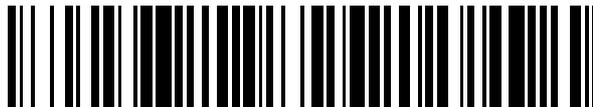


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 369 162**

51 Int. Cl.:  
**C10C 3/02** (2006.01)  
**C08L 95/00** (2006.01)  
**C08K 5/16** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08101807 .9**  
96 Fecha de presentación: **20.02.2008**  
97 Número de publicación de la solicitud: **2093274**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **26.08.2009**

54 Título: **COMPOSICIONES BITUMINOSAS.**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**28.11.2011**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**28.11.2011**

73 Titular/es:  
**CECA S.A.**  
**89, BOULEVARD NATIONAL**  
**92250 LA GARENNE COLOMBES, FR**

72 Inventor/es:  
**Barreto, Gilles;**  
**Gonzalez, Juan Antonio y**  
**Grampre, Lionel**

74 Agente: **Lehmann Novo, Isabel**

ES 2 369 162 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

Composiciones bituminosas

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a composiciones de betún con aditivos capaces de formar un ensamblaje supramolecular que confiere propiedades mecánicas mejoradas a la mezcla y sus aplicaciones. Los ejemplos de tales aplicaciones son la fabricación de mezclas asfálticas con agregados minerales usadas en la construcción o mantenimiento de aceras, carreteras, autopistas, superficies de aparcamiento o pistas de aeropuertos y carreteras de servicio y cualesquiera otras superficies de rodadura.

Antecedentes

10 El betún o asfalto es la porción más pesada del proceso de destilación del petróleo. Debido a los diferentes orígenes y procesos de destilación de tales petróleos, el betún resultante puede tener un amplio intervalo de propiedades y características. En la presente invención, betún se refiere no sólo al producto procedente del petróleo por destilación directa o procedente de la destilación del petróleo a presiones reducidas, sino también el producto que procede de la extracción de alquitrán y arenas bituminosas, el producto de la oxidación y/o fusión de tales materiales bituminosos,  
15 así como betunes soplados o semisoplados, betunes sintéticos (tales como los descritos en el documento FR2853647.A1), alquitranes, resinas de petróleo o resinas de indenocumaronas mezcladas con hidrocarburos aromáticos y/o parafínicos y las mezclas de tales.

20 La aplicación principal para el betún es en mezclas asfálticas, en las que el betún se mezcla con agregados minerales que pueden tener diferente tamaño, forma y naturaleza química. Estas mezclas asfálticas se usan particularmente para la construcción o mantenimiento de aceras, carreteras, autopistas, superficies de aparcamiento o pistas de aeropuertos y carreteras de servicio y cualesquiera otras superficies de rodadura. En la presente invención, los agregados minerales son el producto de canteras, así como agregados recuperados de mezclas asfálticas previas (como se describe en AFNOR XP P98-135, diciembre 2001), productos procedentes de la demolición de edificios y sus mezclas. Otros componentes habituales en mezclas asfálticas son fibras orgánicas e  
25 inorgánicas, tales como fibras de vidrio, de metal o de carbono, así como fibras de celulosa, de algodón, de polipropileno, de poliéster, de polialcohol vinílico y de poliamida.

30 El proceso de mezclamiento para la fabricación de mezclas asfálticas usando la composición descrita en esta invención puede tener lugar mediante diferentes métodos que se puedan agrupar en tres categorías principales basándose en sus temperaturas de fabricación: procesos a temperatura ambiente, procesos con una temperatura de fabricación por encima de 100°C, procesos a temperaturas entre la temperatura ambiente y 100°C.

35 Los procesos de fabricación de mezclas asfálticas que tienen lugar a temperatura ambiente dependen de métodos que proporcionan una fluidez suficiente al betún a tales temperaturas. Uno de tales métodos puede ser, por ejemplo, el basado en la adición de disolventes volátiles al betún. Esto permitiría el recubrimiento apropiado de los agregados por el betún solubilizado a temperatura ambiente, y su colocación y compactación apropiadas. Sin embargo, se necesitan grandes cantidades de disolventes volátiles, que contaminan la atmósfera cuando se evaporan. Esta técnica está bastante extinta puesto que el uso de disolventes volátiles se puede evitar mediante el uso de otras técnicas. Otro proceso que permite la producción de una mezcla asfáltica en condiciones de temperatura ambiente es aquel que usa una emulsión o dispersión de betún en agua como medio para fluidizarlo. Las mezclas asfálticas fabricadas mediante este proceso tienen la ventaja de que no se necesita ningún tratamiento térmico para los agregados, y prácticamente no se generan emisiones contaminantes. Este proceso se puede combinar con la técnica mencionada anteriormente que usa disolventes volátiles añadidos al betún antes del emulsionamiento o dispersión. No obstante, las propiedades mecánicas obtenidas mediante este método son, en general, menores que las obtenidas por métodos de mezclamiento en caliente, en los que los agregados se usan secos después de un tratamiento térmico por encima de 100°C. Las emulsiones y dispersiones de betún se usan habitualmente, por  
40 ejemplo, para producir una emulsión para calafatear, mezclas frías almacenables, capas asfálticas superficiales frías como micropavimentos o como las producidas con galleteras, transportadas con volquetes y compactadas con rodillos compactadores, y para impermeabilizar superficies.

45 El método usado más habitualmente para la fabricación de mezclas asfálticas es aquel que tiene lugar a temperaturas por encima de 100°C. A estas temperaturas, el betún puede ser suficientemente fluido para cubrir apropiadamente el agregado que, contrariamente a los métodos previos a temperatura ambiente, se seca durante el proceso de calentamiento. Las mezclas asfálticas calientes obtenidas también se han de colocar y compactar a temperatura elevada para garantizar su fluidez. La temperatura a la que se calientan los agregados se elige para obtener una evaporación apropiada de su humedad, y para asegurar una temperatura adecuada de fabricación para el betún usado. La temperatura de fabricación es establecida principalmente por la viscosidad del betún utilizado,  
50 cuanto más viscoso es el betún mayor es la temperatura de fabricación. Por ejemplo, en Francia, una mezcla asfáltica que usa betún con una penetración de 35/50 se fabrica generalmente a una temperatura de 150°C a 170°C, y se deposita a 140°C (según lo recomendado por Eurobitume). Este proceso de mezcla asfáltica caliente se usa

ampliamente debido a su simplicidad y robustez, puesto que el parámetro principal a controlar es la temperatura de fabricación. Sin embargo, una cantidad sustancial de calor va al calentamiento y secado de los agregados minerales (~ 90-96% en peso de la mezcla asfáltica), lo que hace a esto un proceso energéticamente caro que también libera una cantidad significativa de emisiones indeseadas.

5 Recientemente ha habido varios desarrollos para la fabricación de mezclas asfálticas a temperaturas por encima de la temperatura ambiente, pero por debajo de 100°C. Los ejemplos de tales procesos son: el uso de dos tipos diferentes de betún durante la fabricación (como en el documento WO 97/20890), la introducción de una fracción de agregados fríos y húmedos durante la etapa de mezclado para crear una espuma de betún fluida (como en los documentos EP 1469038 y EP 1712680), o el uso de una emulsión de betún/agua para producir también una  
10 espuma durante el mezclado, para lograr el recubrimiento del agregado (como en el documento WO 2007/112335). Estos procesos tienen varias ventajas, en particular en la reducción de energía consumida y emisiones contaminantes generadas, pero requieren una modificación sustancial del equipo de mezclado en caliente estándar del asfalto.

15 Existen otras técnicas que son conocidas por los expertos en la técnica, como capa de adherencia, tratamiento de superficie, revestimiento superficial que emplean emulsiones de betún o aglutinante bituminoso anhidro. La emulsión de betún o aglutinante bituminoso anhidro ha de lograr una cohesión muy rápida una vez se pulveriza sobre la superficie a tratar, de forma que los agregados no sean expulsados con la acción mecánica. Una solución convencional es usar un disolvente volátil mezclado con el betún, de manera que la evaporación del disolvente permite un incremento de la cohesión. Esto ya no se ve como una solución a largo plazo debido a las emisiones orgánicas relacionadas. El documento FR 2768150 propone usar, mezclado con betún, un disolvente no volátil que reacciona químicamente en contacto con el oxígeno del aire para obtener la correcta cohesión del betún. Sin embargo, la cinética del aumento de la cohesión sigue siendo difícil de controlar, y se hace uso de un catalizador metálico.

25 Es conocido por cualquier persona experta en la técnica que se pueden añadir polímeros al betún a fin de fabricar mezclas asfálticas con propiedades mecánicas mejoradas. Los polímeros son grandes moléculas formadas mediante el enlace químico de varias unidades que se repiten o monómeros. La modificación del betún con polímeros de pesos moleculares elevados (~10.000 g/mol) es necesaria generalmente para mejorar el comportamiento mecánico de una mezcla asfáltica. La modificación del betún con polímeros puede aumentar su flexibilidad a baja temperatura, y aumenta su punto de reblandecimiento a temperatura elevada. También puede  
30 incrementar la cohesión y rigidez del betún, y por consiguiente la de la mezcla asfáltica obtenida con él, mejorando su resistencia a la formación de roderas. Los ejemplos de polímeros usados habitualmente en la modificación del betún son: cauchos de estireno butadieno, copolímeros de bloques de estireno/butadieno, copolímeros de etilo-acetato de vinilo, polietileno y otras alfa-olefinas (Asphalt Binder Testing Manual, Asphalt Institute 2007). El uso de polímeros de bajo peso molecular no reticulados, también conocidos como oligómeros, u otras moléculas pequeñas no puede modificar el betún de la forma como lo hacen los grandes polímeros.

La incorporación de polímeros en el betún, incluso a los bajos contenidos usados habitualmente (de 2% a 6% de polímero) no es una tarea fácil. Los polímeros y el betún tienen a lo sumo sólo una compatibilidad parcial, que hace habitualmente que el polímero se separe de fase del betún con el tiempo. Además, debido a las elevadas viscosidades de los polímeros fundidos, el proceso de mezclado requiere temperaturas elevadas y tiempos de  
40 mezclado prolongados bajo agitación vigorosa para lograr una buena dispersión del polímero en el betún. Las temperaturas necesarias para lograr la dispersión del polímero en el betún son generalmente mayores que las temperaturas habituales de almacenamiento y de fabricación según la naturaleza del betún. Por ejemplo, el documento US 5.618.862 muestra como ejemplo que la dispersión de un copolímero de estireno-butadieno con un peso molecular de 100.000 daltons a 3,5% en betún con una penetración de 80/100 tarda 2,5 horas a 175°C para que sea homogénea. Para este tipo de betún, una temperatura típica de almacenamiento está entre 140 y 160°C. Las mayores temperaturas requeridas para dispersar el polímero en el betún también pueden ser perjudiciales para las propiedades del betún, puesto que acelerarían su oxidación. La adición de un agente de reticulación, tal como un compuesto que contiene azufre, se usa también habitualmente en betunes modificados con polímeros a fin de  
45 incrementar adicionalmente la masa molecular del polímero disperso formando una red química entre las moléculas poliméricas preexistentes. Tal red incrementa la viscosidad del betún mucho más, pero evita la separación de fases. Además, tales compuestos azufrados, combinados con las temperaturas elevadas requeridas para lograr el mezclado, presentan aspectos importantes de seguridad durante el proceso de fabricación del betún modificado. La dificultad para preparar betún modificado con polímeros hace al proceso sólo accesible a refinerías de betún o a grandes compañías de construcción, que son sólo las únicas capaces de realizar la considerable inversión en el  
50 equipo de mezclado adecuado.

El uso de un betún modificado a fin de fabricar una mezcla asfáltica generalmente da como resultado un cambio del proceso de fabricación con relación al betún sin modificar. En el caso de emulsiones, por ejemplo, la adición de polímero puede limitar el grado de betún usado, puesto que el proceso de emulsiónamiento con agua limita la temperatura a la que se puede añadir el betún. Se pueden usar grados de betún más viscosos para fabricar  
60 emulsiones en agua a presiones mayores que la atmosférica. Sin embargo, esto añade una cierta complejidad al

proceso de fabricación de la emulsión. En el caso de la fabricación del asfalto de mezcla en caliente, son necesarias mayores temperaturas para la fabricación, depósito y compactación cuando se usa betún modificado. La mayor viscosidad del betún modificado con polímeros, en comparación con aquella del betún puro, también puede crear problemas a los métodos de procesamiento a temperaturas por debajo de 100°C y mayores que la temperatura ambiente, reduciendo la fluidez de la mezcla asfáltica global.

Es de interés práctico si la modificación del betún por un material polimérico se puede hacer sin un incremento sustancial de su temperatura de fabricación, en comparación con el betún puro, a la vez que todavía se obtiene una mejora de las propiedades mecánicas en la mezcla asfáltica resultante.

También, una reducción de la temperatura durante la dispersión del polímero y el proceso de fabricación de la mezcla asfáltica es de interés práctico debido a que conduciría a varias ventajas. Una reducción en la temperatura de dispersión, y/o en el tiempo, reduce la cantidad de oxidación y envejecimiento del betún, extendiendo la vida de la aplicación final, tal como en una mezcla asfáltica para una carretera. Si tal reducción de temperaturas se traslada al proceso de fabricación de la mezcla asfáltica, reduciría la cantidad de energía consumida durante la dispersión, y, de forma muy importante, durante un proceso de fabricación de la mezcla asfáltica. La reducción de las temperaturas de los agregados y del betún durante el proceso de fabricación de la mezcla asfáltica también reduciría significativamente la cantidad de emisiones contaminantes, incluyendo CO<sub>2</sub> y otros gases de efecto invernadero.

Hay varios enfoques para reducir el tiempo y temperatura necesarios para la dispersión de los polímeros en el betún. Uno de tales enfoques es la adición de un disolvente durante la mezcla, que también se puede usar para dispersar el polímero antes de añadirlo al betún. El uso de disolventes volátiles, como se explica anteriormente, no es una opción práctica debido al efecto contaminante y a la dificultad de usarlos a temperaturas elevadas. Se podrían usar otros disolventes, tales como aceites vegetales o sus derivados. El uso de tales disolventes en la producción de betunes modificados para mezclas asfálticas conduce a menudo a un reblandecimiento del material y a un incremento en la formación de roderas.

El documento WO 2005/087869 describe una composición de betún modificado con polímeros que usa un éster monoalquílico de un aceite vegetal como disolvente para facilitar el mezclado. Además, también se añade un aditivo amílico para superar la reducción de las propiedades mecánicas debido a la adición del éster alquílico. Sin embargo, la adición de alrededor de 6% de éster metílico de aceite de semilla de colza, para disolver previamente el polímero como se señala en uno de los ejemplos, haría aún más blanda a la mezcla, dando como resultado una mezcla asfáltica más blanda. Además, todavía es necesario una temperatura mayor que 160°C y 30 minutos de agitación para incorporar la disolución polimérica al betún con una penetración de 160/220. Una temperatura típica de almacenamiento para este tipo de betún cuando está puro está entre 130°C y 150°C.

El documento US 6.156.113 describe otro enfoque para mejorar las propiedades mecánicas de la composición de betún final, a la vez que mantiene bajas viscosidades a las temperaturas de fabricación. En esta patente, se añaden monoésteres de ácidos grasos al betún para reducir la viscosidad mediante un efecto de solvatación a las condiciones de fabricación mientras que, por la adición de un catalizador metálico, tiene lugar la reticulación de tales ésteres en las condiciones de aplicación. Este proceso puede durar varios días. Aunque este método permite bajas viscosidades en las condiciones de fabricación y propiedades mecánicas mejoradas de la mezcla asfáltica final, el uso de ciertos catalizadores metálicos puede estar restringido debido a su impacto negativo en el medioambiente y en las personas.

El documento FR 2871804 propone el uso de una mezcla de polímero-betún que contiene un nivel elevado de polímero, denominada una mezcla maestra. Esta mezcla se prepara con un dispositivo de extrusión y después se diluye con betún para obtener la dosis correcta de polímero en un tiempo corto. El inconveniente de la solución es que todavía es necesario un dispositivo especial para mezclar el polímero y el betún para producir la mezcla madre, dando como resultado una considerable inversión económica.

Puesto que el problema principal con la adición de polímeros corrientes o convencionales al betún es su elevada viscosidad, una solución sería tener un polímero con buenas propiedades mecánicas a las temperaturas de aplicación de la mezcla asfáltica (alrededor de de -20°C a 70°C) a la vez que tenga una viscosidad muy baja a temperaturas elevadas (por encima de 100°C). Tal viscosidad baja a temperaturas más elevadas haría considerablemente más fácil la dispersión de tal polímero en el betún a temperaturas inferiores, condiciones de mezclado más suaves y tiempos de mezclado más cortos. Esto también daría como resultado un uso más fácil del betún modificado, gracias a las temperaturas más bajas y o a una menor duración del proceso.

Los materiales poliméricos con tales propiedades se pueden lograr mediante el uso de oligómeros o monómeros que se asemejan a una estructura similar a un polímero supramolecular, con enlaces no covalentes a temperaturas bajas pero que se disocia a temperaturas elevadas.

El documento WO 01/07396 describe un material similar a un polímero compuesto de oligómeros que se pueden asociar en grandes estructuras por medio de enlace de hidrógeno entre grupos funcionales ácido carboxílico y alcohol específicos. El material resultante muestra propiedades mecánicas muy superiores a las del monómero

original, que aumentan con el número de oligómeros funcionales asociados. En este texto no se da ninguna aplicación con betún.

5 El documento WO 03/059964 describe otro polímero supramolecular basado en una química diferente. En este caso, las propiedades similares a las del polímero también se logran mediante la interconexión de las moléculas más pequeñas mediante enlace de hidrógeno. En este texto no se da ninguna aplicación con betún.

El documento WO 2006/087475 describe un material elastomérico formado por el ensamblaje supramolecular de moléculas más pequeñas. El material de esta invención similar a caucho se hace líquido por encima de cierta temperatura debido a la disociación de los enlaces de hidrógeno. La transición de polímero elástico a líquido es reversible en temperatura. En este texto no se da ninguna aplicación con betún.

#### 10 Sumario de la invención

Según un primer aspecto, es una materia de esta invención una composición bituminosa con propiedades mecánicas similares a las logradas con betunes modificados con polímeros convencionales en condiciones de aplicación final, que comprende al menos un componente capaz de formar un ensamblaje supramolecular según la reivindicación 1. Dicho componente es preferiblemente un polímero supramolecular.

15 Sorprendentemente, la composición bituminosa de la invención tiene propiedades mecánicas mejoradas en comparación con las del betún, y por lo tanto para su aplicación final, tal como mezclas asfálticas para carreteras, superficies de aparcamiento o pistas de aeropuertos, capas de adherencia, tratamiento de superficie, revestimiento superficial, techado, así como composiciones adhesivas bituminosas. La presente invención tiene la ventaja de que el proceso de añadir un componente capaz de formar un ensamblaje supramolecular al betún se realiza a 20 temperaturas similares a las que se almacena el betún puro. La incorporación de tal componente en el betún es considerablemente más simple en el betún convencional modificado con polímeros, debido a su baja viscosidad a temperaturas elevadas. Se necesita una temperatura sustancialmente menor, tiempos de mezclado más cortos en condiciones de cizallamiento suaves a bajas para su dispersión en el betún, en comparación con el betún convencional modificado con polímeros. La presente invención no requiere ningún otro compuesto químico, tal como 25 agentes catalíticos o de reticulación, para lograr la mejora de las propiedades mecánicas en las condiciones de aplicación, aunque se pueden añadir algunos, así como otros aditivos convencionales, cuando sea apropiado.

#### Descripción detallada de la invención

30 El contenido del al menos un componente capaz de formar un ensamblaje supramolecular, preferiblemente un polímero supramolecular, en la composición bituminosa de la presente invención está en el intervalo de 0,05% a 20% en peso con relación al betún.

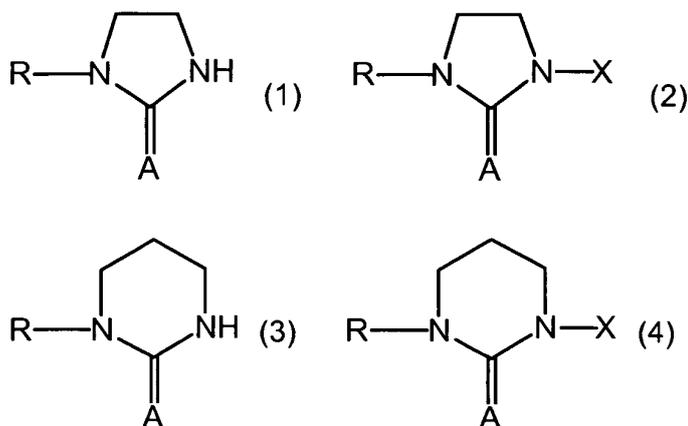
35 Por betún se quiere decir un material bituminoso que procede de la destilación del petróleo a presión atmosférica o reducida, el producto procedente de la extracción de alquitrán y arenas bituminosas, el producto de la oxidación y/o fusión de tales materiales bituminosos, así como betunes sopladados o semisopladados, betunes sintéticos (tales como los descritos en el documento FR 2853647), alquitranes, resinas del petróleo o resinas indenocumarónicas mezcladas con hidrocarburos aromáticos y/o parafínicos, y las mezclas de tales.

40 El polímero supramolecular usado en esta invención es capaz de formar un ensamblaje supramolecular con propiedades similares a polímeros a las temperaturas de aplicación final (generalmente por debajo de 70°C). Además, el ensamblaje supramolecular se forma mediante el enlace de moléculas más pequeñas a través de enlaces físicos en vez de enlaces químicos. Tal enlace permite al menos una disociación parcial a temperaturas elevadas (típicamente por encima de 100°C), permitiendo una dispersión más fácil en el betún a temperaturas de almacenamiento típicas.

En particular, tales enlaces físicos pueden ser enlaces de hidrógeno entre grupos funcionales similares o diferentes presentes en las moléculas de bajo peso molecular. Estos grupos funcionales de enlazamiento a través de enlaces de hidrógeno se pueden enlazar covalentemente una o múltiples veces en la molécula de bajo peso molecular.

45 Las composiciones bituminosas descritas en esta invención comprenden al menos un componente capaz de formar un ensamblaje supramolecular, que es el resultado de la reacción entre:

- (i)a, un grupo funcional con la fórmula (1) a (4)



en las que

A se elige de oxígeno, azufre o NH, preferiblemente oxígeno;

5 X representa un grupo hidrocarbonado, preferiblemente una cadena alquílica lineal o ramificada, sustituida o no sustituida;

R representa un grupo que contiene un grupo funcional de amina primaria, amina secundaria o hidroxilo;

o

(i)b, un grupo funcional con la fórmula (5) o (6)



10

en las que

R representa un grupo que contiene un grupo funcional de amina primaria, amina secundaria o hidroxilo;

15 y (ii) al menos un monómero de ácido graso que comprende al menos un grupo reactivo, y/o un dímero de ácido graso idéntico o diferente y/o un trímero de ácido graso idéntico o diferente o un derivado de un ácido graso tal como un éster de ácido graso o cloruro de ácido graso.

Preferiblemente, las composiciones bituminosas descritas en esta invención comprenden al menos un componente capaz de formar un ensamblaje supramolecular, que es un polímero supramolecular obtenido de la reacción entre 2-aminoetilimidazolidin-2-ona (denominada aquí UDETA) y/o 3-amino-1,2,4-triazol, y una mezcla de:

- 20 • 51 a 100% en peso de uno o varios dímeros de ácido graso idénticos o diferentes y/o uno o varios trímeros de ácido graso idénticos o diferentes; y
- 0 a 49% en peso de uno o varios monómeros de ácido graso idénticos o diferentes y/o uno o varios oligómeros superiores de ácido graso idénticos o diferentes.

Como se usa aquí, un oligómero de ácido graso superior tiene un peso molecular mayor que el trímero de ácido graso correspondiente. Típicamente, son los tetrámeros, pentámeros, etc. del ácido graso.

25 Los enlaces de hidrógeno en el polímero supramolecular tienen lugar entre dos funciones idénticas o diferentes elegidas entre aquellas mostradas en (1) a (6). Los átomos de carbono en las estructuras (1) a (6) pueden estar sustituidos.

30 Ciertas moléculas que tienen al menos un grupo funcional de (1) a (4) corresponden a la reacción de urea con un componente que comprende funciones NH<sub>2</sub> o NH separadas por 2 ó 3 átomos de carbono, más precisamente de la reacción de urea con alquilenaminas, aminas, aminoalcoholes o amidoaminas. Los ejemplos del resultado de la reacción de la urea con una polialquilamina son la:

- UDETA: 2-aminoetilimidazolidin-2-ona o 1-(2-aminoetil)imidazolidin-2-ona, que procede de la reacción de urea y dietilentriamina (DETA);
- UTETA: 1-(2-[(2-aminoetil)amino]etil)imidazolidin-2-ona, que procede de la reacción de urea y trietilentetramina (TETA);
- 5 • UTEPA: 1-(2-{2-[(2-aminoetilamino]etil}amino)etil]imidazolidin-2-ona, que procede de la reacción de urea y tetraetilenpentamina (TEPA).

Otros ejemplos de moléculas con estructura como aquellas mostradas en (1) a (4) son aquellos de la reacción de urea o tiourea con:

- 10 • diferentes poliaminas tales como dipropilentriamina, di(1,2-butilenos)triamina, di(2,3-butilenos)triamina, N-metildietilentriamina, N-etildietilentriamina y tripropilentetramina;
- aminoalcoholes tales como 2-[(2-aminoetil)amino]etanol.

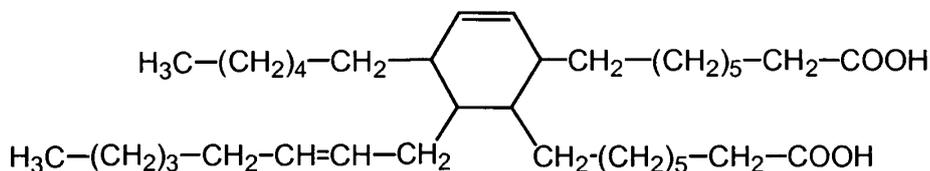
Entre las moléculas con la estructura como se muestra en (5), un ejemplo es 4-amino-1,2,4-triazol. Entre las moléculas con la estructura como se muestra en (6), un ejemplo es 3-amino-1,2,4-triazol.

- 15 Los ejemplos de ácidos grasos que se pueden usar para esta reacción son los ácidos carboxílicos saturados o insaturados con al menos 5 átomos de carbono, tales como monoácidos lineales como ácidos láurico, mirístico, oleico, esteárico, linoleico o linolénico, monoácidos ramificados como ácido 2-etilhexanoico, diácidos lineales tales como ácidos glutárico, adípico, pimélico, subérico, azelaico, sebácico, undecanodioico, dodecanodioico, brasílico, tetradecanodioico, pentadecanodioico, tápsico, u octadecanodioico, diácidos ramificados como ácido 3,3-
- 20 dimetilglutárico y más preferiblemente el dímero y trímero que contienen mezclas de ácidos grasos que resultan de la oligomerización de ácidos grasos insaturados procedentes de origen vegetal tales como ácidos undecilénico, miristoleico, palmitoleico, oleico, linoleico, linolénico, ricinoleico, eicosenoico o docosenoico (encontrados en pino, maíz, girasol, soja, semillas de pasas, lino o jojoba) u origen animal, como ácidos eicosapentaenoico o docosahexaenoico (encontrados en aceites de pescado).

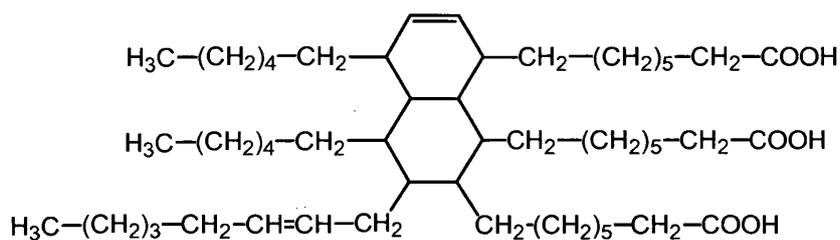
- 25 Como ejemplos preferidos de ácidos grasos, se pueden hacer mención de los ácidos grasos que comprenden moléculas insaturadas, por ejemplo del tipo oleico, que está oligomerizado mediante una reacción de condensación de los dobles enlaces. Esta reacción da como resultado mezclas que comprenden esencialmente dímeros y trímeros. Por dímeros y trímeros de ácidos grasos se entienden los oligómeros de 2 ó 3 monómeros idénticos o diferentes. Ventajosamente, estos ácidos grasos, saturados o insaturados, comprenden 12 a 100 átomos de carbono, y más ventajosamente 24 a 90.

- 30 Las mezclas de oligómeros de ácidos grasos comprenden, en general, una relación dada de dímeros y trímeros de ácidos grasos. La proporción de monómero de ácido graso y oligómeros superiores (tetrameros, pentámeros, etc.) es baja en comparación con la proporción de dímeros y trímeros de ácido graso. Adicionalmente, la relación dímero/trímero de una mezcla de ácidos grasos tiene una influencia sobre el polímero supramolecular usado en la invención, tal como la cantidad de cristalinidad y la cinética de cristalización.

- 35 Más abajo se muestran ejemplos de un dímero y un trímero de ácido graso, que representan el dímero y trímero cíclicos del ácido graso con 18 átomos de carbono, C<sub>18</sub>. Se ha de señalar que los productos comerciales son mezclas de isómeros de tales composiciones, incluyendo también estructuras parcial o totalmente hidrogenadas.



Dímero C<sub>18</sub> de ácido graso cíclico



Trímero  $C_{18}$  de ácido graso cíclico

Una mezcla preferida de oligómeros de ácido graso contiene dímeros, trímeros y monómeros del ácido graso de  $C_{18}$  (lineal o cíclicos), con una composición principal de dímeros y trímeros y una composición minoritaria de monómero.

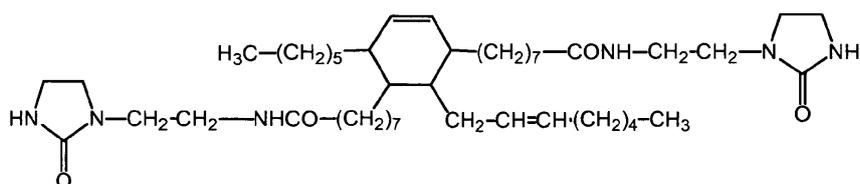
5 Una mezcla todavía preferida comprende:

- 0,1 a 40% en peso, más preferiblemente de 0,1 a 10% en peso de monómeros de ácido graso idénticos o diferentes;
- 0,1 a 99,8% en peso, más preferiblemente de 18 a 98% en peso de dímeros de ácido graso idénticos o diferentes; y
- 10 • 0,1 a 85% en peso, más preferiblemente de 2 a 70% en peso de trímeros de ácido graso idénticos o diferentes.

Los ejemplos comerciales de tales mezclas de dímeros y trímeros de ácido graso son: los productos de Uniquema Pripol® 1017, Pripol® 1048, Pripol® 1013, Pripol® 1040, Pripol® 1009 y Pripol® 1006, los productos químicos de Arizona Unidyme® 60, Unidyme® 40 y Unidyme® 14, los productos de Cognis Empol® 1008, Empol® 1018, Empol® 1043, Empol® 1045, Empol® 1016, y los productos de Oleon, tal como Radiacid® 0980. Estos productos, Pripol®, Unidyme®, Empol®, y Radiacid®, comprenden monómeros de ácido graso de  $C_{18}$  y múltiples oligómeros de ácido graso de  $C_{18}$ .

20 Los polímeros supramoleculares usados en la invención también pueden resultar de la reacción de estructuras (1) a (6) con un derivado de ácido graso tal como un éster de ácido graso o cloruro de ácido graso. Un éster de ácido graso preferido es un éster metílico de ácido graso, en particular un éster metílico de ácido graso de un dímero de ácido graso o una mezcla de oligómeros de ácido graso como se describe anteriormente. Un ejemplo de un cloruro de ácido graso puede ser el cloruro de sebacoílo.

Como ejemplo de polímero supramolecular semicristalino usado en la invención, se puede hacer mención del polímero con la siguiente estructura, que se obtiene de la reacción de un dímero de ácido graso y UDETA:



25

Otros ejemplos de polímeros supramoleculares usados en esta invención son:

- el Supra 1008, obtenido de la reacción de Empol® 1008 y UDETA;
- el Supra 1060, obtenido de la reacción de Unidyme® 60 y UDETA;
- el Supra 1008/1060, obtenido de la reacción de Empol® 1008, Unidyme® 60 y UDETA;
- 30 • el Supra 1017, obtenido de la reacción de Pripol® 1017 y UDETA;
- el Supra 1040, obtenido de la reacción de Pripol® 1040 y UDETA;
- el Supra 1048, obtenido de la reacción de Pripol® 1048 y UDETA;
- el Supra 1014, obtenido de la reacción de Unidyme® 14 y UDETA;

- el Supra 0980, obtenido de la reacción de Radiacid® 0980 y UDETA.

Otra variable en la síntesis del polímero supramolecular usado en esta invención, que influye generalmente en las propiedades termoquímicas del polímero supramolecular así como las composiciones bituminosas que lo contienen, es la proporción estequiométrica entre las moléculas (1) a (6) y las mezclas de ácido graso. Por ejemplo, en el caso de la molécula de UDETA, el número de grupos amina reactivos con los ácidos grasos se puede ajustar para que esté en proporciones estequiométricas, queriendo decir una amina (o molécula de UDETA) por cada grupo ácido en el ácido graso, o en proporciones no estequiométricas, queriendo decir un exceso o falta de amina (moléculas de UDETA) por cada grupo ácido. Como ejemplo, la relación entre el número de estructuras (1) y el número de grupos ácido en los monómeros, dímeros o trímeros de ácido graso está entre 0,5 y 2.

Los polímeros supramoleculares preferidos para las composiciones bituminosas descritas en esta invención, que resultan de la reacción de UDETA y una mezcla de ácidos grasos (que contiene dímeros y trímeros), son generalmente de naturaleza semicristalina, con temperaturas de fusión de alrededor de 30°C a 150°C, y una temperatura de transición vítrea de entre -50°C y 30°C.

Las composiciones bituminosas que comprenden polímeros supramoleculares no cristalinos con propiedades elásticas, tales como se describen en el documento WO 2006/087475, son también parte de la presente invención.

Otra realización de la presente invención consiste en composiciones bituminosas que incluyen al menos una estructura supramolecular formada mediante el ensamblaje a través de enlaces físicos de polímeros convencionales, con lo cual se injerta al menos una media de un grupo funcional con enlace de hidrógeno por molécula de polímero convencional. El polímero convencional puede ser lineal, ramificado, o estar químicamente reticulado. Por polímeros convencionales se entiende, para los fines de la presente invención, aquellos formados por moléculas que comprenden dos o más unidades que se repiten, ya sea idénticas o no, enlazadas mediante enlaces covalentes, y que tienen un peso molecular de al menos 500 daltons. Preferiblemente, el grupo funcional con enlace de hidrógeno injertado, en tal polímero convencional, procede del injerto en él de UDETA.

La composición bituminosa de la presente invención puede estar en forma de una emulsión acuosa, oscilando generalmente la cantidad de agua desde 10 hasta 70% en volumen del volumen total de la emulsión.

La composición bituminosa de la presente invención ofrece una ventaja única con respecto a los betunes modificados con polímero corriente en su proceso de preparación. Normalmente, la dispersión de un polímero corriente en betún requiere calentar el betún hasta temperaturas mayores que sus temperaturas normales de almacenamiento (en alrededor de 20°C) y tiempos de mezclamiento prolongados (habitualmente horas) en condiciones de cizallamiento medio a elevado. Por el contrario, el proceso de preparación para la presente invención se puede llevar a cabo a temperaturas mucho más próximas a aquellas a las que el betún puro se almacena normalmente, y en tiempos significativamente más cortos (minutos) en condiciones de cizallamiento suave a bajo. No es necesario ningún agente de reticulación para evitar la separación de fases.

La composición bituminosa de la presente invención también puede comprender uno o varios otros componentes, tales como los usados habitualmente en el campo de betún y asfaltos. Los ejemplos de tales otros componentes son agentes antiseparación (potenciadores de la adhesión). Los ejemplos no limitantes de tales agentes antiseparación son: ácidos alquilcarboxílicos, productos con un compuesto de fórmula  $R-O-((CH_2CH(CH_3)O)_a-(CH_2CH_2O)_b)_cP(=O)-OH_d$ , (en lo sucesivo denominados aquí como producto A), en la que P es fósforo, c está entre 1 y 2, c + d es igual a 3, y a está entre 0 y 3, b está entre 0 y 6 y R representa una cadena hidrocarbonada con 6 a 30 átomos de carbono, ésteres de ácido graso de alcanolaminas cuaternarias, alquilamidopoliaminas, alquilimidazolininas y alquilimidazopoliaminas, los productos de la reacción entre poliaminas y ácidos carboxílicos grasos, los productos de la reacción entre alquilpoliaminas y ácidos carboxílicos grasos, y, de manera similar, los productos de la reacción entre ácidos grasos o aceite vegetal y dietanolamina, seguido de la reacción con poliaminas. Los ejemplos no limitantes de alcanolaminas cuaternarias son sales de betaína y sales de N,N,N-trialquilcolina con ácidos orgánicos o inorgánicos fuertes, tales como, por ejemplo, ácido (metano)sulfónico. Las poliaminas son, como ejemplos no limitantes, dimetilaminopropilamina, N-aminoetilpiperazina, dietilentriamina, trietilentetramina y tetraetilenpentamina.

Otros ejemplos de componente o componentes adicionales posibles en la composición bituminosa son parafinas, fluidificantes, polímeros corrientes, aceites procedentes de fuentes vegetales o minerales y sus derivados. Ejemplos adicionales son los siguientes aditivos:

- A) producto A como se describe aquí anteriormente;
- B) producto o productos de reacción de (di)alqu(en)ilfenoles con aldehídos, teniendo dichos aldehídos de 1 a 10 átomos de carbono, y más particularmente de 1 a 5 átomos de carbono, e incluso más particularmente paraformaldehído o acetaldehído, seguido de la (poli)oxietilación y/o (poli)oxipropilación, teniendo los grupos alqu(en)ilo de 1 a 50 átomos de carbono, preferiblemente de 2 a 20 átomos de carbono, y más preferiblemente de 3 a 12 átomos de carbono, siendo posiblemente los dialqu(en)ilfenoles idénticos o diferentes, teniendo la unidad que resulta de la (poli)oxietilación y/o (poli)oxipropilación un peso molecular

igual o mayor que 45 g/mol y menor que 20.000 g/mol, oscilando el número de unidades fenólicas en el componente A de 3 a 50;

- 5 • C) copolímero de 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano-epiclorohidrina (poli)oxietilado y/o (poli)oxipropilado, teniendo la unidad que resulta de la (poli)oxietilación y/o (poli)oxipropilación un peso molecular igual o mayor que 45 g/mol y menor que 20.000 g/mol;
- D) copolímero de bis(4-hidroxifenil)etano-epiclorohidrina (poli)oxietilado y/o (poli)oxipropilado, teniendo la unidad que resulta de la (poli)oxietilación y/o (poli)oxipropilación un peso molecular igual o mayor que 45 g/mol y menor que 20.000 g/mol;
- 10 • E) copolímero de bis(4-hidroxifenil)metano-epiclorohidrina (poli)oxietilado y/o (poli)oxipropilado, teniendo la unidad que resulta de la (poli)oxietilación y/o (poli)oxipropilación un peso molecular igual o mayor que 45 g/mol y menor que 20.000 g/mol;
- F) el producto de reacción de (poli)oxietilación y/o (poli)oxipropilación de un ácido alquildicarboxílico o sus mezclas, teniendo los grupos alquilo de 1 a 20 átomos de carbono, preferiblemente de 1 a 10 átomos de carbono, teniendo todas las unidades que resultan de la (poli)oxietilación y/o (poli)oxipropilación un peso molecular igual o mayor que 100 g/mol y menor que 20.000 g/mol;
- 15 • G) el producto de reacción de (poli)oxietilación y/o (poli)oxipropilación de un ácido graso, cuyo número de átomos de carbono oscila desde 10 hasta 30, siendo dicho ácido graso preferiblemente ácido graso de taloil, teniendo la unidad que resulta de la (poli)oxietilación y/o (poli)oxipropilación un peso molecular igual o mayor que 100 g/mol y menor que 20.000 g/mol;
- 20 • H) el producto de reacción del producto B y la mezcla de productos F y G;
- I) la sal de un ácido alqu(en)il(aril)sulfónico y una alqu(en)il(aril)amina, teniendo las unidades alqu(en)il(arílicas) un número de átomos de carbono que oscila de 6 a 30, siendo dicha sal preferiblemente la sal de ácido dodecibencenosulfónico con amina de sebo, o la sal de ácido dodecibencenosulfónico con ciclohexilamina;
- 25 • J) la sal de un ácido alqu(en)il(aril)sulfónico y morfolina, pirazina, pirazolona, piridina, piridina, pirimidina, pirrol, pirrolidina, pirrolidona, pirrolina, toluidina, imidazol, indol, indolina u oxindol, teniendo los grupos alqu(en)il(arílicos) de 6 a 30 átomos de carbono, siendo dicha sal preferiblemente la sal de ácido dodecibencenosulfónico con morfolina;
- K) el copolímero o copolímeros estadísticos o de bloques de óxido de etileno y óxido de propileno con un peso molecular entre 500 g/mol y 20.000 g/mol y sus mezclas, con una relación másica (óxido de etileno/copolímero) entre 1% y 70%.
- 30

35 Todos estos otros componentes y aditivos se pueden añadir a las composiciones bituminosas por cualquier medio conocido. Generalmente, la cantidad de dichos otros componentes y aditivos está presente en la composición bituminosa de la presente invención en una cantidad global que oscila desde 0,01% hasta 20% en peso de la masa total de la composición bituminosa.

En otro aspecto, la presente invención se refiere al procedimiento para la preparación de una composición bituminosa que comprende al menos un componente capaz de formar un ensamblaje supramolecular, que comprende las etapas de:

- 40 - añadir, ya sea en un estado sólido, fundido, disuelto o disperso, dicho componente capaz de formar un ensamblaje supramolecular al betún a una temperatura similar o menor a la que se almacena de forma corriente,
- añadir opcionalmente uno o más aditivos, tales como los descritos aquí anteriormente, en el que el orden de adición entre ellos y el mencionado componente capaz de formar un ensamblaje supramolecular es irrelevante,
- 45 - mezclar, preferiblemente con agitación suave, por cualquier medio mecánico durante un período de tiempo suficiente para obtener una mezcla homogénea, oscilando generalmente dicho período de tiempo desde 1 minuto hasta varias horas, típicamente desde 1 minuto hasta 60 minutos, y
- obtener una composición bituminosa lista para uso.

50 La composición bituminosa obtenida según el procedimiento anterior se puede usar como tal, o se puede mezclar con agregados minerales para producir mezclas asfálticas.

Según otra realización, el al menos un componente capaz de formar un ensamblaje supramolecular en un estado fundido o disuelto se puede añadir a un caudal continuo del betún por cualquier medio conocido, como por ejemplo usando una inyección directa o una inyección directa y una mezcladora estática.

5 En otro aspecto, el procedimiento aquí anterior se lleva a cabo para producir una emulsión acuosa de betún que comprende al menos un componente capaz de formar un ensamblaje supramolecular. En tal caso, la composición bituminosa se mezcla con una fase acuosa usando una mezcladora estática o una mezcladora con partes móviles, o una combinación de ambas.

10 Según otro aspecto, la presente invención se refiere a una formulación que comprende al menos un componente capaz de formar un ensamblaje supramolecular, tal como se describe anteriormente, y al menos uno o más aditivos, tales como los enumerados aquí anteriormente, típicamente elegidos de entre agentes antiseparación, parafinas, fluidificantes, polímeros corrientes, aceites de fuentes vegetales o minerales y sus derivados, así como de entre uno o más de los aditivos citados en A a K anteriormente.

15 Tal formulación puede estar en forma de un componente de un solo envase, o un componente de dos envases. Cuando está en forma de un componente de un solo envase, la formulación se puede obtener mezclando el al menos un componente capaz de formar un ensamblaje supramolecular y el al menos un aditivo como se define anteriormente.

20 La aplicación principal para las composiciones bituminosas presentadas en esta invención es la fabricación de mezclas asfálticas para la construcción de carreteras, superficies de aparcamiento, pistas de aeropuertos o cualquier superficie de rodadura similar. La mezcla asfáltica resultante fabricada con la composición bituminosa como se describe en esta invención tiene propiedades mecánicas sorprendentemente mejoradas.

25 Por lo tanto, y según todavía otro aspecto, la invención se refiere a una superficie, que está revestida en todo o en parte con una composición bituminosa como se describe previamente y/o una mezcla asfáltica como se define anteriormente, siendo dicha superficie generalmente una superficie de rodadura, tales como carreteras, superficies de aparcamiento, puentes, autopistas, autovías, pistas de aeropuertos o cualquier superficie de rodadura similar, y también cualquier superficie que requiera un revestimiento bituminoso o asfáltico, tales como pavimentos, aceras, zonas de recreo y similares.

30 Los agregados minerales usados con la composición bituminosa de la invención para fabricar una mezcla asfáltica no están limitados en naturaleza química, forma o tamaño, y pueden ser los productos procedentes de canteras, agregados recuperados de mezclas asfálticas previas (pavimento asfáltico recuperado, RAP, por ejemplo definido en el Estándar Francés AFNOR XP P98-135 de diciembre de 2001), productos procedentes de la demolición de edificios, y la mezcla de cualquiera de los anteriores. La mezcla asfáltica preparada con la composición bituminosa presentada en esta invención puede contener otros componentes habituales de mezclas asfálticas, tales como fibras orgánicas (por ejemplo, fibras de celulosa, algodón, polipropileno, poliéster, polialcohol vinílico y poliamida) y fibras inorgánicas (por ejemplo: fibras de vidrio, metal o carbón).

35 En una realización de la invención, la composición bituminosa se usa para las técnicas conocidas de capa de adherencia, tratamiento de superficie, en revestimientos de superficies que emplean composición bituminosa anhidra o como una emulsión.

En otra realización de la invención, la composición bituminosa está comprendida en una formulación adhesiva.

40 La composición bituminosa descrita en esta invención se puede usar en cualesquiera métodos de fabricación de mezclas asfálticas, tales como aquellos que emplean adición de emulsión bituminosa, adición bituminosa anhidra, o cualquiera de los varios procesos para la fabricación de mezclas calientes o semicalientes (en los que la temperatura de fabricación está por encima de la temperatura ambiente pero por debajo de aquella en un proceso de mezclado en caliente corriente), como, por ejemplo, los documentos US 5.910.212 y WO 97/20890, que usan un aglutinante bituminoso duro combinado a la mezcla de un aglutinante bituminoso blando y agregados, o el documento US 2005/0076810 que usa un aditivo de elevada capacidad de desorción, o el documento EP 1469038 en el que una parte de los agregados se calienta y se seca y se mezcla con betún y después se mezcla con agregados húmedos, o el documento US 2006/00236614 en el que los agregados se secan y se mezclan con betún pero con la etapa de secado de manera que queda una fracción de la humedad inicial de los agregados, o el documento WO 07/112335 que usa una dispersión de betún de agua en aceite con tensioactivos seleccionados, o el documento US 6.588.974 que usa una parafina de Fischer-Tropsch añadida al betún, juntamente con o en sustitución parcial o total del betún mencionado.

55 La composición bituminosa descrita en la presente invención proporciona ventajas con respecto a los procedimientos convencionales de fabricación de emulsiones de agua/betún o betún/agua con betunes modificados con polímeros corrientes. La viscosidad idéntica a menores temperaturas permite la preparación de emulsión con betún modificado que se debe a esta invención a menores temperaturas, presión. Se pueden usar grados de betún

de menor penetración.

Según otro aspecto, la presente invención se refiere al procedimiento para la preparación de una mezcla asfáltica, en el que el al menos dicho componente capaz de formar un ensamblaje supramolecular en un estado sólido, fundido, disuelto o disperso se añade a los agregados minerales antes, a la vez o después de que se añade el betún o la composición bituminosa según la reivindicación 1 en el proceso de mezclado. Esto se aplica también a los otros componentes y aditivos que se pueden añadir a la composición asfáltica: se pueden añadir agentes antiseparación, parafinas, fluidificantes, polímeros corrientes, y aceites de fuentes vegetales o minerales y sus derivados y componentes A a K, a los agregados minerales antes, al mismo tiempo o después de que se añade el betún o la composición bituminosa en el proceso de mezclado.

10 El procedimiento anterior para la preparación de la mezcla asfáltica se puede llevar ventajosamente a cabo cuando la composición bituminosa de la invención está en forma de una emulsión acuosa.

La presente invención también ofrece varias ventajas a la fabricación, depósito y compactación de mezclas asfálticas producidas mediante mezclado en caliente. La fabricación de una mezcla asfáltica con la invención mediante mezclado en caliente se puede llevar a cabo a temperaturas similares a las usadas habitualmente con el betún puro. Esto generalmente no es posible con betunes modificados con polímeros corrientes, puesto que tiene lugar un considerable incremento de la viscosidad cuando se enfría desde la temperatura de preparación hasta la temperatura a la que se almacena habitualmente el betún puro (una diferencia de alrededor de 20°C). Un incremento de la viscosidad conduce a un cubrimiento difícil o incompleto del agregado mineral por el betún modificado. Este incremento de la viscosidad también tendría un impacto negativo sobre el depósito y compactación de la mezcla asfáltica. En mezclas asfálticas fabricadas con la composición bituminosa presentada en esta invención, no tendría lugar ningún problema particular relacionado con un incremento de la viscosidad, puesto que sigue siendo similar a la del betún puro a las temperaturas de fabricación, depósito y compactación. Además, la fabricación de mezclas asfálticas con la composición bituminosa presentada en esta invención se puede llevar a cabo a temperaturas incluso más bajas que aquellas habitualmente puestas en práctica con el betún puro, por ejemplo por debajo de aquellas a las que habitualmente se almacena el betún puro. Tales mezclas asfálticas también se pueden depositar y compactar a menores temperaturas, presentando una mejor fluidez que aquellas fabricadas con un betún modificado con polímeros corrientes, a la vez que todavía mejoran las propiedades físicas de la mezcla en condiciones de aplicación final.

La reducción en la temperatura de fabricación usando las composiciones bituminosas de la invención tendría como consecuencia una reducción en la energía consumida durante la fabricación de la mezcla asfáltica, puesto que los agregados minerales no tienen que ser calentados tanto como en la fabricación con betún modificado corriente. Además, esta reducción de energía también implica una reducción en las emisiones de CO<sub>2</sub> y otros gases de efecto invernadero.

Otra ventaja de la invención cuando se usa para fabricar una mezcla asfáltica es su facilidad de reciclaje en comparación con aquella fabricada con betún modificado con polímero corriente, particularmente aquellas que están reticuladas químicamente, debido a que, una vez rehecha, la mezcla asfáltica que comprende la composición bituminosa de la presente invención tiene una mejor fluidez a la misma temperatura, facilitando las etapas de manipulación, circulación, mezclado y compactación.

### Ejemplos

40 Ejemplo de preparación de polímero supramolecular Supra 1017

En este ejemplo se presenta la preparación de polímero supramolecular Supra 1017.

Se introdujeron en un reactor de vidrio equipado con un motor agitador de velocidad variable, con entradas para introducir agentes reaccionantes, para introducir gases inertes, tales como nitrógeno, y para sondas de medida (por ejemplo, sonda de temperatura), con un sistema de condensación/extracción del vapor que se podría conectar a un sistema productor de vacío (bomba de vacío, trampas de vacío, etc.), y una camisa que permite calentar/enfriar los contenidos del reactor haciendo circular en ella un fluido de transferencia de calor, tal como aceite, procedente de un baño termostatizado, 145 g de dímero/trímero de ácido PRIPOL® 1017, de índice de acidez de 193,4 (mg de KOH/g de producto necesarios para neutralizar los grupos ácidos), y la mezcla se calentó hasta 60-80°C con agitación. Después, se introdujeron lentamente, y se homogeneizaron mediante agitación, 161 g de 2-aminoetilimidazolidinona (UDETA) de pureza de alrededor de 88% molar, que se había calentado previamente (hasta alrededor de 60°C). El medio de reacción se llevó entonces hasta 160°C para provocar la reacción de la amina (de UDETA) con ácido (de la mezcla de dímero/trímero de ácido graso) mientras se extrae el agua de condensación, especialmente inundando la parte superior del reactor con nitrógeno. La reacción se dejó transcurrir durante 16 horas, después de lo cual se enfrió el medio de reacción. Entonces se obtuvo el polímero supramolecular Supra 1017. El punto de solidificación del producto estaba localizado a 61°C, el índice de acidez residual obtenido fue 1,49, y una Tg de -15 a 10°C, determinada usando una máquina DSC Q10 de TA Instruments.

Los otros polímeros supramoleculares se obtienen según métodos similares.

Ejemplo 1

5 Se midió la viscosidad del complejo, el módulo de almacenamiento,  $G'$ , y el módulo de pérdida,  $G''$ , de dos polímeros supramoleculares diferentes, Supra 1017 y Supra 1040, obtenidos de la reacción de UDETA y diferentes mezclas de ácidos grasos diméricos y triméricos, usando un reómetro de cizallamiento dinámico. En la Tabla 1 se presentan los valores para tales parámetros a 0,2 Hz a 140°C y 25°C. Como comparación, también se muestra el valor de un betún TOTAL puro, con un grado de penetración de 160/220. Se puede observar que la viscosidad de los polímeros supramoleculares no es tan diferente de la del betún puro a temperaturas elevadas, que permite su facilidad de mezclado. También se puede observar que los valores para el módulo a temperatura ambiente son al menos un orden de magnitud mayor que el del betún.

Tabla 1

	Viscosidad (Pa s) 140°C	$G''$ (MPa) 140°C	$G'$ (MPa) 140°C	Viscosidad (Pa s) 25°C	$G''$ (MPa) 25°C	$G'$ (MPa) 25°C
Betún 160/220	0,18	$3,2 \times 10^{-7}$	-	$2,1 \times 10^4$	$2,7 \times 10^{-3}$	$2,1 \times 10^{-2}$
Supra 1017	0,66	$8,3 \times 10^{-7}$	-	$8,5 \times 10^6$	1,1	2,3
Supra 1040	0,50	$6,3 \times 10^{-7}$	-	$4,7 \times 10^5$	$9,4 \times 10^{-2}$	0,6

Ejemplo 2

15 La preparación de un betún modificado con polímero supramolecular se llevó a cabo añadiendo 5 partes de Supra 1017 en forma sólida en 100 partes de un betún TOTAL con una penetración de 160/220. El betún se calentó previamente hasta 140°C y se mantuvo a esa temperatura en condiciones de agitación suaves (alrededor de 100 RPM) durante la adición del Supra 1017. Una vez que se añadió el Supra 1017, la mezcla se agitó durante 15 minutos para obtener una mezcla homogénea.

Ejemplo 3

20 El módulo de almacenamiento,  $G'$ , y el módulo de pérdida  $G''$ , de dos composiciones de betún modificado con polímero supramolecular diferentes, preparadas como en el ejemplo 2, se midieron usando un reómetro de cizallamiento dinámico. Los valores para tales parámetros a 0,2 Hz a 60, 40 y 25°C se muestran en la Tabla 2. Las composiciones 1, 2 y 3 se prepararon añadiendo respectivamente 2%, 5% y 10% de Supra 1017 en betún 160/220. Las composiciones 3, 4 y 5 se prepararon añadiendo respectivamente 2%, 5% y 10% de Supra 1040 en betún 160/220. Como comparación, un betún modificado con polímero comercial (PMB-SBS), proporcionado por la compañía Malet, es un betún de TOTAL con un grado de penetración de 160/220 modificado con 2% de copolímero de bloques de estireno-butadieno reticulado con azufre. Se puede observar que las composiciones de Supra 1017 y Supra 1040 mejoran los valores del módulo con respecto al betún puro. También se puede observar que, a la concentración más elevada de Supra 1017, la composición 3, existe un decrecimiento en los valores del módulo a 25°C con respecto a la composición 2. Esto no es el caso para las composiciones Supra 1040, aunque el incremento en los valores del módulo a 25°C desde 5% hasta 10% es menos significativo que los obtenidos con cantidades más pequeñas de Supra 1040 (de 0% a 2%, por ejemplo). Esto muestra que la cantidad práctica de polímero supramolecular que se puede añadir en la composición bituminosa para la mejora de las propiedades mecánicas está limitada en el límite superior. Este límite composicional puede cambiar como función del grado de betún y del polímero supramolecular usado.

Tabla 2

	$G'$ (MPa) 60°C	$G'$ (MPa) 40°C	$G'$ (MPa) 25°C	$G''$ (MPa) 60°C	$G''$ (MPa) 40°C	$G''$ (MPa) 25°C
Betún 160/220	$2,6 \times 10^{-7}$	$4,5 \times 10^{-5}$	$2,7 \times 10^{-3}$	$6,5 \times 10^{-5}$	$1,2 \times 10^{-3}$	$2,1 \times 10^{-2}$
Composición 1	$4,2 \times 10^{-7}$	$5,3 \times 10^{-5}$	$3,0 \times 10^{-3}$	$7,0 \times 10^{-5}$	$1,3 \times 10^{-3}$	$2,3 \times 10^{-2}$
Composición 2	$1,5 \times 10^{-6}$	$6,0 \times 10^{-5}$	$3,2 \times 10^{-3}$	$7,4 \times 10^{-5}$	$1,3 \times 10^{-3}$	$2,4 \times 10^{-2}$

## ES 2 369 162 T3

	G' (MPa) 60°C	G' (MPa) 40°C	G' (MPa) 25°C	G'' (MPa) 60°C	G'' (MPa) 40°C	G'' (MPa) 25°C
Composición 3	$4,2 \times 10^{-6}$	$7,3 \times 10^{-5}$	$2,8 \times 10^{-3}$	$7,3 \times 10^{-5}$	$1,2 \times 10^{-3}$	$2,2 \times 10^{-2}$
Composición 4	$3,4 \times 10^{-7}$	$6,3 \times 10^{-5}$	$3,7 \times 10^{-3}$	$7,8 \times 10^{-5}$	$1,5 \times 10^{-3}$	$2,6 \times 10^{-2}$
Composición 5	$5,5 \times 10^{-7}$	$7,7 \times 10^{-5}$	$3,9 \times 10^{-3}$	$8,3 \times 10^{-5}$	$1,6 \times 10^{-3}$	$2,8 \times 10^{-2}$
Composición 6	$1,2 \times 10^{-6}$	$8,3 \times 10^{-5}$	$4,3 \times 10^{-3}$	$9,3 \times 10^{-5}$	$1,7 \times 10^{-3}$	$3,1 \times 10^{-2}$
PMB-SBS	$7,9 \times 10^{-7}$	$9,0 \times 10^{-5}$	$4, \times 10^{-3}$	$7,7 \times 10^{-5}$	$1,4 \times 10^{-3}$	$2,3 \times 10^{-2}$

### Ejemplo 4

Se preparó una mezcla asfáltica usando la Composición 2 a 140°C. Se usaron agregados minerales con una granulometría estándar para la construcción de pavimentos:

Carga de piedra caliza	1,5%
Arena 0/2	32,5%
Agregado 2/6	25%
Agregado 6/10	41%

5

La composición 2 se preparó y se mezcló a los agregados minerales a 140°C, como en un procedimiento de fabricación de asfalto en mezcla en caliente corriente. El contenido de la composición 2 en la mezcla asfáltica fue 5,6% con respecto a los agregados. La mezcla asfáltica resultante se compactó usando una prensa giratoria a 140°C. La muestra compactada se enfrió entonces y se mantuvo a temperatura constante (20°C) durante 24 horas antes del ensayo. De idéntica manera, se obtuvo una misma muestra de referencia usando betún 160/220 puro, y una muestra de comparación usando betún modificado con polímeros con 2% de SBS reticulado con azufre. Se llevaron a cabo medidas indirectas de ensayos de tracción en todas las muestras usando una máquina de ensayo universal Instron en compresión a una tasa de 50 mm/min. En la Tabla 3 se muestran los valores para el módulo elástico, obtenidos a partir de las curvas de compresión. Se puede observar claramente que en este caso la composición 2 tiene sorprendentemente un módulo significativamente mayor que el betún puro y también que la comparación de 2% de estireno/butadieno. Se ha de señalar que el betún modificado con 2% de estireno/butadieno no mejora el comportamiento mecánico del betún puro en estas condiciones.

10

15

Tabla 3

	Puro 160/220	Composición 2	PMB-SBS
Módulo (MPa)	72	143	66

### 20 Ejemplo 5

Se llevaron a cabo mezclas asfálticas usando betunes modificados con polímeros supramoleculares en condiciones no estándar. Las composiciones de betún 7, 8 y 9 se prepararon añadiendo 5% de 3 tipos diferentes de polímeros supramoleculares, Supra 1017, Supra 1040 y Supra 1048, respectivamente (que difieren en la relación de contenidos de dímero y trímero). El procedimiento de preparación fue similar al del ejemplo 2, pero a una temperatura de 130°C (temperatura límite inferior para el almacenamiento de un betún 160/220 como lo recomienda Eurobitume). Se usaron los mismos agregados minerales y granulometría como en el ejemplo 5. Las composiciones de betún se mezclaron a los agregados minerales a 100°C, muy por debajo de procedimiento de fabricación de asfalto en mezcla en caliente estándar. El contenido de la composición de betún en la mezcla asfáltica fue 5,6% con respecto a los agregados. Las mezclas asfálticas resultantes se compactaron usando una prensa giratoria a 80°C. Las muestras compactadas se enfriaron entonces y se mantuvieron a temperatura constante (20°C) durante 24 horas antes del ensayo. De idéntica manera, se obtuvo una muestra de referencia usando betún 160/220 puro. Se llevaron a cabo medidas indirectas de ensayos de tracción en todas las muestras usando una máquina de ensayo universal Instron en compactación a una tasa de 50 mm/min. En la Tabla 4 se muestran los valores para el módulo

25

30

elástico, obtenidos a partir de las curvas de compresión. Se puede observar que las tres composiciones tienen un módulo mayor que la referencia. El valor del módulo para estas composiciones, incluso en estas condiciones de fabricación y compactación severas, es mayor que aquellos para el puro y para la referencia de 2% de estireno/butadieno reticulado con azufre, obtenida a 140°C.

5

Tabla 4

	Puro 160/220	Composición 7	Composición 8	Composición 9
Módulo (MPa)	59	111	141	108

Ejemplo 6

10

15

Se llevó a cabo otra mezcla asfáltica usando un proceso de mezclamiento no tradicional en el que los agregados más pequeños (carga y 0/2) se humedecen (contenido de agua de alrededor de 4%) y a 20°C. El resto de los agregados se calientan de la misma manera que para mezclas asfálticas calientes hasta cierta temperatura por debajo de la temperatura de fabricación del asfalto estándar. Los agregados húmedos se añaden durante el mezclamiento del betún y los agregados calientes. Se obtiene un buen recubrimiento de los agregados incluso mientras se disminuye la temperatura de fabricación por la evaporación de agua. El objetivo de esta técnica de fabricación es reducir la temperatura de mezclamiento, reducir la energía consumida y las emisiones contaminantes producidas. En este ejemplo, se preparó una composición de betún, 10, añadiendo sólo 0,2% de Supra 1017 a un betún con una penetración de 35/50. El procedimiento de preparación fue similar al ejemplo 2, pero se llevó a cabo a 160°C, que es una temperatura habitual de fabricación para betún con una penetración de 35/50. El contenido de composición bituminosa en la mezcla asfáltica fue 5,6% con respecto a los agregados. La granulometría de los agregados usada fue:

Carga de piedra caliza	1,5% (húmeda)
Arena 0/2	32,5% (húmeda)
Agregado 2/6	25%
Agregado 6/10	41%

20

25

La composición de betún 10 se mezcló con los agregados minerales (2/6 y 6/10), que se calentaron hasta 120°C, y al mismo tiempo se mezcló con los agregados húmedos. La mezcla asfáltica resultante se compactó usando una prensa giratoria a 100°C. La mezcla compactada se enfrió entonces y se mantuvo a temperatura constante (20°C) durante 24 horas antes del ensayo. De idéntica manera, se obtuvo una muestra de referencia usando betún 35/50 puro. Se llevaron a cabo medidas indirectas de ensayos de tracción en todas las muestras usando una máquina de ensayo universal Instron en compactación a una tasa de 50 mm/min. En la Tabla 5 se muestran los valores para el módulo elástico, obtenidos a partir de las curvas de compresión. Se puede observar que, incluso a tales concentraciones bajas de aditivo supramolecular, 0,3%, y condiciones de fabricación no estándar, hay un aumento del módulo usando las composiciones presentadas en esta invención.

30

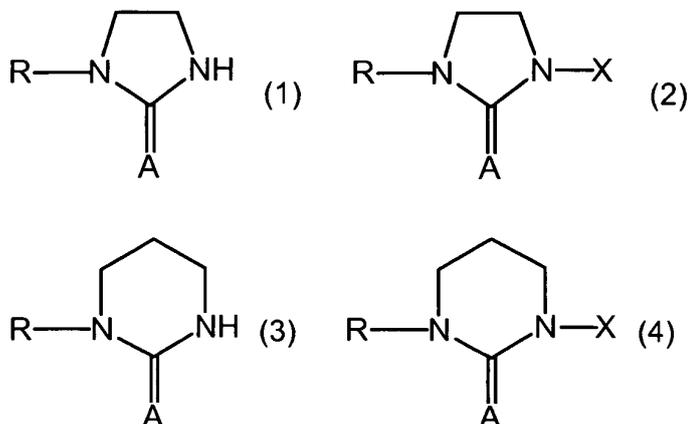
Tabla 5

	Puro 35/50	Composición 10
Módulo (MPa)	128	157

## REIVINDICACIONES

1. Composición bituminosa que comprende al menos un componente capaz de formar un ensamblaje supramolecular, en la que el al menos un componente capaz de formar un ensamblaje supramolecular es el resultado de la reacción entre:

5 (i)a, un grupo funcional con la fórmula (1) a (4)



en las que

A se elige de oxígeno, azufre o NH, preferiblemente oxígeno;

10 X representa un grupo hidrocarbonado, preferiblemente una cadena alquílica lineal o ramificada, sustituida o no sustituida;

R representa un grupo que contiene un grupo funcional de amina primaria, amina secundaria o hidroxilo;

o

(i)b, un grupo funcional con la fórmula (5) o (6)



15

en las que

R representa un grupo que contiene un grupo funcional de amina primaria, amina secundaria o hidroxilo;

20 y (ii) al menos un monómero de ácido graso que comprende al menos un grupo reactivo, y/o un dímero de ácido graso idéntico o diferente y/o un trímero de ácido graso idéntico o diferente o un derivado de un ácido graso tal como un éster de ácido graso o cloruro de ácido graso, y en la que el contenido del al menos un componente capaz de formar un ensamblaje supramolecular está en el intervalo de 0,05% a 20% en peso con relación al betún.

2. Composición bituminosa según la reivindicación 1, que está en forma de una emulsión acuosa, oscilando la cantidad de agua generalmente desde 10 hasta 70% (o L/kg) de la masa total de la emulsión.

25 3. Composición bituminosa según la reivindicación 1, en la que el al menos un componente capaz de formar un ensamblaje supramolecular es un polímero supramolecular obtenido de la reacción entre 2-aminoetilimidazolidin-2-ona (denominada aquí UDETA) y/o 3-amino-1,2,4-triazol, y una mezcla de:

- 51 a 100% en peso de uno o varios dímeros de ácido graso idénticos o diferentes y/o uno o varios trímeros de ácido graso idénticos o diferentes; y
- 30 • 0 a 49% en peso de uno o varios monómeros de ácido graso idénticos o diferentes y/o uno o varios

oligómeros superiores de ácido graso idénticos o diferentes.

4. Composición bituminosa según la reivindicación 1, en la que el al menos un componente capaz de formar un ensamblaje supramolecular es un polímero convencional lineal, ramificado, o reticulado químicamente, en el que se injerta al menos una media de un grupo funcional con enlace de hidrógeno por molécula de polímero convencional,
- 5 preferiblemente el grupo funcional con enlace de hidrógeno injertado en tal polímero convencional procede del injerto en él de UDETA.
5. Composición bituminosa según la reivindicación 1, que comprende además uno o más aditivos, elegidos de entre agentes antiseparación, parafinas, fluidificantes, polímeros corrientes, aceites de fuentes vegetales o minerales y sus derivados, y aditivos elegidos de:
- 10 • A) el producto o productos con la fórmula  $R-O-((CH_2CH(CH_3)O)_a-(CH_2CH_2O)_b)_cP(=O)-OH_d$ , en la que P es fósforo, c está entre 1 y 2, c + d es igual a 3, y a está entre 0 y 3, b está entre 0 y 6, y R representa una cadena hidrocarbonada con 6 a 30 átomos de carbono;
- 15 • B) el producto o productos de reacción de (di)alqu(en)ilfenoles con aldehídos, teniendo dichos aldehídos de 1 a 10 átomos de carbono, y más particularmente de 1 a 5 átomos de carbono, e incluso más particularmente paraformaldehído o acetaldehído, seguido de la (poli)oxietilación y/o (poli)oxipropilación, teniendo los grupos
- 20 • C) copolímero o copolímeros de 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano-epiclorohidrina (poli)oxietilados y/o (poli)oxipropilados, teniendo la unidad que resulta de la (poli)oxietilación y/o (poli)oxipropilación un peso molecular igual o mayor que 45 g/mol y menor que 20.000 g/mol, oscilando el número de unidades fenólicas en el componente A de 3 a 50;
- 25 • D) copolímero o copolímeros de bis(4-hidroxifenil)etano-epiclorohidrina (poli)oxietilados y/o (poli)oxipropilados, teniendo la unidad que resulta de la (poli)oxietilación y/o (poli)oxipropilación un peso molecular igual o mayor que 45 g/mol y menor que 20.000 g/mol;
- 30 • E) copolímero o copolímeros de bis(4-hidroxifenil)metano-epiclorohidrina (poli)oxietilados y/o (poli)oxipropilados, teniendo la unidad que resulta de la (poli)oxietilación y/o (poli)oxipropilación un peso molecular igual o mayor que 45 g/mol y menor que 20.000 g/mol;
- 35 • F) el producto o productos de reacción de (poli)oxietilación y/o (poli)oxipropilación de un ácido alquildicarboxílico o sus mezclas, teniendo los grupos alquilo de 1 a 20 átomos de carbono, preferiblemente de 1 a 10 átomos de carbono, teniendo todas las unidades que resultan de la (poli)oxietilación y/o (poli)oxipropilación un peso molecular igual o mayor que 100 g/mol y menor que 20.000 g/mol;
- 40 • G) el producto o productos de reacción de (poli)oxietilación y/o (poli)oxipropilación de un ácido graso, cuyo número de átomos de carbono oscila desde 10 hasta 30, siendo dicho ácido graso preferiblemente ácido graso de taloil, teniendo la unidad que resulta de la (poli)oxietilación y/o (poli)oxipropilación un peso molecular igual o mayor que 100 g/mol y menor que 20.000 g/mol;
- 45 • H) el producto o productos de reacción del producto B y la mezcla de productos F y G;
- 50 • I) la sal o sales de un ácido alqu(en)il(aril)sulfónico y una alqu(en)il(aril)amina, teniendo las unidades alqu(en)il(arílicas) un número de átomos de carbono que oscila de 6 a 30, siendo dicha sal preferiblemente la sal de ácido dodecílbenzenosulfónico con amina de sebo, o la sal de ácido dodecílbenzenosulfónico con ciclohexilamina;
- J) la sal o sales de un ácido alqu(en)il(aril)sulfónico y morfolina, pirazina, pirazolona, pirazolona, piridina, piridina, pirimidina, pirrol, pirrolidina, pirrolidona, pirrolina, toluidina, imidazol, indol, indolina u oxindol, teniendo los grupos alqu(en)il(arílicos) de 6 a 30 átomos de carbono, siendo dicha sal preferiblemente la sal de ácido dodecílbenzenosulfónico con morfolina;
- K) el copolímero o copolímeros estadísticos o de bloques de óxido de etileno y óxido de propileno con un peso molecular entre 500 g/mol y 20.000 g/mol y sus mezclas, con una relación másica (óxido de etileno/copolímero) entre 1% y 70%.
6. Procedimiento para la preparación de la composición bituminosa de la reivindicación 1, que comprende las etapas de:

- añadir, ya sea en un estado sólido, fundido, disuelto o disperso, dicho componente capaz de formar un ensamblaje supramolecular al betún a una temperatura similar o menor a la que se almacena de forma corriente,
  - añadir opcionalmente uno o más aditivos,
- 5 - mezclar, preferiblemente con agitación suave, por cualquier medio mecánico durante un período de tiempo suficiente para obtener una mezcla homogénea, oscilando generalmente dicho período de tiempo desde 1 minuto hasta varias horas, típicamente desde 1 minuto hasta 60 minutos, y
- obtener una composición bituminosa lista para uso.
- 10 7. Procedimiento según la reivindicación 6, en el que el al menos un componente capaz de formar un ensamblaje supramolecular en un estado fundido o disuelto se añade a un flujo continuo del betún usando una inyección directa, o una inyección directa en una mezcladora estática.
8. Procedimiento según la reivindicación 6, en el que la composición bituminosa se mezcla con una fase acuosa usando una mezcladora estática o una mezcladora con partes móviles, o una combinación de ambas.
- 15 9. Mezcla asfáltica que comprende al menos una composición bituminosa según la reivindicación 1, y agregados minerales.
10. Procedimiento para la preparación de una mezcla asfáltica según la reivindicación 9, en el que al menos el mencionado componente capaz de formar un ensamblaje supramolecular en un estado sólido, fundido, disuelto o disperso se añade a los agregados minerales antes, a la vez o después de que el betún o la composición bituminosa según la reivindicación 1 se añada al proceso de mezclado.
- 20 11. Procedimiento según la reivindicación 10, en el que la composición bituminosa está en forma de una emulsión acuosa.
12. Formulación adhesiva que comprende al menos una composición bituminosa según la reivindicación 1.
13. Superficie revestida en todo o en parte con una composición bituminosa según la reivindicación 1 y/o una mezcla asfáltica según la reivindicación 9.
- 25 14. Superficie según la reivindicación 13, que es una superficie de rodadura.