

RB.

73.17159



F.C. 14-I-76

1973-03-29

Int. Cl.² C 08 L

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

a favor de SOCIETE NOUVELLE SIPLAST, de nacionalidad francesa, domiciliada en 44, Avenue George V - 75008 PARIS (Francia).

por:

"Procedimiento para la obtención de una composición termoplástica a base de betún y un elastómero".

-----oOo-----

M e m o r i a d e s c r i p t i v a

Son ya conocidas numerosas patentes reletivas a composiciones que utilizan la asociación de betún

426382



- 2 -

y altos polímeros, cuyas ventajas son una menor susceptibilidad térmica, generalmente un mayor alargamiento elástico y, en ciertos casos, una mejor resistencia a la rotura.

5 Estas mezclas se realizan habitualmente malaxando los polímeros en un medio de betún fundido para dispersarlos en este medio.

10 Desgraciadamente, sucede que los polímeros, que son muy fáciles de incorporar, conducen a mezclas cuyas características son con frecuencia poco interesantes. En efecto, para dispersarlos fácilmente, los polímeros deben tener una pequeña viscosidad a la temperatura de mezcla que es del orden de los 200°C. Esto se obtiene con unos polímeros de cadena debilmente ramificada (y debido a esto las mezclas presentan una
15 cierta anisotropía de las características mecánicas) y/o con unos polímeros de pequeña masa molecular (y, en este caso, las mezclas no tienen más que debiles características mecánicas).

20 Por otra parte, cuando se desea mezclar con los betunes polímeros que tienen pesos moleculares elevados y presentan una determinada proporción de ramificación, es necesario utilizar sistemas de malaxado extremadamente poderosos, por ejemplo, del tipo de mezclador interno, lo que resulta muy oneroso.
25

La sociedad solicitante ha reconocido las propiedades notables de las mezclas no utilizadas hasta ahora del betún y del elastómero del tipo polímero EPR (caucho de propileno-etileno) incluyendo el tipo



EPT o EPDM (terpolímero propilenoetileno o monómero de propilenoetileno-dieno con elevado contenido de etileno, superior a un 53% en peso. En efecto, con relación a un betún puro, dichas mezclas betún EPR tie-
5 nen más resistencia a la tracción, un mayor alargamiento a la rotura y son menos frágiles a baja temperatura que un betún de destilación directa u oxidado de igual viscosidad a 25°C. Con relación a una composición conocida betún-elastómero (caucho natural o copo-
10 límero estireno-butadieno o copolímeros de isopreno) la ventaja consiste en que la resistencia al envejecimiento es mejor, Con relación a una composición conocida de betún y un copolímero EPR con un contenido en etile-
15 no de 53% en peso como máximo, es decir, un pequeño coeficiente de cristalinidad y una baja resistencia mecánica en crudo, la ventaja consiste en una resistencia mecánica mejorada por el empleo de un EPR con un coeficiente de cristalinidad más fuerte y una mayor resistencia en crudo debido al contenido en etileno su-
20 perior a un 53% en peso.

Desventajosamente, dichas mezclas se obtienen a cambio de un tratamiento mecánico complicado que requiere la intervención de un mezclador encauchador, o por medio de los métodos tradicionales de tratamiento del betún, al cabo de mucho tiempo y a temperatura
25 muy elevada (por ejemplo, 2 ó 3 horas a 800°C aproximadamente) lo cual ocasiona una profunda degradación del polímero.

De esta comprobación la invención ha llega-

426382

- 4 -



do a la conclusión de que, si los elastómeros del tipo
EPR con gran contenido de etileno se dispersan mal en
el betún directamente, se pueden dispersar fácilmente
en este medio si previamente han sido malaxados con una
5 fracción disolvente sólida que disminuye su cohesión,
cuya fracción disolvente está constituida por una o va
rias poliolefinas saturadas o no saturadas.

Con los EPR de pequeño contenido de etileno
era conocido utilizar una fracción disolvente líquida
10 que después era eliminada (patente francesa nº 1.368.242)
Los betunes obtenidos eran productos blandos que no po
dian servir más que para revestimientos de carreteras.
Con los EPR de gran contenido en etileno empleados se
gún la invención se precisa una fracción disolvente só
15 lida que permanece en la composición final cuyas cuali
dades permiten su empleo como material de aislamiento
estanco. Tanto es así, que el producto bituminoso me
jorado según la invención, que tiene una mayor cohe
sión y una mayor resistencia que las mezclas conocidas
20 Betún - EPR, puede ser utilizado, después de fusión a
una temperatura de unos 200°C aproximadamente, para
la fabricación por impregnación, colada, inducción.etc. de
láminas impermeables y juntas. También es adecuado,
por supuesto, para revestimientos de carretera y simi
25 lares. Además, el producto en cuestión puede substi
tuir al caucho en algunas de sus aplicaciones.

En razón de lo expuesto, la invención tiene
como primer objeto un procedimiento para la obtención
de una composición termoplástica que comprende el betún



y un elastómero, interviniendo una fracción disolvente, y que se caracteriza por mezclar en caliente el elastómero constituido por un copolímero elegido entre el propilenoetileno denominado EPR que comprende el terpolímero y el etileno-propileno-dieno denominado EPDM, cuyo copolímero EPR se constituye con un 54% a un 77% en peso de etileno, un 0 a 5% en peso de dieno y un complemento hasta el 100% en peso de propileno, con una fracción disolvente sólida constituida al menos por una poliolefina saturada o no saturada, lineal o ramificada, y de peso molecular medio comprendido entre 2000 y 500.000, granular la mezcla en partículas de un tamaño aproximado de 2 a 3 mm, para obtener una mezcla previa elastómero-fracción disolvente en gránulos, y después de lo cual se malaxan los gránulos de dicha mezcla previa con el betún y eventualmente con una carga mineral a una temperatura comprendida en la gama de 180°C a 250°C, para obtener una dispersión de finas partículas de los gránulos de la mezcla previa en el betún el cual es derivado del petróleo y tiene un índice de penetración de 25°C según la norma francesa NFT 66.004 comprendido entre 1 y 500.

Dicho copolímero EPR, que es del tipo que tiene una fuerte cohesión o elevada resistencia mecánica en crudo, contiene de preferencia un 65 a un 77% en peso de etileno y es en particular dicho EPDM que contiene a lo más un 5% de dieno. La presencia del dieno no tiene interés en la presente invención. En efecto, el dieno es un agente de vulcanización pero, según la invención, el terpolímero se utiliza en estado crudo, no vulcaniza

426382 . 8



- 6 -

do. Lo que importa es únicamente la proporción elevada de etileno en el elastómero y, si se citan aquí los EPDM y se emplean en los ejemplos que se dan más adelante es porque en el actualidad son aparentemente los únicos elastómeros EPR del comercio que contienen la proporción en peso requerida de etileno superior al 53%. Para los EPDM empleados según la presente invención la proporción inferior de dieno no se precisa, ya que puede ser cualquiera, tan próxima a 0 como se desee. Por lo que respecta a la proporción de dieno, queda indicada igual a un 5% simplemente porque es la proporción superior que se encuentra en los EPDM del comercio actuales, pero este valor de un 5% podría ser rebasado sin inconveniente para el empleo considerado actualmente del EPDM, siendo la única condición imperativa el contenido en etileno.

De una manera más detallada, la obtención se lleva a cabo como sigue:

Primeramente, mediante técnicas de cauchutado (mezclador abierto o mezclador interno) se mezcla el EPR con la poliolefina; la temperatura de mezcla es, de preferencia, por lo menos igual a la temperatura de reblandecimiento de la fracción disolvente que puede variar, por ejemplo, de 70° a 150°C para los polietilenos, cuyo punto de reblandecimiento crece con el peso molecular, y de 150° a 160°C para los polipropilenos cuya temperatura está en función de la temperatura de reblandecimiento de la poliolefina y del tipo de mezclador utilizado; por consiguiente, se calienta duran-



te la operación de mezcla si es necesario; después la mezcla se granula en partículas de un tamaño de 2 a 3 mm. aproximadamente en un granulador clásico. Para mezclar las dos sustancias, también se las puede hacer pasar por el interior de una torcedora, eventualmente con empleo de calor, obteniéndose la granulación por corte de los hilos salidos de la hilera de la torcedora. A continuación, los gránulos se malaxan con el betún y eventualmente una carga mineral, a una temperatura comprendida en la gama de 180° a 250°C en una malaxadora de betún del tipo clásico que, puede ser, por ejemplo, una malaxadora de betún de cantera, u otra. De este modo se obtiene una dispersión de los gránulos de finas partículas en el betún.

15 Por elastómero EPDM, también denominado EPT se entienden los elastómeros de por sí conocidos del tipo terpolímero, al azar etileno-propileno-dieno que comprende una cadena principal saturada y cadenas laterales no saturadas que provienen del dieno.

20 El monómero diénico puede ser:
Un dieno alifático de preferencia no conjugado, tal como el exadieno-1,4 (por ejemplo en ciertos EPDM, como el denominado comercialmente "NORDEL" de la firma DUPONT DE NEMOUS de E.U.A.)

25 Un compuesto endometilénico, tal como el dicitlopentadieno (por ejemplo en algunos EPDM, como el denominado comercialmente "ROYALENE" de la firma UNIROYAL INC. de E.U.A.) el 5-metilen-norborneno-2- (por ejemplo en el EPDM conocido con la denominación comercial

426382



- 8 -

"VISTALON" de la firma ENJAY CHEMICAL de E.U.A.), el 5-etiliden-norborneno-2 (por ejemplo en algunos EPDM comercialmente denominados "KELTAN" de la firma D S M de Holanda).

5 Un polieno cíclico, tal como el metil-1-ciclooctadieno.

Como se ha indicado anteriormente, el contenido dieno puede variar de 0 a 5% en peso, en tanto que el contenido de etileno puede variar de 54% a 77% en peso, siendo el propileno el resto complementario del 100%. El contenido en etileno preferido es de 65% a 77% en peso, lo que proporciona un EPDM de gran resistencia mecánica en crudo (en estado no vulcanizado) y que, en consecuencia, disminuye la cantidad de elastómero que se debe agregar al betún, con igual resistencia de la mezcla.

10 Por poliolefinas, se entienden las poliolefinas del tipo saturado de tamaño molecular variable y que contienen o no cadenas laterales. El peso molecular medio puede variar de 2.000 a 500.000. Las poliolefinas pueden ser igualmente no saturadas, pero la característica de insaturación de la molécula no interviene en el fenómeno.

20 Los betunes utilizados se derivan del petróleo y se obtiene por destilación directa o por inyección de aire.

25 A continuación, se da, a título de ejemplo, la composición en peso de un granulado de mezcla previa:



99 a 50% de EPR elegido entre los EPR de elevada resistencia mecánica en crudo, que contiene un 65 a un 77% en peso de etileno y de viscosidad Mooney ML (1+4) a 121°C que puede estar comprendida entre 20 y 100) de preferencia entre 60 y 70. La viscosidad se mide con el aparato Mooney después de un minuto de precalentamiento y 4 minutos de funcionamiento del rotor a 121°C.

1 a 50% de fracción disolvente que es por lo menos una poliolefina elegida de preferencia entre:

Un polietileno cuya densidad ρ a 20°C está comprendida entre 0,912 g/cm³ y 0,965 g/cm³, de preferencia entre 0,920 g/cm³ y 0,925 g/cm³ y cuyo índice de fluidez en caliente G, medido según la norma francesa NFT 51016 queda comprendido entre 0,3 g/10 mn y 200 g/10 mn y de preferencia entre 0,7 g/10 mn y 2 g/10 mn,

Un polipropileno isotáctico cuya densidad a 20°C es 0,9 g/cm³ y cuyo índice de fluidez en caliente medido según la norma francesa NFT51016 queda comprendido entre 1 g/10 mn y 6 g/10 mn, y

Un polipropileno atáctico cuya temperatura de reblandecimiento bola-anillo tomada según la norma francesa NFT 66.008 es de 150°C a 160°C (esta temperatura de reblandecimiento será designada de aquí en adelante con la abreviatura Tba) y cuyo índice de penetración determinado a 25°C con 100 g de carga durante 5 segundos, según la norma francesa NFT 66.004 es de 15 a 20. Este índice se designará de aquí en adelante con la abreviatura Pen 25°C y representa décimas de milímetro.

426382



La composición (en peso) de la mezcla con el betún comprende, preferiblemente:

5 1 a 15% del granulado anteriormente descrito
99 a 35% de un betún cuyo índice de penetración Pen 25°C
está comprendido entre 1 y 500, 0 a 50% de una carga
mineral (por ejemplo, yeso o caolín) con la condición
de que la suma sea el 100%.

10 En los ejemplos siguientes que ilustran la
preparación y la composición de composiciones termoplás-
ticas según la invención, los porcentajes son en peso.
El EPDM empleado es uno de una cualquiera de las mar-
cas precitadas con una elevada resistencia mecánica en
crudo que contiene un 65 a un 77% en peso de etileno,
por ejemplo, un 73% una cantidad igual o inferior a un
15 5% en peso de dieno, por ejemplo, un 3% siendo propile-
no el complemento hasta el 100% en peso y siendo la vis-
cosidad Mooney indicada [ML (1+4)] a 121 °C igual a 60.

EJEMPLO 1

20 Temperatura de mezcla del granulado de mez-
cla previa con el betún 200°C.

Tiempo de dispersión 35 a 45 min.

(EPDM - ML (1+4) 121°C = 60 8%

Granulado.

(Polietileno - $d_{20°C} = 0,922 \text{ g/cm}^3$

25 - índice de fluidez en caliente

= 0,7 g/10 mn 2%

Betún Pen 25°C 180/220 90%

Temperatura de mezcla del EPDM con el polietileno: 150°C

Características de la mezcla final obtenida:



R (1)	= 4 - 6 Kg/cm ²
A (2)	= 800%
Tba (3)	= 100°C
Pen 25°C (4)	= 45

- 5 (1) = Resistencia a la rotura medida con una probeta de 120 x 2,5 x 20 mm. Distancia entre mandíbulas 40 mm. Velocidad de tracción 50 mm/min. Temperatura 22°C Humedad relativa 65%.
- (2) = Alargamiento medido a la rotura de la probeta.
- 10 (3) = Temperatura de reblandecimiento bola-anillo según norma francesa NFT 66.008.
- (4) = Inice de penetración a 25°C.

EJEMPLO 2

15 Temperatura de mezcla del granulado de mezcla previa con el betún 200°C.

Tiempo de dispersión 40 min.

(EPDM - ML (1+4) 121°C = 60 7%

Granulado

(Polipropileno atáctico. Peso molecular medio

20 2500 3%

Betún Pen 25°C 5/15 90%

Temperatura de mezcla del EPDM con el polipropileno: 150°C

Características de la mezcla final obtenida:

25 R	= 4 a 6 Kg/cm ²
A	= 500%
Tba	= 155°C
Pen 25°C	= 10

426382 8



EJEMPLO 3

Temperatura de mezcla del granulado de mezcla previa con el betún 200°C.

Tiempo de dispersión 50 min.

5 (EPDM - ML (1+4) 121°C = 60 6%

Granulado

(Polipropileno isotáctico - $d_{20^{\circ}\text{C}} = 0,9 \text{ g/cm}^3$

- índice de fluidez

en caliente 3 g/10 mn...4%

10 Betún Pen 25°C 80/100 90%

Temperatura de mezcla del EPDM con el polipropileno:160°C.

Características de la mezcla final obtenida:

R = 4 Kg/cm²

A = 700%

15 Tba = 95°C

Pen 25°C = 30

N O T A

20 Se reivindica como objeto de esta patente:

1.- Procedimiento para la obtención de una composición termoplástica que comprende betún y un elastómero y en el que se emplea una fracción disolvente, caracterizado esencialmente por mezclar en caliente el elastómero constituido por un copolímero, elegido entre el etileno-propileno denominado EPR que comprende el terpolímero, y el etileno-propileno-dieno denominado EPDM, cuyo copolímero EPR se constituye con 54% a 77% en peso de etileno, 0 a 5% en peso de dieno y un com-

pey



plemento hasta el 100% en peso de propileno, con una fracción disolvente sólida constituida por al menos una poliolefina saturada o no saturada, lineal o ramificada y de peso molecular medio comprendido entre 2.000 y 500.000, granular la mezcla en partículas de un tamaño de 2 a 3 mm. aproximadamente, para obtener una mezcla previa elastómero-fracción disolvente en gránulos, y por último malaxar los gránulos de mezcla previa con el betún y eventualmente con una carga mineral, a una temperatura comprendida en la gama de 180° a 250°C, para obtener una dispersión de finas partículas de los granulados de la mezcla previa en el betún el cual es derivado del petróleo y tiene un índice de penetración a 25°C según la norma francesa NFT 66.004 comprendido entre 1 y 500.

2.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque el copolímero EPR contiene de un 65 a un 77% en peso de etileno.

3.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado porque el copolímero EPR está constituido por un terpolímero EPDM en el que el componente dieno se elige entre el hexadieno-1, 4, el diciclopentadieno, el 5-metilen-norborneno-2, el 5-etilididen-norborneno-2 y el metil-1-ciclooctadieno.

4.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque la fracción disolvente esta constituida por lo menos por una poliolefina elegida entre el polietileno, el polipropileno isotáctico y el polipropileno atáctico.



5 5.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por mezclar el elastómero con la fracción disolvente en las proporciones de 99 a 50% en peso de dicho elastómero y 1 a 50% en peso de la citada fracción disolvente.

10 6.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por malaxar los gránulos de mezcla previa con el betún y eventualmente una carga mineral en las proporciones de 1 a 15% en peso de dichos gránulos de mezcla previa, 99 a 35% en peso del betún y 0 a 50% en peso de la carga mineral, con la condición de que la suma de los tres componentes sea el 100% en peso.

15 7.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por mezclar el elastómero con la fracción disolvente a una temperatura por lo menos igual a la de reblandecimiento de la fracción disolvente que puede variar de 70° a 150°C cuando la misma se elige entre los polietilenos y de 20 150° a 160°C cuando se elige entre los polipropilenos.

25 8.- Procedimiento, según la reivindicación 3, caracterizado por malaxar a una temperatura de 200°C una mezcla de un 90% en peso de dicho betún y de un 10% en peso de los citados granulados de mezcla previa, teniendo el EPDM de los granulados una viscosidad Mooney de 60 y estando constituido por un 55 a un 77% en peso de etileno, agua más del 5% en peso de dieno y de un complemento en peso de propileno hasta el 100%.

426382, 8



- 15 -

9.- Procedimiento, según la reivindicación 8, caracterizado porque los granulados de mezcla previa es tan constituidos por una composición de 2 partes en peso de polietileno y 8 partes en peso de dicho EPDM.

5 10.º Procedimiento, según la reivindicación 8, caracterizado porque los granulados de mezcla previa están constituidos por una composición de 3 partes en peso de polipropileno atáctico y 7 partes en peso de dicha EPDM.

10 11.- Procedimiento, según la reivindicación 8, caracterizado porque los granulados de mezcla previa están constituidos por 4 partes en peso de polipropileno isotáctico y 6 partes en peso de dicho EPDM.

15 12.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 11, caracterizado por constituir dicho EPDM de un 73% en peso de etileno, un 3% en peso de dieno y del complemento hasta el 100% en peso de propileno.

20 13.- Procedimiento para la obtención de una composición termoplástica a base de betún y un elastómero.

Esta memoria consta de quince hojas escritas por una sola cara.

BARCELONA,

8 MAYO 1974

P.A.

