

424.465



PATENTE DE INVENCION

Handwritten text and stamp:
EOLC
[Faint stamp]

MEMORIA DESCRIPTIVA

sobre:

"PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COMPOSICIONES DE
POLIMEROS BITUMINOSOS CONSTITUIDAS A BASE DE BETUN Y
POLIMERO ELASTOMERICO O ELASTOPLASTICO"

Solicitante: ANIC S.p.A.,
una sociedad anónima italiana,
establecida en PALERMO (Italia),
Via M. Stabile, 216.

Prioridad: Solicitud de Patente Nº 21461 A/73,
depositada en Italia en
12 de Marzo de 1973.



La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de composiciones de polímeros bituminosos a base de betún y polímeros elastoméricos o elastoplásticos y destinadas a ser utilizadas en la construcción de carreteras, en la edificación y en el campo industrial.

Es sabido que la adición al betún, al alquitrán y al asfalto natural de polímeros con propiedades de elasticidad y de plasto-elasticidad, tales como por ejemplo estireno-butadieno, etileno-propileno, copolímeros de butadieno-acrilonitrilo, caucho natural, poliisopreno, caucho butílico, etc. confiere a dichas mezclas tales propiedades de elasticidad que los productos resultantes poseen unas propiedades de desgaste y de aplicación decididamente superiores a las que se puedan obtener mediante aglutinantes que no contengan los polímeros arriba citados.

En estos últimos años las mezclas de betún-elastómeros han ido adquiriendo un campo de aplicación cada vez más amplio en la construcción de carreteras y de edificios, así como en muchos ramos de la industria. Sin embargo, un inconveniente técnico muy serio lo ha constituido siempre el hecho de que el polímero con propiedades elásticas o elastoplásticas convierte a estas mezclas, cuando sobrepasa la cantidad de 5% en la mezcla de betún-polímero, en difíciles de trabajar debido a su elevada viscosidad.

También la colocación del conglomerado asfáltico resultante presenta múltiples dificultades. En efecto, debido a la excesiva viscosidad de dicho producto, los aparatos de preparación y de colocación quedan sometidos a considera-



bles esfuerzos que pueden tener consecuencias negativas en la duración de dichos aparatos. Es evidente que las propiedades elásticas del producto se deben principalmente a la cantidad de elastómero presente en la mezcla betún-polímero y, en efecto, a grandes cantidades de polímero corresponden mejores propiedades elásticas de las mezclas en comparación con las que contengan, por el contrario, un bajo porcentaje de polímero elastomérico o elastoplástico.

Las propiedades elásticas de los polímeros pueden por tanto utilizarse de manera muy limitada debido al inconveniente que representa el límite superior de un 5% de adición.

Ahora se ha descubierto que este inconveniente puede eliminarse utilizando mezclas de betún con un contenido de polímero carboxilado elastomérico o elastoplástico en cantidades, basadas en la mezcla total, de 1 a 30% en peso.

La carboxilación se lleva a cabo utilizando como comonomero al menos un ácido monocarboxílico etilénicamente insaturado, seleccionado preferentemente entre los ácidos acrílico, metaacrílico, etil-acrílico y crotónico, o bien al menos un ácido dicarboxílico etilénicamente insaturado, seleccionado entre los ácidos itacónicos, maléicos, fumáricos, mesacónicos y citracónicos, o bien al menos una amida primaria etilénicamente insaturada, seleccionada preferiblemente entre acrilamida, metaacrilamida, etilacrilamida, crotonamida, itaconamida, metilitaconamida.

Como agente carboxilante se ha utilizado también ventajosamente una mezcla de dos o tres compuestos de los tipos



arriba citados.

La cantidad de monómero carboxilante o de la mezcla carboxilante puede oscilar de 1 a 20%.

En la composición de los polímeros carboxilados (ya sean homopolímeros o copolímeros o terpolímeros) pueden estar presentes a título ilustrativo pero no limitativo los siguientes monómeros: estireno, acrilonitrilo (de 0 a 80%), butadieno isopreno (tanto de tipo sintético como natural), cloropreno, etileno-propileno, butileno, ciclo-
10 penteno, (de 0 a 99%).

Del diagrama de la Fig. 1 es posible deducir que mediante una adición de un 5% de polímero carboxilado se obtiene un aglutinante con una viscosidad inferior a la de una mezcla que contenga una cantidad menor de polímero no
15 carboxilado. Por ejemplo, una mezcla con un 10% de polímero carboxilado elastomérico de estireno-butadieno posee una viscosidad menor que la de una mezcla con el mismo betún que contenga un 5% de polímero no carboxilado elastomérico de butadieno-estireno.

Del mismo diagrama de viscosidad-temperatura de la Fig. 1 se deduce que es posible obtener mezclas que pueden ser trabajadas con adiciones de porcentajes de caucho carboxilado de estireno-butadieno SBR mayores que 10%.

En la Fig. 1 se ilustra el diagrama de viscosidad-temperatura de un betún como tal y de las mezclas del mismo preparadas con cauchos de estireno-butadieno carboxilados y no carboxilados, significando:



- 12
- B 80/100 un betún con una penetración de dmm 80/100 efectuada a 25°C durante 5 segundos bajo un peso de 100 gramos.
 - ◆ + 3% SBR una mezcla conteniendo 3% de caucho de estireno-butadieno no carboxilado y complementada al 100% con el betún 80/100 arriba citado.
 - + 5% SBR una mezcla conteniendo 5% de caucho de estireno-butadieno no carboxilado y complementada al 100% con el betún 80/100 arriba citado.
 - 10% SBR una mezcla conteniendo 10% de caucho de estireno-butadieno carboxilado y complementada al 100% con el betún 80/100 arriba citado.
 - ⊙ 5% SBR una mezcla conteniendo un 5% de caucho de estireno-butadieno carboxilado, complementada al 100% con el betún 80/100 arriba citado.

TABLA 1

20 Composición de las mezclas	Betún + 1% de látex carboxilado seco en peso	Betún + 5% de látex carboxilado seco en peso
Tiempo de mezclado	30'	30'
Temperatura de mezclado	140°C	140°C
Referencia de mezcla	12	13
1) Penetración a 25°C (bajo un peso de 100 g durante 5") dmm	72	68



2) Punto de reblandecimiento, aro y esfera	°C	51,5	55,5
3) Punto de rotura FRAASS	°C	- 13	- 13
4) Ductilidad a 10°C	cm	7,5	7,5
5) Viscosidad en poises			
a 50°C		8,51 x 10 ³	2,26 x 10 ⁴
" 70°C		6,62 x 10 ²	1,16 x 10 ³
" 90°C		98,31	1,70 x 10 ²
" 110°C		27,07	38,0
" 130°C		8,21	12,7
" 150°C		2,21	5,7
5) P.I. (índice de penetración (Pfeiffer))		+ 0,89	+ 0,89

Continuación TABLA 1

Composición de las mezclas		Betún +10% de látex carboxilado seco	Betún +20% de látex carboxilado seco	
		en peso	en peso	
	Tiempo de mezclado	30'	30'	
	Temperatura de mezclado	140°C	140°C	
10	Referencia de mezcla	14	15	
	1) Penetración a 25°C (bajo un peso de 100 g durante 5")	dmm	54	44
	2) Punto de reblandecimiento, aro y esfera	°C	60,3	70,7
	3) Punto de rotura FRAASS	°C	- 13	- 15
	4) Ductilidad a 10°C	cm	7,5	7
15	5) Viscosidad en poises			
	a 50°C		4,59 x 10 ⁴	2,4 x 10 ⁵
	" 70°C		2,57 x 10 ³	8,3 x 10 ³
	" 90°C		3,56 x 10 ²	9,42 x 10 ²
	" 110°C		99,4	3,37 x 10 ²
	" 130°C		43,9	98,45
	" 150°C		14,9	32,12
	P.I. (índice de penetración) (Pfeiffer)		+ 1,29	+ 2,78



TABLA 2

Mezcla	Betún como tal	Betún tratado térmicamente
Composición:		
Betún 80/100 como tal	100	--
5 Betún 80/100 tratado térmicamente	--	100
SBR	--	--
SBR carboxilado	--	--
Características:		
Penetración a 25°C (bajo 100 g durante 5")	dmm 93	79
10 Punto de reblandecimiento, aro y esfera	°C 48,6	51,8
Índice de penetración	+ 0,13	+ 0,17
Punto de rotura FRAASS	°C - 18	- 14
Ductilidad a 4°C	cm 19	11
Viscosidad en poises		
a 50°C	$7,36 \times 10^3$	$1,24 \times 10^4$
" 70°C	$5,22 \times 10^2$	$7,58 \times 10^2$
" 90°C	65,4	92,1
" 110°C	15,6	19,3
" 130°C	4,91	5,8
" 150°C	2,10	2,3
15 <u>Continuación TABLA 2</u>		
Mezcla	Betún + látex de caucho SBR seco partes en peso	Betún + látex de caucho SBR seco carboxilado partes en peso
Composición:		
Betún 80/100 como tal	100	100
Betún 80/100 tratado térmicamente	--	--



SBR		5	--
SBR carboxilado		--	5
Características:			
Penetración a 25°C (bajo 100 g durante 5")	dmm	62	68
5 Punto de reblandecimiento, aro y esfera	°C	63,7	55,5
Indice de penetración		+ 2,32	+ 0,89
Punto de rotura FRAASS	°C	- 12	- 13
Ductilidad a 4°C	cm	> 100	7,5
Viscosidad en poises			
a 50°C		$6,2 \times 10^5$	$2,26 \times 10^4$
" 70°C		$5,1 \times 10^4$	$1,16 \times 10^3$
" 90°C		$7,0 \times 10^3$	$1,70 \times 10^2$
" 110°C		$1,8 \times 10^2$	38
" 130°C		60	13
" 150°C		25	5,7

10 TABLA 3

ENSAYOS DE ESTABILIDAD MARSHALL EN
UN CONGLOMERADO ASFALTICO DE UN TIPO
DE VIA DE DESGASTE
METODO ASTM 1559 - 71

Látex de caucho SBR carboxilado seco (partes en peso)	% en peso	-	-	-
Betún sobre hormigón asfáltico	% en peso	5,5	5,5	5,5
Peso/volumen	g/cc	2,453	2,457	2,446
15 Volumen de betún	%	13,20	13,22	13,16
Volumen de agregados	%	83,38	83,52	83,15
Impurezas	%	3,42	3,26	3,69
<u>Volumen de betún</u>	%	79,4	79,4	78,1
100-volumen de agregados				



	Altura de las muestras	mm	62,5	63,0	63,8
	Estabilidad corregida	kg	1708	1803	1654
	Estabilidad media	kg		1722	
	Flujo	mm	2,5	2,8	2,3
5	Flujo promedio	mm		2,53	
	Indice de rigidez			680	

Continuación TABLA 3

ENSAYOS DE ESTABILIDAD MARSHALL EN
UN CONGLOMERADO ASFALTICO DE UN TIPO
DE VIA DE DESGASTE
METODO ASTM 1559 - 71

	Látex de caucho SBR carboxilado seco (partes en peso)	% en peso	5	5	5
10	Betún sobre hormigón asfáltico	% en peso	5,5	5,5	5,5
	Peso/volumen	g/cc	2,439	2,431	2,422
	Volumen de betún	%	13,13	13,08	13,04
	Volumen de agregados	%	82,91	82,64	82,33
	Impurezas	%	3,96	4,28	4,63
15	<u>Volumen de betún</u> 100-volumen de agregados	%	76,8	75,3	73,8
	Altura de las muestras	mm	63,5	63,0	64,0
	Estabilidad corregida	kg	1691	1863	1710
	Estabilidad media	kg		1754	
	Flujo	mm	1,7	1,7	1,4
20	Flujo promedio	mm		1,6	
	Indice de rigidez			1096	

T A B L A 4:



TABLA 4

	Betún 80/100	% en peso	75
	Látex de caucho SBR carboxilado tipo 5584 Látex Europrene seco marca ANIC (partes en peso)	% en peso	25
	Punto de reblandecimiento R.B. (Aro y esfera según el Consiglio Nazionale Ricerche)	°C	94
5	Penetración a 25°C (bajo 100 g x 5") (ASTM D-565)	dmm	34
	Punto de rotura FRAASS	°C	- 18
	Punto de penetración (*)		+ 5

(*) El índice de penetración se ilustra en el libro "Las propiedades del Betún Asfáltico", en la página 167 y siguientes, y representa la susceptibilidad térmica del producto.

$$IP = \frac{\log. 800 - \text{logaritmo penetración (a 25°C)}}{R.B.}$$

De hecho, las Tablas 1 y 2 confirman que un betún de SBR carboxilado, conteniendo el 20% de este último, presenta a 150°C una viscosidad prácticamente igual a las que se pueden obtener a la misma temperatura mediante la adición del 5% de SBR no carboxilado, siendo por tanto posibles todas las aplicaciones de mezclas de betún-caucho con un contenido de elastómero superior al 5%, y mejorándose al mismo tiempo las propiedades elásticas de dichas mezclas, en proporción al incremento de las cantidades del elastómero utilizado.

Ello puede deducirse también de las tablas 1 y 2.

El aglutinante obtenido según la presente invención, aunque represente solamente un ligero mejoramiento con res-



pecto al punto de rotura FRAASS, por lo que respecta a los conglomerados asfálticos resultantes, en el ensayo MARSHALL, proporciona una relación de índice de rigidez entre la estabilidad en kilogramos y el flujo en milímetros que es
5 prácticamente el doble de la de los conglomerados asfálticos que no contengan mezclas de betún con caucho. Ello se evidencia en la tabla 3, de la cual se deduce que del valor de índice de rigidez de 680 kg/mm, para mezclas con sólo betún, es posible pasar a un índice de rigidez de 1096 kg/mm con
10 mezclas de betún-elastómero carboxilado.

Ello no ocurre, por el contrario, con otros tipos de elastómero no carboxilado.

De hecho, al igual que se ilustra en la misma tabla 3 y en la Fig. 2, también los valores absolutos de los módulos
15 complejos (son complejos debido a que se toman en consideración tanto el componente viscoso como el elástico) demuestran que las ventajas de la introducción de caucho, que destacan en el aglutinante, se encuentran también en los conglomerados asfálticos resultantes.

20 En la Fig. 2 se indica el valor absoluto del módulo complejo E, kg/cm², a temperaturas de 0°C, 20°C, 40°C y en la gama de frecuencias entre 0,03 y 30 Hz.

Los aglutinantes utilizados en combinación con un conglomerado asfáltico convencional se representan con los
25 siguientes símbolos:

□ = betún 80/100 + 10% de caucho estireno butadieno carboxilado;

△ = betún 80/100 + 5% de caucho estireno butadieno



carboxilado;

○ = betún 80/100 + 5% de caucho estireno butadieno no carboxilado;

• = betún 60/80

5 Para usos industriales y de la construcción se utilizan mezclas con propiedades que pueden corresponder a las indicadas en la Tabla 4.

Las mezclas utilizadas como materiales impermeabilizantes, tabla 4, de elementos de hormigón están comprendidos
10 de hecho en el campo de penetración 30/40 a 25°C y presentan un índice de penetración mayor que 4.

Los datos indicados en los diagramas de las Figs. 1 y 2 y en las tablas 1, 2, 3 y 4 tienen únicamente valor ilustrativo y no son por tanto limitativos de la invención,
15 siendo su única finalidad ilustrar las ventajas que se derivan de los mismos.

N O T A

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de ponerlo en práctica, se hace constar
20 que todo cuanto no altere, cambie o modifique su principio fundamental, puede quedar sometido a variaciones de detalle. También se hace constar que esta invención corresponde a la descrita en la Solicitud de Patente Nº 21461 A/73, depositada en Italia en 12 de Marzo de 1974, cuya prioridad se
25 reivindica de acuerdo con los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo esencial y por lo que se solicita Patente de Invención, por veinte años, lo que queda resumido en las siguientes reivindicaciones:



1^a.- Procedimiento para la obtención de composiciones de polímeros bituminosos constituidas a base de betún y polímero elastomérico o elastoplástico, caracterizado porque los polímeros utilizados se carboxilan mediante productos
5 carboxilantes seleccionados entre una amida primaria, etilénicamente insaturada, y ácido monocarboxílico etilénicamente insaturado, y un ácido dicarboxílico etilénicamente insaturado.

2^a.- Procedimiento según la reivindicación 1^a, caracterizado porque se opera de modo que el betún presenta un
10 grado de penetración que varía de 20 a 200 a 25°C.

3^a.- Procedimiento según la reivindicación 1^a, caracterizado porque los polímeros elastoméricos o elastoplásticos se seleccionan de entre estireno, acrilonitrilo, de 0
15 a 80%, butadieno, isopreno tanto de origen natural como sintético, cloropreno, etileno, propileno, butileno, ciclopenteno, de 0 hasta 99%.

4^a.- Procedimiento según las reivindicaciones 1^a y 2^a, caracterizado porque el ácido monocarboxílico se selecciona entre los ácidos acrílico, metacrílico, etilacrílico
20 y protónico.

5^a.- Procedimiento según las reivindicaciones 1^a y 2^a, caracterizado porque el ácido dicarboxílico etilénicamente insaturado se selecciona entre los ácidos itacónico, maléico,
25 fumárico, mesacónico y citracónico.

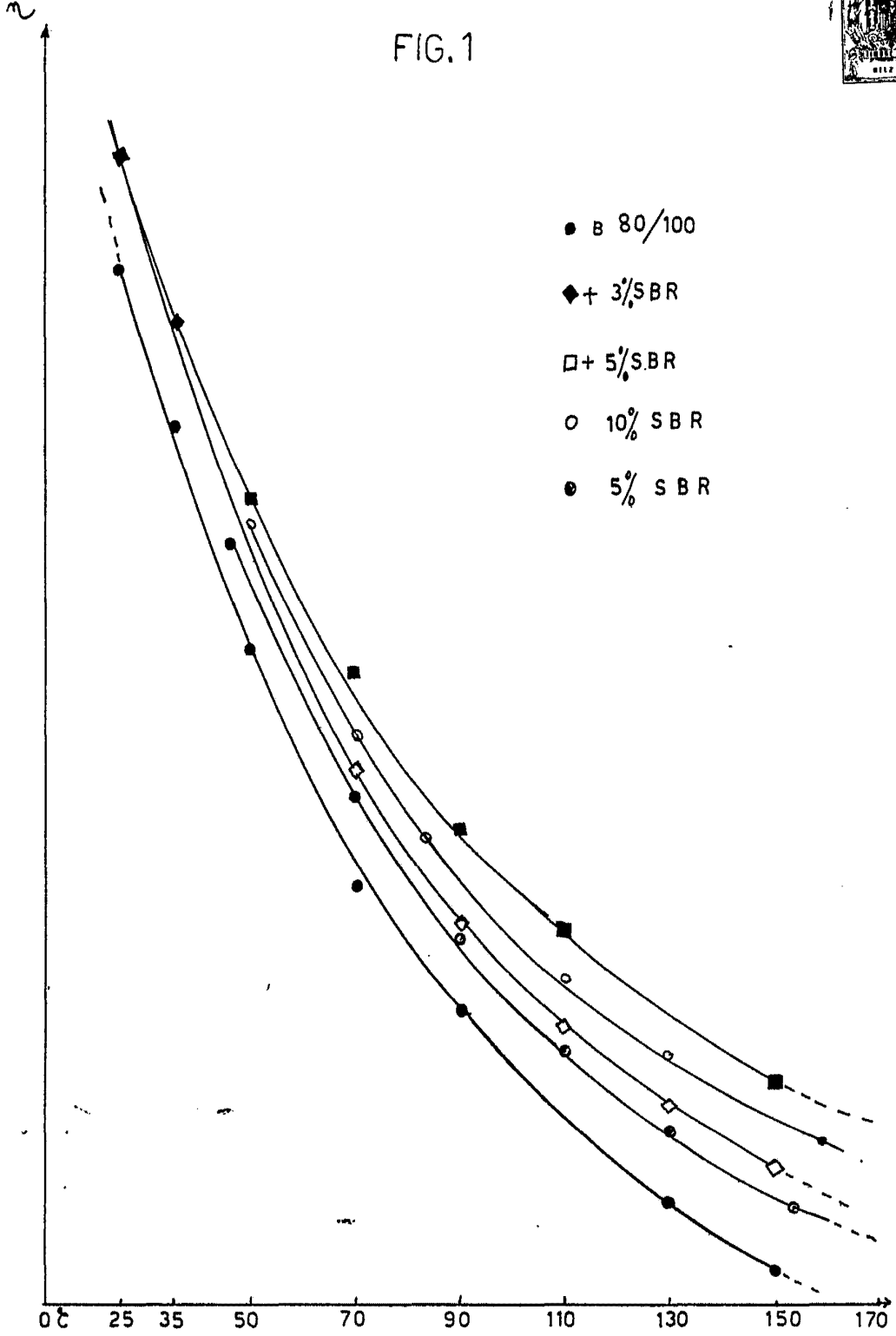
6^a.- Procedimiento según las reivindicaciones 1^a y 2^a, caracterizado porque la amida primaria etilénicamente insaturada se selecciona entre acrilamida, metaacrilamida,

ESQUEMA



1974

FIG.1



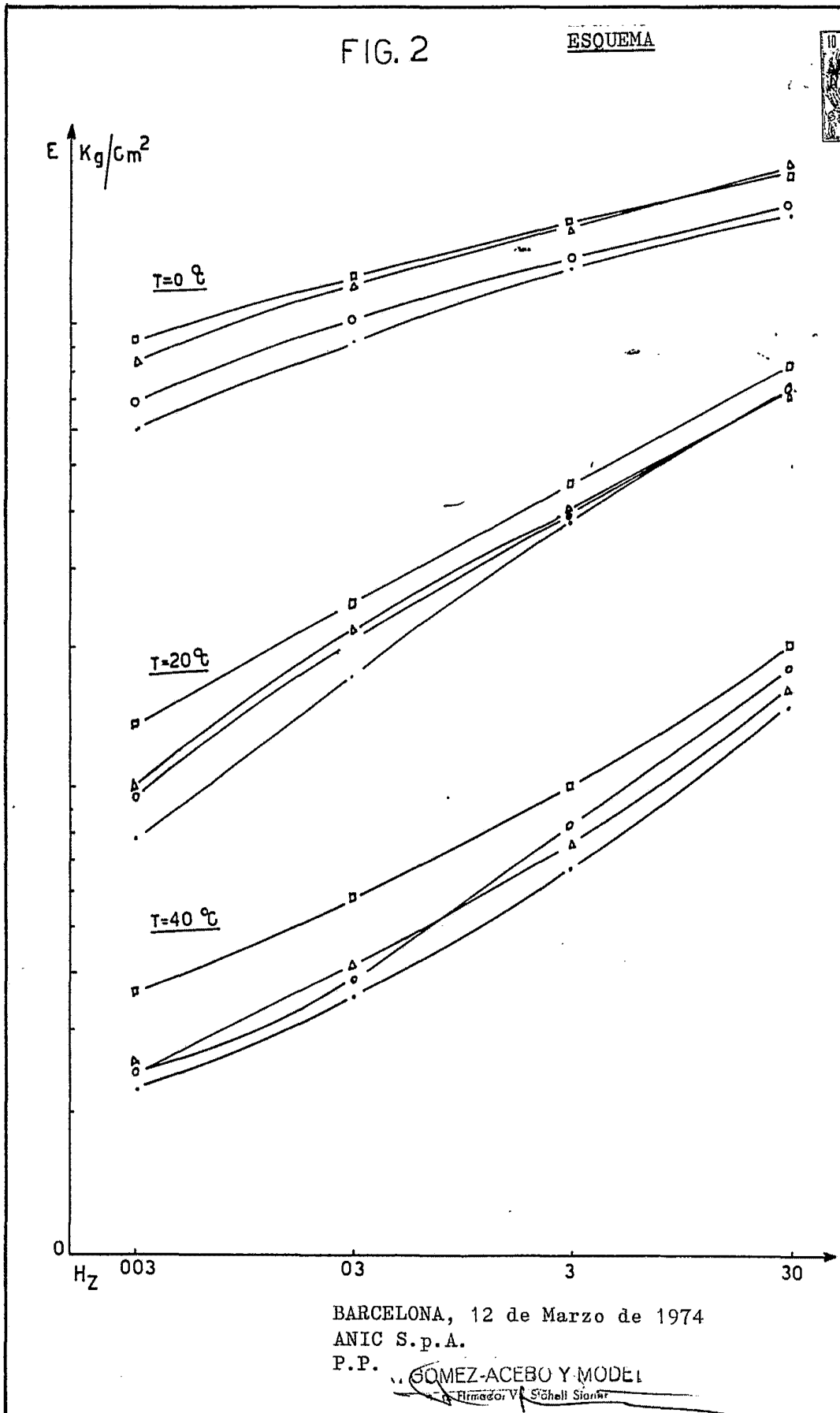
BARCELONA, 12 de Marzo de 1974
ANIC S.p.A.
P.P.

J. GOMEZ-ACEBO Y MODET

J. G. Gomez Acebo y Modet

FIG. 2

ESQUEMA



BARCELONA, 12 de Marzo de 1974

ANIC S.p.A.

P.P.

SOMEZ-ACEBO Y MODEL

Firmado G. V. S. S. Shell Sionkr