

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 467 240**

51 Int. Cl.:

C08L 95/00 (2006.01)

C08K 3/32 (2006.01)

C08L 53/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.12.2006 E 09012867 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.03.2014 EP 2174987**

54 Título: **Aglutinantes de asfalto modificado y composiciones de pavimentación de asfalto**

30 Prioridad:

29.12.2005 US 755666 P

29.12.2005 US 755670 P

29.12.2005 US 755668 P

29.12.2005 US 755667 P

15.06.2006 US 813950 P

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

12.06.2014

73 Titular/es:

FIRESTONE POLYMERS, LLC (50.0%)

381 West Wilbeth Road

Akron, Ohio 44301, US y

HERITAGE RESEARCH GROUP (50.0%)

72 Inventor/es:

HERGENROTHER, WILLIAM;

BOERNER, PETER;

RADEMACHER, CHRISTINE;

REECE, TIMOTHY;

WISSEL, HERBERT y

GRAVES, DANIEL

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 467 240 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

Aglutinantes de asfalto modificado y composiciones de pavimentación de asfalto

Campo de la invención

5 Una o más realizaciones de la presente invención se refieren a composiciones de aglutinante de asfalto modificado que se preparan empleando pentasulfuro de fósforo y polímero, así como a composiciones de pavimentación de asfalto que usan estas composiciones de aglutinante.

Antecedentes de la invención

10 Las composiciones de pavimentación de asfalto, que incluyen una mezcla de aglutinante de asfalto y agregado, se han empleado desde hace mucho tiempo en la fabricación de pavimentos. El desafío tecnológico a largo plazo con estos pavimentos ha sido su comportamiento a temperaturas extremas. Es decir, a altas temperaturas, los pavimentos se ablandan; y a bajas temperaturas, los pavimentos se hacen quebradizos.

15 Durante décadas, se han empleado aditivos para aliviar los problemas experimentados a temperaturas extremas. Por ejemplo, se han añadido polímeros a las composiciones de aglutinante de asfalto. La Patente de Estados Unidos Nº 4.145.322 muestra composiciones bituminosas modificadas con polímero que incluyen elastómeros (por ejemplo, poliisopreno, goma de butilo, goma SBR) que pueden emplearse para mejorar las propiedades mecánicas de los bitúmenes, especialmente las propiedades elastoméricas. Y, el uso de copolímeros de bloque particulares de monómero de estireno y dieno en estas composiciones bituminosas proporciona composiciones que tienen propiedades mecánicas deseables incluso a bajas temperaturas.

20 De una manera similar, el documento JP 51-149312 (1976) muestra composiciones de asfalto modificado que incluyen un compuesto de fósforo, tal como pentóxido de fósforo, ácido polifosfórico o pentasulfuro de fósforo. Se sugiere que estos compuestos de fósforo pueden modificar el asfalto porque se unen al asfalto para reforzar adicionalmente la estructura del gel. Para superar los aspectos de dispersabilidad y manipulación asociados con estos compuestos de fósforo, los compuestos de fósforo se mezclan con composiciones de petróleo, y la mezcla se añade a la composición de asfalto. Las composiciones de petróleo se caracterizan por un punto de ignición de 25 150°C o mayor e incluyen un 0,5-4% de asfaltenos. Los compuestos de fósforo pueden incluirse en la composición de petróleo en una cantidad del 0,5 al 50% en peso, y la cantidad de compuesto de fósforo añadido al asfalto a modificar puede ser del 0,2 al 5,0% en peso.

30 La Patente de Estados Unidos Nº 6.569.351 muestra composiciones de asfalto modificado con polímero preparadas combinando un aditivo acelerador en gel con el polímero y el asfalto, y curando el asfalto modificado con polímero a una temperatura entre 93,3°C y 260,0°C (200°F y 500°F). Los aditivos aceleradores en gel incluyen un 2-75% de acelerador, un 25-88% de aceite de procesado y un 0,5-10% de arcilla. El acelerador puede incluir azufre, 4,4'-ditioldimorfolina, derivados de tiazol, ditiocarbonatos, pentasulfuro de fósforo, pentóxido de fósforo, estearato de cinc, estearato de amonio, hidróxido sódico, hidróxido potásico, hidróxido cálcico, óxido de aluminio, o combinaciones de éstos u otros vulcanizadores o aceleradores. El aditivo acelerador en gel puede añadirse a los concentrados entre 35 aproximadamente 1-25% de polímero.

40 La Patente de Estados Unidos Nº 5.990.206 muestra una mezcla de polímero y compuesto de fósforo (composición modificadora) para usar en composiciones de asfalto. El polímero puede incluir polímeros basados en goma (modificador) y/o un polímero basado en resina (modificador). Los compuestos de fósforo pueden incluir anhídrido fosfórico (P₂O₅), ácido polifosfórico, ácido ortofosfórico, oxicloruro de fósforo (POCl₃), tricloruro de fósforo (PCl₃), y pentasulfuro de fósforo (P₂S₅). La mezcla puede contener de aproximadamente el 0,1 a aproximadamente el 10% en peso del compuesto de fósforo y pueden prepararse composiciones de asfalto que contienen del 0,1 al 30% en peso de la mezcla polímero/compuesto de fósforo (composición modificadora). Se cree que el compuesto de fósforo inorgánico funciona como un agente de reticulación entre la base de goma y/o el modificador a base de resina, y una estructura de red de mayor orden (asfalteno) en el asfalto, y es útil para reforzar la estructura de gel en el asfalto.

45 Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 es un diagrama de flujo que muestra una realización particular de la presente invención.

Sumario de la invención

50 Una o más realizaciones de la presente invención proporcionan un proceso para preparar una composición de aglutinante de asfalto modificado, comprendiendo el proceso mezclar asfalto, un polímero insaturado y pentasulfuro de fósforo para formar una composición de asfalto modificado, donde el polímero insaturado y el pentasulfuro de fósforo se añaden directamente al aglutinante de asfalto antes de cualquier premezcla o pre-combinación del

polímero insaturado y el pentasulfuro de fósforo, donde la proporción en peso del polímero a pentasulfuro de fósforo es al menos 1,3:1 y menor de 5:1.

Descripción detallada de las realizaciones ilustrativas

5 Una o más realizaciones de la presente invención proporcionan un método para formar una composición de aglutinante de asfalto modificado que es útil para preparar composiciones de pavimentación de asfalto. En las realizaciones, la composición de aglutinante de asfalto modificado se forma introduciendo y mezclando asfalto, un polímero insaturado y pentasulfuro de fósforo. La composición de aglutinante de asfalto modificado puede combinarse con un agregado para formar una composición de pavimentación de asfalto. En las realizaciones particulares, la composición de pavimentación de asfalto puede dar lugar a pavimentos.

10 El término "aglutinante de asfalto" se usa como lo entienden los expertos en la materia y es consistente con el significado proporcionado por AASHTO M320. Donde el aglutinante de asfalto se ha combinado con el agregado, se emplea la expresión "composición de pavimentación de asfalto". Como se usa en esta memoria descriptiva, los términos "asfalto" y "aglutinante de asfalto" pueden usarse como sinónimos. El material aglutinante de asfalto puede obtenerse de cualquier fuente de asfalto, tal como asfalto natural, asfalto de roca, producirse a partir de arenas de alquitrán o del asfalto de petróleo obtenido en el proceso de refinado del petróleo. El aglutinante de asfalto puede seleccionarse entre aquellos clasificados actualmente como AASHTO M320 y ASTM D-6373, incluyendo Aglutinantes de Asfalto de Rendimiento Graduado. En otras realizaciones, los aglutinantes de asfalto pueden incluir una mezcla de diversos asfaltos que no satisface ninguna definición de calidad específica. Éstos incluyen asfalto soplado con aire, asfalto destilado al vacío, asfalto destilado con vapor, asfalto líquido o asfalto para revestimiento. Como alternativa, puede seleccionarse gilsonita, natural o sintética, usada sola o mezclada con asfalto de petróleo. Las mezclas de asfalto sintético adecuadas para usar en la presente invención se describen, por ejemplo, en la Patente de Estados Unidos N° 4.437.896. En una o más realizaciones, el asfalto incluye asfalto obtenido de petróleo y residuos asfálticos. Estas composiciones pueden incluir asfaltenos, resinas, compuestos cíclicos, y saturados. El porcentaje de estos constituyentes en la composición de aglutinante de asfalto global puede variar en base a la fuente del asfalto.

Los asfaltenos incluyen sólidos amorfos negros que contienen, además de carbono e hidrogeno, algo de nitrógeno, azufre y oxígeno. También pueden estar presentes elementos traza tales como níquel y vanadio. Los asfaltenos se consideran en general como materiales aromáticos altamente polares, de un peso molecular promedio en número de aproximadamente 2000 a aproximadamente 5000 g/mol, y pueden constituir de aproximadamente el 5 a aproximadamente el 25% del peso del asfalto.

Las resinas (aromáticas polares) incluyen fracciones de color oscuro, sólidas y semisólida, muy adhesivas, de peso molecular relativamente alto, presentes en los maltenos. Pueden incluir agentes dispersantes de tipo peptizantes para los asfaltenos, y la proporción de resinas a asfaltenos gobierna, hasta un cierto grado, el carácter de tipo sol o gel de los asfaltos. Las resinas separadas de los bitúmenes pueden tener un peso molecular promedio en número de aproximadamente 0,8 a aproximadamente 2 kg/mol, pero hay una amplia distribución molecular. Este componente puede constituir aproximadamente del 15 a aproximadamente el 25% del peso de los asfaltos.

Los compuestos cíclicos (naftenos aromáticos) incluyen los compuestos de menor peso molecular en los bitúmenes y representan la parte principal del medio de dispersión para los asfaltenos peptizados. Pueden constituir de aproximadamente el 45 a aproximadamente el 60% en peso del aglutinante de asfalto total, y pueden ser líquidos viscosos oscuros. Pueden incluir compuestos con núcleos aromáticos y aromáticos nafténicos, con constituyentes de cadena lateral y pueden tener pesos moleculares de 0,5 a aproximadamente 9 kg/mol.

Los compuestos saturados incluyen predominantemente los hidrocarburos alifáticos de cadena lineal y cadena ramificada presentes en los bitúmenes, junto con naftenos de alquilo y algunos aromáticos de alquilo. El intervalo de peso molecular promedio puede ser aproximadamente similar al de los compuestos cíclicos, y los componentes pueden incluir compuestos saturados de tipo ceras y distintos de ceras. Esta fracción puede ser de aproximadamente el 5 a aproximadamente el 20% en peso de los asfaltos.

En estas u otras realizaciones, los aglutinantes de asfalto pueden incluir bitúmenes que aparecen en la naturaleza o pueden obtenerse en el procesado del petróleo. Los asfaltos pueden contener hidrocarburos de peso molecular muy alto denominados asfaltenos, que pueden ser solubles en disulfuro de carbono, piridina, hidrocarburos aromáticos, hidrocarburos clorados, y THF. Los asfaltos o materiales bituminosos pueden ser sólidos, semi-sólidos o líquidos.

En una o más realizaciones, los aglutinantes de asfalto, antes de la modificación (es decir, antes de la combinación con el polímero insaturado o P_2S_5), pueden caracterizarse por una tasa de PG de al menos PG 64-22, en otras realizaciones al menos PG 52-28, y en otras realizaciones al menos PG 52-34. Debe observarse que cada uno de estos aglutinantes de asfalto ejemplares tiene un intervalo de temperatura de mayor rendimiento de 86°C. Aunque la selección de estos aglutinantes de asfalto puede ser deseablemente ventajosa en ciertas realizaciones, la práctica

de la presente invención permite ventajosamente el uso de un aglutinante de asfalto base con un intervalo de temperatura menor debido a que este intervalo de temperatura menor puede potenciarse mediante la práctica de la presente invención. Por ejemplo, un PG 64-16, PG 58-22, o PG 52-28 puede modificarse para aumentar su intervalo de temperatura. Como apreciarán los expertos en la materia, la tasa de PG se refiere a las especificaciones de aglutinantes con rendimiento graduado (PG) de pavimentación superior (Pavimentos con Rendimiento Superior) como se ha desarrollado en Estados Unidos mediante la investigación financiada por la Asociación Estadounidense de Carreteras Estatales y Oficiales del Transporte (AASHTO M320).

En una o más realizaciones, los polímeros pueden caracterizarse por una temperatura de transición vítrea (T_g), medida por análisis DSC, menor de 20°C, en otras realizaciones menor de 0°C, en otras realizaciones menor de -20°C, en otras realizaciones menor de -35°C y en otras realizaciones de aproximadamente -90°C a aproximadamente -20°C.

En las realizaciones, el polímero empleado es un polímero insaturado. En una o más realizaciones, los polímeros insaturados incluyen polímeros basados en hidrocarburo que tienen un grado o cantidad de insaturación que puede cuantificarse basándose en el número de dobles enlaces (ya sean dobles enlaces no conjugados en la estructura o colgantes) por el número total de átomos de carbono dentro de un polímero (incluyendo los átomos de carbono colgantes). Por ejemplo, en una o más realizaciones, los polímeros insaturados incluyen al menos 5 dobles enlaces, en otras realizaciones al menos 7 dobles enlaces, en otras realizaciones al menos 12 dobles enlaces, y en otras realizaciones al menos 16 dobles enlaces por 100 átomos de carbono en el polímero. En estas u otras realizaciones, los polímeros insaturados incluyen de aproximadamente 7 a aproximadamente 25 dobles enlaces, en otras realizaciones de aproximadamente 10 a aproximadamente 20 dobles enlaces, y en otras realizaciones de aproximadamente 12 a aproximadamente 18 dobles enlaces por 100 átomos de carbono.

Los polímeros insaturados incluyen aquellos polímeros que incluyen una insaturación en la estructura, colgante, o tanto en la estructura como colgante (por ejemplo, dobles enlaces no conjugados). Por ejemplo, las unidades monoméricas derivadas de un mecanismo de polimerización 1,2 de 1,3-butadieno, o las unidades monoméricas derivadas de un mecanismo de polimerización 3,4 de isopreno, son unidades de vinilo colgantes. La cantidad de dobles enlaces no conjugados colgantes puede cuantificarse basándose en el porcentaje de vinilo de las unidades monoméricas que contienen insaturación. Por ejemplo, un polímero que tiene un contenido del 30% de vinilo se denomina polímero en el que el 30% de las unidades monoméricas insaturadas son dobles enlaces no conjugados colgantes. En una o más realizaciones, los polímeros insaturados empleados en la práctica de la presente invención incluyen un contenido de vinilo cero o apenas significativo. En otras realizaciones, los polímeros insaturados incluyen un contenido de vinilo bajo (por ejemplo, del 1 a aproximadamente el 10%); en otras realizaciones, incluyen un contenido de vinilo medio (por ejemplo, del 11 al 40%); y en otras realizaciones, incluyen un contenido de vinilo alto (por ejemplo mayor del 40%).

En una o más realizaciones, los polímeros insaturados pueden incluir también unidades monoméricas que no incluyen dobles enlaces no conjugados. Por ejemplo, las unidades monoméricas derivadas de la polimerización del comonomero, tales como estireno, no incluyen dobles enlaces no conjugados. En una o más realizaciones, los polímeros insaturados pueden incluir de aproximadamente el 0% a aproximadamente el 50% de unidades monoméricas (es decir, basado en moles), en otras realizaciones de aproximadamente el 3 a aproximadamente el 50% de unidades monoméricas, y en otras realizaciones de aproximadamente el 10 a aproximadamente el 45% de unidades monoméricas derivadas de monómero que no proporcionan dobles enlaces no conjugados (por ejemplo, estireno).

En una o más realizaciones, los polímeros insaturados pueden caracterizarse por un índice de fusión (ASTM D-1238; 2,16 kg de carga a 190°C) menor de 1.000 dg/min, en otras realizaciones menor de 500 dg/min, y en otras realizaciones menor de 50 dg/min, en otras realizaciones menor de 20 dg/min, en otras realizaciones menor de 10 dg/min, y en otras realizaciones menor de 1 dg/min. En estas u otras realizaciones, los polímeros insaturados pueden tener un índice de fusión de entre 3 y 15 dg/min, y en otras realizaciones entre 4 y 12 dg/min.

En una o más realizaciones, los polímeros insaturados pueden caracterizarse por un peso molecular promedio en número (M_n) de aproximadamente 10 a aproximadamente 1.000 kg/mol, en otras realizaciones de aproximadamente 40 a aproximadamente 500 kg/mol, y en otras realizaciones de aproximadamente 80 a aproximadamente 200 kg/mol. En estas u otras realizaciones, los polímeros insaturados pueden caracterizarse también por un peso molecular promedio en peso (P_m) de aproximadamente 10 a aproximadamente 4.000 kg/mol, en otras realizaciones de aproximadamente 40 a aproximadamente 2.000 kg/mol, y en otras realizaciones de aproximadamente 80 a aproximadamente 800 kg/mol. En una o más realizaciones, los polímeros insaturados pueden caracterizarse por una distribución del peso molecular de aproximadamente 1,1 a aproximadamente 5, en otras realizaciones de aproximadamente 1,5 a aproximadamente 4,5, y en otras realizaciones de aproximadamente 1,8 a aproximadamente 4,0. El peso molecular puede determinarse por cromatografía de permeación en gel (GPC) calibrada con patrones de poliestireno y ajustada para las constantes de Mark-Houwink para el polímero en cuestión.

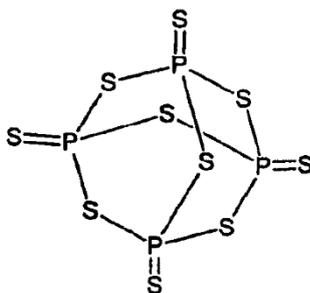
Los polímeros insaturados basados en hidrocarburo pueden ser polímeros lineales, ramificados, o acoplados. Los tipos de polímeros de hidrocarburo pueden incluir polímeros tanto naturales como sintéticos. Los polímeros sintéticos útiles pueden incluir polidienos o copolímeros de polidieno con comonómeros distintos de dieno (por ejemplo, estireno). Los copolímeros pueden incluir copolímeros de bloque y aleatorios. Los polímeros acoplados pueden incluir polímeros acoplados linealmente (por ejemplo, polímeros di-acoplados) o polímeros acoplados radialmente (por ejemplo tri-acoplados, tetra-acoplados, penta-acoplados o, hexa-acoplados, etc.). Los polidienos ejemplares incluyen polibutadieno y poliisopreno. Los copolímeros ejemplares pueden incluir goma de estireno-butadieno aleatorio, copolímero de bloque de estireno-butadieno, copolímero de bloque de estireno-butadieno-estireno, estireno-isopreno aleatorio, copolímero de bloque de estireno-isopreno, copolímero de bloque de estireno-isopreno-butadieno, estireno-isopreno-butadieno aleatorio, copolímero de bloque de estireno-isopreno-estireno, y goma de cloropreno. En una o más realizaciones, el polímero puede incluir un copolímero de bloque de alto contenido de vinilo como se describe en la Solicitud Internacional N° PCT/US2005/028343. En una o más realizaciones, los polímeros insaturados incluyen copolímeros de bloque lineales radiales en los que los copolímeros de bloque incluyen bloques de estireno terminales. Por ejemplo, en el caso de un polímero tri-acoplado radial, cada uno de los tres brazos radiales del polímero incluirá bloques de estireno terminales. En esta u otras realizaciones, los segmentos internos de los brazos radiales incluyen bloques de polidieno tales como bloques de polibutadieno. En estas u otras realizaciones, el contenido de estireno de estos copolímeros de bloque puede ser del 10 al 50% en peso, en otras realizaciones del 15 al 45% en peso, y en otras realizaciones del 20 al 40% en peso.

En una o más realizaciones, el polímero puede incluir un polímero polimerizado aniónicamente. En otras realizaciones, el polímero puede producirse mediante catálisis de coordinación tal como usando sistemas de coordinación basados en cobalto, basados en níquel, o basados en lantánido.

En una o más realizaciones, el polímero puede incluir un polidieno y/o copolímero de polidieno, incluyendo un grupo polar. Estos grupos polares pueden situarse colgantes respecto a la estructura del polímero y/o en el extremo de la estructura del polímero. En una o más realizaciones, el grupo polar puede incluir un grupo carbonilo tal como un grupo ácido carboxílico o un grupo anhídrido, un grupo hidroxilo, un grupo amino, un grupo amido, un grupo carbamato, grupos que contienen silicio, que contienen metal, grupos que contienen fósforo y similares.

En una o más realizaciones, el polímero puede introducirse en las composiciones de asfalto de diversas formas. Por ejemplo, el polímero puede añadirse en forma de grumo, en forma de polímero molido, en forma de gránulos, en forma de un polímero fundido, o en forma de un polímero líquido.

En una o más realizaciones, el pentasulfuro de fósforo incluye aquellos compuestos definidos por la fórmula empírica P_2S_5 o P_4S_{10} , ambas de las cuales se usan como sinónimos por los expertos en la materia. En una o más realizaciones, los compuestos de pentasulfuro de fósforo incluyen aquellos definidos por la fórmula



o sus derivados ricos en fósforo. Se cree que estos derivados ricos en fósforo son el resultado cuando se pierde el átomo de azufre que está doblemente enlazado a un átomo de fósforo. En una o más realizaciones, la concentración de fósforo de las composiciones de pentasulfuro de fósforo es de al menos el 27,85 por ciento en peso, en otras realizaciones de aproximadamente el 27,87 a aproximadamente el 28,3 por ciento en peso, y en otras realizaciones de aproximadamente el 28,90 a aproximadamente el 28,00 por ciento en peso. El pentasulfuro de fósforo está disponible en el mercado a partir de fuentes tales como ICL Performance Products, L.P.

En una o más realizaciones, el pentasulfuro de fósforo que se emplea en la presente invención se emplea en su forma sólida tal como un material particulado sólido. En una realización, el pentasulfuro de fósforo puede caracterizarse por tener un tamaño de partícula (es decir, un diámetro medio) menor de 20 mm, en otras realizaciones menor de 2 mm, y en otras realizaciones menor de 0,2 mm, y en otras realizaciones menor de 0,02 mm; en estas u otras realizaciones, el tamaño de partícula puede ser mayor de 0,001 mm, y en otras realizaciones mayor de 0,009 mm, y en otras realizaciones mayor de 0,01 μm. En estas u otras realizaciones, el tamaño de partícula medio del pentasulfuro de fósforo puede ser de aproximadamente 0,03 a aproximadamente 1,00 mm, en otras realizaciones de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 0,95 mm, en otras realizaciones de

5 aproximadamente 0,06 a aproximadamente 0,90 mm, y en otras realizaciones de aproximadamente 0,07 a aproximadamente 0,085 mm. En estas u otras realizaciones, al menos el 30%, en otras realizaciones al menos el 50%, y en otras realizaciones al menos el 70% de las partículas de pentasulfuro de fósforo se incluyen dentro del intervalo de aproximadamente 0,03 a aproximadamente 1,00 mm, y en otras realizaciones de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 0,95 mm, en otras realizaciones de aproximadamente 0,06 a aproximadamente 0,90 mm, y en otras realizaciones de aproximadamente 0,07 a aproximadamente 0,085 mm.

10 El pentasulfuro de fósforo empleado en la presente invención puede ser relativamente puro. En una o más realizaciones, el pentasulfuro de fósforo incluye menos del 10% en peso, en otras realizaciones menos del 5% en peso, en otras realizaciones menos del 2% en peso y en otras realizaciones menos del 0,5% en peso de impurezas. También, en una o más realizaciones, el pentasulfuro de fósforo, según se introduce al asfalto para mezclarlo con el mismo, está en su forma pura. En una o más realizaciones, el pentasulfuro de fósforo en su forma pura, se refiere a un material particulado sólido que contiene menos del 5% en peso, en otras realizaciones menos del 2% en peso, en otras realizaciones menos del 0,5% en peso, en otras realizaciones menos del 0,1% en peso, y en otras realizaciones menos del 0,05% en peso de materia orgánica o hidrocarburos o impurezas.

15 En una o más realizaciones, el pentasulfuro de fósforo puede emplearse sin modificación. En otras realizaciones, el pentasulfuro de fósforo incluye aquellos materiales que no han reaccionado o que no han experimentado ninguna reacción o pre-reacción para modificar la solubilidad del pentasulfuro de fósforo dentro de una composición de asfalto. Por ejemplo, se ha encontrado ventajosamente que el pentasulfuro de fósforo puede emplearse sin hacerlo reaccionar con un compuesto que contiene un grupo hidroxilo capaz de enlazarse con el pentasulfuro de fósforo. En una o más realizaciones, los pentasulfuros de fósforo pueden emplearse sin pre-reacción del pentasulfuro de fósforo con un óxido de polialquileno.

Las composiciones de aglutinante de asfalto modificado de esta invención pueden incluir aquellos otros ingredientes o constituyentes que se emplean habitualmente en la industria. Por ejemplo, las composiciones pueden incluir compuestos anti-decapado.

25 En otras realizaciones, pueden añadirse opcionalmente agentes de curado a las composiciones de aglutinante de asfalto modificado de esta realización. Los agentes de curado pueden incluir resinas fenólicas y azufre elemental. Un ejemplo es un agente de curado de bismaleimida. Pueden emplearse cantidades convencionales en la práctica de esta invención. En una o más realizaciones, la necesidad de un agente de curado, particularmente azufre, se elimina. En otras palabras, las composiciones de aglutinante de asfalto de la presente invención pueden prepararse sin la adición de un agente de curado y/o un curativo que contiene azufre distinto del pentasulfuro de fósforo.

35 Las composiciones de aglutinante de asfalto de la presente invención pueden incluir de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 10 partes en peso, en otras realizaciones de aproximadamente 0,2 a aproximadamente 6 partes en peso, y en otras realizaciones de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 4 partes en peso de polímero por 100 partes en peso de aglutinante de asfalto. En estas u otras realizaciones, las composiciones de aglutinante de asfalto de la presente invención pueden incluir menos de 5 partes en peso, en otras realizaciones menos de 4 partes en peso, en otras realizaciones menos de 3 partes en peso, en otras realizaciones menos de 2,5 partes en peso, en otras realizaciones menos de 2 partes en peso, en otras realizaciones menos de 1,8 partes en peso, en otras realizaciones menos de 1,5 partes en peso de polímero por 100 partes en peso de aglutinantes de asfalto. En estas u otras realizaciones, las composiciones de aglutinante de asfalto incluyen al menos 0,1 partes en peso, en otras realizaciones al menos 0,5 partes en peso, en otras realizaciones al menos 0,7 partes en peso, en otras realizaciones al menos 1,0 partes en peso, y en otras realizaciones al menos 1,2 partes en peso de polímero por 100 partes en peso del aglutinante de asfalto.

45 Las composiciones de aglutinante de asfalto de la presente invención pueden incluir de aproximadamente 0,001 a aproximadamente 10, en otras realizaciones de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 5, y en otras realizaciones de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 1 parte en peso de pentasulfuro de fósforo por 100 partes en peso de aglutinante de asfalto.

50 En una o más realizaciones, la proporción en peso de polímero insaturado a pentasulfuro de fósforo dentro de la composición de aglutinante de asfalto modificado es al menos 1,3:1, en otras realizaciones al menos 1,5:1, en otras realizaciones al menos 1,8:1, y en otras realizaciones al menos 2,0:1. En estas u otras realizaciones la proporción en peso de polímero insaturado a pentasulfuro de fósforo es menor de 5:1, en otras realizaciones menor de 4:1, y en otras realizaciones menor de 3:1.

55 En aquellas realizaciones donde se emplea un curativo, las composiciones de asfalto de esta invención pueden incluir de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 10, en otras realizaciones de aproximadamente 0,2 a aproximadamente 6, y en otras realizaciones de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 4 partes en peso de curativo por 100 partes en peso de asfalto. En estas u otras realizaciones, la formación de las composiciones de aglutinante de asfalto de la presente invención puede emplear menos de 3 partes, en otras realizaciones menos de 1 parte, en otras realizaciones menos de 0,5 partes, en otras realizaciones menos de 0,25 partes, en otras

realizaciones menos de 0,1 partes, y en otras realizaciones menos de 0,01 partes en peso de curativo (por ejemplo, azufre libre o azufre elemental) por 100 partes en peso de aglutinante de asfalto.

En una o más realizaciones, el pentasulfuro de fósforo puede emplearse en la práctica de la invención sin el uso de un ácido polifosfórico o derivado del mismo. En ciertas realizaciones, en la práctica de la invención se emplea menos de 1 parte en peso, en otras realizaciones menos de 0,1 partes en peso, en otras realizaciones menos de 0,05 partes en peso, y en otras realizaciones menos de 0,001 partes en peso de ácido polifosfórico o un derivado del mismo, por 100 partes en peso de asfalto. En una o más realizaciones, no se emplea o se añade ácido polifosfórico a las composiciones de asfalto. En una o más realizaciones, las composiciones de asfalto de esta invención carecen de ácido polifosfórico o los productos de reacción del mismo con uno o más constituyentes de la composición de asfalto.

En una o más realizaciones, las composiciones de asfalto de la presente invención pueden incluir menos del 1%, en otras realizaciones menos del 0,5%, en otras realizaciones menos del 0,1% y en otras realizaciones menos del 0,05% en peso de un compuesto de organofósforo. En estas u otras realizaciones, las composiciones de asfalto de la presente invención carecen sustancialmente de compuestos de organofósforo, donde carecer sustancialmente se refiere a aquella cantidad o menor de compuesto de organofósforo que no tiene un impacto apreciable sobre la composición. Los compuestos de organofósforo incluyen aquellos descritos en las Patentes de Estados Unidos N° 5.990.206 y 6.024.788.

En una o más realizaciones, las composiciones de aglutinante de asfalto modificado de esta invención pueden prepararse introduciendo un aglutinante de asfalto con una cantidad deseada de polímero (por ejemplo, un polímero insaturado) y pentasulfuro de fósforo a una temperatura deseada. En una realización, el polímero y el pentasulfuro de fósforo pueden añadirse al aglutinante de asfalto fundido a temperaturas mayores de aproximadamente 120°C, o en otras realizaciones de aproximadamente 140°C a aproximadamente 210°C. En una o más realizaciones, el pentasulfuro de fósforo, el polímero, y el asfalto pueden mezclarse o combinarse después de o durante la introducción de los mismos. La mezcla puede continuar entonces durante aproximadamente 25 a aproximadamente 400 minutos a una temperatura de aproximadamente 145°C a aproximadamente 205°C (o en otras realizaciones de aproximadamente 160°C a aproximadamente 193°C). En una o más realizaciones, la mezcla del aglutinante de asfalto, el polímero y el pentasulfuro de fósforo puede someterse a cizalla para dispersar el polímero rápidamente en el asfalto. El cizallado puede conseguirse, por ejemplo, dentro de un molino de alta cizalla tal como el producido por Siefert. En otras realizaciones, puede emplearse una mezcla de baja cizalla sencilla donde el tiempo es menos importante. En una o más realizaciones, el aglutinante de asfalto modificado resultante de la composición es una mezcla homogénea, que es una mezcla donde menos del 1% en peso del polímero se separa del asfalto a 2°C como se determina por ASTM D-7173.

En una o más realizaciones, el pentasulfuro de fósforo puede añadirse ventajosamente a la composición de aglutinante de asfalto junto con (es decir, simultáneamente con) el polímero. En otras palabras, no es necesario premezclar el pentasulfuro de fósforo en el aglutinante de asfalto antes de la adición del polímero. Igualmente, no es necesario premezclar el polímero en la composición de aglutinante de asfalto antes de la adición del pentasulfuro de fósforo.

En las realizaciones, el pentasulfuro de fósforo y el polímero se añaden directamente al aglutinante de asfalto (por ejemplo, el aglutinante de asfalto fundido) sin premezclar el pentasulfuro de fósforo y el polímero insaturado juntos. El pentasulfuro de fósforo y el polímero pueden añadirse simultánea o secuencialmente al aglutinante de asfalto. En una o más realizaciones, donde el pentasulfuro de fósforo y el polímero se añaden a la misma composición de aglutinante, el pentasulfuro de fósforo puede añadirse en primer lugar, seguido del polímero. En otras realizaciones, el polímero puede añadirse al aglutinante de asfalto en primer lugar, seguido de la adición del pentasulfuro de fósforo.

En otras realizaciones más, el pentasulfuro de fósforo y el polímero insaturado pueden introducirse por separado y mezclarse con las composiciones de aglutinante de asfalto por separado y, después, las composiciones de aglutinante individuales pueden introducirse y mezclarse posteriormente. Por ejemplo, el pentasulfuro de fósforo puede añadirse a una primera composición de aglutinante de asfalto para formar una primera composición de aglutinante de mezcla madre. Igualmente, el polímero puede añadirse a una segunda composición de aglutinante de asfalto para formar una segunda composición de aglutinante de mezcla madre. La primera y segunda composiciones de mezcla madre pueden introducirse después y mezclarse entre sí para formar una composición de aglutinante de asfalto modificado de acuerdo con la presente invención.

En una o más realizaciones, la presente invención proporciona un método con el que un concentrado de pentasulfuro de fósforo y aglutinante de asfalto se introduce y mezcla con un concentrado de polímero y aglutinante de asfalto. Este método permite ventajosamente un transporte y/o almacenamiento eficaz de las composiciones de pentasulfuro de fósforo y/o de las composiciones de aglutinante de asfalto polimérico. En otras palabras, se ha descubierto ventajosamente que no introduciendo y combinando el polímero, el pentasulfuro de fósforo y el aglutinante de asfalto, pueden conseguirse mayores concentraciones de pentasulfuro de fósforo y/o polímero dentro

de una composición de aglutinante de asfalto siempre y cuando el pentasulfuro de fósforo y el polímero insaturado se introduzcan y mezclen en concentrados de aglutinante diferentes. Ventajosamente, los concentrados pueden transportarse a localizaciones más regionales donde pueden introducirse y mezclarse entre sí, y/o pueden diluirse ventajosamente con un aglutinante de asfalto adicional en las localizaciones regionales.

5 En una o más realizaciones, el concentrado de aglutinante de pentasulfuro de fósforo puede incluir más de 0,5 partes en peso, en otras realizaciones más de 2,0 partes en peso, en otras realizaciones más de 5,0 partes en peso, y en otras realizaciones más de 8,0 partes en peso de pentasulfuro de fósforo por 100 partes en peso de asfalto. En estas u otras realizaciones, el concentrado de aglutinante de pentasulfuro de fósforo puede incluir hasta 10 partes en peso, y en otras realizaciones hasta 12 partes en peso de pentasulfuro de fósforo por 100 partes en peso de
10 aglutinante de asfalto. Los expertos en la materia apreciarán que la capacidad para procesar y manipular el asfalto (por ejemplo, capacidad de bombeo según AASHTO T316) puede dictar los niveles superiores de pentasulfuro de fósforo que pueden añadirse a un aglutinante de asfalto.

Análogamente, el concentrado de aglutinante de polímero puede incluir más de 5 partes en peso, en otras realizaciones más de 10 partes en peso, en otras realizaciones más de 15 partes en peso, y en otras realizaciones más de 18 partes en peso de polímero por 100 partes en peso de asfalto. En estas u otras realizaciones, el
15 concentrado de aglutinante de polímero puede incluir hasta 20 partes en peso, en otras realizaciones hasta 25 partes en peso, y en otras realizaciones hasta 30 partes en peso de polímero por 100 partes en peso de aglutinante de asfalto. Los expertos en la materia apreciarán que la capacidad para procesar y manipular el asfalto (por ejemplo, la capacidad de bombeo por AASHTO T316) puede dictar los niveles superiores del polímero que pueden añadirse a un aglutinante de asfalto. Otros factores que pueden impactar en el límite superior de la concentración de polímero
20 incluyen el peso molecular del polímero, la macroestructura del polímero y las características del asfalto.

En una o más realizaciones, el asfalto empleado para preparar el concentrado de aglutinante de pentasulfuro de fósforo puede tener diferentes características que el asfalto empleado para preparar el concentrado de aglutinante de polímero. Por ejemplo, en una realización, el asfalto empleado para preparar el concentrado de aglutinante de
25 polímero puede ser un asfalto más blando que si se usa para preparar el concentrado de aglutinante de pentasulfuro de fósforo. Esto puede ser ventajoso porque pueden añadirse mayores cargas de polímeros a un asfalto más blando, proporcionando de esta manera la capacidad de transportar y/o almacenar más polímero con menos asfalto. También, preparando el concentrado de aglutinante de pentasulfuro de fósforo y el concentrado de aglutinante de polímero con distinto asfalto, pueden conseguirse propiedades deseables tras la mezcla. Por ejemplo, el
30 concentrado de aglutinante de pentasulfuro de fósforo puede prepararse con un asfalto relativamente duro y, cuando se mezcla con el concentrado de aglutinante de polímero preparado con un asfalto relativamente blando, puede conseguirse una dureza entre los aglutinantes de asfalto empleados para preparar los concentrados.

En la Figura 1 se muestra una realización particular del método de acuerdo con la presente invención. Un recipiente de almacenamiento de pentasulfuro de fósforo 22, un recipiente de almacenamiento de aglutinante de asfalto 24, y un recipiente de almacenamiento de polímero insaturado 26 pueden situarse en una instalación de aglutinante de
35 asfalto modificado 12. Un concentrado de aglutinante de pentasulfuro de fósforo 28 puede formarse introduciendo y mezclando pentasulfuro de fósforo y aglutinante de asfalto. La etapa de introducción y mezcla puede conseguirse añadiendo pentasulfuro de fósforo particulado a una composición de aglutinante de asfalto mantenida a una temperatura de aproximadamente 120°C a aproximadamente 205°C. Igualmente, un concentrado de aglutinante de
40 polímero insaturado 30 puede prepararse introduciendo y mezclando polímero insaturado con aglutinante de asfalto. La introducción y mezcla del polímero insaturado y el aglutinante puede conseguirse añadiendo gránulos de polímero insaturado a una composición de aglutinante de asfalto fundido mantenido a una temperatura de aproximadamente 120°C a aproximadamente 205°C. Los concentrados de aglutinante de asfalto respectivos (es decir, el concentrado 28 y el concentrado 30) pueden transportarse entonces a una terminal 14. El transporte de los
45 concentrados puede ocurrir mediante un vehículo de transporte calentado o aislado. Ventajosamente, estos concentrados pueden transportarse mediante un vehículo de transporte aislado a la terminal 14 localizada hasta y más allá de 1.609 km (1.000 millas) de la instalación de aglutinante de asfalto modificado 12.

En la localización terminal 14, el concentrado de aglutinante de pentasulfuro de fósforo y el concentrado de aglutinante de polímero insaturado pueden introducirse y mezclarse. Esta introducción y mezcla puede ocurrir a
50 temperaturas de aproximadamente 145°C a aproximadamente 170°C. También, los concentrados, antes o después de su introducción y mezcla, pueden diluirse con un aglutinante de asfalto adicional, que puede almacenarse en la terminal 14 dentro del recipiente 32. El aglutinante modificado 34, que se diluye a un nivel deseado de pentasulfuro de fósforo y/o polímero insaturado como se proporciona en este documento, puede transportarse entonces a una planta de mezcla en caliente 16. El transporte de esta composición de aglutinante de asfalto modificado puede
55 ocurrir dentro de un recipiente de transporte calentado o aislado y puede transportarse hasta y más allá de 482,8 km (300 millas) a la planta de mezcla en caliente 16.

En una planta de mezcla en caliente 16, la composición de aglutinante modificado puede introducirse y mezclarse con el agregado 36 para formar una composición de pavimentación 38. Los métodos para introducir y mezclar el agregado y la composición de aglutinante modificado se conocen en la técnica e incluyen mezcla discontinua y

mezcla continua. En una o más realizaciones, el agregado y el aglutinante de asfalto modificado se introducen y se mezclan precalentando en primer lugar el aglutinante de asfalto modificado a una temperatura de aproximadamente 120°C a aproximadamente 200°C. Una vez que la composición de pavimentación 38 se ha preparado, la composición de pavimentación puede transportarse a un sitio de trabajo (por ejemplo, el lecho del firme) donde el pavimento puede pavimentarse. El transporte de la composición de pavimentación puede ocurrir dentro de un vehículo de transporte calentado o aislado.

Las composiciones de aglutinante de asfalto modificado preparadas de acuerdo con la presente invención pueden emplearse para preparar composiciones de pavimentación de asfalto. Estas composiciones de pavimentación pueden incluir el aglutinante de asfalto modificado, el agregado, y otros constituyentes opcionales que pueden añadirse en las composiciones de pavimentación como se sabe en la técnica. El agregado convencional que se usa en la industria de pavimentación puede utilizarse en la práctica de esta realización. El agregado puede incluir rocas, piedras, escorias, piedra molida, grava, arena, sílice, o mezclas de una o más de las mismas. Los ejemplos específicos de agregados incluyen mármol, caliza, basalto, dolomita, arenisca, granito, cuarcita, escoria de acero, y mezclas de dos o más de los mismos.

El agregado típicamente tiene una amplia distribución de tamaños de partícula que varían desde partículas sub-micrométricas (por ejemplo, polvo) a masas del tamaño de pelotas de golf, tan grandes como 63 mm de diámetro. La mejor distribución del tamaño de partícula varía de una aplicación a otra.

Además del agregado y el aglutinante de asfalto modificado, las composiciones de pavimentación de la presente invención pueden incluir también otros constituyentes o ingredientes que pueden usarse en la preparación de composiciones de pavimentación de asfalto. Estos constituyentes o ingredientes adicionales pueden incluir fibras, agentes de liberación y cargas. Otros ejemplos incluyen hidróxido de calcio, polvo de areneros, fibras de celulosa, fibras basadas en propileno, y mezclas de dos o más de los mismos.

Las composiciones de pavimentación de asfalto de la presente invención pueden prepararse usando equipos y procedimientos convencionales. En una o más realizaciones, el agregado se mezcla con el aglutinante de asfalto modificado para obtener una pavimentación de asfalto básicamente homogénea. Por ejemplo, el agregado puede mezclarse con el aglutinante de asfalto modificado para producir una composición de pavimentación de asfalto sobre una base continua en una mezcladora convencional. En una o más realizaciones, la práctica de la presente invención elimina ventajosamente la necesidad de tratar el agregado antes de la formación del hormigón asfáltico.

Cuando se prepara una composición de pavimentación de asfalto, generalmente se mezcla de aproximadamente el 1 por ciento en peso a aproximadamente el 10 por ciento en peso del asfalto modificado y de aproximadamente el 90 por ciento en peso a aproximadamente el 99 por ciento en peso del agregado (basado en el peso total de la composición de pavimentación de asfalto). En otras realizaciones, las composiciones de pavimentación incluyen de aproximadamente el 2 a aproximadamente el 8 por ciento en peso del asfalto modificado.

Las composiciones de aglutinante de asfalto, así como las composiciones de pavimentación de asfalto, preparadas de acuerdo con la presente invención demuestran diversas propiedades ventajosas. En una o más realizaciones, las composiciones pueden almacenarse ventajosamente a temperaturas elevadas sin impactar perjudicialmente en el punto de separación del polímero y el aglutinante de asfalto.

Las composiciones de pavimentación de asfalto preparadas de acuerdo con la presente invención son particularmente ventajosas para preparar pavimentos. Estos pavimentos pueden incluir, aunque sin limitación, calzadas, pistas de despegue de aeropuertos, pasarelas, pistas, caminos para buggies, revestimiento de estanques, recubrimientos para vertederos, y cubiertas de puentes. También, las composiciones de aglutinante de asfalto modificado de la presente invención son ventajosas para preparar otras composiciones aparte de las composiciones de pavimentación. Por ejemplo, las composiciones de asfalto modificado pueden ser útiles en aplicaciones para tejados.

Para demostrar la práctica de la presente invención, se han preparado y ensayado los siguientes ejemplos. Los ejemplos, sin embargo, no deberían verse como limitantes del alcance de la invención. Las reivindicaciones servirán para definir la invención.

Ejemplos

Muestras 1-7

Las composiciones de aglutinante de asfalto se prepararon empleando el siguiente método. A un recipiente de lata de 0,95 litros (un cuarto de galón) se le añadieron 500 gramos de aglutinante de asfalto precalentado a 163°C. El aglutinante de asfalto se obtuvo de BP (Whiting, IN) y tenía una tasa de PG de 64-22 por AASHTO M320. Usando un calentador de lata de 0,95 litros (un cuarto de galón), el aglutinante de asfalto se calentó a 190°C y se hizo girar

ES 2 467 240 T3

5 en una mezcladora de alta cizalla Silverson, momento en el cual se añadió el pentasulfuro de fósforo particulado por adición directa del particulado al aglutinante de asfalto y los gránulos de polímero insaturado por adición directa de los gránulos al aglutinante de asfalto. La cizalla de la muestra dentro del recipiente continuó durante 30 minutos. Se puso una tapa sin apretar encima del recipiente, y el recipiente se puso en un horno ajustado a 163°C durante 18 horas. Tras la retirada del recipiente del horno, y la retirada de la tapa, se retiró cualquier capa de espuma presente. La muestra después se agitó y se vertió a través de un tamiz de malla 20, y el material tamizado se usó para preparar las muestras de ensayo.

10 La cantidad de modificador (por ejemplo, pentasulfuro de fósforo y polímero insaturado) añadido a cada muestra se indica en la Tabla I. Una parte de cada muestra se tomó y preparó en diversas muestras de ensayo según se requirió para cada ensayo normalizado empleado. Los métodos de ensayo empleados en estos Ejemplos se proporcionan en la Tabla I.

15 El polímero insaturado empleado en este conjunto de Muestras era un polímero radial que estaba caracterizado por aproximadamente un 16,5% de vinilo, era un 90% tetra-acoplado, incluía aproximadamente un 30% de bloques de estireno, tenía un pico de peso molecular básico (Mp) de aproximadamente 53 kg/mol, y un Mp después del acoplamiento de aproximadamente 228 kg/mol; este polímero se obtuvo con el nombre comercial 161-BTM (LCY; China).

La cantidad de polímero insaturado y pentasulfuro de fósforo se proporciona en la Tabla I en partes en peso por 100 partes en peso de asfalto (fa).

TABLA I

Muestras	Método de ENSAYO	1	2	3	4	5	6
Modificador (partes por 100 partes de asfalto)							
Polímetro Insaturado		---	1,25	---	1,25	1,25	1,25
Pentasulfuro de Fósforo		---	---	---	---	---	0,5
Ácido polifosfórico		---	---	---	---	0,5	---
Azufre		---	---	---	0,1	---	---
Análisis de Rendimiento							
Temperatura de Fallo DSR Original (°C)	AASHTO T315	65,5	69,0	70,6	71,6	72,5	78,7
Temperatura de Fallo DSR RTFO (°C)	AASHTO T240/T315	65,6	69,0	69,6	71,5	73,1	77,2
Ángulo de Fase a 76°C	AASHTO T315	89,0	87,4	87,5	79,4	85,1	69,7
Dureza (MPa)	AASHTO T313	210	228	205	195	210	166
Valor m	AASHTO T313	0,329	0,304	0,326	0,332	0,309	0,345
Calidad del Aglutinante PG (°C)	AASHTO M320	64-22	64-22	64-22	70-22	79-22	76-22
Calidad Real Estimada (°C)	n/a	65-24	69-22	69-24	71-25	72-22	77-26

(continuación)

Muestras	Método de ENSAYO	1	2	3	4	5	6
Difusión PG (°C)	n/a	89	91	93	96	94	103
Recuperación Elástica a 25°C (%)	AASHTO T301	24,0	44,0	34,0	72,5	48,5	87,5
Separación (°C)	ASTM D-7173	0,3	0,5	0,3	0,3	1,6	0,8
Punto de reblandecimiento (°C)	AASHTO T53	48,1	52,2	54,7	55,3	55,6	65,8

5 La calidad real estimada de PG es una medida de la difusión de temperatura en el intervalo de temperatura de rendimiento del aglutinante de asfalto. Añadiendo los números juntos da la difusión de temperatura de PG. Cuanto mayor sea el número, mayor será el intervalo de temperatura de rendimiento en el que el aglutinante de asfalto puede trabajar.

10 El aglutinante de asfalto de la Muestra 1, que es un aglutinante de asfalto puro, funciona en un intervalo de 89°C. La Muestra 2, que incluye el polímero saturado, muestra una mejora de 2°C, de 89°C a 91°C. La Muestra 3, que incluye pentasulfuro de fósforo, muestra una pequeña mejora en la difusión de temperatura de PG de 4°C sobre el asfalto base. La Muestra 4, que incluye polímero insaturado y azufre, muestra una mejora de 7°C sobre el aglutinante puro a 96°C. La Muestra 5, que incluye polímero insaturado y ácido polifosfórico, muestra una mejora de 5°C. La Muestra 6, que es indicativa de la presente invención, muestra inesperadamente una mejora de temperatura de 14°C sobre el asfalto base para producir una difusión de temperatura de PG 103°C. Adicionalmente, la recuperación elástica (recuperación de alargamiento a.k.a.) de la Muestra 6, que es del 87,5%, es excepcionalmente alta, lo que sugiere un aglutinante de asfalto de polímero altamente elástico que se consigue convencionalmente sólo con las cargas de polímero más altas. El punto de reblandecimiento, así como la alta temperatura de PG estimada de 77°C, sugiere una temperatura alta tecnológicamente útil para el aglutinante de asfalto modificado. Finalmente, el ángulo de fase para la Muestra 6 era de 69,7, que es un indicativo de una estructura elástica fuerte formada en el aglutinante de asfalto.

Muestras 8-13

25 Las composiciones de asfalto modificado adicionales se prepararon empleando métodos similares a los indicados en las muestras anteriores, aunque las muestras se prepararon empleando polímeros saturados para muestras comparativas (muestras 11, 12 y 13). La Tabla II proporciona la cantidad de cada modificador empleada en cada muestra, así como los resultados del análisis de rendimiento realizado en cada muestra.

30 El polímero insaturado empleado en la Muestra 8 era un polímero radial que estaba caracterizado por aproximadamente un 16,5% de vinilo, era un 90% tetra-acoplado, incluía aproximadamente un 30% de bloques de estireno, tenía un pico de peso molecular básico (Mp) de aproximadamente 53 kg/mol, y un Mp después del acoplamiento de aproximadamente 228 kg/mol; este polímero obtuvo con el nombre comercial 161-BTM (LCY; China); este polímero se ha denominado en las tablas Polímero Radial.

35 El polímero insaturado empleado en la Muestra 9 era un polímero lineal, di-acoplado que estaba caracterizado por aproximadamente un 13% de vinilo, era un 92% di-acoplado, incluía aproximadamente un 30% de bloques de estireno, tenía un pico de peso molecular básico (Mp) de aproximadamente 60 kg/mol, y un Mp después del acoplamiento de aproximadamente 106 kg/mol; este polímero se obtuvo con el nombre comercial 6302TM (LCY, China); este polímero se ha denominado en las tablas Polímero de Alto Peso Molecular.

40 El polímero insaturado empleado en la Muestra 10 era un polímero di-acoplado lineal, que estaba caracterizado por aproximadamente un 13% de vinilo, era un 25% di-acoplado, incluía aproximadamente un 30% de bloques de estireno, tenía un pico de peso molecular básico (Mp) de aproximadamente 50 kg/mol, y un Mp después del acoplamiento de aproximadamente 90 kg/mol; este polímero se obtuvo con el nombre comercial 6320TM (LCY, China); este polímero se ha denominado en las tablas Polímero de Peso Molecular Medio.

El polímero saturado empleado en la Muestra 11 era un copolímero de bloque de estireno-butadieno-estireno hidrogenado (S-E/B-S) que se obtuvo con el nombre comercial KRATONTM G1652.

5 El polímero saturado empleado en la Muestra 12 era una goma de etilenpropileno-dieno (EPDM), que se obtuvo con el nombre comercial EP35 (JSR; Japón) y estaba caracterizado por una Tg de aproximadamente -51°C, 0% de cristalinidad, una viscosidad Mooney (ML 1+4 a 10°C) de 91,6, un Mn de aproximadamente de 72 kg/mol, un Pm de aproximadamente de 214 kg/mol, y un MWD de aproximadamente 2,94, un contenido de etileno de aproximadamente el 52% y un contenido de dieno de aproximadamente 5,9%; se observa que este polímero no está completamente saturado.

El polímero saturado empleado en la Muestra 13 era un polímero de etileno-acetato de vinilo (EVA) que se obtuvo con el nombre comercial ELVAX™ 460 (DuPont).

TABLA II

Muestras	7	8	9	10	11	12	13
Modificador (partes por 100 partes de asfalto)							
Pentasulfuro de Fósforo	---	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Polímero Insaturado							
Polímero Radial	---	1,5	---	---	---	---	---
Alto Peso Molecular	---	---	1,5	---	---	---	---
Peso Molecular Medio	---	---	---	1,5	---	---	---
Polímero Saturado							
S-E/B-S	---	---	---	---	1,5	---	---
EPDM	---	---	---	---	---	1,5	---
EVA	---	---	---	---	---	---	1,5
Análisis de Rendimiento							
Temperatura de Fallo DSR Original (°C)	65,5	80,6	77,8	75,1	74,1	73,3	74,0
Temperatura de Fallo DSR RTFO (°C)	65,6	77,6	77,7	76,3	73,9	73,6	74,4
Ángulo de Fase a 76°C	89,0	67,3	71,6	81,0	86,4	86,7	84,0
Recuperación Elástica a 25°C (%)	24,0	87,5	87,5	83,5	52,0	38,5	41,5
Separación (°C)	0,3	0,5	0,3	0,3	1,1	0,3	0,4
Punto de reblandecimiento (°C)	48,1	69,4	64,2	57,5	55,8	56,1	56,9

10 La Muestra 7 en la Tabla II es el mismo aglutinante de asfalto puro empleado en la Muestra 1 de la Tabla I. Las muestras 8-10 incluyen polímeros insaturados, y los datos obtenidos a partir de ensayar estos aglutinantes de asfalto modificados muestran que estos polímeros insaturados producen aglutinantes que son más elásticos (ángulo de fase y recuperación elástica) de lo esperado para esas cargas de polímero. Esto indica inesperadamente que la combinación de polímero insaturado y pentasulfuro de fósforo produce un aglutinante de asfalto altamente elástico.

15 Adicionalmente, respecto a la Temperatura de Fallo DSR RTFO (envejecimiento), las muestras que incluyen polímero insaturado muestran mejoras entre 10,7°C y 12°C sobre el rendimiento a alta temperatura respecto al aglutinante de asfalto puro. Adicionalmente, las Muestras 8, 9 y 10 produjeron altas recuperaciones elásticas; de

hecho, cada una estaba por encima del 80%. Por otro lado, el uso de polímeros saturados (o de polímeros que tienen un bajo nivel de insaturación) mostró poca mejora elástica respecto al asfalto puro (hubo algo de mejora en la resistencia a alta temperatura, 8,3°C-8,8°C). En general, los datos de la Tabla II sugieren un efecto sinérgico entre el pentasulfuro de fósforo, el polímero insaturado, y el aglutinante de asfalto, que inesperadamente produce un aglutinante de asfalto elástico mejorado.

Muestras 14-23

Se prepararon varias composiciones de asfalto modificado empleando métodos similares a los usados en las muestras anteriores excepto que la proporción en peso entre el polímero insaturado y el pentasulfuro de fósforo varió de una muestra a otra mientras se mantenía el polímero a 1,25 partes en peso por 100 partes en peso de asfalto. El polímero insaturado empleado era un polímero radial que estaba caracterizado por aproximadamente un 16,5% de vinilo, era un 90% tetra-acoplado, incluía aproximadamente un 30% de bloques de estireno, tenía un pico de peso molecular básico (Mp) de aproximadamente 53 kg/mol, y un Mp después del acoplamiento de aproximadamente 228 kg/mol; este polímero se obtuvo con el nombre comercial 161-B™ (LCY; China). La Tabla III proporciona la proporción en peso entre el polímero y el pentasulfuro de fósforo, así como los resultados de ensayo de cada muestra.

TABLA III

Muestras	14*	15*	16	17	18	19	20	21	22*	23*
Modificador (partes por 100 de asfalto)										
Polímero: pentasulfuro de fósforo	12,5:1	9:1	5:1	3,1:1	2,5:1	2,1:1	1,8:1	1,6:1	1:1	1:2
Análisis de rendimiento										
Temperatura de Fallo DSR Original (°C)	70,6	72,7	73,0	76,7	78,7	81,0	83,1	83,5	79,8	86,5
Temperatura de Fallo DSR RTFO (°C)	71,2	71,9	72,3	74,8	77,2	78,8	80,4	80,8	77,2	84,3
Ángulo de Fase a 76°C	81,8	78,4	75,3	71,3	69,7	66,5	65,6	65,9	81,2	76,6
Recuperación elástica a 25°C (%)	69,0	72,5	78,0	83,5	87,5	89,0	88,0	88,0	38,5	41,5
Punto de reblandecimiento (°C)	53,9	56,7	57,5	61,9	65,8	69,7	72,5	72,2	60,8	67,8
Separación (°C)	0,3	0,3	0,5	0,5	0,8	0,5	0,5	0,5	0,8	0,3
* para comparación										

Los datos de la Tabla III muestran un efecto inesperado del cambio de la proporción de polímero a pentasulfuro de fósforo. A medida que disminuye la proporción, la recuperación elástica del aglutinante modificado aumenta, alcanzando un pico a aproximadamente 1,8:1. A medida que la proporción continua disminuyendo, la recuperación elástica empieza entonces a disminuir. Adicionalmente, el ángulo de fase disminuye uniformemente hasta la proporción de 1,8:1 y después aumenta por debajo de esa proporción.

Muestras 24-33

- De una manera similar a las Muestras 14-23, se prepararon composiciones de asfalto modificado adicionales y la proporción en peso entre el polímero insaturado y el pentasulfuro de fósforo se varió mientras se mantenía el polímero a 1,25 partes en peso por 100 partes en peso de asfalto. Estas muestras difieren de las Muestras 14-23 basándose en el polímero insaturado empleado, que era un polímero di-acoplado lineal que estaba caracterizado por aproximadamente un 13% de vinilo, era un 25% di-acoplado, incluía aproximadamente un 30% de bloques de estireno, tenía un pico de peso molecular básico (Mp) de aproximadamente 50 kg/mol, y un Mp después del acoplamiento de aproximadamente 90 kg/mol; este polímero se obtuvo con el nombre comercial 6320TM (LCY; China).
- 10 La Tabla IV proporciona la proporción en peso entre el polímero y el pentasulfuro de fósforo, así como los resultados del ensayo de cada Muestra.

TABLA IV

Muestras	24*	25*	26	27	28	29	30	31	32*	33*
Modificador (partes por 100 de asfalto)										
Polímero: pentasulfuro de fósforo	12,5:1	9:1	5:1	3,1:1	2,5:1	2,1:1	1,8:1	1,6:1	1:1	1:2
Análisis de rendimiento										
Temperatura de Fallo DSR Original (°C)	69,4	69,9	70,9	73,3	74,7	77,2	78,4	80,2	81,7	87,2
Temperatura de Fallo DSR RTFO (°C)	69,4	69,4	70,7	73,0	73,2	76,1	78,2	78,8	80,3	85,7
Ángulo de Fase a 76°C	86,3	86,0	85,5	83,7	81,7	78,0	75,5	73,1	76,7	73,8
Recuperación elástica a 25°C (%)	64,0	66,5	71,5	74,5	81,5	73,5	84,5	83,0	45,0	40,5
Punto de reblandecimiento (°C)	52,5	53,6	55,0	56,7	57,2	60,8	61,7	62,8	64,4	68,9
Separación (°C)	0,5	0,3	0,3	0,3	0,5	0,3	0,3	0,3	0,3	0,5
* para comparación										

- 15 Al igual que con los datos de la Tabla III, los datos de la Tabla IV muestran que a medida que disminuía la proporción, aumentaba la recuperación elástica, alcanzando un pico a 1,8:1. Análogamente, la recuperación elástica empezaba a disminuir inesperadamente por debajo de esta proporción. El ángulo de fase seguía un patrón de disminución del ángulo de fase con la disminución de las proporciones hasta 1,6:1, y después aumentaba.

Muestras 34-45

- 20 Se prepararon composiciones de asfalto modificado adicionales empleando métodos similares a los usados en las muestras anteriores excepto que la eficacia del pentasulfuro de fósforo se comparó con la de otros compuestos. La naturaleza de los diversos compuestos se proporciona en la Tabla VI junto con el resultado del ensayo de cada Muestra.

- 25 El polímero insaturado empleado era un polímero radial que estaba caracterizado por aproximadamente un 16,5% de vinilo, era un 90% tetra-acoplado, incluía aproximadamente el 30% de bloques de estireno, tenía un pico de peso molecular básico (Mp) de aproximadamente 53 kg/mol y un Mp después del acoplamiento de aproximadamente 228

kg/mol; este polímero se obtuvo con el nombre comercial 161-B™ (LCY; China).

TABLA V

Muestras	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45
Modificador (partes por 100 de asfalto)												
Polímero	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Aditivo												
P ₂ S ₅	0,5	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
ZnS	---	0,5	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
Al ₂ S ₃	---	---	0,5	---	---	---	---	---	---	---	---	---
FeS	---	---	---	0,5	---	---	---	---	---	---	---	---
Sb ₂ S ₃	---	---	---	---	0,5	---	---	---	---	---	---	---
MoS ₂	---	---	---	---	---	0,5	---	---	---	---	---	---
Sb ₂ S ₅	---	---	---	---	---	---	0,5	---	---	---	---	---
SeS ₂	---	---	---	---	---	---	---	0,5	---	---	---	---
P ₂ O ₅	---	---	---	---	---	---	---	---	0,5	---	---	---
H ₃ PO ₄	---	---	---	---	---	---	---	---	---	0,5	---	---
PCl ₃	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	0,5	---
POCl ₃	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	0,5
Análisis de Rendimiento												
Temperatura de Fallo DSR RTFO (°C)	78,1	70,6	70,6	70,9	70,6	69,0	71,6	71,8	73,6	74,1	70,6	70,5
Recuperación Elástica a 25°C (%)	87,5	49,0	65,0	49,5	50,5	45,0	67,0	44,0	56,0	62,0	51,0	51,0
Punto de reblandecimiento (°C)	63,3	51,9	53,3	51,9	52,2	51,7	53,3	51,1	56,9	55,6	55,8	56,4

5 Los datos de la Tabla V muestran, comparando muchos otros compuestos con el pentasulfuro de fósforo, un resultado inesperado que es que el pentasulfuro de fósforo tiene consistentemente la mayor dureza medida después de la temperatura de fallo DSR RTFO. Adicionalmente, el pentasulfuro de fósforo producía una recuperación elástica significativamente mayor. Finalmente, el pentasulfuro de fósforo producía el mayor punto de reblandecimiento global.

Muestras 46-51

ES 2 467 240 T3

Se prepararon muestras adicionales usando técnicas similares a las proporcionadas anteriormente. En esta serie de muestras, se varió la cantidad de carga de polímero por 100 partes en peso de asfalto. La cantidad de polímero en cada muestra se proporciona en la Tabla VI junto con los resultados del ensayo que se realizó.

5 En las Muestras 46 y 49, el polímero insaturado era un polímero radial que estaba caracterizado por aproximadamente un 16,5% de vinilo, era un 90% tetra-acoplado, incluía aproximadamente un 30% de bloques de estireno, tenía un pico de peso molecular básico (Mp) de aproximadamente 53 kg/mol, y un Mp después del acoplamiento de aproximadamente 228 kg/mol; este polímero se obtuvo con el nombre comercial 161-B™ (LCY; China) y se denomina Polímero Radial.

10 En las Muestras 47 y 50, el polímero insaturado era un polímero di-acoplado, lineal, que estaba caracterizado por aproximadamente un 13% de vinilo, era un 92% di-acoplado, incluía aproximadamente un 30% de bloques de estireno, tenía un pico de peso molecular básico (Mp) de aproximadamente 60 kg/mol, y un Mp después del acoplamiento de aproximadamente 106 kg/mol; este polímero se obtuvo con el nombre comercial 6302™ (LCY; China); este polímero se ha denominado en las tablas Polímero de Alto Peso Molecular.

15 En las Muestras 48 y 51, el polímero insaturado era un polímero di-acoplado lineal que estaba caracterizado por aproximadamente un 13% de vinilo, era un 25% di-acoplado, incluía aproximadamente un 30% de bloques de estireno, tenía un pico de peso molecular básico (Mp) de aproximadamente 50 kg/mol, y un Mp después del acoplamiento de aproximadamente 90 kg/mol; este polímero se obtuvo con el nombre comercial 6320™ (LCY; China); este polímero se ha denominado en las tablas Polímero de Peso Molecular Medio.

TABLA VI

Muestras	46	47	48	49	50	51
Modificador (partes por 100 de asfalto)						
Polímero						
Polímero Radial	4	---	---	1,5	---	---
Polímero de Alto Peso Molecular	---	4	---	---	1,5	---
Polímero de Peso Molecular Medio	---	---	4	---	---	1,5
Pentasulfuro de Fósforo	---	---	---	0,5	0,5	0,5
Azufre	0,1	0,1	0,1	--	--	--
Análisis de Rendimiento						
Temperatura de Fallo DSR Original (°C)	81,6	80,7	76,4	80,6	77,8	75,1
Temperatura de Fallo DSR RTFO (°C)	77,2	76,6	74,0	77,6	77,7	76,3
Ángulo de Fase a 76°C	64,7	66,3	72,2	67,3	71,6	81,0
Recuperación Elástica a 25°C (%)	91,0	88,5	84,5	87,5	87,5	83,5

20 La Tabla VI muestra que 4 partes de polímero por 100 partes en peso de asfalto junto con azufre como acelerador dieron resultados muy similares al uso de 1,5 partes en peso de polímero por 10 partes en peso de asfalto usando pentasulfuro de fósforo. Significativamente, los resultados conseguidos entre las muestras relacionadas fueron sustancialmente similares en cada uno de los criterios de rendimiento. Esto es ventajoso en tanto que la presente invención permite un rendimiento comparable a una carga de polímero mucho menor.

25

Sin desear unirse a una teoría o mecanismo de reacción particular, se cree que las composiciones de aglutinante de asfalto modificado de una o más realizaciones de la presente invención pueden incluir reticulantes reactivos entre los componentes del aglutinante de asfalto y el polímero insaturado. Se especula que estos reticulantes reactivos pueden incluir átomos de fósforo y azufre que se enlazan entre los constituyentes basados en hidrocarburo en el

aglutinante de asfalto, tales como asfaleno, y/o las cadenas de polímero. En una o más realizaciones, los reticulantes reactivos pueden incluir grupos fósforo-azufre unidos a los átomos de carbono de los constituyentes del aglutinante de asfalto y/o polímero. En estas u otras realizaciones, los reticulantes pueden incluir grupos fósforo-azufre-fósforo unidos a los átomos de carbono del aglutinante de asfalto y/o polímero. Por ejemplo, el reticulante reactivo puede incluir un enlace representado por carbono-fósforo-azufre-fósforo-carbono, donde los átomos de carbono son parte de los constituyentes respectivos dentro del aglutinante de asfalto y/o polímero. Se cree que los enlaces fósforo-azufre son reactivos, lo que significa que son susceptibles de ataque por otras especies reactivas tales como nucleófilos. En lo que respecta a que los nucleófilos están fácilmente presentes en los aglutinantes de asfalto, se cree que puede existir una situación dinámica dentro de los aglutinantes de asfalto modificados de la presente invención con lo que el reticulante reactivo puede ser atacado y formar uniones de fósforo y azufre con diversos constituyentes dentro del aglutinante de asfalto o quizás incluso con el polímero insaturado. Se cree que los reticulantes de fósforo-azufre pueden conseguirse mediante compuestos que pueden proporcionar tanto una fuente de azufre como una fuente de fósforo en una disposición molecular particular. Un compuesto tal que pueda proporcionar estas fuentes, y que se ha encontrado que proporciona inesperadamente composiciones de aglutinante de asfalto modificado únicas junto con polímeros, es el pentasulfuro de fósforo.

En una o más realizaciones de la presente invención, una ventaja que se ha conseguido inesperadamente es la capacidad de conseguir composiciones de aglutinante de asfalto tecnológicamente útiles y modificadas a una carga de polímero relativamente baja basándose en el peso del aglutinante de asfalto. Por ejemplo, en una o más realizaciones, las composiciones de aglutinantes de asfalto modificado preparadas con pentasulfuro de fósforo y menos de 2,5 partes en peso, en otras realizaciones menos de 2,0 partes en peso, en otras realizaciones menos de 1,8 partes en peso, y en otras realizaciones menos de 1,5 partes en peso de polímero demuestran un ángulo de fase a 76°C, determinado de acuerdo con AASHTO T315, menor de 80°C, en otras realizaciones menor de 77°C, en otras realizaciones menor de 75°C, en otras realizaciones menor de 72°C, y en otras realizaciones menor de 70°C. Análogamente, en una o más realizaciones, las composiciones de aglutinante de asfalto modificado preparadas con pentasulfuro de fósforo y menos de 2,5 partes en peso, en otras realizaciones menos de 2,0 partes en peso, en otras realizaciones menos de 1,8 partes en peso, y en otras realizaciones menos de 1,5 partes en peso de polímero demuestran una recuperación de alargamiento (recuperación elástica a.k.a.) a 25°C, determinada de acuerdo con AASHTO T301, mayor del 75%, en otras realizaciones mayor del 77%, en otras realizaciones mayor del 80%, en otras realizaciones mayor del 83%, y en otras realizaciones mayor del 85%.

30

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para preparar una composición de aglutinante de asfalto modificado, comprendiendo el proceso:
mezclar asfalto, un polímero insaturado y pentasulfuro de fósforo para formar una composición de asfalto modificado, donde el polímero insaturado y el pentasulfuro de fósforo se añaden directamente al aglutinante de asfalto antes de cualquier premezcla o pre-combinación del polímero insaturado y el pentasulfuro de fósforo, donde la proporción en peso de polímero a pentasulfuro de fósforo es al menos 1,3:1 y menor de 5:1.
2. Una composición de pavimentación de asfalto preparada introduciendo y mezclando la composición de aglutinante de asfalto modificado de la reivindicación 1 con agregado.
3. Una superficie de carretera preparada a partir de la composición de pavimentación de asfalto de la reivindicación 2.
4. La superficie de carretera de la reivindicación 3, donde la composición de aglutinante de asfalto modificado incluye menos de 4 partes en peso de polímero por 100 partes en peso de aglutinante de asfalto.
5. El proceso de la reivindicación 1, donde el polímero es un polímero insaturado que incluye al menos 5 dobles enlaces no conjugados por 100 átomos de carbono en el polímero.
6. El proceso de la reivindicación 1, donde el pentasulfuro de fósforo se introduce en el aglutinante de asfalto por adición directa del pentasulfuro de fósforo al asfalto.
7. El proceso de la reivindicación 1, donde el pentasulfuro de fósforo se introduce como un material particulado sólido que incluye menos del 5 por ciento en peso de material de hidrocarburo.
8. El proceso de la reivindicación 1, donde la composición de asfalto modificado incluye de aproximadamente 0,001 a aproximadamente 10 partes en peso de pentasulfuro de fósforo por 100 partes en peso de aglutinante de asfalto.
9. El proceso de la reivindicación 1, donde la composición de asfalto modificado incluye de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 5 partes en peso de pentasulfuro de fósforo por 100 partes en peso de aglutinante de asfalto.

