



10 ABR 1978  
**CONCEDIDA**

NUMERO 462379  
FECHA DE PRESENTACION 15 Septiembre 1977  
ES (11) (21) (22) A1

**PATENTE DE INVENCION**

60 PRIORIDADES:		
61 NUMERO 76 27780	62 FECHA 16-9-1976	63 PAIS FRANCIA
47 FECHA DE PUBLICIDAD	61 CLASIFICACION INTERNACIONAL C08L, B01F // E01C	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
64 TITULO DE LA INVENCION "PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE EMULSIONES BITUMINOSAS DE RUPTURA RAPIDA"		
67 SOLICITANTE (S) A P C - AZOTE ET PRODUITS CHIMIQUES, S.A.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE 143, route d'Espagne - 31053 - TOULOUSE - FRANCIA.		
68 INVENTOR (ES) Pierre GOULLET y Pierre SCOTTE, que han cedido sus derechos a la firma solicitante.		
69 TITULAR (ES) A P C - AZOTE ET PRODUITS CHIMIQUES, S.A.		
72 REPRESENTANTE D. JAIME ISERN CUYÁS, Agente Oficial de la Propiedad Industrial.-		

MEMORIA DESCRIPTIVA

- La invención se refiere a un procedimiento de realización de emulsiones bituminosas, y mas particularmente se refiere a un procedimiento que permite la realización de emulsiones bituminosas de ruptura rápida.
- 5.
- Los revestimientos de suelos para carreteras, aparcamientos, zonas de juego, patios, suelos industriales, etc., están de manera conocida constituidos por mezclas de agregados minerales y de betún, alquitrán o de cualquier otro aglomerante hidrocarbonado. Para la confección de lechos de base o de cubiertas continuas de gran superficie, los agregados minerales y el aglomerante hidrocarbonado pueden ser depositados simultáneamente. Según una técnica preferida, los agregados minerales y el aglomerante son mezclados con anterioridad en un mezclador mecánico, durante mas o menos tiempo, antes de la puesta en práctica sobre la calzada. El aglomerante hidrocarbonado debe presentarse en una forma lo suficientemente fluida como para poder ser vertido o expuesto satisfactoriamente sobre los agregados. Se procede a esta fluidificación ya sea por la técnica de los revestimientos por calor, bien sea por la técnica de los flujos de betunes ó bien sea por la técnica de las emulsiones, debiendo ser todas ellas necesariamente del tipo de ruptura lenta para evitar cualquier ruptura prematura en el mezclador.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.
- Por el contrario para los trabajos de mantenimiento de superficies débiles o para la realización de baños superficiales, la técnica preferida comprende el vertido de un aglomerante hidrocarbonado, después un gravillonado y por último un cilindrado. Entre los aglomerantes utilizables, las emulsiones bituminosas de ruptura rápida constituyen un elemento de elec

ción. Estas permiten en efecto trabajar igualmente bien tanto en tiempos secos como en tiempos frios y húmedos, aseguran una adhesividad muy buena de los materiales minerales y permiten una puesta en circulación extremadamente rápida.

5. Los emulsificantes para la preparación de emulsiones de ruptura rápida utilizados en la actualidad son generalmente del tipo de aminas grasas que presentan el inconveniente de ser productos pastosos, bastante duros a la temperatura ambiente. Se hace por lo tanto necesario calentarlos en el momento de su empleo para permitir la preparación de las emulsiones. En la práctica, se emplea generalmente el calentar de igual modo el agua y el aglomerante hidrocarbonado destinados a la preparación de emulsiones. Esto representa a la vez una pérdida de tiempo y un gasto de energía.
- 10.
15. Se ha propuesto igualmente utilizar los productos obtenidos mediante el calentamiento de cantidades estequiométricas de ácido graso y de poliamina. Además, los productos procedentes de esta reacción no pueden ser utilizados como agentes emulsificantes puesto que la emulsión es imposible de realizar o bien se rompe casi instantáneamente. Para paliar este inconveniente se ha sugerido el hecho de mezclar otro aditivo al producto de la reacción, pero se comprende fácilmente que una mezcla compleja de este género resulta a un coste realmente prohibitivo.
- 20.
25. La presente invención permite paliar los inconvenientes anteriormente citados. Esta permite realizar de un modo simple emulsiones de ruptura rápida con un emulsificante que presenta la ventaja de ser líquido a la temperatura ambiente.  
La presente invención se refiere a un procedimiento de preparación de emulsiones bituminosas de ruptura rápida según
- 30.

- la cual se utiliza un agente emulsificante líquido obtenido por condensación a una temperatura comprendida entre 160 y 180 °C de dietilenotriamina y de un ácido graso de 12 - 18 C, que tenga un índice de yodo al menos igual a 25, después de
5. la ciclización al menos parcial del producto de condensación a una temperatura comprendida entre alrededor de 190 y 240 °C, la relación molar inicial entre la dietilenotriamina y el ácido graso sea al menos igual a 5, el producto obtenido tenga un índice de amina total al menos igual a 5,6 y contenga eventualmente hasta un 10% de dietilenotriamina libre.
- 10.

- Para llevar a cabo la puesta en práctica de la reacción, alguna de las dos fases citadas con anterioridad, es decir la condensación y la ciclización, comporta un sometimiento de al menos 5h. bajo los efectos de la temperatura indicada. Para pe
15. ríodos de duración menor, la reacción es incompleta y conduce a que los productos no presenten el índice total de amina que se desea. Durante la segunda etapa el exceso de amina eliminado por destilación.

- En estas condiciones, el producto de la reacción está cons
20. tituido por una mezcla de constituyentes de una sola cadena - grasa, cíclicos o no cíclicos, y por los constituyentes de - más de una cadena grasa, igualmente cíclicos o no cíclicos. Los productos de una cadena grasa son del tipo de aminoamida o de imidazolina y los constituyentes de más de una cadena gra
25. sa son del tipo de la diamida o de la amidoimidazolina.

- Ha sido encontrado por la peticionaria que para la obten
- ción de un agente líquido que tenga buenas características co
- mo emulsificante para la preparación de emulsiones de ruptura
- rápida, era necesario que el producto final de la reacción tu
30. viera un índice de amina total de al menos igual a 5,6 y con

- preferencia que estuviera comprendido entre 5,8 y 6,0. De acuerdo con la invención, este resultado es conseguido cuando la relación molar inicial entre la dietilenotriamina y el ácido graso es al menos igual a 5, y con preferencia comprendida entre 5,5 y 7. Se ha encontrado en efecto que cuando la relación molar inicial es inferior a 5, el índice de amina total es inferior a 5,6. Esto es debido verdaderamente al hecho de que la reacción entre la poliamina y el ácido graso conduce a la formación de una proporción elevada (es decir, superior al 30%) de productos de mas de una cadena grasa, es decir diamidas y aminoimidazolinas, que poseen un índice de amina total débil, próximo a 1,6. Por otro lado, se ha podido constatar que era inútil aumentar la relación molar inicial entre la dietilenotriamina y el ácido graso por encima de 7, puesto que no se modifica mas el índice de amina total de la mezcla de reacción.

La mezcla de reacción anterior puede ser destilada para separar el constituyente que tenga el índice total de amina deseado, es decir, la imidazolina prácticamente pura derivada de la dietilenotriamina y del ácido graso.

- Pero se ha constatado que no era indispensable proceder a una operación tal y que el producto técnico de la reacción descrita dió muy buenos resultados. Este producto es obtenido al detener la segunda etapa, en el curso de la cual la amina en exceso es apartada del medio de reacción, puesto que el índice de amina total debía ser inferior a 6,0. Cuando este índice es demasiado débil, por ejemplo inferior a 5,6, resulta suficiente con ajustar la cantidad necesaria de dietilenotriamina para ajustar el índice de amina total al valor deseado.

El producto así obtenido contiene, además de los derivados de una sola cadena grasa mencionados en lo que antecede,

una cantidad de amina libre como máximo igual al 10% y con preferencia como máximo igual al 7%. La amina libre es más generalmente la dietilenotriamina. Pero se puede igualmente, si se desea, utilizar la trietilenotetramina o una mezcla de estas dos aminas para ajustar el índice total de amina a su valor óptimo.

- 5.
- Los ácidos grasos de 12 - 18 C utilizados para esta reacción son los ácidos puros o de calidad técnica, solos o mezclados, en particular los ácidos de origen animal o vegetal, o los ácidos obtenidos por síntesis. Se ha constatado por otra parte que los mejores resultados, en la aplicación de estos reactivos, son obtenidos cuando se utilizan ácidos grasos o mezclas de ácidos grasos poco saturados, es decir que presentan un índice de iodo superior a 25. A título de ejemplo se puede citar los ácidos dodecenoico, miristoleico, palmitoleico y/u oleico. El producto técnico constituido principalmente por una mezcla de ácido oleico y de ácido esteárico, tal como el derivado del sebo por ejemplo y que posea un índice de iodo próximo a 40, puede ser utilizado. Con preferencia se utiliza un ácido oléico destilado, que presenta un índice de iodo superior a 40.
- 10.
- 15.
- 20.

La amina utilizada para esta reacción es igualmente el producto puro o de calidad técnica.

- 25.
- La preparación de las emulsiones bituminosas se efectúa de manera clásica a partir de los ligantes hidrocarbonados usuales. Se puede utilizar un betún de penetración corriente tal como el betún 180/220 o un betún mas duro. El valor en betún de las emulsiones de este tipo es generalmente del orden del 60%, si bién un valor mas alto, como por ejemplo el 65% de betún, pudiera igualmente ser obtenido. Una simple puesta
- 30.

en contacto del sistema agua-ligante hidrocarbonado-agente emulsificante, con agitación, permite la obtención de la emulsión, sin que necesite observarse ninguna precaución particular.

5. La fase acuosa, como en todos los casos donde se utilizan agentes emulsificantes catiónicos, tiene un pH ácido. Los valores óptimos son próximos a 3-3,5 y fácilmente determinados por los prácticos en la materia, en función de las características del betún. Los valores de pH inferiores a 3 pueden ser mantenidos; estos permiten disminuir la dosis de emulsificante necesaria pero disminuyen igualmente la adhesividad del betún tratado. Por el contrario, el establecimiento de pH superiores a 4 necesita el empleo de cantidades mas importantes de agente emulsificante. Estos valores ácidos de pH se obtienen de manera usual por adición de un ácido tal como el ácido acético o el ácido clorhídrico por ejemplo. Se utiliza, con preferencia, por razones de economía, el ácido clorhídrico técnico.
- 10.
- 15.

- Las cantidades de emulsificante a utilizar son poco altos. Se ha constatado en efecto que las dosis a poner en práctica están comprendidas entre 1,5 y 5Kg/tonelada, siendo las cantidades óptimas de 2 a 3 KG/tonelada.
- 20.

#### Ejemplo 1

Este ejemplo está destinado a mostrar en detalle la preparación de un producto líquido utilizable como emulsificante.

25. Se ha introducido en una hora 6,1 toneladas de dietileno triamina en un reactor frío y después, bajo agitación, 2,5 toneladas de ácido oléico. Se ha calentado esta mezcla durante 6 horas a 170 °C y después se ha llevado la temperatura en una hora a 210 °C, siendo mantenido este valor durante 6 horas igualmente. Se han recogido así 2,7 toneladas de producto aca
- 30.

bado que tiene un índice de amina total igual a 5,82. La dietilenoetriamina en exceso separada en el curso de la segunda etapa (5,25 toneladas) ha sido utilizada para la preparación de una nueva carga.

5. Ejemplo 2

Este ejemplo pone en evidencia la velocidad a la que se produce la ruptura de las emulsiones, según la naturaleza del agregado mineral. El método utilizado está ligado a la medida de peso de betún depositado sobre el granulado en las condiciones definidas en lo que sigue.

10.

Para la realización de este ensayo, se pesan, lavan y secan 10 g. de agregado mineral de granulometría comprendida entre 0,8 y 2 mm. Se les coloca en un recipiente que contiene una varilla de vidrio, se pesa el conjunto (A) y se le coloca durante una hora en un recinto que está saturado de vapor de

15.

agua, estando el recipiente cubierto con un papel de filtro humedecido. Se vierten en el recipiente 10 g. de emulsión que contienen Cg de betún y se agita con la varilla. Se deja el conjunto en el recinto húmedo durante una hora. Se lava después el agregado mineral en el agua destilada para elevar el

20.

exceso de emulsión, haciendo pasar las aguas de enjuague sobre un tamiz de 0,18 mm para evitar las partes de granulado. Se renueva el lavado hasta que el agua que se filtre sea clara. Se lleva después el recipiente y la varilla a un horno a

25.

100 °C hasta que los pesos son constantes, se deja enfriar y se pesa el conjunto (B).

El índice de ruptura según este método es igual a

$$\frac{(B - A) 100}{C}$$

30.

La emulsión utilizada, de 60% de betún de carretera co -

rriente 180/220, tenía un pH de 3. El agente emulsificante, constituido por el producto de reacción de un ácido oleico que tiene un índice de iodo de 90 y dietilenotriamina, contenía el 5% de dietilenotriamina libre y tenía un índice total de amina de 5,94.

5.

Sobre un mineral alcalino tal como el mármol el índice de ruptura es de 1,5; sobre un mineral de carácter mixto, tal como el pórfido, el índice de ruptura es de 0,9.

Los índices de ruptura mas débiles (por ejemplo 0,4 sobre el pórfido y 0,8 sobre el mármol) han sido medidos con un reactivo aminado clásico. Por otra parte la preparación de emulsiones bituminosas con este tipo de reactivo está ligada a los gastos de energía no despreciables: se ha calentado el agua hasta los 60 °C, el reactivo emulsificante hasta los 80°C y el betún hasta 120 °C.

10.  
15.

Con otro reactivo clásico constituido por heterociclos azoados y que tiene un índice total de amina de 4,98 y utilizando para la preparación de la emulsión un betún de la misma penetración (180/220) pero de origen diferente, los índices de ruptura medidos eran iguales a 1,8 sobre pórfido y 1,4 sobre mármol, contra 0,6 sobre pórfido y 0,2 sobre mármol para el agente emulsificante de la invención. Los índices de ruptura de las emulsiones preparadas con este tipo de reactivo de débil índice de amina total son mas elevados pero la estabilidad de estas emulsiones es particularmente mala, lo que hace muy difícil el empleo de este tipo de compuestos.

20.  
25.

### Ejemplo 3

Se ha medido sobre una emulsión preparada según lo que precede la tasa de ruptura en cemento, lo que permite apreciar la aptitud de la emulsión al revestimiento de los materiales

30.

menudos.

Para esta medida, se prelavan 100 g. de emulsión y se vierten en esta emulsión de cemento Portland a razón de 10 - 15 g/mn, efectúandose la introducción de manera regular con la ayuda de un mezclador de sólidos. Siendo mantenida en agi-  
5. tación la emulsión con la ayuda de un pequeño agitador, la tasa de ruptura en cemento es la cantidad de cemento vertida hasta la ruptura, o aglomeración, del betún.

Cuando se utiliza como agente emulsificante el producto según la invención obtenido a partir de un ácido oleico que tiene un índice de iodo próximo a 95 y dietilenotriamina, no conteniendo amina libre y teniendo un índice total de amina de 5,72, la tasa de ruptura en cemento es de 26% aproximadamente. A título de comparación, esta tasa es igual al 32% aproxima-  
10. damente con un reactivo aminado clásico; con este reactivo clásico, la ruptura de la emulsión es menos rápida que con el - agente emulsificante de la invención.

#### Ejemplo 4

Este ejemplo esta destinado a poner en evidencia las ca-  
20. racterísticas de almacenaje de una emulsión que contiene 2 Kg/tonelada de una emulsión conforme a la invención, tal como la definida en el ejemplo 2.

Para este ensayo de laboratorio, se ha llenado de emulsión una probeta de 500 cc que tenia 35 cm de altura y 5 cm de diá-  
25. metro. La probeta ha sido conservada durante 7 días en reposo en la oscuridad a temperatura ambiente. Pasado este plazo se determinó la sedimentación total, es decir la diferencia de valor en agua entre los 50 cc de altura y los 50 cc de base. Se determina igualmente la composición de la emulsión en la ba-  
30. se de la probeta.


Con esta emulsión, la sedimentación después de 7 días fué igual al 24%. En los 50 cc inferiores de la probeta, la concentración de betún fué del 68,3% lo que corresponde en la práctica con un vaciamiento cómodo de los depósitos de almacenaje.

5. Se ha constatado además que este valor varió poco en función del pH de la emulsión. Este pasó por ejemplo del 66,8% al 70,2% cuando el pH varió de 2,5 a 3,5. Por el contrario con los reactivos aminados clásicos, la concentración de betún pasó de 64,5 a 74% en la misma variación de pH. Este último valor no permitió un vaciamiento cómodo.
- 10.

N O T A

15.

- Hecha la descripción del presente invento se hace constar que esta solicitud se acoge a la prioridad de la solicitud francesa nº 76 27780, depositada el 16 de Septiembre de 1976, y que se declaran como nuevas y de propia invención las reivindicaciones siguientes:
- 20.

- 1.- Procedimiento de preparación de emulsiones bituminosas de ruptura rápida caracterizado por el hecho de que en primer lugar se procede a obtener un agente emulsificante líquido, el cual es obtenido por condensación a una temperatura comprendida entre 160 y 180 °C de dietilenotriamina y de un ácido graso de 12 - 18 C que tenga un índice de iodo al menos igual a 25, después se efectúa la ciclización al menos parcial del producto de condensación a una temperatura comprendida entre 190 y
- 25.
- 30.
- 

240 °C aproximadamente, siendo la relación molar inicial entre la dietilenotriamina y el ácido graso al menos igual a 5, teniendo el producto obtenido un índice de amina total al menos igual a 5,6 y conteniendo eventualmente hasta un 10% de dietilenotriamina libre.

5.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1 caracterizado por el hecho de que la relación molar inicial entre la dietilenotriamina y el ácido graso está comprendida entre 5,5 y 7.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que la condensación lleva consigo un período de al menos 5h a 160 - 180 °C y la ciclización un período de al menos 5h a 190 - 240 °C.

10.

4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que se detiene la ciclización cuando el índice total de amina del producto de reacción llega a ser inferior a 6,0.

15.

5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que se ajusta el índice total de amina de la mezcla de reacción por adición de dietilenotriamina.

20.

6.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado por el hecho de que se reemplaza al menos parcialmente la dietilenotriamina por la trietilenotriamina.

7.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que se utiliza un ácido graso de 18 C.

25.

8.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que se utiliza un ácido graso de 18 C que tenga un índice de iodo superior a 40.

9.- Procedimiento de preparación de emulsiones bituminosas de ruptura rápida.

30.

Según se describe y reivindica en la presente Memoria -

que consta de 13 hojas foliadas y mecanografiadas por una sola cara.

Madrid, 15 de Septiembre de 1976

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

5. p.a.

~~JAIME ISERN~~

~~p.p.~~

~~Emado: JOSÉ F. NIETO~~