

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 516 566**

21 Número de solicitud: 201330619

51 Int. Cl.:

C09D 195/00 (2006.01)

C10M 107/00 (2006.01)

CO8L 95/00 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

29.04.2013

43 Fecha de publicación de la solicitud:

30.10.2014

71 Solicitantes:

UNIVERSIDAD DE HUELVA (100.0%)
C/ Dr. Cantero Cuadrado, 6
21071 Huelva ES

72 Inventor/es:

ABAD CUADRI VEGA, Antonio;
NAVARRO DOMÍNGUEZ, Francisco Javier;
GARCÍA MORALES, Moisés;
MARTÍNEZ BOZA, Francisco José y
PARTAL LÓPEZ, Pedro

74 Agente/Representante:

TEMIÑO CENICEROS, Ignacio

54 Título: **Procedimiento de espumación-modificación conjunta de betunes para su uso en pavimentación**

57 Resumen:

La presente invención se refiere a un procedimiento de obtención de betún espumado, sin adición de agua, empleando yeso o fosfoyeso que liberan el agua de hidratación en presencia de un agente activador. La espumación puede realizarse in situ, mezclando los componentes anteriores en el medio bituminoso a temperatura alta o intermedia. Otro aspecto de la invención se refiere a un procedimiento de recubrimiento de áridos donde el yeso/fosfoyeso se añade conjuntamente con el árido mineral al que se adiciona betún con el agente activador. En ambos casos, el ligante resultante es un betún modificado que presenta un comportamiento mejorado tanto a altas como a bajas temperaturas de servicio.

ES 2 516 566 A1

DESCRIPCIÓN

PROCEDIMIENTO DE ESPUMACIÓN-MODIFICACIÓN CONJUNTA DE BETUNES PARA SU USO EN PAVIMENTACIÓN

Campo de la invención

- 5 La presente invención se encuadra en general dentro del campo de la ingeniería civil y en particular se refiere a un procedimiento de espumación/modificación de betunes y mezclas bituminosas.

Estado de la técnica

- 10 Las espumas inestables de betún se emplean en pavimentación de carreteras para aumentar la superficie específica. Con ello, se mejora la envuelta con los áridos y se reduce el rozamiento entre las partículas minerales, facilitando la compactación durante la aplicación en obra de las mezclas asfálticas. Aunando ambos efectos se pueden reducir las temperaturas de fabricación.

- 15 Así, mediante la adición directa o indirecta de agua a un betún, a temperaturas superiores al punto de ebullición del agua, ésta pasa a vapor en el interior de la matriz bituminosa produciéndose una gran expansión de volumen. Una vez conseguido este efecto se procede rápidamente a la mezcla del betún con los áridos minerales, favoreciéndose la envuelta de los mismos a temperaturas más bajas de las normalmente utilizadas en semicalientes (WMA: Warm mixes, en inglés; para las
20 mezclas fabricadas por encima de 100°C y con un límite superior de unos 140°C). De esta forma, las espumas de betún o betún espumado son hoy en día una alternativa tecnológica para la conservación y reciclado de pavimentos asfálticos, que implica ventajas medioambientales, de salud del trabajador y económicos.

- 25 Así, como aspecto más relevante, la tecnología de espumación permite la disminución de las temperaturas de fabricación y puesta en obra de las mezclas bituminosas (incluyendo reciclados) y, por tanto, del consumo energético y de las emisiones gaseosas. A nivel energético, tales sistemas son eficientes por usar menos combustible en su fabricación y, a la vez, son menos dañinos para el medio ambiente, al reducir las emisiones gaseosas. De esta forma en la fabricación de mezclas templadas y
30 semicalientes compite con el uso de emulsiones.

Actualmente existen varios métodos para incorporar agua al sistema para producir la espuma:

La solicitud de patente WO 95/22661, describe un proceso para producir una espuma de betún mediante inyección directa de una pequeña cantidad de agua (1%-2% del betún

en peso) y/o vapor de agua y aire comprimido a una masa de betún caliente (160°C–180°C), dentro de una cámara de expansión generando espontáneamente espuma.

La solicitud de patente US2005/0076810 se refiere a un procedimiento de espumación mediante la incorporación al mezclador de un “filler” hidrofílico. En dicho procedimiento se describe el uso de materiales que contienen agua de hidratación para conseguir una espumación indirecta. Los métodos más comunes utilizan zeolitas sintéticas, las cuales contienen aproximadamente un 20-25% de agua de cristalización, por lo que al añadirse en pequeñas proporciones a la mezcla asfáltica liberan el agua en forma de vapor causando un efecto de micro-espumación.

5 Actualmente las zeolitas sintéticas más conocidas son las denominadas Aspha-min® y Advera®. Además de las zeolitas, existen otros productos (como el desarrollado por Nynas con el nombre de LT-Asphalt®) que combinan un proceso de espumación basado en un ligante específico con la incorporación de un 0,5-1,0% de un filler hidrofílico.

15 Otro procedimiento conocido como proceso LEA o mezclado secuencial, consiste en la incorporación de áridos húmedos al mezclador. La idea consiste en hacer un secado parcial de algunos tamaños de árido, de modo que se tenga un efecto de espumación al tener contacto éstos con el ligante caliente. El contenido final de agua es de alrededor del 0.5 % a los 95°C, para así asegurar la facilidad de trabajo y una suficiente compactación.

20 El principal objetivo que se persigue con los procedimientos de espumación es común a todas estas tecnologías, en el sentido de reducir la temperatura de producción y extendido.

En este sentido, desde las administraciones públicas se está impulsado el empleo de mezclas sostenibles y que promuevan el ahorro energético en las obras de acondicionamiento de carreteras. El término de sostenibilidad de las mezclas asfálticas se refiere a tres vertientes diferentes: medioambiental, social y económica. La vertiente ambiental engloba la disminución de las emisiones de gases, fundamentalmente aquellos responsables del efecto invernadero, mediante el empleo de materiales residuales, entre los que se pueden citar los residuos de procedencia diferente a las carreteras o redes viarias, así como aquellos directamente relacionados con el reciclado de mezclas asfálticas al final de su vida útil. Por otra parte, la vertiente económica de la sostenibilidad se refiere a la reducción de costes por la disminución de la cantidad de materiales vírgenes (áridos, betún, polímeros) así como la reducción de consumo de combustibles fósiles. Este último factor, está fundamentalmente relacionado con la

disminución de la temperatura de las mezclas asfálticas, ya que constituye el principal factor de consumo energético. Finalmente, la vertiente social se refiere a los aspectos de seguridad y salud laboral de los trabajadores. De esta forma, la disminución de la temperatura de trabajo de mezclas bituminosas, por un lado evita o reduce el desprendimiento de humos que puede originar problemas en las vías respiratorias y, por otro lado, reduce significativamente el riesgo de quemaduras inherente a los trabajos a altas temperaturas.

En este sentido el empleo de tecnologías de espumación de betún cumplirían estas características requeridas para desarrollar mezclas bituminosas sostenibles.

10 Todos los procedimientos de espumación de betún descritos anteriormente se refieren a aspectos físicos del proceso pero no producen ninguna modificación del ligante, de tal forma que una vez que se colapsa la espuma, el betún residual presentaría las mismas propiedades que el de partida, o bien cierto grado de envejecimiento.

15 Existe pues la necesidad de proporcionar un procedimiento de modificación y espumación conjunta de tal forma que de lugar a un betún con características mejoradas y a su vez cumpla con los requisitos medioambientales, sociales y sostenibles.

Descripción de la invención

La presente invención soluciona los problemas descritos en el estado de la técnica ya que se refiere en un primer aspecto a un procedimiento de espumación (de ahora en adelante procedimiento de espumación de la presente invención) sin adición de agua de una mezcla bituminosa que comprende mezclar yeso, ligante y un agente activador de la espumación caracterizado por que la espumación se produce a una temperatura comprendida entre 100-150°C y en un tiempo comprendido entre 0.5-3 minutos.

En la presente invención mezcla bituminosa y betún se utilizarán indistintamente.

25 El yeso de construcción aligerado según la definición UNE-EN-13279-1:2009, está compuesto por una mezcla de sulfato de calcio en sus distintas fases de deshidratación (anhidrita, hemihidrato o dihidrato) y de pureza (tradicionalmente denominados como yeso tosco, yeso fino o escayola), con un contenido determinado de cal (hidróxido de calcio), que lleva incorporado agregados ligeros inorgánicos (tales como perlita expandida o vermiculita, por ejemplo) o agregados ligeros orgánicos, a los que debe añadirse agua de amasado para su puesta en obra.

En la presente invención por yesos se entiende los materiales de origen natural, artificial o reciclados formados mayoritariamente sulfato de calcio en sus distintas fases de deshidratación, tales como yesos naturales, piedra de yeso, yeso crudo, yeso natural

o aljez, yesos industriales, yesos cocidos, yeso grueso, fino, prefabricado, escayolas. Una alternativa al uso de yesos es el empleo de otras sales hidratadas de sulfatos, cloruros, oxalatos o nitratos.

5 En un aspecto más en particular, el agente activador del procedimiento de espumación de la presente invención es un ácido o base orgánico o inorgánico seleccionado de entre ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, ácido nítrico, ácido fosfórico, ácido polifosfórico, ácido benzoico, ácidos monocarboxílicos, ácidos dicarboxílicos, ácidos tricarboxílicos, sosa, potasa cáustica, hidróxido de calcio u óxido de calcio. Más en particular, es el agente activador es el ácido sulfúrico.

10 En otro aspecto, la presente invención se refiere a una mezcla bituminosa (de ahora en adelante mezcla bituminosa de la presente invención) obtenida mediante el procedimiento de espumación de la presente invención.

En otro aspecto la presente invención se refiere a la mezcla bituminosa de la presente invención para el recubrimiento de áridos.

15 En otro aspecto, la presente invención se refiere a un procedimiento para el recubrimiento de áridos que comprende las siguientes etapas:

a) el procedimiento de espumación de la presente invención

b) añadir los áridos a la mezcla del paso a)

donde la etapa a) y la etapa b) ocurren simultáneamente en el tiempo.

20 En otro aspecto, la presente invención, se refiere al uso del agente activador para los procesos de espumación de mezclas bituminosas.

Descripción de las figuras

Figura 1: Análisis termogravimético (pérdida de peso) del yeso con y sin elemento activador.

25 Figura 2: Derivada de la pérdida de peso del yeso con y sin elemento activador.

Figura 3: Relación de expansión frente al tiempo para una muestra de butún 50/70 con un 10% de yeso y un 0.5% de agente activador.

Figura 4: fotografías del grado de recubrimiento de los áridos minerales; A: sin agente activador; B: con 0.5% de agente activador.

30 **Descripción detallada de la invención**

La presente invención se refiere a un nuevo procedimiento de espumación de tipo físico-químico que, por un lado, proporciona relaciones de expansión suficientes para un buen

recubrimiento de los áridos y, al mismo tiempo, modifica químicamente el ligante mejorando sus propiedades de puesta en servicio.

Ejemplo 1: Espumación con adición de yeso y elemento activador.

Un betún base de penetración 50/70 se calentó a la temperatura trabajo y se agitó
5 empleando un elemento agitador de turbina de cuatro palas, controlando la temperatura mediante un termopar. Cuando se alcanzó la temperatura de consigna se le añadió un 10% en peso de yeso en polvo manteniéndose en agitación durante 60 minutos para homogeneizar el sistema. A continuación se le añadió un 0,5% de agente activador, se agitó vigorosamente durante 1 minuto, se detuvo la agitación y se midió la altura
10 alcanzada mediante un dispositivo de láser, registrándose la altura en función del tiempo.

Si dicho proceso se realiza a una temperatura de 90°C no se observa espumación alguna después de la adición del elemento activador. En cambio, cuando la temperatura de la fase bituminosa es de 150°C se observa una espumación del sistema (figura 3).
15 Así, a 150°C, la relación de expansión (volumen alcanzado por la espuma a un tiempo t dividido por el volumen inicial) alcanza un máximo de 3,3 a los 100 s produciéndose a continuación el colapso de la espuma. Es decir, al añadir el elemento activador al betún con un 10% de yeso, se produce la liberación del agua de hidratación que forma la espuma del betún

20 Por consiguiente, para una correcta aplicación del proceso de espumación indirecta mediante el empleo de yeso, el betún debe calentarse por encima de 90°C, preferentemente a 150°C.

Las figuras 1 y 2, muestran que el agente activador en el proceso de espumación actúa como catalizador de la liberación del agua de hidratación de yeso y derivados del mismo. El análisis termogravimétrico del yeso, (figuras 1 y 2), pone de manifiesto que
25 bajo las condiciones del ensayo (N₂, calentamiento a 10°C/min) el yeso perdió el agua de hidratación en un proceso centrado en 140°C, si bien la pérdida de peso comenzó en 105°C y terminó en 175°C. En cambio, cuando se le añadió agente activador al yeso, se observaron tres procesos de pérdida de peso. El primero y segundo de ellos (centrados
30 60 y 130°C) correspondientes a las pérdidas del agua de hidratación mientras que el tercero (210°C) se refiere a la descomposición del elemento activador. De esta forma, mientras que el yeso sin modificar mantuvo el agua de hidratación a temperaturas superiores a los 100°C, el yeso aditivado liberó esa agua a temperaturas mucho más bajas, factor determinante en los procesos de espumación. Por tanto, la adición de

agente activador es imprescindible para que el proceso de espumación pueda realizarse a las temperaturas de trabajo habituales.

Ejemplo 2: Obtención de ligante modificado tras la espumación.

Un aspecto novedoso de la presente invención es la mejora de propiedades del betún, después que se produzca la espuma y de que ésta colapse. Así, una vez que termina el proceso de espumación las propiedades del residuo se caracterizan mediante ensayos tecnológicos de penetración y anillo bola (T_{AB}) (Tabla 1). A modo de ejemplo se presentan las propiedades del betún de partida, y de muestras espumadas con un fosfoyeso (FFYY, caracterizado que contiene un 95% de yeso) tanto con agente activador como sin él, procesadas a 90 y 150°C.

Tabla 1. Penetración y punto de reblandecimiento anillo bola para varios sistemas seleccionados

	Espumación	% fosfoyeso	% activador	T ^a procesado	Penetración (1/10 mm)	T _{AB} (°C)
Betún base	NO	0	0	-	40	52
FFYY	NO	10	0	150	36	52
FFYY activado	NO	10	0,5	90	30	59
FFYY activado	SÍ	10	0,5	150	23	69

Los resultados presentados en la Tabla 1 ponen de manifiesto que la adición de fosfoyeso sin elemento activador, únicamente produce una ligera disminución de la penetración, sin variación significativa de la temperatura de reblandecimiento anillo bola. De esta forma, en estas condiciones el fosfoyeso no ejerce un efecto modificante significativo, actuando como un filler inerte que no modifica sensiblemente el comportamiento reológico ni produce espumación del sistema. En cambio, cuando se añade el elemento activador y, especialmente cuando se procesa el conjunto a 150°C, se produce la espumación del sistema y las propiedades del residuo se alteran significativamente. Así, la penetración se reduce en 17 dmm y el punto de reblandecimiento aumenta en 17 °C. Por consiguiente, el efecto combinado de la temperatura y el agente activador produce una notable mejora del comportamiento reológico del sistema

Ejemplo 3: Recubrimiento de los áridos minerales de una mezcla asfáltica a 120°C.

Otro aspecto innovador de la presenta invención se refiere a la utilización del yeso como una fracción más de los áridos en la fabricación de la mezcla asfáltica, preferentemente

como sustituto de la fracción de filler. Así, a modo de ejemplo, se ilustra el comportamiento de una muestra de áridos minerales constituida por una mezcla al 50% en peso de fracciones de 0/6 mm y 6/12 mm. De esta forma, se presentan los resultados de recubrimiento con betún para mezclas asfálticas compuestas de 90% de áridos minerales, 5% de fosfoyeso y 5% de betún 50/70. El ensayo de recubrimiento se realizó siguiendo el siguiente protocolo. Los áridos junto con el fosfoyeso se precalientan a 120°C y el betún (con o sin aditivo) se mantiene a 150°C. Sobre la mezcla árido/fosfoyeso que se mantiene a 120°C, se añade el betún a 150°C y se realiza la envuelta mediante agitación mecánica. Transcurrido este tiempo se toman fotografías de las mezclas asfálticas y se evalúa el grado de recubrimiento. Así, si se analizan visualmente los resultados presentados en la figura 4, donde se comprueba claramente que cuando se emplea betún no aditivado el grado de recubrimiento es bajo (figura 4 A). En cambio, cuando se emplea betún con agente activador, el grado de recubrimiento de los áridos minerales es prácticamente completo (figura 4 B).

15

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la espumación sin adición de agua de una mezcla bituminosa que comprende mezclar yeso, ligante y un agente activador de la espumación caracterizado por que la espumación se produce a una temperatura comprendida entre 100-150°C y en un tiempo comprendido entre 0.5-3 minutos.
5
2. Procedimiento según la reivindicación 1 donde el agente activador es un ácido o base orgánico o inorgánico seleccionado de entre ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, ácido nítrico, ácido fosfórico, ácido polifosfórico, ácido benzoico, ácidos monocarboxílicos, ácidos dicarboxílicos, ácidos tricarboxílicos, sosa, potasa cáustica, hidróxido de calcio u óxido de calcio.
10
3. Procedimiento según la reivindicación 1, donde el agente activador es el ácido sulfúrico.
4. Mezcla bituminosa obtenida en el procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1-3.
- 15 5. Uso de la mezcla bituminosa según la reivindicación 4 para el recubrimiento de áridos.
6. Procedimiento para el recubrimiento de áridos caracterizado por que comprende:
 - a) un procedimiento para la espumación sin adición de agua según cualquiera de las reivindicaciones 1-3
 - 20 b) añadir los áridos a la mezcla del paso a)caracterizado por que a) y b) ocurren simultáneamente en el tiempo.
7. Uso del agente activador para los procesos de espumación de mezclas bituminosas

FIG.1

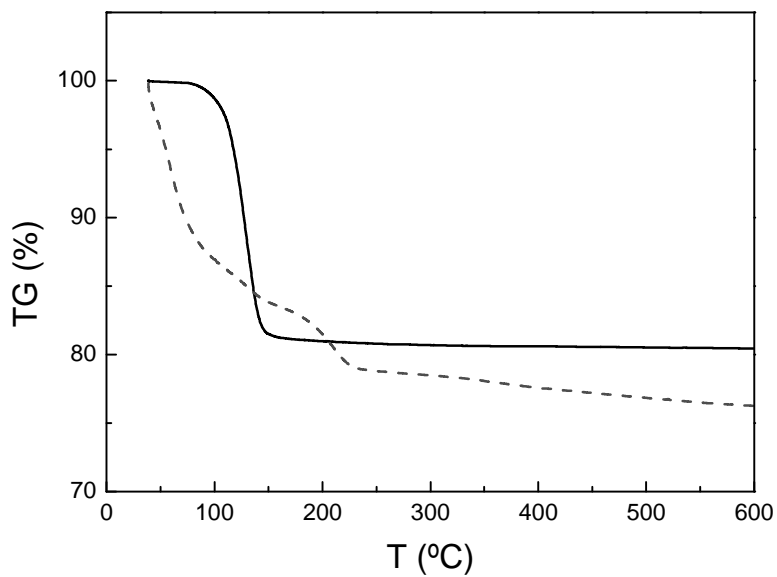


FIG.2

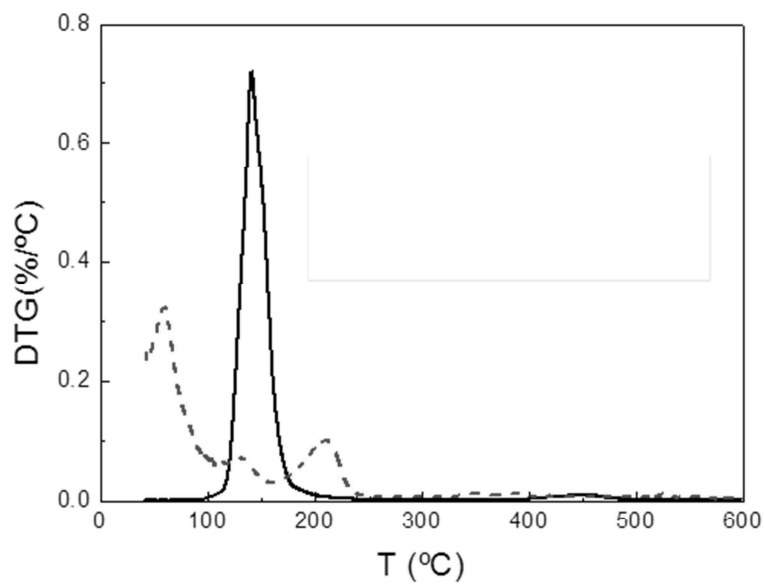


FIG. 3

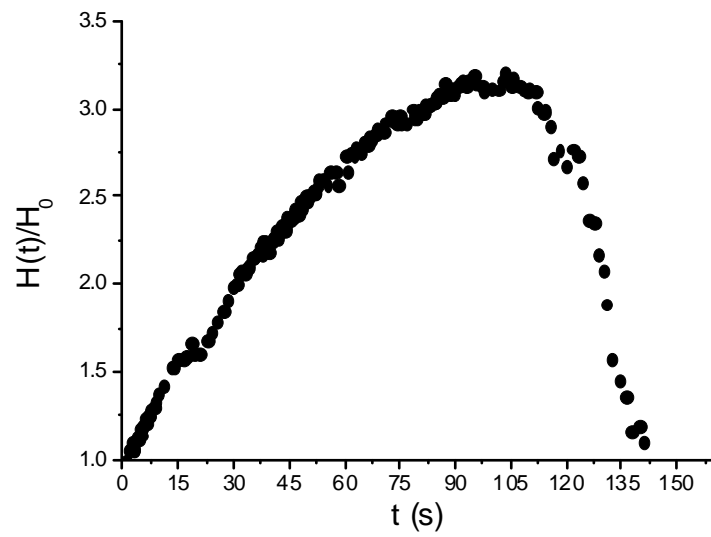
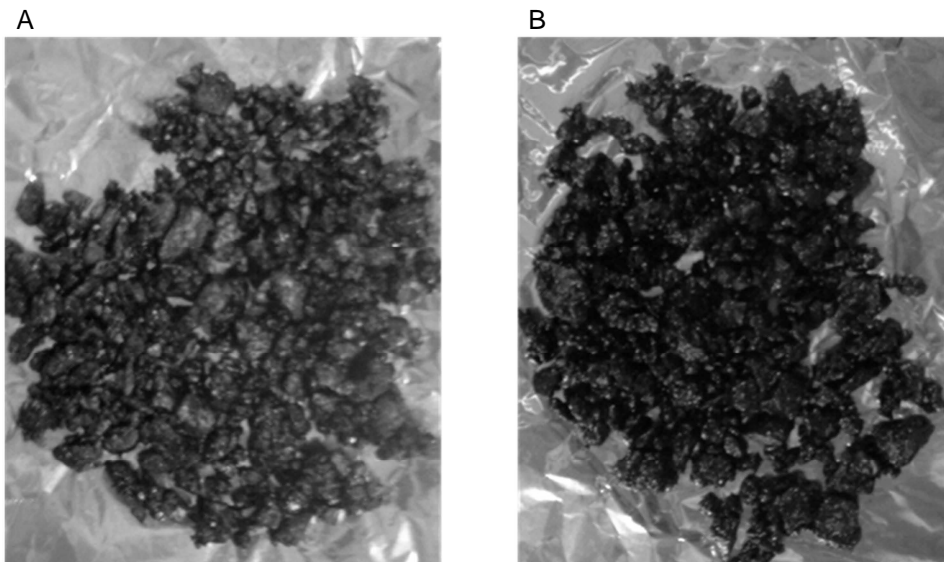


FIG. 4





- ②① N.º solicitud: 201330619
②② Fecha de presentación de la solicitud: 29.04.2013
③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤① Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	US 5788755 A (SALMINEN NESTOR MIKAEL) 04.08.1998, reivindicación 1; columna 4, líneas 14-34.	1-7
A	WO 0162852 A1 (KOLO VEIDEKKE AS et al.) 30.08.2001, reivindicaciones 1,5,14.	1-7
A	WO 0060172 A1 (HANGASMAEKI AHTI et al.) 12.10.2000, reivindicaciones 1,2.	1-7
A	US 4692350 A (CLARKE AUBREY R et al.) 08.09.1987, reivindicaciones 1,13; columna 5, líneas 29-52; ejemplo 5.	1-7

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
21.05.2014

Examinador
N. Martín Laso

Página
1/4

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

C09D195/00 (2006.01)

C10M107/00 (2006.01)

C08L95/00 (2006.01)

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C10C, C09D, C10M, C08L

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, NPL, XPESP, CAS.

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 21.05.2014

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 1-7	SI
	Reivindicaciones	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones 1-7	SI
	Reivindicaciones	NO

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión.-

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

1. Documentos considerados.-

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	US 5788755 A (SALMINEN NESTOR MIKAEL)	04.08.1998
D02	WO 0162852 A1 (KOLO VEIDEKKE AS et al.)	30.08.2001
D03	WO 0060172 A1 (HANGASMAEKI AHT et al.)	12.10.2000
D04	US 4692350 A (CLARKE AUBREY R et al.)	08.09.1987

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

La solicitud se refiere a un procedimiento de espumación de mezclas bituminosas en ausencia de agua, mediante mezcla de yeso, un ligante y un agente activador. Se refiere igualmente a las mezclas bituminosas obtenidas según el procedimiento anterior y al uso de dichas mezclas para el recubrimiento de áridos.

El documento D01 divulga un procedimiento para la producción de espumas de betunes mediante inyección de agua a presión sobre una corriente de betún líquido calentado previamente a temperaturas comprendidas entre 145 y 165°C. Las corrientes se mezclan de forma transversal (reivindicación 1; columna 4, líneas 14-34).

El documento D02 divulga un procedimiento de espumación de materiales ligantes para la fabricación de asfaltos mediante calentamiento del ligante a 130-180°C e inyección de un 2-7% en peso de agua calentada a 5-80°C sobre dicho ligante. Como ligante pueden utilizarse betunes (reivindicaciones 1, 5 y 14).

El documento D03 divulga un método de obtención de espumas de betunes mediante adición de agua y aire comprimido a presión sobre betunes calentados a 120°-200°C. Dicha espuma se forma directamente sobre los áridos para la obtención de un material asfáltico (reivindicaciones 1 y 2).

El documento D04 divulga la preparación de una espuma asfáltica mediante mezcla de una base asfáltica líquida con un agente espumante en una zona adiabática, produciéndose la espumación directa de la mezcla sin calentamiento exterior y trasvase de la mezcla a una zona a presión atmosférica obteniéndose una espuma asfáltica que puede ser utilizada para el recubrimiento de superficies. Como agente espumante se utiliza agua, aunque otros líquidos volátiles como alcoholes pueden ser utilizados (reivindicaciones 1 y 13; columna 5, líneas 29-52; ejemplo 5).

No se han encontrado en el estado de la técnica documentos que, solos ni en combinación, divulguen ni dirijan al experto en la materia hacia un procedimiento de espumación de mezclas bituminosas que conlleve mezclar el ligante con yeso y un agente activador y que se realice en ausencia de agua, dando lugar a un betún espumado con características mejoradas.

Por lo tanto, la invención definida en las reivindicaciones 1-7 de la solicitud es nueva y posee actividad inventiva (Art. 6.1 y 8.1 LP 11/1986).