

382981



PATENTE DE INVENCION

Ref: Folio A-16272.

Memoria Descriptiva

sobre:

Procedimiento para la producción de composiciones bituminosas cauchutadas.

=====

Solicitante: W.R. GRACE & CO., entidad norteamericana, residente en 62 Whittemore Avenue, Cambridge, Massachusetts 02140, EE.UU. de A.

=====

Esta invención proporciona composiciones bituminosas que contienen elevadas proporciones de caucho; las composiciones pueden obtenerse fácilmente mezclando, en un equipo sencillo, un betún licuado

5. extendido con aceite o fundido, con un polibutadieno



líquido terminado en halógeno, añadiendo subsiguientemente, en un momento adecuado, un catalizador de reticulación y propagador de cadenas amino orgánico.

5. La invención proporciona composiciones bituminosas cauchutadas que pueden prepararse rápidamente a temperaturas relativamente bajas y con un equipo sencillo; el mezclado del caucho y el betún puede realizarse en cualquier lugar deseado. Las composiciones contienen caucho y betún en proporciones no alcanzables en la práctica hasta ahora y que presentan una viscosidad controlable. Las composiciones pueden usarse para pavimentación
10. de carreteras sin recurrir a las elevadas temperaturas generalmente requeridas para tales composiciones.

15. Hemos descubierto que las citadas composiciones satisfactorias pueden obtenerse mezclando priméramente un betún licuado con un polibutadieno líquido terminado en halógeno y añadiendo seguidamente una amina orgánica para catalizar el curado del polibutadieno a una consistencia propia del caucho. La mezcla catalizada puede de
20. jarse curar sin ninguna operación ulterior o bien puede aplicarse a un sustrato y curarse sobre él.

25. Las composiciones de la invención comprenden (1) un betún y (2) un polibutadieno líquido terminado en halógeno y un agente de curado que es una amina orgánica, o un producto de reacción del polibutadieno y la amina orgánica.

30. Las ventajas resultantes del uso de estos cauchos líquidos particulares son muy notables. En primer lugar, el mezclado de los ingredientes puede efectuarse fácil y rápidamente sin recurrir a las técnicas de masticación y



- dispersión, muy costosas y despilfarradoras de energía, convencionalmente requeridas para cauchutar betunes. Hasta que ha actuado el catalizador amino (lo cual puede controlarse plénamente), las composiciones de la invención tienen una viscosidad relativamente baja, que no ofrece ningún problema particular, por ejemplo espumado y gelificación. El mezclado puede simplificarse adicionalmente mediante dilución del betún con un aceite hidrocarburo no volátil, procedimiento que permite el uso de temperaturas inferiores. El control de la viscosidad de las mezclas puede conseguirse demorando la adición del catalizador, parcial o totalmente, hasta que se desee de hecho el curado. Puede realizarse un control adicional en cuanto a la duración en almacenamiento deseada, mediante selección del catalizador amino.
- 5.
- 10.
- 15.

- Las composiciones pueden emplearse en una serie de aplicaciones que anteriormente no estaban al alcance de los betunes cauchutados. El que esto sea posible se debe a la sorprendente compatibilidad de los polibutadienos líquidos terminados en halógeno con betunes, compatibilidad que no interfiere la polimerización ulterior de los cauchos de bajo peso molecular en sustancias tan complejas como asfalto, por ejemplo.
- 20.

- Betunes adecuados son los asfaltos nativos, los asfaltos pirógenos y breas de varios orígenes, por ejemplo asfaltos de Trinidad, asfaltos de petróleo, brea de alquitrán de carbón y resinas derivadas del cracking de naftas para formar materiales etilénicos. Los materiales bituminosos inoxidados que son satisfactorios para su uso en la construcción de carreteras, revestimientos
- 25.
- 30.

22 AGO 1970

- 4 -

- de canales, techados y aplicaciones afines, son los preferidos. El betún puede diluirse con un aceite hidrocarburo antes de mezclarse con el caucho; esto puede ser deseable por una serie de razones, por ejemplo para facilitar el mezclado subsiguiente y por la posibilidad de usar temperaturas de mezclado inferiores. Adecuados aceites son las fracciones de petróleo no volátiles y similares líquidos hidrocarburos que tengan un punto de ebullición inicial no inferior a 149°C. Los líquidos orgánicos compatibles con betunes, que sean de bajo punto de ebullición, pueden emplearse también cuando su volatilización in situ no cause ningún problema. Generalmente, se usan de 20 a 50 partes de aceite y de 50 a 80 partes de betún.
5. El polibutadieno tiene adecuadamente un peso molecular medio inferior a 10.000 y preferiblemente de 5.000 aproximadamente; consta de cadenas relativamente cortas de unidades butadiénicas que están terminadas por un átomo de halógeno, directamente fijado a una estructura terminal carbónica primaria o secundaria, alílica o vinílica.
10. Adecuadamente, se usan de 1 a 15 partes de caucho líquido por 100 partes de fase bituminosa, aunque el proceso de mezclado de la invención permite ciertamente la incorporación efectiva de proporciones muy superiores del caucho líquido. En ambientes compatibles, estos polímeros de bajo peso molecular son capaces de propagación de cadenas y reticulación por medio de la amina a través de un tipo iónico de enlace. Puede usarse cualquier amina (incluyendo el amoníaco), preferiblemente una poliamina terciaria alifática. Las monoaminas terciarias son terminadoras de cadenas, las diaminas son propagadoras de cadenas y las ami
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



nas de funcionalidad superior son compuestos de reticulación. Poliaminas útiles incluyen a la trietiléntetramina metilada, hexametilendiamina metilada, trietiléntetramina, tri-dimetilamino-fenol, hexametilentetramina, 5. 1,3-di-(4'-piridil)propano, 1,3-di-(4'-piperidil)propano, di-(4-picolil)amina, óxido de tris- $\left[1-(2\text{-metil})\text{-aziridinil}\right]$ fosfina y óxido de bis- $\left[1-(2\text{-metil})\text{-aziridinil}\right]$ -fenil-fosfina.

Un aspecto interesante del proceso consiste en que 10. la mezcla betún-polímero puede cauchutarse al ritmo deseado para la aplicación prevista, por ejemplo (1) demorando la adición del catalizador amino, (2) seleccionando el catalizador amino de acuerdo con su tiempo de curado (siendo posible una gama que abarque de minutos a semanas), (3) 15. elevando o descendiendo la temperatura de curado, (4) usando combinaciones de aminas de propagación de cadenas y de reticulación y añadiéndolas a la mezcla conjunta o consecutivamente y (5) seleccionando el polímero líquido de acuerdo con la reactividad relativa de su configuración 20. de cadena terminal y halógeno terminal (siendo el orden de reactividad decreciente con aminas (para los halógenos) el de yodo, bromo y cloro y (para los grupos de cadenas terminales) alílico, carbono primario, carbono secundario y vinilo). Pueden emplearse varias combinaciones de estos 25. aspectos ajustadores del ritmo.

Es evidente que las composiciones son adecuadas para una variedad de usos, que incluyen, aunque sin carácter limitativo, aplicaciones de betunes cauchutados convencionales. Por ejemplo, pueden emplearse ventajosamente en techados, impermeabilizaciones contra el agua y 30.



construcción y reparación de carreteras.

La invención se ilustra mediante los siguientes ejemplos, en los que todas las partes y porcentajes son en peso.

5.

Ejemplo 1

Se agitaron conjuntamente a unos 57°C, asfalto de petróleo fundido (60 partes, punto de reblandecimiento de anilla y bola, 82°C) y un aceite mineral (40 partes; fracción de hidrocarburo de petróleo de un punto de ebullición inicial de 149°C), hasta que se obtuvo una solución. Se continuaron la agitación y el calentamiento mientras se añadía polibutadieno líquido terminado en bromuro de alilo (10 partes; peso molecular medio, \sim 5.000; peso específico, 0,95; viscosidad Brookfield, 650 poises a 25°C y 50 poises a 80°C), seguido de trietiléntetramina metilada (0,4 parte; "MTETA"). Al cabo de 30 minutos o menos, usando un equipo adecuado ordinario de mezcla de líquidos, se obtuvo una composición cauchutada de gran utilidad que puede aplicarse a varios sustratos y curarse con propiedades constantes en cuestión de minutos a 121°C o en varios días a temperatura ambiente.

10.

15.

20.

Ejemplo 2

Se calentó con agitación el alquitrán de carbón (200 partes; de Koppers; viscosidad específica Engler de 26-40 a 50°C) a unos 54°C, con polibutadieno (16 partes; como en el ejemplo 1). Luego se añadió catalizador amino (3,2 partes; Versamid 140; resina poliamida de General Mills; valor amino, 350-400; viscosidad, 125-175 poises a 25°C; peso específico, 0,97) y se continuó la agitación hasta homogeneización de la mezcla. El preparado resulta

25.

30.



te pudo calentarse a temperaturas superiores para un rápido curado, por ejemplo unos 20 minutos a 104°C, ó bien pudo dejarse enfriar a temperatura ambiente para un curado más lento.

5.

- N O T A -

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente, presentada en Norteamérica, con fecha 22 de agosto de 1969, bajo el número 852.498, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Inven-
10. ción por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE COMPOSICIONES BITUMINOSAS CAUCHUTADAS; caracte-
15. rizándose por lo siguiente:

20.

1ª.- Procedimiento para la producción de composiciones bituminosas cauchutadas, caracterizado porque comprende mezclar (1) un betún, preferiblemente un asfalto, y (2) un polibutadieno líquido terminado en halógeno y un agente de curado que sea una amina orgánica, preferiblemente una poliamina terciaria alifática, o un producto de
25. reacción del polibutadieno y la amina orgánica.

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el agente de curado se añade inmediatamente antes de requerirse la composición.

30.

3ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2,



caracterizado porque la cantidad de agente de curado añadida es inferior a la requerida para curar por completo el polibutadieno líquido terminado en halógeno.

5. 4ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque la mezcla se calienta para acelerar el curado mediante el correspondiente agente.

10. 5ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el polibutadieno terminado en halógeno es un polibutadieno que ha sido reaccionado con bromuro de alilo.

15. 6ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque el polibutadieno terminado en halógeno tiene un peso molecular medio inferior a 10.000 y preferiblemente de 5.000, aproximadamente.

7ª.- Procedimiento según cualquiera de las anteriores reivindicaciones, caracterizado porque se mezclan de 1 a 15 partes del polibutadieno terminado en halógeno por cada 100 partes de los otros ingredientes.

20. 8ª.- Procedimiento según cualquiera de las anteriores reivindicaciones, caracterizado porque el betún se diluye con un aceite hidrocarburo, preferiblemente de 20 a 50 partes de aceite, y con 50 a 80 partes de betún.

25. 9ª.- Procedimiento para la producción de composiciones bituminosas caucgutadas, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 8 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid

22 AGO. 1970

30.

W.R. GRACE & CO.

J. GOMEZ ACEBO y MODEY
p. p. Firmado: A. GARCIA BRAVO