

401804



SECCION TECNICA	
CLASIFICACION I. P. C.	
CLASE _____	_____
CLASE _____	_____

P. - 50.756

2394 S/MK

MEMORIA DESCRIPTIVA para solicitar

PATENTE DE INVENCION en ESPAÑA

por VEINTE años

A nombre de STAMICARBON N.V.

entidad holandesa

Int. Cl.: C10C/C08F

establecida en van der Maesenstraat 2, Heerlen, Holanda.

por: "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UNA COMPOSICION
BITUMINOSA"

(Clase Internacional C08h)

401804



La presente invención se refiere a un procedimiento para preparar composiciones bituminosas que comprenden bitumen y al menos un copolímero a base de etileno.

Los usos a que se puede destinar el bitumen están limitados por sus propiedades reológicas y mecánicas. Para perfeccionar su utilidad, se ha propuesto con anterioridad la incorporación de polímeros termoplásticos o cauchoides en el bitumen. Así, se han sugerido copolímeros a base de etileno tales como de etileno-acetato de vinilo, y copolímeros de etileno, al menos otro alfa-alqueno, y posiblemente con compuestos poliinsaturados copolimerizables.

Las mezclas bituminosas que comprenden bitumen y al menos un copolímero a base de etileno pueden ser usadas para muchos fines, incluyendo, por ejemplo, pilas eléctricas, encintados, aislamiento de cables, material para recubrimiento de superficies de carreteras, revestimiento de tubos, y en particular como adhesivos para materiales elastómeros sintéticos para techumbres. Sin embargo, las mezclas de bitumen y copolímeros a base de etileno tienen una estabilidad insuficiente, y muestran tendencia a separarse, en particular a temperaturas elevadas y durante el envejecimiento. Durante la producción y el uso tiende a tener lugar una separación de fases en estas mezclas, y en consecuencia se experimentan dificultades para asegurar una calidad de producto constante, y se obtienen resultados variables en la aplicación de tales composi-



401804

ciones, que normalmente requiere un calentamiento para llevar-
las a estado fluido o plástico, deteriorándose considerablemente
la resistencia a la tracción y la resistencia de unión debido
a la separación de fases. Esto es particularmente evidente cuan-
do se usan las composiciones como adhesivos en la industria de
la construcción, donde las condiciones de trabajo son difíci-
les de controlar.

La presente invención mitiga tales difi-
cultades y mejora la resistencia de unión de tales composicio-
nes.

La invención proporciona una composición
bituminosa que comprende bitumen, al menos un copolímero a base
de etileno, y al menos una polilactona.

Las polilactonas usadas según la invención
son preferiblemente las preparadas por polimerización de lacto-
nas que poseen una estructura de anillo C_3-C_5 . Entre los ejem-
plos específicos de tales polilactonas se incluyen los políme-
ros de delta-valerolactona, omega-enantolactona y beta-propiolac-
tona, y preferiblemente de epsilon-caprolactona. Se pueden usar
mezclas de dos o más polilactonas. La cantidad de polilactona
incorporada en la composición bituminosa es preferiblemente de
0,1 a 50% en peso, particularmente de 0,1 a 25% en peso, ba-
sado en la composición total. Entre los ejemplos de copolímeros
a base de etileno presentes en las composiciones bituminosas
se incluyen copolímeros de etileno, otro alfa-alqueno y, si se



401804

desea, uno o más compuestos poliinsaturados, y copolímeros de etileno y un éster vinílico y/o un compuesto acrílico y/o metacrílico copolimerizable.

Los copolímeros de etileno y un éster vinílico y/o compuestos acrílicos y/o metacrílicos copolimerizables pueden ser preparados de manera convencional, por ejemplo por polimerización a alta presión a presiones mayores que 700 atmosferas, o por técnicas de polimerización en solución o emulsión a presiones considerablemente menores, por ejemplo por debajo de 400 atmosferas.

Entre los ésteres vinílicos adecuados para copolimerización con etileno se incluyen acetato de vinilo y propionato de vinilo. Entre los compuestos acrílicos y metacrílicos adecuados se incluyen ácido acrílico y ácido metacrílico, y los ésteres de tales compuestos con alcoholes C_1-C_{10} , que pueden ser alcoholes ramificados o lineales. Tales copolímeros pueden derivarse de dos o más comonomeros, por ejemplo un éster vinílico y uno o más compuestos acrílicos o metacrílicos.

Los copolímeros de etileno y un éster acrílico y/o un compuesto acrílico y/o metacrílico copolimerizable pueden contener de 0,5 a 50%, y preferiblemente de 1 a 30% en peso de comonomeros distintos del etileno.

Los copolímeros de etileno, al menos otro alfa-alqueno y, si se desea, uno o más compuestos poliin-

401804



saturados, usados según la invención, pueden ser preparados con ayuda de un catalizador de coordinación obtenido combinando al menos un compuesto de un metal de los subgrupos 4 a 6 u 8 del sistema periódico de Mendeleiev, incluyendo el torio y el uranio, con un metal o un compuesto de un metal de los grupos 1 a 3 o del 4º grupo principal de dicho sistema periódico. No es objetable la presencia de otras sustancias, tal como pequeñas cantidades de compuestos con pares de electrones libres, por ejemplo agua, alcoholes, oxígeno y bases de Lewis.

Los copolímeros de etileno, al menos otro alfa-alqueno y, si se desea, uno o más compuestos poliinsaturados, se preparan normalmente por polimerización en un medio de dispersión inerte, por ejemplo butano, pentano, hexano y fracciones de aceite mineral; hidrocarburos aromáticos, por ejemplo benceno o tolueno; o hidrocarburos alifáticos o aromáticos halogenados, por ejemplo tetracloruro de carbono.

También se puede efectuar la polimerización bajo condiciones de temperatura y presión, a las que uno o más de los monómeros usados, por ejemplo el alfa-alqueno, particularmente el propileno, sean líquidos y estén presentes en cantidad suficiente para actuar como medio de dispersión.

El copolímero a base de etileno puede estar presente en las composiciones bituminosas según la invención en proporción de 0,5 a 50%, particularmente entre 1 y 30% en peso, basado en la composición total.



401804

Los bitúmenes empleados en las composiciones bituminosas pueden ser residuos obtenidos en la destilación de aceite mineral, a presión normal o por destilación bajo alto vacío, o por un método de soplado. Los bitúmenes pueden tener un índice de penetración de 1 a 200 mm, preferiblemente de 1 a 50 mm, medido a 5 25°C según el método ASTM-D 5. La temperatura de ablandamiento de los bitúmenes usados, medida por el ensayo de anillo y bola según el método ASTM D 36, se encuentra normalmente por encima de 25°C, preferiblemente entre 25 y 200°C.

10 Las composiciones bituminosas según la invención pueden ser preparadas mezclando el bitumen, los copolímeros a base de etileno y otro(s) componente(s) en recipientes de mezclado, amasadores, extrusores y molinos convencionalmente empleados. Las composiciones pueden contener también uno o más materiales de carga 15 convencionales, por ejemplo negro de humo, kieselguhr, caolín, polvo de cuarzo, fibra de vidrio y arenilla o grava de piedra, con lo que se puede obtener un aumento de la resistencia mecánica y la elasticidad, y posiblemente uno o más materiales orgánicos adicionales, por ejemplo polímeros de alquenos y alcadienos, particularmente poliisopreno y poliisobutileno. Se obtienen excelentes resultados, por ejemplo, con poliisobutileno que tiene un peso 20 molecular de 200 a 200.000.

También puede ser ventajoso mezclar las composiciones bituminosas según la invención con una resina de alquitrán de carbón o una resina de petróleo, tal como una resina 25

401804



de cumarona-indeno, para aumentar la resistencia a la tracción a temperatura elevada, tal como se expone en la solicitud de patente pendiente de los mismos autores.

Las composiciones bituminosas según la
5 invención pueden ser empleadas para producir artículos moldeados y como revestimientos por inmersión, resistentes a la corrosión, y para revestimientos de tubos y depósitos, como agente de obturación hermética en juntas y costuras, y como material para
10 revestimiento de superficies de carreteras. Son particularmente adecuadas como adhesivos, particularmente para aplicar a elastómeros sintéticos usados como material de techumbres.

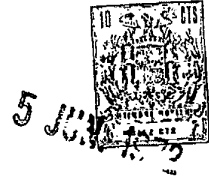
Se proporcionan los siguientes ejemplos de la invención.

Ejemplo 1

15 Se preparó una composición bituminosa mezclando 78 partes en peso de bitumen, 22 partes en peso de un copolímero de etileno y acetato de vinilo, y 5 partes en peso de policaprolactona. El bitumen usado tenía una penetración de 5 mm a 25°C, y un punto de ablandamiento (ensayo de bola
20 y anillo) de 75°C. El copolímero de etileno/acetato de vinilo tenía un índice de fluidez de 2,5 y un contenido de vinilo del 18% en peso.

La policaprolactona era un producto comercial con peso molecular medio de 15.000, obtenible bajo la
25 marca registrada PCL 300. La policaprolactona fue mezclada

401804



agitándola en un mezclador con una velocidad de agitación de 80 rpm, durante 2 horas, a 200°C.

La composición bituminosa según el ejemplo 1 fué comparada con una composición preparada sin adición de policaprolactona. Las muestras tomadas de las dos composiciones fueron calentadas a una velocidad de 10°C, y fueron examinadas al microscopio durante el periodo de calentamiento.

La muestra que no era según la invención mostró el siguiente comportamiento durante el calentamiento.

Hasta 100°C no cambió la distribución de los componentes. A 105°C comenzó una ligera separación, que se puso de manifiesto por la formación de gotitas de bitumen. Entre 105 y 225°C se formaron gotas mayores de bitumen, que crecieron gradualmente en tamaño. La separación de fases se hizo muy evidente.

Tras haber aumentado la temperatura hasta 225°C, la muestra fué enfriada a la temperatura ambiente. Fué examinada de nuevo, y fué manifiesto que el enfriamiento no había mejorado la distribución de los dos componentes en la masa, en medida perceptible alguna, y que persistía la separación de fases causada por el tratamiento térmico.

La muestra preparada según la invención mostró el siguiente comportamiento durante el calentamiento.

Hasta 100°C la distribución de los componentes en la masa permaneció inalterada. A 125°C tuvo lugar

401804



una ligera separación de fases, observándose gotas de bitumen exudadas. Entre 125 y 150°C aumentó la formación de gotitas de bitumen en la masa. En estas gotas de bitumen se podían distinguir glóbulos de policaprolactona. Entre 150 y 225°C aumentó la formación de gotas de bitumen, hasta que estallaron las gotas de policaprolactona, haciendo que el bitumen se extendiese por toda la masa, desapareciendo la policaprolactona dentro de la masa fundida del copolímero de etileno-acetato de vinilo. A 225°C ya no podían verse gotitas de bitumen. Después de enfriamiento, la masa bituminosa no mostró signo alguno de separación de fases, permaneciendo la mezcla sustancialmente homogénea.

La figura 1 de las fotografías adjuntas es una micrografía de la mezcla que no es según la invención, tomada tras calentamiento a 225°C. Las partes negras representan el bitumen.

La figura 2 es una micrografía de la mezcla bituminosa según la invención, que comprende 5 partes en peso de policaprolactona. La fase de bitumen no puede ser distinguida claramente. La micrografía fué tomada tras haber sido calentada la muestra hasta 225°C. Cuando se prepararon composiciones similares que contenían un copolímero de etileno, propileno y dicitlopentadieno, en vez del copolímero de etileno-acetato de vinilo, la adición de policaprolactona produjo un efecto idéntico.

401804



Ejemplo 2

Se preparó una composición bituminosa como se describe en el ejemplo 1. La composición contenía 78 partes en peso de bitumen, 22 partes en peso de un copolímero de etileno-
5 -acetato de vinilo y 5 partes en peso de una policaprolactona. Se preparó otra composición sin adición de la polilactona.

Dos películas, consistentes en un copolímero de etileno, propileno y un compuesto poliinsaturado, y que tenían un espesor de 1,5 mm, fueron unidas entre sí mediante es-
10 tos adhesivos, y fueron calentadas durante 2 minutos en una placa con una temperatura de 190°C, y fueron mantenidas a 20°C durante 1 hora. El espesor de la capa adhesiva entre las películas fué de 0,5 mm.

Las películas unidas fueron cortadas luego
15 en probetas de ensayo, de 250 mm de longitud por 25 mm de anchura, y se determinó la fuerza que actuaba perpendicularmente a las porciones unidas de las tiras, al arrancar las películas entre sí a velocidad de 5 cm/min. Los resultados se exponen en la tabla adjunta.

401804

5 JUN.



<u>Composición del adhesivo</u>	<u>Fuerza de exfoliación en kg por 2,5 cm</u>	
	<u>tras</u>	
	<u>5 horas a 20°C</u>	<u>24 horas a 20°C</u>
Bitumen + copolímero EVA [¶]	5,6	3,9
5 Idem + 5 partes en peso de policaprolactona, P.M. = 15.000	4,8	5,3

[¶] No según la invención

10 La composición según la invención requirió menos fuerza para la exfoliación, en comparación con la composición que no era según la invención.

15 La presente solicitud que corresponde a la presentada en Holanda, el 17 de Abril de 1.971, bajo el número 71 05197, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto de la Propiedad Industrial.

28.5.72
FC

401804



REIVINDICACIONES

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de la presente solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

5 tes:

1.- Procedimiento para la preparación de una composición bituminosa, la cual, además de bitumen, contiene al menos un copolímero a base de etileno, caracterizado porque también se incluyen en la composición una o varias polilactonas.

10 nas.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la polilactona empleada se prepara a partir de una lactona con una estructura de anillo que lleva de 4 hasta 8 inclusive átomos de carbono.

15

3.- Procedimiento según las reivindicaciones

28.5.72
FC

401804

5 JUN



1-2, caracterizado porque en calidad de polilactonas se emplea la policaprolactona.

4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1-3, caracterizado porque se emplea una polilactona con un peso molecular medio comprendido entre 1000 y 50.000.

5.- Procedimiento según las reivindicaciones 1-4, caracterizado porque la polilactona se emplea en cantidades comprendidas entre 0,1 y 50% en peso, calculadas respecto a la cantidad total de la mezcla bituminosa.

10 6.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque la polilactona se emplea en cantidades comprendidas entre 0,1 y 25% en peso, calculadas respecto a la cantidad total de la mezcla bituminosa.

7.- Procedimiento según las reivindicaciones 15 1-6, caracterizado porque se emplea un copolímero de etileno y un éster vinílico y/o compuesto acrílico copolimerizable y/o un compuesto metacrílico, en calidad de copolímero a base de etileno.

8.- Procedimiento según las reivindicaciones 20 nes 1-6, caracterizado porque se emplean un copolímero de etileno, otro alfa-olefina y, si se desea, uno o varios compuestos de insaturación múltiple en calidad de copolímero a base de etileno.

9.- PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE
25 UNA COMPOSICION BITUMINOSA.

28.5.72
FC

5 JUN 1972

401804

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan y para los fines que se han especificado.

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

Madrid, 5 JUN. 1972

P.A.

Alberto Lizaola Elizaburu
Por Poder.

28.5.72 FC

- 14 -

401804

5 JUN

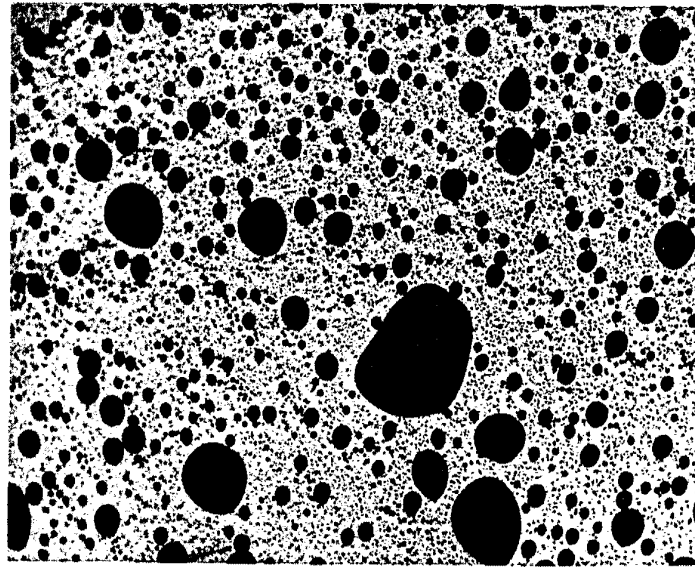


Fig. 1

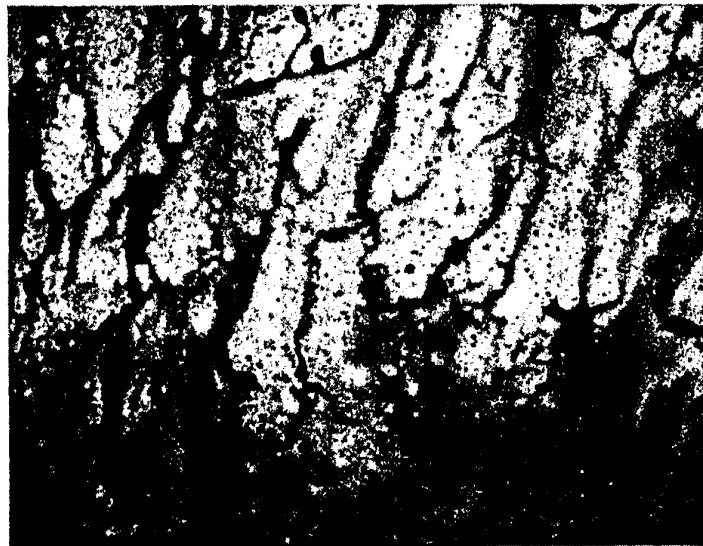


Fig. 2

Albano de Linciano
Per Fede