

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 641 215**

51 Int. Cl.:

**C08L 95/00** (2006.01)

**C08J 3/22** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **05.11.2009 PCT/IB2009/007390**

87 Fecha y número de publicación internacional: **14.05.2010 WO10052567**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.11.2009 E 09795804 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.06.2017 EP 2350200**

54 Título: **Mezclas bituminosas con alto contenido de polímero**

30 Prioridad:

**10.11.2008 IT MI20081980**

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

**08.11.2017**

73 Titular/es:

**ENI S.P.A. (100.0%)  
Piazzale E. Mattei 1  
00144 Rome, IT**

72 Inventor/es:

**ITALIA, PAOLO y  
D'ELIA, LUIGI**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

ES 2 641 215 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

Mezclas bituminosas con alto contenido de polímero

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de mezclas que contienen betún y polímero termoplástico a alta concentración, estables durante el almacenamiento, con características particulares de fácil procesabilidad y movilidad que, una vez diluidas, permiten la obtención de betunes modificados con características de alto rendimiento.

Un objeto de la invención también se refiere a mezclas nuevas que contienen betún y polímero termoplástico a una alta concentración y las mezclas obtenibles a partir de éstas por dilución.

10 Se conoce que para mejorar la calidad de los betunes, particularmente desde el punto de vista de la flexibilidad a baja temperatura y de la consistencia bajo calor, se utilizan a menudo diversos tipos de polímeros, en particular polímeros del tipo elastomérico. Los polímeros más eficaces se consideran copolímeros de bloques de la familia del estireno-butadieno, los cuales, sin embargo, tienen generalmente la desventaja de tener una baja compatibilidad con el mismo betún, causando la separación de fases cuando se calientan: en condiciones estáticas se forman una capa superior prevalentemente rica en polímero y una capa inferior rica en betún solo.

15 Se han propuesto numerosos procedimientos para resolver este problema. El documento de patente EP 458386, por ejemplo, indica un método que consiste en mantener la mezcla de betún y el polímero a alta temperatura y durante un tiempo prolongado. Alternativamente, en el documento de patente EP 496457 se obtiene la compatibilidad betún/polímero añadiendo a la mezcla un ácido di-carboxílico alifático insaturado, o el anhídrido relativo. En el documento de patente EP 640665, se obtiene la compatibilidad betún/polímero añadiendo un compuesto orgánico insaturado a la mezcla.

20

En particular, el documento de patente EP 718372 describe un procedimiento que permite la preparación de betunes estables durante el almacenamiento, preparados a temperaturas no altas y sin aditivos, con el uso en secuencia controlada de productos bituminosos que tienen diferentes contenidos de resinas, asfaltenos, compuestos aromáticos y productos saturados (parafinas).

25 De acuerdo con este procedimiento, es posible preparar mezclas con un alto contenido de polímero, para ser posteriormente diluidas al contenido deseado en base a los rendimientos requeridos para el producto final. Esta posibilidad es particularmente apreciable en términos económicos ya que es posible obtener, en plantas secundarias periféricas, grandes cantidades de producto por dilución de mezclas con un fuerte contenido inicial de polímero.

30 Desde un punto de vista práctico, sin embargo, este procedimiento podría tener algunos inconvenientes a escala industrial, principalmente debido a la alta viscosidad inducida por el polímero con respecto al betún.

El documento de patente EP-A-0 690 102 describe composiciones bituminosas que consisten en un elastómero termoplástico tal como copolímeros de bloque estireno-butadieno-estireno (SBS), y una cera hidrocarbonada, tal como una cera de polietileno que tiene cuarenta átomos de carbono o más y un punto de fusión de aproximadamente 110°C.

35 El documento de patente DE 199 52 846 A1 describe una composición bituminosa que incluye pequeñas cantidades de SBS- caucho, es decir, hasta 3% en peso, y parafina sólida, es decir, hasta 1,5% en peso, añadidas a una mezcla bituminosa que contiene betún de destilación.

40 El documento de patente WO 97/09385 A se refiere a composiciones que comprende betún, copolímero de etileno y acetato, copolímero de bloque estireno-butadieno-estireno radial y cera opcional para usar en artículos impermeables a la humedad, tales como en aplicaciones de impermeabilización, es decir, membranas para techos, tejas, impermeabilización de subterráneos, revestimientos de estanques, y aplicaciones de geomembrana. En particular, este documento describe el uso de copolímero de bloque estireno-butadieno-estireno radial (r-SBS).

45 Las fuertes adiciones de polímero, de hecho, requieren altas temperaturas para el movimiento y almacenamiento de la mezcla dentro de las instalaciones de producción, con la posible degradación de la fase polimérica. La elevada viscosidad derivada de la adición del polímero también implica tiempos de movimiento reducidos fuera de las instalaciones de producción, ya que las altas temperaturas son difíciles de mantener durante un largo período de tiempo en vehículos normales de transferencia de productos bituminosos. Además, los problemas de uso podrían ser debidos al enfriamiento de la masa por razones accidentales.

50 Los inconvenientes anteriormente indicados, tales como alta viscosidad de la masa bituminosa y su fácil tendencia a la degradación derivada de la alta temperatura, representan un límite a la concentración del polímero en la mezcla concentrada.

Esto prácticamente conduce a un límite en el porcentaje de uso del polímero, con una menor conveniencia de uso en dilución en plantas secundarias periféricas, ya que las relaciones de dilución son menores con los mismos rendimientos que se pueden obtener.

El autor de esta solicitud ha encontrado ahora un procedimiento para la preparación de mezclas que contienen betún y polímero termoplástico a una alta concentración (mezclas concentradas), estables durante el almacenamiento, con características particulares de fácil procesabilidad y movilidad, las cuales, una vez diluidas, permiten la obtención de betunes modificados con características de alto rendimiento.

- 5 Este nuevo procedimiento se basa en el uso, en la formulación de la mezcla, de ceras hidrocarbonadas que tienen un alto peso molecular y un alto punto de fusión.

Es sabido que compuestos tales como ceras (convencionalmente también llamados compuestos saturados o parafinas) están presentes de manera natural en el betún. Sin embargo, estos productos tienen un bajo peso molecular (inferior a 40 átomos de carbono) y un bajo punto de fusión (inferior a 70°C): su presencia en una concentración superior al 2,2% en peso (véase la norma europea EN 12591) reduce la calidad del betún, ya que puede provocar el fenómeno de "rotura lenta" en el aglomerado bituminoso.

El autor de esta solicitud ha encontrado ahora que la adición de ceras con un alto peso molecular y un alto punto de fusión, a composiciones bituminosas concentradas, estables durante el almacenamiento, permite obtener mezclas que tienen un alto contenido de polímero, estables en el tiempo, con características óptimas de fácil procesabilidad y movilidad, las cuales, cuando se diluyen, dan lugar a betunes que tienen características de alto rendimiento.

Un primer objeto de la presente invención se refiere por lo tanto a un procedimiento para la preparación de mezclas que contienen betún y polímero termoplástico y cera, como se define en la reivindicación 1.

La evaluación de la estabilidad durante el almacenamiento se efectúa, por ejemplo, por medio del sistema de "ensayo en tubo" que permite revelar incluso ligeras diferencias de homogeneidad en la mezcla, debido a la estratificación o migración del polímero contenido en la misma. Para efectuar el ensayo, la mezcla se introduce en un tubo cilíndrico cerrado en un extremo y el tubo se coloca en un horno a 180°C durante un tiempo predeterminado de 3 días. Al final de ensayo, el tubo que contiene la mezcla se enfría a baja temperatura, se corta la carcasa y se separan las capas en la parte superior e inferior del cilindro, compuestas de la mezcla bituminosa compactada por la bajada de la temperatura. La medición del punto de reblandecimiento se efectúa sobre estas porciones. La mezcla se considera estable si la diferencia entre los valores de la parte superior no es superior a 3°C.

Un aspecto particularmente preferido de la presente invención es que la mezcla bituminosa concentrada (A) que contiene betún y polímero termoplástico, estable durante el almacenamiento, se prepara de acuerdo con el método descrito en el documento de patente EP 718372.

Un objeto particular de la presente invención se refiere por lo tanto a un procedimiento para preparar mezclas de betún, polímero termoplástico y cera, en el que el polímero está en una cantidad que varía de 5 a 30% en peso con respecto al peso de la mezcla que consiste en betún y polímero solos, y la cera está en una cantidad que varía de 4,7 a 16,7% en peso con respecto al peso de la mezcla total, caracterizado porque:

(a) un producto bituminoso que tiene un contenido en asfaltenos totales, resinas, compuestos saturados y aromáticos de tal manera que satisfaga la condición de que el valor de  $I_c$  varíe de 0,200 a 0,270 en la expresión:

$$35 \quad I_c = (C7 + C5 + S) / (A + R)$$

en la que:

C7 = concentración de asfaltenos precipitados con n-heptano, en % en peso;

C5 = concentración de asfaltenos precipitados con n-pentano, en % en peso;

S = concentración de compuestos saturados, en % en peso;

40 A = concentración de compuestos aromáticos en % en peso;

R = concentración de resinas, en % en peso,

se hace reaccionar a una temperatura que varía de 160°C a 200°C y durante un tiempo que varía de 15 minutos a 7 horas, preferiblemente de 15 a 120 minutos con un polímero termoplástico, en una relación en peso entre el betún y el polímero que varía de 70:30 a 95:5;

45 (b) se hace reaccionar la mezcla resultante de la etapa (a) a una temperatura en el intervalo de 160 a 200°C, durante un tiempo que varía de 15 minutos a 7 horas, preferiblemente de 15 a 120 minutos, con una cera hidrocarbonada que contiene al menos 40 átomos de carbono y que tiene un punto de fusión de al menos 70°C, en una relación en peso entre la mezcla resultante de la etapa (a) y la cera que varía de 100:5 a 100:20.

50 En la etapa (a), los productos bituminosos son aquellos que contienen asfaltenos precipitables con n-heptano y n-pentano, resinas, compuestos aromáticos y compuestos saturados en proporciones tales que satisfagan la relación anterior.

- Los productos bituminosos que pueden ser bien utilizados en el procedimiento de la presente invención, y en particular los productos bituminosos que pueden ser bien utilizados en la etapa (a), consisten en un componente bituminoso seleccionado entre los betunes de destilación, los destilados aromáticos del petróleo o, preferiblemente, a partir de mezclas de estos, siempre que la mezcla, en el caso de uso según la etapa (a) descrita anteriormente, satisfaga los requisitos ( $I_c$ ) anteriormente especificados. Particularmente adecuadas son las mezclas de extractos aromáticos de una base lubricante y residuo de vacío.
- Los polímeros que pueden ser bien utilizados en el procedimiento de la presente invención, y en particular, bien utilizados en la etapa (a) del procedimiento anterior, son copolímeros del tipo elastomérico. Particularmente útiles son los copolímeros de bloques entre vinil-bencenos y dienos conjugados con una estructura radial. Esta categoría de polímeros se puede representar con la fórmula general  $X(A-B)_m$ , en la que A representa un bloque obtenido a partir de monómeros del tipo vinil aromático, B es un bloque obtenido a partir de monómeros diénicos, X es un radical derivado de un agente de acoplamiento y m es un número que depende del agente de acoplamiento usado, preferiblemente de 3 a 5. Particularmente adecuados para obtener mezclas estables son los copolímeros radiales que contienen bloques de poliestireno y polibutadieno (denominados SBS), normalmente con una relación de estireno/butadieno que varía de 20/80 a 40/60 y un peso molecular que varía de 50.000 a 1.000.000. Son particularmente preferidos los copolímeros con una relación de estireno/butadieno que varía de 25/75 a 35/65 y un peso molecular que varía de 100.000 a 400.000. Estos copolímeros también se pueden usar en forma extendida con aceite.
- Es conveniente operar con una relación en peso entre el producto bituminoso y el polímero que varíe de 80:20 a 95:5, preferiblemente de 85:15 a 90:10.
- Los aspectos preferidos de la invención son utilizar en la etapa (a) un intervalo de tiempo de 15 minutos a 7 horas y en la etapa (b) un intervalo de tiempo de 15 minutos a 120 minutos, o utilizar en la etapa (a) un intervalo de tiempo de 15 minutos a 120 minutos y en la etapa (b) un intervalo de tiempo de 15 minutos a 7 horas.
- Se utilizan preferiblemente ceras que contienen de 40 a 100 átomos de carbono, que tienen un punto de fusión que varía de 70°C a 120°C. Las ceras que pueden ser bien utilizadas son tanto las de origen oleico como las de origen sintético. Las ceras de origen oleico son, por ejemplo, las ceras parafínicas y las ceras microcristalinas. Las ceras de origen sintético son preferiblemente ceras de los procedimientos de Fischer-Tropsch, es decir, derivadas de la reacción de monóxido de carbono e hidrógeno, a alta presión, sobre un catalizador metálico.
- Un aspecto preferido es operar en una relación en peso entre la mezcla bituminosa (A), y en particular entre la mezcla resultante de la etapa (a), y la cera que varía de 100:5 a 100:10.
- Las mezclas son estables durante el almacenamiento que consisten en betún, polímero termoplástico y cera, y en particular mezclas en las que el betún está caracterizado por un valor  $I_c$  que varía de 0,200 a 0,270, en donde  $I_c$  se define como se ha indicado anteriormente, en donde el polímero está en una cantidad que varía de 5 a 30% en peso con respecto al peso de la mezcla que consiste en betún y polímero, y la cera es una cera hidrocarbonada que contiene al menos 40 átomos de carbono y que tiene un punto de fusión de al menos 70°C, en una cantidad que varía de 4,7 a 16,7% en peso con respecto al peso de la mezcla total, son nuevas y son un aspecto adicional de la presente invención.
- El polímero termoplástico tiene preferiblemente la fórmula  $X(A-B)_m$ , anteriormente definida, en la que X, A, B y m tienen los significados anteriormente especificados.
- Particularmente preferidas son las mezclas concentradas que consisten en betún, polímero termoplástico y cera, en las que el polímero está en una cantidad que varía de 5 a 30% en peso con respecto al peso de la mezcla que consiste en betún y polímero, y la cera es una cera hidrocarbonada que contiene al menos 40 átomos de carbono y que tiene un punto de fusión de al menos 70°C, en una cantidad que varía de 4,7 a 16,7% en peso con respecto al peso de la mezcla total.
- Estas mezclas bituminosas de alta concentración se pueden diluir posteriormente con un betún o con un componente bituminoso en una cantidad tal que se obtenga un betún modificado útil para la preparación de ligandos para aglomerados de carretera de alto rendimiento, membranas impermeabilizantes, emulsiones bituminosas y para todos los usos en los que se requiere un producto bituminoso que tenga las características anteriormente indicadas.
- La concentración de cera en el producto final varía preferiblemente de 0,5 a 5,0% en peso con respecto al peso total de la mezcla.
- El betún se utiliza en una cantidad tal que el contenido de polímero en la mezcla final varía de 1 a 10% en peso con respecto al peso de la mezcla total. El mezclado se efectúa preferiblemente a una temperatura en el intervalo de 160 a 200°C durante un tiempo de 30 a 90 minutos. La dilución se efectúa preferiblemente usando un betún que tiene un  $I_c$  que varía de 0,270 a 0,700.
- Las mezclas bituminosas que contienen betún, polímero termoplástico en una cantidad que varía de 1 a 10% en peso con respecto al peso de la mezcla total, cera hidrocarbonada que contiene al menos 40 átomos de carbono y

que tiene un punto de fusión de al menos 70°C, una cantidad que varía de 0,5 a 5,0% en peso con respecto al peso total de la mezcla, son a su vez nuevas y son un objeto adicional de la presente invención.

5 El uso de cera hidrocarbonada de alto peso molecular en la composición concentrada evita los inconvenientes descritos anteriormente con referencia a la técnica conocida: en particular, con el mismo contenido de polímero en la mezcla concentrada, se reduce la viscosidad, reduciendo consecuentemente los problemas debidos al movimiento del producto. Por lo tanto, son necesarias temperaturas de almacenamiento inferiores, reduciendo así la posibilidad de degradación de la mezcla. En consecuencia, es posible aumentar los tiempos de transporte y, por lo tanto, también las distancias de la mezcla concentrada, favoreciendo un mejor uso en plantas periféricas.

10 También es posible, por otra parte, aumentar el contenido de polímero en la mezcla concentrada, haciendo que su uso en plantas periféricas sea más conveniente, ya que la relación de dilución puede aumentarse.

15 Por último, la mezcla concentrada objeto de la presente invención, caracterizada porque puede estar compuesta por un betún con las características anteriormente indicadas, un polímero termoplástico y una cera hidrocarbonada de alto peso molecular y alto punto de fusión, que permite la preparación de betunes modificados, que están perfectamente en línea con las producciones normales. Esta mezcla, de hecho, no sólo es estable durante el almacenamiento bajo calor y se puede mover fácilmente, sino que también permite obtener betunes modificados, mediante diluciones adecuadas, para uso en carretera, a su vez estable durante el almacenamiento, fácilmente desplazable, con excelentes características de rendimiento.

20 Con estos productos, es posible preparar aglomerados bituminosos que se puedan utilizar fácilmente en condiciones ambientales extremas, con temperaturas más bajas con respecto a los valores normales, requiriendo una temperatura de mezcla inferior en la planta con los productos inertes debido a la menor viscosidad bajo calor debido a la presencia de la cera, limitando así el consumo de energía y reduciendo la emisión de humos.

Los siguientes ejemplos se proporcionan con fines puramente ilustrativos de la invención sin limitar su contenido de ninguna manera.

**Ejemplo 1 (comparativo)**

25 Una mezcla bituminosa concentrada, estable durante el almacenamiento, que contiene 11,2% en peso de SBS que tiene un peso molecular medio en peso de 250.000 y una relación en peso de estireno/butadieno de 30/70, tiene las características indicadas en la siguiente tabla:

Número de formulación	-	1	Método
Contenido de polímero	% en peso	<b>11,2</b>	
Contenido de cera	% en peso	<b>0,0</b>	
Penetración a 25°C	dmm	<b>40</b>	EN 1426
Punto de reblandecimiento anillo y bola	°C	<b>121</b>	EN 1427
Viscosidad a 180°C	Pa x s	<b>1,8</b>	EN 13702-1
Viscosidad a 200°C	Pa x s	<b>1,2</b>	EN 13702-1
P.A ensayo de tubo tras 3 días	°C	<b>115/115</b>	EN 13399
Δ P.A parte superior/inferior 3 días	°C	<b>0,0</b>	EN 1427

**Ejemplo 2**

30 Una mezcla bituminosa concentrada, estable durante el almacenamiento, que contiene 11,2% en peso, con respecto al peso de la mezcla que consiste en betún y polímero, de SBS que tiene un peso molecular medio en peso de 250.000 y una relación en peso de estireno/butadieno de 30/70, y 5% en peso, con respecto al peso total de la mezcla, de cera procedente del procedimiento Fischer-Tropsch, se prepara como sigue:

35 se mezcla la mezcla concentrada, estable durante el almacenamiento, del Ejemplo 1 con la cera según Fischer-Tropsch, en una relación en peso de 100:5; el mezclamiento se efectúa a una temperatura de 195°C durante un tiempo de 7 horas. La mezcla resultante tiene las características indicadas en la siguiente tabla:

Número de formulación	-	2	Método
Contenido de polímero	% en peso	11,2	
Contenido de cera	% en peso	+5,0	
Penetración a 25°C	dmm	<b>28</b>	EN 1426
Punto de reblandecimiento anillo y bola	°C	<b>113</b>	EN 1427
Viscosidad a 180°C	Pa x s	<b>1,5</b>	EN 13702-1
Viscosidad a 200°C	Pa x s	<b>0,8</b>	EN 13702-1
P.A ensayo de tubo tras 3 días	°C	<b>112/111</b>	EN 13399
Δ P.A parte superior/inferior 3 días	°C	<b>1,0</b>	EN 1427

5 Después de 3 días de almacenamiento a 180°C de la composición bituminosa concentrada que contiene ceras, no hay sustancialmente diferencia entre los puntos de reblandecimiento determinados en muestras tomadas de la parte superior y de la parte inferior del recipiente, indicando por lo tanto que las características de estabilidad durante el almacenamiento de dicha mezcla han permanecido inalteradas, mientras que hay una viscosidad más baja: por consiguiente, la presencia de ceras proporciona a la mezcla concentrada resultante características mejoradas en términos de movilidad debido a la menor viscosidad.

#### Ejemplo 3 (comparativo)

10 Una mezcla bituminosa concentrada, estable durante el almacenamiento, que contiene 9,0% en peso de SBS que tiene un peso molecular medio en peso de 250.000 y una relación en peso de estireno/butadieno de 30/70, tiene las características indicadas en la siguiente tabla:

Número de formulación	-	3	Método
Contenido de polímero	% en peso	9,0	
Contenido de cera	% en peso	0,0	
Penetración a 25°C	dmm	<b>56</b>	EN 1426
Punto de reblandecimiento anillo y bola	°C	<b>107</b>	EN 1427
Viscosidad a 160°C	Pa x s	<b>2,8</b>	EN 13702-1
Viscosidad a 180°C	Pa x s	<b>1,0</b>	EN 13702-1
Viscosidad a 200°C	Pa x s	<b>0,6</b>	EN 13702-1
P.A ensayo de tubo tras 3 días	°C	<b>107/106</b>	EN 13399
Δ P.A parte superior/inferior 3 días	°C	<b>1,0</b>	EN 1427

#### Ejemplo 4

15 Una mezcla bituminosa concentrada, estable durante el almacenamiento, que contiene 9,0% en peso, con respecto al peso de la mezcla que consiste en betún y polímero, de SBS que tiene un peso molecular medio en peso de 250.000 y una relación en peso de estireno/butadieno de 30/70, y 4% en peso, con respecto al peso total de la mezcla, de cera según Fischer-Tropsch, se prepara como sigue: se mezcla la mezcla concentrada, estable durante el almacenamiento, del Ejemplo 3 con la cera según Fischer-Tropsch, en una relación en peso de 100:4; el mezclado se efectúa a una temperatura de 195°C durante un tiempo de 7 horas. La mezcla resultante tiene las características indicadas en la siguiente tabla:

20

## ES 2 641 215 T3

Número de formulación	-	4	Método
Contenido de polímero	% en peso	9,0	
Contenido de cera	% en peso	+4,0	
Penetración a 25°C	dmm	<b>50</b>	EN 1426
Punto de reblandecimiento anillo y bola	°C	<b>107</b>	EN 1427
Viscosidad a 160°C	Pa x s	<b>1,9</b>	EN 13702-1
Viscosidad a 180°C	Pa x s	<b>0,8</b>	EN 13702-1
Viscosidad a 200°C	Pa x s	<b>0,5</b>	EN 13702-1
P.A ensayo de tubo tras 3 días	°C	<b>109/107</b>	EN 13399
Δ P.A parte superior/inferior 3 días	°C	<b>2,0</b>	EN 1427

5 Después de 3 días de almacenamiento a 180°C de la composición bituminosa concentrada, no hay sustancialmente diferencia entre los puntos de reblandecimiento determinados en las muestras tomadas desde la parte superior y desde la parte inferior del recipiente, indicando por lo tanto que las características de estabilidad durante el almacenamiento de dicha mezcla han permanecido inalteradas, mientras que hay una viscosidad más baja: la presencia de ceras proporciona por consiguiente a la mezcla concentrada resultante características mejoradas en términos de movilidad debido a la viscosidad más baja.

### Ejemplo 5

10 Una mezcla bituminosa concentrada, estable durante el almacenamiento, que contiene 13,5% en peso, con respecto al peso de la mezcla que consiste en betún y polímero, de SBS que tiene un peso molecular medio en peso de 250.000 y una relación en peso de estireno/butadieno de 30/70, y 6,0% en peso, con respecto al peso total de la mezcla, de cera según Fischer-Tropsch, se prepara como sigue:

15 se mezcla una mezcla, estable durante el almacenamiento, que contiene 86,5% de betún y 13,5% en peso de SBS con la cera según Fischer-Tropsch, en una relación en peso de 100:6, a una temperatura de 195°C durante un tiempo de 7 horas. La mezcla concentrada resultante tiene las características indicadas en la siguiente tabla:

Número de formulación	-	5	Método
Contenido de polímero	% en peso	13,5	
Contenido de cera	% en peso	+6,0	
Penetración a 25°C	dmm	<b>27</b>	EN 1426
Punto de reblandecimiento anillo y bola	°C	<b>126</b>	EN 1427
Viscosidad a 180°C	Pa x s	<b>4,1</b>	EN 13702-1
Viscosidad a 200°C	Pa x s	<b>2,2</b>	EN 13702-1
P.A ensayo de tubo tras 3 días	°C	<b>126/125</b>	EN 13399
Δ P.A parte superior/inferior 3 días	°C	<b>1,0</b>	EN 1427

20 Después de 3 días de almacenamiento a 180°C de la composición bituminosa concentrada, no hay sustancialmente diferencia entre los puntos de reblandecimiento determinados en las muestras tomadas de la parte superior y desde la parte inferior del recipiente, indicando por lo tanto que dicha mezcla permanece estable durante el almacenamiento y con un valor de viscosidad que es tal que permite moverse a temperaturas normales de uso para estos productos.

**Ejemplo 6**

5 Se prepara una formulación de betún modificado "duro", estable durante el almacenamiento y con características generales óptimas, mezclando la formulación resultante del Ejemplo 2 con betún, de manera que tenga un contenido final de SBS igual a 4,5% en peso con respecto a la mezcla de betún y polímero solos, con 2,0% en peso de ceras con respecto al peso de la mezcla total. La mezcla se efectúa a una temperatura de 190°C y durante un tiempo de 30 minutos. La formulación resultante tiene las características indicadas en la siguiente tabla:

Número de formulación	-	6	Método
Contenido de polímero	% en peso	4,5	
Contenido de cera	% en peso	+2,0	
Penetración a 25°C	dmm	<b>54</b>	EN 1426
Punto de reblandecimiento anillo y bola	°C	<b>90,0</b>	EN 1427
Índice de penetración	-	<b>+5,8</b>	UNI 4163
Punto de fragilidad de Fraass	°C	<b>-13</b>	EN 12593
Viscosidad a 120°C	Pa x s	<b>2,2</b>	EN 13702-1
Viscosidad a 135°C	Pa x s	<b>1,1</b>	EN 13702-1
Viscosidad a 160°C	Pa x s	<b>0,4</b>	EN 13702-1
Ductibilidad a 25°C	cm	<b>83</b>	CNR BU 44
Cohesión a 25°C	J/cm <sup>2</sup>	<b>0,7</b>	EN 13589-13703
Recuperación elástica a 25°C	%	<b>83</b>	EN 13398
P.A ensayo de tubo tras 3 días	°C	<b>88/86</b>	EN 13399
Δ P.A parte superior/inferior 3 días	°C	<b>2,0</b>	EN 1427

**Ejemplo 7 (comparativo)**

10 Se prepara una formulación de betún modificado "duro" mezclando la formulación sin ceras del Ejemplo 3 con betún, de manera que tenga un contenido final de SBS igual a 4,5% en peso. El mezclamiento se efectúa a una temperatura de 185°C y durante un tiempo de 30 minutos. Como resulta evidente comparando los datos indicados en la tabla con los de la formulación del Ejemplo 6, en este caso se obtiene un betún modificado con características comparables a las del betún del Ejemplo 6, pero con viscosidades más elevadas y por lo tanto con mayor dificultad de procesamiento.

15

Número de formulación	-	7	Método
Contenido de polímero	% en peso	4,5	
Contenido de cera	% en peso	0,0	
Penetración a 25°C	dmm	<b>55</b>	EN 1426
Punto de reblandecimiento anillo y bola	°C	<b>93</b>	EN 1427
Índice de penetración	-	<b>+6,2</b>	UNI 4163
Punto de fragilidad de Fraass	°C	<b>-11</b>	EN 12593
Viscosidad a 120°C	Pa x s	<b>3,6</b>	EN 13702-1
Viscosidad a 135°C	Pa x s	<b>1,8</b>	EN 13702-1

## ES 2 641 215 T3

Viscosidad a 160°C	Pa x s	<b>0,6</b>	EN 13702-1
Ductibilidad a 25°C	cm	<b>&gt;100</b>	CNR BU 44
Cohesión a 25°C	J/cm <sup>2</sup>	<b>0,4</b>	EN 13589-13703
Recuperación elástica a 25°C	%	<b>86</b>	EN 13398
P.A ensayo de tubo tras 3 días	°C	<b>91/91</b>	EN 13399
Δ P.A parte superior/inferior 3 días	°C	<b>0,0</b>	EN 1427

### Ejemplo 8

5

Se prepara una formulación de betún modificado de "alto módulo", estable durante el almacenamiento y con excelentes características generales, diluyendo la mezcla concentrada del Ejemplo 4 con un betún tradicional, de manera que tenga un contenido final de SBS igual a 4,5% peso con respecto al peso de la mezcla que consiste en betún y polímero, con 2,0% en peso de ceras con respecto al peso de la mezcla total. El mezclado se efectúa a una temperatura de 185°C y durante un tiempo de 30 minutos.

Número de formulación	-	<b>8</b>	Método
Contenido de polímero	% en peso	<b>4,5</b>	
Contenido de cera	% en peso	<b>+2,0</b>	
Penetración a 25°C	dmm	<b>25</b>	EN 1426
Punto de reblandecimiento anillo y bola	°C	<b>99,5</b>	EN 1427
Índice de penetración	-	<b>+4,9</b>	UNI 4163
Punto de fragilidad de Fraass	°C	<b>-6</b>	EN 12593
Viscosidad a 120°C	Pa x s	<b>3,9</b>	EN 13702-1
Viscosidad a 135°C	Pa x s	<b>1,6</b>	EN 13702-1
Viscosidad a 160°C	Pa x s	<b>0,5</b>	EN 13702-1
Ductibilidad a 25°C	cm	<b>80</b>	CNR BU 44
Cohesión a 25°C	J/cm <sup>2</sup>	<b>2,0</b>	EN 13589- 13703
Recuperación elástica a 25°C	%	<b>80</b>	EN 13398
P.A ensayo de tubo tras 3 días	°C	<b>98/98</b>	EN 13399
Δ P.A parte superior/inferior 3 días	°C	<b>0,0</b>	EN 1427

### Ejemplo 9 (comparativo)

10 Una formulación de betún modificado de "alto módulo", pero sin ceras, se prepara como en el Ejemplo 8, diluyendo la mezcla concentrada del Ejemplo 3 con un betún tradicional, de manera que tenga un contenido final de SBS igual a 4,5% en peso. Como resulta evidente comparando los datos indicados en la tabla con los de la formulación del Ejemplo 8, en este caso se obtiene un betún modificado con características comparables a las del betún del Ejemplo 8, pero con viscosidades más altas y por lo tanto con mayor dificultad de procesamiento.

Número de formulación	-	<b>9</b>	Método
Contenido de polímero	% en peso	<b>4,5</b>	
Contenido de cera	% en peso	<b>0,0</b>	
Penetración a 25°C	dmm	<b>29</b>	EN 1426

ES 2 641 215 T3

Punto de reblandecimiento anillo y bola	°C	<b>82,5</b>	EN 1427
Índice de penetración	-	<b>+3,3</b>	UNI 4163
Punto de fragilidad de Fraass	°C	<b>-6</b>	EN 12593
Viscosidad a 120°C	Pa x s	<b>7,3</b>	EN 13702-1
Viscosidad a 135°C	Pa x s	<b>3,2</b>	EN 13702-1
Viscosidad a 160°C	Pa x s	<b>1,0</b>	EN 13702-1
Ductibilidad a 25°C	cm	<b>65</b>	CNR BU 44
Cohesión a 25°C	J/cm <sup>2</sup>	<b>1,4</b>	EN 13589-13703
Recuperación elástica a 25°C	%	<b>82</b>	EN 13398
P.A ensayo de tubo tras 3 días	°C	<b>81/82</b>	EN 13399
Δ P.A parte superior/inferior 3 días	°C	<b>1,0</b>	EN 1427

## REIVINDICACIONES

1. Método para preparar mezclas que consisten en betún, polímero termoplástico y cera, en las que el polímero está en cantidades en el intervalo de 5 a 30% en peso con respecto al peso de la mezcla compuesta por betún y polímero, y la cera está en cantidades en el intervalo de 4,7 a 16,7% en peso con respecto al peso de la mezcla total, que consiste en hacer reaccionar una mezcla concentrada (A), estable al almacenamiento, que contiene betún y polímero termoplástico en el intervalo de 5 a 30% en peso, con una cera hidrocarbonada que contiene un número de átomos de carbono en el intervalo de 40 a 100 y que tiene una temperatura de fusión en el intervalo de 70°C a 120°C, en una relación en peso entre la mezcla (A) y la cera en el intervalo de 100:5 a 100:20, a una temperatura en el intervalo de 160 a 200°C y durante un tiempo que varía de 15 minutos a 7 horas, en la que dicha mezcla A
- 5 se obtiene haciendo reaccionar un producto bituminoso que tiene un contenido total de asfaltenos, resinas, compuestos saturados y aromáticos de tal manera que satisfaga la condición de que el valor de  $I_c$  esté en el intervalo de 0,200 a 0,270 en la expresión:
- $$I_c = (C7 + C5 + S) / (A + R)$$
- en la que:
- 15 C7 = concentración de asfaltenos precipitados con n-heptano, en % en peso;  
 C5 = concentración de asfaltenos precipitados con n-pentano, en % en peso;  
 S = concentración de compuestos saturados, en % en peso;  
 A = concentración de compuestos aromáticos en % en peso;  
 R = concentración de resinas, en % en peso,
- 20 a una temperatura que varía de 160°C a 200°C y durante un tiempo que varía de 15 minutos a 7 horas, de 15 a 120 minutos con un polímero termoplástico, en una relación en peso entre el betún y el polímero que varía de 70:30 a 95:5, siendo el polímero termoplástico un copolímero de bloque entre vinil-bencenos y dienos conjugados con una estructura radial, cuya fórmula general es
- $$X (A-B)_m,$$
- 25 en la que A representa un bloque obtenido a partir de monómeros del tipo vinil aromático, B es un bloque obtenido a partir de monómeros diénicos, X es un radical derivado de un agente de acoplamiento y m varía de 3 a 5.
2. Método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que los betunes están constituidos por un componente bituminoso seleccionado entre los betunes de destilación, destilados aromáticos obtenidos a partir de petróleo o de mezclas de los mismos.
- 30 3. Método de acuerdo con la reivindicación 2, en el que el componente bituminoso se selecciona entre los extractos aromáticos de una base lubricante o mezcla de extracto aromático y residuo de vacío.
4. Método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la relación en peso entre el producto bituminoso y el polímero en la mezcla (A) está en el intervalo entre 85:15 y 90:10.
5. Método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que las ceras son ceras según el procedimiento de Fischer-Tropsch.
- 35 6. Método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la relación en peso entre la mezcla bituminosa (A) y la cera está en el intervalo de 100:5 a 100:10.
7. Mezcla bituminosa concentrada, estable al almacenamiento, que consiste en betún, polímero termoplástico y cera, en la que el polímero está en cantidades en el intervalo de 5 a 30% en peso con respecto al peso de la mezcla constituida por betún y polímero, y la cera es una cera hidrocarbonada que contiene un número de átomos de carbono en el intervalo de 40 a 100 y que tiene un punto de fusión que varía de 70°C a 120°C, en cantidades en el intervalo de 4,7 a 16,7% en peso con respecto al peso de la mezcla total, en la que el betún tiene un total de asfaltenos, resinas, compuestos saturados y aromáticos de tal manera que satisfaga la condición de que el valor de  $I_c$  varíe en el intervalo de 0,200 a 0,270 en la expresión:
- 40  $I_c = (C7 + C5 + S) / (A + R)$
- en la que:
- C7 = concentración de asfaltenos precipitados con n-heptano, en % en peso;  
 C5 = concentración de asfaltenos precipitados con n-pentano, en % en peso;
- 45

S = concentración de compuestos saturados, en % en peso;

A = concentración de compuestos aromáticos en % en peso;

R = concentración de resinas, en % en peso,

5 y en la que el polímero termoplástico es un copolímero radial que consiste en bloques de poliestireno y de polibutadieno (SBS) con una relación de estireno/butadieno que varía de 25/75 a 35/65 y un peso molecular que varía de 100.000 a 400.000.

10 8. Método de acuerdo con la reivindicación 1, para preparar una mezcla bituminosa, estable al almacenamiento, que consiste en betún, polímero termoplástico y cera, en la que el polímero está en cantidades en el intervalo de 1 a 10% en peso con respecto al peso de la mezcla total y la cera es una cera hidrocarbonada, en cantidades en el intervalo de 0,5 a 5,0% en peso con respecto al peso de la mezcla total,

en el que dicho procedimiento comprende adicionalmente una etapa de disolución de la composición bituminosa resultante de la reivindicación 1 con betún en cantidades tales que se obtenga una concentración final del polímero en el intervalo entre 1 y 10% en peso con respecto al peso total de la mezcla y una concentración de cera en el intervalo de 0,5 a 5,0% en peso con respecto al peso total de la mezcla.

15 9. Método de acuerdo con la reivindicación 8, en el que la dilución se realiza a una temperatura en el intervalo de 160 a 200°C durante un período de tiempo en el intervalo de 30 a 90 minutos.

10. Método de acuerdo con la reivindicación 8 ó 9, en el que el betún utilizado para la dilución tiene un  $I_c$  en el intervalo de 0,270 a 0,700.

20 11. Método de acuerdo con la reivindicación 1 ó 8, en el que se utiliza un intervalo de tiempo de 15 minutos a 7 horas en la etapa (a) y un intervalo de tiempo de 15 minutos a 120 minutos en la etapa (b), o para usar en la etapa (a) un intervalo de tiempo de 15 minutos a 120 minutos y en la etapa (b) un intervalo de tiempo de 15 minutos a 7 horas.

12. Utilización de la mezcla bituminosa concentrada de acuerdo con la reivindicación 7, para preparar (a través de dilución) betunes modificados para aplicaciones en carreteras, en industrias y en emulsiones bituminosas.

25