(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 993 708**

(21) Número de solicitud: 202330537

(51) Int. Cl.:

C08L 91/00 (2006.01)
C08L 93/00 (2006.01)
C08L 93/04 (2006.01)
C04B 16/00 (2006.01)

(12) SOLICITUD DE PATENTE A1

(22) Fecha de presentación:

28.06.2023

(43) Fecha de publicación de la solicitud:

07.01.2025

(71) Solicitantes:

EIFFAGE INFRAESTRUCTURAS S.A.U. (50.00%)
Polígono Industrial Carretera de la Isla
C/ Río viejo s/n
41703 DOS HERMANAS (Sevilla) ES y
UNIVERSIDAD DE HUELVA (50.00%)

(72) Inventor/es:

LICTEVOUT, Romain;
TORRES PÉREZ, Juana;
HIDALGO PÉREZ, María Elena;
ÁLVAREZ BARAJAS, Rodrigo;
PARTAL LÓPEZ, Pedro;
NAVARRO DOMÍNGUEZ, Francisco J.;
MARTÍNEZ BOZA, Francisco J. y
CUADRI VEGA, Antonio

(74) Agente/Representante:

VEIGA SERRANO, Mikel

(54) Título: **COMPOSICIÓN LIGANTE PARA FABRICACION DE MEZCLAS ASFÁLTICAS**

(57) Resumen:

Se describen composiciones ligantes o aglutinantes sustitutivas de composiciones ligantes bituminosas. Dichas composiciones ligantes son útiles en la preparación de mezclas asfálticas para firmes de carretera.

ES 2 993 708 A1

DESCRIPCIÓN

COMPOSICIÓN LIGANTE PARA FABRICACION DE MEZCLAS ASFÁLTICAS

CAMPO TÉCNICO

El presente documento se refiere al campo de composiciones ligantes o aglutinantes que pueden ser empleadas en sustitución de composiciones ligantes bituminosas. Dichas composiciones ligantes son útiles en la preparación de mezclas asfálticas para firmes de carretera.

ESTADO DE LA TÉCNICA

La reducción del impacto de la actividad humana en el medio ambiente representa hoy en día uno de los mayores objetivos mundiales. El reciclado de materiales permite reducir dicho impacto.

En particular, la fabricación de mezclas asfálticas que utilizan composiciones ligantes bituminosas es una actividad con una huella medioambiental importante a nivel de consumo de energía y emisión de gases de efecto invernadero. Además, de manera habitual, dichas mezclas se elaboran con betunes, que son materiales obtenidos a partir de petróleo y por tanto no renovables a escala humana.

Por dicho motivo, se han desarrollado composiciones ligantes que intentan sustituir, al menos parcialmente, dichos betunes por otros componentes teniendo en cuenta dichos factores medioambientales y al mismo tiempo, teniendo en cuenta los factores económicos requeridos en dicho sector.

Si bien las soluciones propuestas hasta ahora presentan un gran interés medioambiental, es todavía una necesidad el desarrollo de composiciones ligantes, y de mezclas asfálticas, que tengan un menor impacto medioambiental, y en particular, composiciones ligantes que puedan ser utilizadas en sustitución de ligantes bituminosos.

DESCRIPCIÓN BREVE

El objetivo de la presente invención es, por tanto, proporcionar composiciones ligantes de sustitución de composiciones ligantes bituminosas, y que por tanto no comprendan betunes derivados del petróleo, para la preparación de mezclas asfálticas para firmes de carretera. Es decir, la presente invención tiene como objetivo proporcionar composiciones ligantes sustitutivas de las composiciones ligantes bituminosas habitualmente utilizadas en la fabricación de mezclas asfálticas de carreteras. La ausencia de betunes derivados del petróleo en las composiciones ligantes descritas en la presente invención permite reducir el impacto medioambiental en la fabricación de dichas mezclas asfálticas.

Además, es un objetivo de la presente invención proporcionar composiciones ligantes de sustitución de composiciones ligantes bituminosas, que sean adecuadas para la preparación de una gran variedad de mezclas asfálticas para firmes de carretera, incluyendo también mezclas asfálticas que comprendan en su composición otros materiales que reduzcan el impacto medioambiental, tales como el asfalto recuperado (RA) y o las partículas de neumático al final de su vida útil (NFVU), obtenidas de, respectivamente, el reciclado de firme de carretera y de neumáticos usados.

Así un aspecto de la presente descripción se refiere a una composición ligante de substitución de composiciones ligantes bituminosas, en donde dicha composición ligante se caracteriza porque comprende:

i. al menos una resina modificada por esterificación con una viscosidad dinámica $\mathbf{V_R}$ medida de acuerdo a la norma UNE-EN 13302:2018 en Pa·s a 135 ºC, en el intervalo 10-100 s^{-1}, superior o igual a 10 Pa·s, preferentemente entre 10 Pa·s y 250 Pa·s;

ii. al menos un aceite con un contenido en componentes aromáticos y nafténicos, en porcentaje en peso en relación al peso total del aceite y según un orden creciente de preferencia, menor o igual a 30%, 25%, 20%, 19%, 18%, 17%, 16%, 15%; y con una viscosidad cinemática $\mathbf{V_A}$ de entre 6 cSt y 15 cSt a 100 ºC, determinada de acuerdo a las normas UNE-EN 13302:2018 y UNE-EN 15326:2007+A1:2009.

Las viscosidades dinámicas fueron medidas en el intervalo 10-100 s^{-1} de acuerdo a la norma UNE-EN 13302:2018 en Pa·s. La viscosidad cinemática fue determinada a partir de la viscosidad dinámica medida en el intervalo 10-100 s^{-1} de acuerdo a la norma UNE-EN 13302:2018 en Pa·s y la densidad medida de acuerdo con la norma UNE-EN 15326:2007+A1:2009 a la temperatura indicada.

Opcionalmente, de manera ventajosa, la composición de ligante de la presente invención comprende además:

iii. al menos un modificador de características reológicas y/o ópticas, tal como se describe en las reivindicaciones y en la presente descripción.

Dicha composición ligante es adecuada para la preparación de mezclas asfálticas y se caracteriza además porque comprende:

- una viscosidad dinámica $\mathbf{V_L}$, medida de acuerdo con la norma UNE-EN 13302:2018 en Pa·s a 135ºC en el intervalo 10-100s^{-1}, igual o menor a 3 Pa·s; y.

- un punto de reblandecimiento $T_{R\&B}$ medido de acuerdo a la norma UNE-EN 1427:2015 en ºC, comprendido según un orden creciente de preferencia entre 10ºC y 100ºC, 15ºC y 95ºC, 25ºC y 90ºC; y
- un rango de penetración **P** medido de acuerdo con la norma UNE-EN 1426:2015 en $_{1/10}$mm a 25ºC, comprendido según un orden creciente de preferencia entre $10_{1/10}$mm y $330_{1/10}$mm, $11_{1/10}$mm y $275_{1/10}$mm, $12_{1/10}$mm y $250_{1/10}$mm, $14_{1/10}$mm y $240_{1/10}$mm, $15_{1/10}$mm y $220_{1/10}$mm.

Otro aspecto de la presente invención se refiere a una emulsión de ligante que comprende una composición ligante, tal como se especifica en la presente descripción y reivindicaciones, agua y al menos un emulgente.

Otro aspecto de la presente invención se refiere a una mezcla asfáltica que comprende una composición ligante o una emulsión de ligante, tal como se especifica en la presente descripción y reivindicaciones, y uno o más tipos de áridos.

Otro aspecto de la presente invención se refiere a un método de preparación de una mezcla asfáltica que comprende mezclar una composición ligante o una emulsión de ligante, tal como se especifica en la presente descripción y reivindicaciones, y uno o más tipos de áridos.

Finalmente, otro aspecto de la invención se refiere a un firme de carretera obtenible a partir de una mezcla asfáltica de acuerdo con las reivindicaciones y la presente descripción.

DESCRIPCIÓN DETALLADA

Tal como se ha indicado, la presente invención se refiere, en un primer aspecto, a una composición ligante de substitución de composiciones ligantes bituminosas, en donde dicha composición ligante se caracteriza porque comprende:

i. al menos una resina modificada por esterificación con una viscosidad dinámica V_R medida de acuerdo a la norma UNE-EN 13302:2018 en Pa·s a 135 ºC, en el intervalo 10-100 s^{-1}, superior o igual a 10 Pa·s;

ii. al menos un aceite con un contenido en componentes aromáticos y nafténicos en porcentaje en peso en relación al peso total del aceite menor o igual a 30% en peso, dicho porcentaje; y con una viscosidad cinemática V_A de entre 6 cSt y 15 cSt a 100 ºC, determinada de acuerdo a las normas UNE-EN 13302:2018 y UNE-EN 15326:2007+A1:2009.

Las composiciones ligantes de acuerdo con la presente invención actúan como aglutinantes para la preparación de mezclas asfálticas en sustitución de composiciones aglutinantes

bituminosas utilizadas habitualmente, cumpliendo los requisitos habituales de dichas mezclas bituminosas a las que sustituyen.

En algunas realizaciones, opcionalmente, de manera ventajosa, dicha composición ligante puede comprender además (iii) al menos un modificador de características reológicas y/o ópticas.

El término composición ligante se refiere de acuerdo con la presente invención a una composición aglutinante para uso en la producción de mezclas asfálticas, i.e. pavimentos de carretera. Los términos "ligante", "composición ligante", "aglutinante", y "composición aglutinante" se utilizan, por tanto, de manera equivalente de acuerdo con la presente descripción.

Las composiciones ligantes de la presente invención sustituyen a composiciones ligantes bituminosas típicamente utilizadas para la fabricación de mezclas asfálticas para firmes de carretera. Por tanto, las composiciones ligantes de acuerdo con la presente invención se caracterizan porque no comprenden betunes de origen natural proveniente de yacimientos naturales, tales como los yacimientos de betún natural, de asfalto natural o de arenas bituminosas, ni tampoco betunes obtenidos, por ejemplo por destilación del petróleo (i.e. eliminación de los componentes volátiles del petróleo).

Dado que las composiciones ligantes de acuerdo con la presente invención son útiles para la preparación de mezclas asfálticas, en una realización las composiciones ligantes de acuerdo con la presente invención comprenden:

- una viscosidad dinámica $\mathbf{V_L}$, medida de acuerdo con la norma UNE-EN 13302:2018 en Pa·s a 135ºC en el intervalo 10-100s^{-1}, igual o menor a 3 Pa·s; y.
- un punto de reblandecimiento $\mathbf{T_{R\&B}}$ medido de acuerdo a la norma UNE-EN 1427:2015 en ºC, comprendido entre 10ºC y 100ºC; y
- un rango de penetración **P** medido de acuerdo con la norma UNE-EN 1426:2015 en décimas de milímetro ($_{1/10}$mm) a 25ºC, comprendido entre $10_{1/10}$mm y $330_{1/10}$mm.

En algunas realizaciones las composiciones ligantes de acuerdo con la invención comprenden un punto de reblandecimiento $\mathbf{T_{R\&B}}$ medido de acuerdo a la norma UNE-EN 1427:2015 en ºC, comprendido preferentemente entre 15ºC y 95ºC, más preferentemente entre 25ºC y 90ºC.

En algunas realizaciones las composiciones ligantes de acuerdo con la invención comprenden un rango de penetración **P** medido de acuerdo con la norma UNE-EN 1426:2015 en décimas de milímetro ($_{1/10}$mm) a 25ºC, comprendido preferentemente entre $11_{1/10}$mm y $275_{1/10}$mm, más

preferentemente entre $12_{1/10}$mm y $250_{1/10}$mm, aún más preferentemente entre $14_{1/10}$mm y $240_{1/10}$mm, e incluso aún más preferentemente entre $15_{1/10}$mm y $220_{1/10}$mm.

Resina

Las resinas empleadas en las composiciones ligantes de acuerdo con el presente documento son resinas de origen vegetal, modificadas por esterificación y que presentan una viscosidad dinámica $\mathbf{V_R}$ medida de acuerdo a la norma UNE-EN 13302:2018 en Pa·s a 135 ºC, en el intervalo 10-100 s^{-1}, superior o igual a 10 Pa·s.

Ejemplos de resinas modificadas por esterificación de origen vegetal adecuadas de acuerdo con la presente invención son resinas de pino modificadas por esterificación con una viscosidad dinámica $\mathbf{V_R}$ medida de acuerdo a la norma UNE-EN 13302:2018 en Pa·s a 135 ºC, en el intervalo 10-100 s^{-1}, superior o igual a 10 Pa·s, con puntos de reblandecimiento, UNE-EN 1427:2015, de entre 80ºC y 160ºC, preferentemente entre 100ºC y 140ºC, con un índice de acidez, según ASTM D-465, en mg/ KOH/g de entre 5 mg/ KOH/g y 50 mg/ KOH/g, preferentemente de entre 10 mg/ KOH/g y 30 mg/ KOH/g, y con una concentración total en peso en ácidos de tipo abiético y pimárico antes de su esterificación, de entre 50% y 90%, preferentemente de entre 75% y 85% del peso total de la resina. Así, en una realización, la al menos una resina es de origen vegetal, preferentemente resina de pino.

En una realización preferente la al menos una resina presenta una viscosidad dinámica $\mathbf{V_R}$ medida de acuerdo a la norma UNE-EN 13302:2018 en Pa·s a 135 ºC, en el intervalo 10-100 s^{-1} de entre 10 Pa·s y 250 Pa·s.

En realizaciones de las composiciones ligantes aquí descritas la al menos una resina se encuentra modificada por esterificación con pentaeritritol y/o glicerina. En una realización preferente la al menos una resina modificada por esterificación es una resina maleica esterificada con pentaeritritol, un éster de pentaeritritol de ácidos resínicos estabilizados o una resina maleica esterificada con glicerina, más preferentemente una resina maleica esterificada con pentaeritritol o un éster de pentaeritritol de ácidos resínicos estabilizados.

En una realización preferente la al menos una resina presenta una viscosidad dinámica $\mathbf{V_R}$ medida de acuerdo a la norma UNE-EN 13302:2018 en Pa·s a 135 ºC, en el intervalo 10-100 s^{-1} de entre 50 y 270 Pa·s, más preferentemente de entre 100 y 250 Pa·s, aún más preferentemente de entre 110 y 240 Pa·s.

En una realización particularmente preferente, la al menos una resina modificada por esterificación es una resina maleica esterificada con pentaeritritol y presenta una viscosidad dinámica $\mathbf{V_R}$ medida de acuerdo a la norma UNE-EN 13302:2018 en Pa·s a 135 ºC, en el

intervalo 10-100 s^{-1}, de entre 50 y 250 Pa·s, más preferentemente de entre 100 y 200 Pa·s, aún más preferentemente de entre 110 y 240 Pa·s.

En otra realización preferente la al menos una resina presenta una viscosidad dinámica $\mathbf{V_R}$ medida de acuerdo a la norma UNE-EN 13302:2018 en Pa·s a 135 ºC, en el intervalo 10-100 s^{-1} de entre 10 y 20 Pa·s, preferentemente de entre 10,5 y 12,5 Pa·s.

En otra realización particularmente preferente, la al menos una resina modificada por esterificación es un éster de pentaeritritol de ácidos resínicos estabilizados y presenta una viscosidad dinámica $\mathbf{V_R}$ medida de acuerdo a la norma UNE-EN 13302:2018 en Pa·s a 135 ºC, en el intervalo 10-100 s^{-1}, de entre 10 y 20 Pa·s, preferentemente de entre 10,5 y 12,5 Pa·s.

En realizaciones de las composiciones ligantes aquí descritas la al menos una resina se encuentra en un porcentaje en peso en relación al peso total de la composición ligante, comprendido según un orden creciente de preferencia entre 30% y 90%, 35% y 85%, 40% y 80%, 45% y 72%, 50% y 75%.

Aceite

El aceite empleado en las composiciones ligantes de acuerdo con la presente invención es aceite con un contenido en componentes aromáticos y nafténicos en porcentaje en peso en relación al peso total del aceite menor o igual a 30%; y con una viscosidad cinemática $\mathbf{V_A}$ de entre 6 cSt y 15 cSt a 100 ºC, determinada de acuerdo a las normas UNE-EN 13302:2018 y UNE-EN 15326:2007+A1:2009.

Tal como se ha indicado, las viscosidades dinámicas fueron medidas en el intervalo 10-100 s^{-1} de acuerdo a la norma UNE-EN 13302:2018 en Pa·s. La viscosidad cinemática fue determinada a partir de la viscosidad dinámica medida en el intervalo 10-100 s^{-1} de acuerdo a la norma UNE-EN 13302:2018 en Pa·s y la densidad medida de acuerdo con la norma UNE-EN 15326:2007+A1:2009 a la temperatura indicada.

En una realización de la invención el al menos un aceite tiene una viscosidad cinemática $\mathbf{V_A}$ medida a 60ºC en el intervalo 10-100 s^{-1}, de entre 15-50 cSt, preferentemente de entre 25-45 cSt, más preferentemente de entre 30-40 cSt, determinada de acuerdo a las normas UNE-EN 13302:2018 y UNE-EN 15326:2007+A1:2009.

En otra realización de la invención, el al menos un aceite tiene una viscosidad cinemática $\mathbf{V_A}$ medida a 60ºC en el intervalo 10-100 s^{-1}, de entre 70-700 cSt, preferentemente de entre 90-650 cSt, más preferentemente de entre 100-600 cSt, determinada de acuerdo a las normas UNE-EN 13302:2018 y UNE-EN 15326:2007+A1:2009.

En otra realización de la invención, el al menos un aceite tiene una viscosidad cinemática V_A medida a 60ºC en el intervalo 10-100 s^{-1}, de entre 500-20.000 cSt, preferentemente de entre 550-15.000 cSt, más preferentemente de entre 600-12.500 cSt, determinada de acuerdo a las normas UNE-EN 13302:2018 y UNE-EN 15326:2007+A1:2009

En una realización de la invención el al menos un aceite tiene un contenido en componentes aromáticos y nafténicos, en porcentaje en peso en relación al peso total del aceite y según un orden creciente de preferencia, menor o igual a 25%, 20%, 19%, 18%, 17%, 16%, 15%, 10% o incluso en un porcentaje menor a 5%.

A efectos del presente documento el término “componentes aromáticos” se refiere a compuestos hidrocarbonados, opcionalmente con uno o más heteroátomos, en donde dichos compuestos comprenden uno o más anillos aromáticos (estructuras cíclicas conjugadas, i.e. que comprenden electrones π deslocalizados)

En una realización el al menos un aceite de las composiciones ligantes descritas en la presente invención es un aceite vegetal reciclado, en particular un aceite vegetal que ha sido usado anteriormente para cocinar, i.e. para la preparación de comida.

En una realización el al menos un aceite de las composiciones ligantes descritas en la presente invención es un aceite vegetal reciclado, y dicho al menos un aceite comprende uno o más compuestos grasos seleccionados de entre el grupo que consiste en monoglicéridos, diglicéridos, triglicéridos oxidados, oligómeros de 2 a 10 triglicéridos y polímeros comprendiendo 10 o más triglicéridos. En particular, el uno o más compuestos grasos se encuentran en un porcentaje en peso total comprendido entre 2,5% y 50%, preferentemente entre 5% y 40%, más preferentemente entre 10% y 35%, estando dicho porcentaje calculado con respecto al peso total del aceite.

En una realización el al menos un aceite de las composiciones ligantes descritas en la presente invención es un aceite vegetal reciclado de acuerdo con lo descrito en la presente invención, y el al menos un aceite se encuentra en un porcentaje en peso en relación al peso total de la composición ligante, comprendido según un orden creciente de preferencia entre 10% a 40%, 15% a 35%, 20% a 30%.

En otra realización el al menos un aceite de las composiciones ligantes descritas en la presente invención es un aceite reciclado obtenido por pirólisis de plásticos, en particular de plásticos usados en agricultura o procedente de residuos urbanos.

En una realización el al menos un aceite de las composiciones ligantes descritas en la presente invención es un aceite reciclado obtenido por pirólisis de plásticos y tiene un punto de fusión de entre 25ºC y 80ºC.

En una realización, el al menos un aceite de las composiciones ligantes descritas en la presente invención es un aceite reciclado obtenido por pirólisis de plásticos y comprende una mezcla de, según un orden creciente de preferencia, C_{6-40} alquenos y C_{6-40} alcanos lineales y ramificados, C_{6-40} dienos, C_{6-40} monoalquenos lineales y ramificados y C_{6-40} alcanos lineales y ramificados, C_{7-19} dienos, C_{7-19} monoalquenos lineales y ramificados y C_{8-22} alcanos lineales y ramificados.

En una realización el al menos un aceite de las composiciones ligantes descritas en la presente invención es un aceite reciclado obtenido por pirólisis de plásticos de acuerdo con lo descrito en la presente invención, y el al menos un aceite se encuentra en un porcentaje en peso en relación al peso total de la composición ligante, comprendido según un orden creciente de preferencia entre 20% a 80%, 20% a 75%, 30% a 70% respecto al peso total de la composición ligante.

Modificador de características reológicas y/o ópticas

La composición ligante de acuerdo con la presente invención puede comprender al menos un modificador de las características reológicas y/o ópticas. A efectos de la presente invención el término “modificador de las características reológicas y/o ópticas” se refiere a componentes que tienen como objetivo modificar una o más de las características y propiedades reológicas y/o ópticas de las mezclas asfálticas preparadas con las composiciones ligantes aquí descritas, mejorando sus propiedades mecánicas, su durabilidad, la resistencia a la ruptura térmica o su adherencia, entre otros. Los modificadores de las características reológicas y/o ópticas pueden actuar en las propiedades de la dispersión de aceite y resina, pueden reaccionar con dichos componentes, pueden modificar sus características ópticas (color, turbidez, etc.), o una combinación de éstas.

En una realización de acuerdo con la presente invención el al menos un modificador de las características reológicas y/o ópticas se encuentra en un porcentaje en peso respecto al peso total de la composición ligante comprendido según un orden creciente de preferencia entre 0,1% a 30%, 0,5% a 35%, 1% a 20%.

En una realización el al menos un modificador de las características reológicas y/o ópticas se selecciona de entre el grupo que consiste en un polímero termoplástico, un polímero elastomérico, un polímero lignocelulósico, un polímero catiónico, un prepolímero de poliuretano, un producto en forma de partículas con un tamaño de partícula medio comprendido según un orden creciente de preferencia entre 0,01mm y 2,0 mm, 0,05mm y 1,5mm, 0,1mm y 0,7mm, un reactivo reticulante y un pigmento, o una combinación de éstos.

En realizaciones de la invención, el al menos un modificador de las características reológicas y/o ópticas puede ser un polímero, o partículas de polímeros que modifiquen la dispersión que forma la composición ligante, y se selecciona, por ejemplo, de entre el grupo que consiste en un polímero termoplástico, un polímero elastomérico, un polímero lignocelulósico, un polímero catiónico y un producto en forma de partículas con un tamaño de partícula medio comprendido según un orden creciente de preferencia entre 0,01mm y 2,0 mm, 0,05mm y 1,5mm, 0,1mm y 0,7mm o una combinación de éstos.

En otras realizaciones de la invención, el al menos un modificador de las características reológicas y/o ópticas puede ser un componente que reaccione con uno o más de los componentes de la composición ligante, y se selecciona, por ejemplo de entre un prepolímero de poliuretano o un reactivo reticulante, preferentemente dicho reactivo reticulante es azufre o uno de sus derivados.

En una realización de la invención el al menos un modificador de las características reológicas y/o ópticas es un polímero elastomérico. Los polímeros elastoméricos son polímeros habituales de entre los polímeros utilizados como modificadores de características reológicas de las composiciones ligantes, es decir, uno de los siguientes co- o homopolímeros, por ejemplo: copolímeros de estireno-butadieno-estireno (SBS), biopolímeros de origen vegetal, animal y proteico, polibutadienos, poliisoprenos, cauchos butílicos, poliacrilatos, polimetacrilatos, policloroprenos, polinorbornenos, polibutenos, poliisobutenos, polietilenos copolímeros de etileno y acetato de vinilo, copolímeros de etileno y acrilato de metilo, copolímeros de etileno y acrilato de butilo, copolímeros de etileno y anhídrido maleico, copolímeros de etileno y metacrilato de glicidilo copolímeros de etileno y acrilato de glicidilo, terpolímeros de etileno/propeno/dieno (EPDM), terpolímeros de acrilonitrilo/butadieno/estireno (ABS), terpolímeros de etileno/acrilato de alquilo o metacrilato/acrilato de glicidilo o metacrilato y, en particular, terpolímeros de etileno/acrilato de metilo/metacrilato de glicidilo y terpolímeros de etileno/acrilato de alquilo o metacrilato/anhídrido maleico y, en particular, terpolímeros de etileno/acrilato de butilo/anhídrido maleico.

El SBS seleccionado en las composiciones ligantes de acuerdo a la invención es preferentemente un copolímero de estireno y butadieno con una estructura molecular lineal o radial (estrellada), con un contenido de unidades de estireno comprendido entre el 5% y el 50% en peso en relación con el peso total de las unidades de butadieno, preferentemente entre el 10% y el 45%, más preferentemente entre el 15% y el 40%, aún más preferentemente entre 25 y 35%. Su peso molecular medio Mw puede estar ventajosamente comprendido entre 50.000 y 400.000 Daltons, preferentemente entre 80.000 y 390.000, más preferentemente

110.000 y 380.000 Daltons. El peso molecular del copolímero se mide por cromatografía GPC con un patrón de poliestireno según ASTM D3536.

En una realización de la invención el al menos un modificador de las características reológicas y/o ópticas es un polímero de etilo-vinil-acetato (EVA) con un contenido en peso de vinil-acetato de al menos 15% respecto al peso total del polímero y una temperatura de fusión menor a 100ºC. Preferentemente, dicho polímero EVA tiene un contenido en peso de vinil-acetato de al menos 18%, respecto al peso total del polímero y una temperatura de fusión de entre 60ºC y 95ºC, más preferentemente de entre 70ºC y 90ºC.

En una realización de la invención el al menos un modificador de las características reológicas y/o ópticas es o comprende partículas de neumático al final de su vida útil (NFVU) con un tamaño de partícula medio según un orden creciente de preferencia menor o igual a 2 mm, 1 mm, 0,7mm. Las partículas de neumático al final de su vida útil o fuera de uso, son obtenidas a partir del reciclado de neumáticos y pueden ser, por ejemplo, uno de los productos incluidos en las normas elaboradas por el comité CTN 53/SC 9.

En una realización, el al menos un modificador de las características reológicas y/o ópticas es una mezcla de polímeros lignocelulósicos, preferentemente una mezcla de celulosa, lignina y hemicelulosa, más preferentemente una mezcla que comprende entre 60% a 85% de celulosa y de entre 15% a 40% de lignina y hemicelulosa, aún más preferentemente una mezcla polimérica lignocelulósica de celulosa de trigo, eucalipto o chopo.

En otra realización el al menos un modificador de las características reológicas y/o ópticas es una lignina catiónica modificada con grupos amino. Dicha modificación de los grupos amino de la lignina se efectúa de manera preferente por reacción con aminas, por ejemplo con dimetilamina, dietilentriamina o tetraetilenpentamina, preferentemente con tetraetilenpentamina. En una realización preferente dicha lignina catiónica se encuentra modificada con grupos amino, siendo las relaciones molares lignina/amina entre 1/10 a 1/100, preferentemente entre 1/22 a 1/44.

Los modificadores de características reológicas y/o ópticas pueden comprender también componentes que reaccionen con el aceite, con la resina, o con un polímero elastomérico, con lignina o con un polímero lignocelulósico presentes en la composición ligante descrita en el presente documento. Dichos componentes reactivos pueden ser, por ejemplo, un prepolímero de poliuretano o un reactivo reticulante.

Así, en una realización, el al menos un modificador de las características reológicas y/o ópticas es un reactivo reticulante, preferentemente azufre o uno de sus derivados. Ejemplos de agente de reticulación adecuados son:

- azufre (flor de azufre o también azufre cristalizado alfa);
- polisulfuros de hidrocarbilo, solos o mezclados, en la posible presencia de aceleradores de vulcanización donadores de azufre o no donadores de azufre, solos o en mezcla;
- compuestos de formula general HS-R-SH donde R representa un grupo hidrocarbonado, saturado o insaturado, lineal o ramificado, de 2 a 40 átomos de carbono, que comprende opcionalmente uno o más heteroátomos, tales como oxígeno.

En una realización, el al menos un modificador de las características reológicas y/o ópticas es un prepolímero de poliuretano, preferentemente metileno difenil 4,4´-diisocianato (MDI), tolueno diisocianato (TDI), hexametilen diisocianato (HDI); más preferentemente metileno difenil 4,4´-diisocianato (MDI).

Las composiciones ligantes descritas en la presente invención también pueden comprender modificadores de las propiedades ópticas, tales como óxidos de hierro, cromo o titanio; y un pigmento termocrómico con temperatura de transición térmica de entre -10ºC y 70ºC, preferentemente entre 35ºC y 50ºC, o una combinación de éstos. Ejemplos de pigmentos termocrómicos adecuados para su uso en las composiciones ligantes descritas en la presente invención son, por ejemplo, pigmentos con cambio de color microencapsulados en forma pulverulenta, como las comercializadas como ChromaZone® Slurries.

En una realización el al menos un modificador de las características reológicas y/o ópticas se selecciona de entre el grupo que consiste en un polímero estireno-butadieno-estireno (SBS) lineal o en estrella con pesos moleculares entre 110.000 y 380.000 Daltons, preferentemente 50.000 y 400.000 Daltons, y un contenido de estireno de entre 5 y el 50%, preferentemente entre 25 y 35%, en relación con el peso total de las unidades de butadieno; etilo-vinil-acetato (EVA) con un contenido en peso de vinil-acetato de al menos 15% respecto al peso total del polímero y una temperatura de fusión menor a 100ºC; partículas de neumático al final de su vida útil (NFVU) con un tamaño de partícula medio según un orden creciente de preferencia menor o igual a 2 mm, 1 mm, 0,7mm ; metileno difenil 4,4´-diisocianato (MDI), tolueno diisocianato (TDI), hexametilen diisocianato (HDI); un polímero lignocelulósico; una lignina catiónica modificada con grupos amino por reacción con aminas del tipo dimetilamina, dietilentriamina o tetraetilenpentamina, con relaciones molares lignina/amina entre 1/10 a 1/100, preferentemente entre 1/22 a 1/44; azufre o uno de sus derivados; óxidos de hierro, cromo o titanio; y un pigmento termocrómico con temperatura de transición térmica de entre -10ºC y 70ºC, preferentemente entre 35ºC y 50ºC, o una combinación de éstos.

Preparación de composiciones ligantes

Una realización de la invención se refiere a un método de preparación de una composición ligante de acuerdo con lo descrito en las reivindicaciones y la presente descripción que comprende mezclar en condiciones adecuadas:

i. al menos una resina modificada por esterificación con una viscosidad dinámica $\mathbf{V_R}$ medida de acuerdo a la norma UNE-EN 13302:2018 en Pa·s a 135 ºC, en el intervalo 10-100 s^{-1}, superior o igual a 10 Pa·s, preferentemente entre 10 Pa·s y 250 Pa·s;

ii. al menos un aceite con un contenido en componentes aromáticos y nafténicos, en porcentaje en peso en relación al peso total del aceite y según un orden creciente de preferencia, menor o igual a 30%, 25%, 20%, 19%, 18%, 17%, 16%, 15%; y con una viscosidad cinemática $\mathbf{V_A}$ de entre 6 cSt y 15 cSt a 100 ºC, determinada de acuerdo a las normas UNE-EN 13302:2018 y UNE-EN 15326:2007+A1:2009;

iii. y opcionalmente, al menos un modificador de las características reológicas y/o ópticas.

El experto en la materia sabrá escoger las condiciones adecuadas para preparar las composiciones ligantes de la invención. En particular, el método para preparar las composiciones ligantes de acuerdo con la presente invención puede comprender, por ejemplo, adicionar gradualmente la resina al aceite, estando la resina a temperatura ambiente (entre 15ºC a 30ºC) y estando el aceite previamente calentado a una temperatura de entre 100ºC y 180ºC, preferentemente entre 115ºC y 165ºC, más preferentemente entre 125ºC y 150ºC. Preferentemente, el método para preparar las composiciones ligantes comprende adicionar la resina al aceite con agitación y manteniendo la temperatura constante, en particular manteniendo la temperatura en el rango al cual se ha calentado el aceite previamente a adicionar la resina.

En algunas realizaciones de acuerdo con la presente invención el modificador de las características reológicas y/o ópticas se adiciona junto con la resina y el aceite durante la fabricación de la composición ligante o de la emulsión de ligante. En otras realizaciones de acuerdo con la presente invención el modificador de las características reológicas y/o ópticas se adiciona separadamente, en el momento de preparación de una mezcla asfáltica, mezclando la composición ligante con uno o más tipos de áridos y con el modificador de las características reológicas y/o ópticas.

Emulsiones

Las composiciones ligantes para uso en mezclas asfálticas pueden ser composiciones ligantes anhidras, o emulsiones de ligante. Así, otro aspecto de la presente invención se

refiere a una emulsión de ligante que comprende la composición ligante de acuerdo con las reivindicaciones y la presente descripción, agua y uno o más emulgentes; en donde, opcionalmente, la composición ligante comprende un modificador de las características reológicas y/o ópticas, siendo dicho modificador de las características reológicas y/o ópticas un prepolímero de poliuretano, preferentemente metileno difenil 4,4´-diisocianato (MDI), tolueno diisocianato (TDI), hexametilen diisocianato (HDI); más preferentemente metileno difenil 4,4´-diisocianato (MDI).

Emulgentes adecuados para uso en las emulsiones de ligantes descritas en la presente invención, comprenden sin limitación, emulgentes catiónicos basados en diaminas, poliaminas, imidazolinas o amido-aminas, cuya cadena hidrocarbonada procede de ácidos grasos o una lignina, y sales de amonio cuaternario; emulgentes aniónicos del tipo carboxilato, sulfatos o sulfonatos con cadena hidrocarbonada que precede de ácidos grasos, de ácidos resínicos cuyo principal componente mayoritario es el ácido abiético, o de lignina nativa; tensoactivos anfóteros basados en una lignina modificada por aminación conteniendo grupos carboxilatos; y tensioactivos no-iónicos basados en una parte no polar que son cadenas alifáticas de ácidos grasos o fenoles y los grupos polares son alcoholes o éter; entre otros. De entre los emulgentes preferentes para uso en las composiciones ligantes descritas en la presente invención se encuentran las ligninas catiónicas modificadas con grupos amino. Tal como se ha indicado anteriormente, dicha modificación de los grupos amino de la lignina se efectúa de manera preferente por reacción con aminas, por ejemplo con dimetilamina, dietilentriamina o tetraetilenpentamina. En una realización preferente dicha lignina catiónica se encuentra modificada con grupos amino, siendo las relaciones molares lignina/amina entre 1/10 a 1/100, preferentemente entre 1/22 a 1/44.

Así, en una realización preferente, el uno o más emulgentes se seleccionan de entre el grupo que consiste en emulgentes catiónicos basados en diaminas, poliaminas, imidazolinas o amido-aminas, cuya cadena hidrocarbonada procede de ácidos grasos o una lignina, y sales de amonio cuaternario; emulgentes aniónicos del tipo carboxilato, sulfatos o sulfonatos con cadena hidrocarbonada que precede de ácidos grasos, de ácidos resínicos cuyo principal componente mayoritario es el ácido abiético, o de lignina nativa; tensoactivos anfóteros basados en una lignina modificada por aminación conteniendo grupos carboxilatos; y tensioactivos no-iónicos basados en una parte no polar que son cadenas alifática de ácidos grasos o fenoles y los grupos polares son alcoholes o éter, preferentemente se selecciona de entre una lignina catiónica modificada con grupos amino por reacción con aminas del tipo dimetilamina, dietilentriamina o tetraetilenpentamina, con relaciones molares lignina/amina entre 1/10 a 1/100, preferentemente entre 1/22 a 1/44.

Preparación de emulsiones de ligante

Una realización de la invención se refiere a un método de preparación de una emulsión de ligante que comprende una composición ligante de acuerdo con las reivindicaciones y la presente descripción, agua y un emulgente. Ventajosamente, las emulsiones de ligante comprenden poner en suspensión, en condiciones adecuadas, una composición ligante anhidra en una fase continua acuosa en presencia de uno o más emulgentes.

Mezclas asfálticas

Otro aspecto de la presente invención se refiere a una mezcla asfáltica que comprende una composición ligante de acuerdo con las reivindicaciones y la presente descripción, o una emulsión de ligante de acuerdo con las reivindicaciones y la presente descripción, y uno o tipos de áridos.

A efectos de la presente invención el término mezclas asfálticas se refiere a una mezcla utilizada para la fabricación de un firme de carretera, en donde dicha mezcla asfáltica comprende una composición ligante y uno o más tipos de áridos.

El término “mezcla asfáltica” deber ser entendido en su globalidad, sin importar el estado físico de dicha mezcla. Así, a efectos de la presente invención, el término “mezcla asfáltica” incluye asimismo una composición en su estado inicial, es decir por encima de su punto de fusión (mezclas fluidas) y una composición en su estado final, es decir en su estado endurecido tras su aplicación.

Las composiciones ligantes de acuerdo con la presente invención cumplen su función aglutinante, dentro de:

- "mezclas asfálticas en caliente" obtenidas mezclando en caliente (a una temperatura de entre 150ºC y 190ºC) composiciones ligantes anhidras con uno o más tipos de áridos, extendiéndose a continuación dichas mezclas sobre la calzada para formar pavimentos de carreteras;
- "mezclas asfálticas en semi-caliente" obtenidas mezclando en semi-caliente (a una temperatura de entre 100ºC y 150ºC) composiciones ligantes anhidras con uno o más tipos de áridos, extendiéndose a continuación dichas mezclas sobre la calzada para formar pavimentos de carreteras;
- "mezclas asfálticas en templado" obtenidas mezclando en templado (a una temperatura de entre 70ºC y 100ºC) composiciones ligantes anhidras o emulsiones de ligante con uno o más tipos de áridos, extendiéndose a continuación dichas mezclas sobre la calzada para formar pavimentos de carreteras;

- "mezclas asfálticas en frio" obtenidas por mezcla en frio (a una temperatura igual o inferior a 70ºC), in situ o en central, de composiciones ligantes anhidras o emulsiones de ligante con áridos, extendiéndose a continuación estas mezclas sobre la calzada para formar pavimentos de carreteras;
- o "tratamientos superficiales con emulsiones de ligante" obtenidos por extensión en frio sobre la calzada en primer lugar de la emulsión de ligante y después de los áridos.

Una vez aplicados, estas mezclas asfálticas deben aumentar la cohesión para transformarse en un firme o pavimento de carretera con las propiedades mecánicas duraderas esperadas.

Así, una realización de la invención se refiere a un firme de carretera obtenible a partir de una mezcla asfáltica de acuerdo con las reivindicaciones y la presente invención.

Ejemplos de mezclas asfálticas que comprenden una composición ligante o una emulsión de ligante de acuerdo con las reivindicaciones y presente descripción son aquellas que se preparan de acuerdo a cualquiera de las normas UNE-EN 13108-1:2019, 13108-2:2007, 13108-3:2007, 13108-4:2007, 13108-5:2007, 13108-7:2007, 13108-9:2007 y PNE EN 13108-31:2019, en donde la composición o emulsión de ligante bituminoso es sustituida por una composición o emulsión de ligante descrita en las reivindicaciones y presente descripción.

Áridos

Los tipos de áridos se seleccionan de entre los habituales en el campo de la invención, es decir, de entre los habituales utilizados para la preparación de mezclas asfálticas y de firme de carretera, incluyendo, por ejemplo, los áridos descritos y definidos en las normas UNE-EN 13043:2003 y UNE-EN 13108-8:2018.

Dichos áridos también pueden incluir polvo mineral (denominado también “filler”, i.e. material de origen mineral que comprende elementos de pequeño tamaño de partícula, en general de tamaño medio menor de 63 micrómetros, recuperado mediante aspiración en plantas de asfalto durante el secado de áridos antes de ser reintroducido en la planta de mezclado para la producción de la mezcla asfáltica), áridos finos, gruesos, o combinados (con granulometría continua, comprendiendo áridos finos y gruesos) De manera general, los áridos comprenden un material mineral con un tamaño de partícula inferior a 45 mm (UNE-EN 13043:2003). En una realización, el uno o más tipos de áridos tienen una granulometría de acuerdo con UNE-EN 13043:2003.

Los áridos pueden comprender material resultado del reciclado de residuos de construcción, demolición y de asfaltos o de firme de carretera. En una realización, parte del uno o más tipos de áridos es asfalto recuperado (RA). Los asfaltos recuperados, de acuerdo con lo descrito

en la norma UNE-EN 13108-8:2018 son resultado del fresado de capas de firme de carretera usadas, así como del triturado de placas de firme de carretera asfáltico, de residuos o de trozos de placas de firme de carretera asfáltico y de excedentes de producción de mezclas asfálticas. El conjunto de la red de carreteras representa potencialmente una fuente de varios millones de toneladas de RA. El reciclado de RA se ha vuelto cada vez más sistemático y se incluye en la fabricación de mezclas asfálticas también en frio. Actualmente, de acuerdo con la normativa española (Orden Circular 2/2023), se entiende como mezclas asfálticas reutilizadas las que contienen un porcentaje en peso superior al 15% de RA, siendo de baja tasa aquellas mezclas con un contenido menor o igual al 30% de RA, de media tasa las mezclas con un contenido de RA de entre el 30 y 50% y de alta tasa las mezclas con un contenido de RA superior al 50%. En una realización de la invención las mezclas asfálticas descritas comprenden un porcentaje en peso superior al 15% de RA. En otra realización de la invención las mezclas asfálticas descritas comprenden un porcentaje en peso de RA de entre el 30 y 50%. En otra realización de la invención las mezclas asfálticas descritas comprenden un porcentaje en peso de RA superior al 50%.

De manera general, las mezclas asfálticas comprenden entre 85% y 99% en peso de áridos en relación al peso total de la mezcla asfáltica anhidra (es decir, sin tener en cuenta el peso de agua empleado si para la elaboración de la mezcla asfáltica se ha utilizado una emulsión de ligante). En particular, la composición ligante de acuerdo a las reivindicaciones y la presente invención se encuentra en un porcentaje en peso en relación al peso total la mezcla asfáltica comprendido según un orden creciente de preferencia entre 0,5% a 15%, 1% a 10%, 2% a 7% respecto al peso total de la mezcla asfáltica.

De manera ventajosa entre 20% y 100% en peso de los áridos son asfaltos recuperados (RA) en relación al peso total de la mezcla asfáltica, preferentemente más del 30%, más preferentemente más del 40% y aún más preferentemente más del 50%.

Preparación de mezclas asfálticas

Otro aspecto se refiere a los métodos utilizados para preparar mezclas asfálticas que comprenden una composición asfáltica tal como se describe en las reivindicaciones y la presente invención. De manera general, las mezclas asfálticas se preparan de acuerdo a métodos conocidos por el experto en la materia, utilizando tanto métodos de preparación en frío (preparación hasta 70ºC), como métodos de preparación templada (preparación a 70-100ºC), semi-caliente (preparación a 100-150ºC) o en caliente (preparación a 150-190ºC). Así, un aspecto de la invención se refiere a un método de preparación de una mezcla asfáltica que comprende mezclar una composición ligante o una emulsión de ligante de acuerdo con las reivindicaciones y la presente descripción, con uno o más tipos de áridos

Los métodos de preparación de mezclas asfálticas pueden ser métodos con introducción de la composición ligante por vía indirecta, por vía directa o mediante su adición en emulsión.

Una realización de la invención se refiere a una preparación de una mezcla asfáltica mediante un método de preparación indirecto, en donde dicho método de preparación indirecto comprende:

- mezclar una composición ligante de acuerdo con la presente invención con uno o más tipos de áridos; y
- añadir uno o más modificadores de características reológicas y/o ópticas;

en donde la etapa de añadir el uno o más modificadores de características reológicas y/o ópticas se lleva a cabo antes de, al mismo tiempo que, o subsecuentemente a la etapa de mezclar la composición ligante con el uno o más tipos de áridos;

y en donde dicha composición ligante comprende:

i. al menos una resina modificada por esterificación con una viscosidad dinámica $\mathbf{V_R}$ medida de acuerdo a la norma UNE-EN 13302:2018 en Pa·s a 135 ºC, en el intervalo 10-100 s^{-1}, superior o igual a 10 Pa·s, preferentemente entre 10 Pa·s y 250 Pa·s;

ii. al menos un aceite con un contenido en componentes aromáticos y nafténicos, en porcentaje en peso en relación al peso total del aceite y según un orden creciente de preferencia, menor o igual a 30%, 25%, 20%, 19%, 18%, 17%, 16%, 15%; y con una viscosidad cinemática $\mathbf{V_A}$ de entre 6 cSt y 15 cSt a 100 ºC, determinada de acuerdo a las normas UNE-EN 13302:2018 y UNE-EN 15326:2007+A1:2009;

y en donde el uno o más tipos de áridos y el uno o más modificadores de características reológicas y/o ópticas son los descritos en las reivindicaciones y la presente descripción; preferentemente el uno o más modificadores de características reológicas y/o ópticas seleccionado entre el grupo que consiste en un polímero estireno-butadieno-estireno (SBS) lineal o en estrella con pesos moleculares entre 50.000 y 400.000 Daltons, preferentemente entre 110.000 y 380.000 Daltons, y un contenido de estireno de entre 5 y el 50%, preferentemente entre 25 y 35%, en relación con el peso total de las unidades de butadieno; y partículas de neumático al final de su vida útil (NFVU) con un tamaño de partícula medio según un orden creciente de preferencia menor o igual a 2 mm, 1 mm, 0,7mm. Ventajosamente dicho método de preparación indirecto se lleva a cabo a una temperatura de entre 70ºC y 190ºC, preferentemente entre 100ºC y 150ºC.

Otra realización de la invención se refiere a una preparación de una mezcla asfáltica mediante un método de preparación directo, en donde dicho método de preparación directo comprende

mezclar una composición ligante de acuerdo con la presente invención con uno o más tipos de áridos; en donde dicha composición ligante comprende:

i. al menos una resina modificada por esterificación con una viscosidad dinámica $\mathbf{V_R}$ medida de acuerdo a la norma UNE-EN 13302:2018 en Pa·s a 135 ºC, en el intervalo 10-100 s^{-1}, superior o igual a 10 Pa·s, preferentemente entre 10 Pa·s y 250 Pa·s;

ii. al menos un aceite con un contenido en componentes aromáticos y nafténicos, en porcentaje en peso en relación al peso total del aceite y según un orden creciente de preferencia, menor o igual a 30%, 25%, 20%, 19%, 18%, 17%, 16%, 15%; y con una viscosidad cinemática $\mathbf{V_A}$ de entre 6 cSt y 15 cSt a 100 ºC, determinada de acuerdo a las normas UNE-EN 13302:2018 y UNE-EN 15326:2007+A1:2009; y

iii. al menos uno o más modificadores de características reológicas y/o ópticas;

y en donde el uno o más tipos de áridos y el uno o más modificadores de características reológicas y/o ópticas son los descritos en las reivindicaciones y la presente descripción; preferentemente el uno o más modificadores de características reológicas y/o ópticas seleccionado de entre el grupo que consiste en un polímero estireno-butadieno-estireno (SBS) lineal o radial con pesos moleculares entre 50.000 y 400.000 Daltons, preferentemente entre 110.000 y 380.000 Daltons, y un contenido de estireno de entre 5 y el 50%, preferentemente entre 25 y 35%, en relación con el peso total de las unidades de butadieno; etilo-vinil-acetato (EVA) con un contenido en peso de vinil-acetato de al menos 15% respecto al peso total del polímero y una temperatura de fusión menor a 100ºC; partículas de neumático al final de su vida útil (NFVU) con un tamaño de partícula medio según un orden creciente de preferencia menor o igual a 2 mm, 1 mm, 0,7 mm ; metileno difenil 4,4´-diisocianato (MDI), tolueno diisocianato (TDI), hexametilen diisocianato (HDI); un polímero lignocelulósico; una lignina catiónica modificada con grupos amino por reacción con aminas del tipo dimetilamina, dietilentriamina o tetraetilenpentamina, con relaciones molares lignina/amina entre 1/10 a 1/100, preferentemente entre 1/22 a 1/44; azufre o uno de sus derivados; óxidos de hierro, cromo o titanio; y un pigmento termocrómico con temperatura de transición térmica de entre -10ºC y 70ºC, preferentemente entre 35ºC y 50ºC, o una combinación de éstos. Ventajosamente dicho método de preparación directo se lleva a cabo a una temperatura de entre 70ºC y 190ºC, preferentemente entre 100ºC y 150ºC.

Otra realización de la invención se refiere a una preparación de una mezcla asfáltica con emulsión que comprende mezclar una emulsión de ligante de acuerdo con la presente invención con uno o más tipos de áridos; y en donde dicha emulsión de ligante se define de acuerdo a las reivindicaciones y la presente descripción; en particular en donde dicha

emulsión de ligante comprende la composición ligante de acuerdo con las reivindicaciones y la presente descripción, agua y uno o más emulgentes; en donde dicha composición ligante comprende:

i. al menos una resina modificada por esterificación con una viscosidad dinámica $\mathbf{V_R}$ medida de acuerdo a la norma UNE-EN 13302:2018 en Pa·s a 135 ºC, en el intervalo 10-100 s^{-1}, superior o igual a 10 Pa·s, preferentemente entre 10 Pa·s y 250 Pa·s;

ii. al menos un aceite con un contenido en componentes aromáticos y nafténicos, en porcentaje en peso en relación al peso total del aceite y según un orden creciente de preferencia, menor o igual a 30%, 25%, 20%, 19%, 18%, 17%, 16%, 15%; y con una viscosidad cinemática $\mathbf{V_A}$ de entre 6 cSt y 15 cSt a 100 ºC, determinada de acuerdo a las normas UNE-EN 13302:2018 y UNE-EN15326:2007+A1:2009; y

iii. opcionalmente, un modificador de las características reológicas y/o ópticas, siendo dicho modificador de las características reológicas y/o ópticas un prepolímero de poliuretano, preferentemente metileno difenil 4,4´-diisocianato (MDI), tolueno diisocianato (TDI), hexametilen diisocianato (HDI); más preferentemente metileno difenil 4,4´-diisocianato (MDI);

y en donde dicho uno o más emulgentes se seleccionan de entre el grupo que consiste en emulgentes catiónicos basados en diaminas, poliaminas, imidazolinas o amido-aminas, cuya cadena hidrocarbonada procede de ácidos grasos o una lignina, y sales de amonio cuaternario; emulgentes aniónicos del tipo carboxilato, sulfatos o sulfonatos con cadena hidrocarbonada que precede de ácidos grasos, de ácidos resínicos cuyo principal componente mayoritario es el ácido abiético, o de lignina nativa; tensoactivos anfóteros basados en una lignina modificada por aminación conteniendo grupos carboxilatos; y tensioactivos no-iónicos basados en una parte no polar que son cadenas alifáticas de ácidos grasos o fenoles y los grupos polares son alcoholes o éter; preferentemente se selecciona de entre una lignina catiónica modificada con grupos amino por reacción con aminas del tipo dimetilamina, dietilentriamina o tetraetilenpentamina, con relaciones molares lignina/amina entre 1/10 a 1/100, preferentemente entre 1/22 a 1/44. Ventajosamente dicho método de preparación con emulsión de ligante se lleva a cabo a una temperatura hasta 100ºC.

EJEMPLOS

Ejemplo 1: Preparación y caracterización de ejemplos de composiciones ligantes de acuerdo a la invención

1.1. Composiciones ligantes

Varias composiciones ligantes fueron preparadas en la Universidad de Huelva (UHU) o en el laboratorio de Eiffage Infraestructuras, S.A.U. (EIFFAGE) tal como se muestran en las **tablas 1** y **2** siguientes:

Referencia		**L50/70**	**LE 3-50 9EVA**	**L15CR**	**L20CR**	**Res./Ac.**	**Res./Ac./Lig.**
Componentes		**Re+RVO +MDI**	**Re+RVO +MDI+EVA**	**Re+RVO +CR**	**Re+RVO +CR**	**Re+RVO**	**Re+RVO +Lig_cat**
Fabricación		UHU	UHU	UHU	UHU	EIFFAGE	UHU
Compos. (% s/ligante)*	Resina	69,3	62,9	60,7	57,1	71,4	65,5
	Aceite vegetal reciclado	27,7	25,1	24,3	22,9	28,6	29,1
	Polvo de caucho de NFVU	--	--	15,0	20,0	--	
	Polímero EVA	--	9,0	--	--	--	
	Aditivo MDI	3,0	3,0	--	--	--	2,9
	Lignina catiónica	--	--	--	--	--	2,4

Tabla 1. Características de las composiciones ligantes. Re= resina; RVO= aceite vegetal reciclado, CR= partículas de polvo de caucho procedente de NFVU (neumáticos fuera de uso), MDI= metileno difenil 4,4´-diisocianato; EVA= etilo-vinil-acetato (EVA) con un contenido en peso de vinil-acetato de 18% respecto al peso total del polímero y una temperatura de fusión de 87ºC; Lig._cat= lignina catiónica modificada con grupos amino; UHU: Universidad de Huelva; (*) % s/ligante= los % se refieren al peso en relación al peso total de la composición ligante.

Componentes		Re+ OPLab =1,5	Re+ OPLab =1	Re+ OPLab =0,5	Re+ OPLab =1+CR	Re+ OPLab =1+EVA	Re+ OPind =1	Re+ OPind =1+CR	Re+ OPind =1+SBS
Fabricación		UHU	UHU	UHU	UHU	UHU	UHU	UHU	UHU
Compos. (% s/ligante)*	Resina	67	50	33	40	45,5	50	42,5	47,5
	Aceite pirolítico	33	50	67	40	45,5	50	42,5	47,5
	Polvo de caucho de NFVU	--	--	--	20	--	--	15	--
	Polímero EVA	--	--	--	--	9	--	--	--
	Polímero SBS	--	--	--	--	--	--	--	5

Tabla 2. Características de las composiciones ligantes. Re= resina; OPlab= aceite pirolítico preparado en la planta piloto de la Universidad de Huelva; OPind= aceite pirolítico de origen industrial, CR= partículas de polvo de caucho procedente de NFVU (neumáticos fuera de uso); EVA= etilo-vinil-acetato (EVA) con un contenido en peso de vinil-acetato de 18% respecto al peso total del polímero y una temperatura de fusión de 87ºC; SBS= copolímeros de estireno-butadieno-estireno radial, con 30% de contenido en estireno; UHU: Universidad de Huelva; (*) % s/ligante= los % se refieren al peso en relación al peso total de la composición ligante.

Las resina utilizada es un producto comercial llamado RESIESTER N 35 V (éster de pentaeritritol de ácidos resínicos estabilizados) elaborada por la empresa LURESA RESINA S.L. en planta de bio-refinería a partir de residuos vegetales (silvicultura).

El aceite vegetal reciclado procede de la freidura de hostelería / restauración, el cual es recuperado por el gestor de residuo BIOLIA que lo comercializa tras una operación de filtración de elementos sólidos.

El aceite pirolítico se obtuvo en la planta piloto (OPLab) de la Universidad de Huelva o tiene origen industrial (OPind) y se obtuvo en ambos casos mediante pirólisis de plásticos reciclados. El aceite pirolítico obtenido en la planta piloto (OPlab) fue obtenido a partir de HDPE (polietileno de alta densidad), mediante pirólisis a 550ºC en un reactor de pirólisis de lecho fluidizado. El

aceite pirolítico de procedencia industrial (OPind) fue suministrado por Hintes Oil Europa, y es el resultado de la pirólisis de, entre otros polímeros, Polipropileno PP, Polietileno PE y Poliestireno PS, procedentes de residuos agrícolas o urbanos.

Para la fabricación de algunos ligantes, se incorporó el producto CQT (Caucho Químicamente Tratado) que es un aditivo a base de polvo de caucho procedente de NFVU (Neumáticos al Final de su Vida Útil). También, se utilizó etilo-vinil-acetato (EVA) Repsol Pimeva P1820, con un contenido en vinil-acetato de al menos 18% respecto al peso total del polímero y un punto de fusión de 87ºC. Se utilizó además un SBS (copolímeros de estireno-butadieno-estireno) radial, Dynasol C411 con 30% de contenido en estireno. La lignina catiónica utilizada se sintetizó con una relación molar lignina/amina de 1/22. Por último, en esta fase de diseño de ligantes se empleó como componente metileno difenil 4,4´-diisocianato (conocido como MDI).

1.2. Características de las composiciones ligantes

A continuación, en las **Tablas 3** y **4** se presentan los ensayos de caracterización realizados a los ligantes utilizados para este estudio:

Referencia	**Norma**	**Und.**	**L50/70**	**LE 3-509EVA**	**L15CR**	**L20CR**	**Res./Ac.**	**Res./Ac./Lig.**
Comp.		**--**	**Re+RVO +MDI**	**Re+RVO +MDI+EVA**	**Re+ RVO +CR**	**Re+RVO +CR**	**Re+ ROV**	**Re+RVO+Lig_cat**
Punto de reblandecimiento	UNE-EN 1427:2015	ºC	49,4	66,2	43,9	44,5	30,1	66,8
Penetración (25ºC)	UNE-EN 1426:2015	1/10mm	68	39	137	120	201	32
Recuperación elástica (25ºC)	UNE-EN 13398:2018	%	--	54,5	--	20	--	--

Tabla 3. Características de los ligantes preparados con aceite vegetal reciclado indicados en la tabla 1. Re= resina; RVO= aceite vegetal reciclado (Ac.=aceite), CR= partículas de polvo de caucho procedente de NFVU (neumáticos al final de su vida útil), MDI= metileno difenil 4,4´-diisocianato; EVA= etilo-vinil-acetato (EVA) con un contenido en peso de vinil-acetato de 18% respecto al peso total del polímero y una temperatura de fusión de 87ºC; Lig._cat= lignina catiónica modificada con grupos amino.

	Norma	Re+OPLab=1.5	Re+OPLab=1	Re+OPLab=0.5	Re+OPLab=1+CR	Re+OPLab=1+EVA	Re+OPind=1	Re+OPind=1+CR	Re+OPind=1+SBS
Punto de rebland. (ºC)	UNE-EN 1427:2015	88,7	85,7	85,8	85,7	85,4	69,1	67,2	78,1
Penetración (25ºC, 1/10mm)	UNE-EN 1426:2015	17	65	78	28	20	106	66	48
Recuperación elástica, 25ºC (%)	UNE-EN 13398:2018	--	--	--	--	--	--	--	69

Tabla 4. Características de los ligantes preparados con aceite pirolítico indicados en la tabla 2. Re= resina; OPlab= aceite pirolítico preparado en la planta piloto de la Universidad de Huelva; OPind= aceite pirolítico de origen industrial, CR= partículas de polvo de caucho procedente de NFVU (neumáticos al final de su vida útil); EVA= etilo-vinil-acetato (EVA) con un contenido en peso de vinil-acetato de 18% respecto al peso total del polímero y una temperatura de fusión de 87ºC; SBS= copolímeros de estireno-butadieno-estireno radial, con 30% de contenido en estireno

Ejemplo 2: Preparación de mezclas asfálticas

Todas las mezclas se fabricaron en laboratorio siguiendo el procedimiento de la normativa UNE-EN 12697-35:2017 sobre Mezclado en laboratorio.

2.1. Caracterización de los áridos

El estudio de mezclas asfálticas con unas de las composiciones ligantes preparadas en el ejemplo 1, se centró, a manera de ejemplo, sobre el diseño y la caracterización de mezclas asfálticas de tipo hormigón bituminoso AC 16 Semidenso.

Para respetar las características de diseño de este tipo de mezcla, se emplearon como áridos componentes una grava 11/16, otra 5/11 y una arena.

Ejemplo 2: Preparación de mezclas asfálticas

Todas las mezclas se fabricaron en laboratorio siguiendo el procedimiento de la normativa UNE-EN 12697-35:2017 sobre Mezclado en laboratorio.

2.1. Caracterización de los áridos

El estudio de mezclas asfálticas con unas de las composiciones ligantes preparadas en el ejemplo 1, se centró, a manera de ejemplo, sobre el diseño y la caracterización de mezclas asfálticas de tipo hormigón bituminoso AC 16 Semidenso.

Para respetar las características de diseño de este tipo de mezcla, se emplearon como áridos componentes una grava 11/16, otra 5/11 y una arena 0/5, procedente de acopios disponibles en la planta de EIFFAGE en Gerena (Sevilla).

La tabla 5 muestra las características de los áridos empleados, la tabla 6 su granulometría y en las tablas 7 y 8 las características del asfalto recuperado (RA) utilizado:

Características	Norma	Unidad	Grava 11/16	Grava 5/11	Arena 0/5
Equivalente Arena (SE_4)	UNE-EN 933-8:2012+A1:2015	[-]	--	--	67
Densidad Aparente	UNE-EN 1097-6:2014	Mg/m^3	2,70	2,72	2,75
Densidad Árido seco			2,67	2,65	2,67
Densidad Aparente S.S.S			2,68	2,68	2,70
Absorción	UNE-EN 1097-6:2014	%	0,5	1,0	1,1
Azul de Metileno (MB_F)	UNE-EN 933-9:2010+A1:2013	g/kg de finos	--	--	1,7
Índice Lajas	UNE-EN 933-3:2012	%	11	8	--
Resistencia Fragmentación	UNE-EN 1097-2:2010	%	23	23	--
Densidad real del filler	UNE-EN 1097-7:2007	Mg/m^3	--	--	--

Tabla 5: Características de los áridos empleados

% pasa	Tamices (mm)										
	20	**16**	**12,5**	**11,2**	**8**	**5,6**	**4**	**2**	**0,500**	**0,250**	**0,063**
0/5	--	--	--	--	100	99	87	60	25	18	10,1
5/11	--	--	100	96	65	19	6	2	1	1	0,7
11/16	100	77	43	22	4	1	0	0	0	0	0,2

Tabla 6: Granulometría de los áridos empleados según UNE-EN 933-1:2012

Características	Norma	Unidad	Asfalto recuperado (RA)
Contenido de ligante	UNE-EN 12697-1:2022	% s/Mezcla	4,26
Penetración a 25ºC	UNE-EN 1426:2015	1/10mm	5
Punto reblandecimiento	UNE-EN 1427:2015	°C	87,5

Tabla 7: Características del asfalto recuperado (RA)

% pasa	Tamices (mm)										
	20	**16**	**12,5**	**11,2**	**8**	**5,6**	**4**	**2**	**0,500**	**0,250**	**0,063**
RA	100	98	90	87	80	63	51	32	18	12	6,4

Tabla 8: Granulometría del asfalto recuperado (RA) según UNE-EN 12697-2:2015+A1:2022

2.2. Preparación de los materiales

Áridos:

En primer lugar, los materiales son secados en estufa a 110ºC durante unos días y posteriormente, pesados según la cantidad de mezcla que se va a fabricar y la composición de cada uno de los componentes en la mezcla final. A continuación, se calientan a 150 ± 5ºC.

RA (asfalto recuperado)

El RA se seca previamente en estufa a 40-50ºC durante unos días, y luego se calienta a 110 ± 5ºC durante un máximo 4 horas antes de incorporarlo a la mezcla (proceso descrito por la norma 12697-35:2017 Mezclado en laboratorio).

Polvo de caucho de Neumáticos al Final de su Vida Útil CQT

Cuando se usa el NFVU CQT por vía seca en la mezcla (método indirecto), éste se introduce a temperatura ambiente directamente en la mezcladora.

Ejemplos de composiciones ligantes de acuerdo a la invención

Todas las composiciones ligantes se han calentado entre 2 y 3 horas en estufa a 135 ± 5ºC. Luego, se han agitado manualmente con una varilla unos segundos para asegurarse de la homogeneidad de la textura de los materiales.

Para fabricar la composición ligante “Res./Ac.” en el Laboratorio de EIFFAGE a partir de Resina Resiester N 35 V y de aceite vegetal reciclado (ver proporción en la Tabla 1), se ha aportado poco a poco la resina, en forma de cristales sólidos, en el aceite liquido calentado previamente a 135 ± 5ºC, bajo agitación mecánica y manteniendo la temperatura con una placa eléctrica.

Betún convencional

Para la fabricación de la mezcla bituminosa de referencia, se utilizó un betún 50/70 de CEPSA. Este betún se calentó según la temperatura de referencia dada por la tabla 1 de la normativa UNE-EN 12697-35:2017, es decir a 150 ± 5ºC.

2.3. Fabricación de las mezclas

La mezcla se realizó a nivel de laboratorio con una mezcladora modelo Bitumix de Controls dotada de sistema de calentamiento, con 30-50 kg de capacidad, permitiendo un mezclado homogéneo y uniforme de los constituyentes.

La temperatura objetivo de cada mezcla estuvo fijada a 150 ± 5ºC. La secuencia de introducción de los materiales y el tiempo de mezclado se muestran en la siguiente tabla:

Orden de introducción	Material	Tiempo de mezcla
1	Áridos	15 s
2	NFVU CQT (opcional)	15 s
3	RA (opcional)	30 s
4	Betún o composición ligante	180 s

Tabla 9: secuencia de introducción de los materiales y tiempo de mezclado

2.4. Diseño y caracterización de las mezclas obtenidas

A partir de los materiales descritos en el apartado anterior, se ha procedido al diseño de asfaltos a partir de las diferentes composiciones ligantes preparadas. Con el objetivo de establecer una comparativa entre todas las mezclas, se toma como referencia para el diseño de todas las mezclas, la curva granulométrica de una mezcla AC16 surf S con un contenido en ligante total del 4,6% sobre mezcla.

En el laboratorio de EIFFAGE, se han fabricado diferentes mezclas de asfalto variando la naturaleza del ligante de aportación y la tasa de asfalto recuperado (RA) incorporado.

2.5. Prestaciones mecánicas

Para este estudio, se ha fabricado un total de 8 mezclas, 2 asfaltos de referencia y 6 asfaltos con ejemplos de composiciones ligantes de acuerdo con la presente invención.

En la siguiente tabla (Tabla 10) se indica información sobre las distintas mezclas pertenecientes a este estudio. Cabe resaltar que se han considerado 2 hipótesis:

- Que el 100% del ligante residual del asfalto recuperado (RA) se encuentra movilizado totalmente durante la operación de mezclado a 150ºC.
- Que el NFVU introducido por vía seca se considera como un ligante y su mezclado con los otros componentes es homogéneo.

Nº de mezcla	**Ligante de aportación**	**Descripción**
1	50/70 betún convencional	1^{era} mezcla de referencia. AC 16 SURF S con betún convencional 50/70
2	L50/70 Re+RVO+MDI	AC 16 SURF S con composición ligante L50/70. Mezcla de color claro
3	50/70 betún convencional	2^{nda} mezcla de referencia. Misma mezcla que la nº1, pero con 20% de RA
4	L50/70 Re+RVO+MDI	AC 16 SURF S con composición ligante L50/70 y con 20% de RA. Mezcla de color marrón oscuro
5	LE 3-50 9EVA Re+RVO+MDI+EVA	AC 16 SURF S con composición ligante LE 3-50 9EVA (con polímero EVA). Mezcla de color claro.
6	L15CR Re+RVO+CR	AC 16 SURF S con composición ligante L15CR y 30% de RA. Aportación de NFVU por método directo (15% s/ligante).
7	L20CR Re+RVO+CR	AC 16 SURF S con composición ligante L20CR y 30% de RA. Aportación de NFVU por método directo (20% s/ligante)
8	Res./Ac. Re+RVO	AC 16 SURF S con composición ligante Res./Ac., con 30% de RA y con 0,7 % s/mezcla de NFVU. Asfalto igual al 7 pero con aportación de NFVU por método indirecto. Misma mezcla que la nº7, en términos de componentes.

Tabla 10: Descripción de las mezclas preparadas

Las mezclas preparadas con ejemplos de composiciones ligantes de acuerdo a la invención, sustitutivas de ligantes bituminosos y que cumplen las especificaciones del artículo 542 del PG3 (Pliego de Prescripciones técnicas generales para obras de carreteras y puentes) para mezclas tipo AC 16 surf S, son las mezclas nº 4, 5 para su empleo en capa de rodadura y las mezclas nº 6 y 8 para su empleo en capa intermedia. La tabla 11, a continuación, presenta los detalles de composición y propiedades de las mezclas preparadas. La tabla 12, incluye los resultados obtenidos en los ensayos de caracterización de los asfaltos preparados con los ejemplos de composiciones ligantes de la invención.

Caracterización		Unidad	1	2	3	4	5	6	7	8
			AC 16 S 50/70 RA 0%	**AC 16S L50/70 RA 0%**	**AC 16 S 50/70 S RA 20%**	**AC 16 S L50/70 S RA 20%**	**AC16S LE 3-50 9 EVA RA 0%**	**AC 16 L15CR S RA 30%**	**AC 16 L20CR S RA 30%**	**AC 16 Res/Ac S RA 30%**
Composición	0/5 caliza	% s/mezcla	50,4	50,4	40,3	40,3	50,4	34,7	34,7	34,7
	5/11 caliza		25	25	15	15	25	12	12	12
	11/16 caliza		20	20	21	21	20	20	20	20
	RA		--	--	20	20	--	30	30	30
	Ligante de aportación		4,6	4,6	3,7	3,7	4,6	3,3	3,3	2,6
	Tipo Ligante		50/70 Convencional	L50/70 Re+RVO +MDI	50/70 Convencional	L50/70 Re+RVO +MDI	LE 3-50 9 EVA Re+RVO +MDI+EVA	L15CR Re+RVO +CR	L20CR Re+RVO +CR	Res/As.Re +RVO
	NFVU CQT		--	--	--	--	--	--	--	0,7
Características de composición	16 mm	% pasa por tamiz	95	95	95	95	95	95	95	95
	8 mm		71	71	69	69	71	69	69	69
	4 mm		48	48	48	48	48	48	48	48
	2 mm		32	32	32	32	32	32	32	32
	0,500 mm		13	13	14	14	13	15	15	15
	0,250 mm		10	10	10	10	10	10	10	10
	0,063 mm		5,6	5,6	5,7	5,7	5,6	5,7	5,7	5,7
	Relación F/B	[-]	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2
	Densidad máx. (UNE-EN 12697-5:2020)	Mg/m^3	2,474	2,472	2,492	2,496	2,48	2,49	2,472	2,505
	Contenido de ligante total	% s/mezcla	4,6	4,6	4,6	4,6	4,6	4,6	4,6	4,6

Tabla 11: Composición y caracterización de las mezclas asfálticas preparadas.

Tabla 12: Comparación de los resultados obtenidos para las mezclas preparadas

Caracterización		Unidad	1 **AC16 S B50/70 RA 0%**	2 **AC16S L50/70 RA 0%**	3 **AC16S B50/70 RA 20%**	4 **AC16S L50/70 RA 20%**	5 **AC16S LE 3-50 9EVA RA 0%**	6 **AC16 S L15C R RA 30%**	7 **AC16 S L20C R RA 30%**	8 **AC16 S Res./ Ac. RA 30%**
Tipo Ligante	--	--	50/70 Conv.	L50/70 Re+RVO +MDI	50/70 Conv.	L50/70 Re+RVO +MDI	LE 3-50 9 EVA Re+RVO +MDI+EVA	L15C R Re+RVO +CR	L20C R Re+RVO +CR	Res/Ac Re+RA + RVO
Fabricación	Temperatura	ºC	153	145	147	145	145	147	140	140
Contenido de huecos (UNE-EN 12697-8:2020)	Mezcla Vm	%	4,2	2,9	3,6	3,5	4,2	3,9	3,0	3,9
	Áridos VMA	%	14,7	13,6	14,3	14,2	14,8	14,5	13,7	14,6
	Ligante VFB	%	71,6	78,5	74,7	75,4	71,4	73,3	77,8	73,3
Ensayo Marshall (UNE-EN 12697-34:2022)	Estabilidad S	kN	14,4	13,8	17,1	13,8	13,6	12,7	13,7	15,1
	Deformación F	mm	3	2,6	3,4	2,9	2,7	3,2	2,6	2,8
	Deformación Ft	mm	1,8	1,5	1,9	1,8	1,6	1,9	1,8	1,8
	Cociente Marshall	kN/mm	4,8	5,3	5,0	4,8	5,0	4,0	5,3	5,4
Compactibilidad compactadora giratoria (UNE-EN 12697-31:2020)	Huecos a 10 giros	%	18,3	16,2	15,9	15,4	16,6	14,7	13,6	14,0
	Huecos a 10 giros	%	8,8	7,2	6,8	6,8	8,0	6,2	5,4	5,9
	Huecos a 10 giros	%	5,8	4,4	4,1	4,1	5,3	3,7	3,0	3,4
	Índice compactibilidad	[-]	3,96	3,70	3,65	3,54	3,59	3,35	3,22	3,17
Sensibilidad al agua (UNE-EN 12697-12:2019, método A)	Resistencia ITS_{seco}	MPa	1,85	2,53	2,53	2,79	2,83	2,55	2,49	1,93
	Resistencia $ITS_{húmedo}$	MPa	1,7	2,46	2,46	2,68	2,84	2,09	1,93	1,55
	Sensibilidad ITSR	%	92	95	98	96	100	82	78	80

Caracterización		Unidad	1	2	3	4	5	6	7	8
			AC16S B50/70 AR0%	**AC16S L50/70 AR0%**	**AC16S B50/70 AR20%**	**AC16S L50/70 AR20%**	**AC16S LE 3-50 9EVA AR0%**	**AC16S L15CR AR30%**	**AC16S L20CR AR30%**	**AC16S Res./Ac. AR30%**
Tipo Ligante	--	--	50/70 Conv.	L50/70 Re+RVO +MDI	50/70 Conv.	L50/70 Re+RVO +MDI	LE 3-50 9 EVA Re+RVO +MDI+EVA	L15CR Re+RVO +CR	L20CR Re+RVO +CR	Res/RA +RVO
Ensayo de rodadura (UNE-EN 12697-22:2022, dispositivo pequeño tamaño en aire)	Pendiente WTS_{AIRE}	mm/10^3 ciclos	0,11	0,16	0,06	0,04	0,04	0,04	0,06	0,07
	Profundidad RD_{AIRE}	mm	3,21	5,03	1,68	1,96	1,59	2,1	2,31	2,09
	Profundidad PRD_{AIRE}	%	5,35	8,38	2,8	3,27	2,65	3,5	3,85	3,48
Ensayo de módulo de rigidez (UNE-EN 12697-26:2019, IT-CY)	Módulo de rigidez E	MPa	8.205	12.032	12.256	12.724	16.409	9.408	Sin realizar	Sin realizar

Tabla 12 (cont.): Comparación de los resultados obtenidos para las mezclas preparadas

REIVINDICACIONES

1. Una composición ligante de substitución de composiciones ligantes bituminosas, en donde dicha composición ligante se caracteriza porque comprende:

   i. al menos una resina modificada por esterificación con una viscosidad dinámica $\mathbf{V_R}$ medida de acuerdo a la norma UNE-EN 13302:2018 en Pa·s a 135 ºC, en el intervalo 10-100 s^{-1}, superior o igual a 10 Pa·s, preferentemente entre 10 Pa·s y 250 Pa·s;

   ii. al menos un aceite con un contenido en componentes aromáticos y nafténicos, en porcentaje en peso en relación al peso total del aceite y según un orden creciente de preferencia, menor o igual a 30%, 25%, 20%, 19%, 18%, 17%, 16%, 15%; y con una viscosidad cinemática $\mathbf{V_A}$ de entre 6 cSt y 15 cSt a 100 ºC, determinada de acuerdo a las normas UNE-EN 13302:2018 y UNE-EN 15326:2007+A1:2009.

2. Una composición ligante de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizada además porque comprende:

   - una viscosidad dinámica $\mathbf{V_L}$, medida de acuerdo con la norma UNE-EN 13302:2018 en Pa·s a 135ºC en el intervalo 10-100s^{-1}, igual o menor a 3 Pa·s; y
   - un punto de reblandecimiento $\mathbf{T_{R\&B}}$ medido de acuerdo a la norma UNE-EN 1427:2015 en ºC, comprendido según un orden creciente de preferencia entre 10ºC y 100ºC, 15ºC y 95ºC, 25ºC y 90ºC; y
   - un rango de penetración **P** medido de acuerdo con la norma UNE-EN 1426:2015 en $_{1/10}$mm a 25ºC, comprendido según un orden creciente de preferencia entre $10_{1/10}$mm y $330_{1/10}$mm, $11_{1/10}$mm y $275_{1/10}$mm, $12_{1/10}$mm y $250_{1/10}$mm, $14_{1/10}$mm y $240_{1/10}$mm, $15_{1/10}$mm y $220_{1/10}$mm.

3. La composición ligante de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, en la que la al menos una resina se encuentra modificada por esterificación con pentaeritritol y/o glicerina.

4. La composición ligante de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la al menos una resina es de origen vegetal, preferentemente resina de pino.

5. La composición ligante de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la al menos una resina se encuentra en un porcentaje en peso en relación al peso

total de la composición ligante, comprendido según un orden creciente de preferencia entre 30% y 90%, 35% y 85%, 40% y 80%, 45% y 72%, 50% y 75%.

6. La composición ligante de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que el al menos un aceite comprende uno o más compuestos grasos seleccionados de entre el grupo que consiste en monoglicéridos, diglicéridos, triglicéridos oxidados, oligómeros de 2 a 10 triglicéridos y polímeros comprendiendo 10 o más triglicéridos, en donde dichos uno o más compuestos grasos se encuentran en un porcentaje en peso total comprendido según un orden creciente de preferencia entre 2,5% al 50%, 5% al 40%, 10% al 35%, estando dicho porcentaje calculado con respecto al peso total del aceite.

7. La composición ligante de acuerdo con la reivindicación 6, en el que el al menos un aceite se encuentra en un porcentaje en peso en relación al peso total de la composición ligante, comprendido según un orden creciente de preferencia entre 10% a 40%, 15% a 35%, 20% a 30%.

8. La composición ligante de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 6 o 7, en la que el al menos un aceite tiene un punto de fusión de entre 25ºC y 80ºC.

9. La composición ligante de acuerdo con la reivindicación 8, en donde el al menos un aceite comprende una mezcla de, según un orden creciente de preferencia, C_{6-40} alquenos y C_{6-40} alcanos lineales y ramificados, C_{6-40} dienos, C_{6-40} monoalquenos lineales y ramificados y C_{6-40} alcanos lineales y ramificados, C_{7-19} dienos, C_{7-19} monoalquenos lineales y ramificados y C_{8-22} alcanos lineales y ramificados.

10. La composición ligante de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 8 o 9, en el que el al menos un aceite se encuentra en un porcentaje en peso en relación al peso total de la composición ligante, comprendido según un orden creciente de preferencia entre 20% a 80%, 20% a 75%, 30% a 70% respecto al peso total de la composición ligante.

11. La composición ligante de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 en el que el al menos un aceite es un aceite reciclado obtenido por pirólisis de plásticos.

12. La composición ligante de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11 que comprende además:

iii. al menos un modificador de características reológicas y/o ópticas.

13. La composición ligante de acuerdo con la reivindicación 12, en el que el al menos un modificador de las características reológicas y/o ópticas se selecciona de entre el grupo que consiste en un polímero termoplástico, un polímero elastomérico, un

polímero lignocelulósico, un polímero catiónico, un prepolímero de poliuretano, un producto en forma de partículas con un tamaño de partícula medio comprendido según un orden creciente de preferencia entre 0,01mm y 2,0 mm, 0,05mm y 1,5mm, 0,1mm y 0,7mm, un reactivo reticulante y un pigmento, o una combinación de éstos.

14. La composición ligante de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 12 o 13, en el que el al menos un modificador de las características reológicas y/o ópticas se selecciona de entre el grupo que consiste en un polímero estireno-butadieno-estireno (SBS) lineal o radial con pesos moleculares entre 50.000 y 400.000 Daltons, preferentemente entre 110.000 y 380.000 Daltons, y un contenido de estireno de entre 5 y el 50%, preferentemente entre 25 y 35%, en relación con el peso total de las unidades de butadieno; etilo-vinil-acetato (EVA) con un contenido en peso de vinil-acetato de al menos 15% respecto al peso total del polímero y una temperatura de fusión menor a 100ºC; partículas de neumático al final de su vida útil (NFVU) con un tamaño de partícula medio según un orden creciente de preferencia menor o igual a 2 mm, 1 mm, 0,7mm ; metileno difenil 4,4´-diisocianato (MDI), tolueno diisocianato (TDI), hexametilen diisocianato (HDI); un polímero lignocelulósico; una lignina catiónica modificada con grupos amino por reacción con aminas del tipo dimetilamina, dietilentriamina o tetraetilenpentamina, con relaciones molares lignina/amina entre 1/10 a 1/100, preferentemente entre 1/22 a 1/44; azufre o uno de sus derivados; óxidos de hierro, cromo o titanio; y un pigmento termocrómico con temperatura de transición térmica de entre -10ºC y 70ºC, preferentemente entre 35ºC y 50ºC, o una combinación de éstos.

15. La composición ligante de acuerdo cualquiera de las reivindicaciones 12 a 14, en el que el al menos un modificador de las características reológicas y/o ópticas es un prepolímero de poliuretano, preferentemente metileno difenil 4,4´-diisocianato (MDI), tolueno diisocianato (TDI), hexametilen diisocianato (HDI); más preferentemente metileno difenil 4,4´-diisocianato (MDI).

16. La composición ligante de acuerdo cualquiera de las reivindicaciones 12 a 15, en el que el al menos un modificador de las características reológicas y/o ópticas se encuentra en un porcentaje en peso respecto al peso total de la composición ligante comprendido según un orden creciente de preferencia entre 0,1% a 30%, 0,5% a 35%, 1% a 20%.

17. Emulsión de ligante que comprende una composición ligante de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11 o a la reivindicación 15, agua y al menos un emulgente.

18. Emulsión de ligante de acuerdo con la reivindicación 17, en el que el al menos un emulgente se selecciona de entre el grupo que consiste en emulgentes catiónicos basados en diaminas, poliaminas, imidazolinas o amido-aminas, cuya cadena hidrocarbonada procede de ácidos grasos o una lignina, y sales de amonio cuaternario; emulgentes aniónicos del tipo carboxilato, sulfatos o sulfonatos con cadena hidrocarbonada que precede de ácidos grasos, de ácidos resínicos cuyo principal componente mayoritario es el ácido abiético, o de lignina nativa; tensoactivos anfóteros basados en una lignina modificada por aminación conteniendo grupos carboxilatos; y tensioactivos no-iónicos basados en una parte no polar que son cadenas alifática de ácidos grasos o fenoles y los grupos polares son alcoholes o éter, preferentemente se selecciona de entre una lignina catiónica modificada con grupos amino por reacción con aminas del tipo dimetilamina, dietilentriamina o tetraetilenpentamina, con relaciones molares lignina/amina entre 1/10 a 1/100, preferentemente entre 1/22 a 1/44.

19. Una mezcla asfáltica que comprende una composición ligante de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16 o una emulsión de ligante de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 17 o 18, y uno o más tipos de áridos.

20. Una mezcla asfáltica que comprende una composición ligante de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11 y uno o más tipos de áridos.

21. Una mezcla asfáltica que comprende una composición ligante de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 12 a 16 y uno o más tipos de áridos.

22. Una mezcla asfáltica de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 19 a 21, en el que parte del uno o más tipos de áridos es asfalto recuperado (RA).

23. Una mezcla asfáltica de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 19 a 22, en el que el uno o más tipos de áridos se seleccionan de entre los descritos en las normas UNE-EN 13043:2003 y UNE-EN 13108-8:2018.

24. Método de preparación de una mezcla asfáltica que comprende mezclar la composición ligante de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16, o una emulsión de ligante de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 17 o 18, con uno o más tipos de áridos.

25. Método de preparación de una mezcla asfáltica que comprende

- mezclar una composición ligante de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11 con uno o más tipos de áridos; y
- añadir uno o más modificadores de características reológicas y/o ópticas;

en donde la etapa de añadir el uno o más modificadores de características reológicas y/o ópticas se lleva a cabo antes de, al mismo tiempo que, o subsecuentemente a la etapa de mezclar la composición ligante con el uno o más tipos de áridos.

26. El método de acuerdo con la reivindicación 25, en el que el al menos un modificador de las características reológicas y/o ópticas se selecciona de entre el grupo que consiste en un polímero estireno-butadieno-estireno (SBS) lineal o en estrella con pesos moleculares entre 50.000 y 400.000 Daltons, preferentemente entre 110.000 y 380.000 Daltons, y un contenido de estireno de entre 5 y el 50%, preferentemente entre 25 y 35%, en relación con el peso total de las unidades de butadieno; y partículas de neumático al final de su vida útil (NFVU) con un tamaño de partícula medio según un orden creciente de preferencia menor o igual a 2 mm, 1 mm, 0,7mm.

27. Método de preparación de una mezcla asfáltica que comprende mezclar la composición ligante de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 12 a 16 con el uno o más tipos de áridos.

28. Método de preparación de una mezcla asfáltica que comprende mezclar la emulsión de ligante de cualquiera de las reivindicaciones 17 o 18 con uno o más tipos de áridos.

29. Método de acuerdo con la reivindicación 28, en el que el emulgente se selecciona de entre el grupo que consiste en emulgentes catiónicos basados en diaminas, poliaminas, imidazolinas o amido-aminas, cuya cadena hidrocarbonada procede de ácidos grasos o una lignina, y sales de amonio cuaternario; emulgentes aniónicos del tipo carboxilato, sulfatos o sulfonatos con cadena hidrocarbonada que precede de ácidos grasos, de ácidos resínicos cuyo principal componente mayoritario es el ácido abiético, o de lignina nativa; tensoactivos anfóteros basados en una lignina modificada por aminación conteniendo grupos carboxilatos; y tensioactivos no-iónicos basados en una parte no polar que son cadenas alifática de ácidos grasos o fenoles y los grupos polares son alcoholes o éter, preferentemente se selecciona de entre una lignina catiónica modificada con grupos amino por reacción con aminas del tipo dimetilamina, dietilentriamina o tetraetilenpentamina, con relaciones molares lignina/amina entre 1/10 a 1/100, preferentemente entre 1/22 a 1/44.

30. Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 24 a 29, en el que en el que parte del uno o más tipos de áridos es asfalto recuperado (RA).

31. Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 24 a 30, en el que el uno o más tipos de áridos se seleccionan de entre los descritos en las normas UNE-EN 13043:2003 y EN-13108-8:2018.

32. Firme de carretera obtenible a partir de una mezcla asfáltica de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 19 a 23.

OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(21) N.º solicitud: 202330537

(22) Fecha de presentación de la solicitud: 28.06.2023

(32) Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

(51) Int. CI.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	(56) Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	US 2016304698 A1 (BINDSCHEDLER PIERRE ETIENNE et al.) 20/10/2016, páginas 1-7.	1-10, 12-32
Y		11
Y	NIZAMUDDIN SABZOI et al. "Performance of waste plastic bio-oil as a rejuvenator for asphalt binder". Science of The Total Environment, 20220310 Elsevier, AMSTERDAM, 10/03/2022, Vol. 828, ISSN 0048-9697, <DOI:10.1016/j.scitotenv.2022.154489>. Ver apartados 1 y 2.	11
X	WO 2009071653 A1 (SHELL INT RESEARCH et al.) 11/06/2009, página 2, línea 10 – página 10, línea 13.	1-10, 12-32
A	US 2019119191 A1 (STREIFF STIPHANE et al.) 25/04/2019, párrafos 10, 13-24 y 156.	1-32
A	YUNIARTI R et al. "Alternative Bituminous Binder for Sustainable Flexible Pavement: A Review". IOP Conference Series: Earth and Environmental Science 2022 IOP Publishing UK., 30/11/2021, Vol. 971, Páginas 1-12, ISSN 1755-1315 (print), <DOI: doi:10.1088/1755-1315/971/1/012013>. Ver resumen; apartado 3.	1-32

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia
Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría
A: refleja el estado de la técnica
O: referido a divulgación no escrita
P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud
E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

☒ para todas las reivindicaciones ☐ para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe	Examinador	Página
21.03.2024	N. Martín Laso	1/2

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

C08L91/00 (2006.01)
C08L93/00 (2006.01)
C08L93/04 (2006.01)
C04B16/00 (2006.01)

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C08L, C04B

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, TXT-DB, NPL, XPESP, CAS