

Corporación para la Investigación y Desarrollo en Asfaltos
en el Sector Transporte e Industrial

CORASFALTOS

MAR-109-2006

Piedecuesta, 8 de Marzo de 2006

SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO

Radicación : 01213032 00000006

Folios: 7

Fecha (AMD): 2006-03-10 11:32:22

Trámite : 002 PAG-NIES 0 1 REGISTRO/ 444 RESPUESTA

Dependencia: 2024 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES



Código N° 1905-1
Prestación de Servicios de
Laboratorio y Fabricación de
Aditivos para Asfaltos y
Mezclas Asfálticas
NTC - ISO 9001:2000

Señores
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

Atn: Sra. Alix Carmenza Céspedes de Vergel

Jefe de la División de Nuevas Creaciones

Carrera 13 No. 27-00 Pisos 5° y 10°

Tel: 091- 382 08 40

Fax: 091- 350 52 20

Bogotá

ASUNTO:	Radicación No.	01-213032
	Trámite	002
	Evento	001
	Actuación	430
	Oficio	724



Respetada Señora Céspedes:

CERTIFICADO DE ACREDITACION
Resolución 12821 2005-04-08

Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA
LABORATORIO DE ENSAYO PARA
ASFALTOS Y MEZCLAS ASFALTICAS

Con el fin de dar respuesta al oficio No. 724 relacionado con el requerimiento de la patente No. 01-213032 "Aditivo Asfáltico con propiedad de reducir índice de envejecimiento y método de su formulación" el cual fue notificado por fijación en lista de fecha 26 de Enero de 2006, estamos anexando la siguiente información:

Revisando el resultado del examen de fondo encontramos, en el numeral 3.A, la siguiente observación:

- 1- "El título de la invención contiene la expresión "índice de envejecimiento" pero en el texto de solicitud se miden dos magnitudes diferentes que no llevan el nombre índice de envejecimiento sino RTFOT y PAV: envejecimiento en película delgada rotatoria y envejecimiento a presión, respectivamente". Se concluye que "esto puede inducir a confusión".
- 2- "No es claro a que polímero se está refiriendo el solicitante" en el folio 19, polímero EE, y se recomienda "referirse a los nombres químicos comunes".
- 3- "Al mencionar que los productos y desechos de los procesos de petro- y carboquímica "tienen en su composición las sustancias aromáticas" no está definiendo si éstas son las resinas polifuncionales". Se recomienda aclarar "¿qué es lo que realmente usa el inventor: una resina o simplemente sustancias aromáticas?".
- 4- "El solicitante no demuestra en la descripción que el alquitrán contenga resinas aromáticas polifuncionales".

Instituto Panamericano de Carreteras
I P C
I
H
Pan American Institute of Highway





Y por consiguiente, "la descripción no cumple con el requisito de claridad".

En el numeral 3.B. sobre el capítulo reivindicatorio se dice:

- "El solicitante caracteriza al aditivo por el resultado obtenido, más no por la forma clara en que llegó a ese resultado.... No se aceptan reivindicaciones de objetos que caractericen por resultados porque al pretender proteger un desempeño, un resultado, esto causa que el alcance de la reivindicación incluya no solo la solución propuesta, sino todas las alternativas presentes o futuras que lleguen a ese resultado".



CERTIFICADO
DE GESTIÓN
DE LA CALIDAD

Código N° 1905-1
Prestación de Servicios de
Laboratorio y Fabricación de
Aditivos para Asfaltos y
Mezclas Asfálticas
NTC-ISO 9001:2000

Y por lo anterior, "el capítulo reivindicatorio no cumple con el requisito de claridad" y se debe "...anexar un nuevo capítulo reivindicatorio..."

En el numeral 4 se recomienda revisar el documento (D1) DE 195 01 212 A1 Verfahren zum Herstellen von Bitumen und Asphalt, 1996-06-27.

El numeral 5.A. del resultado del examen dice que:

"El documento D1 revela la misma solución encontrada por solicitante al problema de envejecimiento del asfalto. Efectivamente, los autores de D1 ya habían previsto el uso de desactivadores de radicales libres como las aminas aromáticas y los productos de condensación arilfenólicos."

Por lo anterior se concluya que "a partir de las enseñanzas de D1 un técnico medio en la materia habría derivado de manera evidente el objetivo de la solicitud estudiada" y el "...estudio no cumple con el requisito de nivel inventivo..."



Por lo anterior y teniendo en cuenta las recomendaciones y requerimientos de la inspección, para requisitos del numeral 3 A, aclaramos lo siguiente:

CERTIFICADO DE ACREDITACIÓN
Resolución 12821 2005-06-08



Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA
LABORATORIO DE ENSAYO PARA
ASFALTOS Y MEZCLAS ASFÁLTICAS

1. Para prevenir una confusión con el título de la invención, lo podemos cambiar y presentar como:

**"Método de preparación de aditivo asfáltico que se utiliza para mejorar la
resistencia del asfalto frente los efectos climáticos y del tráfico".**

En la descripción de solicitud se utiliza la característica "índice de envejecimiento" ya que se reconoce como fuente informativa y aparece en publicaciones científicas, sobre comportamiento de los ligantes asfálticos frente al envejecimiento (1-3). Por lo general, éste último presenta la relación de dos características del mismo asfalto, tomadas antes y después del envejecimiento, casi siempre simulado en laboratorio, y con mayor frecuencia se comparan datos de mediciones reológicas o la cantidad de los asfaltenos. El parámetro "índice de envejecimiento" no tiene una definición estricta y se utiliza en las investigaciones para hacer análisis comparativos.

Instituto Panamericano de Carreteras

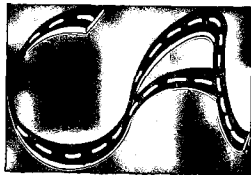


Pan American Institute of Highway

2.El polímero *Eastman EE* es una olefina funcionalmente modificada con anhídrido maléico de Eastman Chemical Company, las detalles de formulación no las aclara el fabricante.



3.Como materia prima, que se puede utilizar para la obtención del aditivo declarado, se mencionaron subproductos y desechos de los procesos de petroquímica y de



carboquímica, teniendo en cuenta el Alquitrán Aromático, producto de los fondos de la fraccionadora de la unidad de ruptura catalítica del petróleo y, también, Alquitrán del proceso de coquización de carbón.

En la obtención del producto descrito en la solicitud se usó Alquitrán del carbón que contiene una proporción de brea entre 50 y 64% w/w.

4. Teniendo en cuenta que la "Brea" contiene en su composición los productos condensados de alto grado de insaturación y aromaticidad, con heteroátomos (alquil sustituidos, con el grupo ciclopentadieno, parcialmente hidrogenados, heterosustituidos, con grupos carbonilo, oligoarilos y oligoarilmetanos, compuestos policíclicos heteroaromáticos (benzólogos de pirrol, furano, tiofeno y piridina), son de carácter resinoso, les nombramos "resinas aromáticas polifuncionales".



Código N° 1905-1
Prestación de Servicios de
Laboratorio y Fabricación de
Aditivos para Asfaltos y
Mezclas Asfálticas
NTC - ISO 9001:2000

Adicionalmente presentamos la información sobre caracterización de las breas:

- **Punto de reblandecimiento:** Es la temperatura a la cual la brea cambia de ser un sólido quebradizo a ser fluido mas o menos viscoso. Puede variar entre 30 y 180°C
- **Rendimiento en coque:** Es el residuo sólido (coque) de la coquización de la brea a 900 °C. Está relacionado con el rendimiento del material de carbón en el proceso industrial.
- **Análisis elemental (C, H, O, N, S):** La relación atómica C/H es indicativa del grado de aromatización de la brea
- **Cenizas y su composición:** Los contenidos en K, Na, V, etc. Son particularmente importantes en el consumo de los ánodos Söderberg utilizados en la obtención del aluminio.
- **Insolubles en: quinoleína (IQ, o resinas α), Tolueno (IT) y n-Hexano (IH).**
 - resinas β : IT-IQ
 - resinas γ : IH-IT



CERTIFICADO DE Acreditación
Resolución 12821 2005-06-08

Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA
LABORATORIO DE ENSAYO PARA
ASFALTOS Y MEZCLAS ASFÁLTICAS

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION (información complementaria)

La composición de Alquitrán, del proceso de coquización (Acerías Paz del Río, S.A.), descrito en la solicitud corresponde a la siguiente (4):

Curva destilación:

Nombre de fracción	%w/w	Temperatura, °C
1. Agua y aceites ligeros	0.5-3.0	hasta 158
2. Aceites fenólicos	6.0-13.0	158-216
3. Aceites naftalinoso	4.0- 8.0	216-255
4. Aceite pesado	5.0-12.0	255-258
5. Aceite antracénico	10.0-20.0	285-342
6. Brea	50.0-64.0	342+

Humedad, %	4 max.
Gravedad específica a 25°C	1.1 – 1.2
Cenizas, %	0.1-0.2



Pen American Institute of Highway





Corporación para la Investigación y Desarrollo en Asfaltos
en el Sector Transporte e Industrial

CORASFALTOS

49

Azufre, %	0.81-0.98
Poder calorífico (kkal/kg)	8.500-9.000
Viscosidad Engler a 70°C	4.0-6.0
Viscosidad Engler a 100°C	1.5-2.5

OBJETIVO DE LA INVENCIÓN

El objetivo de la presente es la formulación y obtención de un aditivo que puede mantener las características de un asfalto frente a los cambios provocados por efectos climáticos y del tráfico.

Revisando el documento recomendado (D1), la patente DE 19501212 A1, Verfahren zum Heratellen von Bitumen und Asphalt, encontramos:

La patente está dedicada al método de obtención de un ligante asfáltico (asfalto o betumen) mejorado, debido a la presencia de un modificador del comportamiento del ligante frente al envejecimiento.

El objetivo de esa invención es la producción de un ligante asfáltico con un aditivo que garantiza su estabilidad durante el proceso de envejecimiento. El objetivo se alcanza por introducir al ligante algunos bloqueadores de radicales libres individuales o en la composición, en una concentración entre 0.1 hasta 5%w/w. Se presenta la lista de los productos - aditivos.

En la descripción de la patente mencionada se subraya la influencia del oxígeno y temperatura en el proceso del envejecimiento de un asfalto, que provocan la ruptura de enlaces químicos y formación de radicales libres. Se mencionan los procesos y reacciones químicas del envejecimiento, como evaporación, oxidación, polimerización y condensación que finalmente estimulan un cambio estructural del ligante de estado original al envejecido por la ruta siguiente:

Sol -> Sol estructurado -> Coagel -> Gel

La patente describe los análogos de la invención, la patente de US 4196013 entre estos, donde como aditivo, con la función de bloquear a los radicales libres de la reacción de oxidación, se usa negro de humo con una cierta área de superficie BET-N₂ 50-120 m²/g y la cantidad de volátiles 0.5%w/w, en la proporción entre 2 y 5%w/w en asfalto. Esta patente se refiere a un asfalto oxidado.

El método propuesto en el documento D1 consiste en la adición de un aditivo o respectiva mezcla de los aditivos a un ligante asfáltico en la concentración 0.1-5%w/w a la temperatura 150°C y mezclado durante 5-10 minutos.

La lista de los productos que se pueden usar de acuerdo con la patente mencionada, como aditivos-bloqueadores de radicales libres, es la siguiente:

Ácidos grasos modificados, ésteres de los ácidos grasos modificados, epóxidos de los esteres de los ácidos grasos, ácidos grasos, alquilarilaminas, alquilarildiaminas, fenilnaftaleno, el producto de condensación de arilfenol, mezcla de alquilfenoles, fenilfosfato, composición de los compuestos tioorgánicos, arilnaftalene.

En dicha patente se reportan los datos comparativos de asfalto original y envejecido en 5 años con y sin aditivo, utilizando como aditivo ácido graso modificado y arilnaftalene.



Código N° 1905-1
Prestación de Servicios de
Laboratorio y Fabricación de
Aditivos para Asfaltos y
Mezclas Asfálticas
NTC - ISO 9001:2000



CERTIFICADO DE Acreditación
Resolución 12621 2005-06-08

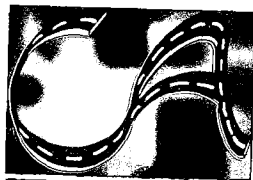
Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA
LABORATORIO DE ENSAYO PARA
ASFALTOS Y MEZCLAS ASFÁLTICAS

Instituto Panamericano de Carreteras



Pan American Institute of Highways





Corporación para la Investigación y Desarrollo en Asfaltos
en el Sector Transporte e Industrial

CORASFALTOS

50

A pesar de que el documento D1 presenta el método de obtención de un ligante asfáltico mejorado debido a la presencia de los bloqueadores de radicales libres que aumentan la resistencia al envejecimiento de un asfalto, **dicho documento no describe el método de obtención de estos aditivos**. Es la razón, por la cual no se puede tomar como el análogo más cercano para nuestra solicitud.

Se dice que las sustancias se pueden usar tanto como mezclas, como individualmente, sin embargo, no presenta ninguna proporción ni los criterios para su formulación.

Los nombres de sustancias presentes en la descripción de la patente DE 19501212 A1 representan clases de sustancias sin detallar aspectos tan importantes como, por ejemplo, rango del peso molecular. Se sabe que sustancias de la misma clase, pero de bajo y alto peso molecular, pueden provocar efectos completamente distintos, hasta opuestos, en las reacciones químicas.

Es importante mencionar que existen evidencias de que ácidos grasos, algunos de sus derivados (Gun R.B.; Kolbanovskaya A.C; Vinogradov M.V.) y aminofenoles (Rozental D.A.) actúan como catalizadores del envejecimiento del asfalto(5-8). Consideramos que no es conveniente referirse a los nombres generales de las clases de sustancias.

Los resultados finales de asfaltos envejecidos con los aditivos, tampoco son comparables, ya que en el documento D1 se dice sobre un envejecimiento de 5 años, mientras que el envejecimiento simulado en laboratorio PAV se considera para alcanzar un grado de envejecimiento entre 8 y 10 años de servicio. Además no es posible comprobar el funcionamiento de cualquiera de las sustancias mencionadas en la patente (D1), en las condiciones y con el asfalto mencionado en la solicitud de Corasfaltos, por su definición definitivamente vago.

De la teoría básica de la química orgánica y petroquímica, se sabe que los derivados de alquilaminas aromáticas manifiestan su actividad como bloqueadores de radicales libres en las reacciones de oxidación. No obstante, no se puede garantizar ni predecir su efecto favorable dentro de un cierto producto, ya que este depende de la composición de moléculas de los hidrocarburos presentes.

En la patente US 6,048,826 Lubricating oil composition, se describen los antioxidantes del tipo amínico como "monoalkyldiphenylamines such as monoctyldiphenylamine and monononyldiphenylamine; dialkyldiphenylamines such as 4,4'-dibutyldiphenylamine, 4,4'-dipentyldiphenylamine, 4,4'-dihexyldiphenylamine, 4,4'-diheptyldiphenylamine, 4,4'-dioctyldiphenylamine, 4,4'-dinonyldiphenylamine and 4,4'-octyl-tert-butyldiphenylamine; polyalkyldiphenylamines such as tetrabutyldiphenylamine, tetrahexyldiphenylamine, tetraoctyldiphenylamine and tetranonyldiphenylamine; and naphthylamines such as -naphthylamine, phenyl-naphthylamine, butylphenyl-naphthylamine, pentylphenyl-naphthylamine, hexylphenyl-naphthylamine, heptylphenyl-naphthylamine, octylphenyl-naphthylamine and nonylphenyl-naphthylamine" Los recomienda utilizar en una proporción hasta 2%w/w en la composición de lubricante que garantiza la estabilidad del producto adecuada.

En la descripción de la patente US 6.235.686 Lubricating compositions containing aromatized 1,2-dihydro-2,2,4-trimethylquinoline polymers, se menciona la utilización de los antioxidantes y los aditivos "antiwear/extreme pressure agent" que son productos de distinta naturaleza y, por consiguiente, de diferente mecanismo de actuación en el sistema de un lubricante. La recomendación de utilizar dos productos distintos se justifica



Código Nº 1805-1
Prestación de Servicios de
Laboratorio y Fabricación de
Aditivos para Asfaltos y
Mezclas Asfálticas
NTC - ISO 9001:2000



CERTIFICADO DE Acreditación
Resolución 12621 2005-06-08

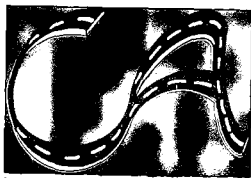
Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA
LABORATORIO DE ENSAYO PARA
ASFALTOS Y MEZCLAS ASFÁLTICAS

Instituto Panamericano de Carreteras



Pan American Institute of Highway Engineers





por la variedad de reacciones químicas y los mecanismos que ocurren durante el desempeño del producto.

Se reconoce que el proceso de envejecimiento de un ligante asfáltico es complejo y contiene varias reacciones. La reacción de oxidación es solo una de las demás (9).

La solución propuesta en esta solicitud permite obtener el producto único que manifiesta propiedades de aumentar la resistencia de un asfalto frente a los efectos del envejecimiento, (verificado por un proceso del envejecimiento en laboratorio, que durante su procedimiento simula los efectos climáticos y del tráfico), utilizando materia prima que permite obtener la composición única del aditivo, después de la reacción con paraformaldehído y aminas aromáticas. Este hecho garantiza la novedad y altura inventiva de la solicitud presente.

La actuación del aditivo, no solamente como bloqueador de radicales libres en la oxidación, se nota analizando los resultados de análisis SARA de asfaltos ensayados. La mayor diferencia en el cambio de proporciones de las fracciones asfálticas, antes y después del envejecimiento simulado, se observa en los "Saturados" y "Asfaltenos". Las sustancias lineales de la fracción "Saturados" se consideran como muy resistentes frente a las reacciones de oxidación con oxígeno. El cambio de la proporción de esta fracción de saturados es posible debido al proceso de evaporación simple y/o al desarrollo de la isomerización de H_α-protones y ciclización de los grupos alquílicos tanto en el proceso de envejecimiento en corto plazo (RTFO) como en largo plazo (PAV). La figura 1 presenta las transformaciones probables.

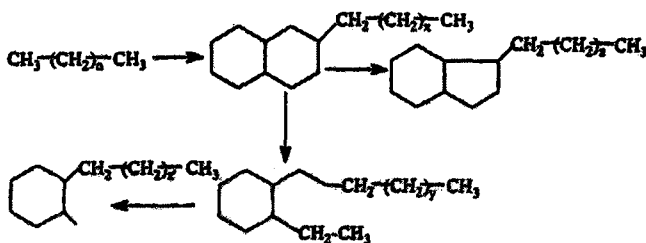


Fig.1. Transformaciones hipotéticas en la fracción de los saturados.

(Fuente : Siddiqui M.N., Ali M.F., Fuel, 78 (1999) 1407-1416)

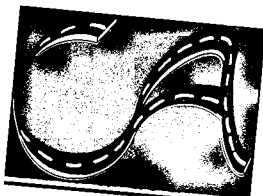
REIVINDICACIONES.

1.El método de formulación del aditivo asfáltico, que se utiliza para mejorar la resistencia del asfalto frente a los efectos climáticos y del tráfico, a través de una reacción de fenilamina y paraformaldehído con hidrocarburos aromáticos, caracterizado por utilización del derivado de alquitran de hulla con el punto inicial de ebullición 160°C y feniletilamina o la composición feniletilamina con fenilmetilamina en la proporción molar 3:1 respectivamente.

2.El método de preparación de aditivo asfáltico, de acuerdo con el punto 1, se realiza con base en Alquitran del proceso de coquización con la curva de destilación siguiente:

Nombre de fracción	%w/w	Temperatura, °C
1.Agua y aceites ligeros	0.5-3.0	hasta 158





Corporación para la Investigación y Desarrollo en Asfaltos
en el Sector Transporte e Industrial

CORASFALTOS

2. Aceites fenólicos	6.0-13.0	158-216
3. Aceites naftalinoso	4.0- 8.0	216-255
4. Aceite pesado	5.0-12.0	255-258
5. Aceite antracénico	10.0-20.0	285-342
6. Brea	50.0-64.0	342

3. El método de preparación del aditivo asfáltico, de acuerdo con el punto 2, se realiza utilizando las siguientes proporciones entre los reactivos (hidrocarburos : paraformaldehído : aminas) = (5-8) : 1,15 : 1



Código No 1905-1
Prestación de Servicios de
Laboratorio y Fabricación de
Aditivos para Asfaltos y
Mezclas Asfálticas
NTC - ISO 9001:2000

4. El método de preparación del aditivo asfáltico, de acuerdo con el punto 3, se realiza en el rango de temperatura entre 105 - 120°C, entre 2 y 8 horas.

5. El método de preparación del aditivo asfáltico, de acuerdo con el punto 4 se realiza agregando paraformaldehído a los hidrocarburos y mezclándolo entre 1.5 y 3 horas, posteriormente se agrega las aminas para continuar el proceso.

REFERENCIAS.

1. Agnusdei J.O. - Composición química de los asfaltos y la relación con sus propiedades físicas; Memorias de 8° Congreso Ibero-Latino- Americano de Asfalto, CILA 8°, Santa Cruz de la Sierra, Bolivia, 12-17 de Noviembre de 1995, 1-11.
2. Siddiqui M.N., Ali M.F. - Studies on the aging behavior of the Arabian asphalts; Fuel, 78, 1999, 1005-1015.
3. Babaev V.I., Korolev I.V., Gridchin A.M. - Technical surfactants from the second materials in the road construction, M. Edition: Transport, 1991, 145.
4. Acerías Paz del Río, S.A. Características de Alquitrán que se produce durante el proceso de coquización.
5. Gun R.B.- Petroleum Bitumen; M., Chemistry, 1973, 88.
6. Kolbanovskaya A.C., Mikhailov V.N.- Road bitumen, M., Transport, 1973, 264.
7. Vinogradov M.V.-Thermo chemical and kinetics investigation of bitumen oxidation process, PhD thesis (rus) L., 1971.
8. Rozental D.A., Bereznikov A.V., Kudryavtseva I.N., - Bitumen. Production and method of modification, L., 1979, 80.
9. Siddiqui M.N., Ali M.F. - Investigation of chemical transformations by NMR and GPC during the laboratory aging of Arabian asphalt; Fuel, 78, 1999, 1407-1416.

CERTIFICADO DE ACREDITACIÓN
Resolución 12821 2005-06-08

Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA
LABORATORIO DE ENSAYO PARA
ASFALTOS Y MEZCLAS ASFÁLTICAS

Instituto Panamericano de Carreteras



Pan American Institute of Highways

Quedamos atentos a resolver cualquier inquietud adicional.

Atentamente;


LUIS ENRIQUE SANABRIA GRAJALES
Director Ejecutivo



San Guatimar - Telefax: 7-6550806 - 7-6551399 - 7-6542444 - Piedecuesta - Colombia
Correo Electrónico: info@corasfaltos.com