

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 373 071**

51 Int. Cl.:  
**C08L 95/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **08015807 .4**  
96 Fecha de presentación: **09.09.2008**  
97 Número de publicación de la solicitud: **2161306**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **10.03.2010**

54 Título: **USO DE POLIÉSTERES COMO LIGANTES BITUMINOSOS EN LA CONSTRUCCIÓN DE CARRETERAS.**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**31.01.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**31.01.2012**

73 Titular/es:  
**COGNIS IP MANAGEMENT GMBH  
HENKELSTR. 67  
40589 DÜSSELDORF, DE**

72 Inventor/es:  
**Bigorra Llosas, Joaquin y  
Valls, Ramon**

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

**ES 2 373 071 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).

**DESCRIPCION**

Uso de poliésteres como ligantes bituminosos en la construcción de carreteras

Campo de la invención

5 La presente invención está relacionada con el campo de la construcción de carreteras y se refiere al uso de poliésteres especiales como ligantes para composiciones bituminosas.

Antecedentes de la invención

Los ligantes bituminosos se emplean en particular en la industria de la construcción de carreteras para proporcionar la unión entre los áridos o entre el sustrato y los áridos. A este respecto se distinguen varias posibilidades:

10 (i) el ligante bituminoso se mezcla en caliente con los áridos. Los productos reciben la denominación de mezclas bituminosas calientes, proporcionando el ligante bituminoso la unión entre los áridos;

(ii) el ligante bituminoso se esparce a temperaturas elevadas sobre el sustrato y luego se esparcen los áridos sobre esta capa bituminosa, proporcionando la adherencia al sustrato. Los productos reciben la denominación de firmes ligantes anhidros;

15 (iii) el ligante bituminoso se mezcla en frío con los áridos. Los productos reciben la denominación de mezclas bituminosas frías producidas con una emulsión acuosa de producto bituminoso;

(iv) finalmente, el ligante bituminoso se esparce a bajas temperaturas. Los productos reciben la denominación de firmes producidos con la emulsión acuosa de ligante bituminoso.

20 Cuando se preparan estas mezclas o cuando se llevan a cabo dichas operaciones de esparcido, siempre es necesario que la consistencia del ligante sea tal que permita una buena humectación de los áridos y que la consistencia del ligante cambie posteriormente con el fin de que las mezclas bituminosas o los firmes así producidos adquieran comportamientos mecánicos que los hagan adecuados para su uso en la construcción de carreteras. Se obtiene una consistencia inicial más fluida del ligante bien por calentamiento del ligante bituminoso o bien diluyendo o fluidificando (estos dos términos representan la misma operación, siendo la elección de uno u otro normalmente una función de la naturaleza del aditivo), por medio de la introducción de un disolvente o aceite fluidificante de origen petrolífero o de química del carbón, o bien por emulsificación acuosa del ligante bituminoso, o bien por medio de una combinación de los métodos anteriores.

30 Los disolventes actualmente utilizados son de origen petrolífero o de la química del carbono. Después de la aplicación del ligante, los mismos se evaporan con el fin de permitir que este último recupere su alta consistencia. Los disolventes, dispersados así gradualmente en la atmósfera, polucionan esta última, contaminan organismos aeróbicos y contribuyen al efecto invernadero. Por otro lado, los mismos comprenden generalmente compuestos aromáticos policíclicos, al menos algunos de los cuales son reconocidos como mutagénicos. El uso de estos disolventes contribuye al agotamiento de los recursos de combustibles fósiles. La presencia de los disolventes antes mencionados también presenta problemas de seguridad, debido a que los mismos disminuyen en gran medida el punto de ignición y requiere estrictas medidas para la protección contra el fuego tanto durante el almacenamiento como durante su transporte. La solicitud de Patente francesa FR 2768150 A1 (Saada) sugiere el uso de ésteres metílicos de ácidos grasos insaturados como componentes diluyentes. Sin embargo, se ha comprobado que estos compuestos exhiben un comportamiento reológico insatisfactorio durante el proceso de curado.

40 Por tanto, el problema que subyace en la presente invención ha consistido en solucionar los inconvenientes del estado de la técnica citados anteriormente. En particular, el objetivo ha sido desarrollar nuevos ligantes bituminosos para su uso en la construcción de carreteras con propiedades mejoradas tanto medioambientales como de seguridad sin afectar a su comportamiento antes de utilizarse en la construcción de carreteras.

Descripción detallada de la invención

La presente invención se refiere al uso de poliésteres obtenidos a partir de la condensación de

45 (i) ácidos monocarboxílicos insaturados,

(ii) ácidos di- y/o policarboxílicos y

(iii) polioles

como agentes auxiliares para composiciones de asfalto y bitumen.

De manera sorprendente se ha observado que poliésteres obtenidos a partir de polioles y una mezcla de ácidos monocarboxílicos insaturados y ácidos di- y/o policarboxílicos, más particularmente ésteres de trimetilolpropano, ácido adípico y ácidos grasos insaturados muestran un comportamiento superior como ligantes en la construcción de carreteras, en comparación con otros ligantes conocidos por el estado de la técnica y encontrados en el mercado. En particular, los productos son respetuosos con el medioambiente, presentan baja toxicidad, no alteran la temperatura de ignición de la composición y exhiben un comportamiento de endurecimiento mejorado cuando se emplean en la construcción de carreteras.

#### Asfalto y bitumen

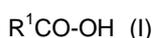
A continuación, se emplean los términos asfalto y bitumen para describir bitumen natural o bitumen derivado de petróleo, incluyendo el bitumen de calidad de penetración, calidades sopladas u oxidadas y bitumen modificado con polímeros, todos ellos bien conocidos, por ejemplo bitumen modificado con polímeros de estireno-butadieno o polímeros de etileno/acetato de vinilo. Ejemplos son aquellos que tienen un punto de reblandecimiento (Anillo y Bola) a partir de 20° C, con preferencia de 50 a 200° C aproximadamente. También se prefieren aquellos materiales de partida que exhiben un índice de penetración (UNE-EN 1426) a 25° C comprendido entre 30 y 330 aproximadamente.

#### Poliésteres

Los poliésteres de acuerdo con la presente invención se pueden obtener por condensación de mezclas de ácidos monocarboxílicos insaturados y ácidos di- y/o policarboxílicos por un lado y polioles por otro, normalmente en presencia de catalizadores ácidos, tal como, por ejemplo, ácido p-toluenosulfónico. Habitualmente, los poliésteres se añaden en cantidades de 0,15 a 15 aproximadamente, con preferencia de 0,5 a 8% en peso, calculado con respecto a la emulsión final de asfalto o bitumen. La condensación del componente ácido y del componente poliólico puede tener lugar de acuerdo con métodos convencionales de química orgánica que son bien conocidos en el estado de la técnica. En particular, es conveniente utilizar un exceso sobre-estequiométrico de uno de los compuestos - normalmente el ácido graso - y separar el agua de condensación de forma continua con el fin de desplazar el equilibrio de la reacción hacia los productos de condensación. A continuación, el material de partida sin reaccionar se separa del poliéster final, por ejemplo por destilación a temperatura elevada y/o presión reducida. A continuación, se describen con mayor detalle los tipos de materiales de partida:

#### Ácidos monocarboxílicos insaturados

Los poliésteres de acuerdo con la presente invención se pueden derivar de ácidos monocarboxílicos insaturados (compuesto i) de acuerdo con la fórmula general (I),



en donde R<sup>1</sup>CO representa un radical acilo lineal o ramificado que tiene de 16 a 56, con preferencia de 18 a 22 átomos de carbono y de 1 a 3 dobles enlaces. Ejemplos típicos son ácidos palmitoleico, ácido oleico, ácido elaídico, ácido petrosélico, ácido linoleico, ácido linoléico, ácido elaeostearico, ácido gadoleico y ácido erúxico y las mezclas técnicas de los mismos obtenidas, por ejemplo, en la hidrólisis a presión de grasas y aceites naturales, en la reducción de aldehídos a partir de la oxosíntesis de Roelen o en la dimerización de ácidos grasos insaturados. En el caso de que se utilicen ácidos grasos técnicos, estos materiales de partida pueden también contener especies saturadas, salvo que el índice de yodo del ácido graso de calidad técnica sea de 90 aproximadamente, con preferencia por encima de 100 y más preferentemente por encima de 150. Ejemplos típicos son mezclas de ácidos grasos obtenidas a partir de olivas, girasol, soja, semillas de colza o semillas de lino.

#### Ácidos dicarboxílicos

Los poliésteres de acuerdo con la presente invención se pueden derivar de ácidos di- y/o policarboxílicos (compuestos ii) de acuerdo con la fórmula general (II),



en donde [X] representa un grupo alqu(en)ileno opcionalmente hidroxilado que tiene de 1 a 10, con preferencia de 1 a 4 átomos de carbono. Ejemplos típicos son ácido succínico, ácido maleico, ácido glutárico, ácido 1,12-dodecanodioico y, en particular, ácido adípico. En lo que concierne a los ácidos policarboxílicos, un ejemplo típico es el ácido cítrico. La relación entre ácido mono- y di/policarboxílico puede encontrarse en amplios intervalos. Es posible emplear los dos componentes en relaciones molares de 10:90 a 90:10, con preferencia de 25:75 a 75:25. Con suma preferencia la relación es de 50:50 aproximadamente.

Poliolios

Los poliolios adecuados (componente iii) contienen preferentemente de 2 a 15 átomos de carbono y al menos dos grupos hidroxilo. Los poliolios pueden contener otros grupos funcionales, más especialmente grupos amino, o bien pueden ser modificados con hidrógeno. Ejemplos típicos son

5 o glicerol;

o alquilenglicoles tales como, por ejemplo, etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, butilenglicol, hexilenglicol y polietilenglicoles con un peso molecular medio de 100 a 1.000 Daltons;

o mezclas técnicas de oligogliceroles con un grado de auto-condensación de 1,5 a 10, tales como, por ejemplo, mezclas técnicas de diglicerol con un contenido en diglicerol de 40 a 50% en peso;

10 o compuestos de metilol tales como, en particular, trimetiloletano, trimetilolpropano, trimetilolbutano, pentaeritritol y dipentaeritritol;

o alquil(inferior) glucósidos, en particular aquellos que contienen de 1 a 8 átomos de carbono en el grupo alquilo, por ejemplo, metil- y butil-glucósido;

o alcoholes de azúcares que contienen de 5 a 12 átomos de carbono, por ejemplo sorbitol o manitol;

15 o azúcares que contienen de 5 a 12 átomos de carbono, por ejemplo glucosa o sucrosa;

o amino azúcares, por ejemplo glucamina;

o dialcoholaminas, tal como dietanolamina o 2-aminopropano-1,3-diol.

20 Los poliolios preferidos son trimetilolpropano y pentaeritritol. La relación entre el compuesto ácido y el poliol puede seleccionarse entre amplios intervalos. Habitualmente, se utilizará una relación molar de 0,5 a 0,8 grupos ácido por cada grupo hidroxilo del poliol.

Aplicación industrial

Otro objeto de la presente invención se refiere a una composición para la construcción de carreteras, que comprende:

(a) asfalto o bitumen;

25 (b) poliésteres como los descritos anteriormente; y opcionalmente

(c) co-emulsionantes no iónicos, catiónicos y/o anfóteros;

(d) disolventes; y/o

(e) catalizadores de polimerización.

Más particularmente, las emulsiones comprenden

30 (a) alrededor de 10 a 70, con preferencia alrededor de 20 a 40% en peso de asfalto o bitumen;

(b) alrededor de 0,15 a 15, con preferencia alrededor de 0,2 a 3% en peso de poliésteres;

(c) 0 a 5 aproximadamente, con preferencia alrededor de 1 a 4% en peso de co-emulsionantes no iónicos, catiónicos y/o anfóteros; y/o

(d) 0 a 40 aproximadamente, con preferencia alrededor de 5 a 30% en peso de disolventes;

35 (e) 0 a 1 aproximadamente, con preferencia alrededor de 0,5% en peso de catalizadores de polimerización,

con la condición de que las cantidades junto con agua y opcionalmente otros agentes auxiliares típicos sean de 100% en peso.

## Co-ligantes

En otra modalidad de la presente invención se ha comprobado que es ventajoso utilizar los poliésteres en combinación con co-ligantes o co-emulsionantes no iónicos, catiónicos o anfóteros (componente c) con el fin de mejorar el comportamiento reológico durante el procedimiento de mezcla. Sumamente preferido es el uso de emulsionantes no iónicos tales como, por ejemplo, alquilpoliglucósidos o alcoxilatos de alcoholes grasos o co-emulsionantes anfóteros del tipo betaína, tales como, por ejemplo, alquilbetaínas, alquilamidobetaínas, imidazolinas y anfoglucosaminatos.

## Disolventes

Es aconsejable utilizar disolventes no polares en bitumen o asfalto caliente para obtener una mejor emulsión, con menos viscosidad y mejor estabilidad. Este componente opcional (b) puede seleccionarse, por ejemplo, entre aceites minerales, hidrocarburos, ésteres de alquilo inferior de ácidos grasos tales como, por ejemplo, los ésteres de alquilo inferior (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), es decir, ésteres de metilo, etilo, propilo y/o butilo, de ácido caproico, ácido caprílico, ácido 2-etilhexanoico, ácido cáprico, ácido láurico, ácido isotridecanoico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido palmitoleico, ácido esteárico, ácido isoesteárico, ácido oleico, ácido elaídico, ácido petrosélico, ácido linoleico, ácido linolénico, ácido elaeosteárico, ácido aráquico, ácido gadoleico, ácido behénico y ácido erúcido y mezclas técnicas de los mismos. También son adecuados los triglicéridos vegetales, por ejemplo aceite de coco, aceite de palma, aceite de semillas de palma, aceite de girasol, aceite de oliva y similares.

## Catalizadores de polimerización

Con el fin de mejorar el comportamiento de endurecimiento de las composiciones de asfalto o bituminosas, se ha comprobado que se pueden añadir catalizadores de polimerización. Ejemplos típicos son las sales de metales de transición de ácidos carboxílicos, tales como sales de cobalto, manganeso, níquel, hierro o cobre de carboxilato C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>. El catalizador preferido es octanoato de cobalto.

## EJEMPLOS

## Ejemplo de preparación M1

25 Poliéster de ácido de semillas de lino y ácido adípico

Se mezclaron y calentaron a 180-200° C, 210 g (0,755 M) de ácido graso de semillas de lino, 144 g (1,07 M) de trimetilolpropano, 79 g (0,54 M) de ácido adípico y 1 g del catalizador ácido p-toluenosulfónico. Una vez alcanzada la temperatura final, la reacción fue controlada a través del índice de acidez. La mezcla se enfrió y la reacción se terminó una vez que el índice de acidez alcanzó un valor <10 mg KOH/g.

30 **Ejemplo 1, Ejemplos comparativos C1 y C2**

Muestras de los ligantes comparativos C1 y C2 así como de un ligante de acuerdo con el ejemplo de preparación M1, todos ellos preparados con bitumen 70/100, se esparcieron como capas de 1 mm y se almacenaron a una temperatura de 50° C. Se midió el punto de reblandecimiento con anillo y bola de acuerdo con la Norma Francesa NF T66-008, para cada una de las capas, después de 3, 7, 14 y 31 días. Los resultados se ofrecen en la tabla 1.

35 Tabla 1

Puntos de reblandecimiento con anillo y bola			
Composición	C1	C2	1
Bitumen 70/100	93,0	93,0	93,0
Ester metílico de aceite de semillas de colza	5,0	6,8	5,0
Polímero según ejemplo M1	-	-	1,8
Octanoato de cobalto	0,2	0,2	0,2

(continuación)

<b>Puntos de reblandecimiento con anillo y bola</b>			
<b>Composición</b>	<b>C1</b>	<b>C2</b>	<b>1</b>
Aceite vegetal	1,8	-	-
<b><i>Punto de reblandecimiento con anillo y bola [° C] (Anillo y bola para bitumen 100% 48,5° C)</i></b>			
Inicial	34	29	34
8 días	37	37	41
15 días	38	38	43

- 5 Como se puede apreciar las composiciones de acuerdo con la presente invención exhiben superiores propiedades de endurecimiento en comparación con composiciones similares a base de fluidificantes convencionales de aceites vegetales-mezclas de ésteres metílicos insaturados (C1) o ésteres metílicos de ácidos grasos insaturados (C2).

**REIVINDICACIONES**

1. Uso de poliésteres obtenidos a partir de la condensación de

(i) ácidos monocarboxílicos insaturados,

(ii) ácidos di- y/o policarboxílicos y

5 (iii) polioles

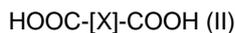
como agentes auxiliares para composiciones de asfalto y bitumen.

2. Uso según la reivindicación 1, caracterizado porque dichos poliésteres se derivan de ácidos monocarboxílicos insaturados de acuerdo con la fórmula general (I),



10 en donde  $R^1CO$  representa un radical acilo lineal o ramificado que tiene de 16 a 56 átomos de carbono y de 1 a 3 dobles enlaces.

3. Uso según las reivindicaciones 1 y/o 2, caracterizado porque dichos poliésteres se derivan de ácidos dicarboxílicos de acuerdo con la fórmula general (II)



15 en donde [X] representa un grupo alqu(en)ileno opcionalmente hidroxilado que tiene de 1 a 10 átomos de carbono.

4. Uso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque dichos poliésteres se derivan de polioles seleccionados del grupo consistente en glicerol, alquilenglicoles, mezclas técnicas de oligogliceroles con un grado de auto-condensación de 1,5 a 10, compuestos de metilol, alquil(inferior) glucósidos, alcoholes de azúcares que contienen de 5 a 12 átomos de carbono, azúcares que contienen de 5 a 12 átomos de carbono, aminoazúcares y dialcoholaminas.

5. Uso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 anteriores, caracterizado porque dicho agente auxiliar es un ligante, un fluidificante y/o un reductor de la viscosidad.

6. Composiciones acuosas para la construcción de carreteras, que comprenden

25 (a) asfalto o bitumen;

(b) poliésteres obtenidos de la condensación de ácidos monocarboxílicos insaturados, ácidos di- y/o policarboxílicos y polioles; y opcionalmente

(c) co-emulsionantes no iónicos, catiónicos y/o anfóteros;

(d) disolventes; y/o

30 (e) catalizadores de polimerización.

7. Composiciones según la reivindicación 6, caracterizadas porque comprenden

(a) 10 a 70% en peso de asfalto o bitumen;

(b) 0,15 a 15% en peso de poliésteres;

(c) 0 a 5% en peso de co-emulsionantes no iónicos, catiónicos y/o anfóteros; y/o

35 (d) 0 a 40% en peso de disolventes;

(e) 0 a 1% en peso de catalizadores de polimerización,

con la condición de que las cantidades junto con agua y opcionalmente otros agentes auxiliares típicos sea de 100% en peso.

8. Composiciones según las reivindicaciones 6 y/o 7, caracterizadas porque comprenden como co-ligantes (componente c), surfactantes anfóteros del tipo betaína o imidazolina.

5 9. Composiciones según cualquiera de las reivindicaciones 6 a 8 anteriores, caracterizadas porque comprenden disolventes (componente d) seleccionados del grupo consistente en aceites minerales, hidrocarburos, ésteres de alquilo inferior de ácidos grasos y triglicéridos vegetales.

10 10. Composiciones según cualquiera de las reivindicaciones 6 a 8 anteriores, caracterizadas porque comprenden catalizadores de polimerización (componente e) seleccionados del grupo consistente en sales de metales de transición de ácidos carboxílicos.