada para conseguir una capa individual de gránulos. A continuación, se aplicaron la mezcla de resina líquida y endurecedor al molde y se curaron. La superficie plana (en forma de molde) del epoxi curado (incluyendo los gránulos incorporados) se escaneó ópticamente para recoger la dimensión "x-y" de los gránulos. Después del escáner, el disco se cortó en tiras de forma perpendicular a la superficie del bastidor usando una sierra de diamante y las secciones transversales se escanearon para recoger las dimensiones "z". Las imágenes escaneadas se analizaron usando software de formación de imágenes comercial (Image-Pro Plus, v. 4.0, Media Cybernetics, Bethesda, MD). Las dimensiones mayor y menor de cada gránulo se midieron en todas las imágenes escaneadas. A partir de estos datos, se calcularon el promedio general y las desviaciones típicas y se usaron para crear la relación de aspecto por división de la dimensión media "x-y" por la dimensión "z". Una relación de aspecto de gránulos de aproximadamente uno indica granos equiaxiales.

**Tabla 3**

Muestra n.º	Relación de aspecto de cristalitas mullita					Relación de aspecto de gránulos de aluminosilicatos				
	nm	(110)	nm	(001)	Relación	x/y		x/z		Relación
	prom.	desv. tip.	prom.	desv. tip.	de aspecto	prom.	desv. tip.	prom.	desv. tip.	de aspecto
1	25,1	1,2	41,6	5,8	1-7	1,77	1,01	1,49	0,40	0,8
2	39,1	1,0	87,9	7,8	2,2	1,83	1,13	2,99	1,33	1,6
3	50,4	1,0	85,0	6,0	1,7	1,51	0,35	1,80	0,98	1,2
4	35,2	0,7	>100	11,2	>3	1,74	0,97	1,47	0,44	0,8
5	27,5	0,6	97,5	5,3	3,5	1,64	0,54	1,52	0,42	0,9
6	> 100	*	> 100	*	NA	1,62	0,43	1,85	0,91	1,1
7	> 100	*	> 100	*	NA	1,67	0,47	1,73	0,73	1,0
8	-	-	-	-	NA	-	-	-	-	-
9	57,5	2,1	>100	8,2	> 2	1,77	1,20	1,52	0,69	0,9
10	65,1	1,0	229	8,7	> 3	1,72	0,61	1,48	0,44	0,9
* no medible mediante la técnica NA no aplicable - sin datos										

En una o más realizaciones, la reflectividad de panel de ensayo media se mide mediante la norma ASTM C-1549 y se informa en la Tabla 2 basándose en dos lecturas de reflectancia; para la Muestra 3, la reflectividad de panel de ensayo es un 72 %, y para la Muestra 4, la reflectividad de panel de ensayo que es un 69 %. También se ha mostrado que la suelta posterior (segunda y/o tercera) de gránulos, que se puede caracterizar por una distribución de tamaño de partícula más fina y reducida, mejora adicionalmente la reflectividad de panel.

**REIVINDICACIONES**

1. Una membrana asfáltica que comprende:

(i) un sustrato asfáltico; y

5 (ii) una pluralidad de gránulos que contienen mullita dispuesta en una superficie plana de sustrato, donde los gránulos que contienen mullita incluyen cristalitas de mullita dispersos en una matriz que no es mullita, y donde los gránulos que contienen mullita incluyen menos de un 3,5 % en peso de óxidos alcalinos u óxidos alcalinotérreos combinados,

10 donde dichos gránulos que contienen mullita incluyen una concentración de mullita de al menos un 35 % en peso y como máximo un 63 % en peso según se determina mediante difracción de rayos X, y donde la mullita está en forma de cristalitas que tienen un tamaño medio de al menos 25 nm y como máximo 65 nm, según se determina mediante el pico de difracción de rayos X (110) aislado, y donde la pluralidad de gránulos además **se caracteriza por** un tamaño medio de grano de al menos 0,01 μm y menos de 5 μm, un contenido de alúmina de al menos un 35 % en peso y menos de un 55 % en peso, y un contenido de sílice de al menos un 45 % en peso y menos de un 65 % en peso.

15 2. La membrana de la reivindicación 1, donde la mullita es caolín calcinado.

3. La membrana de la reivindicación 2, donde el caolín calcinado se ha calcinado a una temperatura de al menos 1000 °C y menos de 1300 °C.

4. La membrana de las reivindicaciones 1-3, donde la pluralidad de gránulos dispuesta tiene una composición adecuada para gránulos para cubiertas **caracterizados por** una reflectancia solar de al menos un 30 %.

20 5. La membrana de las reivindicaciones 1-4, en la que la composición química de los gránulos incluye un contenido alcalino y alcalinotérreo total de como máximo un 1,0 % en peso.

6. La membrana de las reivindicaciones 1-5, en la que la composición química de los gránulos incluye menos de un 2 % en peso de peso combinado total de elementos o compuestos distintos de alúmina y sílice.

25 7. La membrana de las reivindicaciones 2-6, donde el caolín calcinado se ha calcinado a una temperatura de al menos 1050 °C y menos de 1250 °C.

8. La membrana de las reivindicaciones 2-7, donde el caolín calcinado se ha calcinado a una temperatura de al menos 1100 °C y menos de 1200 °C.

9. La membrana de las reivindicaciones 1-8, en la que la membrana está en forma de un rollo.

10. La membrana de las reivindicaciones 1-9, en la que la membrana es una teja.

30 11. La membrana de las reivindicaciones 1-10, en la que la pluralidad de gránulos cubre al menos un 85 % de la superficie del sustrato bituminoso.

35 12. La membrana de las reivindicaciones 1-11, en la que la concentración de mullita es al menos un 45 % en peso y como máximo un 55 % en peso según se determina mediante difracción de rayos X, y el tamaño medio de cristalito de mullita es al menos 35 nm y como máximo 55 nm según se determina mediante el pico de difracción de rayos X (110) aislado.

13. La membrana de las reivindicaciones 1-12, en la que dichos cristalitas de mullita tienen una relación de aspecto de al menos 1,5, donde la relación de aspecto es una relación del tamaño medio de cristalito de mullita del pico de difracción de rayos X (001) aislado con respecto al tamaño de cristalito de mullita del pico de difracción de rayos X (110) aislado.

40

Figura 1

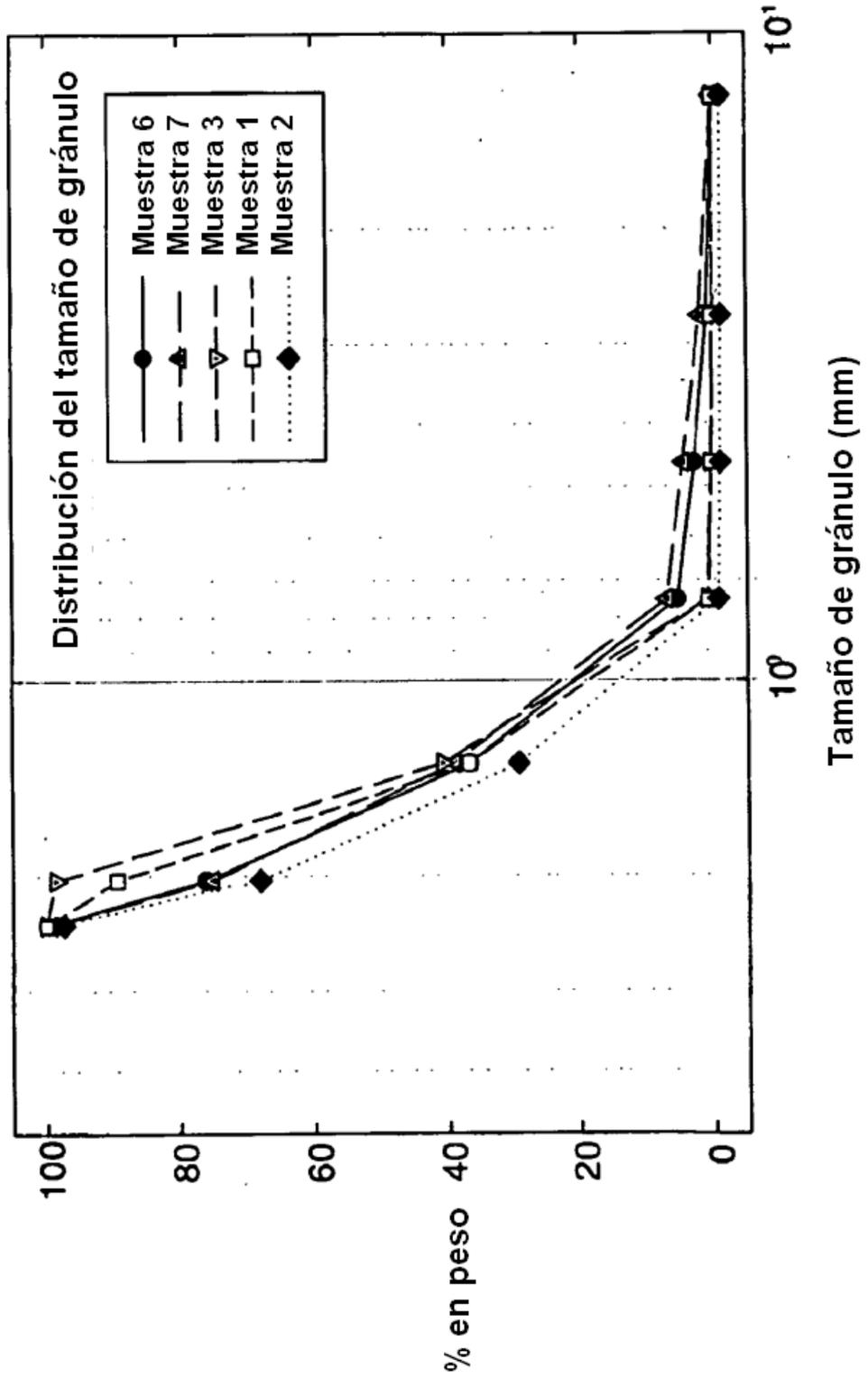


Figura 2

