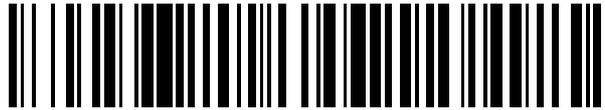


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 663 196**

51 Int. Cl.:

C08L 95/00	(2006.01)
C08L 61/00	(2006.01)
C08L 61/04	(2006.01)
C08L 61/06	(2006.01)
C08L 63/04	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **04.04.2006 PCT/FR2006/000733**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **12.10.2006 WO06106222**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.04.2006 E 06726176 (8)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.02.2018 EP 1877491**

54 Título: **Productos bituminosos, su mezcla con áridos y sus usos**

30 Prioridad:

05.04.2005 FR 0503343

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

11.04.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**BARRETO, GILLES y
FRABOULET, LOÏC**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 663 196 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, su mezcla con áridos y sus usos

Campo de la invención

La presente invención se refiere al campo de la impermeabilización, construcción y mantenimiento de pavimentos de carreteras, aceras y pistas de aeropuertos en donde se usan mezclas de áridos y productos bituminosos.

Se entiende por productos bituminosos el asfalto natural o los asfaltos procedentes de un aceite mineral. Los asfaltos obtenidos por craqueo y los alquitranes también se consideran en la presente memoria, así como las mezclas que puedan resultar. Los residuos de destilación a vacío, destilación, precipitación (como por ejemplo con propano), asfaltos soplados son ejemplos considerados en el marco de esta invención. Igualmente se consideran en la presente memoria asfaltos diluidos con ayuda de disolventes de petróleo o aceites vegetales y asfaltos polímeros. En la presente invención se entiende por áridos materiales fraccionados producidos en cantera, áridos de hormigón asfáltico, materiales de amasado, cagafierros, escorias y residuos metalúrgicos, así como reciclados de demolición de hormigón.

Numerosos procedimientos para producir mezclas de áridos y productos bituminosos se usan actualmente en este campo, que se pueden clasificar en la presente memoria en tres clases distintas: procedimientos de producción a temperatura ambiente, procedimientos a una temperatura superior a 100°C y procedimientos a temperaturas intermedias, es decir para los que es necesario un aporte de energía térmica para la producción del hormigón asfáltico mientras se permite la presencia de agua líquida.

Los procedimientos de producción a temperatura ambiente son aquellos en los que la producción de la mezcla entre el aglutinante bituminoso y los áridos se realiza sin aporte de energía térmica. Se puede citar el recubrimiento de áridos con la ayuda de asfalto al que se ha añadido un disolvente volátil para hacerlo suficientemente fluido a temperatura ambiente para que permita un buen recubrimiento de los áridos. El hormigón asfáltico se utiliza posteriormente con ayuda de un material adaptado que permita el transporte, la deposición y la compactación. Esta técnica tiende a desaparecer porque consume disolventes en grandes cantidades, provocando que los disolventes evaporados a la atmósfera produzcan una contaminación evitable por otras técnicas. Igualmente se pueden mencionar las técnicas de producción que usan como vector del asfalto emulsiones o dispersiones de asfalto en un disolvente acuoso. La emulsión o dispersión de asfalto se mezcla con el árido para asegurar un buen recubrimiento. La mezcla obtenida se utiliza luego con ayuda de un material adaptado que permita el transporte, la deposición y la posible compactación. Estas técnicas tienen la ventaja de concentrar la fase en la que existen altas temperaturas en una fábrica en la que tiene lugar la fabricación de la emulsión. El árido usado a temperatura ambiente puede contener agua. Por lo tanto, estas técnicas no requieren tratamiento térmico del árido, lo que limita el consumo de energía durante la producción del hormigón asfáltico y la producción de partículas de polvo. Además, estando la mezcla a temperatura ambiente, es decir, entre aproximadamente 5°C y 30°C, son muy bajas las emisiones de compuestos orgánicos volátiles. Sin embargo, los rendimientos mecánicos obtenidos con estas mezclas son menores que los obtenidos con otras técnicas descritas más adelante, especialmente en una etapa temprana cuando la mezcla no ha disminuido ni estabilizado su contenido de agua. Esta técnica ha encontrado su aplicación en el mantenimiento de carreteras para calzadas sometidas a deterioro bajo a medio que a menudo están asociadas a soportes flexibles.

Los procedimientos a temperatura superior a 100°C usan 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 buenos rendimientos mecánicos finales, es convencional secar los áridos y llevarlos a una temperatura próxima a la del asfalto. Existen dos tipos principales de procedimientos, los procedimientos continuos y discontinuos. Para el primer tipo, los áridos entran de forma continua en un cilindro que tiene un quemador que permite el calentamiento de los áridos por radiación de llama. En una zona del cilindro no expuesta a la radiación, los áridos que vienen de la zona de secado son recubiertos por el asfalto líquido antes de salir y ser dirigidos hacia una tolva de almacenamiento amortiguadora. En el procedimiento discontinuo, se dispone un mezclador mantenido a alta temperatura en el que se vierten de manera discontinua las diferentes fracciones granulométricas del árido. Estas son homogeneizadas por mezclamiento y a continuación el asfalto es añadido de nuevo por vertido. Después del mezclamiento, la mezcla entre los áridos y el producto bituminoso obtenido se puede almacenar en una tolva. La mezcla obtenida se utiliza con ayuda de un material adaptado que permita el transporte, la extensión y la compactación eventual. La mezcla obtenida es transportada y depositada lo suficientemente caliente como para asegurar una buena extensión, un buen alisado y una buena compactación eventual. La elección de las temperaturas del procedimiento depende de la clase de asfalto. Para hormigones bituminosos y gravas-asfalto, por ejemplo, las temperaturas de las mezclas entre los áridos y los productos bituminosos a la salida de la planta, con un asfalto puro, con una penetrabilidad 35/50, son generalmente de 150 a 170°C, incluso de 160 a 180°C cuando las condiciones meteorológicas son más duras y para la extensión la temperatura de las mezclas entre los áridos y los productos bituminosos es superior a 130°C. La norma francesa NF P 98-150 de diciembre de 1992 es la referencia en la ejecución de las bases de calzadas, capas de unión y capa de rodadura en hormigones asfálticos hidrocarbonados, la norma francesa NF P 98-130 de noviembre de 1999 constituye la referencia para los hormigones bituminosos semigranulosos y la norma francesa NF P 98-138 de noviembre de 1999 constituye la referencia para la grava-asfalto. Dichas normas imponen una temperatura a la salida de la planta de 150 a 170°C y una temperatura de extensión de 130°C como mínimo para un asfalto puro de penetrabili-

dad 35/50. No hay restricción a la temperatura de compactación, pero esta se realiza inmediatamente después de la extensión de la mezcla para que la temperatura de comienzo de la compactación sea lo más próxima posible a la temperatura de mezclado durante la extensión. En efecto, el asfalto se mantiene en un estado suficientemente líquido y por tanto suficientemente caliente que permita mantener una fluidez suficiente del hormigón asfáltico para realizar correctamente estas operaciones.

Estos dos procedimientos de recubrimiento en caliente, que utilizan plantas continuas o discontinuas, son los más utilizados si se considera el tonelaje de asfalto consumido a escala mundial, ya sea en la construcción de carreteras, el mantenimiento de carreteras o en la impermeabilización. Son de referencia en el estado actual de la técnica. En efecto son los dos procedimientos más robustos a escala industrial. Como en todas las técnicas presentadas en esta descripción, es necesario controlar con precisión la granulometría de los áridos, la calidad del asfalto que debe cumplir las normas determinadas por el país, y la calidad del procedimiento representada, entre otros, por la calidad del mezclado determinada por la geometría de la zona de mezclado, por la energía de mezclado, por las velocidades de las partes móviles, así como por los diferentes tiempos del procedimiento. Pocos parámetros específicos deben ser controlados además para garantizar el buen desarrollo de las operaciones y se observa que el comportamiento del hormigón asfáltico permanece bastante estable en presencia de fluctuaciones. El simple control adicional de la temperatura de los áridos y del asfalto en el momento de la producción y del hormigón asfáltico en la extensión permite asegurar un buen desarrollo de las operaciones. Si se quiere hacer la comparación, las técnicas a temperatura ambiente descritas anteriormente requieren el control adicional de parámetros tales 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 a veces su edad.

Sin embargo, estos dos procedimientos de fabricación a temperatura superior a 100°C descritos anteriormente de mezclas bituminosas no están libres de defectos:

- El calentamiento y secado de los áridos conducen a un consumo importante de combustible de origen fósil, por tanto, no renovable. Cuando se analiza el procedimiento desde el punto de vista térmico, se observa que solo el asfalto está inicialmente caliente a la entrada de la planta de recubrimiento, los áridos, que constituyen del 90 al 96% de la masa del hormigón asfáltico están a temperatura ambiente. Se pasan los áridos por la fase de calentamiento temporal de manera que se asegure un recubrimiento de buena calidad con el asfalto e igualmente de manera que permita una buena aplicación. Por el contrario, el producto puesto en su lugar solo adquiere sus comportamientos interesantes una vez que se enfría. Toda la energía gastada es liberada finalmente a la atmósfera. De acuerdo con la publicación de Colas "*La route écologique du futur. Analyse du cycle de vie*" por M. Chappat et J. Bilal, esta cantidad de energía es del orden de 300 MJ por tonelada de asfalto bituminoso, lo que representa más del 40% de la factura energética hasta la puesta a disposición del producto al público.

- Simultáneamente, se generan grandes cantidades de gases de efecto invernadero (GEI) y partículas de polvo parcialmente recolectadas y reinyectadas en el circuito de recubrimiento. Su uso por sí mismo conduce a la emisión de compuestos orgánicos volátiles en el lugar de extensión, que tienen una acción sobre el efecto invernadero. Es posible asociar dispositivos de captación a la máquina asfáltica, pero esto requiere el reequipamiento de los talleres de implementación actuales y no elimina las emisiones procedentes del pavimento colocado aguas abajo de la máquina asfáltica y aumenta el precio del producto final.

- Las condiciones de trabajo son difíciles debido a la radiación térmica y a las emisiones gaseosas.

- Cuando, por razones no controlables, como por ejemplo la degradación de las condiciones meteorológicas, la llegada de la noche, el alargamiento de la duración del transporte, la temperatura de la mezcla bituminosa fabricada previamente, cae por debajo de un cierto límite, este no se puede aplicar correctamente, lo que conduce a defectos de porosidad y de rendimiento mecánico. Se limita la robustez del procedimiento. Para superar este efecto, es corriente producir hormigón asfáltico a temperaturas superiores a las recomendadas en los textos oficiales, lo que refuerza los tres primeros defectos mencionados.

Con el fin de disminuir la amplitud de los defectos antes mencionados, se puede considerar la disminución de la temperatura de fabricación de la mezcla bituminosa, por tanto, se reduce el consumo de combustible requerido para calentar los componentes del hormigón asfáltico, la producción de gases de efecto invernadero y las molestias ocasionadas durante la aplicación del hormigón asfáltico, todo para intentar modificar lo menos posible el procedimiento de fabricación del hormigón asfáltico con relación a los procedimientos a temperaturas superiores a 100°C, y esto, especialmente con el fin de minimizar los costes.

En efecto, se sabe que la emisión de compuestos orgánicos volátiles está relacionada con la temperatura de la fuente, por fenómenos que serían activados térmicamente: cuanto menor sea la temperatura de la fuente, menores serán las emisiones. De la misma manera, la emisión de partículas de polvo disminuye con la temperatura.

Técnica anterior

En la bibliografía se proponen soluciones para reducir los cuatro defectos antes citados de los procedimientos de recubrimiento a una temperatura superior a 100°C.

Además de algunas de estas soluciones que se refieren a procedimientos cuyas temperaturas de producción son superiores a 100°C, existen soluciones técnicas que consisten en disminuir la temperatura de fabricación del hormigón asfáltico.

5 En el documento US 6.588.974, se añaden parafinas para obtener una viscosidad aceptable del asfalto para recubrimiento a una temperatura más baja, siendo la reducción del orden de 30°C. Las parafinas usadas desempeñan el papel de fluidificante del asfalto. A temperatura constante, esto permite mejorar la compactación. Al mismo tiempo, permiten mejorar ciertas propiedades mecánicas del mezclamiento entre áridos y el producto bituminoso, como la resistencia a la formación de roderas. Sin embargo, la adición de parafinas conduce a un cambio en la clase de asfalto y puede llevar a exceder el umbral normalizado de contenido de parafina de los asfaltos. Simultáneamente, existe un alto riesgo de degradación del comportamiento en frío del hormigón asfáltico, aumentando su fragilidad, es decir, por la disminución de la energía de fractura durante una contracción impedida y por aumento de la temperatura de fractura. Además, si la temperatura de compactación es inferior a la temperatura de cristalización de las parafinas en el seno del asfalto, la compactación es mucho menos eficaz.

15 En el documento US 4.371.400 se describe el uso de una zeolita para mejorar la fluidez en caliente de un hormigón asfáltico bituminoso con muy bajo contenido a vacío, mientras mejora la resistencia al hundimiento a 22 y 40°C.

20 En el documento US 2004/0033.308 se describe el uso de zeolita, especialmente zeolita A, en la producción de hormigón asfáltico en caliente, lo que permite reducir las temperaturas en al menos 30°C mientras se mantiene un comportamiento normal aguas abajo de la etapa de mezclamiento en la planta. Sin embargo, este procedimiento no está exento de defectos: dicho procedimiento requiere la presencia de un silo de almacenamiento, así como de un sistema para añadir la zeolita. Además, el uso de zeolita a una dosis de al menos 0,2% con relación al árido representa un coste adicional no despreciable. Por otra parte, la fluidez del hormigón asfáltico solo se conserva cuando existe espuma en el seno del hormigón asfáltico, y esta última tiene una duración limitada. En caso de, por ejemplo, un tiempo de transporte largo, existe un riesgo significativo de pérdida de fluidez como consecuencia de la desaparición de la espuma.

25 En el documento WO97/20890, se describe un procedimiento de fabricación de hormigones asfálticos bituminosos para el que el mezclamiento se efectúa en dos partes. La primera parte consiste en recubrir los áridos con un asfalto anhidro muy blando, estando la mezcla obtenida entre 80 y 115°C. La segunda parte consiste en añadir polvo de asfalto duro por debajo de 50°C. Además de las modificaciones necesarias que hay que realizar en las instalaciones industriales existentes para poder manipular y añadir el polvo de asfalto, este procedimiento tiene el inconveniente de requerir tiempo para obtener una buena cohesión.

30 En el documento EP 1.263.885 B1, se recubren, en un primer momento, los áridos a 130°C con un aglutinante blando anhidro a 120°C, y luego se añaden al mezclador, en forma de espuma, asfalto duro y vapor de agua. El hormigón asfáltico obtenido se usa luego entre 70 y 100°C. Este procedimiento también requiere tiempo para obtener una buena cohesión. Además, la penetrabilidad residual obtenida después del mezclamiento entre los dos asfaltos hace inadecuado este procedimiento en países templados o cálidos.

35 En el documento EP 1.469.038 A1, se recubren en un primer momento los áridos gruesos con todo el asfalto a una temperatura superior a 130°C, luego se inyecta arena húmeda no calentada en la planta de mezclamiento, 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 el agua permanece presente en el seno del hormigón asfáltico. El hormigón asfáltico se sitúa a la salida de la planta de mezclamiento a una temperatura comprendida entre 60 y 100°C. Una variante propuesta consiste en calentar a 200°C los áridos gruesos y luego recubrirlos con todo el asfalto e inyectar la arena húmeda no calentada. En este caso, el agua es eliminada completamente y el recubrimiento de arena está asegurado por su vaporización. En la primera variante, inicialmente se busca controlar el recubrimiento de la arena por vaporización de su agua en estado líquido, lo que tiene el inconveniente de ser un fenómeno fuertemente dependiente del contenido de agua. Además, queda agua en el hormigón asfáltico que está colocado en el suelo, lo que tiene el inconveniente de distinguirlo de un hormigón asfáltico en caliente de referencia. En la segunda variante, no se calienta la arena, pero se seca en la planta de mezclamiento, por transferencia de calor previamente presente en los áridos gruesos. A la temperatura constante del hormigón asfáltico a la salida de la planta, la cantidad de calor requerida para obtener un hormigón asfáltico anhidro de acuerdo con esta solicitud de patente es, por lo tanto, muy próxima a la requerida para la obtención de un hormigón asfáltico de referencia.

40 En el documento EP 1.323.867, se facilita el recubrimiento de áridos fríos por asfalto caliente pretratando los áridos con una emulsión acuosa de agente fluidificante y agente de adhesividad, y haciendo fluir el asfalto. El uso de agente fluidificante plantea el problema de la cinética de aumento de la cohesión que es más lenta que la obtenida por enfriamiento en el marco de una fabricación de acuerdo con los procedimientos de referencia.

45 El documento US 4.260.019 describe la recuperación asistida de petróleo por inyección, en los depósitos naturales subterráneos, de agua líquida y aditivos. A diferencia de la invención reivindicada, el agua líquida se inyecta para separar el petróleo y las rocas, mientras que los productos bituminosos reivindicados son anhidros, es decir, exentos de agua añadida.

El documento US 4.949.743 se refiere al campo técnico del refinado de productos petrolíferos y más particularmente a la eliminación de depósitos de catalizador, coque o compuestos asfálticos fluidificándolos. El coque y los compuestos asfálticos usados en este documento son diferentes de los asfaltos usados en el marco de la presente invención.

5 El documento WO200200795 describe el uso de ciertos tensioactivos para la fabricación de emulsiones acuosas de asfalto permitiendo obtener hormigones asfálticos cuya compactación y drenaje del agua de rotura son particularmente eficaces.

Se observa por tanto que las soluciones propuestas para limitar la temperatura de fabricación en los procedimientos de fabricación en caliente tienen además un impacto negativo, porque es necesario adaptar fuertemente la unidad industrial de producción y/o porque el hormigón asfáltico por sí mismo pierde algunas de estas propiedades.

10 Sumario de la invención

La adicción del producto bituminoso o de su mezcla con áridos con ayuda de aditivos químicos dosificados entre 0,1 y 20 kg por tonelada de producto bituminoso permite disminuir sorprendentemente la temperatura de producción de las mezclas de áridos y producto bituminoso en un intervalo de 20 a 40°C, la temperatura de la mezcla entre el árido y el producto bituminoso durante la extensión en un intervalo de 10 a 40°C y la temperatura de la mezcla entre el 15 árido y el producto bituminoso durante la compactación, cuando tiene lugar, en un intervalo que puede llegar hasta 50°C, sin degradar las propiedades normalizadas del producto bituminoso y de la mezcla entre el producto bituminoso y los áridos, sin alterar la realización del procedimiento, desde el transporte hasta la posible compactación de acuerdo con el estado de la técnica, con la excepción de las consideraciones sobre las temperaturas antes descritas. Estas disminuciones de temperatura concuerdan con la referencia del estado de la técnica. La norma francesa NF P 20 98-150 de diciembre de 1992 constituye la referencia sobre la ejecución de las bases de calzadas, capas de unión y 20 capa de rodadura en hormigones asfálticos hidrocarbonados, la norma francesa NF P 98-130 de noviembre de 1999 constituye la referencia para hormigones bituminosos semigranulosos y la norma francesa NF P 98-138 de noviembre de 1999 constituye la referencia para las gravas-asfalto. Como ejemplo de un asfalto de penetrabilidad 35/50, estas normas indican que las temperaturas límites aceptables son de 150 a 170°C para el recubrimiento y que para 25 la extensión la temperatura mínima del hormigón asfáltico es 130°C.

Las ventajas de la invención con relación al estado de la técnica se enumeran a continuación e incluyen principalmente la limitación de los cuatro defectos antes citados durante la realización de los procedimientos de fabricación de hormigones asfálticos a temperaturas superiores a 100°C:

- disminución del consumo de combustible fósil,
- 30 - disminución de la emisión de GEI y partículas de polvo,
- disminución de la penosidad de los trabajos durante las operaciones de extensión y compactación,
- aseguramiento de las operaciones de extensión y compactación del hormigón asfáltico frente a las condiciones meteorológicas,
- alargamiento del período durante el cual se puede usar el hormigón asfáltico después de su preparación,
- 35 - en el caso en que dos bandas de hormigón asfáltico se depositen sucesivamente y una al lado de la otra, la unión que las separa es más resistente y está mejor limitada,
- la contracción térmica es más limitada, así como el riesgo de agrietamiento,
- la oxidación del producto bituminoso es más limitada, lo que aumenta la vida útil de la mezcla producto bituminoso/áridos y facilita su reciclaje.

40 Exposición de la invención:

La presente invención propone productos bituminosos anhidros y mezclas de estos productos bituminosos con áridos, caracterizados porque contienen uno o varios aditivos de la lista siguiente:

➤ A. El producto de la reacción de (di)alqu(en)ilfenoles con aldehídos, conteniendo los aldehídos de 1 a 10 átomos de carbono, y más particularmente de 1 a 5 átomos de carbono, seguida de 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 dialqu(en)ilfenoles, teniendo la parte formada por (poli)oxietilación y/o (poli)oxipropilación una masa molar superior o igual a 45 g/mol e inferior o igual a 20.000 g/mol, variando el número de restos fenólicos del producto A entre 3 y 50.

➤ B. El copolímero 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano-epiclorohidrina (poli)oxietilada y/o (poli)oxipropilada, teniendo la parte formada por (poli)oxietilación y/o (poli)oxipropilación una masa molar superior o igual a 45 g/mol e inferior o igual a 20.000 g/mol.

➤ C. El copolímero bis(4-hidroxifenil)etano-epiclorohidrina (poli)oxietilada y/o (poli)oxipropilada, teniendo la parte formada por (poli)oxietilación y/o (poli)oxipropilación una masa molar superior o igual a 45 g/mol e inferior o igual a 20.000 g/mol.

5 ➤ D. El copolímero bis(4-hidroxifenil)metano-epiclorohidrina (poli)oxietilada y/o (poli)oxipropilada, teniendo la parte formada por (poli)oxietilación y/o (poli)oxipropilación una masa molar superior o igual a 45 g/mol e inferior o igual a 20.000 g/mol.

10 ➤ E. El 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 las partes construidas por (poli)oxietilación y/o (poli)oxipropilación una masa molar superior o igual a 100 g/mol e inferior o igual a 20.000 g/mol.

➤ F. El producto de la (poli)oxietilación y/o (poli)oxipropilación de un ácido graso en el que el número de átomos de carbono está comprendido entre 10 y 30, y más particularmente del ácido graso de taloil, teniendo la parte construida por (poli)oxietilación y/o (poli)oxipropilación una masa molar superior o igual a 100 g/mol e inferior o igual a 20.000 g/mol.

15 ➤ G. El producto de la reacción entre el producto A y la mezcla de los productos E y F.

El producto A se puede obtener de manera conocida usando una catálisis ácida o básica, y puede ser usado directamente o después de neutralización del catalizador.

El aditivo o la mezcla de aditivos del producto bituminoso según la invención es soluble en el producto bituminoso para una concentración referida a la tonelada de producto bituminoso comprendida entre 0,1 y 20 kg.

20 En el marco de la presente invención, los aditivos antes citados se pueden usar puros o diluidos con ayuda de disolventes de petróleo y/o de aceites vegetales.

25 La presente invención propone igualmente el uso de uno o varios agentes de adhesividad complementarios de acuerdo con el estado de la técnica, a una dosis referida a una tonelada de producto bituminoso comprendida entre 0,1 y 10 kg y añadido según una de las maneras descritas en el siguiente párrafo. Por agentes de adhesividad se entienden productos que presentan una actividad interfacial y añadidos al producto bituminoso para mejorar la calidad de recubrimiento del árido por el producto bituminoso y/o mejorar la adhesividad del producto bituminoso sobre el árido y/o mejorar el rendimiento mecánico de la mezcla entre el producto bituminoso y el árido. Se pueden citar como ejemplos no limitativos de agentes de adhesividad alquilamidopoliaminas, alquilimidazolininas y alquilimidazopoliaminas, productos de reacción entre poliaminas y ácidos carboxílicos grasos, igualmente alquilpoliaminas de cadenas grasas, también los productos de reacción entre ácidos carboxílicos grasos o aceite vegetal y dietanolamina, seguida de la reacción con poliaminas. Las poliaminas pueden ser, como ejemplos no limitativos, dimetilaminopropilamina, N-aminoetilpiperazina, dietilentriamina, trietilentetramina y tetraetilenpentamina.

35 La presente invención se refiere igualmente al procedimiento de preparación de productos bituminosos, hormigones asfálticos obtenidas a partir de la mezcla de estos productos bituminosos con áridos, así como revestimientos y pavimentos de carreteras preparados a partir de estos hormigones asfálticos.

40 La presente invención propone igualmente añadir los aditivos y los agentes de adhesividad antes descritos al producto bituminoso en cualquier momento de la cadena de suministro desde la refinera hasta el sitio de la mezcla del producto bituminoso y los áridos. Cuando se utilizan varios aditivos de A a G de acuerdo con la invención y eventuales agentes de adhesividad, no se apartará del alcance de la presente invención cuando la mezcla de dichos aditivos y agentes con el producto bituminoso se realice añadiéndolos sucesivamente, o cuando primero se mezclen entre sí antes de ponerlos en contacto con el producto bituminoso. Durante la adición, la temperatura del producto bituminoso está generalmente comprendida entre 100 y 250°C, dependiendo de la clase de penetración del producto bituminoso y de su punto de reblandecimiento por el método del anillo y la bola y la temperatura de los aditivos y agentes de adhesividad eventuales está comprendida en general entre la temperatura ambiente y 200°C, teniendo en cuenta, por razones obvias, la seguridad del punto de inflamación de los aditivos y agentes de adhesividad. En el caso en el que el o los aditivos se mantengan calientes, se les puede mantener ventajosamente en agitación para evitar los puntos calientes y fríos. El o los aditivos y el o los agentes de adhesividad se pueden añadir opcionalmente en estado sólido, ya sea por una operación mecánica manual o usando un sistema de dosificación adaptado a los productos sólidos. El aditivo o los aditivos y el o los agentes de adhesividad eventuales se pueden añadir igualmente en estado líquido por vertido en una cuba que contenga el producto bituminoso, en cuyo caso se requiere una recirculación durante un periodo generalmente de 15 minutos como mínimo antes de su utilización, o bien por adición a una tubería que transporte el producto bituminoso. La tubería que transporta el producto bituminoso aguas abajo del punto de inyección puede estar equipada con un mezclador estático para facilitar la dispersión del o de los aditivos. En el caso de la adición de los aditivos de la invención y los agentes de adhesividad eventuales a una cuba que contenga el producto bituminoso, el producto bituminoso añadido puede ser almacenado de la misma manera que el producto bituminoso no añadido, sin presentar ningún inconveniente más en esta etapa del procedimiento. El o los aditivos y

el o los agentes de adhesividad eventuales pueden ser igualmente pulverizados sobre el árido calentado, antes o durante la adición del producto bituminoso.

De acuerdo con la invención, la mezcla entre los áridos y el producto bituminoso se puede efectuar a una temperatura del árido comprendida entre 60 y 200°C, pero preferiblemente se efectúa entre 100 y 200°C. Durante el mezclado, la temperatura del producto bituminoso está comprendida entre 100 y 250°C. Estas temperaturas dependen, por un lado, de la clase de penetrabilidad del producto bituminoso: cuanto más baja es, más calientes deben estar el producto bituminoso y el árido. Estas temperaturas dependen por otra parte del punto de reblandecimiento por el método del anillo y la bola del producto bituminoso: cuanto más elevada es esta más calientes deben estar el producto bituminoso y el árido.

10 Ejemplos

En los siguientes ejemplos, la adición del asfalto se efectúa a 160°C, sobre placa calefactora con agitación a 1 revolución/segundo durante 15 minutos.

Las mediciones de penetrabilidad y de punto de reblandecimiento por el método del anillo y la bola de los hormigones asfálticos se realizan de acuerdo con las normas NF EN 1426 y respectivamente NF EN 1427.

15 Ejemplo 1

Se añadió un asfalto denominado TOTAL Azalt de penetrabilidad 35/50 procedente de la refinería de Donges con ayuda de los siguientes aditivos:

* Aditivo 1 (tipo F): producto resultante de la condensación de un copolímero de óxido de etileno y óxido de propileno, de masa molar M_w aproximadamente 4600 g/mol y relación molar entre el óxido de etileno y el óxido de propileno comprendida entre 30/70 y 45/55, con ácido graso de taloil, siendo la relación másica entre el copolímero y el ácido graso de 80/20, en un disolvente aromático de corte que tenía de 9 a 11 átomos de carbono y cuyo contenido era del 60%.

Aditivo 2 (tipo G): se realizó la mezcla en proporciones 25/75 entre los productos resultantes de dos reacciones: la reacción de condensación de un copolímero de óxido de etileno y óxido de propileno, de masa molar M_w aproximadamente 3800 g/mol y una relación molar entre el óxido de etileno y el óxido de propileno comprendida entre 20/80 y 10/90, con ácido succínico, siendo la relación másica entre el copolímero y el ácido de 85/15 y el producto resultante de la reacción de condensación de un copolímero de óxido de etileno y óxido de propileno, de masa molar M_w aproximadamente 4600 g/mol y una relación molar entre el óxido de etileno y el óxido de propileno comprendida entre 30/70 y 45/55, con ácido graso de taloil, siendo la relación másica entre el copolímero y el ácido graso de 80/20. Esta mezcla se diluyó entonces al 45% en un disolvente aromático de corte que tenía de 9 a 11 átomos de carbono. El aditivo 2 era entonces el resultado de la reacción de la mezcla antes descrita con el producto A, siendo la relación másica entre la mezcla y el producto A de 40/60. El producto A era el resultado de la reacción de nonilfenol con paraformaldehído con catálisis ácida con una relación másica entre nonilfenol y paraformaldehído de 90/10, seguida de etoxilación con 8 a 9 moles de óxido de etileno por núcleo fenólico. Las reacciones se llevaron a cabo en un disolvente aromático de corte que tenía de 9 a 11 átomos de carbono y cuyo contenido en el aditivo 2 era del 60%.

Aditivo 3: agente de adhesividad comercializado por CECA con el nombre Cecabase 260, producto de la reacción entre un aceite vegetal y dietanolamina, dietilentriamina y trietilentetramina.

Las mediciones de penetrabilidad y del punto de reblandecimiento por el método del anillo y la bola se recogen en la tabla siguiente:

N°	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	37	35-50	53,5	50-58
2	Asfalto + Aditivo 1 a 5 kg/t	37		54	
3	Asfalto + Aditivo 1 a 5 kg/t + Aditivo 3 a 2 kg/t	36		53	
4	Asfalto + Aditivo 2 a 5 kg/t	39		54	

Para el ensayo 3, el Aditivo 3 se añadió algunos minutos después de haber introducido el Aditivo 1.

Se observó que se mantiene la misma clase de asfalto. La viscosidad dinámica se midió a 110°C y a un índice de cizallamiento de 50 s⁻¹ sin observar una desviación significativa: la viscosidad era igual a 3,7 Pa.s.

5 **Ejemplo 2**

Se añadió un asfalto TOTAL Azalt con una penetrabilidad 35/50 procedente de la refinería La Mède con aguda de los aditivos siguientes:

10 Aditivo 4 (tipo A): producto resultante de la etoxilación, con 4 moles de óxido de etileno por resto fenólico, del producto obtenido por la reacción de la mezcla, en proporciones comprendidas entre 70/30 y 55/45, de nonilfenol/terc-butilfenol con paraformaldehído con catálisis básica y en disolvente aromático de corte que tenía de 9 a 11 átomos de carbono, siendo la relación másica entre la mezcla de fenoles y el paraformaldehído de 85/15.

15 Aditivo 5 (tipo A): producto resultante de la reacción de nonilfenol con paraformaldehído con catálisis ácida, siendo la relación másica entre nonilfenol y paraformaldehído de 85/15, seguida de etoxilación con 4 a 5 moles de óxido de etileno por núcleo fenólico en disolvente aromático de corte que tenía de 9 a 11 átomos de carbono, siendo el contenido de disolvente del 50%.

Aditivo 6 (tipo B): resina Epikote 828 propoxilada con polipropilenglicol de masa molar M_w de aproximadamente 4000 g/mol, siendo la relación másica entre la resina y el polímero de 15/85.

20 Aditivo 7 (tipo E): producto resultante de la reacción de condensación de un copolímero de óxido de etileno y óxido de propileno, de masa molar M_w de aproximadamente 3800 g/mol y estando comprendida la relación molar entre el óxido de etileno y el óxido de propileno entre 10/90 y 20/80, con ácido succínico, siendo la relación másica entre el copolímero y el ácido de 95/5 en un disolvente aromático de corte que tenía de 9 a 11 átomos de carbono y cuyo contenido era 50%.

Las mediciones de penetrabilidad y del punto de reblandecimiento por el método del anillo y la bola se recogen en la tabla siguiente:

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	43	35-50	51,5	50-58
Asfalto + Aditivo 4 a 5 kg/t	43		51,5	
Asfalto + Aditivo 5 a 5 kg/t	45		51,5	
Asfalto + Aditivo 6 a 5 kg/t	46		51	
Asfalto + Aditivo 7 a 5 kg/t	48		51,5	

25 Se observó que se mantiene la misma clase de asfalto. La viscosidad dinámica se midió a 110°C y a un índice de cizallamiento de 50 s⁻¹ sin observar desviación significativa: la viscosidad era igual a 2,4 Pa.s.

Ejemplo 3

30 Los autores de la invención fabricaron en una planta fija que tenía un tambor secador-mezclador, un hormigón bituminoso semi-granuloso (*Béton Bitumineux Semi-Grenu, BBSG*) 0/10 de clase 3 en tres planchas diferentes, teniendo las tres la fórmula granular siguiente:

ES 2 663 196 T3

- carga calcárea	pedra caliza	5%
- arena 0/2	riolita	34%
- árido 2/6	riolita	12%
- árido 6/10	riolita	49%

5 El asfalto utilizado era un TOTAL Azalt 35/50, con las siguientes características: penetrabilidad 35-50, densidad 1,031, punto de reblandecimiento por el método del anillo y la bola 50°C. El contenido en producto bituminoso era 6,3 g por 100 g de áridos. Para las dos primeras planchas, se usó el asfalto puro. Para la tercera plancha, al asfalto se le añadieron dos aditivos en las siguientes dosificaciones respectivas de 3,7 y 1,3 kg por tonelada de asfalto:

10 Aditivo 8 (tipo E): el producto resultante de la reacción de condensación de un copolímero de óxido de etileno y óxido de propileno, de masa molar M_w de aproximadamente 3800 g/mol y relación molar entre el óxido de etileno y el óxido de propileno comprendida entre 10/90 y 20/80, con ácido succínico, siendo la relación másica entre el copolímero y el ácido de 95/5 en un disolvente aromático de corte que tenía de 9 a 11 átomos de carbono y cuyo contenido era 50%.

Aditivo 9 (tipo B): condensado de polipropilenglicol de masa molar M_w de aproximadamente 4000 g/mol con la resina Epikote 828, siendo la relación másica entre el polímero y la resina de 85/15, seguido de etoxilación con una relación másica entre el condensado y el óxido de etileno de 90/10.

15 La adición se efectuó por el agujero de hombre de la cuba de almacenamiento de asfalto. El asfalto con este aditivo se usó después de 30 minutos de recirculación en la cuba de almacenamiento.

Durante la producción del hormigón asfáltico, se observaron las temperaturas siguientes:

- el granulado se calentó a 160°C para la primera plancha y a 120°C para las dos planchas siguientes:
- el asfalto se usó en todos los casos a 160°C.

20 La extensión se efectuó con ayuda de una máquina asfáltadora Marini MF905, cuya velocidad de avance era de 5 m/min y de un compactador Ammann AV95, cuya velocidad de avance era de 4 km/h. El número de pasadas realizadas fue 11, bajo vibraciones de amplitud 0,62 mm y frecuencia 50 Hz. Durante la compactación, se observaron las temperaturas del BBSG siguientes:

- en el asfalto puro, 135°C para la primera plancha y 80°C para la segunda plancha
- en el asfalto con aditivos 80°C.

25 Se midieron, durante la construcción, la densidad aparente con un densímetro de rayos gamma según la norma NF P 98-241-1, la densidad aparente por pesada hidrostática según la norma NF P 98-250-6 y la profundidad media de textura según la norma NF EN 13036-1. Las porosidades se calcularon a partir de las densidades gamma aparentes corregidas por las mediciones de pesada hidrostática. Las temperaturas del BBSG se midieron en el núcleo.

Naturaleza del asfalto	T del árido en la producción (°C)	T del BBSG en la deposición (°C)	T del BBSG en la compactación (°C)	Profundidad media de la textura (mm)	Porosidad media (%)	Número de mediciones de la porosidad por encima del umbral del 8%/número total de mediciones de la porosidad
Asfalto puro	160	160	135	0,7	5,3	0/20
Asfalto puro	120	120	80	0,8	7,2	5/16
Asfalto con aditivo	120	120	80	0,8	6	0/15

Las profundidades medias de textura eran todas aceptables. Si se considera la porosidad media, se observa que el mejor BBSG producido era el que constituía la referencia. Con relación a los límites de porosidad para los BBSG 0/10 clase 3 que son 4 y 8%, este BBSG estaba situado en la parte inferior. El BBSG producido en condiciones térmicas de producción degradadas sin aditivos tenía una porosidad media que se aproximaba al límite superior. La diferencia de porosidad media con respecto al BBSG de referencia se redujo cuando, a pesar de las condiciones térmicas de producción degradadas, se añadió el aditivo al asfalto. La última columna de la tabla indica el número de puntos de medición de la porosidad que no cumplen las normas, con relación al número total de mediciones de porosidad. Se observa que hay 5 puntos que no cumplen las normas para el ensayo sin aditivo en condiciones térmicas degradadas, es decir más del 30% de las mediciones, de los cuales un punto es el que la porosidad es igual a 10,2%. No hay ningún punto que no cumpla las normas en presencia del aditivo.

REIVINDICACIONES

1. Productos bituminosos anhidros, caracterizados porque contienen uno o varios aditivos siguientes:

- 5 ➤ A. El producto de la reacción de (di)alqu(en)ilfenoles con aldehídos, conteniendo los aldehídos de 1 a 10 átomos de carbono, seguida de una (poli)oxietilación y/o (poli)oxipropilación, teniendo los grupos alqu(en)ilo entre 1 y 50 átomos de carbono y pudiendo ser idénticos o diferentes en el caso de dialqu(en)ilfenoles, teniendo la parte formada por (poli)oxietilación y/o (poli)oxipropilación una masa molar superior o igual a 45 g/mol e inferior o igual a 20.000 g/mol, variando el número de restos fenólicos del producto A entre 3 y 50;
- 10 ➤ B. El copolímero 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano-epiclorohidrina (poli)oxietilada y/o (poli)oxipropilada, teniendo la parte formada por (poli)oxietilación y/o (poli)oxipropilación una masa molar superior o igual a 45 g/mol e inferior o igual a 20.000 g/mol;
- C. El copolímero bis(4-hidroxifenil)etano-epiclorohidrina (poli)oxietilada y/o (poli)oxipropilada, teniendo la parte formada por (poli)oxietilación y/o (poli)oxipropilación una masa molar superior o igual a 45 g/mol e inferior o igual a 20.000 g/mol;
- 15 ➤ D. El copolímero bis(4-hidroxifenil)metano-epiclorohidrina (poli)oxietilada y/o (poli)oxipropilada, teniendo la parte formada por (poli)oxietilación y/o (poli)oxipropilación una masa molar superior o igual a 45 g/mol e inferior o igual a 20.000 g/mol
- E. El 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, teniendo el conjunto de las partes construidas por (poli)oxietilación y/o (poli)oxipropilación una masa molar superior o igual a 100 g/mol e inferior o igual a 20.000 g/mol;
- 20 ➤ F. El producto de la (poli)oxietilación y/o (poli)oxipropilación de un ácido graso en el que el número de átomos de carbono está comprendido entre 10 y 30, teniendo la parte construida por (poli)oxietilación y/o (poli)oxipropilación una masa molar superior o igual a 100 g/mol e inferior o igual a 20.000 g/mol;
- G. El producto de la reacción entre el producto A y la mezcla de los productos E y F.
- 25 2. Productos bituminosos según la reivindicación 1, caracterizados porque el aditivo o la mezcla de aditivos está en una dosificación con relación a la tonelada de producto bituminoso comprendida entre 0,1 y 20 kg.
3. Productos bituminosos según la reivindicación 1 o 2, caracterizados porque contienen uno o varios agentes de adhesividad, preferiblemente a una dosificación con relación a la tonelada de producto bituminoso comprendida entre 0,1 y 10 kg.
- 30 4. Procedimiento de preparación del producto bituminoso según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque comprende la puesta en contacto del o de los aditivos con el producto bituminoso a una temperatura comprendida en el intervalo de temperaturas de 100 a 250°C.
5. Mezclas de productos bituminosos tales como los definidos en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 con áridos.
- 35 6. Procedimiento de preparación de la mezcla entre el producto bituminoso y áridos según la reivindicación 5, caracterizado porque se realiza un mezclamiento del producto bituminoso y áridos y porque la temperatura de los áridos está comprendida en el intervalo de temperaturas que van de 60 a 200°C.
7. Procedimiento de preparación de la mezcla entre el producto bituminoso y áridos según la reivindicación 6, caracterizado porque el mezclamiento entre el producto bituminoso y áridos se efectúa a una temperatura de los áridos en el intervalo de temperaturas que va de 100 a 200°C.
- 40 8. Procedimiento de preparación de la mezcla entre el producto bituminoso y áridos según la reivindicación 6 o 7, caracterizado porque el mezclamiento entre el producto bituminoso y áridos se efectúa a una temperatura del producto bituminoso comprendida en el intervalo de temperaturas de 100 a 250°C.
- 45 9. Procedimiento de preparación de la mezcla entre el producto bituminoso y áridos según una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 8, caracterizado porque el aditivo según las reivindicaciones 1 a 3 se añade al mezclador antes o durante la adición del producto bituminoso.
10. Utilización de mezclas de productos bituminosos con áridos tales como los definidos en la reivindicación 5, para impermeabilización, construcción y mantenimiento de pavimentos de carreteras, aceras y pistas de aeropuertos.