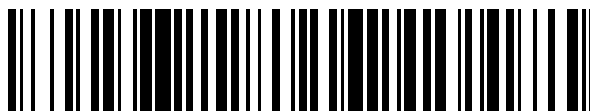


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 738 313**

51 Int. Cl.:

C04B 26/26 (2006.01)

C04B 40/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.10.2014 PCT/EP2014/071289**

87 Fecha y número de publicación internacional: **21.05.2015 WO15071027**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.10.2014 E 14781854 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.05.2019 EP 3068743**

54 Título: **Aditivos de adhesividad líquidos para mezclas asfálticas bituminosas**

30 Prioridad:

13.11.2013 FR 1302604
25.02.2014 FR 1400474

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
21.01.2020

73 Titular/es:

RHODIA OPERATIONS (100.0%)
25 rue de Clichy
75009 Paris, FR

72 Inventor/es:

FARHOOSH, ROYA

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 738 313 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

Aditivos de adhesividad líquidos para mezclas asfálticas bituminosas

5 La presente invención se refiere al campo de los aditivos de adhesivo para mezclas asfálticas bituminosas, que comprenden un aglomerante hidrocarbonado de tipo betún asfáltico alrededor de los granulados, típicamente empleados para la realización de revestimientos de carreteras.

10 Los aditivos de adhesividad ("anti-stripping agents" en inglés) son unos aditivos bien conocidos en el campo de los betunes asfálticos. Se trata de agentes ampliamente utilizados en las mezclas asfálticas bituminosas (en particular las mezclas asfálticas en caliente o las mezclas asfálticas tibias destinadas a la construcción de revestimientos de carreteras) y que permiten aumentar las interacciones entre los granulados y el aglomerante hidrocarbonado que los recubre, y por lo tanto aumentar la durabilidad de los revestimientos realizados a partir de estas composiciones de mezclas asfálticas.

15 Los aglomerantes hidrocarbonados de tipo betún asfáltico, obtenidos a partir de petróleo bruto, son unos compuestos no polares e hidrófobos. En las mezclas asfálticas, están típicamente asociados con granulados de naturaleza hidrófila con los cuales no tienden a formar uniones fuertes. Así, el betún asfáltico y los granulados tienden naturalmente a desunirse, por ejemplo, bajo el efecto del agua de lluvia o del agua subterránea. Los aditivos de adhesividad son unos compuestos añadidos justamente para mejorar las interacciones entre el aglomerante hidrocarbonado y los granulados y evitar una desunión de los constituyentes del aglomerado, que puede conducir de otra forma, entre otros motivos, a una pérdida de adherencia entre los neumáticos de los vehículos y la carretera, o también al desgarro de partículas de mezcla asfáltica y su proyección (que tiene el riesgo especialmente de dañar los parabrisas de vehículos).

20 Típicamente, los aditivos de adhesividad empleados en las mezclas asfálticas bituminosas son unas alquilaminas, poliaminas, amidoaminas o imidoazolininas, que se emplean generalmente a razón de algunos kg por tonelada de aglomerante (típicamente del orden de 3 kg de aditivo por tonelada, a saber un 0,3% en masa). Para más detalles en lo que se refiere a estos agentes y su papel en las mezclas asfálticas bituminosas, se podrá hacer referencia, especialmente, a *Moisture Damage of Asphalt Pavements and Antistripping Additives: Causes, Identification, Testing and Mitigation*, (EMERY, John y Hoda SEDDIK). Ottawa, Transport Association of Canada, 1997, o a "*étude des mécanismes d'adhésion et de désenrobage des bitumes routiers*" (SCOTT, J. A. N., J. C. A. SCHELLEKENS, W. C. VONK y P. N. WILSON), Bulletin de Liaison des Laboratoires des Ponts et Chaussées, vol. especial V, p. 23-35, 1977.

25 El documento US 5 776 234 A divulga una composición bituminosa que comprende un aditivo de adhesivo de tipo polimidoamina en combinación con un disolvente como dietilenglicol o dipropilenglicol.

30 Al margen de los aditivos de adhesivos habituales de tipo alquilaminas antes citados, se ha puesto en evidencia más recientemente que otra familia de compuestos resulta interesante como aditivo de adhesividad para mezcla asfáltica bituminosa, a saber algunos ácidos fosfónicos, y algunos ésteres de fosfo(n)ato. Estos compuestos pueden, típicamente, utilizarse en las mismas cantidades que los agentes clásicos de tipo alquilamina, asegurando un efecto similar.

35 Estos aditivos de adhesividad fosforados incluyen especialmente:

40 - los ésteres de fosfo(n)ato, y en particular:

45 * los alquilésteres del ácido fosfónico, por ejemplo los ésteres de alquilo de C6-C18, preferentemente los ésteres de monoalquilo;

50 * los alquilésteres de ácidos alquilfosfónicos, en los que la cadena alquilo puede ser opcionalmente etoxilada y/o propoxilada, tales como los ésteres de alquilo (C1-C4) de ácidos alquilo (C6-C18) fosfónico, preferentemente los ésteres de monoalquilo;

55 * los alquilfosfonatos, preferentemente los monoalquilfosfato;

- los ácidos fosfónicos, en particular los ácidos alquilfosfónicos, especialmente los ácidos alquilfosfónico en los que el grupo alquilo comprende de 6 a 18 átomos de carbono, en particular de 8 a 12;

60 - las mezclas de dos o varios de estos compuestos.

Unos aditivos de adhesividad fosforados interesantes son especialmente los productos comercializados bajo el nombre de Rhodoval® DE 435, Rhodoval® DE 480 o Rhodoval® DP 500.

65 Entre los aditivos de adhesividad fosforados recientemente propuestos, algunos presentan un inconveniente, a saber que se presentan en forma sólida, nada fácil de dosificar, especialmente en el terreno, cuando se realiza una mezcla

asfáltica directamente en el ámbito de una obra de carretera por ejemplo. Entre los aditivos de adhesividad que se presentan en forma sólida, se puede citar especialmente el Rhodoval DP 500 y los ácidos alquifosfónico en los que el grupo alquilo comprende de 6 a 18 átomos de carbono, especialmente el ácido octilfosfónico.

5 Un objetivo de la presente invención es proporcionar los aditivos de adhesividad fosforados del tipo antes citado, especialmente el Rhodoval® DP 500 y los ácidos alquifosfónico, en una forma más fácilmente dosificable que la forma sólida. Más generalmente, la invención se fija como objetivo permitir la formulación de los aditivos en forma de composiciones fácilmente dosificables y transportables.

10 Para este fin, la presente invención propone solubilizar los aditivos de adhesividad en un disolvente particular, del cual se ha demostrado ahora, por los trabajos de los inventores, que no perjudica a las propiedades aditivas de los aditivos de adhesividad.

15 Más precisamente, la presente invención tiene por objeto la utilización de una composición líquida, tal como se define en la reivindicación 1, que comprende al menos un aditivo de adhesividad para betún asfáltico en solución en un disolvente que comprende un diol o un triol, como aditivo de adhesividad para betún asfáltico.

Según la invención, se puede emplear cualquier diol o triol apropiado para solubilizar el aditivo de adhesividad. Preferentemente, pero no de manera limitativa, se puede emplear típicamente, según la invención, un glicol tal como el etilenglicol, el dietilenglicol o también, ventajosamente, el hexilenglicol o también el glicerol.

20 En el ámbito de los trabajos que han llevado a la presente invención, se ha puesto en evidencia ahora que la adición de un diol o de un triol del tipo antes citado (en particular la adición de hexilenglicol, o también de etilenglicol o de dietilenglicol, o también de glicerol) a un aditivo de adhesividad para betún asfáltico, especialmente un aditivo fosforado de tipo ésteres de fosfo(n)ato o de ácido alquifosfónico, no afecta de manera negativa a las propiedades intrínsecas del aditivo de adhesividad. Más precisamente, resultó que la adición de un diol según la invención a un aditivo de adhesividad permitía obtener un efecto sobre la adhesión similar al observado con el aditivo de adhesividad empleado solo (incluso una mejora en algunos casos).

25 Los dioles y trioles propuestos según la invención, en particular el etilenglicol, el dietilenglicol, el hexilenglicol o el glicerol, constituyen por lo tanto unos disolventes particularmente muy adecuados para poner en solución aditivos de adhesividad, en particular los aditivos fosforados del tipo antes citado. Según una primera variante, ilustrada a continuación, el diol empleado según la invención es el hexilenglicol. Según otra variante posible, el diol empleado según la invención es el etilenglicol y/o el dietilenglicol. Según también otra variante, se emplea glicerol. Los dioles y trioles según la invención pueden emplearse como únicos disolventes o bien emplearse en mezcla con otros disolventes, pudiendo estos disolventes adicionales, o no, ser unos disolventes de tipo diol o triol.

30 El aditivo de adhesividad empleado según la invención es un aditivo de adhesividad que, en estado aislado, se presentaría en forma sólida (designado a continuación de manera más concisa por "aditivo sólido"). El aditivo sólido es, por ejemplo, un ácido alquifosfónico en el que el grupo alquilo comprende de 6 a 18 átomos de carbono, especialmente el ácido octilfosfónico. Puede tratarse típicamente del producto comercial sólido Rhodoval® DP 500.

35 La descripción siguiente se realiza a título ilustrativo únicamente y en referencia al hexilenglicol. Se entiende que la invención se puede emplear con otros tipos de dioles, en particular con el etilenglicol o el dietilenglicol (que presentan, entre otras ventajas con respecto al hexilenglicol, el de ser menos oneroso) o también el glicerol (que presenta ventajas similares).

40 El término "hexilenglicol" tal como se utiliza en la presente descripción, debe entenderse en su acepción habitual: designa el 2-metilpentano-2,4-diol, a saber el glicol de C₆ de fórmula C₃-CHOH-CH₂-C(CH₃)₂OH.

45 En particular, con los aditivos sólidos del tipo antes citado, y muy particularmente con los ácidos alquifosfónicos en los que el grupo alquilo comprende de 6 a 18 átomos de carbono, y especialmente con el ácido octilfosfónico, se necesita utilizar una cantidad relativamente elevada de disolvente hexilenglicol para poner el aditivo sólido en solución, típicamente con una relación másica disolvente/aditivo superior a 0,8 y preferentemente superior o igual a 0,9. Se prefiere emplear el disolvente hexilenglicol en cantidad justa suficiente para asegurar la disolución del aditivo sólido, lo que se obtiene en general con una relación másica disolvente/aditivo que puede permanecer inferior a 1,2, incluso a 1,1. Así, por ejemplo, para solubilizar el ácido octilfosfónico, es necesario que la proporción másica disolvente/aditivo sea superior o igual al 50%, y se emplea típicamente una mezcla equimásica de ácido octilfosfónico y de hexilenglicol (relación másica ácido octilfosfónico/hexilenglicol igual a 1).

50 La adición de disolvente lleva así, en el caso más general, a aditivos de adhesividad líquida que contienen como máximo del orden del 50 al 60% de principio activo y al menos del 40 al 50% de disolvente. Sin embargo, y de manera muy sorprendente, se ha puesto en evidencia ahora por los inventores que, a pesar de este efecto de dilución importante, la composición líquida diluida conduce en realidad a resultados tan interesantes en términos de aditivo como el aditivo sólido sin disolvente, y esto sin tener que contrarrestar el efecto de dilución por una sobredosis.

Concretamente y contra todas probabilidades, como se ilustra en los ejemplos ilustrativos dados a continuación, se obtienen unos resultados similares en términos de adhesividad (a saber unos resultados suficientes en la práctica para asegurar una buena adhesividad) añadiendo a un aglomerante de tipo betún asfáltico:

- un 0,3% en masa (a saber 3 kg de aditivo por tonelada de aglomerante sólido de tipo ácido octilfosfónico por ejemplo)

o

- un 0,3% en masa de una mezcla equimásica del aditivo sólido y de hexilenglicol.

En otras palabras, resulta que el disolvente específico propuesto permite proporcionar de manera extremadamente simple una composición líquida alternativa a los aditivos sólidos, pudiendo esta composición líquida emplearse ventajosamente con la misma dosificación que el aditivo sólido. La solubilización del aditivo en el hexilenglicol se realiza muy fácilmente mezclando los dos productos y después calentando la mezcla a una temperatura de al menos 60°C y típicamente del orden de 80°C (cuando más se calienta, más rápidamente se realiza la disolución y no es generalmente necesario calentar más allá de 100°C, pudiendo unas temperaturas elevadas llevar a degradaciones de los productos).

Más ventajosamente aún, resulta que las composiciones de aditivo sólido solubilizadas en el hexilenglicol pueden emplearse en el intervalo de concentración del orden de un 0,3% en masa, que es la dosificación típica elegida en el campo para el contenido en aditivo de adhesivo, sea cual sea su naturaleza. Más generalmente, se puede utilizar la composición líquida a una relación composición líquida/ betún asfáltico comprendida entre el 0,1 y el 0,5%.

Así, la presente invención proporciona una alternativa muy interesante a los aditivos sólidos, conservando al mismo tiempo sus ventajas, y eliminando solamente sus inconvenientes, a saber su carácter sólido que, entre otras cosas, perjudica a su dosificación. Librándose del carácter sólido, la invención permite además mejorar el transporte del aditivo y la seguridad durante su manipulación (producto bombeable, operaciones de transvase facilitadas, ninguna problemática relacionada con el uso de polvos, etc.).

Más generalmente, el uso del hexilenglicol puede permitir formular cualquier tipo de aditivo de adhesividad, especialmente fosforado, sólido o no. Este disolvente puede emplearse, por ejemplo, para realizar unas mezclas de aditivos de las cuales al menos una es sólida.

Las composiciones solubilizadas en el hexilenglicol pueden emplearse en cualquier aplicación habitual de los aditivos de adhesividad, siendo estas composiciones líquidas estables a la temperatura de trabajo habitual de los betunes asfálticos, en particular a las temperaturas a las que los betunes asfálticos se emplean en caliente (del orden de 160°C), siendo las composiciones generalmente estables hasta al menos 200°C y superiores. Cabe señalar que es preferible trabajar a una temperatura inferior a 250°C para evitar una degradación de la composición, pero que tales temperaturas no se requieren casi nunca en el campo de los betunes asfálticos.

Se ilustrarán también diferentes aspectos y ventajas de la invención en los ejemplos ilustrativos siguientes que utilizan como aditivo de adhesividad líquida el ácido octilfosfónico en solución en el hexilenglicol (mezcla equimásica 1:1 ácido octilfosfónico/hexilenglicol).

Ejemplo 1

Preparación del aditivo de adhesividad líquida (aditivo D)

Se mezclaron 50 g de ácido octilfosfónico (sólido) a 50 g de hexilenglicol. Se ha llevado después esta mezcla a 80°C bajo agitación hasta la disolución completa (realizada en 2h aproximadamente).

Se ha obtenido así un aditivo de adhesividad en forma líquida (aditivo D).

Ejemplo 2

Rendimiento del aditivo P en adhesividad

En este ejemplo, se ha observado la pérdida de adhesividad inducida al poner en contacto mezclas asfálticas bituminosas (granulado 6/10 pre-recubierto) con agua destilada llevada a ebullición, para unos mezclas de betún asfáltico obtenidas utilizando el aditivo D con diferentes tipos de granulados.

Para hacer esto, el aditivo se ha inyectado en el betún asfáltico fundido antes del revestimiento de los granulados, lo que corresponde al modo más habitual de aplicación de los aditivos de adhesividad líquidos según la presente invención.

ES 2 738 313 T3

A título comparativo, se ha observado en paralelo la pérdida de adhesividad bajo el efecto de agua destilada a ebullición con unas mezclas asfálticas preparadas con ácido octilfosfónico no disuelto en el hexilenglicol.

5 Más precisamente, los ensayos se efectuaron en las condiciones siguientes:

Materiales utilizados

* Betún asfáltico:

10

Se ha utiliza un betún asfáltico 35/50 Azalt® Donges.

* Granulados

15

Se ha utilizado:

cuatro materiales de referencia (patrones) según la norma NF EN 13614, a saber:

20

- cuarcita de Chailloue

- diorita de la Meilleraie

- caliza de la Vallée Heureuse

25

- sílex de Cassier

otros tres materiales:

30

- gabro de cuatro calibres

- gneis de La Roderie

- granito de la Gouraudière

35

Preparación de las mezclas asfálticas

Se ha utilizado el mismo protocolo para cada uno de los granulados empleados:

40

El granulado se ha tamizado en primer lugar sobre un tamiz de 10 mm, después se ha pasado la parte tamizada (con unas partículas de tamaño inferior a 10 mm), sobre un tamiz de 6,3 mm para eliminar las partículas de tamaño inferior a 6,3 mm, con lo que se ha obtenido una fracción granular 6,3/10 conforme a la norma EN 12697-2. La fracción 6,3/10 obtenida sobre el segundo tamiz se ha lavado con agua y después se ha secado bajo horno con ventilación termostática (110°C) hasta una masa constante (una noche).

45

Se ha preparado una muestra de betún asfáltico de 50 g a partir de betún asfáltico calentado a temperatura de 100°C que se ha dejado después enfriar hasta temperatura ambiente (25°C).

50

Para proceder a la adición, se ha llevado la muestra de 50 g de betún asfáltico a 135°C, después se ha inyectado el aditivo (aditivo D o ácido octilfosfónico según el caso, como se indica en la tabla siguiente). En la mayoría de los casos, se ha añadido 0,15 g, es decir un 0,3% en masa, de aditivo. A título comparativo, se ilustran dos casos para una cantidad de aditivo dos veces inferior (un 0,15% en masa: véase la anotación ** de la tabla siguiente).

55

La mezcla asfáltica se ha realizado introduciendo 200 g de granulado 6,3/10 en un recipiente de mezcla a 165°C dispuesto durante 3 horas en un horno ventilado, después añadiendo a estos granulados 4,6 g de betún asfáltico (aglomerante) previamente precalentado a 165°C bajo horno ventilado, y homogeneizando el betún asfáltico antes de su adición sobre los granulados. La mezcla se ha mezclado después vigorosamente con espátula hasta obtener una mezcla asfáltica uniforme. La temperatura de mezcla de 165°C es conforme a la norma EN 12697-35.

60

Se han realizado dos tipos de mezclas asfálticas:

- mezclas asfálticas sin tiempo de conservación (denominados "T=0"):

el betún asfáltico adicionado se ha calentado en horno ventilado a 165°C durante 45 minutos

65

- mezclas asfálticas con tiempo de conservación (denominados "T=7"):

Antes de efectuar la mezcla asfáltica, el betún asfáltico adicionado se ha calentado previamente en horno ventilado a 160°C durante 7 días. El día del ensayo, el betún asfáltico adicionado se ha calentado en horno ventilado a 165°C durante 30 minutos.

5 Para cada ensayo, sea cual sea el caso considerado, el aglomerante ha sufrido por lo tanto tres etapas de calentamiento (preparación de la muestra, adición, revestimiento).

Después del revestimiento, las mezclas asfálticas se han esparcido sobre papel sulfurizado para separar los granulados y que no adhieran entre sí.

10 Ensayo de pérdida de revestimiento

Se han utilizado 200 g de granulados recubiertos obtenidos según el método descrito anteriormente, que se ha introducido en agua destilada llevada a ebullición en una bandeja de aluminio equipada de una rejilla de soporte.

15 Se ha dejado los granulados en el agua hirviendo durante 10 minutos y después se retiraron y vertieron sobre un tamiz de 4 mm de malla, después se colocaron sobre papel sulfurizado para dejarlos enfriar.

20 Después del enfriamiento, se ha establecido el porcentaje de superficie revestida, según la norma NF EN 13614. Con respecto a la norma, se ha establecido una escala más fina (es decir 10% - 20% - 25% - 30% - 40% - 50% - 60% - 70% - 75% - 80% - 90% y 100%). La apreciación visual se ha efectuado por tres observadores sin consulta.

25 Los resultados obtenidos se detallan en la tabla 1 siguiente, que detalla el porcentaje de revestimiento restante (porcentaje de superficie restante recubierta).

Esta tabla muestra que, para todos los granulados ensayados con un 0,3% de aditivo D en el aglomerante, se obtiene una resistencia a la pérdida de revestimiento muy aceptable (a saber una superficie revestida que permanece al menos un 70%).

30 Estos resultados interesantes son del mismo orden que el obtenido con el control (ácido octilfosfónico (AO) al 0,3%), lo que muestra que la composición líquida (utilizada al 0,3%, es decir un 0,15% de AO + un 0,15% de disolvente) es tan eficaz como la composición sólida (un 0,3% de AO).

Tabla 1:

35 Porcentaje de revestimiento restante (%)

Granulado	Control AO 0,3%		Aditivo D 0,30%	
	T=0	T=7	T=0	T=7
Granito de la Gouraudière	75% (*)	80% (*)	75%	80%
Gneis de La Roderie	90%	90%	90%	90%
Gabro de calibres	90%	100%	100%	90%
Caliza de la Vallée Heureuse	90%	90%	90%	80%
Cuarcita de la Chailloue	80%	90%	80%	70%
Diorita de la Meilleraie	70%	90%	90%	80%
Sílex de Cassier	80%	75%	80%	70%

40 (*): cabe señalar que se obtienen unos resultados similares son sólo un 0,15% de ácido octilfosfónico, sin hexilenglicol.

Para el granito de La Gouraudière, por ejemplo:

Para T=0:

45 Porcentaje de revestimiento restante = 75%

Para T=7:

50 Porcentaje de revestimiento restante = 75%

REIVINDICACIONES

- 5 1. Utilización de una composición líquida, que comprende al menos un aditivo de adhesividad para betún asfáltico en solución en un disolvente que comprende diol o triol, como aditivo de adhesividad para betún asfáltico, en la que:
- el aditivo de adhesividad se selecciona entre:
- 10 * los ésteres de fosfo(n)ato, tales como:
- los alquilésteres del ácido fosfónico, por ejemplo los ésteres de alquilo de C6-C18, preferentemente los ésteres de monoalquilo;
 - 15 ◦ los alquilésteres de ácidos alquilfosfónicos, en los que la cadena alquilo puede, opcionalmente, ser etoxilada y/o propoxilada, tales como los ésteres de alquil (C1-C4) de ácidos alquil (C6-C18) fosfónico, preferentemente los ésteres de monoalquilo;
 - los alquilfosfatos, preferentemente los monoalquilfosfato;
 - 20 * los ácidos fosfónicos,
- En particular los ácidos alquilfosfónico, especialmente los ácidos alquilfosfónico en los que el grupo alquilo comprende de 6 a 18 átomos de carbono, especialmente de 8 a 12;
- 25 * las mezclas de dos o varios de estos compuestos,
- y en la que el aditivo de adhesividad es un aditivo de adhesividad que se presentaría en forma sólida en estado aislado.
- 30 2. Utilización según la reivindicación 1, en la que se utiliza un diol.
3. Utilización según la reivindicación 2, en la que el diol es el hexilenglicol.
- 35 4. Utilización según la reivindicación 2, en la que el diol es el etilenglicol y/o el dietilenglicol.
5. Utilización según la reivindicación 1, en la que se utiliza un triol, preferentemente el glicerol.
- 40 6. Utilización según una de las reivindicaciones 1 a 5, en la que el aditivo de adhesividad es un ácido alquilfosfónico en el que el grupo alquilo comprende de 6 a 18 átomos de carbono.
7. Utilización según la reivindicación 6, en la que el aditivo de adhesividad es el ácido octilfosfónico.
- 45 8. Utilización según una de las reivindicaciones 1 a 7, en la que la composición líquida se emplea en un betún asfáltico con una relación composición líquida/ betún asfáltico comprendida entre el 0,1 y el 0,5%.