



Industria y Comercio

S U P E R I N T E N D E N C I A

Delegatura de propiedad Industrial

División de Nuevas Creaciones

PCT
SOLICITUD

PATENTE DE INVENCION

21 **EXPEDIENTE No.**

05-129500

54 **TÍTULO**

COMPOSICIONES DE EPOXI RESINA ASFALTICA

51 **CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL**

71 **SOLICITANTE**

SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ B.V

DOMICILIO

La Haya, Holanda

74 **APODERADO**

EMILIO FERRERO

C.C. 438. 019 de Usaquén.

22 **BOGOTÁ, D. C.,**



Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

PETITORIO

REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL Y COMERCIAL
Radicación : 05129506 00000000
Fecha (AMD) : 2005-12-23 12:54:57
Trámite : 011 PCT-PATENTE 579 FASE NAL.1 411 PRESENL
Dependencia: 2028 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES
Folios: 63

FORMULARIO UNICO DE SOLICITUD DE PATENTE
PCT
ENTRADA EN FASE NACIONAL

1 SOLICITUD DE			
☒ Patente de Invención		☐ Patente de Modelo de Utilidad	
☐ Capítulo I		☒ Capítulo II	
2 SOLICITANTE (71)	Nombre SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ B V sociedad constituida y existente bajo las leyes de Holanda Dirección Carel van Bylandtlaan 30, La Haya- 2596 Holanda Domicilio La Haya Holanda		IDENTIFICACIÓN C C ☐ NIT ☐ C E ☐ Otro ☐ Cual _____ Numero _____
3 REPRESENTANTE O APODERADO	Nombre EMILIO FERRERO Dirección Carrera 4ª No 72-35 Teléfono 347 36 11 Fax 211 86 50 E-mail clientes@camvp.com Domicilio Bogotá, Colombia		IDENTIFICACIÓN C C ☒ NIT ☐ C E ☐ Otro ☐ Cual _____ Numero 438 019 T P 31 929
4 INVENTOR (ES) (72)	1 Atsushi FUJITANI Daiba Frontier Building, 2-3-2 Daiba, Minato-ku, Tokio-135-8074 Japón 3 Takayuki KOBAYASHI Daiba Frontier Building, 2-3-2 Daiba, Minato-ku, Tokio-135-8074 Japón 2 Hayato HIRAYAMA Daiba Frontier Building, 2-3-2 Daiba, Minato-ku, Tokio-135-8074 Japón 4 Akira SEO Daiba Frontier Building, 2-3-2 Daiba, Minato-ku, Tokio-135-8074 Japón		
5 PCT (86) Solicitud Internacional No <u>PCT/EP2004/051220</u> Fecha <u>24 de Junio 2004</u> Publicacion Internacional No <u>WO2005/000968 A3</u> Fecha <u>6 de Enero 2005</u>			
6 Título (54) COMPOSICIONES DE EPOXI RESINA ASFÁLTICA			
7 Clasificación Internacional (51) <u>C08L 95/00</u>			
8 Prioridad	(33) País de Ongen	(32) Fecha	(31) Numero de Solicitud
SI ☒ NO ☐	<u>JP</u> <u>JP</u>	<u>25 de Junio 2003</u> <u>23 de Febrero 2004</u>	<u>2003-181786</u> <u>2004-046934</u>
9 Comprobante de pago No <u>05-94 219</u> Fecha <u>12 de Diciembre 2005</u>			

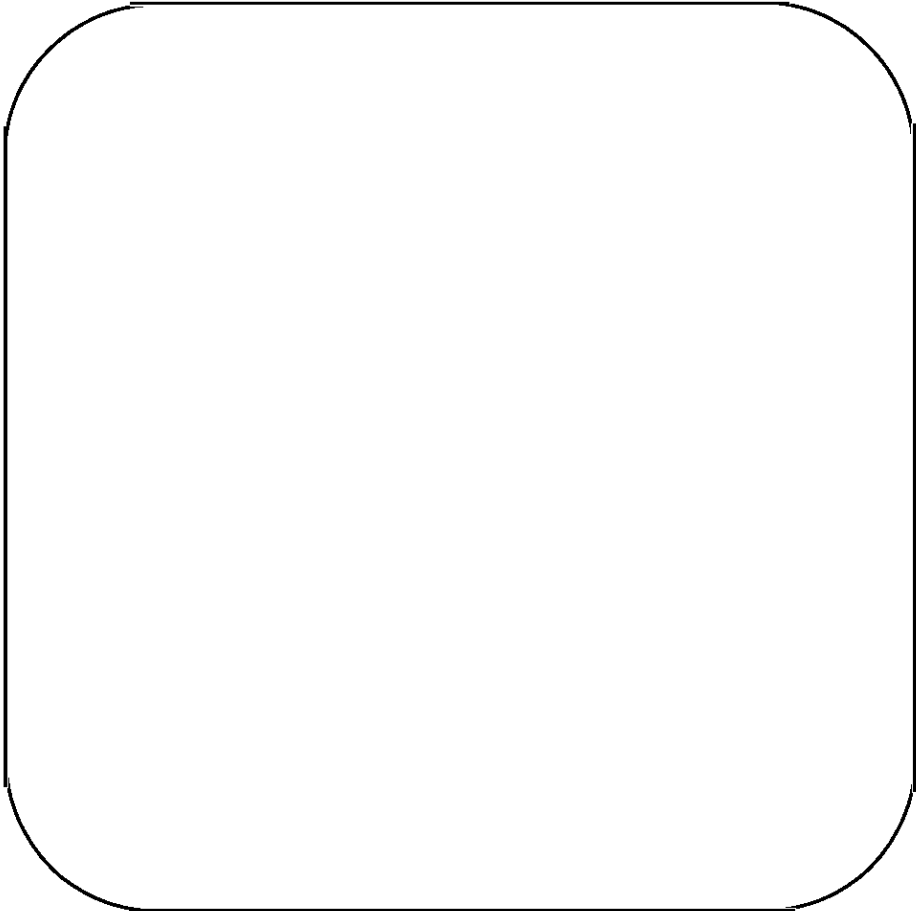
10

Anexos:

- ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentacion de la solicitud por \$ 443 000 oo
- ☐ Comprobante de pago por reivindicación de prioridad
- ☒ Documento que acredita la existencia y representación legal cuando el solicitante sea persona juridica
- ☒ Poderes, si fuere el caso
- ☐ Documento de cesión del inventor al solicitante o a su causante
- ☐ Declaraciones
- ☒ Copia de la solicitud internacional (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- ☒ Traducción de la solicitud internacional al castellano (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- ☒ Copia del examen preliminar efectuado por la IPEA
- ☐ Traducción del examen preliminar efectuado por la IPEA
- ☐ De ser el caso, copia del contrato,de acceso
- ☐ De ser el caso, documento que acredite la licencia o autorización de uso de conocimientos tradicionales de las comunidades indigenas
- ☐ De ser el caso, certificado de depósito del material biológico
- ☐ Arte final 12x12
- ☐ De ser el caso, información sobre otras solicitudes de patente o títulos obtenidos en el extranjero por el mismo titular o su causante, relacionadas parcial o totalmente con la invencion de esta solicitud
- ☒ Otros VER HOJA DE DOCUMENTOS ANEXOS

11

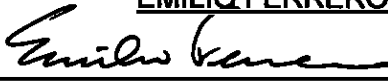
FIGURA CARACTERÍSTICA



12

Solicito la concesión de la patente,

NOMBRE EMILIO FERRERO

FIRMA 

C C 438 019 de Usaquen T P 31 929

DOCUMENTOS ANEXOS

- 1 ☒ Publicacion Internacional WO 2005/000968 A3

Descripción

Páginas 19 en el idioma original

Páginas 20 en español

Reivindicaciones Numero (s) 9

Figuras Número (s)

- 2 ☒ **Forma PCT/ISA/210.** Informe de Búsqueda Internacional

- 3 ☒ Extracto de publicación

NO SE PRESENTARON MODIFICACIONES EN FASE INTERNACIONAL



CONSULADO DE COLOMBIA



La suscrita Cónsul de Colombia en La Haya, Holanda,
vistos los documentos presentados por los interesados,

CERTIFICA

Que el Señor Frederik Willem Reinhard KRONENBERG, quien como
Notario Público de La Haya autenticó la firma del signatario del
poder precedente, ejercía en la fecha las funciones indicadas
y su firma corresponde a la registrada en este Consulado,

Que la Compañía SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ B.V.
es una Sociedad constituida de acuerdo con las leyes de Holanda,
cumple su objeto conforme a las mismas y se halla registrada en la
Cámara de Comercio y de Fábricas de La Haya bajo el número 61179,

Que el Señor OMNO AALBERS, signatario del presente poder, quien
en su carácter de Apoderado de la citada Compañía tiene facultad
para ello, y cuya firma fue autenticada ante el Notario Público
F.W.R.KRONENBERG, es su representante legal en este País.

La Cónsul de Colombia en La Haya no asume responsabilidad alguna
por el contenido del documento.

Esta certificación se expide en La Haya, Holanda, a los
días del mes de septiembre de milnovecientos noventa (1990).

Derechos US\$.6.00

Seis dólares

Certificación No. 186

260490

No. 260490

Ministerio de Relaciones Exteriores
SECCION NEGOCIOS GENERALES

HACE CONSTAR

Que el señor OMNO AALBERS, signatario del presente poder, quien en su carácter de Apoderado de la citada Compañía tiene facultad para ello, y cuya firma fue autenticada ante el Notario Público F.W.R.KRONENBERG, es su representante legal en este País.

Cuya firma es la que aparece en el documento presente de la cual, desconocemos si en esa fecha las funciones de Notario Público de La Haya.

BOGOTÁ, 12 SEPT 1990

JOSE ANGEL ALDAMA
Jefe Negocios Generales

PAGADO IMPUESTO DE TIMBRE



COMO NOTARIO PUBLICO (EN EL CIRCULO DE BOGOTA) HACE CONSTAR QUE LA COPIA QUE HE TENIDO A LA MANO...

21 DIC 2003

PABLO MENDEZ DALLA
NOTARIO (P)

Encargada
Funciones Consulares

FANNY W. MONCAYO

DUCCION OFICIAL No. 364/90

ALICIA GHOOI
INTERPRETE OFICIAL

RESOLUCION No. 2195 ABR 17, 1988
DEL MINISTERIO DE JUSTICIA.

T 5124 COL

I, Frederik Willem Reinhard Kronenberg, a Notary Lawyer practising in The Hague, the Netherlands, do hereby certify that the signature of the authoriser in the attached document is that of Onno AALBERS, a special proxy of Shell Internationale Research Maatschappij B V, a Netherlands Company of Carel van Bylandtlaan 30, NL - 2596 HR The Hague, the Netherlands

I also certify that the said Mr Aalbers is fully authorized to bind Shell Internationale Research Maatschappij B V for purposes as expressed in the attached document

The Hague, this -----25th day of June, 1990

[Handwritten signature]



Gezien voor legalisatie der handtekening
van *MR F. W. R. Kronenberg*
door Ons President van de Arrondissements-Rechtbank
te 's-Gravenhage, de 26 JUNI 1990

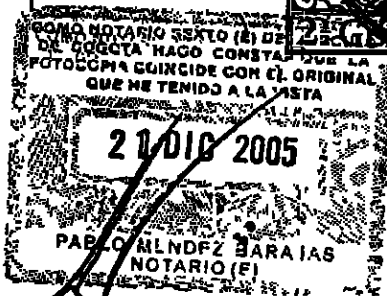
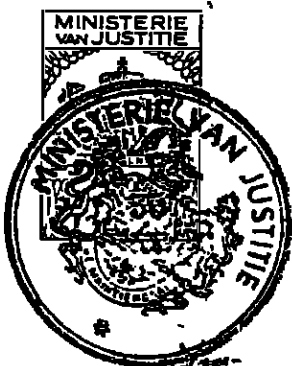
[Handwritten signature]

Gezien voor legalisatie van de handtekening
van de heer J S W Holtrop,
President van de Arr Rechtbank te 's-Gravenhage
s-Gravenhage, 27-6-90
Do Minister van Justitie,
Namens de Minister,
Het hoofd van de
Directie Algemene Zaken

Gezien voor Legalisatie der handtekening
van dhr/mw *A. P. van der Grinten*
te 's-Gravenhage, 27 JUNI 1990

De Minister van
Buitenlandse Zaken
voor deze

[Handwritten signature]
Mw. A.P. Gelpke



TRADUCCION OFICIAL No. 364/90
ALICIA GROOT
INTERPRETE OFICIAL
RESOLUCION No 2195, ABRIL 17, 1988
DEL MINISTERIO DE JUSTICIA

EDIFICIO SIKKI
CARRERA 4ª N° 72-35
BOGOTA, 8 - COLOMBIA

Para patentes, modelos y dibujos industriales, marcas de fábrica y de servicio, nombres comerciales y enseñanzas.

REPRESENTATION AND POWER OF ATTORNEY

I (we), the undersigned / Yo (nosotros), abajo firmado(s)
SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ B.V.
of / domiciliado(s) en The Hague, The Netherlands

por el presente nombramos a GERMAN CAVELIER, tpa 832, GONZALO PERDOMO, tpa 831, ERNESTO CAVELIER, tpa 11519, y EMILIO FERRERO, tpa 31929, domiciliados en la Carrera 4ª N° 72-35, Bogotá, Colombia, en obediencia a lo dispuesto en el párrafo 1º del Artículo 543 del Código de Comercio, el primero como principal y los demás como suplentes, en su orden, como nuestros representantes en todos los asuntos de propiedad industrial con facultad para recibir notificaciones y nombrar apoderados judiciales o extrajudiciales. El primer representante suplente reemplazará al principal en caso de ausencia o impedimento temporal o definitivo de aquél. La misma regla se aplicará cuando el segundo representante suplente haya de reemplazar al primero, o el tercero al segundo. En tales casos, el representante principal, o el primero, o segundo suplente, en su caso, o ambos, declararán su intención de no ejercer la representación mediante declaración autenticada por Notario Público en Colombia, o por Notario u otro Funcionario Público, o Cónsul de Colombia, en el extranjero, y si se tratare de impedimento, con el certificado respectivo. Si alguno de los nombrados faltare definitivamente, el siguiente tomará su lugar. Cuando cesare la ausencia o impedimento del representante principal, o de su primero o segundo suplente, en su caso, podrán ejercer la representación, en su orden, uno u otros según el caso, asumiéndola por el solo hecho de ejercerla, cesando en ese momento el ejercicio de la representación por el primero, segundo o tercer suplente en su caso. Además, y bajo las mismas reglas, conferimos poder a los abogados arriba nombrados, para obtener la protección de mi (nuestra) propiedad industrial y contra la competencia desleal, a cuyo efecto autorizo (amos) a los dichos apoderados para que me (nos) representen ante cualesquiera entidades o personas, ejerzan o no jurisdicción, especialmente ante las del orden administrativo, contencioso-administrativo y judicial, en todo lo concerniente a los siguientes asuntos: a) Obtención de patentes de invención, modelos y dibujos industriales, el registro de marcas de fábrica, colectivas, defensivas y de servicios, el depósito de nombres comerciales y enseñanzas, su renovación, traspaso, cambio de nombre o domicilio, cancelación voluntaria, y el registro de licencias de uso de esos derechos; b) Las acciones de oposición, cancelación, nulidad, medidas cautelares, concesión de licencias y en general los juicios civiles, penales, administrativos o contencioso-administrativos relacionados con estos derechos, acciones y juicios que promovamos o se nos promuevan. Y para que en todos los asuntos arriba determinados, puedan substituir este mandato, transigir, desistir, cancelar, recibir, renunciar y ratificar los actos hechos por agentes oficiosos.

In due compliance with the terms of paragraph 1st of article 543 of the Commercial Code, do hereby appoint GERMAN CAVELIER, tpa 832, GONZALO PERDOMO, tpa 831, ERNESTO CAVELIER, tpa 11519, and EMILIO FERRERO, tpa 31929, domiciled at Carrera 4ª N° 72-35, Bogotá, Colombia, the first as principal and the others as alternates, in the order of their appointment, as our representatives for all industrial property matters with faculty to receive notifications and to appoint attorneys in and out of Court. The first alternate shall replace the principal in case of his absence or temporal or definitive impediment. The same rule will apply when the second alternate representative is to replace the first one, or when the third is to replace the second. In such cases, the principal representative, or the first or second alternates in their turn, or both of them, shall state their intention not to act as representatives through a declaration given before a Notary Public in Colombia, or before a Notary or another Public Official or a Colombian Consul abroad, and in case of impediment, the appropriate certificate shall suffice. If any of the appointees were to be definitely absent, the following alternate shall take his place. When the absence or impediment of the principal representative, or of the first or second alternate in their turn ceases, the representation can be taken again in their sequence, by the principal, the first or second alternate depending on case, and the mere fact or its exercise will suffice. The exercise of the representation by the first, second or third alternates in their turn shall end at such time.

In addition, we grant a Power of Attorney in favor of the above-named attorneys-at-law so that they may obtain the protection of my (our) industrial property and against the unfair competition, for which purpose I (we) authorize the said attorneys to represent me (us) before any authorities or persons, with or without jurisdiction, specially those administrative, administrative contentious and judicial, in all matters concerning the following:

a) Obtainment of patents, models and designs, the registration of trademarks, collective, defensive and service marks, the deposit of commercial names and insignia, its renewal, assignment change of name or domicile, voluntary cancellation, and the registration of licenses of use of the above rights,

b) Actions of opposition, cancellation, nullity, infringement, granting of licenses, and in general the civil, penal, and administrative suits relating to those rights, actions and suits instituted by me (us) or against me (us).

And that in all the above matters they may substitute this Power of Attorney for the original, desist, cancel, receive resignations, and defend themselves as legal representatives without a power of attorney to the vista

Given and signed this / Dado y firmado hoy
25th day of June, 1990
in / en The Hague, the Netherlands

1 SHELL INTERNATIONALE⁴ RESEARCH⁵ MAATSCHAPPIJ B.V.

Firms

SIGNATURE

Onno AALBERS (special proxy)

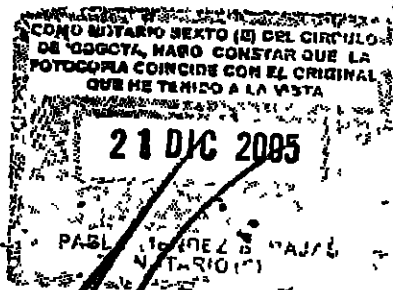
TRADUCCION OFICIAL No. 364/90
 ALMA GROSS
 INTERPRETE OFICIAL
 RESOLUCION No. 037 ABRIL 17, 1969
 DEL MINISTERIO DE JUSTICIA.

LEGALIZACION

El Señor Cónsul de Colombia debe expedir un certificado consular sobre (1) la existencia legal de la compañía que otorga el poder, (2) que ésta ejerce su objeto social, y (3) que las personas que otorgan el poder están autorizadas para darlo. A este efecto les solicitamos que muestren al Señor Cónsul las pruebas que acreditan esos hechos (1), (2) y (3).

LEGALIZATION

The Colombian Consul must issue a consular certificate, on (1) the legal existence of the company which grants the Power of Attorney, (2) that it is in actual exercise of its company purposes, and (3) that the persons who execute the Power of Attorney are authorized to do so. To this effect, please show the Consul the evidence to prove the above facts (1), (2) and (3).



TRADUCCION OFICIAL No. 364/90
AL 14 64001
INTERPRETE OFICIAL
RESOLUCION No. 2183 ABRIL 17, 1989
DEL MINISTERIO DE JUSTICIA.

NOTA PARA EL SEÑOR CONSUL DE COLOMBIA Según los artículos 65 del C de P C y 840 del C de Co, si el poderdante es una sociedad, el Señor Cónsul debe certificar que tuvo a la vista las pruebas de su existencia, que ejerce su objeto social y que quien confiere el poder es su representante

TRADUCCION OFICIAL No 364/90 de un documento escrito en Inglés, el cual para su identificación se sella con el sello del traductor lo mismo que la presente ----- Autenticaciones que se hallan a continuación de un documento de Representación y Poder, escrito en Inglés y en Español, otorgado por la sociedad SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ B.V a los doctores GERMAN CAVELIER, GONZALO PERDOMO, ERNESTO CAVELIER y EMILIO FERRERO.

Dado y firmado el día 25 de junio de 1990, en La Haya, Países Bajos.

SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ B V.

(firmado) (firma ilegible)

Onno AALBERS (Apoderado Especial)

Legalización en Inglés que dice

Yo, Frederik Willem Reinhard Kronenberg, Notario en ejercicio en La Haya, Países Bajos, por medio del presente certifico que la firma de la persona que autoriza el documento adjunto es la de Onno AALBERS, apoderado especial de SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ B V , compañía holandesa, domiciliada en Carel van Bylandtlaan 30, NL - 2596 HR La Haya, Países Bajos.

También certifico que dicho Sr. Aalbers está plenamente autorizado para obligar a Shell Internationale Research Maatschappij B.V. para los objetos expresados en el documento adjunto La Haya, 25 de junio de 1990

(firmado) (firma ilegible)

Hay un sello que dice SR F.W.R. KRONENBERG NOTARIO DE LA HAYA

Hay un sello que dice

Visto para legalización de la firma del Sr F W R Kronenberg, Notario, por nuestro Presidente de Arrondissements-

TRADUCCION OFICIAL No 364/90
AUTENTICACION
INTERPRETE OFICIAL
RESOLUCION No 2195 ASES 17, 1989
DEL MINISTERIO DE JUSTICIA.

881052538717

BANCO REAL DE COLOMBIA

Av. Chile

BANCO REAL DE COLOMBIA

RECIBO DE PAGO

REPÚBLICA DE COLOMBIA
MINISTERIO DE HACIENDA



Impuestos
nacionales

DECLARACION Y PAGO DEL IMPUESTO DE TIMBRE NACIONAL

DATOS GENERALES

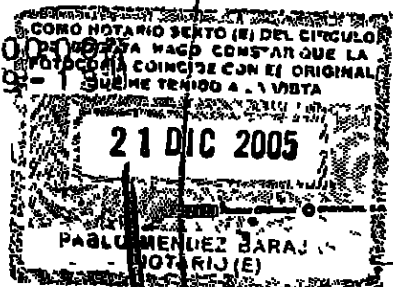
CONCEPTO

1 Administración de Impuestos de BOGOTA		Código 0, 3	2 Teléfono 2120100
3 Documento de Identificación (marque X) C.C. ó T.I. ☐ C ☒ NIT ☐ A ☒ No. 860041367 D.V. ☐ 3		4 Apellidos y Nombres o Razón Social de las partes (máximo 60 caracteres). CAVELIER ABOGADOS	
5 C.C. ó T.I. ☐ C ☒ NIT ☐ A ☒ No. 19' 301.629 D.V. ☐		6 Apellidos y Nombres o Razón Social de las partes (máximo 60 caracteres). FORERO ROCHA JAIME	
7 Dirección (de la persona o entidad identificada en la casilla 4) Cra 4a No 72-35	Municipio BOGOTA	Departamento CUNDINAMARCA	8 Número documentos timbrados. 1
9 Relación, sí(los) / tipo(s) de / documento(s), indicando número, fecha, valor y naturaleza de la transacción. TIMBRE TRADUCCION OFICIAL NO 364/90 DE SEPTIEMBRE 14 DE 1990 PAGO DE L/S DERECHOS DE TRADUCCION DE UN PODER CON REPRESENTACION			
10 COLO: 6448-81-001-7			

FIRMA	Responsable del pago
	Nombre
	C.C. No 19301629

PAGOS EN BANCOS MONEDA VALORES	1 VALOR DEL IMPUESTO A PAGAR	VP	600
	2 Sanciones	VS	0-0
	3 Intereses de mora	IM	0-0
	4 TOTAL A PAGAR (renglones 1 + 2 + 3)	TP	600
Efectivo ☒ - Cheque ☐ No. ☐		Código Banco ☐	
\$ 600			

01290 90-09-1



CONTRIBUYENTE

MH 1680/88

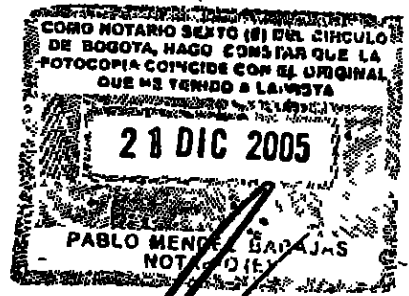
COMO NOTARIA SEXTA DE BOGOTA HAGO CONSTAR QUE LA FIRMA QUE AUTORIZA ESTE DOCUMENTO Y QUE DICE Alicia Groot

C.C No
ES AUTENTICA. 17 SET. 1990
BOGOTA D E.



NO SE ASUME
RESPONSABILIDAD DEL TEXTO

97 SEP 29 AM 4:49
JEFE DE LEGALIZACIONES
SANTAFE DE BOGOTA D C



MINISTERIO DE RELACIONES
EXTERIORES

270574
CUYA FIRMA APARECE EN EL
DOCUMENTO DESEMPLEA
LAS FIRMAS INICIADAS

TELEFAX (57) (1) 72358850
TELEX 45479 CAVE CO
(23) 740 7375 CAVE UC

CAVELIER

ABOGADOS

EDIFICIO SISKI
CARRERA 4ª, No 72 35
BOGOTÁ 8 COLOMBIA

CORREO ELECTRONICO MUNDIAL CAVE

TELEFONO (57) (1) 2120100

CABLES CAVELEYES

Señor Jefe de la
DIVISION DE NUEVAS CREACIONES
Superintendencia de Industria y Comercio
E. S D

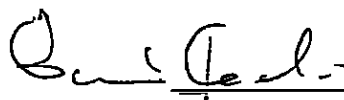
Poderdante SHELL, INTERNATIONALE RESEARCH, MAATSCHAPPLIJ B.V.

Poder conferido el 25-06-90

Yo, GERMAN CAVELIER, obrando en mi calidad de apoderado principal del poderdante arriba mencionado, atentamente manifiesto a Usted que sustituyo el poder que me ha sido conferido en la persona del doctor EMILIO FERRERO, Abogado con Tarjeta Profesional No 31 929, con todas las facultades que me fueron conferidas.

Hago la anterior sustitución conforme al artículo 66 del Código de Procedimiento Civil ya que los otros sustitutos faltan en este momento.

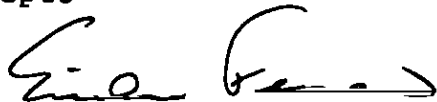
Señor Jefe,


GERMAN CAVELIER

T P A. No. 832

C C No 2 877 924 de Bogotá

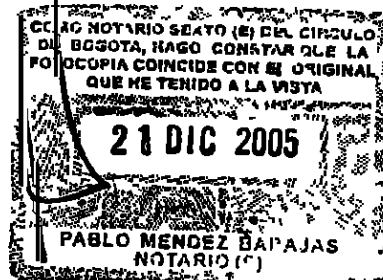
Acepto



EMILIO FERRERO

T P A No 31.929

C.C. No 438.019 de Usaquén



2e-780-2

NOTARIA SEXTA DE BOGOTÁ
RECONOCIMIENTO Y REPRESENTACIÓN PERSONAL

Santa Fe de Bogotá D. C. **27 MAYO 1995**

Ante mí **JUAN MANUEL BOTERO MEDINA**
NOTARIO SEXTO DEL CÍRCULO DE BOGOTÁ

Comparecieron, personalmente, **GERMAN**
CAVALIER CARILIO FERRERO

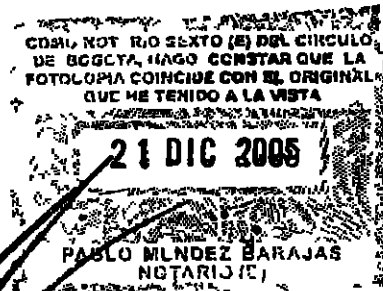
quien(es) exhibió(eron) la(s) C. C. **2877924**
438019

y la(s) Libreta(s) Militar(es) **T. 8 832**
T. P 31925

domiciliado(s) en Bogotá y se acordó que la(s) firma(s) que
aparece(n) en el presente documento es(son) la(s) suya(s) y que
el contenido del mismo es cierto.
En constancia se firma por el notario.

Don Carl

German



80

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property
Organization
International Bureau



(43) International Publication Date
6 January 2005 (06.01 2005)

PCT

(10) International Publication Number
WO 2005/000968 A3

- (51) International Patent Classification⁷ C08L 95/00

(21) International Application Number PCT/EP2004/051220

(22) International Filing Date 24 June 2004 (24 06 2004)

(25) Filing Language English

(26) Publication Language English

(30) Priority Data
2003-181786 25 June 2003 (25 06 2003) JP
2004-046934 23 February 2004 (23 02 2004) JP

(71) Applicant (for all designated States except US) SHELL
INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPI
B V [NL/NL], Carel van Bylandtlaan 30, NL-2596 HR
The Hague (NL)

(72) Inventors, and

(75) Inventors/Applicants (for US only): FUJITANI, Atsushi
[JP/JP], Daiba Frontier Building, 2-3-2 Daiba, Minato-ku
Tokyo, Tokyo 135-8074 (JP); HIRAYAMA, Hayato
[JP/JP], Daiba Frontier Building, 2-3-2 Daiba, Minato-ku,
Tokyo Tokyo 135-8074 (JP); KOBAYASHI, Takayuki
[JP/JP], Daiba Frontier Building, 2-3-2 Daiba, Minato-ku,
Tokyo, Tokyo 135-8074 (JP); SEO, Akira [JP/JP], Daiba
Frontier Building 2-3-2 Daiba, Minato-ku, Tokyo, Tokyo
135-8074 (JP)
- (81) Designated States (unless otherwise indicated, for every
kind of national protection available) AE, AG, AL, AM,
AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN,
CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,
GB, GD, GE, GH, GM, GR, GU, HT, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,
MG, MK, MN, MW, MX, MY, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM,
ZW

(84) Designated States (unless otherwise indicated, for every
kind of regional protection available) ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SI, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), Eurasian (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),
European (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI,
SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, MI, MR, NE, SN, TD, TG).

Published

 - with international search report
 - before the expiration of the time limit for amending the
claims and to be republished in the event of receipt of
amendments

(88) Date of publication of the International search report
3 February 2005

For two letter codes and other abbreviations refer to the "Guide
ance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the begin-
ning of each regular issue of the PCT Gazette

WO 2005/000968 A3

- (54) Title ASPHALT EPOXY RESIN COMPOSITIONS
- (57) Abstract. An asphalt-epoxy resin composition which contains in the indicated proportions (A) from 75 to 93 wt% asphalt, (B) from 1 to 5 wt% epoxy resin and (C) from 6 to 20 wt% maleic acid modified thermoplastic polymer wherein the total amount of (A) + (B) + (C) is 100 wt%, and wherein the aforementioned epoxy resin (B) is a ternary copolymer comprising (i) lower (α -olefin, (ii) lower alkyl acrylate or methacrylate and (iii) glycidyl acrylate or glycidyl methacrylate, and the molecules have terminal glycidyl groups.

ASPHALT-EPCXY RESIN COMPOSITIONS

The present invention relates to asphalt-epoxy resin compositions for pavement purposes which have excellent flow-resistance when the temperature is high, and which have excellent low temperature cracking resistance and aggregate-scattering resistance

Asphalt is used in a wide range of applications such as road pavements and waterproofing.

In general, the asphalt which is used as a road pavement softens under hot summer weather conditions and flows easily, and it becomes hard under winter weather conditions and its elasticity is reduced

Furthermore, in recent years the amount of traffic on trunk roads has increased and the load on the pavement itself due to traffic has increased

Hence, improvements in respect of the resistance to flow at high temperatures, the cracking resistance at low temperatures and the resistance to the scattering of aggregate are desirable

Furthermore, the asphalt compositions which are used for water-draining pavements which have the function of ensuring driving safety in the rain and reducing traffic noise have a large void factor and so greater flow resistance, cracking resistance and aggregate scattering resistance are also required.

The use of water-draining pavements has increased year on year centring on high specification trunk road pavements. Modified asphalts wherein additives such as thermoplastic elastomers and petroleum resins are compounded in the asphalt have been suggested as

- 2 -

materials for use in pavements which have higher durability and a better water-draining function. However, there are problems with pavement damage due to wheel-rut formation and the tyre-twisting actions which are produced by traffic loading and hot weather conditions and with a reduction in the performance of water-draining pavement caused by low temperature cracking which arises under cold weather conditions and aggregate scattering due to the use of tyre chains for example.

Methods in which asphalt and epoxy resins are used conjointly have been proposed for resolving the abovementioned problems.

For example, in Japanese Unexamined Patent Application Laid Open H2-302425 there is disclosed an asphalt-epoxy resin composition for pavement purposes which contains poly-epoxy compound, modified polyamine compound and asphalt.

In Japanese Unexamined Patent Application Laid Open H7-268221 there is described an asphalt-epoxy resin composition comprising petroleum asphalt, epoxy resin which is liquid at normal temperature and olefin-maleic acid anhydride adduct, and it is disclosed that this is an asphalt-epoxy resin composition which has excellent durability and aggregate-holding power.

In Japanese Unexamined Patent Application Laid Open H9-124900 there is disclosed an asphalt composition for pavement purposes in which epoxy resin and hardener are compounded in straight asphalt or an asphalt which contains rubber-thermoplastic elastomer, and the hardener is a saturated or unsaturated aliphatic monoamine which has from 14 to 20 carbon atoms, and it is disclosed that this composition can provide water-draining pavement.

- 3 -

where the pavement itself has a high void factor, and that it has excellent performance in terms of laying and durability in that, for example, the strength of the pavement itself after laying the road is high and there
5 is little wheel-rut formation

In Japanese Unexamined Patent Application Laid Open H10-182982 there is disclosed an asphalt-epoxy resin composition which contains asphalt, epoxy resin, epoxy-hardener and maleinated thermoplastic elastomer and/or
10 thermoplastic resin, and it is disclosed that this is an asphalt-epoxy resin composition which has excellent flow resistance, wear resistance, load resistance, laying properties and low temperature cracking resistance

Furthermore, in Japanese Unexamined Patent
15 Application Laid Open 2003-64156 there is disclosed an asphalt-epoxy resin composition for pavement purposes comprising asphalt, epoxy resin and hardener in which said epoxy resin is a rubber-containing liquid epoxy resin and said hardener comprises aliphatic primary amine
20 and poly-functional phenol resin, and it is disclosed that it has excellent flow resistance, wear resistance and laying properties

However, the strength characteristics are poor immediately after the pavement has been established when
25 the reaction between the epoxy resin and the epoxy hardener has not proceeded sufficiently and there is a problem with the formation of wheel ruts

Furthermore, the asphalt-epoxy resin compositions can provide mixtures which have excellent durability at
30 high temperature when compared with the high viscosity modified asphalts to which thermoplastic modifying materials have been added, but there is a problem in that they lack elasticity at low temperature

- 4 -

Thus, it is highly desirable to develop asphalts for pavement purposes and in particular asphalt-epoxy resin compositions with which there is an improvement in respect of wheel-rut formation resistance as a result of the strength characteristics immediately after the pavement has been established being improved, and of which the flow resistance at high temperature, the cracking resistance at low temperature and the aggregate scattering resistance of the asphalt mixture are improved

In one embodiment of the present invention, there is provided an asphalt-epoxy resin composition which contains in the indicated proportions (A) from 75 to 93 wt% asphalt, (B) from 1 to 5 wt% epoxy resin and (C) from 6 to 20 wt% maleic acid modified thermoplastic polymer wherein the total amount of (A) + (B) + (C) is 100 wt% and wherein the aforementioned epoxy resin (B) is a ternary copolymer comprising (i) lower α -olefin, (ii) lower alkyl acrylate or methacrylate and (iii) glycidyl acrylate or glycidyl methacrylate, and the molecules have terminal glycidyl groups

In a further embodiment of the present invention, the epoxy resin (B) in the asphalt-epoxy resin composition, is a ternary copolymer comprising (i) ethylene, (ii) n-butyl acrylate or methacrylate and (iii) glycidyl acrylate or glycidyl methacrylate, and the molecules have terminal glycidyl groups

In another embodiment of the present invention, the epoxy resin (B) in the asphalt-epoxy resin composition is a ternary copolymer comprising (i) from 30 to 90 wt% ethylene, (ii) from 10 to 70 wt% n-butyl acrylate or methacrylate and (iii) from 0.5 to 30 wt% glycidyl acrylate or glycidyl methacrylate wherein the total

- 5 -

amount of (i) + (ii) + (iii) is 100 wt%, and the molecules have terminal glycidyl groups

In a still further embodiment of the present invention, the maleic acid modified thermoplastic polymer (C) in the asphalt-epoxy resin composition comprises (iv) a polymer of melting point from 80 to 105°C where an ethylene-ethyl acrylate copolymer has been modified with maleic acid and the proportion of said polymer with respect to the asphalt-epoxy resin composition is from 0.1 to 18 wt%, and (v) a maleic acid modified styrene-ethylene-butylene-styrene block copolymer (SEBS) and the proportion of said polymer with respect to the asphalt-epoxy resin composition is from 2 to 6 wt%, and wherein the total amount of (iv) + (v) is from 6 to 20 wt%

As hereinbefore described, whilst conventional asphalt-epoxy resin compositions can provide mixtures which have excellent flow-resistance at high temperatures when compared with the high viscosity modified asphalts to which thermoplastic modifying materials have been added, problems with the aggregate scattering resistance and cracking resistance at low temperatures have been indicated

In the present invention, it has surprisingly been discovered that the flow resistance at high temperature, the cracking resistance at low temperature and the aggregate scattering resistance can be improved by causing the epoxy groups of an epoxy resin which has excellent flexibility at low temperature to react with the carboxyl groups of a thermoplastic elastomer which has been maleic acid modified, thereby improving the aggregate scattering resistance and the cracking resistance at low temperature.

- 6 -

Furthermore, whilst the conventional asphalt-epoxy resin compositions can provide pavements which have excellent strength characteristics when the reaction between the epoxy resin and the epoxy hardener has been more or less completed (when it is completely hardened), the strength characteristics are poor immediately after the pavement has been established in the initial stages of the reaction between the epoxy resin and the epoxy hardener and the formation of wheel ruts has been indicated as a problem area

In the present invention, it will be appreciated that "pavement" encompasses road pavements for vehicles. The maleic acid modified thermoplastic polymers (C) used in the present invention have a high melting point and an elastic nature and they also have excellent reactivity with epoxy resins and so it is possible to improve the flow resistance (the wheel-rut formation resistance) immediately after the pavement has been established in the initial stages of the reaction between the epoxy resin and the epoxy hardener.

The epoxy resins (B) used in the compositions of the present invention are ternary copolymers comprising (i) lower α -olefin, (ii) lower alkyl acrylate or methacrylate and (iii) glycidyl acrylate or glycidyl methacrylate, and the molecules have terminal glycidyl groups. The lower α -olefin (i) is preferably ethylene, propylene or butylene and ethylene is especially desirable since it provides excellent impact resistance at low temperature. The lower alkyl group of the lower alkyl acrylate or methacrylate (ii) is preferably a methyl, ethyl, propyl or butyl group, and the butyl group is particularly preferred since it is able to impart flexibility in particular to the structure of the asphalt product.

- 7 -

The epoxy resin (B) used in the compositions of the present invention is preferably a ternary copolymer comprising (i) from 30 to 90 wt% ethylene, (ii) from 10 to 70 wt% n-butyl acrylate or methacrylate, and (iii) from 0.5 to 30 wt% glycidyl acrylate or glycidyl methacrylate, wherein the total amount of (i) + (ii) + (iii) is 100 wt%, and the molecules have terminal glycidyl groups

If the ethylene content is less than 30 wt% then the impact resistance at low temperatures may be reduced, and if it exceeds 90 wt% then mixing with the asphalt may become difficult. If the n-butyl acrylate or methacrylate content is less than 10 wt% then the water resistance of the asphalt structure may be reduced, and if it exceeds 70 wt% then the impact resistance may be reduced. Furthermore, reaction is less likely if the glycidyl acrylate or glycidyl methacrylate content is less than 0.5 wt% and the strength of the asphalt structure may be reduced, and if it exceeds 30 wt% then the rise in viscosity due to reaction is accelerated and it may not be possible to ensure an adequate usable time after producing the combined material before laying the pavement.

The proportion in which the epoxy resin (B) is compounded in the asphalt-epoxy resin composition of the present invention is preferably in the range of 1 to 5 wt%, based on the total weight of the composition. If the amount of epoxy resin (B) compounded therein exceeds 5 wt% then the rise in viscosity due to reaction is accelerated, the usable time after producing the combined material before laying the pavement cannot be ensured and the on-site operability may be poor.

- 8 -

Conversely, if the proportion of epoxy resin compounded is less than 1 wt% then reaction is less likely to occur and the strength characteristics of the asphalt-epoxy resin composition may be reduced

5 The preferred properties of the epoxy resin include an MFR (melt flow rate) as indicated in JIS K 7210 of from 8 to 15 g/10 minutes (200°C, 49 N), and a glass transition point indicated using the dynamic viscoelasticity method of not more than -45°C

10 If the MFR is less than 8 g/10 minutes then the on-site operability is poor, and conversely if it exceeds 15 g/10 minutes then the strength performance is reduced. If the glass transition point by the dynamic viscoelasticity method is above -45°C then the bending strain in a bending test as disclosed on page 526 of the Pavement Test Methods Handbook (Nippon Dorokyokai, 1988) as a measure of low temperature cracking resistance is reduced and the cracking resistance is poor

15 In the present invention, the proportion in which the maleic acid modified thermoplastic polymer (C) is compounded is such that from 6 to 20 wt% is included in the asphalt-epoxy resin composition of the present invention

20 If the amount of maleic acid modified thermoplastic polymer (C) compounded may be less than 6 wt% then the hardening reaction is insufficient and the strength performance of the asphalt-epoxy resin composition may be inadequate. Furthermore, if the amount of maleic acid modified thermoplastic polymer (C) exceeds 20 wt% then
25 the viscosity of the asphalt-epoxy resin composition itself rises, and the operability may become poor, the rise in viscosity due to reaction of the epoxy groups is
30

- 9 -

accelerated and the usable time before laying cannot be adequately ensured

Maleinated polyolefins, such as maleinated polyethylene and maleinated polypropylene, maleinated ethylene-vinyl acetate copolymers, petroleum resins produced from maleic acid modified petroleum fractions, maleic acid modified ethylene-ethyl acrylate copolymers, and maleic acid styrene-ethylene-butylene-styrene block copolymers (SEBS), for example, can be cited as maleic acid modified thermoplastic polymers of this invention.

These maleic acid modified thermoplastic polymers (C) are effective as the hardening agents for the epoxy compounds of the present invention. However, in some instances, maleinated polyethylene, maleinated polypropylene, maleinated ethylene-vinyl acetate copolymer and the petroleum resins produced from maleic acid modified petroleum fractions may not have desirable thermal stability at high temperature, and the petroleum resins produced from maleic acid modified petroleum fractions may also be low in terms of impact resistance at low temperatures. Moreover, the mixing properties of maleinated polyethylene with asphalt may also be difficult.

The maleic acid modified thermoplastic polymers (C) of the present invention are most desirably such that the maleic acid modified thermoplastic polymer comprises (iv) a polymer of melting point from 80 to 105°C where an ethylene-ethyl acrylate copolymer has been modified with maleic acid and the proportion of said polymer with respect to the asphalt-epoxy resin composition is from 0.1 to 18 wt%, and (v) a maleic acid modified styrene-ethylene-butylene-styrene block copolymer (SEBS) and the proportion of said polymer with respect to the asphalt-

- 10 -

epoxy resin composition is from 2 to 6 wt%, and wherein the total amount of (iv) + (v) is from 6 to 20 wt%

If the melting point of the maleic acid modified ethylene-ethyl acrylate copolymer (iv) in this maleic acid modified thermoplastic polymer is less than 80°C then void collapse and wheel rutting may be liable to occur. Conversely, if the melting point exceeds 105°C then separation may occur on storing the asphalt composition which contains asphalt and the maleic acid modified ethylene-ethyl acrylate copolymer and, not only may it be difficult to ensure the strength of the pavement itself, but transportation and on-site operability may also become difficult. If there is less than 0.1 wt% of maleic acid modified ethylene-ethyl acrylate copolymer then the strength performance of the asphalt-epoxy resin composition may decline. Conversely, if it exceeds 18 wt% then the viscosity is increased and this may make the on-site operability poor.

Moreover, when a maleic acid modified styrene-ethylene-butylene-styrene block copolymer (SEBS) is included in the maleic acid modified thermoplastic polymer, the proportion of maleic acid modified SEBS in the asphalt-epoxy resin composition is most desirably from 2 to 6 wt%. If the maleic acid modified SEBS content exceeds 6 wt% then the rise in viscosity due to reaction may be accelerated, the usable time from producing the combined material to on-site laying cannot be ensured and the on-site operability may become poor. Conversely, if it is less than 2 wt% then reaction may become difficult and there may be a decline in the strength performance of the asphalt-epoxy resin composition. In terms of the properties of the maleic acid modified SEBS, the MFR indicated in JIS K 7210 is

- 11 -

preferably from 3 to 6 g/10 minutes, and the acid value is preferably from 5 to 15 mg CH₃ONa/g. Moreover, the styrene in the styrene/ethylene-butylene ratio is preferably from 25 to 35 wt%. If the MFR is less than 3 g/10 minutes then the on-site operability may become poor as a result of the rise in viscosity, and if it exceeds 6 g/10 minutes then there may be a decline in the strength performance of the asphalt-epoxy resin mixture. If the acid value of the maleic acid modified SEBS is less than 5 mg CH₃ONa/g then the reactivity may be low and the final strength of the epoxy resin mixture may be reduced. Conversely, if it exceeds 15 mg CH₃ONa/g then the reactivity may be high, the rise in viscosity is accelerated and it may become difficult to ensure the usable time, and the on-site operability may become poor.

No particular limitation is imposed upon the asphalt (A) used in the present invention provided that it is an asphalt which can be used for pavement purposes. The asphalts indicated in Table 1 of JIS K 2207 and the semi-blown asphalts of Table 3.3 4 on page 51 of the Japanese Road Association Inc. revised publication "Outline of Asphalt Pavements" dated 13th January 1997 may be conveniently used. Furthermore, the de-gravelled asphalts indicated under the propane de-gravelling method on page 308 and the extracts shown under the furfural method on page 304 of the Petroleum Society publication "New Petroleum Dictionary" (1982) may also be conveniently used.

The asphalt (A) is present in the asphalt-epoxy resin composition of the present invention in an amount in the range of from 75 to 93 wt%, based on the total

- 12 -

amount of asphalt (A), epoxy resin (B) and maleic acid modified thermoplastic polymer (C)

In one embodiment of the present invention, the asphalt (A) used may conveniently include oil-extended asphalt. For example, asphalt extended with petroleum-based solvent extracted oil may be used. The amount of asphalt relative to oil in the oil-extended asphalt may be conveniently in the range of 20 to 90 wt%, with respect to the total amount of asphalt and oil.

The possibility of liquid leakage has arisen in those cases in the past where the epoxy resins which have been used have been liquids. However, the aforementioned epoxy resins used in the present invention are pellet-like solids at normal temperature and so they can be bagged up in the amounts required for making a combined material and introduced and admixed when producing the combined material. Consequently handling is easy at the production site and safety is also improved.

The present invention provides asphalt-epoxy resin compositions with which the wheel rutting resistance is improved by increasing the strength characteristics immediately after establishing the road pavement and with which the flow resistance at high temperature, the cracking resistance at low temperature and the aggregate scattering resistance of the asphalt mixture are improved.

The present invention further provides for the use of the asphalt-epoxy resin compositions as hereinbefore described for pavement applications.

The present invention is described below with reference to the following Examples, which are not intended to limit the scope of the present invention in any way.

- 13 -

EXAMPLES

The properties of the individual components used in the Examples and Comparative Examples below were as follows

5 Solvent De-gravelled Asphalt

An asphalt of needle insertion 8, softening point 66 5°C, density at 15°C of 1028 kg/m³ and ignition point 352°C

Petroleum Based Solvent Extracted Oil

10 A material of viscosity at 100°C of 0.07 Pa s, aromatic fraction 33 wt%, naphthene fraction 26 wt%, paraffin fraction 41% and ignition point 254°C

Epoxy Resin (1)

15 An ethylene-acrylic acid ester-glycidyl acrylate-based ternary copolymer, of which the properties are density 940 kg/m³, melting point 74°C, glass transition point -55°C, tensile strength 5 MPa, elongation at breaking point 90% (JIS K 6723) and hardness (Shore A) 73.

20 Epoxy Resin (11)

A bisphenol A type epoxy resin, of which the properties are viscosity (25°C) 13.5 Pa s, epoxy equivalent 200, specific gravity (25°C) 1.17 and molecular weight 380.

25 Thermoplastic Polymers

(1) An ethylene-ethyl acrylate-maleic anhydride copolymer, of which the properties are density 930 kg/m³, melting point 100°C, tensile failure strength 686 N/cm², elongation at break 500% (JIS K 6730),
30 flex rigidity 490 N/cm² (ASTM D 747)

- 14 -

- (11) A maleic acid modified styrene-ethylene-butylene-styrene block copolymer (SEBS), of which the properties are specific gravity 0.92, hardness (Shore A) 84 (JIS K 6253), 300% tensile stress 4.4 MPa, tensile strength 22 MPa, elongation 600% (JIS K 6251) and acid equivalent 10 mg CH₃ONa/g

Method of Mixing and Sample Production

- (1) The maleinated thermoplastic polymer or thermoplastic polymer was added to an oil-extended asphalt containing solvent de-gravelled asphalt and petroleum-based solvent extracted oil which were being maintained at a temperature of 180°C and mixed for 2 hours at a mixing temperature of 180°C and at a mixing stirrer rate of 3000 rpm using a homomixer. This mixed liquid was taken as liquid A.
- (2) Liquid A which was being maintained at 170°C and epoxy resin were mixed for 5 minutes at a mixing temperature of 170°C at a mixing stirrer rate of 3000 rpm using a homomixer to prepare an asphalt-epoxy resin composition. This asphalt-epoxy resin composition was then mixed immediately with the aggregate shown in Table 1 which was being maintained at 175°C to prepare in accordance with the asphalt mixture formulation shown in Table 1.
- (3) After mixing, the asphalt mixture was introduced into a Marshall stability test sample moulding frame and a wheel tracking test sample moulding frame as described on pages 506 and 539 of the "Pavement Test Methods Manual", published by the Nippon Doro Kyokai (Co.) (1988), and the sample frames were each introduced into an oven which was being maintained

- 15 -

at a temperature of 170°C and matured for
90 minutes After being matured for 90 minutes the
samples were both removed from the oven and the
Marshall stability sample was adjusted to a sample
5 temperature of 155°C and tamped fifty times using a
Marshall hammer
The wheel tracking sample was adjusted to a sample
temperature of 155°C and rolled Samples were then
used as initial strength samples The initial
10 strength samples were then removed from the Marshall
sample moulding frame and the wheel tracking sample
moulding frame and matured for 24 hours in an oven
at 160°C to provide final strength samples

The wheel tracking test described on page 539 of the
15 "Pavement Test Methods Manual", published by the Nippon
Doro Kyokai (Co) (1988) was then carried out as a method
for evaluating the flow resistance of the initial
strength sample of each of the asphalt-epoxy resin
compositions shown in Tables 1 and 2 for Examples 1 to 6
20 and Comparative Examples 1 to 9. Furthermore, the
bending strain measurements of the bending test described
on page 562 of the "Pavement Test Methods Manual",
published by the Nippon Doro Kyokai (Co) (1988), as a
means of evaluating the low temperature cracking
25 resistance, and Cantabro tests as described on page 7 of
the "Pavement Test Methods Manual Supplement" published
by the Nippon Doro Kyokai (Co) (1997) as a means of
evaluating the aggregate scattering resistance were
carried out with the final strength samples of each
30 asphalt-epoxy resin composition. The test temperature in
the Cantabro test was 0°C Moreover, a separation test
as described on page 29 of "Reports Concerning the

Viscosity of Asphalt (Report 5) Eight-time Verification
Test (published by the Sekiyu Gakkai, 1998) was carried
out in terms of the storage stability as an evaluation of
the storage stability when tank storage is being carried
out. Moreover, when a sudden rise in viscosity occurs as
a result of the reaction of the asphalt-epoxy resin
composition after producing the combined material and
before laying on site, the operability becomes poor and
so the reaction times and viscosities were measured.

The optimum viscosity range for an asphalt-epoxy
resin composition is preferably set to from 2 to 3 Pa s
in consideration of operability. If it is less than 2
Pa s then dropping of the asphalt (the asphalt in the
upper part flows into the lower part) occurs and a
uniform mixture cannot be obtained, and if it exceeds 3
Pa s then the mixture becomes too hard when establishing
the pavement and it is difficult to form a smooth
pavement surface. Hence, it was adjudged that the
operability on site is good if the viscosity after 120
minutes is less than 3 Pa s. Consequently, the time from
first mixing until the viscosity reaches 3 Pa s was taken
to be usable time. The measurements were made using a
Brookfield Co. rotary viscometer (Spindle No. SC4-27,
measurement speed 20 rpm, measurement temperature 170°C).

The measured results are shown in Tables 1 and 2.

Table 1

		Amounts of Aggregate and Asphalt-Epoxy Resin Compounded
Aggregate	No. 6 Crushed Stone	82 wt%
	Coarse Sand	13 wt%
	Stone Dust	5 wt%
Asphalt-Epoxy Resin Composition		5 wt% (vs aggregate)

Table 2

Composition		Example 1	Example 2	Example 3
Liquid A	Solvent de-gravelled asphalt (wt%)	26 0	55 0	51 0
	Petroleum-based solvent extracted oil (wt%)	51 0	32 0	34 0
	Thermoplastic polymer (i) (wt%)	18 0	8 0	8 0
	Thermoplastic polymer (ii) (wt%)	2 0	4 0	4.0
Epoxy resin (i) (wt%)		3 0	1 0	3.0
Epoxy resin (ii) (wt%)		-		
Dynamic stability ^{*1} (times/mm)		21,000	7,000	9,000
Bending strain ^{*2} ($\times 10^{-3}$)		4 15	4 50	5 25
Cantabro loss factor ^{*2} (%)		12 0	18 0	12 5
Storage stability (separation or no separation)		No separation	No separation	No separation
Usable time (minutes)		O	O	O

*1 indicates with the initial strength sample, *2 indicates with the final strength sample
Usable Time O More than 120 minutes, X Less than 120 minutes

Table 3

Composition		Example 4	Example 5	Example 6
Liquid A	Solvent de-gravelled asphalt (wt%)	47 0	64 0	36 0
	Petroleum-based solvent extracted oil (wt%)	36 0	27 0	45 0
	Thermoplastic polymer (i) (wt%)	8 0	4.0	10 0
	Thermoplastic polymer (ii) (wt%)	4 0	2.0	6 0
Epoxy resin (i) (wt%)		5 0	3 0	3 0
Epoxy resin (ii) (wt%)		-	-	-
Dynamic stability ^{*1} (times/mm)		10,500	5,725	21,000
Bending strain ^{*2} ($\times 10^{-3}$)		6 00	4 50	5 25
Cantabro loss factor ^{*2} (%)		10 2	21 0	12 0
Storage stability (separation or no separation)		No separation	No separation	No separation
Usable time (minutes)		O	O	O

28

*1 indicates with the initial strength sample, *2 indicates with the final strength sample
Usable Time O More than 120 minutes, X Less than 120 minutes

Table 4

Composition		Comp Ex 1	Comp Ex 2	Comp Ex 3
Liquid A	Solvent de-gravelled asphalt (wt%)	57 0	47 0	76 0
	Petroleum-based solvent extracted oil (wt%)	31 0	36 0	21 0
	Thermoplastic polymer (i) (wt%)	8 0	8 0	-
	Thermoplastic polymer (ii) (wt%)	4 0	4 0	-
Epoxy resin (i) (wt%)		-	-	3 0
Epoxy resin (ii) (wt%)		-	5 0	-
Dynamic stability ^{*1} (times/mm)		6,300	9,000	1,050
Bending strain ^{*2} (x 10 ⁻³)		3 75	3 00	2 15
Cantabro loss factor ² (%)		25 6	36 2	37 3
Storage stability (separation or no separation)		No separation	No separation	No separation
Usable time (minutes)		O	O	O

*1 indicates with the initial strength sample, *2 indicates with the final strength sample
Usable Time O More than 120 minutes, X Less than 120 minutes

Table 5

Composition		Comp Ex 4	Comp Ex 5	Comp Ex 6
Liquid A	Solvent de-gravelled asphalt (wt%)	32 7	46 0	68 8
	Petroleum-based solvent extracted oil (wt%)	43 3	35 0	21 2
	Thermoplastic polymer (i) (wt%)	9 0	9 0	
	Thermoplastic polymer (ii) (wt%)	12 0	4 0	5 0
Epoxy resin (i) (wt%)		3 0	6 0	5 0
Epoxy resin (ii) (wt%)		-	-	-
Dynamic stability ^{*1} (times/mm)		31,500	15,750	5,250
Bending strain ² (x 10 ⁻³)		2 85	6 25	2 15

- 19 -

Cantabro loss factor ^{*2} (%)	37 0	12 0	29 3
Storage stability (separation or no separation)	No separation	No separation	No separation
Usable time (minutes)	X	X	O

*1 indicates with the initial strength sample, *2
indicates with the final strength sample
Usable Time O: More than 120 minutes, X Less than 120
minutes

Table 6

Composition		Comp Ex 7	Comp Ex 8	Comp Ex 9
Liquid A	Solvent de- gravelled asphalt (wt%)	25 0	29 6	18 0
	Petroleum-based solvent extracted oil (wt%)	50 0	46 4	63 0
	Thermoplastic polymer (i) (wt%)	21 0	20 2	8 0
	Thermoplastic polymer (ii) (wt%)	3 0	1 0	3 0
Epoxy resin (i) (wt%)		1 0	3 0	8 0
Epoxy resin (ii) (wt%)		-	-	-
Dynamic stability ^{*1} (times/mm)		9,000	21,000	15,750
Bending strain ^{*2} ($\times 10^{-3}$)		5 25	4 05	1 95
Cantabro loss factor ^{*2} (%)		26 3	19 5	31 5
Storage stability (separation or no separation)		Separation	Separation	No Separation
Usable time (minutes)		O	X	X

*1 indicates with the initial strength sample, *2
indicates with the final strength sample
Usable Time O More than 120 minutes, X Less than 120
minutes

30

- 20 -

C L A I M S

1. An asphalt-epoxy resin composition which contains in the indicated proportions (A) from 75 to 93 wt% asphalt, (B) from 1 to 5 wt% epoxy resin and (C) from 6 to 20 wt% maleic acid modified thermoplastic polymer wherein the total amount of (A) + (B) + (C) is 100 wt%, and wherein the aforementioned epoxy resin (B) is a ternary copolymer comprising (i) lower α -olefin, (ii) lower alkyl acrylate or methacrylate and (iii) glycidyl acrylate or glycidyl methacrylate, and the molecules have terminal glycidyl groups
2. An asphalt-epoxy resin composition according to Claim 1, wherein the (i) lower α -olefin is ethylene, propylene or butylene.
3. An asphalt-epoxy resin composition according to Claim 1 or 2, wherein the lower alkyl group of the lower alkyl acrylate or methacrylate (ii) is a methyl, ethyl, propyl or butyl group.
4. An asphalt-epoxy resin composition according to any one of Claims 1 to 3, wherein the epoxy resin (B) is a ternary copolymer comprising (i) ethylene, (ii) n-butyl acrylate or methacrylate and (iii) glycidyl acrylate or glycidyl methacrylate, and the molecules have terminal glycidyl groups.
5. An asphalt-epoxy resin composition according to any one of Claims 1 to 4 wherein the epoxy resin (B) is a ternary copolymer comprising (i) from 30 to 90 wt% ethylene, (ii) from 10 to 70 wt% n-butyl acrylate or methacrylate and (iii) from 0.5 to 30 wt% glycidyl acrylate or glycidyl methacrylate, wherein the total

- 21 -

amount of (i) + (ii) + (iii) is 100 wt%, and the molecules have terminal glycidyl groups

6 An asphalt-epoxy resin composition according to any one of Claims 1 to 5, wherein the maleic acid modified
5 thermoplastic polymer (C) is selected from one or more compounds of maleinated polyolefins, such as maleinated polyethylene and maleinated polypropylene, maleinated ethylene-vinyl acetate copolymers, petroleum resins produced from maleic acid modified petroleum fractions,
10 maleic acid modified ethylene-ethyl acrylate copolymers, and maleic acid styrene-ethylene-butylene-styrene block copolymers (SEBS)

7 An asphalt-epoxy resin composition, according to any one of Claims 1 to 6, wherein the maleic acid modified
15 thermoplastic polymer (C) comprises (iv) a polymer of melting point from 80 to 105°C where an ethylene-ethyl acrylate copolymer has been modified with maleic acid and the proportion of said polymer with respect to the asphalt-epoxy resin composition is from 0.1 to 18 wt%,
20 and (v) a maleic acid modified styrene-ethylene-butylene-styrene block copolymer (SEBS) and the proportion of said polymer with respect to the asphalt-epoxy resin composition is from 2 to 6 wt%, and wherein the total amount of (iv) + (v) is from 6 to 20 wt%

25 8 An asphalt-epoxy resin composition according to any one of Claims 1 to 7, wherein the asphalt is an oil-extended asphalt.

9 Use of an asphalt-epoxy resin composition according to any one of Claims 1 to 8 for pavement applications

WO 2005/000968

COMPOSICIONES DE EPOXI RESINA ASFÁLTICA

La presente invención describe composiciones de epoxi resina asfáltica para pavimento con excelente resistencia al flujo a temperaturas altas, y con excelente resistencia al fraccionamiento y resistencia al agregado y a la dispersión a bajas temperaturas

Se utiliza asfalto para una amplia gama de aplicaciones como ser pavimento para rutas e impermeabilización

En general, el asfalto utilizado como pavimento para rutas de ablanda durante el verano a altas temperaturas y fluye fácilmente, y se torna difícil en las condiciones climáticas del invierno y disminuye su elasticidad

Más aun, en años recientes la cantidad de tránsito en carreteras aumentó considerablemente y por lo tanto aumentó la carga sobre el pavimento

Por lo tanto, es deseable lograr mejoras en lo que respecta a la resistencia al flujo a altas temperaturas, la resistencia al craqueo a bajas temperaturas, y la resistencia a la dispersión de los agregados

Más aun, las composiciones de asfalto, que se utilizan para los pavimentos que drenan agua que tienen la función de asegurar la seguridad en el manejo bajo lluvia y reducir el ruido asociado al tránsito tiene un factor void y por lo tanto se requiere mayor resistencia al flujo, resistencia al craqueo y resistencia a la dispersión de los agregados

El uso de pavimentos de drenaje de agua aumenta año tras año y se concentra en pavimentos de rutas principales altamente específicos Se sugieren asfaltos modificados en que contienen aditivos tales como elastómeros termoplásticos y resinas de petróleo como materiales para utilizar en pavimento que tienen mayor durabilidad y una mejor función

de drenaje de agua Sin embargo, hay problemas asociados con daño en el pavimento debido a la formación de marcas por las ruedas y a las acciones de giro de las ruedas producidas por la carga del tránsito y las condiciones en temperaturas cálidas y con una reducción en el desempeño del pavimento drenador de agua provocado por fraccionamiento a bajas temperaturas que tiene lugar en condiciones climáticas de frío y dispersión de los agregados debido por ejemplo al uso de cadenas de neumáticos

Se han propuesto métodos en los cuales las resinas de asfalto y epoxilo se utilizan conjuntamente para resolver los problemas antes mencionados

Por ejemplo en la Solicitud de Patente japonesa no examinada abierta H2-302425 se describe una composición de epoxi resina asfalto para pavimentos que contiene un compuesto poliepoxilo, un compuesto poliamina modificado y asfalto

En la Solicitud de Patente japonesa no examinada abierta H7-268221 se describe una composición de epoxi resina asfalto que incluye asfalto petróleo, epoxi resina que es líquida a temperatura normal y aducto anhídrido de ácido maleico olefínico, y se describe que es una composición de epoxi resina asfalto con excelente durabilidad y poder de mantenimiento de los agregados

En la Solicitud de Patente japonesa no examinada abierta H9-124900 se describe una composición de asfalto para pavimento en el cual la resina epoxi y el agente de endurecimiento se encuentran en asfalto o en asfalto con elastómero termoplástico de caucho, y el agente de endurecimiento es una monoamina alifática no saturada o saturada que tiene desde 14 a 20 átomos de carbono, y se describe que dicha composición puede proporcionar pavimento drenador de agua cuando el pavimento tiene un alto factor void, y tiene excelente desempeño en términos de colocación y durabilidad en lo que respecta por ejemplo en que la resistencia del pavimento luego de colocar la ruta es alta y hay escasa formación de marcas por las ruedas

En la Solicitud de Patente japonesa no examinada abierta H10-182982 se describe una composición de epoxi resina asfalto que contiene asfalto, epoxi resina, epoxi agente de endurecimiento y elastómero termoplástico maleinato y/o resina termoplástico, y se describe como ser una composición de resina asfalto epoxi con excelente resistencia al flujo, resistencia al desgaste, resistencia a la carga, propiedades de colocación y resistencia al fraccionamiento a bajas temperaturas

Además, en la Solicitud de Patente japonesa no examinada abierta 2003-64156 se describe una composición de epoxi resina asfalto para pavimento que incluye asfalto, epoxi resina y agente de endurecimiento en la cual dicha epoxi resina es una epoxi resina líquida que incluye caucho y dicho agente de endurecimiento incluye amina primaria alifática y una resina fenol polifuncional, y se describe como con excelente resistencia al flujo, resistencia al desgaste y propiedades de colocación

Sin embargo, las características de resistencia son pobres inmediatamente luego de establecer el pavimento cuando no se procede suficientemente con la reacción entre la epoxi resina y el agente de endurecimiento epoxi y entonces se presenta el problema con la formación de marcas por las ruedas

Además, las composiciones de epoxi resina asfalto pueden proporcionar mezclas con excelente durabilidad a altas temperaturas en comparación con los asfaltos modificados de alta viscosidad a los cuales se les adicionan materiales termoplásticos modificadores, pero se presenta el problema que no son elásticas a bajas temperaturas

Por lo tanto, es deseable desarrollar asfaltos para pavimento y en particular composiciones de asfalto epoxi resina con los que hay mejoras en la resistencia a la formación de marcas en las ruedas como resultados de la mejora en las características de resistencia inmediatamente luego de colocar el pavimento, y en los que se mejora la resistencia al flujo a altas temperaturas, y se mejora la resistencia al fraccionamiento a bajas temperaturas y la resistencia a la dispersión de los agregados de la mezcla de asfalto

En un aspecto de la presente invención, se presenta una composición de asfalto epoxi resina que contiene en las proporciones indicadas (A) de 75 a 93%p de asfalto, (B) de 1 a 5%p de epoxi resina y (C) de 6 a 20 %p de polímero termoplástico ácido maleico modificado en el que la concentración total de (A) + (B) + (C) es 100%p y en el que la resina epoxi mencionada anteriormente (B) es un copolímero ternario que incluye (i) alfa-olefina inferior, (ii) acrilato o metacrilato alquilo inferior y (iii) glicidil acrilato o glicidil metacrilato, y las moléculas tienen grupos glicidilo terminales

En un aspecto preferido de la presente invención, la epoxi resina (B) en la composición de asfalto epoxi resina es un copolímero ternario que incluye (i) etileno, (ii) n-butil acrilato o metacrilato y (iii) glicidil acrilato o glicidil metacrilato, y las moléculas contienen grupos glicidilo terminales

En otro aspecto de la presente invención, la epoxi resina (B) en la composición asfalto epoxi resina es un copolímero ternario que incluye (i) de 30 a 90%p etileno, (ii) de 10 a 70 %p n-butil acrilato o metacrilato y (iii) de 0,5 a 30%p de glicidil acrilato o glicidil metacrilato en el que la concentración de (i) + (ii) + (iii) s 100%p, y las moléculas tiene grupos glicidilo terminal

En aun otro aspecto de la presente invención, el polímero termoplástico de ácido maleico modificado (C) en la composición de asfalto epoxi resina incluye (iv) un polímero de punto de fusión de 80 a 105°C, en la que se modificó el copolímero etileno etil acrilato con ácido maleico y la proporción de dicho polímero con respecto a al composición de asfalto epoxi resina es de 0,1 a 18%p y (v) un bloque copolímero de estireno-etileno-butileno-estireno de ácido maleico modificado (SEBS) y la proporción de dicho polímero con respecto a la composición de asfalto epoxi resina es de 2 a 6%p, y en el que la concentración total de (iv) + (v) es de 6 a 20%p

Tal como se describió anteriormente, mientras que las composiciones de asfalto epoxi resina convencionales pueden proporcionar mezclas con excelente resistencia al flujo a altas temperaturas en comparación con los asfaltos modificados altamente viscosos a los cuales se adicionan los materiales termoplásticos modificadores, se indican problemas con la resistencia a la dispersión de agregados y la resistencia al fraccionamiento a bajas temperaturas

En la presente invención, se descubre con sorpresa que puede mejorarse la resistencia al flujo a altas temperaturas, la resistencia al craqueo a bajas temperaturas y la resistencia a la dispersión de los agregados por provocar la reacción de los grupos epoxi de la epoxi resina con excelente flexibilidad a bajas temperaturas con grupos carboxilo de un elastómero termoplástico que tiene una modificación de ácido maleico, lo que mejora la resistencia a la dispersión del agregado y la resistencia al fraccionamiento a bajas temperaturas

Más aún, mientras que las composiciones de asfalto epoxi resina convencionales pueden dar lugar a pavimentos con excelente características de resistencia cuando se completa la reacción entre la epoxi resina y el agente de endurecimiento epoxi (cuando se endurece completamente), las características de resistencia son escasas inmediatamente luego de establecer el pavimento en las etapas iniciales de la reacción entre la epoxi resina y el agente de endurecimiento epoxi y se presenta como problema la formación de marcas por las ruedas en el área

En la presente invención, "pavimento" incluye pavimento de ruta para vehículos

Los polímeros termoplásticos modificados por ácido maleico (C) utilizados en la presente invención tienen un alto punto de fusión y son de naturaleza elástica y también tiene excelente reactividad con las epoxi resinas por lo que es posible mejorar la resistencia al flujo (la resistencia a la formación de marcas por las ruedas) inmediatamente

luego de colocar el pavimento en las etapas iniciales de la reacción entre la epoxi resina y el agente de endurecimiento epoxi

Las epoxi resinas (B) utilizadas en las composiciones de la presente invención son copolímeros ternarios que incluyen (i) una alfa olefina inferior, (ii) acrilato o metacrilato alquilo inferior y (iii) glicidil acrilato o glicidil metacrilato, y las moléculas tienen grupos glicidilo terminales. La alfa olefina inferior (i) es preferiblemente etileno, propileno o butileno y etileno es especialmente deseable porque proporciona excelente resistencia al impacto a bajas temperaturas. El grupo alquilo inferior del alquil acrilato inferior o metacrilato (ii) es preferiblemente metilo, etilo, propilo o butilo, y el grupo butilo es particularmente preferido porque es capaz de proporcionar flexibilidad en particular a la estructura del producto asfalto.

La epoxi resina (B) utilizada en las composiciones de la presente invención es preferiblemente un copolímero ternario que incluye (i) de 30 a 90%p etileno, (ii) de 10 a 70 %p n-butil acrilato o metacrilato y (iii) de 0,5 a 30%p de glicidil acrilato o glicidil metacrilato en el que la concentración de (i) + (ii) + (iii) es 100%p, y las moléculas tienen grupos glicidilo terminal.

Si el contenido de etileno es menos de 30%p puede reducirse el impacto a la resistencia a bajas temperaturas, y si supera el 90% entonces las mezclas con asfalto pueden complicarse. Si el contenido de n-butil acrilato o metacrilato es menor a 10%p entonces puede disminuir la resistencia al agua de la estructura de asfalto, y si supera 70% p entonces puede reducirse la resistencia al impacto. Más aun, la reacción es menos probable si el contenido de glicidil acrilato o glicidil metacrilato es menos de 0,5%p y puede disminuirse la resistencia de la estructura de asfalto, y si supera el 30%p entonces aumenta la viscosidad debido a la reacción y puede ser que no se asegure un uso adecuado del tiempo luego de producir el material combinado antes de colocar el pavimento.

La proporción a la cual se compone la epoxi resina (B) en la composición de asfalto epoxi resina de la presente invención se encuentra preferiblemente en el rango de 1 a 5 %p, en base al peso total de la composición. Si la concentración de epoxi resina (B) del compuesto excede 5%p entonces se acelera el aumento en la viscosidad debido a la reacción, no puede asegurarse el tiempo útil luego de producir el material combinado antes de colocar el pavimento y la operabilidad en el sitio puede ser muy pobre.

A la inversa, si la proporción de la composición epoxi resina es menor a 1%p entonces es menos probable que ocurra la reacción y pueden reducirse las características de resistencia de la composición de resina asfalto epoxi.

Las propiedades preferidas de la epoxi resina incluye un MFR (tasa de flujo de fusión) tal como se indica en JIS K 7210 de 8 a 15 g/10 minutos (200°C, 49 N), y punto de transición vítrea indicado utilizando el método de viscoelasticidad de no más de -45°C.

Si el MFR es menor a 8 g/10 minutos se trata entonces de una pobre operabilidad en el sitio, y viceversa si supera los 15 g/10 minutos entonces la resistencia al desempeño es menor. Si el punto de transición vítrea por el método de viscoelasticidad dinámico supera los -45°C, entonces la resistencia a la curvatura en un ensayo de curvatura como el que se describe en la página 526 del Manual "Pavement Test Methods Handbook" (Nipón Dorokyo Kai, 1988), como medida de la resistencia al fraccionamiento a bajas temperaturas es menor y la resistencia al fraccionamiento es pobre.

En la presente invención, la proporción de la composición de polímero termoplástico modificado por ácido maleico (c) es tal que se incluye de 6 a 20%p de la composición de resina asfalto epoxi de la presente invención.

Si la concentración de polímero termoplástico de ácido maleico modificado (c) compuesto puede ser menor a 6%p entonces no alcanza la

reacción de endurecimiento y la resistencia de la composición de asfalto epoxi resina puede no ser la adecuada. Más aun, si la concentración de polímero termoplástico ácido maleico modificado (C) supera el 20% p entonces la viscosidad de la composición de asfalto epoxi resina en sí misma aumenta, y la operabilidad se vuelve más pobre, se aumenta la viscosidad debido a que se acelera la reacción de los grupos epoxilo y el tiempo útil antes de la colocación no puede asegurarse adecuadamente.

Las poliolefinas maleinadas, como ser polietileno maleinado y polipropileno maleinado, copolímeros etilen vinil acetato maleinado, resinas de petróleo producidas a partir de fracciones de petróleo modificadas en ácido maleico, copolímeros etil acrilato etileno modificados en ácido maleico y copolímeros bloque de estireno-etileno-butileno-estireno ácido maleico (SEBS), por ejemplo, pueden citarse como polímeros termoplásticos ácido maleico modificados de esta invención. Estos polímeros termoplásticos de ácido maleico modificados (C) son efectivos como agentes de endurecimiento para los compuestos epoxilo de la presente invención. Sin embargo, en algunas instancias, polietileno maleinado, polipropileno maleinado, copolímero etileno-vinil acetato maleinado y las resinas de petróleo producidas a partir de fracciones de petróleo de ácido maleico modificadas pueden no tener estabilidad térmica deseable a altas temperaturas, y las resinas de petróleo producidas a partir de fracciones de petróleo ácido maleico modificado puede también ser bajas en términos de resistencia al impacto a bajas temperaturas. Más aun, las propiedades de mezcla del polietileno maleinado con asfalto también puede ser difícil.

Los polímeros termoplásticos ácido maleico modificados (C) de la presente invención son los más deseables de forma tal que el polímero termoplástico ácido maleico modificado incluye (iv) un polímero con un punto de fusión de 80 a 105°C en la que un copolímero etileno-acrilato de etilo se modifica con ácido maleico y la proporción de dicho polímero con respecto a la composición de asfalto epoxi resina es de 0,1 a 18%p, y (v) un copolímero bloque estireno-etileno-butileno-estireno ácido maleico modificado (SEBS) y la proporción de dicho polímero con respecto

a la composición resina epoxi asfalto es de 2 a 6%p, y en el que la concentración total de (iv) + (v) es de 6 a 20%p

Si el punto de fusión del copolímero etileno-etil acrilato ácido maleico modificado (iv) en el polímero termoplástico ácido maleico modificado es menor a 80°C entonces puede haber colapso void y marca por ruedas. Inversamente, si el punto de fusión supera los 105°C entonces puede haber separación al almacenar la composición de asfalto que contiene asfalto y copolímero acrilato etilo etileno ácido maleico modificado y no solamente puede ser difícil para asegurar la resistencia del pavimento en sí mismo, pero puede también ser difícil el transporte y la operabilidad en el sitio. Si hay menos de 0,1%p de copolímero etileno-etilo acrilato ácido maleico modificado entonces puede disminuir la resistencia de la composición de resina asfalto epoxi. Inversamente, si supera el 18%p entonces aumenta la viscosidad lo que puede empobrecer la operabilidad en el sitio.

Más aun, cuando se incluye el bloque estireno-etileno-butileno-estireno ácido maleico modificado (SEBS) en el polímero termoplástico ácido maleico modificado, la proporción de SEBS ácido maleico modificado en la composición de asfalto epoxi resina más deseablemente es de 2 a 6%p. Si el contenido de ácido maleico modificado SEBS supera el 6%p entonces puede acelerarse el aumento en la viscosidad debido a la reacción, no puede asegurarse el tiempo útil desde la producción del material combinado a la colocación en el sitio y la operabilidad en el sitio puede empobrecerse. Inversamente, si es menor a 2% entonces la reacción puede ser difícil y puede disminuir la resistencia de la composición de asfalto epoxi resina. En términos de las propiedades del SEBS ácido maleico modificado, el MFR indicado en JIS K 7210 es preferiblemente de 3 a 6 g/10 minutos, y el valor de ácido es preferiblemente de 5 a 15 CH₃ONa/g. Más aun, el estireno en la relación estireno/etileno-butileno es preferiblemente de 25 a 35%p. Si el MFR es menor a 3 g/10 minutos entonces la operabilidad en el sitio puede empobrecerse como resultado de un aumento en la viscosidad, y si supera 6 g/10 minutos puede haber una disminución en la resistencia de la mezcla asfalto epoxi resina. Si el valor de ácido del SEBS modificado con ácido maleico es menor a 5 mg

CH₃ONa/g entonces la reactividad puede ser baja y la resistencia final de la mezcla epoxi resina puede disminuir Inversamente si supera 15 mg de CH₃ONa/g entonces la reactividad puede ser muy alta, el aumento en la viscosidad se acelera y puede ser difícil para asegurar el tiempo útil y la operabilidad en sitio se empobrece

No hay limitaciones particulares en el asfalto (A) utilizada en la presente invención siempre que sea un asfalto que puede utilizarse para el pavimento Pueden utilizarse los asfaltos indicados en la Tabla 1 de JIS k 2207 y los asfaltos de la tabla 3 3 4 de la página 51 de la revisión Japanese Road Association Inc , de fecha enero 13 de 1997 Además, los asfaltos desarenados indicados en el método de desarenado de propano en la página 308 y los extractos que se representan a continuación en el método furfural de la página 304 de la publicación de la Petroleum Society "New Petroleum Dictionary" (1982) también se utilizan convenientemente

El asfalto (A) está presente en la composición de asfalto epoxi resina de la presente invención en concentraciones en el rango de 75 a 93%p, en base a la concentración total de asfalto (A), epoxi resina (B) y polímero termoplástico ácido maleico modificados (C)

En un aspecto de la presente invención, el asfalto (A) utilizado puede incluir convenientemente un asfalto con combustible Por ejemplo, puede utilizarse el asfalto extendido con combustible de extracción con disolvente a base de petróleo La concentración de asfalto relativo al combustible en el asfalto con combustible extendido puede encontrarse convenientemente en el rango de 20 a 90%p, con respecto a la concentración total de asfalto y combustible

La posibilidad de la pérdida de líquido surge en los casos en que se utilizan epoxi resinas líquidas Sin embargo, las epoxi resinas mencionadas anteriormente utilizadas en la presente invención son sólidos del tipo precipitados a temperaturas normales y pueden ser ensacados en cantidades requeridas para hacer un material combinado e introducido y mezclado cuando produce el material combinado

Consecuentemente, la manipulación es sencilla en el sitio de producción y se mejora también la seguridad

La presente invención proporciona composiciones asfalto epoxi resina con las cuales se mejora la resistencia a la formación de marcas por las ruedas porque aumentan las características de resistencia inmediatamente luego de coloca el pavimento y con las cuales mejora la resistencia al flujo a altas temperaturas, la resistencia al fraccionamiento a bajas temperaturas y la resistencia a la dispersión de agregados de la mezcla de asfalto

La presente invención proporciona además el uso de composiciones de resina asfalto epoxi como se describen anteriormente para aplicaciones en pavimento

La presente invención se describe a continuación con referencia a los siguientes ejemplos, que no limitan el alcance de la invención de ninguna manera

EJEMPLOS

A continuación se describen las propiedades de los componentes individuales utilizados en los ejemplos y ejemplos comparativos

Asfalto desarenado disolvente

Se trata de un asfalto de inserción de aguja 8, punto de ablando 66,5°C, densidad a 15°C de 1028 kg/m³ y punto de encendido de 352°C

Combustible de Extracción Disolvente a base de petróleo

Material de viscosidad a 100°C de 0,07 Pa s, fracción aromática 33%p, fracción nafteno 26%p, fracción parafina 41% y punto de encendido 254°C

Resina Epoxi (1)

Copolímero ternario a base de etileno-éster ácido acrílico-acrilato glicídil, con densidad 940 kg/m³, punto de fusión 74°C, punto de

transición vítrea -55°C , resistencia a la tensión 5 MPa, elongación a punto de quebrado 90% (JIS K 6723) y dureza (orilla A) 73

Resina Epoxi (11)

Una resina epoxi tipo A bisfenol A, de las cuales las propiedades son la viscosidad (25°C) 13,5 Pa s, epoxi equivalente 200, gravedad específica (25°C) 1,17 y peso molecular 380

Polímeros Termoplásticos

- (i) Copolímero etileno-etil acrilato maleico anhídrido con densidad 930 kg/m³, punto de fusión 100°C , resistencia al quiebre de la tensión 686 N/cm², elongación en la ruptura 500% (JIS K 6730), rigidez a la flexibilidad 490 N/cm² (ASTM D 747)
- (ii) Un bloque estireno-etileno-butileno-estireno ácido maleico modificado (SEBS), gravedad específica 0,92, dureza (Orilla A) 84 (JIS K 6253), tensión 300% 4,4 MPa, resistencia a la tensión 22 MPa, elongación 600% (JIS K 6251) y equivalente ácido 10 mg CH₃ONa/g

Método de Mezclado y Producción de Muestra

- (1) El polímero termoplástico maleinado o polímero termoplástico se adiciona a un asfalto extendido de combustible con asfalto desarenado disolvente y petróleo de extracción disolvente a base de petróleo que se mantiene a temperatura de 180°C y se mezcla durante 2 horas y se mezcla a temperatura de 180°C a una tasa de agitación de mezclado de 3000 rpm con un homomezclador. Esta mezcla líquida es el líquido A.
- (2) El líquido A que se mantiene a 170°C y la epoxi resina se mezclan durante 5 minutos y se mezclan a temperaturas de 170°C en una tasa de agitación del mezclado de 3000 rpm con un homomezclador para preparar una composición de resina epoxi de asfalto. Esta composición de asfalto epoxi resina se mezcla inmediatamente con el agregado que se representa en la Tabla 1 que se mantiene a 175°C para prepararse de acuerdo con la formulación de mezcla de asfalto que se representa en la tabla 1.

- (3) Luego de la mezcla, se introduce la mezcla de asfalto en un marco de moldeo de muestra de ensayo de estabilidad de Marshall y en un marco de moldeo de muestra de ensayo de rastreo de rueda como se describe en las páginas 506 y 539 del "Pavement Test Methods Manual", publicado por Nippon Doro Kyokai (Co) (1988), y los marcos de ensayo se introducen en un horno que se mantiene a temperaturas de 170°C y madura durante 90 minutos. Luego de madurar durante 90 minutos se remueven las muestras del horno y se ajusta la muestra de estabilidad de Marshall a una temperatura de muestra de 155°C y se pisa cincuenta veces con el martillo de Marshall. La muestra de rastreo de rueda se ajusta a la temperatura de la muestra de 155°C y se rueda. Se utilizan las muestras para la fuerza inicial. Las muestras de fuerza inicial se remueven del marco de moldeo de muestra de Marshall y del marco de moleo de la muestra de rastreo de la rueda y se dejan madurar durante 24 horas en un horno a 160°C para proporcionar muestras de fuerza final.

El ensayo de rastro de rueda descrito en la página 539 de "Pavement Test Methods Manual" publicado por Nipón Doro Kyokai (Co) (1988) se lleva a cabo como método para evaluar la resistencia al flujo de la muestra de resistencia inicial de cada composición de resina asfalto epoxi que se representa en las tablas 1 y 2 para los ejemplos 1 a 6 y los ejemplos comparativos 1 a 9. Además, las medidas de resistencia a la curvatura del ensayo de curvatura descrito en la página 562 del "Pavement Test Methods Manual", publicado por Nippon Doro Kyokai (Co) (1988) como medio para evaluar la resistencia al fraccionamiento a bajas temperaturas, y se realizaron ensayos Cantabro descritas en la página 7 del "Pavement Test Methods Manual Supplement" publicado por Nippon Doro Kyokai (Co) (1997) como medio para evaluar la resistencia a la dispersión de los agregados con las muestras de fuerza final de cada composición resina asfalto epoxi. La temperatura de ensayo en el ensayo de Cantabro fue 0°C. Más aun, el ensayo de separación descrito en la página 29 de "Reports Concerning the Viscosity of Asphalt (Reporte 5) Eight-time Verification Test" (publicado por Sekiyu Gakkai, 1988), se llevó a cabo según los términos de estabilidad de almacenamiento como evaluación de la estabilidad de almacenamiento cuando se lleva a cabo el

almacenamiento de tanque Más aun, cuando surge un aumento repentino en la viscosidad como resultado de la reacción de la composición de asfalto epoxi resina luego de producir el material combinado y antes de colocarlo en el sitio, la operabilidad se vuelve más pobre y se miden así los tiempos de reacción y la viscosidad

El rango de viscosidad óptimo para una composición de resina asfalto epoxi es preferiblemente de 2 a 3 Pa s considerando la operabilidad Si es menor a 2 Pa s hay entonces caída del asfalto (el asfalto en la parte superior fluye hacia la parte inferior) y no puede obtenerse una mezcla uniforme, y si supera 3 Pa s se endurece la mezcla cuando se establece el pavimento y es difícil formar una superficie de pavimento uniforme Por lo tanto, se considera que la operabilidad en el sitio es buena si la viscosidad es menor a 3 Pa s luego de 120 minutos Consecuentemente, el tiempo desde la primera mezcla hasta que la viscosidad alcance 3 Pa s se considera el tiempo útil Las medidas se hacen en base al viscosímetro de rotación Brookfield Co (Spindle Número SC4-27, velocidad de medida 20 rpm, temperatura de medida 170°C) Los resultados medidos se representan en las Tablas 1 y 2

Tabla 1

		Concentración de agregados y compuesto asfalto epoxi resina
Agregado	Piedra fraccionada nº6	82%p
	Arena ás pera	13%p
	Polvillo de piedra	5%p
Composición de Asfalto epoxi resina		5%p (vs agregado)

Tabla 2

Composición		Ej 1	Ej 2	Ej 3
Liquido A	Solvente asfalto desarenado (%p)	26,0	55,0	51,0
	Solvente comb extraido a base de petróleo (%p)	51,0	32,0	34,0
	Polímero termoplás tico (i) (%p)	18,0	8,0	8,0
	Polímero termoplás tico (ii) (%p)	2,0	4,0	4,0
Epoxi resina (i) (%p)		3,0	1,0	3,0
Epoxi resina (ii) (%p)		-		
Estabilidad dinámica *1 (tiempo/mm)		21,000	7,000	9,000
Resistencia a la curvatura*2 (x 10 ³)		4,15	4,50	5,25
Factor de Pérdida Cantabro *2 (%)		12,0	18,0	12,5
Estabilidad de almacenamiento (separación o no)		Sin separación	Sin separación	Sin separación
Tiempo útil (minutos)		0	0	0

*1 indica con la muestra de resistencia inicial, *2 indica con la muestra de resistencia final, Tiempo útil 0 Más de 120 minutos, X Menos de 120 minutos

Tabla 3

Composición		Ej 4	Ej 5	Ej 6
Líquido A	Solvente asfalto desarenado (%p)	47,0	64,0	36,0
	Solvente comb extraído a base de petróleo (%p)	36,0	27,0	45,0
	Polímero termoplástico (i) (%p)	8,0	4,0	10,0
	Polímero termoplástico (ii) (%p)	4,0	2,0	6,0
Epoxi resina (i) (%p)		5,0	3,0	3,0
Epoxi resina (ii) (%p)		-		
Estabilidad dinámica *1 (tiempo/mm)		10,500	5,725	21,000
Resistencia a la curvatura*2 (x 10 ⁻³)		6,00	4,50	5,25
Factor de Pérdida Cantabro *2 (%)		10,2	21,0	12,0
Estabilidad de almacenamiento (separación o no)		Sin separación	Sin separación	Sin separación
Tiempo útil (minutos)		0	0	0

*1 indica con la muestra de resistencia inicial, *2 indica con la muestra de resistencia final, Tiempo útil 0 Más de 120 minutos, X Menos de 120 minutos

Tabla 4

Composicion		Comp Ej 1	Comp Ej 2	Comp Ej 3
Liquido A	Solvente asfalto desarenado (%p)	57,0	47,0	76,0
	Solvente comb extraido a base de petróleo (%p)	31,0	36,0	21,0
	Polímero termoplás tico (i) (%p)	8,0	8,0	-
	Polímero termoplás tico (ii) (%p)	4,0	4,0	-
Epoxi resina (i) (%p)		-	-	3,0
Epoxi resina (ii) (%p)		-	5,0	-
Estabilidad dinámica *1 (tiempo/mm)		6,300	9,000	1,050
Resistencia a la curvatura*2 (x 10 ³)		3,75	3,00	2,15
Factor de Pérdida Cantabro *2 (%)		25,6	36,2	37,3
Estabilidad de almacenamiento (separación o no)		Sin separación	Sin separación	Sin separación
Tiempo útil (minutos)		0	0	0

*1 indica con la muestra de resistencia inicial, *2 indica con la muestra de resistencia final, Tiempo útil 0 Más de 120 minutos, X Menos de 120 minutos

Tabla 5

Composición		Comp Ej 4	Comp Ej 5	Comp Ej 6
Líquido A	Solvente asfalto desarenado (%p)	32,7	46,0	68,8
	Solvente comb extraído a base de petróleo (%p)	43,3	35,0	21,2
	Polímero termoplástico (i) (%p)	9,0	9,0	-
	Polímero termoplástico (ii) (%p)	12,0	4,0	5,0
Epoxi resina (i) (%p)		3,0	6,0	5,0
Epoxi resina (ii) (%p)		-	-	-
Estabilidad dinámica *1 (tiempo/mm)		31,500	15,750	5,250
Resistencia a la curvatura*2 (x 10 ³)		2,85	6,25	2,15
Factor de Pérdida Cantabro *2 (%)		37,0	12,0	29,3
Estabilidad de almacenamiento (separación o no)		Sin separación	Sin separación	Sin separación
Tiempo útil (minutos)		X	X	0

*1 indica con la muestra de resistencia inicial, *2 indica con la muestra de resistencia final, Tiempo útil 0 Más de 120 minutos, X Menos de 120 minutos

Tabla 6

Composición		Comp Ej 7	Comp Ej 8	Comp Ej 9
Líquido A	Solvente asfalto desarenado (%p)	25,0	29,6	18,6
	Solvente comb extraído a base de petróleo (%p)	50,0	46,4	63,0
	Polímero termoplástico (i) (%p)	21,0	20,2	8,0
	Polímero termoplástico (ii) (%p)	3,0	1,0	3,0
Epoxi resina (i) (%p)		1,0	3,0	8,0
Epoxi resina (ii) (%p)		-	-	-
Estabilidad dinámica *1 (tiempo/mm)		9,000	21,000	15,750
Resistencia a la curvatura*2 (x 10 ³)		5,25	4,05	1,95
Factor de Pérdida Cantabro *2 (%)		26,3	19,5	31,5
Estabilidad de almacenamiento (separación o no)		separación	separación	Sin separación
Tiempo útil (minutos)		0	X	X

*1 indica con la muestra de resistencia inicial, *2 indica con la muestra de resistencia final, Tiempo útil 0 Más de 120 minutos, X Menos de 120 minutos

REIVINDICACIONES

- 1 Una composición de epoxi asfalto resina con proporciones indicadas de (A) de 75 a 93%p de asfalto, (B) de 1 a 5%p de epoxi resina y (C) de 6 a 20 %p de polímero termoplástico ácido maleico modificado en el que la concentración total de (A) + (B) + (C) es 100%p y en el que la resina epoxi antesmencionada (B) es un copolímero ternario que incluye (i) alfa olefina inferior, (ii) acrilato alquilo inferior o metacrilato y (iii) glicidil acrilato o glicidil metacrilato y las moléculas tienen grupos glicidil terminales
- 2 Una composición de resina asfalto epoxi de acuerdo con la reivindicación 1, en el que (i) la alfa olefina inferior es etileno, propileno o butileno
- 3 Una composición de asfalto epoxi resina según la reivindicación 1 o 2, en el que el grupo alquilo inferior del acrilato alquilo inferior o metacrilato (ii) es un grupo metilo, etilo, propilo o butilo
- 4 Una composición de asfalto epoxi resina según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el epoxi resina (B) es un ternario copolímero que incluye (i) etileno, (ii) n-butilo acrilato o metacrilato y (iii) glicidil acrilato o glicidil metacrilato, y moléculas con grupos glicidilo terminales
- 5 Una composición de asfalto epoxi resina según las reivindicaciones 1 a 4, en el que la epoxi resina (B) es un copolímero terciario que incluye (i) de 30 a 90%p de etileno, (ii) de 10 a 70%p de n-butil acrilato o metacrilato y (iii) de 0,5 a 30%p de glicidil acrilato o glicidil metacrilato, en el que la concentración total de (i) + (ii) + (iii) es 100%p, y las moléculas contienen grupos glicidilo terminales
- 6 Una composición de asfalto epoxi resina según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el polímero termoplástico de ácido maleico modificado (C) se selecciona de uno o más compuestos de poliolefinas maleinadas, como ser polietileno maleinado y polipropileno maleinado, como ser polietileno

maleinado y polipropileno maleinado, copolímeros acetato vinilo etileno maleinados, resinas de petróleo producidas a partir de fracciones de petróleo de ácido maleico modificado, copolímeros etileno acrilato de etilo ácido maleico modificado, y bloque estireno-etileno-butileno-estireno ácido maleico modificado (SEBS)

- 7 Una composición de asfalto epoxi resina, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el polímero termoplástico ácido maleico modificado (C) incluye (iv) un polímero de punto de fusión de 80 a 105 °C en el que se modifica un copolímero etileno-etilo acrilato con ácido maleico y la proporción de dicho polímero con respecto a la composición de asfalto epoxi resina es de 0,1 a 18%p, y (v) un bloque estireno-etileno-butileno-estireno ácido maleico modificado (SEBS) y la proporción de dicho polímero con respecto a la composición de asfalto epoxi resina es de 2 a 6%p, y en el que la concentración total de (iv) + (v) es de 6 a 20%p
- 8 Una composición de asfalto epoxi resina según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que el asfalto es asfalto extendido al combustible
- 9 El uso de una composición de asfalto epoxi resina según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 para aplicaciones en pavimento

FCC//ID-000427/WPCL6448

Cns C-2005-00014683

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY REPORT ON PATENTABILITY

(Chapter II of the Patent Cooperation Treaty)

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference TS 8072 PCT		FOR FURTHER ACTION See Form PCT/PEA416	
International application No PCT/EP2004/051220		International filing date (day/month/year) 24 06 2004	Priority date (day/month/year) 25 06 2003
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C08L95/00			
Applicant SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ B V			
1 This report is the international preliminary examination report, established by this International Preliminary Examining Authority under Article 35 and transmitted to the applicant according to Article 36 2 This REPORT consists of a total of 4 sheets, including this cover sheet 3 This report is also accompanied by ANNEXES, comprising a ☐ sent to the applicant and to the International Bureau a total of sheets, as follows ☐ sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis of this report and/or sheets containing rectifications authorized by this Authority (see Rule 70 16 and Section 607 of the Administrative Instructions) ☐ sheets which supersede earlier sheets, but which this Authority considers contain an amendment that goes beyond the disclosure in the international application as filed, as indicated in item 4 of Box No I and the Supplemental Box b ☐ (sent to the International Bureau only) a total of (indicate type and number of electronic carrier(s)) , containing a sequence listing and/or tables related thereto, in computer readable form only, as indicated in the Supplemental Box Relating to Sequence Listing (see Section 802 of the Administrative Instructions)			

Box No	Basis of the report
1	With regard to the language, this report is based on the international application in the language in which it was filed, unless otherwise indicated under this item ☐ This report is based on translations from the original language into the following language , which is the language of a translation furnished for the purposes of ☐ international search (under Rules 12.3 and 23.1(b)) ☐ publication of the international application (under Rule 12.4) ☐ international preliminary examination (under Rules 55.2 and/or 55.3)
2	With regard to the elements* of the international application, this report is based on <i>(replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report)</i> Description, Pages 1-19 as originally filed Claims, Numbers 1-9 as originally filed ☐ a sequence listing and/or any related table(s) - see Supplemental Box Relating to Sequence Listing
3	☐ The amendments have resulted in the cancellation of ☐ the description, pages ☐ the claims, Nos ☐ the drawings, sheets/figs ☐ the sequence listing (<i>specify</i>) ☐ any table(s) related to sequence listing (<i>specify</i>)
4	☐ This report has been established as if (some of) the amendments annexed to this report and listed below had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)) ☐ the description, pages ☐ the claims, Nos ☐ the drawings, sheets/figs ☐ the sequence listing (<i>specify</i>) ☐ any table(s) related to sequence listing (<i>specify</i>) * If item 4 applies, some or all of these sheets may be marked "superseded "

INTERNATIONAL PRELIMINARY REPORT
ON PATENTABILITY

International application No
PCT/EP2004/051220

Box No V Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability, citations and explanations supporting such statement

1 Statement

Novelty (N)	Yes	Claims	1-9
	No	Claims	
Inventive step (IS)	Yes	Claims	1-9
	No	Claims	
Industrial applicability (IA)	Yes	Claims	1-9
	No	Claims	

2 Citations and explanations (Rule 70 7)

see separate sheet

**INTERNATIONAL PRELIMINARY
REPORT ON PATENTABILITY
(SEPARATE SHEET)**

International application No

PCT/EP2004/051220

Re Item V

- 1 The following document is referred to in this communication
D1 WO 96/23840 A (ELF-ATOCHEM) 8 August 1996 (1996-08-08)

2 Novelty

2 1 None of the documents of the prior art disclose all the features of the present application. The subject matter of the claims of the present application appears to be new according to Article 33 (2) PCT.

3 Inventive Step

3 1 D1 (the references in parenthesis applying to this document) is considered to be the closest prior art, because it deals with epoxy resin-asphalt compositions. Example 7 describes an asphalt-epoxy resin composition containing maleic anhydride grafted polypropylene (as component E). On page 4, lines 18 and 19 of D1 the skilled person is advised to use up to 10 parts (of component E) on 100 parts asphalt. Since no surprising technical effect has been identified by the applicant, the present claimed range appears to be little more than an arbitrary selection from the subject matter of D1. Hence, the subject matter of present claim 1 does not appear to involve an inventive step according to Article 33 (3) PCT.

3 2 The subject matter of claims 2-9 would appear little more than normal procedural variations obvious to the skilled person in the field of asphalt compositions. Therefore the subject matter of said claims do not contain any features which, in combination with the features of any claim to which they refer, meet the requirements of the PCT in respect of inventive step (Article 33(2) and (3) PCT).

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/EP2004/051220

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C08L95/00		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C08L		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, PAJ		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 96/23840 A (ELF-ATOCHEM) 8 August 1996 (1996-08-08) page 2, line 10 - page 3, line 10 page 4, line 18 - line 27, claims 1-9, examples 7,8	1-9
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol 1998, no 12, 31 October 1998 (1998-10-31) & JP 10 182982 A (SHOWA SHELL SEKIYU KK), 7 July 1998 (1998-07-07) abstract	1-9
A	US 5 604 274 A (GALLAGHER ET AL) 18 February 1997 (1997-02-18) column 3, line 15 - column 4, line 49, claim 1	1
-/-		
☒ Further documents are listed in the continuation of box C. ☒ Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "I" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 12 November 2004		Date of mailing of the international search report 17/12/2004
Name and mailing address of the ISA European Patent Office P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 051 spe nl, Fax: (+31-70) 340-3018		Authorized officer Bourgonje, A

Form PCT/ISA/E210 (several sheets) (January 2004)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/051220

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 6 117 926 A (ENGBER ET AL) 12 September 2000 (2000-09-12) column 5, line 36 - column 6, line 38 column 10, line 6 - line 17 column 11, line 26 - line 35, claim 1	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/EP2004/051220

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9623840	A	08-08-1996	JP 8199073 A	06-08-1996
			JP 8209001 A	13-08-1996
			AT 220705 T	15-08-2002
			CA 2186787 A1	08-08-1996
			CN 1166850 A	03-12-1997
			CZ 9602863 A3	12-03-1997
			DE 69622327 D1	22-08-2002
			DE 69622327 T2	27-02-2003
			EP 0754205 A1	22-01-1997
			ES 2179174 T3	16-01-2003
			FI 963868 A	27-11-1996
			WO 9623840 A2	08-08-1996
			JP 10502701 T	10-03-1998
			NO 964147 A	30-09-1996
			US 5708062 A	13-01-1998
JP 10182982	A	07-07-1998	NONE	
US 5604274	A	18-02-1997	US 5576363 A	19-11-1996
			AU 4518096 A	19-07-1996
			WO 9620250 A1	04-07-1996
US 6117926	A	12-09-2000	US 6399680 B1	04-06-2002
			AT 242297 T	15-06-2003
			AU 711042 B2	07-10-1999
			AU 5361996 A	02-10-1996
			CA 2215237 A1	19-09-1996
			DE 69628553 D1	10-07-2003
			DE 69628553 T2	29-04-2004
			EP 0815170 A1	07-01-1998
			ES 2194984 T3	01-12-2003
			PL 322251 A1	19-01-1998
			WO 9628513 A1	19-09-1996

PATENT COOPERATION TREATY

From the
INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINING AUTHORITY

To

SHELL INTERNATIONAL B V
Intellectual Property Services
P O Box 384
NL-2501 CJ The Hague
PAYS-BAS

5578 61
11 ABZ 17 2005
Tax
PCT Ted
BEH
NOTIFICATION OF TRANSMITTAL OF
THE INTERNATIONAL PRELIMINARY
REPORT ON PATENTABILITY
(PCT Rule 71.1) - 101

Date of mailing
(day/month/year)

25 11 2005

Applicant's or agent's file reference
TS 8072 PCT

IMPORTANT NOTIFICATION

International application No
PCT/EP2004/051220

International filing date (day/month/year)
24 06 2004

Priority date (day/month/year)
25 06 2003

Applicant
SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ B V

- 1 The applicant is hereby notified that this International Preliminary Examining Authority transmits herewith the international preliminary report on patentability and its annexes, if any, established on the international application
- 2 A copy of the report and its annexes, if any, is being transmitted to the International Bureau for communication to all the elected Offices
- 3 Where required by any of the elected Offices, the International Bureau will prepare an English translation of the report (but not of any annexes) and will transmit such translation to those Offices

4 REMINDER

The applicant must enter the national phase before each elected Office by performing certain acts (filing translations and paying national fees) within 30 months from the priority date (or later in some Offices) (Article 39(1)) (see also the reminder sent by the International Bureau with Form PCT/IB/301)

Where a translation of the international application must be furnished to an elected Office, that translation must contain a translation of any annexes to the international preliminary report on patentability. It is the applicant's responsibility to prepare and furnish such translation directly to each elected Office concerned.

For further details on the applicable time limits and requirements of the elected Offices, see Volume II of the PCT Applicant's Guide.

The applicant's attention is drawn to Article 33(5), which provides that the criteria of novelty, inventive step and industrial applicability described in Article 33(2) to (4) merely serve the purposes of international preliminary examination and that "any Contracting State may apply additional or different criteria for the purposes of deciding whether, in that State, the claimed invention is patentable or not" (see also Article 27(5)). Such additional criteria may relate, for example, to exemptions from patentability, requirements for enabling disclosure, clarity and support for the claims.

Name and mailing address of the international
preliminary examining authority



European Patent Office - P B 5818 Patentaan 2
NL-2280 HV Rijswijk - Pays Bas
Tel +31 70 340 2040 Tx 31 651 epo nl
Fax +31 70 340 3016

Authorized Officer

Dekker, M

Tel +31 70 340 4046



Extrakti Publication
Folio 62

SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO
 Radicación: 80129500 00000000 Folios: 63
 Fecha (AMD): 2005-12-23 12:58:57
 Trámite: 011 PCT-PATENT 379 FASE NACI 411 PRESENCIAL
 Dependencia: 2664 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 05 - 94,219
 FECHA DICIEMBRE 12 DE 2005

***** CONSIGNACION *****

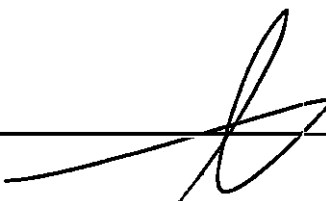
DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	Vr. PAGO
CAVELIER ABOGADOS	CONSIGNACION	BANCO POPULAR	050-00110-6	27496715	12/12/2005	36,330,000 00

***** CONCEPTO *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-01 SOLICITUDES	1 TRAMITES DE SOL DE PATENTE DE IN	443,000 00
		TOTAL *	\$ 443,000 00

SON CUATROCIENTOS CUARENTA Y TRES MIL PESOS

RESPONSABLE



RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No _____

010 06448-841-005-7

63

SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO
Radicación: 64129566 00000000 Folios: 64
Fecha (RM): 2005-12-23 12:38:57
Trámite: 011 PCI PATENT 379 FASE NAL. 411 PRESENTAL
Dependencia: 2020 DIVISION DE MARCAS ORACIONES

REQUISITOS NECESARIOS PARA PRESENTACION Y AGILIZACION DEL
TRAMITE

	USUARIO	RADICADOR
PATENTE DE INVENCION	()	()
MODELO DE UTILIDAD	()	()
- Indicación de que se solicita la concesion de una patente	()	()
- Datos de identificación del solicitante o de la persona que se presenta la solicitud	()	()
- Descripción de la invención	()	()
- Dibujos de ser estos pertinentes	()	()
- Comprobante de Pago de las tasas establecidas	()	()
COMPLETA ()	INCOMPLETA ()	()

DISEÑO INDUSTRIAL ()		
- Indicación de que se solicita el registro de Diseño Industrial	()	()
- Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud	()	()
- Representación gráfica o fotográfica del Diseño Industrial o muestra del Material que incorpora el diseño	()	()
- Comprobante de pago de las tasas establecidas	()	()
COMPLETA ()	INCOMPLETA ()	()

ESQUEMA DE TRAZADO ()		
- Indicación de que solicita el registro de un Esquema de trazado	()	()
- Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta La solicitud	()	()
- Representación grafica del esquema de trazado	()	()
- Comprobante de pago de las tasas establecidas	()	()
COMPLETA ()	INCOMPLETA ()	()

Firma Responsable 

Fecha

64 65

REPUBLICA DE COLOMBIA
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

Bogotá,
2020

Doctor(a)
FERRERO EMILIO
Apoderado(a) y/o Representante de
SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ B V

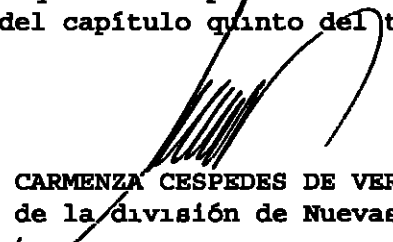
REFERENCIA	Radicación No	5 129500
	Solicitud internacional	EP2004/051220
	Fecha inicio fase nacional	25/01/2006
	Trámite	11
	Evento	379
	Actuación	430
	Oficio No	1844

Como resultado del examen de forma, realizado con fundamento en el artículo 38 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, artículo 27 del Tratado de Cooperación en Materia de Patentes (PCT), regla 51 bis del Reglamento y Circular Única de la Superintendencia de Industria y Comercio, se le comunica que

1 La solicitud no contiene la copia del documento en que consta la cesión del derecho a la patente del inventor al solicitante o a su causante (Art 26-k) Decisión 486

En cumplimiento de lo dispuesto por el artículo 39 de la Decisión 486, se le requiere para que dentro del término de dos meses siguientes a la fecha de notificación del presente oficio, complete los requisitos anteriormente enunciados. En caso de no dar cumplimiento al presente requerimiento, la solicitud se considerará abandonada y perderá su prelación.

Notifíquese el presente oficio conforme a lo dispuesto en el numeral 5.2, literal e), del capítulo quinto del título primero de la Circular Única No 10 de 2001.


ALIX CARMENZA CESPEDES DE VERGEL
Jefe de la División de Nuevas Creaciones

El anterior requerimiento fue notificado por fijación en lista de fecha _____
adpall 17 FEB. 2006

170206
170206

170206