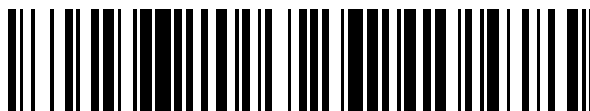


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 570 303**

51 Int. Cl.:

**C08L 95/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.07.2007 E 07787673 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.03.2016 EP 2041226**

54 Título: **Composición bituminosa, su procedimiento de fabricación y su utilización en técnica de construcción de carreteras**

30 Prioridad:

**19.07.2006 FR 0606555**

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

**17.05.2016**

73 Titular/es:

**EUROVIA (100.0%)  
18 PLACE DE L'EUROPE  
92500 RUEIL-MALMAISON, FR**

72 Inventor/es:

**UGUET CANAL, NURIA;  
HERRERO, LAETITIA;  
HURTADO AZNAR, JAVIER y  
LESUEUR, DIDIER**

74 Agente/Representante:

**CURELL AGUILÁ, Mireia**

**ES 2 570 303 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**

Composición bituminosa, su procedimiento de fabricación y su utilización en técnica de construcción de carreteras.

5 La invención se refiere a una composición bituminosa acuosa que se puede utilizar en técnica de construcción de carreteras, a su procedimiento de fabricación y a su utilización en técnica de construcción de carreteras. La composición se obtiene dispersando una emulsión primaria de bitumen, caracterizada por que su tamaño de partícula es inferior a 2 µm en la fase acuosa que sirve para la fabricación de una emulsión secundaria de bitumen, caracterizada por que su tamaño de partícula es superior a 2 µm, lo cual permite obtener una emulsión final de bitumen que contiene hasta el 95% de bitumen, caracterizada por que presenta una viscosidad débil que permite su uso con los procedimientos actuales de utilización y transporte de las emulsiones de carreteras de bitumen.

Para una mejor comprensión de la invención, es útil ofrecer las siguientes definiciones:

- 15 - por bitumen se entiende un bitumen de carreteras o cualquier composición a base de bitumen que contenga eventualmente uno o varios ácidos o bases y/o uno o varios emulsionantes y/o uno o varios viscosificantes y/o uno o varios fluidificantes y/o uno o varios plastificantes y/o cualquier otro aditivo que permita ajustar las propiedades de la composición, exceptuando los aditivos poliméricos. Los bitúmenes de carreteras son unos bitúmenes denominados naturales, procedentes del petróleo crudo, de los esquistos bituminosos, de aceites pesados, de arenas bituminosas, etc. y obtenidos en particular por destilación y desasfaltado de la fracción pesada procedente de la destilación. Las especificaciones para bitúmenes de carreteras están descritas en la norma NF EN 12591, "Spécifications des bitumes routiers" pero también en el proyecto de normas prNF EN 13924 " Spécifications des bitumes routiers durs". También se entienden los bitúmenes modificados por un polímero, es decir los bitúmenes que contienen por lo menos un polímero, y generalmente cualquier composición a base de bitumen que contiene por lo menos uno o varios polímeros y/o uno o varios ácidos o bases y/o uno o varios emulsionantes y/o uno o varios viscosificantes y/o uno o varios fluidificantes de origen petrolífero, carbonero, vegetal, animal u otro y/o uno o varios plastificantes y/o cualquier otro aditivo que permita ajustar las propiedades de la composición. Las especificaciones para bitúmenes modificados están descritas en el proyecto de norma prEN 14023 "Spécifications des bitumes modifiés par des polymères". Finalmente y por extensión, también se entiende los sustitutos de bitumen denominados "ligantes sintéticos" o "ligantes claros" que son unos productos no bituminosos destinados a reproducir las propiedades, en particular mecánicas y adhesivas, de los bitúmenes, exceptuando su color negro, permitiendo así realizar unos materiales para calzadas no negros, eventualmente coloreables mediante la introducción de un pigmento y/o eligiendo unos granulados coloreados;
- 20 - por polímero, se entiende los polímeros naturales o sintéticos. Se trata por ejemplo de un polímero de la familia de los elastómeros, sintéticos o naturales, y a título indicativo pero no limitativo, los copolímeros estáticos, multisequenciales o en estrella, de estireno y de butadieno en cualquier proporción o los copolímeros de la misma familia química (isopreno, caucho natural, etc.) eventualmente reticulados *in situ*, los copolímeros de acetato de vinilo y de etileno en cualquier proporción o de la misma familia (acrilato de butilo, de metilo, etc. y las poliolefinas). Pueden ser unos polímeros de recuperación, procedentes por ejemplo del caucho en polvo obtenido a partir de neumáticos usados, de desperdicios diversos (cables, embalajes, agrícolas, etc.) o también cualquier otro polímero utilizado habitualmente para la modificación de bitúmenes tales como los que se citan en la Guía Técnica escrita por la Association Internationale de la Route (AIPCR) y editada por el Laboratoire Central des Ponts et Chaussées "Use of Modified Bituminous Binders, Special Bitumens and Bitumens with Additives in Road Pavements" (Paris, LCPC, 1999) así como cualquier mezcla en cualquier proporción de esos polímeros;
- 25 - por ácido, se entiende por ejemplo, el ácido fosfórico y sus derivados, sales y ésteres, el ácido clorhídrico, el ácido sulfúrico, el ácido acético y cualquier ácido o combinación de ácidos,
- 30 - por carga mineral u orgánica, se entiende por ejemplo, las arcillas, los finos minerales, el cemento, la cal, la sílice, el negro de carbono, las fibras minerales, metálicas u orgánicas, en particular las fibras textiles;
- 35 - por emulsión de bitumen, se entiende una dispersión acuosa de bitumen que contiene eventualmente uno o varios aditivos y/o uno o varios emulsionantes y/o uno o varios viscosificantes y/o uno o varios fluidificantes y/o uno o varios plastificantes y/o cualquier otro aditivo que permita ajustar las propiedades de emulsión. El emulsionante puede ser un tensioactivo y/o un sólido y/o una mezcla en cualquier proporción de estos productos. Se define en la presente memoria una emulsión concentrada si tiene un contenido en bitumen superior al 72%;
- 40 - por recubrimiento bituminoso, se entiende una mezcla de granulados clasificados por tamaño y de un bitumen que comprende eventualmente uno o varios aditivos, por ejemplo unas fibras orgánicas o minerales, unos desechos caucho en polvo, eventualmente procedentes del reciclaje de neumáticos usados, de desperdicios diversos (cables, poliolefinas, etc.) así como sus mezclas en cualquier proporción;

- por granulados, se entiende los granulados de origen diverso, entre los que están los granulados procedentes de pedreras o de graveras, los productos de reciclaje tales como los agregados procedentes del fresado de antiguos recubrimientos, los desperdicios de fabricación, los materiales procedentes del reciclaje de materiales de construcción (hormigones de demolición, etc.) las escorias, los esquistos, los granulados artificiales de cualquier origen procedentes y por ejemplo de cenizas de incineración de las basuras domésticas (MIOM), así como sus mezclas en cualquier proporción. Unas especificaciones para estos materiales están descritas en la norma NF EN 13043 que se refiere a "Granulats pour mélanges hydrocarbonés et pour enduits superficiels utilisés dans la construction des chaussées, aérodromes et d'autres zones de circulation";
- por recubrimientos en frío se entiende cualquier mezcla obtenida mediante el mezclado de una emulsión de bitumen y de granulados, seca o no, eventualmente en presencia de agua añadida además de la de la emulsión y de la que está naturalmente presente en los granulados, y de aditivos que pueden ser los mismos que los que utilizamos generalmente en los recubrimientos bituminosos, pero también unos aditivos más específicos destinados en particular a regular la ruptura de la emulsión, como por ejemplo unos ruptores que se pueden elegir por ejemplo de entre los ácidos o las bases, los aditivos minerales tales como el cemento hidráulico (cemento Portland, puzolanas, cementos Sorel ....), la cal, o unas sales minerales así como unos retardadores de fraguado que también pueden ser unas sales minerales o unos compuestos orgánicos como por ejemplo unos ácidos, unas bases o unos tensioactivos, unos agentes como unas sales o su ácido de fosfatos, fosfonatos y fosfinatos y/o polifosfatos minerales y/u orgánicos. Dichos recubrimientos en frío se pueden obtener por ejemplo mezclando en diversas proporciones una emulsión de bitumen y un granulado húmedo o seco. Generalmente la mezcla permite obtener al final entre 0,1 y 30 partes en masa de bitumen por 100 partes de granulado seco (o sea 0,1-30 partes por cien anotadas ppc) y preferentemente entre 2 y 15 ppc según las aplicaciones. Unos ejemplos de recubrimientos en frío bien conocidos por el experto en la materia son los recubrimientos fundidos en frío, las lechadas bituminosas, las grava-emulsiones, los recubrimientos densos en frío, los recubrimientos porosos en frío, el nuevo tratamiento o reciclaje en el lugar o en la central de calzadas antiguas con la emulsión de bitumen o también los hormigones bituminosos en frío;
- por producto de revestimiento superficial se entiende cualquier mezcla destinada a obtener finalmente una capa superficial que contiene unos granulados incrustados en el bitumen en una película fina, como se describe en la Guía Técnica "Enduits Superficiels d'Usure" publicada por el Service d'Etudes Techniques des Routes et Autoroutes (SETRA) y el Laboratoire Central des Ponts et Chaussées (LCPC) en mayo de 1995. En particular, se pueden usar ventajosamente unas emulsiones de bitumen para este tipo de aplicación.

Las emulsiones de bitumen comprenden generalmente entre el 50 y el 72% másico de bitumen que puede contener eventualmente uno o varios aditivos y un complemento a menudo denominado "fase acuosa" que puede contener eventualmente uno o varios emulsionantes y/o aditivos.

El bitumen está presente en la emulsión en forma de gotitas finas cuyo tamaño de partícula se puede medir fácilmente mediante diferentes técnicas experimentales descritas en la obra editada por P. Becher "Encyclopedia of emulsion technology", vol. 1 (Marcel Dekker, New York, 1983), siendo la más usada probablemente la difracción de la luz utilizada por aparatos conocidos con el nombre de "granulómetros de láser" y comercializados por ejemplo por las sociedades Malvern o Coulter. El tamaño de las partículas se expresa a menudo en términos de diámetro mediano en volumen, anotado  $d_{50}$ , que representa el diámetro para el cual el 50% (en volumen) de las partículas de la emulsión tienen un diámetro superior (o de forma equivalente inferior) a este valor.

Las emulsiones de bitumen se obtienen por fragmentación del ligante bituminoso en presencia de la fase acuosa en unos dispositivos adaptados que pueden ser continuos como los molinos coloidales o las mezcladoras estáticas, o discontinuos como determinados procedimientos denominados por inversión de fase en régimen concentrado.

La fase acuosa puede contener asimismo unos aditivos, en particular unos emulsionantes, unas bases y/o unos ácidos que permiten, por ejemplo, ajustar su pH, unas sales pero también unos viscosificantes o incluso unas emulsiones de productos no bituminosos, como por ejemplo unos látex naturales o sintéticos. En la etapa de fabricación, el papel del emulsionante, que puede ser una mezcla de diferentes productos, es favorecer la formación de las gotas de bitumen y estabilizarlas, permitiendo así la supervivencia de la emulsión. Aunque no sea siempre estrictamente necesario, como algunos bitúmenes pueden ser emulsionados sin aditivos, el emulsionante se utiliza casi siempre y generalmente se añade en la fase acuosa, aunque también puede ser aportado, totalmente o en parte, en la fase bitumen.

Por consiguiente, las emulsiones de bitumen se caracterizan generalmente por el tipo de emulsionante utilizado para mantener el bitumen en dispersión. Se conocen unas emulsiones catiónicas, es decir obtenidas con un agente emulsionante que comprende uno o varios grupos iónicos que tienen una carga eléctrica positiva. Esos emulsionantes necesitan generalmente trabajar en un medio acidificado con unos pH que pueden alcanzar de manera habitual y no limitativa, unos valores de 1,5 a 3. También se utilizan unas emulsiones aniónicas, y se obtienen con un agente emulsionante que comprende uno o varios grupos aniónicos que llevan una carga eléctrica

negativa. Esto necesita generalmente trabajar en medio básico a unos pH que pueden de manera habitual unos valores de 10 a 12. Existen asimismo unas emulsiones a base de otros tipos de emulsionantes, como los no iónicos o los anfóteros, de uso poco frecuente en técnica de construcción de carreteras. Los emulsionantes no iónicos no poseen ningún grupo iónico y los anfóteros poseen a la vez unos grupos catiónicos y aniónicos según las condiciones. También es conocido que unas partículas sólidas como las arcillas, la sílice coloidal pueden emulsionar el bitumen y, por lo tanto son generalmente consideradas como unos emulsionantes. La naturaleza y la cantidad de emulsionante permiten regular la velocidad de ruptura de la emulsión y el experto en la materia sabe formular unas emulsiones con velocidad de ruptura controlada, rápida, lenta o intermedia, para responder a las aplicaciones habituales.

Las emulsiones de bitumen se utilizan de manera habitual en aplicación de carreteras para diversas aplicaciones donde se extienden, ya sea solas para obtener por ejemplo unas capas de adherencia, unas capas de impregnación y unas reparaciones puntuales (parcheado, juntas, rellenado de fisuras) ya sea en presencia de granulados para realizar unos productos de revestimiento superficial o unos recubrimientos denominados "en frío". Las aplicaciones típicas de las emulsiones de bitumen y las características que imponen a la emulsión se pueden encontrar, por ejemplo, en el libro editado por la Section des Fabricants d'Émulsions Routières de Bitume (SFERB) de la Union des Syndicats de l'Industrie Routière Française (USIRF), "Les Emulsions de Bitume" (SFERB, Paris, 1988).

En todos los casos, la emulsión es un vector que permite aportar el bitumen, que debe ser estable en almacenamiento antes de su uso pero cuya ruptura se trata de obtener cuando se aplica. Se entiende en la presente memoria por ruptura el paso de un estado inicial en el que el bitumen está dispersado en la forma de finas gotitas en una fase acuosa (emulsión) hacia un estado final en el que el bitumen constituye una película continua que puede por ejemplo recubrir unos granulados. De esta manera, las emulsiones de bitumen poseen unas especificaciones de estabilidad en almacenamiento que se describen, por ejemplo, en la norma francesa de especificaciones para las emulsiones catiónicas (NF T 65-011).

Según la norma europea EN 13808 que ofrece un marco para especificar las emulsiones de bitumen, se deben dar los criterios de estabilidad según el ensayo EN 12847 "Détermination de la tendance à la décantation des émulsions de bitume", y que consiste en medir la diferencia entre los contenidos de agua de la capa superior y de la capa inferior de un volumen prescrito de muestra después de haberlo dejado en reposo, a temperatura ambiente, durante una semana.

Al ser la emulsión un vector para aportar el bitumen, disminuir los contenidos de agua permite limitar el volumen de emulsión necesario para aportar la cantidad dada de bitumen que requiere la aplicación prevista. Por eso, generalmente se intenta maximizar el contenido en bitumen en la emulsión de modo que se reduzcan los costes de transporte. Eso permite reducir paralelamente el consumo de agua, lo cual representa un interés evidente en las zonas en las que el agua es un recurso escaso. Finalmente, la ruptura de la emulsión procede en parte de la salida del agua, en particular por evaporación y, siendo constantes por otra parte todos los demás parámetros, una emulsión concentrada se podrá entonces romper más rápidamente que una emulsión con un menor contenido de bitumen.

Una de las propiedades esenciales de una emulsión de bitumen es su viscosidad. Una emulsión demasiado viscosa no puede ser manipulada por el material usado actualmente en técnica de construcción de carreteras, en particular las bombas y las boquillas de repartición. Además, en las aplicaciones en las que se utiliza la emulsión para fabricar un recubrimiento en frío, una emulsión demasiado viscosa no podría recubrir correctamente los granulados. Tampoco se persigue siempre una emulsión demasiado fluida ya que crea unos riesgos de escurriduras durante el extendido o el recubrimiento, y facilita la sedimentación de las gotas de bitumen, limitando el comportamiento en almacenamiento. Sin embargo, la utilización de emulsiones de bitumen para realizar la impregnación de un soporte granulado necesita una viscosidad débil que permite la penetración de la emulsión en el seno del soporte. Por consiguiente, y dependiendo de su campo de aplicación contemplado, las emulsiones de bitumen poseen unas especificaciones de viscosidad, que por ejemplo se describe en la norma francesa de especificaciones para emulsiones catiónicas (NF T 65-011).

Según la norma europea EN 13808 que ofrece un marco para especificar las emulsiones de bitumen, se deben dar los criterios de viscosidad según el ensayo EN 12846 "Détermination du temps d'écoulement des émulsions de bitume à l'aide d'un viscosimètre à écoulement", denominado de forma común viscosidad STV (por Standard Tar Viscometer) y que consiste en medir el tiempo que tarda la emulsión en fluir a través de un dispositivo normalizado que tiene un orificio de 2, 4 o 10 mm de diámetro, a una temperatura de ensayo típicamente de 25, 40 o 50°C.

El control de la viscosidad de la emulsión se obtiene esencialmente por el contenido en bitumen, incluso si existen aditivos que tienen un carácter viscosificante, pero cuyo sobre coste importante limita el uso industrial. Es bien sabido efectivamente por el experto en la materia que una emulsión con un contenido bajo de bitumen tiene una viscosidad inferior a la de una emulsión con alto contenido en bitumen, como se describe por ejemplo en el libro ya citado: "Les Emulsions de Bitume" (SFERB, Paris, 1988).

Por eso, las emulsiones de bitumen utilizadas en la actualidad en técnica de construcción de carreteras no

sobrepasan el 72% en masa de bitumen, ya que la fabricación de emulsiones más concentradas con los medios actuales implicaría una viscosidad demasiado grande que no permitiría su utilización con el material utilizado actualmente en la profesión.

- 5 Sin embargo, la fabricación de emulsiones concentradas en bitumen a más del 72% sigue siendo posible. De este modo, la patente EP 0 162 591 que es propiedad de BP e Intevep describe la fabricación mediante un procedimiento discontinuo de emulsiones que tienen entre el 70 y el 98% de bitumen. Asimismo, la patente EP 0 999 890 que es propiedad del CNRS describe la fabricación mediante un procedimiento discontinuo de emulsiones que tienen entre el 75% y el 95% de bitumen que tiene un tamaño de partícula inferior a 2  $\mu\text{m}$ . Unas emulsiones concentradas fabricadas según estos procedimientos por inversión de fase en régimen laminar, tienen un comportamiento pastoso parecido a la mayonesa, caracterizado por una gran viscosidad aparente como se describe por ejemplo en el artículo de G.A. Nuñez, M. Briceño, C. Mata, H. Rivas y D.D. Joseph, "Flow Characteristics of Concentrated Emulsions of Very Viscous Oil in Water", en el Journal of Rheology (Vol. 40, nº 3, 1996, pp. 405-423).
- 10
- 15 Una manera de reducir la viscosidad de unas emulsiones de este tipo consiste en diluirlas con una solución acuosa que no contiene bitumen, reduciendo así el contenido en bitumen y perdiendo por consiguiente la ventaja de los grandes contenidos de bitumen. Este procedimiento de dilución está descrito en las patentes ya citadas así como en la patente EP 0 994 923 que es propiedad de Colas que consiste en diluir una emulsión concentrada fabricada en continuo en un molino coloidal.
- 20 Dicho de otro modo, los procedimientos existentes para fabricar unas emulsiones concentradas de bitumen generan unas emulsiones demasiado viscosas para ser utilizadas tal cual en técnica de construcción de carreteras y por lo tanto se diluyen para ser utilizadas con unos contenidos de bitumen más pequeños, perdiendo la ventaja de una gran concentración de bitumen. Por lo tanto, la emulsión concentrada es un producto intermedio de fabricación.
- 25 Es bien sabido, sin embargo, que la viscosidad de una emulsión, en particular de bitumen, se puede reducir sin modificar su contenido en bitumen, actuando sobre la presencia de varias poblaciones de gotas con tamaños diferentes.
- 30 Así, la patente GB 362 577 que es propiedad de Colas Products Limited, A. G. Terry, L.G. Gabriel y J.F.T. Blott describe la fabricación mediante un procedimiento discontinuo, de emulsiones concentradas de bitumen de hasta el 85% de bitumen, obtenidas emulsionando en un reactor en forma de gotitas bastas, por ejemplo con un diámetro de 20 a 30  $\mu\text{m}$ , un bitumen en el seno de una emulsión de bitumen primaria ya formada cuyo diámetro de gota es inferior y tiene un valor de 2  $\mu\text{m}$  aproximadamente. Sin embargo, este procedimiento tiene la gran desventaja de ser discontinuo, lo cual necesita la construcción de un reactor de un tamaño muy grande si se quieren obtener unos rendimientos de fabricación del orden de 20 toneladas por hora que son unos valores habituales en la profesión. Además, necesita la adición progresiva de bitumen caliente (125°C) en una emulsión primaria que contiene agua, lo cual genera grandes emisiones de vapor y sobrepresiones importantes que requieren instalaciones específicas muy exigentes en términos de seguridad. Asimismo, la vaporización de una parte del agua hace más difícil el control de los contenidos de cada uno de los constituyentes. Finalmente, este procedimiento genera una población de partículas muy bastas (de 20 a 30  $\mu\text{m}$ ), que resultan muy inestables en almacenamiento y generan una gran sedimentación de la emulsión.
- 35
- 40 El documento GB 2 295 972 describe un procedimiento de preparación de una emulsión aniónica de bitumen bimodal estable que comprende la mezcla de una primera emulsión viscosa con una segunda emulsión viscosa, siendo el tamaño de las gotas de la primera emulsión ( $D_s$ ) inferior a 5 micras, siendo el tamaño de las gotas de la segunda emulsión ( $D_L$ ) inferior a 30 micras, siendo el ratio  $D_L/D_s$  superior o igual a 4, con el 70 al 90% del bitumen contenido en las gotas de tamaño  $D_L$ . Las emulsiones se preparan en unas mezcladoras estáticas en serie.
- 45
- 50 El documento US nº 5.556.574 describe un procedimiento de preparación de una emulsión bituminosa bimodal que comprende la mezcla de una primera emulsión viscosa con una segunda emulsión viscosa, estando el tamaño de las gotas de la primera emulsión comprendido entre 10 y 40 micras y siendo el tamaño de las gotas de la segunda emulsión inferior a 5 micras.
- 55 El documento US nº 5.518.538 describe la preparación de emulsiones bituminosas catiónicas bimodales que comprenden más del 75% de bitumen mezclando una fase acuosa que comprende una preemulsión bituminosa con una fase bituminosa.
- 60 Nunez *et al.* "Rheological behaviour of concentrated bitumen in water emulsions", Langmuir, Vol. 16, nº 16, páginas 6497-6502, describe la preparación de emulsiones bituminosas bimodales mediante la mezcla de dos emulsiones monomodales.
- La patente US nº 5.419.852 que es propiedad de Intevep, S.A. describe la fabricación mediante un procedimiento continuo, de emulsiones concentradas de bitumen con una viscosidad baja que tienen del 70 al 85% de bitumen, obtenidas mezclando dos emulsiones primarias caracterizadas por que cada emulsión posee un diámetro diferente, teniendo una un diámetro  $D_L$  de 10 a 40  $\mu\text{m}$  y la otra un diámetro  $D_s$  inferior a 5  $\mu\text{m}$ , y tales que  $D_L/D_s$  sea superior a
- 65

- 4 y que la proporción en masa de gotas de diámetro  $D_L$  esté comprendida entre el 45 y el 85%. Sin embargo, este procedimiento adolece del inconveniente de necesitar fabricar de forma separada dos emulsiones primarias concentradas de gran viscosidad que se deben transportar a continuación para poder mezclarlas. Incluso si el transporte y la mezcla se pueden efectuar en una misma instalación industrial, los sistemas de bombeo necesarios para desplazar las emulsiones primarias implican unos cambios principales en las instalaciones actuales tales como unos sistemas de bombeo a fuerte presión que necesitan unas instalaciones específicas muy exigentes en términos de seguridad.
- 5 La presente invención tiene por objetivo resolver esos problemas fabricando una emulsión concentrada de bitumen que se puede realizar sin dificultades con la ayuda de medios utilizados actualmente para la fabricación de emulsión de bitumen de carreteras y que presenta una buena estabilidad en almacenamiento.
- 10 Efectivamente, y de forma sorprendente, la Solicitante ha descubierto que la utilización de una emulsión primaria catiónica de bitumen, caracterizada por que su tamaño de partícula es inferior a  $2\ \mu\text{m}$ , en la fase acuosa que sirve para la fabricación de una emulsión secundaria de bitumen, caracterizada por que su tamaño de partícula es superior a  $2\ \mu\text{m}$ , permite obtener una emulsión catiónica final de bitumen que contiene hasta el 95% de bitumen, caracterizada por que presenta una viscosidad STV a  $40^\circ\text{C}$  con el orificio de  $4\ \text{mm}$  inferior a 300 segundos y una tendencia a la decantación medida mediante el ensayo EN 12847 inferior al 10% que permite su utilización con los procedimientos actuales de utilización, de almacenamiento y de transporte de las emulsiones de carreteras de bitumen. Esta emulsión final también puede ser diluida para ajustar su contenido en bitumen.
- 15 Según un modo de realización preferido de la invención, el contenido en emulsión primaria es tal que el bitumen procedente de la emulsión primaria tenga un contenido entre el 5% y el 95% en masa de bitumen total y preferentemente entre el 10 y el 40%.
- 20 Según un modo de realización preferido de la invención, el diámetro mediano de la emulsión primaria está comprendido entre  $0,2\ \mu\text{m}$  y  $2\ \mu\text{m}$  excluido y comprendido preferentemente entre  $0,5\ \mu\text{m}$  y  $1,5\ \mu\text{m}$ .
- 25 Según un modo de realización preferido de la invención, el diámetro mediano de la emulsión secundaria está comprendido entre  $2\ \mu\text{m}$  excluido y  $20\ \mu\text{m}$ , y comprendido preferentemente entre  $3\ \mu\text{m}$  y  $12\ \mu\text{m}$ .
- 30 Según un modo de realización preferido de la invención, el diámetro mediano de la emulsión primaria es por lo menos 2 veces más pequeño que el de la emulsión secundaria, y preferentemente por lo menos 3 veces inferior.
- 35 La emulsión primaria se puede fabricar según cualquier procedimiento apropiado, continuo o discontinuo, en particular un molino coloidal, una o una serie de mezcladoras estáticas, por inversión de fase. Unos procedimientos diferentes pueden ser utilizados para cada emulsión. La emulsión secundaria se fabrica en un molino coloidal o una sucesión de mezcladoras estáticas. Según un modo de realización aún más preferido de la invención, la emulsión primaria se fabrica por inversión de fase en régimen laminar tal como se describe en la patente EP 0 999 890 y la emulsión secundaria se fabrica en un molino coloidal.
- 40 La emulsión primaria puede ser fabricada asimismo mediante el procedimiento según la invención, de modo que se utilice una emulsión final según la invención como emulsión primaria de una nueva emulsión según la invención.
- 45 La emulsión primaria puede ser diluida previamente, eventualmente mediante una solución acuosa que contiene unos aditivos tales como, y de manera no limitativa, unos emulsionantes, unos ácidos, unas bases, unas sales, unos espesantes. También se puede llevar a cabo la dilución durante la fabricación de la emulsión secundaria, por ejemplo inyectando directamente la emulsión primaria, una solución acuosa de dilución y el bitumen de la emulsión secundaria en el seno de un emulsionador.
- 50 La invención se refiere también a las emulsiones de bitumen obtenidas de esta manera, cuyas propiedades se pueden ajustar fácilmente con una elección juiciosa de los constituyentes.
- 55 Según un modo de realización de la invención, la emulsión primaria se realiza ya sea con un bitumen diferente del de la emulsión secundaria, ya sea con uno o varios emulsionantes diferentes, ya sea con una combinación de ambos. Los bitúmenes pueden diferir en particular por su grado y/o su procedencia y/o la presencia de uno o varios aditivos que permiten regular sus propiedades, tales como uno o varios polímeros, ácido, plastificante, solo o en combinación.
- 60 La emulsión primaria se puede realizar a partir de un bitumen más blando que el bitumen secundario, eligiendo un grado adecuado y/o utilizando un plastificante y/o un fluidificante, de modo que se regule la manejabilidad y/o la compactibilidad y/o la calidad de recubrimiento y/o las propiedades mecánicas de un recubrimiento en frío que utiliza la composición.
- 65 La emulsión primaria se puede realizar asimismo a partir de un bitumen más duro que el bitumen secundario, eligiendo un grado adecuado y/o utilizando un plastificante y/o un fluidificante, de modo que se regule la

manejabilidad y/o la compactibilidad y/o la calidad de recubrimiento y/o las propiedades mecánicas de un recubrimiento en frío que utiliza la composición.

5 Según un modo de realización preferido de la invención, la composición se caracteriza por que el bitumen de la emulsión primaria es un bitumen modificado por un polímero, obtenido mediante la adición del 0,5% al 30% en masa de polímero procedente de la familia de los elastómeros sintéticos o naturales, y más preferentemente un elastómero seleccionado de entre los copolímeros de estireno y de butadieno, eventualmente reticulados *in situ* o unos copolímeros del etileno y de acetato de vinilo y/o de acrilato de metilo, así como sus mezclas.

10 Las emulsiones primaria y secundaria se pueden realizar con emulsionantes diferentes, que permiten ajustar la cinética de ruptura de la emulsión. En particular, se pueden seleccionar para regular la manejabilidad y/o la compactibilidad y/o la calidad de recubrimiento de un recubrimiento en frío que utiliza la composición. El emulsionante de la emulsión primaria también se puede utilizar para emulsionar el bitumen secundario, sin la adición de emulsionante adicional.

15 La emulsión primaria por lo tanto se puede realizar a partir de un bitumen más blando, pero también de un emulsionante más estable que para la emulsión secundaria, que permite, en su empleo como recubrimiento en frío, guardar una "reserva" de emulsión fina blanda no rota que permite la lubricación del recubrimiento en su aplicación, en particular en la compactación, y que permite también realizar un recubrimiento más homogéneo.

20 La emulsión primaria también se puede realizar a partir de un bitumen más duro pero también de un emulsionante más estable que para la emulsión secundaria, que permite, en su empleo como recubrimiento en frío, guardar una "reserva" de emulsión fina dura no rota que permite obtener unas propiedades mecánicas mejoradas a largo plazo (varias semanas).

25 La emulsión primaria puede estar realizada a partir de un bitumen más duro pero también de un emulsionante menos estable que para la emulsión secundaria, que permite, en su empleo como recubrimiento en frío, obtener una primera película de emulsión fina dura rota alrededor de los granulados que permite obtener unas propiedades mecánicas mejoradas a corto plazo (algunas horas).

30 La emulsión primaria puede estar realizada a partir de un bitumen modificado por uno o varios polímeros y la emulsión secundaria a partir de un bitumen puro, realizándose la elección de cada uno de los emulsionantes de manera que se obtenga en la ruptura una fase continua de bitumen modificado en el seno de la cual se encuentran atrapadas las gotas de bitumen de la emulsión secundaria, de manera que se cree un "armazón" elastomérico en el seno de la película de ligante.

35 La emulsión primaria y la fase acuosa de la emulsión secundaria pueden contener, además, cualquier tipo de aditivo que permita regular sus propiedades, incluyendo los agentes viscosificantes, los reguladores de fraguado o las sales, por ejemplo, los cloruros de calcio, de potasio, de sodio o cualquier otra sal de calcio, potasio, sodio o magnesio. También se considera el caso en que el aditivo es una emulsión no bituminosa, en particular una emulsión de un polímero, por ejemplo un látex de caucho sintético.

40 Según una forma de realización preferida de la invención, el contenido y la naturaleza del polímero en el ligante residual obtenido después de la salida de agua de la composición, aporta un carácter resistente a los carburantes, en particular el queroseno y las gasolinas, que permite por ejemplo su uso en zonas de estacionamiento aeroportuario o en estaciones de servicio.

45 La invención también se refiere al uso de estas composiciones, en particular en técnica de construcción de carreteras o aeroportuaria, para la fabricación de materiales para calzadas nuevas, para el refuerzo o el mantenimiento de calzadas antiguas o para su reparación puntual, pero también para los trabajos de estanqueidad de tejados, de puentes, etc. o también para pinturas, por ejemplo, y de manera no limitativa, de suelos industriales.

50 Según una forma de realización preferida de la invención, la composición entra en la formulación de una capa de adherencia concentrada de ruptura rápida, en particular una capa de adherencia denominada "limpia", cuyo ligante residual no se pega a los neumáticos de los vehículos de obra gracias al empleo de bitumen duro.

55 Según una forma de realización preferida de la invención, la composición entra en la formulación de una emulsión de impregnación, caracterizada por que las pequeñas partículas procedentes de la emulsión primaria penetran en el soporte granular mientras que las partículas grandes permanecen en la superficie formando una capa protectora (recubrimiento de curado o de sellado).

60 Según una forma de realización preferida de la invención, la composición entra en la formulación de un recubrimiento bituminoso, por ejemplo un recubrimiento fundido en frío, caracterizada por presentar un carácter resistente a los carburantes y/o por su gran adherencia gracias a la utilización de la totalidad o de una parte de granulados que tienen un buen coeficiente de resistencia al pulido, tales como la bauxita calcinada y/o por su color no negro gracias al uso de ligantes claros en combinación eventual con unos pigmentos y/o unos granulados

seleccionados por su color.

5 Según una forma de realización preferida de la invención, la composición entra en la formulación de un recubrimiento bituminoso, por ejemplo un hormigón bituminoso en frío, cuyas propiedades mecánicas en aplicación y/o finales, una vez rota la emulsión, están reguladas por el empleo, en las emulsiones primarias y secundarias, de emulsionantes diferentes y/o de bitúmenes de grados diferentes y/o que contienen unos plastificantes o fluidificantes de naturaleza y contenido diferentes.

10 Según una forma de realización preferida de la invención, la composición entra en la formulación de un producto de revestimiento superficial a base de una emulsión concentrada y de ruptura rápida, que eventualmente puede caracterizarse por su resistencia a los carburantes, y/o su alta adherencia gracias el uso de la totalidad o de una parte de granulados que tienen un buen coeficiente de resistencia al pulido, tales como la bauxita calcinada y/o por su color no negro gracias al uso de ligantes claros en combinación eventual con unos pigmentos y/o unos granulados elegidos por su color.

15 La emulsión también puede ser usada siempre donde las emulsiones concentradas de bitumen tienen un interés, particularmente en la fabricación de recubrimientos a veces llamados semicalientes que consiste en precalentar ligeramente (menos de 100°C) unos granulados antes de su mezclarlos en presencia de una emulsión de bitumen concentrada.

20 El interés y las formas de realización prácticas de la invención se ilustran, de manera no limitativa, por los siguientes ejemplos.

25 **Ejemplo comparativo 1: Preparación de una emulsión primaria EP0 según la técnica anterior**

Se utiliza una emulsión primaria EP0 que contiene el 62% de bitumen Repsol 160/220 y el 0,3% emulsionante diamina grasa Asfier 100 de Kao, obtenida industrialmente con la ayuda de un molino coloidal, en la fábrica Probisa de Santiago de Compostela, en España y de tamaño de partícula medio de 4,18 micras.

30 **Ejemplo 2: Preparación de una emulsión primaria EP1 según la invención**

Se fabrica una emulsión primaria EP1 (Tabla 1) por inversión de fase, en régimen laminar a partir de un bitumen Nynas de grado 70/100 y de una fase acuosa acidificada con ácido clorhídrico en cantidad suficiente para obtener un pH de 2,5 y que contiene el 15% de un emulsionante catiónico, una diamina grasa (Dinoram S de Ceca).

35 Se introducen 10 partes en masa de la fase acuosa, inicialmente a 50°C, en 100 partes de bitumen a 90° C colocadas en un reactor de calentamiento con un sistema de agitación de velocidad controlable. Se mantiene la agitación a 600 rpm durante aproximadamente 15 min y la emulsión concentrada así obtenida se diluye hasta un contenido en masa de bitumen del 57%.

40 El diámetro mediano de la emulsión EP1 correspondiente, medida por un granulómetro láser Mastersizer 2000 de la marca Malvern es de 0,5 micras.

45 **Ejemplo 3: Preparación de una emulsión primaria EP2 (no según la invención)**

Se fabrica una emulsión primaria EP2 (Tabla 1) en el molino coloidal a partir de un bitumen Nynas de grado 70/100 y de una fase acuosa que contiene el 2% de un emulsionante ácido graso amido alquilo betaína (AGAAB) suministrado por Goldschmidt, y una cantidad suficiente de sosa para obtener un pH de 12,5. Se introducen 40 partes en masa de la fase acuosa, inicialmente a 25°C, en 60 partes de bitumen a 140°C en el seno de un molino coloidal de laboratorio Emulbitume.

50 El diámetro mediano de la emulsión EP2 correspondiente, medida en el granulómetro láser Mastersizer 2000, es de 0,8 micras.

55 **Ejemplo 4: Preparación de una emulsión primaria EP3 según la invención**

Se fabrica una emulsión primaria EP3 (Tabla 1) por inversión de fase en régimen laminar a partir de un bitumen modificado industrial Styrelf 24/60, fabricado por Eurovia en la fábrica de Périgueux, que contiene el 5% de copolímero secuenciado estireno-butadieno *in situ* y de una fase acuosa acidificada con ácido clorhídrico en cantidad suficiente para obtener un pH de 2,5, y que contiene el 20% de un emulsionante catiónico, una diamina grasa (Dinoram S Ceca).

60 Se introducen 10 partes en masa de la fase acuosa, inicialmente a 50°C, en 100 partes de bitumen a 90° C colocadas en un reactor de calentamiento con un sistema de agitación de velocidad controlable. Se mantiene la agitación a 600 rpm durante aproximadamente 15 min y la emulsión concentrada así obtenida se diluye hasta un contenido en bitumen final en masa del 61%.



El diámetro mediano de la emulsión EP3 correspondiente, medida en el granulómetro láser Mastersizer 2000, es de 0,7 micras.

**5 Ejemplo comparativo 5: Preparación de una emulsión final EF0 según la técnica anterior**

Se añaden 25 partes en masa de la emulsión primaria EP0 en 75 partes de un bitumen Nynas 160/220, inicialmente a 90°C en un reactor de calentamiento con un sistema de agitación de velocidad controlable. La agitación se mantiene cerca de 200 rpm durante aproximadamente 3 min y la emulsión concentrada así obtenida se diluye con 20 partes de agua para obtener un contenido en bitumen final en masa nominal del 75%.

La emulsión EF0 correspondiente (Tabla 2) tiene una granulometría claramente bimodal (Figura 1). Su contenido en bitumen medido es del 73%, del cual el 17% del total está presente en forma de emulsión primaria, por formulación. Por fabricación, el emulsionante utilizado en la emulsión primaria (diamina grasa) también es el utilizado en la emulsión secundaria. La viscosidad STV a 40°C a través del orificio de 4 mm de la emulsión EF0 es de 14 s y la tendencia a la decantación (estabilidad en almacenamiento) del 18% (Tabla 3).

**Ejemplo 6: Preparación de una emulsión final EF1 según la invención**

Se mezclan 0,25 partes en masa de un emulsionante catiónico, una poliamina grasa (Polyram S de Ceca) con 16,75 partes de agua acidificada con ácido clorhídrico en cantidad suficiente para obtener un pH final de 2,5. Se mezclan 15 partes de la emulsión primaria EP1 con esta preparación para constituir 32 partes de fase acuosa de la emulsión secundaria.

Las 32 partes en masa de esta fase acuosa, inicialmente a 25°C, se introducen en 68 partes de un bitumen Nynas 70/100 a 140°C, en el seno del molino coloidal Emul bitume.

La emulsión EF1 correspondiente (Tabla 2) tiene una granulometría claramente bimodal (Figura 1). Su contenido en bitumen es del 77%, del cual el 11% del total está presente en forma de emulsión primaria, por formulación. Por fabricación, el emulsionante utilizado en la emulsión primaria (diamina grasa) es diferente del utilizado en la emulsión secundaria (poliamina grasa). La viscosidad STV a 40°C a través del orificio de 4 mm de la emulsión EF1 es de 38 s y la tendencia a la decantación (estabilidad en almacenamiento) es del 2% (Tabla 3).

**Ejemplo 7: Preparación de una emulsión final EF2 (no según la invención)**

Se mezclan 2 partes en masa del emulsionante AGAAB ya utilizado para la emulsión EP2 con 16 partes de agua alcalinizada por adición de sosa en cantidad suficiente para obtener un pH final 12,5. Se mezclan 15 partes de la emulsión primaria EP2 con esta preparación para constituir 33 partes de fase acuosa de la emulsión secundaria.

Se introducen las 33 partes en masa de esta fase acuosa, inicialmente a 25°C, en 67 partes de un bitumen BP 80/100 a 140°C en el seno del molino coloidal Emul bitume.

La emulsión EF2 correspondiente (Tabla 2) tiene una granulometría claramente bimodal (Figura 1). Su contenido en bitumen es del 76%, del cual el 12% del total está presente en forma de emulsión primaria, por formulación. La viscosidad STV a 40°C a través del orificio de 4 mm de la emulsión EF2 es de 26 s y la tendencia a la decantación (estabilidad en almacenamiento) del 3% (Tabla 3).

**Ejemplo 8: Preparación de una emulsión final EF3 de acuerdo con la invención**

Se añaden 5 partes de agua acidificada con ácido clorhídrico en cantidad suficiente para obtener un pH final de 2,5 con 25 partes de la emulsión primaria EP3 para constituir 30 partes de fase acuosa de la emulsión secundaria.

Las 30 partes en masa de esta fase acuosa, inicialmente a 25°C, se introducen en 70 partes de un bitumen Total 160/220 a 140°C en el seno del molino coloidal Emul bitume.

La emulsión EF3 correspondiente (Tabla 2) tiene una granulometría claramente bimodal (Figura 1). Su contenido en bitumen es del 85%, del cual el 18% del total está presente en forma de emulsión primaria, por formulación. Por fabricación, el bitumen utilizado en la emulsión primaria está modificado por un polímero mientras que el utilizado en la emulsión secundaria está sin modificar. Además, sus grados son diferentes. La viscosidad STV a 40°C a través del orificio de 4 mm de la emulsión EF3 es de 180 s y la tendencia a la decantación (estabilidad en almacenamiento) del 1% (Tabla 3).

Tabla 1: Composición de las emulsiones primarias (Los porcentajes en masa se dan con respecto a la emulsión.)

		EP0	EP1	EP2	EP3
procedimiento		Según la técnica anterior molino coloidal	Según la invención IPRL	No según invención molino coloidal	Según la invención IPRL
bitumen	naturaleza	Repsol 160/220	Nynas 70/100	Nynas 70/100	Styrelf 24/60
bitumen	%	62	57	60	61
emulsionante	naturaleza	diamina	diamina	AGAAB	diamina
emulsionante	%	0,3	0,9	2,0	1,2
pH	-	2,5	2,5	12,5	2,5

5 Tabla 2: Composición de las emulsiones finales según la invención (Los porcentajes en masa se dan con respecto a la emulsión final.)

		EF0	EF1	EF2	EF3
		Según la técnica anterior	Según la invención	No según la invención	Según la invención
procedimiento		IPRL	molino coloidal	molino coloidal	molino coloidal
emulsión primaria	naturaleza	EP0	EP1	EP2	EP3
contenido	%	25	15	15	25
emulsionante secundario	naturaleza	-	Poliamina	AGAAB	-
contenido	%	-	0,25	2	-
complemento de agua	%	20	16,75	16	5
pH	-	2,5	2,5	12,5	2,5
o bien fase acuosa	%	37,5	32	33	30
bitumen secundario	naturaleza	Nynas 160/220	Nynas 70/100	BP 80/100	Total 160/220
bitumen secundario	%	62,5	68	67	70

Tabla 3: Propiedades de las emulsiones finales según la invención

		EF0	EF1	EF2	EF3
		Según la técnica anterior	Según la invención	No según la invención	Según la invención
bitumen total	%	73	77	76	85
del cual bitumen primario	%	17	12	11	18
d50 primario	micras	4,2	0,5	0,8	0,7
d50 secundario	micras	40,2	9,3	8,2	8,0
d50 secundario/d50 primario	-	10	19	10	11
viscosidad STV 4 mm 40°C	S	14	38	26	180
estabilidad en almacenamiento	%	18	2	3	1

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Procedimiento de fabricación de una emulsión bituminosa catiónica que consiste en utilizar una emulsión primaria catiónica de bitumen, eventualmente diluida, caracterizada por un diámetro mediano, medido por difracción de la luz mediante un granulómetro láser, inferior a 2 µm, como la fase acuosa de una emulsión secundaria de bitumen, caracterizada por un diámetro mediano, medido por difracción de la luz mediante un granulómetro láser, superior a 2 µm, estando la emulsión final así obtenida caracterizada por un contenido en bitumen del 50% al 95% en masa, una viscosidad STV (Standard Tar Viscometer), medida por el ensayo EN 12846, a 40°C por el orificio de 4 mm inferior a 300 s y una tendencia a la decantación medida por el ensayo EN 12847 inferior al 10%, estando dicho procedimiento caracterizado por que la emulsión secundaria está fabricada en un molino coloidal o una sucesión de mezcladoras estáticas.
- 10
- 15 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que la relación entre el diámetro mediano de la emulsión secundaria y el de la emulsión primaria es superior a 2.
3. Procedimiento según una u otra de las reivindicaciones 1 a 2, caracterizado por que el diámetro mediano de la emulsión primaria está comprendido entre 0,2 µm y 2 µm excluido.
- 20 4. Procedimiento según una u otra de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que el diámetro mediano de la emulsión secundaria está comprendido entre 2 µm excluido y 20 µm.
5. Procedimiento según una u otra de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que el contenido en bitumen procedente de la emulsión primaria está comprendido entre el 5% y el 95%.
- 25 6. Procedimiento según una u otra de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que la emulsión primaria se obtiene por inversión de fase en régimen laminar y la emulsión secundaria se obtiene mediante un molino coloidal.
- 30 7. Procedimiento según una u otra de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que el bitumen utilizado en la emulsión primaria difiere por el grado, la procedencia y/o la presencia de aditivos del utilizado en la emulsión secundaria.
- 35 8. Procedimiento según una u otra de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por que el bitumen que constituye la emulsión primaria es un bitumen modificado por un polímero y el de la emulsión secundaria no contiene polímero.
- 40 9. Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado por que el bitumen modificado por un polímero que constituye la emulsión primaria se obtiene por la adición del 0,5% al 30% con respecto al bitumen de elastómeros elegidos de entre los copolímeros secuenciados o estáticos de estireno y de butadieno, eventualmente reticulados *in situ*, o unos copolímeros de etileno y de acetato de vinilo o de un acrilato de metilo o de butilo, así como sus mezclas.
- 45 10. Procedimiento según una u otra de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado por que el o los emulsionantes utilizados para fabricar la emulsión primaria se utilizan sin aporte adicional de emulsionante para fabricar la emulsión secundaria.
- 50 11. Procedimiento según una u otra de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado por que el o los emulsionantes utilizados para fabricar la emulsión primaria son diferentes de los utilizados para fabricar la emulsión secundaria.
12. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que la relación entre el diámetro mediano de la emulsión secundaria y el de la emulsión primaria es superior a 3.
- 55 13. Procedimiento según una u otra de las reivindicaciones 1 a 2, caracterizado por que el diámetro mediano de la emulsión primaria está comprendido entre 0,5 µm y 1,5 µm.
14. Procedimiento según una u otra de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que el diámetro mediano de la emulsión secundaria está comprendido entre 3 µm y 12 µm.
15. Procedimiento según una u otra de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que el contenido en bitumen procedente de la emulsión primaria está comprendido entre el 10% y el 40% del bitumen total.

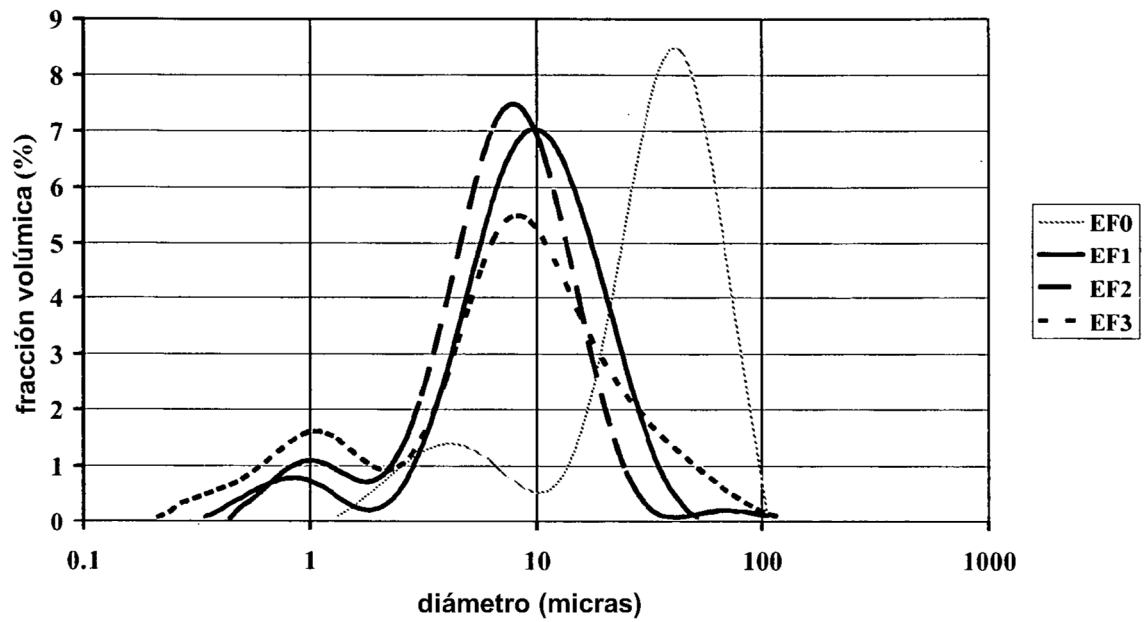


Figura 1: Curvas granulométricas de las emulsiones finales: EF0 según la técnica anterior, y EF1, EF2 y EF3 según la invención