



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 358 334**

51 Int. Cl.:  
**C08L 95/00** (2006.01)  
**C07C 211/14** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **05706941 .1**  
96 Fecha de presentación : **19.01.2005**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1838786**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **03.10.2007**

54 Título: **Procedimiento para la fabricación de una mezcla de betún-agregado adecuada para la pavimentación de carreteras y un compuesto poliamina y su uso.**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**09.05.2011**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**09.05.2011**

73 Titular/es: **AKZO NOBEL N.V.**  
**Velperweg 76**  
**6824 BM Arnhem, NL**

72 Inventor/es: **Thorstensson, Bengt-Arne y**  
**Edengrim, Christos**

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 358 334 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la fabricación de una mezcla de betún-agregado adecuada para la pavimentación de carreteras y un compuesto poliamina y su uso

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a la fabricación de una mezcla acuosa de betún-agregado de lento rompimiento adecuada para pavimentar en frío carreteras, aparcamientos, aceras, y similares. La mezcla de betún-agregado se fabrica mezclando un agregado mineral, agua, y una emulsión bituminosa catiónica tipo aceite en agua que contiene una sal entre una poliamina terciaria y un ácido como emulsionante y agente promotor de cohesión.

10 **Antecedentes de la invención**

15 Es bien conocida en la técnica la preparación de emulsiones bituminosas catiónicas de tipo aceite en agua y mezclar estas emulsiones con agregados minerales inorgánicos. Cuando los agregados minerales y la emulsión catiónica se mezclan, la emulsión se "corta" debido a la atracción entre las gotitas de betún cargadas positivamente y las superficies del agregado cargadas negativamente. Las gotitas de betún catiónicas se depositarán sobre las superficies del agregado y se unirán a los agregados por la acción electrostática de la interfase entre las gotitas de betún y los agregados. Se han sugerido como emulsionantes varias sales de ácidos y compuestos amina. Con frecuencia se usan amidoaminas, imidazolinas, poliaminas grasas, compuestos de amonio cuaternario ácidos y mezclas de los mismos. El ácido usado es normalmente ácido clorhídrico, pero también se han usado ácidos fosfóricos y otros ácidos que contienen uno o más átomos de hidrógeno ácidos.

20 Una variedad de poliaminas o derivados de poliaminas se han usado o sugerido su uso como agentes emulsionantes o mejoradores de adherencia en composiciones bituminosas.

25 Así, la patente de EE.UU. 3.259.512 describe una poliamina ramificada en la que el grupo ramificado contiene al menos un grupo aminoalquileo con enlace nitrógeno. Estas poliaminas contienen al menos tres grupos amino primarios y al menos un grupo amino terciario. Las poliaminas ramificadas se usan como desemulsificantes en emulsiones acuosas o como aditivos asfálticos o como agentes mejoradores de adherencia para composiciones asfálticas con agregados minerales.

30 La patente de EE.UU. 3.518.101 describe una emulsión asfáltica acuosa que contiene, como emulsionante, una sal entre un ácido polibásico seleccionado del grupo que consiste en ácido oxálico, ácido tartárico, y ácido cítrico, y un compuesto diamina que contiene un grupo alquilo con aproximadamente 12 a 22 átomos de carbono. Los grupos amina pueden ser primarios, secundarios y/o terciarios.

35 La patente de EE.UU. 3.615.797 describe un método para fabricar un betún con altas propiedades de adhesión añadiendo al betún un condensado de óxido de etileno de una alquil triamina de cadena larga.

40 La patente de EE.UU. 4.967.008 describe polipropileno poliaminas que son parcialmente metiladas. Los compuestos se consideran poseedores de propiedades tensioactivas y pueden, por ejemplo, ser beneficiosos como emulsionantes asfálticos y agentes mejoradores de adherencia.

45 La patente de EE.UU. 5.073.297 describe una emulsión bituminosa acuosa con agregados obtenida emulsionando betún en agua con un emulsionante catiónico determinado que es un producto de la reacción entre poliaminas modificadas y ciertos ácidos policarboxílicos y anhídridos. En la preparación de la emulsión bituminosa, se usa una disolución ácida del emulsionante. Por ejemplo, se pueden añadir ácido clorhídrico, sulfúrico y fosfórico o similares hasta alcanzar un valor de pH inferior a 7 y se obtenga una disolución emulsionante transparente.

50 La patente de EE.UU. 6.048.905 describe un número de compuestos amina adecuados como un emulsionante para betún. Por ejemplo, los compuestos amina pueden ser monoaminas o poliaminas con un sustituyente alifático que contiene 8-22 átomos de carbono. Las aminas pueden ser también alcoxiladas con óxido de etileno y óxido de propileno.

55 La patente de EE.UU. 4.172.046 describe una composición emulsionante para la preparación de una emulsión asfáltica que comprende una monoamina, una diamina y una poliamina ( 3-6 grupos amino), cada uno con un grupo hidrocarbonado alifático con 8 a 22 átomos de carbono. La poliamina contiene sólo una amina terciaria.

60 La patente de EE.UU. 6.667.382 describe una poliamina y una de sus sales soluble en agua adecuada para emulsionar el asfalto. La poliamina tiene sólo una amina terciaria con un grupo hidrocarbonado lineal o ramificado de 8 a 22 átomos de carbono.

Al pavimentar, es práctica común hoy en día preparar una mezcla fría en una planta y transportar la mezcla al lugar de trabajo para pavimentar. Por tanto, es de crucial importancia que la mezcla mantenga una consistencia adecuada

para pavimentar durante al menos algunas horas tras el mezclamiento. Además, es esencial una fuerte cohesión entre el betún y los agregados, al igual que, entre el betún y la superficie pavimentada. Asimismo, es deseable un revestimiento bituminoso denso sobre los agregados.

5 **Sumario de la invención**

10 Ahora se ha encontrado que mediante la adición de sal de una poliamina específica es posible preparar una mezcla acuosa de betún-agregado de lento rompimiento adecuada para pavimentos en frío. La mezcla fría tiene un tiempo abierto de al menos dos horas y dentro de 24 horas desarrolla una alta cohesión entre el betún y la superficie de los agregados, al igual que entre el betún y la superficie pavimentada. También proporciona un revestimiento bituminoso denso de superficies sólidas.

15 Según la invención, el procedimiento para fabricar la mezcla de betún-agregado de lento rompimiento para pavimentar en frío, comprende

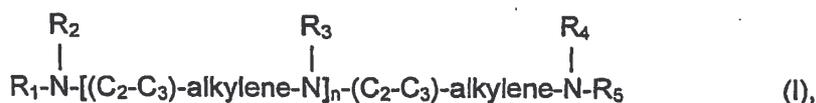
- 20 a) preparar una emulsión catiónica tipo aceite en agua en presencia de un emulsionante, que contiene
  - i) una poliamina terciaria seleccionada del grupo que consiste en dialquilen(C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>)triamina, una trialquilen(C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>)tetraamina, una tetraalquilen(C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>)pentaamina, una pentaalquilen(C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>)hexaamina, una hexaalquilen(C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>)heptaamina o una de sus mezclas, cuyos compuestos amina tienen sólo grupos de amina terciaria y uno o dos sustituyentes, que contienen un grupo alifático de 8-22 átomos de carbono, con enlaces de átomo de nitrógeno, mientras que el resto de sustituyentes son grupos metilo, y
  - 25 ii) un ácido presente en una cantidad para que la emulsión acuosa alcance un valor pH de 1-6, preferiblemente 1,5-5, y
- b) mezclar la emulsión acuosa obtenida con un agregado sólido.

La presente invención comprende también una poliamina terciaria seleccionada de dicho grupo de poliaminas terciarias, o sus sales con un ácido, un procedimiento para la producción de dicha poliamina terciaria, al igual que el uso de la sal de la poliamina terciaria como emulsionante o agente promotor de cohesión.

30 **DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION**

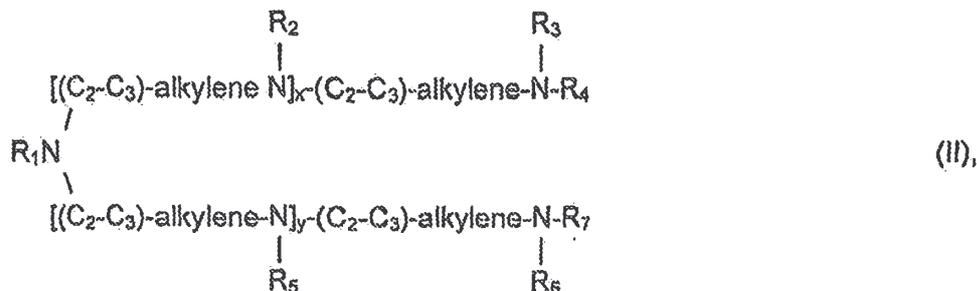
Las poliaminas terciarias de la invención comprenden aminas que pueden ser lineales o ramificadas. Los sustituyentes que no son grupos metilo son adecuadamente grupos alifáticos con 8-22 átomos de carbono, preferiblemente grupos alifáticos con 10-20 átomos de carbono. Además, los grupos alifáticos pueden ser lineales o ramificados, saturados o insaturados. Ejemplos de grupos alifáticos adecuados son decilo, dodecilo, miristilo, cetilo, estearilo, oleilo, alquilo de aceite de coco, alquilo de aceite de sebo, alquilo de aceite de resina, alquilo de aceite de colza, alquilo de aceite de linaza, al igual que grupos alifáticos insaturados hidrogenados. El grupo alquilenos C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub> es etileno o un propileno, preferiblemente el grupo (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>.

40 Ejemplos de poliaminas terciarias adecuadas son las de fórmula



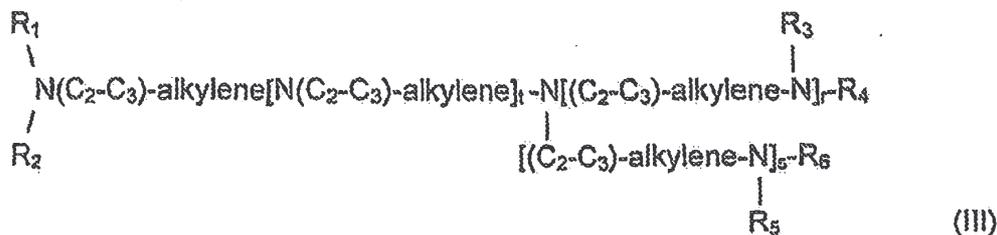
45 en la que uno o dos de los grupos R<sub>1</sub>-R<sub>2</sub> son un grupo alifático que contiene 8-22 átomos de carbono y el resto de grupos de R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, y R<sub>6</sub> son metilo, y n es un número entero de 1-5.

Otra clase de poliaminas terciarias está formada por los de fórmula



50 en la que uno o dos de los grupos R<sub>1</sub>-R<sub>7</sub> son un grupo alifático que contiene 8-22 átomos de carbono y el resto de grupos de R<sub>1</sub>-R<sub>7</sub> son metilo, x, y son números de 0-4, y la suma de x + y es 0-4.

Otra clase más de poliaminas terciarias es



en la que uno o dos de los grupos  $R_1$ - $R_6$  son un grupo alifático que contiene 8-22 átomos de carbono y el resto de grupos de  $R_1$ - $R_6$  son grupos metilo,  $t$  es 0-3 y  $s$  son números de 1-4, y la suma de  $t$  más  $s$  es 2-5.

5 Los ácidos pueden ser inorgánicos u orgánicos y monovalentes o polivalentes. Ejemplos de ácidos orgánicos son ácidos carboxílicos, tales como ácido acético, ácido oxálico, ácido malónico, ácidos tartáricos, ácido maléico, ácido succínico, y ácido cítrico. Otros ácidos orgánicos son alquil ésteres de ácido fosfórico. Ejemplos de ácidos inorgánicos son ácido clorhídrico, ácidos sulfúricos, ácido ortofosfórico, y ácido fosfórico. Especialmente preferidos son ácidos polivalentes y ácido clorhídrico.

10 Las poliaminas de la invención se pueden producir por metilación de las correspondientes poliaminas no metiladas. La metilación se puede realizar por métodos convencionales, por ejemplo, metilación con un metil haluro, tal como cloruro de metilo, bromuro de metilo o yoduro de metilo, con sulfato de dimetilo o carbonato de dimetilo. Otro método de metilación de los átomos de hidrógeno es realizar una animación reductora con formaldehído en presencia de un agente reductor, tal como ácido fórmico o hidrógeno. Si el agente reductor es hidrógeno, el procedimiento se realiza en presencia de un catalizador de hidrogenación que contiene por ejemplo níquel, cobalto, cobre o boro, o una mezcla de dos o más de estos metales.

15 Las poliaminas adecuadas para metilación son bien conocidas. Así, las poliaminas adecuadas se pueden fabricar haciendo reaccionar en primer lugar una amina primaria o secundaria sustituida con uno o dos grupos alifáticos de 8-22 átomos de carbono con acrilonitrilo, y a continuación llevando a cabo una etapa de hidrogenación. De ahí que las etapas de nitrilación e hidrogenación se repitan hasta que se obtengan el número de átomos de nitrógeno deseado. Las poliaminas adecuadas para metilación también son conocidas y se pueden obtener mediante reacciones de aminación bien conocidas realizadas en presencia de un catalizador de deshidrogenación/hidrogenación. De este modo, por ejemplo, una monoetanolamina secundaria o terciaria con uno o dos sustituyentes alifáticos de 8-22 átomos de carbono o una amina primaria o secundaria con uno o dos sustituyentes de 8-22 átomos de carbono, según principios bien conocidos, se hacen reaccionar con compuestos seleccionados del grupo que comprende amoniaco, monoetanolamina, trietanolamina, etilendiamina, dietilentriamina y y/o polietileno-poliaminas superiores en cantidades apropiadas.

20 Las polipropileno-poliaminas adecuadas para producir polialquilenopoliaminas metiladas de Fórmula I se pueden preparar haciendo reaccionar en primer lugar una amina primaria o secundaria sustituida con uno o dos grupos alifáticos de 8-22 átomos de carbono con iguales cantidades en moles de acrilonitrilo y a partir de ahí realizar una hidrogenación catalítica. Las etapas de nitrilación e hidrogenación se pueden luego repetir hasta que se obtengan el número de grupos amino deseado. Las correspondientes polietileno-poliaminas de Fórmula I se pueden preparar mediante reacción, según principios bien conocidos, de una amina primaria o secundaria de uno o dos grupos alifáticos que tienen 8-22 átomos de carbono o las correspondientes etanolaminas con monoetanolamina, etilendiamina, dietilentriamina y/o polietileno-poliaminas superiores en presencia de un catalizador de deshidrogenación/hidrogenación convencional a aproximadamente 150 a 200°C. Finalmente, cualquier grupo hidroxilo restante es aminado con amoniaco.

25 Las polipropileno-poliaminas no metiladas adecuadas de Fórmula II se pueden obtener comenzando con una amina primaria sustituida con un grupo alifático de 8-22 átomos de carbono. Haciendo reaccionar la amina primaria con acrilonitrilo en presencia de un ácido como catalizador se pueden añadir dos moles de acrilonitrilo a un mol de amina en una etapa. El ácido se retira normalmente, tras lo cual se hidrogena el alquilaminonitrilo. La reacción se puede posteriormente continuar añadiendo entre una o dos cantidades iguales de acrilonitrilo, seguido de hidrogenación. Repitiendo la adición de acrilonitrilo e hidrogenación, se pueden obtener el número de grupos amino deseado. Las correspondientes polietileno-poliaminas se pueden obtener por reacción entre una dietanolamina sustituida con un grupo alifático de 8-22 átomos de carbono y etilendiamina, dietilentriamina y/o monoetanolamina. Cualquier grupo hidroxilo restante se amina finalmente con amoniaco.

30 Las polipropileno-poliaminas no metiladas de Fórmula III se pueden obtener haciendo reaccionar en primer lugar una cantidad igual de acrilonitrilo y una amina primaria o secundaria sustituida con uno o dos grupos alifáticos de 8-22 átomos de carbono en una o más etapas y luego hidrogenar el producto de reacción en una o más etapas. Con la finalidad de crear ramificación, se añaden dos cantidades iguales de acrilonitrilo al intermedio en presencia de un ácido como catalizador, dando lugar a una hidrogenación. La polipropileno-poliamina ramificada se puede luego hacer reaccionar con acrilonitrilo, seguido de hidrogenación para obtener el número de grupos amina deseado. Las

5 correspondientes polietilenpoliaminas de Fórmula III se pueden preparar, por ejemplo, mediante la reacción de trietanolamina y una amina primaria o secundaria sustituida con uno o dos grupos alifáticos de 8-22 átomos de carbono, en un excedente de trietanolamina, en presencia de un catalizador de aminación. La trietanolamina aminada se recupera de la mezcla de reacción y posteriormente se amina con etilendiamina, dietilentriamina y/o monoetanolamina en presencia de hidrógeno. Finalmente, cualquier grupo hidroxilo restante se amina con amoniaco.

10 El agregado es un material inorgánico que contiene normalmente un material inorgánico densamente dividido, tal como escoria de alto horno y minerales, por ejemplo, granito, piedra caliza, y dolomita. La distribución de tamaño de partículas incluye de manera adecuada tanto partículas finas como gruesas. Un agregado típico consiste en las siguientes fracciones:

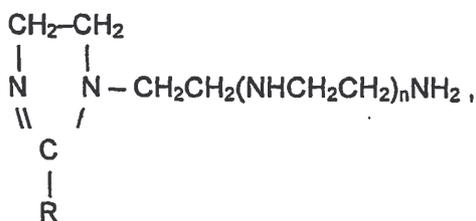
0-4 mm	44%
4-8 mm	23%
8-12 mm	33%

15 Tipos de betún adecuados para usar en la presente invención son los usados comúnmente en la pavimentación de carreteras y en técnicas de mezclas de emulsión fría, lechadas bituminosas, micropavimentos, y similares, e incluye pero sin limitación, los que tienen una calidad AC de AC-15 a AC-35. El betún usado en la presente invención también incluye asfalto puro de petróleo, asfalto semisoplado, asfalto tipo curado lento, asfalto natural, alquitrán de petróleo, brea, crudo pesado, y una mezcla de dos o más de estos productos. El betún también se puede modificar con polímeros tales como SBS y EVA.

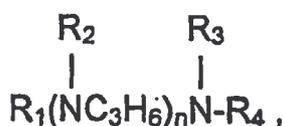
20 Una mezcla acuosa de betún-agregado según la invención normalmente contiene 100 partes en peso de un agregado, 6-20, preferiblemente 8-15 partes en peso de betún, 0,1-3, preferiblemente 0,2-2,5 partes en peso de la sal entre la poliamina según la invención y un ácido.

30 La mezcla acuosa de betún-agregado se puede producir mezclando una combinación que contiene el agregado mineral y 5-35% de agua, calculado sobre el peso del agregado, con 10-40% de la emulsión tipo aceite en agua ácido acuosa del betún, calculado sobre el peso del agregado. Dicha emulsión bituminosa normalmente contiene 50-70% en peso de betún, 0,4-20, preferiblemente 2-14% en peso de una sal entre un ácido y la poliamina según la invención, y 21-43%, preferiblemente 25-40%, en peso de agua. La cantidad total de agua en la mezcla de betún-agregado está normalmente entre 12 y 25% en peso del agregado.

35 También pueden estar presentes otros componentes en la mezcla de betún-agregado y en la emulsión bituminosa. Así, la emulsión bituminosa puede contener otros emulsionantes que son tensioactivos no iónicos o catiónicos, que contienen al menos un grupo hidrocarbonado de 6-22 átomos de carbono, preferiblemente 8-22 átomos de carbono, tal como compuestos amida, compuestos amida que contienen etilenoxi, amidoaminas acidificadas, amidoaminas que contienen etilenoxi, imidazolininas, poliaminas y compuestos de amonio cuaternario y mezclas de los mismos. Ejemplos específicos de otros emulsionantes son sales entre ácidos, de manera adecuada ácidos polivalentes, tales como ácido fosfórico polivalente, y un compuesto imidazolina de fórmula



45 en la que R es un grupo alquilo de 5-21, preferiblemente 7-19 átomos de carbono y n es un número de 0 a 3; o un compuesto amidoamina de fórmula



en la que uno o dos de los grupos  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  y  $R_4$  son un grupo acilo de 6-22, preferiblemente 8-20 átomos de carbono y los restantes grupos  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  y  $R_4$  son grupos alquilo inferior de 1-4 átomos de carbono, preferiblemente metilo, hidroxietilo, hidroxipropilo o hidrógeno y  $n$  es un número de 1 a 4, con la condición de que al menos un átomo de nitrógeno sea parte de un grupo amino.

La mezcla de betún agregado también puede contener un aglutinante orgánico adicional, por ejemplo un látex, seleccionado del grupo que consiste en SBR, policloropreno y látex natural y mezclas de los mismos. El látex se puede incorporar en la emulsión bituminosa o directamente en la mezcla. Puede ser necesario usar látex de calidad catiónico o no iónico compatible con la emulsión, como es bien conocido en la técnica de formulación de emulsiones. El aglutinante de tipo látex puede impartir propiedades deseables a la mezcla curada incluyendo mejor durabilidad. La mezcla de betún-agregado también puede contener otros componentes tales como fibras y pigmentos.

La presente invención se ilustra con más detalle en los siguientes ejemplos.

### 5 Ejemplo 1

Se hicieron reaccionar acrilonitrilo y una alquilamina de sebo en un reactor por lotes a una temperatura de 70-100°C. Tras la reacción, el aminopropionitrilo obtenido se hidrogenó en presencia de amoníaco y un catalizador que contenía níquel. El principal producto obtenido fue (alquilo de sebo) $\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$ , que luego se hizo reaccionar con acrilonitrilo y después se hidrogenó como se describió antes. La mezcla de reacción se analizó mediante titulación del nitrógeno con la finalidad de determinar la cantidad total de nitrógeno básico y las cantidades de nitrógeno primario, secundario y terciario. El principal componente fue una triamina de fórmula (alquilo de sebo) $\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$  y su rendimiento total fue superior a 80% en peso.

Los átomos de nitrógeno primario y secundario de la triamina posteriormente se metilaron mediante metilación reductora con formaldehído en presencia de ácido fórmico como agente reductor. En el procedimiento, se añadieron lentamente 100 g de la triamina a una temperatura de 80°C a una disolución acuosa que contenía 91,5 g de ácido fórmico, 52,3 g de NaOH, y 47,1 g de formaldehído. Tras finalizar la metilación, la fase que contenía la triamina metilada se separó del agua mediante la adición de una disolución acuosa que contenía 46% en peso de NaOH. El grado de metilación de la triamina se controló mediante el mismo método como se describió antes. Se encontró que el rendimiento de la triamina metilada, (alquilo de sebo) $\text{N}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{CH}_3)_2$ , era aproximadamente de 98% en peso de la triamina de partida.

### 35 Ejemplo 2

La (alquilo de sebo)-dipropilen triamina descrita en el Ejemplo 1 se hizo reaccionar posteriormente con una cantidad igual de acrilonitrilo, a partir de lo cual se hidrogenó el derivado de nitrilo obtenido. La etapa de nitrilación, la etapa de hidrogenación, y la etapa de metilación se llevaron a cabo según los mismos principios descritos en el Ejemplo 1. El principal producto de reacción fue tetraamina de fórmula



y su estructura se confirmó mediante los análisis descritos antes. El rendimiento total fue aproximadamente 80% en peso.

### 45 Ejemplo 3

Se prepararon varias mezclas acuosas de betún-agregado mediante mezclamiento

a) 8 partes en peso de una emulsión bituminosa acuosa tipo aceite en agua que contenía 5,2 partes en peso de betún y un emulsionante en una cantidad según la Tabla 1,

b) 100 partes en peso de un agregado de granito, que consistía en las siguientes fracciones 0-4 mm 44%, 4-8 mm 23%, 8-12 mm 33%, y 5 partes en peso de agua,

a una temperatura de aproximadamente 20°C. El betún usado en la emulsión tenía un valor ácido de 4 mg KOH/g de betún. Los emulsionantes usados en la preparación fueron los siguientes.

Emulsionantes

Designación	Estructura
A	Sal entre el ácido ortofosfórico y la triamina metilada descrita en el Ejemplo 1
B	Sal entre el ácido ortofosfórico y la tetraamina metilada descrita en el Ejemplo 2
C	Sal entre el ácido ortofosfórico y (alquilo de sebo)-N(CH <sub>3</sub> )C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
D	Sal entre el ácido ortofosfórico y (alquilo de sebo)-NH(C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> NH) <sub>2</sub> C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> NH <sub>2</sub>
E	Sal entre el ácido clorhídrico y (alquilo de sebo)-NH(C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> NH) <sub>2</sub> C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> NH <sub>2</sub>
F	(alquilo de sebo)N <sup>+</sup> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> N <sup>+</sup> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> + 2Cl

5 El pH de las emulsiones se ajustó con ácido ortofosfórico o ácido clorhídrico a un valor de pH de 2. Tras su preparación, la mezclas asfálticas se extendieron sobre una superficie durante seis horas a 20°C, a partir de lo cual se determinó la trabajabilidad de las mezclas asfálticas según el ensayo de trabajabilidad de Nynäs Bitumen AB, nº de identificación FBMASS2.BGu, fechado 950621. Según dicho ensayo, la trabajabilidad de una mezcla asfáltica se midió como la fuerza necesaria para formar, en una caja, una capa de asfalto de 50 mm de espesor y 140 mm de longitud por 230 mm de ancho de 20 ó más kg de la mezcla asfáltica mediante corte del exceso con una placa de aluminio moviendo 140 mm durante 14 s. Según este ensayo, una mezcla asfáltica de buena trabajabilidad debe tener un valor inferior a 200 N. Los resultados obtenidos también se muestran en la Tabla 1.

15 **Tabla 1** Composiciones de las mezclas y su trabajabilidad

Mezcla nº	Emulsionante		Trabajabilidad, N
	Tipo	Partes en peso	
1	A	1,0	78
2	B	1,0	130
3	C	1,0	571
4	D	1,0	586
5	E	0,6	1120
6	F	1,0	1248

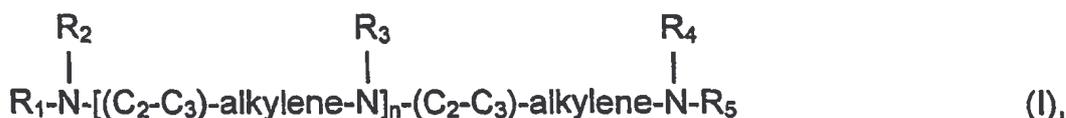
20 De los resultados es evidente que los emulsionantes A y B según la invención imparten esencialmente mejor trabajabilidad a las composiciones asfálticas que los emulsionantes C-F.

## REIVINDICACIONES

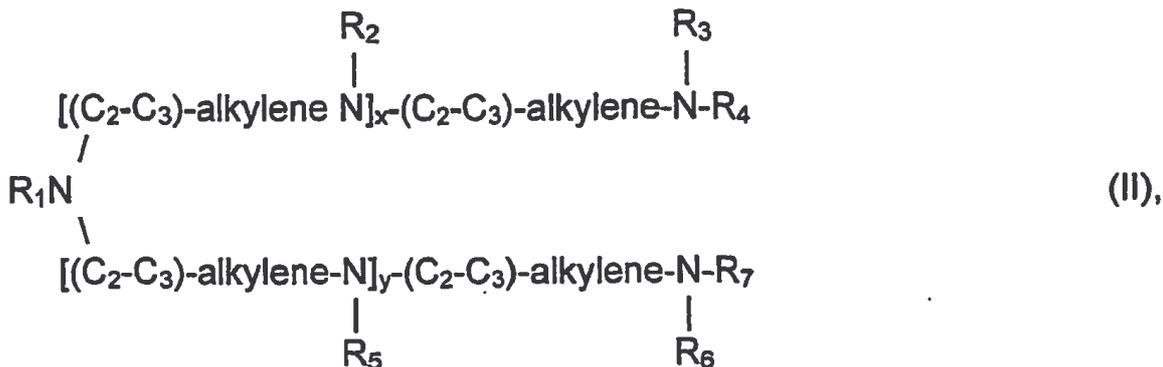
1. Un procedimiento para la fabricación de una mezcla de betún-agregado de lento rompimiento, que consiste en

- 5 a) preparar una emulsión catiónica tipo aceite en agua en presencia de un emulsionante que contiene  
 i) una poliamina terciaria, seleccionada del grupo que consiste en dialquilen(C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>)triamina, una trialquilen(C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>)tetraamina, una tetraalquilen(C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>)pentaamina, una pentaalquilen(C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>)hexaamina, y una hexaalquilen(C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>)heptaamina y mezclas de las mismas, cuyos compuestos amina tienen sólo grupos amino terciarios y contienen uno o dos grupos alifáticos con 8-22 átomos de carbono, enlazados a los átomos de nitrógeno, mientras que el resto de sustituyentes de nitrógeno son grupos metilo, y  
 10 ii) un ácido presente en una cantidad para que la emulsión acuosa obtenga un valor de pH de 1-6,  
 y  
 b) mezclar la emulsión acuosa obtenida con un agregado sólido.

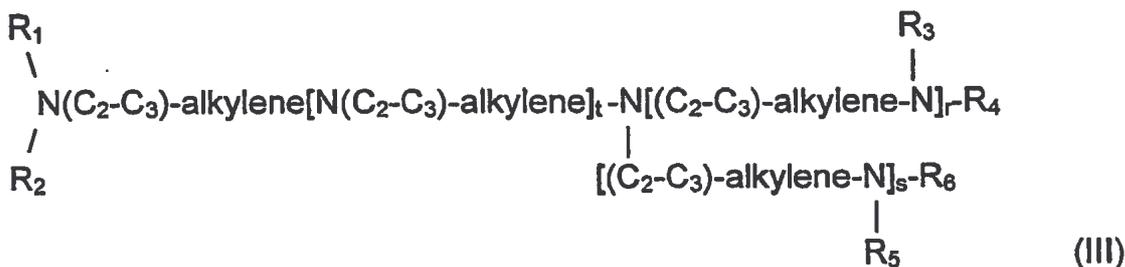
2. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que la poliamina terciaria tiene la fórmula



en la que uno o más grupos R<sub>1</sub>-R<sub>5</sub> son un grupo alifático que contiene 8-22 átomos de carbono y los grupos restantes de R<sub>1</sub>-R<sub>5</sub> son metilo, y n es un número entero de 1-5,



20 en la que, uno o dos de los grupos R<sub>1</sub>-R<sub>7</sub> son un grupo alifático que contiene 8-22 átomos de carbono y los grupos restantes de R<sub>1</sub>-R<sub>7</sub> son metilo, x, y es un número de 0-4, siendo la suma de x + y 0-4, ó



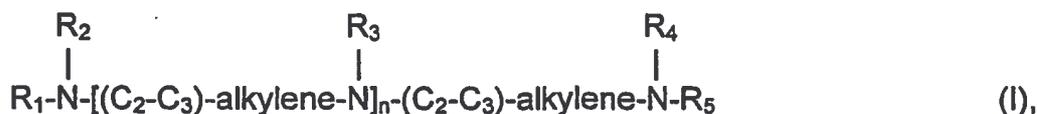
25 en la que uno o dos de los grupos R<sub>1</sub>-R<sub>6</sub> son un grupo alifático que contiene 8-22 átomos de carbono y los grupos restantes de R<sub>1</sub>-R<sub>6</sub> son grupos metilo, t es 0-3, r y s son 1-4, y la suma de t, r y s es 2-5, o una mezcla de los mismos.

3. Un procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, en el que el ácido es un ácido polivalente o ácido clorhídrico.

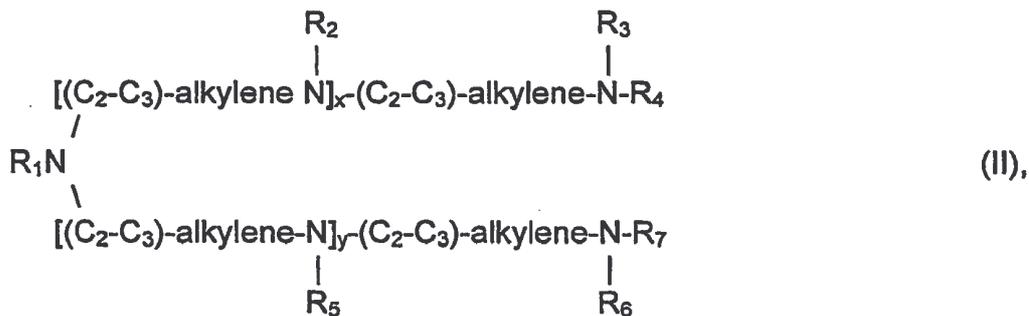
30 4. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en el que el grupo alquilen C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub> es el grupo -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>.

35 5. Una poliamina terciaria seleccionada del grupo que consiste en dialquilen(C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>)triamina, una trialquilen(C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>)tetraamina, una tetraalquilen(C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>)pentaamina, una pentaalquilen(C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>)hexaamina, y una hexaalquilen(C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>)heptaamina o una mezcla de las mismas, cuyos compuestos amina tienen sólo grupos amino terciarios y contienen uno o dos grupos alifáticos con 8-22 átomos de carbono, enlazados a un átomo de nitrógeno, mientras que el resto de sustituyentes de nitrógeno son grupos metilo, o una de sus sales con un ácido.

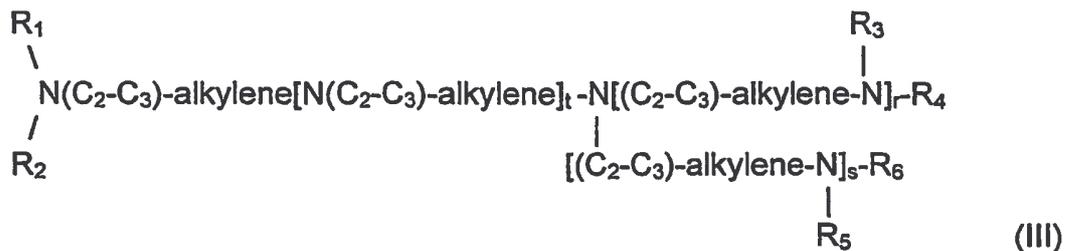
6. Una poliamina terciaria según la reivindicación 5, en la que la poliamina tiene la fórmula



5 en la que uno o más grupos R<sub>1</sub>-R<sub>5</sub> son un grupo alifático que contiene 8-22 átomos de carbono y los grupos restantes de R<sub>1</sub>-R<sub>5</sub> son metilo, y n es un número entero de 1-5,



en la que, uno o dos de los grupos R<sub>1</sub>-R<sub>7</sub> son un grupo alifático que contiene 8-22 átomos de carbono y los grupos restantes de R<sub>1</sub>-R<sub>7</sub> son metilo, x, y es un número de 0-4, siendo la suma de x + y 0-4, ó



10 en la que uno o dos de los grupos R<sub>1</sub>-R<sub>6</sub> son un grupo alifático que contiene 8-22 átomos de carbono y los grupos restantes de R<sub>1</sub>-R<sub>6</sub> son grupos metilo, t es 0-3, r y s son 1-4, y la suma de t, r y s es 2-5, o una mezcla de los mismos.

15 7. Una poliamina terciaria según la reivindicación 6, en la que el grupo alquileno C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub> es el grupo -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-.

8. Uso de una sal de una poliamina terciaria según las reivindicaciones 5-7 y un ácido como un emulsionante y/o agente promotor de cohesión en una emulsión bituminosa acuosa o en una mezcla acuosa de betún-agregado para pavimentación.

20 9. Uso según la reivindicación 8, en el que el ácido es un ácido polivalente o ácido clorhídrico.

10. Un procedimiento para producir una poliamina terciaria según una cualquiera de las reivindicaciones 5-7, que comprende una etapa en la que la correspondiente poliamina no metilada o sólo parcialmente metilada es metilada.

25