



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 293 091**

51 Int. Cl.:
C08L 95/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **03799629 .5**

86 Fecha de presentación : **18.12.2003**

87 Número de publicación de la solicitud: **1572807**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **14.09.2005**

54 Título: **Procedimiento para preparar composiciones de betún/polímero con resistencia mejorada a los solventes de petróleo, composiciones así obtenidas y su uso como ligante bituminoso.**

30 Prioridad: **20.12.2002 FR 02 16312**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.03.2008

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.03.2008

73 Titular/es: **TotalFinaElf France
Tour Total - 24, cours Michelet
92800 Puteaux, FR**

72 Inventor/es: **Planche, Jean-Pascal;
Chaverot, Pierre;
Lapalu, Laurence y
Ponsardin, Mickael**

74 Agente: **Sugrañes Moliné, Pedro**

ES 2 293 091 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).

ES 2 293 091 T3

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para preparar composiciones de betún/polímero con resistencia mejorada a los solventes de petróleo, composiciones así obtenidas y su uso como ligante bituminoso.

La invención se refiere a la utilización de un copolímero olefínico funcionalizado para mejorar la resistencia a los disolventes derivados del petróleo de una composición betún/polímero, así como a la utilización de semejante composición betún/polímero para mejorar la resistencia de revestimientos a los disolventes derivados del petróleo, especialmente de revestimientos superficiales de carreteras, de recubrimientos bituminosos o de revestimientos de estanqueidad.

Es bien conocida la utilización de composiciones bituminosas como revestimientos de superficies diversas y, en particular, como tratamientos superficiales de carreteras, siempre y cuando esas composiciones presenten en combinación una determinada cantidad de características mecánicas, expuestas en detalle, por ejemplo, en el documento WO 96/15193 A.

Los betunes convencionales no presentan, sin embargo, el conjunto de calidades requeridas y por tanto se ha propuesto desde hace tiempo incorporarles polímeros, especialmente elastómeros, con vistas a modificar sus propiedades mecánicas y a formar de este modo composiciones betún/polímero que presenten las características mecánicas deseadas para la aplicación a la que están destinadas.

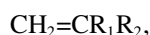
Es así como el documento WO 96/15193 A describe numerosas composiciones betún/polímero que presentan una estabilidad y propiedades mecánicas mejoradas, así como procedimientos de preparación de esas composiciones.

Es conocido, además, que los betunes son sensibles a los disolventes derivados del petróleo y que los carburantes como el gasóleo, las gasolinas y el queroseno, en particular, tienen un efecto nefasto sobre sus propiedades mecánicas. Para poner remedio a este inconveniente, se ha propuesto, por ejemplo, incorporar ceras en el betún, principalmente ceras de polietileno (ver documento WO 02/14 699).

La presente invención pretende, también, mejorar la resistencia a los disolventes derivados del petróleo, principalmente al queroseno, de composiciones bituminosas del tipo betún/polímero, pero mediante una elección acertada de los constituyentes de esas composiciones y de sus condiciones de preparación.

La invención tiene, en consecuencia, como primer objeto, la utilización de al menos un polímero olefínico funcionalizado P escogido entre los copolímeros que comprenden, en % en peso del polímero olefínico:

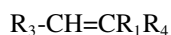
- (i) x % de unidades derivadas del etileno o del propileno,
- (ii) y % de unidades derivadas de uno o de varios monómeros de fórmula:



en la cual:

- R₁ designa H, -CH₃ o -C₂H₅, y
 - R₂ representa un radical -COOR₅, -OR₅, o -OOCR₆, donde R₅ designa un radical alquilo de C₁ a C₁₀ y, preferentemente, de C₁ a C₆,
- y R₆ representa H o un radical alquilo de C₁ a C₃,

- (iii) z % de unidades derivadas de al menos un monómero de fórmula:



en la cual:

- R₁ tiene la misma definición que anteriormente,
- R₃ designa H, -COOH o -COOR₅, teniendo R₅ el mismo significado que anteriormente,
- R₄ designa un radical -COOH, -OH,

ES 2 293 091 T3



- siendo x, y, z números como $x+y+z=100$, y
- $x > y+10$, $x > z$ y $0 \leq z \leq 20$,

para mejorar la resistencia a los disolventes derivados del petróleo de una composición betún/polímero que comprende:

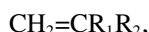
- (1) al menos un betún; y, en % en peso del betún:
- (2) entre 0,3% y 20% de un elastómero reticulable E, y
- (3) una cantidad eficaz de un agente de acoplamiento Ac apto para proporcionar una cantidad de azufre libre que represente entre 0,1% y 20% del peso del elastómero reticulable E presente en el medio de reacción,

siendo utilizado dicho polímero olefínico funcionalizado P en una cantidad comprendida entre 0,05% y 15% en peso, con respecto a la cantidad de betún (1) utilizado.

La invención tiene, además, por objeto, la utilización de semejante composición betún/polímero de resistencia mejorada a los disolventes derivados del petróleo, para mejorar la resistencia a los disolventes derivados del petróleo de revestimientos, especialmente de revestimientos superficiales de carretera, de recubrimientos bituminosos o de revestimientos de estanqueidad.

El procedimiento, que permite la mejora de una composición betún/polímero frente a los disolventes petroleros, comprende la puesta en contacto, a una temperatura comprendida entre alrededor de 100°C y alrededor de 230°C y bajo agitación, durante un tiempo de al menos 10 minutos:

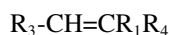
- (1) de al menos un betún;
- y, en % en peso del betún:
- (2) entre 0,3% y 20% de un elastómero reticulable E;
- (3) entre 0,05% y 15% de al menos un polímero olefínico funcionalizado P escogido entre los copolímeros que comprenden, en % en peso del polímero olefínico:
 - (i) x% de unidades derivadas del etileno o del propileno,
 - (ii) y% de unidades derivadas de uno o varios monómeros de fórmula:



en la cual:

- R_1 designa H, $-\text{CH}_3$ o $-\text{C}_2\text{H}_5$, y
 - R_2 representa un radical $-\text{COOR}_5$, $-\text{OR}_5$, o $-\text{OOCR}_6$,
- donde R_5 designa un radical alquilo de C_1 a C_{10} y, preferentemente, de C_1 a C_6 ,
y R_6 representa H o un radical alquilo de C_1 a C_3 ,

- (iii) z% de unidades derivadas de al menos un monómero de fórmula:

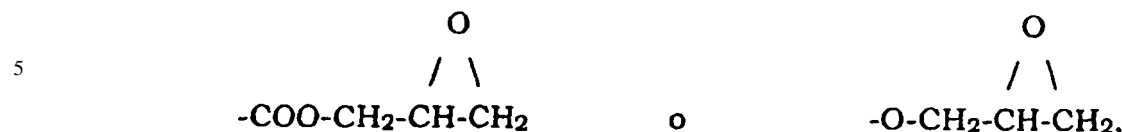


en la cual:

- R_1 tiene la misma definición que anteriormente,
- R_3 designa H, $-\text{COOH}$ o $-\text{COOR}_5$, teniendo R_5 el mismo significado que anteriormente,

ES 2 293 091 T3

- R₄ designa un radical -COOH, -OH,



- siendo x, y, z números como x+y+z=100, y

- x > y+10, x > z y 0 ≤ z ≤ 20,

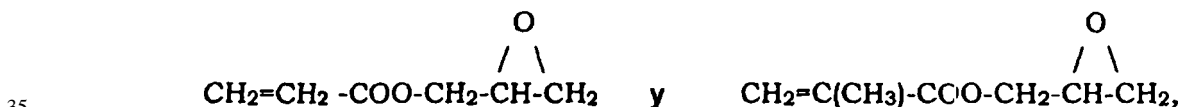
- (4) y de una cantidad eficaz de un agente de acoplamiento Ac apto para proporcionar una cantidad de azufre libre que represente entre 0,1% y 20% del peso del elastómero reticulable E presente en el medio de reacción.

Preferentemente, el elastómero reticulable E está presente en el medio de reacción en una cantidad que representa entre 0,5% y 10% del peso del betún y el polímero olefínico funcionalizado representa ventajosamente entre 0,10% y 10% en peso del betún.

Preferentemente, el agente de acoplamiento Ac representa entre 0,5% y 10% en peso del elastómero reticulable E.

El monómero de fórmula CH₂=CR₁R₂ que proporciona unidades -(CH₂-CR₁R₂)- en el copolímero olefínico P, es escogido en particular entre el acetato de vinilo y los acrilatos y metacrilatos de alquilo (preferentemente butilo), cuya fórmula es CH₂=CH-COOR₅ y CH₂=C(CH₃)COOR₅ respectivamente.

Preferentemente, el monómero de fórmula R₃-CH=CR₁R₄ que proporciona unidades -(CHR₃-CR₁R₄)- en el copolímero olefínico P es escogido en particular entre el ácido maleico y el anhídrido maleico, el ácido acrílico, el ácido metacrílico, los (met)acrilatos de glicidilo de fórmula:



el alcohol vinílico y el viniléter de glicidilo de fórmula:



Ventajosamente, los copolímeros olefínicos susceptibles de constituir el polímero P son escogidos entre:

- (i) los terpolímeros estadísticos de etileno, de acrilato o metacrilato de alquilo con resto alquilo de C₁ a C₆, como metilo, etilo, butilo y anhídrido maleico, que contienen, en peso, entre 0,5% y 40% de unidades derivadas del acrilato o del metacrilato de alquilo y entre 0,5% y 15% de unidades derivadas del anhídrido maleico, estando formado el resto de unidades derivadas del etileno;
- (ii) los terpolímeros estadísticos de etileno, de acrilato o metacrilato de alquilo con resto alquilo de C₁ a C₆, como metilo, etilo y butilo, y de acrilato o metacrilato de glicidilo, que contienen, en peso, entre 0,5% y 40% de unidades derivadas del acrilato o del metacrilato de alquilo y entre 0,5% y 15% de unidades derivadas del acrilato o del metacrilato de glicidilo, estando formado el resto de unidades derivadas del etileno;
- (iii) los polietilenos de baja densidad injertados con anhídrido maleico y los polipropilenos injertados con anhídrido maleico, que contienen, en peso, entre 0,5% y 15% de unidades injertadas derivadas del anhídrido maleico;
- (iv) los copolímeros estadísticos de etileno y de acrilato o metacrilato de glicidilo, que contienen, en peso, entre 0,5% y 15% de unidades derivadas del acrilato o del metacrilato de glicidilo, estando formado el resto de unidades derivadas del etileno.

Entre esos copolímeros olefínicos, se prefiere en particular los terpolímeros estadísticos del grupo (ii) y los copolímeros estadísticos del grupo (iv).

ES 2 293 091 T3

Más particularmente, el copolímero olefínico utilizado para constituir el polímero P tiene tal masa molecular que el índice de fluidez del copolímero, determinado según la norma ASTM D 1238 (ensayo realizado a 190°C bajo una carga de 2,16 Kg.), tiene un valor, expresado en g. por 10 minutos, comprendido entre 0,3 y 3000 y, preferentemente, entre 0,5 y 900.

El betún o mezcla de betunes, que se utiliza en la preparación de composiciones betún/polímero, se escoge ventajosamente entre los betunes que poseen una penetrabilidad con aguja a 25°C de 10 a 900 décimas de milímetro (norma EN 12591) y, preferentemente, entre 20 y 400 décimas de milímetro. Esos betunes pueden ser betunes soplados o semisoplados, e incluso ciertas fracciones de petróleo o mezclas de betunes y destilados al vacío.

El elastómero reticulable E que se utiliza para preparar las composiciones betún/polímero y que se encuentra reticulado en dichas composiciones puede escogerse entre el poliisopreno, el polibutadieno, el caucho butilo, los terpolímeros etileno/propileno/dieno (EPDM).

Ventajosamente, dicho elastómero E se escoge entre los copolímeros estadísticos o secuenciados de estireno y de un dieno conjugado como el butadieno, el isopreno, el cloropreno, el butadieno carboxilo, el isopreno carboxilo. Más particularmente, ese elastómero E consiste en uno o varios copolímeros escogidos entre los copolímeros secuenciados, principalmente di- o trisecuenciados, con o sin intermedio estadístico, de estireno y de butadieno, de estireno y de isopreno, de estireno y de cloropreno, de estireno y de butadieno carboxilado, o incluso de estireno y de isopreno carboxilado.

El copolímero de estireno y de dieno conjugado y, en particular, cada uno de los polímeros citados, poseen ventajosamente una proporción de estireno que va del 5% al 50% en peso. La masa molecular media en peso del copolímero de estireno y de dieno conjugado, y especialmente la de los copolímeros mencionados anteriormente, puede estar comprendida, por ejemplo, entre los 10.000 y los 600.000 dalton y se sitúa preferentemente entre los 30.000 y los 400.000 dalton.

El agente de acoplamiento Ac que se utiliza en la preparación de las composiciones betún/polímero según la invención puede ser escogido del grupo constituido por el azufre elemental, los polisulfuros de hidrocarbilo, los aceleradores de vulcanización donadores de azufre, las mezclas de tales productos entre ellos y/o con aceleradores de vulcanización no donadores de azufre.

El agente de acoplamiento Ac podrá ser escogido especialmente entre al menos uno de los agentes de acoplamiento descritos en EP 739 386 A, EP 799 280 A y EP 837 910 A.

El medio de reacción utilizado para la puesta en marcha del procedimiento puede formarse realizando primero una mezcla que contenga el betún o la mezcla de betunes y el elastómero reticulable E, y después incorporando a esta mezcla el agente de acoplamiento y, simultánea o posteriormente, el polímero P.

Sin embargo, según una forma de realización preferida, el medio de reacción destinado a la realización de las composiciones betún/polímero se forma utilizando una mezcla que contiene el betún o mezcla de betunes, el elastómero reticulable E y el polímero P, y después incorporando el agente de acoplamiento Ac a la mezcla obtenida.

Esta forma de realización preferida es puesta en práctica ventajosamente poniendo en contacto al principio el elastómero reticulable E y el polímero P con el betún o la mezcla de betunes, utilizando proporciones de elastómero E y de polímero P, con respecto al betún, escogidas en los intervalos definidos anteriormente y que operan a temperaturas comprendidas entre los 100 y los 230°C y bajo agitación, durante un tiempo suficiente, generalmente del orden de varias decenas de minutos hasta varias horas, para formar una mezcla homogénea. Se incorpora después a la mezcla obtenida el agente de acoplamiento, en una cantidad escogida en el intervalo definido anteriormente, y manteniendo el conjunto bajo agitación, a temperaturas comprendidas entre los 100 y los 230°C, idénticas o no a las temperaturas de mezcla del elastómero reticulable E y del polímero P con el betún o la mezcla de betunes, durante un tiempo de al menos 10 minutos y generalmente comprendido entre los 10 minutos y las 5 horas, para formar un producto de reacción que constituye la composición betún/polímero.

En la puesta en práctica preferida expuesta anteriormente, el polímero P puede incorporarse al betún o a la mezcla de betunes antes o después que el elastómero reticulable E, aunque también se puede prever una incorporación simultánea.

Como se describirá a continuación, la composición betún/polímero obtenida por el procedimiento conforme a la invención y en la cual el elastómero E es reticulado presenta propiedades muy mejoradas de resistencia a los disolventes derivados del petróleo, y principalmente al queroseno. Esta composición constituye otro objeto de la presente invención.

En el medio de reacción utilizado para realizar tal composición pueden incorporarse uno o varios aditivos, preferentemente aditivos polifuncionales, susceptibles de reaccionar con los grupos funcionales del o de los copolímeros olefínicos. Esos aditivos reactivos pueden ser, en particular, aminas, especialmente poliaminas, primarias o secundarias, alcoholes, principalmente polioles, ácidos, especialmente poliácidos, o incluso sales metálicas.

ES 2 293 091 T3

La cantidad del o de los aditivos reactivos que se incorpora al medio de reacción puede estar comprendida entre 0,01% y 10% en peso del betún presente en ese medio de reacción y, más particularmente, entre 0,05% y 5% en peso de ese betún.

5 En el medio de reacción utilizado para la puesta en práctica del procedimiento conforme a la invención, se puede incorporar igualmente en una cantidad de 1% a 40% en peso del betún un agente fluidificante, que puede consistir, especialmente, en un aceite hidrocarbonado que presenta un intervalo de destilación a presión atmosférica, determinado según la norma ASTM D86-67, comprendido entre 100 y 600°C.

10 Este aceite hidrocarbonado, que puede ser especialmente una fracción del petróleo de tipo aromático, una fracción del petróleo de tipo nafteno-aromático, una fracción del petróleo de tipo nafteno-parafínico, una fracción del petróleo de tipo parafínico, un aceite de hulla o incluso un aceite de origen vegetal, será escogida por el experto para que sea suficientemente “pesada” para limitar la evaporación en el momento de su adición al betún y a la vez suficientemente “ligera” para ser eliminada tras el vertido de la composición betún/polímero que la contiene, de modo que se encuentren las mismas propiedades mecánicas que habría presentado, tras el vertido en caliente, la composición betún-polímero preparada sin agente fluidificante.

15 Además de los aditivos reactivos y el agente fluidificante, se pueden añadir naturalmente al medio de reacción aditivos utilizados convencionalmente en las composiciones betún/polímero, como promotores de adherencia o incluso cargas.

20 En la forma de puesta en práctica del procedimiento según la invención que utiliza un aceite hidrocarbonado como el definido anteriormente como agente fluidificante, el elastómero reticulable E, el polímero P y el agente de acoplamiento Ac pueden ser incorporados al betún bajo la forma de una solución madre de esos productos en el aceite hidrocarbonado que constituye el agente fluidificante.

25 Esta solución madre se prepara mediante la puesta en contacto de los ingredientes que la componen, a saber, el aceite hidrocarbonado que sirve de disolvente, el elastómero reticulable E, el polímero P y el agente de acoplamiento Ac, bajo agitación, a una temperatura comprendida entre los 10 y los 170°C, durante un tiempo suficiente, por ejemplo de 30 a 90 minutos, para obtener una disolución completa del elastómero reticulable E, del polímero P y del agente de acoplamiento Ac en el aceite hidrocarbonado.

30 Las concentraciones respectivas del elastómero reticulable E, del polímero P y del agente de acoplamiento Ac en la solución madre pueden variar ampliamente en función, especialmente, de la naturaleza del aceite hidrocarbonado utilizado para disolver el elastómero reticulable E, el polímero P y el agente de acoplamiento Ac.

35 Para preparar las composiciones betún/polímero según la invención recurriendo a la técnica de la solución madre, se mezcla la solución madre que contiene el elastómero reticulable E, el polímero P y el agente de acoplamiento Ac, con el betún o la mezcla de betunes, operando a temperaturas comprendidas entre los 100 y los 230°C y bajo agitación, y manteniendo después la mezcla resultante bajo agitación en ese espectro de temperaturas, durante un tiempo al menos igual a 10 minutos y que va generalmente de los 10 a los 90 minutos, para obtener un producto de reacción que constituye la composición betún/polímero.

40 La cantidad de solución madre mezclada al betún es escogida para proporcionar las cantidades deseadas, con respecto al betún, de elastómero reticulable E, de polímero P y de agente de acoplamiento Ac, debiendo ser sustituidas estas cantidades en los intervalos definidos anteriormente.

45 Las composiciones betún/polímero obtenidas por el procedimiento según la invención pueden utilizarse tal cual o bien diluidas en proporciones variables con un betún o una mezcla de betunes, y/o incluso con una composición conforme a la invención con unas características diferentes, para constituir ligantes betún/polímero con las proporciones deseadas de elastómero E reticulado y de polímero P.

50 Los ligantes betún/polímero formados por composiciones betún/polímero según la invención o resultantes de la dilución de dichas composiciones por un betún o una mezcla de betunes y/o por otra composición betún/polímero según la invención, hasta las proporciones deseadas respectivamente de elastómero E reticulado y de polímero P en dichos ligantes, son aplicables, directamente o tras ser puestos en emulsión acuosa, a la realización de revestimientos de carretera de tipo tratamiento superficial, a la producción de recubrimientos aplicados en caliente o en frío, o incluso a la realización de revestimientos de estanqueidad.

55 Esas utilizaciones de las composiciones betún/polímero obtenidas por el procedimiento conforme a la invención constituyen otro objeto de esta invención.

60 Hay que señalar que, para tales utilizaciones, la dilución de una composición conforme a la invención con un betún o una mezcla de betunes, y/o incluso con una composición betún/polímero diferente, puede realizarse justo después de la obtención de esa composición, cuando se requiere una utilización casi inmediata de los ligantes betún/polímero resultantes, o tras un tiempo de almacenamiento más o menos prolongado de las composiciones betún/polímero, cuando se prevé una utilización diferida de los ligantes betún/polímero resultantes. El betún o mezcla de betunes utilizado para la dilución puede escogerse entre los betunes definidos anteriormente según convenga para la preparación de las composiciones betún/polímero.

ES 2 293 091 T3

Los siguientes ejemplos, que no tienen carácter limitativo, están destinados a ilustrar las propiedades mejoradas de resistencia a los disolventes derivados del petróleo de las composiciones conformes a la invención.

En estos ejemplos, se utilizan muestras del ligante bituminoso de 40 x 12 x 2 mm., coladas en moldes en caliente. Después de recuperar la temperatura ambiente, las muestras se pesan, y después se bañan durante 10 minutos en queroseno, después son escurridas durante 10 minutos al aire libre y pesadas de nuevo. La diferencia de masa del ligante, tras este tratamiento, con respecto a la masa inicial, se llama variación de masa relativa (en %) y es el criterio de evaluación.

Si esta variación es negativa, esto significa que el ligante ha perdido peso por disolución parcial en el queroseno. Si esta variación es positiva, esto significa que el ligante se ha hinchado al absorber queroseno.

Una variación positiva es preferible a una variación negativa, pues muestra una afinidad mucho menor del ligante hacia el queroseno. Cuanto más se acerque esta variación a 0, mejor es la resistencia al queroseno.

Ejemplo 1

(Ejemplo comparativo)

Un betún puro de clase de penetración 50/70 se somete a tres ensayos de resistencia al queroseno del tipo descrito más arriba.

Se obtienen los siguientes resultados:

	ENSAYO 1	ENSAYO 2	ENSAYO 3
Variación de masa relativa (%)	-22,1	-20,1	-19,4

Ese betún presenta, pues, una pérdida de masa media de 20,5%, con una desviación estándar de 1,4%.

Ejemplo 2

(Ejemplo comparativo)

El ligante utilizado en este ejemplo es un betún/elastómero reticulado *in situ*, que contiene 5% en peso del betún de un copolímero dibloque estireno butadieno con 25% en peso de estireno y que posee una masa molecular medida por GPC de 120.000 dalton aproximadamente.

Este ligante modificado se obtiene dispersando el polímero en un betún de clase 50/70 a 180°C bajo agitación moderada durante 2 horas, y después reticulando el conjunto con 0,13% de azufre sólido, siempre bajo agitación durante 4 horas.

Este ligante modificado es sometido a tres ensayos de resistencia al queroseno del tipo indicado arriba.

Se obtienen los siguientes resultados:

	ENSAYO 1	ENSAYO 2	ENSAYO 3
Variación de masa relativa (%)	-14,3	-14,9	-13,3

El ligante modificado de este ejemplo presenta, pues, una pérdida de masa media de 14,2%, con una desviación estándar de 0,8%.

Ejemplo 3

(Según la invención)

Se prepara un ligante modificado como en el Ejemplo 2, que contiene 4% de un copolímero dibloque estireno butadieno idéntico al del ejemplo 2 y 1% en peso de un copolímero Cf funcionalizado de etileno y de metacrilato de glicidilo [producto de la gama Lotader® comercializado por la sociedad ATOFINA].

Se obtienen los siguientes resultados:

	ENSAYO 1	ENSAYO 2	ENSAYO 3
Variación de masa relativa (%)	+14,4	+12,7	+10,8

ES 2 293 091 T3

El ligante modificado de este ejemplo presenta, pues, un aumento de masa media de 12,9%, con una desviación estándar de 1,4%.

Ejemplo 4

(Según la invención)

Se procede como en el Ejemplo 3, pero reemplazando esta vez 2% del elastómero por el mismo copolímero Cf funcionalizado.

Se somete el ligante modificado preparado de este modo a los mismos ensayos que anteriormente y se obtienen los siguientes resultados.

	ENSAYO 1	ENSAYO 2	ENSAYO 3
Variación de masa relativa (%)	+11,3	+11,7	+10,8

El ligante modificado de este ejemplo presenta, pues, un aumento de masa media de 11,3, con una desviación estándar de 0,4%.

Ejemplo 5

(Según la invención)

Se prepara un ligante modificado como en el Ejemplo 2, que contiene 4% de un copolímero dibloque estireno-butadieno idéntico al del Ejemplo 2 y 1% en peso de un terpolímero Tf funcionalizado de etileno, de metacrilato de metilo y de metacrilato de glicidilo (producto de la gama Lotader® comercializado por la sociedad ATOFINA).

Este ligante modificado se obtiene dispersando los polímeros en betún de clase 50/70 a 180°C bajo agitación moderada durante 3 horas, y después reticulando el conjunto con 0,13% de azufre sólido bajo agitación durante 2 horas, y después con 0,3% de ácido polifosfórico bajo agitación durante 2 horas.

Se obtienen los siguientes resultados:

	ENSAYO 1	ENSAYO 2	ENSAYO 3
Variación de masa relativa (%)	+12,3	+9,7	+10,9

El ligante modificado de este ejemplo presenta, pues, un aumento de masa media de 10,9% con una desviación estándar de 1,3%.

Los resultados de estos ejemplos muestran que, en el Ejemplo 2, la pérdida de masa de la composición betún/elastómero reticulado es inferior de 6% en valor absoluto a la del betún para el Ejemplo 1. Esto se traduce en una disolución menor del ligante en el queroseno y en una mejora significativa del poder de resistencia al queroseno.

Los betunes elastómeros reticulados según la invención de los Ejemplos 3, 4 y 5 han aumentado, a su vez, su peso en alrededor de un 11%.

Por otro lado, la observación visual del queroseno que queda en el recipiente que sirvió para el ensayo muestra una solución casi transparente, con una capa opaca al fondo del recipiente de 1 mm. aproximadamente, mientras que, en los dos casos anteriores, esta misma solución era negra, con una capa opaca de 2 cm. aproximadamente.

Estos ejemplos muestran claramente la superioridad de las composiciones betún/polímero según la invención, con respecto a las de la técnica anterior, en lo que se refiere a su resistencia a los disolventes derivados del petróleo como el queroseno.

REIVINDICACIONES

5 1. Utilización de al menos un polímero olefínico funcionalizado P escogido entre los terpolímeros estadísticos de etileno, de acrilato o de metacrilato de alquilo de C₁₋₆ y de acrilato o de metacrilato de glicidilo, que contiene entre 0,5% y 40% de unidades derivadas de acrilato o de metacrilato de alquilo y entre 0,5% y 15% de unidades derivadas de acrilato o de metacrilato de glicidilo, estando formado el resto de unidades derivadas de etileno y los copolímeros estadísticos de etileno y de acrilato o de metacrilato de glicidilo, que contiene entre 0,5% y 15% en peso de unidades derivadas de acrilato o de metacrilato de glicidilo, estando el resto formado de unidades derivadas de etileno para mejorar la resistencia a los disolventes derivados del petróleo de una composición betún/polímero que comprende:

10 (1) al menos un betún;

y, en % en peso del betún:

15 (2) entre 0,3% y 20% de un elastómero reticulable E, y

(3) una cantidad eficaz de un agente de acoplamiento Ac apta para proporcionar una cantidad de azufre libre que representa entre 0,1% y 20% del peso del elastómero reticulable E presente en el medio de reacción,

20 siendo utilizado dicho polímero olefínico funcionalizado P en una cantidad comprendida entre 0,05% y 15% en peso, con respecto a la cantidad de betún (1) utilizada.

25 2. Utilización según la reivindicación 1, **caracterizada** porque el elastómero reticulable E está presente en la composición betún/polímero final y en una cantidad comprendida entre 0,5% y 10% con respecto al peso del betún.

3. Utilización según una de las reivindicaciones 1 y 2, **caracterizada** porque el elastómero reticulable E se escoge entre el poliisopreno, el polibutadieno, el caucho butilo y los terpolímeros etileno/propileno/dieno.

30 4. Utilización según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizada** porque el agente de acoplamiento Ac representa entre 0,5% y 10% del peso del elastómero reticulable E.

5. Utilización según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizada** porque el polímero olefínico funcionalizado P representa entre 0,10% y 10% del peso del betún.

35 6. Utilización según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada** por el hecho de que se incorpora además en la composición uno o varios aditivos, preferentemente aditivos polifuncionales, susceptibles de reaccionar con los agrupamientos funcionales de o de los copolímeros olefínicos.

40 7. Utilización de una composición betún/polímero que contiene

(1) al menos un betún;

y, en % en peso del betún:

45 (2) entre 0,3% y 20% de un elastómero reticulable E,

(3) entre 0,05% y 15% de al menos un polímero olefínico funcionalizado P escogido entre los terpolímeros estadísticos de etileno, de acrilato o de metacrilato de alquilo de C₁₋₆ y de acrilato o de metacrilato de glicidilo, que contiene entre 0,5% y 40% de unidades derivadas de acrilato o de metacrilato de alquilo y entre 0,5% y 15% de unidades derivadas de acrilato o de metacrilato de glicidilo, estando formado el resto de unidades derivadas de etileno y los copolímero estadísticos de etileno y de acrilato o de metacrilato de glicidilo, que contiene entre 0,5% y 15% en peso de unidades derivadas de acrilato o de metacrilato de glicidilo, estando formado el resto de unidades derivadas de etileno,

55 (4) y una cantidad eficaz de un agente de acoplamiento Ac apto para proporcionar una cantidad de azufre libre que representa entre 0,1% y 20% del peso del elastómero reticulable E presente en el medio de reacción, para mejorar la resistencia a los disolventes derivados del petróleo de revestimientos, especialmente de revestimientos superficiales de carreteras, de recubrimientos bituminosos

60 o de revestimientos de estanqueidad.

8. Utilización según la reivindicación 11, **caracterizada** porque el elastómero reticulable E está presente en la composición betún/polímero final en una cantidad comprendida entre 0,5% y 10% con respecto al peso del betún.

65 9. Utilización según una de las reivindicaciones 11 y 12, **caracterizada** porque el elastómero reticulable E se escoge entre el poliisopreno, el polibutadieno, el caucho butilo y los terpolímeros etileno/propileno/dieno.

ES 2 293 091 T3

10. Utilización según una de las reivindicaciones 11 a 13, **caracterizada** porque el agente de acoplamiento Ac representa entre 0,5% y 10% del peso del elastómero reticulable E.

5 11. Utilización según una de las reivindicaciones 11 a 14, **caracterizada** porque el polímero olefínico funcionalizado P representa entre 0,10% y 10% del peso del betún.

10 12. Utilización según una cualquiera de las reivindicaciones 11 a 19, **caracterizada** porque la composición betún/polímero contiene además uno o varios aditivos, preferentemente aditivos polifuncionales, susceptibles de reaccionar con los agrupamientos funcionales del o de los copolímeros olefínicos.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65