

434244-4 MAR. 1975

P.- 59.642

10/75

MEMORIA DESCRIPTIVA

Int. Cl. CO7D; B03D//F01C

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

A nombre de PIERREFITTE-AUBY

Sociedad Anónima francesa

establecida en 4 Avenue Vélasquez, París, Francia

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UNA COMPOSICION DE  
AGLUTINANTES BITUMINOSOS"

(Clase Internacional CO8h)

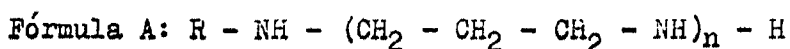
La presente invención se refiere a mejoras en o  
relativas a composiciones y emulsiones de aglutinantes bi-  
tuminosos, obtenidas por utilización de sustancias capaces  
de aumentar la adhesividad entre los betunes y los agrega-  
dos minerales utilizados particularmente en la industria  
de revestimiento de carreteras.

Por regla general, en este campo específico se  
utilizan aminas y poliaminas lineales de cadena grasa, o  
condensados más o menos ciclizados de ácidos grasos con  
polietilen-poliaminas o polipropilen-poliaminas.

Los autores de la presente invención han encon-  
trado que cuando en la misma molécula los grupos amino  
unidos directamente a la cadena grasa y no incluidos en un  
anillo e stán asociados con estructuras nitrogenadas cicli-  
sadas, los productos resultantes tienen propiedades de im-  
purificación y emulsificación muy satisfactorias con res-  
pecto a las poliaminas lineales de cadena grasa, conser-  
vando sus propiedades cuando se calientan, incluso duran-  
te un período de tiempo relativamente prolongado, en el  
seno de la masa bituminosa. Sin embargo, adicionalmente es-  
tos productos, que se pueden obtener por un procedimiento  
sencillo a partir de polialcoholen-poliaminas de cadena  
grasa, son ventajosos en comparación con estas poliaminas  
mencionadas en último lugar por el hecho de que su punto  
de fusión es francamente más bajo, siendo la diferencia en

ciertos casos tan grande como 20°C, por lo que la manipulación de estos productos se ve notablemente facilitada, dado que, más específicamente, los mismos pueden colarse y bombearse a valores de temperatura más bajos.

5 Los productos utilizados para llevar a cabo la presente invención se pueden obtener a partir de polialcohileno-poliaminas que tienen la estructura general:



en la que R es una cadena hidrocarburada lineal saturada o insaturada que comprende 8 a 22 átomos de carbono, y n es un número entero comprendido dentro del intervalo de 2 a 5. Estas poliaminas se preparan a su vez a partir de las monoaminas correspondientes por cianoetilaciones e hidrogenaciones sucesivas, calentando dichas poliaminas con una cantidad adecuada de ácido fórmico y separando gradualmente el agua de reacción.

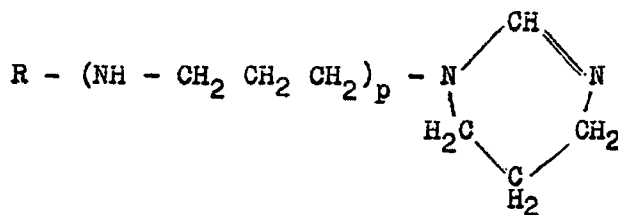
15 La cantidad de ácido fórmico suministrada varía en función de la masa molecular media de la poliamina inicial. Por regla general, se utiliza un equivalente de ácido fórmico por cada equivalente de amina primaria. Sin embargo, no constituiría una desviación de la presente invención la utilización de productos obtenidos empleando proporciones diferentes de ácido fórmico, pero debe tenerse en cuenta que el aumento de la proporción de ácido fórmico a amina conduce a un incremento en los grupos formami-

das sustituidos, y que la reducción de dicha proporción conduce a una disminución en la velocidad de ciclización.

Las cantidades de ácido fórmico utilizadas pueden variar desde un doceavo a un quinto en peso de la cantidad de poliamina inicial. La eliminación del agua de reacción se facilita cuando la reacción se lleva a cabo a presión reducida o si se efectúa una destilación azeotrópica utilizando un disolvente adecuado.

Los productos resultantes utilizados de acuerdo con la presente invención son mezclas complejas de compuestos que comprenden grupos amina sin modificar, grupos sustituidos con formamida y elementos que tienen una estructura de amidina cíclica del tipo de la tetrahidropirimidina obtenido por una parte a partir del grupo amina primaria terminal de la amina secundaria más próxima, y por otra parte a partir del grupo carboxílico del ácido fórmico. El elemento componente principal de estas mezclas complejas es una tetrahidropirimidina sustituida en el nitrógeno, consistiendo el sustituyente en una cadena lineal larga que comprende uno o más grupos amino.

La estructura de este compuesto se puede representar diagramáticamente como sigue:



en la que R es la cadena alcohólica de la poliamina inicial y p es un número entero igual a (n - 1), y comprendido por lo tanto dentro del intervalo que va de 1 a 4.

5 Las proporciones relativas de estos diversos grupos funcionales se pueden determinar como sigue:

Los grupos amida y las estructuras de formamidina cíclicas se pueden evidenciar fácilmente por espectrofotometría infrarroja. En este caso, desde el mismo comienzo de la reacción aparece una vibración intensa localizada aproximadamente a  $1670 \text{ cm}^{-1}$ , correspondiendo esta vibración a los grupos amida. La intensidad de esta vibración disminuye gradualmente a medida que progresa la reacción, mientras que aparece (y aumenta) otra vibración característica de los grupos formamidina de los anillos de tetrahidropiridina a aproximadamente  $1620 \text{ cm}^{-1}$ .

15 Puede obtenerse una primera estimación grosera del contenido en grupos amida y del contenido en anillos de tetrahidropirimidina por un simple examen del espectro infrarrojo de las poliaminas modificadas. Además, un análisis químico dará con mayor precisión las proporciones relativas de las diversas formas químicas asumidas durante la reacción por el nitrógeno amínico de las poliaminas iniciales. De hecho, utilizando métodos potenciométricos, es posible dosificar por separado los grupos amina por un lado y los grupos amida por otro lado, al exhibir los grupos amida du-

rante el análisis una basicidad considerablemente más dé-  
bil que los grupos amina. Por otra parte, uno de los dos  
átomos de nitrógeno de las estructuras heterocíclicas no  
exhibe carácter básico alguno en el análisis. El contenido  
5 de nitrógeno no básico puede calcularse por consiguiente a  
partir de la diferencia entre el nitrógeno total y la suma  
del nitrógeno amínico y del nitrógeno amídico.

Las proporciones relativas de estos diversos ele-  
mentos componentes varían por supuesto en función de la  
10 naturaleza específica de la poliamina inicial y también  
de la cantidad de ácido fórmico utilizada. Las poliaminas  
modificadas de acuerdo con esta invención contienen por  
regla general de 7 a 14 por ciento de nitrógeno total, de  
3,5 a 11,9% de nitrógeno amínico incorporado en una cadena  
15 hidrocarburada lineal o en un heterociclo del tipo de la  
tetrahidropirimidina, de 0,35 a 3,5% de nitrógeno amídico,  
y de 0,35 a 6,3% de nitrógeno cíclico no básico.

Los productos utilizados para la realización  
de la presente invención se mezclan por lo general direc-  
20 tamente con los aglutinantes bituminosos o se utilizan pa-  
ra la emulsificación de betún de acuerdo con los métodos  
convencionales aplicados en la preparación de emulsiones  
de betún. Otros modos de aplicación conocidos en la prácti-  
ca actual caen también dentro del alcance de esta invención.  
25 Entre estos modos de aplicación se encuentra un tratamiento

preliminar del material granular o de los agregados con  
soluciones o dispersiones acuosas o aceitosas de los pro-  
ductos de esta invención antes de revestir los primeros  
con los aglutinantes hidrocarburoados; la pulverización de  
5 las soluciones de los productos de esta invención directa-  
mente en los mezcladores cuando se revisten dichos mater-  
les granulares o agregados, y la preparación de aditivos  
para modificación de las emulsiones obtenidas de acuerdo  
con fórmulas convencionales.

10 Las proporciones pueden variar de acuerdo con  
los medios específicos que se consideren para la utiliza-  
ción del producto impurificador de esta invención y con la  
naturaleza y las condiciones de la superficie específica  
de los materiales a revestir. Por lo general, estas propor-  
15 ciones están comprendidas entre 0,05 y 2% en peso referi-  
das al aglutinante. No se pueden alcanzar porcentajes in-  
feriores debido a la dificultad de conseguir una dosifica-  
ción exacta. Por encima de estos límites, la ganancia en  
eficiencia no justifica por regla general el incremento  
20 del coste.

Los Ejemplos que siguen ilustran, sin limitar la  
presente invención, los medios utilizados para obtener los  
productos empleados dentro del alcance de esta invención,  
así como sus propiedades físicas y químicas, y su eficien-  
25 cia.

### Ejemplo 1

990 g de un producto conocido bajo la denominación comercial de "TRINORAM S" y fabricado por PIERREFITTE-AUBY de Francia, cuyo componente principal es una triamina de sebo que corresponde a la Fórmula A y que tiene un punto de fusión de aproximadamente 35°C, se funden a aproximadamente 50°C. Después de ello se añaden 137 g de ácido fórmico al 98% durante media hora. La temperatura se eleva a 125°C, y esta temperatura se mantiene durante una hora. La temperatura se eleva subsiguientemente a 150-155°C, y se mantiene a este nivel durante 90 minutos. Se aplica luego gradualmente un vacío de 25 mm de Hg y la temperatura se eleva ulteriormente a 220°C. Estas condiciones se mantienen luego durante 2 horas y media. Durante esta operación, se separan aproximadamente 100 g de destilado para dar, por otra parte, 920 g de un producto que tiene un punto de fusión de 13°C.

El componente principal del producto impurificador así obtenido es una tetrahidropirimidina que corresponde a la Fórmula B indicada anteriormente en esta memoria, en la que  $p = 1$  y R es una cadena alcohólica debida a la utilización del sebo.

El espectro infrarrojo de este producto tiene el aspecto característico de las poliaminas modificadas de acuerdo con esta invención. El análisis dió los resultados

siguientes: Nitrógeno total = 10,1%. Nitrógeno amínico = 5,74%. Nitrógeno amídico = 1,75%.

Este producto impurificador se ensayó en cuanto a su eficiencia como un medio de impurificación para mejorar la adhesividad del betún sobre los agregados para superficies de carreteras en comparación con la triamina inicial. Los resultados de estos ensayos demuestran el mantenimiento e incluso, en ciertas condiciones, el mejoramiento de las propiedades de impurificación, con la ventaja de que el producto obtenido de acuerdo con las enseñanzas de esta invención se encuentra en el estado líquido a una temperatura relativamente baja.

Convencionalmente, la adhesividad se mide por medio de un ensayo de revestimiento seguido por un ensayo de desprendimiento en el que se utiliza agua caliente (de hecho, se utilizó agua hirviendo durante los ensayos arriba descritos).

Un material granular silíceo (cuarcita) que tenía una granulometría de 10/12,5 mm se revistió a una temperatura relativamente baja (aproximadamente 110°C) con 10% de betún fluidizado (150 a 250 segundos B.R.T.) al que se había añadido el producto impurificador de esta invención. Después de enfriar, el material revestido se sumergió en agua y dicho material se calentó después a la temperatura de ebullición del agua y se mantuvo a dicha tempe-

ratura durante 10 minutos. La adhesividad se expresa por estimación de la superficie externa relativa del material granular que permanece cubierta con una capa relativamente gruesa de aglutinante.

5 La Tabla de adhesividad siguiente ilustra la eficiencia de impurificación del producto de acuerdo con este Ejemplo en comparación con el Trinoram S del que se deriva:

	<u>Contenido de Aditivo</u>	<u>Trinoram S</u>	<u>Producto del Ejemplo 1</u>
10	0,3%	75%	90%
	0,5%	90%	100%

Se ensayó también la resistencia térmica del producto de acuerdo con el Ejemplo 1 introduciendo un betún aditivado en la proporción de 10 kg por tonelada de aglutinante en recipientes cerrados perfectamente y en condiciones de hermeticidad, y exponiendo dichos recipientes durante tres días a las temperaturas siguientes: ambiente, 15 160° y 200°C. Los resultados de adhesividad residual comparativa siguientes demuestran la resistencia térmica excepcional impartida por el producto de esta invención.

<u>Tres días a la temperatura ambiente</u>	<u>Tres días a 160°C</u>	<u>Tres días a 200°C</u>
90%	90%	Ligeramente inferior a 100%

#### Ejemplo 2

25

En una realización modificada del procedimiento descrito en el Ejemplo que antecede, se modifican las condiciones de elevación de la temperatura.

Se añaden 235 g de ácido fórmico al 98%, mientras que se agita, a 1650 g de triamina de sebo (Trinoram S), un producto fabricado por PIERREFITTE-AUBY. La temperatura se eleva a 110°C. Después de ello se eleva la temperatura a 125°C y se mantiene a este nivel durante una hora. La temperatura se eleva subsiguientemente de modo gradual en dos horas a 220°C mientras que se establece gradualmente un vacío a fin de obtener una presión residual de 25 mm de Hg. Esta temperatura y este vacío se mantienen durante dos horas. De este modo, se obtienen 1620 g de un producto que tiene un punto de fusión inferior a 14°C.

El espectro infrarrojo del producto así obtenido tiene el aspecto característico de las poliaminas modificadas de acuerdo con esta invención. El análisis dió los resultados siguientes:

Nitrógeno total = 10,07%

Nitrógeno amínico = 6,16%

Nitrógeno amídico = 1,48%.

El producto obtenido en este Ejemplo se utilizó como emulsificador en el ensayo siguiente:

A modo de ejemplo, un betún para carreteras de calidad normalizada (grado de penetración = 180 a 220 décimas de mm a 25°C) se emulsificó por medio de un turbo-

mezclador ATOMIX en condiciones convencionales de temperatura (aglutinante a 145°C, fase acuosa a 55°C), sujetándose a la fórmula global:

Betún 600 kg

Emulsificador 2 kg

HCl, cantidad suficiente para pH de 1,8 a 2

Agua, cantidad suficiente para 1000 kg

La emulsión así obtenida a partir del producto de este Ejemplo se compara con la emulsión convencional obtenida a partir del producto bien conocido vendido bajo la denominación comercial DINORAM S y fabricado por PIERREFITTE-AUBY, el cual está constituido por una propilendiamina de sebo, de acuerdo con la Fórmula A.

Propiedades de la emulsión	Con Dinoram S	Con el producto de este Ejemplo
Viscosidad Engler a 25°C	3,9	4,4
Partículas retenidas en un tamiz de 0,63 mm de abertura de malla	Nada	Nada
Tiempo de rotura en cuarcita	20 min	10 min
" " " caliza	20 min	7 min
Índice de rotura de acuerdo con el Laboratoire Central des Ponts et Chaussées, de Francia	158	123
Adhesividad en cuarzo	50%	90%
" " caliza	50%	75%

25

Ejemplo 3

A partir de un producto vendido por PIERREFFITTE-  
-AUBY bajo la denominación comercial "POLYRAM S" (una te-  
tramina correspondiente a la Fórmula A) y que tiene como  
5 componente principal una tetramina de sebo (p.f. aproxima-  
damente 40°C), y por aplicación de un procedimiento simi-  
lar al descrito en el Ejemplo 1 anteriormente en esta me-  
moria, se obtuvo un producto que tenía un p.f. inferior a  
15°C.

10 La sustancia que constituye el componente prin-  
cipal del producto resultante es una tetrahidropirimidina  
correspondiente a la Fórmula B arriba indicada, en la que  
p = 2 y R es una cadena alcohólica derivada del sebo.

15 El espectro infrarrojo del producto así obtenido  
tenía el aspecto característico de las poliaminas modifica-  
das de acuerdo con esta invención. El análisis dió los re-  
sultados siguientes:

Nitrógeno total = 11,55%

Nitrógeno amínico = 5,75%

20 Nitrógeno amídico = 1,57%

Este producto se ensayó en las mismas condicio-  
nes que en los Ejemplos 1 y 2 precedentes, y exhibió la  
misma eficiencia, como aditivo de adhesividad, que los  
productos de dichos Ejemplos 1 y 2.

25 Ejemplo 4

Se disuelven 990 g de triamina de sebo (Trinoram S) a 60°C en 400 g de xileno. Se añaden después 93 g de ácido fórmico al 98%, y la mezcla se destila subsiguientemente para separar el agua mientras que se recircula continuamente el xileno, separándose éste último por decantación. Durante esta etapa, la temperatura de la mezcla se mantiene a aproximadamente 150°C. Cuando disminuye la eliminación de agua, una fracción del xileno se separa por destilación hasta que el punto de ebullición de la mezcla es aproximadamente 210°C y se continúa la operación mientras que se recircula el xileno decantado hasta que cesa la eliminación de agua. Después de ello, se evapora el xileno residual a vacío. De esta manera, se obtienen 939 g de un producto que arroja por análisis un contenido de 10,12% de nitrógeno total, 7% de nitrógeno amínico y 2,42% de nitrógeno amídico. Este producto, cuando se ensayó como un aditivo de adhesividad en las mismas condiciones que en los Ejemplos 1 y 2, exhibió una eficiencia comparable.

La presente solicitud que corresponde a la presentada en Francia, el 31 de Enero de 1974, bajo el Número 74/03161, se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

25

REIVINDICACIONES

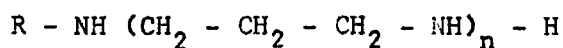
10

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

15

1ª.- Un procedimiento para preparar una composición de aglutinantes bituminosos, caracterizado por que se incorpora en la proporción de 0,05 a 2% en peso del betún utilizado, una mezcla de compuestos polinitrogenados tales como los que se obtienen haciendo reaccionar polialcohileno-poliaminas que tienen la estructura general:

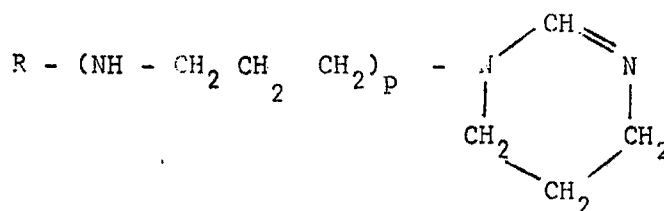
20



con ácido fórmico con eliminación del agua de reacción, y cuyo componente principal es una tetrahidropirimidina sustituida en el nitrógeno por medio de una cadena lineal larga que comprende uno o una pluralidad de gru-

25

pos amina que tienen la estructura general



en la que R es un radical de hidrocarburo lineal saturado o insaturado que comprende de 8 a 22 átomos de carbono, n es un número entero que tiene un valor comprendido entre 2 y 5, y p es otro número entero igual a (n - 1), esto es, comprendido entre 1 y 4.

2<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 1<sup>a</sup>, caracterizado porque p = 1 y R es una cadena alcohólica derivada del sebo.

3<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 1<sup>a</sup>, caracterizado porque p = 2, y R es una cadena alcohólica derivada del sebo.

4<sup>a</sup>.- Un procedimiento para preparar una composición de aglutinantes bituminosos.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de diecisiete hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 25.OCT.1976

P.A.

Oscar de Elzaburu  
Por Poder.

