

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 718 761**

51 Int. Cl.:

C08L 31/04 (2006.01)

C08L 53/02 (2006.01)

C08L 95/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.05.2016 PCT/US2016/031770**

87 Fecha y número de publicación internacional: **17.11.2016 WO16183144**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.05.2016 E 16726449 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.01.2019 EP 3294808**

54 Título: **Asfalto que comprende un polvo en dispersión basado en copolímero de etileno-acetato de vinilo con un contenido en acetato de vinilo mayor que 50% en peso**

30 Prioridad:

12.05.2015 US 201514709847

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

04.07.2019

73 Titular/es:

**WACKER CHEMICAL CORPORATION (100.0%)
3301 Sutton Road
Adrian, MI 49221, US**

72 Inventor/es:

**MURTHY, RANJINI;
PERALTA, ELVIRA JOANA FERREIRA y
PIMENTEL, CORRIN**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 718 761 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

Asfalto que comprende un polvo en dispersión basado en copolímero de etileno-acetato de vinilo con un contenido en acetato de vinilo mayor que 50% en peso

1. Campo de la invención

5 La invención se refiere a una composición asfáltica no acuosa, modificada con polímero, a un procedimiento para la preparación de la composición asfáltica modificada con polímero y al uso de la composición asfáltica modificada con polímero.

2. Descripción de la Técnica Relacionada

10 Asfalto o betún (denominado "asfalto" en esta memoria), son términos utilizados para describir el residuo que queda del proceso de refinación petroquímica. El asfalto se utiliza en una diversidad de aplicaciones, para usos, tales como, pero no limitados a la pavimentación, el sellado, el revestimiento, el techado, la impermeabilización y el drenaje, y como barreras climáticas.

15 El asfalto sin modificación de polímeros es típicamente blando a temperatura ambiente y tiende a ser quebradizo a temperaturas más bajas, por lo tanto, carece de propiedades para su uso en algunas de las aplicaciones arriba mencionadas. Una estrategia general es modificar el asfalto con una diversidad de polímeros y/o aditivos que potencian la propiedad.

20 La modificación con polímeros, dependiendo de la aplicación, pretende generalmente proporcionar muchos beneficios, tales como, pero no limitados a viscosidad mejorada, punto de reblandecimiento, ductilidad, elasticidad, pegajosidad, resistencia a la fluencia o al deslizamiento, adhesión, flexibilidad y temperatura alta y baja. La mayoría de las modificaciones poliméricas del asfalto en sistemas no acuosos se realizan con estireno-butadieno-estireno (SBS), caucho de estireno-butadieno (SBR), estireno-etileno-butileno-estireno (SEBS), estireno-isopreno-butadieno-estireno (SIBS), estireno-isopreno-estireno (SIS) los denominados "polímeros S" en esta memoria, y caucho de neumático triturado (GTR) que contiene los polímeros S arriba mencionados.

25 Para potenciar adicionalmente las propiedades del asfalto, se han utilizado una diversidad de aditivos. Dichos aditivos incluyen, pero no se limitan a aceites diluyentes, aceites naftalénicos, aceites parafínicos, ácidos, tales como ácido fosfórico, ácido polifosfórico, plastómeros, agentes de pegajosidad, ceras, estabilizantes, emulsionantes, ésteres de colofonia, cargas y combinaciones de los mismos.

30 Durante el procesamiento del asfalto, existe la necesidad de temperaturas de procesamiento muy por encima del punto de fusión del asfalto. Además, la incorporación de determinados tipos de polímeros, por ejemplo los polímeros S, requiere largos tiempos de mezclado para una incorporación y homogeneización completas y a fondo en el sistema de asfalto no acuoso. La incorporación y homogeneización de los polímeros S requiere que el sistema de polímero asfáltico se caliente a temperaturas por encima del punto de reblandecimiento de los polímeros S. Aún más, junto con las altas temperaturas, existe la necesidad de una alta mezclado y corte por cizallamiento del sistema para garantizar la suspensión completa de los polímeros S en la fase de asfalto. Este procesamiento tiende a ser tedioso y a menudo requiere mucho tiempo, con largos tiempos de ciclo, y también puede requerir largos períodos de enfriamiento para un procesamiento ulterior.

40 Aún más, los polímeros S tienden a aumentar la viscosidad, reducir la adherencia y provocar una generación excesiva de calor en el recipiente de mezcla. Por lo tanto, se añaden aditivos tales como diluyentes, aceites parafínicos y naftalénicos, plastómeros, ceras y agentes de pegajosidad para abordar los desafíos de la combinación de estos polímeros con un sistema de asfalto no acuoso. Los polímeros S pueden suministrarse en una diversidad de formas, por ejemplo, pero no limitadas a bloques, pacas, astillas, pellets, rejillas, líquidos, etc., o combinaciones de los mismos. Por lo tanto, el procesamiento preliminar de algunas de las formas de los polímeros S es esencial. Por ejemplo, los bloques o fardos de polímeros requieren un procesamiento tal como mediante trituración, molienda, rejilla, etc., para permitir que sean posibles los procesos de mezclado y homogeneización de los polímeros S con asfalto.

45 El documento EP 0 337 282 B1 describe materiales bituminosos particularmente para la preparación de películas, láminas y membranas para techos, que comprenden betún, copolímero de bloque de poliestireno-polibutadieno ("SBS") y una resina sólida de un copolímero de etileno/acetato de vinilo ("EVA") con 40 a 50 % en peso de unidades de acetato de vinilo. Se afirma que la relación de copolímero de SBS a copolímero de EVA es crítica, y debe estar en el intervalo de 2:1 a 6:1 en peso.

50

5 El documento WO 97/44397 A1 describe composiciones de betún para uso en aplicaciones viales que comprenden un componente de betún y un caucho termoplástico tal como un copolímero de bloque de poliestireno-polibutadieno, y una resina sólida de un copolímero de etileno/acetato de vinilo (EVA) con 25 a 35 % en peso de unidades de acetato de vinilo en el copolímero. Con la adición de un copolímero de etileno/acetato de vinilo se obtiene una mayor dureza y una mejor resistencia a los disolventes.

10 El documento WO 2011/112569 A2 enseña la preparación de asfalto de mezcla caliente (HMA, por sus siglas en inglés) que se utiliza como una composición de pavimentación. Para la producción de HMA, el agregado se incorpora al asfalto. En combinación con el agregado, se añade al asfalto un aglomerante modificado con polímero (PMB). El PMB está compuesto de un material termoplástico (SBS), aceite y carga, y se añade en forma de polvo, pellet, viruta, escama o gránulo.

15 El documento US 2013/0184389 A1 se refiere a composiciones para la pavimentación con resistencia mejorada contra la deformación en la temporada de verano y la aparición de grietas en la temporada de invierno. La composición comprende aceites de proceso a base de petróleo, un copolímero de bloques a base de bloques de poliestireno en combinación con bloques de polibutadieno o bloques de poliisopreno y una resina sólida de un copolímero de etileno/acetato de vinilo con un contenido en acetato de vinilo de 25 a 45% en peso. Para los copolímeros con más de 45% de acetato de vinilo, se informa que hay un deterioro de las propiedades de la superficie.

20 El documento US 4.073.759 describe una composición asfáltica acuosa para la protección de metales contra la corrosión. La composición se obtiene mezclando asfalto con látex de caucho SBR, dispersión de poliácrlato y un agente tensioactivo de poliamina.

Sería deseable proporcionar composiciones asfálticas basadas en asfalto no acuoso que proporcionen un buen rendimiento y adhesividad a baja y alta temperatura a los sustratos y, al mismo tiempo, proporcionen un procesamiento más económico.

Sumario de la invención

25 Se ha descubierto ahora, de forma sorprendente e inesperada, que pueden formularse composiciones asfálticas no acuosas que tienen las propiedades mejoradas arriba descritas, al tiempo que se evitan los inconvenientes de las composiciones de la técnica anterior, incorporando en el asfalto un copolímero de acetato de vinilo/etileno ("VAE") que contiene más de 50 por ciento en peso de restos derivados de acetato de vinilo. El procesamiento de las composiciones de la invención es menos complicado y más rápido, y las composiciones exhiben una viscosidad en estado fundido reducida, aunque pueden desarrollar propiedades de adhesión superiores.

Descripción detallada de las realizaciones preferidas

Por lo tanto, la invención se refiere al uso de un polvo de polímero de acetato de vinilo/etileno que tiene un contenido en acetato de vinilo de más de 50% en peso como modificador polimérico para un sistema de asfalto, solo o en unión con otros modificadores poliméricos.

35 Además, esta invención se refiere a un polvo polimérico utilizado como un modificador para sistemas de asfalto, en donde el polímero es un polvo que fluye libremente, el cual, cuando se mezcla con asfalto, resulta en un procesamiento, mezcladura, ciclos y tiempos de cizallamiento más bajos y tiempos, sin comprometer propiedad alguna, tal como la viscosidad, el punto de reblandecimiento, la resiliencia, la adherencia, la ductilidad, la flexibilidad a baja temperatura y el rendimiento a alta temperatura, que pueden ser críticos para cualquiera de las aplicaciones arriba comentadas.

45 El uso de copolímeros de estireno (polímeros S) para la modificación de composiciones de asfalto tiene la desventaja de que los polímeros S son resinas sólidas que a menudo se suministran en forma de bloques que deben triturarse y molerse antes de mezclarse con asfalto. Un inconveniente adicional de la modificación del asfalto con polímeros S es la necesidad de una alta temperatura de procesamiento de hasta 200°C. Debido a la alta temperatura de procesamiento y a la alta viscosidad de la mezcla de asfalto y polímero S, el tiempo de enfriamiento es indeseablemente largo, lo que resulta en un tiempo de ciclo largo para la mezcladura.

50 Teniendo en cuenta estos antecedentes, el problema a resolver por la presente invención fue la mejora de la modificación de asfalto con polímeros, lo que resulta en menores tiempos de ciclo sin reducción de la calidad del asfalto modificado con polímeros en relación con la viscosidad, el punto de reblandecimiento, la flexibilidad a baja temperatura y el comportamiento a alta temperatura.

ES 2 718 761 T3

El objeto de la invención es una composición de asfalto modificada con polímeros, obtenida al mezclar asfalto con un polvo de polímero de acetato de vinilo/etileno que tiene un contenido en acetato de vinilo de más del 50% en peso basado en el peso de los constituyentes poliméricos del polvo polimérico y, opcionalmente, aditivos adicionales.

5 Tipos de asfalto adecuados para su uso en la presente invención son los que se utilizan comúnmente en cualquiera de las aplicaciones enumeradas anteriormente, tales como, pero no limitadas a asfalto reflejado por los tres sistemas que se utilizan típicamente para calificar el sistema de graduación por penetración de asfalto (ASTM D D946/D946M-09a) ("graduación de penetración"), sistema de graduación de viscosidad (ASTM D3381-09) ("graduación de viscosidad") y el sistema comúnmente utilizado en los EE.UU., el sistema de graduación de comportamiento (ASTM D6373-15) ("graduación de comportamiento").

10 Para ser considerada una graduación de penetración, el asfalto se prepara mediante la refinación del petróleo crudo mediante métodos adecuados. El asfalto es homogéneo y no hace espuma cuando se calienta a 175 °C o 350 °F. Las diversas graduaciones de penetración del asfalto se indican en la Tabla 1 que figura más adelante. Los requisitos para la graduación se definen en función de varias pruebas, tales como la penetración de la aguja a 25 °C o 77 °F (ASTM D140), el punto de reblandecimiento (ASTM D36), el punto de inflamación (ASTM D92), la ductilidad a 25 °C o 77 °F (ASTM D113), la solubilidad en tricloroetileno (ASTM D2042), penetración de la aguja retenida después del ensayo del horno sobre película delgada rodante (ASTM D1754) y ductilidad después del ensayo del horno sobre película delgada rodante (ASTM D113).

20 Tabla 1: Ligante de Asfalto de Grado de Penetración ASTM D946/D946M-09a

Grado de penetración	Valor Mín.	Valor Máx.
40-50	40	50
60-70	60	70
85-100	85	100
120-150	120	150
200-300	200	300

25 El sistema de graduación de la viscosidad es similar al sistema de graduación de la penetración. Para ser considerado un grado de viscosidad, el asfalto se prepara mediante la refinación del petróleo crudo por métodos adecuados. El asfalto es homogéneo y no hace espuma cuando se calienta a 175 °C o 350 °F. Los diversos grados de viscosidad del cemento asfáltico son AC-2.5, AC-5, AC-10, AC-20, AC-30 y AC-40. Los requisitos para la graduación se definen en función de varios ensayos, tales como la viscosidad del asfalto a 60 °C o 140 °F (ASTM D2171) y 135 °C o 275 °F (ASTM D2170), la penetración de la aguja a 25 °C o 77 °F (ASTM D140), el punto de inflamación (ASTM D92), la ductilidad a 25 °C o 77 °F (ASTM D113), la solubilidad en tricloroetileno (ASTM D2042), la penetración de la aguja retenida después del ensayo del horno sobre película delgada rodante (ASTM D1754) y la ductilidad después del ensayo del horno sobre película delgada rodante (ASTM D113).

30 El sistema de graduación del comportamiento se aplica a ligantes de asfalto, que se definen como cementos basados en asfalto que son producidos por residuos de petróleo con o sin la adición de modificadores. El cemento asfáltico debe cumplir con los requisitos indicados en la Tabla 2. Estos requisitos se definen en base a varios ensayos: punto de inflamación (ASTM D92), viscosidad a 135 °C o 275 °F (ASTM D4402), cizallamiento dinámico (ASTM D7175), horno sobre película delgada rodante (ASTM D2872), recipiente de envejecimiento a presión (ASTM D6521), rigidez de deslizamiento a la flexión (ASTM D6648) y tensión directa (ASTM D6723).

35 Tabla 2: Especificación de Ligante de Asfalto Graduado en el Comportamiento ASTM D6373-15

ESPECIFICACIÓN ASTM D6373-15 DE LIGANTE DE ASFALTO GRADUADO EN EL COMPORTAMIENTO	
PG 46	-34 -40 -46
PG 52	-10 -16 -22 -28 -34 -40 -46
PG 58	-16 -22 -28 -34 -40
PG 64	-10 -16 -22 -28 -34 -40
PG 70	-10 -16 -22 -28 -34 -40

ESPECIFICACIÓN ASTM D6373-15 DE LIGANTE DE ASFALTO GRADUADO EN EL COMPORTAMIENTO	
PG 76	-10 -16 -22 -28 -34
PG 82	-10 -16 -22 -28 -34

5 El asfalto utilizado en la presente invención también incluye, pero no se limita a productos naturales, tales como el asfalto lacustre, la gilsonita y el asfalto de roca natural. Además, incluye residuos de petróleo crudo, tales como, por ejemplo, base de parafina, base mixta y base de asfalto. La base de asfalto incluye, además, por ejemplo, cementos de asfalto, asfaltos oxidados y asfaltos líquidos, que incluyen, además, recortes y aceites y emulsiones para carreteras, o cualquiera de las combinaciones anteriores de los mismos. Aún más, los materiales bituminosos utilizados en la presente invención incluyen alquitranes, por ejemplo, de una destilación destructiva de carbón y craqueo de vapores de petróleo o cualquier combinación de los mismos.

10 Por la expresión "asfalto no acuoso" se quiere dar a entender que el asfalto utilizado en la preparación de la composición de la invención se utiliza en forma sustancialmente no acuosa. El producto resultante, especialmente después de la mezclado a alta temperatura, también es sustancialmente no acuoso, y se utiliza preferiblemente en esta forma. Sin embargo, después de la operación de mezclado, la composición modificada con polímero no acuosa puede emulsionarse para formar una emulsión asfáltica modificada con polímero acuosa.

15 Polvos poliméricos utilizados en esta invención son polvos poliméricos dispersables en agua. Los polvos poliméricos dispersables en agua se obtienen generalmente secando las dispersiones poliméricas acuosas correspondientes en presencia de un coadyuvante de secado (generalmente un coloide protector) y un agente antibloqueo. El coloide protector sirve como un recubrimiento para el polímero y funciona para prevenir la agregación o coalescencia irreversible de las partículas de polímero durante el transcurso de la operación de secado. El coloide protector se redisuelve cuando el polvo de polímero se dispersa en agua, y tiene el efecto de que las partículas de polímero
20 están nuevamente presentes en la redispersión acuosa con el tamaño de partícula de la dispersión de partida. (TIZ-Fachberichte, 1985, Vol. 109 (9), 698).

25 Los polvos poliméricos se basan, en general, en copolímeros de acetato de vinilo/etileno (VAE) que tienen un contenido en acetato de vinilo superior al 50 % en peso, preferiblemente ≥ 52 % en peso, más preferiblemente ≥ 55 % en peso, y un contenido en etileno de menos de 50 % en peso, preferiblemente de 1 a 40 % en peso, y opcionalmente monómeros copolimerizables con los mismos, en cada caso basado en el peso total de la mezcla de monómeros, totalizando las cifras en % en peso 100% en peso en cada caso.

30 Monómeros de éster vinílico adecuados adicionales son ésteres vinílicos superiores, por ejemplo los de ácidos carboxílicos que tienen de 3 a 15 átomos de C. Monómeros adecuados adicionales del grupo de ésteres acrílicos o ésteres metacrílicos incluyen, por ejemplo, ésteres de alcoholes no ramificados o ramificados que tienen de 1 a 15 átomos de C. Monómeros vinil aromáticos preferidos adicionales son estireno, metilestireno y viniltolueno. Un monómero de haluro de vinilo adicional preferido es cloruro de vinilo. Los monómeros olefínicos preferidos adicionales son propileno y butileno, y los dienos preferidos son 1,3-butadieno e isopreno.

35 Opcionalmente, también es posible copolimerizar de 0,1 a 10 % en peso de monómeros auxiliares, en base al peso total de la mezcla de monómeros. Se da preferencia al uso de 0,1 a 5 % en peso de monómeros auxiliares opcionales. Ejemplos de monómeros auxiliares opcionales son ácidos monocarboxílicos y dicarboxílicos etilénicamente insaturados, carboxamidas y carbonitrilos etilénicamente insaturados, y también anhídrido maleico y ácidos sulfónicos etilénicamente insaturados y sus sales. Otros ejemplos de monómeros auxiliares opcionales son comonómeros de pre-reticulación, tales como los comonómeros polietilénicamente insaturados, o los comonómeros de post-reticulación, siendo ejemplos N-metilolacrilamida (NMA) y N-metilolmetacrilamida (NMMA). También son
40 adecuados comonómeros con función epóxido, tales como metacrilato de glicidilo y comonómeros con función silicio, tales como metacrilatoiloxipropiltrialcoxisilanos, y viniltrialcoxisilanos.

Se da preferencia a copolímeros de 60 a 99 % en peso de acetato de vinilo con 1 a 40 % en peso de etileno;

45 copolímeros de más de 50 % en peso de acetato de vinilo con 1 a 40 % en peso de etileno y uno o más comonómeros adicionales del grupo de los ésteres vinílicos que tienen 1 a 12 átomos de carbono en el radical carboxilo, tales como propionato de vinilo, laurato de vinilo y ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos alfa-ramificados que tienen de 5 a 12 átomos de carbono, tales como VeoVa9^R y VeoVa10^R;

copolímeros de más de 50% en peso de acetato de vinilo, 1 a 40 % en peso de etileno y uno o más comonómeros adicionales del grupo de ésteres (met)acrílicos de alcoholes no ramificados o ramificados que tienen de 1 a 15 átomos de carbono, especialmente metacrilato de metilo, acrilato de metilo, acrilato de n-butilo y acrilato de 2-

etilhexilo; en que los copolímeros también pueden contener cada uno los monómeros auxiliares mencionados en las cantidades mencionadas, y las cifras en % en peso totalizan 100 % en peso en cada caso.

5 La selección de monómeros y la selección de las fracciones en peso de los comonómeros se seleccionan preferiblemente para dar como resultado temperaturas de transición vítrea, T_g , que varían de -20°C a $+40^\circ\text{C}$, más preferiblemente de -20°C a $+30^\circ\text{C}$, y lo más preferiblemente de -10°C a $+20^\circ\text{C}$. La T_g de los polímeros se puede determinar de una manera conocida mediante Calorimetría de Barrido Diferencial (DSC, norma DIN EN ISO 11357-1/2), por ejemplo, determinada con un calorímetro DSC de Mettler-Toledo, con una tasa de calentamiento de 10 K/min como temperatura del punto medio. La T_g también se puede calcular aproximadamente por adelantado utilizando la ecuación de Fox. De acuerdo con Fox T.G., Bull. Am. Physics Soc. 1, 3, página 123 (1956) es el caso:
 10 $1/T_g = x_1/T_{g1} + x_2/T_{g2} + \dots + x_n/T_{gn}$, en que x_n representa la fracción de masa (% en peso/100) del monómero n y T_{gn} es la temperatura de transición vítrea, en grados Kelvin, del homopolímero del monómero n. Los valores de la T_g para homopolímeros se enumeran en Polymer Handbook 2ª Edición, J. Wiley & Sons, Nueva York (1975).

15 Los polímeros se preparan generalmente en un medio acuoso y preferiblemente mediante el proceso de polimerización en emulsión o suspensión, tal como se describe, por ejemplo, en el documento WO 2010/057888 A1. Los polímeros en ese caso se obtienen en forma de dispersiones acuosas. En la polimerización, es posible utilizar los coloides protectores y/o emulsionantes habituales, tal como se describe en el documento WO 2010/057888 A1.

20 Como coloides protectores se da preferencia a poli(alcoholes vinílicos) parcialmente hidrolizados o totalmente hidrolizados, con un grado de hidrólisis de 80 a 100 % en moles, más particularmente a poli(alcoholes vinílicos) parcialmente hidrolizados que tienen un grado de hidrólisis de 80 a 94 % en moles y una viscosidad Höppler, en solución acuosa al 4 %, de 1 a 30 mPas (método Höppler a 20°C , norma DIN 53015). Los coloides protectores indicados pueden obtenerse por métodos conocidos por la persona experta, y se añaden generalmente en una cantidad total de 1 a 20 % en peso, basado en el peso total de los monómeros, en la polimerización.

25 Los polímeros en forma de dispersiones acuosas se secarán de una manera convencional. En una realización preferida, los polímeros se pueden convertir en polvos poliméricos dispersables en agua mediante el proceso de secado por pulverización, tal como se describe en el documento WO 2010/057888 A1, por ejemplo. En ese caso, es habitual añadir un coadyuvante de secado en una cantidad total de 3 a 30 % en peso, basado en los constituyentes poliméricos de la dispersión. Coadyuvantes de secado preferidos son los poli(alcoholes vinílicos) mencionados anteriormente. Además, se puede añadir un agente antibloqueo durante o después de la etapa de secado.

30 Los polvos poliméricos están disponibles comercialmente, por ejemplo, como polvos de dispersión Vinnapas® y ETONIS® de Wacker Chemie AG.

35 Los polímeros de acetato de vinilo/etileno también se pueden preparar por otros métodos, incluida la polimerización en solución o la polimerización en masa (pura). Los polímeros preparados por polimerización en solución o en masa se suministran preferiblemente en una forma que tiene un área superficial relativamente alta. Para este propósito, por ejemplo, los polímeros pueden extrudirse en pellets o gránulos mediante procesos convencionales o pueden prepararse de otro modo en tamaños de pequeñas partículas. El uso de polvos dispersables en agua resultantes de la polimerización en emulsión o suspensión, seguido por el secado, en particular, el secado por pulverización, reduce significativamente el tiempo de mezclado de asfalto y, por lo tanto, los polvos dispersables en agua son altamente preferidos.

40 Aunque la composición de la composición asfáltica modificada con polímeros depende de la aplicación de uso final y de las propiedades requeridas, generalmente comprende de 60 a 99 % en peso, preferiblemente de 70 a 98 % en peso del componente asfáltico, y más preferiblemente de 80 a 95 % en peso del componente asfáltico, en cada caso basado en el peso total de la composición asfáltica modificada con polímeros.

45 En general, la composición asfáltica modificada con polímeros se obtiene mediante la adición de 1 a 40 % en peso, preferiblemente de 2 a 30 % en peso, y más preferiblemente de 4 a 20 % en peso de polvo de polímero, en cada caso basado en el peso total de la composición asfáltica modificada con polímeros.

50 La cantidad de polvo polimérico depende tanto de la aplicación como de si polímeros S, u otros modificadores y aditivos se utilizan en la modificación del polímero o no. En una realización preferida, 0 a 10 % en peso del polímero añadido para la modificación con polímeros, basado en el peso total de la composición asfáltica modificada con polímeros, es uno o más polímeros de estireno (polímeros S) del grupo que comprende estireno-butadieno-estireno (SBS), caucho de estireno-butadieno (SBR), estireno-etileno-butileno-estireno (SEBS), estireno-isopreno-butadieno-estireno (SIBS), estireno-isopreno-estireno (SIS) y caucho de neumático triturado (GTR). En realizaciones preferidas, la relación ponderal de polímero S a copolímero VAE es menor que 2:1, preferiblemente menor que 1,5:1.

La cantidad total de polímeros de todos los tipos añadidos al asfalto no acuoso está preferiblemente en el intervalo de 1 a 40 por ciento en peso, basado en el peso total del asfalto modificado con polímero, preferiblemente de 1 a 30 por ciento en peso, más preferiblemente de 1.5 a 15 porcentaje en peso, y lo más preferiblemente 2 a 15 por ciento en peso. Cantidades de 5 a 10 por ciento en peso han demostrado ser particularmente útiles.

- 5 La selección de otros aditivos y la proporción de los mismos es estado de la técnica y es bien conocida por el experto. Estos aditivos incluyen, pero no se limitan a resinas hidrocarbonadas, pino bronco, ésteres de colofonia, aceites diluyentes, aceites naftalénicos o parafínicos, ácidos, tales como ácido fosfórico o polifosfórico, poliaminas, estabilizantes, disolventes, ceras, etc., o combinaciones de los mismos.

- 10 Además, los aditivos que se pueden añadir son cargas, tales como piedra caliza, tiza, grafito, talco, cenizas volantes, polvo de cuarzo, fibra de vidrio o fibra de celulosa. La selección de la carga y la cantidad de carga utilizada en la composición de asfalto modificada con polímeros depende del uso previsto de la composición asfáltica modificada con polímeros y es bien conocida por el experto en la materia.

- 15 Ejemplos adicionales de aditivos convencionales pueden incluir agentes anti-envejecimiento, inhibidores de la corrosión, biocidas, pigmentos o auxiliares de procesamiento, tales como, por ejemplo, lubricantes. La cantidad general se define tanto por la aplicación como por el uso de otros polímeros, incluidos, pero no limitados a los polímeros S, y es bien conocida por el experto.

- 20 La preparación de la composición asfáltica modificada con polímeros no tiene limitaciones especiales y se lleva a cabo de la manera conocida de la técnica anterior. Habitualmente, todos los componentes se mezclan intensamente en un recipiente agitado a temperaturas elevadas de 175 °C a 195 °C. El material obtenido se procesa posteriormente dependiendo del uso pretendido. La mezcla puede procesarse, por ejemplo, mediante calandrado u otras tecnologías adecuadas, tales como recubrimiento, molienda, lubricación, esparcimiento, laminación, extrusión, etc.

La composición asfáltica modificada con polímeros se puede utilizar para la producción de láminas de asfalto para aplicaciones de impermeabilización, pavimentación, sellado, drenaje, techado, etc.

- 25 El uso de polvo polimérico dispersable en agua en lugar de o en unión con uno de los polímeros S da como resultado las ventajas de una menor viscosidad de la mezcla, un mayor punto de reblandecimiento, una mejor adherencia, una mejor resistencia al deslizamiento, una mejor flexibilidad a temperaturas frías y un mejor comportamiento a altas temperaturas. Además, en la preparación de la composición asfáltica modificada con polímeros, la adición de polvo polimérico dispersable en agua da como resultado una disminución de las
30 temperaturas de procesamiento y, por lo tanto, niveles más bajos de aditivos y un enfriamiento más rápido debido a una menor viscosidad.

EJEMPLOS

Métodos de ensayo:

Punto de ablandamiento:

- 35 El ensayo del punto de reblandecimiento (norma ASTM D36) es un método empírico para determinar la consistencia del grado de penetración o los asfaltos oxidados. En este ensayo, dos bolas de acero se colocan en dos discos de asfalto contenidos dentro de anillos metálicos colocados en líquido (agua destilada o glicerol) y la temperatura se eleva a una velocidad constante (5°C/min). El punto de reblandecimiento es la temperatura a la cual el betún se ablanda lo suficiente como para permitir que las bolas envueltas en betún caigan una distancia de 25 mm en la placa inferior. En resumen, este ensayo mide una temperatura a la cual la fase de asfalto cambia de semisólido a líquido.
40

Viscosidad:

- 45 La viscosidad a temperaturas elevadas (norma ASTM D4402) es un patrón que proporciona la viscosidad aparente determinada utilizando un aparato de husillo giratorio, por medio de un viscosímetro coaxial. El dispositivo de control (controlador de temperatura programable Brookfield) se configura y se deja equilibrar a la temperatura de ensayo. El recipiente de la muestra (HT-2, diámetro interno de 1,90 cm) se llena con el volumen adecuado de muestra en función del tamaño del husillo utilizado. El recipiente cargado se coloca en el dispositivo del entorno a temperatura controlada del viscosímetro. El husillo (SC4-27, diámetro de 1,18 cm, tamaño de muestra ~ 10 - 12 g) conectado al viscosímetro del husillo giratorio se baja a la muestra, y se deja que la temperatura del sistema se equilibre durante 15 min. El viscosímetro del husillo giratorio se enciende y se deja estabilizar. Se toman tres lecturas y se registran a

ES 2 718 761 T3

intervalos de 60 s para cada una de las combinaciones de velocidad/temperatura. La viscosidad del material se determina a dos temperaturas; 300 °F (149 °C) y 350 °F (177 °C).

Penetración de cono:

- 5 El ensayo de penetración de cono (norma ASTM D217) se define como la distancia a la que un cono estándar cargado con un peso de 150 g penetrará en una muestra de asfalto durante 5 segundos. Habitualmente, la penetración se mide a 25 °C. El grado de penetración se marca entonces por la distancia (≈ 0.1 mm), por lo tanto, los valores más pequeños indican un asfalto más duro.

Flexibilidad:

- 10 La flexibilidad (norma ASTM D5329-09 sección 18) del asfalto se mide aplicando asfalto (1.57" (4 cm) de espesor) sobre un panel de estaño brillante con un agente de liberación. La muestra se coloca en un congelador. Las temperaturas de ensayo generalmente utilizadas son 0 °C, -4 °C, -10 °C, -16 °C, -22 °C, -28 °C y -34 °C. Para cada una de las temperaturas, la muestra se equilibra durante 2 h, y luego se dobla lentamente sobre un mandril de 0,125" (0,3 cm) de diámetro en un ángulo de curvatura de 90°.

Flujo:

- 15 El flujo (norma ASTM D5329-09, sección 8) de una muestra de asfalto (1,57" (4 cm) de espesor) se mide colocando una pequeña muestra circular en un panel. El panel se coloca en un horno a 60 °C durante cinco horas en un ángulo de aproximadamente $75 \pm 1^\circ$. Después del tiempo de ensayo, se mide el desplazamiento de la muestra. Una muestra pasa la resistencia al ensayo de fluencia si se mueve menos de 3 mm.

Resistencia de extracción:

- 20 La resistencia de extracción (norma ASTM D4541-09) y la adherencia se realizan según la norma ASTM D4541-09. En este método, se coloca una capa delgada de asfalto caliente (\sim de menos de 50 mils (1,27 mm) de espesor) sobre un bloque de cemento limpio. Los anclajes de acero inoxidable se colocan inmediatamente sobre la muestra aplicada de asfalto y se dejan enfriar durante 24 horas. La adherencia o fuerza de extracción se mide con un comprobador de adherencia o Elcometer a una velocidad constante.

25 **Ejemplo 1:**

- Se usó un asfalto PG 58-28 y se modificó con polímero, en donde la modificación total del polímero fue del 10 % en peso, basado en el peso total de la composición de asfalto modificado con polímero (Tabla 3). El polvo de polímero VAE se utilizó en combinación con un SBS radial estándar (nombre comercial, Solprene 411), en donde el SBS radial se utilizó al 6 % en peso (composiciones A y Ejemplo Comparativo B), basado en el peso total del asfalto modificado con polímero. El 4 % en peso restante del polímero estaba compuesto por el polvo de polímero (A) (copolímero de acetato de vinilo/etileno estabilizado con poli(alcohol vinílico) con una $T_g = -7^\circ\text{C}$, ETONIS[®] 850 de Wacker Chemie AG) o SBR (B) (nombre comercial, Dynasol 1205). El Ejemplo C y el Ejemplo Comparativo D se prepararon de manera similar, pero con diferentes cantidades de polímeros. Las propiedades, tales como la viscosidad, el punto de reblandecimiento, el flujo, la penetración de cono, la adherencia y la flexibilidad a baja temperatura se evaluaron según los métodos de ensayo ASTM descritos anteriormente, y las propiedades de las mezclas modificadas con polvos poliméricos de la invención se compararon con la combinación SBS/SBR (Comp = ejemplos de comparación) (Tabla 4).

Tabla 3: Mezclas de Asfalto del Ejemplo 1

Muestra	Composición de mezclas de asfalto					
	Asfalto	ETONIS [®] 850	SBR	SBS _{rad}	Polímero total	Total
Asfalto	100,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0%	100%
A	90,0%	4,0%	0,0%	6,0%	10%	100%
B (Comp)	90,0%	0,0%	4,0%	6,0%	10%	100%
C	90,0%	3,0%	0,0%	7,0%	10%	100%
D (Comp)	90,0%	0,0%	3,0%	7,0%	10%	100%

Tabla 4: Propiedades de las Mezclas de Asfalto del Ejemplo 1

Propiedades de las mezclas de asfalto								
Muestra	Viscosidad (S27)		Flujo (60°C)	Penetración de cono (1/10 mm)	Punto de reblandecimiento (°C)	Punto de reblandecimiento (°F)	Resistencia a la extracción (N/mm ²)	
	300 °F (149 °C)	350 °F (177 °C)					Media	Tipo de fallo
Asfalto	62	-	Falla	167,0	29	84	0,193	Cohesivo
A	1286	316	Pasa	142,7	107	225	0,355	Adhesivo
B (Comp)	3350	1049	Pasa	130,9	104	220	0,292	Adhesivo
C	3047	482	Pasa	126,7	107	224	0,241	Adhesivo
D (Comp)	6246	968.2	Pasa	111,0	106	223	0,076	Adhesivo

5 La comparación en la Tabla 4 (muestra de la invención A con muestra comparativa B o muestra de la invención C con muestra comparativa D) muestra una viscosidad mucho más baja a temperaturas de procesamiento si los polímeros S están parcialmente sustituidos con polímeros dispersables en agua. La resistencia a la extracción del asfalto también se incrementa notablemente con la forma de modificación de la invención.

10 Comparando A (sistema SBS + VAE) con asfalto puro, los valores de penetración están más cerca del asfalto puro deseado. Comparando B (sistema SBS + SBR) con A (sistema SBS + VAI), el sistema VAE está más cerca del asfalto puro que de B, que está mucho más alejado del asfalto puro. Un menor valor de penetración implica una mayor susceptibilidad al agrietamiento.

Ejemplo 2:

15 Un asfalto PG 58-28 se utilizó y modificó con polvo polimérico, en donde la modificación total del polímero fue de 5 % en peso, basado en el peso total de la composición asfáltica modificada con polímero (Tabla 5). El polvo de polímero VAE se utilizó en combinación con un SBS radial estándar (nombre comercial, Solprene 411), en donde el SBS radial se utilizó al 3 % en peso (composiciones E y F), basado en el peso total del asfalto modificado con polímero. El resto del 2 % en peso del polímero estaba compuesto por el polvo de polímero (E) (copolímero de acetato de vinilo/etileno estabilizado con poli(alcohol vinílico) con una Tg = -7°C, Etonis[®] 850 de Wacker Chemie AG) o SBR (F) (nombre comercial Dynasol 1205). Propiedades tales como la viscosidad, el punto de reblandecimiento, el flujo, la penetración de cono, la adherencia y la flexibilidad a baja temperatura se evaluaron según los métodos de ensayo ASTM arriba descritos y las propiedades de las mezclas modificadas con polvos poliméricos de la invención se compararon con la combinación SBS/SBR (Comp. = ejemplos de comparación) (Tabla 6).

Tabla 5: Mezclas de Asfalto del Ejemplo 2

Muestra	Mezclas de asfalto					
	Asfalto	ETONIS [®] 850	SBR	SBS _{rad}	Polimero total	Total
Asfalto	100,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0%	100%
E	95,0%	2,0%	0,0%	3,0%	5%	100%
F (Comp)	95,0%	0,0%	2,0%	3,0%	5%	100%

Tabla 6: Propiedades de las Mezclas de Asfalto del Ejemplo 2

Muestra	Viscosidad (S27)		Penetración de cono (1/10 mm)	Punto de reblandecimiento (°C)	Punto de reblandecimiento (°F)	Resistencia a la extracción (N/mm ²)	
	300 °F (149 °C)	350 °F (177 °C)				Media	Tipo de fallo
Asfalto	62	-	167	29	84	0,193	Cohesivo
E	965	-	201	56	132	0,311	Cohesivo
F	2156	-	188	64	147	0,361	Cohesivo

5

La comparación en la Tabla 6 (muestra de la invención E con muestra de comparación F) muestra una viscosidad mucho más baja a una temperatura de procesamiento de 300 °F si el polímero S está parcialmente sustituido con polímero dispersable en agua.

10

Con referencia a la Tabla 6, el valor de penetración de E es más alto que el asfalto, lo que implica que es más suave y menos susceptible a agrietarse. Aunque el valor de penetración de E es más alto, el punto de reblandecimiento es más alto que el asfalto puro, lo que es un resultado sorprendente que se observa con la incorporación de los copolímeros VAE reivindicados en un sistema de asfalto. Al comparar E con F, los beneficios deben estar relacionados con la aplicación en sí, por ejemplo, la aplicación de pavimentación en diferentes climas, en que se requieren diferentes suavidad/dureza del asfalto, agrietamiento y susceptibilidad a la formación de surcos. En algunas aplicaciones, las propiedades de E son más preferibles y en otras aplicaciones F puede ser preferible.

15

La resistencia a la extracción también se ve influida cuando F se compara con asfalto puro. Cuando se comparan propiedades con asfalto limpio y E, es imperativo observar la combinación de propiedades (de F) frente a las propiedades absolutas.

Ejemplo 3:

20

Un asfalto PG 58-28 se utilizó y modificó con polvo polimérico, en donde la modificación total del polímero fue de 5 % en peso, basado en el peso total de la composición asfáltica modificada con polímero (Tabla 7). El polvo de polímero VAE se utilizó en combinación con un SBS radial estándar (nombre comercial, Solprene 411), en donde el SBS radial se utilizó al 3,5 % en peso (composiciones E y F), basado en el peso total del asfalto modificado con polímero. El resto del 1,5 % en peso del polímero estaba compuesto por el polvo de polímero (G) (copolímero de acetato de vinilo/etileno estabilizado con poli(alcohol vinílico) con una Tg = -7°C, Etonis[®] 850 de Wacker Chemie AG) o SBR (H) (nombre comercial Dynasol 1205). Propiedades tales como la viscosidad, el punto de reblandecimiento, el flujo, la penetración de cono, la adherencia y la flexibilidad a baja temperatura se evaluaron según los métodos de ensayo ASTM arriba descritos y las propiedades de las mezclas modificadas con polvos poliméricos de la invención se compararon con la combinación SBS/SBR (Tabla 8).

25

Tabla 7: Mezclas de Asfalto del Ejemplo 2

Muestra	Mezclas de asfalto					
	Asfalto	ETONIS [®] 850	SBR	SBS _{rad}	Polimero total	Total
Asfalto	100,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0%	100%
G	95,0%	1,5%	0,0%	3,5%	5%	100%
H (comp)	95,0%	0,0%	1,5%	3,5%	5%	100%

30

Tabla 8: Propiedades de las Mezclas de Asfalto del Ejemplo 3

Muestra	Viscosidad (S27)		Flujo 60 °C	Penetración de cono (1/10 mm)	Punto de reblandecimiento (°C)	Punto de reblandecimiento (°F)	Resistencia a la extracción (N/mm ²)	
	300°F (149°C)	350°F (177°C)					Media	Tipo de fallo
Asfalto	62	-	Falla	167	29	84	0,193	Cohesivo

ES 2 718 761 T3

Muestra	Viscosidad (S27)		Flujo 60 ° C	Penetración de cono (1/10 mm)	Punto de reblandecimiento (°C)	Punto de reblandecimiento (°F)	Resistencia a la extracción (N/mm ²)	
	300°F (149°C)	350°F (177°C)					Media	Tipo de fallo
G	384	-	Falla	152	59	138	0,314	Cohesivo
H	545	-	Falla	192	65	149	0,352	Cohesivo

La comparación en la Tabla 6 (muestra G de la invención con comparación de la muestra H) muestran todavía una viscosidad mucho más baja a una temperatura de procesamiento de 300°F si el polímero S está parcialmente sustituido con polímero dispersable en agua.

5 Comparando G (sistema SBS + VAE) con asfalto puro, los valores de penetración están más cerca del asfalto puro deseado. Pero, al comparar H (sistema SBS + SBR) con G (sistema SBS + VAE), el sistema VAE está más cerca del asfalto puro que de H, que está mucho más alejado. Un menor valor de penetración implica una mayor susceptibilidad al agrietamiento.

10 Comparando G con asfalto puro, la resistencia a la extracción es mayor. Cuando se comparan propiedades con asfalto puro y H, es la combinación de propiedades (de G) frente a propiedades absolutas lo que debe considerarse.

Estudios de flexibilidad a baja temperatura demuestran que la incorporación de polvo polimérico en la formulación de asfalto produce composiciones con propiedades equiparables a las de un sistema de polímero S.

15 Aunque realizaciones a modo de ejemplo se describen más arriba, no se pretende que estas realizaciones describan todas las formas posibles de la invención. Más bien, las palabras utilizadas en la memoria descriptiva son palabras de descripción en lugar de limitación, y se entiende que se pueden hacer diversos cambios sin apartarse del espíritu y alcance de la invención. Adicionalmente, las características de diversas realizaciones de implementación pueden combinarse para formar realizaciones adicionales de la invención.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Una composición asfáltica no acuosa, modificada con polímero, que comprende una mezcla de asfalto no acuoso con una composición de copolímero de acetato de vinilo/etileno que tiene un contenido en acetato de vinilo de más del 50 % en peso, basado en el contenido en polímero de la composición de copolímero, en donde la composición de copolímero de acetato de vinilo/etileno la composición está en forma de un polvo dispersable antes de mezclar con asfalto no acuoso para formar la mezcla.
2. La composición asfáltica modificada con polímero de la reivindicación 1, en donde el contenido de etileno del copolímero de acetato de vinilo/etileno es 40 % en peso o menos basado en el contenido de polímero de la composición de copolímero.
- 10 3. El asfalto modificado polimérico de cualquiera de las reivindicaciones 1-2, en donde la composición de copolímero de acetato de vinilo/etileno está presente en una cantidad de 1 a 20 por ciento en peso basado en el peso de la composición asfáltica modificada con polímero.
4. La composición asfáltica modificada con polímero de cualquiera de las reivindicaciones 1-3, que comprende, además, al menos un polímero S o GTR.
- 15 5. La composición asfáltica modificada con polímero de cualquiera de las reivindicaciones 1-4, que comprende, además, uno o más aditivos seleccionados de agentes anti-envejecimiento, diluyentes, auxiliares de procesamiento, aceites nafténicos, aceites parafínicos, ceras, cargas, agentes de pegajosidad, ésteres de colofonia, ácidos, disolventes y/o fibras de refuerzo.
- 20 6. La composición asfáltica modificada con polímero de cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en donde el copolímero de acetato de vinilo/etileno comprende, además, restos derivados de uno o más de los ésteres vinílicos de ácidos C₃₋₁₅, ésteres de (met)acrilato de alcoholes C₁₋₁₅, cloruro de vinilo, butadieno, isopreno y/o estireno, y opcionalmente comprende, además, restos derivados de ácidos monocarboxílicos y dicarboxílicos etilénicamente insaturados, carboxamidas y carbonitrilos etilénicamente insaturados, anhídrido maleico, ácidos sulfónicos etilénicamente insaturados y sus sales, comonómeros polietilénicamente insaturados de N-metilolacrilamida (NMA), N-metilolmetacrilamida (NMMA) y, opcionalmente, comonómeros con función epóxido, y comonómeros con función silicona.
- 25 7. Una emulsión acuosa de asfalto, en donde la fase dispersa comprende una composición asfáltica modificada con polímero de cualquiera de las reivindicaciones 1-6.
- 30 8. Un procedimiento para la preparación de la composición asfáltica modificada con polímero de cualquiera de las reivindicaciones 1-7, en donde la mezcla se prepara mezclando el copolímero de acetato de vinilo/etileno, asfalto no acuoso y cualquier componente adicional a una temperatura por encima del punto de reblandecimiento del asfalto
9. Uso de la composición asfáltica modificada con polímero de cualquiera de las reivindicaciones 1-7 o preparada por el procedimiento de la reivindicación 8, en aplicaciones de impermeabilización, sellado, pavimentación, techado y drenaje.