

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 407 379**

51 Int. Cl.:

C08L 95/00 (2006.01)

E01C 7/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.12.2004** **E 04816556 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.02.2013** **EP 1697466**

54 Título: **Composiciones bituminosas, procedimiento de preparación y material para carreteras**

30 Prioridad:

19.12.2003 FR 0351127

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

12.06.2013

73 Titular/es:

**TOTAL RAFFINAGE MARKETING (100.0%)
Tour Total 24 Cours Michelet
92800 Puteaux, FR**

72 Inventor/es:

**PLANCHE, JEAN-PASCAL;
MARIOTTI, SOPHIE;
NAVARRO, CHRISTOPHE y
LESUEUR, DIDIER**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 407 379 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

Composiciones bituminosas, procedimiento de preparación y material para carreteras

5 La presente invención se refiere a composiciones bituminosas, denominadas habitualmente ligantes bituminosos, para aplicaciones de carretera y aplicaciones industriales. Se refiere en particular a las composiciones manipulables a temperatura ambiente tales como las emulsiones de betún puro o modificado, útiles para la realización de materiales y revestimientos de carreteras, por ejemplo aglomerados bituminosos y riegos superficiales. La invención se refiere igualmente a los procedimientos asociados.

10 El betún es un producto pesado que puede proceder de diferentes orígenes. Puede proceder especialmente de la fracción más viscosa producida durante la destilación directa del petróleo bruto. La composición del betún es variable y depende del origen del petróleo bruto. Los betunes comprenden esencialmente aceites saturados, aceites aromáticos, resinas, denominados maltenos y asfaltenos. Para más información se puede remitir provechosamente, por ejemplo a la patente europea EP-B-0 246 956.

El betún es un material coloidal cuyo comportamiento reológico es de tipo viscoelástico. La composición de un betún influye considerablemente sobre su estructura y, así, sobre sus propiedades mecánicas y térmicas.

15 La utilización del betún para la fabricación de materiales para aplicaciones de carretera e industriales se conoce desde hace mucho tiempo. No obstante, por el hecho de la elevada viscosidad del betún a temperatura ambiente, su empleo es problemático. Con objeto de resolver este problema se han desarrollado varias técnicas que apuntan a disminuir la viscosidad del betún. En el caso de aplicaciones en caliente, el betún se lleva a una temperatura elevada, superior a 160°C, lo que permite disminuir su viscosidad. No obstante, estas técnicas son grandes consumidoras de energía (almacenamiento, transporte de los betunes). Conllevan, además, a una exposición del personal que lo aplica a los vapores del betún y al betún caliente, sometidos a temperaturas elevadas.

Una técnica denominada "en frío", referida a temperaturas próximas a 60°C, consiste en preparar una emulsión de betún, de tipo aceite en agua, utilizando un agente tensoactivo apropiado. En función de su utilización, se emplean diversos agentes tensoactivos: aniónicos, catiónicos, anfóteros o no iónicos, eventualmente en combinación.

25 La solicitud EP-A-1 111 009 da a conocer emulsiones bituminosas y emulsionantes útiles para la preparación de tales emulsiones. Más exactamente, estos emulsionantes son poliaminas y polímeros catiónicos añadidos por separado unos de otros durante la preparación de la emulsión bituminosa.

30 Por ejemplo, la solicitud de patente francesa FR-A-2 769 917 (KAO Corp.) se refiere a un procedimiento para emulsionar un asfalto con ayuda de agentes tensoactivos no iónicos de tipo éter de polioxietileno. Además, este documento indica diversas familias de agentes tensoactivos que pueden ser tenidas en cuenta. Propone utilizar indistintamente tensoactivos aniónicos tales como ácidos grasos, alquilsulfatos o sales de ácidos alquilsulfónicos, tensoactivos catiónicos tales como sales de ácidos minerales, sales de ácidos carboxílicos inferiores o sales de amonio cuaternario o aminas o, también, tensoactivos anfóteros tales como los derivados de betaína.

35 En el caso de la preparación de aglomerados bituminosos, cuando la emulsión bituminosa se pone en contacto con los áridos, ésta se rompe, a saber la fase de betún se separa de la fase acuosa. Por lo tanto, es importante poder controlar esta ruptura, particularmente su velocidad, puesto que determina especialmente la buena adherencia de los áridos y del revestimiento de carretera.

40 La elección del agente tensoactivo en función del o de los betunes utilizados influye sobre el conjunto de propiedades de la emulsión como, por ejemplo, su ruptura, así como su estabilidad en el transcurso del almacenamiento.

Además, el revestimiento de carretera realizado debe presentar una buena resistencia a las condiciones de tráfico y a las climáticas. En particular, debe resistir a la formación de roderas al mismo tiempo que presenta un comportamiento satisfactorio a bajas temperaturas, especialmente un bajo riesgo de fisuración térmica y/o de fatiga.

45 Además, es conocido el modificar el ligante bituminoso mezclando al betún al menos un compuesto que puede ser de tipo polimérico, con objeto de mejorar sus cualidades mecánicas y térmicas. Un punto importante a resolver entonces es el de la compatibilidad del betún y del polímero empleado. En la práctica, la compatibilidad se define como una situación en la que el betún y el polímero se pueden combinar para formar un producto cuyas propiedades son mejores y que no requiere precauciones de manipulación importantes. En otros términos, se desea evitar una desmezcladura del betún y del polímero a escala macroscópica.

50 En lo que se refiere a las mezclas físicas en el sector de carreteras, como polímeros se utilizan en particular los elastómeros y los plastómeros. Por ejemplo, como se indica en la solicitud de patente europea EP-A-1 010 729, en nombre de la solicitante se incorpora un copolímero secuenciado de tipo estireno-butadieno-estireno (SBS), en una relación de 3 a 6% en peso del peso total de la composición.

Por lo tanto, parece ser que las composiciones bituminosas, y en particular las emulsiones, pueden comprender varios aditivos y/o compuestos destinados a conferirles propiedades funcionales.

Para minimizar la utilización de varios aditivos y/o agentes sin excluir por lo tanto su utilización, la demandante ha puesto a punto nuevas composiciones bituminosas, en particular emulsiones, que comprenden un agente polimérico tensoactivo que juega a la vez el papel de agente tensoactivo para realizar la emulsión y el papel de aditivo funcional, destinado a conferir, incluso mejorar, las propiedades mecánicas y térmicas compatibles con una utilización industrial o de carretera, especialmente para la realización de revestimientos de carretera "en frío".

La utilización de este nuevo agente tensoactivo en la composición según la invención (e.g. una emulsión) permite simplificar el procedimiento de preparación de una composición de este tipo (e.g. una emulsión), así como el procedimiento de realización de un revestimiento industrial o de un revestimiento de carretera con ayuda de éste.

Otro objetivo de la invención es proponer composiciones bituminosas, en particular emulsiones, que se puedan aplicar en frío para la realización de revestimientos de carreteras. Por lo tanto, esto implica una viscosidad suficientemente baja a las temperaturas de aplicación, pero igualmente suficientemente elevada para que la composición bituminosa no fluya fuera de la zona de aplicación. Esto implica igualmente una estabilidad en el almacenamiento satisfactoria en términos de duración y de temperatura de almacenamiento.

Un objetivo de la invención es igualmente suministrar emulsiones bituminosas cuya ruptura esté controlada.

Otro objetivo de la invención es proponer revestimientos de carretera y composiciones útiles para la fabricación de tales revestimientos, cuyas propiedades mecánicas y térmicas sean tales que estos revestimientos sean poco sensibles a las roderas, a la fisuración y a las fuertes variaciones de temperatura estacionales.

También un objetivo de la invención es mantener al tráfico las buenas cualidades del revestimiento de carretera preparado con ayuda de la composición según la invención, especialmente en términos de tiempo de vida del revestimiento.

Un objetivo suplementario de la invención es suministrar composiciones bituminosas, especialmente emulsiones, particularmente para aplicaciones de carretera, cuyas temperaturas de aplicación sean reducidas y permitan evitar al personal aplicador una exposición a los humos y vapores del betún.

Así, es mérito de los inventores haber desarrollado composiciones bituminosas que comprenden un agente polimérico tensoactivo cuyo papel es emulsionar el betún, mejorar las cualidades del ligante residual obtenido después de la ruptura y eludir los problemas de compatibilidad entre el betún y el polímero, al tiempo de dar respuesta a diversas pegas de aplicación y de servicio.

Por lo tanto, la presente invención propone en primer lugar composiciones bituminosas, denominadas habitualmente ligantes bituminosos (e.g. emulsiones bituminosas), utilizables para la preparación de materiales de carretera, un procedimiento para la preparación de emulsiones bituminosas y un procedimiento para la fabricación de un riego de carretera superficial que comprenda al menos un betún modificado o no modificado (por ejemplo por un polímero) y al menos un polímero, caracterizada porque comprende, además, al menos un agente polimérico tensoactivo catiónico **TC**.

El o los agentes tensoactivos catiónicos **TC** mencionados comprenden al menos un copolímero secuenciado **Cp** seleccionado entre los copolímeros secuenciados que portan al menos dos bloques **A** y **B** unidos entre sí, siendo cada bloque o bien un homopolímero, o bien un copolímero obtenido a partir de dos o varios monómeros diferentes.

El bloque **A** comprende al menos un segmento hidrófilo. Dicho bloque **A** se obtiene al menos a partir de monómeros **a**, idénticos o diferentes entre sí, y que portan al menos un átomo de nitrógeno ionizado o ionizable en medio ácido.

Ventajosamente, el o los segmentos hidrófilos se obtienen a partir de monómeros **a**. Preferentemente, dicho bloque **A** se obtiene a partir de monómeros **a**, es decir que está constituido esencialmente por unidades que se derivan de monómeros **a**, idénticos o diferentes entre sí, y que portan al menos un átomo de nitrógeno ionizado o ionizable en medio ácido.

El bloque **B** comprende al menos un segmento hidrófugo que puede estar parcial o totalmente hidrogenado. Dicho bloque **B** se obtiene al menos a partir de monómeros **b**, idénticos o diferentes entre sí, y seleccionados entre (i) los dienos, especialmente butadieno, isopreno, sustituidos o no.

Ventajosamente, el o los segmentos hidrófugos se obtienen a partir de monómeros **b**. Preferentemente, dicho bloque **B** se obtiene a partir de monómeros **b**, es decir que está constituido por unidades que se derivan de monómeros **b**, idénticos o diferentes entre sí, y que se seleccionan entre los monómeros (i) anteriores.

La unión entre el bloque **A** y el bloque **B** se efectúa o bien por medio de un enlace covalente directo entre los bloques, o bien por medio de un enlace molecular intermedio unido a uno de estos bloques por un primer enlace covalente y, al otro bloque, por un segundo enlace covalente. Por ejemplo, el bloque **A** puede estar unido al bloque

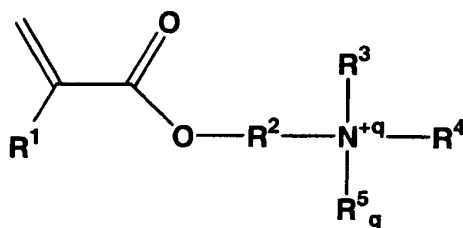
B por el enlace molecular producido por la utilización de 1,1-difeniletileno, o por intermedio de un oligómero resultante de un encadenamiento de unidades monómeras de al menos dos monómeros diferentes (orden alterno o aleatorio). En el caso de un oligómero, éste se puede obtener ventajosamente a partir de monómeros **a** y **b**.

- 5 Además de un copolímero **Cp** que porta al menos dos bloques **A** y **B** unidos entre sí, el agente tensoactivo catiónico **TC** puede contener eventualmente, como producto(s) secundario(s) procedente(s) de la síntesis de dicho copolímero **Cp**, especies homopoliméricas **A** y/o homopoliméricas **B**.

Ventajosamente, el o los monómero(s) **a** se selecciona(n) del grupo que comprende:

- los (meta)acrilatos de alquilaminas, de arilaminas, de alquilamonio, de arilamonio y de alquilarilamonio y, más particularmente, los metacrilatos de trialquilamina;
- 10 - los (meta)acrilatos de dialquilaminoetil y, más particularmente, el metacrilato de N,N-dimetilaminoetil;
- las (meta)acrilamidas y sus derivados tales como la N-metilolacrilamida;
- y sus mezclas.

Los monómeros **a** constituidos por acrilato y metacrilato responden a la fórmula general siguiente:



15 en la cual

- R^1 representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo,
- R^2 , radical divalente, representa un grupo alquilo, lineal o ramificado, que comprende 1 a 18 átomos de carbono, o un grupo cicloalquilo que comprende 3 a 10 átomos de carbono, o un grupo arilo que comprende 3 a 10 átomos de carbono, o un grupo alquil-cicloalquilo que comprende 3 a 18 átomos de carbono cuya parte cicloalquilo comprende 3 a 10 átomos de carbono, o un grupo arilalquilo que comprende 3 a 18 átomos de carbono cuya parte arilo comprende 3 a 10 átomos de carbono, dicho radical pudiendo estar sustituido o no sustituido;
- 20 - R^3 , R^4 y R^5 , radicales monovalentes, representan independientemente los unos de los otros, un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo, lineal o ramificado, que comprende 1 a 18 átomos de carbono, o un grupo cicloalquilo que comprende 3 a 10 átomos de carbono, o un grupo arilo que comprende 3 a 10 átomos de carbono, o un grupo alquil-cicloalquilo que comprende 3 a 18 átomos de carbono cuya parte cicloalquilo comprende 3 a 10 átomos de carbono, o un grupo arilalquilo que comprende 3 a 18 átomos de carbono cuya parte arilo comprende 3 a 10 átomos de carbono, dichos radicales pudiendo estar eventualmente sustituidos o no sustituidos, y q vale 0 ó 1;
- 25 - o bien R^3 representa un átomo de hidrógeno y R^4 representa un grupo carbonilo que forma un grupo amida con el átomo de nitrógeno, lineal o ramificado, que comprende 1 a 18 átomos de carbono, y q vale 0.
- 30

Preferentemente, R^2 , radical divalente, representa un grupo alquilo, lineal o ramificado, que comprende 1 a 18 átomos de carbono, o un grupo cicloalquilo que comprende 3 a 6 átomos de carbono, o un grupo arilo que comprende 3 a 6 átomos de carbono, dicho radical pudiendo estar sustituido o no sustituido; y/o R^3 , R^4 y R^5 , radicales monovalentes, representan independientemente los unos de los otros, un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo, lineal o ramificado que comprende 1 a 18 átomos de carbono, o un grupo cicloalquilo que comprende 3 a 6 átomos de carbono, o un grupo arilo que comprende 3 a 6 átomos de carbono, dichos radicales pudiendo estar eventualmente sustituidos o no sustituidos, y q vale 0 ó 1;

En general, los monómeros **a** utilizados para formar el bloque **A** se han polimerizado por vía aniónica.

- 40 Los monómeros **b** seleccionados son polimerizables por vía clásica, conocida por el experto en la materia y, ventajosamente, por vía aniónica.

Preferentemente, los monómeros **b** se seleccionan entre los dienos, idénticos o diferentes entre sí, sustituidos o no sustituidos.

Más preferentemente, el monómero **b** es un dieno conjugado, es decir que los dos dobles enlaces están separados por un enlace simple en el seno de la molécula de monómero. En particular, el monómero **b** se selecciona del grupo que comprende el butadieno, el 2,3-dimetil-butadieno, el isopreno, el 1,3-pentadieno, el 1,4-pentadieno, el 1,4-hexadieno, el 1,5-hexadieno, el 1,9-decadieno, el 5-metilen-2-norborneno, el 5-vinil-2-norborneno, los 2-alkil-2,5-norbornadienos, el 5-etilen-2-norborneno, el 5-(2-propenil)-2-norborneno, el 5-(5-hexenil)-2-norborneno y sus mezclas. Se prefiere particularmente el butadieno.

El copolímero tensoactivo **Cp** posee un grado de polimerización DP comprendido, según un orden creciente de preferencia, entre al menos 100, 150, 170, 180 ó 200 e, independientemente, según un orden creciente de preferencia, entre a lo sumo 5000, 3000, 2500, 2100 ó 2000. Ventajosamente, el copolímero tensoactivo **Cp** posee un grado de polimerización DP comprendido entre 100 y 5000, preferentemente entre 150 y 3000.

Ventajosamente, el copolímero **Cp** es un copolímero dibloque o tribloque, que comprende al menos un bloque **A** y al menos un bloque **B**. En particular, el copolímero **Cp** es un copolímero dibloque **A-B**, o un copolímero tribloque **A-B-A** o **B-A-B**.

Más particularmente, el copolímero dibloque **A-B** responde a la fórmula A_i-B_j , y el copolímero tribloque **A-B-A** y **B-A-B** responde respectivamente a la fórmula $A_i-B_j-A_k$ y a la fórmula $B_j-A_i-B_i$, en donde:

- **i** y **k** están comprendidos, según un orden creciente de preferencia, entre al menos 50, 100, 125, 140 ó 150, e independientemente, según un orden creciente de preferencia, entre a lo sumo 800, 600, 550, 525 ó 500,
- **y j** e **i** están comprendidos, según un orden creciente de preferencia, entre al menos 150, 300, 320, 345 ó 350, e independientemente, según un orden creciente de preferencia, entre a lo sumo 850, 700, 680, 660 ó 650.

Ventajosamente, **i** y **k** están comprendidos entre 50 y 800, de preferencia entre 100 y 600, y **j** e **i** están comprendidos entre 150 y 850, de preferencia entre 300 y 700.

La síntesis del copolímero tensoactivo **Cp** se puede realizar según diferentes métodos operativos conocidos por el experto en la materia tales como los descritos en las patentes europeas EP-B-0 749 987, EP-B-0 722 958 y/o EP-B-0 524 054. Especialmente en una primera etapa, se puede preparar el bloque **B**, enseguida después realizar en el seno del mismo medio reactivo la polimerización de los monómeros **a** para formar el bloque **A** ligado al bloque **B**.

Los copolímeros tensoactivos **Cp** descritos anteriormente comprenden por tanto zonas hidrófilas procedentes del bloque **A**, ionizadas o ionizables en medio ácido, así como zonas de bloques hidrófugos procedentes del bloque **B**, que tienen un carácter alifático.

En medio acuoso, las zonas hidrófilas interactúan con el agua, especialmente por intermedio de las uniones débiles de tipo uniones de hidrógeno, y así se encuentran al menos parcialmente disueltas, mientras que las zonas hidrófugas poseen una gran afinidad por los betunes. Así, el copolímero tensoactivo puede facilitar el emulsinado de los betunes en agua.

De preferencia, la composición conforme a la invención está constituida por una emulsión acuosa que comprende:

- un agente tensoactivo **TC** presente en un porcentaje de masa, según un orden creciente de preferencia, superior a 0,1%, 0,2%, 0,25% ó 0,3% e independientemente, según un orden creciente de preferencia, inferior a 20%, 8%, 2%, 1% ó 0,5%.
- un betún presente en un porcentaje de masa, según un orden creciente de preferencia, superior a 20%, 40%, 50% ó 55%, e independientemente, según un orden creciente de preferencia, inferior a 90%, 80%, 70% ó 65%,
- al menos 10% en masa de agua, siendo la suma de los porcentajes igual a 100.

En particular, dicha emulsión acuosa comprende:

- 0,1 a 20%, de preferencia 0,2 a 8% y más preferentemente 0,3 a 0,5% en masa de agente tensoactivo **TC**,
- 20 a 90%, de preferencia 50 a 80% y más preferentemente 55 a 65% en masa de betún,
- al menos 10% en masa de agua, siendo la suma de los porcentajes igual a 100.

En general, el pH de la emulsión bituminosa está comprendido entre 2 y 6,5, preferentemente está comprendido entre 4 y 6.

Otra propiedad de la emulsión bituminosa conforme a la invención es la de poseer una ruptura rápida adaptada y adaptable tanto para las aplicaciones en carretera como para las aplicaciones industriales.

Además, la emulsión bituminosa se caracteriza por una estabilidad en el almacenamiento superior a 24 horas según la norma NF EN 12847.

Una emulsión bituminosa conforme a la invención presenta, además, una pseudo-viscosidad STV a 25°C comprendida entre 2 y 200 segundos tal como se define en la norma NF T66-020.

5 El betún utilizado en el seno de las composiciones según la invención se puede utilizar no modificado o modificado. Para modificar el betún, se puede utilizar al menos un polímero seleccionado especialmente del grupo que comprende:

- los homopolímeros y copolímeros olefínicos de etileno, propileno, butileno, hexeno, 4-metil-1-penteno,
- 10 - los elastómeros tales como el etilen-propilen-dieno monómero (EPDM), el etilen-propileno monómero (EPM), el poliisobutileno, el polibutadieno, el poliisopreno,
- los elastómeros termoplásticos tales como los copolímeros estadísticos o secuenciados de estireno y de butadieno, lineal o en estrella (SBR, SBS) o de estireno e isopreno (SIS), eventualmente reticulados,
- el poli(cloruro de vinilo),
- y los copolímeros de etileno y acetato de vinilo.

15 Este polímero suplementario puede representar de 0,5 a 20% en masa de la masa de betún.

Se puede considerar igualmente el mezclar a la composición según la invención un agente tensoactivo suplementario, además del agente tensoactivo **Tc** definido anteriormente. Se trata, por ejemplo, de utilizar tensoactivos catiónicos tales como sales de ácidos minerales, sales de ácidos carboxílicos inferiores o sales de amonio cuaternario o aminas o, también, tensoactivos anfóteros.

20 A la composición según la invención se pueden añadir otros aditivos habituales, conocidos por el experto en la materia.

La invención se refiere, además, a un procedimiento de preparación de una emulsión bituminosa que comprende las etapas que consisten en:

- a) disolver en una fase acuosa ácida, al menos parcialmente, al menos un agente tensoactivo **Tc**,
- 25 b) añadir después al menos un betún eventualmente modificado mediante al menos un polímero.

La fase acuosa se calienta a una temperatura comprendida entre 20 y 120°C, preferentemente entre 40 y 80°C y mejor todavía entre 55 y 65°C, previamente a la incorporación del betún y, especialmente, durante la disolución del agente **Tc** en la fase acuosa. Ventajosamente, la temperatura se elige sensiblemente igual a 60°C.

30 Preferentemente, el betún destinado a ser incorporado a la fase acuosa se lleva a una temperatura comprendida entre 80 y 200°C, comprendida preferentemente entre 100 y 150°C y, de modo aún más preferente, entre 135 y 145°C. Según una forma de ejecución particular, la temperatura se selecciona próxima a 140°C.

Otro aspecto de la invención se refiere a la fabricación de aglomerados bituminosos, preferentemente en frío, utilizables especialmente en la industria de carretera, con ayuda de una emulsión tal como la definida anteriormente, mezclada con áridos.

35 En la técnica de carreteras, estos aglomerados bituminosos se destinan a la construcción y conservación de cuerpos de la calzada y de sus recrecimientos, y a la realización de todo tipo de trabajos viarios. Son compuestos de áridos minerales, en su mayoría de naturaleza silícea (silex, cuarcitas, granito) o silico-calcárea, y de ligantes bituminosos.

Además de las aplicaciones en el sector de los aglomerados bituminosos, la composición bituminosa según la invención, más particularmente en su forma de emulsión, se puede utilizar para o en otras aplicaciones de carretera o industriales, por ejemplo en o para la realización de un riego industrial o un riego superficial de carreteras, los cuales forman igualmente parte de la invención.

40 Por ejemplo, la fabricación de un riego superficial de carretera comprende las etapas siguientes, eventualmente repetidas. Se comienza por depositar una capa de la composición bituminosa sobre una base de carretera a una temperatura comprendida entre 50 y 70°C, después se deposita una capa de áridos de carretera, preferentemente silico-calcáreos, después se compactan las capas con objeto de repartir uniformemente los áridos en el seno del ligante.

45 La invención se refiere igualmente a un tensoactivo polimérico catiónico **TC** a base de al menos un copolímero secuenciado **Cp** tal como se ha definido anteriormente, así como a la utilización de un copolímero secuenciado **Cp** como agente tensoactivo.

En particular, la invención se refiere a la utilización de un tensoactivo polimérico catiónico **TC** a base de al menos un copolímero secuenciado **Cp** seleccionado entre los copolímeros secuenciados que portan al menos dos bloques **A** y **B** unidos entre sí,

5 portando el bloque **A** al menos un segmento hidrófilo y obteniéndose el bloque **A** a partir de al menos monómeros **a**, idénticos o diferentes entre sí y que comprenden al menos un átomo de nitrógeno ionizado o ionizable en medio ácido, y

10 portando el bloque **B** al menos un segmento hidrófugo que puede estar parcial o totalmente hidrogenado, obteniéndose dicho bloque **B** a partir de al menos monómeros **b**, idénticos o diferentes entre sí, seleccionados entre (i) los dienos, especialmente butadieno, isopreno, sustituidos o no, para la preparación de una composición bituminosa.

EJEMPLOS

Los ejemplos siguientes ilustran la presente invención sin limitar, sin embargo, su alcance. En los ejemplos siguientes, la masa molar media en número de la secuencia **PB** se determinó por cromatografía de exclusión estérica (SEC), después de determinar esta secuencia en curso de experimentación.

15 Las fracciones másicas de **PB**, **PMADMAE** y **P(2-VP)** se determinaron por RMN del protón. La masa molar total se calculó a partir de las dos determinaciones precedentes.

El producto contiene una fracción de homopolibutadieno (PB), siendo esta fracción el resultado de una eficacia de secuenciación no cuantitativa en las condiciones de síntesis utilizadas.

Ejemplo 1: Síntesis del copolímero tensoactivo Cp1 polyMADMAE-Block-polyBD.

20 La síntesis se hace bajo atmósfera inerte en un reactor y bajo agitación.

En 500 g de etilbenceno previamente purificado (es decir liberado de cualquier impureza prótica) se introducen sucesivamente: 0,98 g de solución de sec-butil-litio 1,6 M (cebador), después 82 g de butadieno. La temperatura del reactor se lleva a 50°C, y la polimerización del butadieno se realiza en 3 horas.

25 Después de la desgasificación del medio, el medio se enfría a una temperatura inferior a 0°C, y se añaden 200 g de una solución de etilbenceno que contiene 1,1-difeniletieno (2 equivalentes molares / mol de cebador), así como 2-metoxietanolato de litio (5 equivalentes molares / mol de cebador).

A continuación, se añaden 30 g de MADMAE (metacrilato de *N,N*-dimetilaminoetilo) purificado mediante el paso por un tamiz y se polimeriza en aproximadamente 1 segundo.

30 Se obtienen 60 g de copolímero **Cp1** con una masa molar de 91,6 kg/mol, constituido por 76% en masa de poliMADMAE y 24% en masa de poliBD.

Ejemplo 2 comparativo: Síntesis del copolímero tensoactivo Cp2 poly(2-VP)-block-polyBD.

La síntesis se hace bajo atmósfera inerte en un reactor y bajo agitación.

35 En 500 g de etilbenceno previamente purificado (es decir liberado de cualquier impureza prótica) se introducen sucesivamente: 0,90 g de solución de sec-butil-litio 1,6 M (cebador), después 66 g de butadieno. La temperatura del reactor se lleva a 50°C, y la polimerización del butadieno se realiza en 3 horas.

Después de la desgasificación, el medio se enfría a una temperatura inferior a -20°C, y se añaden 200 g de una solución de THF (tetrahidrofurano) que contiene 1,1-difeniletieno (2 equivalentes molares / mol de cebador), así como cloruro de litio (2 equivalentes molares / mol de cebador).

40 A continuación, se añaden 64 g de 2-VP (2-vinilpiridina) purificada previamente mediante el paso por un tamiz, y se polimeriza en aproximadamente 1 segundo.

Se obtienen 76 g de copolímero **Cp2** con una masa molar de 71 kg/mol, constituido por 75% en masa de poli(2-VP) y 25% en masa de poliBD.

Ejemplo 3: Propiedades del copolímero Cp1 en solución acuosa.

45 10 g/L de copolímero **Cp1** se disolvieron en una solución acuosa de HCl 0,1 M. La solución final de aspecto turbio es fluida y con pH comprendido entre 1,2 a 1,4. La tensión final de equilibrio, es decir al cabo de 2 minutos, es de 60 mN/m.

Ejemplo 4: Emulsión de betún-copolímero con copolímero Cp1.

Para la fabricación de la emulsión, un betún Total 160/220 se mezcla a 140°C en la fase acuosa llevada a 60°C en el seno de un molino coloidal Moritz.

La emulsión fue testada después de un almacenamiento de 24 horas, por lo cual puede tener lugar la ruptura. En caso contrario, los ensayos corrientes se realizan según las normas de ensayo en vigor. Los resultados de los ensayos se indican en la tabla siguiente.

5

			Emulsión
Betún	% en masa		60
Contenido en Cp1	% en masa		0,33
pH de la fase acuosa			2,3
Estabilidad 24 horas, 25°C			Sí
Estabilidad 24 horas, 60°C			Sí
pH de la emulsión	NF EN 12850		5,0
Pseudoviscosidad STV 4mm 25°C	NF T66-020	S	72
Residuo 630 µm	NF T66-016	%	0,1
IREC	NF EN 13075	g/100 g	60

REIVINDICACIONES

1. Composición bituminosa que comprende al menos un betún modificado o no modificado, caracterizada porque comprende al menos un agente polimérico tensoactivo catiónico **Tc**, el cual comprende al menos un copolímero secuenciado **Cp** seleccionado entre los copolímeros secuenciados que portan al menos dos bloques **A** y **B** unidos entre sí,

el bloque **A** que comprende al menos un segmento hidrófilo, obteniéndose dicho bloque **A** al menos a partir de monómeros **a**, idénticos o diferentes entre sí, que portan al menos un átomo de nitrógeno ionizado o ionizable en medio ácido, y que se seleccionan del grupo que comprende:

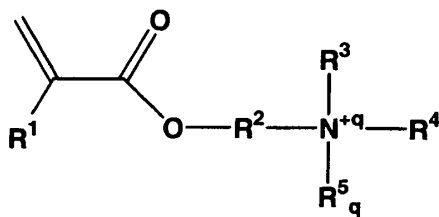
- los (meta)acrilatos de alquilaminas, de arilaminas, de alquilamonio, de arilamonio y de alquilarilamonio;
- los (meta)acrilatos de dialquilaminoetilo;
- las (meta)acrilamidas y sus derivados, y sus mezclas, y

el bloque **B** que comprende al menos un segmento hidrófugo que puede estar parcial o totalmente hidrogenado, obteniéndose dicho bloque **B** al menos a partir de monómeros **b**, idénticos o diferentes entre sí, y seleccionados entre los dienos, sustituidos o no,

efectuándose la unión entre el bloque **A** y el bloque **B** o bien por medio de un enlace covalente directo entre los bloques, o bien por medio de un enlace molecular intermedio unido a uno de estos bloques por un primer enlace covalente y, al otro bloque, por un segundo enlace covalente,

estando la composición en forma de emulsión acuosa.

2. Composición bituminosa según la reivindicación 1, caracterizada porque los monómeros **a** constituidos por acrilato y metacrilato responden a la fórmula general siguiente:



en la cual

- R^1 representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo,
- R^2 , radical divalente, representa un grupo alquilo, lineal o ramificado que comprende 1 a 18 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo que comprende 3 a 10 átomos de carbono, un grupo arilo que comprende 3 a 10 átomos de carbono, un grupo alquil-cicloalquilo que comprende 3 a 18 átomos de carbono cuya parte cicloalquilo comprende 3 a 10 átomos de carbono, o un grupo arilalquilo que comprende 3 a 18 átomos de carbono cuya parte arilo comprende 3 a 10 átomos de carbono, dicho radical pudiendo estar sustituido o no sustituido;
- R^3 , R^4 y R^5 , radicales monovalentes, representan independientemente los unos de los otros, un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo, lineal o ramificado que comprende 1 a 18 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo que comprende 3 a 10 átomos de carbono, o un grupo arilo que comprende 3 a 10 átomos de carbono, un grupo alquil-cicloalquilo que comprende 3 a 18 átomos de carbono cuya parte cicloalquilo comprende 3 a 10 átomos de carbono, o un grupo arilalquilo que comprende 3 a 18 átomos de carbono cuya parte arilo comprende 3 a 10 átomos de carbono, dichos radicales pudiendo estar eventualmente sustituidos o no sustituidos, y q vale 0 ó 1;
- o bien R^3 representa un átomo de hidrógeno y R^4 representa un grupo carbonilo que forma un grupo amida con el átomo de nitrógeno, lineal o ramificado, que comprende 1 a 18 átomos de carbono, y q vale 0.

3. Composición bituminosa según una de las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizada porque el monómero **b** es un dieno conjugado.

4. Composición bituminosa según la reivindicación 3, caracterizada porque el monómero **b** se selecciona del grupo que comprende el butadieno, el 2,3-dimetil-butadieno, el isopreno, el 1,3-pentadieno, el 1,4-pentadieno, el 1,4-hexadieno, el 1,5-hexadieno, el 1,9-decadieno, el 5-metilen-2-norborneno, el 5-vinil-2-norborneno, los 2-alquil-

2,5-norbornadienos, el 5-etilen-2-norborneno, el 5-(2-propenil)-2-norborneno, el 5-(5-hexenil)-2-norborneno y sus mezclas.

5. Composición bituminosa según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizada porque el copolímero tensoactivo **Cp** posee un grado de polimerización DP comprendido entre 100 y 5000.
- 5 6. Composición bituminosa según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizada porque el copolímero **Cp** es un copolímero dibloque o tribloque, que comprende al menos un bloque **A** y al menos un bloque **B**.
7. Composición bituminosa según la reivindicación 6, caracterizada porque el copolímero dibloque **A-B** responde a la fórmula **A_i-B_j**, y el copolímero tribloque **A-B-A** y **B-A-B** responde respectivamente a la fórmula **A_i-B_j-A_k** y a la fórmula **B_j-A_i-B_i**, en donde:
10 - **i** y **k** están comprendidos entre 50 y 800, y
- **j** e **i** están comprendidos entre 150 y 850.
8. Composición bituminosa según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizada porque el betún en el seno de la composición está modificado por al menos un polímero seleccionado especialmente del grupo que comprende:
15 - los homopolímeros y copolímeros olefínicos de etileno, propileno, butileno, hexeno, 4-metil-1-penteno;
- los elastómeros tales como el etilen-propileno dieno monómero (EPDM), el etilen-propileno monómero (EPM), el poliisobutileno, el polibutadieno, el poliisopreno;
20 - los elastómeros termoplásticos tales como los copolímeros estadísticos o secuenciados de estireno y de butadieno, lineal o en estrella (SBR, SBS) o de estireno e isopreno (SIS), eventualmente reticulados;
- el poli(cloruro de vinilo);
- y los copolímeros de etileno y acetato de vinilo.
9. Composición bituminosa según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizada porque la emulsión comprende:
25 - 0,1 a 20% en masa de agente tensoactivo **Tc**,
- 20 a 90% en masa de betún,
- al menos 10% en masa de agua,
siendo la suma de los porcentajes igual a 100.
10. Procedimiento para la preparación de una emulsión bituminosa según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, que comprende las etapas que consisten en:
30 a) disolver en una fase acuosa ácida, al menos parcialmente, al menos un agente tensoactivo **Tc**, que comprende al menos un copolímero secuenciado **Cp** seleccionado entre los copolímeros secuenciados que portan al menos dos bloques **A** y **B** unidos entre sí,
el bloque **A** que comprende al menos un segmento hidrófilo, obteniéndose dicho bloque **A** al menos a partir de monómeros **a**, idénticos o diferentes entre sí, que portan al menos un átomo de nitrógeno ionizado o ionizable en medio ácido, y que se seleccionan del grupo que comprende:
35 - los (meta)acrilatos de alquilaminas, de arilaminas, de alquilamonio, de arilamonio y de alquilarilamonio;
- los (meta)acrilatos de dialquilaminoetilo;
- las (meta)acrilamidas y sus derivados, y sus mezclas, y
40 el bloque **B** que comprende al menos un segmento hidrófugo que puede estar parcial o totalmente hidrogenado, obteniéndose dicho bloque **B** al menos a partir de monómeros **b**, idénticos o diferentes entre sí, y seleccionados entre los dienos, sustituidos o no,
efectuándose la unión entre el bloque **A** y el bloque **B** o bien por medio de un enlace covalente directo entre los bloques, o bien por medio de un enlace molecular intermedio unido a uno de estos bloques por un primer enlace covalente y, al otro bloque, por un segundo enlace covalente,
45

b) añadir después al menos un betún modificado o no modificado.

11. Aglomerados bituminosos, preferentemente en frío, a base de una mezcla de áridos y de al menos una composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9.

12. Riego bituminoso a base de al menos una composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9.

5 13. Utilización de un tensoactivo polimérico catiónico **TC** a base de al menos un copolímero secuenciado **Cp** seleccionado entre los copolímeros secuenciados que portan al menos dos bloques **A** y **B** unidos entre sí,

el bloque **A** que comprende al menos un segmento hidrófilo, obteniéndose dicho bloque **A** a partir de al menos monómeros **a**, idénticos o diferentes entre sí, que comprenden al menos un átomo de nitrógeno ionizado o ionizable en medio ácido, y seleccionado(s) del grupo que comprende:

- 10
- los (meta)acrilatos de alquilaminas, de arilaminas, de alquilamonio, de arilamonio y de alquilarilamonio;
 - los (meta)acrilatos de dialquilaminoetilo;
 - las (meta)acrilamidas y sus derivados, y sus mezclas, y

15 el bloque **B** que comprende al menos un segmento hidrófugo que puede estar parcial o totalmente hidrogenado, obteniéndose dicho bloque **B** a partir de al menos monómeros **b**, idénticos o diferentes entre sí, seleccionados entre los dienos, sustituidos o no,

efectuándose la unión entre el bloque **A** y el bloque **B** o bien por medio de un enlace covalente directo entre los bloques, o bien por medio de un enlace molecular intermedio unido a uno de estos bloques por un primer enlace covalente y, al otro bloque, por un segundo enlace covalente.

para la preparación de una composición bituminosa en forma de una emulsión acuosa.

20 14. Utilización según la reivindicación 13 de un tensoactivo polimérico catiónico **TC**, caracterizada porque el copolímero **Cp** es un copolímero dibloque o tribloque que comprende al menos un bloque **A** y al menos un bloque **B**.

25 15. Utilización según la reivindicación 14 de un tensoactivo polimérico catiónico **TC**, caracterizada porque el copolímero dibloque **A-B** responde a la fórmula **A_i-B_j**, y el copolímero tribloque **A-B-A** y **B-A-B** responde respectivamente a la fórmula **A_i-B_j-A_k** y a la fórmula **B_j-A_i-B_i**, en donde:

- **i** y **k** están comprendidos entre 50 y 800, y
- **j** e **i** están comprendidos entre 150 y 850.