



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 266 860**

51 Int. Cl.:
C08L 95/00 (2006.01)
C08K 9/12 (2006.01)
C08K 9/02 (2006.01)
C08K 3/32 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **03761618 .2**
86 Fecha de presentación : **13.06.2003**
87 Número de publicación de la solicitud: **1546259**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **29.06.2005**

54 Título: **Producto bituminoso y proceso de preparación del mismo.**

30 Prioridad: **01.07.2002 US 392767 P**
22.11.2002 FR 02 14678

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.03.2007

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.03.2007

73 Titular/es: **Innophos, Inc.**
1259 Prospect Plains Road Building G
P.O. Box 8000
Cranbury, New Jersey 08512-8000, US

72 Inventor/es: **Dupuis, Dominique y**
Orange, Gilles

74 Agente: **Tomás Gil, Tesifonte-Enrique**

ES 2 266 860 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).

ES 2 266 860 T3

DESCRIPCIÓN

Producto bituminoso y proceso de preparación del mismo.

5 La presente invención se refiere a un producto bituminoso así como a su proceso de preparación.

Por producto bituminoso, se entiende los betunes o todas las composiciones a base de betunes.

10 Los productos bituminosos son utilizados en particular en los campos de las calzadas, materiales de techumbres, revestimientos, de estanqueidad. Por otra parte, se puede citar la utilización del asfalto para la realización de las calzadas.

15 En general, los productos bituminosos incluyen agregados o cargas. Puede tratarse de agregados o piedras, arena, y finos.

20 Sin embargo, tales productos presentan varios inconvenientes cuando son utilizados como tales para diferentes aplicaciones: Se puede citar en particular una sensibilidad importante a la temperatura, una adherencia limitada con respecto a los agregados, propiedades mediocres a bajas temperaturas, una resistencia débil respecto a la fatiga y a los choques.

Además los productos bituminosos son difíciles de manipular, y se necesitan tecnologías específicas.

25 Por lo que en el caso de una calzada, en particular en el caso de la pista de rodadura de una carretera, los componentes principales son unos recubiertos bituminosos que están constituidos por 95% de masa de granulados y 5% de masa de betún que sirve de aglomerante. En ese caso la función del betún en forma de aglomerante es preponderante respecto a las propiedades de la carretera que está sometida a distintas restricciones de origen mecánico: fractura térmica, cansancio y formación de roderas.

30 En efecto, con una temperatura baja (aproximadamente inferior a -10°C), el aglomerante, es decir el betún, está en un estado vítreo y se vuelve quebradizo. Pueden formarse entonces largas grietas transversales debidas a las restricciones térmicas (fracturas térmicas) que son microfisuras causadas por la heterogeneidad del material.

35 Con una temperatura superior (de aproximadamente al menos 0°C), la calzada siempre puede agrietarse bajo el efecto de la fatiga. Se obtiene así una multitud de grietas principalmente longitudinales interconectadas.

40 Finalmente, con temperaturas más elevadas (de aproximadamente 60°C), el betún pasa del estado sólido al estado viscoso, siendo cada vez más fluido. También el paso repetido de masas elevadas que constituyen los vehículos, como los vehículos pesados, sobre la calzada contribuyen a deformar el betún de manera permanente y por lo tanto la calzada. Este fenómeno está al origen de las roderas.

El aglomerante asegura por otra parte la impermeabilización de la calzada, protegiendo así los basamentos de la carretera.

45 Las principales características requeridas para una calzada de carretera y por lo tanto a los productos bituminosos que sirven de aglomerante son en consecuencia:

- una buena resistencia a las fisuras a temperatura baja (típicamente -15°C),
- una deformación débil a temperatura alta (normalmente $+60^{\circ}\text{C}$),
- 50 - una buena resistencia a la fatiga para mejorar la durabilidad.

Los industriales utilizan habitualmente aditivos para paliar las deficiencias de los productos bituminosos y de este modo mejorar sus propiedades.

55 Es conocido en particular el hecho de añadir a estos productos bituminosos ácidos fosfóricos o ácidos polifosfóricos.

60 Sin embargo la utilización de estos ácidos no es fácil ya que estos productos son muy viscosos y por consiguiente difícilmente manipulables. El resultado es que se obtienen importantes pérdidas de producto lo que implica costes más elevados.

65 Además estos ácidos pueden cristalizarse durante su almacenamiento, por lo que ya no se pueden utilizar en ese estado a menos de someterlos a un tratamiento térmico, lo cual implica manipulaciones suplementarias y un aumento de los costes debido a la etapa de tratamiento térmico.

Con el fin de responder a las exigencias de los industriales se ha vuelto necesario encontrar aditivos que palien los inconvenientes de los ácidos fosfóricos o ácidos polifosfóricos.

ES 2 266 860 T3

Por lo que la presente invención tiene como propósito de resolver el problema que consiste en proporcionar un aditivo para productos bituminosos fácilmente manipulable en comparación con los ácidos fosfóricos o ácidos polifosfóricos.

5 Con este propósito la invención propone un proceso de preparación de un producto bituminoso caracterizado por el hecho de que utiliza un compuesto a base de ácido fosfórico o polifósforico soportado sobre un óxido mineral de gran porosidad. La invención propone también un producto bituminoso susceptible de ser obtenido con el proceso descrito anteriormente.

10 La ventaja del compuesto a base de ácido fosfórico o polifósforico soportado sobre un óxido mineral de gran porosidad es que está en forma de polvo y por lo tanto es fácilmente manipulable con respecto a las soluciones de ácidos citadas más arriba que son muy viscosas.

15 Otra ventaja de este compuesto es que permite reforzar los productos bituminosos en los que está incorporado, particularmente al nivel de la rigidez a temperatura elevada.

Finalmente este compuesto conserva las mismas propiedades que las de los ácidos fosfóricos o polifosfóricos.

20 Otras ventajas y características de la presente invención aparecerán claramente después de la lectura de la descripción y de los ejemplos dados de manera absolutamente ilustrativa y no limitativa, que aparecen a continuación.

La invención se refiere en primer lugar a un proceso de preparación de un producto bituminoso caracterizado por el hecho que utiliza un compuesto a base de ácido fosfórico o polifósforico soportado sobre un óxido mineral de gran porosidad.

25 El compuesto utilizado según la invención incluye un óxido mineral.

El óxido mineral debe tener una gran porosidad, lo que significa que su volumen poroso es de al menos 1 ml/g y de preferencia de al menos 3 ml/g.

30 El óxido mineral también puede ser de gran superficie.

El óxido mineral de gran porosidad puede ser elegido particularmente entre los sílices, las alúminas, los silicoaluminatos.

35 De preferencia el óxido mineral es un sílice. De preferencia dicho sílice es un sílice precipitado. Puede tratarse por ejemplo de un sílice Tixosil 38A, Tixosil 38D, Tixosil 38X o Tixosil 365 de la empresa Rhodia.

40 El óxido mineral también puede ser laminar o exfoliado.

El óxido mineral también puede ser obtenido a partir de un precursor de óxido.

El compuesto utilizado según la invención incluye también un ácido fosfórico o polifósforico.

45 De preferencia el ácido fosfórico es el ácido ortofosfórico.

El ácido ortofosfórico también llamado ácido monofósforico corresponde a H_3PO_4 .

50 Los ácidos polifosfóricos según la invención pueden ser elegidos entre los que están descritos en el libro titulado "Phosphorus an outline of its Chemistry, Biochemistry and Uses", quinta Edición, D.E.C. Corbridge, Elsevier, 1995 páginas 170 y 180 a 182.

55 El ácido polifósforico es elegido de preferencia entre el ácido pirofósforico o ácido difósforico de fórmula $H_4P_2O_7$, el ácido trifósforico de fórmula $H_5P_3O_{10}$, los ácidos polifosfóricos de fórmula $H_{n+2}P_nO_{3n+1}$, los ácidos metafósforicos de fórmula $H_nP_nO_{3n}$ o una mezcla de éstos.

60 Como indicado en la página 181 del documento "Phosphorus an outline of its Chemistry, Biochemistry and Uses" mencionado anteriormente, el ácido fosfórico o los ácidos polifosfóricos comerciales son caracterizados por su equivalente de P_2O_5 o H_3PO_4 expresados en porcentaje con respecto al peso.

De este modo existe una clase de ácidos llamados superfosfóricos cuyo equivalente de H_3PO_4 es superior a 100. Estos ácidos superfosfóricos son los ácidos polifosfóricos preferidos.

65 El compuesto aplicado según la invención puede ser realizado mediante una puesta en contacto del óxido mineral con el ácido fosfórico o polifósforico.

La cantidad máxima de ácido fosfórico o polifósforico empleada corresponde a la cantidad máxima de dicho ácido absorbible por el óxido mineral.

ES 2 266 860 T3

El compuesto empleado según la invención puede estar realizado mediante un proceso que comprende una etapa de secado después de la puesta en contacto del óxido mineral y del ácido fosfórico o polifósforico.

Además el compuesto aplicado según la invención puede ser hidrófobo. En ese caso se preferirá el uso de hidrofo-
5 bantes elegidos entre las siliconas o los ácidos grasos.

Varios modos de realización son posibles para la incorporación del compuesto según la presente invención en la composición de betún.

10 Entre éstos un modo de realización se refiere a un proceso que incluye las etapas siguientes:

1- se calienta la composición de betún a una temperatura comprendida entre 120 y 190°C;

15 2- se añade, bajo agitación, una cantidad suficiente de compuesto según la invención a la composición de betún de la etapa 1.

La invención se refiere a continuación a un producto bituminoso susceptible de ser obtenido mediante el proceso descrito anteriormente.

20 El producto bituminoso según la invención puede ser preparado según un proceso de preparación de recubiertos en caliente en el que se utiliza el compuesto correspondiente a la invención.

Este proceso de recubiertos en caliente incluye una etapa suplementaria al proceso precedente. Esta etapa consiste en añadir bajo agitación y a una temperatura comprendida entre 120 y 190°C, unos agregados a la composición de
25 betún, antes, durante, simultáneamente o después de la adición de compuestos según la invención.

Por ejemplo este proceso de recubiertos en caliente puede comprender las etapas siguientes:

1- se calienta la composición de betún a una temperatura comprendida entre 120 y 190°C;

30 2- se añade, bajo agitación, una cantidad suficiente de compuesto según la invención a la composición de betún de la etapa 1;

35 3- se añade bajo agitación unos agregados a la composición de betún de la etapa 2.

En general, los agregados son calentados previamente a una temperatura superior a 120°C, y comprendida normalmente entre 120 y 190°C.

40 La invención se refiere también al producto bituminoso susceptible de ser obtenido mediante el proceso de recubiertos en caliente descrito más arriba.

El producto bituminoso según la invención puede ser preparado también según un proceso de preparación de recubiertos en frío en el que se utiliza el compuesto según la invención.

45 Este segundo modo de realización posible para la incorporación del compuesto según la invención se efectúa a temperatura ambiente.

Este procedimiento incluye las etapas siguientes:

50 1- se prepara una emulsión de betún mezclando agua, betún y un emulgente a temperatura ambiente;

2- se incorpora una cantidad suficiente de compuesto según la invención a una emulsión de betún bajo agitación a temperatura ambiente;

55 3- se esparce la emulsión obtenida en la etapa 2 para obtener una capa uniforme de la mezcla obtenida en la etapa 2;

4- se rompe la emulsión de betún.

60 La invención se refiere también al producto bituminoso susceptible de ser obtenido mediante el proceso de recubiertos en frío descrito anteriormente. También se puede añadir bajo agitación y a una temperatura ambiente unos agregados a la composición de betún después de la adición de un compuesto según la invención de la etapa 2.

65 Finalmente un tercer modo de realización es posible también en el que se reúnen los dos modos de realización precedentes “en caliente” y “en frío”.

Este procedimiento incluye las etapas siguientes:

ES 2 266 860 T3

- 1- se calienta la composición de betún a una temperatura comprendida entre 120 y 190°C;
- 2- se añade una cantidad suficiente de compuesto según la invención a la composición de betún de la etapa 1 bajo agitación;
- 3- se prepara una emulsión del betún obtenido en la etapa 2 mezclando agua, dicho betún y un emulgente;
- 4- se esparce la emulsión obtenida en la etapa 3 para obtener una capa uniforme de la mezcla obtenida en la etapa 3;
- 5- se rompe la emulsión de betún.

Este procedimiento puede comprender una etapa suplementaria que consiste en añadir bajo agitación y a una temperatura ambiente unos agregados en la emulsión de betún obtenida en la etapa 3 del proceso.

Hay que tener en cuenta que ejemplos de betunes en los que el compuesto según la presente invención pueden ser añadidos comprenden los betunes naturales, los pirobetunes y los betunes artificiales. Unos betunes particularmente preferidos son los que son utilizados para las calzadas, tales como el asfalto o la maltha. De manera aún más preferida, se utiliza el asfalto.

El producto bituminoso según la invención puede contener también otros aditivos utilizados habitualmente en el campo del betún.

Se pueden citar como aditivos apropiados según la invención los elastómeros, los plastómeros, o todo agente químico conocido por el experto en la materia con el fin de mejorar las propiedades físico-químicas y la resistencia a la descohesión, solos o en mezclas.

Los emulgentes utilizados para emulsionar el betún son los emulgentes utilizados habitualmente por el experto en la materia en este campo de la técnica.

Se puede prever también que el betún utilizado sea previamente oxidado en caliente por contacto con el aire.

Finalmente la invención se refiere a la utilización del producto bituminoso según la invención para la fabricación de mortero, de revestimiento, particularmente de revestimiento de carretera.

Los ejemplos sucesivos ilustran la invención aunque no limita su alcance.

Ejemplos

1/ Modo operativo para la preparación de un aditivo para betún de tipo ácido fosfórico sobre soporte sílice

1.1/ Determinación del volumen poroso total del soporte

Se trata de introducir una cantidad de agua necesaria para rellenar todos los poros del soporte. Nuestro soporte aquí es el sílice T38A lote 0012191 de Rhodia.

Se pesa un gramo de sílice y se introduce agua a través de una bureta. El volumen necesario para rellenar los poros es de 2.1 ml.

Por consiguiente:

1.2/ Impregnación en seco del ácido ortofosfórico a 85% a temperatura ambiente

Se impregnan 200 g de sílice. El aparato utilizado es una cubeta giratoria.

Sabiendo que la densidad de H_3PO_4 a 85% es de 1.7, se necesita por lo tanto $(2.1 \times 1.7) \text{ g} \times 200 \text{ g} = 714 \text{ g}$ de ácido H_3PO_4 de 85%.

En práctica, sólo se ha podido impregnar 658 g de ácido. Una vez terminada la impregnación, se deja madurar el polvo saturado "mojado" durante una hora y posteriormente se seca el polvo en secadora a 50°C durante 72 horas.

Índice máximo de ácido ortofosfórico impregnado (porcentajes en peso)

El índice de ácido ortofosfórico a 85% = $658 \text{ g} / (658 + 200) = 76.7\%$

El índice de ácido ortofosfórico a 100% = $(658 \times 0.85) / (658 + 200) = 65.2\%$

ES 2 266 860 T3

2/ Propiedades reológicas de betunes en presencia o no del aditivo preparado en el ejemplo 1/

El betún de grado 70/100 (Pen) ha sido utilizado para las pruebas. Se trata de un betún procedente de SHELL Petit Couronne (Francia).

2.1/ Preparación del betún aditivado

El betún es tomado en un barril, dispuesto después sobre un vaso de precipitados: el vaso de precipitados es entonces calentado sobre una placa calentadora hasta 170°C. La incorporación del aditivo en forma de polvo es entonces efectuada. La mezcla es mantenida entonces a 170°C durante aproximadamente 25 minutos agitando vigorosamente con la ayuda de un agitador rotativo (260 giros/min). La temperatura se mantiene estrictamente por debajo de 180°C, con el fin de que las características del betún no se alteren. Después del amasado, la mezcla es mantenida 5 minutos a aproximadamente 170°C mediante una agitación a velocidad lenta de manera a eliminar las burbujas de aire que se puedan formar.

La mezcla es entonces acabada, y está lista para el uso.

2.2/ Pruebas de reología

La caracterización reológica del betún aditivado se efectúa según un procedimiento derivado de las normas SHRP (AASHTO TP5-98): Pruebas DSR: Dynamic Shear Rheometer.

El ámbito de frecuencia utilizado se sitúa de 7.8 Hz a 200 Hz, para un ámbito de temperatura de 25°C a 60°C.

Las pruebas de reología son realizados en cizalla anular, con la ayuda de un viscoanalizador Metravib RDS VA 2000.

El betún líquido es introducido en la célula de cizalla previamente calentada a 110°C. Cuando la temperatura se reduce a aproximadamente 45°C, el betún deja de fluir y el conjunto de la estructura es entonces ajustado y dispuesto para las medidas.

La muestra de betún, que es cilíndrica tiene un espesor de 1 mm.

Las pruebas son realizadas a temperaturas diferentes (30, 40, 50 y 60°C) y en un ámbito de frecuencias que permite poner en evidencia el comportamiento del material: 7,8 ; 15,6 ; 31,2 ; 62,5 ; 125 y 200 Hz.

2.3/ Resultados obtenidos

Los resultados obtenidos conciernen el módulo de Coulomb (módulo complejo) G^* , los componentes elásticos G' y viscosos G'' , y el ángulo de fase δ .

Estos resultados pueden ser representados o bien en isofrecuencia en función de la temperatura, o en isoterma (isotermas) en función de la frecuencia.

Tres productos han sido comparados:

- i) betún de referencia sin aditivo
- ii) betún aditivado polvo mineral tratado ácido ortofosfórico según la invención
- iii) A título de comparación: Betún aditivado con 1.2% de ácido polifósforico en forma líquida

La tabla siguiente (Tabla 1) reúne los valores medidos a 60°C, para una frecuencia de 7.8 Hz.

TABLA 1

	G^* (Pa)	G' (Pa)	G'' (Pa)	δ
Shell 70/100 (betún i)	10.950	880	10.950	85.4
Shell + polvo mineral (betún ii)	18.500	3550	18.050	78.5
Shell + Ácido APP (1.2%) (betún iii)	21.250	4750	20.900	77.2

Se ve claramente el efecto de refuerzo (endurecimiento) proporcionado por el aditivo polvo: aumento del módulo complejo G^* , y sobretodo del componente elástico G' .

ES 2 266 860 T3

El ángulo de fase δ es sensiblemente reducido, lo que indica un comportamiento más elástico del betún aditivado.

La tabla siguiente (Tabla 2) reúne los valores medidos a 25°C (y 40°C para el ángulo de fase δ), para una frecuencia de 7.8 Hz.

La temperatura crítica T_c es determinada según el criterio descrito en el procedimiento SHRP:

T_c es la temperatura para la cual la relación $G^*/\sin \delta$ es superior a 1000 Pa.

La susceptibilidad térmica del betún es determinada por un índice IS: índice de susceptibilidad térmica.

IS es definido por la inclinación a de la derecha $\log G^* = f(T)$ a 7.8 Hz.

$$\frac{20 - IS}{10 + IS} = 50 \cdot |a|$$

TABLA 2

	G* 25°C (10 ⁶ Pa)	G' 25°C (10 ⁶ Pa)	G'' 25°C (10 ⁶ Pa)	40°C	Tc (°C)	IS
Shell 70/100 (betún i)	2,57	1,02	2,35	78,0	74,5	- 3,18
Shell + polvo mineral (betún ii)	3,72	1,91	3,19	71,1	78,1	-3,05
Shell + Ácido APP (1.2%) (betún iii)	3,33	1,73	2,84	69,5	80,7	-2,75

La temperatura crítica T_c ha aumentado fuertemente en presencia del aditivo polvo.

Además, se constata una baja sensible de la susceptibilidad térmica IS.

El ángulo de fase (a 40°C) es fuertemente reducido, lo que traduce un comportamiento más elástico del betún aditivado.

ES 2 266 860 T3

REIVINDICACIONES

- 5 1. Proceso de preparación de un producto bituminoso **caracterizado** por el hecho de que utiliza un compuesto a base de ácido fosfórico o polifósforico soportado sobre un óxido mineral de gran porosidad.
- 10 2. Proceso según la reivindicación 1 **caracterizado** por el hecho de que el óxido mineral de gran porosidad es un óxido mineral que tiene un volumen poroso de al menos 1 ml/g.
- 15 3. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones precedentes **caracterizado** por el hecho de que el óxido mineral de gran porosidad es un óxido mineral que tiene un volumen poroso de al menos 3 ml/g.
- 20 4. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones precedentes **caracterizado** por el hecho de que el óxido mineral de gran porosidad es elegido entre los sílices, las alúminas, los silicoaluminatos.
- 25 5. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones precedentes **caracterizado** por el hecho de que el óxido mineral de gran porosidad es elegido entre los sílices.
- 30 6. Proceso según la reivindicación 5 **caracterizado** por el hecho de que el óxido mineral de gran porosidad es un sílice precipitado.
- 35 7. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones precedentes **caracterizado** por el hecho de que el ácido fosfórico es el ácido ortofosfórico.
- 40 8. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones precedentes **caracterizado** por el hecho de que el ácido polifósforico es elegido entre el ácido pirofosfórico o ácido difósforico de fórmula $H_4P_2O_7$, el ácido trifósforico de fórmula $H_5P_3O_{10}$, los ácidos polifósforicos de fórmula $H_{n+2}P_nO_{3n+1}$, los ácidos metafósforicos de fórmula $H_nP_nO_{3n}$ o su mezcla.
- 45 9. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones precedentes **caracterizado** por el hecho de que la cantidad máxima de ácido fosfórico o polifósforico empleada corresponde a la cantidad máxima de dicho ácido absorbible por el óxido mineral.
- 50 10. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones precedentes **caracterizado** por el hecho de que el compuesto es realizado mediante un proceso que comprende una etapa de deshidratación después de la puesta en contacto del óxido mineral y del ácido fosfórico o polifósforico.
- 55 11. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones precedentes **caracterizado** por el hecho de que el compuesto es un compuesto hidrófobo.
- 60 12. Proceso según la reivindicación 11 **caracterizado** por el hecho de que el compuesto hidrófobo incluye un hidrofobante elegido entre las siliconas, los ácidos grasos.
- 65 13. Producto bituminoso susceptible de ser obtenido mediante el proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12.
14. Utilización del producto según la reivindicación 13 para la fabricación de mortero, de revestimiento, particularmente de revestimiento de carretera.