(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 351 402**

(51) Int. Cl.:
C08L 95/00 (2006.01)
C08K 5/06 (2006.01)
C08K 5/103 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Número de solicitud europea: **05023930 .0**
(96) Fecha de presentación : **03.11.2005**
(97) Número de publicación de la solicitud: **1783173**
(97) Fecha de publicación de la solicitud: **09.05.2007**

(54) Título: **Emulsiones PIT.**

(73) Titular/es: **COGNIS IP MANAGEMENT GmbH**
Henkelstrasse 67
40589 Düsseldorf, DE

(72) Inventor/es: **Valls, Ramon y**
Merlet, Stephanie

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

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
04.02.2011

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
04.02.2011

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).

Venta de fascículos: Oficina Española de Patentes y Marcas. Pº de la Castellana, 75 – 28071 Madrid

EMULSIONES PIT

DESCRIPCIÓN

Objetivo de la invención

La presente invención se refiere a emulsiones bituminosas y, más particularmente, a emulsiones finamente divididas especiales del tipo PIT que contienen asfalto y emulsionantes seleccionados, y a un método para obtener dichas emulsiones y al uso de emulsionantes especiales para prepararlas.

Estado de la técnica

Las emulsiones asfálticas o bituminosas son materiales muy conocidos, que son útiles para construir carreteras y para otros propósitos. Sus ventajas son facilidad de manejo debido a sus viscosidades inferiores que el betún de partida, y su capacidad para aplicarse a temperaturas inferiores en la pulverización y otras técnicas. No hay problemas medioambientales debido a que durante el uso la emulsión debe romperse y el agua presente se evapora para dejar una película de asfalto o betún donde se requiera. Ejemplos de documentos que ilustran el estado de la técnica son, p. ej., EP 1189990 B1, EP 1179570 A2, US 6.451.885 B1 o EP 1111010 A1.

Existen diferentes métodos actualmente usados para la preparación de emulsiones asfálticas o bituminosas usando dispositivos mecánicos como molinos para coloides o bombas centrífugas. En los métodos convencionales, el tamaño de partícula de las emulsiones finales es típicamente de aproximadamente 4 a 10 μm. Sin embargo, este procedimiento consume tanto mucho tiempo como mucha energía y conduce a productos que tienen un tiempo de almacenamiento limitado debido a que las emulsiones así obtenidas muestran una fuerte tendencia a formar sedimentos en unos pocos días, especialmente bajo estrés térmico.

Por lo tanto, el problema que subyace bajo la presente invención ha sido desarrollar un nuevo método para preparar emulsiones asfálticas o bituminosas, que evite el uso de equipos de alta cizalladura y proporcione emulsiones con estabilidad mejorada y propiedades al menos comparables en la aplicación a carreteras. Particularmente, estas emulsiones deben mostrar un tamaño de gotícula (D50) de menos de 1 μm y un tamaño de gotícula (D90) de menos de 0,5 μm.

Descripción de la invención

La presente invención reivindica emulsiones PIT que comprenden

(a) asfalto o betún,

(b) emulsionantes no iónicos y opcionalmente

(c) coemulsionantes catiónicos y/o

(d) disolventes,

y que muestran un tamaño de gotícula (D50) de 0,01 a 1, preferiblemente de 0,1 a 0,4 μm, y preferiblemente un tamaño de gotícula (D90) de 0,1 a 0,5, más preferiblemente de 0,2 a 0,4 μm.

Sorprendentemente, se ha encontrado que las emulsiones preparadas de acuerdo con el método de temperatura de inversión de fase (PIT, por sus siglas en inglés) satisfacen excelentemente el complejo perfil de requisitos. Especialmente, la incorporación de emulsionantes no iónicos y, más particularmente, de etoxilatos de alcohol graso y/o glicéridos de ácido graso, conduce a emulsiones PIT que tienen un tamaño de gotícula medio significativamente inferior y que muestran una estabilidad al almacenamiento mejorada en comparación con otros productos que pueden encontrarse en el mercado.

Asfalto y betún

En lo siguiente, los términos asfalto y betún se emplean para describir betunes naturales o derivados del petróleo e incluyen betunes de grados de penetración bien conocidos, clases sopladas u oxidadas y betunes modificados con polímero, por ejemplo, modificados con polímeros de estireno-butadieno o polímeros de etileno-acetato de vinilo. Ejemplos son los que tienen un punto de reblandecimiento (Anillo y Bola) de 20, preferiblemente de 50° a 200°C. Particularmente adecuados son aquellos cuyo punto de reblandecimiento está entre 35 y 100, especialmente de 35° a 65° y más particularmente entre 40° y 60°C; y/o aquellos cuyo índice de penetración ASTM a 25°C es de 40 a 70.

Emulsionantes no iónicos

Emulsionantes adecuados que forman el componente (b) son, por ejemplo, tensioactivos no iónicos seleccionados de al menos uno de los siguientes grupos:

- productos de la adición de 2 a 30 moles de óxido de etileno y/o 0 a 5 moles de óxido de propileno a alcoholes grasos lineales que contienen de 8 a 22 átomos de

carbono, a ácidos grasos que contienen de 12 a 22 átomos de carbono y a alquil-fenoles que contienen de 8 a 15 átomos de carbono en el grupo alquilo;

- monoésteres y diésteres de ácido graso $C_{12/18}$ de productos de la adición de 1 a 30 moles óxido de etileno a glicerol;
- monoésteres y diésteres glicerólicos y monoésteres y diésteres de sorbitán de ácidos grasos saturados e insaturados que contienen de 6 a 22 átomos de carbono y aductos de óxido de etileno de los mismos;
- alquil-mono- y oligo-glicósidos que contienen de 8 a 22 átomos de carbono en el grupo alquilo y análogos etoxilados de los mismos;
- productos de la adición de 15 a 60 moles de óxido de etileno a aceite de ricino y/o aceite de ricino hidrogenado;
- ésteres poliólicos y, en particular, ésteres poliglicerólicos tales como, por ejemplo, polirricinoleato de poliglicerol o poli-12-hidroxiestearato de poliglicerol. También son adecuadas mezclas de compuestos de varias de estas clases;
- productos de la adición de 2 a 15 moles de óxido de etileno a aceite de ricino y/o aceite de ricino hidrogenado;
- ésteres parciales basados en ácidos grasos C6/22 lineales, ramificados, insaturados o saturados, ácido ricinoleico y ácido 12-hidroxiesteárico y glicerol, poliglicerol, pentaeritritol, dipentaeritritol, alcoholes sacáricos (por ejemplo sorbitol), alquilglucósidos (por ejemplo metilglucósido, butilglucósido, laurilglucósido) y poliglucósidos (por ejemplo celulosa);
- fosfatos de trialquilo y fosfatos de mono-, di- y/o tri-PEG-alquilo;
- alcoholes de cera de lana;
- copolímeros de polisiloxano/polialquil-poliéter y derivados correspondientes;
- ésteres mixtos de pentaeritritol, ácidos grasos, ácido cítrico y alcohol graso y/o ésteres mixtos de ácidos grasos que contienen de 6 a 22 átomos de carbono, metilglucosa y polioles, preferiblemente glicerol,
- polialquilenglicoles y
- carbonato de glicerol.

Una realización preferida de la invención se caracteriza por el uso de mezclas de al menos dos emulsionantes no iónicos, más particularmente

(b1) alcoxilatos de alcohol graso, preferiblemente etoxilatos de alcohol graso, y

(b2) glicéridos (parciales) de ácido graso.

Los alcoxilatos de alcohol graso, y más particularmente los etoxilatos de alcohol graso (componente b1), corresponden preferiblemente a la fórmula (**I**):

$$R^1O(CH_2CH_2O)_nH \quad (I)$$

en la que R^1 es un grupo alquilo y/o alquenilo lineal o ramificado que contiene de 12 a 24, y más particularmente de 16 a 22 átomos de carbono, y n es un número de 1 a 30, y más particularmente de 10 a 20. Ejemplos típicos son productos de la adición de, de media, 10 a 20 moles de óxido de etileno a alcohol cetílico, alcohol estearílico, alcohol isoestearílico, alcohol cetearílico y alcohol behenílico.

Los glicéridos parciales de ácido graso, es decir monoglicéridos, diglicéridos y mezclas industriales de los mismos, que sin embargo pueden contener pequeñas cantidades de triglicéridos procedentes de su producción y que forman el componente (b2), corresponden generalmente a la fórmula (II):

$$\begin{array}{l} CH_2O(CH_2CH_2O)_mCOR^2 \\ | \\ CHO(CH_2CH_2O)_pR^3 \\ | \\ CH_2O(CH_2CH_2O)_qR^4 \end{array} \quad (II)$$

en la que R^2CO es un grupo acilo saturado y/o insaturado, lineal o ramificado, que contiene de 6 a 22 y, preferiblemente, de 12 a 18 átomos de carbono, R^3 y R^4 tienen independientemente entre sí el mismo significado que R^2CO o representan OH, y la suma (m+p+q) es 0 o un número entre 1 y 100 y, preferiblemente, de 5 a 25, con la condición de que al menos uno de los dos sustituyentes R^3 y R^4 represente OH. Ejemplos típicos son mono- y/o di-glicéridos basados en ácido caproico, ácido caprílico, ácido 2-etilhexanoico, ácido cáprico, ácido láurico, ácido isotridecanoico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido palmitoleico, ácido esteárico, ácido isoesteárico, ácido oleico, ácido elaidico, ácido petrosélico, ácido linoleico, ácido linolénico, ácido elaeoesteárico, ácido araquídico, ácido gadoleico, ácido behénico y ácido erúcico y mezclas industriales de los mismos. Se usan preferiblemente glicéridos de ácido láurico, glicéridos de ácido palmítico, glicéridos de ácido esteárico, glicéridos de ácido isoesteárico, glicéridos de ácido oleico, glicéridos de ácido behénico y/o glicéridos de ácido erúcico, que tienen un contenido de monoglicérido de 50 a 95% en peso y,

preferiblemente, de 60 a 90% en peso. La relación en la que se usan los alcoxilatos de alcohol graso, y particularmente etoxilatos de alcohol graso, y los glicéridos (parciales) de ácido graso no es crítica dentro de amplios límites y puede ser de 90:10 a 10:90, preferiblemente de 75:25 a 25:75, y más preferiblemente de 60:40 a 40:60 partes en peso.

Coemulsionantes catiónicos

Para modificar el carácter catiónico de la emulsión, puede añadirse en este caso un emulsionante catiónico adicional. La emulsión final será catiónica e incrementará la velocidad de rotura de la emulsión cuando se añaden agregados en la aplicación a carreteras. Se prefieren emulsionantes catiónicos del tipo amidoamínico. Derivados amidoamínicos adecuados se divulgan, p. ej., en EP 1189990 A1, EP 1179570 A1, EP 1111010 A1, EP 1111009 A1 y WO 0100734 A1.

Disolventes

Es conveniente usar disolventes no polares para obtener una mejor emulsión, menos viscosidad y mejor estabilidad. Este componente (d) opcional puede seleccionarse, por ejemplo, de aceites minerales, hidrocarburos, ésteres alquílicos inferiores de ácido graso tales como, por ejemplo, los ésteres alquílicos inferiores (C_1-C_4), es decir, ésteres metílico, etílico, propílico y/o butílico de ácido caproico, ácido caprílico, ácido 2-etilhexanoico, ácido cáprico, ácido láurico, ácido isotridecanoico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido palmitoleico, ácido esteárico, ácido isoesteárico, ácido oleico, ácido elaidico, ácido petrosélico, ácido linoleico, ácido linolénico, ácido elaeoesteárico, ácido araquídico, ácido gadoleico, ácido behénico y ácido erúcico y mezclas industriales de los mismos. También son adecuados triglicéridos vegetales, por ejemplo aceite de coco, aceite de palma, aceite de almendra de palma, aceite de girasol, aceite de oliva.

Emulsiones PIT

Las emulsiones PIT de acuerdo con la presente invención puede comprender de 30 a 90, preferiblemente de 40 a 60% de agua. En una realización preferida, la composición comprende

(a) de 10 a 70, preferiblemente de 20 a 40% en peso de asfalto o betún,

(b) de 5 a 15, preferiblemente de 8 a 12% en peso de emulsionantes no iónicos,

(c) de 0 a 5, preferiblemente de 1 a 4% en peso de coemulsionantes catiónicos, y

(d) de 0 a 40, preferiblemente de 5 a 30% en peso de disolventes,

bajo la condición de que las cantidades mostradas sumen hasta 100% en peso con agua, y opcionalmente contienen otros adyuvantes y aditivos típicos.

Otro objetivo de la presente invención se dirige a un método para elaborar una emulsión de asfalto o betún finamente dividida del tipo PIT, que se caracteriza porque

(a) una mezcla acuosa de asfalto o betún, al menos un emulsionante no iónico y opcionalmente un disolvente se somete a agitación vigorosa para obtener una composición homogénea,

(b) la mezcla así obtenida que muestra un tamaño de gotícula (050) de 0,01 a 1 μm se calienta por encima de la temperatura de inversión de fase para alcanzar una emulsión PIT, y finalmente

(c) la emulsión así obtenida se enfría y opcionalmente se diluye adicionalmente con agua o una solución acuosa de un coemulsionante catiónico.

Aplicación Industrial

Finalmente, otro objetivo de la presente invención se dirige al uso de emulsionantes no iónicos, particularmente de alcoxilatos de alcohol graso y/o glicéridos de ácido graso, para preparar emulsiones asfálticas o bituminosas finamente divididas que muestran un tamaño de gotícula (050) de 0,01 a 1 μm, del tipo PIT, que se usan preferiblemente en cantidades de 5 a 15 en peso calculadas sobre la emulsión total.

Ejemplos

Ejemplos 1 a 3, Ejemplos Comparativos C1 y C2

Las emulsiones bituminosas para aplicación a carreteras 1, 2 y 3 se preparan de acuerdo con la invención mediante el método PIT mientras que las emulsiones de comparación C1 y C2 se prepararon mediante el método convencional del molino para coloides. Las emulsiones se probaron a continuación de acuerdo con pruebas estándar usadas en emulsiones bituminosas para aplicación a carreteras. Los Ejemplos C1 y C2 se elaboran con un emulsionante convencional obtenido mediante el procedimiento descrito en la patente (Patente de Cognis EP 1179570).

El procedimiento para elaborar emulsiones PIT consiste en mezclar asfalto y disolvente para obtener una mezcla homogénea. Se añaden a continuación un paquete de tensioactivo no iónico y media parte de agua, se agitan juntos y se calientan por encima de la temperatura de inversión de fase (aproximadamente 95°C). A continuación, la emulsión se enfría mientras se añade la parte restante de agua fría, que opcionalmente comprende el coemulsionante catiónico. La emulsión final se enfría hasta temperatura ambiente. La Tabla 1 muestra la composición de las emulsiones probadas. Todas las cantidades se calculan como porcentaje en peso.

Tabla 1

Composición de las emulsiones					
Formulación	**1**	**2**	**3**	**C1**	**C2**
Asfalto	14	20	14	63	63
Disolvente	21	15	21	2	2
Alcohol graso $C_{12/18}$+5EO	9,3	9,3	9,3	-	-
Monoglicérido de ácido oleico	2,3	2,3	2,3	-	-
Dimetilaminopropilamida de ácido graso $C_{12/18}$			1,0	0,25	0,75
Agua	añádase hasta 100				

El tamaño de gotícula para 50 y, respectivamente, 90% de las gotículas de la emulsión, la estabilidad y la viscosidad de Brookfield (RVT, 20°C, Husillo 1, 10 Upm) de las emulsiones así obtenidas se muestran en la Tabla 2. Con respecto a la estabilidad, las abreviaturas tienen los siguientes significados: (+++) sin sedimentación, (++) sedimentación < 1 %, (+) sedimentación < 3 %, (-) sedimentación < 5 %, (--) sedimentación > 5 %.

Tabla 2

Tamaño de gotícula, estabilidad y viscosidad de las emulsiones					
Formulación	**1**	**2**	**3**	**C1**	**C2**
Tamaño de gotícula D(50) [micras]	0,147	0,298	0,300	4,5	1,2
Tamaño de gotícula D(90) [micras]	0,319	0,408	0,440	6	4,3
Estabilidad					
- después de 1 semana	+++	+++	+++	++	++
- después de 4 semanas	+++	+++	+++	+	-
- a 1% en peso de dilución con agua	+++	+++	+++	--	--
Viscosidad [mPas]	300	350	420		

La Tabla 3 refleja las propiedades de aplicación de acuerdo con métodos de prueba NLT estándar para emulsiones bituminosas.

Tabla 3

Propiedades en la aplicación a carreteras					
Formulación	**1**	**2**	**3**	**C1**	**C2**
Penetración	excelente	excelente	excelente	sin penetración	sin penetración
pH de la Emulsión	6	6	2	1,9	1,8
Tamizado (NLT-142)	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Índice de rotura	120	140	100	40	97
Adhesión (NLT-166)	excelente	excelente	excelente	excelente	excelente
Sedimentación (NLT-140)	0 %	0 %	0 %	4 %	2,3 %

REIVINDICACIONES

1. Emulsiones PIT que muestran un tamaño de gotícula (D50) de 0,01 a 1 μm, que comprenden

(a) asfalto o betún,

(b) emulsionantes no iónicos y opcionalmente

(c) coemulsionantes catiónicos y/o

(d) disolventes.

2. Emulsiones PIT de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizadas porque muestran un tamaño de gotícula (D90) de 0,1 a 0,5 μm.

3. Emulsiones PIT de acuerdo con las reivindicaciones 1 y/o 2, caracterizadas porque comprenden como componente (b) emulsionantes no iónicos seleccionados del grupo que consiste en alcoxilatos de alcohol graso, glicéridos (parciales) de ácido graso y sus mezclas.

4. Emulsiones PIT de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 precedentes, caracterizadas porque comprenden como componente (c) opcional derivados amidoamínicos de coemulsionantes catiónicos.

5. Emulsiones PIT de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 precedentes, caracterizadas porque comprenden como componente (d) opcional disolventes seleccionados del grupo que consiste en aceites minerales, hidrocarburos, ésteres alquílicos inferiores de ácido graso y triglicéridos vegetales.

6. Emulsiones PIT de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 precedentes, caracterizadas porque comprenden de 30 a 90% de agua.

7. Emulsiones PIT de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 precedentes, caracterizadas porque comprenden

(a) de 10 a 70% en peso de asfalto o betún,

(b) de 5 a 15% en peso de emulsionantes no iónicos,

(c) de 0 a 5% en peso de coemulsionantes catiónicos, y

(d) de 0 a 40% en peso de disolventes,

bajo la condición de que las cantidades mostradas sumen hasta 100% en peso con agua, y opcionalmente otros adyuvantes y aditivos típicos.

8. Un método para elaborar emulsiones asfálticas o bituminosas finamente divididas del tipo PIT, caracterizado porque

(a) una mezcla acuosa de asfalto o betún, al menos un emulsionante no iónico y opcionalmente un disolvente se somete a agitación vigorosa para obtener una composición homogénea,

(b) la mezcla así obtenida se calienta por encima de la temperatura de inversión de fase para alcanzar una emulsión PIT, y finalmente

(c) la emulsión así obtenida, que muestra un tamaño de gotícula (D50) de 0,01 a 1 μm, se enfría y opcionalmente se diluye adicionalmente con agua o una solución acuosa de un coemulsionante catiónico.

9. Uso de emulsionantes no iónicos para preparar emulsiones asfálticas o bituminosas finamente divididas que muestran un tamaño de gotícula (D50) de 0,01 a 1 μm del tipo PIT.