

20 NOV. 1978

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la memoria adjunta.

ES

(11)

(21)

(22)

NUMERO	457835
FECHA DE PRESENTACION	15 ABR. 1977

(10) A1



ESPAÑA

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES:		
(31) NUMERO	(32) FECHA	(33) PAIS
76 11377	16-4-76	Francia
77 08622	23-3-77	Francia
(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C08L ; B01F ; E01C	
(64) TITULO DE LA INVENCION		
"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE EMULSIONES BITUMINOSAS CATIONICAS DE ROTURA LENTA"		
(71) SOLICITANTE (S)		
A P C - AZOTE ET PRODUITS CHIMIQUES, S.A.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
143, Route d'Espagne - 31053 TOULOUSE Cedex (Francia).		
(72) INVENTOR (ES)		
Pierre GOULLET y Pierre SCOTTE		
que han cedido sus derechos a la firma solicitante.		
(73) TITULAR (ES)		
A P C - AZOTE ET PRODUITS CHIMIQUES, S.A.		
(74) REPRESENTANTE		
D. JAIME ISERN CUYAS, Agente Oficial de la Propiedad Industrial.		

MEMORIA DESCRIPTIVA

La invención se refiere a un procedimiento para la preparación de emulsiones bituminosas catiónicas de rotura lenta.

5. Los revestimientos de suelos para carreteras, aparcamientos, zonas de juego, avenidas, suelos industriales, etc., están constituidos convencionalmente por mezcla de áridos minerales y asfalto, alquitrán o cualquier otro aglutinante hidrocarbonado. Los áridos y el aglutinante pueden depositarse separadamente, pero una técnica preferida consiste en depositar ambos constituyentes simultáneamente, recubriéndose previamente los áridos minerales con el aglutinante. Para esta técnica, la
10. mezcla del árido y del aglutinante se efectúa de antemano en un mezclador mecánico, durante un tiempo más o menos prolongado antes de su utilización en la calzada. El aglutinante hidrocarbonado debe pues presentarse en forma suficientemente fluida como para poder ser extendido o
15. colocado fácilmente sobre los áridos minerales. Para realizar esta fluidificación puede utilizarse diversas técnicas, a saber, la técnica de los revestimientos en caliente, la técnica de los "cut-back" y la técnica de las emulsiones.

20. En la técnica de los revestimientos en caliente, la fluidificación del asfalto se obtiene por calentamiento a temperatura elevada, calentándose igualmente los materiales que deben revestirse. Es pues fácil comprender que esta técnica es costosa desde el punto de vista del consumo energético. En la técnica de los "cut-back", (asfalto diluido), se fluidifican los asfaltos por dilución con ayuda de fracciones de petróleo o de disolventes determinados. El empleo de estas composiciones es
25. pues igualmente costoso a causa del precio del disolvente. Por otra parte, su colocación exige mucho tiempo, debido al período de tiempo necesario para la eliminación del disolvente antes del cierre definitivo de las capas de superficie del revestimiento.

La tercera técnica consiste en preparar emulsiones bituminosas. En esta técnica, se han puesto a punto diversos aditivos emulsionantes. Se han propuesto así compuestos aniónicos, por ejemplo, jabones alcalinos de ácidos grasos. Pero las emulsiones aniónicas así obtenidas no pueden utilizarse con los áridos minerales ácidos, tales como el sílice, la arena y los granitos, por ejemplo.

5.

Para paliar este inconveniente, se han puesto a punto emulsionantes catiónicos, que permiten utilizar tanto áridos minerales ácidos como áridos minerales alcalinos (tales como la caliza o la dolomita, por ejemplo), o los áridos de carácter mixto, que son los que se encuentran con una mayor frecuencia. Entre los emulsionantes catiónicos, son de empleo clásico los derivados aminados de cadena larga, y en particular las poliaminas. Se utilizan poliaminas en las que la cadena grasa contiene siempre una proporción importante (por ejemplo, al menos un 25%) de radicales no saturados, siendo estas aminas las únicas que satisfacen los imperativos vinculados a la manipulación del producto a escala industrial. No obstante, el empleo de estos productos es bastante costoso, porque las cantidades que hay que utilizar son relativamente importantes. Por otra parte, la velocidad de rotura de tales emulsiones no es siempre lo bastante lenta. Es necesario además, por lo general, y sobre todo en tiempo cálido, acudir a la utilización suplementaria de un aditivo en solución acuosa, que se extiende directamente sobre el árido.

10.

15.

20.

Otro grupo de emulsionantes catiónicos conocidos está constituido por una mezcla de al menos una poliaminoimidazolina y al menos una poliamina de cadena corta. Es evidente que la preparación de tales mezclas es relativamente compleja, siendo además necesario regular con precisión las proporciones relativas de los constituyentes de la mezcla si se desea obtener un producto con características reproducibles.

25.

30.

En un campo similar, se ha propuesto igualmente la adición de las poliaminoimidazolinas a los asfaltos, pero sólo en caso de que estos últi-

nos deban ser aplicados sobre áridos minerales de estructura carbonatada. La fluidificación de estos asfaltos se efectúa entonces por la técnica del "cut-back" a que anteriormente se ha hecho referencia, o bien por emulsificación, con ayuda de un reactivo suplementario.

5. Sea cual fuere el método utilizado, los asfaltos deben satisfacer un cierto número de especificaciones, Así, por ejemplo, la densidad relativa a 25°C debe estar comprendida entre 1,00 y 1,07, la pérdida de masa al calentamiento durante 5 h y a 163°C debe ser inferior al 2%. La solubilidad en el sulfuro de carbono debe ser al menos igual al 99,5%, el contenido de parafinas debe ser inferior al 4,5%. Estos valores se refieren a los asfaltos para carreteras utilizados más corrientemente, es decir, los que tienen una penetrabilidad de 180/220.
- 10.

- Hay que observar, empero, que sin dejar de satisfacer estas especificaciones, los asfaltos pueden tener composiciones químicas variadas, consecuencia directa de su origen. Así ocurre que los asfaltos preparados a partir de crudos procedentes en una mitad de Venezuela y en otra mitad del Oriente Medio, son relativamente poco ricos en fracciones parafínicas (de un 0,2 a un 3% como media). Por el contrario, los asfaltos preparados con crudos que proceden en su mayor parte, por ejemplo de un 80% en adelante, del Oriente Medio, contienen una fracción mucho más importante de derivados parafínicos, que puede llegar hasta un 5%. Otra variable importante que puede influir considerablemente en la utilización de estos productos en las carreteras es la acidez. Así, por ejemplo, los asfaltos que proceden de Venezuela son netamente más ácidos que los que proceden de las fracciones petrolíferas del Oriente Medio (0,25-1,1, por ejemplo, contra 0,1-0,2, expresado en mg de KOH/gramo, que representa la cantidad de KOH necesaria para neutralizar 1g de asfalto), debiéndose esta acidez natural fundamentalmente a los ácidos grasos naftéricos. La falta de acidez se corrige por lo general con la adición de ácidos que pueden ser diferentes de los que se encuentran naturalmente en los asfal
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

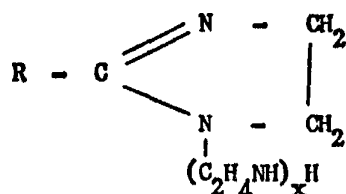
tos.

La presente invención permite eliminar los inconvenientes citados, al permitir realizar de manera simple emulsiones catiónicas de rotura lenta, lo que evita cualquier rotura prematura en el mezclador, y presentando un amplio campo de aplicación por lo que se refiere a la naturaleza de los áridos minerales utilizables.

5.

La presente invención se refiere a un procedimiento de preparación de emulsiones bituminosas, según el cual se utiliza un agente emulsionante, constituido, al menos en su mayor parte, por al menos una poliaminoimidazolina de fórmula:

10.



15.

en la que R es un radical hidrocarbonado, saturado o no, con 8 a 22 átomos de carbono y x se encuentra comprendido entre 3 y 6.

La preparación de las poliaminoimidazolinis de la fórmula anterior se efectúa de manera conocida, por condensación de un ácido graso y de una (o varias) polialquilenos-poliamina, yendo acompañada la condensación por un ciclización. Para la puesta en práctica de esta reacción, se utilizan proporciones prácticamente equimoleculares de ácido y de amina o un ligero exceso de amina, por ejemplo, inferior a un 15% aproximadamente. La condensación se efectúa por calentamiento a 200-280°C, preferentemente hacia los 230-240°C, durante un tiempo de unas 6 horas. Cuando se utiliza un exceso de amina, este último se elimina por destilación al término de la reacción.

20.

25.

En la práctica, se introduce primeramente en el reactor el reactivo aminado y se calienta a unos 80°C-90°C. Acto seguido se introduce bajo agitación el ácido precalentado a una temperatura de aproximadamente 80°C. A continuación se calienta, para elevar la temperatura a 240°C y se deja

30.

de 6 a 7 horas a esta temperatura.

- Los ácidos grasos utilizados para esta reacción son los ácidos puros o de calidad técnica, solos o en mezcla, en particular las mezclas de ácidos de origen animal, vegetal o sintético. A título de ejemplo, se pueden
5. citar los ácidos láurico, mirístico, palmítico, oleico, esteárico o mezclas de los mismos. Se utiliza preferentemente el ácido esteárico tal como procede del sebo hidrogenado. De hecho, en la aplicación de estos reactivos los mejores resultados se obtienen cuando se utilizan ácidos grasos o mezclas de ácidos relativamente saturados, es decir, presentando un índice de yodo preferentemente inferior a 25. No obstante, la utilización de
10. ácidos insaturados que presentan un índice elevado de yodo, por ejemplo, del orden de 40 o más, lleva a imidazolinas líquidas a la temperatura ambiente, y por consiguiente la temperatura de congelación es sensiblemente inferior a 0°C (por ejemplo de -25°C para una triaminoimidazolina derivada de un ácido oleico con un índice de yodo aproximadamente igual a 85-90).
15. Estos productos son pues recomendables para su utilización en tiempo frío.

- Las polialquilen-poliaminas utilizables para esta reacción pueden ser igualmente los productos puros o de calidad técnica, solos o en mezcla. A título de ejemplo, se puede citar la tetraetilen-pentamina, que permite
20. preparar un agente emulsionante constituido, al menos en su mayor parte, por triaminoimidazolina. Se pueden igualmente utilizar las polietilen-poliaminas superiores. Se pueden citar, en particular, las mezclas obtenidas como residuos de la destilación en la fabricación de las poliaminas de cadena corta, por ejemplo, las mezclas de la tetraetilenpentamina, y/o pentaetilenhexamina y/o hexaetilenheptamina y/o heptaetilenoctamina. Otras
25. mezclas que han dado buenos resultados están constituidas por las mezclas en todas las proporciones de pentaetilenhexamina y hexaetilenheptamina. El empleo de estas polietilenpoliaminas superiores se recomienda más particularmente para la preparación de emulsiones a partir de asfaltos poco ácidos, es decir, con una acidez inferior a 0,5 mg KOH/g.
- 30.

Los productos obtenidos efectuando la reacción anteriormente citada están constituidos en su mayor parte, es decir, en un 50% al menos, y - preferentemente, de un 60 a un 90%, por al menos una poliaminoimidazolina, siendo los demás constituyentes mono y /o poliamidoaminas. Es conveniente utilizar directamente como emulsionante el producto así obtenido, sin que sea necesario efectuar una separación para aislar el derivado - imidazolina.

5. Para la preparación de emulsiones a partir de asfaltos poco ácidos, se emplean preferentemente el agente emulsionante obtenido por la reacción descrita previamente, utilizando las polietileno-poliaminas superiores, de forma que la proporción de triaminoimidazolina sea como máximo igual al 20%.

10. La preparación de las emulsiones bituminosas según la invención se efectúa de manera convencional, a partir de los aglutinantes hidrocarbonados habituales. Se puede utilizar un asfalto de penetrabilidad ordinaria, tal como el asfalto de 180/220 o un asfalto más duro. Para medir este factor, se utiliza un cono que tenga una longitud de 50 mm y un ángulo en el vértice comprendido entre 8,7 y 9,7 grados. Encima del cono se sitúa un mazo y un eje que se desliza libremente por un tubo de guía dotado de un dispositivo de parada. Se pone la punta del cono en contacto con el alquitrán, se deja libre el conjunto móvil durante 5 segundos y después se bloquea en esta posición, observándose el hundimiento del cono en el asfalto. La penetrabilidad se expresa en 1/10 de mm. El contenido de asfalto de las emulsiones de este tipo suele ser del orden el 60%, -

15. aunque puede también obtenerse un contenido más elevado, por ejemplo, del 65% de asfalto. Una simple puesta en contacto bajo agitación del sistema agua-aglutinante hidrocarbonado-agente emulsionante permite la obtención de la emulsión, sin que deba observarse ninguna precaución - particular.

20. La fase acuosa, como en todos los casos en los que se utilizan -

25.

30.

- agentes emulsionantes catiónicos, tiene un pH ácido. Los valores óptimos son cercanos a 3-3,5 y los determina fácilmente el entendido en la técnica en función de las características del asfalto. Este valor ácido se obtiene generalmente con la adición de un ácido tal como el ácido acético o el ácido clorhídrico, por ejemplo, utilizándose preferentemente este último por razón de su precio.
- 5.

- Las cantidades de emulsionante que hay que utilizar son relativamente poco elevadas. En efecto, se ha podido comprobar que dosis de 6 Kg/tonelada proporcionaban ya excelentes resultados para el revestimiento de gravillas. También pueden utilizarse dosis más elevadas, por ejemplo, de hasta 14 KG/ton. Las cantidades óptimas son de 6 a 10 Kg/ton.
- 10.

Ejemplo 1

- Este ejemplo sirve para demostrar la superioridad de las emulsiones obtenidas por el procedimiento de la invención sobre una emulsión clásica obtenida con una tetramina de cadara grasa.
- 15.

- Para la realización de esta prueba de laboratorio, se humidificaron 6 Kg de gravilla con una granulometría de 0 a 20 mm con 250 g de agua, recubriéndolas acto seguido con 360 g de una emulsión con un 60% de asfalto ordinario para carretera (penetración: 180/220). El pH de la emulsión se fijó en 3 con la adición de ácido clorhídrico. La temperatura del experimento era de 21°C.
- 20.

- Se mezcla el compuesto y se mide el tiempo necesario para la rotura de la emulsión. El material recubierto se deposita a continuación en una hoja de papel y después de 24 h de secado, se evalúa visualmente el porcentaje de recubrimiento.
- 25.

Con 10 Kg/tonelada de tetramina de cadena, el tiempo de rotura observado en el mezclador es de 55 segundos y el porcentaje de recubrimiento se evalúa en un 90%. Con una dosis de 12 kg/tonelada, el recubrimiento no alcanza más que un 95%.

30. Con esta misma dosis de emulsionante (10 kg/tonelada) pero con el

producto obtenido haciendo reaccionar la tetraetilenpentamina con un ácido de sebo saturado y constituido por un 65% aproximadamente de triaminoimidazolina, el tiempo de rotura fue de 2 min 30 seg. aproximadamente y el porcentaje de recubrimiento se evaluó en un 100%.

5. Un tiempo de rotura y un porcentaje de recubrimiento similares a los observados con la tetramina clásica se obtiene con dosis bastante inferiores de emulsionante, del orden de 6 kg/ton.

Ejemplo 2

10. Este ejemplo sirve para demostrar la superioridad de las emulsiones bituminosas según la invención en la utilización para "Slurry Seal" (Cierres de pasta).

15. Esta prueba de laboratorio se ha efectuado midiendo el tiempo de colada de un "Slurry Seal". Para esta prueba se colocan en un copa 100 g de arena y 10 cc de emulsión y se mezclan con ayuda de una espátula. El tiempo de colada es el período durante el cual se puede agitar fácilmente esta mezcla.

En este experimento, la arena utilizada tenía la siguiente granulometría:

	Retenido en el tamiz de	2 mm	20%
20.	" " " " de	1 mm	30%
	" " " " de	0,5 mm	28%
	" " " " de	0,1 mm	4%

Carga

25. El emulsionante utilizado de acuerdo con la invención estaba constituido por una triaminoimidazolina esteárica con un índice de yodo igual a 2 y un índice de aminas cercano a 7. El producto comercial probado a título comparativo estaba constituido por una mezcla de poliaminoimidazolinas, dietilentriaminas y trietilentetramina; este producto tenía un índice de aminas cercano a 6 y un índice de aminas secundarias y terciarias igual a
30. 2,5.

- Con el producto comercial utilizado a razón de 10 Kg/tonelada, el tiempo de colada observado era inferior a 30 segundos a un pH de 3 y, a una temperatura de 20°C. En las mismas condiciones experimentales, el emulsionante utilizado de acuerdo con la invención permitía alcanzar -
5. un tiempo de colada superior a los 17 minutos.

Ejemplo 3

Este ejemplo demuestra la superioridad de las emulsiones birumi- nosas según la invención, en la utilización para "Slurry Seal" en pre- sencia de cemento.

10. Se utilizó la misma arena que el ejemplo precedente, pero añadién- dole un 1% de cemento Portland. El experimento se efectuó a 20°C y con un pH de 3, utilizando 10 kg/tonelada de un emulsionante constituido - por una triaminoimidazolina derivada de una mezcla de ácidos esteárico y oleico, con un oleico, con un índice de yodo de 30-40. Esta triami- noimidazolina tenía un índice de aminas total cercano a 6,5 y un índice de
15. aminas secundarias y terciarias igual a 2,7. El tiempo de colada obser- vado era de cerca de 7 min. En ausencia de cemento, el tiempo de colada observado fue de aproximadamente 3 min.

- Se observa un aumento sensible del tiempo de colada. No ser obser- va, por el contrario, ninguna mejora de este tipo, cuando se utiliza co- mo emulsionante una poliamina clásica.
- 20.

Ejemplo 4

- Este ejemplo sirve para poner de relieve las características al almacenamiento de una triaminoimidazolina oleica que presenta la ventaja de ser líquida a la temperatura ambiente.
- 25.

Para esta prueba de laboratorio, se llenó con emulsión una probe- ta de 500 cc, con 35 cm de altura y 5 cm de diámetro.

- La probeta se conservó durante 7 días en reposo y en la oscuridad, a la temperatura ambiente. Una vez transcurrido este plazo, se determi- nó la composición de la emulsión en los 50 cc inferiores (lo que carac-
- 30.

teriza las posibilidades de vaciado) y se midió la capa de agua en superficie.

5. Con dosis de emulsionante iguales a 11 kg/tonelada, la capa de agua en superficie tiene un volumen de 50 cc, volviendo a la emulsión por simple agitación. En los 50 cc inferiores, la concentración de asfalto es inferior al 65%; en la práctica, este valor corresponde a un vaciado fácil de los recipientes de almacenamiento.

10. A título de comparación, se efectuaron las mismas medidas con un producto comercial constituido por una mezcla de imidazolinas y de aminas libres. A igualdad de condiciones, la capa de agua en superficie tiene un volumen de 53 cc y la concentración de asfalto en los 50 cc inferiores es del 67,5%

15. Se ha comprobado por otra parte, que estos parámetros variaban poco en función del pH de la emulsión, mientras que las variaciones eran mucho más acentuadas para los productos clásicos a base de poliamina.

Ejemplo 5

20. Este ejemplo sirve para mostrar los resultados obtenidos utilizando, para la preparación de las emulsiones bituminosas, un agente emulsionante obtenido haciendo reaccionar el ácido de sebo saturado sobre una mezcla de aminas pesadas comerciales con la composición siguiente:

25.	tetraetilenpentamina	15-20%
	pentaetilenhexamina	40-50%
	hexaetilenheptamina	30-45%
	homólogos superiores	10%

30. Este producto (A) tenía un índice de yodo igual a 2 y un índice de amina total a 9,87, y estaba constituido por un 63% de derivados ciclizados de poliaminoimidazolinas. Se utilizó una emulsión con un 60% de asfalto ordinario de carreteras (penetración: 180-220) con una acidez de 0,2 mg/KOH/g. El pH de la emulsión se fijó en 3,45, siendo la do

sis de emulsionante escogida de 8 kg/tonelada.

Se midió el tiempo de colada en ausencia y en presencia de cemento, en las condiciones de utilización para "Slurry Seal". Se midió igualmente el tiempo de colada en la aplicación sobre materiales recubiertos, densos en frío, así como el grado de recubrimiento.

5.

A título comparativo, se efectuaron las mismas pruebas con un agente emulsionante clásico, constituido por una tetramina de cadena grasa - (B) y con un agente emulsionante constituido únicamente por una triaminoimidazolina derivada de ácido de sebo saturado (C).

10.

Los resultados obtenidos son los siguientes:

Tiempo de colada "slurry seal"	A	B	C
sin cemento	75 seg.	20 seg.	15 seg.
con cemento	15 min.	0	60 seg.

Materiales recubiertos en frío

15.

Tiempo de colada	140 seg.	45 seg.	50 seg.
% de recubrimiento	100	90	95

Se procedió igualmente a la prueba de laboratorio destinada a determinar las características al almacenamiento de la emulsión.

20.

Con el emulsionante A, la capa de agua tiene en la superficie un volumen de 40 cm³. Con los productos B y C de referencia, la capa de agua en superficie tiene un volumen de 55 y de 37 cm³, respectivamente.

N O T A

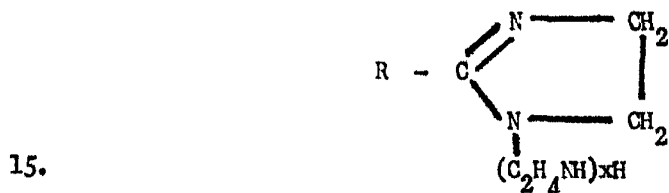
25.

Hecha la descripción del presente invento se hace constar que esta solicitud se acoge a la prioridad de la solicitud francesa Nº 76 11377, depositada el 23 de Abril de 1976 y 77.08622, depositada el 23 de Marzo de 1977, y que se declara como nuevas de propia invención las reivin

30.

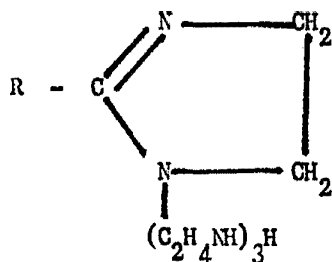
dicaciones siguientes:

5. 1.- Procedimiento para la preparación de emulsiones bituminosas catiónicas de rotura lenta, para el revestimiento de suelos en carreteras, zonas de juego, suelos industriales y similares, caracterizado porque comprende -
10. homogeneizar por agitación una fase orgánica y una fase acuosa ácida, esencialmente la primera constituida por 60 a 65% de un aglutinante hidrocarbonado, preferentemente asfalto de penetrabilidad ordinaria o eventualmente - más duro y 0,6 a 1,4%, de preferencia de 0,6 a 1% respecto al anterior de -



20. donde R es un radical hidrocarbonado, saturado o insaturado, con 8 a 22 átomos de carbono, y X está comprendido entre 3 y 6 en la cual la fracción de poliaminoimidazolina en que X tiene el valor 3
25. representa al menos el 20% del polímero, y en cuya realización, que se conduce a temperatura ambiente, se dosifica la fase acuosa, portadora de ácido en disolución, de preferencia ácido clorhídrico, en proporción tal que se alcance en la masa un pH entre 3 y 3,5, controlado durante la preparación en función a elevar la acidez en componentes asfálticos poco ácidos.

30. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque - en una forma preferente de su realización el componente orgánico emulsionante está constituido, al menos en su mayor parte, por la fracción del polímero de la fórmula general citada que corresponde a la triaminoimidazolina de fórmula



5. donde R tiene el mismo significado dado en la reivindicación 1, y presenta un índice de yodo inferior a 25.

3.- Procedimiento para la preparación de emulsiones bituminosas catiónicas de rotura lenta.

10. Según se describe y reivindica en la presente Memoria que consta de 14 páginas foliadas y mecanografiadas por una sola cara.

Madrid, a 15 ABR. 1977

A P C - AZOTE ET PRODUITS CHIMIQUES, S.A.

p.a.

p. p. JAIME ISERN

Firmado por JOSE F. NIETO