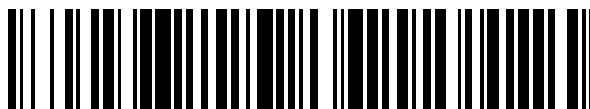


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 791 726**

51 Int. Cl.:

C08L 95/00 (2006.01)

C08K 3/06 (2006.01)

C08K 5/378 (2006.01)

C08K 5/40 (2006.01)

C08K 5/47 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.03.2012** **PCT/FR2012/050584**

87 Fecha y número de publicación internacional: **04.10.2012** **WO12131228**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.03.2012** **E 12714818 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.04.2020** **EP 2688958**

54 Título: **Composición de vulcanización en forma de granulados, su procedimiento de preparación y su utilización**

30 Prioridad:

22.03.2011 FR 1152359

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

05.11.2020

73 Titular/es:

IEFFAGE TRAVAUX PUBLICS (100.0%)
2-12 Rue Hélène Boucher
93330 Neuilly Sur Marne, FR

72 Inventor/es:

KRAFFT, SERGE y
SIMARD, DELPHINE

74 Agente/Representante:

VEIGA SERRANO, Mikel

ES 2 791 726 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

Composición de vulcanización en forma de granulados, su procedimiento de preparación y su utilización

5 **Sector de la técnica**

La presente invención se refiere a granulados sólidos que comprenden una matriz bituminosa y un fuerte contenido de composición de vulcanización. La invención se refiere igualmente a un procedimiento de fabricación de estos granulados por extrusión de betún y de una composición de vulcanización así como la utilización de estos granulados en un procedimiento de fabricación de betunes modificados.

Estado de la técnica

Los betunes son sustancias compuestas de una mezcla de hidrocarburos, muy viscosos incluso sólido a temperatura ambiente. Se utilizan en la fabricación de materiales para aplicaciones de carreteras o industriales. Con el fin de mejorar sus propiedades mecánicas, polímeros (en especial elastómeros) son añadidos a estos betunes. Estos betunes con aditivos, además denominados betunes modificados son además mejorados, estabilizados y por tanto se hace que se pueden hacer almacenables por vulcanización (o reticulación) de los polímeros.

La vulcanización de los polímeros se obtiene por la adición de un agente de vulcanización. Este agente de vulcanización, generalmente a base de azufre o de compuestos de azufre, se presenta comúnmente en forma de composiciones pulverulentas. La pulverulencia de estos compuestos plantea ciertos problemas sanitarios, de manipulación y de almacenamiento. De hecho, la pulverulencia de estas composiciones a base de azufre o de compuestos de azufre genera olores y polvos indeseables e irritantes incluso tóxicos. Además, estas composiciones pulverulentas son sensibles a la humedad y tienen tendencia aglomerarse durante el almacenamiento, lo que puede provocar dificultades de manipulación y en especial desórdenes a nivel de los sistemas de alimentación de las máquinas.

Frente a estas dificultades, se han propuesto ciertas composiciones de vulcanización en forma líquida. Sin embargo, estas composiciones no permiten obtener betunes modificados que tengan las especificaciones requeridas debido a la naturaleza de los agentes de vulcanización implementados.

El documento WO2010/100603 propone por su parte una composición de vulcanización en forma de granulados para preparar mezclas betún/elastómeros reticulados limitando las emisiones de sulfuro de hidrógeno. Estos granulados son obtenidos por coextrusión de una matriz polimérica con una composición de vulcanización. Sin embargo, estos granulados presentan el inconveniente de contener una cantidad no despreciable de polímero en detrimento de compuestos activos de vulcanización.

Por consiguiente, persiste una necesidad para los fabricantes de una composición de vulcanización no pulverulenta, procurando a la vez una seguridad sanitaria durante la manipulación, una facilidad de manipulación y almacenamiento, presentando un fuerte contenido en composición de vulcanización y mezclándose fácilmente con el betún.

Objeto de la invención

El solicitante ha puesto a punto, después de largas investigaciones, una composición de vulcanización en forma de granulados de matriz bituminosa que comprenden un fuerte contenido en composición de vulcanización. Estos granulados pueden obtenerse por coextrusión a baja temperatura de un betún y de una composición de vulcanización. La presente invención se refiere por tanto a granulados que comprenden:

- menos de un 30%, con preferencia entre un 0,5 y un 20%, de forma más preferible entre un 2 y un 5% en peso de betún; y
- más de un 70%, con preferencia entre un 80% y un 99,5%, de forma más preferible entre un 95 y un 98% en peso de una composición de vulcanización que comprende un agente de vulcanización.

De forma ventajosa, la composición de vulcanización implementada en el granulado está en forma pulverulenta.

Según un modo de realización particular, el agente de vulcanización contenido en la composición de vulcanización puede ser azufre o un compuesto orgánico de azufre. En particular, el agente de vulcanización puede ser elegido de entre el azufre sublimado o un donante de azufre asociado a una sulfenamida, siendo elegido dicho donante de azufre de entre los tiurams y las ditiomorfólinas.

En un modo de realización particular, la composición de vulcanización comprende además un activador de vulcanización, un coactivador de vulcanización, un acelerador de vulcanización, un agente antioxidante o mezclas de los mismos. De forma ventajosa, la composición de vulcanización comprende en peso:

- 1 a 5 partes de agente de vulcanización;
- 3 a 5 partes de activador de vulcanización;
- 1 a 3 partes de coactivador de vulcanización;
- 1 a 6 partes de acelerador de vulcanización;
- 1 a 4 partes de agente antioxidante.

El acelerador de vulcanización está constituido de una mezcla de tiazol y tiuram, esta mezcla es con preferencia una mezcla 50/50. En esta mezcla el tiazol es por ejemplo el mercaptobenzotiazol y el tiuram es por ejemplo el disulfuro de tetrametiltiuram.

El activador de vulcanización es un óxido metálico, tal como el óxido de cinc.

El coactivador es un ácido graso, tal como el ácido esteárico.

El agente antioxidante es un condensado de acetodifenilamina o un derivado de quinona, tal como la tetrametilbenzoquinona.

La composición de vulcanización descrita en la solicitud de patente EP 0 299 820 se adapta particularmente a la presente invención. Como ejemplo de composición de pulverización se puede citar el producto comercializado por la empresa Solicitante bajo la marca RETIFLEX®.

El betún debe ser elegido de forma que sea suficientemente blando para permitir la realización de la mezcla por coextrusión a baja temperatura pero permanecer suficientemente duro a temperatura ambiente con el fin de permitir la obtención de granulados sólidos no pegajosos y evitar la aglomeración de granulados durante el almacenamiento. En particular, el betún es elegido entre los betunes que tengan una penetrabilidad a 25°C, medida según la norma NF EN 1423, comprendida entre 50 y 220, con preferencia entre 70 y 100 (los valores de penetrabilidad son expresados en décimas de milímetro), y una temperatura de anillo y bola, medida según la norma NF EN 1427, comprendida entre 35 y 60°C, con preferencia entre 43 y 51°C. De manera ventajosa, el betún será elegido entre los betunes comúnmente denominados de grado 50/70, 70/100 y 160/220 según la norma NF EN 1423.

Los granulados de la invención tienen la ventaja de ser sólidos, no frágiles y de no aglomerarse. Ofrecen por tanto una facilidad de manipulación y una seguridad sanitaria, comparadas a una composición de vulcanización pulverulenta. Además, los granulados de la invención presentan una matriz bituminosa lo que les hace más fácilmente incorporables en un betún con respecto a una composición pulverulenta en la que hay granulados de matriz polimérica. Finalmente, los granulados de la invención presentan un fuerte contenido en composición de vulcanización.

En un modo de realización particular, los granulados de la invención no comprenden cenizas volantes, sílice, materiales a base de sílice o mezclas de los mismos. De manera preferida, los granulados de la invención no comprenden cargas minerales.

Según otro modo de realización particular, los granulados de la invención no comprenden compuestos polímeros, de materia cerosa o mezclas de los mismos.

Por el término "compuestos polímeros" en el sentido de la presente invención, se entienden los polímeros termoplásticos tales como los polietilenos, los copolímeros etileno/propileno, los copolímeros etileno/éster acrílico, los copolímeros etileno/glicol monoestearato, los copolímeros etileno/acetato de vinilo y las mezclas de los mismos.

Por el término "materia cerosa" en el sentido de la presente invención se entienden en particular ceras parafínicas, ceras de origen vegetal o animal, ceras de orígenes petrolíferos, o ceras a base de derivados de ácidos grasos.

De manera totalmente sorprendente, y contra todo pronóstico, los inventores han encontrado que incluso en ausencia de cualquier compuesto polímero y de cualquier materia cerosa, los granulados según la invención presentan una excelente resistencia mecánica y pueden ser almacenados sin problema de aglomeración de los granulados entre sí ni de degradación de los granulados.

Por tanto, los granulados según la invención son tales que presentan una estabilidad de almacenamiento de al menos 3 meses a la temperatura ambiente, con preferencia al menos 6 meses. La estabilidad al almacenamiento se evalúa por el siguiente ensayo: 50 g de granulados se disponen en una caja cilíndrica de 10 cm de diámetro con una carga de 1,6 kg y almacenados durante 15 días en un horno a 50° con el fin de simular un almacenamiento en hangar y el apilamiento de sacos. Los granulados son considerados como estables si no se degradan durante este ensayo, y pueden incluso fluir libremente, es decir, si no se han amontonado o formado aglomerados entre ellos.

Los granulados tales como los definidos anteriormente pueden ser obtenidos por coextrusión. La presente invención tiene igualmente por objeto un procedimiento de fabricación de granulados tales como los definidos anteriormente que comprenden la mezcla por coextrusión de menos de un 30%, con preferencia de un 0,5 a un 20%, de forma más

preferible entre un 2 y un 5% en peso de betún con más de un 70 por ciento, con preferencia entre un 80% y un 99,5%, de forma más preferible entre un 95 y un 98% en peso de una composición de vulcanización que comprende un agente de vulcanización.

- 5 De manera ventajosa, la composición de vulcanización y el betún se eligen como se definió más arriba. En particular, la composición de vulcanización está en forma de polvo pulverulento.

10 El procedimiento de coextrusión puede efectuarse en una extrusora de husillo simple o de husillo doble corrotativo o de husillo doble contrarrotativo, preferiblemente en una extrusora de doble husillo corrotativo. El perfil del husillo debe ser elegido de tal manera que permita una mezcla homogénea a la vez que evita un calentamiento excesivo de la mezcla. Por ejemplo, el perfil de husillo puede comprender cuatro zonas: una zona A y una zona B que comprenden elementos de transporte, una zona C que comprende al menos un elemento de amasado y una zona D que comprende elementos de transporte.

15 El perfil de temperatura a lo largo del perfil de husillo es regulado por sistemas de control de temperatura. Debe ser elegido de tal manera que permita una mezcla homogénea del betún y de la composición de vulcanización. En particular, la temperatura debe ser suficientemente elevada con el fin de mantener el betún en forma líquida a la vez que permanezca suficientemente baja para evitar la degradación de los compuestos activos de la composición de vulcanización. De forma ventajosa, el perfil de temperatura en régimen permanente no pasa de 100°C.

20 En un modo de realización particular, la composición de vulcanización se introduce en la zona A, que permite su ajuste de temperatura, y se transporta hasta la zona B. El betún, calentado con anterioridad, es introducido a nivel de la zona B que permite un primer mezclado con la composición de vulcanización. La mezcla es amasada y homogeneizada en la zona C y después transportada a lo largo de la zona D hacia un cabezal de salida. El perfil de temperatura es por ejemplo de 70 a 80°C, de forma preferible 80°C en la zona A, de 80 a 100°C, con preferencia 90°C en la zona B, de 70 a 80°C, con preferencia 80°C en la zona C, de 80 a 100°C, con preferencia 90°C en la zona D. La temperatura del cabezal de salida puede adaptarse de forma que facilite el paso de la mezcla en una boquilla y el corte del extruido así obtenido. La temperatura del cabezal de salida puede estar comprendida entre 80 y 140°C, con preferencia 100°C. La mezcla pasa a continuación por una boquilla con el fin de obtener un extruido.

30 Los granulados según la invención pueden obtenerse o bien por corte o por aplastamiento de este extruido. El corte puede efectuarse con agua o con aire con la ayuda de una lama, de un cabezal de corte rotativo provisto de cuchillas, o de cualquier otro dispositivo que permita granular o cortar la mezcla. Por ejemplo, el corte se puede efectuar con agua caliente a entre 30 y 90°C, con preferencia entre 50 y 85°C, en función del grado del betún utilizado en la composición de vulcanización. De forma alternativa, el corte puede efectuarse con aire a una temperatura entre 20°C y 100°C, dependiendo estas condiciones de corte del grado del betún utilizado. Los granulados pueden ser a continuación enfriados, por ejemplo por corriente de aire o por agua antes de ser finalmente secados.

40 Finalmente, un agente antiaglomerante, tal como el talco, el estearato de cinc o el estearato de calcio se puede aplicar a la superficie de los granulados, por ejemplo por pulverización.

45 La presente invención se refiere también a la utilización de los granulados de la invención en un procedimiento de fabricación de un betún modificado. En particular, los granulados de la invención pueden ser utilizados en un procedimiento de fabricación de un betún modificado que comprende la mezcla de un betún, de un polímero y de granulados tales como los definidos anteriormente. En dicho procedimiento, los granulados según la invención se sustituyen por la composición de vulcanización líquida o pulverulenta clásica.

50 En un modo de realización particular, el procedimiento de fabricación de betún modificado según la invención comprende:

- el calentamiento de un betún entre 160 y 200°C;
- la adición de un polímero bajo agitación;
- la adición de granulados según la invención, posiblemente de forma simultánea al polímero;
- la maduración de la mezcla obtenida bajo agitación entre 160 y 200°C durante 1 a 300 min;
- 55 - la recuperación de un betún modificado.

60 Cualquier tipo de betún de carretera utilizado clásicamente se puede implementar para la realización de betún es modificado según la invención. A título de ejemplo, el betún será elegido entre los betunes comúnmente denominados de grado 20/30, 35/50, 50/70, 70/100 y 160/220 según la norma NF EN 1423. Los polímeros adaptados para esta mezcla son los elastómeros clásicamente utilizables en el campo de los betunes modificados como por ejemplo los polibutadienos, los poliisoprenos, los cauchos de butilo, los terpolímeros de etileno/propeno/dieno, los copolímeros de estireno/isopreno, los copolímeros de estireno/butadieno (tales como el polímero en bloque de estireno/butadieno (SB) o el copolímero en bloque de estireno/butadieno/estireno (SBS)) solos o mezclados. La mezcla puede comprender entre un 75 y un 98%, con preferencia entre un 90 y un 98% de betún, entre un 1 y un 15%, con preferencia entre un 1 y un 8% de polímero y entre un 0,05 y un 5%, con

preferencia entre un 0,1 y un 2% de granulados según la invención, siendo los porcentajes expresados en peso con respecto a la composición total.

- 5 Los ejemplos siguientes ilustran el procedimiento de fabricación de los granulados según la invención así como su utilización, y su interés. Estos ejemplos sólo se presentan con un objetivo de ilustración y no pueden ser considerados como limitativos.

Ejemplos

10 Ejemplo 1: Fabricación de granulados según la invención

Han sido preparados diferentes tipos de granulados según la invención utilizando cantidades variables de betún y de composición de vulcanización pulverulenta.

- 15 El betún utilizado es un Betún de grado 70/100 que presenta una penetrabilidad a 25°C de 89 y una temperatura de anillo y bola de 44,6°C.

La composición pulverulenta de vulcanización está constituida de:

- 20 - 21,44% en peso de azufre,
 - 21,43% en peso de ácido esteárico,
 - 35,71% en peso de óxido de cinc,
 - 7,14% en peso de mercaptobenzotiazol,
 - 7,14% en peso de disulfuro de tetrametiltiuram, y
 25 - 7,14% en peso de tetrametilbenzoquinona.

Los granulados han sido obtenidos por coextrusión en una extrusora de doble husillo contrarrotativa constituida de cuatro zonas:

- 30 - Zona A: zona de avance mantenida a 80°C;
 - Zona B: zona de avance mantenida a 90°C;
 - Zona C: zona de amasado mantenida a 80°C; y
 - Zona D: zona de avance mantenida a 90°C;

- 35 y equipada de un cabezal de salida calentado a 100°C, de una boquilla y de un cabezal de corte rotativo provisto de cuchillas que permiten el corte de los granulados.

La composición de vulcanización ha sido introducida al inicio de la zona A y el betún ha sido introducido al inicio de la zona B.

- 40 La tabla 1 incluye la composición de los granulados realizados.

Tabla 1

Ensayo	% en peso de betún	% en peso de composición de vulcanización
1	28,3	71,7
2	17,2	82,8
3	8,2	91,8
4	5,5	94,5
5	4,2	95,8

- 45 Cada uno de estos ensayos ha permitido obtener granulados sólidos.

Ejemplo 2: Estabilidad al almacenamiento de los granulados según la invención.

- 50 Para evaluar la estabilidad de los granulados al almacenamiento, se han almacenado muestras de 50 g de granulados de cada uno de los ensayos 1 a 5 en un recipiente cilíndrico de 10 cm de diámetro, con una carga de 1,6 kg, durante 15 días en un horno a 50°C con el fin de simular el almacenamiento en hangar y el apilamiento de los sacos.

- 55 No se ha observado ninguna formación de polvo o de colmatado entre los granulados mostrando por tanto que los granulados de la invención son no frágiles, no aglomerantes y son estables.

Ejemplo 3: Evaluación de un betún modificado 70/100 según la invención

Se ha realizado un betún A1 modificado a partir de:

- un 95,4% en peso de un betún de grado 70/100 que presenta una penetrabilidad a 25°C de 79 y una temperatura de anillo y bola de 46,9°C que proviene de la refinería de Lavéra y comercializado por la empresa BP;
- un 4% en peso de 1,3-butadieno-estireno en bloque polímero en forma de granulados, comercializado por la empresa ICO POLYMERS bajo la marca SBS ICO 101B; y
- un 0,6% en peso de la composición pulverulenta de vulcanización del ejemplo 1;

El betún ha sido calentado en un horno según la norma NF EN 12594. Se ha añadido a continuación el polímero y la composición obtenida ha sido calentada a 180°C y mezclada con la ayuda de un Ultra Turax (rotor estator) durante 3 min. Finalmente, se ha añadido la composición pulverulenta de vulcanización y la composición se ha calentado a 180°C y mezclado con la ayuda de un Ultra Turax (rotor estator) durante 30 s. La mezcla obtenida ha sido finalmente mezclada durante 1h30 a 180°C con la ayuda de un mezclador clásico (tipo Rayniere).

El betún A1 modificado obtenido y sus características se han evaluado. Los resultados son presentados en la tabla 2 posterior.

Del mismo modo, se ha realizado un betún B1 modificado reemplazando la composición pulverulenta de vulcanización del ejemplo 1 por los granulados del ensayo 5 del ejemplo 1. Las proporciones respectivas de betún, de polímero y de granulados según la invención han sido adaptadas de manera que la cantidad de composición de vulcanización añadida para la fabricación del betún B1 modificado corresponde a la añadida para la fabricación del betún A1 modificado.

El betún B1 modificado obtenido y sus características se han evaluado igualmente. Los resultados se presentan en la tabla 2 siguiente.

Tabla 2

	Consigna	Betunes modificados	
		A1 (comparativo)	B1
Temperatura de anillo y bola (°C)	≥ 65	67,4	67,6
Penetrabilidad a 25°C (10 ⁻¹ mm)	40-70	59	60
Viscosidad a 160°C (Pa.s)		3,38	3,39
Recuperación elástica (%)	≥ 85	86	85
Punto de fragilización de Fraass (°C)	≈ -15	-17	-17
Decantación (%)	≥ 90	99	98

Ejemplo 4: Evaluación de un betún modificado 50/70 según la invención

Se ha realizado betún A2 modificado de la misma forma que en el ejemplo 3 a partir de:

- un 97,125% en peso de un betún de grado 50/70 que presenta una penetrabilidad a 25°C de 63 y una temperatura de anillo y bola de 49,2°C, comercializado por la empresa IES;
- un 2,5% en peso de 1,3-butadieno-estireno en bloque polímero en forma de granulados, comercializado por la empresa ICO POLYMERS bajo la marca SBS ICO 101B; y
- un 0,375% en peso de la composición pulverulenta de vulcanización del ejemplo 1;

De la misma manera, se ha realizado un betún B2 modificado reemplazando la composición pulverulenta de vulcanización del ejemplo 1 por los granulados del ensayo 5 del ejemplo 1. Las proporciones respectivas de betún, de polímero y de granulados según la invención han sido adaptadas de manera que la cantidad y composición de vulcanización añadida para la fabricación del betún B2 modificado corresponde a la añadida para la fabricación del betún A2 modificado.

Las características de los betunes modificados A2 (comparativo) y B2 (según la invención) obtenidos se presentan en la tabla 3 siguiente:

Tabla 3

	Consigna	Betunes modificados	
		A2 (comparativo)	B2
Temperatura de anillo y bola (°C)	≥ 50	58,2	59
Penetrabilidad a 25°C (10 ⁻¹ mm)	40-60	46	50
Viscosidad a 160°C (Pa.s)	≈ 3,5	3,36	3,4
Recuperación elástica (%)	≥ 60	68	68
Punto de fragilización de Fraass (°C)	≈ -10	-13	-12
Decantación (%)	≥ 90	100	98

Ejemplo 5: Evaluación de un betún modificado 35/50 según la invención

5

Se ha realizado un betún A3 modificado de la misma forma que en el ejemplo 3 a partir de:

10

- un 97,125% en peso de un betún de grado 35/50 que presenta una penetrabilidad a 25°C de 38 y una temperatura de anillo y bola de 53,2°C, que proviene de la refinería de Lavéra y comercializado por la empresa BP;
- un 2,5% en peso de 1,3-butadieno-estireno en bloque polímero en forma de granulados, comercializado por la empresa ICO POLYMERS bajo la marca SBS ICO 101B; y
- un 0,375% en peso de la composición pulverulenta de vulcanización del ejemplo 1;

15

De la misma manera, se ha realizado un betún B3 modificado reemplazando la composición pulverulenta de vulcanización del ejemplo 1 por los granulados del ensayo 5 del ejemplo 1. Las proporciones respectivas de betún, de polímero y de granulados según la invención han sido adaptadas de manera que la cantidad y composición de vulcanización añadida para la fabricación del betún B3 modificado corresponde a la añadida para la fabricación del betún A3 modificado.

20

Las características de los betunes modificados A3 (comparativo) y B3 (según la invención) obtenidos se presentan en la tabla 4 siguiente:

Tabla 4

	Consigna	Betunes modificados	
		A3 (comparativo)	B3
Temperatura de anillo y bola (°C)	≥ 54	61,2	62
Penetrabilidad a 25°C (10 ⁻¹ mm)	30-45	37	39
Viscosidad a 160°C (Pa.s)		2,44	2,53
Recuperación elástica (%)	≥ 60	72	74
Punto de fragilización de Fraass (°C)	≈ -10	-11	-13
Decantación (%)	≥ 90	98	98

25

Para cada uno de los betunes modificados anteriores, una observación al microscopio ha revelado un fondo amarillo liso ligeramente granular. Los betunes modificados según la técnica anterior y según la invención presentan por tanto una microestructura idéntica.

30

Se señala que todos los resultados para cada uno de los betunes modificados según la invención (B1, B2 y B3) validan las especificaciones requeridas, y presentan características equivalentes a las de los betunes modificados correspondientes según la técnica anterior (A1, A2 y A3).

35

Estas evaluaciones validan por tanto el interés de los granulados según la invención.

REIVINDICACIONES

1. Granulado que comprende:

- 5 - entre un 0,5 y un 30%, con preferencia entre un 0,5 y un 20%, de forma más preferible entre un 2 y un 5% en peso de betún; y
 - entre un 70% y un 99,5%, con preferencia entre un 80 y un 99,5%, de forma más preferible entre un 95 y un 98% en peso de una composición de vulcanización que comprende un agente de vulcanización;

10 dicho granulado no comprende cenizas volantes, sílices, materiales a base de sílices o mezclas de los mismos.

2. Granulado según la reivindicación 1, caracterizado porque el agente de vulcanización es azufre sublimado o un donante de azufre asociado a una sulfenamida, dicho donante de azufre que es elegido de entre los tiurams y las ditiomorfolinás.

15 3. Granulado según la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que la composición de vulcanización comprende además un activador de vulcanización, un acelerador de vulcanización, un antioxidante, un agente emulsionante o mezclas de los mismos.

20 4. Granulado según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque la composición de vulcanización es pulverulenta.

25 5. Granulado según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque está exento de compuestos polímeros.

6. Granulado según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque el betún es elegido de entre los betunes que tengan una penetrabilidad a 25°C, medida según la norma NF EN 1423, comprendida entre 50 y 220 y una temperatura de anillo y bola, medida según la norma NF EN 1427, comprendida entre 35 y 60°C.

30 7. Procedimiento de fabricación de granulados tales como los definidos en una de las reivindicaciones 1 a 6, que comprende la mezcla coextrusión de entre un 0,5 y un 30%, con preferencia entre un 0,5 y un 20%, de forma más preferible entre un 2 y un 5% en peso de betún con entre un 70 y un 99,5%, con preferencia entre un 80% y un 99,5%, de forma más preferible entre un 95 y un 98% en peso de una composición de vulcanización que comprende un agente de vulcanización.

35 8. Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado por que el perfil de temperatura de coextrusión no pasa de 100°C.

40 9. Utilización de gránulos tales como los definidos en una de las reivindicaciones 1 a 6 o tales como los preparados según el procedimiento de la reivindicación 7 u 8, en un procedimiento de fabricación de un betún modificado.