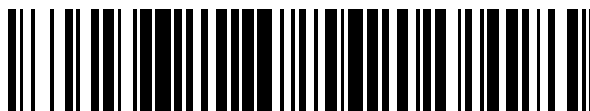


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 388 202**

51 Int. Cl.:  
**C08C 19/04** (2006.01)  
**C08C 19/20** (2006.01)  
**C08C 19/22** (2006.01)  
**C08C 19/24** (2006.01)  
**C08F 8/06** (2006.01)  
**C08F 8/32** (2006.01)  
**C08F 8/34** (2006.01)  
**C08L 95/00** (2006.01)  
**C08L 53/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08829045 .7**  
96 Fecha de presentación: **17.07.2008**  
97 Número de publicación de la solicitud: **2178924**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **28.04.2010**

54 Título: **Composiciones alquitrán/polímero con reticulaciones termorreversibles**

30 Prioridad:  
**24.07.2007 FR 0705367**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**10.10.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**10.10.2012**

73 Titular/es:  
**TOTAL RAFFINAGE MARKETING  
24 COURS MICHELET  
92800 PUTEAUX, FR y  
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE - CNRS**

72 Inventor/es:  
**CHAVEROT, Pierre;  
GODIVIER, Charlotte;  
LEIBLER, Ludwik;  
ILIOPOULOS, Ilias y  
LEACH, Amanda Kathryn**

74 Agente/Representante:  
**Carpintero López, Mario**

ES 2 388 202 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Composición alquitrán/polímero con reticulaciones termorreversibles

**Campo técnico**

5 La presente invención pertenece al campo de los alquitranes/polímeros. Más específicamente, se refiere a composiciones alquitrán/polímero reticuladas de forma termorreversible.

La invención se refiere igualmente a la utilización de estas composiciones alquitrán/polímero en el campo de las aplicaciones viarias, especialmente en la fabricación de aglutinantes para firmes, y en el campo de las aplicaciones industriales. La invención se refiere también al procedimiento de preparación de estas composiciones alquitrán/polímero reticuladas de forma termorreversible.

10 **Antecedentes de la técnica**

El uso de alquitrán en la fabricación de materiales para aplicaciones viarias e industriales es conocido desde hace mucho: el alquitrán es el principal aglutinante hidrocarbonado usado en el campo de la construcción viaria o de la ingeniería civil. Para que se pueda usar como aglutinante en estas aplicaciones diferentes, el alquitrán debe presentar determinadas propiedades mecánicas y, especialmente, propiedades elásticas o cohesivas. Puesto que el alquitrán sólo en general no es suficientemente elástico o cohesivo, se añaden al alquitrán polímeros que pueden estar eventualmente reticulados. Estos polímeros, reticulados o no, aportan a las composiciones alquitrán/polímero propiedades elásticas y cohesivas mejoradas. Generalmente, la reticulación es irreversible; una vez que ha tenido lugar la reticulación, no es posible volver al estado inicial existente antes de la reacción de reticulación. Las composiciones alquitrán/polímero reticuladas también presentan buenas propiedades mecánicas, pero la viscosidad de las mismas es muy elevada. De hecho, las dos características « propiedades mecánicas », por una parte, y « fluidez », por otra, son antinómicas. Las propiedades mecánicas (elasticidad y cohesión) se ven favorecidas por grandes longitudes de cadena, es decir, por una reticulación de las cadenas poliméricas. La fluidez se ve favorecida por una corta longitud de cadena, es decir, por una ausencia de reticulación o por poca reticulación de las cadenas poliméricas. Según las aplicaciones previstas, es necesario encontrar una solución de compromiso entre las propiedades mecánicas y la fluidez jugando con el grado de reticulación o con la naturaleza de las reticulaciones.

**Técnica anterior**

Las reticulaciones según la técnica anterior son, en la mayoría de los casos, reticulaciones irreversibles en base a la formación de enlaces covalentes entre las cadenas poliméricas. Por tanto, una de las reticulaciones más usadas en el campo de los alquitranes es la reticulación con azufre o vulcanización. En la reticulación con azufre, las cadenas más o menos cortas de azufre (en general de 2 a 8 átomos de azufre) unen de forma covalente las cadenas poliméricas. Jugando con la naturaleza química del dador de azufre y/o del polímero, con la temperatura, con la concentración de polímero y/o de dadores de azufre, el solicitante ha desarrollado y patentado, por tanto, un gran número de composiciones alquitrán/polímero reticuladas que tienen propiedades claramente mejoradas respecto al alquitrán sin polímero y respecto a la mezcla física alquitrán/polímero no reticulada. Entre las patentes del solicitante se pueden citar, concretamente, los documentos de referencia siguientes: FR2376188, FR7818534, EP0799280 y EP0690892.

Recientemente se han desarrollado nuevos polímeros con reticulaciones termorreversibles. La mayor parte de estas reticulaciones termorreversibles se logran mediante enlaces covalentes termorreversibles. También existen reticulaciones termorreversibles que se logran mediante enlaces coordinados o enlaces iónicos.

40 De este modo, en el documento JP 11106578 se describe la modificación de una poliolefina con un anhídrido de un ácido, que reacciona en presencia de alcoholes para formar enlaces tipo éster termorreversibles.

En el documento EP 870793 se describe una mezcla de un primer polímero que al menos tiene dos grupos funcionales ácido y un segundo polímero que tiene al menos dos grupos funcionales amina, de modo que se forman grupos amida estables a baja temperatura y disociables a alta temperatura.

45 En el documento FR2558845 se describe la reacción entre un divinil éter y un copolímero con grupos funcionales ácido. El acilo obtenido es estable a baja temperatura y se descompone al aumentar la temperatura.

Otros polímeros con reticulaciones termorreversibles son polímeros que comprenden unidades de ácido carboxílico que se unen de forma reversible a metales (documentos JP 50139135, JP 51019035 y JP 56014573).

En otros, intervienen enlaces iónicos lábiles entre grupos ácido y amina (documentos JP 52065549 y JP57158275).

50 En el documento US 5087652 se describen mezclas de alquitrán que comprenden de 0,1 a 5 % en peso de un polímero de cloropreno. Los polímeros de cloropreno pueden contener hasta un 13 % en peso de 2,3-diclorobutadieno-1,3, un monómero de vinilo o mezclas de los mismos. Los polímeros de cloropreno son polímeros

de cloropreno modificados por mecarptanos o disulfuros xantógenos de dialquilo o de dialcoxi y tienen un contenido en gel de 10 a 50 % en peso y, preferentemente, de 20 a 40 % en peso.

En el documento EP1350813 se describe un alquitrán modificado con los polímeros que comprenden de 0,5 % a 10 % de un copolímero con una estructura en peine que comprende un tronco y, al menos, un injerto.

## 5 Objetivos de la invención

En estas circunstancias, la presente invención se refiere a la obtención de composiciones alquitrán/polímero reticuladas de forma termorreversible.

10 Otro objetivo de la invención es proponer composiciones alquitrán/polímero que presentan, a las temperaturas de utilización, las propiedades de las composiciones alquitrán/polímero reticuladas de forma irreversible, concretamente en cuanto a elasticidad y/o cohesión, y que presentan, a las temperaturas de aplicación, una viscosidad reducida.

Otro objetivo de la invención es proponer un procedimiento sencillo de preparación de composiciones alquitrán/polímero reticuladas de forma termorreversible.

## Breve descripción

15 El solicitante ha desarrollado nuevas composiciones alquitrán/polímero con reticulaciones termorreversibles. Las composiciones alquitrán/polímero obtenidas presentan, a las temperaturas de utilización, las propiedades de las composiciones alquitrán/polímero con reticulaciones clásicas y, a las temperaturas de aplicación, las propiedades de las composiciones alquitrán/polímero no reticuladas.

20 En primer lugar, la invención se refiere a una composición alquitrán/polímero que comprende al menos un alquitrán y al menos un polímero injertado **PG** que comprende una cadena principal polimérica **P** resultante de la copolimerización de unidades de butadieno y de unidades de estireno y al menos un injerto lateral **G** unido a la cadena principal polimérica, comprendiendo el injerto una cadena hidrocarbonada saturada, lineal o ramificada, de al menos 18 átomos de carbono, en el que el polímero **PG** se obtiene mediante la reacción entre al menos un doble enlace del polímero **P** y una función tiol del injerto **G**.

25 Preferentemente, la cadena hidrocarbonada saturada, lineal o ramificada, de al menos 18 átomos de carbono tiene como fórmula general  $C_nH_{2n+1}$ , en la que  $n$  representa un número entero mayor o igual a 18, preferentemente que varía entre 18 y 110.

30 La presente solicitud describe el polímero injertado **PG** que resulta de la reacción entre al menos un grupo funcional reactivo de un polímero **P** y un grupo funcional reactivo de un injerto **G**, eligiendo los grupos funcionales reactivos del polímero **P** y del injerto **G** entre grupos con dobles enlaces, epóxidos, anhídridos de ácidos, ácidos carboxílicos, ésteres, amidas, tioles, alcoholes y aminas.

La presente solicitud describe el polímero **P** que resulta de la polimerización de unidades que comprenden grupos funcionales reactivos elegidos entre grupos con dobles enlaces, epóxidos, anhídridos de ácidos, ácidos carboxílicos, ésteres, amidas, tioles, alcoholes y aminas, en concreto grupos con dobles enlaces.

El polímero **P** resulta concretamente de la copolimerización de unidades butadieno y de unidades de estireno

35 La presente solicitud describe los restos dieno conjugado elegidas entre las que constan de 4 a 8 átomos de carbono por cada monómero, por ejemplo, butadieno, 2-metil-1,3-butadieno (isopreno), 2,3-dimetil-1,3-butadieno, 1,3-pentadieno y 1,3-hexadieno, cloropreno y sus mezclas, en concreto butadieno.

40 La presente solicitud describe los restos del hidrocarburo aromático monovinílico elegidas entre estireno, o-metil estireno, p-metil estireno, p-tert-butilestireno, 2,3-dimetil-estireno,  $\alpha$ -metil estireno, vinil naftaleno, vinil tolueno, le vinil xileno y similares o sus mezclas, en concreto estireno.

Preferentemente, la cadena principal polimérica del polímero **P** comprende dobles enlaces, en concreto dobles enlaces vinílicos laterales procedentes de la adición 1-2 de unidades de dieno conjugado, en concreto unidades butadieno.

Preferentemente, el polímero **P** tiene un contenido en peso de estireno del 5% al 50%.

45 Preferentemente, el polímero **P** tiene un contenido en peso de butadieno del 50% al 95%.

Preferentemente, el polímero **P** tiene un contenido en peso de unidades con dobles enlaces vinílicos laterales procedentes de la adición 1-2 de butadieno del 5% al 50%.

Según una forma de realización, el injerto **G** tiene como fórmula general  $C_nH_{2n+1}-XH$ , en la que  $X$  representa un átomo de azufre, un átomo de oxígeno o el grupo NH y  $n$  representa un número entero que varía entre 18 y 110.

Según otra forma de realización, el injerto **G** tiene como fórmula general  $C_nH_{2n+1}-(OCH_2CH_2)_m-XH$ , en la que X representa un átomo de azufre, un átomo de oxígeno o el grupo NH, n representa un número entero que varía entre 18 y 110 y m representa un número entero que varía entre 1 y 20.

- 5 Preferentemente, el polímero injertado **PG** se obtiene mediante reacción entre al menos un doble enlace del polímero P, en concreto un doble enlace vinílico lateral procedente de la adición 1-2 de una unidad dieno conjugado del polímero P, y un grupo funcional reactivo de un injerto **G** elegido entre los grupos funcionales tiol.

Preferentemente, el polímero injertado **PG** se obtiene mediante reacción entre al menos un doble enlace del polímero P, en concreto un doble enlace vinílico lateral procedente de la adición 1-2 de una unidad butadieno del polímero P, y un grupo funcional tiol, preferentemente terminal, de un injerto **G**.

- 10 Preferentemente, el polímero injertado **PG** se obtiene mediante reacción entre al menos un doble enlace del polímero P, en concreto un doble enlace vinílico lateral procedente de la adición 1-2 de una unidad butadieno del polímero P, y un injerto **G** de fórmula general  $C_nH_{2n+1}-XH$ , en la que X representa un átomo de azufre, un átomo de oxígeno o un grupo NH y n representa un número entero que varía de 18 a 110.

Preferentemente, el polímero injertado **PG** comprende al menos dos injertos por cada cadena polimérica principal.

- 15 Preferentemente, el contenido de polímero injertado **PG**, en peso, respecto al alquitrán es del 0,1 al 30%, preferentemente del 1 al 10%.

La composición alquitrán/polímero comprende además al menos un fundente.

El alquitrán se elige entre residuos de destilación atmosférica, residuos de destilación a vacío, residuos de viscosidad reducida, residuos de soplado, residuos de desasfaltado, sus mezclas y sus combinaciones.

- 20 La invención se refiere además a un procedimiento de preparación de composiciones alquitrán/polímero reticuladas de forma termorreversible. Se han concebido dos procedimientos de preparación. En el procedimiento denominado « ex-situ », se introduce el polímero injertado **PG** en el alquitrán. En el procedimiento denominado « in-situ », se introduce el polímero P y el injerto **G** en el alquitrán, teniendo lugar la reacción de injerto en el alquitrán.

Preferentemente, el procedimiento de preparación *ex situ* es tal que:

- 25 a) se introduce alquitrán en un recipiente equipado con medios de mezclado y se lleva el alquitrán hasta una temperatura comprendida entre 90 y 220°C, preferentemente entre 140 y 180°C.

b) se introduce del 0,1 al 30 %, preferentemente del 0,1 al 10 %, en masa de polímero injertado **PG** respecto a la masa de alquitrán,

- 30 c) se calienta la composición hasta una temperatura comprendida entre 90 y 220°C, preferentemente entre 140 y 180°C, con agitación, hasta la obtención de una composición alquitrán/polímero final homogénea.

Preferentemente, el procedimiento de preparación *in situ* es tal que:

a) se introduce alquitrán en un recipiente equipado con medios de mezclado y se lleva el alquitrán hasta una temperatura de entre 90 y 220°C, preferentemente entre 140 y 180°C,

- 35 b) se introduce del 0,1 al 30 %, preferentemente del 0,1 al 10 %, en masa de un polímero P y del 0,1 al 30 %, preferentemente del 0,1 al 10 %, en masa de un injerto G, respecto a la masa de alquitrán,

c) se calienta la composición hasta una temperatura comprendida entre 90 y 220°C, preferentemente entre 140 y 180°C, con agitación, hasta la obtención de una composición alquitrán/polímero final homogénea.

La invención se refiere finalmente al uso de las composiciones alquitrán/polímero según la invención para fabricar aglutinantes bituminosos que se pueda aplicar en forma anhidra, en forma de emulsión o en forma de alquitrán fundido. A continuación, estos aglutinantes bituminosos se pueden asociar como mezcla con granulados para fabricar un revestimiento superficial, un recubrimiento en caliente, un recubrimiento en frío, un recubrimiento aplicado en frío o una emulsión de grava. Las aplicaciones de composiciones alquitrán/polímero según la invención se pueden utilizar en aplicaciones viarias y/o industriales para fabricar una capa de rodamiento, un revestimiento de estanqueidad, una membrana o una capa de impregnación.

#### 45 **Descripción detallada**

Las composiciones alquitrán/polímero comprenden un polímero injertado **PG**. Por polímero injertado se entiende un polímero que comprende una cadena principal polimérica e injertos laterales unidos a esta cadena. Los injertos están unidos directamente a la cadena principal del polímero. La cadena principal polimérica se obtiene mediante polimerización de varios monómeros. Los injertos se unen después a la cadena principal polimérica, tras la polimerización de la misma, mediante una reacción química. De ello resulta un enlace covalente entre los injertos y

la cadena principal del polímero. Los polímeros injertados según la invención se obtienen, por tanto, mediante polimerización e unión posterior de los injertos y no por polimerización de monómeros que comprendan ya los injertos.

5 El polímero injertado **PG** según la invención resulta de la reacción entre al menos un grupo funcional reactivo de un polímero **P** y un grupo funcional reactivo de un injerto **G**.

Los grupos funcionales reactivos que se encuentran en el polímero **P** y/o en el injerto **G** se eligen entre grupos con dobles enlaces, epóxidos, anhídridos de ácidos, ácidos carboxílicos, ésteres, amidas, tioles, alcoholes y aminas.

10 En concreto, los grupos funcionales reactivos que se encuentran en el polímero se eligen entre grupos con dobles enlaces. Preferentemente, los grupos funcionales reactivos que se encuentran en el injerto **G** se eligen entre epóxidos, anhídridos de ácidos, ácidos carboxílicos, ésteres, amidas, tioles, alcoholes y aminas, preferentemente tioles, alcoholes y aminas, preferentemente tioles.

15 El o los grupos funcionales reactivos presentes en el polímero **P** se sitúan a lo largo de la cadena del polímero **P**, mientras que los grupos funcionales reactivos del injerto **G** son preferentemente terminales, es decir, están situados en los extremos de la molécula. Preferentemente, el injerto **G** solo tiene un grupo funcional reactivo, mientras que el polímero **P** posee varios grupos funcionales reactivos. Los injertos están unidos directamente a la cadena principal del polímero por reacción entre los grupos funcionales reactivos, mediante un enlace covalente.

20 Los polímeros según la invención resultan de la polimerización (homopolimerización, copolimerización, terpolimerización...) de unidades (o monómeros) que comprenden grupos funcionales reactivos elegidos entre grupos con dobles enlaces, epóxidos, anhídridos de ácidos, ácidos carboxílicos, ésteres, amidas, tioles, alcoholes y aminas, en concreto grupos con dobles enlaces.

25 Entre los polímeros que se pueden usar según la invención se pueden citar, por ejemplo, polibutadienos, poliisoprenos, cauchos de butilo, poliacrilatos, polimetacrilatos, policloroprenos, polinorbornenos, copolímeros de etileno y de acetato de vinilo, copolímeros de etileno y de acrilato de metilo, copolímeros de etileno y de acrilato de butilo, copolímeros de etileno y de anhídrido maléico, copolímeros de etileno y de metacrilato de glicidilo, copolímeros de etileno y de acrilato de glicidilo, terpolímeros etileno/propeno/dieno (EPDM), terpolímeros acrilonitrilo/butadieno/estireno (ABS), terpolímeros etileno/acrilato o metacrilato de alquilo/acrilato o metacrilato de glicidilo y, concretamente, terpolímero etileno/acrilato de metilo/metacrilato de glicidilo y terpolímeros etileno/acrilato o metacrilato de alquilo/anhídrido maléico y, concretamente, terpolímero etileno/acrilato de butilo/anhídrido maleico.

30 Los polímeros **P** pueden igualmente ser polímeros descritos en las patentes EP1572807, EP0837909 y EP1576058 del solicitante.

35 La presente solicitud describe que los polímeros **P** preferidos son los polímeros que resultan, concretamente, de la polimerización de unidades dieno, preferentemente dienos conjugados. Por tanto, estos polímeros se obtienen a partir de al menos una unidad (o monómero) dieno, preferentemente dieno conjugado. En una variante de la invención, los polímeros pueden resultar de la homopolimerización únicamente de unidades dieno, preferentemente dienos conjugados. En estos polímeros, a lo largo de la cadena polimérica, podremos encontrar varios dobles enlaces resultantes de homopolimerización de unidades dieno, preferentemente dienos conjugados. Tales polímeros son, por ejemplo, polibutadienos, poliisoprenos, poliisobutenos, policloroprenos, pero también cauchos de butilo, que se obtienen por concatenación de copolímeros de isobuteno y de isopreno. También se podrán encontrar copolímeros o terpolímeros obtenidos a partir de unidades dieno tales como unidades butadieno, isopreno, isobuteno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno, 1,3-pentadieno, 1,3-hexadieno o cloropreno.

45 La presente solicitud describe que los polímeros podrán resultar también de la copolimerización o terpolimerización de unidades dieno, preferentemente dieno conjugado, y de otras unidades que contengan otros grupos funcionales reactivos. Estos grupos funcionales reactivos se elegirán, por ejemplo, entre grupos con dobles enlaces, epóxidos, anhídridos de ácidos, ácidos carboxílicos, ésteres, amidas, tioles, alcoholes y aminas, en concreto grupos con dobles enlaces.

Por tanto, los polímeros se podrán obtener a partir de unidades dieno, preferentemente dieno conjugado, y de unidades tales como unidades de acetato de vinilo, acrilato de metilo, acrilato de butilo, anhídrido maléico, metacrilato de glicidilo, acrilato de glicidilo y norborneno. Los polímeros también se podrán obtener a partir de unidades dieno, preferentemente dieno conjugado, y de unidades con dobles enlaces.

50 Se pueden usar polímeros tales como los terpolímeros etileno/propeno/dieno (EPDM) y los terpolímeros acrilonitrilo/butadieno/estireno (ABS).

La presente solicitud describe que los polímeros según la invención obtenidos a partir de al menos una unidad (o monómero) dieno, preferentemente dieno conjugado, se podrán igualmente, tras la polimerización, hidrogenar o hidrogenar parcialmente.

La presente solicitud describe que los polímeros **P** preferidos son los polímeros que poseen a lo largo de su cadena principal dobles enlaces. Se pueden citar, por ejemplo, homopolímeros tales como polibutadienos o poliisoprenos. También son polímeros preferidos los polímeros resultantes exclusivamente de la copolimerización de unidades dieno conjugado y de unidades de un hidrocarburo aromático monovinílico.

- 5 Entre las unidades dieno conjugado se pueden citar, por ejemplo, las que constan de 4 a 8 átomos de carbono por cada monómero, como butadieno, 2-metil-1,3-butadieno (isopreno), 2,3-dimetil-1,3-butadieno, 1,3-pentadieno y 1,2-hexadieno o cloropreno. Las unidades dieno conjugado preferidas son unidades butadieno.

- 10 Entre las unidades del hidrocarburo aromático monovinílico se pueden citar, por ejemplo, estireno, o-metil estireno, p-metil estireno, p-tert-butilestireno, 2,3-dimetil-estireno,  $\alpha$ -metil estireno, vinil naftaleno, vinil tolueno o vinil xileno. Las unidades de hidrocarburos aromáticos monovinílicos preferidas son unidades estireno.

Los polímeros preferidos son los polímeros resultantes de la copolimerización de unidades butadieno y de unidades estireno.

- 15 Los grupos funcionales reactivos presentes en el polímero **P** tras la reacción de polimerización son, preferentemente, grupos con dobles enlaces. Según el tipo de polimerización de las unidades dieno conjugado, mediante una adición 1-2 o mediante una adición 1-4, los dobles enlaces reactivos del polímero **P** son de dos tipos.

Los primeros resultan de la adición 1-4 de dienos conjugados y los segundos de la adición 1-2 de dienos conjugados.

- 20 Los dobles enlaces procedentes de la adición 1-2 de dienos conjugados son dobles enlaces vinílicos laterales. Los grupos funcionales reactivos presentes en el polímero **P** tras la reacción de polimerización son, preferentemente, dobles enlaces vinílicos laterales procedentes de la adición 1-2 de unidades dieno conjugado.

En concreto, los grupos funcionales reactivos presentes en el polímero **P** tras la reacción de polimerización son dobles enlaces vinílicos laterales procedentes de la adición 1-2 de unidades butadieno.

- 25 Los polímeros **P** preferidos son copolímeros en bloque a base de estireno y de butadieno. Tienen ventajosamente un contenido en peso de estireno del 5% al 50% y un contenido en peso de butadieno del 50% al 95%. Ventajosamente, el polímero **P** tiene un contenido en peso de unidades con dobles enlaces vinílicos laterales procedentes de la adición 1-2 de butadieno del 5% al 50%. La masa molecular media en peso del polímero **P** puede estar comprendida, por ejemplo, entre 10.000 y 600.000 daltons y es, preferentemente, de entre 30.000 y 400.000 daltons.

- 30 El injerto **G** comprende una cadena hidrocarbonada saturada, lineal o ramificada, de al menos 18 átomos de carbono, preferentemente de al menos 22 átomos de carbono, preferentemente de al menos 30 átomos de carbono. Preferentemente, la cadena hidrocarbonada saturada del injerto es lineal. La cadena hidrocarbonada saturada del injerto tiene como fórmula general  $C_nH_{2n+1}$ , en la que n representa un número entero mayor o igual a 18, preferentemente que varía entre 18 y 110, preferentemente que varía entre 18 y 90, preferentemente que varía entre 18 y 50, preferentemente que varía entre 20 y 40, preferentemente entre 25 y 30. Preferentemente, el injerto **G** tiene como fórmula general  $C_nH_{2n+1}-XH$ , en la que X representa un átomo de azufre, un átomo de oxígeno o un grupo NH y n representa un número entero que varía entre 18 y 110, preferentemente que varía entre 18 y 90, preferentemente que varía entre 18 y 50, preferentemente que varía entre 20 y 40, preferentemente entre 25 y 30.

- 40 La presente solicitud describe que cuando X es un átomo de azufre, el injerto **G** tiene como fórmula general  $C_nH_{2n+1}-SH$  y n varía entre 18 y 110, preferentemente entre 18 y 90, preferentemente entre 18 y 50, preferentemente entre 20 y 40, preferentemente entre 25 y 30.

La presente solicitud describe que cuando X es un átomo de oxígeno, el injerto **G** tiene como fórmula general  $C_nH_{2n+1}-OH$  y n varía entre 18 y 110, preferentemente entre 18 y 90, preferentemente entre 18 y 50, preferentemente entre 20 y 40, preferentemente entre 25 y 30.

- 45 Cuando X representa el grupo NH, el injerto **G** tiene como fórmula general  $C_nH_{2n+1}-NH_2$  y n varía entre 18 y 110, preferentemente entre 18 y 90, preferentemente entre 18 y 50, preferentemente entre 20 y 40, preferentemente entre 25 y 30.

Preferentemente, el injerto **G** de fórmula general  $C_nH_{2n+1}-XH$  se elige entre los tioles siguientes:  $C_{18}H_{37}-SH$ ,  $C_{40}H_{81}-SH$ ,  $C_{70}H_{141}-SH$  y/o  $C_{90}H_{181}-SH$ .

- 50 La presente solicitud describe que el injerto **G** también puede tener como fórmula general la fórmula general siguiente:  $C_nH_{2n+1}-(OCH_2CH_2)_m-XH$ , en la que X representa un átomo de azufre, un átomo de oxígeno o un grupo NH, n representa un número entero que varía entre 18 y 110 y m representa un número entero que varía entre 1 y 20; preferentemente n representa un número entero que varía entre 18 y 90, preferentemente que varía entre 18 y 50, preferentemente que varía entre 20 y 40, preferentemente entre 25 y 30.

La presente solicitud describe que, preferentemente, el injerto **G** de fórmula general  $C_nH_{2n+1}-(OCH_2CH_2)_m-XH$  se elige entre los alcoholes siguientes:

-  $CH_3-(CH_2)_{32}-(OCH_2CH_2)_3-OH$ ,

-  $CH_3-(CH_2)_{49}-(OCH_2CH_2)_4-OH$ ,

5 -  $CH_3-(CH_2)_{32}-(OCH_2CH_2)_{11}-OH$ ,

-  $CH_3-(CH_2)_{49}-(OCH_2CH_2)_{16}-OH$ .

10 La presente solicitud describe que el polímero injertado **PG** se obtiene mediante reacción entre al menos un doble enlace del polímero **P**, en concreto un doble enlace vinílico lateral procedente de la adición 1-2 de un dieno conjugado del polímero **P**, y un grupo funcional elegido entre los grupos funcionales tiol, alcohol o amina del injerto **G**.

En concreto, la presente solicitud describe que el polímero injertado **PG** se obtiene mediante reacción entre al menos un doble enlace vinílico lateral procedente de la adición 1-2 de una unidad dieno conjugado del polímero **P** y un grupo funcional tiol, preferentemente terminal, de un injerto **G**.

15 En concreto, el polímero injertado **PG** se obtiene mediante reacción entre al menos un doble enlace vinílico lateral procedente de la adición 1-2 de una unidad butadieno del polímero **P** y un grupo funcional tiol, preferentemente terminal, de un injerto **G**.

20 La presente solicitud describe que el polímero injertado **PG** se obtiene mediante reacción entre al menos un doble enlace vinílico lateral procedente de la adición 1-2 de una unidad butadieno del polímero **P** y un injerto **G** de fórmula general  $C_nH_{2n+1}-XH$ , en la que X representa un átomo de azufre, un átomo de oxígeno o un grupo NH y n representa un número entero que varía entre 18 y 110, preferentemente que varía entre 18 y 90, preferentemente que varía entre 18 y 50, preferentemente que varía entre 20 y 40, preferentemente entre 25 y 30.

Más preferentemente, el polímero injertado **PG** se obtiene mediante reacción entre al menos un doble enlace vinílico lateral procedente de la adición 1-2 de una unidad butadieno del polímero **P** y un injerto **G** elegido entre los tioles siguientes:  $C_{18}H_{37}-SH$ ,  $C_{40}H_{81}-SH$ ,  $C_{70}H_{141}-SH$  y/o  $C_{90}H_{181}-SH$ .

25 La presente solicitud describe que el polímero injertado **PG** se obtiene mediante reacción entre al menos un doble enlace del polímero **P**, en concreto un doble enlace vinílico lateral procedente de la adición 1-2 de un dieno conjugado del polímero **P**, y un grupo funcional alcohol, preferentemente terminal, de un injerto **G**.

30 La presente solicitud describe que el polímero injertado **PG** se obtiene mediante reacción entre al menos un doble enlace vinílico lateral procedente de la adición 1-2 de una unidad butadieno del polímero **P** y un injerto **G** de fórmula general  $C_nH_{2n+1}-(OCH_2CH_2)_m-OH$ , en la que n representa un número entero que varía entre 18 y 110 y m representa un número entero que varía entre 1 y 20; preferentemente n representa un número entero que varía entre 18 y 90, preferentemente que varía entre 18 y 50, preferentemente que varía entre 20 y 40, preferentemente entre 25 y 30.

35 La presente solicitud describe que el polímero injertado **PG** se obtiene mediante reacción entre al menos un doble enlace vinílico lateral procedente de la adición 1-2 de una unidad butadieno del polímero **P** y un injerto **G** elegido entre los alcoholes siguientes:

-  $CH_3-(CH_2)_{32}-(OCH_2CH_2)_3-OH$ ,

-  $CH_3-(CH_2)_{49}-(OCH_2CH_2)_4-OH$ ,

-  $CH_3-(CH_2)_{32}-(OCH_2CH_2)_{11}-OH$ ,

-  $CH_3-(CH_2)_{49}-(OCH_2CH_2)_{16}-OH$ .

40 Estaremos dentro del ámbito de la invención cuando el polímero **P** reaccione en primer lugar con una especie reactiva que comprenda un grupo funcional elegido entre los grupos funcionales alquenos, dienos, epóxidos, anhídridos de ácidos, ácidos carboxílicos, ésteres, amidas, tioles, alcoholes y/o aminas primarias y, solamente después, con un injerto **G** tal como se define en la invención.

45 Según la invención, el polímero **PG** comprende al menos un injerto lateral. Preferentemente, el número medio de injertos por cada cadena polimérica principal es superior a 2.

Preferentemente, el polímero **PG** comprende del 3 al 55% en moles de injertos **G**, preferentemente del 5 al 35% en moles, más preferentemente del 10 al 20% en moles. Preferentemente, el polímero **PG** comprende del 10 al 55% en masa de injertos **G**, preferentemente del 15 al 35% en masa, más preferentemente del 10 al 20% en masa.

- 5 Cuanto mayor es el contenido en peso en el polímero **PG** de unidades con dobles enlaces vinílicos laterales procedentes de la adición 1-2 de butadieno (por ejemplo, del orden del 30% en masa, en lugar del 10% en masa, para un polímero **PG** es un polímero que tiene un gran contenido en peso de unidades con dobles enlaces vinílicos laterales procedentes de la adición 1-2 de butadieno), mayor es el grado de sustitución y el polímero **PG** comprende más injertos **G**.
- Estos injertos pueden tener todos la misma estructura química o tener estructuras químicas diferentes en el polímero injertado **PG**. Por tanto, en una misma cadena polimérica principal pueden coexistir injertos de diferente longitud de cadena. Así, por ejemplo, el polímero injertado **PG** puede comprender al menos un injerto que comprenda una cadena lateral  $C_{18}H_{37}$ - y al menos un injerto que comprenda una cadena lateral  $C_{70}H_{141}$ -.
- 10 Sin quedar ligado a la teoría siguiente, estos son los injertos **G** que permiten una reticulación termorreversible. La reticulación resulta del acoplamiento de los polímeros injertados **PG** mediante los injertos **G** (de forma más precisa, mediante las cadenas hidrocarbonadas de los injertos **G**). Este acoplamiento permite definir zonas cristalinas entre los injertos **G** del polímero injertado **PG**. Estas zonas cristalinas son estables a baja temperatura. Cuando la temperatura aumenta, estas zonas cristalinas se funden y recristalizan cuando la temperatura disminuye. A baja temperatura las interacciones de las zonas cristalinas de los injertos **G** acercan las cadenas del polímero injertado **PG**, que están ahora reticuladas. Cuando las zonas cristalinas de los injertos se funden, las cadenas del polímero injertado **PG** se alejan y ya no están reticuladas.
- 15 De este modo, cuando se añade alquitrán a los polímeros injertados **PG** según la invención, se obtienen composiciones alquitrán/polímero que están reticuladas de forma reversible y, más concretamente, de forma termorreversible.
- 20 Por reticulación termorreversible de las composiciones alquitrán/polímero según la invención se entiende una reticulación que se traduce en los fenómenos siguientes:
- a baja temperatura, por ejemplo, a las temperaturas de funcionamiento, los injertos **G** de los copolímeros injertados **PG** están asociados entre sí y forman puntos de reticulación. La red polimérica formada confiere a la composición alquitrán/polímero buenas propiedades mecánicas, concretamente en cuanto a elasticidad y cohesión.
  - en caliente, un aumento de la temperatura provoca la ruptura de los puntos de reticulación y, por consiguiente, la disociación de las cadenas poliméricas. La red polimérica desaparece y la composición alquitrán/polímero vuelve a tener una baja viscosidad y, por tanto, una buena fluidez.
  - una disminución de temperatura permite que se formen de nuevo los puntos de reticulación. El fenómeno es termorreversible.
- 30 Las composiciones alquitrán/polímero según la invención están constituidas por al menos un alquitrán y al menos un polímero injertado **PG**.
- Los polímeros injertados **PG** introducidos en el alquitrán se han descrito anteriormente.
- 35 Los polímeros injertados **PG** representan del 0,1 al 30% en peso respecto al alquitrán. Según una forma de realización preferida, los polímeros injertados **PG** representan del 1 al 10% en peso, respecto al alquitrán, preferentemente del 1 al 5% en peso respecto al alquitrán.
- Las composiciones alquitrán/polímero según la invención pueden contener alquitranes procedentes de diferentes orígenes. En primer lugar, se pueden citar alquitranes de origen natural, contenidos en los yacimientos de alquitrán naturales, de asfalto natural o de arenas bituminosas.
- 40 Los alquitranes según la invención también son alquitranes procedentes del refinado del petróleo bruto. Los alquitranes proceden de la destilación atmosférica y/o a vacío del petróleo. Estos alquitranes pueden ser eventualmente de soplado, de viscosidad reducida y/o de desasfaltados. Los alquitranes pueden ser alquitranes de grado duro o grado blando. Los diferentes alquitranes obtenidos por los procedimientos de refinado se pueden combinar entre sí para obtener el mejor compromiso técnico.
- 45 Los alquitranes utilizados pueden igualmente ser alquitranes fluidizados por la adicción de disolventes volátiles, fundentes de origen petrolífero, fundentes carboquímicos y/o fundentes de origen vegetal. Los fundentes utilizados pueden comprender ácidos grasos en las posiciones de  $C_6$  a  $C_{24}$  en forma de ácido, éster o amida en combinación con una fracción hidrocarbonada.
- 50 La invención se refiere además a un procedimiento de preparación de composiciones alquitrán/polímero reticuladas de forma termorreversible. Se pueden concebir dos procedimientos de preparación: un procedimiento denominado *ex-situ* y un procedimiento denominado *in-situ*.
- Por procedimiento *ex-situ*, se entiende un procedimiento en el que la unión de injertos **G** en el polímero **P** se realiza fuera del alquitrán, es decir, el polímero **PG** se obtiene fuera del alquitrán.



La obtención de un alquitrán modificado según el procedimiento *ex-situ* comprende las etapas fundamentales siguientes:

- a) se introduce alquitrán en un recipiente equipado con medios de mezclado y se lleva el alquitrán hasta una temperatura de entre 90 y 220°C, preferentemente entre 140°C y 180°C,
- 5 b) se introduce del 0,1 al 30 % en masa de polímero injertado **PG** según la invención respecto a la masa de alquitrán, preferentemente del 0,1 al 10 %.
- c) a lo largo de todo el procedimiento se calienta la composición a una temperatura entre 90 y 220°C, preferentemente entre 140 y 180°C, con agitación, hasta la obtención de una composición alquitrán/polímero final homogénea.

10 También se puede prever la obtención de un alquitrán modificado según un procedimiento denominado *in-situ* en el que la formación de un copolímero injertado **PG** según la invención se realiza en el alquitrán. El procedimiento denominado *in situ* comprende las etapas fundamentales siguientes:

- a) se introduce alquitrán en un recipiente equipado con medios de mezclado y se lleva el alquitrán hasta una temperatura de entre 90 y 220°C, preferentemente entre 140°C y 180°C,
- 15 b) se introduce del 0,1 al 30 %, preferentemente del 0,1 al 10 %, en masa de un polímero **P** y, a continuación, se introduce del 0,1 al 30 %, preferentemente del 0,1 al 10 %, en masa de un injerto **G**.

A lo largo de todo el procedimiento se calienta la composición a una temperatura entre 90 y 220°C, preferentemente entre 140 y 180°C, con agitación, hasta la obtención de una composición alquitrán/polímero final homogénea.

20 Se prevén diversas utilidades de las composiciones alquitrán/polímero obtenidas según la invención, concretamente para la preparación de un ligante bituminoso, el cuál puede, a su vez, utilizarse para preparar una asociación con granulados, concretamente para firmes. Otro aspecto de la invención es la utilización de una composición bituminosa en diversas aplicaciones industriales, concretamente para preparar un revestimiento de estanqueidad, una membrana o una capa de impregnación.

25 Cuando se trata de aplicaciones viarias, la invención se refiere concretamente a recubrimientos bituminosos como materiales para la construcción y el mantenimiento de firmes de calzadas y de su revestimiento, así como para la realización de todo tipo de trabajos viarios. De esta forma, la invención se refiere, por ejemplo, a revestimientos superficiales, recubrimientos en caliente, recubrimientos en frío, recubrimientos aplicados en frío, emulsiones de grava, capas base, de unión, de acoplamiento y de rodamiento y otras asociaciones de un ligante bituminoso y del granulado para firmes que posean propiedades concretas, tales como capas para reparación de baches, recubrimientos drenantes o asfaltos fundidos (mezcla entre un aglutinante bituminoso y granulados de tipo arena).

30

Cuando se trata de aplicaciones industriales de las composiciones bituminosas, se pueden citar la fabricación de membranas de estanqueidad, membranas insonorizantes, membranas aislantes, revestimientos superficiales, losetas de moqueta, capas de impregnación, etc.

### **Ejemplos**

#### 35 - Preparación del polímero **PG**

Se preparan tres polímeros **PG** según la invención a partir de un polímero **P** que es un copolímero en bloque estireno/butadieno, con el 25% en peso de estireno y el 75% en peso de butadieno. Este copolímero tiene una masa molecular en peso  $M_w$  de 128 000 daltons, un índice de polimolecularidad  $M_w/M_n$  de 1,11 y un contenido de unidades con dobles enlaces vinílicos laterales procedentes de la adición 1-2 de butadieno del 10% en masa respecto al conjunto de las unidades butadieno.

40

En un reactor, mantenido bajo atmósfera de nitrógeno, se introducen 50 ml de tolueno y 2 g del polímero **P** descrito anteriormente. A continuación, se introduce en el reactor 1,5 g de injerto **G** y 10 mg de AIBN (azobisisobutironitrilo); la mezcla se calienta progresivamente hasta aproximadamente 90°C con agitación.

Se utilizan tres injertos:  $C_{18}H_{37}-SH$  ( $G_1$ ),  $C_{40}H_{81}-SH$  ( $G_2$ ) y  $C_{70}H_{141}-SH$  ( $G_3$ ).

45 Después de 3 a 4 horas, la disolución se enfría hasta temperatura ambiente y el polímero injertado **PG** precipita con la ayuda de metanol y acetona.

Se obtienen los polímeros injertados **PG<sub>1</sub>**, **PG<sub>2</sub>** y **PG<sub>3</sub>**, obtenidos respectivamente a partir de los injertos **G<sub>1</sub>**, **G<sub>2</sub>** y **G<sub>3</sub>**.

#### - Alquitrán

50 El alquitrán es un alquitrán con una penetración de 50 1/10 mm, cuyas características concuerdan con la norma NF EN 12591.

- Composiciones alquitrán/polímero según la invención **C<sub>1</sub>**, **C<sub>2</sub>** y **C<sub>3</sub>**

Se preparan tres composiciones alquitrán/polímero según la invención a partir de los polímeros injertados **PG<sub>1</sub>**, **PG<sub>2</sub>** y **PG<sub>3</sub>** y el alquitrán anteriormente descritos (procedimiento *ex-situ*).

5 Se introducen 35 g de alquitrán en un reactor mantenido a 180°C y equipado con un sistema de agitación mecánico. El alquitrán se calienta hasta 185°C y se mantiene en agitación durante aproximadamente 60 minutos. A continuación, se añaden 1,8 g del polímero injertado **PG<sub>1</sub>**, **PG<sub>2</sub>** o **PG<sub>3</sub>** anteriormente obtenido. La mezcla se efectúa durante un periodo de 4 horas con agitación.

Se obtienen las composiciones alquitrán/polímero **C<sub>1</sub>**, **C<sub>2</sub>** y **C<sub>3</sub>**, obtenidas respectivamente a partir de los polímeros injertados **PG<sub>1</sub>**, **PG<sub>2</sub>** y **PG<sub>3</sub>**.

10 - Preparación del polímero **PG** in-situ y de composiciones alquitrán/polímero según la invención **C<sub>4</sub>**, **C<sub>5</sub>** y **C<sub>6</sub>**

Se preparan otras tres composiciones alquitrán/polímero según la invención a partir del procedimiento de preparación *in-situ*.

15 Se introducen 35 g del alquitrán anteriormente descrito en un reactor con agitación calentado hasta 185°C. El alquitrán se calienta y mantiene en agitación durante aproximadamente 60 minutos. A continuación, se añaden 1,8 g del polímero **P** (copolímero estireno-butadieno dibloque, con el 25% en peso de estireno y el 75% en peso de butadieno, anteriormente descrito) y 1,8 g de injerto **G**.

Se utilizan tres injertos: C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>-SH (**G<sub>1</sub>**), C<sub>40</sub>H<sub>81</sub>-SH (**G<sub>2</sub>**) y C<sub>70</sub>H<sub>141</sub>-SH (**G<sub>3</sub>**).

Las mezclas se mantienen en agitación durante aproximadamente 4 horas.

Se obtienen las composiciones **C<sub>4</sub>**, **C<sub>5</sub>** y **C<sub>6</sub>**, que se obtienen respectivamente a partir de los injertos **G<sub>1</sub>**, **G<sub>2</sub>** y **G<sub>3</sub>**.

20 - Composición alquitrán/polímero de control **T<sub>1</sub>**

Se prepara igualmente una composición alquitrán/polímero de control reticulada de forma irreversible de la forma siguiente:

25 Se introducen 35 g del alquitrán anteriormente descrito en un reactor. El alquitrán se calienta hasta 185°C y se mantiene en agitación durante aproximadamente 60 minutos. A continuación, se añaden 1,8 g del polímero estireno-butadieno dibloque, con el 25% en peso de estireno y el 75% en peso de butadieno, anteriormente descrito. La mezcla se calienta hasta 185°C y se mantiene en agitación durante aproximadamente 4 horas. A continuación, se añaden 50 mg de azufre. La mezcla se calienta hasta 185°C y se mantiene en agitación durante 1 hora y 30 minutos.

30 La tabla siguiente presenta las características físicas de las composiciones según la invención y de la composición de control.

Resultados

	<b>C<sub>1</sub></b>	<b>C<sub>2</sub></b>	<b>C<sub>3</sub></b>	<b>T<sub>1</sub></b>
Penetrabilidad (0,1 mm) (1)	52	37	32	43
TBA (°C) (2)	51,8	74,2	83,8	61,6
Viscosidad a 80°C	35,0	38,2	58,10	59,00
Viscosidad a 100°C	6,10	5,50	11,40	14,94
Viscosidad a 120°C	1,60	1,10	2,82	4,27
Viscosidad a 140°C	0,59	0,41	0,97	1,48
Viscosidad a 160°C	0,26	0,18	0,42	0,63
Viscosidad a 180°C	0,14	0,10	0,22	0,37
Viscosidad a 200°C	0,08	0,05	0,12	0,18
Elongación máx. a 5°C (%) (3)	701	520	150	697
Tensión (daN/cm <sup>2</sup> ) (3)	1,0	1,3	1,3	1,3

(continuación)
(1) Según la norma EN 1426
(2) Punto de reblandecimiento de anillo y bola, según la norma EN 1427
(3) Ensayo de tracción a 5°C, según la norma NF T 66-038, con una velocidad de deformación de 500 mm/min.

5 Los resultados de esta tabla muestran que las viscosidades de 80°C a 200°C de las composiciones alquitrán/polímero según la invención son siempre inferiores a las de la composición de control T<sub>1</sub>. Las composiciones alquitrán/polímero según la invención a partir de 80°C son, por tanto, menos viscosas que una composición alquitrán/polímero reticulada con azufre. Por tanto, se obtienen bajas viscosidades a las temperaturas de aplicación gracias a las composiciones alquitrán/polímero según la invención.

10 Además, se observa que las propiedades elásticas de las composiciones alquitrán/polímero según la invención dependen de la longitud de la cadena del injerto injertado en el polímero. El mejor compromiso elasticidad/viscosidad se obtiene con las composiciones C<sub>1</sub> y C<sub>2</sub>, en las que las propiedades elásticas son del mismo orden de magnitud que las de una composición alquitrán/polímero reticulada con azufre (elongación máxima en tracción y tensión equivalentes para C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub> y T<sub>1</sub>). A las temperaturas de utilización, las composiciones alquitrán/polímero según la invención, en concreto C<sub>1</sub> y C<sub>2</sub>, son, por tanto, elásticas, presentando todas una viscosidad reducida a las temperaturas de aplicación.

15 Igualmente, se observa que los puntos de reblandecimiento de Anillo y Bola de las composiciones alquitrán/polímero según la invención dependen de la longitud de la cadena del injerto injertado en el polímero. En el caso de las composiciones C<sub>2</sub> y C<sub>3</sub>, estos valores son incluso superiores a los de la composición de control T<sub>1</sub> reticulada con azufre.

## REIVINDICACIONES

1. Una composición de alquitrán/polímero que comprende al menos un alquitrán y al menos un polímero injertado **PG** que comprende una cadena principal polimérica **P** resultante de la copolimerización de unidades de butadieno y unidades de estireno, y al menos un injerto lateral **G** unido a la cadena principal polimérica, comprendiendo el injerto una cadena hidrocarbonada saturada, lineal o ramificada, de al menos 18 átomos de carbono, en el que dicho polímero injertado **PG** se obtiene mediante reacción entre al menos un doble enlace del polímero **P** y una función tiol del injerto **G**.
2. La composición de alquitrán/polímero según la reivindicación 1, en la que cadena hidrocarbonada saturada, lineal o ramificada, de al menos 18 átomos de carbono tiene la fórmula general  $C_nH_{2n+1}$ , en la que n representa un número entero superior o igual a 18, preferentemente variable de 18 a 110.
3. La composición de alquitrán/polímero según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en la que la cadena principal polimérica del polímero **P** comprende dobles enlaces, en concreto dobles enlaces vinílicos laterales procedentes de la adición 1-2 de unidades de dieno conjugado, en concreto unidades butadieno.
4. La composición de alquitrán/polímero según la reivindicación 1, 2 o 3, en la que el polímero **P** tiene un contenido en peso de unidades con dobles enlaces vinílicos laterales procedentes de la adición 1-2 de butadieno del 5% al 50%
5. La composición de alquitrán/polímero según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que el injerto **G** tiene como fórmula general  $C_nH_{2n+1}-XH$ , en la que X representa un átomo de azufre y n representa un número entero que varía entre 18 a 110.
6. La composición de alquitrán/polímero según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que el injerto **G** tiene como fórmula general  $C_nH_{2n+1}-(OCH_2CH_2)_m-XH$ , en la que X representa un átomo de azufre, n representa un número entero que varía entre 18 y 110 y m representa un número entero que varía entre 1 y 20.
7. La composición de alquitrán/polímero según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en la que el polímero injertado **PG** se obtiene mediante reacción entre al menos un doble enlace vinílico lateral procedente de la adición 1-2 de una unidad dieno conjugado del polímero **P** y un grupo funcional reactivo de un injerto **PG** elegido entre los grupos funcionales tiol.
8. La composición de alquitrán/polímero **PG** según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en la que el polímero injertado **PG** comprende al menos dos injertos por cada cadena polimérica principal.
9. La composición de alquitrán/polímero según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en la que el contenido de polímero injertado **PG**, en peso, respecto al alquitrán es del 0,1 al 30%, preferentemente del 1 al 10%.
10. La composición de alquitrán/polímero según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, que comprende también al menos un fundente.
11. Un procedimiento de preparación *ex situ* de composiciones de alquitrán/polímero según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado por:
- a) introducir una alquitrán en un recipiente equipado con un mezclador y llevar el alquitrán hasta una temperatura comprendida entre 90 y 220°C, preferentemente entre 140 y 180°C.
- b) introducir de 0,1 al 30 %, preferentemente del 0,1 al 10 %, en masa de polímero injertado PG respecto a la masa de alquitrán, y
- c) calentar la composición a una temperatura comprendida entre 90 y 220°C, preferentemente entre 140 y 180°C, con agitación, hasta la obtención de una composición alquitrán/polímero final homogénea.
12. Procedimiento de preparación *in situ* de composiciones alquitrán/polímero según las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque:
- a) introducir una alquitrán en un recipiente equipado con un mezclador y se llevar el alquitrán hasta una temperatura de entre 90 y 220°C, preferentemente entre 140 y 180°C.
- b) introducir de 0,1 al 30 %, preferentemente de 0,1 al 10 %, en masa de un polímero **P** y del 0,1 al 30 %, preferentemente del 0,1 al 10 %, en masa de un injerto **G**, respecto a la masa de alquitrán, y
- c) calentar la composición a una temperatura comprendida entre 90 y 220°C, preferentemente entre 140 y 180°C, con agitación, hasta la obtención de una composición alquitrán/polímero final homogénea.

13. Un uso de las composiciones de alquitrán/polímero según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, para fabricar un aglutinante bituminoso, concretamente en forma anhidra, en forma de emulsión o en forma de alquitrán fundido.

5 14. El uso de las composiciones de alquitrán/polímero según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, como mezcla con granulados para fabricar un revestimiento superficial, un recubrimiento en caliente, un recubrimiento en frío, un recubrimiento aplicado en frío o una emulsión de grava.

15. El uso de las composiciones de alquitrán/polímero según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 para producir una capa de rodamiento, una membrana de estanqueidad, una membrana o una capa de impregnación.