

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 681 648**

51 Int. Cl.:

C01B 25/12 (2006.01)

C01B 25/24 (2006.01)

C08L 95/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **01.06.2011 PCT/US2011/038797**

87 Fecha y número de publicación internacional: **08.12.2011 WO11153267**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.06.2011 E 11790352 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.05.2018 EP 2576437**

54 Título: **Composiciones de ácido polifosfórico que tienen una viscosidad reducida**

30 Prioridad:

01.06.2010 US 396670 P

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

14.09.2018

73 Titular/es:

**INNOPHOS, INC. (100.0%)
259 Prospect Plains Road
Cranbury, NJ 08512, US**

72 Inventor/es:

MARTIN, JEAN-VALERY

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 681 648 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

Composiciones de ácido polifosfórico que tienen una viscosidad reducida

- 5 El documento de patente de los EE. UU. número US 2005/0284333 (Falkiewicz) describe una composición asfáltica para pavimentos, que comprende, entre otras cosas, asfalto, material inerte, 0,2-2% en peso de ácido polifosfórico y 0,5-1% en peso de un aditivo, como por ejemplo, un compuesto de amina; este aditivo se usa un aditivo activador de superficies antidecapado y, de un modo opcional, un modificador polimérico de asfalto. El ácido polifosfórico, con preferencia tiene una concentración equivalente de H_3PO_4 de al menos 100%, por excelencia, de al menos 115%. El aditivo (activador de superficies antidecapado) se añade como un líquido. Con preferencia, el ácido polifosfórico y el aditivo (activador de superficies antidecapado) se añaden directamente al asfalto.
- 10 El documento de patente europea con el número EP 472.834 A2 muestra en la única figura un pronunciado incremento de la viscosidad por debajo del 3,5% aproximadamente y una reducción por encima de este valor de hasta 10% aproximadamente.
- 15 El ácido polifosfórico (PPA, por sus siglas en inglés) normalmente se obtiene por polimerización del ácido fosfórico, mediante un proceso de termocondensación. El producto de PPA resultante tiene una concentración que puede ser tan alta como del 118%, en peso expresada como contenido de H_3PO_4 . El PPA está compuesto por polímeros que tienen distintas extensiones de cadena, y la composición del PPA varía con su concentración. El PPA se usa en una gran variedad de aplicaciones, en las que se requieren propiedades de deshidratación y acidez levemente fuerte. Sin embargo, una de las desventajas del PPA reside en que, a medida que aumenta su concentración, también aumenta su viscosidad.
- 20 Como resultado de la mayor viscosidad del PPA, para poder usarlo fácilmente en muchos procesos, el PPA debe calentarse a una temperatura suficiente para reducir su viscosidad hasta un nivel que pueda manejarse y emplearse con mayor facilidad —por ejemplo, por bombeo. Sin embargo, en algunos procesos, puede no resultar conveniente aumentar la temperatura del PPA. Además, el PPA a veces se conserva en recipientes plásticos que no pueden soportar la mayor temperatura requerida para el bombeo del PPA.
- 25 Constituye un objeto de la invención obtener una composición de PPA que provea la concentración deseada de PPA y que, a la vez, tenga una viscosidad que permita su fácil manipulación a temperaturas menores que las requeridas por los actuales productos de PPA.
- Este objeto se soluciona mediante una composición de ácido polifosfórico de acuerdo con la reivindicación 1 y mediante las composiciones asfálticas de la reivindicación 5.
- 30 La presente invención se dirige, en general, a composiciones de ácido polifosfórico que tienen una menor viscosidad, en comparación con el ácido polifosfórico puro. La viscosidad del ácido polifosfórico se reduce combinando el ácido polifosfórico con un aditivo que reduce la viscosidad de la composición de ácido polifosfórico. En una realización, es posible utilizar aquellos aditivos capaces de causar la solvatación y/o la neutralización parcial del PPA, sin la adición de agua. Entre las ventajas de las composiciones de ácido polifosfórico es posible mencionar que el ácido polifosfórico se puede emplear con un calentamiento mínimo o sin calentamiento alguno, para reducir la viscosidad del ácido polifosfórico.
- 35 La figura 1 muestra una comparación de la viscosidad rotacional del PPA puro (115% en peso) con una composición que combina PPA (115% en peso) con 0,1% en peso de tributilfosfato a temperaturas variables entre 30 °C y 100 °C.
- 40 La figura 2 muestra una comparación de la viscosidad rotacional del PPA puro (115% en peso) con una composición que combina PPA (115% en peso) con 0,1% en peso de una poliamina de *tall oil* [resina líquida] (Evotherm) a temperaturas variables entre 30 °C y 100 °C.
- La figura 3 muestra el cambio en la viscosidad según la temperatura para diversas mezclas de PPA (105% en peso) con tributilfosfato y dibutil-butil-fosfonato. Dos de las seis pruebas utilizaron un PPA “envejecido”, en tanto que en las cuatro pruebas restantes se usó PPA recién producido.
- 45 La figura 4 muestra el cambio en la viscosidad según la temperatura para diversas mezclas de PPA (115% en peso) con tributilfosfato y dibutil-butil-fosfonato.
- 50 El ácido polifosfórico (PPA) es un grado concentrado de ácido fosfórico (H_3PO_4), superior al 95%. A estas altas concentraciones, las unidades de PO_4 están polimerizadas. El PPA puede tener una concentración que puede ser tan alta como de 118% en peso, expresada como contenido de H_3PO_4 . A medida que se incrementan la concentración y el grado de polimerización del PPA, también aumenta la viscosidad. Como resultado de ello, el PPA en su forma pura puede ser difícil de manejar a temperaturas ambientales. Para usar el PPA en ciertas aplicaciones, puede ser necesario bombearlo desde un recipiente de almacenamiento hacia un tanque de mezcla. Debido a la alta viscosidad del PPA, a veces es necesario calentarlo para poder bombearlo. Esto es costoso y puede resultar difícil, en particular cuando el PPA se provee en un recipiente plástico para su almacenamiento.

El aumento en la viscosidad del PPA, al igual que su concentración, es la consecuencia de la interacción de los polímeros del PPA y del monómero residual a nivel molecular. El inventor ha descubierto que al reducir esas interacciones sin modificar la acidez del PPA, es posible reducir la viscosidad de PPA a bajas temperaturas en un 80% o más, dependiendo del aditivo usado. Es posible usar cualquier aditivo capaz de causar la solvatación y/o la neutralización parcial del PPA, sin la adición de agua. Estos tipos de aditivos pueden evitar la interacción hidrógeno a hidrógeno capaz de causar un incremento en la viscosidad del PPA.

El PPA usado en las composiciones puede tener una concentración de entre 95% y 118% en peso, expresada como contenido de H_3PO_4 . El PPA puede producirse mediante cualquier método disponible y puede tener la pureza requerida para una aplicación típica. En una realización, el PPA se usa como un aditivo para mejorar las propiedades del asfalto usado en aplicaciones de pavimentación de carreteras.

El aditivo usado para reducir la viscosidad del PPA está presente en una concentración suficiente como para reducir la viscosidad del PPA al valor deseado. Los ejemplos de aditivos que se pueden usar para reducir la viscosidad del PPA incluyen poliaminas, aminas, amidazolina, amidoamina, diéster fosfato, triéster fosfato, fosfonato, fosfinato, tiodiéster fosfato, tiotriéster fosfato. Además, es posible utilizar los tensioactivos empleados en las emulsiones asfálticas, tales como Evotherm™, Cecabase, para producir un PPA de viscosidad reducida. En una realización, el aditivo está presente en concentraciones de entre 0,01% en peso y 10% en peso. En otras realizaciones, el aditivo está presente en concentraciones de entre 0,02% en peso y 5% en peso. El aditivo se puede añadir para lograr una concentración de 0,1% en peso en el PPA.

El PPA de viscosidad reducida de la presente invención se puede usar con cualquier fin para el cual pueda utilizarse el PPA. En una realización, el PPA de viscosidad reducida se añade al asfalto para producir un asfalto mejorado para pavimentar caminos. El PPA de viscosidad reducida se añade al asfalto puro en las cantidades típicamente usadas como un aditivo en pavimentos asfálticos, y la cantidad se determina sobre la base de las propiedades deseadas en el producto asfáltico final. En una realización, el PPA de viscosidad reducida se añade para alcanzar una concentración de PPA de entre 0,05% y 5% en peso PPA. En otra realización de la invención, el PPA de viscosidad reducida se añade al asfalto para alcanzar una concentración cercana al 1% PPA en el asfalto.

Los siguientes ejemplos de realizaciones de la invención demuestran que los tipos de aditivos antes descritos pueden reducir la viscosidad del PPA a temperaturas tan bajas como de 30 °C, hasta alcanzar niveles en los cuales el PPA pueda manejarse fácilmente y bombearse sin calentar. Estos ejemplos no pretenden limitar el alcance completo de la invención en ningún aspecto.

Ejemplo 1:

En este ejemplo, se añadió tributilfosfato (TBP) al PPA, que tenía una concentración de 115% en peso, expresada como contenido de H_3PO_4 , para alcanzar una concentración de 0,1% en peso de TBP. La viscosidad del PPA puro (es decir, PPA 115% en peso) se midió a temperaturas variables entre 30 °C y 100 °C y se comparó con la viscosidad de la mezcla de TBP/PPA. Los resultados se muestran en la figura 1.

Según puede observarse en la figura 1, la adición de TBP redujo levemente la viscosidad del PPA a bajas temperaturas e incidió menos en la viscosidad a temperaturas más elevadas.

Ejemplo 2:

En este ejemplo, se añadió Evotherm™J1, una poliamina de *tall oil*, al PPA, que tenía una concentración de 115% en peso, expresada como contenido de H_3PO_4 , para alcanzar una concentración de 0,1% en peso de Evotherm en el PPA. La viscosidad del PPA puro (es decir, PPA 115% en peso) se midió a temperaturas variables entre 30 °C y 100 °C y se comparó con la viscosidad de la mezcla de Evotherm/PPA al 0,1%. Los resultados se muestran en el gráfico de la figura 2.

Según puede observarse en la figura 2, la viscosidad de las mezclas de Evotherm/PPA se reduce en gran medida en todas las temperaturas, en comparación con el PPA.

Ejemplo 3

En este ejemplo, se añadieron TBP y/o DBBP (dibutil-butil-fosfonato) al PPA, que tenía una concentración de 105% en peso, expresada como contenido de H_3PO_4 . La viscosidad del PPA puro (es decir, PPA 105% en peso) se midió a temperaturas variables entre 30 °C y 100 °C y se comparó con la viscosidad de diversas mezclas del PPA con TBP, DBBP o combinaciones de TBP y DBBP. En dos de las pruebas se usó PPA “envejecido”, es decir, PPA que se había producido en diciembre de 2007, en tanto que en el resto de las pruebas, se empleó PPA que se había preparado más recientemente. Los resultados se muestran en el gráfico de la figura 3.

Estos datos ilustran que el efecto del TBP sobre la viscosidad de PPA depende tanto de la temperatura como del tiempo que haya transcurrido desde que se preparó el PPA. Según se muestra en la figura 3, el efecto de la adición de TBP y DBBP fue mayor en las pruebas en las que se había utilizado el PPA “envejecido”.

Ejemplo 4

5 En este ejemplo, se añadieron TBP y/o DBBP al PPA que tenía una concentración de 115% en peso, expresada como contenido de H_3PO_4 . La viscosidad del PPA puro (es decir, PPA 115% en peso) se midió a temperaturas variables entre 30 °C y 100 °C y se comparó con la viscosidad de diversas mezclas del PPA con TBP, DBBP o combinaciones de TBP y DBBP. Los resultados se muestran en el gráfico de la figura 4.

Según se muestra en la figura 4, a bajas temperaturas (por ejemplo inferiores a 70 °C), la adición de TBP y/o DBBP reduce la viscosidad del PPA al 115% significativamente por debajo de la viscosidad del PPA puro al 115%.

Ejemplo 5

10 Se llevaron a cabo unas pruebas para evaluar si el PPA de menor viscosidad producido por la adición de los aditivos antes explicados afecta las propiedades del PPA en una aplicación particular. El PPA normalmente se usa para aumentar el punto de ablandamiento del asfalto no modificado. Se preparó una primera composición que tenía asfalto no modificado combinado con PPA al 115% estándar, para producir una composición que tenía 1% en peso de PPA. Se preparó una segunda composición que tenía asfalto no modificado combinado con un PPA de viscosidad reducida producida por la adición de Evotherm J1 al 0,1%. El punto de ablandamiento de las composiciones asfálticas se resume en la siguiente tabla 1.

Tabla 1

Descripción	Punto de ablandamiento (°C)		
	Primera lectura	Segunda lectura	Promedio
Asfalto no modificado + PPA al 1%	54,5	54,4	54,45
Asfalto no modificado + PPA al 1% c/ Evotherm J1 al 0,1%	54,2	54,3	54,25

Según puede observarse en los resultados de la tabla 1, el asfalto producido con una realización del PPA de baja viscosidad de la presente invención tiene aproximadamente el mismo punto de ablandamiento que el PPA estándar. Esto demuestra que el PPA de baja viscosidad es satisfactorio para esta aplicación.

Ejemplo 6

20 En este ejemplo, se añadió ácido 2-etil-hexil-fosfórico al PPA, que tenía una concentración de 115% en peso, expresada como contenido de H_3PO_4 . La viscosidad del PPA puro (es decir, PPA 115% en peso) se midió a 70 °C y se comparó con la viscosidad de las mezclas de PPA con diversas concentraciones de ácido etil-hexil-fosfórico. Se usaron cuatro lotes diferentes de PPA para las pruebas. Los resultados se muestran en la siguiente tabla 2.

25

Tabla 2

% en peso del ácido etil-hexil-fosfórico	Lote 1 del PPA al 115% (viscosidad, cP)	Lote 2 del PPA al 115% (viscosidad, cP)	Lote 3 del PPA al 115% (viscosidad, cP)	Lote 4 del PPA al 115% (viscosidad cP)
0,0	2187	2517	2464	2389
0,05	1547			
0,1	1589	2315	1182	1547
0,2	1451			
0,3	992			

Según puede observarse por los resultados de la tabla 2, todas las composiciones que contenían etil-hexil-fosfato tienen una menor viscosidad, en comparación con el PPA. La viscosidad se reduce aún más cuando aumenta la concentración de etil-hexil-fosfato.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Una composición de viscosidad reducida de ácido polifosfórico, que comprende ácido polifosfórico que tiene una concentración de ácido variable entre 95% y 118% en peso, expresada como contenido de H_3PO_4 , y entre aproximadamente 0,01% en peso y alrededor de 10% en peso de un aditivo que reduce la viscosidad del ácido polifosfórico, cuando el aditivo: a) se selecciona del grupo que consiste en poliaminas, aminas, amidazolina, amidoamina, diéster fosfato, triéster fosfato, fosfonatos, fosfinatos, tiodiéster fosfato, tiotriéster fosfato y combinaciones de ellos o b) es ácido 2-etil-hexil-fosfórico o c) se selecciona del grupo que consiste en tributilfosfato, dibutil-butyl-fosfonato y sus combinaciones.
- 10 2. La composición de viscosidad reducida de ácido polifosfórico según la reivindicación 1, en la cual el aditivo se selecciona del grupo que consiste en tributilfosfato, dibutil-butyl-fosfonato y sus combinaciones y la concentración del aditivo en el ácido polifosfórico varía entre aproximadamente 0,02% y 0,2% en peso.
3. La composición de viscosidad reducida de ácido polifosfórico según la reivindicación 1, en la cual el aditivo es una poliamina de *tall oil*.
- 15 4. La composición de viscosidad reducida de ácido polifosfórico según la reivindicación 3, en la cual la concentración del aditivo en el ácido polifosfórico varía entre aproximadamente 0,02% y 0,5% en peso.
5. Una composición asfáltica que comprende (a) asfalto y (b) la composición de ácido polifosfórico según la reivindicación 1.
- 20 6. La composición asfáltica según la reivindicación 5, en la cual el aditivo se selecciona del grupo que consiste en tributilfosfato, dibutil-butyl-fosfonato y sus combinaciones, y la concentración del aditivo en el ácido polifosfórico varía entre aproximadamente 0,02% y 0,2% en peso.
7. La composición asfáltica según la reivindicación 5, en la cual el aditivo es una poliamina de *tall oil*.
8. La composición asfáltica según la reivindicación 7, en la cual la concentración del aditivo en el ácido polifosfórico varía entre aproximadamente 0,02% y 0,2% en peso.
- 25 9. La composición asfáltica según la reivindicación 5, en la cual el aditivo es ácido 2-etil-hexil-fosfórico y la concentración del aditivo en el ácido polifosfórico varía entre aproximadamente 0,02% y 0,5% en peso.

Figura 1. Viscosidad rotacional del tributilfosfato al PPA, 115% en peso, en función de la temperatura

Viscosidad

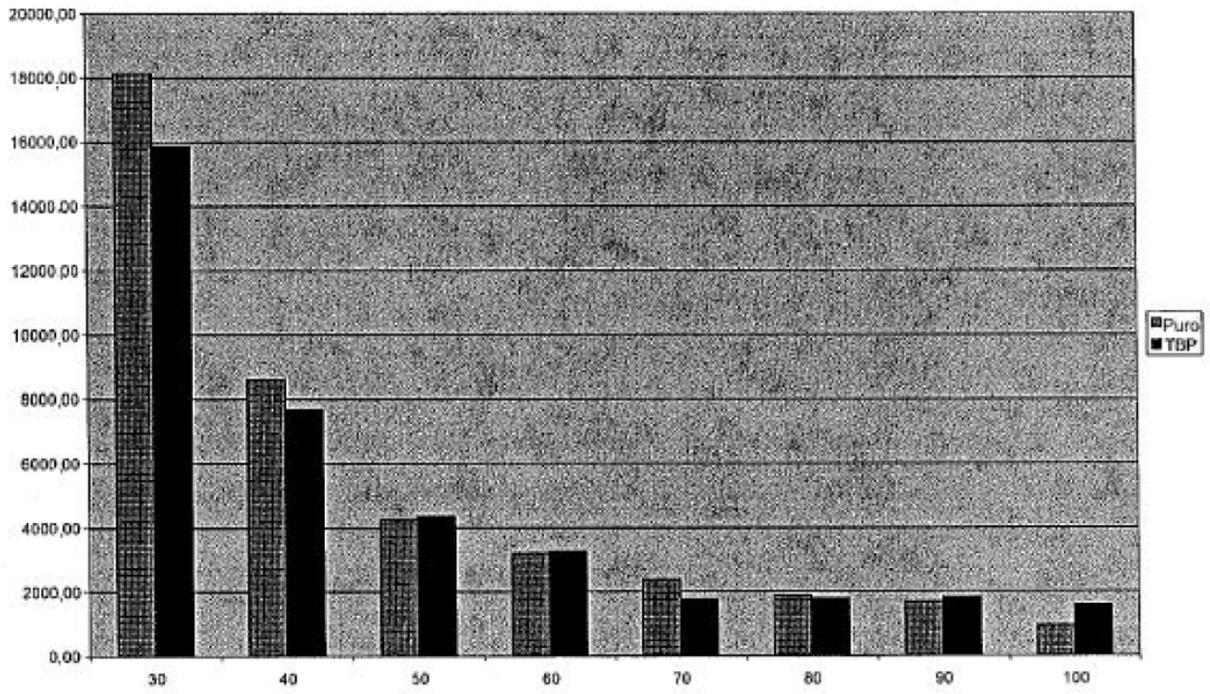


Figura 2. Viscosidad rotacional de la poliamina de *tall oil* (Evotherm) al PPA, 115% en peso, en función de la temperatura

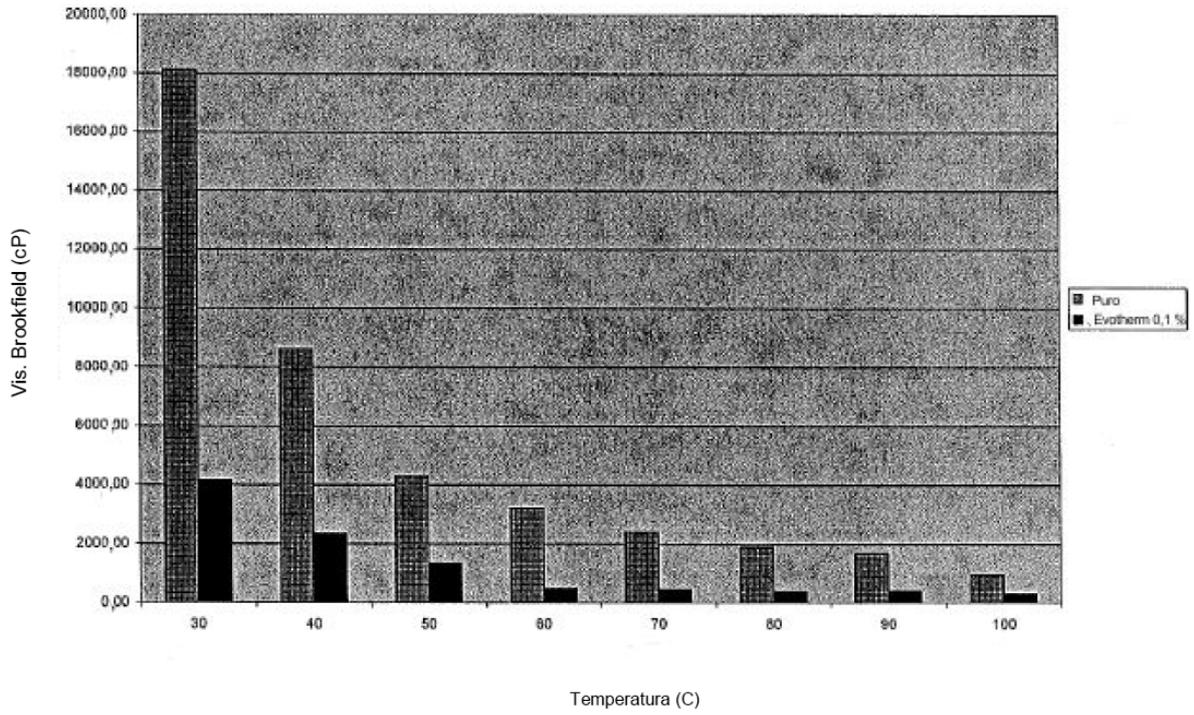


Figura 3. Superposición de viscosidades: PPA 105 y con TBP, DBBP, a 25-100 °C

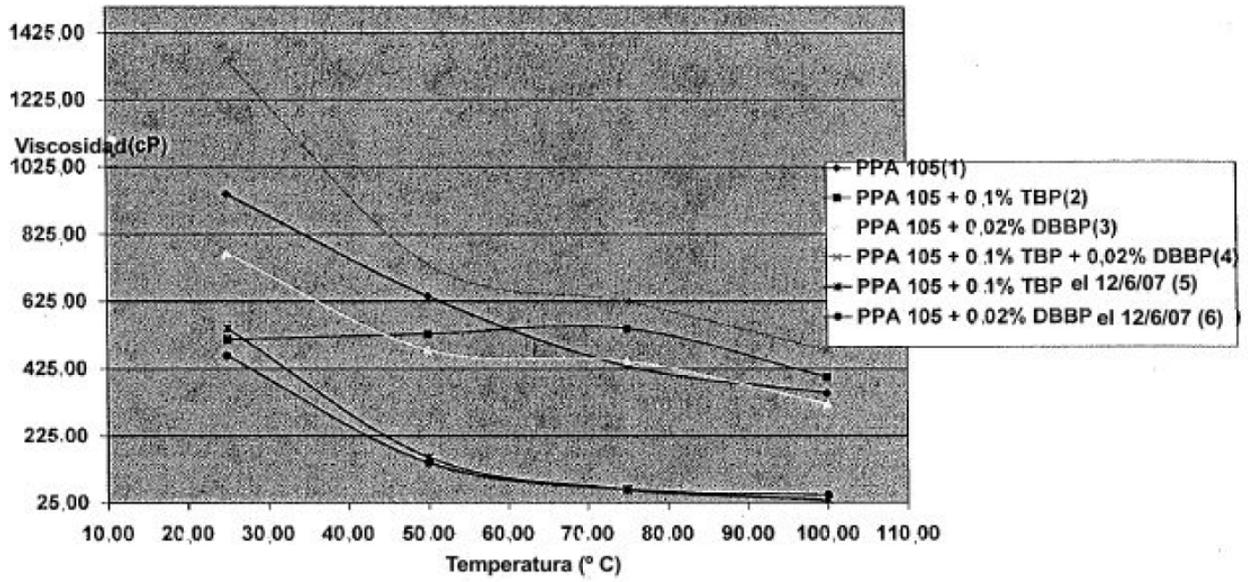


Figura 4. Superposición de viscosidades: PPA 115 y con TBP, DBBP, a 25-100 °C

