

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

19	ES	11	485814	10	A1
		21			
		22	FECHA DE PRESENTACION		
			9 de Noviembre de 1978		

PATENTE DE INVENCION

30	PRIORIDADES:	32	FECHA	33	PAIS
	31	NUMERO			
		78 31689	9 de Noviembre de 1978		Francia

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	62	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			C08L 45100 C08L 53102 C08K 3106 E01C 7100		

64	TITULO DE LA INVENCION
	PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE COMPOSICIONES DE BETUN-POLIMEROS.

71	SOLICITANTE (S)
	ELF UNION.

	DOMICILIO DEL SOLICITANTE
	12, rue Jean Nicot, 75007 PARIS (Francia)

72	INVENTOR (ES)
	Paul MALDONADO, Danièle EBER, Trung Kiet PHUNG.

73	TITULAR (ES)

74	REPRESENTANTE
	D. JOSE MIGUEL GOMEZ-ACEBO y POMBO

La solicitud francesa 76 39 233 del 28 de Diciembre de 1.976, describe y reivindica un procedimiento de preparación de composiciones de betún-polímeros que consiste en poner en contacto a una temperatura comprendida entre 130 y 230°C, de un 80 a un 98 % en peso de un betún de penetración comprendida entre 30 y 220 y 2 a 20 % en peso de un copolímero secuenciado, estireno-dieno conjugado de masa molecular media comprendida entre 30.000 y 300.000, en mantener bajo agitación la mezcla obtenida durante al menos 2 horas y después en añadir de 0,1 a 3 % de azufre elemental con respecto al betún y en mantener la agitación de la mezcla así obtenida durante al menos 20 minutos para obtener la vulcanización in situ del copolímero secuenciado.

La secuencia diénica de los copolímeros di ó polise-
cuenciados descritos en esta solicitud comprende esencialmente butadieno.

La presente invención tiene por objeto extender el procedimiento a la preparación de betunes-polímeros, en los que los copolímeros se eligen en el grupo de los estireno-isopreno y estireno-butadieno carboxilado, permitiendo las propiedades elásticas y/o los fenómenos de reticulación de estos productos en presencia del azufre elemental, reducir eventualmente la proporción de copolímeros secuenciados a introducir en las composiciones a base de betún-polímeros de la invención.

Los copolímeros di-secuenciados poliestireno-poliisopreno ó poliestireno-polibutadieno carboxilado tienen un grado de poliestireno comprendido preferentemente entre 15 y 25 %.

Su masa molecular está comprendida preferentemente entre 70.000 y 90.000.

El grado en grupos carboxílicos es pequeño, y preferentemente comprendido entre 0,05 y 0,1 % con respecto al polímero.

Su posición se sitúa preferentemente en el extremo de las cadenas polidiénicas y puede adquirirse, ya sea por reacción de terminación al 0,2, de las polimerizaciones aniónicas implicadas, ó bien por reacción de maleinización ó ingerto de ácido acrílico del polímero no carboxilado.

La vulcanización in situ en un betún de un copolímero diseccionado poliestireno-polibutadieno carboxilado presenta la ventaja de aportar a éste propiedades elastoméricas mejoradas - en frío, conservando a la vez al producto una viscosidad en caliente sensiblemente idéntica a la de un betún a base de copolímero diseccionado poliestireno-polibutadieno.

Estas mejoras pueden explicarse debido a una doble reticulación que se opera entre cadenas de polímero.

Una, reversible, es aportada por los grupos carboxílicos del polímero que se salifican en los iones metálicos presentes en el betún (Fe, Ni, V) cuando la temperatura de la mezcla decrece transformando las cadenas di-bloques no elastoméricas en cadenas polibloques elastoméricas.

La otra, irreversible, es aportada por los puentes azufre covalentes creados entre cadenas de polímeros cuya presencia se mantiene a temperatura elevada.

La doble reticulación, a la vez de que mejora las propiedades elastoméricas del betún, permite considerar el disminuir el grado de polímeros de modo a obtener las propiedades justo suficientes para satisfacer el pliego de condiciones de la utilización considerada, y por ende tener una incidencia directa sobre el precio de costo del producto.

La reversibilidad de la reticulación iónica permite una realización práctica facilitada del producto en caliente merced al mantenimiento de una viscosidad idéntica a la obtenida con un

copolímero disecuenciado no carboxilado utilizado al mismo grado.

Los ejemplos siguientes dados a título no limitativo -
permiten apreciar la mejora de las propiedades obtenidas por la
adición de los copolímeros estireno-isopreno y estireno butadie-
no carboxilado.

5

EJEMPLO I

Se mezclan 100 partes de un betún 80-100, que tiene una
temperatura Bola y Anillo de 48°C un punto de Fraass de - 18°C
y 10 partes de un copolímero isopreno estireno disecuenciado de
masa molecular media 80.000 y de relación isopreno igual a 0,3.
estireno

10

Se mantiene la mezcla a 170°C durante 3 horas y 30 -
minutos bajo agitación, se añaden 0,2 partes de azufre elemental
y se prolonga la agitación media hora.

15

Las características del betún-polímeros obtenido son -
facilitadas en el cuadro I.

EJEMPLO II

Se reproduce el ejemplo 1 omitiendo el añadir azufre,
y se mantiene la mezcla bajo agitación durante 4 horas. Se com-
prueba que la composición es frágil desde el momento mismo de los
ensayos de tracción a -10°C 10 mm/mn.

20

EJEMPLO III

Se procede como en el ejemplo 1, pero sustituyendo en
el copolímero disecuencia, la secuencia isopreno por la secuencia
butadieno carboxilado, lo que mejora las propiedades elásticas,
como se puede ver en el cuadro I.

25

EJEMPLO IV

Este ejemplo es comparativo del ejemplo III que reprodu-
ce sin vulcanización in situ, es decir con omisión de la adición
de azufre elemental.

30

Se comprueba que la fragilidad aparece para los ensayos de tracción a -10°C 500 mm/mn.

EJEMPLO V

5 En virtud de la mejora de las propiedades elásticas -
aportada por el butadieno carboxilado en extremo de cadena, se
procede como en los ejemplos anteriores, pero introduciendo una
proporción menor de copolímero: 3 % únicamente.

EJEMPLO VI

10 Se opera comparativamente con el ejemplo V con una -
proporción de 3 % de un copolímero estireno-butadieno no carboxi-
lado.

15 Los productos tales como a los que se llega en el mar-
co de la presente invención, productos que presentan un fuerte -
caracter elástico y un intervalo de plasticidad importante, con-
ducen a rendimientos particularmente interesantes, cuando se les
utiliza:

- para la fabricación de revestimientos de calzadas y
de revestimientos industriales (enlucidos superficiales, capas,
asfálticas,

20 - para aplicaciones denominadas industriales tales como
estanquidad (capas, fieltros, tablillas de cubierta para techos,
pinturas, productos para partes bajas en las cajas de vehículos
automóviles, para productos para aislamiento térmico, eléctrico
y acústico.

25

30

C U A D R O - I -

Caracte rísticas Ejemplo Nº	P (1)	Ensayo B+A °C (2)	Punto de Fraass °C	Ensayos de traccion																	
				+ 20°C 500 mm/mn						-10°C 10 mm/mn						10°C 500 mm/mn					
				bares 63	bares 6r	% Es	% Er	bares 63	bares 6r	% Es	% Er	bares 63	bares 6r	% Es	% Er						
I	53	71,5	-31	2,14	1.17	100	625	8,5	8	200	320	24,6	22,3	38	9						
II	40	76	-23	4.93	2.25	25	900	-	-	-	-	-	-	-	-						
III	36	120	-28,5	2.25	4.25	200	900	10	22,9	50	700	31	45,5	125	54						
IV	39	101	-21	2.8	1,68	30	900	19,4	10,9	30	210	-	-	-	-						
V	59	61	-22	1.4	0.97	30	900	18,8	9,6	16.3	583	-	-	-	-						
VI	60	57.5	-21	1.44	0.74	30	800	27,5	9,6	12.5	200	-	-	-	-						

(-) Frágil no medible

(1) P = penetración

(2) B + A = Bola y Anillo.

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

5

REIVINDICACIONES

5 1.- Procedimiento y preparación de composiciones de betún-polímeros, que consiste en mezclar bajo agitación a una temperatura de 130 a 230°C, de 80 a 98 % en peso de un betún de penetración comprendido entre 30 y 220, y de 2 a 20 % en peso de un copolímero poliseccuencial de masa molecular media comprendida entre 30.000 y 300.000 elegido en el grupo estireno-dieno, conjugado y en mantener esta mezcla al menos dos horas a esta temperatura, y después en añadir de 0,1 a 3 % de azufre elemental con respecto al betún manteniendo las mismas condiciones de agitación y de temperatura durante 20 minutos como mínimo, caracterizado porque la secuencia dieno conjugado se elige en el grupo del butadieno carboxilado y del isopreno.

15 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los copolímeros añadidos al betún son copolímeros disecuenciaados: poliestireno-poliisopreno y poliestireno-poli-butadieno carboxilado que tienen un grado de poliestireno comprendido preferentemente entre 15 y 25 %, una masa molecular que vá preferentemente de 70.000 a 90.000 y un grado en grupos carboxílicos que varía de 0,05 a 0,1% con respecto al polímero.

20 3.- Procedimiento de preparación de composiciones de betún-polímeros; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

25

30

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

Madrid, - 8 NOV. 1979
ELE UNION.

~~J. M. GÓMEZ ACEBO Y POMBO~~
p. p. Firmado J. Suarez Diaz

