

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 878 250**

51 Int. Cl.:

**C08L 95/00** (2006.01)

**C08L 71/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.06.2007 PCT/FR2007/051384**

87 Fecha y número de publicación internacional: **12.12.2007 WO07141458**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.06.2007 E 07788968 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.04.2021 EP 2035504**

54 Título: **Productos bituminosos y emulsiones acuosas a base de productos bituminosos y su utilización**

30 Prioridad:

**06.06.2006 FR 0652035**  
**13.11.2006 US 858568 P**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**18.11.2021**

73 Titular/es:

**ARKEMA FRANCE (100.0%)**  
**420 rue d'Estienne d'Orves**  
**92700 Colombes, FR**

72 Inventor/es:

**BARRETO, GILLES y**  
**GRAMPRE, LIONEL**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

**ES 2 878 250 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

**DESCRIPCIÓN**

Productos bituminosos y emulsiones acuosas a base de productos bituminosos y su utilización

**Campo de la invención**

5 La presente invención se refiere al campo de la impermeabilización, la construcción y el mantenimiento de revestimientos de carreteras, aceras y pistas de aeropuerto donde se utilizan mezclas de áridos y productos bituminosos.

10 En el ámbito de la presente invención, se entiende por productos o aglomerantes bituminosos, asfalto natural y asfaltos procedentes de aceite mineral y las mezclas que resultan. Los asfaltos obtenidos por craqueo y los alquitranes son también considerados en la presente memoria como productos bituminosos conforme a la presente invención, así como las mezclas que pueden resultar. Los residuos de destilación a vacío, destilación, precipitación (como, por ejemplo, de propano), asfaltos soplados son considerados ejemplos en el ámbito de esta invención. Se consideran igualmente en la presente memoria los asfaltos diluidos con ayuda de disolventes de petróleo, asfaltos diluidos con ayuda de aceites vegetales y asfaltos poliméricos. Los productos bituminosos enumerados anteriormente son anhidros, en la medida de lo posible en la escala de producción industrial pertinente.

15 Se entiende en la presente invención por áridos materiales minerales divididos productos de cantera, agregados de aglomerados, materiales fresados, cenizas del hogar, escorias, así como reciclados de demolición de hormigón.

En lo que sigue, la mezcla de áridos y productos bituminosos se denominará igualmente «mezcla bituminosa».

20 Actualmente se utilizan numerosos procedimientos de producción de mezclas de áridos y productos bituminosos que se pueden clasificar en tres clases distintas: procedimientos de producción a temperatura ambiente, procedimientos a una temperatura mayor que 100 °C y procedimientos a temperaturas intermedias entre la temperatura ambiente y 100 °C, es decir para los que es necesario un aporte de energía térmica para la producción de la mezcla bituminosa permitiendo la presencia de agua líquida en la mezcla bituminosa.

25 Los procedimientos de producción de mezclas bituminosas a temperatura ambiente son aquellos para los que la producción de la mezcla entre aglomerante bituminoso y áridos se hace sin aporte de energía térmica. Se puede citar el recubrimiento de áridos con ayuda de asfalto aditivado con un disolvente volátil para hacerlo suficientemente fluido a temperatura ambiente y permitir un buen recubrimiento de los áridos. La mezcla bituminosa se aplica después con ayuda del material adaptado permitiendo el transporte, la deposición y la compactación. Esta técnica tiende a desaparecer pues consume disolventes en cantidades importantes, disolventes que al evaporarse a la atmósfera crean una contaminación evitable por otras técnicas.

30 Se pueden citar igualmente técnicas de producción en que se utilizan como vector del asfalto, emulsiones o dispersiones de asfalto en un disolvente acuoso. La emulsión o dispersión de asfalto se mezcla con los áridos para asegurar un buen recubrimiento. La mezcla obtenida se aplica a continuación con ayuda del material adaptado que permita el transporte, la deposición y la compactación eventual. Estas técnicas tienen la ventaja de concentrar la fase donde se encuentran temperaturas extremas en la fábrica donde tiene lugar la fabricación de la emulsión. El árido utilizado a temperatura ambiente puede contener agua. Estas técnicas no requieren pues tratamiento térmico de los áridos, lo que limita el consumo de energía durante la producción de la mezcla bituminosa y la producción de partículas de polvo. Además, estando la mezcla a temperatura ambiente, es decir entre aproximadamente 5 °C y 30 °C, las emisiones de compuestos orgánicos volátiles son muy escasas. Sin embargo, las propiedades mecánicas obtenidas con estas mezclas están disminuidas, en general, con respecto a las obtenidas con otras técnicas descritas a continuación, especialmente a edades tempranas. Esta técnica ha encontrado su nicho en el mantenimiento de carreteras para calzadas poco o moderadamente solicitadas, por ejemplo carreteras de red secundaria, espacios de estacionamiento de viviendas unifamiliares o colectivas, de inmuebles, pistas para bicicletas...

45 Esta técnica se aplica especialmente a mezclas bituminosas en frío para las cuales el problema de la aplicación se resuelve en la mayoría de los casos siguiendo las reglas de la técnica, puesto que la mezcla bituminosa en frío se aplica en forma de «sopa» unos segundos después de que haya sido fabricada. Se encuentra por el contrario la etapa necesaria de aumento de cohesión que se hace generalmente sin presión externa, por evolución química y física del sistema aunque en ciertos casos se efectúa una compactación. Esta evolución hace intervenir la coalescencia del asfalto de la emulsión, coalescencia que depende enormemente de la calidad del asfalto y que puede conducir a cohesiones insuficientes a edades tempranas, a pesar del manejo de la máquina de producción según las reglas de la técnica. Por esta razón, el experto en la técnica, cuando tiene elección, prefiere elegir un asfalto que pertenezca a la clase de los asfaltos nafténicos. Estos asfaltos se distinguen de otros por una composición química conteniendo moléculas nafténicas en una cantidad muy significativa. Los asfaltos nafténicos presentan, sin embargo, el inconveniente de producirse en menor cantidad que los otros asfaltos, e incluso no encontrarse a la venta en ciertas zonas geográficas. Cuando el asfalto nafténico no está disponible, la obtención de una buena calidad de las mezclas bituminosas en frío hace necesaria una vigilancia reforzada de la meteorología para evitar las lluvias justo después de la obra y es necesario igualmente el cierre al tráfico en tiempos más prolongados después del final de la obra. Existe una necesidad no satisfecha de mejorar las propiedades de las mezclas bituminosas en frío utilizando asfaltos distintos de los nafténicos.

En los procedimientos a temperatura mayor que 100 °C se utiliza el asfalto en forma anhidra, en un estado de fluidez suficiente para asegurar un buen recubrimiento de los áridos. Para asegurar un buen recubrimiento y buenas propiedades mecánicas finales, es clásico secar los áridos y llevarlos a una temperatura próxima a la del asfalto. Existen dos tipos principales de procedimientos, procedimientos continuos y discontinuos.

5 En un procedimiento continuo, los áridos entran de manera continua en un cilindro caliente que permite el calentamiento de los áridos por radiación de llama. En una zona del cilindro no expuesta a radiación, los áridos que vienen de la zona de secado son recubiertos por el asfalto líquido antes de salir y ser transportados a una tolva de almacenamiento también.

10 En un procedimiento discontinuo, se dispone de una amasadora mantenida a alta temperatura en la que se vierten de manera discontinua las diferentes fracciones granulométricas del árido. Estas son homogeneizadas por amasado, después el asfalto se adiciona por vertido. Posteriormente al amasado, la mezcla entre áridos y producto bituminoso obtenida puede almacenarse en tolvas. La mezcla obtenida se aplica a continuación con ayuda del material adaptado que permite el transporte, el esparcimiento y la compactación eventual. La mezcla obtenida se transporta y se deposita suficientemente caliente para asegurar un buen esparcimiento, un buen alisamiento y una buena compactación eventual. La elección de las temperaturas del procedimiento depende de la clase de asfalto y está generalmente reglamentada. Para los hormigones bituminosos y las gravas de asfalto en Francia, por ejemplo, las temperaturas de las mezclas entre áridos y productos bituminosos a la salida de la planta, con un asfalto puro de penetrabilidad 35/50, son generalmente de 150 °C a 170 °C, incluso de 160 °C a 180 °C cuando las condiciones meteorológicas son más duras; para el esparcimiento la temperatura de las mezclas entre áridos y productos bituminosos es mayor que 130 °C. La norma francesa NF P 98-150 de diciembre de 1992 constituye la referencia sobre la ejecución de firmes de calzadas, capas de unión y capa de rodamiento en mezclas bituminosas hidrocarbonadas, la norma francesa NF P 98-130 de noviembre de 1999 constituye la referencia para hormigones bituminosos semigranulados y la norma francesa NF P 98-138 de noviembre de 1999 constituye la referencia para gravas de asfalto. Imponen una temperatura a la salida de la planta de 150 °C a 170 °C y una temperatura de esparcimiento de 130 °C mínimo para un asfalto puro de penetrabilidad 35/50. No hay restricción sobre la temperatura de compactación, pero esto se efectúa inmediatamente después del esparcimiento de la mezcla para tener la temperatura de comienzo de la compactación lo más próxima posible a la temperatura de la mezcla en el esparcimiento. Es, en efecto, el mantenimiento del asfalto en un estado suficientemente líquido y por tanto suficientemente caliente lo que permite conservar una fluidez suficiente de la mezcla bituminosa para realizar correctamente estas operaciones.

30 Estos dos procedimientos de recubrimiento en caliente para los que se utilizan plantas continuas o discontinuas, son los más empleados si se considera el tonelaje de asfalto consumido a escala mundial, ya sea en construcción de carreteras, en mantenimiento de carreteras o en el campo de la impermeabilización. Hacen referencia en el estado actual de la técnica. Son, en efecto, los dos procedimientos más robustos a escala industrial. Como para todas las técnicas presentadas en la presente memoria, es necesario controlar precisamente la granulometría de los áridos, la calidad del asfalto que debe respetar las normas determinadas para el país y la calidad del procedimiento representado entre otros por la calidad del amasado determinada por la geometría de la zona de amasado, por la energía de amasado, por las velocidades de las partes móviles así como por los diferentes tiempos del procedimiento. Deben controlarse pocos parámetros específicos además para asegurar un buen desarrollo de las operaciones y se constata que el comportamiento de la mezcla bituminosa permanece bastante estable en presencia de fluctuaciones. El simple control suplementario de la temperatura de los áridos y del asfalto en el momento de la producción y de la mezcla bituminosa en el esparcimiento permite asegurar un buen desarrollo de las operaciones. Si se quiere hacer comparación, las técnicas a temperatura ambiente descritas anteriormente requieren el control suplementario de parámetros como el pH, el contenido de agua, el contenido y la naturaleza química de los aditivos, la posición de adición de estos aditivos, la naturaleza química del árido y su edad a veces.

45 Sin embargo, los dos procedimientos de fabricación de mezclas bituminosas a temperatura mayor que 100 °C descritos anteriormente no están exentos de inconvenientes:

50 - Todos los asfaltos no proporcionan las mismas propiedades a las mezclas bituminosas producidas: se distinguen dos grandes clases de asfalto nafténico y no nafténico, con una ventaja en el asfalto nafténico. Este último proporciona, a temperaturas de los áridos y del asfalto idénticas o próximas, una mejor fluidez a la mezcla con los áridos. En la práctica, eso se traduce igualmente en una mejor facultad de compactación y una mejor cohesión. Se constata igualmente que se puede bajar la temperatura de la mezcla de los áridos y del asfalto nafténico de 5 °C a 15 °C con respecto al caso donde se utiliza asfalto no nafténico, al tiempo que se conserva una fluidez idéntica en la mezcla entre el asfalto no nafténico y los áridos. Allí también, existe una necesidad no satisfecha de mejorar las propiedades de las mezclas de asfalto no nafténico y de los áridos.

55 - El calentamiento y el secado de los áridos conducen a un consumo importante de combustible de origen fósil y por tanto no renovable. Cuando se analiza el procedimiento desde el punto de vista térmico, se debe observar que solo el asfalto está inicialmente caliente a la entrada de la planta de recubrimiento, los áridos, que constituyen en general un 90 % a 96 % de la masa de la mezcla bituminosa, están a temperatura ambiente. Se pasa por la fase de calentamiento temporal de los áridos para asegurar un recubrimiento de buena calidad con el asfalto y de manera igual para permitir una buena aplicación. Por el contrario, el producto aplicado no adquiere propiedades interesantes más que una vez

enfriado. Toda la energía gastada es liberada finalmente a la atmósfera.

- De manera concomitante, se generan grandes cantidades de gas de efecto invernadero (GEI) y de partículas de polvo parcialmente recogidas y reinyectadas en el circuito de recubrimiento. La aplicación misma conduce a la emisión de compuestos orgánicos volátiles en el sitio de esparcimiento, que tiene una acción sobre el efecto invernadero. Es posible asociar dispositivos de captación en la extendidora, pero eso requiere el reequipamiento de áreas de aplicación actuales y no elimina las emisiones procedentes del revestimiento dispuesto más debajo de la extendidora y aumenta el precio del producto final.
- Las condiciones de trabajo son difíciles a causa de la radiación térmica y las emisiones gaseosas.
- Cuando, por razones no controlables como un empeoramiento de las condiciones meteorológicas, la llegada de la noche, la prolongación de la duración del transporte de la planta hacia la obra por ejemplo, la temperatura de la mezcla bituminosa fabricada previamente baja por debajo de un cierto límite, esto ya no puede aplicarse correctamente lo que conduce a defectos de porosidad y de propiedades mecánicas. La robustez del procedimiento es limitada. Para que prevalezca este efecto, es corriente producir mezclas bituminosas a temperaturas mayores que las recomendadas en los textos oficiales, lo que refuerza los tres primeros defectos citados.
- Para disminuir la amplitud de los cuatro defectos últimos citados anteriormente, se puede considerar disminuir la temperatura de fabricación de la mezcla bituminosa, reduciéndose así el consumo de combustible necesario en el calentamiento de los componentes de la mezcla bituminosa, la producción de gas de efecto invernadero y la molestia ocasionada durante la aplicación de la mezcla bituminosa, al tiempo que se intenta modificar lo menos posible el procedimiento de fabricación de la mezcla bituminosa con respecto a los procedimientos a temperatura mayor que 100 ° C, y, especialmente en el objetivo de minimizar los costes.

#### Técnica anterior

En la Solicitud de Patente EP 425.151 se reivindican las mezclas de asfalto y polímeros, en particular de copolímeros de óxido de etileno y óxido de propileno en dosis comprendidas preferiblemente entre 1 y 20 partes por 100 partes de asfalto. El objetivo que es claramente limitar la fluidez o la fragilidad de las mezclas bituminosas no puede lograrse cuando la dosis de copolímero de óxido de etileno y óxido de propileno es menor o igual que 1 parte por 100 partes de asfalto. En los ejemplos, la adición del copolímero al 10 % entraña un aumento de la resistencia a la rodadura a 45 °C y ningún cambio de fragilidad en frío, o ningún cambio de resistencia a la rodadura a 45 °C y una disminución de la fragilidad en frío de la mezcla del asfalto así aditivado con áridos con respecto al caso sin aditivación del asfalto. La disminución de la rodadura corresponde a una disminución de la deformación por fluencia lenta, es decir, a una disminución de la deformación bajo estrés. Eso corresponde, pues, a una disminución de la fluidez de la mezcla bituminosa a 45 °C con respecto a la mezcla bituminosa con asfalto puro a la misma temperatura.

En la Solicitud de Patente US 5.820.663 se reivindica una composición que contiene asfalto y un agente de antidesencofrado que es el éster fosfórico de un tensioactivo de alcohol graso monohídrico de HLB (balance hidrófilo-lipófilo, por sus siglas en inglés) comprendido entre 8 y 18.

En la Solicitud de Patente US 6.261.356 se reivindica la mezcla de asfalto, alcohol graso C8-C22 oxipropilado y oxietilado y fosfatado, y al menos un componente elegido entre aceites minerales, alcoholes grasos C8-C18, ácidos grasos C8-C18 y triglicéridos de ácidos grasos C8-C18. Esta composición presenta mejor adhesividad sobre los áridos. Los autores creen que el último componente de la mezcla facilita la orientación del producto fosfatado en la interfase asfalto-áridos.

Se han propuesto soluciones en la literatura para reducir los cuatro últimos defectos citados anteriormente de los procedimientos de recubrimiento a temperatura mayor que 100 °C.

Algunas de estas soluciones se refieren a procedimientos donde las temperaturas de producción siguen siendo mayores que 100 °C, pero se encuentran soluciones técnicas que consisten en disminuir la temperatura de fabricación de la mezcla bituminosa por debajo de 100 ° C.

En el documento US 6.588.974 se adicionan parafinas al asfalto para obtener una viscosidad del asfalto aceptable para el recubrimiento a temperatura más baja, siendo la reducción de temperatura del orden de 30 °C. Las parafinas utilizadas desempeñan la función de fluidificantes del asfalto. A temperatura constante, eso permite mejorar la compactación. Al mismo tiempo, permiten mejorar ciertas propiedades mecánicas de la mezcla entre áridos y producto bituminoso, como la resistencia a la rodadura. Sin embargo, la adición de parafinas conduce a un cambio de la clase de asfalto y puede conducir a sobrepasar el umbral normalizado de contenido de parafinas de los asfaltos. De manera concomitante, existe un gran riesgo de empeoramiento del comportamiento en frío de la mezcla bituminosa, por aumento de su fragilidad, es decir por bajada de la energía de fractura durante una contracción impedida y por aumento de la temperatura de fractura. Además, si la temperatura de compactación es menor que la temperatura de cristalización de las parafinas en el seno del asfalto, la compactación es mucho menos eficaz.

En el documento US 4.371.400 se describe la utilización de una zeolita para mejorar la fluidez en caliente de una mezcla bituminosa con un contenido muy bajo a vacío, con mejor resistencia al hundimiento a 22 °C y 40 ° C.

En las solicitudes US 2004/0033308 y US 2005/0076810 se describe la utilización de zeolita, en particular zeolita A, en la producción de mezcla bituminosa en caliente, lo que permite reducir las temperaturas al menos 30 °C conservando un comportamiento normal con posterioridad a la etapa de amasado en planta. Sin embargo, este procedimiento no está exento de inconvenientes: dicho procedimiento requiere la presencia de un silo de almacenamiento así como un sistema de adición de zeolita. Además, la utilización de zeolita en una dosis de al menos el 0,2 % con respecto a los áridos como se recomienda en estas dos solicitudes de patente representa un coste suplementario no despreciable.

En la solicitud WO 2005/100480 se describe la utilización combinada de zeolita y ceras en la producción de betunes vertidos a baja temperatura. El procedimiento descrito presenta no solamente el inconveniente de requerir el almacenamiento, la manipulación y el sobre coste debido a la zeolita sino también el suplementario debido a la utilización de ceras.

En el documento WO 97/20890 se describe un procedimiento de fabricación de mezclas bituminosas para el que la mezcla se efectúa en dos tiempos. En el primer tiempo los áridos se recubren con un asfalto anhidro muy blando, estando la temperatura de la mezcla comprendida entre 80 °C y 115 °C. En un segundo tiempo, se adiciona polvo de asfalto duro a una temperatura menor que 50 °C. Además de las modificaciones necesarias que hay que aportar a las instalaciones industriales existentes para poder manipular y adicionar polvo de asfalto, este procedimiento tiene el inconveniente de requerir tiempos para obtener una buena cohesión.

En el documento EP 1.263.885 B1, en un primer tiempo, los áridos a 130 °C se recubren con un aglomerante blando anhidro a 120 °C, después se adiciona, en forma de espuma, asfalto duro y vapor de agua en la amasadora. La mezcla bituminosa obtenida se aplica a continuación a una temperatura entre 70 °C y 100 °C. Este procedimiento requiere igualmente tiempo para obtener una buena cohesión. Además, la penetrabilidad residual obtenida después de la mezcla entre los dos asfaltos hace el procedimiento inadecuado para países templados o cálidos.

En el documento EP 1 469 038 A1 las temperaturas de diferentes fracciones granulares inyectadas en la amasadora pueden ser diferentes: en un primer tiempo, los áridos gruesos se recubren con todo el asfalto a una temperatura mayor que 130 °C, después se inyecta arena húmeda no calentada en la planta de amasado, lo que tiene la ventaja de limitar el consumo de energía. Durante la vaporización del agua, se asegura el recubrimiento de los elementos finos y queda agua en el seno de la mezcla bituminosa. La mezcla bituminosa se sitúa a la salida de la planta de amasado a una temperatura comprendida entre 60 °C y 100 °C. Una variante propuesta consiste en calentar a 200 °C los áridos gruesos, después en recubrirlos con todo el asfalto y en inyectar la arena húmeda no calentada. En este caso, el agua se elimina completamente y el recubrimiento de arena se asegura por vaporización. En la primera variante, se busca controlar el recubrimiento de arena por vaporización del agua en estado líquido inicialmente, lo que tiene el inconveniente de ser un fenómeno muy dependiente del contenido en agua. Además, la fluidez de la mezcla bituminosa así producida es menos buena que la de una mezcla bituminosa en caliente de referencia. En la segunda variante, no se calienta la arena, pero se seca en la planta de amasado, por transferencia de calor presente previamente en los áridos gruesos. A temperatura constante de la mezcla bituminosa a la salida de la planta, la cantidad de calor necesaria para la obtención de una mezcla bituminosa anhidra según esta solicitud de patente es pues muy próxima a la necesaria para la obtención de una mezcla bituminosa de referencia.

En el documento EP 1.323.867 se facilita el recubrimiento de áridos fríos por asfalto caliente tratando previamente los áridos con una emulsión acuosa de agente fluidificante y agente de antidesencofrado y fluidificando el asfalto. La utilización de agente fluidificante plantea el problema de la cinética de incremento de la cohesión que es más lenta que la obtenida por enfriamiento en el ámbito de una fabricación según los procedimientos de referencia.

Se constata así que las soluciones propuestas anteriormente para limitar la temperatura de fabricación en los procedimientos de fabricación en caliente presentan al menos uno de los inconvenientes siguientes para poder funcionar con eficacia:

- necesidad de adaptar y modificar mucho la unidad industrial de producción
- y/o pérdida de ciertas propiedades finales de la mezcla bituminosa como robustez, fluidez, cohesión, aumento de la fragilidad en frío.

Las soluciones se han propuesto igualmente para reducir los defectos de las mezclas bituminosas en frío obtenidas a partir de las emulsiones de asfalto no nafténico, como por ejemplo la acidificación del asfalto con ayuda de ácidos carboxílicos grasos que comportan cadenas carbonadas que poseen al menos ocho átomos de carbono. Sin embargo, para estas soluciones, aunque mejoran el incremento de la cohesión en edad temprana de la mezcla bituminosa en frío utilizando una emulsión con asfalto no nafténico dopado con respecto a la mezcla bituminosa en frío utilizando una emulsión con asfalto no nafténico no tratado, el incremento de la cohesión es aún insuficiente con respecto al obtenido con la misma mezcla bituminosa en frío obtenida con una emulsión con asfalto nafténico.

**Descripción de la invención**

La presente invención propone productos bituminosos (anhídros) y mezclas de estos productos bituminosos con ácidos utilizables especialmente en el campo de la impermeabilización, la construcción y el mantenimiento de revestimientos de carretera, aceras y pistas de aeropuerto.

5 Los productos bituminosos según la invención se caracterizan por que contienen al menos un aditivo A a D de la lista siguiente:

➤ aditivo A: que comprende al menos un copolímero de óxido de etileno y óxido de propileno, estadístico o de bloques, de masa molar comprendida entre 500 g/mol y 20 000 g/mol, de relación másica de óxido de etileno a (óxido de etileno + óxido de propileno) comprendida entre el 1 % y el 70 %, de fórmula química empírica para el copolímero estadístico HO-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>a</sub>-(CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)O)<sub>b</sub>-H, estando comprendida la relación másica óxido de etileno a (óxido de etileno + óxido de propileno)  $44a/(44a + 58b)$  entre 0,01 y 0,7; representando la suma  $44a + 58b + 18$  la masa molar del copolímero que está comprendida entre 500 y 20 000, de fórmula química para el copolímero de bloques HO-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>c</sub>-(CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)O)<sub>d</sub>-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>e</sub>-H o HO-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>c+e</sub>-(CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)O)<sub>d</sub>-OH, estando comprendida la relación másica de óxido de etileno a (óxido de etileno + óxido de propileno)  $44(c + e)/(44(c + e) + 58d)$  entre 0,01 y 0,7; representando la suma  $44(c + e) + 58d + 18$  la masa molar del copolímero que está comprendida entre 500 y 20 000, cuya dosis global de aditivo(s) A calculada por tonelada de producto bituminoso está comprendida entre 0,1 kg y 9 kg, preferiblemente 8 kg y ventajosamente 6 kg. De manera sorprendente, se constata que las mezclas bituminosas que contienen uno o varios aditivos A presentan una mejora de fluidez a temperatura constante,

◆ aditivo B: mezcla de al menos un aditivo A como se definió anteriormente y al menos un producto A1 de fórmula química (R-O-(CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)O)<sub>a</sub>-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>b</sub>)<sub>c</sub>P(=O)-OH)<sub>d</sub> donde P es un átomo de fósforo, c está comprendido entre 1 y 2, c + d es igual a 3, a está comprendido entre 0 y 10, b está comprendido entre 0 y 6 y representando R una cadena hidrocarbonada que posee de 6 a 30 átomos de carbono, estando comprendida la dosis de aditivo(s) A calculada por tonelada de producto bituminoso entre 0,05 kg y 9 kg, preferiblemente 8 kg y ventajosamente 6 kg, calculada la dosis global de aditivo(s) A1 por tonelada de producto bituminoso y estando comprendida preferiblemente entre 0,05 kg y 10 kg y estando comprendidas preferiblemente las respectivas proporciones de los productos A y A1 entre 90 a 10 y 10 a 90. De manera sorprendente, se constata que las mezclas bituminosas que contienen uno o varios aditivos B presentan una mejora de la fluidez a temperatura constante,

◆ aditivo C: mezcla de al menos un aditivo A o al menos un aditivo A1 o al menos un aditivo B como se definió anteriormente y al menos un producto A2, eligiéndose el producto A2 entre uno o varios de los productos A21 a A29 siguientes:

• el producto A21, producto de la reacción de (di)alqu(en)ilfenoles sobre aldehídos, constando los aldehídos de 1 a 10 átomos de carbono y más en particular de 1 a 5 átomos de carbono, seguido por una (poli)oxietilación y/o (poli)oxipropilación, teniendo los grupos alqu(en)ilo entre 1 y 50 átomos de carbono y preferiblemente entre 2 y 20 átomos de carbono y pudiendo ser idénticos o diferentes en el caso de los dialqu(en)ilfenoles, teniendo la parte formada por (poli)oxietilación y/o (poli)oxipropilación una masa molar mayor o igual que 45 g/mol y menor o igual que 20 000 g/mol, estando el número de restos fenólicos del producto A entre 3 y 50; el producto A21 puede obtenerse de manera conocida utilizando una catálisis ácida o básica y utilizándose directamente o después de neutralización del catalizador,

• el producto A22 copolímero de 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano-epiclorohidrina (poli)oxietilado y/o (poli)oxipropilado, teniendo la parte formada por (poli)oxietilación y/o (poli)oxipropilación una masa molar mayor o igual que 45 g/mol y menor o igual que 20 000 g/mol,

• el producto A23 copolímero de bis(4-hidroxifenil)etano-epiclorohidrina (poli)oxietilado y/o (poli)oxipropilado, teniendo la parte formada por (poli)oxietilación y/o (poli)oxipropilación una masa molar mayor o igual que 45 g/mol y menor o igual que 20 000 g/mol,

• el producto A24 copolímero de bis(4-hidroxifenil)metano-epiclorohidrina (poli)oxietilado y/o (poli)oxipropilado, teniendo la parte formada por (poli)oxietilación y/o (poli)oxipropilación una masa molar mayor o igual que 45 g/mol y menor o igual que 20 000 g/mol,

• el producto A25 producto de (poli)oxietilación y/o (poli)oxipropilación de un ácido alquildicarboxílico o mezcla de ácidos alquildicarboxílicos, teniendo los grupos alquilo entre 1 y 20 átomos de carbono y preferiblemente entre 1 y 10, teniendo el conjunto de partes formadas por (poli)oxietilación y/o (poli)oxipropilación una masa molar mayor que 100 g/mol y menor o igual que 20 000 g/mol,

• el producto A26, producto de la (poli)oxietilación y/o (poli)oxipropilación de un ácido graso cuyo número de átomos de carbono está comprendido entre 10 y 30, y más en particular sobre ácido graso de aceite de sebo, teniendo la parte

formada por (poli)oxietilación y/o (poli)oxipropilación una masa molar mayor que 100 g/mol y menor o igual que 20 000 g/mol,

- el producto A27 producto de la reacción entre el producto A21 y la mezcla de productos A25 y A26,
- el producto A28, sal de ácido alqu(en)il(aril)sulfónico y alqu(en)il(aril)amina, estando constituidos los restos alqu(en)il(arilo) por un número de átomos de carbono comprendido entre 6 y 30, y más en particular la sal de ácido dodecilbencenosulfónico y amina de sebo, así como la sal de ácido dodecilbencenosulfónico y ciclohexilamina,
- el producto A29, sal de ácido alqu(en)il(aril)sulfónico y morfolina o pirazina o pirazolina o pirazolona o piridina o piridona o pirimidina o pirrol o pirrolidina o pirrolidona o pirrolina o toluidina o imidazol o indol o indolina u oxindol, comprendiendo los restos alqu(en)il(arilo) un número de átomos de carbono comprendido entre 6 y 30, y más en particular la sal de ácido dodecilbencenosulfónico y morfolina.

La dosis en los producto(s) A1 o B calculada por tonelada de producto bituminoso está comprendida preferiblemente entre 0,05 kg y 10 kg, estando comprendida la dosis en producto(s) A calculada por tonelada de producto bituminoso entre 0,05 kg y 9 kg, preferiblemente 8 kg y ventajosamente 6 kg, y la dosis en producto(s) A2 calculada por tonelada de producto bituminoso comprendida preferiblemente entre 0,05 kg y 10 kg. De manera sorprendente, se constata que existe una sinergia entre el producto A o el producto A1 o el producto B y el producto A2 en las proporciones descritas anteriormente en lo que se refiere a la mejora de la fluidez de las mezclas entre productos bituminosos y áridos,

◆ aditivo D: mezcla de al menos un producto A o al menos un producto B o al menos un producto C como se definió anteriormente y uno o varios agentes de antidesencofrado, estando comprendida la dosis de producto(s) A calculada por tonelada de producto bituminoso entre 0,05 kg y 9 kg, preferiblemente 8 kg y ventajosamente 6 kg, estando comprendida la dosis en producto(s) B o C calculada por tonelada de producto bituminoso entre 0,1 kg y 10 kg, estando comprendida la dosis en agente(s) de antidesencofrado calculada por tonelada de producto bituminoso preferiblemente entre 0,05 kg y 10 kg, estando comprendida la relación másica entre producto(s) A, B o C y agente(s) de antidesencofrado preferiblemente entre 90 a 10 y 10 a 90, y ventajosamente comprendida entre 90 a 10 y 40 a 60. Por agentes de antidesencofrado, se entienden, los productos que presentan una actividad interfacial y se añaden en el producto bituminoso para mejorar la calidad de recubrimiento del árido por el producto bituminoso y/o mejorar la adhesividad del producto bituminoso en el árido y/o mejorar las propiedades mecánicas de la mezcla entre el producto bituminoso y el árido. Se pueden citar como ejemplos no limitantes de agentes de antidesencofrado alquilamidopoliaminas, alquilimidazolinis y alquilimidazopoliaminas, productos de reacción entre poliaminas y ácidos carboxílicos grasos, igualmente alquilpoliaminas de cadenas grasas, igualmente productos de reacción entre ácidos carboxílicos grasos o aceite vegetal y dietanolamina, seguido de la reacción con poliaminas, igualmente ácidos carboxílicos grasos. Las poliaminas pueden ser, como ejemplos no limitantes, dimetilaminopropilamina, N-aminoetilpiperazina, dietilentriamina, trietilentetramina, tetraetilenpentamina.

La presente invención se refiere igualmente al procedimiento de preparación de productos bituminosos a los que se adiciona al menos uno de los aditivos definidos precedentemente. La presente invención propone adicionar el aditivo A a D descrito anteriormente en el producto bituminoso en un momento cualquiera de la cadena logística después de la refinería hasta el sitio de mezcla del producto bituminoso y los áridos.

Para la preparación de productos bituminosos según la invención a los que se adiciona un aditivo A a D constituido por varios componentes, no se apartará del ámbito de la presente invención adicionar sucesivamente los componentes del aditivo con el producto bituminoso para realizar la mezcla final o mezclar previamente estos componentes entre sí antes de mezclarlos con el producto bituminoso.

En el ámbito de la presente invención, los aditivos citados anteriormente pueden utilizarse puros o diluidos con ayuda de disolventes carbonados como disolventes de petróleo y/o aceites vegetales durante su mezcla con productos bituminosos.

Durante la aditivación, la temperatura del producto bituminoso está en general comprendida entre 100 °C y 250 °C, según la clase de penetrabilidad del producto bituminoso y según la temperatura de reblandecimiento de bola y anillo, y estando comprendida la temperatura del aditivo en general entre la temperatura ambiente y 200 °C, tenido en cuenta por razones evidentes de seguridad del punto de inflamación del aditivo. En el caso en que el aditivo se mantiene caliente, se puede mantener ventajosamente con agitación para evitar puntos calientes y fríos. El aditivo puede adicionarse en estado sólido, por un operación mecánica manual, por la utilización de un sistema de dosificación adaptado a los productos sólidos. El aditivo puede adicionarse igualmente en estado líquido por vertido en un tanque que contenga el producto bituminoso en cuyo caso es necesaria una recirculación con una duración en general de 15 minutos como mínimo antes de la utilización, por adición a un tubo que transporte el producto bituminoso. Se puede equipar la tubería que transporta el producto bituminoso con posterioridad al punto de inyección de un mezclador estático para facilitar la dispersión del aditivo. En el caso de la adición del aditivo según la invención en un tanque que contiene el (los) producto(s) bituminoso(s), el producto bituminoso aditivado se almacena de la misma manera que el (los) producto(s) bituminoso(s) no aditivado(s) sin presentar el inconveniente suplementario en esta etapa del procedimiento.

La presente invención se refiere igualmente al procedimiento de preparación de mezclas bituminosas obtenidas a partir de mezcla de productos bituminosos según la invención con áridos así como recubrimientos y revestimientos de carreteras preparados a partir de estas mezclas bituminosas. Según la invención, la mezcla entre áridos y producto bituminoso se caracteriza por que se efectúa a temperaturas de las fracciones granulares que pueden ser diferentes, permitiendo la producción de una mezcla bituminosa a una temperatura comprendida entre 60 °C y 200 °C y preferiblemente entre 100 °C y 200 °C. Durante la mezcla, la temperatura del producto bituminoso está comprendida entre 100 °C y 250 °C. Estas temperaturas dependen, por una parte, de la clase de penetrabilidad del producto bituminoso: cuanto más baja sea más deben estar calientes el producto bituminoso y los áridos. Estas temperaturas dependen, por otra parte, de la temperatura de reblandecimiento de bola y anillo del producto bituminoso: cuanto más elevada sea más deben estar calientes el producto bituminoso y los áridos. El aditivo puede pulverizarse igualmente en el árido calentado, antes o después de la adición del producto bituminoso.

En el campo de la impermeabilización, la construcción y el mantenimiento de revestimientos de carreteras, aceras y pistas de aeropuerto donde se utilizan mezclas de productos bituminosos no nafténicos anhidros y áridos, la aditivación del producto bituminoso no nafténico o de su mezcla con áridos con ayuda de al menos uno de los aditivos A a D definidos anteriormente y dosificados según el aditivo con entre 0,1 kg y 20 kg o 0,1 kg y 10 kg por tonelada de producto bituminoso no nafténico, permite sorprendentemente mejorar la fluidez de la mezcla bituminosa a temperatura constante con respecto a la mezcla bituminosa con asfalto no nafténico no aditivado y aproximarse e incluso alcanzar la fluidez de la mezcla bituminosa con asfalto nafténico a esta misma temperatura. Así, las propiedades obtenidas con posterioridad a la mezcla bituminosa con asfalto no nafténico aditivado como la cohesión se encuentran positivamente influenciadas.

Siempre en el ámbito de la impermeabilización, la construcción y el mantenimiento de revestimientos de carreteras, aceras, pistas para bicicletas, zonas de estacionamiento y pistas de aeropuerto donde se utilizan mezclas de productos bituminosos anhidros y áridos, la aditivación de producto bituminoso o de su mezcla con áridos con ayuda de aditivos químicos descritos anteriormente dosificados según el aditivo entre 0,1 kg y 20 kg o 0,1 kg y 10 kg por tonelada de producto bituminoso permite bajar de manera sorprendente la temperatura de producción de las mezclas de áridos y de producto bituminoso en una amplitud de 20 °C a 40 °C, la temperatura de la mezcla entre áridos y producto bituminoso durante el esparcimiento en una amplitud de 10 °C a 40 °C, y la temperatura de la mezcla entre áridos y producto bituminoso al centro durante la compactación, cuando tiene lugar, pudiendo ir la amplitud hasta 50 °C, sin empeorar las propiedades normalizadas del producto bituminoso y de la mezcla entre producto bituminoso y áridos, conservando una conducción del procedimiento, después el transporte hasta la compactación eventual conforme al estado de la técnica, aparte de consideraciones sobre las temperaturas descritas anteriormente. Estas disminuciones de las temperaturas se entienden con respecto a la referencia del estado de la técnica. En Francia, la norma francesa NF P 98-150 de diciembre de 1992 constituye la referencia sobre la ejecución de los firmes de carretera, capas de unión y capa de rodadura en mezclas bituminosas hidrocarbonadas, la norma francesa NF P 98-130 de noviembre de 1999 constituye la referencia para hormigones bituminosos semigranulados y la norma francesa NF P 98-138 de noviembre de 1999 constituye la referencia para gravas asfálticas. Como ejemplo para un asfalto de penetrabilidad 35/50, estas normas indican que las temperaturas límite aceptables son de 150 °C a 170 °C para el recubrimiento y para el esparcimiento la temperatura mínima de la mezcla bituminosa es de 130 °C.

Las ventajas de la invención con respecto al estado de la técnica se enumeran a continuación e incluyen especialmente la limitación de cuatro defectos citados más arriba durante la aplicación de los procedimientos de fabricación de mezclas bituminosas a temperaturas mayores que 100 °C:

- disminución del consumo de combustible fósil,
- disminución de la emisión de GEI y de partículas de polvo,
- disminución de la penosidad de los trabajos durante las operaciones de redistribución y compactación,
- aseguramiento de las operaciones de esparcimiento y compactación de la mezcla bituminosa frente a las condiciones meteorológicas,
- prolongación del plazo durante el que se puede utilizar la mezcla bituminosa después de su preparación,
- en el caso en que se depositan dos bandas de mezcla bituminosa sucesivamente y una junto a la otra, la unión que las separa es más resistente y está mejor cerrada,
- la retracción térmica está más limitada así como el riesgo de agrietamiento,
- la oxidación del producto bituminoso es mas limitada, lo que aumenta la duración de la vida de la mezcla de producto bituminoso / áridos y facilita su reciclaje.

La presente invención propone igualmente emulsiones acuosas catiónicas de productos bituminosos así como mezclas de estas emulsiones acuosas catiónicas de productos bituminosos con áridos utilizables especialmente en el ámbito del mantenimiento de revestimientos de carreteras, aceras, pistas para bicicletas, zonas de estacionamiento y pistas de aeropuerto, caracterizadas por que los productos bituminosos contienen al menos un aditivo de la lista

siguiente:

- o aditivo A: como se definió precedentemente la dosis calculada por tonelada de producto bituminoso presente en la emulsión está comprendida preferiblemente entre 0,1 kg y 10 kg. Es sorprendente constatar una mejora del aumento de la cohesión de la mezcla bituminosa en frío obtenida con una emulsión a base de asfalto aditivado con al menos un aditivo A con respecto a la mezcla bituminosa en frío con una emulsión con asfalto no aditivado,
- o aditivo D1: mezcla de al menos un producto A y uno o varios agentes de antidesencofrado como se definió precedentemente, estando comprendida la dosis en producto(s) A calculada por tonelada de producto bituminoso presente en la emulsión preferiblemente entre 0,1 kg y 10 kg, estando comprendida la dosis de agente(s) de antidesencofrado calculada por tonelada de producto bituminoso presente la emulsión entre 0,05 kg y 10 kg, estando comprendida la relación másica entre producto(s) A y agente(s) de antidesencofrado preferiblemente entre 95 a 5 y 10 a 90, y ventajosamente comprendida entre 95 a 5 y 50 a 50.

Se entiende por emulsiones acuosas catiónicas las emulsiones con fase continua acuosa y cuyas partículas de fase dispersada están cargadas positivamente, por tanto catiónicas.

Las emulsiones catiónicas según la invención (es decir, que contienen al menos un emulsionante catiónico) pueden prepararse por la puesta en contacto del aditivo A o D con el producto bituminoso a una temperatura comprendida entre 100 °C y 200 °C y preferiblemente entre 120 °C y 180 °C previamente a la emulsificación. La emulsificación se realiza poniendo en contacto la fase acuosa emulsionante con el producto bituminoso aditivado definido anteriormente, trabajando la herramienta de emulsificación de manera continua o discontinua. Se entiende por fase acuosa emulsionante la mezcla de agua, emulsionante(s) catiónico(s) y eventualmente ácidos orgánicos o minerales.

Ejemplos no limitantes de emulsionantes catiónicos que permiten obtener dichas emulsiones son alquilpoliaminas, alquilamidopoliaminas, alquilamidoimidazolininas, alquilmonoaminas cuaternarias, alquilpoliaminas cuaternarias, derivados aminados de lignina obtenidos por aminación directa o por la reacción de Mannich o por reacción entre lignina de Kraft y glicidilamina, y las mezclas que resultan.

Los aditivos citados anteriormente pueden utilizarse puros o diluidos con ayuda de disolventes carbonados como disolventes de petróleo y/o aceites vegetales durante la preparación de la emulsión acuosa catiónica según la invención.

En el ámbito de la construcción de revestimientos de carreteras o peatonales en mezcla bituminosa en frío utilizando emulsiones catiónicas, la aditivación del producto bituminoso no nafténico con ayuda de aditivos químicos descritos anteriormente y dosificados según el caso entre 0,1 kg y 20 kg o 0,1 kg y 10 kg por tonelada de producto bituminoso antes de ponerlo en emulsión permite aumentar enormemente la cohesión de la mezcla bituminosa en frío. La aditivación del asfalto no nafténico no modifica la reactividad de la emulsión catiónica y no se necesita pues modificación de la fórmula de la emulsión en términos de naturaleza y de cantidad de emulsionante así como en términos de naturaleza y cantidad de ácido utilizado.

## EJEMPLOS

En los siguientes ejemplos, la aditivación del asfalto de penetrabilidad 35/50 se efectúa a 160 °C, la del asfalto de penetrabilidad 70/100 se efectúa a 140 °C, en placa calefactora con agitación a 6 rad/s (1 vuelta por segundo) durante 15 minutos.

Las medidas de penetrabilidad y de punto de reblandecimiento de bola y anillo de las mezclas bituminosas son conforme a las normas NF EN 1426 y respectivamente NF EN 1427.

Ejemplo 1

Un asfalto denominado TOTAL Azalt de penetrabilidad 35/50 que proviene de la refinería de Feyzin se ha aditivado con ayuda de los aditivos siguientes:

\* Aditivo 1 (tipo A): polímero de la clase de copolímeros óxido de etileno - óxido de propileno de bloques, de masa molar  $M_p$  del orden de 4500 g/mol, relación másica óxido de etileno a (óxido de etileno + óxido de propileno) del orden del 40 %, comercializado con el nombre Pluronic P94

\* Aditivo 2 (tipo B) la mezcla en proporciones másicas 70 a 30 entre el polímero de la clase de copolímeros óxido de etileno - óxido de propileno de bloques, de masa molar  $M_p$  del orden de 3400 g/mol, relación másica óxido de etileno a (óxido de etileno + óxido de propileno) del orden del 20 %, comercializado con el nombre Pluronic L92 y el producto A1 de fórmula química  $(R-O-(CH_2CH(CH_3)O)_a-(CH_2CH_2O)_b)_cP(=O)-OH_d$  con P el átomo de fósforo, c comprendido entre 1 y 2, c + d igual a 3, a igual a 0, b igual a 4 y representando R una cadena hidrocarbonada que posee entre 12 y 14 átomos de carbono, estando comprendidas las proporciones másicas del producto A1 en monoéster de fosfato y diéster de fosfato respectivamente entre un 50 % a 65 % y un 30 % a 40 %

\*Aditivo 3 (tipo B): la mezcla en proporciones másicas 50 a 50 entre el polímero de la clase de copolímeros óxido de etileno - óxido de propileno de bloques, de masa molar  $M_p$  del orden de 3400 g/mol, relación másica óxido de etileno

## ES 2 878 250 T3

5 a (óxido de etileno + óxido de propileno) del orden del 20 %, comercializado con el nombre Pluronic L92 y el producto A1 de fórmula química  $(R-O-(CH_2CH(CH_3)O)_a-(CH_2CH_2O)_b)_cP(=O)-OH_d$  con P el átomo de fósforo, c comprendido entre 1 y 2, c + d igual a 3, a igual a 0, b igual a 4 y representando R una cadena hidrocarbonada que posee entre 12 y 14 átomos de carbono, estando comprendidas las proporciones másicas del producto A1 en monoéster de fosfato y diéster de fosfato respectivamente entre un 50 % a 65 % y un 30 % a 40 %

10 \*Aditivo 4 (tipo D): la mezcla en proporciones básicas 50 a 25 a 25 entre, respectivamente, el polímero de la clase de copolímeros dibloque de óxido de etileno - óxido de propileno, de masa molar  $M_p$  del orden de 4100 g/mol, relación másica óxido de etileno a (óxido de etileno + óxido de propileno) del orden del 3 %, y respectivamente el resultado de la condensación de aminoetilpiperazina en aceite vegetal que posee cadenas grasas que contienen de 14 a 18 átomos de carbono, con un índice de yodo mayor que 90, obtenido vertiendo el aceite vegetal sobre aminoetilpiperazina a 150 ° C durante 2 h, después calentando el conjunto a 190 °C durante 1 h, y respectivamente una alquilamidoimidazolina obtenida por la reacción de condensación entre ácido carboxílico, que posee una cadena grasa que contiene de 14 a 22 átomos de carbono y un índice de yodo mayor que 100, y una mezcla del 50 % de dietilentriamina con un 30 % de trietilentetramina y un 20 % de aminoetilpiperazina.

15 Las medidas de penetrabilidad y del punto de reblandecimiento de bola y anillo se recogen en la tabla siguiente:

Nº	Naturaleza de la muestra	Penetrabilidad (× 0,1 mm) @ 25 ° C	Límites de penetrabilidad (× 0,1 mm)	Punto de reblandecimiento (° C)	Límites del punto de reblandecimiento (° C)
1	Asfalto puro	38	35-50	54	50-58
2	Asfalto + Aditivo 1 (5 kg/t)	36		53	
3	Asfalto + Aditivo 2 (5 kg/t)	36		55	
4	Asfalto + Aditivo 3 (5 kg/t)	40		55	
5	Asfalto + Aditivo 4 (3 kg/t)	39		54	

### Ejemplo 2

Un asfalto TOTAL Aqualt de penetrabilidad 70/100 que proviene de la refinería de Donges se ha aditivado con ayuda de los aditivos siguientes:

20 \* Aditivo 5 (tipo A): polímero de la clase de copolímeros óxido de etileno - óxido de propileno de bloques, de masa molar  $M_p$  del orden de 3400 g/mol, relación másica óxido de etileno a (óxido de etileno + óxido de propileno) del orden del 20 %, comercializado con el nombre Pluronic P92

25 \* Aditivo 6 (tipo D1): la mezcla en proporciones másicas 80 a 20 entre polímero de la clase de copolímeros de óxido de etileno - óxido de propileno de bloques, de masa molar  $M_p$  del orden de 3400 g/mol, relación másica óxido de etileno a (óxido de etileno + óxido de propileno) del orden del 20 %, comercializado con el nombre Pluronic L92 y el resultado de la condensación de aminoetilpiperazina sobre aceite vegetal que posee cadenas grasas que contienen de 14 a 18 átomos de carbono, con un índice de yodo mayor que 90, obtenido vertiendo aceite vegetal sobre la aminoetilpiperazina a 150 ° C durante 2 h, calentando después el conjunto a 190 °C durante 1 h

30 Aditivo 7 (tipo A): polímero de la clase de copolímeros de óxido de etileno - óxido de propileno de bloques, de masa molar  $M_p$  del orden de 2200 g/mol, relación másica óxido de etileno a (óxido de etileno + óxido de propileno) del orden del 20 %, comercializado con el nombre Pluronic L62

Las medidas de penetrabilidad y del punto de reblandecimiento de bola y anillo se recogen en la tabla siguiente:

## ES 2 878 250 T3

Naturaleza de la muestra	Penetrabilidad (× 0,1 mm) @ 25 ° C	Límites de penetrabilidad (× 0,1 mm)	Punto de reblandecimiento (° C)	Límites del punto de reblandecimiento (° C)
Asfalto puro	76	70-100	51,5	43-51
Asfalto + Aditivo 5 (5 kg/t)	76		51,5	
Asfalto + Aditivo 6 (5 kg/t)	74		51	
Asfalto + Aditivo 7 (3 kg/t)	77		51,5	

### Ejemplo 3

Se ha fabricado en una planta fija que posee un tambor secador amasador, un hormigón bituminoso semigranulado (HBSG) 0/10 de clase 3 en cuatro placas diferentes, las cuatro teniendo la fórmula granular siguiente:

- relleno de caliza	caliza	5 %
- arena 0/2	riolita	34 %
- áridos 2/6	riolita	12 %
- áridos 6/10	riolita	49 %

5

El asfalto utilizado es un TOTAL Azalt 35/50, de las siguientes características: penetrabilidad a 25 °C igual a 40, densidad 1,032, punto de reblandecimiento de bola y anillo 51 ° C. El contenido de producto bituminoso es de 6,1 g para 100 g de áridos. Para las dos primeras placas, el asfalto ha sido utilizado puro. Para la tercera placa, el asfalto ha sido aditivado con el aditivo siguiente en la dosis de 5 kg por tonelada de asfalto:

- 10 Aditivo 8 (tipo B): la mezcla en proporciones másicas 70 a 20 a 10 entre, respectivamente, el polímero de la clase de copolímeros de óxido de etileno - óxido de propileno de bloques, de masa molar  $M_p$  del orden de 3400 g/mol, relación másica óxido de etileno a (óxido de etileno + óxido de propileno) del orden del 20 %, comercializado con el nombre Pluronic L92, y respectivamente el producto A1 de fórmula química  $(R-O-(CH_2CH(CH_3)O)_a-(CH_2CH_2O)_b)_cP(=O)-OH_d$  con P el átomo de fósforo, c comprendido entre 1 y 2, c + d igual a 3, a igual a 0, b igual a 4 y representando R una
- 15 cadena hidrocarbonada que posee entre 12 y 14 átomos de carbono, estando comprendidas las proporciones másicas del producto A1 en monoéster de fosfato y diéster de fosfato, respectivamente, entre un 50 % a 65 % y un 30 % a 40 %, y respectivamente éster metílico de colza.

Para la cuarta placa, el asfalto se ha aditivado con el aditivo siguiente con la dosis de 5 kg por tonelada de asfalto:

- 20 Aditivo 9 (tipo D): la mezcla en proporciones másicas 50 a 25 a 25 entre, respectivamente, el polímero de la clase de los copolímeros dibloque de óxido de etileno - óxido de propileno, de masa molar  $M_p$  del orden de 4100 g/mol, relación másica óxido de etileno a (óxido de etileno + óxido de propileno) del orden del 3 %, y respectivamente el resultado de la condensación de aminoetilpiperazina en un aceite vegetal que posee cadenas grasas que contienen de 14 a 18 átomos de carbono, con un índice de yodo mayor que 90, obtenido vertiendo aceite vegetal sobre aminoetilpiperazina a 150 ° C durante 2 h calentando el conjunto a 190 ° C durante 1 h, y respectivamente una alquilamidoimidazolina
- 25 obtenida por reacción de condensación entre el ácido carboxílico, que posee una cadena grasa que contiene de 14 a 22 átomos de carbono y un índice de yodo mayor que 100, y una mezcla del 50 % de dietilentriamina con un 30 % de trietilentetramina y un 20 % de aminoetilpiperazina.

- 30 Cada aditivación se ha efectuado por la boca del tanque de almacenamiento de asfalto dedicada. El asfalto aditivado así con el aditivo 8 se ha utilizado después de 30 minutos de recirculación en el tanque de almacenamiento. El asfalto aditivado así con el aditivo 9 se ha utilizado después de 2 horas 30 minutos de recirculación en el tanque de almacenamiento.

Durante la producción de mezcla bituminosa se han respetado las siguientes temperaturas:

- el árido se ha calentado a 160 ° C para la primera placa y 120 ° C para las tres placas siguientes,

## ES 2 878 250 T3

- el asfalto en todos los casos se utilizó a 160 ° C.

El esparcimiento se efectuó con ayuda de una extendidora Marini MF905, cuya velocidad de avance era de 5 m/min y una compactadora Dynapac CC422, cuya velocidad de avance era de 3 km/h, con un espesor de revestimiento contemplado al final de la compactación de 5 cm. El número de pases realizados fue de 10, con vibraciones de amplitud 0,8 mm y de frecuencia 51 Hz. Durante la compactación, las temperaturas del HBSG siguientes se respetaron:

- en asfalto puro, a 135 ° C de media para la primera placa y 90 ° C para la segunda placa,

- en asfalto aditivado a 95 ° C para la tercera y cuarta placa.

Se midieron, tras la obra, la densidad aparente del densitómetro gamma según la norma NF P 98-241-1, la densidad aparente por pesaje hidrostático según la norma NF P 98-250-6 y la profundidad media de textura según la norma NF EN 13036-1. Las porosidades se calculan a partir de las densidades gamma corregidas por las medidas por pesaje hidrostático. Las temperaturas del HBSG se han medido hasta el centro.

Naturaleza del asfalto	T áridos en la production (° C)	T HBSG en la deposición (° C)	T HBSG en la compactación (° C)	Profundidad media de textura (mm)	Porosidad media (%)	Porcentaje de medidas de porosidad por encima del umbral del 8 %
Asfalto puro	160	160	135	0,7	3,4	0
Asfalto puro	120	120	90	0,8	7,9	40
Asfalto + aditivo 8	120	120	95	0,75	4,2	0
Asfalto + aditivo 9	120	120	95	0,8	5,1	0

Las profundidades medias de textura son todas aceptables. Con respecto a los límites de porosidad para los HBSG 0/10 de clase 3 que son del 4 % y 8 %, el HBSG de referencia está por debajo, prueba que la compactación ha sido demasiado extrema. En las mismas condiciones de compactación, el HBSG producto en condiciones térmicas de producción empeoradas sin aditivo tiene una porosidad media que se aproxima al límite alto. La diferencia de porosidad media respecto al HBSG de referencia se reduce enormemente cuando, a pesar de las condiciones térmicas de producción empeoradas, se añade el aditivo 8 o 9 al asfalto, con ventaja para el aditivo 8. La última columna de la tabla indica que la placa en condiciones térmicas empeoradas sin aditivo no es lo común, pues está por encima del umbral del 10 %. Las placas realizadas en condiciones térmicas empeoradas con el aditivo 8 o 9 respetan la norma.

### Ejemplo 4

Los áridos utilizados en la mezcla bituminosa en frío son microdioritas cuya distribución granulométrica es la siguiente:

0/2 mm      55 %

2/6 mm      45 %

que entra en un husillo ISSA de tipo III y cuyo contenido de relleno es del 10 % en peso.

El contenido de agua de adición es de 10 g de agua para 100 g de áridos.

El contenido de cemento CEMII 32.5R es de 1 g para 100 g de áridos.

Las emulsiones bituminosas según la invención contienen:

\* un 61 % de asfalto Total Aqualt de penetrabilidad 70/100,

\* 10 kg de Polyram® S (acidificado con ácido clorhídrico de manera que el pH del jabón sea 2) para 1000 kg de agua + asfalto aditivado + emulsionante Polyram® S + ácido. El contenido de asfalto es de 7 g para 100 g de áridos. Los aditivos adicionados al asfalto a la altura de 3 kg por tonelada de asfalto son el aditivo 1 del ejemplo 1 y los aditivos 5 y 6 del ejemplo 2.

Como comparación, se prepara una emulsión que se distingue de la precedente por que no contiene ningún aditivo en el asfalto Total Aqualt 70/100.

## ES 2 878 250 T3

5 Se mezclan los áridos humidificados con el agua de adición y una de las emulsiones anteriores con ayuda de una espátula en un recipiente hasta la ruptura para determinar el tiempo de desestabilización mecánica de la mezcla de áridos, agua y emulsión de asfalto, tiempo que se juzga por el aumento del par motor experimentado durante el amasado. Se mezclan los áridos humidificados con el agua de adición y una de las emulsiones anteriores con ayuda de una espátula en un recipiente durante 40 s antes del vertido en los segundos tras la mezcla en un molde de 10 mm de alto colocado sobre un soporte de impermeabilización. Al cabo de 3 minutos se elimina el molde sin deformar el recubrimiento y se deja madurar la mezcla bituminosa en frío a  $20^{\circ} \text{C} \pm 2^{\circ} \text{C}$  durante un cierto tiempo (30 minutos o 60 minutos o 90 minutos), después se mide el par máximo según el ensayo Bénédicte a una presión de 0,2 MPa (2 bar).

Fórmula del asfalto	Tiempo de desestabilización	Cohesión en kg cm a 30 min	Cohesión en kg cm a 60 min	Cohesión en kg cm a 90 min
Asfalto puro	90 s	13	15	15
Asfalto + aditivo 1	95 s	13	17	18
Asfalto + aditivo 5	85 s	19	21	23
Asfalto + aditivo 6	90 s	20	22	23

10

15 Se constata que la aditivación del asfalto solo modifica un poco el tiempo de desestabilización de la mezcla bituminosa en frío. Sin aditivo en el asfalto, la desestabilización no es evidente y el agua que se fuga de la mezcla bituminosa está cargada de partículas negras. La cohesión no alcanza el umbral de 20 kg cm, incluso después de 90 minutos de maduración. Para este par preciso de áridos - asfalto, lo mismo ocurre con el aditivo 1. El aditivo 5 o 6 presente en el asfalto permite aumentar la cohesión en edad temprana y hace cualitativamente buena la desestabilización de la mezcla bituminosa.

## REIVINDICACIONES

1. Productos bituminosos anhidros, caracterizados por que contienen al menos un aditivo de la lista siguiente:

- 5  
10  
15  
20  
25  
30  
35  
40  
45  
50
- aditivo A: copolímero(s) de óxido de etileno y óxido de propileno, estadísticos o de bloques, de masa molar comprendida entre 500 g/mol y 20 000 g/mol, de relación másica óxido de etileno a (óxido de etileno + óxido de propileno) comprendida entre el 1 % y el 70 %, de fórmula química empírica para el copolímero estadístico  $\text{HO}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_a-(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_b-\text{H}$ , estando comprendida la relación másica óxido de etileno a (óxido de etileno + óxido de propileno)  $44a/(44a + 58b)$  entre 0,01 y 0,7; estando comprendida la suma  $44a + 58b + 18$  entre 500 y 20 000, de fórmula química para el copolímero de bloques  $\text{HO}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_c-(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_d-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_e-\text{H}$  o  $\text{HO}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{c+e}-(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_d-\text{H}$ , estando comprendida la relación másica de óxido de etileno a (óxido de etileno + óxido de propileno)  $44(c + e)/(44(c + e) + 58d)$  entre 0,01 y 0,7; estando comprendida la suma  $44(c + e) + 58d + 18$  entre 500 y 20 000, sola o mezclada con otros miembros de esta clase, y cuya dosis global calculada por tonelada de producto bituminoso está comprendida entre 0,1 y 9, preferiblemente 8 y ventajosamente 6 kg;
  - aditivo B: mezcla de al menos un aditivo A y al menos un producto A1 de fórmula química  $(\text{R}-\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_a-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_b)_c\text{P}(=\text{O})-\text{OH}_d$  donde P es un átomo de fósforo, c está comprendido entre 1 y 2, c + d es igual a 3, a está comprendido entre 0 y 10, b está comprendido entre 0 y 6 y representando R una cadena hidrocarbonada que posee de 6 a 30 átomos de carbono, estando comprendida la dosis de producto(s) A calculada por tonelada de producto bituminoso entre 0,05 kg y 9 kg, preferiblemente 8 kg y ventajosamente 6 kg, estando comprendida la dosis global de aditivo A1 calculada por tonelada de producto bituminoso preferiblemente entre 0,05 kg y 10 kg y estando comprendidas las respectivas proporciones de dos productos entre 90 a 10 y 10 a 90,
  - aditivo C: mezcla de al menos un aditivo A o al menos un producto A1 o al menos un producto B y al menos un producto A2, en una dosis de producto(s) A calculada por tonelada de producto bituminoso comprendida entre 0,05 kg y 9 kg, preferiblemente 8 kg y ventajosamente 6 kg, estando comprendida una dosis de producto(s) A1 o B calculada por tonelada de producto bituminoso preferiblemente entre 0,05 kg y 10 kg, en una dosis de producto(s) A2 calculada por tonelada de producto bituminoso preferiblemente comprendida entre 0,05 kg y 10 kg, eligiéndose el producto A2 entre:
    - el producto A21, producto de la reacción de (di)alqu(en)ilfenoles sobre aldehídos, constando los aldehídos de 1 a 10 átomos de carbono y más en particular de 1 a 5 átomos de carbono, seguido por una (poli)oxietilación y/o (poli)oxipropilación, teniendo los grupos alqu(en)ilo entre 1 y 50 átomos de carbono y preferiblemente entre 2 y 20 átomos de carbono y pudiendo ser idénticos o diferentes en el caso de los dialqu(en)ilfenoles, teniendo la parte formada por (poli)oxietilación y/o (poli)oxipropilación una masa molar mayor o igual que 45 g/mol y menor que 20 000 g/mol, estando el número de restos fenólicos del producto A entre 3 y 50,
    - el producto A22 copolímero de 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano-epiclorohidrina (poli)oxietilado y/o (poli)oxipropilado, teniendo la parte formada por (poli)oxietilación y/o (poli)oxipropilación una masa molar mayor o igual que 45 g/mol y menor que 20 000 g/mol,
    - el producto A23 copolímero de bis(4-hidroxifenil)etano-epiclorohidrina (poli)oxietilado y/o (poli)oxipropilado, teniendo la parte formada por (poli)oxietilación y/o (poli)oxipropilación una masa molar mayor o igual que 45 g/mol y menor que 20 000 g/mol,
    - el producto A24 copolímero de bis(4-hidroxifenil)metano-epiclorohidrina (poli)oxietilado y/o (poli)oxipropilado, teniendo la parte formada por (poli)oxietilación y/o (poli)oxipropilación una masa molar mayor o igual que 45 g/mol y menor que 20 000 g/mol,
    - el producto A25 producto de (poli)oxietilación y/o (poli)oxipropilación de un ácido alquildicarboxílico o mezcla de ácidos alquildicarboxílicos, teniendo los grupos alquilo entre 1 y 20 átomos de carbono y preferiblemente entre 1 y 10, teniendo el conjunto de partes formadas por (poli)oxietilación y/o (poli)oxipropilación una masa molar mayor que 100 g/mol y menor que 20 000 g/mol,
    - el producto A26, producto de la (poli)oxietilación y/o (poli)oxipropilación de un ácido graso cuyo número de átomos de carbono está comprendido entre 10 y 30, y más en particular sobre ácido graso de aceite de sebo, teniendo la parte formada por (poli)oxietilación y/o (poli)oxipropilación una masa molar mayor que 100 g/mol y menor que 20 000 g/mol,
    - el producto A27 producto de la reacción entre el producto A21 y la mezcla de productos A25 y A26,

- el producto A28, sal de ácido alqu(en)il(aril)sulfónico y alqu(en)il(aril)amina, estando constituidos los restos alqu(en)il(arilo) por un número de átomos de carbono comprendido entre 6 y 30, y más en particular la sal de ácido dodecilbencenosulfónico y amina de sebo, así como la sal de ácido dodecilbencenosulfónico y ciclohexilamina,
- 5
- y/o el producto A29, sal de ácido alqu(en)il(aril)sulfónico y morfolina o pirazina o pirazolona o pirazolona o piridina o piridona o pirimidina o pirrol o pirrolidina o pirrolidona o pirrolina o toluidina o imidazol o indol o indolina u oxindol, comprendiendo los restos alqu(en)il(arilo) un número de átomos de carbono comprendido entre 6 y 30, y más en particular la sal de ácido dodecilbencenosulfónico y morfolina,
- 10
- aditivo D: mezcla de al menos un producto A o al menos un producto B o al menos un producto C y uno o varios agentes de antidesencofrado, estando comprendida la dosis de producto(s) B o C calculada por tonelada de producto bituminoso entre 0,1 kg y 10 kg, estando la dosis de producto(s) A calculada por tonelada de producto bituminoso comprendida entre 0,05 kg y 9 kg, preferiblemente 8 kg y ventajosamente 6 kg, estando la dosis de agente(s) de antidesencofrado calculada por tonelada de producto bituminoso comprendida preferiblemente entre 0,05 kg y 10 kg, estando la relación másica entre el producto A, B o C y el (los) agente(s) de antidesencofrado preferiblemente comprendida entre 90 a 10 y 10 a 90, y ventajosamente comprendida entre 90 a 10 y 40 a 60.
- 15
2. Procedimiento de preparación del producto bituminoso según la reivindicación 1, caracterizado por que comprende poner en contacto el o los componentes del aditivo con el producto bituminoso a una temperatura comprendida entre 100 ° C y 250 ° C.
- 20
3. Mezclas de productos bituminosos como se define según la reivindicación 1 con áridos en forma de mezclas bituminosas.
4. Procedimiento de preparación de mezclas bituminosas según la reivindicación 3, caracterizado por que se realiza amasado del producto bituminoso y los áridos y por que las temperaturas de las fracciones granulares pueden ser diferentes y permitir la producción de una mezcla bituminosa a una temperatura comprendida entre 60 ° C y 200 ° C, y preferiblemente comprendida entre 100 ° C y 200 ° C.
- 25
5. Procedimiento de preparación de la mezcla entre producto bituminoso y áridos según la reivindicación 4, caracterizado por que el amasado entre producto bituminoso y áridos se efectúa a una temperatura del producto bituminoso comprendida entre 100 ° C y 250 ° C.
- 30
6. Procedimiento de preparación de la mezcla entre producto bituminoso y áridos según la reivindicación 4 a 5, caracterizado por que el aditivo según la reivindicación 1 se añade a la amasadora antes o durante la adición del producto bituminoso.
7. Utilización de mezclas bituminosas según la reivindicación 4 para la impermeabilización, la construcción y el mantenimiento de revestimientos de carreteras, aceras, pistas para bicicletas, zonas de estacionamiento y pistas de aeropuerto.
- 35
8. Procedimiento de preparación de emulsiones acuosas catiónicas de producto bituminoso anhidro según la reivindicación 1 conteniendo al menos un aditivo de la lista siguiente:
- aditivo A: copolímero(s) de óxido de etileno y óxido de propileno, estadísticos o de bloques, de masa molar comprendida entre 500 g/mol y 20 000 g/mol, de relación másica óxido de etileno a (óxido de etileno + óxido de propileno) comprendida entre el 1 % y el 70 %, de fórmula química empírica para el copolímero estadístico HO-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>a</sub>-(CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)O)<sub>b</sub>-H, estando comprendida la relación másica óxido de etileno a (óxido de etileno + óxido de propileno)  $44a/(44a + 58b)$  entre 0,01 y 0,7; estando comprendida la suma  $44a + 58b + 18$  entre 500 y 20 000, de fórmula química para el copolímero de bloque HO-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>c</sub>-(CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)O)<sub>d</sub>-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>e</sub>-H o HO-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>c+e</sub>-(CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)O)<sub>d</sub>-H, estando comprendida la relación  $44(c + e)/(44(c + e) + 58d)$  entre 0,01 y 0,7; estando comprendida la suma  $44(c + e) + 58d + 18$  entre 500 y 20 000, solo o mezclado con otros miembros de esta clase, y cuya dosis global calculada por tonelada de producto bituminoso está comprendida preferiblemente entre 0,1 kg y 9 kg, preferiblemente 6 kg y ventajosamente 5 kg
- 40
- aditivo D1: mezcla de al menos un producto A y uno o varios agentes de antidesencofrado, estando comprendida la dosis en producto(s) A calculada por tonelada de producto bituminoso preferiblemente entre 0,1 kg y 9 kg, estando comprendida la dosis de agente(s) de antidesencofrado calculada por tonelada de producto bituminoso preferiblemente entre 0,05 kg y 10 kg, estando comprendida la relación másica entre el producto A y el (los) agente(s) de antidesencofrado entre 95 a 5 y 10 a 90, y comprendida preferiblemente entre 95 a 5 y 50 a 50.
- 50
- caracterizado por que comprende poner en contacto el aditivo con el producto bituminoso a una temperatura comprendida entre 100° C y 200 ° C y preferiblemente entre 120° C y 180° C previamente a la emulsificación.

9. Mezcla de una emulsión preparada según la reivindicación 8, con los áridos en forma de mezclas bituminosas en frío.

10. Utilización de mezclas bituminosas en frío según la reivindicación 9 en el campo de la impermeabilización, la construcción y el mantenimiento de revestimientos de carreteras, aceras y pistas de aeropuerto, revestimientos de carreteras, aceras, pistas para bicicletas, zonas de estacionamiento y pistas de aeropuerto.

5