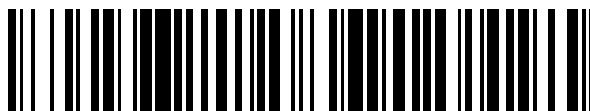


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 952 661**

51 Int. Cl.:

C08L 95/00 (2006.01)

C08L 97/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.11.2018** **PCT/EP2018/081097**

87 Fecha y número de publicación internacional: **16.05.2019** **WO19092278**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.11.2018** **E 18803639 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.06.2023** **EP 3710534**

54 Título: **Bioasfalto basado en lignina**

30 Prioridad:

13.11.2017 EP 17201291

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

03.11.2023

73 Titular/es:

STICHTING WAGENINGEN RESEARCH (50.0%)
Droevendaalsesteeg 4
6708 PB Wageningen, NL y
ASFALT KENNIS CENTRUM B.V. (50.0%)

72 Inventor/es:

LANDA, PAUL ADRIANUS y
GOSSELINK, RICHARD JOHANNES ANTONIUS

74 Agente/Representante:

SUGRAÑES, S.L.P.

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 952 661 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

Bioasfalto basado en lignina

5 Campo técnico

[0001] La presente invención se refiere al campo de los aglutinantes de asfalto que tienen un bajo contenido de betún, y a métodos de su preparación. Estos aglutinantes de asfalto son útiles para preparar composiciones de asfalto, por ejemplo, para la construcción de carreteras de asfalto, en particular la construcción de carreteras de asfalto de masilla de piedra o asfalto poroso.

Antecedentes de la invención

[0002] El asfalto se prepara, en general, mezclando áridos y materiales de carga por un aglutinante basado en betún.

[0003] El betún deriva de la porción más pesada del proceso de destilación del petróleo. Puede tener diferentes propiedades debido a los diferentes orígenes del aceite, así como debido a los diferentes procesos de destilación empleados. Sin embargo, el betún se puede caracterizar por la presencia de cuatro clases de sustancias, cada una de las cuales tiene diferentes intervalos de peso molecular: saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos.

[0004] Puesto que el betún se obtiene de fuentes fósiles, existe el deseo de sustituir (parcialmente) el betún por alternativas con una mayor sostenibilidad en términos de emisión reducida de CO₂ e impacto medioambiental favorable.

[0005] La lignina de biomasa se conoce como un posible sustituto para parte del betún en el asfalto y otras aplicaciones. La lignina actúa en las plantas como un aglutinante proporcionando resistencia y rigidez a las plantas y tiene similitudes estructurales con las fracciones aromáticas y de asfalto del betún, por ejemplo, en que ambas contienen anillos aromáticos insaturados similares unidos por cadenas de alquilo. Además, la lignina también tiene propiedades adhesivas y de estabilidad a UV.

[0006] La lignina es uno de los polímeros naturales más abundantes (además de la celulosa y la hemicelulosa) presente en el material de planta. Se genera como una corriente lateral en el proceso de producción para pulpa y papel y como una corriente lateral no fermentable en la producción de bioetanol celulósico.

[0007] Por los motivos anteriores, ya se han descrito composiciones de aglutinante de asfalto que contienen betún y lignina. Sin embargo, el procesamiento de las composiciones de asfalto que se obtienen con dichas composiciones de aglutinante requiere altas temperaturas. Además, el asfalto obtenido tiene una resistencia limitada.

[0008] Por lo tanto, es un objetivo de la presente invención vencer una o más desventajas como se ha descrito anteriormente, y particularmente proporcionar un aglutinante de asfalto mejorado.

Sumario de la invención

[0009] La presente divulgación proporciona una composición que comprende

- betún;
- opcionalmente aceite vegetal o derivado del mismo; y
- preparado de lignina, en donde el preparado de lignina se caracteriza por
 - una pureza de la lignina del 60-100 % en peso con respecto al peso del preparado de lignina; y
 - un peso molecular medio de lignina de 1000-5000 g/mol.

[0010] La composición puede ser una composición de aglutinante de asfalto o composición de asfalto. Por consiguiente, la presente divulgación también se refiere a una pavimentación o techado que comprende la composición de la divulgación. Además, la presente divulgación se refiere a un método de preparación de una composición de asfalto, que comprende mezclar betún con material de carga, añadir preparado de lignina y aceite vegetal a la mezcla obtenida, preferentemente en donde el preparado de lignina y el aceite vegetal se añaden (sustancialmente) simultáneamente.

[0011] La tecnología de la presente divulgación conduce a la sustitución parcial, pero significativa, del betún, una fracción de la destilación de origen fósil del crudo de petróleo. Por lo tanto, la presente divulgación permitirá un uso significativamente menor de betún fósil, y aumentará la independencia de la industria fósil y ahorrará energía y mejorará la huella CO₂ del proceso de fabricación del asfalto.

[0012] En la presente divulgación, se usa un preparado de lignina específico en combinación con un aceite vegetal (hervido) o derivado del mismo para sustituir preferentemente más del 50 % del betún en los aglutinantes de asfalto.

Se ha descubierto que un preparado de lignina con las características específicas según la presente divulgación proporciona una resistencia mejorada del asfalto, tanto en condiciones secas como húmedas.

[0013] La lignina se aplica preferentemente sin modificación previa y normalmente en un nivel de sustitución del 50 % al betún. La adición del aceite vegetal es beneficiosa para alcanzar compatibilidad mejorada (por ejemplo, mejor mezcla) y menores temperaturas de procesamiento a las que no ocurre reticulación observable.

Descripción detallada de la invención

[0014] En un primer aspecto, la presente divulgación se refiere a una composición que comprende

- betún;
- opcionalmente aceite vegetal o derivado del mismo; y
- preparado de lignina, en donde el preparado de lignina se caracteriza por
 - una pureza de la lignina de al menos el 60 % en peso, preferentemente al menos el 61, 62, 63, 64, 65, 66, 67, 68, 69, 70, 71, 72, 73, 74, 75, 76, 77, 78, 79, 80, 85, 90 o 70-100 % en peso con respecto al peso del preparado de lignina; y
 - un peso molecular medio de lignina de al menos 1000, preferentemente al menos 1100, 1200, 1300, 1400, 1500, 1600, 1700, 1800, 1900, 2000, 2100, 2200, 2300, 2400, 2500 g/mol y como máximo 5000, preferentemente como máximo 4000, 3000, 2500 g/mol, lo más preferentemente 1000-5000 g/mol.

[0015] La composición se puede usar como o comprendida en una composición de asfalto (aglutinante). Por consiguiente, la presente divulgación se refiere además a una pavimentación que comprende la composición como se describe en el presente documento, así como un techado que comprende la composición como se describe en el presente documento.

[0016] Como se ha mencionado, un primer componente preferido de la composición es el betún, que se conoce de diferentes aplicaciones, siendo la más importante como mezcla de aglomerados para la pavimentación de carreteras. El betún deriva de la porción más pesada del proceso de destilación del petróleo. Puede tener diferentes propiedades debido a los diferentes orígenes del aceite, así como debido a los diferentes procesos de destilación empleados. Sin embargo, el betún se puede caracterizar por la presencia de cuatro clases de sustancias, cada una de las cuales tiene diferentes intervalos de peso molecular: saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos. El betún en la presente composición se puede seleccionar de betún virgen, betún reciclado o mezclas de los mismos. El betún puede estar presente en una cantidad de al menos el 10, 15, 20, 25, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100 % en peso y/o como máximo el 300, 250, 200, 180, 150, 125, 110 % en peso, preferentemente del 80-120 % en peso con respecto al peso del preparado de lignina.

[0017] La composición comprende además aceite vegetal (hervido) o aceite de origen no fósil, preferentemente elegido de aceite de linaza, aceite de soja, aceite de girasol y aceite de alazor. Preferentemente, el aceite vegetal tiene una viscosidad dinámica de 0,01-1600 Pa.s a 20 °C o 0,01-1000, 0,03-500, o 0,05-250, preferentemente 0,1-100, 0,2-50, 0,3-20, 0,4-10, 0,5-5 o 0,5-2 Pa.s a 20 °C. La viscosidad cinemática se puede determinar usando un viscosímetro de Ubbelohde según ASTM D 445 o su equivalente BS 188. La viscosidad dinámica se puede calcular a partir de los datos de viscosidad cinemática multiplicando estos últimos por la densidad (véase, por ejemplo, Gallagher et al.; Am. Oil. Chem. Soc., 54, 68-70, 1977).

[0018] Se puede lograr una mayor viscosidad dinámica del aceite vegetal hirviendo, obteniéndose así un aceite vegetal hervido con elevada viscosidad en comparación con el aceite vegetal que no se ha hervido. Aquí, hervir puede referirse a la polimerización oxidativa del aceite vegetal para obtener la viscosidad dinámica deseada. El aceite de linaza hervido se denomina algunas veces aceite Lynpave.

[0019] El aceite vegetal puede ser un derivado de un aceite vegetal natural (preferentemente de origen no fósil), tal como un poliol éster del mismo o alquido basado en aceite vegetal. Dichos alquidos se preparan normalmente haciendo reaccionar un aceite vegetal o ácido graso, con alcoholes polihidroxisados, como (di)pentaeritritol, glicerol, sorbitol, xilitol y similares, y un di- o triácido (anhídrido); por ejemplo, ácido succínico, ácido furanodicarboxílico o ácido ftálico (anhídrido). Alternativamente y/o además, el aceite vegetal se puede modificar. Preferentemente, el aceite vegetal se selecciona del grupo que consiste en aceite de linaza, aceite de soja, aceite de girasol y aceite de alazor, y/o en la realización más preferida el aceite vegetal está insaturado.

[0020] Alternativamente y/o adicionalmente a los derivados de aceite vegetal mencionados anteriormente, un ácido graso secante, ácido graso semisecante o mezcla de los mismos se puede usar en la presente divulgación como un derivado de aceite vegetal, tal como ácidos carboxílicos C12 a C24 conjugados o no conjugados etilénicamente insaturados, por ejemplo, ácido oleico, ricinoleico, linoleico, linolénico, licanico y ácidos eleostearícos o mezcla de los mismos, normalmente usados en forma de mezclas de ácidos grasos derivados de aceites naturales o sintéticos. Los ejemplos de aceites naturales adecuados incluyen, pero no se limitan a, alazor, talloil, aceite de caléndula, aceite de colza, aceite de cacahuete, aceite de soja, aceite de tung, aceite de linaza, aceite de sardina, aceite de arenque, aceite

de sésamo, aceite de oliva, aceite de ricino deshidratado, aceite de sebo, aceite de girasol, aceite de semilla de algodón y mezclas de los mismos.

[0021] El aceite vegetal o derivado del mismo puede estar presente en al menos 0, 0,1, 0,5, 0,6, 0,7, 0,8, 0,9, 1,0, 1,1, 1,2, 1,5, 1,6, 1,7, 1,8, 1,9, 2, 2,1, 2,2, 2,3, 2,4, 2,5, 2,6, 2,7, 2,8, 2,9, 3,0 % en peso, y/o como máximo 10, 9, 8, 7, 5, 4, 3, 2 % en peso, preferentemente 3-10 % en peso, con respecto al peso del betún.

[0022] Un tercer componente de la composición es el preparado de lignina, preferentemente en una forma de polvo seca o que tiene un contenido de agua inferior al 25, 20, 15, 10 o 5 % en peso. Preferentemente, el preparado de lignina está presente en al menos el 10, 15, 20, 25, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100, 110, 120, 130, 140, 150 % en peso y/o como máximo el 200, 180, 150 % en peso, preferentemente 80-120 % en peso con respecto al peso del betún.

[0023] La lignina es uno de los polímeros naturales más abundantes (después de la celulosa y la hemicelulosa) presente en el material de planta. Se genera como una corriente lateral en el proceso de producción de pulpa y papel y como una corriente lateral no fermentable en la producción de bioetanol.

[0024] Como se ha mencionado antes en el presente documento, el preparado de lignina según la presente divulgación tiene una pureza especificada y/o un menor contenido de impurezas, por ejemplo, un menor contenido de hidratos de carbono, proteínas y/o ceniza. Se descubrió particularmente que una mayor pureza del preparado de lignina conducía a una capacidad de unión mejorada del preparado de lignina y, por consiguiente, cuando se aplicaba en una composición de asfalto (aglutinante), una resistencia mejorada del asfalto, tanto en condiciones húmedas como secas. Sin desear quedar ligado a teoría alguna, parece que la presencia de demasiadas impurezas, tales como hidratos de carbono, proteínas y/o ceniza, impide la función de unión del preparado de lignina.

[0025] La pureza y/o el contenido de impurezas de la lignina se puede determinar, por ejemplo, por una hidrólisis del ácido sulfúrico de dos etapas del preparado de lignina empezando con H_2SO_4 12 M a 30 °C durante 1 h, seguido por H_2SO_4 1 M a 100 °C durante 3 h. Entonces se puede neutralizar el hidrolizado por carbonato cálcico hasta pH ácido como se indica por azul de bromofenol. Los monosacáridos resultantes se separan y cuantifican, por ejemplo, por HPAEC-PAD en una columna y precolumna Dionex CarboPac PA1, preferentemente en las siguientes condiciones: gradiente de hidróxido sódico/agua a 35 °C; caudal 1 ml min⁻¹. Se puede usar adición después de la columna de NaOH 500 mM a un caudal de 0,2 ml min⁻¹ para la detección. La ceniza en la lignina se puede determinar después de la combustión completa a 800 °C durante 4-8 h. Los métodos derivaron de normas de TAPPI.

[0026] Además, la lignina tiene un peso molecular medio preferido. El peso molecular medio de la lignina se puede determinar como sigue. Se pueden disolver muestras de lignina de 1 mg/ml en NaOH 0,5 M y se pueden inyectar en la precolumna TSKgel PWxl, preferentemente con tamaño de columna: 6,0 mm de D.I. × 4 cm, tamaño de partículas: 12 µm y dos precolumnas TSKgel GMPWxl conectadas en serie, tamaño de columna: 7,8 mm de D.I. × 30 cm, tamaño de partículas: 13 µm. Las muestras se pueden eluir entonces con el mismo disolvente. Las condiciones preferidas: caudal 1 ml min⁻¹, temperatura de la columna 25 °C y detección a 280 nm. Patrones para la calibración de la distribución de masa molar: poliestireno sulfonatos sódicos (intervalo de Mw: 891 a 976.000 Da) y fenol.

[0027] El preparado de lignina se puede caracterizar además por

- una temperatura de reblandecimiento de al menos 90, 92, 93, 94, 95, 96, 97 °C, preferentemente al menos 98 o 99 °C;
- un contenido de hidrato de carbono de como máximo el 20, 19, 18, 17, 16, 15, 14, 13, 12, 11 % en peso, preferentemente de como máximo el 10, 9, 8, 7, 6, 5, 4, 3, 2, o 1 % en peso, con respecto al peso del preparado de lignina;
- un contenido de proteína de como máximo el 10, 9, 8, 7, 6, preferentemente de como máximo el 5, 4, 3, 2, 1 % en peso, con respecto al peso del preparado de lignina;
- un contenido de ceniza de como máximo el 12, 11, 10, 9, 8, 7, 6 % en peso, preferentemente de como máximo el 5, 4, 3, 2, 1 % en peso, con respecto al peso del preparado de lignina; y/o
- un contenido de grupos hidroxilo fenólicos de al menos 0,5, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 o 10 mmoles por gramo del preparado de lignina.

[0028] La temperatura de reblandecimiento se puede determinar, por ejemplo, como sigue. Se pueden disponer 20 mg de lignina secada en vasos de acero herméticamente cerrados. En un DSC Pyris Perkin Elmer, las muestras se pueden calentar desde -40 °C hasta 190 °C con 10 °C/min. Después del recocido con 100 °C/min a -40 °C, las muestras se pueden calentar hasta 190 °C con 10 °C/min. La Tg se puede medir entonces a partir del segundo termograma de calentamiento.

[0029] Además, el contenido de grupos hidroxilo fenólicos y alifáticos se puede medir del siguiente modo. En un vial de 1 ml, se mezclaron 30 mg de lignina con 100 ml de N,N-dimetilformamida (DMF)/piridina (1:1 v/v) y 100 ml de disolución de patrón interno que contenía 15 mg ml⁻¹ de ciclohexanol (patrón interno) y 2,5 mg ml⁻¹ de acetilacetato de cromo (III) en piridina. Esta suspensión se puede agitar entonces durante 4-16 h a temperatura ambiente. El reactivo de derivatización (100 ml) (2-cloro-4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxafosfolano) se puede mezclar entonces con 400 ml de

CDCl₃ antes de la adición a la suspensión de lignina. Después de la mezcla, la mezcla se puede analizar por RMN (Bruker 400 MHz), preferentemente con un ángulo de pulso de 308, desacoplamiento inverso restringido de protones, un tiempo de retardo de 5 s y 256 barridos. La asignación de señales se realizó como se describe por Granata y Argyropoulos (Magnetic resonance in chemistry, vol. 33, 375-382, 1995).

5

[0030] Preferentemente, se usa uno o más de los siguientes preparados de lignina: paja mezclada con sosa / pasto Sarkanda (P1000); madera blanda para kraft (Indulin AT); álamo de hidrólisis obtenible de fuentes como se describe en el ejemplo.

10 **[0031]** En una realización preferida, la composición según la presente divulgación es un aglutinante para preparar asfalto, es decir, un aglutinante de asfalto, que comprende preferentemente

- como máximo 90, 80, 75, 70, 65 % en peso y/o al menos 5, 10, 11, 12, 23,14, 15 % en peso de betún, preferentemente como máximo 60, 50, 40 o 30 % en peso de betún;
- 15 - al menos 10, 20, 30, o 25 % en peso y/o como máximo 90, 85, 80, 75, 60, 55, 50 % en peso de preparado de lignina, preferentemente al menos 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75 % en peso de preparado de lignina;
- al menos 0, 0,1, 0,2, 0,3, 0,4, 0,5, 0,6, 0,7, 0,8, 0,9 o 1 % en peso y/o como máximo 15, 10, 9, 8, 7, 6, 5, 4, 3, 2, 1 % en peso de aceite vegetal, preferentemente al menos 1,1, 1,2, 1,3, 1,4, 1,5, 1,6, 1,7, 1,8, 1,9, 2, 2,1, 2,2, 2,3, 2,4, 2,5, 2,5, 2,7, 2,8, 2,9, 3 y/o como máximo 2,1, 2,2, 2,3, 2,4, 2,5, 2,6, 2,7, 2,8, 2,9, 3,0 3,1, 3,2, 3,3, 3,4, 3,5, 20 3,6, 3,7, 3,8, 3,9, 4,0 o 1-3, 2-4, 2-3 o 3-5 % en peso de aceite vegetal. El experto apreciará que la cantidad de aceite vegetal puede variar dependiendo del tipo de asfalto. Una mezcla de aglutinante más frágil puede requerir más aceite vegetal para hacerla más suave.

25 **[0032]** En otra realización preferida, la composición según la presente divulgación es una composición de asfalto, tal como una composición de asfalto de masilla de piedra o una composición de asfalto poroso (o asfalto de textura abierta), que comprende preferentemente

- al menos 0,1, 0,2, 0,3, 0,4, 0,5, 1, 2, 3, 4, 5 % en peso y/o como máximo 10 o 5 % en peso de betún, preferentemente como máximo 3 % en peso de betún;
- 30 - al menos 0,5 o 1 % en peso y/o como máximo 10, 9, 8, 7, 6, 5, 4, 3, 2, 1 % en peso de preparado de lignina, preferentemente al menos 3 % en peso de preparado de lignina;
- al menos 0, 0,05, 0,06, 0,07, 0,08, 0,09 o 0,1, 0,2, 0,3, 0,4, 0,5, 0,6, 0,7, 0,8, 0,9 % en peso y/o como máximo 4, 3, 2, 1,5, 1 % en peso de aceite vegetal, preferentemente al menos 0,2 % en peso de aceite vegetal;
- preferentemente al menos 60 u 80 % en peso y/o como máximo 99, 98, 97, 96, 95, 90 % en peso de material de 35 carga, en donde el material de carga comprende preferentemente piedras, arena y/o cascotes.

[0033] Dicha composición de asfalto tiene preferentemente una consistencia como se mide por una penetración de entre 10-350 10⁻¹ mm a 25 °C según ASTM D5.

40 **[0034]** En un aspecto adicional, la presente divulgación se refiere a un método de preparación de una composición de asfalto, preferentemente una composición de asfalto como se ha descrito anteriormente, que comprende (a) mezclar betún con material de carga, en donde la material de carga comprende preferentemente piedras, arena y/o cascotes; (b) añadir el preparado de lignina y aceite vegetal a la mezcla obtenida en la etapa (a), en donde el preparado 45 de lignina y el aceite vegetal se añaden en etapas separadas o como una premezcla, o preferentemente en donde el preparado de lignina y el aceite vegetal se añaden sustancialmente simultáneamente (tal como en 0,25, 0,5, 1 o 2 horas).

[0035] La etapa (a) se realiza preferentemente a una temperatura de 90-180, 100-150 °C, o 110-140, preferentemente 120-140 °C.

50

[0036] Será evidente que la presente divulgación proporciona además el uso del preparado de lignina como se describe en el presente documento para mejorar la resistencia del asfalto.

55 **[0037]** En este documento y en sus reivindicaciones, el verbo "comprender" y sus conjugaciones se usa en su sentido no limitante para significar que los elementos que siguen a la palabra están incluidos, pero elementos no mencionados específicamente no se excluyen. Además, referencia a un elemento por el artículo indefinido "un" o "una" no excluyen la posibilidad de que esté presente más de uno del elemento, a menos que el contexto requiera claramente que haya uno y solo uno de los elementos. Así, el artículo indefinido "un" o "una" significa normalmente "al menos uno".

60 Parte experimental

Tipos de lignina

Paja mezclada con sosa / pasto Sarkanda (P1000)

65

[0038] Material de partida: la materia prima molida es próxima al 100 % de paja de trigo para la pulpa de sosa para

la producción de pulpa de celulosa en India.

[0039] Descripción de proceso: el molino usa pulpa de sosa en un digestor continuo usado para la producción de pasta no maderera blanqueable que se emplea en papeles de imprenta y de escritura. La lignina se solubiliza en licor negro. Esta lignina se aisló por un proceso de LPS (proceso de precipitación de lignina) como se describe por Abaecherli et al. 2000. Method for preparing alkaline solutions containing aromatic polymers (documento de patente EP 0970275 B1). Dicho documento se refiere a un proceso para la preparación de disoluciones alcalinas de polímeros aromáticos precipitables por acidificación, que permite la separación de estos polímeros en forma sólida y el secado en aire a presión normal y empleando temperaturas de entre 40 °C y 110 °C sin ennegrecimiento.

[0040] Descripción de producto: Protobind™ 1000 (P1000) es un material polifenólico natural de alta pureza (lignina de sosa) formulado especialmente para su uso como una sustitución parcial de fenol en las industrias de las resinas fenólicas. Este producto está siendo ahora producido industrialmente en la India en forma de polvo seco usando tecnología suiza del estado de la técnica (documento de patente EP 0970275 B1). Con acceso a una capacidad anual de producción de más de 10.000 toneladas métricas. Obtenible, por ejemplo, de GreenValue Enterprises LLC.

[0041] La fabricación de pasta de papel es realizada por Kuantum Papers y la recuperación de lignina (usando tecnología de GreenValue) es realizada por Greencone Environs.

Madera blanda para Kraft (Indulin AT)

Material de partida: pino de madera blanda

[0042] Descripción del proceso de fabricación de pasta de papel: el proceso kraft (también conocido como fabricación de pasta de papel kraft o proceso al sulfato) es un proceso para la conversión de madera en pulpa de madera, que consiste en fibras de celulosa casi puras, el principal componente del papel. El proceso kraft implica el tratamiento de virutas de madera con una mezcla caliente de agua, hidróxido sódico y sulfuro de sodio, conocida como licor blanco, que rompe los enlaces que unen la lignina, la hemicelulosa y la celulosa. La tecnología implica tanto etapas mecánicas como químicas. La lignina se aísla del licor negro mediante precipitación y purificación adicional.

[0043] Descripción de producto: lignina de madera blanda para kraft purificada: Indulin AT. Obtenible de, por ejemplo, Ingevity Holdings SPRL, Bélgica. La producción es en Ingevity Chemical.

Lignina de paja de hidrólisis producida por DONG Energy/Inbicon

[0044] Se procesó paja de trigo por la tecnología disponible de Inbicon. Este proceso usa un pretratamiento hidrotérmico para abrir las fibras celulósicas para la posterior hidrólisis y fermentación para producir etanol celulósico (divulgaciones de patente de Inbicon). La corriente no fermentable rica en lignina se aisló y se secó para la aplicación en asfalto (véase, por ejemplo, Le, D.M., Frosch Mogensbaek, Bitumen compositions comprising lignin, documento de patente WO 2017/088892 A1). Se han probado dos ligninas de pajas de hidrólisis. Estas se diferencian según las diferentes etapas de procesamiento para producir una lignina regular 1 y una lignina 2 más purificada.

Álamo de hidrólisis

[0045] Se trató madera de álamo por un proceso de explosión con vapor modificado para abrir las fibras lignocelulósicas para la posterior hidrólisis y fermentación para producir etanol celulósico. La corriente no fermentable rica en lignina se aisló y se secó para la aplicación en asfalto.

Métodos de análisis (1) (también descrito por Gosselink et al., 2010, Holzforschung 64(1) 2010, 193-200)

Mediante de la pureza y el contenido de impurezas

[0046] Se hidrolizó lignina por una hidrólisis con ácido sulfúrico de dos etapas empezando con H₂SO₄ 12 M a 30 °C durante 1 h, seguido por H₂SO₄ 1 M a 100 °C durante 3 h. El hidrolizado se neutralizó por carbonato cálcico hasta pH ácido como se indica por azul de bromofenol. Se separaron los monosacáridos resultantes y se cuantificaron por HPAEC-PAD en una columna y precolumna Dionex CarboPac PA1 en las siguientes condiciones: gradiente de hidróxido sódico/agua a 35 °C; caudal 1 ml min⁻¹. Se usó la adición después de la columna de NaOH 500 mM a un caudal de 0,2 ml min⁻¹ para la detección. La ceniza en la lignina se determinó después de la combustión completa a 800 °C durante 4-8 h.

[0047] Los métodos derivaron de normas de TAPPI.

Medición del intervalo de peso molecular

[0048] Se inyectaron muestras de lignina de 1 mg/ml disueltas en NaOH 0,5 M en la precolumna TSKgel PWxl, tamaño de columna: 6,0 mm de D.I. × 4 cm, tamaño de partículas: 12 µm y dos TSKgel GMPWxl conectadas en serie,

tamaño de columna: 7,8 mm de D.I. × 30 cm, tamaño de partículas: 13 µm. Las muestras se eluyeron con el mismo disolvente. Condiciones: caudal 1 ml min⁻¹, temperatura de la columna 25 °C y detección a 280 nm. Patrones para la calibración de la distribución de masa molar: poliestireno sulfonatos sódicos (intervalo de Mw: 891 a 976.000 Da) y fenol.

5

Medición de la temperatura de reblandecimiento

[0049] Se dispusieron 20 mg de lignina secada en vasos de acero herméticamente cerrados. En un DSC Pyris Perkin Elmer, las muestras se calentaron desde -40 °C hasta 190 °C con 10 °C/min. Después del recocido con 100 °C/min a -40 °C, las muestras se calentaron hasta 190 °C con 10 °C/min. La T_g se midió a partir del segundo termograma de calentamiento.

10

Medición de grupos hidroxilo fenólicos y alifáticos

[0050] En un vial de 1 ml, se mezclaron 30 mg de lignina con 100 ml de N,N-dimetilformamida (DMF)/piridina (1:1 v/v) y 100 ml de disolución de patrón interno que contenía 15 mg ml⁻¹ de ciclohexanol (patrón interno) y 2,5 mg ml⁻¹ de acetilacetato de cromo (III) en piridina. Esta suspensión se agitó durante 4-16 h a temperatura ambiente. El reactivo de derivatización (100 ml) (2-cloro-4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxafosfolano) se mezcló con 400 ml de CDCl₃ antes de la adición a la suspensión de lignina. Después de la mezcla, la mezcla se analizó por RMN (Bruker 400 MHz), con ángulo de pulso de 308, desacoplamiento inverso restringido de protones, un tiempo de retardo de 5 s y 256 barridos. La asignación de señales se realizó como se describe por Granata y Argyropoulos (J. Agric. Food Chem. 43:1538-1544, 1995; Magnetic resonance in chemistry, vol. 33, 375-382, 1995).

15

20

Medición de la resistencia en seco y la resistencia en húmedo

25

[0051] Se midieron la resistencia en seco y la resistencia en húmedo como se describe en Hossain, M. I., y Tarefder, R. A., (2013), Effects of Moisture in Asphalt Concrete, Basic Research Journal of Engineering Innovation, 1(1), pp 16-25.

Métodos de análisis (2)

30

Medición de las propiedades acústicas de las superficies de carretera

[0052] Para la medición del nivel de ruido de rodadura de los vehículos en diversos tipos de superficie de carretera, se han desarrollado dos métodos de medición en la Organización Internacional de Normalización (ISO). Esto se refiere a:

35

- Método de proximidad (CPX) (ISO 11819-2) [1]
- Método estadístico del paso de vehículos (SPB) (ISO 11819-1) [2]

40

[1] El método CPX consiste en un sistema donde se mide el ruido de un conjunto de neumáticos a una corta distancia cuando rueda sobre la superficie de la carretera. Esta medición con un 'remolque de medición de ruido' permite conocer la evolución del nivel de ruido en toda la longitud del tramo.

45

Las mediciones se llevan a cabo con dos neumáticos convencionales diferentes. El neumático de medición P1 es representativo del ruido de vehículos de motor ligeros. El resultado se presenta como CPXP. El segundo neumático es el neumático de medición H1. El resultado se presenta como CPXH y se considera que es representativo del ruido de vehículos de motor pesados.

50

[2] En la medición SPB, se registran el nivel máximo de ruido ponderado A y la velocidad del vehículo para pasos de vehículos individuales. El nivel de ruido se mide a una distancia fija desde el centro del carril de conducción a medir. La medición se lleva a cabo para al menos 100 vehículos de motor ligeros y, si es posible, 50 vehículos de motor pesados. El valor de fiabilidad al que se considera que el resultado de SPB es fiable debe ser inferior o igual a 0,3 dB (A) para los vehículos de motor ligeros. Para los vehículos de motor pesados, este valor límite es 0,8 dB (A).

55

[0053] Ambos métodos se pueden usar para determinar las propiedades acústicas de las superficies de carretera. En la presente divulgación, se usaron ambos métodos y se promediaron los resultados.

Medición de la resistencia a la rodadura

60

[0054] La resistencia a la rodadura es la energía mecánica que se convierte en calor cuando un neumático rueda una cierta distancia en la superficie de la carretera. El coeficiente de resistencia a la rodadura se define como:

$$RRC = F_{rr} / F_z,$$

65

en donde RRC es el coeficiente de resistencia a la rodadura [kg/t], F_{rr} es la fuerza que es necesaria para hacer que

el vehículo se mueva en la dirección deseada [N] y Fz es la gravedad (N).

[0055] En la fórmula anterior, el coeficiente de resistencia a la rodadura (RRC) se expresa como una unidad adimensional. Debido a que el RRC es normalmente entre el 0,5 % y el 1,5 %, escribirlo en números enteros conduce a cuatro ceros después de la coma, que puede conducir a malentendidos sobre el orden de magnitud. Por lo tanto, en la bibliografía, el RRC se da frecuentemente en porcentaje, o kg/ton.

[0056] Las mediciones de resistencia a la rodadura se llevaron a cabo con el remolque de resistencia a la rodadura de TU Gdansk de Polonia.

Medición de la desaceleración de frenado

[0057] Este método describe la determinación del valor de desaceleración de frenado para un tramo de carretera homogéneo por medio de una prueba de frenado. En este método, se usa un vehículo de medición en una superficie de carretera seca con ruedas completamente bloqueadas en una serie de frenadas de 80 a 0 km/h. El sistema de medición consiste en un vehículo de medición en el que está montado un medidor de la desaceleración de frenado que registra y guarda la desaceleración de frenado durante la frenada. Después de que el vehículo de medición se haya llevado a una velocidad de medición de 80 km/h, se pisa completamente el pedal del freno (parada de emergencia, no ABS). No se soltará el pedal del freno antes de que el vehículo se haya detenido por completo.

[0058] Los requisitos para el vehículo de medición son:

- masa 1450 ± 150 kg;
- los frenos deben ser completamente bloqueados inmediatamente cuando los frenos se pisen por completo y rápido;
- el medidor de la desaceleración de frenado debe estar lo suficientemente fijo en posición horizontal en el vehículo de medición.

[0059] Entonces se puede calcular la desaceleración promedio de frenado entre el momento de la frenada y la parada completa del vehículo.

Características de los diferentes tipos de preparado de lignina

[0060]

TIPO DE PREP. DE LIGNINA	Pureza (% en peso de contenido de lignina)	Peso molecular (g/mol)	Temperatura de reblandecimiento indicativa (DSC / °C)	Tipo y porcentaje de impurezas (% en peso)			Grupos funcionales (mmol/g)
				Hidratos de carbono	Proteínas	Ceniza	
Paja mezclada con sosa / pasto Sarkanda (P1000)	86	2400	94	2,9	4,9	1,0	5,7
Madera blanda de kraft (Indulin AT)	92	3500	100	1,7	<1	2,1	6,6
Paja de hidrólisis 1)	59	6800 ¹	100	20,2	7,1	14,5	4,3
Paja de hidrólisis 2)	68	4600 ¹	100	19,0	9,0	10,8	3,1
Álamo de hidrólisis	75	13000 ¹	ND	16,3	<1	2,3	ND
¹ = Lignina parcialmente soluble en eluyente de SEC							

Método de preparación de aglutinante de asfalto

[0061] Para cada uno de los diferentes tipos de preparado de lignina, se preparó una composición de aglutinante que se probó en asfalto de masilla de piedra y en asfalto poroso. El preparado de lignina y betún se aplicó en cantidades iguales en la composición de aglutinante. En el caso de aglutinante de asfalto de masilla de piedra, se

aplicó 1,5 % en peso de aceite Lynpave (aceite de linaza hervido), basado en el aglutinante de asfalto total, para permitir el procesamiento del bioasfalto de masilla de piedra a 130 °C.

[0062] Para preparar las composiciones de asfalto de masilla de piedra, se preparó primero una mezcla caliente de piedras, arena, carga, y una preparación de betún (ambas a 130 °C) y se mezclaron, después de lo cual el preparado de lignina en forma de polvo y el aceite vegetal se añadieron simultáneamente (a temperatura ambiente). De esta forma, una capa de betún cubre las piedras, y se logra una mejor mezcla con el preparado de lignina. La relación entre piedras, arena y carga se eligió tal que proporcionara una premezcla de SMA densa. La mezcla total se mezcló en un tambor. La composición de asfalto se densificó entonces en un girador dando las superficies de prueba deseadas.

[0063] Para preparar la composición de asfalto poroso, se preparó primero una mezcla caliente de piedras (y arena, carga) y una preparación de betún (ambas a 130 °C). La relación entre piedras, arena y carga se eligió tal que proporcionara una premezcla de asfalto poroso drenante del agua. La preparación de betún, junto con un preparado de lignina en forma de polvo, se añadió a las piedras calientes y se mezclaron en una mezcladora de doble eje. Se descubrió que no se requiere aceite vegetal para las composiciones de asfalto poroso. Posteriormente, la composición de asfalto densificó en un girador dando las superficies de prueba deseadas.

Resultados de las composiciones de aglutinante en asfalto de masilla de piedra (1)

[0064]

Nombre del tipo de lignina	Intervalo de penetración del betún + porcentajes en peso con respecto a la composición de aglutinante	Aceite Lynpave + porcentaje en composición de aglutinante	Resistencia en seco (MPa)	Resistencia en húmedo (MPa)	Relación ITRS (%)
Paja mezclada con sosa / pasto Sarkanda (P1000)	Grado de penetración 40/60 47,2 % (p/p) de betún 51,3 % (p/p) de lignina	1,5 % (p/p)	1,78	1,51	85
Madera blanda de kraft (Indulin AT)	Grado de penetración 40/60 47,2 % (p/p) de betún 51,3 % (p/p) de lignina	1,5 % (p/p)	1,40	1,22	87
Paja de hidrólisis 1	Grado de penetración 40/60 47,2 % (p/p) de betún 51,3 % (p/p) de lignina	1,5 % (p/p)	1,31	1,13	86
Paja de hidrólisis 2	Grado de penetración 40/60 47,2 % (p/p) de betún 51,3 % (p/p) de lignina	1,5 % (p/p)	1,70	1,41	83
Álamo de hidrólisis	Grado de penetración 40/60 47,2 % (p/p) de betún 51,3 % (p/p) de lignina	1,5 % (p/p)	1,26	0,48	38
Betún (control)	Grado de penetración 70/100 100 % (p/p)	0 % (p/p)	1,27	1,21	95

Resultados de las composiciones de aglutinante en asfalto de masilla de piedra (2)

[0065]

Nombre del tipo de lignina	Propiedades acústicas (reducción de ruido)	Resistencia a la rodadura	Desaceleración de frenado
Madera blanda de kraft (Indulin AT)*	4,2 dB(A) inferior al valor de referencia	3,4% inferior al valor de referencia	5,8-6,2 m/s ²
Betún (control)	set as valor de referencia	set as valor de referencia	5,2 m/s ²
Composición de asfalto SMA con 72,6 % de piedras; 14,5 % de arena; 5,8 % de carga; 4,8 % de betún; 2,0 % de preparado de lignina; 0,2 % de aceite Lynpave, todo en porcentajes en peso.			

Resultados de las composiciones de aglutinante en asfalto poroso**[0066]**

Nombre del tipo de lignina	Intervalo de penetración del betún + porcentajes en peso con respecto a la composición de aglutinante	Aceite Lynpave + porcentaje en composición de aglutinante	Resistencia en seco (MPa)	Resistencia en húmedo (MPa)	Relación ITRS (%)
Paja mezclada con sosa / pasto Sarkanda (P1000)	Grado de penetración 70/100 58 % (p/p) de betún 42 % (p/p) de lignina	0 % (p/p)	1,34	1,09	81
Madera blanda de kraft (Indulin AT)	Grado de penetración 70/100 58 % (p/p) de betún 42 % (p/p) de lignina	0 % (p/p)	1,06	0,94	89
Paja de hidrólisis 1	Grado de penetración 70/100 58 % (p/p) de betún 42 % (p/p) de lignina	0 % (p/p)	0,73	0,45	62
Paja de hidrólisis 2	Grado de penetración 70/100 58 % (p/p) de betún 42 % (p/p) de lignina	0 % (p/p)	0,92	0,72	78
Álamo de hidrólisis	Grado de penetración 70/100 58 % (p/p) de betún 42 % (p/p) de lignina	0 % (p/p)	0,62	0,34	54
Betún (control)	Grado de penetración 70/100 100 % (p/p)	0 % (p/p)	1,06	0,85	80

REIVINDICACIONES

1. Composición que comprende

- 5 - betún;
 - opcionalmente aceite vegetal o derivado del mismo;
 - preparado de lignina, en donde el preparado de lignina se **caracteriza por**
- 10 - una pureza de la lignina del 60-100 % en peso con respecto al peso del preparado de lignina; y
 - un peso molecular medio de la lignina de 1000-5000 g/mol,

en donde la composición es

- 15 a) una composición de aglutinante para preparar asfalto que comprende como máximo 90 % en peso de betún, al menos 10 % en peso de preparado de lignina y opcionalmente al menos 0,1 % en peso de aceite vegetal, con respecto al peso total de la composición de aglutinante; o
 b) una composición de asfalto que comprende como máximo 10 % en peso de betún, al menos 0,5 % en peso de preparado de lignina, al menos 60 % en peso de material de carga y opcionalmente al menos 0,05 % en peso de aceite vegetal, con respecto al peso total de la composición de asfalto.

2. Composición según la reivindicación 1, en donde el preparado de lignina se **caracteriza** además **por**

- 25 - una temperatura de reblandecimiento de al menos 95 °C, preferentemente al menos 97 °C;
 - un contenido de hidratos de carbono de como máximo el 20 % en peso, preferentemente de como máximo el 10 % en peso, con respecto al peso del preparado de lignina;
 - un contenido de proteína de como máximo el 10 % en peso, preferentemente de como máximo el 5 % en peso, con respecto al peso del preparado de lignina;
 - un contenido de ceniza de como máximo el 12 % en peso, preferentemente de como máximo el 5 % en peso, con respecto al peso del preparado de lignina; y/o
 - un contenido de grupos hidroxilo fenólicos de al menos 2 mmoles por gramo del preparado de lignina.

35 3. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones previas, en donde el aceite vegetal se elige de aceite de linaza, aceite de soja, aceite de girasol y aceite de alazor; y/o en donde el aceite vegetal tiene una viscosidad dinámica de 0,1-1600 Pa.s a 20 °C, preferentemente 0,1-100 Pa.s a 20 °C.

40 4. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones previas, en donde el betún se selecciona de betún virgen, betún reciclado o mezclas de los mismos.

45 5. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones previas, en donde la composición es un aglutinante para preparar asfalto que comprende

- al menos 10 % en peso y/o como máximo 75 % en peso de betún, preferentemente como máximo 60 % en peso de betún, con respecto al peso total de la composición;
 - al menos 25 % en peso y/o como máximo 80 % en peso de preparado de lignina, preferentemente al menos 40 % en peso de preparado de lignina, con respecto al peso total de la composición; y/o
 - al menos 0,5 % en peso y/o como máximo 10 % en peso de aceite vegetal, preferentemente al menos 1 % en peso de aceite vegetal, con respecto al peso total de la composición.

50 6. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones previas, en donde la composición es una composición de asfalto que comprende

- al menos 0,5 % en peso y/o como máximo 5 % en peso de betún, preferentemente como máximo 3 % en peso de betún, con respecto al peso total de la composición;
 - al menos 1 % en peso y/o como máximo 10 % en peso de preparado de lignina, preferentemente al menos 3 % en peso de preparado de lignina, con respecto al peso total de la composición;
 - al menos 0,1 % en peso y/o como máximo 2 % en peso de aceite vegetal, preferentemente al menos 0,2 % en peso de aceite vegetal, con respecto al peso total de la composición; y/o
 - preferentemente al menos 80 % en peso y/o como máximo 97 % en peso de material de carga, con respecto al peso total de la composición, en donde el material de carga comprende preferentemente piedras, arena y/o cascotes.

65 7. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones previas, en donde la composición es una composición de asfalto que tiene una consistencia medida por una penetración de entre 10-350 10⁻¹ mm a 25 °C según ASTM D5.

8. Pavimentación que comprende la composición según una cualquiera de las reivindicaciones previas.

9. Techado que comprende la composición según una cualquiera de las reivindicaciones previas.

10. Método de preparación de una composición de asfalto según la reivindicación 1, que comprende

- 5 (a) mezclar betún con material de carga, en donde el material de carga comprende preferentemente piedras, arena y/o cascotes;
 (b) añadir preparado de lignina y aceite vegetal a la mezcla obtenida en la etapa (a), en donde el preparado de lignina y el aceite vegetal se añaden en etapas separadas o como una premezcla, o preferentemente en donde el preparado de lignina y el aceite vegetal se añaden sustancialmente simultáneamente.

10 11. Método según la reivindicación 10, en donde la etapa (a) se realiza a una temperatura de 100-150 °C, preferentemente 120-140 °C.

15 12. Uso de un preparado de lignina para mejorar la resistencia del asfalto, en donde el preparado de lignina se **caracteriza por**

- una pureza de la lignina del 60-100 % en peso con respecto al peso del preparado de lignina; y
- un peso molecular medio de la lignina de 1000-5000 g/mol.

20 13. Uso según la reivindicación 12, en donde el preparado de lignina es como se define en la reivindicación 2.