

**MEZCLAS PRIMARIAS DE BITUMEN-POLÍMERO, ÚTILES PARA LA
PREPARACIÓN DE AGLUTINANTES DE BITUMEN-POLÍMERO,
PRODUCTOS OBTENIDOS A PARTIR DE ESTAS MEZCLAS
PRIMARIAS**

5

CAMPO DE LA INVENCION

La invención se refiere al campo de los aglutinantes bituminosos o emulsiones de aglutinantes bituminosos, en particular a bitúmenes modificados por lo menos por un polímero, denominados también en lo
10 sucesivo aglutinantes bitumen-polímero o bitúmenes modificados. Estos aglutinantes se pueden usar para formar pavimentos viales o en aplicaciones industriales (aislamiento-amortiguación-sellado).

En particular, la invención se refiere a una mezcla primaria destinada a ser mezclada con un bitumen para preparar un aglutinante modificado con
15 polímero, y luego opcionalmente en un segundo paso, una emulsión de bitumen-polímero.

La invención se refiere igualmente a la fabricación de estos productos.

ANTECEDENTES TECNOLÓGICOS DE LA INVENCION

Los aglutinantes bituminosos pueden ser aglutinantes bituminosos
20 anhidros o emulsiones bituminosas. Estos últimos se preparan por dispersión de aglutinantes bituminosos anhidros en fase acuosa, en presencia de emulsificantes.

Los aglutinantes de bitumen-polímero pueden ser reticulados, típicamente por medio de azufre o sus derivados.

25 Los aglutinantes bituminosos "para carretera" ejercen su función

aglutinante en:

- “revestimientos en caliente” obtenidos mediante mezcla en caliente de aglutinantes bituminosos anhidros con granulados, estas mezclas se distribuyen posteriormente en la calzada para formar pavimentos viales;

5 - “recubrimientos superficiales con aglutinantes anhidros” obtenidos mediante esparcimiento en caliente sobre la calzada primero de una emulsión de aglutinantes bituminosos y luego de granulados;

10 - “revestimientos en frío” obtenidos mediante mezcla en frío de emulsiones bituminosas con granulados, estas mezclas se distribuyen posteriormente en la calzada para formar pavimentos viales;

 - o “recubrimientos superficiales con emulsiones bituminosas” obtenidos mediante esparcimiento en frío en la calzada primero de emulsiones bituminosas y luego de granulados.

15 Estos revestimientos o recubrimientos en un principio deben formar una mezcla homogénea que comprende una matriz bituminosa y granulados dispersados en dicha matriz. La reología de esta mezcla se debe adaptar a la aplicación en las calzadas para formar un pavimento vial.

20 Una vez aplicados, estos revestimientos o recubrimientos deben aumentar luego la cohesión para transformarse en un pavimento vial que tenga las propiedades mecánicas duraderas esperadas.

 El calentamiento, el emulsionamiento y/o la fundición (o fluidificación) con la ayuda de solventes de bitumen (fluidificantes) son medios que se utilizan comúnmente para obtener la consistencia deseada para la aplicación.

25 El calentamiento y el uso de fundentes de origen petrolero cargados

de compuestos orgánicos volátiles (COV) tienen repercusiones ambientales negativas.

Se aportó una mejora a la fluidificación mediante fundentes por adelgazamiento a través de la patente EP900822B1, que propone
5 fluidificantes para aglutinantes bituminosos constituidos por uno o más monoésteres metílicos de ácidos grasos con C16-C18, en particular aceite de girasol, aceite de linaza y/o aceite de girasol isomerizado.

La modificación de bitúmenes mediante polímeros está diseñada para mejorar en particular la resistencia térmica, la cohesión, la capacidad de
10 elongación, las propiedades viscoelásticas y la adhesión pasiva (mayor resistencia al arrastre en la calzada) de los pavimentos bituminosos endurecidos. Estos bitúmenes-polímeros también se utilizan para revestimientos/recubrimientos anhidros que contienen emulsiones.

La modificación de los bitúmenes mediante polímeros ya es inevitable,
15 pero no sin plantear problemas en términos de fabricación. En efecto, los aglutinantes bitumen-polímero se obtienen mediante la adición progresiva de un polímero a un bitumen, caliente, en un dispersor/pulverizador mecánico. Esta operación, que tiene como objetivo dispersar el polímero en el bitumen, es difícil de realizar. Se requiere la aplicación de un
20 dispersor/pulverizador específico, potente y muy costoso. También requiere largos períodos de dispersión/pulverización, por ejemplo de 1 a 3 horas.

Para facilitar esta operación y obtener una mejor dispersión, se conoce el uso de un aceite compatibilizante, tal como un aceite de origen petrolero, vegetal o mineral, por ejemplo, a razón de 3 % a 7 % por peso
25 con respecto al bitumen.

Por lo tanto, la fabricación de bitumen-polímero requiere una infraestructura no solo pesada desde el punto de vista económica, sino también impactante desde el punto de vista ambiental.

Dado que no es posible multiplicar dichas infraestructuras y teniendo
5 en cuenta el costo de transporte de estas composiciones de bitumen-polímero, se han desarrollado mezclas primarias bitumen-polímero con polímero concentrado.

La patente FR2951188B1 divulga a su vez una solución madre de bitumen-polímero sin aceite de origen petrolero indeseable que en su lugar
10 comprende por lo menos un aceite de origen vegetal y/o animal, por lo menos 20 % por masa de polímero, con respecto a la masa de la solución madre, con o sin por lo menos un agente reticulante. Este aceite de origen vegetal y/o animal es ácido, y su índice de acidez medido según la norma NF EN ISO 660 está comprendido entre 50 y 300 mg de KOH/g, por
15 ejemplo entre 140 y 196 mg. Este aceite se selecciona entre los ácidos grasos del aceite de resina (“tall oil”) o del aceite de colza, solos o mezclados.

De acuerdo con la patente FR2951188B1, la solución madre que contempla tiene mucha mayor concentración de polímero.
20 Contradictoriamente, en FR2951188B1 se indica sin embargo que «la solución madre de acuerdo con la invención contiene, de preferencia, por lo menos 50 % por masa de polímero» y en el siguiente párrafo, indica que esta concentración de polímero es «de preferencia, de 20 % a 50 % por masa de polímero, con respecto a la masa de la solución madre, de
25 preferencia de 25 % a 45 %, más preferiblemente de 30 % a 40 %, e incluso

más preferentemente de 32 % a 35 % y sin el fenómeno de gelificación durante su preparación y/o su almacenamiento». Con 25 % y 40 % por masa de polímero, respectivamente, los ejemplos de FR2951188B1, SM5, SM5bis por una parte, y SM6, SM6bis por otra parte, se sitúan en la segunda
5 «preferencia».

Por tanto, parece que en realidad no se alcanzó el objetivo de FR2951188B1 que es obtener una solución madre bitumen-polímero con de alta concentración de polímero.

En W002/10285 se describen concentrados líquidos secos destinados
10 a ser mezclados con bitúmenes y que contienen granulados de caucho (55-95%) y de aceite de resina (45-5%).

Las mezclas de aceites vegetales-polímeros de la técnica anterior se pueden perfeccionar, particularmente en términos de aplicación y de impacto en las propiedades fisicoquímicas de los bitúmenes-polímeros en
15 los cuales se incorporan.

OBJETIVOS DE LA INVENCION

La invención tiene como objeto mejorar las mezclas de aceites vegetales-polímeros de la técnica anterior y en particular satisfacer por lo menos uno de los siguientes objetivos:

20 - proporcionar a bajo costo novedosas mezclas primarias útiles para la preparación de bitúmenes-polímeros;

- proporcionar a bajo costo nuevas mezclas primarias útiles para la preparación de bitúmenes-polímeros, con alta concentración de polímero; proporcionar a bajo costo nuevas mezclas primarias útiles para la
25 preparación de bitúmenes-polímeros, estables al ser almacenados (sin

reaglomeración).

- proporcionar a bajo costo nuevas mezclas primarias útiles para la preparación de bitúmenes-polímeros, aptos para ser incorporados fácilmente al bitumen, es decir, por ejemplo, rápidamente y sin dispositivos de
5 mezclado pesados y sofisticados;

- proporcionar a bajo costo nuevas mezclas primarias útiles para la preparación de bitúmenes-polímeros que permitan obtener composiciones bitumen/polímero que presenten características favorables de consistencia en estado pastoso (penetrabilidad, temperaturas de bola y anillo y poca
10 susceptibilidad) y propiedades mecánicas favorables en estado sólido/endurecido (recuperación elástica, cohesión y resistencia a la tracción);

- proporcionar fácilmente y a bajo costo nuevos bitúmenes-polímeros obtenidos a partir de mezclas primarias tales como las que se definen en los
15 objetivos anteriores; proporcionar fácilmente y a menor costo nuevas emulsiones preparadas a partir de bitúmenes-polímeros tales como se definen en el objetivo anterior;

- proporcionar fácilmente y a menor costo nuevos revestimientos o recubrimientos viales obtenidos a partir de aglutinantes bituminosos o de
20 emulsiones tales como las que se definen en los objetivos anteriores;

- proporcionar procedimientos simples y económicos para la preparación de nuevos productos, tales como los que se definen en los objetivos anteriores.

DESCRIPCIÓN BREVE DE LA INVENCION

25 Para este fin, de acuerdo con un primer aspecto, la invención propone

una mezcla primaria útil para la preparación de composiciones bitumen/polímero, dicha mezcla primaria comprende:

(a) por lo menos 25 % por peso, de preferencia de 25 % a 80 % por peso, de polímero,

5 (b) por lo menos una resina aglutinante termoplástica de masa molecular promedio comprendida entre 100 y 3 000 g/mol,

(c) y/o uno o más (mono)ésteres alquílicos -de preferencia metílicos- de ácidos grasos con C16-C18, en particular aceite de girasol, aceite de linaza, aceite de colza, aceite de soya y/o aceite de girasol isomerizado o no;

10 el éster (c) necesariamente está presente cuando la resina aglutinante (b) tiene un índice de acidez medido según la norma NF EN ISO 660 inferior a 50 mg de KOH/g.

Estas mezclas primarias tienen altas concentraciones de polímero, son estables cuando se almacenan, son fácilmente manipulables y preparables y
15 respetan las especificaciones requeridas para los bitúmenes-polímeros que permiten obtener fácilmente mediante mezcla con el bitumen. Estas mezclas primarias, por lo tanto, son una materia prima ventajosa para la fabricación de bitúmenes-polímeros, en particular porque permiten una reducción de los costos de transporte y de logística, puesto que estas mezclas primarias se
20 pueden almacenar y transportar sin degradación a temperatura ambiente, y por lo tanto se pueden diluir fácilmente en el bitumen, posteriormente, en el lugar de producción de las composiciones bitumen-polímero.

Opcionalmente, el éster (c) puede estar presente obligatoriamente en la mezcla primaria, en el caso en que la mezcla (a)-(b) comprende de 55 %
25 a 95 % por peso de polímero (a) y de 45 % a 5 % por peso de aceite de

resina, como resina (b).

La mezcla primaria puede ser una masa/pasta a granel no formada o, de acuerdo con una característica ventajosa de la invención, puede tener la forma de elementos discretos, tales como gránulos, rombos o ladrillos, esta
5 conformación de preferencia se realiza después de la extrusión.

En estas formas discretas, el producto es fácil de manejar de almacenar y transportar.

También promueven la dispersión en el bitumen de la mezcla principal para la preparación de bitúmenes-polímeros.

10 En una primera modalidad, la mezcla primaria de acuerdo con la invención contiene los componentes (a) y (b) en las siguientes proporciones, en % por peso:

(a) de 25 a 55, de preferencia de 30 a 50;

(b) de 75 a 45, de preferencia de 70 a 50;

15 En una segunda modalidad, la mezcla primaria de acuerdo con la invención contiene los componentes (a) y (c) en las siguientes proporciones, en % por peso:

(a) de 25 a 80, de preferencia de 30 a 70;

(c) de 75 a 20, de preferencia de 70 a 30;

20 En una tercera modalidad, la mezcla primaria de acuerdo con la invención contiene los componentes (a), (b) y (c) en las siguientes proporciones, en % por peso:

(a) de 25 a 80, de preferencia de 30 a 70;

(b) de 15 a 70, de preferencia de 25 a 55;

25 (c) de 5 a 20, de preferencia de 5 a 15.

Polímero (a)

El polímero (a) de la mezcla primaria es un polímero habitual de los bitúmenes-polímeros, a saber los siguientes copolímeros u homopolímeros, por ejemplo: los biopolímeros de origen vegetal, animal y proteínico, los polibutadienos, los poliisoprenos, los cauchos butílicos, los poliacrilatos, los polimetacrilatos, los policloroprenos, los polinorbomenos, los polibutenos, los poliisobutenos, los polietilenos, los copolímeros de etileno y de acetato de vinilo, los copolímeros de etileno y de acrilato de metilo, los copolímeros de etileno y de acrilato de butilo, los copolímeros de etileno y de anhídrido maleico, los copolímeros de etileno y de metacrilato de glicidilo, los copolímeros de etileno y de acrilato de glicidilo, los copolímeros de etileno y de propeno, los terpolímeros de etileno/propeno/dieno (EPDM), los terpolímeros de acrilonitrilo/butadieno/estireno (ABS), los terpolímeros de etileno/acrilato o metacrilato de alquilo/acrilato o metacrilato de glicidilo y en particular los terpolímeros de etileno/acrilato de metilo/metacrilato de glicidilo y los terpolímeros de etileno/acrilato o metacrilato de alquilo/anhídrido maleico y en particular los terpolímeros de etileno/acrilato de butilo/anhídrido maleico.

El polímero (a) utilizado de preferencia es un copolímero de estireno y de butadieno de estructura molecular lineal o en estrella, que tiene un contenido de motivos estirénicos comprendido entre 5 % y 50 % por masa, con respecto a la masa total de los motivos butadieno, de preferencia entre 10 % y 40 %, más preferiblemente entre 15 % y 30 %, mucho más preferiblemente entre 20 % y 30 %. Su peso molecular promedio PM puede

estar comprendido ventajosamente entre 50 000 y 800 000 daltons, de preferencia entre 60 000 y 700 000, más preferiblemente entre 80 000 y 500 000, mucho más preferiblemente entre 100 000 y 400 000, mucho más preferiblemente entre 110 000 y 300 000. La masa molecular del copolímero se mide mediante cromatografía GPC con un patrón de poliestireno de acuerdo con la norma ASTM D3536.

La mezcla primaria puede, de manera conocida, contener un agente reticulante del polímero (a). Típicamente, este agente reticulante se selecciona en función del o de los tipo(s) de polímero(s) contenido(s) en la mezcla primaria de acuerdo con la invención, por ejemplo:

- > el azufre (flor de azufre o incluso azufre cristalizado alfa);
- > poliazufres de hidrocarbilo, tomados solos o en mezcla, en presencia opcional de aceleradores de vulcanización donadores de azufre o no donadores de azufre, tomados solos o en mezcla;
- > Los compuestos de fórmula general HS-R-SH, en la que R representa un grupo hidrocarburo, saturado o insaturado, lineal o ramificado, de 2 a 40 átomos de carbono, que opcionalmente contiene uno o más heteroátomos, tales como el oxígeno.

Resinas aglutinantes (b)

Para perfeccionar esta mezcla primaria, los inventores tuvieron el mérito de aislar:

- > una primera población de resinas aglutinantes (b) particularmente apropiadas, tales como las que tienen un índice de acidez IA medido según la norma NF EN ISO 660 inferior a 50 mg de KOH/g, de preferencia inferior a -en orden ascendente de preferencia-: 40 ; 30 ; 20 ; 10 ; 5 ; 4 ; 3 ;

2 ;

> una segunda población de resinas aglutinantes (b) particularmente apropiadas, tales como las resinas de hidrocarburos;

> una tercera población de resinas aglutinantes (b) particularmente apropiadas, tales como las resinas de terpenos fenólicos;

> una cuarta población de resinas aglutinantes (b) particularmente apropiadas, tales como las que tienen una viscosidad en estado fundido medida a 160 °C comprendida entre 100 y 5000 mPa.s, de preferencia entre 300 y 3000 mPa.s;

> dicha resina (b) puede pertenecer por lo menos a una de las cuatro poblaciones mencionadas anteriormente.

Las resinas aglutinantes (b) que son preferidas de acuerdo con la invención incluyen:

- resinas de terpeno-fenol (Dertophene® T) con índice de acidez comprendido entre 0.5 y 1.5; peso molecular comprendido entre 500 y 100 daltons, y en las que la solubilidad aromática determinada por el punto "Punto de metilciclohexano-anilina mixto (MMAP)" está comprendida entre 10 y 50,

- resinas alifáticas con C5 (Piccotac® 1095N) con IA comprendido entre 0.5 y 1.5; peso molecular comprendido entre 1000 y 2500 daltons, y en las que la solubilidad aromática determinada por el punto «Punto de metilciclohexano-anilina mixto (MMAP)» está comprendida entre 80 y 150,

- resinas alifáticas con C5 modificadas mediante motivos aromáticos (Piccotac® 7590N) con índice de acidez comprendido entre 0.5 y 1.5; peso molecular comprendido entre 1000 y 2500 daltons, y en las que la

solubilidad aromática determinada por el punto "Punto de metilciclohexano-anilina mixto (MMAp)" está comprendida entre 50 y 150,

• resinas alifáticas (Escorez® 1310 LC) con índice de acidez comprendido entre 10~3 y 0.1; de WCP comprendido entre 60 °C y 90 °C (79 °C), de peso molecular comprendido entre 500 y 2500 daltons,

• resinas alifáticas (Escorez 1310 LC) con WCP comprendido entre 100 °C y 200 °C, y peso molecular comprendido entre 500 y 2500 daltons,

• y sus mezclas.

Componente (c)

El componente (c) es de hecho y de preferencia un aceite o una mezcla de aceites que contienen ácidos grasos por lo menos en parte (trans) esterificados, con por lo menos un alcohol, por ejemplo, un alanol, tal como metanol, etanol, propanol, butanol. Todos o parte de los ácidos grasos del éster (c) tienen ventajosamente C16-C18. El aceite o los aceites del componente (c) preferiblemente es/son de origen vegetal (girasol, soya, linaza, etc.). Un ejemplo de éster (c) es el producto de la transesterificación de aceite(s) de girasol, de soya y/o de lino, por el metanol.

Dispersabilidad D de la mezcla primaria

Dado su propósito, la mezcla principal de la invención se puede definir a través de su dispersabilidad D en el bitumen, medida mediante un método Md y expresada en una duración en minutos más allá de la cual ya no hay residuos de mezcla primaria sobrenadante detectable visualmente en la superficie del bitumen, en las paredes del recipiente, después de parar la agitación (vórtice):

25

 $D < 60$

de preferencia $D < 40$.

El método Md se define en los ejemplos siguientes.

Expresado de otra manera, la mezcla primaria de acuerdo con la invención ventajosamente tiene una dispersabilidad D en el bitumen
5 suficientemente alta para poder introducirse directamente en un dispositivo bajo agitación y termorregulado sin recurrir al uso de un dispersor/pulverizador y sin inducir perturbaciones.

Aquí, el término "perturbación", por ejemplo, se refiere a elevación de partículas de polímero en la superficie, presencia de residuos de la
10 mezcla primaria mal dispersados o heterogeneidad de la mezcla final, lo que significa un menor rendimiento termomecánico del bitumen modificado con polímero.

Procedimiento de obtención de la mezcla primaria

En otro de sus aspectos, la invención proporciona un procedimiento
15 para la obtención de una mezcla primaria útil para la preparación de composiciones de bitumen/polímero, dicha mezcla primaria en particular es la que se define anteriormente. Este procedimiento se caracteriza porque consiste esencialmente en extrudir/mezclar:

- (a) por lo menos un polímero,
- 20 (b) por lo menos una resina aglutinante,
- (c) y/o uno o más aceites, por lo menos parcialmente transesterificados o no.

(a); (b); (c) son de preferencia los componentes indicados anteriormente.

25 De conformidad con la invención, la extrusión es una modalidad

preferida de mezcla o de homogeneización, entre otras.

El procedimiento de obtención de la mezcla primaria por extrusión se puede aplicar particularmente en una extrusora de doble tornillo, como la que se describe con mayor detalle en los ejemplos que siguen.

5 Bitumen-polímero proveniente de la mezcla primaria según la invención y procedimiento de preparación de este bitumen-polímero

En aún otro de sus aspectos, la invención proporciona bitumen-polímero preparado a partir de una mezcla primaria tal como se define anteriormente.

10 En aún otro de sus aspectos, la invención proporciona un procedimiento para la preparación de bitumen-polímero como se define anteriormente; dicho procedimiento está caracterizado porque esencialmente consiste en mezclar por lo menos un bitumen con al menos una mezcla primaria tal como se define anteriormente.

15 Entre las mezcladoras que se pueden usar están las mezcladoras simples, tales como las que se utilizan en las plantas de fabricación de bitúmenes modificados con polímeros u otros, o incluso las extrusoras.

El betún se puede seleccionar entre los bitúmenes de origen natural, tales como los contenidos en depósitos de bitumen natural, asfalto natural o
20 arenas bituminosas. El bitumen utilizado de acuerdo con la invención también puede ser un bitumen o una mezcla de bitúmenes proveniente de la refinación del petróleo crudo, tales como bitúmenes de destilación directa o bitúmenes de destilación bajo presión reducida o incluso bitúmenes soplados o semisoplados, residuos de eliminación de asfaltado con propano
25 o con pentano, residuos de viscorreducción, estas diferentes fracciones se

pueden tomar solas o mezcladas. Los bitúmenes utilizados también pueden ser bitúmenes fluidificados mediante la adición de solventes volátiles, fluidificantes de origen petrolero, fluidificantes carboquímicos y/o fluidificantes de origen vegetal. También se pueden utilizar bitúmenes sintéticos también llamados bitúmenes claros, pigmentables o coloreables. El bitumen puede ser un bitumen de origen nafténico o parafínico, o una mezcla de estos dos bitúmenes.

Por ejemplo, el bitumen es un bitumen 160/220.

Emulsiones

En todavía otro de sus aspectos, la invención proporciona una emulsión preparada a partir del bitumen-polímero definido anteriormente.

En la práctica, el procedimiento y el dispositivo de preparación de la emulsión son típicos. La metodología y las condiciones generales preferidas están descritas en los ejemplos siguientes.

Pavimentos

En todavía otro de sus aspectos, la invención proporciona un pavimento asfáltico (por ejemplo, revestido o recubierto), obtenido a partir del bitumen-polímero o de la emulsión tal como se definen anteriormente.

La invención se comprenderá mejor a la luz de los siguientes ejemplos.

Ejemplos

-I- Método Md de medición de la dispersabilidad D de la mezcla primaria en el bitumen.

Se introducen 6.7 gramos de mezcla primaria en 93.3 gramos de bitumen 160/220 mantenido entre 160 °C y 170 °C bajo agitación mecánica

simple mediante un agitador de paletas.

El recipiente es un envase metálico con capacidad de 2 litros.

El bitumen 160/220 proviene de la refinería ESSO en Port Jérôme - Gravanchon (76).

5 Los medios para mantener la temperatura están constituidos por una placa de calentamiento IKA-MAG HP 10 asociada a una sonda de temperatura IKA ETS D5.

El agitador de paletas es de tipo RW20 IKA.

La agitación simple se efectúa a una velocidad de 700 rpm.

10 La duración D se mide en minutos más allá de los cuales ya no hay residuos de mezcla primaria sobrenadantes detectables visualmente en la superficie del bitumen ni en las paredes del recipiente. El tiempo t_0 para medir D corresponde al terminar la introducción de la mezcla primaria en el bitumen.

15 -II- Dispositivos y métodos

1. Para fabricar las «mezclas primarias», es decir, sin bitumen,

- Se utilizó una extrusora de tornillo doble 50 D
- Flujo = 4 kg/h
- Velocidad de rotación = 200 a 500 rpm

20 • Perfiles de las temperaturas:

i. Zona 1 (introducción de resinas y/o de éster metílico de aceite vegetal) = 40 °C a 160 °C;

ii. Zona 2 (introducción de polímero) = 120 °C a 160 °C;

iii Zonas 3 y 4 (mezcla/amasado de los componentes) =

25 120 °C a

160 °C.

2. Para fabricar los «bitúmenes-polímeros», [ensayos 1 a 4 (tabla 1)], se aplicó el **método Md** descrito anteriormente.

3. Para fabricar las «emulsiones a partir de los bitúmenes-polímeros»,
5 [ensayos 5 a 9 (tabla 2)]:

- Se utilizó un pulverizador/dispersor Moritz BF50;
- La temperatura de fabricación está comprendida entre 160 °C y 180 °C;
- La presión utilizada para la elaboración de las emulsiones es
10 del orden de 1 bar.

-III- Materias primas:

(a) El polímero utilizado en este estudio es el SB S ICO (lineal) en forma de polvo, con un contenido de 30 % a 33 % de estireno, elongación mayor o igual que 7 %, dureza Shore A 70 a 80, resistencia a la ruptura
15 (kg/m²) mayor o igual que 200, PM comprendido entre 150 000 g/mol y 250 000 g/mol.

(b) resinas aglutinantes

ESCOREZ 1102 (fabricada por Exxon Mobil)

ESCOREZ 1310 (fabricada por Exxon Mobil)

20 DERTOPHENE T (fabricada por DRT)

PICCOTAC 1095 (fabricada por Eastman)

PICCOTAC 7590 (fabricada por Eastman).

(c) Componente (c): Éster metílico de aceites vegetales, por ejemplo Oléoflux® 18

25 (d) Emulsiones de bitúmenes modificados con polímero (a)

Materias primas:

Para la fase bituminosa, se utilizará el aglutinante bitumen-polímero fabricado inicialmente, el cual contiene 4 % de SBS, producto de la disolución de las mezclas primarias en bitumen 160/220.

5 Por lo que respecta a la fase acuosa, está compuesta de:

- 29.32 % de agua
- 0.25 % de Emulsamine [60 (tensoactivo)
- 0.21 % de HCl comercial 33 %
- 0.2 % de CaCl₂
- 10 - 0.02 % de Coatex (viscodis 174) (espesante)
- csp éster metílico de aceites vegetales

-IV- Métodos de medición:

-IV.1- bitumen 1.60/220 añadido a las mezclas primarias

1. La temperatura bola y anillo de reblandecimiento (EN 1427)
- 15 2. La medición del punto de fragilidad FRAASS (EN 12593)
3. Ensayo de penetrabilidad a 25 °C (EN 1426)
4. La medición de la recuperación elástica (EN 13398)
5. Viscosidad Brookfield (EN 13702)

-IV.2-Emulsiones

- 20 • En la emulsión (fase bituminosa y fase acuosa) ensayos 5 a 9 (tabla 2)
- El contenido de agua (XPT60-080)
- el pH de la emulsión y de la fase acuosa (EN12850)
- El índice de ruptura de las emulsiones catiónicas (EN 13075-1)
- 25 - Los residuos en el tamiz (EN 1429)

- La pseudo-viscosidad STV (EN 12846-2)
- La estabilidad en almacenamiento a los 7 días
- La adhesividad en grava seca (EN 13614)
- La mediana del diámetro de partícula de la emulsión con LASER

5 Mastersizer

- En el aglutinante recuperado después de la evaporación de la fase acuosa, ensayos 5 a 9 (tabla 2) --> 2ª parte de la tabla

- Penetrabilidad a 25 °C (EN 1426)
- Temperatura bola y anillo TBA de reblandecimiento (EN 1427)
- 10 - Recuperación elástica (EN 13398)
- Temperatura FRAASS (EN 12593)
- Cohesión «martinete de péndulo» (EN 13588)

-V- Ensayos y resultados:

- Los ensayos 1 a 4 se realizan en las mezclas primarias: tabla 1
- 15 (referencias 1 a 4).

Los ensayos 5 a 9 se realizan en las emulsiones: tabla 2 (referencias 5 a 9).

Las tablas 1 y 2 siguientes presentan las condiciones de los ensayos y los resultados obtenidos en los ensayos 1 a 9.

20

25

25 20 15 10 5

TABLA 1

ENSAYOS	Resinas b)		Polímero (a)		Éster metílico (c)		Dispersabilidad D (min) de las mezclas primarias en el bitumen 160/220	Resultados de los ensayos				
	Material 1	% Material 1	Material 2	% Material 2	Material 3	% Material 3		Penetrabilidad a 25 °C	Temperatura bola y anillo	Recuperación elástica	Temperatura FRAASS	Viscosidad a 120 °C
1	Dertophene	50	SBS	50	-	-	1 hora	97	55	70	-12	8,2
2	-	-	SBS	60	Óleo flux	40	15 minutos	284	42	85	-21	4,8
3	Escorez 1310	65	SBS	30	Óleo flux	5	40 minutos	103	50	82	-12	8,8
4	Dertophene	35	SBS	50	Óleo flux	15	40 minutos	137	62	90	-15	7,2
Referencia = bitumen 160/220 + 4 % de SBS en polvo								111	58	85	-13	8

TABLA 2

TABLA DE RESULTADOS					
N.º de mezclas	5	6	7	8	9
Productos: Referencias:	Emulsión de referencia	Éster metílico (40 %) + SBS (60 %)	Dertophene T (50%) + SBS (50%)	Dertophene T (45%) + éster metílico (5%) + SBS (50%)	Piccotac 1095 (65%) + éster metílico (15%) + SBS (30%)
Velocidad de dispersión de las mezclas primarias en el bitumen	2 h	15 min	1 h	40 min	40 min
Resultados de los ensayos					
Residuo en tamiz de 0.50 mm (%)	0,14	0,00	0,00	0,01	0,01
Partículas entre 0.50 mm y 0.16 mm (%)	11,73	0,37	0,09	0,54	0,67
Mediana del diámetro de partícula con Laser Mastersizer 2000 (µm)	9/5	4,3	4,0	5,3	3,6
Índice de ruptura					
* <u>medido con finos Sikaïsol</u> (0.25 a 0.45 a/s finos, 25 ±1 °C. lt/s)	97	58	57	75	69
Pseudo viscosidad STV 40 °C 4 mm (s)	13	42	26	27	24
Estabilidad en almacenamiento 7 días por tamizado (tamiz de 0.5 mm)	-	0,00	0,00	0,02	0,00
Adhesividad Resistencia a la pérdida de revestimiento por el agua (%)	90	90	100	90	90

REIVINDICACIONES

1. Una mezcla primaria útil para la preparación de composiciones de bitumen/polímero, dicha mezcla primaria comprende:

5 (a) por lo menos 25 % por peso, de preferencia de 25 % a 80 % por peso, de polímero,

 (b) por lo menos una resina aglutinante termoplástica de masa molecular promedio comprendida entre 100 y 3 000 g/mol,

 (c) y/o uno o más (mono)ésteres alquílicos -de preferencia metílicos-
10 de ácidos grasos con C16-C18, en particular aceite de girasol, aceite de linaza, aceite de colza, aceite de soya y/o aceite de girasol isomerizado o no;

 el éster (c) necesariamente está presente cuando la resina aglutinante (b) tiene un índice de acidez medido según la norma NF EN ISO 660 inferior a 50 mg de KOH/g.

15

2. La mezcla primaria de conformidad con la reivindicación 1, caracterizada además porque contiene los componentes (a) y (b) en las siguientes proporciones en % por peso:

 (a) de 25 a 55, de preferencia de 30 a 50;

20 (b) de 75 a 45, de preferencia de 70 a 50.

3. La mezcla primaria de conformidad con la reivindicación 1, caracterizada además porque contiene los componentes (a) y (c) en las siguientes proporciones en % por peso:

25 (a) de 25 a 80, de preferencia de 30 a 70;

(b) de 75 a 20, de preferencia de 70 a 30.

4. La mezcla primaria de conformidad con la reivindicación 1, caracterizada además porque contiene los componentes (a), (b) y (c) en las
5 siguientes proporciones en % por peso:

(a) de 25 a 80, de preferencia de 30 a 70;

(b) de 15 a 70, de preferencia de 25 a 55;

(c) de 5 a 20, de preferencia de 5 a 15.

10 5. La mezcla primaria de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizada además porque la resina aglutinante (b) tiene un índice de acidez medido según la norma NF EN ISO 660 y expresado en mg de KOH/g inferior a -en orden creciente de preferencia-: 50 ; 40 ; 30 ; 20 ; 10 ; 5 ; 4 ; 3 ; 2.

15

6. La mezcla primaria de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizada además porque la resina aglutinante (b) se selecciona de entre las resinas de hidrocarburos y/o las resinas de terpenos fenólicos.

20

7. La mezcla primaria de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizada además porque presenta una dispersabilidad D en el bitumen, medida mediante un método Md y expresada en duración en minutos más allá de la cual ya no hay residuos de
25 mezcla primaria sobrenadantes detectables visualmente en la superficie del

bitumen ni en las paredes del envase

$D \leq 60$ minutos

de preferencia $D \leq 40$ minutos.

5 8. La mezcla primaria de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizada además porque presenta una dispersabilidad D en el bitumen suficientemente elevada para poderla introducir directamente, bajo agitación, en un dispositivo termorregulado.

10 9. Un procedimiento para la obtención de una mezcla primaria útil para la preparación de composiciones bitumen/polímero, esta mezcla primaria está definida en particular por lo menos en una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque consiste esencialmente en extrudir/mezclar:

15 (a) por lo menos un polímero,
 (b) por lo menos una resina aglutinante,
 (c) y/o uno o más aceites, por lo menos parcialmente transesterificados o no.

20 10. Un bitumen-polímero preparado a partir de una mezcla primaria tal como se define en cualquiera de las reivindicaciones precedentes.

 11. El procedimiento de preparación del bitumen-polímero de conformidad con la reivindicación 10, caracterizado además porque consiste
25 esencialmente en mezclar por lo menos un bitumen con por lo menos una

mezcla primaria tal como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8.

12. Una emulsión preparada a partir del bitumen-polímero de
5 conformidad con la reivindicación 10, o a partir de un bitumen y una
mezcla primaria tal como se define en cualquiera de las reivindicaciones
precedentes.

13. Un pavimento vial, obtenido a partir del bitumen-polímero de
10 conformidad con la reivindicación 10 o de la emulsión de conformidad con
la reivindicación 12.

15

20

RESUMEN DE LA INVENCION

La invención proporciona a bajo costo novedosas mezclas primarias útiles para la preparación de bitúmenes-polímeros. Para este fin, la mezcla
5 primaria de acuerdo con la invención comprende: (a) por lo menos 25 % por peso, de preferencia de 25 a 80 % por peso, de polímero, (b) por lo menos una resina termoplástica adherente de masa molecular promedio comprendida entre 100 y 3 000 g/mol, (c) y/o uno o varios (mono) ésteres alquílicos -de preferencia metílicos- de ácidos grasos con C16-C18, en
10 particular aceite de girasol, aceite de linaza, aceite de colza, aceite de soya y/o aceite de girasol isomerizado o no; el éster (c) necesariamente está presente cuando la resina aglutinante (b) tiene un índice de acidez medido según la norma NF EN ISO 660 inferior a 50 mg de KOH/g. La invención también tiene por objeto bitúmenes-polímeros, emulsiones y
15 recubrimientos/revestimientos obtenidos a partir de esta mezcla primaria y sus procedimientos de preparación.