

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 402 437**

51 Int. Cl.:

C08L 95/00 (2006.01)
E01C 7/26 (2006.01)
C08K 5/16 (2006.01)
C08K 3/20 (2006.01)
C08L 91/06 (2006.01)
C08L 23/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.11.2008 E 08849313 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.01.2013 EP 2209853**

54 Título: **Modificadores de asfalto para Aplicaciones de "Mezcla Tibia" que incluyen promotor de adhesión**

30 Prioridad:

14.11.2007 US 987929 P
05.12.2007 EP 07122340

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
03.05.2013

73 Titular/es:

AKZO NOBEL N.V. (100.0%)
VELPERWEG 76
6824 BM ARNHEM, NL

72 Inventor/es:

NAIDOO, PREMNATHAN;
LOGARAJ, SUNDARAM y
JAMES, ALAN, DUNCAN

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 402 437 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

Modificadores de asfalto para Aplicaciones de “Mezcla Tibia” que incluyen promotor de adhesión.

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere generalmente a una nueva combinación de tensioactivos y modificadores del asfalto que facilita la mezcla, asentamiento y compactación de mezclas de asfalto a temperaturas menores de las normales, mientras que al mismo tiempo mejora significativamente las propiedades de resistencia a la humedad de mezclas de asfalto calientes o tibias. Este doble efecto de un único paquete aditivo diferencia la invención reivindicada de las actuales tecnologías de asfalto de “mezcla tibia”. Incluso a diferencia de otras tecnologías de mezcla tibia, esta invención no necesita el uso de agua para espumar el asfalto y disminuir así las temperaturas de compactación.

10 Antecedentes de la invención

Las mezclas de asfalto se usan ampliamente en la construcción y mantenimiento de carreteras y la mayoría de las mezclas de asfalto que se usan habitualmente se producen mediante el método caliente que se conoce generalmente como mezcla caliente o HMA y se conoce también como hormigón de asfalto. Estas mezclas de asfalto consisten en aglutinante de asfalto y agregado mineral. Los agregados usados podrían ser o bien naturales o procesados. Se usan normalmente agregados procesados que se han extraído, roto, separado en fracciones de distinto tamaño, lavado o procesado de otra forma para alcanzar ciertas características de rendimiento del HMA acabado. Los agregados son normalmente una mezcla de diversos tamaños para dar la resistencia y propiedades deseadas para portar carga a la mezcla de asfalto como se especifica en el diseño de mezcla.

15 La resistencia y durabilidad de los pavimentos de asfalto depende de diversos factores tales como las propiedades de los materiales usados, la interacción de los diversos materiales y el diseño de mezcla. Uno de los factores clave que determinan la resistencia y durabilidad del pavimento de asfalto depende además de la capacidad de la mezcla de compactarse a las densidades y los huecos de aire de diseño deseados. Una mezcla que no está compactada apropiadamente tendrá pobre resistencia y será propensa a diversos peligros del pavimento. Es importante conseguir el recubrimiento apropiado del agregado con asfalto con contenido óptimo de aglutinante y buena adhesión del asfalto en el agregado y buena resistencia cohesiva del asfalto para producir una mezcla que tendrá un buen rendimiento durante la vida del pavimento. El pavimento se diseña para evitar algunos peligros conocidos comúnmente tales como deformación permanente, rotura por fatiga, rotura por baja temperatura y daño por humedad.

20 La resistencia y durabilidad de los pavimentos de asfalto depende de diversos factores tales como las propiedades de los materiales usados, la interacción de los diversos materiales y el diseño de mezcla. Uno de los factores clave que determinan la resistencia y durabilidad del pavimento de asfalto depende además de la capacidad de la mezcla de compactarse a las densidades y los huecos de aire de diseño deseados. Una mezcla que no está compactada apropiadamente tendrá pobre resistencia y será propensa a diversos peligros del pavimento. Es importante conseguir el recubrimiento apropiado del agregado con asfalto con contenido óptimo de aglutinante y buena adhesión del asfalto en el agregado y buena resistencia cohesiva del asfalto para producir una mezcla que tendrá un buen rendimiento durante la vida del pavimento. El pavimento se diseña para evitar algunos peligros conocidos comúnmente tales como deformación permanente, rotura por fatiga, rotura por baja temperatura y daño por humedad.

25 Las mezclas se diseñan además para alcanzar una densidad y % de huecos de aire especificados. La temperatura de la mezcla tiene una gran influencia en la capacidad de compactación. Diversos grados de asfalto se usan en mezclas de asfalto dependiendo de la carga de tráfico predicha y las temperaturas de pavimentos esperadas. Los asfaltos de mayor PG (Grado de Rendimiento) se usan en pavimentos con una mayor carga de tráfico y en áreas donde las temperaturas del pavimento son mayores. Por ejemplo, el asfalto PG 76-22 se usa en autopistas en la parte sur de EE.UU. y en pavimentos con menores cargas de tráfico, se usan asfaltos PG 64-22. Con grados PG mayores, los aglutinantes son normalmente polímeros modificados (PMA) y son por consiguiente más viscosos, necesitando temperaturas de mezcla mucho mayores para facilitar la compactación a las densidades de diseño del objetivo. Una de las consecuencias importantes de las mayores temperaturas del asfalto es el aumento sustancial en los gases de asfalto en la planta de mezcla caliente y durante la construcción, que son problemas principales para el medioambiente además de la salud personal. Estos días hay un mayor estímulo para que la industria del asfalto minimice los gases de asfalto para avanzar en la administración medioambiental.

30 Beneficios adicionales en disminuir las temperaturas de mezcla y compactación que dependen de la técnica usada son menores costes de combustible para el productor de mezcla caliente, menores costes para el control de emisiones, menores emisiones permitirían pavimentar en áreas fuera de la norma ambiental donde hay regulaciones estrictas en polución del aire. El asfalto de mezcla tibia permitirá además distancias de transporte más largas ya que la mezcla a una menor temperatura mantendrá menor viscosidad y capacidad de trabajo cuando alcanza el sitio de construcción. El pavimentado con asfalto de mezcla tibia podría servir en climas más fríos en comparación con el asfalto de mezcla caliente y extendiendo así la temporada de asfalto, por ejemplo, pavimentando tarde en el otoño y pavimentando más temprano en primavera. Menor temperatura además reduciría el endurecimiento oxidativo del asfalto que mejorará el rendimiento del pavimento extendiendo la vida del pavimento.

35 Hay una necesidad evidente por reducir las temperaturas de mezcla, asentamiento y compactación del agregado mientras que al mismo tiempo se alcanza los huecos de aire y densidad del pavimento diseñado y se reducen las emisiones de gases a niveles aceptables.

40 El daño por humedad es además de gran importancia. El daño por humedad en las mezclas de asfalto puede darse mediante dos caminos principales. Primero el agua desplazará el asfalto de la superficie del agregado especialmente los que contienen mayores cantidades de sílice, ya que el agua tiene una mayor afinidad por la superficie de agregado en comparación con el asfalto y hay falta de unión química del asfalto a la superficie. Esto se conoce como desprendimiento. La adhesión es la formación de enlace químico entre el asfalto y el agregado. En segundo lugar, el agua durante un periodo de tiempo bajo carga repetida puede entrar en el asfalto y reducir la

resistencia cohesiva del asfalto. Los resultados del desprendimiento y pérdida de resistencia cohesiva del asfalto en las propiedades de la mezcla pueden evaluarse convenientemente mediante el ensayo de carga de rueda de Hamburgo que mide la deformación de la mezcla mediante una carga repetida bajo el agua y mediante el ensayo de relación de resistencia tensora tal como el procedimiento de la norma ASTM D 4867.

5 Se han introducido en el mercado varios procedimientos y productos para reducir las temperaturas de compactación y mezcla que se conocen como tecnologías de mezcla tibia y las mezclas se conocen como asfalto de mezcla tibia. Estas técnicas que se han introducido en el mercado para reducir las temperaturas de mezcla y pavimentado pueden clasificarse ampliamente en tres categorías. Una de dichas tecnologías es la adición de productos tales como cera de Fisher-Tropsch conocida como Sasobit promovida por Sasol GmbH International, que es un mejorador de flujo de viscosidad que reduce la viscosidad de la mezcla de agregado, reduciendo así las temperaturas de mezcla y compactación. La cera de Fischer-Tropsch que es un material plastomérico sufre los problemas de fragilidad de aglutinante de asfalto y posterior fatiga con rotura a baja temperatura como se demuestra mediante el reómetro de flexión de viga. Esta técnica no necesita una modificación significativa en la planta de mezcla caliente.

15 Una segunda categoría de tratamientos introduce cierta cantidad de agua en la mezcla por diferentes medios. Cuando la temperatura del asfalto o la mezcla es mayor que el punto de ebullición del agua, el agua se evapora y provoca el espumado del asfalto aumentando así el área superficial del asfalto significativamente. El procedimiento de espumado reduce la viscosidad de la mezcla de agregado, ayudando así a producir la mezcla de agregado a temperaturas reducidas, lo que facilita el pavimentado a temperaturas menores de las normales. El procedimiento de la zeolita de Eurovia funciona mediante la generación de espuma liberando agua de hidratación y de esta forma ayuda a generar la espuma en el asfalto. El procedimiento de mezcla caliente de MeadWestvaco usa agua a partir del asfalto emulsionado para producir el mismo efecto de espumado. En el procedimiento WAM de Shell el agua se introduce directamente al procedimiento de mezcla caliente del agregado para generar el espumado del asfalto. Estas técnicas necesitan algunas modificaciones en la planta de mezcla caliente. La preocupación con estas tecnologías de espumado por humedad es el efecto desconocido a largo plazo del daño de la humedad ya que el agua se introduce deliberadamente en la mezcla.

La tercera categoría incluye métodos donde hay un cambio en el diseño mecánico de la planta de mezcla caliente que permite la producción de la mezcla a temperaturas menores que las normales y que puede pavimentarse a temperaturas menores que las normales.

30 En el lado negativo las menores temperaturas de mezcla podrían dar por resultado el secado menos efectivo del agregado. Los agregados que contienen normalmente cantidades variables de agua dependen de la localización de almacenaje de las reservas de agregado y la humedad/luvia que es predominante en el área. La presencia de agua impedirá la unión apropiada del asfalto a la superficie del agregado y dará por resultado el daño por humedad. Esto es también una preocupación que necesita tratarse en las técnicas de mezcla tibia que introduce deliberadamente agua en la mezcla.

35 La presente invención está relacionada con el problema técnico de reducir las temperaturas de mezcla y pavimentado y al mismo tiempo mejorar la resistencia a la humedad del asfalto de mezcla caliente usado para la producción de superficies de carretera sin sacrificar las características de rendimiento de la mezcla de asfalto. Más específicamente, los presentes inventores han encontrado que una nueva combinación de tensioactivos y modificadores de la reología pueden mejorar la facilidad de mezcla, asentamiento y compactación de las mezclas de asfalto reduciendo la viscosidad del aglutinante de asfalto y la mezcla del agregado durante la producción y pavimentado de la mezcla y reduce así el esfuerzo compactador necesario para obtener las densidades de diseño óptimas. La única combinación de tensioactivos que ayudan en la compactación, funcionan también como promotores de adhesión mejorando el recubrimiento y unión del asfalto a las superficies de agregados. El aglutinante de asfalto modificado con estos tensioactivos tiene una mayor afinidad con la superficie de agregado en comparación con el agua y de esta forma el agua no puede desplazar o desprender el asfalto de la superficie de agregado. Los modificadores de la reología también mejoran la resistencia de cohesión del asfalto a temperaturas del pavimento y así mejoran adicionalmente las propiedades de resistencia a la humedad de la mezcla. Este es el primer ejemplo de que una única combinación de tensioactivos y modificadores de la reología se han usado como un único paquete que funciona como un auxiliar de compactación/aditivo tibio y promotor de adhesión en uno. A diferencia de otros aditivos y técnicas para la mezcla tibia, la actual invención no introduce deliberadamente agua en la mezcla y no tiene ningún efecto adverso en las propiedades a baja temperatura del asfalto como se demuestra mediante el reómetro de flexión de viga.

Compendio de la invención

55 La presente invención se refiere a un paquete aditivo para la formulación de asfalto que comprende una nueva combinación de componente(s) tensioactivo(s) y componente(s) modificador(es) de la reología. Los modificadores que modifican la reología (viscosidad) del asfalto, en particular reduce la viscosidad del asfalto y mezcla de agregado de asfalto a las temperaturas de mezcla y pavimentado. La capacidad de los tensioactivos para reducir la tensión superficial del asfalto y aumentando así las características humectantes del asfalto a la superficie del agregado ayuda adicionalmente en la compactación. El efecto combinado de los modificadores de la reología y los tensioactivos ayuda en la compactación de las mezclas a temperaturas menores de las normales. Además el

paquete aditivo de la invención mejora también la afinidad y enlace químico del asfalto a la superficie del agregado y aumenta así la resistencia del enlace agregado-asfalto al agua, mejorando además la resistencia cohesiva del asfalto.

Descripción detallada de la invención

5 La presente invención se refiere a una formulación de betún o asfalto para el pavimento de superficies de carretera, comprendiendo dicha formulación una mezcla de betún y agregados, y un paquete aditivo distribuido en ella.

10 El paquete aditivo de la invención comprende una combinación de componentes tensioactivos y componentes que modifican la reología. Más específicamente, la presente invención se refiere a un paquete aditivo para formulaciones de asfalto de mezcla tibia para el pavimento de superficies de carretera, comprendiendo dicho paquete aditivo a) de 20-60% en peso, en base al peso total del paquete aditivo de componente tensioactivo, y b) 30-80% en peso del paquete aditivo de un componente que modifica la reología del asfalto, en donde dicho componente que modifica la reología del asfalto comprende al menos uno de i) un componente de cera y ii) un componente de resina, formulándose el paquete aditivo en un sólido de flujo libre en polvo, en pastillas o en copos. El componente 15 tensioactivo comprende preferiblemente al menos uno o más tensioactivos de amina o amina modificada, mientras que el componente que modifica la reología comprende al menos uno o más de i) un componente de cera, y ii) un componente de resina. El componente de cera puede derivarse de petróleo en bruto o fuentes sintéticas tales como fuentes de Fischer-Tropsch o polietileno o polipropileno en el intervalo de punto de solidificación de 60°C a 150°C y superior.

20 El paquete aditivo de la invención influye positivamente en la capacidad de compactar las mezclas a temperaturas menores de las normales mediante la reducción de la viscosidad de la mezcla de agregado de asfalto y mejora significativamente las propiedades de resistencia a la humedad del asfalto mejorando las propiedades tanto de adhesión como de cohesión del asfalto. La combinación de modificadores de la reología y tensioactivo no compromete ninguna de las necesidades de baja temperatura del asfalto como se demuestra mediante el reómetro de flexión de viga. 25

Cualquier mezcla de asfalto de mezcla caliente conocida por el experto puede emplearse en el contexto de la presente invención. Por ejemplo, la superficie de rodadura de asfalto estándar contiene típicamente aproximadamente 3 a 8% de betún, y el llamado asfalto mástico de piedra, que contiene aproximadamente 6,5 a 8,5% de betún, pueden emplearse ambos fácilmente. Ya que el efecto reivindicado es la capacidad de compactar a temperaturas menores de las normales y la mejora de la adhesión y cohesión del aglutinante para minimizar el 30 daño de la humedad, el concepto es aplicable a cualquier asfalto de grado de pavimentación y modificado tal como los diversos grados de asfaltos PG (Grado de Rendimiento) que incluyen asfaltos modificados por polímero, modificados por caucho de neumático, asfaltos modificados por Gilsonita o asfalto del lago de Trinidad, y materiales similares.

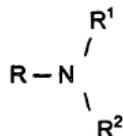
35 Como se trata anteriormente, el paquete aditivo de la invención comprende de aproximadamente 20 a 60% en peso, en base al peso total del paquete aditivo de componente tensioactivo, y 30-80% en peso del paquete aditivo de un componente que modifica la reología del asfalto. El componente tensioactivo comprende preferiblemente al menos un tensioactivo de amina o amina modificada, mientras el componente que modifica la reología comprende al menos uno o más de i) un componente de cera, y ii) uno o más componente(s) de resina. Con ciertas mezclas de asfalto, pueden emplearse mezclas de dos o más componentes que modifican la reología, que pueden caer en cualquiera de los grupos i) – ii). En otra realización, el paquete aditivo de la invención comprende 20 a 60% en peso de un tensioactivo de amina o amina modificada, y de aproximadamente 30 a 80% de un(os) componente(s) que modifica(n) la reología. Si el componente que modifica la reología comprende dos modificadores de la reología de clases separadas i) o ii) de acuerdo con la invención, se prefiere que estén presentes en una relación de 20:80 a 80:20; más preferiblemente 40:60 a 60:40, y en otra realización, en proporciones de aproximadamente 50:50. 40

Una descripción más detallada de cada uno de los paquetes aditivos y cada uno de los materiales componentes y propiedades de los mismos están a continuación.

El componente tensioactivo

50 El componente tensioactivo del paquete aditivo de la invención comprende al menos un tensioactivo de amina y/o amina modificada o mezclas de los mismos. En un ejemplo, el componente tensioactivo se selecciona de aminas, diaminas, poliaminas, aminas etoxiladas, alquildiaminas etoxiladas, alquilpoliaminas etoxiladas, amido-aminas, amidopoliaminas, imidazolininas y/o cualquiera de sus sales orgánicas y/o inorgánicas correspondientes, y mezclas y combinaciones de las mismas. Algunos ejemplos de los tensioactivos de amina y/o amina modificada 55 empleables en el contexto de la invención se representan generalmente mediante las siguientes fórmulas generales:

I. Aminas



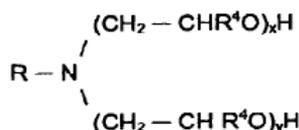
- 5 en donde R es un radical hidrocarburo saturado o insaturado, sustituido o no sustituido, opcionalmente ramificado o cíclico (cadena? / grupo / resto) con 8-24 átomos de carbono, por ejemplo derivado de ácido grasos de sebo, o ácidos grasos de resina líquida. R¹ y R² pueden ser iguales o diferentes y se seleccionan de hidrógeno o radical hidrocarbonado (cadena?) con 1-24 átomos de carbono. R¹ y R² se seleccionan preferiblemente de hidrógeno o metilo. Un ejemplo representativo es amina de sebo hidrogenada (CAS núm. 61788-45-2)

II. Diaminas y poliaminas



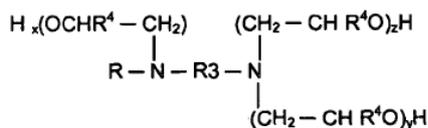
- 10 donde R tiene el mismo significado que en I., anteriormente, y R³ representa un radical hidrocarburo lineal o ramificado con 1-6 átomos de carbono. En una realización R³ es radical propileno (-CH₂CH₂CH₂-) y x es un número entero pequeño de menos que o igual a 6. Un ejemplo representativo, donde R = sebo, x = 1 y R³ = propileno, es N-sebo-propilendiamina (CAS núm. 61791-55-7)

III. Aminas etoxiladas y/o propoxiladas



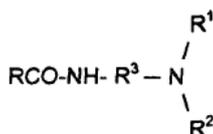
- 15 donde R tiene el mismo significado que en I., anteriormente; y x e y se seleccionan independientemente de 0, 1 o 2, y cada R⁴ se selecciona independientemente de H o CH₃. En una realización, x = y = 1. Un ejemplo representativo, donde R⁴ = H y R = alquilo de sebo hidrogenado, x = y = 1 es N, N dietanol, amina sebo hidrogenada (CAS núm. 90367-28-5).

- 20 IV. Alquildiaminas etoxiladas y/o propoxiladas y alquilpoliaminas etoxiladas, por ejemplo



- 25 en donde R y R³ tienen el mismo significado que en II., anteriormente; x, y, y z se seleccionan independientemente de 0, 1 o 2 y x + y + z < o = 5, y cada R⁴ se selecciona independientemente de H o CH₃. En una realización, x = y = z = 1. Un ejemplo representativo, donde x = y = z = 1, R⁴ = H y R³ = propileno es N,N,N'-tris(2-hidroxietil)-N-sebo hidrogenado-1,3-diaminopropano (CAS núm. 90367-25-2).

V. Amidoaminas



- 30 en donde R, R¹, R² y R³ tiene el mismo significado que en I., anteriormente. Un ejemplo representativo es donde R¹ = R² = metilo y R³ = propileno y R = alquilo C₈-C₂₂ tiene el CAS núm. 84082-43-9.

- VI. Amidopoliaminas e imidazolinis, por ejemplo



en donde R y R³ tienen el mismo significado que en el ejemplo I., anteriormente, y x = un número entero de 1 a 10. Este grupo incluye el producto de reacción de ácidos grasos o ésteres con mezclas complejas de

polietilendiaminas y compuestos relacionados que pueden contener además nitrógenos cíclicos y sustituidos obtenidos como sub-productos en la fabricación de dietilentriamina y etilendiamina. Compuestos representativos tienen los CAS núms. 402591-95-1, 68910-93-0, 103213-06-3, 95-38-5.

5 Los productos enumerados anteriormente pueden estar presentes en las mezclas descritas en la invención como sus sales o ácidos orgánicos o inorgánicos que incluyen aunque no están limitados a las sales de ácidos grasos de cadena larga, por ejemplo, ácido esteárico, sales de ácidos fosfóricos, o ácidos fosfóricos sustituidos, ácido acético, ácidos nafténicos, ácidos resínicos, etc.

10 Tensioactivos específicos útiles en el paquete aditivo de la invención incluyen, aunque no están limitados a aminas de sebo etoxiladas, aminas grasas, derivados de aminas grasas, amidoaminas de resina líquida/imidazolin, bis-hexametilendiamina y oligómeros superiores de hexmetilendiamina, otros tensioactivos de alquilamina con una cadena hidrocarbonada que consiste en 8 a 22 átomos de carbono y combinaciones de mezclas de los mismos. Ejemplos específicos de dichos tensioactivos incluyen, aunque no están limitados a n-propilendiamina de sebo, N-propilendiamina tris-etoxilada de sebo, Redicote C-450, una mezcla de imidazolin y amidopolietilendiaminas, Wetfix 312 – una mezcla de imidazolin y amidoaminas disponible a partir de Akzo Nobel Surface Chemistry LLC, Chicago, IL. El componente tensioactivo puede incluir además propilendiamina hidrogenada de sebo, propilendiamina de sebo hidrogenada etoxilada, dipropilendiamina de sebo, tripropilendiamina de sebo y sus derivados, y amidas resultantes de la condensación de ácidos grasos con dimetilaminopropilamina.

Componente que modifica la reología

20 El componente que modifica la reología del paquete aditivo de la invención comprende i) al menos un componente polimérico hidrocarbonado que podría incluir materiales normalmente conocidos como ceras, ii) al menos un componente de resina y mezclas y combinaciones de los mismos.

25 i) Componente de cera: Los modificadores de cera que pueden emplearse útilmente en el contexto de la invención incluyen, aunque no están limitados a ceras de vegetal (por ejemplo, cera de carnauba), animal (por ejemplo, cera de abeja), mineral (por ejemplo, cera Montan(TM) procedente del carbón, que incluyen ceras oxidadas; ceras de amida (por ejemplo, etilen-bis-estearamida, estearil-amida, estearilestearamida); ácidos grasos y jabones de naturaleza cerosa (por ejemplo, estearato de aluminio, estearato de calcio, ácidos grasos); otros materiales grasos de naturaleza cerosa o resinosa (alcoholes grasos, grasas hidrogenadas, ésteres grasos, etc.) con la capacidad de rigidizar el asfalto, y similares, polímeros de plastómero (polietileno, polipropileno, etilvinilacetato). Cera de Fischer Tropsch procedente del carbón) o de origen de petróleo (por ejemplo, cera de parafina, cera de polietileno, cera de Fischer-Tropsch procedente del gas) que incluye ceras oxidadas, pueden usarse también de acuerdo con la invención. En una realización, la cantidad de la cera de Fischer-Tropsch o su derivado introducido en el asfalto se mantiene por debajo de 0,5% en peso del asfalto/betún. El componente de cera puede derivarse de petróleo bruto o del procedimiento de Fischer-Tropsch u otros procedimientos de cera sintética tales como por ejemplo ceras de polietileno y polipropileno en el intervalo de punto de solidificación de 60°C a 150°C y superior. Los productos anteriores son básicamente solubles en el asfalto a las temperaturas de la mezcla caliente, para hacer un aglutinante homogéneo, y/o fundirán a la temperatura de la mezcla y los ingredientes se dispersarán/disolverán en la mezcla. Los ingredientes de cera y de resina actuarán generalmente para mejorar las propiedades de viscosidad y flujo del asfalto a las temperaturas de mezcla y compactación y mejorar las propiedades de cohesión del asfalto a temperaturas del pavimento, mientras el componente tensioactivo reduce la tensión superficial y la capacidad de recubrimiento del asfalto y así ayuda más en la compactación y al mismo tiempo mejorará la adhesión del asfalto al agregado. Juntos los ingredientes proporcionan compactación mejorada a temperatura menor que la normal mientras mejora las propiedades de adhesión y cohesión de la mezcla haciéndola más resistente al daño por humedad.

45 En una realización, la invención emplea preferiblemente un polímero hidrocarbonado conocido también como cera de polietileno derivado de la polimerización del etileno en presencia de un catalizador (Ref). El punto de solidificación de la cera está entre 80°C y 120°C con una viscosidad Brookfield a 135°C en el intervalo de 10 a 40 cPs.

50 ii) Componente de resina: Un segundo tipo de componente que modifica la reología comprende resinas de vegetal (alquitran de resina líquida, alquitran de madera, colofonias de resina líquida, ácidos resínicos, resinas de pino, gomorresinas que incluyen resinas químicamente modificadas como colofonias maleadas y fumarateadas y sub-productos resinosos procedentes del procesado de resina líquida o el procesado de gomorresinas) o petróleo (resinas de petróleo, resinas fenólicas). En particular, las resinas que tienen un punto de fusión de gota > 60°F (15,56°C), en otra realización >60°C, y una penetración < 50 a 25°C, por ejemplo alquitran de resina líquida o alquitranes de resina líquida que contienen ácidos orgánicos de cadena larga y tricíclicos y esteroides, son útiles. Los modificadores basados en resina de resina líquida pueden incluir además fracciones no resinosas procedentes de la destilación de resina líquida en bruto tal como ácidos grasos, cabezas de resina líquida, y pueden además incluir la versión químicamente modificada de estas fracciones como un resultado de la maleación y fumarización. Modificadores de la reología preferidos de esta clase incluyen, aunque no están limitados a alquitran de resina líquida, alquitran de resina líquida maleado, ácidos resínicos, cabezas de resina líquida. Los polímeros de carácter elastómero (caucho natural, caucho de estireno butadieno, policloropreno, caucho en migajas de neumáticos recuperados, etc.); materiales asfálticos de alto punto de ablandamiento (por ejemplo, asfaltenos, Gilsonita (TM), asfalto del lago Trinidad, sub-productos del

desasfaltado de aceites, asfaltos oxidados, etc.); asfaltenos tales como fondos ROSE (Extracción Supercrítica de Aceite de Residuos) y otros asfaltos de penetración cero, también pueden emplearse o bien solos o en combinación.

5 En términos más amplios la invención contempla una combinación de agentes tensioactivos con uno o más modificadores de la reología del asfalto que incluirían cera de polietileno, cera de polipropileno, cera de Fischer-Tropsch, ceras derivadas de petróleo en bruto, otros tipos de cera, polímeros, Gilsonita, o modificadores basados en resina líquida, siendo la característica clave que estos tipos de ingredientes se han combinado en un único producto.

10 Los aditivos de mezcla tibia de la invención pueden añadirse como un único paquete aditivo, o los componentes individuales de dicho paquete aditivo. Si se añade como un único paquete, o como componentes individuales, los aditivos de la invención pueden añadirse a diversas etapas del procedimiento de mezcla tibia. En una realización, el paquete aditivo de la invención puede mezclarse en el aglutinante de asfalto antes de que el asfalto se introduzca en el agregado en la planta de mezcla caliente, puede añadirse al agregado, o una parte del agregado, antes de que el asfalto se añada al mezclador o puede añadirse al mezclador en la planta de mezcla caliente después de que el asfalto se ha añadido al agregado. Se añade preferiblemente en el mezclador tal como el mezclador de tambor a la planta de mezcla caliente. El nivel de dosificación del paquete aditivo por el peso del asfalto está en el intervalo de 0,2 a 10% en peso, preferiblemente en el intervalo de 0,5 a 6% en peso, y más preferiblemente aproximadamente 1 a 3% en peso, en base al aglutinante de asfalto.

El paquete aditivo de la invención tiene las siguientes ventajas sobre las tecnologías actuales:

20 (a) No solo ayuda a disminuir las temperaturas de producción y compactación de mezcla caliente sino además al mismo tiempo mejora las propiedades de resistencia a la humedad de la mezcla. Es un aditivo de mezcla tibia y un promotor de adhesión/aditivo de antidesprendimiento en un único paquete, o los componentes individuales de dicho paquete pueden añadirse de forma separada. Como un aditivo de mezcla tibia, reduce la viscosidad y mejora las propiedades de flujo de asfalto junto con su capacidad de recubrimiento a las superficies del agregado y reduce así la temperatura necesaria para compactar una mezcla de asfalto de 15 a 60°F (9,44 a 15,56°C) menos comparado con una mezcla de asfalto sin el paquete aditivo. Como un modificador de adhesión y cohesión mejora la resistencia a la humedad de mezclas como se demuestra por el ensayo de relación de resistencia tensora y los ensayos de carga de rueda de Hamburgo.

25 (b) A diferencia de otros aditivos de mezcla tibia basados en cera tal como ceras de Fischer-Tropsch no sufre de los problemas de fragilidad del aglutinante de asfalto y posterior fatiga de rotura a baja temperatura como se demuestra por el ensayo del reómetro de flexión de viga.

30 (c) El paquete aditivo de la invención, por el punto de fusión y las características físicas le permite formularse en una forma física tal como sólido o líquido de flujo libre en polvo, en pastillas o en copos que puede mezclarse en aglutinante de asfalto justo antes de la producción de la mezcla caliente o podría añadirse al secador de tambor en diversas etapas durante la producción de la mezcla caliente, como se describe anteriormente.

La invención se ilustrará actualmente mediante los siguientes ejemplos no limitantes.

35 Ensayos de compactación y densificación

El ensayo de densificación se hizo con un asfalto PG76-22 y un agregado de granito en una mezcla de asfalto cuya gradación de agregado y contenidos de asfalto se enumeran en la Tabla 1.

Tabla 1. Gradación diana y contenido en asfalto

Tamaño de criba	% de paso	
	JMF	Actual
19,0	100,0	99,0
12,5	90,00	87,9
9,5	83,00	79,9
4,75	52,00	49,6
2,36	34,00	32,2
1,18	25,00	23,6
0,6	19,00	18,6
0,3	13,00	14,7
0,15	5,00	5,3
0,075	2,90	2,9
% de asfalto	5,3	5,1

ES 2 402 437 T3

La densificación se llevó a cabo con un compactador vibratorio durante un periodo de 30 segundos como se describe en el Reporte del NCAT (Centro Nacional para el Ensayo del Asfalto) fechado en Junio de 2005 y se midió el % de huecos de aire. Se usaron tres temperaturas diferentes de compactación y en cada caso la mezcla de agregado con el aglutinante se preparó a 35°F (1,67°C) por encima de las respectivas temperaturas de compactación. Se evaluaron tres mezclas separadas a cada una de las tres temperaturas de compactación:

- (a) Formulación de mezcla tibia AN 003 a 2% en aglutinante PMA PG 76-22
- (b) Formulación de mezcla tibia AN 004 a 2% en aglutinante PMA PG 76-22.
- (c) Aglutinante PMA 76-22 sin ningún aditivo de mezcla tibia como control.

Los resultados se enumeran debajo en la Tabla 2.

10 Tabla 2. Resultados del ensayo de densificaciones - % de huecos de aire a diferentes temperaturas de compactación

Temperatura	300°F (148,89°C)			270°F (132,22°C)			240°F (115,56°C)		
	AN 003	AN 004	PG 76-22	AN 003	AN 004	PG 76-22	AN 003	004	PG 76-22
1	5,1	4,2	5,5	5,2	4,9	6,0	6,0	5,4	6,5
2	5,0	5,0	5,4	5,3	4,5	6,8	6,0	5,9	7,1
3	5,0	4,9	5,3	5,0	4,3	6,5	6,3	5,4	7,5
4	5,0	5,0	5,3	5,8	4,5	6,2	6,5	5,5	6,5
5	4,7	3,8	5,8	5,7	4,6	7,0	6,4	6,2	6,3
6	5,0	5,0	5,4	5,6	4,9	6,6	6,3	5,5	6,8
Promedio	4,9	4,6	5,5	5,4	4,6	6,5	6,3	5,7	6,8
Desviación estándar	0,14	0,53	0,19	0,31	0,23	0,37	0,21	0,33	0,45
<p>“AN 003” es una mezcla que ilustra la invención y comprende: Toprez LM (resina derivada de resina líquida ex Chusei) – 10% N-sebo-propilendiamina 37,5% Cera Fischer Tropsch 21,5% Cera de polietileno (ex Chusei) 31,0%</p> <p>“AN 004” es una mezcla que ilustra la invención y comprende: Toprez LM (resina derivada de resina líquida ex Chusei) – 20% N-sebo-propilendiamina 37,5% Cera de polietileno (ex Chusei) 42,5%</p>									

Los resultados muestran claramente que el % de huecos de aire son significativamente menores con AN 003 y AN 004 a 300°F (148,89°C), 270°F (132,22°C) y 240°F (115,56°C) en comparación con el control y también el % de huecos de aire son menores a 270°F (132,22°C) en comparación con el control a 300°F (148,89°C). En el caso de AN 004 el % resultante de huecos de aire a 240°F (115,56°C) es similar en comparación con el control a 300°F (148,89°C). Los resultados indican que la compactación puede hacerse a 30 a 60°F (1,11 a 15,57°C) menos y obtener aún el % de huecos de aire menor o igual a los huecos de aire obtenidos compactando el asfalto no modificado a 300°F (148,89°C) demostrando así la reivindicación de la mezcla tibia.

Ensayos de Sensibilidad a la Humedad

20 El daño por humedad en las mezclas de asfalto puede evaluarse o bien por el ensayo de carga de rueda de Hamburgo y por el ensayo de relación de resistencia tensora según la norma ASTM D 4867 que se conoce también normalmente como el ensayo de Lottman y Root Tunnicliff.

25 Ensayos de relación de resistencia tensora de la norma ASTM D4867: Aquí hay dos conjuntos de especímenes compactados. Los especímenes condicionados están expuestos al agua mediante una variedad de procedimientos para estimular el daño a la humedad y los especímenes no condicionados se mantienen a temperatura ambiente. Después la resistencia tensora indirecta se mide y la relación de resistencia tensora se obtiene dividiendo la resistencia condicionada por la resistencia no condicionada. Una relación de 0,8 o más se considera normalmente aceptable. Los resultados se enumeran en la Tabla 3.

Tabla 3. Ensayos de relación de resistencia tensora

Aditivo de Mezcla Tibia	Resistencia Tensora Condicionada Psi	Resistencia Tensora no Condicionada Psi	Relación de Resistencia Tensora
AN 003	74,7	79,4	0,94
AN 004	74,2	83,7	0,89
*Los especímenes para el ensayo TSR con aditivos AN 003 y AN 004 se compactaron a 270°F (132,22°C).			

5 Los resultados muestran que la relación de resistencia tensora está por encima de 0,80 con las mezclas modificadas con los dos aditivos de mezcla tibia (AN 003 y AN 004), que es el criterio calificativo con la mayoría de las agencias especificadoras. En el ensayo previo de mezcla tibia por NCAT, la relación de resistencia tensora era de forma consistente un problema con las otras tecnologías de mezcla tibia evaluadas y necesitaban la adición de un agente anti-desprendimiento para mitigar el daño por humedad.

10 Ensayo de carga de rueda de Hamburgo: En el método de ensayo las muestras compactadas de mezclas de asfalto se someten a ciclos repetidos de carga de rueda bajo el agua. El fallo de la muestra se muestra por deformación (formación de roderas). Un punto de inflexión de desprendimiento es el punto al que hay un cambio considerable en la inclinación de la curva de formación de roderas (profundidad de la rodera representada frente al número de ciclos). En general el criterio aceptado es que el punto de inflexión de desprendimiento ocurriría después de 10.000 ciclos. Algunas agencias especifican una deformación de 12,5 mm como el punto de fallo. El número de ciclos a 12,5 mm de deformación es una medida del rendimiento de la mezcla. Los resultados se enumeran en la Tabla 4.

Tabla Resultados del ensayo de carga de rueda de Hamburgo Tipo de mezcla	Huecos de aire, %	Temperatura de compactación, F (C)	Punto de inflexión de desprendimiento, ciclos	Punto de inflexión de desprendimiento promedio, ciclos	Velocidad de formación de roderas, mm/hr	Velocidad de formación de roderas promedio, mm/hr	Formación total de roderas @ 10.000 ciclos, mm	Formación total de roderas promedio, mm
AN 003 nº 1	7,2	270 (132,22)	> 10.000	> 10.000	0,513	0,801	5,15	5,89
AN 003 nº 2	7,0	270 (132,22)	> 10.000	> 10.000	1,089		6,62	
AN 004 nº 1	7,0	270 (132,22)	> 10.000	> 10.000	0,396	0,345	4,73	4,25
AN 004 nº 2	7,0	270 (132,22)	> 10.000	> 10.000	0,294		3,77	

ES 2 402 437 T3

Puede verse a partir de los resultados que el punto de inflexión de desprendimiento ocurre después de 10.000 ciclos con ambos aditivos y la profundidad de roderas promedio es 5,89 mm y 4,25 mm con AN 003 y AN 004 respectivamente.

Ensayo del grado PG del asfalto:

- 5 Es esencial que los aditivos no afecten de forma adversa a las propiedades del aglutinante de asfalto, especialmente las propiedades a baja temperatura del asfalto como se mide por el ensayo del reómetro de flexión de viga. Así que el aglutinante PG 76-22 modificado con 2% de AN 003 y separadamente con AN 004, se sometieron a los ensayos de gradación PG estándar (AASHTO T 315 y T 313). Los resultados se enumeran en la Tabla 5.

Tabla 5. Resultados del ensayo de grado de rendimiento

Ensayo	PG 76-22	PG 76-22 + 2% de AN 003	PG 76-22 + 2% de AN 004
G*/seno d (kPa) @ 76°C	1,17	1,05	1,03
RTFOT G*/Senod (kPa) @ 76°C	2,49	2,27	2,25
Rigidez de deslizamiento BBR, S, @ -12°C	185	144	140
BBR, valor m de inclinación @ -12°C	0,316	0,342	0,344
Ángulo de fase del aglutinante original @ 76°C, Grados	73,8	70,20	72,0

Nótese que las propiedades de flexibilidad a baja temperatura como se mide por el valor m (debería estar por encima de 0,3) y la rigidez de deslizamiento (cuanto menos mejor) están mejoradas significativamente por el aditivo comparado con el control PMA 76-22 sin aditivo.

- 10 En resumen, estos aditivos de mezcla tibia pueden ayudar a disminuir las temperaturas de mezcla y compactación en aproximadamente 60°F (15,57°C) como se demuestra por los ensayos de compactación y al mismo tiempo proporcionar una mezcla resistente al daño por agua como se demuestra por el TSR y el ensayo de carga de rueda de Hamburgo. A diferencia de otros modificadores de cera estos aditivos de mezcla tibia no tienen ningún efecto perjudicial en las propiedades a menor temperatura del asfalto como se demuestra por el valor m y el ensayo de
- 15 grado PG de rigidez de deslizamiento.

REIVINDICACIONES

5 1. un paquete aditivo para formulaciones de asfalto de mezcla tibia para el pavimento de superficies de carretera, comprendiendo dicho paquete aditivo a) de 20-60% en peso, en base al peso total del paquete aditivo de componente tensioactivo, y b) 30-80% en peso del paquete aditivo de un componente que modifica la reología del asfalto, en donde dicho componente que modifica la reología del asfalto comprende al menos uno de i) un componente de cera y ii) un componente de resina, formulándose el paquete aditivo en un sólido de flujo libre en polvo, en pastillas o en copos.

10 2. El paquete aditivo de la reivindicación 1 en donde el componente tensioactivo comprende al menos un tensioactivo seleccionado de aminas, diaminas, poliaminas, aminas etoxiladas, alquildiaminas etoxiladas, alquilpoliaminas etoxiladas, amidoaminas, amidopoliaminas, imidazolininas, y/o cualquiera de sus sales orgánicas y/o inorgánicas correspondientes, y mezclas y combinaciones de las mismas.

3. El paquete aditivo de la reivindicación 1 en donde el componente tensioactivo comprende al menos un tensioactivo seleccionado de

I. Aminas



en donde R es un grupo hidrocarburo saturado o insaturado, sustituido o no sustituido, opcionalmente ramificado o cíclico, con 8-24 átomos de carbono, R¹ y R² pueden ser iguales o diferentes y se seleccionan de hidrógeno o cadena hidrocarbonada con 1-24 átomos de carbono;

II. Diaminas y poliaminas



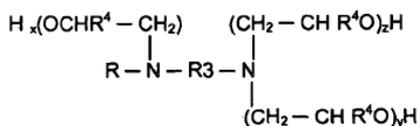
donde R tiene el mismo significado que en I., anteriormente, y R³ representa un radical hidrocarburo lineal o ramificado con 1-6 átomos de carbono;

III. Aminas etoxiladas y/o propoxiladas



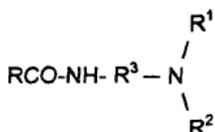
donde R tiene el mismo significado que en I., anteriormente; y x e y se seleccionan independientemente de 0, 1 o 2 y cada R⁴ se selecciona independientemente de H o CH₃;

IV. Alquildiaminas etoxiladas y/o propoxiladas y alquilpoliaminas etoxiladas, por ejemplo,



30 en donde R y R³ tiene el mismo significado como en II., anteriormente; x, y, y z se seleccionan independientemente de 0, 1 o 2 y x + y + z < o = 5, y cada R⁴ se selecciona independientemente de H o CH₃;

V. Amidoaminas



en donde R, R¹, R² y R³ tiene el mismo significado que en I., anteriormente;

VI. Amidopoliaminas e imidazolinas



en donde R y R³ tiene el mismo significado como en el ejemplo I., anteriormente, y x = un número entero de 1 a 10.

- 5 4. El paquete aditivo de la reivindicación 1 en donde dicho componente que modifica la reología del asfalto comprende i) al menos un componente de cera, ii) al menos un componente de resina y mezclas y combinaciones de los mismos.
- 10 5. El paquete aditivo de la reivindicación 4 en donde dicho componente que modifica la reología del asfalto comprende i) un componente de cera, y dicho componente de cera se selecciona de ceras de origen vegetal, animal, mineral o petróleo.
6. El paquete aditivo de la reivindicación 5 en donde dicho componente de cera se selecciona de cera de carnauba, cera de abeja, cera Montan(TM) procedente del carbón, cera Fischer Tropsch de origen de carbón, petróleo o gas, ceras de amida, ácidos grasos y jabones; alcoholes grasos, grasas hidrogenadas, ésteres grasos y mezclas de los mismos.
- 15 7. El paquete aditivo de la reivindicación 6 en donde dicho componente de cera se selecciona de cera de parafina, cera de polietileno, etilen-bis-estearamida, estearil-amida, estearilestearamida; estearato de aluminio, estearato de calcio, ácidos grasos; alcoholes grasos, grasas hidrogenadas, ésteres grasos y mezclas de los mismos.
8. El paquete aditivo de la reivindicación 7 en donde el punto de solidificación de dicha cera está entre 60°C y 150°C con una viscosidad Brookfield a 135°C en el intervalo de 10-40 cPs.
- 20 9. El paquete aditivo de la reivindicación 4 en donde dicho componente de resina comprende resinas de origen vegetal, origen de petróleo o mezclas de los mismos.
10. El paquete aditivo de la reivindicación 4 en donde dicho componente de resina tiene un punto de fusión de gota > 60°C y una penetración < 50 a 25°C.
- 25 11. Una formulación de asfalto de mezcla tibia para el pavimento de superficies de carretera, comprendiendo dicha formulación una mezcla de betún y agregados, y de aproximadamente 0,2 a 10% en peso del paquete de aditivo de la reivindicación 1, en base al peso del asfalto.
- 30 12. La formulación de asfalto de la reivindicación 11 en donde dicho asfalto y agregados se mezclan en un mezclador, y en donde dicho paquete aditivo a) está mezclado en dicho aglutinante de asfalto antes de que los agregados se introduzcan al mezclador; o b) se añade a los agregados, o parte de los agregados antes de que el asfalto se introduzca al mezclador, o c) se añade al mezclador después de que el asfalto se haya añadido al agregado en dicho mezclador, o combinaciones de a) – c).
13. Un método para disminuir la temperatura de compactación del asfalto de mezcla tibia, comprendiendo dicho método añadir a dicho asfalto de mezcla tibia una cantidad que disminuye la temperatura de compactación del paquete de aditivo de la reivindicación 1.
- 35 14. El uso de una formulación como un paquete aditivo para formulaciones de asfalto de mezcla tibia para el pavimento de superficies de carretera, comprendiendo dicha formulación para dicho paquete aditivo a) de 20-60% en peso, en base al peso total del paquete de componente tensioactivo, y b) 30-80% en peso del paquete aditivo de un componente que modifica la reología del asfalto, en donde dicho componente que modifica la reología del asfalto comprende al menos uno de un i) un componente de cera y ii) un componente de resina, formulándose el paquete
- 40 aditivo en un sólido de flujo libre en polvo, en pastillas o en copos.