



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 293 594**

51 Int. Cl.:
C08L 95/00 (2006.01)
C08K 5/20 (2006.01)
E01C 7/24 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **05767615 .7**
86 Fecha de presentación : **03.05.2005**
87 Número de publicación de la solicitud: **1742999**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **17.01.2007**

54 Título: **Emulsión acuosa bituminosa.**

30 Prioridad: **04.05.2004 FR 04 04758**

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: **Eiffage Travaux Publics**
2-12 rue Helene Boucher
93330 Neuilly sur Marne, FR

72 Inventor/es: **Antoine, Jean-Pierre;**
Marcilloux, Jérôme;
Plusquellec, Daniel;
Benvegnu, Thierry y
Goursaud, Fabrice

74 Agente: **Gil Vega, Víctor**

ES 2 293 594 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 2 293 594 T3

DESCRIPCIÓN

Emulsión acuosa bituminosa.

5 La invención se refiere a emulsiones acuosas bituminosas.

La utilización de emulsiones acuosas de bitumen para el mantenimiento o la fabricación de calzadas es conocida desde comienzos del siglo XX.

10 Estas tecnologías permiten utilizar el bitumen a una temperatura conocida como “fría”, es decir inferior a una temperatura de 100°C, la cual provocaría una evaporación de la fase acuosa.

En la actualidad, los agentes tensioactivos utilizados para la fabricación de estas emulsiones son de tipo aniónico, catiónico, anfótero o no iónico.

15 El agente tensioactivo más adecuado se selecciona en función de los granulados utilizados para la realización de la calzada y del grado de sollicitación de ésta.

20 En Europa, y más particularmente en Francia, está muy extendida la utilización de emulsionantes catiónicos de pH inferior a 7, ya que estos emulsionantes permiten una interacción de buena calidad con la mayor parte de los granulados disponibles.

Por otro lado, más del 70% de las emulsiones fabricadas se utilizan durante el esparcido en las técnicas de impregnación o de capa de agarre.

25 Sin embargo, se están desarrollando técnicas de revestimiento basadas en emulsiones, las cuales representan un 30% de la producción. Aunque técnicas como las gravas-emulsión y los revestimientos colados en frío se utilizan industrialmente, comienza a ser importante el desarrollo de hormigones bituminosos en frío, o más generalmente en emulsión, comienza a ser importante.

30 En todos los casos, es deseable una ruptura controlada de la emulsión después de su aplicación con el fin de controlar la evolución de las características del revestimiento.

35 Así, en el caso de impregnaciones superficiales, las características deseables de la emulsión consisten en una ruptura rápida de la emulsión después del esparcido y la formación de una película homogénea de bitumen capaz de pegar de forma casi irreversible los granulados.

Es importante observar que la ruptura de la emulsión sólo debe producirse en el momento del esparcido y no durante la fabricación, el almacenamiento o el transporte.

40 En lo que respecta a los revestimientos con la emulsión, ésta última debe permanecer estable durante el tiempo de almacenado, bombeado y luego en el mezclado con los granulados. Entonces debe producirse la ruptura de forma progresiva con el fin de permitir la realización del revestimiento, asegurando la viabilidad inmediata de la calzada. La puesta en circulación se realiza de hecho, en la mayoría de los casos, justo después de la realización.

45 Con el fin de obtener estos compromisos, las moléculas de agentes tensioactivos habitualmente utilizadas son poliaminas, amidoaminas o imidazolinás aciduladas.

50 Actualmente, gran mayoría de los agentes tensioactivos propuestos se obtienen a partir de la reacción de una poliamina con un derivado de ácido graso.

55 En todos los casos las poliaminas proceden de la industria del petróleo, mientras que, en la mayoría de los casos, los ácidos grasos son de origen animal. Algunos proveedores han desarrollado moléculas donde la cadena grasa procede de vegetales oleaginosos (colza, girasol, soja, lino, copra, palma, etc.), pero la cabeza polar aminada procede de la industria del petróleo.

60 Los únicos intentos con agentes tensioactivos al 100% vegetales se han llevado a cabo por formación de un éster a partir de un ácido graso y con una o dos unidades glucosa, denominadas normalmente como APGs (alquil-poliglucósidos). Pero estas moléculas, cuando se utilizan con el bitumen, no permiten obtener una emulsión estable.

Por tanto, la utilización de moléculas de origen vegetal presenta diversas ventajas que resultan de la utilización de materias renovables, contribuyendo a la reducción del efecto invernadero, y también de una mayor biodegradabilidad.

65 De la observación de las fichas de datos de seguridad de agentes tensioactivos tales como los descritos anteriormente se observa su muy alta toxicidad para el medio ambiente.

El fin principal de la invención es evitar estos inconvenientes medioambientales proponiendo agentes tensioactivos completamente vegetales.

ES 2 293 594 T3

A diferencia de los alquil-poliglucósidos (APG), cuya eficacia es baja, los agentes tensioactivos que utilizan glicinbetaína como cabeza polar han demostrado su alta capacidad para emulsionar el bitumen.

La glicinbetaína es un subproducto de la industria azucarera que procede de la remolacha. La cadena grasa del agente tensioactivo se deriva de los triglicéridos que constituyen los aceites vegetales. Estos triglicéridos pueden ser transesterificados con el fin de obtener un éster graso, igualmente susceptible de ser transformado en un alcohol graso o en una amina grasa, el cual reaccionará con la función carboxílica de la glicinbetaína.

El agente tensioactivo así obtenido es del tipo catiónico, el contraión procedente del ácido necesario para la síntesis.

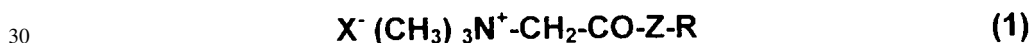
Con el fin de modificar la estabilidad de la emulsión frente a posibles variaciones de pH en la superficie de los granulados, en el marco de la invención se pueden utilizar ésteres o amidas de glicinbetaína. Debido a que el éster puede hidrolizarse a un pH superior o igual a 7, puede ser preferente el emplear la amida.

Por otro lado, la procedencia del aceite vegetal se seleccionará por razones de facilidad de manipulación. El contenido en insaturaciones está de hecho directamente relacionado con el carácter sólido o líquido del producto final.

Las cadenas grasas biodegradables procedentes de la colza, soja, girasol o del lino pueden ser ventajosamente retenidas, con frecuencia siendo los agentes tensioactivos líquidos o pastosos.

Utilizadas en proporciones idénticas a las de los agentes tensioactivos de la técnica anterior, estas moléculas conducen a emulsiones estables. Las emulsiones obtenidas con estos agentes tensioactivos presentan una buena adhesividad a los granulados, lo cual las hace particularmente interesantes como emulsiones acuosas bituminosas, en particular para trabajos en carreteras.

Más en particular, la invención se refiere a una emulsión acuosa bituminosa, que contiene el bitumen y un agente tensioactivo, en la cual el agente tensioactivo comprende al menos un compuesto de fórmula (1):



siendo X un grupo sulfonato,

siendo R un grupo monovalente de fórmula $\text{C}_{2n}\text{H}_{2(2n-m)+1}$ que contiene 2n átomos de carbono y m dobles enlaces, con $9 \leq n \leq 11$, $0 \leq m \leq 3$ cuando $n = 9$ y $0 \leq m \leq 1$ cuando $n > 9$, y

seleccionándose Z de entre un átomo de oxígeno y un grupo -NH-.

Preferentemente, el agente tensioactivo comprende al menos un compuesto seleccionado de entre aquellos de fórmulas (2), (3) y (4):

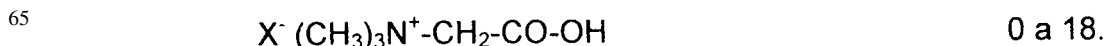
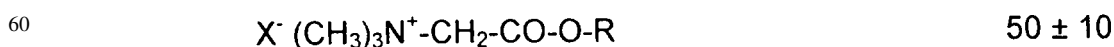


combinándose un compuesto de fórmula XH, llegado el caso, con al menos un compuesto de fórmula RNH_2 , para formar al menos un compuesto de fórmula $\text{X}^- \text{RN}^+ \text{H}_3$.

Ventajosamente, el agente tensioactivo según la invención comprende prácticamente exclusivamente los compuestos de las citadas fórmulas (1), (2), (3) y (4).

A continuación se indican las características opcionales de la invención, complementarias o de sustitución:

- $m = 0$ y los compuestos que constituyen el agente tensioactivo son los siguientes, en los porcentajes en peso indicados:



ES 2 293 594 T3

- m = 0 y los compuestos que constituyen el agente tensioactivo son los siguientes, en los porcentajes en peso indicados:

5	$X^- (CH_3)_3N^+ - CH_2 - CO - O - R$	72 ± 10
	ROH	0 a 20
	XH	0 a 18
10	$X^- (CH_3)_3N^+ - CH_2 - CO - OH$	0 a 20.

- m = 0 y los compuestos que constituyen el agente tensioactivo son los siguientes, en los porcentajes en peso indicados:

15	$X^- (CH_3)_3N^+ - CH_2 - CO - O - R$	80 ± 10
	ROH	20 ± 10 .

- m = 0 y los compuestos que constituyen el agente tensioactivo son los siguientes, en los porcentajes en peso indicados:

20	$X^- (CH_3)_3N^+ - CH_2 - CO - O - R$	70 ± 10
25	ROH	26 ± 10
	XH	0 a 14.

- m > 0 y los compuestos que constituyen el agente tensioactivo son los siguientes, en los porcentajes en peso indicados:

30	$X^- (CH_3)_3N^+ - CH_2 - CO - O - R$	48 ± 10
35	ROH	36 ± 10
	XH	14 ± 10
	$X^- (CH_3)_3N^+ - CH_2 - CO - OH$	0 a 12.

- m = 0 y los compuestos que constituyen el agente tensioactivo son los siguientes, en los porcentajes en peso indicados:

40	$X^- (CH_3)_3N^+ - CH_2 - CO - NH - R$	58 ± 10
45	$X^- RN^+H_3$	35 ± 10
	$X^- (CH_3)_3N^+ - CH_2 - CO - OH$	0 a 20.

- m > 0 y los compuestos que constituyen el agente tensioactivo son los siguientes, en los porcentajes en peso indicados:

50	$X^- (CH_3)_3N^+ - CH_2 - CO - NH - R$	56 ± 10
55	$X^- RN^+H_3$	31 ± 10
	RNH ₂	0 a 18
60	$X^- (CH_3)_3N^+ - CH_2 - CO - OH$	0 a 15.

- X se selecciona de entre grupos metanosulfonato, *para*-toluensulfonato y canfosulfonato.

- la emulsión comprende además un ácido, en particular ácido clorhídrico, en una proporción inferior al 0,25% en peso.

- la emulsión comprende además un polímero hidrosoluble, en particular alcohol polivinílico, en una proporción del 0,1 al 2% en peso de la emulsión.

ES 2 293 594 T3

En otro aspecto, la invención se refiere a la utilización de una emulsión tal como se ha definido anteriormente para la realización de enlucidos superficiales, capas de agarre, de impregnación, revestimientos densos, semidensos, colados en frío o almacenables.

5 Un primer tipo de agentes tensioactivos contenido en la emulsión según la invención es el basado en ésteres grasos de glicinbetaína.

El procedimiento de preparación de estas mezclas consiste en hacer reaccionar la glicinbetaína con 2 a 3 equivalentes molares de un ácido sulfónico y con 1 a 1,5 equivalentes molares de un alcohol graso saturado de tipo $C_{18:0}$, $C_{20:0}$ o $C_{22:0}$ o de un alcohol graso insaturado de tipo $C_{18:1}$, $C_{18:2}$, $C_{18:3}$, $C_{20:1}$ o $C_{22:1}$, representando la cifra que sigue “:” el número de enlaces carbono-carbono. La reacción de esterificación de la glicinbetaína presente en forma zwitteriónica necesita la protonación previa de su función carboxilato. El ácido de la betaína reacciona con el alcohol graso en presencia del exceso de ácido para conducir a los ésteres correspondientes. Esta reacción se realiza en ausencia de cualquier disolvente, constituyendo el alcohol graso utilizado a la vez el reactivo y el medio.

15 Preferentemente, la reacción se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 130 y 140°C, durante 6 a 8 horas. El agua formada en el transcurso de la reacción se elimina en continuo bajo presión reducida, de preferencia a entre 50 y 100 mbar.

20 Los productos de reacción brutos que resultan de la realización del procedimiento descrito permiten acceder a mezclas constituidas por ésteres grasos de la glicinbetaína, de alcohol graso residual, de ácido sulfónico residual y glicinbetaína residual, presente en forma protonada, atribuyéndose a estos constituyentes los coeficientes a, b, c y d respectivamente, cuyos valores pueden ser determinados por espectroscopía de $^1\text{H-RMN}$.

25 Cuando se utiliza un alcohol graso saturado en la reacción, la purificación rápida parcial basada en la diferencia de solubilidad entre el alcohol graso y el éster sintetizado constituye la recuperación del producto de reacción bruto con la ayuda de disolventes orgánicos tales como dietil éter, etanol o n-butanol al final de la reacción. El éster, insoluble en disolventes tales como dietil éter o etanol o parcialmente soluble en butanol, precipita y el alcohol graso se solubiliza parcialmente. Por filtración, se obtienen polvos mayoritariamente constituidos por el éster, cuya composición en masa puede determinarse por espectroscopía $^1\text{H-RMN}$.

30 Los coeficientes a, b, c y d varían según el disolvente orgánico utilizado para el lavado de los productos de reacción brutos. La utilización de alcoholes de cadenas de carbono cortas permite acceder a mezclas donde los coeficientes c y d son aproximadamente iguales a cero, utilizar dietil éter permite acceder a mezclas que presentan un porcentaje de alcohol graso saturado residual (b) bajo. La alta solubilidad de los alcoholes grasos insaturados y de sus ésteres correspondientes en los disolventes orgánicos no permite aplicar el método descrito y sólo son accesibles las mezclas en forma de productos de reacción brutos.

40 Los ésteres grasos de glicinbetaína se pueden purificar por cromatografía de las mezclas según la invención en columna de gel de sílice, con ayuda de eluyentes polares ternarios del tipo acetato de etilo/isopropanol/agua.

45 Los ésteres grasos de glicinbetaína presentan una función hidrolizable entre la cadena grasa y el amonio cuaternario. El estudio de su comportamiento en medio acuoso permite aportar una información importante con respecto a su biodegradabilidad. La estabilidad de los derivados se estudió por cromatografía en fase gaseosa, dosificando el alcohol graso producido en el transcurso de la reacción de hidrólisis en una solución tampón acuosa cuyo pH se fija en diversos valores.

50 La medida de las tensiones superficiales y de las concentraciones micelares críticas prueban que los derivados sintetizados están dotados de propiedades anfífilas, las cuales permiten utilizar las mezclas propuestas como agentes tensioactivos (en particular como emulsionantes).

La otra familia de agentes tensioactivos contenidos en la emulsión según la invención se basa en amidas grasas de glicinbetaína.

55 El procedimiento de preparación de estas mezclas recurre, en un primer momento, a la reacción de la glicinbetaína con 1 a 1,3 equivalentes molares de un ácido sulfónico y de 2 a 4 equivalentes molares de n-butanol, que constituye a la vez el reactivo y el medio, para formar el n-butil éster en forma de un sulfonato intermedio. Preferentemente, la primera etapa se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 130 y 140°C, a reflujo de n-butanol, durante 3 a 5 horas y bajo presión atmosférica. La destilación lenta del n-butanol permite la eliminación azeotrópica del agua formada en el transcurso de la reacción. A la mezcla enfriada a temperatura ambiente se añaden seguidamente de 1 a 1,2 equivalentes molares de una amina graso saturada del tipo $C_{18:0}$, $C_{20:0}$ o $C_{22:0}$ o de una amina graso insaturada de tipo $C_{18:1}$, $C_{18:2}$, $C_{18:3}$, $C_{20:1}$ o $C_{22:1}$. El medio de reacción se calienta a presión reducida para eliminar el n-butanol y la aminólisis se lleva a cabo durante 2 a 4 horas, a 130°C, entre 50 y 100 mbar.

65 La formación de sal de amina graso resultante de la protonación de la amina por exceso de ácido puede limitarse por la utilización de 0,1 a 0,4 equivalentes molares de una base orgánica fuerte y recargada, tal como dibutilamina, añadida antes que la amina graso.

ES 2 293 594 T3

Los brutos de reacción resultantes de la realización del procedimiento descrito permiten acceder a mezclas constituidas por amidas grasas de glicinbetaína, sulfonatos de la amina grasa utilizada en la aminólisis, por un pequeño residuo de amina grasa y de glicinbetaína residual presente en forma protonada, atribuyéndose a estos constituyentes los coeficientes e, f, g y h respectivamente, cuyos valores pueden ser determinados por espectroscopía ¹H-RMN.

5 Cuando en la reacción se emplea una amina grasa saturada, la purificación rápida parcial basada en la diferencia de solubilidad entre la amina grasa y la amida sintetizada constituye la recuperación del bruto de reacción, con ayuda de dietil éter, al final de la reacción. La amida y la sal de la amina grasa insolubles en el disolvente precipitan y la amina grasa se solubiliza. Por filtración se obtienen polvos mayoritariamente constituidos por amida cuya composición en masa puede ser determinada por espectroscopía ¹H-RMN. La utilización de dietil éter permite acceder a mezclas que presentan un porcentaje de amina grasa saturada residual (g) aproximadamente igual a cero. La recuperación de los brutos de reacción con ayuda de alcoholes de cadenas de carbono cortas, tales como etanol o n-butanol, produce la solubilización de los residuos.

15 La alta solubilidad de las aminas grasas insaturadas y de las amidas correspondientes en disolventes orgánicos no permite aplicar el método descrito y sólo son accesibles las mezclas en forma de productos de reacción brutos.

Las amidas grasas de glicinbetaína se pueden purificar por cromatografía de las mezclas según la invención sobre columna de gel de sílice, con ayuda de eluyentes polares ternarios de tipo acetato de etilo/isopropanol/agua.

20 La medida de las tensiones superficiales y de las concentraciones micelares críticas prueba que los derivados amida sintetizados también poseen propiedades anfífilas, las cuales permiten utilizar las mezclas propuestas como agentes tensioactivos (en particular como emulsionantes).

25 Los derivados éster y amida de la glicinbetaína presentan buenas propiedades tensioactivas, con tensiones superficiales y concentraciones micelares críticas relativamente bajas. Estos derivados según la invención presentan tensiones superficiales del mismo orden de magnitud que los agentes tensioactivos de referencia, por ejemplo los alquilpoliglucósidos (APG) mencionados anteriormente. Con relación a estos derivados comerciales, se obtienen concentraciones micelares críticas más pequeñas, lo cual presenta un interés principal. En efecto, hace falta menos producto para obtener soluciones micelares.

30 En presencia de agua, estos derivados se hidratan más o menos bien según la condensación en carbono de las cadenas. Permiten así homogeneizar una mezcla agua-aceite actuando sobre las interacciones a la vez hidrófilas (agente tensioactivo/agua) y lipófilas (agente tensioactivo/aceite). Permiten formular emulsiones muy estables, para pequeñas concentraciones en agente tensioactivo, para relaciones de agua/agente tensioactivo/aceite variables y para aceites de diferentes naturaleza (en particular metil ésteres de ácidos grasos).

Estos agentes tensioactivos monocatenarios son muy interesantes para las emulsiones acuosas bituminosas.

35 La invención se ilustra en detalle por medio de los ejemplos siguientes.

Ejemplo 1

45 *Síntesis de mesilato de betainato de octadecilo y preparación de las mezclas correspondientes*

A una suspensión de glicinbetaína (25 g, 0,213 mol) en ácido metanosulfónico (53,3 g, 0,555 mol) se añadió octadecanol (69,3 g, 0,256 mol). La mezcla así obtenida se calentó progresivamente a 130°C bajo presión reducida (50 a 60 mbar) para eliminar el agua formada en el transcurso de la reacción de esterificación. La mezcla se vuelve homogénea al cabo de 1 a 2 horas de agitación a tal temperatura. Después de 7 horas, el medio se refrigeró a temperatura ambiente.

Método A

55 El producto bruto de reacción obtenido (143 g) constituye una primera composición según la invención.

Método B

60 El producto bruto de la reacción obtenido se lavó con dietil éter (600 ml) hasta la recuperación completa del residuo. El precipitado obtenido se filtró seguidamente en un embudo Büchner y se aclaró varias veces con el mismo disolvente (2 □.200 ml). El producto se secó en vacío, obteniéndose finalmente 96 g de un polvo blanco.

Método C

65 El producto de reacción bruto obtenido se lavó con etanol (800 ml) hasta la recuperación completa del residuo. El precipitado obtenido se filtró seguidamente en un embudo Büchner y se aclaró varias veces con el mismo disolvente (2 □.200 ml). El producto se secó en vacío, obteniéndose finalmente 87 g de un polvo blanco.

ES 2 293 594 T3

Método D

El producto de reacción bruto obtenido se lavó con n-butanol (900 ml) hasta la recuperación completa del residuo. El precipitado obtenido se filtró seguidamente en un embudo Büchner y se aclaró varias veces con el mismo disolvente (200 ml). El producto se secó en vacío y finalmente se obtuvieron 42 g de un polvo ligeramente coloreado de gris.

La composición de cada mezcla se evaluó por RMN de protón midiendo las relaciones de integración entre los diferentes constituyentes. Los espectros RMN se registraron en un aparato Bruker ARX-400. Los espectros ¹H-RMN se obtuvieron a 400 MHz (s = singlete, d = doblete, t = triplete, m = multiplete, l = ancho). Los espectros ¹³C-RMN se obtuvieron a 100 MHz en la modalidad de desacoplamiento de protón. Los desplazamientos químicos se facilitan en ppm con relación al TMS interno (escala δ) y las constantes de acoplamiento (J) en Hz.

¹H-RMN del producto de reacción bruto (CDCl₃+CD₃OD, 1/1):

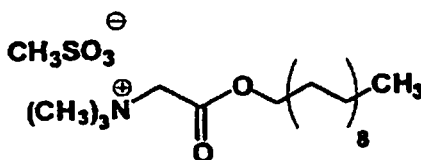
δ 0,84 (t, CH₃ éster + CH₃ alcohol, ³J 6,7 Hz), 1,22 (sl, (CH₂)₁₅CH₃ éster + (CH₂)₁₅CH₃ alcohol), 1,51 (m, CH₂CH₂O alcohol), 1,65 (m, CH₂CH₂O éster), 2,73 (s, CH₃SO₃⁻ éster + CH₃SO₃⁻ ácido + CH₃SO₃⁻ glicinbetaína), 3,29 (s, (CH₃)₃ éster + (CH₃)₃ glicinbetaína), 3,51 (t, CH₂CH₂O alcohol, ³J 6,7 Hz), 4,20 (t, CH₂CH₂O éster, ³J 6,8 Hz), 4,25 (s, CH₂CO glicinbetaína), 4,33 (s, CH₂CO éster).

Composición de las mezclas

Método de tratamiento	a	b	c	d
A	50	19	23	8
B	72	10	8	10
C	80	20	0	0
D	70	26	4	0

a, b, c y d se expresan en porcentaje en masa

El producto de reacción bruto o el producto procedente del método de tratamiento B se cromatografió en columna de gel de sílice (acetato de etilo-isopropanol-agua (6,2:3:0,8)) para proporcionar aproximadamente 70 g de mesilato de betainato de octadecilo.



C₂₄H₅₁NO₅S; M = 465,74 g/mol

Sólido blanco; rendimiento: ≅ 70%

CCM: Rf 0,39 (acetato de etilo-isopropanol-agua (6:3:1))

IR (nujol) ν (cm⁻¹): 1755 (C=O)

¹H-RMN (CDCl₃+CD₃OD, 1/1):

δ 0,83 (t, 3H, CH₃, ³J 6,7 Hz), 1,22 (sl, 30H, (CH₂)₁₅CH₃), 1,65 (m, 2H, CH₂CH₂O), 2,70 (s, 3H, CH₃SO₃⁻), 3,29 (s, 9H, (CH₃)₃), 4,20 (t, 2H, CH₂CH₂O, ³J 6,7 Hz), 4,34 (s, 2H, CH₂CO).

¹³C-RMN (CDCl₃+CD₃OD, 1/1):

δ 14,33 (CH₃), 23,17, 26,22, 28,82, 29,71, 29,88, 30,02, 30,08, 30,19, 32,45 (CH₂ alif.), 39,50 (CH₃SO₃⁻), 54,18 ((CH₃)₃), 63,46 (CH₂CH₂O), 67,27 (CH₂CO), 165,24 (CH₂CO).

ES 2 293 594 T3

Ejemplo 2

Síntesis de mesilato de betainato de 9-octadecenilo y preparación de la mezcla correspondiente

5 A una suspensión de glicinbetaína (30 g, 0,256 mol) en ácido metanosulfónico (61,523 g, 0,64 mol) se añadió alcohol oléico (96,25 g, 0,359 mol). La mezcla así obtenida se calentó progresivamente a 130°C bajo presión reducida (50 a 10 mbar) para eliminar el agua formada en el transcurso de la reacción de esterificación. La mezcla se volvió homogénea al cabo de 1 a 2 horas de agitación a tal temperatura. Después de 7 horas, el medio se refrigeró a temperatura ambiente. El producto de reacción bruto obtenido (210 g) constituye una composición según la invención.

10

¹H-RMN del producto bruto de reacción (CDCl₃):

15

δ 0,83 (t, CH₃ éster + CH₃ alcohol, ³J 6,8 Hz), 1,22 (sl, CH₃(CH₂)₆CH₂CH=CHCH₂(CH₂)₅CH₂CH₂O éster + alcohol), 1,50 (m, CH₂CH₂O alcohol), 1,64 (m, CH₂CH₂O éster), 1,94 (m, CH₂CH=CHCH₂ éster + CH₂CH=CHCH₂ alcohol), 2,74 (s, CH₃SO₃⁻ éster + CH₃SO₃⁻ ácido + CH₃SO₃⁻ glicinbetaína), 3,30 (s, (CH₃)₃ éster + (CH₃)₃ glicinbetaína), 3,51 (t, CH₂CH₂O alcohol, ³J 6,7 Hz), 4,19 (t, CH₂CH₂O éster, ³J 6,8 Hz), 4,24 (s, CH₂CO glicinbetaína), 4,32 (s, CH₂CO éster), 5,30 (m, CH₂CH=CHCH₂ éster + CH₂CH=CHCH₂ alcohol).

20

Composición de la mezcla

25

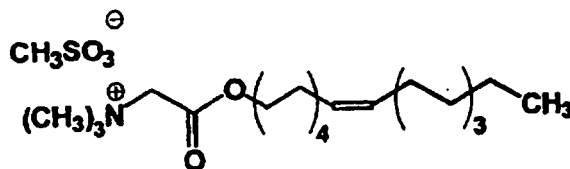
Método de tratamiento	a	b	c	d
A	48	36	14	2

a, b, c y d se expresan en porcentaje en masa

30

El bruto de reacción se cromatógrafió en columna de gel de sílice (acetato de etilo-isopropanol-agua (6,2:3:0,8 luego 6:3:1)) para proporcionar aproximadamente 100 g de mesilato de betainato de 9-octadecenilo.

35



40

C₂₄H₄₉NO₅S; M=463,72 g/mol

45

Aceite viscoso de color amarillo; rendimiento: \cong 85%

50

CCM: Rf 0,4 (acetato de etilo-isopropanol-agua (6:3:1)).

IR (nujol) ν (cm⁻¹): 1755 (C=O); 1650 (C=C)

55

¹H-RMN (CDCl₃):

δ 0,83 (t, 3H, CH₃, ³J 6,8 Hz), 1,22 (sl, 22H, CH₃(CH₂)₆CH₂CH=CHCH₂(CH₂)₅CH₂CH₂O), 1,64 (m, 2H, CH₂CH₂O), 1,94 (m, 4H, CH₂CH=CHCH₂), 2,71 (s, 3H, CH₃SO₃⁻), 3,30 (s, 9H, (CH₃)₃), 4,19 (t, 2H, CH₂CH₂O, ³J 6,8 Hz), 4,32 (s, 2H, CH₂CO), 5,31 (m, 2H, CH₂CH=CHCH₂).

60

¹³C-RMN (CDCl₃):

65

δ 14,21 (CH₃), 22,90, 25,89, 27,40, 28,49, 29,38, 29,52, 29,62, 29,73, 29,86, 29,91, 29,96, 32,13, 32,81 (CH₂ alif.), 39,27 (CH₃SO₃⁻), 54,09 ((CH₃)₃), 63,22 (CH₂CH₂O), 67,09 (CH₂CO), 129,93, 130,24 (CH₂CH=CHCH₂), 164,88 (CH₂CO).

ES 2 293 594 T3

Ejemplo 3

Síntesis de mesilato de betainilaminooctadecano y preparación de una mezcla correspondiente

5 Se obtuvo Una suspensión de glicinbetaína (25 g, 0,213 mol) en n-butanol (59 ml, 0,64 mol) en presencia de ácido metanosulfónico (22,56 g, 0,235 mol). La mezcla de reacción se llevó a reflujo en n-butanol a 140°C. El medio se volvió homogéneo al cabo de 3 a 4 horas de agitación. A la mezcla refrigerada a temperatura ambiente se añadió dibutilamina (8,27 g, 0,064 mol) y el medio se agitó 15 minutos aproximadamente. Seguidamente se añadió octadecilamina (69 g, 0,256 mol), luego se eliminó el n-butanol a presión reducida. La aminólisis se llevó a cabo a 130°C bajo
10 presión reducida (50 a 100 mbar). Después de 3 horas, el medio se refrigeró a temperatura ambiente. El producto de reacción bruto obtenido se lavó con dietil éter (1.600 ml) hasta la recuperación completa del residuo. El precipitado obtenido se filtró seguidamente en un Büchner y se aclaró varias veces con el mismo disolvente (2 □,200 ml). El producto se secó en vacío y se obtuvieron finalmente 98 g de un polvo blanco de una composición tensioactiva según la invención.

15

¹H-RMN de la mezcla obtenida (CDCl₃+CD₃OD, 1/1):

20 δ 0,90 (t, CH₃ amida + CH₃ sal de amina, ³J 6,7 Hz), 1,29 (sl, (CH₂)₁₅CH₃ amida + (CH₂)₁₅CH₃ sal de amina), 1,56 (m, CH₂CH₂NH amida), 1,67 (m, CH₂CH₂NH₃⁺ sal de amina), 2,78 (s, CH₃SO₃⁻ amida + CH₃SO₃⁻ sal de amina + CH₃SO₃⁻ glicinbetaína), 2,91 (m, CH₂CH₂NH₃⁺ sal de amina), 3,26 (m, CH₂CH₂NH amida), 3,30 (s, (CH₃)₃ glicinbetaína), 3,35 (s, (CH₃)₃ amida), 3,82 (s, CH₂CO glicinbetaína), 4,10 (s, CH₂CO amida).

25 *Composición de la mezcla*

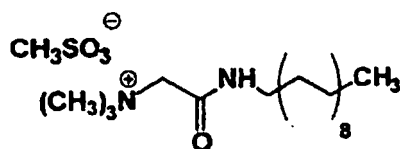
Método de tratamiento	e	f	g	h
B	58	35	0	10

e, f, g y h se expresan en porcentaje en masa de la mezcla

35

El producto procedente del método de tratamiento B se cromatografió en columna de gel de sílice (acetato de etilo-isopropanol-agua (6:3:1 luego 5:3:2)) para proporcionar aproximadamente 58 g de mesilato de betainilaminooctadecano.

40



45

C₂₄H₅₂N₂O₄S; M=464,75 g/mol

Sólido blanco; rendimiento: ≅ 60%

50

CCM: Rf 0,5 (acetato de etilo-isopropanol-agua (5:3:2))

55 IR (nujol) ν (cm⁻¹): 1680 (Amida I); 1578 (Amida II)

¹H-RMN (DMSO):

60 δ 0,86 (t, 3H, CH₃, ³J 6,8 Hz), 1,25 (sl, 30H, (CH₂)₁₅CH₃), 1,45 (m, 2H, CH₂CH₂NH), 2,37 (s, 3H, CH₃SO₃⁻), 3,10 (m, 2H, CH₂CH₂NH), 3,21 (s, 9H, (CH₃)₃), 4,05 (s, 2H, CH₂CO), 8,64 (s, 1H, NH).

¹³C-RMN (DMSO):

65 δ 13,40 (CH₃), 21,63, 24,22, 26,01, 28,27, 28,59, 30,88 (CH₂ alif.), 38,50 (CH₂NH), 39,42 (CH₃SO₃⁻), 53,35 ((CH₃)₃), 64,24 (CH₂CO), 162,66 (CH₂CO).

ES 2 293 594 T3

Ejemplo 4

Síntesis de mesilato de betainilaminooctadeceno y preparación de la mezcla correspondiente

5 Se preparó una suspensión de glicinbetaína (25 g, 0,213 mol) en n-butanol (59 ml, 0,64 mol) en presencia de ácido metanosulfónico (22,56 g, 0,235 mol). La mezcla de reacción se llevó a reflujo en n-butanol a 140°C. El medio se hizo homogéneo al cabo de 3 a 4 horas de agitación. A la mezcla refrigerada a temperatura ambiente se añadió amina oléica (68,5 g, 0,256 mol) y luego se eliminó el n-butanol a presión reducida. La aminólisis se llevó a cabo a 130-140°C bajo presión reducida (50 a 100 mbar). Después de 3 horas, el medio se refrigeró a temperatura ambiente. El
10 bruto de reacción obtenido (114 g) constituye una composición tensioactiva según la invención.

¹H-RMN del bruto de reacción (CDCl₃):

15 δ 0,86 (t, CH₃ amida + CH₃ sal de amina + CH₃ amina, ³J 6,7 Hz), 1,29 (sl CH₃(CH₂)₆CH₂CH=CHCH₂(CH₂)₅CH₂CH₂N amida + sal de amina + amina + CH₂CH₂NH₂ amina), 1,52 (m, CH₂CH₂NH amida), 1,61 (m, CH₂CH₂NH₃⁺ sal de amina), 1,98 (m, CH₂CH=CHCH₂ amida + sal de amina + amina), 2,67 (t, CH₂CH₂NH₂ amina, ³J 6,8 Hz), 2,73 (s, CH₃SO₃⁻ amida + CH₃SO₃⁻ sal de amina + CH₃SO₃⁻ glicinbetaína), 2,87 (m, CH₂CH₂NH₃⁺ sal de amina), 3,21 (m, CH₂CH₂NH amida), 3,27 (s, (CH₃)₃ glicinbetaína),
20 3,31 (s, (CH₃)₃ amida), 3,77 (s, CH₂CO glicinbetaína), 4,08 (s, CH₂CO amida), 5,30 (m, CH₂CH=CHCH₂ amida + sal de amina + amina).

Composición de la mezcla

25

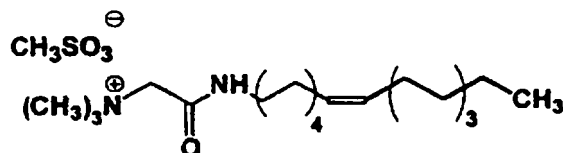
Método de tratamiento	e	f	g	h
A	56	31	8	5

30

e, f, g y h se expresan en porcentaje en masa de la mezcla

35 El producto bruto de reacción se cromatógrafió en columna de gel de sílice (acetato de etilo-isopropanol-agua (6:3:1 luego 5:3:2)) para proporcionar aproximadamente 64 g de mesilato de betainilaminooctadeceno.

40



45

C₂₄H₅₀N₂O₄S; M=462,74 g/mol

Sólido amorfo blanco; rendimiento: \cong 65%

50

CCM: Rf 0,52 (acetato de etilo-isopropanol-agua (5:3:2)).

IR (nujol) ν (cm⁻¹): 1678 (amida I); 1576 (amida II); 1640 (C=C).

55

¹H-RMN (DMSO):

δ 0,84 (t, 3H, CH₃, ³J 6,7 Hz), 1,23 (sl, 22H, CH₃(CH₂)₆CH₂CH=CHCH₂(CH₂)₅CH₂CH₂NH), 1,40 (m, 2H, CH₂CH₂NH), 1,97 (m, 4H, CH₂CH=CHCH₂), 2,33 (s, 3H, CH₃SO₃⁻), 3,08 (m, 2H, CH₂CH₂NH), 3,20 (s, 9H, (CH₃)₃), 4,07 (s, 2H, CH₂CO), 5,31 (m, 2H, CH₂CH=CHCH₂), 8,61 (s, 1H, NH).

60

¹³C-RMN (DMSO):

65 δ 14,08 (CH₃), 22,20, 26,43, 26,65, 26,69, 28,69, 28,73, 28,80, 28,92, 28,96, 29,17, 29,22, 31,38, 32,04 (CH₂ alif.), 38,66 (CH₂NH), 39,78 (CH₃SO₃⁻), 53,25 ((CH₃)₃), 63,86 (CH₂CO), 129,74, 129,75 (CH₂CH=CHCH₂), 163,19 (CH₂CO).

A continuación se proporcionan las propiedades fisico-químicas de algunos derivados según la invención.

ES 2 293 594 T3

Medida de las tensiones superficiales y de las concentraciones micelares críticas

Las medidas tensiométricas se realizaron con la ayuda de un tensiómetro de gota según el método de gota ascendente (tensiómetro TRACKER, I.T. CONCEPT).

5

10

15

20

25

Compuestos anfífilos	γ_{cmc} (mN/m)	CMC (M)
Esteres		
C _{18:0}	37,2	$8 \cdot 10^{-4}$
Amidas		
C _{18:0}	36,0	$1,4 \cdot 10^{-4}$
Ejemplos de agentes tensioactivos más utilizados		
APG (C ₁₂)	33,0	$2,6 \cdot 10^{-4}$
SDS (C ₁₂)	30,0	$8 \cdot 10^{-3}$

30 *Estabilidad de los ésteres grasos de glicinbetaína en medio acuoso*

Se estudió la estabilidad del mesilato de betainato de octadecilo en una solución tampón acuosa cuyo pH se fijó en diversos valores comprendidos entre 3 y 9. La concentración inicial en agente tensioactivo en las muestras tampón es de $3,4 \cdot 10^{-2}$ mol/l. El alcohol graso liberado en el transcurso de la reacción de hidrólisis se extrajo con dietil éter. Después de cada extracción, las muestras se centrifugaron (10.000 rpm, 10 minutos) para “romper” las emulsiones formadas. Seguidamente se analizó la solución etérea por cromatografía en fase gaseosa en columna AT1 (polidimetilsiloxano) apolar utilizando n-dodecanol como patrón interno. Las condiciones empleadas fueron las siguientes: inyector a 320°C, detector a 330°C y gradiente de temperatura en horno: 200°C (3 min), 30°C/min (4 min), 320°C (5 min). La figura única representa los resultados obtenidos.

40

Las tabla comparativa dada a continuación proporciona ejemplos de fórmulas de emulsiones acuosas bituminosas según la invención y de resultados de ensayos obtenidos con estas fórmulas en comparación con una fórmula control.

45

TABLA COMPARATIVA

50

55

60

65

	A	B	C	D	E	F	G	Control
Fórmulas:								
Bitumen %	65,00	65,00	65,00	65,00	65,00	65,00	65,00	65,00
AT1 %	0,36							
AT2 %		0,25						0,28
AT3 %					0,52			
AT4 %			0,25					
AT5 %						0,43		
AT6 %							0,45	
HCl %	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,03	0,13
Agua %	34,59	34,70	34,70	34,50	34,43	34,52	34,52	34,59

ES 2 293 594 T3

	A	B	C	D	E	F	G	Control
5	Resultados:							
	40	61	44	59	60	58	48	76
	Adhesividad							
10	75	100	90	100	100	100	100	90
	75	100	90	100	100	100	100	90
	24,3	7,5	19,9	3,8	9,8	5,4	3,5	5,9
15	2,2	2,3	2,4	2,6	1,7	2,6	3,4	2,6
	2,5	3,1	2,9	2,9	2,0	2,8	3,5	
	18,8	0,8	4,0	1,1	2,9	0,0	6,1	6,5
20	72,2	65,5	67,1	65,5	67,5	66,0	66,2	68
	0,01	0,17	0,09	0,03	0,05	0,08	0,01	0
	0,17	0,16	0,11	0,13	0,09	0,09	0,03	0
25	12	52	55	33	17	103	71	9
	34,8	34,7	35,0	35,0	35,0	34,7	34,5	35,4
30	%							

En la tabla anterior, los productos indicados en las fórmulas tienen los significados siguientes:

Bitumen: 160/220 BP Lavéra.

AT1: mesilato de betainato de octadecilo al 72%

AT2: mesilato de betainato de octadecenilo al 100% (producto purificado)

AT3: mesilato de betainato de octadecenilo al 48%

AT4: mesilato de betainilaminooctadecano al 100% (producto purificado)

AT5: mesilato de betainilaminooctadecano al 58%

AT6: mesilato de betainilaminooctadecenilo al 58%.

Los métodos operativos de los ensayos realizados en las emulsiones son los siguientes:

Para el índice de ruptura NF EN 13075-1

Para la adhesividad: NFT 66-018. Se trata del caso de emulsiones con almacenado limitado en gravillas 6/10 Diorites de la Meilleraie, lavadas y secadas. La primera parte del ensayo se realizó a temperatura ambiente y la segunda parte del ensayo a 60°C.

El diámetro medio se determinó mediante un granulómetro láser de tipo Coulter LS 100. Se expresó en micrómetros. Se trata de un modo operativo propio de la Firma solicitante.

Las medidas de pH (para la fase acuosa y la emulsión) se realizaron según un modo operativo propio del Solicitante.

La estabilidad en 7 días, expresada en %, se determinó por un modo operativo propio del Solicitante.

Los residuos sobre tamiz, expresados en %, se determinaron con un tamiz de 0,50 mm conforme a NF EN 1429.

Las partículas son aquellas comprendidas entre 0,50 mm y 0,16 mm.

ES 2 293 594 T3

El contenido en agua se determinó según NF EN 1428.

La pseudoviscosidad, expresada en s, se midió a 25°C con una boquilla de 4 mm según NFT 66-020.

5 Una emulsión acuosa bituminosa típica según la invención comprende generalmente aproximadamente de un 30 a un 80% en peso de bitumen, aproximadamente de un 20 a un 70% de agua y menos de un 2% en peso de agente tensioactivo.

10 Los valores preferentes son los siguientes: 60 a 70% en peso de bitumen, de un 30 a un 40% en peso de agua y menos de un 1% en peso de agente tensioactivo.

La emulsión puede comprender otros componentes, en especial un ácido, en particular ácido clorhídrico, en una proporción inferior al 0,25% en peso.

15 La preparación de la emulsión se realizó por simple mezclado de sus constituyentes. El agente tensioactivo se disolvió en agua previamente a la puesta en emulsión. Se procedió de igual manera para los demás aditivos, tales como ácidos o polímeros hidrosolubles.

20 El bitumen utilizado puede ser puro o estar modificado por el aporte de polímeros. Por otro lado, puede ser fluido (adición de una sustancia susceptible de fluidificarlo) o no.

La puesta en contacto bajo alto cizallamiento, por ejemplo por medio de un molino, una turbina o un mezclador estático, permitió obtener la emulsión acuosa de bitumen deseada.

25 La emulsión bituminosa de la invención es útil, ante todo, para la preparación de revestimientos de carreteras por la puesta en contacto con granulados apropiados, tales como gravillas, etc.

30 En el caso de una impregnación superficial, la emulsión se extenderá sobre la calzada en forma de película por medio de un camión especialmente concebido para la pulverización de cantidades controladas de emulsión. Sobre la marcha, los granulados son a su vez extendidos. La ruptura de la emulsión permite la evacuación del agua, pero igualmente la impermeabilización de la calzada y el pegado de los granulados. Estos últimos permitirán restablecer una rugosidad superficial propicia para una buena adherencia de los vehículos automóviles a la carretera.

35 La puesta en contacto emulsión/granulados puede igualmente realizarse por medio de un amasador con aporte o no de aditivos que permitan optimizar la calidad del revestimiento, así como la velocidad de ruptura de la emulsión. Se habla entonces de revestimientos con la emulsión.

40 Ejemplo 5

Realización de un revestimiento

45 Utilizado solo, el mesilato de betainato de octadecilo (MBO) conduce a emulsiones a utilizar especialmente para el esparcido. Por el contrario, es posible utilizar conjuntamente un polímero hidrosoluble de tipo alcohol polivinílico (PVOH) con el fin de estabilizar la emulsión de bitumen. Un compromiso de formulación permite ajustar el índice de ruptura a un valor suficiente para obtener un buen revestimiento controlando la velocidad de ruptura debido a la presencia de MBO.

50 De esta forma es posible fabricar la emulsión siguiente:

	- bitumen 5070	60%
55	- MBO	0,44 %
	- PVOH	0,7 %
	- HCl	0,05 %
60	- H ₂ O	38,81 %

65

ES 2 293 594 T3

Esta emulsión presenta las características siguientes:

5	- pH	2,0
	- diámetro medio Laser LS 100 (mm)	2,2
	- índice de ruptura	140
10	- residuo sobre tamiz 0,5 mm (%)	0,54
	- partículas entre 0,5 y 0,16 mm (%)	0,02

Con esta formulación, una formulación 0/6 de granulados Delage:

15	- 0/2	35
	- 6/10	30
20	- 0/4	17,5
	- 4/6	17,5

25 ha podido ser perfectamente revestida con un 8,8% de emulsión, presentando una velocidad de ruptura satisfactoria para la realización en calzada.

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

1. Emulsión acuosa bituminosa que contiene bitumen y un agente tensioactivo **caracterizada** porque el agente tensioactivo comprende al menos un compuesto de fórmula (1)



siendo X un grupo sulfonato,

siendo R un grupo monovalente de fórmula $\text{C}_{2n}\text{H}_{2(2n-m)+1}$ que contiene 2n átomos de carbono y m dobles enlaces, con $9 \leq n \leq 11$, $0 \leq m \leq 3$ cuando $n = 9$ y $0 \leq m \leq 1$ cuando $n > 9$, y

seleccionándose Z de entre un átomo de oxígeno y un grupo -NH-.

2. Emulsión según la reivindicación 1, en la cual el agente tensioactivo comprende al menos un compuesto seleccionado de entre aquellos de fórmulas (2), (3) y (4)



combinándose un compuesto de fórmula XH llegado el caso con al menos un compuesto de fórmula RNH_2 para formar al menos un compuesto de fórmula $\text{X}^- \text{RN}^+\text{H}_3$.

3. Emulsión según la reivindicación 2, en la cual el agente tensioactivo comprende prácticamente exclusivamente compuestos de las indicadas fórmulas (1), (2), (3) y (4).

4. Emulsión según una de las reivindicaciones 2 y 3, en la cual $m = 0$ y los compuestos que constituyen el agente tensioactivo son los siguientes, en los porcentajes en peso indicados:



5. Emulsión según una de las reivindicaciones 2 y 3, en la cual $m = 0$ y los compuestos que constituyen el agente tensioactivo son los siguientes, en los porcentajes en peso indicados:



6. Emulsión según una de las reivindicaciones 2 y 3, en la cual $m = 0$ y los compuestos que constituyen el agente tensioactivo son los siguientes, en los porcentajes en peso indicados:



ES 2 293 594 T3

7. Emulsión según una de las reivindicaciones 2 y 3, en la cual $m = 0$ y los compuestos que constituyen el agente tensioactivo son los siguientes, en los porcentajes en peso indicados:

5	$X^- (CH_3)_3N^+-CH_2-CO-O-R$	70 ± 10
	ROH	26 ± 10
	XH	0 ± 14 .

10 8. Emulsión según una de las reivindicaciones 2 y 3, en la cual $m > 0$ y los compuestos que constituyen el agente tensioactivo son los siguientes, en los porcentajes en peso indicados:

15	$X^- (CH_3)_3N^+-CH_2-CO-O-R$	48 ± 10
	ROH	36 ± 10
	XH	14 ± 10
20	$X^- (CH_3)_3N^+-CH_2-CO-OH$	$0 \text{ a } 12$.

9. Emulsión según una de las reivindicaciones 2 y 3, en la cual $m = 0$ y los compuestos que constituyen el agente tensioactivo son los siguientes, en los porcentajes en peso indicados:

25	$X^- (CH_3)_3N^+-CH_2-CO-NH-R$	58 ± 10
	$X^- RN^+H_3$	35 ± 10
30	$X^- (CH_3)_3N^+-CH_2-CO-OH$	$0 \text{ a } 20$.

10. Emulsión según una de las reivindicaciones 2 y 3, en la cual $m > 0$ y los compuestos que constituyen el agente tensioactivo son los siguientes, en los porcentajes en peso indicados:

35	$X^- (CH_3)_3N^+-CH_2-CO-NH-R$	56 ± 10
	$X^- RN^+H_3$	31 ± 10
	RNH ₂	$0 \text{ a } 18$
40	$X^- (CH_3)_3N^+-CH_2-CO-OH$	$0 \text{ a } 15$.

11. Emulsión según una de las reivindicaciones anteriores, en la cual X se selecciona de entre los grupos metano-sulfonato, *para*-toluensulfonato y canfosulfonato.

45 12. Emulsión según una de las reivindicaciones anteriores, las cuales comprenden aproximadamente de un 30 a un 80% en peso de bitumen, aproximadamente de un 20 a un 70% en peso de agua y menos de un 2% en peso de agente tensioactivo, preferentemente de un 60 a un 70% en peso de bitumen, de un 30 a un 40% en peso de agua y menos de un 1% en peso de agente tensioactivo.

50 13. Emulsión según la reivindicación 12, que comprende además un ácido, en particular ácido clorhídrico, en una proporción inferior al 0,25% en peso de la emulsión.

55 14. Emulsión según una de las reivindicaciones 12 y 13, que comprende además un polímero hidrosoluble, en particular alcohol polivinílico, en una proporción de 0,1 a 2% en peso de la emulsión.

60 15. Utilización de una emulsión bituminosa según una de las reivindicaciones anteriores para la realización de enlucidos superficiales, capas de agarre, impregnación, revestimientos densos, semidensos, colados en frío o almacenables.

60

65

Estudio de la estabilidad del mesilato de betainato de octadecilo

