



ESPAÑA

10	ES	11	NÚMERO	12	A1
		21	431668		
		22	FECHA DE PRESENTACION		

PATENTE DE INVENCION

30	PRIORIDADES:	32	FECHA	33	PAIS
31	NÚMERO				
	75/28 851		19-9-75		Francia
	76/25237		19-8-76		"

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	62	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			C08L		

63	TITULO DE LA INVENCION
PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE NUEVAS COMPOSICIONES DE BETON, COPOLIMERO DE ETILENO-ESTER VINILICO Y EVENTUALMENTE AZUPRE.	

71	SOLICITANTE (ES)
La sociedad anónima francesa: SOCIETE CHIMIQUE DES CHARBONNAGES -CDF CHIMIE	

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Tour Aurore Cedez 05 - 92080 PARIS LA DEFENSE (Francia).

72	INVENTOR (ES)
1.- D. Jean-Philippe FIED, francés. 2.- D. Thierry BUBOST, francés.	

73	TITULAR (ES)

74	REPRESENTANTE
D. Francisco GARCIA CABRERIZO.	

**POOR
QUALITY**

"PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE NUEVAS COMPOSICIONES DE BETÓN, COPOLIMERO DE ETILENO-ÉSTER VINÍLICO Y EVENTUALMENTE AZUFRE".

5. La presente invención tiene por objeto un procedimiento de preparación de nuevas mezclas de betón, copolímero de etileno-éster vinílico y eventualmente azufre.

10. Las mezclas de betón y copolímero de etileno-éster vinílico son productos conocidos y apreciados por sus propiedades mejoradas con relación al betón solo. No obstante, presentan para algunas de sus aplicaciones en la industria de la estanqueidad, propiedades notoriamente insuficientes. Se pretende principalmente, para su empleo en ciertas condiciones climáticas, mejorar su estabilidad al calor y su envejecimiento en el agua y en el aire. Se pretende también mejorar su poder de aglutinación para la aplicación a los trabajos en carreteras y autopistas así como, de manera general, limitar sus inconvenientes provenientes de una baja adhesividad y de una baja resistencia a la fisuración.

20. De otra parte es conocida por la patente británica nº 1.198.880 la reticulación de los copolímeros de etileno-éster vinílico por un alcoholato metálico presente a razón del 0,5 al 5%. Es también conocido por las patentes americanas nº 2.396.209 y 2.405.983 el tratamiento de los copolímeros de etileno-éster vinílico hidrolizados por un aldehído o
25. una cetona en presencia de un catalizador ácido. Por último, la patente de la República Democrática Alemana nº 91.895 divulga la reticulación de mezclas de betón y copolímero de etileno-éster vinílico por medio de 0,2 a 15% en peso de alcoholato alcalino a una temperatura de 150 a 250°C. Tal procedimiento
30. no proporciona más que productos de mediocre resistencia a

la fisuración y que convienen por lo tanto mal para un uso industrial.

La invención permite la obtención de nuevas mezclas a base de betún y copolímero de etileno-éster de vinilo que presentan, con relación a los productos análogos conocidos, una estabilidad al envejecimiento y una resistencia a la fisuración mejoradas.

Una primera categoría de productos que se puede obtener según la invención está constituida por mezclas que comprenden como máximo 95% en peso de betún y por lo menos 5% en peso de un copolímero de etileno-éster vinílico parcialmente reticulado por medio de puentes -O-M-O-, -O-B-O- o -O-CRR'-O-.

Por betún se entiende los productos provenientes de la destilación de aceites de petróleo o extraídos de ciertos esquistos y definidos por un coeficiente de penetración (medido según la norma ASTM D 5-52). Por copolímero de etileno-éster vinílico se entiende los copolímeros que comprendan un éster vinílico que tiene de 3 a 12 átomos de carbono a razón del 5 al 70% en peso. Un éster preferido es el acetato de vinilo. La tasa de reticulación puede ser medida extrayendo la mezcla según la invención en heptano hirviendo o en menceno; para obtener una reproductibilidad satisfactoria se operará preferentemente con una concentración inferior a 20 gr/l. En los productos según la invención la tasa de reticulación evoluciona dentro de una gama muy amplia que puede alcanzar e incluso rebasar el 90%.

En los puentes de tipo -O-M-O-, M designa un metal de valencia superior o igual a 2 perteneciente a los grupos II, III, IV o V de la Tabla periódica de los elementos según

Ferry's Chemical Engineers' Handbook (1963); este metal será elegido con preferencia entre el magnesio, el calcio, el cinc, el aluminio, el germanio, el estaño, el circonio, el hafnio, el antimonio, el tántalo, el titanio, el torio, y el uranio.

5. En los puentes -O-B-O-, B designa el átomo de boro y en los puentes -O-CRR'-O-, R y R' designan bien sea el hidrógeno o bien un radical alifático o aromático.

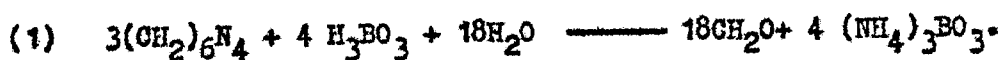
- En los productos obtenidos según la invención, solamente pueden coexistir entre sí los puentes del tipo -O-B-O- y O-CRR'-O-, y los mismos no pueden coexistir, por separado o juntamente, con los puentes de tipo -O-M-O-. Estos últimos, si bien resisten correctamente el calor seco, son muy frágiles a la humedad donde son hidrolizados fácilmente; esta es la razón por la que los productos de la invención que no comprenden más que puentes de tipo -O-M-O- no son utilizados frecuentemente más que como productos intermedios en el procedimiento descrito a continuación.
- 10.
- 15.

- El procedimiento de la invención para la obtención de productos según la invención que comprenden un copolímero de etileno-éster vinílico reticulado por medio de puentes -O-M-O- se caracteriza porque se hace reaccionar a una temperatura de 150 a 220°C una mezcla que comprende a lo sumo 95% en peso de betún y por lo menos 5% en peso de un copolímero de etileno-éster vinílico con un alcoholato metálico $M(OR'')_n$ presente a razón de 0,2 a 1,5% en peso con relación a la mezcla.
- 20.
- 25.

- Dentro de esta definición, betún, copolímero de etileno-éster vinílico y M tienen los significados enunciados más arriba; R'' designa un radical alquilo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono y n designa la valencia del metal M.
- 30.

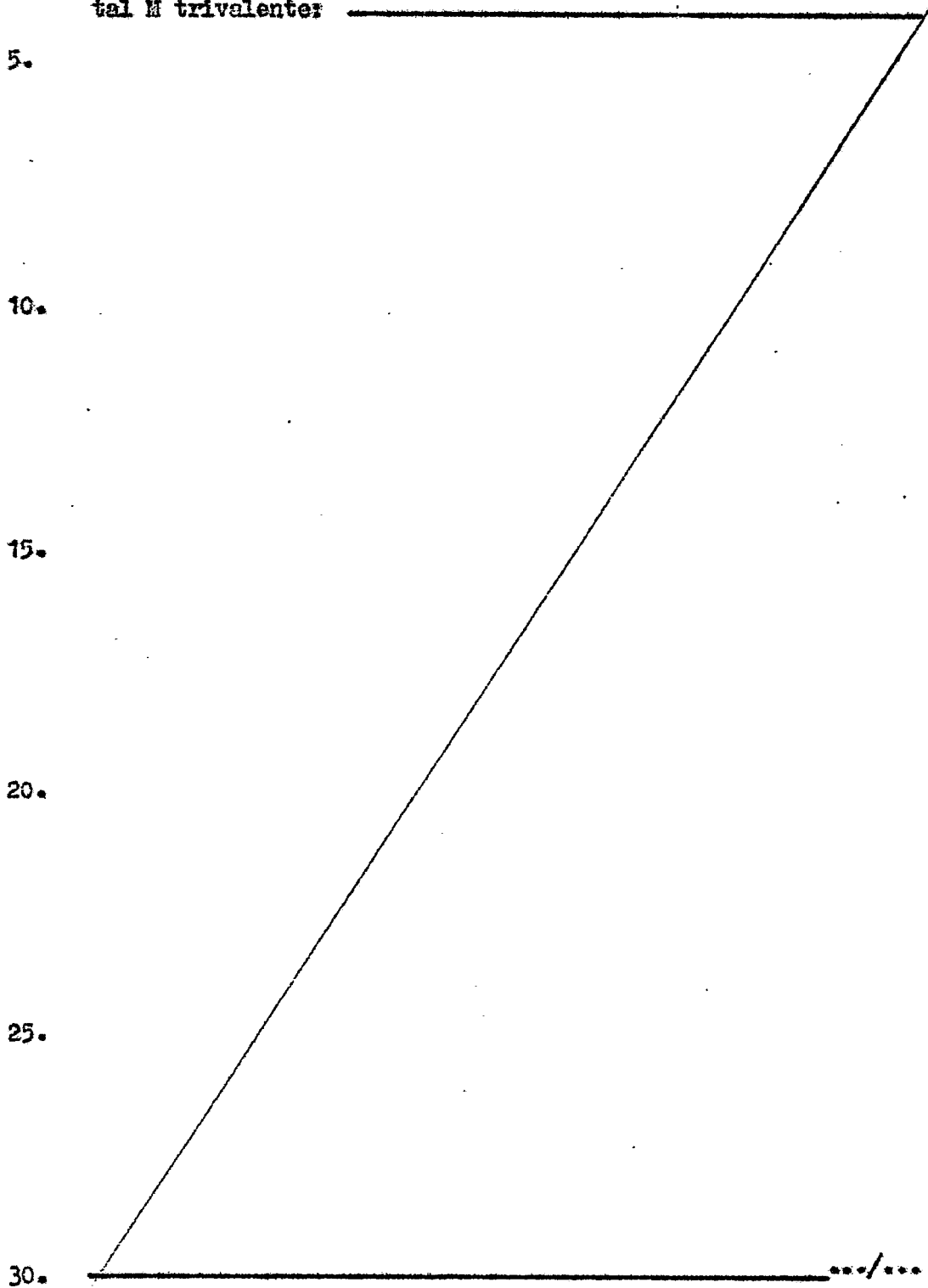
- El procedimiento de la invención para la obtención de productos según la invención que comprenden un copolímero de etileno-éster vinílico reticulado por medio de puentes --O-E-O-- está caracterizado porque se hace reaccionar, a una --
5. temperatura de 170 a 220°C, a los productos obtenidos por el procedimiento precedente con el ácido bórico introducido en -- una relación molar $\frac{H_3BO_3}{N(OR^{11})_n}$ de 1 a 10. Aunque la fórmula to- mada en consideración en el cálculo de esta relación molar -- sea H_3BO_3 , se designa aquí por ácido bórico tanto al ácido me- 10. tabórico HBO_2 como al ácido ortobórico H_3BO_3 ; se sabe además que por encima de 160°C, es decir en las condiciones del pro- cedimiento, estos dos ácidos están en equilibrio debido a la deshidratación de la forma orto.

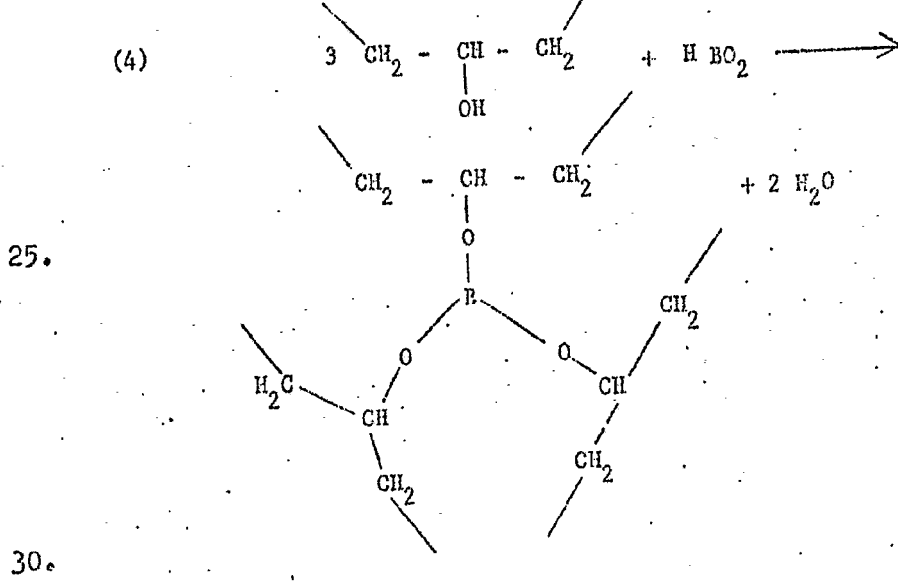
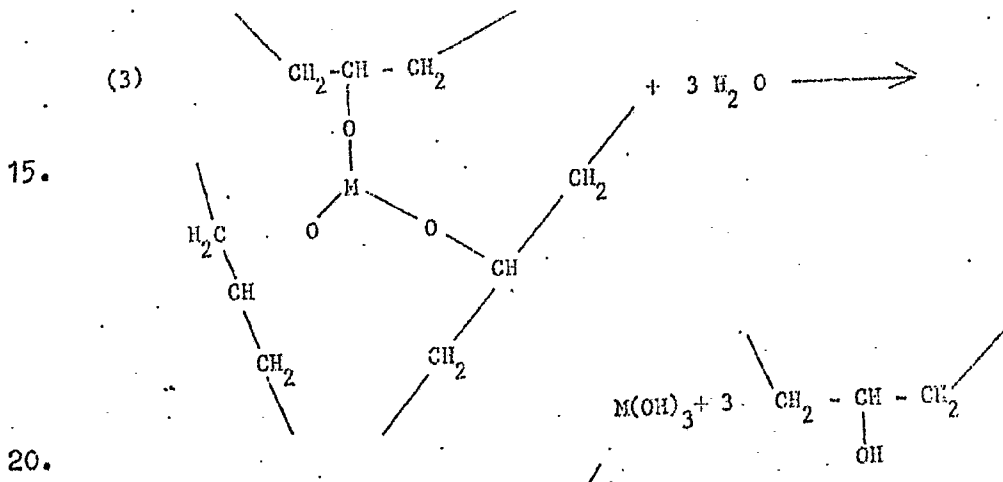
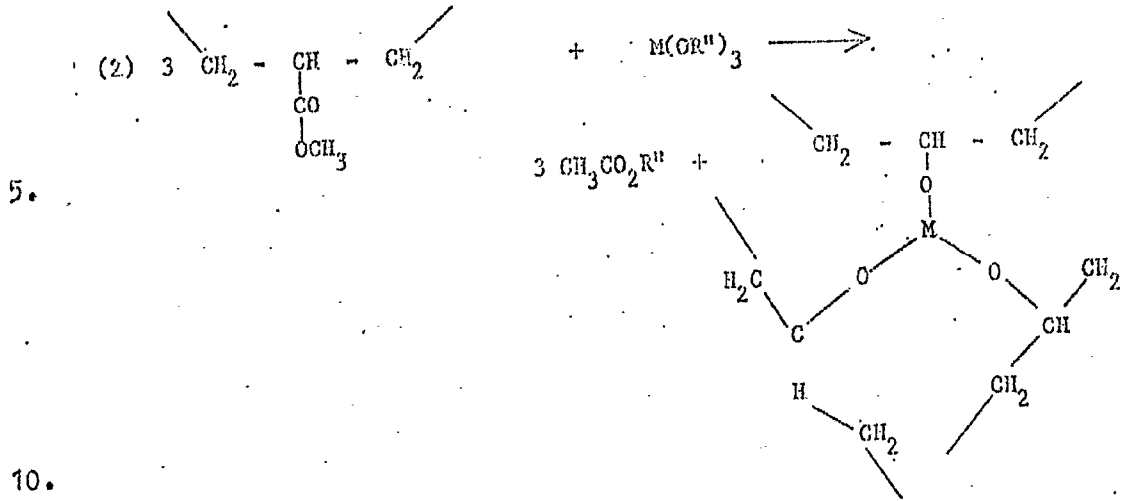
- El procedimiento de la invención para la obtención --
15. de productos según la invención que comprenden un copolímero de etileno-éster vinílico reticulado por medio de puentes -- --O-ORR'-O-- está caracterizado porque se hace reaccionar, a -- una temperatura de 150 a 220°C, a los productos obtenidos por el procedimiento precedente con un compuesto carbonilado -- -- 20. $RR^{10}CO$ presente en una relación molar $\frac{RR^{10}CO}{alcoholato}$ de 3 a 15. Este compuesto puede ser introducido directamente en el medio tal como puede provenir de la reacción entre de una parte, el ácido bórico y el ácido restante en el medio al final del tra- tamiento precedente y de otra parte, un tercer compuesto. Por 25. ejemplo, se puede introducir en el medio hexametilentetramina que producirá formaldehído según la reacción:



- Sin restringir el alcance de la invención por una -- teoría explicativa particular, parece probable que la forma-- 30. ción de los productos según la invención que comprenden un co-

polimero de estileno-acetato de vinilo reticulado por medio de puentes $-O-M-O-$ o $-O-E-O-$ se efectúa por la sucesión de las reacciones que se ha representado a continuación para un metal M trivalente:

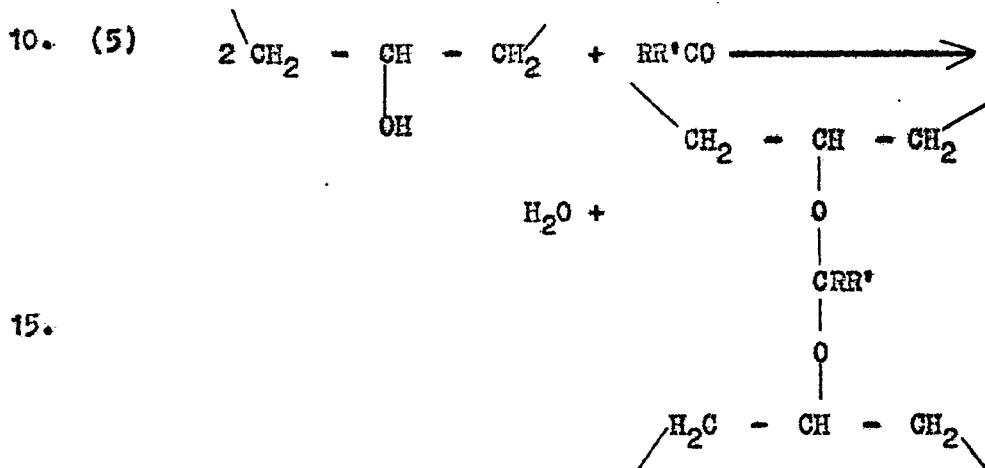




Alternativamente la formación de los puentes -O-B-O- podría ser debida a la reacción de la forma hidrolizada $\text{CH}_2-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_2$ sobre un éster ortobórico proveniente de una reacción:



5. La formación de los productos según la invención que comprenden un copolímero de etileno-éster vinílico reticulado por medio de puentes -O-CRR'-O- sigue a la reacción de hidrólisis representada por la ecuación (3) y podría ser representada por la ecuación siguiente:



15.

- Siendo así concurrentes las reacciones (4) y (5) en las condiciones del procedimiento de la invención, los productos según la invención pueden comprender copolímeros de etileno-éster vinílico reticulados por medio simultáneamente de puentes -O-B-O- y de puentes -O-CRR'-O-. Los productos que poseen puentes -O-CRR'-O- tienen una resistencia a la fisuración superior a la de los productos que comprenden copolímeros de etileno-éster vinílico reticulados solamente por puentes -O-B-O-.

- Aunque los diferentes procedimientos de la invención estén sometidos cada uno a parámetros particulares, tienen en común el hecho de que la obtención de productos con propiedades interesantes depende de la eficacia de la agitación a

30.

- lo largo de todo el desarrollo de las operaciones. Principalmente, es esencial que el medio sea homogéneo en todo momento e incluso durante la adición de los reactivos. Esta es la razón por la que la temperatura debe ser siempre superior al punto de fusión del copolímero de estileno-éster vinílico y, en el procedimiento que permite la reticulación por puentes -O-B-O-, debe ser superior al punto de fusión del ácido ortobórico (169°C). Es de destacar que la mejora de la resistencia a la fisuración es tanto mayor cuanto más elevado sea el contenido en betún de las mezclas, lo que traduce la influencia física de la presencia del betún por un ajuste de la viscosidad del medio.

- La determinación de las condiciones operativas en los diferentes procedimientos de la invención se efectúa con referencia a la resistencia a la fisuración y a la estabilidad de los productos formados. Se ha acordado medir la resistencia a la fisuración de manera simple por el producto de la resistencia a la ruptura y del alargamiento a la ruptura expresados respectivamente en kg/cm^2 y en %. De otra parte, se entiende por estabilidad el mantenimiento o el aumento de la resistencia a la fisuración cuando son sometidos los productos a la prueba del calor o del agua. De este modo es puesta de manifiesto la estabilidad de los productos según la invención por los ejemplos 1, 2, 3, 11 y 12.

- Siendo por lo demás iguales las relaciones $\frac{\text{H}_3\text{BO}_3}{\text{H}(\text{OR}^n)_n}$ y $\frac{\text{RR}^n\text{CO}}{\text{H}(\text{OR}^n)_n}$, los productos según la invención reticulados simultáneamente por medio de puentes -O-B-O- y puentes -O-CRRⁿ-O- ofrecen una resistencia óptima a la fisuración cuando el contenido ponderal de alcoholato con relación a la mezcla está comprendido entre el 0,5 y el 1,2% según el alcohol

lato pero sea cual fuere el contenido de la mezcla en copolí-
mero de etileno-éster vinílico. No obstante, la mejora de sus
propiedades es suficientemente destacada desde el momento en
que el contenido ponderal de alcoholato evoluciona entre el -
5. 0,2 y el 1,5%.

Siendo la relación $\frac{RR'CO}{M(OR'')_n}$ y el contenido en alco-
holato con relación a la mezcla por lo demás iguales, los pro-
ductos según la invención reticulados simultáneamente por me-
dio de puente -O-B-O y puentes -O-CRR'-O- ofrecen una resisten-
10. cia óptima a la fisuración cuando la relación molar $\frac{H_3BO_3}{M(OR'')_n}$
está comprendida entre 3 y 8. No obstante, la mejora de sus -
propiedades es notable en el momento en que esta relación evo-
luciona entre 1 y 10. Del mismo modo, siendo la relación $\frac{H_3BO_3}{M(OR'')_n}$
y el contenido en alcoholato con relación a la mezcla por lo
15. demás iguales, los productos según la invención reticulados -
simultáneamente por medio de puentes -O-B-O- y puentes -C-CRR'-
C- ofrecen una resistencia óptima a la fisuración cuando la -
relación $\frac{RR'CO}{M(OR'')_n}$ está comprendida entre 6 y 11. No obstante,
relaciones que varían entre 3 y 15 permiten mejorar ya sensi-
20. blemente sus propiedades.

Como es ya bien conocido para las mezclas de betún-
copolímero de etileno-éster vinílico no reticuladas o reticu-
ladas por los procedimientos ya conocidos, la resistencia a -
la fisuración de los productos según la invención es tanto -
25. más elevada cuanto mayor sea el contenido en polímero de la -
mezcla. Esta es la razón por la que, aunque los procedimientos
de la invención procuren también mejoras sensibles a las mez-
clas que comprenden menos del 5% de copolímero, los productos
reticulados obtenidos a partir de tales mezclas tienen toda-
30. vía una resistencia a la fisuración demasiado baja para las -

aplicaciones industriales corrientes.

- Se ha comprobado también que los productos según la invención tienen, manteniéndose por lo demás iguales todas las demás condiciones, unas propiedades tanto mejores cuanto más bajo sea el coeficiente de penetración del betún, siendo la relación que existe entre ellos sensiblemente de tipo lineal. Esta es la razón por la que en la práctica los betunes que tienen un coeficiente de penetración medio superior a 250 no presentan más que poco interés para los productos preparados en las condiciones óptimas de los procedimientos de la invención.
- 5.
- 10.

- Aunque sea conocida la catálisis ácida para la reticulación de los copolímeros de etileno-éster vinílico por un aldehído o una cetona, se ha comprobado que numerosos ácidos son inadecuados a tal efecto y que el ácido bórico da los mejores resultados. Así, los ácidos adípico y tricloroacético dan unos productos de propiedades inferiores a las de los productos reticulados por el alcoholato como se verá comparando los ensayos 67 y 71 de una parte, 68 y 73 de otra parte.
- 15.

- Los copolímeros de etileno-éster vinílico utilizables en la presente invención tienen contenidos muy variables de éster vinílico. Se ha comprobado, permaneciendo por lo demás iguales todas las otras condiciones, que la resistencia a la fisuración de los productos según la invención es generalmente tanto mejor cuanto mayor sea el contenido del copolímero en éster vinílico. Por el contrario, esta resistencia a la fisuración es tanto mejor cuanto más bajo sea el índice de fluidez del copolímero, y depende también de manera compleja del secuenciamiento del copolímero.
- 20.
- 25.

- Una segunda categoría de productos según la inven-
- 30.

ción está constituida por mezclas de la primera categoría que comprenden además de 10 a 50% en peso de azufre con relación al betún.

- Son preferidas particularmente las composiciones --
5. que comprenden de 55 a 87% en peso de betún, de 7 a 32% en peso de azufre y de 3 a 22% en peso de un copolímero de etileno éster vinílico parcialmente reticulado por medio de puentes -- de tipo -O-M-O-, o -O-CRR'-O-.

- En las composiciones según la invención, el azufre
10. es dispersado con referencia bajo forma de partículas de tamaño inferior a 10 micras con el fin de que conserve el material unas propiedades de envejecimiento excepcionales. El azufre -- incorporado a estas composiciones puede ser plastificado eventualmente por medio de agentes conocidos tales como los diferentes polisulfuros.
- 15.

- Se conoce además la patente de la República Federal Alemana nº 2.019.537 que describe unas composiciones moldeables que comprenden (A) a lo sumo 95% en peso de betún, (B) por lo menos 5% en peso de al menos una poleolefina, (C) de
20. 0,5 a 30% en peso con relación a (A + B) de azufre y (D) de 0,05 a 5% en peso con relación a (A + B) de un acelerador de vulcanización de tipo derivado sulfurado orgánico; estas composiciones pueden ser preparadas por acción de dicho acelerador sobre una mezcla de betún y de azufre seguido por la adición
25. ulterior de poleolefina, es decir que la acción del acelerador sobre la poleolefina no es necesaria mientras que la presente invención implica la reticulación al menos parcial del copolímero. De otra parte, dicho acelerador de vulcanización y los agentes de reticulación de la presente invención --
30. engendran sobre los constituyentes en presencia diferentes ti

pos de acción dado que el átomo de puenteado del primero es un metaloide mientras que el átomo de puenteado de los segundos es bien un metal o bien el boro. Sin restringir el alcance de la invención por una teoría explicativa particular, parece que estas propiedades excepcionales son debidas a la influencia física del azufre sobre la viscosidad del medio y que este efecto actúa en sinergia con el efecto de los agentes de reticulación utilizados para introducir los puentes de tipo -O-M-O-, -O-B-O- o -O-CRR'-O-.

10. Las composiciones de la presente invención pueden ser preparadas incorporando de manera homogénea la cantidad deseada de azufre a las composiciones de la solicitud de patente principal, pero para obtener los mejores resultados se operará con preferencia mezclando primeramente el azufre con el betún y el copolímero antes de hacer sufrir a este último el tratamiento de reticulación. En este último caso, se hace reaccionar primeramente a una temperatura de 150 a 220°C una mezcla que comprende de 55 a 87% en peso de betún, de 7 a 32% en peso de azufre y de 3 a 22% en peso de un copolímero de etileno-éster vinílico con un alcoholato metálico $M(OR'')_n$ presente a razón del 0,2 al 1,5% en peso con relación al conjunto betún-copolímero, teniendo M y R'' los significados precedentes.

25. Se obtiene así una composición cuyo copolímero está parcialmente reticulado por medio de puentes -O-M-O-.

30. Para obtener composiciones según la invención en las que el copolímero esté reticulado por medio de puentes -O-B-O- solamente, se hace reaccionar, a una temperatura de 170 a 220°C, a los productos obtenidos en la etapa precedente con el ácido bórico introducido en una relación molar - - - -

- $\frac{H_3BO_3}{M(OR^1)_n}$ de 1 a 10. Por último, para obtener composiciones según la invención cuyo copolímero esté reticulado por medio de puentes -O-B-O- y puentes -O-CRR'-O-, se hace reaccionar, a una temperatura de 150 a 220°C, a los productos obtenidos -
5. en la etapa precedente con un compuesto carbonilado RR'CO presente en una relación molar $\frac{RR'CO}{M(OR^1)_n}$ de 3 a 15, designando R y R' bien sea el hidrógeno o bien un radical alifático o aromático.

- Para obtener en las composiciones según la invención
10. una dispersión de azufre bajo forma de partículas de tamaño inferior a 10 micras, se empleará cualquier dispositivo conocido tal como turbinas o turbo-emulsores.

- Todos los productos según la invención presentan --
15. las propiedades perseguidas en la industria de la estanqueidad, donde encuentran diversas aplicaciones, principalmente en los trabajos de estanqueidad como por ejemplo la consolidación de tejados y depósitos, así como en la técnica de los revestimientos para carreteras. En este último campo, tienen como --
20. principales ventajas la facilidad de utilización en la obra, el buen comportamiento bajo el efecto del tráfico pesado, la resistencia a la deformación, al agua, al hielo y a las grandes variaciones de temperatura. Principalmente, pueden ser re fundidas y refrigeradas varias veces sin ninguna alteración y sin desprendimiento de hidrógeno sulfurado.

25. Las composiciones de la presente invención pueden ser asociadas con las gravas, con adición eventual de agentes que favorezcan la adhesividad, para fabricar materiales revestidos en caliente o en frío, morteros y hormigones bituminosos.

30. Los ejemplos que siguen tienen por objeto ilustrar

varios aspectos de la invención y no deban ser interpretados como limitativos de la misma.

EJEMPLO 1

Los productos de base de la mezcla son:

5. - Un betún proveniente de la destilación bajo vacío de aceites de petróleo y definido por el coeficiente de penetración de la aguja bajo carga determinada, medido según la norma ASTM D5-52. A 25°C, el mínimo y el máximo de penetración del betún utilizado son respectivamente de 40 y 50.
10. - Un copolímero de etileno-acetato de vinilo de índice de fluidez de 2 gr/10 minutos y que tiene un contenido de acetato de vinilo igual al 12% en peso. Este copolímero está caracterizado además por un punto Vicat de 80°C, un punto de fusión de 98°C, una resistencia a la ruptura de 210 kg/cm² y un alargamiento a la ruptura del 600%.

- Se introduce 80% en peso de betún en estado líquido (fundido en estufa) y 20% en peso de copolímero en granulado en un reactor de vidrio Pyrex calentado por baño de aceite.

Se eleva el conjunto a una temperatura de 210°C y se mantiene

20. la agitación durante 25 minutos con el fin de obtener la fusión total del copolímero y su dispersión conveniente en el betún. Se añade el isopropilato de aluminio (I.P.A.) a razón de 0,5% en peso con relación a la mezcla y después al cabo de 10 minutos se añade el ácido bórico H₃BO₃ y luego 10 minutos
25. más tarde la hexametilentetramina (CH₂)₆N₄ según los porcentajes ponderales en relación con la mezcla que están indicados en la Tabla I que sigue. Se mantiene una agitación constante durante toda la manipulación y durante los 10 minutos que siguen a la adición de la hexametilentetramina. Inmediatamente después, se moldea a 100°C el producto en placas de -
- 30.

2 milímetros de espesor del que se mide las características a la ruptura R_0 y A_0 .

- Para comprobar el envejecimiento en el agua de estas muestras, se sumergen en el agua destilada a temperatura ambiente (20°C) de manera que todas las caras estén en contacto con el líquido. Se mide de nuevo:
- 5. - sus características R_8 y A_8 a la ruptura al cabo de 8 días,
 - sus características R_{49} y A_{49} a la ruptura al cabo de 7 semanas,
 - 10. - sus características R_{77} y A_{77} a la ruptura al cabo de 11 semanas.

Por último, para comprobar la estabilidad al calor de estas muestras se recorta provetas que se coloca en una estufa ventilada a 70°C. Se mide entonces:

- 15. -sus características R_5^7 y A_5^7 a la ruptura al cabo de 5 días,
- sus características R_{10}^7 y A_{10}^7 a la ruptura al cabo de 10 días.

La Tabla I que sigue resume todos estos datos e indica en cada caso el valor del producto $R \times A$ que mide la resistencia a la fisuración.

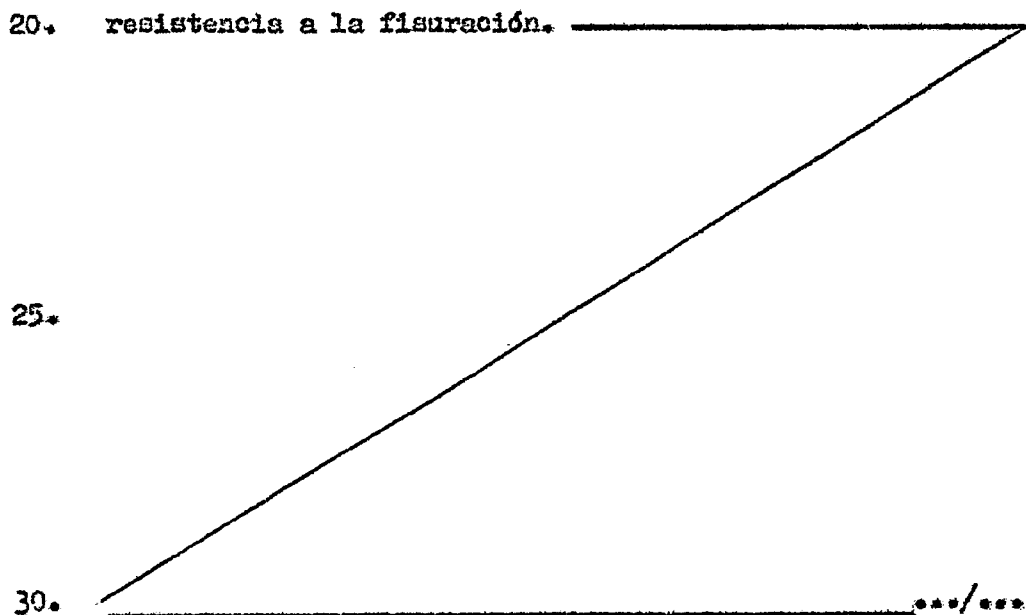


TABLA I

Ensayo nº	1	2	3	4
5. % H ₂ PO ₃	0	0,33	0,66	0,33
% (CH ₂) ₆ N ₄	0	0,45	0,45	0,90
R ₀ x A ₀	4260	8700	9280	6600
10. R ₈ x A ₈	-	-	15920	8550
R ₄₉ x A ₄₉	-	-	9350	-
R ₇₇ x A ₇₇	-	-	-	6800
R' ₅ x A' ₅	5600	9600	-	-
R' ₁₀ x A' ₁₀	5430	9150	-	-

15. Estos ensayos muestran la estabilidad del comportamiento frente a la luz, al agua y al calor, de los productos según la invención. Se observa en todos los casos que la resistencia a la fisuración pasa por un máximo al cabo de unos días.

EJEMPLO 2

20.

Los productos de base utilizados son el copolímero y el betún del ejemplo 1.

25. Se introduce 80% en peso de betún y 20% en peso de copolímero en un amasador-extrusionador O'Toole de una capacidad total de 40 litros. Se eleva la temperatura del aceite del circuito de calentamiento a 230°C y se mantiene durante 55 minutos la velocidad de pala del agitador a 60 vueltas/mi-
 30. nuto. Se obtiene una mezcla homogénea cuya temperatura es cercana a los 170°C. Se añade entonces 0,5% en peso (con relación a la mezcla) de isopropilato de aluminio, lo que tie-

ne por efecto aumentar la viscosidad de manera importante. Al cabo de 10 minutos de espera se añade 0,33% de ácido bórico y 15 minutos más tarde se comienza la adición de 0,64% de paraformaldehído en pequeñas fracciones; esta última operación se escalona en 12 minutos.

La agitación a 60 vueltas/minuto ha sido mantenida constante durante la manipulación y se prosigue durante 8 minutos entre el final de la adición de paraformaldehído y el comienzo de la extrusión. Se moldea las placas en las condiciones del ejemplo 1. Se comprueba entonces el envejecimiento en el agua durante 8 días según el mismo método que en el ejemplo precedente: se observa que el producto R x A no es modificado, es decir que la muestra es estable a la hidrólisis.

Se comprueba también la estabilidad al calor según el método del ejemplo 1 y se mide las resistencias a la fisuración al cabo de 5, 15 y 20 días respectivamente. Estos valores, comparados en la Tabla II que sigue con el medido instantáneamente después de la preparación de la muestra no envejecida, muestran también el buen comportamiento de las mezclas tratadas según la invención.

TABLA II

	$R_0 \times A_0$	$R'_5 \times A'_5$	$R'_{15} \times A'_{15}$	$R'_{20} \times A'_{20}$
25.	10440	10250	12700	10540

Se extrae con heptano en un Soxhlet Kumagawa la mezcla tratada según la invención y se recoge 17% en peso de residuo. Siendo soluble el copolímero de base en el heptano caliente, el residuo que da en el xileno herviendo un gel insoluble es copolímero de etileno-acetato de vinilo reticulado.

POOR
QUALITY

La tasa de reticulación es pues $\frac{17}{20} = 85\%$

EJEMPLO 3

Se utiliza los productos de base de la mezcla del ejemplo 1 en las condiciones operativas de este ejemplo. La relación másica del isopropilato de aluminio es del 0,5%, la del ácido bórico del 0,33% y la del paraformaldehído que reemplaza aquí a la hexametilentetramina del 0,64%. Se hace variar la duración t , expresada en minutos, de agitación después de la adición del paraformaldehído. El ensayo número 1 del ejemplo 1 sirve de ensayo testigo y las notaciones de las características a la rotura son idénticas a las del ejemplo 1. La Tabla III que sigue muestra, de una parte, la influencia desfavorable de un prolongamiento de la agitación y, de otra parte, la estabilidad del producto al agua y al calor.

15.

TABLA III

Ensayo: nº	t(mn)	$R_0 \times A_0$	$R_8 \times A_8$	$R'_{15} \times A'_{15}$	$R'_{15} \times A'_{15}$
5	10	8500	3600	9520	8720
6	45	4300	-	-	-
7	105	1280	-	-	-

20.

EJEMPLO 4

Los productos de base empleados son el betún y el copolímero del ejemplo 1.

Se introduce un cierto porcentaje en peso (indicado en la Tabla IV que sigue) de betún y su complemento de copolímero en un amasador Brabender con una capacidad de 300 ml. Se eleva la temperatura del aceite del circuito de calentamiento a 220°C y se mantiene la velocidad de pala del agitador a 70 vueltas/minuto hasta 10 minutos después de la fusión del copolímero. Se obtiene entonces una mezcla homogénea cuya tempera

30.

- tura es cercana a los 180°C. Se añade un cierto porcentaje (indicado en la Tabla IV que sigue) ponderal con relación a la mezcla de isopropilato de aluminio (I.P.A.) y se deja reaccionar durante 10 minutos. Se añade el ácido bórico H_3BO_3 en una relación ponderal $\frac{H_3BO_3}{I.P.A.}$ igual a 0,66, y luego 10 minutos más tarde el paraformaldehído $(CH_2O)_n$ en una relación ponderal $\frac{(CH_2O)_n}{I.P.A.}$ igual a 1,28. Se mantiene constante la agitación a 70 vueltas/minuto durante toda la manipulación y se prosigue durante 10 minutos entre el final de la adición de paraformaldehído y el comienzo de la extrusión. Se observa bruscas variaciones del par de agitación después de la adición de los reactivos: así este par que vale 120 unos segundos antes de la adición del I.P.A. pasa a 380 al cabo de 3 minutos y luego a 250 al cabo de 10 minutos. Cuando se añade el ácido bórico pasa a 180 en medio minuto mientras que en el mismo tiempo -- pasa a 250 en ausencia de ácido bórico.

Se deja reposar durante 24 horas el producto así preparado y luego se transforma por moldeo en la prensa a 100°C (120°C cuando la tasa de I.P.A. es del 1%) en placas de 2 milímetros de espesor de las que se mide las características a la ruptura A_0 y R_0 .

25.

30.

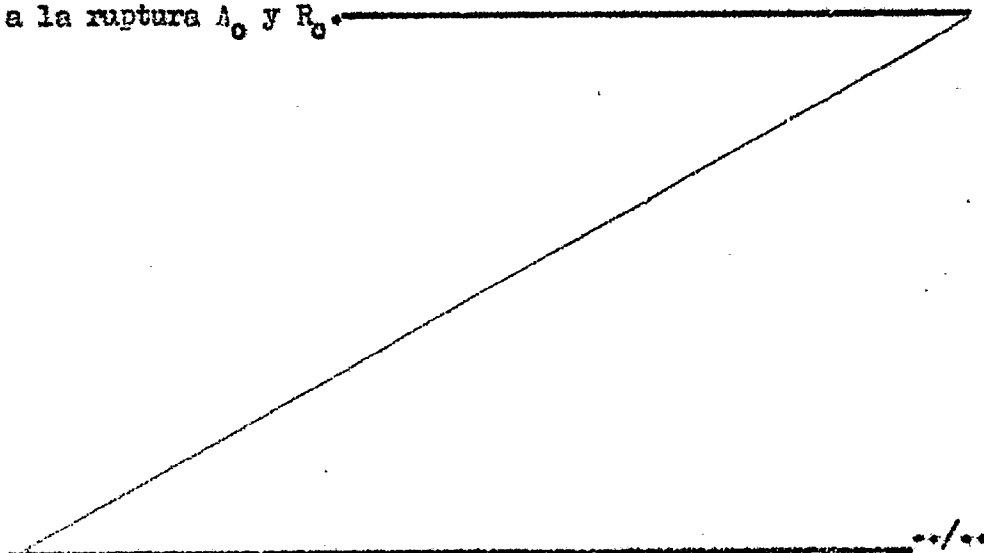


TABLA IV

	Ensayo nº	% Betún	% I.P.A.	$R_0 \times A_0$
5.	8	90	0	1700
	9	90	0,5	2300
	10	90	0,75	8900
	11	90	1	5500
10.	12	80	0	3700
	13	80	0,25	6000
	14	80	0,5	16500
	15	80	0,75	29000
	16	80	1	19000
15.	17	70	0	9900
	18	70	0,25	17000
	19	70	0,5	28000
	20	70	0,75	37000
	21	70	1	27000
20.	22	60	0	34000
	23	60	0,25	48000
	24	60	0,5	62000
	25	60	0,75	69000
	25.	26	60	1

Para el ensayo número 14, la tasa de reticulación medida por filtración bajo 3 bares a 70°C sobre un miliporo de 8 micras vale 15%.

Se comprueba, de otra parte, que el factor de mejora de la resistencia a la fisuración, por ejemplo entre los

ensayos sin I.P.A. y los que tienen 0,75% de I.P.A. vale 8 en presencia de 80% de betún y solamente 2 en presencia de 60% de betún. La figura 1 muestra la evolución de la resistencia a la fisuración para las mezclas que comprenden 90% (curva A), 80% (B), 70%(C) y 60%(D) de betún.

EJEMPLO 5

Los productos de base utilizados son:

- el betún del ejemplo 1,
- un copolímero de etileno-acetato de vinilo de índice de flui
10. dez igual a 2 gr/10 minutos y con un contenido de acetato - -
igual al 24% en peso. Tiene un punto Vicat de 60°C, un punto
de fusión de 87°C, una resistencia a la ruptura de 320 kg/cm²
y un alargamiento a la ruptura de 1.100%.

Las condiciones operativas son idénticas a las del
15. ejemplo 4.

La Tabla V que sigue resume los valores de la resis
tencia a la fisuración antes del envejecimiento, cuya figura
2 muestra la evolución para mezclas que comprenden 90% (curva
A), 80% (B), 70% (C) y 60% (D) de betún. Se comprueba que el
20. factor de mejora de esta resistencia a la fisuración, por --
ejemplo entre los ensayos sin I.P.A. y los que tienen un 1%
de I.P.A., vale 14,4 en presencia de 80% de betún y solamente
2,7 en presencia de 60% de betún.

25.

30.

..//.

TABLA V

	Ensayo nº	% Betún	% I.P.A.	$R_0 \times A_0$
5.	27	90	0	1200
	28	90	0,25	4500
	29	90	0,5	6900
	30	90	0,75	20500
	31	90	1	13000
10.	32	80	0	3600
	33	80	0,25	8100
	34	80	0,5	20000
	35	80	0,75	44000
	36	80	1	52000
15.	37	70	0	9600
	38	70	0,25	22000
	39	70	0,5	40000
	40	70	0,75	62000
	41	70	1	60000
20.	42	60	0	31000
	43	60	0,25	42000
	44	60	0,5	59000
	45	60	0,75	77000
	25.	46	60	1

EJEMPLO 6

En las condiciones y con los materiales de base del ejemplo 4, se trata una mezcla que comprende 20% de copolímero por 0,75% de isopropilato de aluminio y 0,96% de paraformaldehído. La tabla VI que sigue muestra que la resistencia a

la fisuración de los productos así fabricados pasa por un máximo cuando se hace variar la concentración del ácido bórico con relación a la mezcla. Esta evolución está representada gráficamente en la figura 3. Aquí la relación molar $\frac{H_3BO_3}{\text{isopropilato}}$

5. varía entre 1,7 y 8,8.

TABLA VI

Ensayo	% H_3BO_3	$R_o \times A_o$
47	0,4	25700
10. 48	0,5	29500
49	0,6	31800
50	1,0	37200
51	1,4	34900
52	1,7	28000
15. 53	2,0	24100

EJEMPLO 7

En las condiciones y con los materiales de base del ejemplo 4, se trata una mezcla que comprende 20% de copolímero por 0,75% de isopropilato de aluminio y 0,5% de ácido bórico.

20. La tabla VII que sigue muestra que la resistencia a la fisuración de los productos pasa por un máximo cuando se hace variar la concentración del paraformaldehído con relación a la mezcla. Esta evolución está representada gráficamente en la figura 4. Aquí la relación molar $\frac{\text{aldehído}}{\text{isopropilato}}$ varía entre 4,5

25. y 13,6.

30.

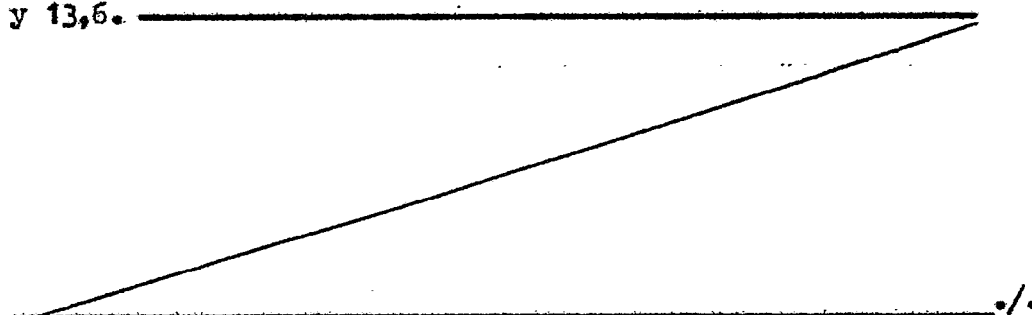


TABLA VII

Ensayo	% (CH ₂ O) _n	R ₀ x A ₀
54	0,5	25940
55	0,7	30570
56	0,75	32720
57	0,96	29500
58	1,5	25500

5. La estabilidad de estos productos al envejecimien--
10. to por el agua es satisfactoria; por ejemplo después de 30 --
días la resistencia a la fisuración de la muestra número 58
medida según el método del ejemplo 1 vale 28.400.

EJEMPLO 8

15. Se trata en las condiciones del ejemplo 4 una mez--
cla que comprende 80% del betón del ejemplo 1 y 20% de un co--
polimero de etileno-acetato de vinilo con un índice de flui--
dez de 9,5 gr/10 minutos y un contenido de acetato igual al --
27% en peso.

20. La resistencia a la fisuración R₀ x A₀ vale enton--
ces 10.200 para una dosis de 0,5% de I.P.A. (ensayo número 59)
y 28.000 para una dosis de 0,75% de I.P.A. (ensayo número 60).
Por comparación con los ensayos 34 y 35 del ejemplo 5 referen--
te a un copolímero con un contenido de acetato muy parecido,
se observa que el aumento del índice de fluidez del copolíme--
25. ro incluye desfavorablemente en las propiedades de la mezcla
tratada, aunque las mismas siguen siendo muy superiores a las
de la mezcla testigo (ensayo número 32).

EJEMPLO 9

30. Se trata en las condiciones del ejemplo 4 mezclas --
que comprenden 20% del copolímero de etileno-acetato de vini--

lo del ejemplo 1 y 80% de betunes de coeficientes de penetración (medidos según la norma ASTM D5-52) diferentes:

- el del ejemplo 1 designado por B₁
- teniendo B₂ un mínimo y máximo de penetración de 80 y 100 respectivamente
- teniendo B₃ un mínimo y máximo de penetración de 180 y 220 respectivamente.

La Tabla VIII que sigue resume las medidas de resistencia a la fisuración antes del envejecimiento, cuya evolución en función del coeficiente de penetración medio está traducida gráficamente en la figura 5. Las curvas A y B corresponden respectivamente a tasas de I.P.A. de 0,5 y 0,75%. Se observa que la resistencia a la fisuración es superior al valor testigo del ensayo número 12 mientras que el coeficiente de penetración medio es inferior a 170 en la curva A y a 250 en la curva B.

TABLA VIII

Ensayo	Betón	% I.P.A.	R ₀ x A ₀	
20.	14	B ₁	0,5	16500
	61	B ₂	0,5	10800
	62	B ₃	0,6	600
	15	B ₁	0,75	29000
25.	63	B ₂	0,75	24600
	64	B ₃	0,75	9800

EJEMPLO 10

Se trata en las condiciones del ejemplo 4 las mezclas de este ejemplo. No obstante la naturaleza y la proporción ponderal de los agentes reactivos (alcoholato, ácido, -

aldehído) con relación a la mezcla son objeto de variaciones indicadas en la Tabla IX que sigue que resume las medidas de resistencia a la fisuración antes del envejecimiento. Para cada ensayo aparecen además las referencias del testigo no tratado y la referencia del testigo tratado por los reactivos — del ejemplo 4 (I.P.A., H_3BO_3 , paraformaldehído).

Además, las muestras así preparadas revelan una buena estabilidad al calor; así, en las condiciones de medida — y con las notaciones precisas en el ejemplo 1, se revela como valores del producto $R'_{15} \times A'_{15}$ 15.300 para el ensayo número 65 y 14.400 para el ensayo número 67.

La relación molar $\frac{\text{aldehído}}{\text{alcoholato}}$ vale 8,7 para los ensayos número 65 y 70.

TABLA IX

Ensayo nº	% Betón	Alcoholato	Acido	Aldehído	$R_0 \times A_0$	Testigo
15. 65	80	0,83% $Tl(OC_4H_9)_4$	0,33% H_3BO_3	0,64% $(CH_2O)_n$	12900	13,15
20. 66	80	2,75% $NaOC_5H_{11}$	0,5% H_3BO_3	0,96% $(CH_2O)_n$	750	13,16
67	80	0,5% I.P.A.	2,5% CCl_3COH	0,54% $(CH_2O)_n$	7300	13,15
68	80	0,75% I.P.A.	1,17% acido adibico	0,96% $(CH_2O)_n$	2300	13,16
25. 69	70	0,75% I.P.A.	0,5% HBO_2	0,96% $(CH_2O)_n$	51000	18,20
67	70	0,75% I.P.A.	0,5% H_3BO_3	3,4% C_6H_5CHO	38000	18,20

EJEMPLO 11

30. Se trata en las condiciones del ejemplo 4 las mez—

clas de este ejemplo sucesivamente con el isopropilato de aluminio y el ácido bórico en las proporciones ponderales mencionadas en la Tabla X (no se emplea para formaldehído). Estén resumidas en ella las resistencias a la fisuración antes del envejecimiento y después del envejecimiento térmico en las condiciones del ejemplo 1. Los ensayos número 71 y 73 pueden constituir testigos para los ensayos número 14 y 20 respectivamente.

TABLA X

10.

Ensayo nº	% Be tun	% I.P.A.	% H ₃ BO ₃	R ₀ x A ₀	R ₇ x A ₇	R ₁₅ x A ₁₅
71	80	0,5	0	8500	-	-
72	80	0,5	0,33	10500	-	-
15. 73	70	0,75	0	23000	29800	30800
74	70	0,75	0,5	36000	40400	-

EJEMPLO 12

Se aplica a las muestras del ejemplo 4 el método de medida de la estabilidad al calor expuesto en el ejemplo 1. Así, la Tabla XI que sigue recoge las resistencias a la fisuración respectivamente después de 10, 15 y 20 días.

20.

TABLA XI

Ensayo nº	R ₁₀ x A ₁₀	R ₁₅ x A ₁₅	R ₂₀ x A ₂₀
25. 11	-	12600	12600
15	-	27000	-
16	-	-	23000
19	36000	-	-
23	48000	47000	45500
30. 24	64500	59500	-

Se aplica también a las muestras del ejemplo 4 el método de medida de la estabilidad al agua expuesto en el ejemplo 1 y se toma al cabo de 15, 30 y 66 días las resistencias a la fisuración que figuren en la Tabla XII que sigue.

5.

TABLA XII

Ensayo nº	11	13	16	18	20	21	26
R ₁₅ x A ₁₅	8200	11000	30000	27000	-	49000	58000
10. R ₃₀ x A ₃₀	9300	12500	24500	-	-	-	-
R ₆₀ x A ₆₀	-	-	-	37000	51000	49000	60000

EJEMPLO 13

15. Se mezcla a una temperatura de 180°C, en un sistema constituido por un amasador y una turbina, 75% en peso de un betón cuyos mínimo y máximo de penetración según la norma -- ASTM D5-52 son de 40 y 50, 20% en peso de azufre y 5% en peso de un copolímero de estileno-acetato de vinilo con un índice de fluidaz igual a 2 gr/10 minutos y un contenido de acetato igual al 24% en peso. Se prosigue la operación de mezcla hasta la perfecta homogeneidad. Se añade 0,6% en peso, con relación al conjunto, de isopropilato de aluminio y se deja reaccionar durante 10 minutos. Se añade 0,8% en peso, con relación al conjunto, de ácido bórico H₃BO₃ y luego, 10 minutos más tarde, 0,6% en peso de paraformaldehído (CH₂O)_n. Se mantiene una intensa agitación durante todas estas operaciones y se prosigue la misma 10 minutos después de la adición del paraformaldehído. Después de la puesta en forma y el enfriamiento, el producto así obtenido está listo para ser utilizado co
- 20.
- 25.
- 30.

mo revestimiento de estanqueidad.

N O T A

La Patente de Invención que se solicita por veinte años para España, de acuerdo con la vigente Legislación, deberá recaer sobre: "PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE NUEVAS COMPOSICIONES DE BETUN, COPOLIMERO DE ETILENO-ESTER VINILICO Y EVENTUALMENTE AZUFRE", con Prioridad de la solicitud de Patente en Francia nº 75/28 851, de fecha 19-9-75, y Prioridad de solicitud de Certificado de Adición en Francia nº 76/25237 de fecha 19-8-76, según las características esenciales de las siguientes: _____

15.

20.

25.

30.

..//..

REIVINDICACIONES

- 19.- Procedimiento de preparación de mezclas que comprenden como máximo 95% en peso de betún y por lo menos 5% en peso de copolímero de etileno-éster vinílico en las que el copolímero está parcialmente reticulado por medio de puentes --O-M-O--, siendo M un metal de valencia superior o igual a 2, perteneciente a los grupos II, III, IV o V de la Tabla periódica de los elementos, siendo elegido M mas particularmente entre el magnesio, el calcio, el cinc, el aluminio, el germanio, el estaño, el circonio, el hafnio, el antimonio, el tántalo, el titanio, el torio y el uranio, caracterizado porque se hace reaccionar a una temperatura de 150 a 220°C una mezcla que comprende como máximo 95% en peso de betún y por lo menos 5% en peso de un copolímero de etileno-éster vinílico con un alcoholato metálico $M(OR^{n'})_n$ presente a razón de 0,2 a 1,5% en peso con relación a la mezcla, siendo M un metal de valencia n superior o igual a 2 perteneciente a los grupos II, III, IV o V de la Tabla periódica de los elementos, y designando R^{n'} un radical alquilo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono.
5. 10. 15. 20.

- 28.- Procedimiento de preparación de mezclas en las que el copolímero está reticulado por medio de puentes --O-B-O- solamente, caracterizado porque se hace reaccionar, a una temperatura de 170 a 220°C, los productos obtenidos por el procedimiento de la reivindicación 1 con el ácido bórico introducido en una relación molar $\frac{H_3BO_3}{M(OR^{n'})_n}$ de 1 a 10.
- 25.

36.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque la relación molar $\frac{H_3BO_3}{M(OR^{n'})_n}$ está comprendida entre 3 y 8.

30. 48.- Procedimiento de preparación de mezclas reticu

ladas por medio de puentes -O-B-O- y de puentes -O-CRR'-O-, caracterizado porque se hace reaccionar a una temperatura de 150 a 220°C los productos obtenidos por el procedimiento según la reivindicación 2 con un compuesto carbonilado RR'CO

5. presente en una relación molar $\frac{RR'CO}{M(OR'')_n}$ de 3 a 15, designando R y R' bien sea el hidrógeno o bien un radical alifático o aromático.

- 5a.- Procedimiento de preparación de mezclas que --
contienen de 55 a 87% en peso de betún, de 7 a 32% en peso de
10. azufre y de 3 a 22% en peso de un copolímero de etileno-éster
vinílico en las que dicho copolímero está parcialmente reticu-
lado, según la reivindicación 1, caracterizado porque se pone
en reacción una mezcla que contiene de 55 a 87% en peso de be-
tún, de 7 a 32% en peso de azufre y de 3 a 22% en peso de un
15. copolímero de etileno-éster vinílico, a una temperatura com-
prendida entre 150 y 220°C, con un alcoholato metálico $M(OR'')_n$
presente a razón de 0,2 a 1,5% en peso con relación al con-
junto de betún y copolímero, siendo R'' un radical alquilo -
que tiene de 1 a 12 átomos de carbono.

20. 6a.- Procedimiento para la preparación de mezclas -
en las que el copolímero de etileno-éster vinílico está par-
cialmente reticulado por puentes -O-B-O- caracterizado porque
se pone en reacción los productos obtenidos por el procedi-
miento de la reivindicación 5, a una temperatura comprendida
25. entre 170 y 220°C, con ácido bórico introducido en una rela-
ción molar $\frac{H_3BO_3}{M(OR'')_n}$ de 1 a 10.

- 7a.- Procedimiento para la preparación de mezclas
en las que el copolímero de etileno-éster vinílico es reticu-
lado parcialmente por medio de puentes -O-CRR'-O- caracteriza-
30. do porque los productos obtenidos por la puesta en práctica --

del procedimiento según la reivindicación 6 son puestos en --
reacción, a una temperatura comprendida entre 150 y 220°C, --
con un compuesto carbonilado de fórmula RR^1CO utilizado en --
una relación molar $\frac{RR^1CO}{M(OR^1)_n}$ comprendida entre 3 y 15.

5. 8a.- Procedimiento según una de las reivindicaciones
4 y 7, caracterizado porque se forma el compuesto carbonila--
do en el medio reaccional por reacción entre de una parte el
ácido bórico y el agua y de otra parte un tercer compuesto.

10. 9a.- Procedimiento según la reivindicación 8, carac
terizado porque el compuesto carbonilado es el formaldehído -
formado por reacción entre el ácido bórico, el agua y hexame-
tilentetramina.

15. 10a.- Procedimiento según una cualquiera de las rei
vindicaciones 4, 7 y 9, caracterizado porque la relación - -
 $\frac{RR^1CO}{M(OR^1)_n}$ está comprendida entre 6 y 11.

11a.- Procedimiento según una cualquiera de las rei
vindicaciones 1 a 10, caracterizado porque el copolímero com-
prende de 5 a 70% en peso de éster vinílico que tiene de 3 a
12 átomos de carbono.

20. 12a.- Procedimiento según la reivindicación 11, ca-
racterizado porque el éster vinílico es un acetato de vinilo.

13a.- "PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE NUEVAS COMPO
SICIONES DE BETUN, COPOLIMERO DE ETILENO-ESTER VINILICO Y EVEN
TUALMENTE AZUPRE".

25. Según queda sustancialmente descrito en la presente

.../...

- 33 -

memoria que consta de treinta y tres hojas, escritas a máquina por una sola cara y acompañada de dibujos.

Madrid, 18 SEP. 1976

SOCIÉTÉ CHIMIQUE DES CHARBONNAGES -CDF CHIMIE.

P.F.



FIG.1

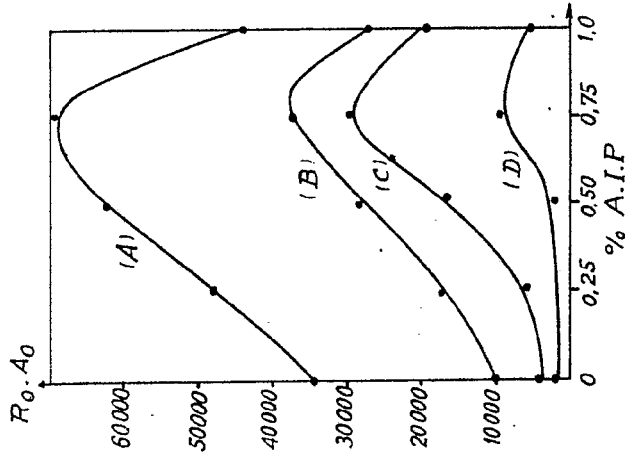


FIG.2

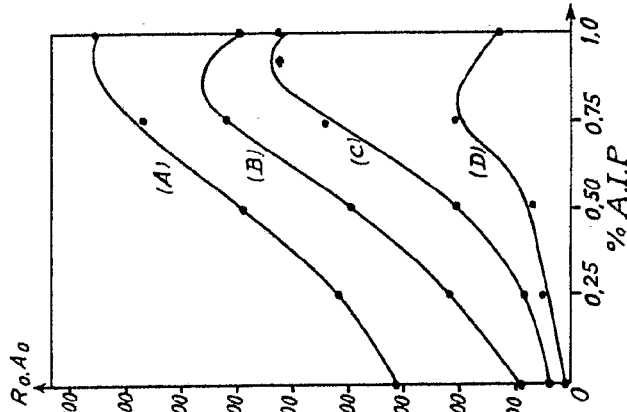
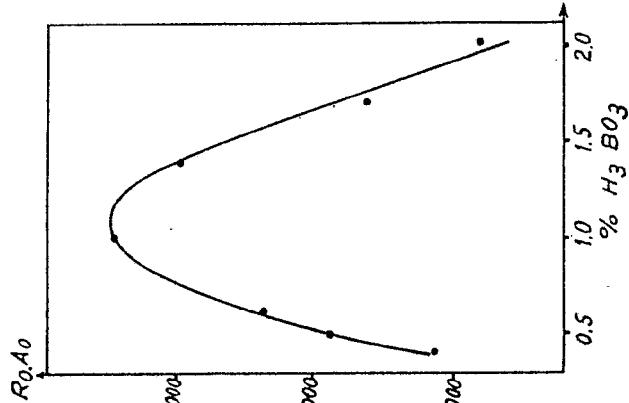


FIG.3



18 SEP. 1976

Madrid,
P.P.

Rw

Escala variable

Fig. 1

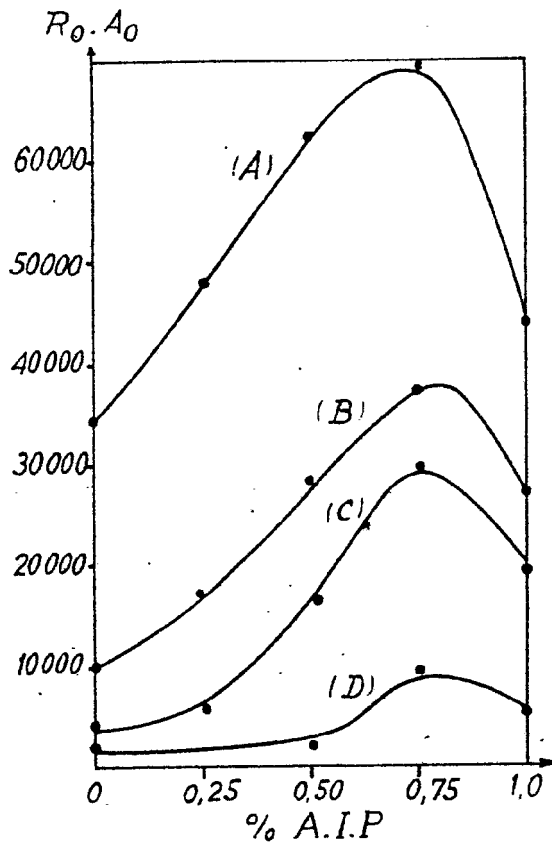
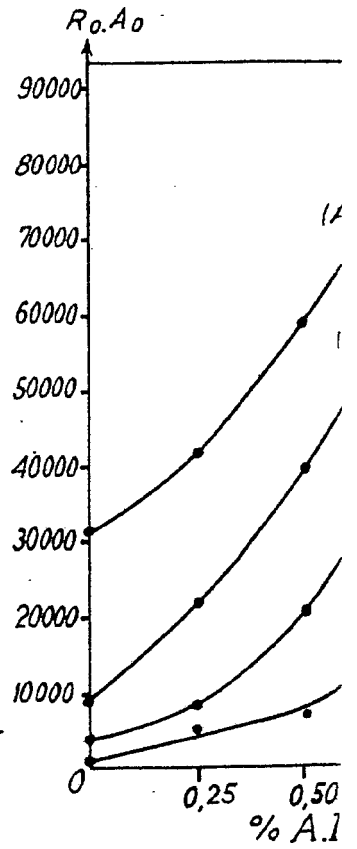


Fig. 2



Escala variable

Fig. 2

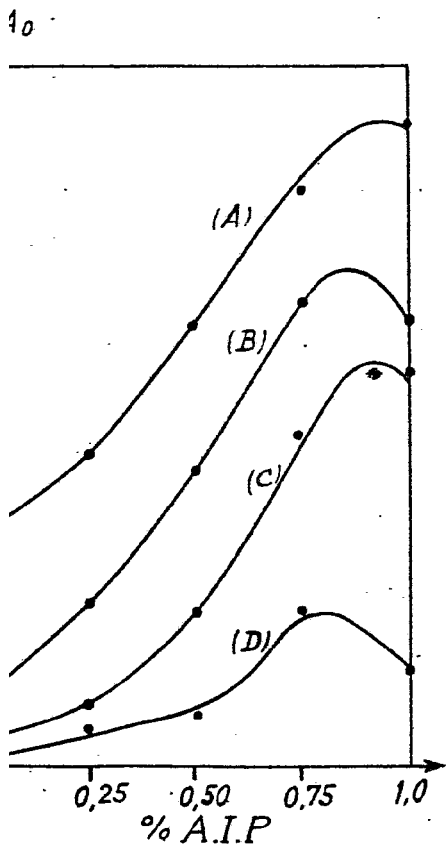
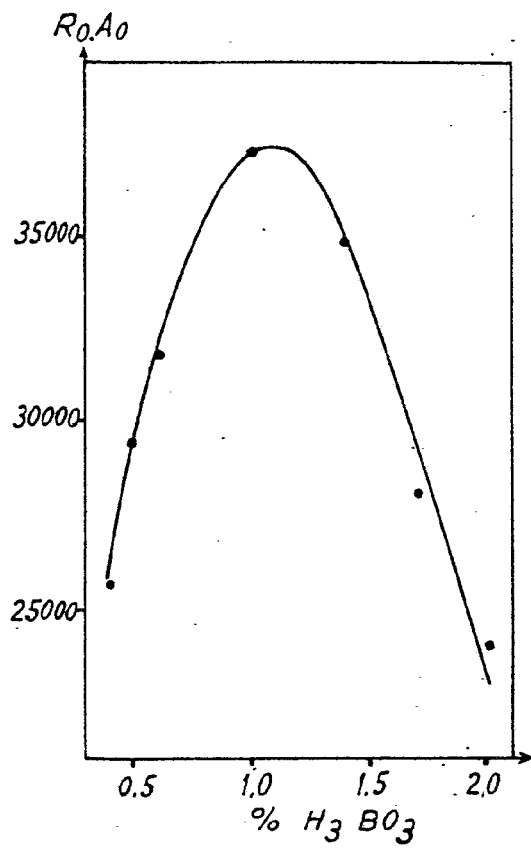


Fig. 3



Madrid, 18 SEP. 1976
P.P.
Tlw

Fig. 4

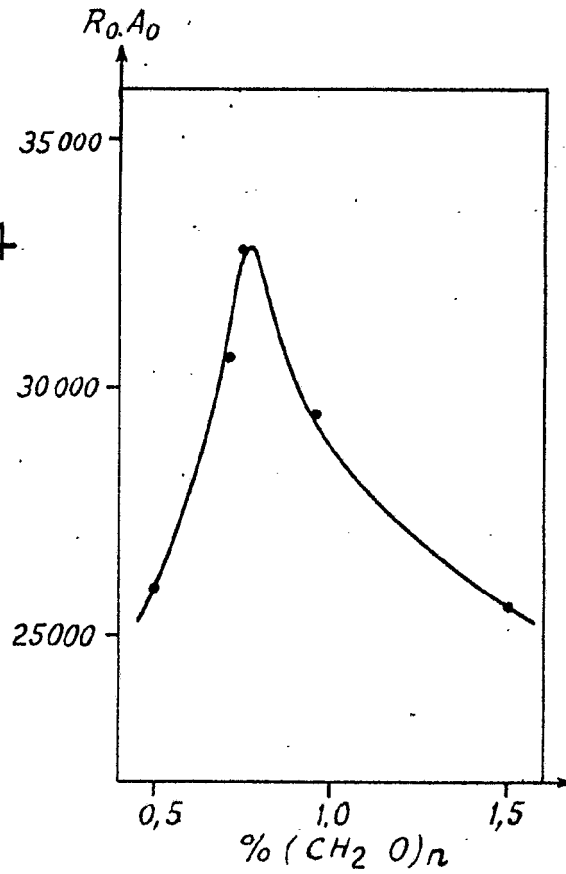
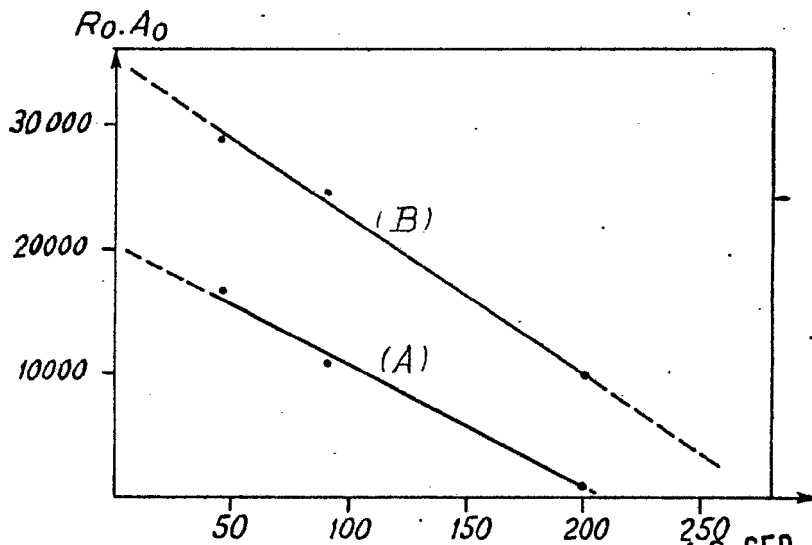


Fig. 5



Escala variable

Madrid,
P.P.

18 SEP. 1976