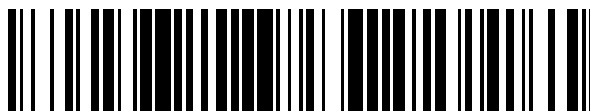


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 386 695**

51 Int. Cl.:

C08K 5/34 (2006.01)

C08L 101/02 (2006.01)

C08G 83/00 (2006.01)

C10C 3/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **09713063 .7**

96 Fecha de presentación: **20.02.2009**

97 Número de publicación de la solicitud: **2245117**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **03.11.2010**

54 Título: **Composiciones bituminosas**

30 Prioridad:
20.02.2008 EP 08101807

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
27.08.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
27.08.2012

73 Titular/es:
CECA S.A.
89, Boulevard National
92250 La Garenne Colombes

72 Inventor/es:
GONZALEZ LEON, Juan Antonio;
BARRETO, Gilles y
GRAMPRE, Lionel

74 Agente/Representante:
Lehmann Novo, Isabel

ES 2 386 695 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 del invento

5 Este invento se refiere a la modificación de un betún por medio de materiales poliméricos usados particularmente para la preparación de mezclas para asfaltos con propiedades mecánicas acrecentadas. En particular, el presente invento se refiere a unas composiciones de betún con unos aditivos capaces de formar un conjunto supramolecular que confiere a la mezcla propiedades mecánicas acrecentadas, y a sus aplicaciones. Ejemplos de dichas aplicaciones son la producción de mezclas para asfaltos con áridos minerales usados en la construcción o mantenimiento de aceras y andenes, calles, carreteras, solares de aparcamientos o pistas de aterrizaje y carreteras de servicio de aeropuertos y de cualesquiera otras superficies de rodadura.

Antecedentes

15 Un betún o asfalto es la porción más pesada procedente del proceso de destilación de petróleos. Debido a los diferentes orígenes y procesos de destilación de dichos petróleos, el betún resultante puede tener una amplia gama de propiedades y características. En el presente invento, el concepto de "betún" se refiere no solamente al producto procedente del petróleo por destilación directa o procedente de una destilación del petróleo a presiones reducidas, sino también al producto que procede de la extracción de alquitrán y arenas bituminosas, el producto de oxidación y fluidificación de dichos materiales bituminosos, así como betunes soplados o semisoplados, betunes sintéticos (tal como se describen en el documento de patente francesa FR 2 853 647 A1), alquitranes, resinas de petróleo o resinas de indeno y cumarona mezcladas con hidrocarburos aromáticos y/o parafínicos, y a las mezclas de tales compuestos.

20 La aplicación principal para un betún se encuentra en mezclas para asfaltos en donde el betún es mezclado con unos áridos minerales que pueden ser de tamaño, forma y naturaleza química diferentes. Estas mezclas para asfaltos son usadas particularmente para la construcción o el mantenimiento de aceras y andenes, calles, carreteras, solares de aparcamientos o pistas de aterrizaje y carreteras de servicio de aeropuertos y cualesquiera otras superficies de rodadura. En el presente invento, los áridos minerales son el producto procedente de canteras así como los áridos recuperados a partir de precedentes mezclas para asfaltos (tal como se describen en la norma AFNOR XP P98-135, Diciembre de 2001), productos procedentes de la demolición de edificios y sus mezclas. Otros componentes corrientes en mezclas para asfaltos son fibras orgánicas e inorgánicas tales como fibras de vidrio, de metales o de carbono, así como fibras de celulosa, algodón, polipropileno, poliéster, poli(alcohol vinílico) y poliamida.

30 El proceso de mezclado para la producción de mezclas para asfaltos, por uso de la composición descrita en este invento, puede tener lugar por diferentes métodos que se pueden agrupar en tres categorías principales basándose en sus temperaturas de producción: procedimientos a la temperatura ambiente, procedimientos realizados a una temperatura de producción situada por encima de 100°C y procedimientos realizados a unas temperaturas comprendidas entre la temperatura ambiente y 100°C.

35 Los procedimientos de producción de mezclas para asfaltos, que tienen lugar a la temperatura ambiente, dependen de unos métodos que proporcionan al betún suficiente fluidez a dichas temperaturas. Uno de dichos métodos puede ser, por ejemplo, el que está basado en la adición de disolventes volátiles al betún. Esto podría permitir el cubrimiento apropiado de los áridos por el betún solubilizado a la temperatura ambiente, y su apropiada extensión, colocación y compactación. Sin embargo, se requieren grandes cantidades de disolventes volátiles que contaminan a la atmósfera cuando se evaporan. Esta técnica está casi desapareciendo, puesto que el uso de disolventes volátiles se puede evitar por medio del uso de otras técnicas.

40 Otro procedimiento que permite la producción de una mezcla para asfalto en condiciones de temperatura ambiente, es el que usa una emulsión o dispersión de betún como un medio para hacerlo fluido. Las mezclas para asfaltos producidas por este procedimiento tienen la ventaja de que no se requiere ningún tratamiento térmico para los áridos y prácticamente no se generan emisiones contaminantes. Este procedimiento puede ser combinado con la técnica antes mencionada que usa disolventes volátiles añadidos al betún antes del emulsionamiento o dispersamiento. No obstante, las propiedades mecánicas obtenidas por este método son, en general, más bajas que las obtenidas por métodos de mezclado en caliente, en donde los áridos se usan en un estado secado después de un tratamiento térmico a temperaturas por encima de 100°C. Las emulsiones y dispersiones de betunes se usan corrientemente por ejemplo para producir una emulsión de grava, unas mezclas frías almacenables, unos cursos de revestimiento en frío tales como el micro-revestimiento superficial o tales como las producidas con amasadoras, transportadas con camiones de remolque o volquetes y compactadas con rodillos, y superficies impermeables al agua.

El método más corrientemente usado para la producción de mezclas para asfaltos es el que tiene lugar a unas temperaturas por encima de 100°C. A estas temperaturas, el betún puede ser lo suficientemente fluido como para

cubrir apropiadamente al árido que, en contraste con los métodos anteriores realizados a la temperatura ambiente, es secado durante el proceso de calentamiento. Las mezclas para asfaltos calientes obtenidas han de ser también extendidas, colocadas y compactadas a una temperatura elevada para garantizar su fluidez. La temperatura a la que los áridos son calentados se escoge de manera que se obtenga una evaporación apropiada de su humedad y se asegure una adecuada temperatura de producción para el betún usado. La temperatura de producción es ajustada principalmente por la viscosidad del betún utilizado; cuanto más viscoso sea el betún más alta será la temperatura de producción.

Por ejemplo, en Francia, una mezcla para asfalto que usa un betún con una penetración de 35/50 es producida generalmente a una temperatura de 150°C a 170°C y es extendida y colocada a 140°C (tal como se recomienda por Eurobitume). Este procedimiento con mezclas para asfaltos calientes se usa ampliamente debido a su simplicidad y robustez, puesto que el principal parámetro que se ha de controlar es la temperatura de producción. Sin embargo, una cantidad sustancial del calor va al calentamiento y a la desecación de los áridos minerales (~ 90-96 % en peso de una mezcla para asfalto), lo que hace que éste sea un proceso costoso energéticamente, que también libera una cantidad importante de emisiones indeseadas.

Recientemente, ha habido varios desarrollos y perfeccionamientos para la producción de mezclas para asfaltos a unas temperaturas por encima de la temperatura ambiente pero por debajo de 100°C. Ejemplos de dichos procedimientos son: el uso de dos diferentes tipos de betún durante la producción (tal como en el documento de solicitud de patente internacional WO 97/20890), la introducción de una fracción de áridos fríos y húmedos durante la etapa de mezclado para crear una espuma de betún fluido (tal como se describe en los documentos de patentes europeas EP 1 469 038 y EP 1 712 680), o el uso de una emulsión de betún y agua para producir también una espuma durante la mezclado para conseguir el cubrimiento de los áridos (tal como en el documento WO 2007/112335). Estos procedimientos tienen varias ventajas, que se basan en particular en la reducción de la energía consumida y de las emisiones contaminantes generadas, pero ellos requieren una modificación sustancial en el equipo clásico de mezclado en caliente para asfaltos.

Otras técnicas existen y son conocidas para los expertos en la especialidad tales como un revestimiento pegajoso, una impermeabilización barata, un arreglo de la superficie que emplea aglutinantes bituminosos anhidros o emulsiones de betunes. El aglutinante bituminoso anhidro o la emulsión de betún ha de conseguir la cohesión muy rápidamente, una vez que se ha proyectado sobre la superficie que se ha de tratar, de manera tal que los áridos no sean expulsados después de una acción mecánica. Una solución convencional al problema consiste en usar un disolvente volátil mezclado con el betún, de tal manera que la evaporación del disolvente haga posible un aumento de la cohesión. Esto ya no se considera como una solución a largo plazo, a causa de las emisiones orgánicas relacionadas. El documento FR 2 768 150 propone usar, mezclado con un 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 de aumento de la cohesión sigue siendo difícil de controlar y se hace uso de un catalizador metálico.

Cualquier persona experta en la especialidad sabe que se pueden añadir ciertos polímeros al betún con el fin de producir mezclas para asfaltos con unas propiedades mecánicas acrecentadas. Los polímeros son unas grandes moléculas formadas por el engarce químico de varias unidades repetidas o de varios monómeros. Una modificación de un betún con unos polímeros de altos pesos moleculares (situados por encima de ~10.000 g/mol) se requiere generalmente para mejorar el comportamiento mecánico de una mezcla para asfalto, puesto que las propiedades mecánicas de un betún son susceptibles a cambios de la temperatura.

Aunque existen soluciones para endurecer un betún, es decir para aumentar la rigidez del betún a una alta temperatura de servicio con el fin de evitar la formación de marcas de rodadura, tal como, por ejemplo, por incorporación de parafinas o de un ácido polifosfórico, estas soluciones al problema son solo parciales puesto que subsiste la alta susceptibilidad del betún modificado, creando o incluso aumentando los problemas que se presentan a bajas temperaturas, tales como por ejemplo una falta de flexibilidad.

Por lo tanto, una modificación de un betún con polímero(s) se usa muy frecuentemente para aumentar su flexibilidad a una baja temperatura, que está por debajo de la temperatura ambiente y llega hasta aproximadamente -40°C y la misma modificación con polímero(s) aumenta el punto de reblandecimiento del betún. Ésta puede aumentar también la cohesión y la rigidez del betún a una alta temperatura de servicio y consiguientemente las de la mezcla para asfalto producida con él, mejorando la resistencia a la formación de marcas de rodadura. Ejemplos de polímeros corrientemente usados en la modificación de un betún son: cauchos de estireno y butadieno, copolímeros de bloques de estireno y butadieno, copolímeros de etileno y acetato de vinilo, polietilenos y otras alfa-poliiolefinas (véase el manual "Asphalt binder testing manual" [manual del ensayo de aglutinantes para asfaltos], Asphalt Institute (Instituto del asfalto) 2007). El uso de polímeros de bajo peso molecular no reticulados, también conocidos como oligómeros, o de otras pequeñas moléculas, no puede modificar al betún de la manera que lo hacen los polímeros de gran peso molecular.

La incorporación de polímeros en el betún, incluso con los bajos contenidos corrientemente usados (de 2 % a 6 % de un polímero), no es una tarea fácil. Los polímeros y el betún tienen a lo sumo solamente una compatibilidad parcial que usualmente da lugar a que el polímero se separe en fases a partir del betún al sobrepasarse el tiempo. Además, debido a las altas viscosidades de los polímeros fundidos, el proceso de mezclado requiere altas temperaturas y largos períodos de tiempo de mezclado mediante agitación enérgica para conseguir un buen dispersamiento del polímero en el betún. Las temperaturas requeridas para conseguir el dispersamiento de un polímero en un betún son generalmente más altas que las usuales temperaturas de almacenamiento y de producción, dependiendo de la naturaleza del betún.

Por ejemplo, el documento de patente de los EE.UU. US 5.618.862 muestra, como un ejemplo, que la dispersión de un copolímero de estireno y butadieno con un peso molecular de 100.000 dalton al 3,5 % en un betún con una penetración de 80/100 necesita 2,5 horas a 175°C para ser homogénea. Para esta clase de betún, una típica temperatura de almacenamiento está situada entre 140 y 160°C. Las temperaturas más altas requeridas para dispersar el polímero en el betún pueden también demostrar ser perjudiciales para las propiedades del betún, puesto que esto aceleraría su oxidación. La adición de un agente reticulante, tal como un compuesto que contiene azufre (= sulfurado), es también corrientemente usada en betunes modificados con polímeros para aumentar aún más la masa molecular del polímero dispersado, por formación de una red química entre las moléculas de polímeros previamente existentes. Dicha red aumenta incluso todavía más la viscosidad del betún pero evita una separación de fases. Además, dichos compuestos sulfurados, combinados con las altas temperaturas requeridas para conseguir la mezclado, presentan importantes problemas de seguridad durante el procedimiento modificado de producción de betún. La dificultad de preparar un betún modificado con polímeros, hace que el proceso sea accesible solamente para los refinadores de betunes o las grandes compañías de construcción, que son solamente las capaces de hacer la considerable inversión en el equipo de mezclado adecuado.

El uso de un betún modificado con el fin de producir una mezcla para asfalto da como resultado generalmente un cambio en el proceso de producción con relación al betún no modificado. En el caso de emulsiones, por ejemplo, la adición de un polímero puede limitar la calidad del betún usado puesto que el proceso de emulsiónamiento con agua limita la temperatura a la que se puede añadir el betún. Unas calidades más viscosas del betún se pueden usar para producir emulsiones en agua a unas presiones mayores que la atmosférica. Sin embargo, esto añade una cierta complejidad al procedimiento de producción por emulsiónamiento. En el caso de una producción de asfalto en forma de una mezcla caliente, se requieren unas temperaturas más altas para la producción, la extensión, la colocación y la compactación cuando se usa un betún modificado. La más alta viscosidad de un betún modificado con polímeros, en comparación con la del betún puro, puede también aportar problemas a los métodos de tratamiento a unas temperaturas situadas por debajo de 100°C y más altas que la temperatura ambiente, reduciendo la fluidez de la mezcla para asfalto global.

Tiene interés en la práctica que la modificación de un betún por un material polimérico se pueda realizar sin ningún aumento sustancial en su temperatura de producción, comparada con la del betún puro, mientras que se obtenga todavía un aumento en las propiedades mecánicas en la resultante mezcla para asfalto.

También, una reducción de la temperatura durante el dispersamiento del polímero y el proceso de producción de una mezcla para asfalto tiene interés en la práctica, puesto que ella conduciría a varias ventajas. Una reducción en la temperatura de dispersamiento, y/o en el tiempo, reduce el grado de oxidación del betún y del envejecimiento prolongando el período de tiempo de vida útil de la aplicación final, tal como en una mezcla para asfalto para una calle o carretera. Si dicha reducción en la temperatura es trasladada al proceso de producción de una mezcla para asfalto, ella reduciría la cantidad de energía consumida durante el dispersamiento y, lo que es sumamente importante, durante un proceso de producción de una mezcla para asfalto. Una disminución de las cantidades de los áridos y las temperaturas del betún durante el proceso de producción de una mezcla para asfaltos reducirá también de manera importante la cantidad de emisiones contaminantes, incluyendo las de CO₂ y otros gases con un efecto de invernadero.

Hay varios enfoques para reducir el período de tiempo y la temperatura que se necesitan para el dispersamiento de polímeros en un betún. Uno de dichos enfoques es la adición de un disolvente durante la mezclado, que se puede usar también para dispersar el polímero antes de añadirlo al betún. El uso de disolventes volátiles, tal como más arriba se discute, no es una opción práctica debido al efecto contaminante y a la dificultad de usarlos a unas elevadas temperaturas. Se podrían usar otros disolventes, tales como aceites vegetales o sus derivados. El uso de dichos disolventes en la producción de betunes modificados para mezclas para asfaltos conduce con frecuencia a un reblandecimiento del material y a un aumento en la formación de marcas de rodadura.

El documento WO 2005/087869 describe una composición de un betún modificado con polímero(s) usando un monoéster alquílico de un aceite vegetal como disolvente para facilitar la mezclado. Además, se añade también un aditivo amídico para superar el decremento en las propiedades mecánicas debido a la adición del éster alquílico. Sin embargo, la adición de aproximadamente 6 % de un éster metílico de aceite de colza para disolver previamente el polímero, tal como se expone en uno de los ejemplos, haría todavía que la mezcla sea más blanda, dando como resultado una mezcla más blanda para asfalto. Además, una temperatura más alta que 160°C y 30 minutos de

agitación se requieren todavía para incorporar la solución polimérica en el betún con una penetración de 160/220. Una típica temperatura de almacenamiento para esta clase de betún, cuando éste es puro, se encuentra situada entre 130°C y 150°C.

5 El documento US 6.156.113 describe otro enfoque para acrecentar las propiedades mecánicas de la composición final de betún mientras que se mantienen unas bajas viscosidades a las temperaturas de producción. En esta patente, se añaden al betún unos monoésteres de ácidos grasos para reducir la viscosidad por un efecto de solvatación en las condiciones de producción, mientras que, por medio de la adición de un catalizador metálico, tiene lugar una reticulación de dichos ésteres en condiciones de aplicación. Este proceso puede necesitar varios días. Aunque este método permite unas bajas viscosidades en condiciones de producción y unas propiedades mecánicas
10 acrecentadas de la mezcla final para asfalto, el uso de ciertos catalizadores metálicos puede ser restringido debido a su efecto negativo para el medio ambiente y los seres humanos.

15 El documento FR 2 871 804 propone el uso de una mezcla de betún y un polímero, que contiene un alto nivel de polímero, denominada una tanda patrón. Esta mezcla se prepara con un dispositivo de extrusión y luego se diluye con betún para obtener la correcta dosificación del polímero en un breve período de tiempo. La desventaja de esta solución al problema consiste en que todavía es necesario un dispositivo especial para mezclar el polímero y el betún con el fin de producir la tanda patrón, dando como resultado una considerable inversión económica.

20 Puesto que el problema principal que se presenta con la adición de polímeros regulares o convencionales a un betún es su alta viscosidad, una solución al problema podría ser la de disponer de un polímero con buenas propiedades mecánicas a las temperaturas de aplicación de la mezcla para asfalto (de alrededor de -20°C a 70°C) mientras que tiene una muy baja viscosidad a temperaturas elevadas (por encima de 100°C). Dicha baja viscosidad a temperaturas más altas haría considerablemente más fácil el dispersamiento de dicho polímero dentro del betún a temperaturas más bajas, en unas condiciones más suaves de mezcladura y con unos períodos de tiempo y mezcladura más cortos. Esto daría como resultado también un uso más fácil del betún modificado gracias a las temperaturas más bajas o a la más baja duración del proceso.

25 Unos materiales poliméricos con tales propiedades se pueden conseguir mediante el uso de oligómeros o monómeros que se ensamblan para dar una estructura supramolecular similar a la de un polímero con enlaces no covalentes a bajas temperaturas pero que se disocian a altas temperaturas.

30 El documento WO 01/07396 describe un material similar a un polímero, que se compone de oligómeros que se pueden asociar para dar grandes estructuras por formación de enlaces de hidrógeno entre específicos grupos funcionales de ácidos carboxílicos y alcoholes. El material resultante muestra unas propiedades mecánicas muy superiores a las del monómero original, que se acrecientan con el número de oligómeros funcionales asociados. No se discute en este texto ninguna aplicación con un betún.

35 El documento WO 03/059964 describe otro polímero supramolecular basado en unas condiciones químicas diferentes. En este caso, se consiguen también propiedades similares a las de un polímero mediante la interconexión de las moléculas más pequeñas por formación de enlaces de hidrógeno. No se discute en este texto ninguna aplicación a un betún.

40 El documento WO 2006/087475 describe un material elastomérico formado por el conjunto supramolecular de moléculas más pequeñas. El material similar al caucho de este invento se convierte en un líquido por encima de una cierta temperatura, debido a la disociación de los enlaces de hidrógeno. La transición desde un polímero elástico a uno líquido es reversible en cuanto a la temperatura. No se discute en este texto ninguna aplicación con un betún.

Sumario del invento

45 De acuerdo con un primer aspecto, el objetivo de este invento es una composición bituminosa con unas propiedades mecánicas similares a las conseguidas con betunes modificados con polímeros convencionales en las condiciones finales de aplicación, que comprende por lo menos un componente capaz de formar un conjunto supramolecular, estando dicha composición bituminosa en la forma de una dispersión o una solución. Dicho componente es un polímero supramolecular.

50 Sorprendentemente, la composición bituminosa del invento tiene unas propiedades mecánicas acrecentadas en comparación con las del betún propiamente dicho y por lo tanto para su aplicación final, tales como mezclas de asfaltos para calles, solares de aparcamientos o pistas de aterrizaje de aeropuertos, revestimientos pegajosos, impermeabilización barata, arreglo de superficies, impregnación de superficies, revestimientos de techos y tejados, o membranas para techado, y para impermeabilización frente al agua en general, así como composiciones adhesivas bituminosas.

El presente invento tiene la ventaja de que el proceso de añadir un componente capaz de formar un conjunto supramolecular con el betún se realiza a unas temperaturas similares a aquellas a las que se almacena el betún

5 puro. La incorporación de dicho componente en el betún es considerablemente más simple que en un convencional betún modificado con polímero(s) debido a su baja viscosidad a altas temperaturas. Se requieren una temperatura sustancialmente más baja, unos períodos de tiempos de mezclado más cortos, en condiciones de cizalladura desde suaves hasta bajas, para su dispersamiento en un betún, en comparación con un convencional betún modificado con polímero(s). El invento presentado no requiere ningún otro compuesto químico, tal como un catalizador o agentes de reticulación para conseguir el acrecentamiento de las propiedades mecánicas en condiciones de aplicación, aunque se puede añadir alguna cantidad de ellos, así como otros aditivos convencionales, cuando sean apropiados.

10 La composición bituminosa de acuerdo con la reivindicación 1 del presente invento contiene un componente capaz de formar un conjunto supramolecular. Esto significa que el componente antes señalado, como un objeto aislado, contiene un conjunto de moléculas mantenidas juntas con enlaces físicos. En este invento, los enlaces físicos dan al componente capaz de formar un conjunto supramolecular las propiedades de un polímero, una temperatura de transición vítrea, y un comportamiento elástico con deformaciones de 1 % o más. Estas propiedades se miden en el componente antes señalado, considerado a solas. Por lo tanto, en este invento el conjunto supramolecular es denominado un polímero supramolecular. La composición bituminosa del presente invento tiene la estructura de una dispersión o de una solución. Por el concepto de "dispersión" se entiende una estructura de dos fases que puede ser vista con un microscopio óptico gracias a la diferencia de índices de refracción, siendo una fase dividida en la forma de esferas en la otra fase, siendo aguda la interfase entre las dos fases bajo el microscopio óptico. Por el concepto de una "solución" nosotros entendemos un objeto monofásico que no muestra ningún cambio agudo en el índice de refracción en su interior y por lo tanto no muestra formas agudas en su interior.

15 Cuando la composición bituminosa del presente invento tiene la estructura de una dispersión, son posibles dos situaciones. En la primera situación de dispersión, el componente capaz de formar un conjunto supramolecular está presente esencialmente en la fase dispersa. Es posible que la fase dispersa contenga también algunos componentes del betún que hinchaban al componente antes señalado. En la segunda situación de dispersión, el componente capaz de formar un conjunto supramolecular está presente esencialmente en la fase continua. Es posible que algunos componentes del betún hinchen al componente antes señalado. En esta situación, la fase dispersada es esencialmente el betún. Las dos situaciones pueden encontrarse dependiendo de la dosificación del componente antes señalado y de la naturaleza del betún. Es importante ajustar la estructura de la composición bituminosa a la aplicación para optimizar sus rendimientos. Por ejemplo unos composiciones bituminosas que son eficientes para aplicaciones en techados comprenden ventajosamente una dispersión del polímero hinchado en la fase continua. Por ejemplo, una dispersión con objetos dispersados que no están distribuidos homogéneamente refleja una mala estabilidad en el almacenamiento.

Descripción detallada del invento

20 La composición bituminosa de acuerdo con la reivindicación 1 del presente invento está en la forma de una dispersión o de una solución y comprende por lo menos un betún y por lo menos un componente capaz de formar un conjunto supramolecular. El contenido del por lo menos un componente capaz de formar un conjunto supramolecular está situado en el intervalo de 0,05 % a 20 % en peso con relación al betún. Menos de 0,05 % del por lo menos un componente capaz de formar un conjunto supramolecular no conduciría a los efectos esperados. Una proporción del por lo menos un componente capaz de formar un conjunto supramolecular más alta que 20 % es compatible con la meta del presente invento. Este límite superior de 20 % es ajustado para finalidades económicas solamente. Los efectos esperados se podrían conseguir también con unas proporciones de más que 20 %. e incluso de más que 30 % o 40 %.

25 Por un betún se entiende un material bituminoso que procede de la destilación del petróleo a la presión atmosférica o a una presión reducida, procediendo el producto de la extracción de alquitrán y de arenas bituminosas, el producto de oxidación y/o fluidificación de dichos materiales bituminosos, así como betunes soplados o semisoplados, betunes sintéticos (tal como se describen en el documento FR 2 853 647), alquitranes, resinas de petróleo o resinas de indeno y cumarona mezcladas con hidrocarburos aromáticos y/o parafínicos, y las mezclas de tales materiales.

Tal como se ha descrito aquí anteriormente, el componente capaz de formar un conjunto supramolecular (polímero supramolecular) es incorporado en un betún para formar la composición bituminosa del presente invento.

30 Dicho polímero supramolecular es un conjunto supramolecular que tiene propiedades similares a las de un polímero: tiene por lo menos una temperatura de transición vítrea, situada generalmente entre -100°C y +50°C, y generalmente un comportamiento elástico a 20°C al ejercerse tracción o cizalladura con una deformación de 1 % o más alta. La temperatura de transición vítrea puede ser medida de diferentes maneras (véase, por ejemplo, la obra de Brandrup, "The Polymer Handbook" [El manual de los polímeros] 4ª edición, Wiley (1999; 2005)).

35 El comportamiento elástico significa la reversibilidad de la deformación después de un aumento y de una disminución de las tensiones y puede ser caracterizado, por ejemplo, de acuerdo con los experimentos descritos en la obra de Ward and Hadley, "An introduction to mechanical properties of solid polymers", [Una introducción de las propiedades mecánicas de polímeros sólidos], Wiley.

Además, el conjunto supramolecular es formado por el engarce de moléculas más pequeñas (es decir unos componentes capaces de formar dicho conjunto supramolecular) por enlaces físicos en vez de por enlaces químicos. Dicho engarce permite por lo menos una disociación parcial a temperaturas elevadas (situadas típicamente por encima de 100°C), permitiendo un dispersamiento más fácil en el betún a las típicas temperaturas de almacenamiento.

5

En particular, dichos enlaces físicos pueden ser enlaces de hidrógeno entre grupos funcionales similares o diferentes, que están presentes en las moléculas de bajo peso molecular. Estos grupos funcionales con enlaces de hidrógeno pueden ser unidos por enlaces covalentes una vez o múltiples veces con la molécula de bajo peso molecular.

De acuerdo con una forma preferida de realización, el componente capaz de formar un conjunto supramolecular que está presente en la composición bituminosa se encuentra en un estado amorfo, independientemente de que la composición bituminosa sea una solución o una dispersión.

10

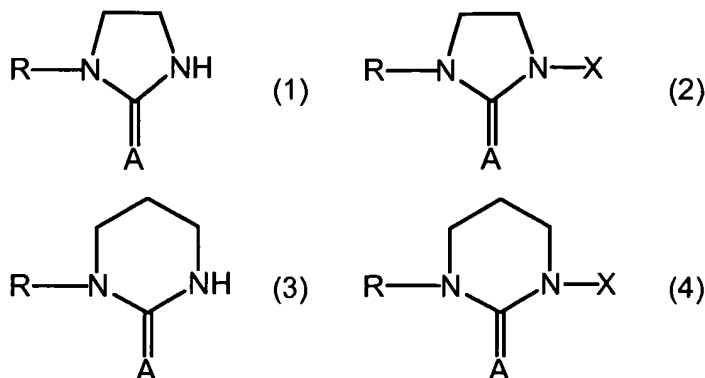
El estado amorfo puede ser evidenciado por diversas técnicas, tales como por ejemplo la descrita por L. C. Sawyer y colaboradores en "Polymer Microscopy" [Microscopía de polímeros], Chapman & Hall, segunda edición 1996, páginas 24-25 y 83-84: una muestra es examinada bajo un microscopio de transmisión óptica, en donde es visible el componente capaz de formar un conjunto supramolecular (las zonas no coloreadas o ligeramente coloreadas cercanas a un entorno de color pardo). Luego la muestra es iluminada usando dos polarizadores lineales de luz (luz visible, a 400-700 nm) dispuestos en un ángulo de 90°. En el estado amorfo, el componente capaz de formar un conjunto supramolecular ya no es visible debido a que la luz no es transmitida. Esto es debido a la ausencia de birrefringencia de los componentes presentes dentro de las zonas puesto que dichos componentes son amorfos o isotropos,

15

20

Las composiciones bituminosas de acuerdo con la reivindicación 1, descritas en este invento, comprenden por lo menos un componente capaz de formar un conjunto supramolecular, que es el resultado de la reacción entre:

(i)a, un grupo funcional con las fórmulas (1) hasta (4):



25

en las que

A se escoge entre oxígeno, azufre o NH, preferiblemente oxígeno;

X representa un grupo hidrocarbilo, de manera preferida una cadena de alquilo 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)



en la que

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

35

y (ii) por lo menos un monómero de ácido graso que comprende por lo 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 un cloruro de ácido graso.

Preferiblemente, las composiciones bituminosas descritas en este invento comprenden por lo menos un componente capaz de formar un conjunto supramolecular, que es un polímero supramolecular obtenido a partir de la reacción entre la 2-amino etil imidazolidin-2-ona (aquí denominada UDETA) y/o el 3-amino-1,2,4-triazol, y una mezcla de:

40

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

5 Tal como se usa en el presente contexto, un oligómero superior de ácido graso tiene un peso molecular mayor que el correspondiente trímero de ácido graso. Típicamente se trata de los tetrámeros, pentámeros, etc., del ácido graso.

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

10 Ciertas moléculas que tienen por lo menos un grupo funcional tomado de (1) hasta (4) corresponden a la reacción de urea con un componente que comprende funciones de NH₂ o NH separadas por 2 ó 3 átomos de carbono, con mayor precisión las procedentes de la reacción de urea con alquilen aminas, ainas, amino alcoholes o amido aminas. Ejemplos del resultado de la reacción de la urea con una poli(alquilamina) son:

- 15
- UDETA: 2-amino etil imidazolidin-2-ona o 1-(2-amino-etil)imidazolin-2-ona, que procede de la reacción de urea y dietilen triamina (DETA)
 - UTETA: 1-(2-[(2-amino-etil)amino]etil)imidazolidin-2-ona, que procede de la reacción de urea y trietilen tetraamina (TETA):
 - UTEPA: 1-(2-{2-[(2-amino-etil-amino)etil]amino}etil)imidazolidin-2-ona, que procede de la reacción de urea y tetraetilen pentaamina (TEPA).

20 Otros ejemplos de moléculas con una estructura como las mostradas en (1) hasta (4) son las que proceden de la reacción de urea o tiourea con:

- diferentes poliaminas tales como dipropilen triamina, di (1,2-butilenos) triamina, di (2,3-butilenos) triamina, N-metil-dietilen triamina, N-etil-dietilen triamina y tripropilen tetraamina;
- amino alcoholes tales como el 2-[(2-amino-etil)amino]etanol.

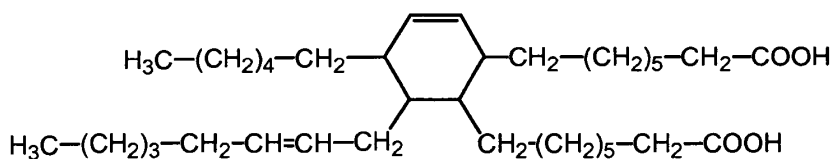
25 Entre las moléculas con la estructura que se muestra en (5), un ejemplo es el 4-amino-1,2,4-triazol. Entre las moléculas con la estructura que se muestra en (6), un ejemplo es el 3-amino-1,2,4-triazol.

Ejemplos de ácidos grasos que se pueden usar para esta reacción son los ácidos carboxílicos saturados o insaturados con por lo menos 5 átomos de carbono, tales como monoácidos lineales, tales como los ácidos láurico, mirístico, oleico, esteárico, linoleico o linolénico, monoácidos ramificados tales como el ácido 2-etil hexanoico, 30 diácidos lineales tales como los ácidos glutárico, adípico, pimélico, subérico, azelaico, sebácico, undecanodioico, dodecanodioico, brassílico, tetradecanodioico, pentadecanodioico, tápsico u octadecanodioico, diácidos ramificados tales como el ácido 3,3-dimetil-glutárico y más preferiblemente las mezclas de ácidos grasos que contienen dímeros y trímeros, que resultan de la oligomerización de ácidos grasos saturados de origen vegetal, tales como los ácidos undecilénico, miristoleico, palmitoleico, oleico, linoleico, linolénico, ricinoleico, eicosenoico o docosenoico (que se encuentran en piña, maíz, girasol, soja, semillas de uva, lino o yoyoba) o de origen animal tales como los ácidos eicosapentaenoico o docosaheptaenoico (que se encuentran en aceites de pescado).

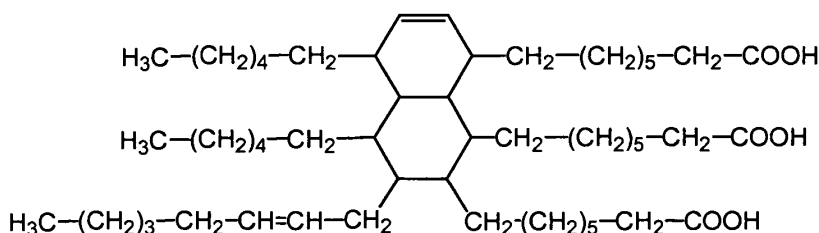
35 Como ejemplos preferidos de ácidos grasos se puede hacer mención de los ácidos grasos que comprenden moléculas insaturadas, por ejemplo del tipo de ácido oleico que es oligomerizado por una reacción de condensación de los dobles enlaces. Esta reacción da como resultado unas mezclas que comprenden esencialmente dímeros y trímeros. Por el concepto de dímeros y trímeros de ácidos grasos se entienden unos oligómeros de 2 ó 3 monómeros idénticos o diferentes. Ventajosamente, estos ácidos grasos, saturados o insaturados, comprenden de 40 12 a 100 átomos de carbono y más ventajosamente de 24 a 90.

45 Las mezclas de oligómeros de ácidos grasos, comprenden, en general, una relación dada de dímeros y trímeros de ácidos grasos. La proporción de un monómero de ácido graso y de oligómeros superiores (tetrámeros, pentámeros, etc.) es baja en comparación con la proporción de dímeros y trímeros de ácidos grasos. Adicionalmente, la relación de dímeros/trímeros de una mezcla de ácidos grasos tiene una influencia sobre el polímero supramolecular usado en el invento, tal como sobre la magnitud de la cristalinidad y las cinéticas de cristalización.

50 Ejemplos de un dímero y de un trímero de ácido graso se muestran seguidamente, que representando el dímero y el trímero cíclico procedente del ácido graso con 18 átomos de carbono, C₁₈. Ha de hacerse observar que los productos comerciales son mezclas de isómeros de dichas composiciones, que incluyen también unas estructuras parcial o totalmente hidrogenadas.



Dímero cíclico de ácido graso de C₁₈



Trímero cíclico de ácido graso de C₁₈

- 5 Una mezcla preferida de oligómeros de ácidos grasos contiene dímeros, trímeros y monómeros del ácido graso de C₁₈ (lineales o cíclicos), con una composición mayoritaria de dímeros y trímeros y una composición minoritaria de un monómero.

Una mezcla todavía más preferida comprende:

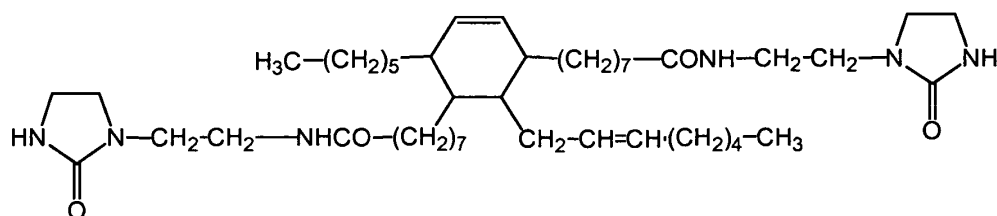
- 10
- 0,1 a 40 % en peso, más preferiblemente de 0,1 a 10 % en peso de monómeros de ácidos grasos idénticos o diferentes;
 - de 0,1 a 99,8 % en peso, más preferiblemente de 18 a 98 % en peso de dímeros de ácidos grasos idénticos o diferentes; y
 - de 0,1 a 85 % en peso, más preferiblemente de 2 a 70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

- 15 Ejemplos comerciales de dichas mezclas de ácidos grasos dímeros y trímeros son: los productos de Uniquema Pripol[®] 1017, Pripol[®] 1048, Pripol[®] 1013, Pripol[®] 1040, Pripol[®] 1009 y Pripol[®] 1006, los productos de Arizona chemicals 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 ácidos grasos de C₁₈ y oligómeros múltiples de ácidos grasos de C₁₈.
- 20

Los polímeros supramoleculares usados en el invento pueden resultar también a partir de la reacción de las estructuras (1) hasta (6) con un derivado de ácido graso, tal como un éster de ácido graso o un cloruro de ácido graso. Un preferido éster de ácido graso 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 ácidos grasos como más arriba se han descrito.

- 25 Un ejemplo de un cloruro de ácido graso puede ser el cloruro de sebacoilo.

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



Otros ejemplos de polímeros supramoleculares usados en este invento son:

- 30
- el Supra 1008, obtenido a partir de la reacción de Empol[®] 1008 y UDETA;
 - el Supra 1060, obtenido a partir de la reacción de Unidyme[®] 60 y de UDETA;
 - el Supra 1008/1060, obtenido a partir de la reacción de Empol[®] 1008, Unidyme[®] 60 y UDETA;
 - el Supra 1017, obtenido a partir de la reacción de Pripol[®] 1017 y UDETA;
 - el Supra 1040, obtenido a partir de la reacción de Pripol[®] 1040 y UDETA;
- 35
- el Supra 1048, obtenido a partir de la reacción de Pripol[®] 1048 y UDETA;

- el Supra 1014, obtenido a partir de la reacción de Unidyme[®] 14 y UDETA;
- el Supra 0980, obtenido a partir de la reacción de Radiacid[®] 0980 y UDETA.

Otra variable en la síntesis del polímero supramolecular usado en este invento, que generalmente influye sobre las propiedades termodinámicas del polímero supramolecular, así como sobre las composiciones bituminosas que lo contienen, es la proporción estequiométrica entre las moléculas (1) hasta (6) y las mezclas de ácidos grasos. Por ejemplo, en el caso de la molécula de UDETA, el número de grupos amino reactivos con los ácidos grasos puede ser ajustado para que esté en unas proporciones estequiométricas, que significan una amina (o molécula de UDETA) por cada grupo de ácido en el ácido graso o en proporciones no estequiométricas, que significan un exceso o un déficit de amina (moléculas de UDETA) por cada grupo de ácido. Como un ejemplo, la relación entre el número de (1) estructuras y el número de grupos de ácidos en los monómeros, dímeros o trímeros de ácidos grasos está situado entre 0,2 y 2.

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

Las composiciones bituminosas que comprenden polímeros moleculares no cristalinos con propiedades elásticas, tal como se describen en el documento WO 2006/087475, son también una parte del presente invento.

De acuerdo con otra forma de realización del presente invento, el por lo menos un componente capaz de formar un conjunto supramolecular se escoge entre polímeros convencionales modificados con un promedio de por lo menos un grupo funcional provisto de enlaces de hidrógeno por cada molécula de un polímero convencional. El polímero convencional puede ser lineal o ramificado o estar reticulado químicamente. Por el concepto de polímeros convencionales se entienden, para la finalidad del presente invento, los que están formados por moléculas que comprenden dos o más unidades repetidas, independientemente de que sean idénticas o no, engarzadas por enlaces covalentes, y que tienen un peso molecular de por lo menos 500 dalton. Ejemplos no limitativos de polímeros convencionales son: un poli (butadieno), un poli (isopreno), un poli (cloropreno) y sus versiones hidrogenadas, un poli (isobutileno), copolímeros de bloques de poli (butadieno) y de isopreno con estireno, y sus versiones hidrogenadas, tales como un poli (estireno-b-butadieno) [b = abreviatura de bloque] (SB), un poli (estireno-b-butadieno-b-estireno) (SBS), un poli (estireno-b-isopreno-b-estireno) (SIS), un poli (estireno-b-(isopreno-estad.-butadieno)-b-estireno) [estad. = abreviatura de estadístico] o un poli (estireno-b-isopreno-b-butadieno-b-estireno) (SIBS), un SBS hidrogenado (SEBS), un poli (estireno-b-butadieno-b-metacrilato de metilo) (SBM), su versión hidrogenada (SEBM), un poli (metacrilato de metilo-b-acrilato de butilo-b-metacrilato de metilo) (MAM), un poli (estireno-b-acrilato de butilo-b-estireno) (SAS), copolímeros estadísticos de butadieno con estireno (SBR) y acrilonitrilo (NBR) y sus versiones hidrogenadas, un caucho butílico o un caucho halogenado, polietileno, un polipropileno, un copolímero de etileno y alcohol vinílico, un copolímero de etileno y propileno y un copolímero de etileno, propileno y un compuesto diénico (EPDM), copolímeros de etileno con monómeros acrílicos, copolímeros de etileno y ésteres acrílicos, copolímeros de etileno, ésteres acrílicos y anhídrido de ácido maleico, copolímeros de etileno, ésteres acrílicos, ésteres acrílicos funcionalizados tal como acrilato o metacrilato de glicidilo, disponibles a partir de la compañía ARKEMA bajo el nombre de marca registrada LOTADER[®], polímeros o copolímeros acrílicos o metacrílicos tales como las resinas basadas en ésteres (met)acrílicos tales como un poli (acrilato de butilo) y sus copolímeros con estireno, metacrilato de etilo u otros monómeros acrílicos, así como sus mezclas.

Preferiblemente, el grupo funcional con enlaces de hidrógeno, presente en dicho polímero convencional, se escoge entre los grupos funcionales 1 a 6 descritos aquí anteriormente, que se hacen reaccionar directamente con el polímero convencional o se hacen reaccionar con un monómero capaz de copolimerizarse con los monómeros del polímero convencional.

La composición bituminosa del presente invento puede estar en la forma de una emulsión acuosa, fluctuando la proporción de agua generalmente de 10 a 70 % en volumen del volumen total de la emulsión.

La composición bituminosa del presente invento ofrece una ventaja única con respecto a los betunes modificados con polímeros regulares en su procedimiento de preparación. Normalmente, la dispersión de un polímero regular en un betún requiere calentar el betún a unas temperaturas más altas que sus temperaturas de almacenamiento normales (por aproximadamente 20°C) y unos largos períodos de tiempo de mezcladura (usualmente de varias horas) en condiciones de cizalladura desde mediana hasta alta. En contraste, el procedimiento de preparación para el presente invento se puede llevar a cabo a unas temperaturas mucho más próximas a aquellas a las que el betún puro es almacenado regularmente y en unos períodos de tiempo significativamente más cortos (varios minutos) en condiciones de cizalladura desde suave hasta baja. No es necesario ningún agente de reticulación para evitar una separación de fases.

La composición bituminosa del presente invento puede comprender también uno o varios otros componentes, tales como los corrientemente usados en el campo del betún y de los asfaltos. Ejemplos de dicho(s) otro(s)

- componente(s) son agentes contra el desnudamiento (acrecentadores de la adhesión). Unos ejemplos no limitativos de dichos agentes contra el desnudamiento son: ácidos alquil-carboxílicos, productos con un compuesto de fórmula $R-O-((CH_2CH(CH_3)O)_a-(CH_2CH_2O)_b)_cP(=O)-OH_d$ (que aquí seguidamente se cita como producto A) en donde **P** es fósforo, **c** está entre 1 y 2, **c+d** es igual a 3, **a** está situado entre 0 y 3, **b** está situado entre 0 y 6 y **R** representa una cadena de hidrocarbilo con 6 a 30 átomos de carbono, ésteres con ácidos grasos de alcohol aminas cuaternarias, alquil amido poliaminas, alquil imidazolinas y alquil imidazo poliaminas, los productos procedentes de la reacción entre poliaminas y ácidos carboxílicos grasos, los productos procedentes de la reacción entre alquil poliaminas y ácidos carboxílicos grasos, y, de una manera similar, los productos de la reacción entre ácidos grasos o un aceite vegetal y dietanolamina, seguida por la reacción con poliaminas.
- Ejemplos no limitativos de alcohol aminas cuaternarias son sales de betaína y sales de N,N,N-trialquil colina con ácidos orgánicos o inorgánicos fuertes, tales como por ejemplo el ácido (metano)sulfónico. Las poliaminas son, como ejemplos no limitativos, dimetil amino propilamina, N-amino etil piperazina, dietilen triamina, trietilen tetraamina y tetraetilen pentaamina.
- Otros ejemplos de un(os) posible(s) componente(s) adicional(es) en la composición bituminosa son parafinas, por ejemplo las parafinas de Fischer-Tropsch descritas en el documento US 6.588.974, agentes contra el desnudamiento, ésteres de ácidos grasos y una cera funcionalizada, dialquil-diamidas tal como ejemplo las citadas en el documento WO 2007/073378, agentes fundentes, polímeros regulares, tales como un polietileno, copolímeros de estireno y butadieno, o copolímeros de etileno y acetato de vinilo, aceites procedentes de fuentes vegetales o minerales y sus derivados, un ácido polifosfórico, ácido ortofosfórico y ácido pirofosfórico. Otros ejemplos son los siguientes aditivos:
- A) el producto A tal como se ha descrito aquí anteriormente;
 - B) el (los) producto(s) 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 siendo paraformaldehído o acetaldehído, seguida por una (poli)oxietilación y/o una (poli)oxipropilación, teniendo los grupos alqu(en)ilo de 1 a 50 átomos de carbono, de manera preferible de 2 a 20 átomos de carbono y de manera más preferible de 3 a 12 átomos de carbono, siendo los dialqu(en)ilfenoles posiblemente idénticos o diferentes, teniendo la unidad que resulta de una (poli)oxietilación y/o de una (poli)oxipropilación un peso molecular igual o mayor que 45 g/mol y menor que 20.000 g/mol, fluctuando entre 3 y 50 el número de unidades fenólicas en el componente A;
 - C) un copolímero de 2,2-bis(4-hidroxi-fenil) propano (poli)oxietilado y/o (poli)oxipropilado y de epiclorhidrina, teniendo la unidad que resulta de la (poli)oxietilación y/o de la (poli)oxipropilación un peso molecular igual o mayor que 45 g/mol y menor que 20.000 g/mol;
 - D) un copolímero de bis(4-hidroxi-fenil) etano (poli)oxietilado y/o (poli)oxipropilado y de epiclorhidrina, teniendo la unidad que resulta de la (poli)oxietilación y/o de la (poli)oxipropilación un peso molecular igual o mayor que 45 g/mol y menor que 20.000 g/mol;
 - E) un copolímero de bis(4-hidroxi-fenil) metano (poli)oxietilado y/o (poli)oxipropilado y de epiclorhidrina, teniendo la unidad que resulta de la (poli)oxietilación y/o de la (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 alquil-dicarboxílico o mezclas de éstos, teniendo los grupos alquilo de 1 a 20 átomos de carbono, de manera preferible de 1 a 10 átomos de carbono, teniendo todas las unidades que resultan de la (poli)oxietilación y/o de la (poli)oxipropilación un peso molecular igual o mayor que 100 g/mol y menor que 20.000 g/mol;
 - G) el producto de reacción de (poli)oxietilación y/o (poli)oxipropilación de un ácido graso, cuyo número de átomos de carbono fluctúa entre 10 y 30, siendo dicho ácido graso preferiblemente un ácido graso de aceite de tall, teniendo la unidad que resulta de la (poli)oxietilación y/o de la (poli)oxipropilación un peso molecular igual o mayor que 100 g/mol y menor que 20.000 g/mol;
 - H) el producto de reacción del producto B y de 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 de alqu(en)il(arilo) un número de átomos de carbono que varía entre 6 y 30, siendo dicha sal preferiblemente la sal del ácido dodecilbencenosulfónico con una amina de sebo, o la sal del ácido dodecilbencenosulfónico con ciclohexilamina.
 - J) la sal de un de un ácido alqu(en)il(aril) sulfónico y morfolina, pirazina, pirazolona, pirazolona, piridina, piridina, pirimidina, pirrol, pirrolidina, pirrolidona, pirrolina, toluidina, imidazol, indol, indolina o oxoindol, teniendo los grupos alqu(en)il(arilo) de 6 a 30 átomos de carbono, siendo dicha sal preferiblemente la sal del ácido dodecilbencenosulfónico con morfolina;
 - K) el (los)copolímeros estadísticos o de bloques de óxido de etileno y óxido de propileno con un peso molecular comprendido entre 500 g/mol y 20,000 g/mol y sus mezclas, con una relación másica (de óxido de etileno / copolímero) comprendida entre 1 % y 70 %.

Todos estos otros componentes y aditivos pueden ser añadidos a las composiciones bituminosas por cualquier medio conocido. Generalmente, la proporción de dichos otros componentes aditivos que están presentes en la composición bituminosa del presente invento fluctúa en una proporción global que varía de 0,01 a 20 % en peso de la masa total de la composición bituminosa. La adición del por lo menos un componente capaz de formar un

conjunto supramolecular para la composición bituminosa que contiene uno o varios componentes mencionados en el párrafo precedente hace posible acrecentar una o varias propiedades de la composición, tales como, por ejemplo, el carácter elástico, la rigidez, la resistencia a la fatiga, la resistencia al craqueo a baja temperatura, la resistencia a la formación de marcas de rodadura, la flexibilidad a baja temperatura, la fluidez a temperaturas por encima de 100°C, la estabilidad en almacenamiento a temperaturas por encima de 100°C y la hidrofobicidad.

5

En otro aspecto, el presente invento se refiere al procedimiento para la preparación de una composición bituminosa que comprende por lo menos un componente capaz de formar un conjunto supramolecular, el cual comprende las operaciones de:

- 10 - añadir ya sea en un estado sólido, fundido, disuelto o dispersado dicho componente capaz de formar un conjunto supramolecular al betún a una temperatura similar o más baja que aquella a la que éste se almacena regularmente,
- opcionalmente añadir uno o más aditivos, tales como los descritos aquí anteriormente, en donde el orden de la adición entre él (ellos) y dicho componente capaz de formar un conjunto supramolecular es irrelevante;
- 15 - mezclar, preferiblemente mediando agitación suave, por cualquier medio mecánico durante un período de tiempo suficiente para obtener una mezcla homogénea, fluctuando dicho período de tiempo generalmente entre 1 minuto y varias horas, típicamente entre 1 minuto y 60 minutos, y
- obtener una composición bituminosa presta para el uso.

20

La composición bituminosa obtenida de acuerdo con el procedimiento anterior se puede usar tal como está o en forma mezclada con áridos minerales para proporcionar mezclas para asfaltos.

De acuerdo con otra forma de realización, el por lo menos un componente capaz de formar un conjunto supramolecular en un estado fundido o disuelto puede ser añadido a un flujo continuo del betún por cualquier medio conocido, tal como por ejemplo por uso de una inyección directa o bien de una inyección directa y de un mezclador estático.

25

En otro aspecto, el procedimiento anterior es llevado a cabo para proporcionar una emulsión acuosa de un betún que comprende el por lo menos un componente capaz de formar un conjunto supramolecular. En dicho caso, la composición bituminosa es mezclada con una fase de agua usando un mezclador estático o un mezclador con partes móviles o una combinación de ambos de estos.

30

De acuerdo con otro aspecto, el presente invento se refiere a una formulación que comprende por lo menos un componente capaz de formar un polímero supramolecular, encontrándose la formulación en la forma de una dispersión o una solución, tal como antes se describe, y por lo menos uno o más aditivos, tales como los enumerados aquí anteriormente, escogidos típicamente entre agentes contra el desnudamiento, parafinas, por ejemplo las parafinas de Fischer-Tropsch descritas en el documento US 6.588.974, ésteres de ácidos grasos y una cera funcionalizada, dialquil-diamidas tales como por ejemplo las mencionadas en el documento WO 2007/073378, agentes fundentes, polímeros regulares, aceites procedentes de fuentes vegetales o minerales y sus derivados, un ácido polifosfórico, ácido ortofosfórico, ácido pirofosfórico, así como entre uno o más de los aditivos citados en A hasta K anteriormente.

35

Dicha formulación puede estar en la forma de un componente de un solo envase o de un componente de dos envases. Cuando está en la forma de un componente de un solo envase, la formulación se puede obtener mezclando el por lo menos un componente capaz de formar un conjunto supramolecular y el por lo menos un aditivo tal como antes se han definido.

40

La aplicación principal para las composiciones bituminosas presentadas en este invento es la producción de mezclas para asfaltos destinadas a la construcción de calles, solares de aparcamientos, pistas de aterrizaje de aeropuertos o cualquier superficie de rodadura similar, para el techado y más generalmente la impermeabilización frente al agua. La resultante mezcla para asfaltos, producida con la composición bituminosa que se ha de descrito en este invento, tiene sorprendentemente unas propiedades mecánicas acrecentadas.

45

Por lo tanto, de acuerdo con todavía otro aspecto, el invento se refiere a una superficie, que está revestida en su totalidad o en parte con una composición bituminosa tal como se ha descrito anteriormente y/o una mezcla para asfalto tal como anteriormente se ha definido, siendo dichas superficie generalmente una superficie de rodadura, tales como calles, solares de aparcamientos, puentes, pistas para vehículos motorizados, carreteras, pistas de aterrizaje de aeropuertos o cualquier superficie de rodadura similar, y también cualquier superficie que requiera un recubrimiento bituminoso o de asfalto, tales como pavimentos, aceras y andenes, campos de juego, techos, paredes y similares.

50

5 Los áridos minerales usados con la composición bituminosa del invento destinada a producir una mezcla para asfalto no están limitados en su naturaleza química, en su forma o en su tamaño y pueden ser los productos procedentes de canteras, áridos recuperados a partir de anteriores mezclas para asfaltos (pavimento de asfalto reacondicionado, RAP, por ejemplo definido en la norma francesa AFNOR XP P98-135 de Diciembre de 2001), productos procedentes de la demolición de edificios, y una mezcla de cualquiera de las anteriores. La mezcla para asfalto, preparada con la composición bituminosa presentada en este invento, puede contener otros componentes

10 En una forma de realización del invento, la composición bituminosa se usa para las técnicas conocidas de revestimiento pegajoso, impermeabilización barata, en arreglos de superficies, impregnación de superficies, revestimiento de techados o membranas, una impermeabilización frente al agua que emplea una composición bituminosa anhidra o en forma de una emulsión.

En otra forma de realización del invento, la composición bituminosa está comprendida en una formulación adhesiva.

15 La composición bituminosa descrita en este invento se puede usar en cualesquiera métodos de producción de mezclas para asfaltos tales como las que emplean la adición de una emulsión bituminosa, la adición de un betún anhidro, o cualquiera de los diversos procedimientos para la producción de mezclas a temperaturas templadas o semi-templadas (en donde la temperatura de producción está situada por encima de la temperatura ambiente pero por debajo de la usada en un proceso de mezclado en caliente regular), tales como las técnicas de espumación de betún, por ejemplo el documento de solicitud de patente de los EE.UU. US 2008/00259714 que usa un dispositivo de espumación especial asociado con un calentamiento de múltiples etapas y un dispositivo secador y mezclador, los documentos US 5.910.212 y WO 97/20890 que usan un aglutinante bituminoso duro combinado con la mezcla de un aglutinante bituminoso blando y áridos, y el documento US 2005/0076810 que usa un aditivo con alta capacidad de desorción, o el documento EP 1 469 038 en el que una parte de los áridos es calentada y secada y mezclada con un betún y luego mezclada posteriormente con áridos húmedos, o el documento US 2006/00236614 en el que los áridos son secados y mezclados con un betún pero con una etapa de desecación de manera tal que queda una fracción de la humedad inicial de los áridos, o el documento WO 07/112335 que usa una dispersión de betún del tipo de agua en aceite con agentes tensioactivos seleccionados, o el documento US 6.588.974 que usa una parafina de Fischer-Tropsch añadida al betún, en conjunción con él, o como reemplazo total o parcial del betún mencionado.

30 La composición bituminosa descrita en el presente invento proporciona ventajas con respecto a procedimientos de producción de emulsiones convencionales del tipo de agua/betún o de betún/agua con unos betunes modificados con polímeros regulares. Una viscosidad idéntica a una temperatura más baja permite la preparación de una emulsión con un betún modificado debido a este invento a temperaturas y presiones más bajas. Se pueden usar unos grados de penetración más bajos del betún.

35 De acuerdo con otro aspecto, el presente invento se refiere al procedimiento para la preparación de una mezcla para asfalto en el que el por lo menos dicho componente capaz de formar un conjunto supramolecular en un estado sólido, fundido, disuelto o disperso es añadido a los áridos minerales, antes, al mismo tiempo que o después de que el betún o la composición bituminosa de acuerdo con la reivindicación 1 se añada al proceso de mezclado.

40 Esto se aplica también a los otros componentes y aditivos que se pueden añadir a la composición para asfalto: agentes contra el desnudamiento, parafinas, por ejemplo las parafinas de Fischer-Tropsch descritas en el documento US 6.588.974, ésteres de ácidos grasos y una cera funcionalizada, dialquil-diamidas tales como por ejemplo las citadas en el documento WO 2007/73378, agentes fundentes, polímeros regulares, aceites procedentes de fuentes vegetales o minerales y sus derivados, o un ácido polifosfórico, ácido ortofosfórico, ácido pirofosfórico, y componentes A hasta K.

45 El procedimiento anterior para la preparación de una mezcla para asfalto puede ser llevado a cabo ventajosamente cuando la composición bituminosa del invento está en la forma de una emulsión acuosa.

50 El presente invento ofrece también varias ventajas para la producción, extensión, colocación y compactación de mezclas para asfaltos producidos por mezclado en caliente. La producción de una mezcla para asfalto de acuerdo con el invento por mezclado en caliente, se puede llevar a cabo a unas temperaturas similares a las que se usan usualmente con el betún puro. Esto no es generalmente posible con los betunes modificados con polímeros regulares, puesto que tiene lugar un aumento considerable de la viscosidad cuando se enfría desde la temperatura de preparación a la temperatura a la que el betún puro es almacenado usualmente (con una diferencia de aproximadamente 20°C). Un aumento en la viscosidad conduce a un cubrimiento difícil o incompleto del árido mineral por el betún modificado. Este aumento en la viscosidad tendría también un impacto negativo sobre la extensión, colocación y compactación de la mezcla para asfalto. En mezclas para asfaltos producidas con la composición bituminosa presentada en este invento, no tendría lugar ningún problema particular relacionado con un aumento en la viscosidad, puesto que ésta permanece similar a la de un betún puro a las temperaturas de

producción, extensión, colocación y compactación. Además, la producción de una mezcla para asfalto con la composición bituminosa presentada en este invento se puede llevar a cabo a unas temperaturas situadas incluso por debajo de las practicadas usualmente con un betún puro, por ejemplo por debajo de aquellas a las que el betún puro es almacenado corrientemente. Dichas mezclas para asfaltos pueden ser también extendidas, colocadas y compactadas a unas temperaturas más bajas, presentando una mejor fluidez que las producidas con un betún modificado con polímeros regulares, mientras que todavía acrecientan las propiedades mecánicas de la mezcla en las condiciones de aplicación finales.

La reducción en la temperatura de producción por uso de las composiciones bituminosas del invento podría tener como consecuencia una reducción en la energía consumida durante la producción de mezclas para asfaltos puesto que los áridos minerales no han de ser calentados tanto como en el caso de la producción con un betún modificado regular. Además, la reducción de energía implica también una reducción en las emisiones de CO₂ y de otros gases con efecto de invernadero, y una reducción en la oxidación del betún y de los polímeros.

Otra ventaja del invento, cuando se usa para producir una mezcla para asfalto, es su facilidad de reciclamiento comparada con las producidas con un betún modificado con un polímero regular, particularmente con aquellas que están reticuladas químicamente, a causa de que, una vez recalentada, la mezcla para asfalto que comprende la composición bituminosa del presente invento tiene una mejor fluidez a la misma temperatura, facilitando las etapas de manipulación, flujo, mezclado y compactación.

Ejemplos

Ejemplo de preparación del polímero supramolecular Supra 1017

En este Ejemplo se presenta la preparación del polímero supramolecular Supra 1017.

En un reactor de vidrio equipado con un motor de agitador de velocidad variable, con entradas para introducir reactivos, para introducir gases inertes, tales como nitrógeno, y para sondas de medición (sonde para medir la temperatura), con un sistema de condensación y extracción de vapor que podría ser conectado con un sistema productor de vacío (una bomba de vacío, colectores de vacío, etc), y una camisa que hace posible que el contenido del reactor sea calentado/enfriado haciendo circular dentro de él un fluido de transferencia de calor, tal como un aceite, que procede de un baño regulado termostáticamente, se introdujeron 145 g de un dímero/trímero de ácido PRIPOL[®] 1017 con un índice de ácido de 193,4 (mg de KOH/g del producto necesario para neutralizar los grupos ácidos), y la mezcla se calentó a 60-80°C con agitación. Luego se introdujeron lentamente 161 g de 2-amino-etilimidazolidinona (UDETA) con una pureza molar de alrededor de 88 %, que se había precalentado (a alrededor de 60°C) y se homogeneizaron por agitación. El medio de reacción fue llevado luego a 160°C de manera tal que se llevase a cabo la reacción entre la amina (de UDETA) y el ácido (de la mezcla de dímeros/trímeros de ácidos grasos) mientras que se extraía el agua de condensación, especialmente barriendo la parte superior del reactor con nitrógeno.

Se dejó que la reacción se desarrollase durante 16 horas, después de lo cual el medio de reacción fue enfriado. Se obtuvo entonces el polímero supramolecular Supra 1017. El punto de solidificación del producto estaba situado en 61°C, el índice de ácido residual obtenido era de 1,49 y se determinó una T_g de -15 a +10°C, usando una máquina DSC Q10 procedente de TA Instruments.

Los otros polímeros supramoleculares se obtienen de acuerdo con métodos similares.

Ejemplo 1

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 a partir de la reacción de UDETA y de diferentes mezclas de ácidos grasos dímeros y trímeros, se midieron usando un reómetro de corte dinámico. Los valores para dichos parámetros a 0,2 Hz, a 140°C y 25°C se presentan en la Tabla 1. El valor de un betún TOTAL puro con un grado de penetración de 160/220 se muestra también como comparación. Puede observarse que la viscosidad de los polímeros supramoleculares no es tan diferente con respecto a la del betún puro a altas temperaturas, lo cual permite su facilidad de mezclado. Se puede observar también que los valores para el módulo a la temperatura ambiente son mayores por lo menos en un orden de magnitud que el del betún.

-Tabla 1-

	Viscosidad (Pa s) a 140°C	G'' (MPa) a 140°C	G' (MPa) a 140°C	Viscosidad (Pa s; a 25°C	G'' (MPa) a 25°C	G' (MPa) a 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

- 5 La preparación de un betún modificado con un polímero supramolecular se llevó a cabo añadiendo 5 partes de Supra 1017 en forma sólida a 100 partes de un betún TOTAL con una penetración de 160/220. El betún fue calentado previamente a 140°C y mantenido a esa temperatura en condiciones de agitación suave (aproximadamente 100 rpm = revoluciones por minuto) durante la adición del Supra 1017. Una vez que se hubo añadido el Supra 1017, la mezcla fue agitada durante 15 minutos para obtener una mezcla homogénea.

Ejemplo 3

- 10 El módulo de almacenamiento, G', y el módulo de pérdida, G'', de dos diferentes composiciones de betunes modificados con polímeros supramoleculares, preparadas como en el Ejemplo 2, se midieron usando un reómetro de corte 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 a un betún 160/220. Las Composiciones 4, 5 y 6 se prepararon añadiendo respectivamente 2 %, 5 % y 10 % de Supra 1040 a un betún 160/220 respectivamente. Como comparación, un betún modificado con un polímero comercial (PMB-SBS) proporcionado por la compañía Malet, es un betún procedente de TOTAL con un grado de penetración de 160/220 modificado con 2 % de un copolímero de bloques de estireno y butadieno reticulado con azufre.

- 20 Puede observarse que las composiciones Supra 1017 y Supra 1040 mejoran los valores de los módulos con respecto a los del betún puro. Puede observarse también que con la más alta concentración de Supra 1017, la Composición 3, hay un decremento en los valores del módulo a 25°C con respecto a la Composición 2. Este no es el caso para las composiciones con 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 bajas de Supra 1040 (desde 0 % hasta 2 % por ejemplo). Esto muestra que la cantidad práctica del polímero supramolecular que se puede añadir a la composición bituminosa para el acrecentamiento de las propiedades mecánicas está limitada en el linder superior.
- 25 Este límite de composición puede cambiar en función de la calidad del betún y del polímero supramolecular usado.

-Tabla 2-

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

- 30 Una mezcla para asfalto se preparó usando la Composición 2 a 140°C. Se usaron áridos minerales con una granulometría patrón para la construcción de pavimentos:

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

- 35 La Composición 2 se preparó y mezcló con los áridos minerales a 140°C, como en un proceso de producción de asfalto por mezcladura en caliente regular. El contenido de la Composición 2 en la mezcla para asfalto era de 5,6 % con respecto a los áridos. La mezcla para asfalto resultante fue compactada usando una prensa giratoria a 140°C. La muestra compactada fue luego enfriada y mantenida a una temperatura constante (20°C) durante 24 horas antes de ensayar.
- 40

Una misma muestra de referencia que usaba un betún 160/220 puro y una muestra de comparación que usaba un betún modificado con polímero con 2 % de SBS reticulado con azufre se prepararon de una manera idéntica. Unas mediciones indirectas en ensayos de tracción se llevaron a cabo con todas las muestras usando una máquina de ensayo universal Instron con compresión a una velocidad de 50 mm/min.

5 Los valores para el módulo elástico, obtenidos a partir de las curvas de compresión se muestran en la Tabla 3. Se puede ver con claridad que, en este caso, la Composición 2 tiene sorprendentemente un módulo significativamente más alto que el betún puro y también que la comparación con 2 % de estireno/butadieno. Ha de señalarse que el betún modificado con 2 % de estireno/butadieno no mejora el comportamiento mecánico del betún puro en estas condiciones.

10

-Tabla 3-

Módulo (Mpa)	160/220 puro	Composición 2	PMB-SBS
	72	143	66

Ejemplo 5

15 Unas mezclas para asfaltos que usaban betunes modificados con polímeros supramoleculares se trataron en condiciones no clásicas. Las Composiciones de betunes 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 los contenidos de dímeros y trímeros). El proceso de preparación fue similar a como en el Ejemplo 2, pero a una temperatura de 130°C (el límite inferior de temperatura para el almacenamiento de un betún 160/220 como se recomienda por Eurobitume). Se usaron los mismos áridos minerales y la misma granulometría que en el Ejemplo 5.

20 Las composiciones de betunes se mezclaron con los áridos minerales a 100°C, bien por debajo del proceso clásico de producción de asfalto por mezclado en caliente. El contenido de la composición de betún en la mezcla para asfalto fue de 5,6 % con respecto a los áridos. Las resultantes mezclas para asfaltos se compactaron usando una prensa giratoria a 80°C. Luego las muestras compactadas fueron enfriadas y mantenidas a una temperatura constante (20°C) durante 24 horas antes de ensayar.

25 Una muestra de referencia que usaba un betún 160/220 puro se preparó de una manera idéntica. Unas mediciones indirectas de ensayos de tracción se llevaron a cabo con todas las muestras, usando una máquina de ensayo universal Instron con compactación a una velocidad de 50 mm/min. Los valores para el módulo elástico, obtenidos a partir de las curvas de compresión, se muestran en la Tabla 4. Se puede observar que la totalidad de las tres composiciones tienen un módulo más alto que la referencia. El valor del módulo para estas composiciones incluso en estas condiciones severas de producción y compactación, es más alto que el de una muestra de referencia pura y otra con 2 % de estireno/butadieno reticulado con azufre tratada a 140°C.

30

-Tabla 4-

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

Ejemplo 6

35 Otra mezcla para asfalto se preparó usando un procedimiento de mezclado no tradicional en donde los áridos de menor tamaño (relleno y 0/2) están húmedos (contenido de agua aproximadamente 4 %) y a 20°C. Los restantes áridos se calientan, igual a como para unas mezclas para asfalto calientes a una cierta temperatura por debajo de la temperatura de producción de asfalto clásica. Los áridos húmedos se añaden durante la mezclado del betún y de los áridos calientes.

40 Se obtiene un buen cubrimiento de los áridos incluso aunque se disminuya la temperatura de producción por evaporación del agua. El objetivo de esta técnica de producción es el de reducir la temperatura de mezclado, reduciendo la energía consumida y las emisiones contaminantes producidas. En este ejemplo, una composición de betún, 10, se preparó añadiendo solamente 0,3 % de Supra 1017 a un betún con una penetración de 35/50.

45 El procedimiento de preparación fue similar al del Ejemplo 2 pero se llevó a cabo a 160°C, que es una temperatura de producción corriente para un betún con una penetración de 35/50. El contenido de la composición bituminosa en la mezcla para asfalto era de 5,6 % con respecto a los áridos. La granulometría de los áridos usados fue:

Relleno de piedra caliza	1,5 % (húmedo)
Arena 0/2	32,5 % (húmeda)
Árido 2/6	25 %
Árido 6/10	41 %

La Composición de betún 10 fue mezclada con los áridos minerales (2/6 y 6/10), que fueron calentados a 120°C, y al mismo tiempo mezclados con los áridos húmedos. La resultante mezcla para asfalto fue compactada usando una

prensa giratoria a 100°C. La muestra compactada fue luego enfriada y mantenida a una temperatura constante (20°C) durante 24 horas antes de ensayar.

Una muestra de referencia que usaba un betún 35/50 puro se trató de una manera idéntica. Unas mediciones indirectas de ensayos de tracción se llevaron a cabo con todas las muestras usando una máquina de ensayo universal Instron con una compactación a una velocidad de 50 mm/min. Los valores para el módulo elástico, obtenidos a partir de las curvas de compresión, se muestran en la Tabla 5. Se puede observar que incluso con tales bajas concentraciones del aditivo supramolecular, de 0,3 %, y en condiciones no clásicas de producción hay un aumento en el módulo por uso de las composiciones presentadas en este invento.

-Tabla 5-

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

Ejemplo 7

El módulo de almacenamiento, G', y el módulo de pérdida G'', de dos diferentes composiciones de betunes modificados con polímeros supramoleculares diferentes, preparadas como en el Ejemplo 2. se midieron usando un reómetro de corte dinámico. Los valores para dichos parámetros a 1,6 Hz a 80, 60 y 40°C se muestran en la Tabla 6. La Composición 11 se preparó añadiendo 5 % de Supra 1040 a un betún 50/70. La Composición 12 se preparó añadiendo 5 % de una molécula basada en Supra 1040, en donde las proporciones estequiométricas entre el UDETA y el ácido graso no son de 100 %, a un betún 50/70. Este polímero supramolecular, Supra 1040NS, tiene un déficit de 30 % de grupos UDETA con relación a los grupos ácidos en los ácidos grasos. Como comparación, se muestran también los módulos de almacenamiento y de pérdida del betún puro.

Puede observarse que la Composición 12, preparada con un polímero supramolecular no estequiométrico, tiene un efecto mayor sobre el módulo de almacenamiento a temperaturas más altas que la Composición 11, el polímero supramolecular estequiométrico. A una temperatura más baja la Composición 11 tiene un pequeño efecto sobre el módulo de pérdida, mientras que la Composición 12 no tiene prácticamente ningún efecto. Este Ejemplo muestra que esta variable en la síntesis del polímero supramolecular usado en este invento puede modificar positivamente a las composiciones bituminosas que lo contienen.

-Tabla 6-

	G' (MPa) a 80°C	G' (MPa) a 60°C	G' (MPa) a 40°C	G'' (MPa) a 80°C	G'' (MPa) a 60°C	G'' (MPa) A 40°C
Betún 50/70	- ^a	$3,9 \times 10^{-5}$	$5,1 \times 10^{-3}$	$1,7 \times 10^{-4}$	$1,6 \times 10^{-3}$	$3,7 \times 10^{-2}$
Composición 11	- ^a	$4,4 \times 10^{-5}$	$5,9 \times 10^{-3}$	$1,8 \times 10^{-4}$	$1,7 \times 10^{-3}$	$4,1 \times 10^{-2}$
Composición 12	$2,5 \times 10^{-5}$	$8,4 \times 10^{-5}$	$5,5 \times 10^{-3}$	$1,7 \times 10^{-4}$	$1,6 \times 10^{-3}$	$3,6 \times 10^{-2}$

a. valor situado por debajo de la sensibilidad del instrumento

Ejemplo 8

El módulo de almacenamiento, G', y el módulo de pérdida, G'', de diferentes secciones de un betún modificado con un polímero supramolecular se midieron usando un reómetro de corte dinámico. Los valores para dichos parámetros a 0,2 Hz a 60, 40 y 25°C se muestran en la Tabla 7. La Composición 4 (como en el Ejemplo 3) se almacenó en un recipiente tubular cerrado con un diámetro de 2 cm y una longitud de 20 cm en una vertical dentro de un horno a 160°C durante 3 días para comprobar cualquier segregación del polímero. Después de los 3 días, el tubo fue enfriado y cortado en tres diferentes secciones, inferior, central y superior, y se midió en cuanto a cualquier diferencia en el comportamiento reológico. Tal como se puede observar, los módulos para todas las secciones son muy similares, indicando que el polímero supramolecular en el betún permanece bien dispersado después de una simple mezcladura tras varios días de almacenamiento. Una morfología típica de la composición bituminosa en la forma de una dispersión se muestra en la Figura 1 (con un microscopio óptico), en la que el polímero supramolecular es dispersado (círculos vacíos con interfases agudas). Añadiendo los dos polarizadores lineales de luz dispuestos en un ángulo de 90°, los círculos anteriormente vacíos no son ya visibles, confirmando su estado amorfo.

-Tabla 7-

	G' (MPa) a 60°C	G' (MPa) a 40°C	G' (MPa) a 25°C	G'' (MPa) a 60°C	G'' (MPa) a 40°C	G'' (MPa) a 25°C
Composición 4 inferior	$4,3 \times 10^{-7}$	$6,2 \times 10^{-5}$	$3,7 \times 10^{-3}$	$7,2 \times 10^{-5}$	$1,4 \times 10^{-3}$	$2,6 \times 10^{-2}$
Composición 4 central	$4,4 \times 10^{-7}$	$6,5 \times 10^{-5}$	$3,9 \times 10^{-3}$	$7,2 \times 10^{-5}$	$1,4 \times 10^{-3}$	$2,6 \times 10^{-2}$
Composición 4 superior	$4,2 \times 10^{-7}$	$6,3 \times 10^{-5}$	$3,9 \times 10^{-3}$	$7,3 \times 10^{-5}$	$1,4 \times 10^{-3}$	$2,7 \times 10^{-2}$

Ejemplo 9

5 Un análisis por espectroscopia de infrarrojos permite realizar unas mediciones cualitativas y cuantitativas de un Supra 1017 dispersado en un betún, tal como se describe en el Ejemplo 2. El betún modificado fue extendido sobre una ventana de KBr y medido en cuanto a su absorbencia en unas longitudes de onda situadas entre 4.000 cm^{-1} y 500 cm^{-1} . Las mediciones se realizaron en las Composiciones 2 y 3 como en el Ejemplo 3. La Figura 2 muestra las absorciones de IR a cada una de las longitudes de onda para estas dos composiciones y para el betún 160/220 puro. Varias señales características del polímero supramolecular Supra 1017 se pueden identificar en las Composiciones 2 y 3, por ejemplo a 3.283 , 1.650 , 1.601 y 1.277 cm^{-1} .

Ejemplo 10

15 En este ejemplo, una composición de betún, 13, se preparó añadiendo 0,5 % de Supra 1017 a un betún con una penetración de 50/70. El procedimiento de preparación fue similar al del Ejemplo 2. Se preparó una mezcla para asfalto usando la Composición 13 a 140°C . Se usaron unos áridos minerales con una granulometría clásica para la construcción de pavimentos:

Relleno de piedra caliza	1,5 %
Arena 0/2	35,5 %
Árido 2/6	22 %
Árido 6/10	41 %

20 La Composición 13 se mezcló con los áridos minerales a 140°C , como en un proceso de producción de asfalto en mezcla caliente regular. El contenido de la Composición 13 en la mezcla para asfalto fue de 5,5 % con respecto a los áridos. La resultante mezcla para asfalto fue compactada usando una prensa giratoria a 140°C . Luego la muestra compactada fue enfriada y mantenida a una temperatura constante (20°C) durante 24 horas antes de ensayar.

25 Una misma muestra de referencia que usaba un betún 50/70 puro y una muestra de comparación que usaba un betún modificado con un polímero con 5 % de un copolímero de etileno y acrilato de vinilo (EVA) se trataron de una manera idéntica. Se llevaron a cabo unas mediciones indirectas en ensayos de tracción con las muestras usando unas máquinas de ensayo universal Instron con compresión a una velocidad de 50 mm/min.

Los valores para la máxima fuerza obtenida durante el ensayo de rotura, obtenidos a partir de las curvas de compresión, se muestran en la Tabla 8. Puede observarse con claridad que en este caso la Composición 13, con solamente 0,5 % de Supra 1017, tiene sorprendentemente una fuerza para la rotura significativamente más alta que el betún puro, comparable con la conseguida con 5% de EVA.

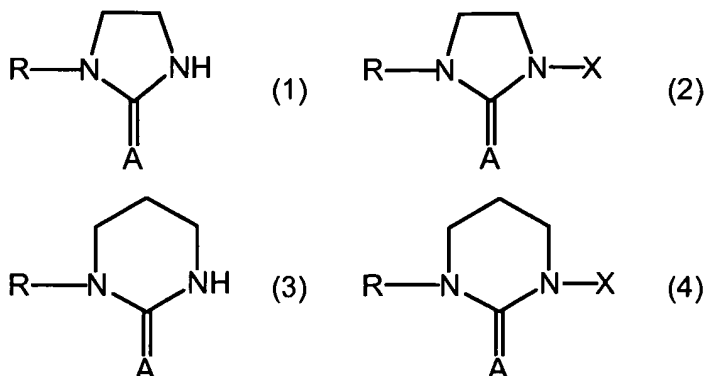
- Tabla 9 -

	50/70 puro	Composición 13 (0,5 % de Supra 1017)	5 % de EVA
Fuerza de rotura (kN)	33	38	36

REIVINDICACIONES

1. Composición bituminosa en la forma de una dispersión o una solución que comprende por lo menos un betún y por lo menos un componente capaz de formar un conjunto supramolecular, estando presente dicho componente en el intervalo de 0,05 % a 20 % en peso con relación al betún, y que es el resultado de la reacción entre:

5 (i)a, un grupo funcional con las fórmulas (1) hasta (4):



en las que

A se escoge entre oxígeno, azufre o NH, preferiblemente oxígeno;

10 **X** representa un grupo hidrocarbilo, de manera preferida una cadena de alquilo 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 la que

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

y (ii) por lo menos un monómero de ácido graso que comprende por lo 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 un cloruro de ácido graso.

20 2. Composición bituminosa de acuerdo con la reivindicación 1, en la que dicho por lo menos un componente capaz de formar un conjunto supramolecular es amorfo dentro de dicha composición bituminosa.

25 3. Composición bituminosa de acuerdo con la reivindicación 1, que está en la forma de una emulsión acuosa, fluctuando la proporción de agua generalmente entre 10 % en volumen y 70 % en volumen total de la emulsión.

4. Composición bituminosa de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el por lo menos un componente capaz de formar un conjunto supramolecular es un polímero supramolecular obtenido a partir de la reacción entre 2-amino etil imidazolin-2-ona (aquí denominada UDETA) y/o 3-amino-1,2,4-triazol, y una mezcla de:

- 30
- 51 a 100 % en peso de uno o varios dímeros de ácidos grasos idénticos o diferentes y/o uno o varios trímeros de ácidos grasos idénticos o diferentes; y
 - de 0 a 49 % en peso de uno o varios monómeros de ácidos grasos idénticos o diferentes y/o de uno o varios oligómeros superiores de ácidos grasos idénticos o diferentes.

35 5. Composición bituminosa de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el por lo menos un componente capaz de formar un conjunto supramolecular es un polímero convencional, lineal, ramificado o reticulado químicamente sobre el cual se injerta un promedio de un grupo funcional con enlaces de hidrógeno por cada molécula de polímero convencional, preferiblemente el grupo funcional con enlaces de hidrógeno injertado en dicho polímero convencional procede del injerto de UDETA sobre él.

40 6. Composición bituminosa de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende además uno o más dativos escogidos entre agentes contra el desnudamiento, parafinas, agentes fundentes, polímeros regulares, aceites de fuentes vegetales o minerales y sus derivados, ésteres de ácidos grasos y una cera funcionalizada, dialquil-diaminas, un ácido polifosfórico, ácido pirofosfórico, ácido ortofosfórico y aditivos escogidos entre:

- A) el (los) producto(s) 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 situado entre 1 y 2, **c+d** es igual a 3, **a** está situado entre 0 y 3, **b** está situado entre 0 y 6 y **R** representa una cadena de hidrocarburo con 6 hasta 30 átomos de carbono;
- 5 • B) el (los) producto(s) 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, y siendo incluso más particularmente paraformaldehído o acetaldehído, seguida por una (poli)oxietilación y/o una (poli)oxipropilación, teniendo los grupos alqu(en)ilo de 1 a 50 átomos de carbono, de manera preferible de 2 a 20 átomos de carbono, y de manera más preferible de 3 a 12 átomos de carbono, siendo los dialqu(en)ilfenoles posiblemente idénticos o diferentes, teniendo la unidad que resulta de una (poli)oxietilación y/o de una (poli)oxipropilación un peso molecular igual o mayor que 45 g/mol y menor que 20.000 g/mol, fluctuando entre 3 y 50 el número de unidades fenólicas en el componente A;
- 10 • C) un(os) copolímero(s) de 2,2-bis(4-hidroxi-fenil) propano (poli)oxietilado y/o (poli)oxipropilado y de epiclorhidrina, teniendo la unidad que resulta de la (poli)oxietilación y/o de la (poli)oxipropilación un peso molecular igual o mayor que 45 g/mol y menor que 20.000 g/mol;
- 15 • D) un(os) copolímero(s) de bis(4-hidroxi-fenil) etano (poli)oxietilado y/o (poli)oxipropilado y de epiclorhidrina, teniendo la unidad que resulta de la (poli)oxietilación y/o de la (poli)oxipropilación un peso molecular igual o mayor que 45 g/mol y menor que 20.000 g/mol;
- E) un(os) copolímero(s) de (bis(4-hidroxi-fenil) metano (poli)oxietilado y/o (poli)oxipropilado y de epiclorhidrina, teniendo la unidad que resulta de la (poli)oxietilación y/o de la (poli)oxipropilación un peso molecular igual o mayor que 45 g/mol y menor que 20.000 g/mol;
- 20 • F) el (los) producto(s) de reacción de (poli)oxietilación y/o (poli)oxipropilación de un ácido alquil-dicarboxílico o mezclas de éstos, teniendo los grupos alquilo de 1 a 20 átomos de carbono, de manera preferible de 1 a 10 átomos de carbono, teniendo todas las unidades que resultan de la (poli)oxietilación y/o de la (poli)oxipropilación un peso molecular igual o mayor que 100 g/mol y menor que 20.000 g/mol;
- 25 • G) el (los) producto(s) de reacción de (poli)oxietilación y/o (poli)oxipropilación de un ácido graso, cuyo número de átomos de carbono fluctúa entre 10 y 30, siendo dicho ácido graso preferiblemente un ácido graso de aceite de tall, teniendo la unidad que resulta de la (poli)oxietilación y/o de la (poli)oxipropilación un peso molecular igual o mayor que 100 g/mol y menor que 20.000 g/mol;
- H) el (los) producto(s) de reacción del producto B y de la mezcla de productos F y G;
- 30 • I) la(s) sal(es) de un ácido alqu(en)il(aril) sulfónico y una alqu(en)il(aril)amina, teniendo las unidades de alqu(en)il(arilo) un número de átomos de carbono que fluctúa entre 6 y 30, siendo dicha sal preferiblemente la sal del ácido dodecibencenosulfónico con una amina de sebo, o la sal del ácido dodecibencenosulfónico con ciclohexilamina.
- J) la(s) sal(es) 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 oxoindol, teniendo los grupos alqu(en)il(arilo) de 6 a 30 átomos de carbono, siendo dicha sal preferiblemente la sal del ácido dodecibencenosulfónico con morfolina;
- 35 • K) el (los) copolímero(s) estadístico(s) o de bloques de óxido de etileno y óxido de propileno con un peso molecular comprendido entre 500 g/mol y 20,000 g/mol y sus mezclas, con una relación másica (de óxido de etileno / copolímero) comprendida entre 1 % y 70 %.
- 40

7. Procedimiento para la preparación de la composición bituminosa de la reivindicación 1, que comprende las operaciones de:

- añadir ya sea en un estado sólido, fundido, disuelto o dispersado dicho componente capaz de formar un conjunto supramolecular al betún a unas temperaturas similares o más bajas a las que éste se almacena regularmente,
- 45 - opcionalmente añadir uno o más aditivos,
- mezclar, preferiblemente mediando agitación suave, por cualesquiera medios mecánicos durante un período de tiempo suficiente para obtener una mezcla homogénea, fluctuando dicho período de tiempo generalmente entre 1 minuto y varias horas, típicamente desde 1 minuto a 60 minutos, y
- 50 - obtener una composición bituminosa presta para el uso.

8. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7, en el que el por lo menos un componente capaz de formar un conjunto supramolecular en un estado fundido o disuelto es añadido a un flujo continuo del betún usando una inyección directa o bien una inyección directa y un mezclador estático.

9. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7, en el que la composición bituminosa es mezclada con una fase de agua usando un mezclador estático o un mezclador con partes móviles o una combinación de ambos de ellos.

10. Una mezcla para asfalto que comprende por lo menos una composición bituminosa de acuerdo con la reivindicación 1, y áridos minerales.

11. Procedimiento para la preparación de una mezcla para asfalto de acuerdo con la reivindicación 10, en el que al menos dicho componente capaz de formar un conjunto supramolecular en un estado sólido, fundido, disuelto o

disperso es añadido a los áridos minerales antes de, al mismo tiempo o después de que el betún o la composición bituminosa de acuerdo con la reivindicación 1 se haya añadido al proceso de mezclado.

12. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 11 en el que la composición bituminosa está en la forma de una emulsión acuosa.

5 13. Formulación adhesiva que comprende por lo menos una composición bituminosa de acuerdo con la reivindicación 1.

14. Superficie revestida en su totalidad o en parte con una composición bituminosa de acuerdo con la reivindicación 1 y/o con una mezcla para asfalto de acuerdo con la reivindicación 10.

15. Superficie de acuerdo con la reivindicación 14, que es una superficie de rodadura.

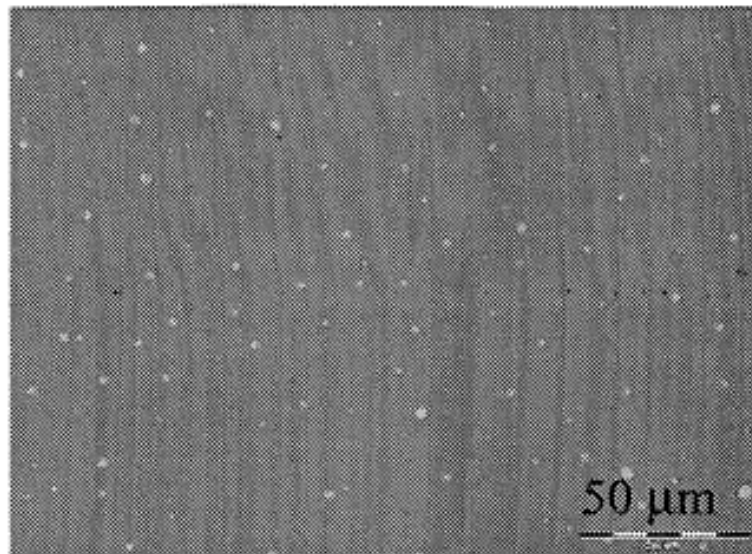


Figura 1

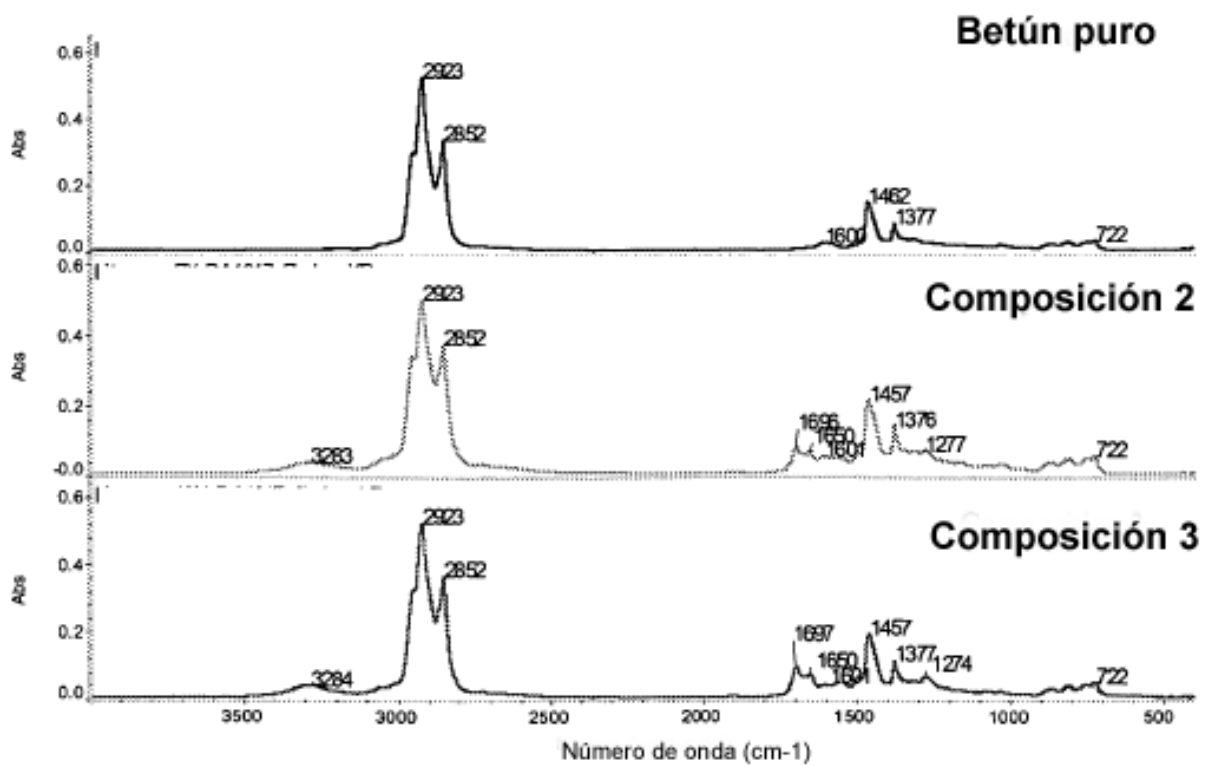


Figura 2