

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 523 498**

51 Int. Cl.:

C08L 95/00 (2006.01)

C09D 195/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.01.2010 E 10703129 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.08.2014 EP 2389415**

54 Título: **Método para rejuvenecer una composición bituminosa**

30 Prioridad:

22.01.2009 NL 2002442

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
26.11.2014

73 Titular/es:

VAN WEEZENBEEK INTERNATIONAL B.V.
(100.0%)
34, Ampèrestaat
1704 SN Heerhugowaard , NL

72 Inventor/es:

VENEMA, JEROEN, BEREND;
EIJKENBOOM, ANTONIUS, CASPAR,
JOHANNES;
VAN WEEZENBEEK, KOEN, DIMITRI y
VAN WEEZENBEEK, SEBASTIAAN, JOANNES

74 Agente/Representante:

MANRESA VAL, Manuel

ES 2 523 498 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

Método para rejuvenecer una composición bituminosa.

5 La presente invención se refiere a un método para rejuvenecer una composición bituminosa.

En la técnica anterior se conocen diversos métodos para rejuvenecer composiciones bituminosas. Un ejemplo de ello se da a conocer en R. Romera, Proyecto 1992-1993/ISSN 0361-1981, Junta de Investigación de Transportes de las Academias Nacionales, España, "*Rheological Aspects of the rejuvenation of aged bitumen*" ("Aspectos reológicos del rejuvenecimiento del alquitrán envejecido"), 27 de junio de 2005. En dicho documento se han analizado los siguientes aditivos de rejuvenecimiento: aceite aromático comercial, aceite aromático reciclado para motores y alquitrán blando de penetración 150/200 La investigación demostró que la mejor composición contenía un 80% de alquitrán envejecido junto con un 20 % de aceite para motores. No se menciona el aceite de cáscara de nuez de anacardo.

15 Asimismo el documento WO/2008/084014, a nombre de Shell Internationale Research Maatschappij BV, en La Haya (NL), da a conocer una sustancia rejuvenecedora y un método para reciclar asfalto. Como sustancia rejuvenecedora se utiliza una composición que comprende alquitrán y aceite de palma.

20 Los ejemplos de otras sustancias rejuvenecedoras conocidas a partir de la técnica anterior comprenden las parafinas y el aceite de colza, etc. Sin embargo, dichas sustancias presentan la misma desventaja importante que el aceite de palma ya que provocan que el alquitrán sea demasiado blando, con lo que la viscosidad de la composición bituminosa, tal como, por ejemplo, asfalto, resulta asimismo demasiado baja. En el caso de, por ejemplo, el asfalto, debido a dichas sustancias disminuye la adherencia a los áridos, lo que afecta a la durabilidad del asfalto. Asimismo dichas sustancias se mezclan mal con el alquitrán.

25 Existen otras resinas petroquímicas que se pueden utilizar como sustancias rejuvenecedoras para las composiciones bituminosas, aunque resultan muy costosas.

30 Se conoce en la técnica anterior el reciclado de otras composiciones que contienen asfalto y alquitrán. A tal efecto, normalmente se muelen las composiciones y se añaden a nuevas composiciones a preparar o reciclar como tales, al mismo tiempo que se añaden aditivos aptos. En este caso se debe añadir siempre alquitrán nuevo a la composición para garantizar la elaborabilidad y la calidad (durabilidad, vida) de la composición. Es decir, en la práctica se ha demostrado que hasta la fecha resultan imposibles las composiciones que comprenden únicamente material que contiene alquitrán reciclado con buenas propiedades para su utilización. Aunque dichas composiciones existen, se aplican cuando las propiedades inferiores de las mismas no son importantes. Por ejemplo se reutiliza asfalto mecanizado sin añadir alquitrán nuevo en los bordes laterales de refuerzo de las carreteras. Sin embargo, dicho material es totalmente inadecuado utilizar en una superficie nueva de una carretera.

40 La cantidad de alquitrán apto disponible está disminuyendo considerablemente en los últimos años. Ello es consecuencia de que el petróleo se destila a temperaturas cada vez superiores por lo que cada vez se obtiene menos fracción pesada. Además, se enriquecen las fracciones pesadas para obtener productos más útiles y, por lo tanto, más valiosos. De este modo, no únicamente disminuye la cantidad de alquitrán disponible, sino que asimismo empeora la calidad. Es por ello que hoy en día el alquitrán se continúa preparando a partir de otros productos químicos.

45 Las composiciones bituminosas son muy sensibles al envejecimiento y, por lo tanto, deben sustituirse a tiempo puesto que las propiedades degeneran con el paso del tiempo. El envejecimiento de las composiciones bituminosas puede estar provocado por distintos mecanismos, entre ellos la oxidación, la evaporación de sustancias, el ataque por UV, la exudación y la posición. En dicho proceso los maltenos se convierten parcialmente en asfaltenos, con lo que el material se vuelve más frágil. Al envejecer, disminuye la calidad de las propiedades ventajosas para su procesamiento y aplicación. Con frecuencia las composiciones se vuelven más duras, más frágiles, menos flexibles y, con el paso del tiempo, cada vez menos reciclables.

50 El alquitrán se utiliza sobre todo en el asfalto para la construcción de carreteras. Debido a la erosión y a la influencia del clima, el asfalto envejece con relativa rapidez y normalmente se debe renovar el asfalto antes de diez años. A tal efecto se retira el asfalto de la superficie de la carretera y se disminuye su tamaño por molienda. Este producto de molienda se recicla con la nueva preparación de asfalto en una pequeña cantidad. El reciclaje real de dicho asfalto molido, al mismo tiempo que se mantienen unas buenas propiedades del asfalto, es hoy en día únicamente posible con unos costes muy elevados mediante, por ejemplo, la adición de productos químicos especiales o alquitrán nuevo.

55 Por lo tanto, existe en la técnica anterior la necesidad un método para rejuvenecedor el alquitrán, de tal modo que las composiciones antiguas que contienen alquitrán se puedan reciclar. Hasta la fecha esto parece imposible o únicamente posible de un modo muy costoso.

65

- La presente invención pretende satisfacer dicha necesidad y proporcionar un método para rejuvenecer composiciones bituminosas, comprendiendo dicho método la adición de un residuo de la destilación del líquido de cáscara de nuez de anacardo (CNSL) a la composición bituminosa, obteniéndose dicho residuo de destilación mediante la destilación del líquido de cáscara de nuez de anacardo hasta una temperatura comprendida entre 250 y 350 °C, preferentemente hasta una temperatura comprendida entre 300 y 340 °C, y más preferentemente hasta una temperatura comprendida entre 310 y 320 °C, y consistiendo principalmente dicho residuo de destilación en una mezcla de productos de polimerización del 3-pentadecenilfenol y 3-pentadecadienilresorcinol en forma de resina de alquilfenol que es líquida a temperatura ambiente y siendo no reactivo.
- 5
- 10 Sorprendentemente, al añadir una cantidad relativamente pequeña de dicho residuo de destilación específico del CNSL, se renueva el alquitrán de la composición de tal modo que mejoran las propiedades del mismo y el alquitrán es de nuevo apto para las aplicaciones habituales del mismo. En algunos casos el alquitrán rejuvenecido es incluso superior al alquitrán recién preparado con respecto a determinadas propiedades.
- 15 El residuo de destilación del CNSL que se debe añadir no es irritante, de tal modo que se puede procesar adecuadamente sin consecuencias perjudiciales para el usuario. Ello constituye una ventaja particular en la construcción de carreteras, ya que el asfalto se dispone a temperaturas elevadas. Además, el CNSL es un producto natural que presenta grandes ventajas técnicas.
- 20 El CNSL es una resina que se extrae de las cáscaras de las nueces de anacardos y se encuentra disponible en grandes cantidades. Esta resina consiste prácticamente por completo en compuestos fenólicos con una longitud de cadena de sustancialmente 15 átomos de C con diversos grados de insaturación, metasustituídos en el anillo de fenol.
- 25 De por sí, el documento EP-A-1 642 935 da a conocer un aglutinante que contiene alquitrán utilizado, por ejemplo, en la construcción de carreteras, para tratamientos de superficie de asfalto, y un método para un sistema de mezcla de asfalto. Dicha sustancia comprende una base de alquitrán y un fluidificante, por ejemplo, un fluidificante reactivo, tal como líquido de cáscara de nuez de anacardo (CNSL), cardol o cardanol. En este sentido, el CNSL se refiere al producto de la destilación y no al residuo de la destilación del líquido de la cáscara de nuez de anacardo. El producto
- 30 de destilación es un producto reactivo destinado a alterar las propiedades de un modo reactivo. El residuo de la destilación según la presente invención es no reactivo y se ajusta físicamente a las propiedades de la composición bituminosa.
- 35 En la técnica anterior, CNSL se refiere sustancialmente al producto "reactivo" de la destilación del mismo y no al líquido "no reactivo" verde de cáscara de nuez de anacardo obtenido mediante la extracción a partir de cáscaras de nuez de anacardo, así como tampoco al residuo "no reactivo" de la destilación según la presente invención.
- 40 El residuo de destilación del CNSL que se utiliza según la presente invención consiste principalmente en una mezcla de productos de la polimerización de 3-pentadecenilfenol y 3-pentadecadienilresorcinol en forma de resina alquilfenólica que es líquida a temperatura ambiente. La longitud de la cadena está comprendida aproximadamente entre 13 y 16 átomos de carbono.
- 45 Se entiende por rejuvenecimiento del alquitrán que las propiedades del alquitrán utilizado se mejoran de tal modo que el alquitrán recupera propiedades que son mejores que las del alquitrán utilizado, comparables ventajosamente con las de alquitrán nuevo y, en particular, mejores que las del alquitrán nuevo.
- 50 El residuo de destilación presenta ventajosamente una viscosidad que está comprendida entre 1.000 y 30.000 mPa.s⁻¹, preferentemente entre 1.000 y 10.000 mPa.s⁻¹, más preferentemente entre 1.000 y 2.500 mPa.s⁻¹, y la viscosidad más preferida es sustancialmente de 1.500 mPa.s⁻¹. Un residuo de destilación con dicha viscosidad resulta particularmente apto para rejuvenecer el alquitrán.
- 55 En una forma de realización especial de la presente invención, el residuo de destilación presenta un factor de saturación medio comprendido entre 1 y 5, y preferentemente entre 1,2 y 1,3.
- 60 Ventajosamente, las composiciones bituminosas se seleccionan de entre: alquitrán, asfalto, material aislante, material de recubrimiento de costas y placas insonorizantes.
- Se pueden rejuvenecer todas estas composiciones bituminosas, por ejemplo, añadiendo el residuo específico de la destilación del CNSL según la presente invención, de tal modo que pasan a ser aptas para reciclar sin añadir alquitrán nuevo, aunque no se excluye, por supuesto, dicha adición.
- 65 Para mejorar aún más las propiedades de las composiciones bituminosas rejuvenecidas, la composición bituminosa puede presentar, adicionalmente, una o más de las sustancias siguientes: resina tanto vegetal como no, aceite tanto vegetal como no, parafinas, polímeros tales como EVA, SBS, APP, PE, metalocenos y ceras sintéticas.

La presente invención proporciona además una composición bituminosa que se ha rejuvenecido aplicando el método según la presente invención.

5 Preferentemente, la composición bituminosa rejuvenecida se selecciona de entre: asfalto, material aislante, material para el alquitranado de tejado, material de recubrimiento de costas y placas insonorizantes.

A continuación, se continuará describiendo la presente invención con la ayuda de diversos ejemplos de métodos para rejuvenecer composiciones bituminosas.

10 **Ejemplo 1:**

Método para rejuvenecer ripias bituminosas recicladas para tejados.

15 Las ripias para tejados utilizadas eran almas de tejado que se había dispuesto aproximadamente 20 años antes en tejados de distintas zonas de los Países Bajos. El origen del alquitrán para tejados fue variando como elemento de los residuos de la renovación y asimismo comprendía escombros de demolición. Dicho alquitrán para tejados envejecido consistía en un 50 % en peso de alquitrán con polipropileno atáctico (App) (alquitrán modificado con polímeros) y el resto eran materiales de relleno y fragmentos diversos. Se redujo mecánicamente el tamaño de dichas ripias.

20 Además, se preparó una pluralidad de mezclas con las ripias añadiendo distintas cantidades del residuo de la destilación del CNSL obtenidas mediante la destilación del líquido de la cáscara de nuez de anacardo hasta una temperatura de 315 °C, (véase la tabla 1). Se sometió dicha pluralidad de muestras a un envejecimiento acelerada a 80 °C durante una semana y a 70 °C durante 12 semanas. Se procedió a ambos envejecimientos según el método de envejecimiento artificial estándar tal como se describe en NEN-EN 495-5 y asimismo en NEN-EN 129.

25

Tabla 1

Elemento (unidad) de alquitrán para tejados con APP	Valor del alquitrán virgen para tejados con APP	Valor del alquitrán envejecido para tejados	Valor del alquitrán envejecido para tejados	Valor del alquitrán envejecido para tejados				
Adición de residuo del CNSL (EMC)	0	0	5	10	15	20	25	
Flexibilidad inicialmente de después de temperatura 1 semana a baja (°C) 80 °C	-15	5	3	-4	-10	-15	19	
	-10	12	4	-4	-9	-14	-18	
	Después de 12 semanas a 70 °C	-5	12	4	-3	-8	-13	-17
Resistencia a la rotura longitudinal (N/50mm): transversal	850	600	620	750	800	820	770	
	700	450	500	630	700	690	620	
Resistencia a la fluencia (°C) inicialmente después de 12 semanas a 70 °C	140	200	195	160	145	135	120	
	140	200	200	170	150	140	130	
Resistencia al desgarro por clavos (N)	150	80	80	100	120	100	90	

5 Dichas pruebas demostraron que el proceso de envejecimiento con el CNSL era más lento con respecto a la ripia basada en el alquitrán nuevo (producción 2008).

10 Tras dicha pluralidad de pruebas, se aplicaron muestras con una adición de CNSL de un 10 % superior y comprendiendo un 25 % en un tejado en Heerhugowaard (NL). Durante el procesamiento de las ripias con una adición de CNSL de un 10% y un 15% al alquitrán reciclado para tejados envejecidos se obtuvieron unas peores propiedades de procesamiento. Las ripias, que se encontraban a una temperatura exterior de 12 °C, se comportaban como demasiado rígidas durante el procesamiento. Las ripias con una adición de un 20 % presentaron unas mejores propiedades de procesamiento. Dicha composición se parece más a la una ripia basada en alquitrán nuevo (producción 2008).

15 **Ejemplo 2:**

Método para rejuvenecer una composición de asfalto molido reciclado que contiene alquitrán.

20 En el caso de las pruebas reológicas del asfalto, se realizaron las pruebas determinando la viscosidad de las mezclas de alquitrán para la construcción de carreteras envejecido y alquitrán para tejados envejecido a distintas temperaturas al mismo tiempo que se mezclaron en porcentajes distintos de residuos de CNSL, obtenidas por destilación de líquido de cáscara de nuez de anacardo hasta una temperatura de 315 °C. Véase la tabla 2 para los resultados.

Tabla 2

Número	Alquitrán para tejados envejecido	Alquitrán para la construcción de carreteras envejecido	EMC residuo de CNSL	Viscosidad a 100 °C	Viscosidad a 120 °C	Viscosidad a 140 °C	Viscosidad a 160 °C	Viscosidad a 180 °C	Viscosidad a 200 °C
1	20	75	5	40.000	7.000	1.450	650	250	100
2	40	50	10	49.000	7.800	1.850	750	350	105
3	60	25	15	57.000	8.700	2.900	850	450	110
4	80	0	20	74.000	11.000	5.300	11,00	675	380
5	100	0	0	sólido	sólido	sólido	8.000	6.300	4.850
70/100	-	-	-	4.800	1.000	600	300	100	80

En la pruebas de reología se utilizaron el alquitrán para tejados y el CNSL en una proporción fija. La proporción fue de 4 partes de alquitrán para tejados: 1 parte de residuo de CNSL (proporción en peso). El origen del alquitrán para tejados era el mismo que en las pruebas descritas anteriormente. El alquitrán para la construcción de carreteras envejecido procedía de la molienda de distintas carreteras de asfalto. Se calentó dicho asfalto molido en un tambor calefactor y se mezcló con el granulado del tejado. En primer lugar, se mezcló previamente el granulado del tejado con el residuo del CNSL y a continuación se añadieron en frío los minerales precalentados y el asfalto molido en el mezclador de asfalto. Se mezcló homogéneamente dicha mezcla y se analizó adicionalmente, tal como se muestra en la tabla 3.

Tabla 3

Hormigón de asfalto cerrado 0/16 con un 50 % de asfalto mecanizado			
	Serie 1 40/60 y molido	Serie 2 Granulado para tejados y molido	Serie 3 Granulado para tejados y molido
Composición	%	%	%
11/16	21,81	21,81	21,81
Arena 8/11	954	705	954
Arena	12,76	857	12,76
Material de relleno (yeso)	3,01		3,01
Material molido	49,90	49,90	49,90
Granulado para tejados		12,11	
Alquitrán granulado para tejados			2,42
Alquitrán 40/60	3,01		
Residuo de CNSL		0,59	0,59
Total	100,0	100,0	100,0
	Serie 1	Serie 2	Serie 3
Estabilidad Marshall	7.370	8.320	7.710
Cociente Marshall	1.391	1.631	1.402
Flujo Marshall	5,3	5,1	5,5
ITS 2 grados	415	290	kPa
ITS 22 grados	204	102	kPa
ITS 60 grados	14	13	kPa
Ind. 20 grados/3 h	1,60	2,67	mm

Se aplicó un área de asfalto de la mezcla 2 en una zona de negocios en Breda en junio de 2008 con una anchura de 3 m y una longitud de 25 m. Se realizó el procesamiento del modo habitual con una máquina de aplicación de asfalto estándar y se densificó el asfalto del modo habitual con un rodillo de acero. El procesamiento de dicha mezcla de asfalto fue idéntico a un DAB 0/16 normal. Asimismo, las propiedades del asfalto se encontraban dentro de los parámetros de producción para el DAB 0/16 (véase la tabla anterior).

Explicación sobre las materias primas:

Granulado para tejados: se trataba de una mezcla de distintos tejados bituminosos obtenida a partir de trabajos de demolición y empresas dedicadas a los tejados al sustituir tejados bituminosos antiguos. Dichos escombros de demolición se molieron y homogeneizaron. Esta consistía sustancialmente en alquitrán modificado con APP con minerales y refuerzo de fibra de vidrio. Durante la molienda, se obtuvo un granulado con un tamaño comprendido entre 0,5 mm y 15 mm.

Asfalto molido: se trataba de un granulado asfáltico obtenido moliendo asfalto para carreteras envejecido o dañado. La molienda se realizó selectivamente de tal modo que se mantuvieron separadas las distintas calidades en, por ejemplo, DAB, STAB, ZOAB y similares. Tras la molienda, se clasificó el granulado por tamizado.

Residuo de CNSL: se trataba de un producto residual de la destilación del líquido de la cáscara de nuez de anacardo en bruto que se realiza hasta 315 °C.

Todos los componentes principales del DAB 0/16 eran productos obtenidos a partir de corrientes residuales y, al mezclar según las proporciones descritas se realizó una composición de asfalto que correspondía al asfalto basado en materias primas nuevas.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Método para el rejuvenecimiento de composiciones bituminosas, comprendiendo dicho método la adición a las composiciones bituminosas de un residuo de la destilación del líquido de la cáscara de nuez de anacardo (CNSL), obteniéndose dicho residuo de destilación mediante la destilación del líquido de la cáscara de la nuez del anacardo a una temperatura comprendida entre 250 y 350 °C, consistiendo principalmente dicho residuo de destilación en una mezcla de productos de polimerización de 3-pentadecenilfenol y 3-pentadecadienilresorcinol en forma de resina alquilfenólica que es líquida a temperatura ambiente y siendo no reactivo.
- 10 2. Método según la reivindicación 1, caracterizado porque el residuo de la destilación presenta una viscosidad que está comprendida entre 1.000 y 30.000 mPa.s⁻¹, preferentemente entre 1.000 y 10.000 mPa.s⁻¹, más preferentemente entre 1000 y 2500 mPa.s⁻¹, y la más preferida es sustancialmente de 1.500 mPa.s⁻¹.
- 15 3. Método según cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado porque el residuo de la destilación presenta un factor de saturación medio comprendido entre 1 y 5, y preferentemente entre 1,2 y 1,3.
- 20 4. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la composición bituminosa se selecciona de entre: alquitrán, asfalto, cubiertas de tejados, material aislante, material de recubrimiento de costas y placas insonorizantes.
- 25 5. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque las composiciones bituminosas están constituidas además por una o más de las sustancias siguientes: resina tanto vegetal como no, aceite tanto vegetal como no, parafinas, polímeros, tales como EVA, SBS, APP, PE, metalocenos y ceras sintéticas.
- 30 6. Composición bituminosa que se ha rejuvenecido aplicando un método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores.
7. Composición bituminosa según la reivindicación 6, caracterizada porque las composiciones bituminosas rejuvenecidas se seleccionan de entre: asfalto, material aislante, cubiertas de tejados, material de recubrimiento de costas y placas insonorizantes.