

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 537 265**

51 Int. Cl.:

C08C 19/20 (2006.01)

C08L 95/00 (2006.01)

C08F 8/34 (2006.01)

C08J 3/24 (2006.01)

C08L 51/04 (2006.01)

C08F 297/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.07.2011 E 11748723 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.04.2015 EP 2593484**

54 Título: **Procedimiento de preparación de polímeros de injerto sin iniciador y sin disolvente y composiciones de betún/polímero que comprenden dichos polímeros de injerto**

30 Prioridad:

12.07.2010 FR 1055674

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

05.06.2015

73 Titular/es:

TOTAL MARKETING SERVICES (50.0%)

24, Cours Michelet

92800 Puteaux, FR y

CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE

SCIENTIFIQUE (50.0%)

72 Inventor/es:

HARDERS, SYLVIA;

BOTEL, ROMUALD;

ILIOPOULOS, ILIAS;

LEIBLER, LUDWIK y

ZOVI, ORNELLA ANNABELLE

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 537 265 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

Procedimiento de preparación de polímeros de injerto sin iniciador y sin disolvente y composiciones de betún/polímero que comprenden dichos polímeros de injerto

Campo técnico

5 La presente invención pertenece al campo de los betunes, en particular al campo de las composiciones de betún/polímero. La presente invención se refiere a un procedimiento de preparación de polímeros de injerto en ausencia de disolvente y en ausencia de iniciador de radicales exterior, y a los polímeros de injerto susceptibles de obtenerse por dicho procedimiento. Dichos polímeros de injerto son particularmente convenientes y utilizables en el campo de los betunes, y en particular en el campo de las composiciones de betún/polímero.

10 La invención se refiere también a composiciones de betún/polímero que comprenden betún y dichos polímeros de injerto, y a su procedimiento de preparación.

La invención se refiere finalmente a la utilización de dichos polímeros de injerto para preparar composiciones de betún/polímero, estando reticuladas dichas composiciones de betún/polímero, preferiblemente de manera termorreversible.

15 Técnica anterior

En las solicitudes WO200930840 y WO200930841, la sociedad solicitante ha descrito polímeros de injerto obtenidos a partir de la reacción entre polímeros, en particular copolímeros basados en unidades de dieno conjugado y unidades de hidrocarburo monovinil-aromático y derivados tiólicos. La reacción de injerto de los derivados tiólicos en los polímeros se describe en la página 13, líneas 26 a 29, para la solicitud WO200930840 y en la página 13, líneas 7 a 10, para la solicitud WO200930841. La reacción de injerto tiene lugar en un reactor, bajo atmósfera de nitrógeno, en presencia de un disolvente tal como tolueno, a una temperatura de 90°C, con agitación durante un periodo de 3 a 4 horas, en presencia de un polímero, de un derivado tiólico que actúa como injerto, y de un iniciador de radicales tal como azobisisobutironitrilo (AIBN).

Compendio de la invención

25 En la continuación de su labor, la sociedad solicitante ha descubierto que el procedimiento de preparación de polímeros de injerto mediante derivados tiólicos se puede simplificar e incluso mejorar.

Así, la sociedad solicitante ha descubierto que la reacción de injerto entre un polímero basado en unidades de dieno conjugado, en particular un copolímero basado en unidades de dieno conjugado y unidades de hidrocarburo monovinil-aromático, tal como un copolímero de estireno y butadieno, y un derivado tiólico, en particular un derivado tiólico parafínico, puede tener lugar en ausencia de cualquier disolvente y en ausencia de cualquier iniciador de radicales externo, ya sea fotoquímica, térmica y/o redox, lo que simplifica en gran medida la aplicación del procedimiento de preparación de los polímeros de injerto, y por tanto la aplicación del procedimiento de preparación de las composiciones betún/polímero que comprenden dichos polímeros de injerto.

30 Por tanto este nuevo procedimiento de preparación es más sencillo de aplicar y no requiere el uso de disolventes inflamables, tales como tolueno, o productos explosivos tales como AIBN.

Además, este nuevo procedimiento de preparación permite obtener rendimientos de injerto tan elevados, incluso más elevados, como los obtenidos durante el injerto en presencia de disolvente y de iniciador de radicales.

El procedimiento según la invención permite obtener polímeros de injerto utilizables en el campo de los betunes, y en particular en el campo de las composiciones de betún/polímero.

40 Las composiciones de betún/polímero que comprenden dichos polímeros de injerto presentan buenas propiedades mecánicas y elásticas. Los polímeros de injerto permiten reticular las composiciones de betún/polímero y de manera termorreversible. Las composiciones de betún/polímero según la invención tienen una baja viscosidad, lo que permite manipularlas a temperaturas más bajas y permite disminuir las temperaturas de fabricación de los aglomerados fabricados a partir de dichas composiciones de betún/polímero.

45 El nuevo procedimiento de preparación de las composiciones de betún/polímero también es más fácil de aplicar, puesto que la preparación de los polímeros de injerto, primera etapa del procedimiento de preparación de las composiciones de betún/polímero, se simplifica.

Breve descripción

50 La invención tiene por objetivo un procedimiento de preparación de polímeros de injerto en ausencia de disolvente y de fuente de radicales, que comprende las etapas siguientes:

- (i) se pone en contacto un derivado tiólico y un polímero basado en unidades de dieno conjugado a una temperatura comprendida entre 20°C y 120°C, durante un periodo de 10 minutos a 24 horas, después
(ii) se lleva la mezcla a una temperatura comprendida entre 80°C y 200°C durante un periodo de 10 minutos a 48 horas.
- 5 Preferiblemente, la temperatura de la etapa (i) está comprendida entre 30°C y 110°C, preferiblemente entre 40°C y 100°C, más preferiblemente entre 50°C y 90°C, incluso más preferiblemente entre 60°C y 80°C.
- Preferiblemente, la duración de la etapa (i) está comprendida entre 30 minutos y 12 horas, preferiblemente entre 1 hora y 10 horas, más preferiblemente entre 2 horas y 8 horas, incluso más preferiblemente entre 4 horas y 6 horas.
- 10 Preferiblemente, la temperatura de la etapa (ii) está comprendida entre 100°C y 160°C, preferiblemente entre 120°C y 140°C.
- Preferiblemente, la duración de la etapa (ii) está comprendida entre 30 minutos y 24 horas, preferiblemente entre 1 hora y 12 horas, más preferiblemente entre 2 horas y 10 horas, incluso más preferiblemente entre 4 horas y 8 horas.
- Preferiblemente se lleva a cabo una etapa de purificación posterior.
- Preferiblemente, las etapas (i) y/o (ii) se realizan con agitación.
- 15 Preferiblemente, el derivado tiólico tiene la fórmula general $C_nH_{2n+1}-SH$ en donde n es un número entero comprendido entre 12 y 110, preferiblemente entre 18 y 90, más preferiblemente entre 22 y 80, incluso más preferiblemente entre 40 y 70.
- Preferiblemente, el polímero es un copolímero basado en unidades de dieno conjugado y unidades de hidrocarburo monovinil-aromático.
- 20 Preferiblemente, el dieno conjugado se selecciona de butadieno, 2-metil-1,3-butadieno (isopreno), 2,3-dimetil-1,3-butadieno, 1,3-pentadieno y 1,2-hexadieno, cloropreno, butadieno carboxilado, isopreno carboxilado, y sus mezclas, en particular butadieno.
- 25 Preferiblemente, el polímero basado en unidades de dieno conjugado tiene un contenido de unidades con dobles enlaces 1,2 resultantes del dieno conjugado entre 5% y 50% en peso, con respecto al peso total de las unidades de dieno conjugado, preferiblemente entre 10% y 40%, más preferiblemente entre 15% y 30%, incluso más preferiblemente entre 20% y 25%, aún más preferentemente entre 18% y 23%.
- Preferiblemente, la relación molar entre la cantidad de derivado tiólico y la cantidad de unidades con dobles enlaces 1-2 resultantes del dieno conjugado está comprendida entre 0,01 y 5, preferiblemente entre 0,05 y 4, más preferiblemente entre 0,1 y 2, incluso más preferiblemente entre 0,5 y 1,5, aún más preferiblemente entre 0,8 y 1.
- 30 Preferiblemente, el hidrocarburo monovinil-aromático se selecciona de estireno, *o*-metil-estireno, *p*-metil-estireno, *p*-*terc*-butil-estireno, 2,3-dimetil-estireno, α -metil-estireno, vinil-naftaleno, vinil-tolueno, vinil-xileno, y sus mezclas, en particular estireno.
- La invención se refiere también a un polímero de injerto susceptible de obtenerse por el procedimiento tal como se ha definido anteriormente.
- 35 Preferiblemente, el polímero de injerto tiene un índice de polidispersidad comprendido entre 1 y 4, preferiblemente entre 1,1 y 3, más preferiblemente entre 1,2 y 2, incluso más preferiblemente entre 1,5 y 1,7.
- La invención se refiere también a una composición de betún/polímero que comprende al menos un betún y al menos un polímero de injerto susceptible de obtenerse por el procedimiento tal como se ha definido anteriormente.
- 40 Preferiblemente, la composición betún/polímero comprende de 0,1% a 30% en peso de polímero de injerto con respecto al peso de la composición de betún/polímero, preferiblemente entre 0,5% y 20%, más preferiblemente entre 1% y 10%, incluso más preferiblemente entre 2% y 5%.
- 45 La invención se refiere también a un procedimiento de preparación de una composición de betún/polímero en el que se mezcla a una temperatura comprendida entre 100°C y 200°C, preferiblemente entre 120°C y 180°C, más preferiblemente entre 140°C y 160°C, hasta la obtención de una composición de betún/polímero final reticulada, al menos un betún y al menos un polímero de injerto susceptible de obtenerse por el procedimiento tal como se ha definido anteriormente.
- La invención se refiere también a la utilización de al menos un polímero de injerto susceptible de obtenerse por el procedimiento tal como se ha definido anteriormente para preparar una composición de betún/polímero reticulada, preferiblemente de manera termorreversible.

La invención se refiere también a un aglomerado bituminoso que comprende granulados y una composición de betún/polímero tal como se ha definido anteriormente.

Descripción detallada

- 5 El procedimiento según la invención utiliza al menos un polímero. Este polímero es un polímero basado en unidades de dieno conjugado, preferiblemente un copolímero basado en unidades de dieno conjugado y unidades de hidrocarburo monovinil-aromático.
- 10 El dieno conjugado se selecciona de entre los que tienen de 4 a 8 átomos de carbono, tales como 1-3 butadieno (butadieno), 2-metil-1,3-butadieno (isopreno), 2,3-dimetil-1,3-butadieno, 1,3-pentadieno, 1,2-hexadieno, cloropreno, butadieno carboxilado y/o isopreno carboxilado. Preferiblemente, el dieno conjugado es butadieno. El polímero puede ser, por ejemplo, un poli(butadieno).
- El hidrocarburo monovinil-aromático se selecciona de estireno, *o*-metil-estireno, *p*-metil-estireno, *p-terc*-butil-estireno, 2,3-dimetil-estireno, α -metil-estireno, vinil-naftaleno, vinil-tolueno y/o vinil-xileno. Preferiblemente, el hidrocarburo monovinil-aromático es estireno. El polímero puede ser, por ejemplo, un copolímero de estireno y de butadieno.
- 15 Preferiblemente, el polímero según la invención consiste en uno o varios copolímeros seleccionados de los copolímeros de hidrocarburo monovinil-aromático y de dieno conjugado, en particular de estireno y de butadieno.
- Estos copolímeros de hidrocarburo monovinil-aromático y de dieno conjugado, en particular de estireno y de butadieno, pueden ser lineales y/o en forma de estrella, en forma de dibloque, tribloque y/o multirramificados.
- Estos copolímeros de hidrocarburo monovinil-aromático y de dieno conjugado, en particular de estireno y de butadieno, comprenden eventualmente una bisagra estadística.
- 20 Preferiblemente el polímero es un copolímero dibloque o tribloque de hidrocarburo monovinil-aromático y de dieno conjugado, en particular un copolímero dibloque o tribloque de estireno y de butadieno.
- El copolímero de hidrocarburo monovinil-aromático y de dieno conjugado, en particular de estireno y de butadieno, tiene convenientemente un contenido en peso de hidrocarburo monovinil-aromático, en particular de estireno, que varía de 5% a 50% en peso con respecto al peso de copolímero, preferiblemente de 20% a 40%.
- 25 El copolímero de hidrocarburo monovinil-aromático y de dieno conjugado, en particular de estireno y de butadieno, tiene convenientemente un contenido en peso de dieno conjugado, en particular de butadieno, que varía de 50% a 95% en peso con respecto al peso de copolímero, preferiblemente de 60% a 80%. Es sobre estas unidades de dieno conjugado donde va a reaccionar el derivado tiólico.
- 30 Entre esas unidades de dieno conjugado hay unidades con dobles enlaces 1-4 resultantes del dieno conjugado, y unidades con dobles enlaces 1-2 resultantes del dieno conjugado. Por unidades con dobles enlaces 1-4 resultantes del dieno conjugado se entienden las unidades obtenidas por medio de una adición 1,4 durante la polimerización del dieno conjugado. Por unidades con dobles enlaces 1-2 resultantes del dieno conjugado se entienden las unidades obtenidas por medio de una adición 1,2 durante la polimerización del dieno conjugado. El resultado de esta adición 1,2 es un doble enlace vinílico llamado "colgante". Es sobre esas unidades 1-4 resultantes del dieno conjugado y/o
- 35 1-2 resultantes del dieno conjugado donde va a reaccionar el derivado tiólico. En particular, los dobles enlaces vinílicos colgantes son especialmente reactivos y la reacción de injerto tiene lugar preferiblemente sobre esos dobles enlaces vinílicos colgantes.
- Preferiblemente, el copolímero de hidrocarburo monovinil-aromático y de dieno conjugado, en particular de estireno y de butadieno, tiene un contenido de unidades con dobles enlaces 1-2 resultantes del dieno conjugado, en particular resultantes de butadieno, comprendido entre 5% y 50% en peso con respecto al peso total de las unidades de dieno conjugado, en particular butadieno, preferiblemente entre 10% y 40%, más preferiblemente entre 15% y 30%, incluso más preferiblemente entre 20% y 25%, aún más preferiblemente entre 18% y 23%.
- 40 El polímero según la invención, en particular el copolímero de hidrocarburo monovinil-aromático y de dieno conjugado, particularmente de estireno y de butadieno, tiene un peso molecular medio M_w comprendido entre 10000 y 500000 daltons, preferiblemente entre 50000 y 200000, más preferiblemente entre 80000 y 150000, incluso más preferiblemente entre 100000 y 130000, aún más preferiblemente entre 110000 y 120000. El peso molecular del copolímero se mide por cromatografía GPC (de permeabilidad en gel) con un patrón de poli(estireno) según la norma ASTM D3536.
- 45 El procedimiento según la invención utiliza al menos un injerto que es un derivado tiólico. Este injerto o derivado tiólico comprende al menos una cadena hidrocarbonada saturada, lineal o ramificada, de al menos 12 átomos de carbono, preferiblemente de al menos 18 átomos de carbono, más preferiblemente de al menos 22 átomos de carbono, incluso más preferiblemente de al menos 30 átomos de carbono, aún más preferiblemente de al menos 40 átomos de carbono.

Más específicamente, el derivado tiólico o injerto comprende al menos una cadena hidrocarbonada saturada, lineal o ramificada, de 12 a 110 átomos de carbono, preferiblemente de 18 a 90, más preferiblemente de 22 a 80, incluso más preferiblemente de 40 a 70.

5 Más específicamente, el derivado tiólico o injerto tiene como fórmula general la fórmula (1) siguiente: $C_nH_{2n+1}-SH$ en donde n es un número entero comprendido entre 12 y 110, preferiblemente entre 18 y 90, más preferiblemente entre 22 y 80, incluso más preferiblemente entre 40 y 70.

Entre los derivados tiólicos o injertos preferidos figuran los tioles: $C_{18}H_{37}-SH$, $C_{40}H_{81}-SH$, $C_{70}H_{141}-SH$ y $C_{90}H_{181}-SH$, con una distribución centrada en torno a estos valores. Se prefiere el tiol $C_{18}H_{37}-SH$ disponible comercialmente.

10 El procedimiento según la invención se caracteriza por una reacción entre el polímero descrito anteriormente y el injerto descrito anteriormente y en ausencia de cualquier disolvente y de iniciador de radicales exterior, al contrario de lo que se ha descrito en la técnica anterior. El polímero y el injerto son capaces de reaccionar entre sí para formar un polímero de injerto, no es necesario añadir disolvente y/o iniciador de radicales.

15 El procedimiento según la invención se caracteriza por dos etapas de reacción sucesivas. La primera etapa consiste en una pre-mezcla del polímero y del injerto, lo que permite homogeneizar el polímero y el injerto en condiciones suaves. La segunda etapa consiste en la reacción de injerto propiamente dicha, es decir, la reacción entre el polímero y el injerto para formar el polímero de injerto en condiciones un poco más severas, que van a provocar el injerto del derivado tiólico sobre las unidades de dienos conjugados del polímero.

20 La primera etapa del procedimiento tiene lugar a una temperatura comprendida entre 20°C y 120°C, preferiblemente entre 30°C y 110°C, más preferiblemente entre 40°C y 100°C, incluso más preferiblemente entre 50°C y 90°C, aún más preferiblemente entre 60°C y 80°C. Los injertos utilizados en el procedimiento funden a las temperaturas mencionadas anteriormente y permiten por tanto el hinchamiento del polímero. Al ser líquidos los injertos a las temperaturas mencionadas anteriormente, se comportan como un disolvente para el polímero, lo que por tanto hace que no se requiera la adición de un disolvente suplementario para homogeneizar la mezcla de polímero/injerto. Si el derivado tiólico (o injerto) tiene una temperatura de fusión superior a las temperaturas mencionadas anteriormente, el injerto no es totalmente líquido y puede no hinchar completamente el polímero. La homogeneización de la mezcla de injerto/polímero se realiza entonces mediante, por ejemplo, un amasador o un extrusor, o cualquier otro aparato que permite mezclar reactivos que están en forma de sólido y/o de polvo.

25 Eventualmente también se puede promover el hinchamiento y la disolución de los reactivos, es decir, del polímero y del injerto, añadiendo disolvente orgánico al polímero y al injerto, disolvente que después se evapora completamente antes de la segunda etapa de injerto.

30 Preferiblemente, se utiliza tolueno o cualquier otro disolvente orgánico usual tal como xileno, cloroformo, diclorometano, o alcanos ligeros tales como hexano, heptano, octano, etc.

35 Preferiblemente, la cantidad de disolvente orgánico es tal que la concentración en peso de polímero está comprendida entre 2 y 70% en peso, preferiblemente entre 4 y 50%, más preferiblemente entre 5 y 30%, incluso más preferiblemente entre 8 y 20% en dicho disolvente. Este disolvente se evapora a continuación. La mezcla de polímero/injerto comprenderá una cantidad máxima de disolvente de 10% en peso con respecto al peso de la mezcla de polímero/injerto, preferiblemente 5%, más preferiblemente 3%, incluso más preferiblemente 1%.

También se podrá utilizar eventualmente una atmósfera inerte para esta primera etapa del procedimiento, tal como una atmósfera inerte de nitrógeno o de argón.

40 La primera etapa del procedimiento se puede realizar con o sin agitación mecánica. Se puede mejorar la homogeneización de la mezcla de polímero/injerto utilizando cualquier agitación mecánica.

45 La duración de la primera etapa de reacción está comprendida entre 10 minutos y 24 horas, preferiblemente entre 30 minutos y 12 horas, más preferiblemente entre 1 hora y 10 horas, incluso más preferiblemente entre 2 horas y 8 horas, aún más preferiblemente entre 4 horas y 6 horas. La duración de esta pre-mezcla depende de la eficacia del sistema de homogeneización utilizado, de que sea por ejemplo un reactor dotado de una agitación mecánica, un amasador o un simple reactor sin agitación. Por tanto las duraciones serán más importantes cuando ninguna agitación esté presente y menos importantes en el caso de un amasador.

50 La relación en peso entre las cantidades de injerto y de polímero está comprendida entre 0,01 y 5, preferiblemente entre 0,05 y 4, más preferiblemente entre 0,1 y 2, incluso más preferiblemente entre 0,5 y 1,5, aún más preferiblemente entre 0,8 y 1.

La relación molar entre las cantidades de injerto y de unidades 1-2 resultantes del dieno conjugado está comprendida entre 0,01 y 5, preferiblemente entre 0,05 y 4, más preferiblemente entre 0,1 y 2, incluso más preferiblemente entre 0,5 y 1,5, aún más preferiblemente entre 0,8 y 1.

La temperatura de la segunda etapa del procedimiento está comprendida entre 80°C y 200°C, preferiblemente entre 100°C y 160°C, más preferiblemente entre 120°C y 140°C.

Esta segunda etapa de injerto no necesita el uso de iniciador de radicales. El injerto tiene lugar incluso sin el uso de iniciador de radicales y además limitando las reacciones secundarias no deseadas de unión y corte de cadenas.

- 5 También se podrá utilizar eventualmente una atmósfera inerte para esta segunda etapa del procedimiento, tal como una atmósfera inerte de nitrógeno o de argón.

La segunda etapa del procedimiento se puede realizar con o sin agitación mecánica. Se puede mejorar el injerto utilizando cualquier agitación mecánica.

- 10 La duración de la segunda etapa de reacción está comprendida entre 10 minutos y 48 horas, preferiblemente entre 30 minutos y 24 horas, más preferiblemente entre 1 hora y 12 horas, incluso más preferiblemente entre 2 horas y 10 horas, aún más preferiblemente entre 4 horas y 8 horas. La duración del injerto depende de la eficacia del sistema de homogeneización utilizado, de que sea éste por ejemplo un reactor dotado de una agitación mecánica, un amasador o un simple reactor sin agitación. Las duraciones serán por tanto más importantes cuando ninguna agitación está presente y menos importantes en el caso de un amasador.

- 15 Al final de esta segunda etapa de reacción de injerto se puede eventualmente purificar el polímero de injerto obtenido por técnicas usuales de purificación, esta etapa de purificación no es indispensable dado que el procedimiento según la invención permite limitar la cantidad de injerto que no ha reaccionado. La purificación del polímero de injerto, una vez finalizadas las dos etapas de reacción, se puede realizar por ejemplo por precipitación en un disolvente tal como metanol.

- 20 Eventualmente se puede añadir al polímero de injerto obtenido un agente antioxidante tal como 2,6-di-*terc*-butil-4-metilfenol. Este agente antioxidante se podrá añadir con disolvente tal como tolueno, disolvente que se evapora después.

Este nuevo procedimiento de preparación proporciona polímeros de injerto de mayor pureza, que por tanto se pueden usar como tales sin purificación posterior.

- 25 Este nuevo procedimiento de preparación proporciona polímeros de injerto que presentan un índice de polidispersidad menor, la distribución de los pesos moleculares es más estrecha, hay menos cortes de cadenas y/o ramificaciones de cadenas. El polímero de injerto obtenido según el procedimiento descrito anteriormente presenta un índice de polidispersidad $I = M_w/M_n$ inferior al de un polímero de injerto obtenido según el procedimiento descrito en la técnica anterior que utiliza un iniciador de radicales y disolvente. El polímero de injerto obtenido según el procedimiento descrito anteriormente presenta un índice de polidispersidad comprendido entre 1 y 4, preferiblemente entre 1,1 y 3, más preferiblemente entre 1,2 y 2, incluso más preferiblemente entre 1,5 y 1,7. El polímero de injerto según la invención es fácilmente distinguible de un polímero de injerto obtenido en disolución, en particular por cromatografía de permeabilidad en gel (GPC).

- 30 Se define como % en moles, la proporción de un compuesto con respecto al conjunto de unidades de repetición, por ejemplo estireno y butadieno, en un copolímero tal como un copolímero de estireno y de butadieno.

Se define como % en peso, la proporción de un compuesto con respecto al peso total de copolímero de injerto.

Se define como rendimiento de injerto, la cantidad de derivado tiólico injertado con respecto a la cantidad de derivado tiólico introducido.

- 40 Los rendimientos del procedimiento de injerto están comprendidos entre 10% y 99%, preferiblemente entre 20% y 90%, más preferiblemente entre 30% y 80%, incluso más preferiblemente entre 40% y 70%, aún más preferiblemente entre 50% y 60%.

- 45 El betún utilizable según la invención puede ser un betún derivado de diferentes orígenes. El betún utilizable según la invención se puede seleccionar de los betunes de origen natural, como los contenidos en yacimientos de betún natural, de asfalto natural o arenas bituminosas. El betún utilizable según la invención puede ser también un betún o una mezcla de betunes procedentes del refinado del petróleo crudo, tales como betunes de destilación directa o betunes de destilación a presión reducida o incluso betunes sopladados o semi-sopladados, residuos de desasfaltado con propano o con pentano, residuos de viscorreducción, pudiendo tomarse solos o en mezcla esos diferentes cortes. Los betunes utilizados pueden ser también betunes reducidos en viscosidad por adición de disolventes volátiles, de agentes reductores de viscosidad de origen petrolífero, de agentes reductores de viscosidad carboquímicos y/o
- 50 agentes reductores de viscosidad de origen vegetal. Asimismo se pueden utilizar betunes sintéticos llamados también betunes claros, pigmentables o coloreables. El betún puede ser un betún de origen nafténico o parafínico, o una mezcla de esos dos betunes.

Las composiciones de betún/polímero comprenden de 0,1 a 30% en peso de polímero de injerto, con respecto al peso de composición de betún/polímero, preferiblemente de 0,5 a 20%, más preferiblemente de 1 a 10%, incluso más preferiblemente de 2 a 5%.

5 Los otros polímeros presentes eventualmente en las composiciones de betún/polímero son los polímeros utilizables convencionalmente en el campo de las composiciones de betún/polímero, como por ejemplo copolímeros tribloques de un bloque de hidrocarburo monovinil-aromático y de un bloque de dieno conjugado tales como copolímeros tribloques de estireno/butadieno/estireno SBS, copolímeros de bloques de hidrocarburo monovinil-aromático y de un bloque de dieno conjugado multirramificados tales como copolímeros de bloques multirramificados de estireno/butadieno (SB)_nX, copolímeros de un bloque de hidrocarburo monovinil-aromático y de un bloque de dieno conjugado "al azar" tales como copolímeros de caucho de estireno/butadieno SBR, polibutadienos, poliisoprenos, migas de caucho resultantes del reciclado de neumáticos, cauchos butílicos, poliacrilatos, polimetacrilatos, policloroprenos, polinorborenos, polibutenos, poliisobutenos, poliolefinas tales como polietilenos, polipropilenos, 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 maleico, copolímeros de etileno y de metacrilato de glicidilo, copolímeros de etileno y de acrilato de glicidilo, copolímeros de etileno y de propeno, terpolímeros de etileno/propeno/dieno (EPDM), terpolímeros de acrilonitrilo/butadieno/estireno (ABS), terpolímeros de etileno/acrilato o metacrilato de alquilo/acrilato o metacrilato de glicidilo y en particular terpolímeros de etileno/acrilato de metilo/metacrilato de glicidilo y terpolímeros de etileno/acrilato o metacrilato de alquilo/anhídrido maleico y en particular terpolímeros de etileno/acrilato de butilo/anhídrido maleico.

20 Como complemento del betún y de los polímeros de injerto, pueden estar presentes otros ingredientes opcionales utilizados comúnmente en los betunes. Estos ingredientes podrán ser ceras, tales como ceras de poli(etileno), ceras de Fischer-Tropsch, resinas, aceites de naturaleza petrolífera y/o vegetal, agentes de adhesividad y/o ácidos tales como ácido polifosfórico y sus derivados.

25 Las composiciones de betún/polímero se preparan mezclando el polímero de injerto y el betún. La mezcla tiene lugar a una temperatura comprendida entre 100 y 200°C, preferiblemente entre 120°C y 180°C, más preferiblemente entre 140°C y 160°C, durante un periodo de 30 minutos a 4 horas, preferiblemente de 1 hora a 2 horas, eventualmente con agitación. Este procedimiento de preparación de composiciones de betún/polímero es muy simple de implementar, ya que el polímero de injerto se obtiene gracias a las dos etapas de reacción descritas anteriormente, sin iniciador exterior y sin disolvente, después el polímero de injerto se añade al betún. El procedimiento de preparación de las composiciones de betún/polímero se caracteriza por las dos etapas (i) y (ii) descritas anteriormente, seguidas eventualmente por una purificación del polímero de injerto, y después la mezcla con el betún a las temperaturas y tiempos indicados anteriormente.

35 Los polímeros de injerto obtenidos según el procedimiento descrito anteriormente son utilizables en el campo de los betunes, en aplicación de carreteras y/o industrial. Los polímeros de injerto permiten formular composiciones bituminosas y en particular composiciones de betún/polímero reticuladas, preferiblemente de manera termorreversible.

40 La reticulación de las composiciones de betún/polímero que comprenden dichos polímeros de injerto se puede demostrar realizando en estas composiciones de betún/polímero pruebas de tracción según la norma NF EN 13587. Las composiciones de betún/polímero reticuladas tienen una resistencia a la tracción más elevada que las composiciones de betún/polímero no reticuladas.

Una resistencia a la tracción más elevada se traduce en un alargamiento de rotura o alargamiento máximo (ϵ máx. en %) elevado, una tensión de rotura o tensión de alargamiento máximo (σ de ϵ máx. en MPa) elevada, una energía convencional a 400% (E 400% en J/cm²) elevada y/o una energía total (E total en J) elevada.

45 Las composiciones de betún/polímero reticuladas tienen un alargamiento máximo, según la norma NF EN 13587, superior o igual a 400%, preferiblemente superior o igual a 500%, más preferiblemente superior o igual a 600%, incluso más preferiblemente superior o igual a 700%.

Las composiciones de betún/polímero reticuladas tienen una tensión de alargamiento máximo, según la norma NF EN 13587, superior o igual a 0,2 MPa, preferiblemente superior o igual a 0,4 MPa, más preferiblemente superior o igual a 0,6 MPa, incluso más preferiblemente superior o igual a 1 MPa.

50 Las composiciones de betún/polímero reticuladas tienen una energía convencional a 400%, según la norma NF EN 13587, superior o igual a 3 J/cm², preferiblemente superior o igual a 5 J/cm², más preferiblemente superior o igual a 10 J/cm², incluso más preferiblemente superior o igual a 15 J/cm².

55 Las composiciones de betún/polímero reticuladas tienen una energía total, según la norma NF EN 13587, superior o igual a 1 J, preferiblemente superior o igual a 2 J, más preferiblemente superior o igual a 4 J, incluso más preferiblemente superior o igual a 5 J.

La sociedad solicitante ha descubierto que se pueden obtener composiciones de betún/polímero reticuladas gracias a los polímeros de injerto obtenidos por dicho procedimiento. Este efecto es particularmente pronunciado cuando el

5 polímero de injerto se sintetiza a partir de un copolímero basado en unidades de dieno conjugado y unidades de hidrocarburo monovinil-aromático que tiene un contenido de unidades con dobles enlaces 1-2 resultantes del dieno conjugado superior o igual a 5% en peso con respecto al peso total de las unidades de dieno conjugado, preferiblemente entre 5% y 50% en peso, más preferiblemente entre 10% y 40%, incluso más preferiblemente entre 15% y 30%, aún más preferiblemente entre 20% y 25%, aún más preferiblemente entre 18% y 23%. Además, las composiciones de betún/polímero están reticuladas de manera termorreversible, esto se traduce en viscosidades más bajas para las composiciones de betún/polímero según la invención.

10 Las composiciones de betún/polímero que comprenden los polímeros de injerto se pueden utilizar en la fabricación de aglomerados, de cubiertas superficiales (aplicaciones en carreteras) o de membranas, capas protectoras de estanqueidad (aplicaciones industriales).

El aglomerado bituminoso comprende de 1 a 10% en peso de composición de betún/polímero con respecto al peso total del aglomerado, preferiblemente de 4 a 8% en peso.

15 El uso de polímeros de injerto en las composiciones de betún/polímero, durante la fabricación de un aglomerado, permite disminuir las temperaturas de fabricación o de aglomeración, de esparcimiento y compactación en comparación con las temperaturas utilizadas habitualmente, gracias a una reticulación termorreversible.

Ejemplos

Se preparan polímeros de injerto y composiciones de betún/polímero a partir de:

- betún de penetrabilidad igual a 53 1/10 mm según la norma EN 1426,
- 20 - copolímero disecueciado de estireno/butadieno SB₀ de bisagra estadística que tiene un peso M_w igual a 120000 g.mol⁻¹, un peso M_n igual a 115000 g.mol⁻¹, una cantidad en peso de estireno de 23% con respecto al peso del copolímero, 18% en forma de bloque, y una cantidad en peso de butadieno de 77% con respecto al peso del copolímero, siendo el 7% la cantidad en peso de unidades con doble enlace 1-2 resultantes del butadieno con respecto a la cantidad en peso de butadieno,
- 25 - copolímero disecueciado de estireno/butadieno SB₁ de bisagra estadística que tiene un peso M_w igual a 130000 g.mol⁻¹, un peso M_n igual a 125000 g.mol⁻¹, una cantidad en peso de estireno con respecto al peso del copolímero de 30%, 19% del cual en forma de bloque, y una cantidad en peso de butadieno de 70% con respecto al peso del copolímero, siendo el 15% la cantidad de unidades con doble enlace 1-2 resultantes del butadieno con respecto a la cantidad en peso de butadieno,
- derivado tiólico de fórmula C₁₈H₃₇-SH.

30 Polímero de injerto PG₁ (control)

En un matraz de tres bocas de 250 ml dotado de un refrigerante y de una entrada de nitrógeno se introducen 100 ml de tolueno, el disolvente se desgasifica durante 30 minutos bajo burbujeo de nitrógeno. A continuación se introducen 4 g de copolímero SB₁ (5,19x10⁻² moles de butadieno del que 1,10x10⁻² moles son de butadieno 1-2) y se dejan disolver bajo agitación de tipo magnético a 400 revoluciones/min durante una hora. A continuación se introducen 3,17 g de derivado tiólico (1,10x10⁻² moles), después 18,1 mg (1,10x10⁻⁴ moles) de iniciador de radicales azobisisobutironitrilo (AIBN). La disolución se lleva a 90°C, siempre bajo atmósfera inerte durante 3h30. Al final de la reacción se apaga el calentamiento quitando el matraz del baño de aceite y el nitrógeno y se deja enfriar a temperatura ambiente, después de haber añadido en el medio de reacción 4 mg de BHT (2,6-di-terc-butil-4-metilfenol).

40 Polímero de injerto PG₂ (control)

Se procede de la misma manera que para el polímero de injerto PG₁ realizando una etapa posterior de purificación. Se precipitan 100 ml de disolución en 800 ml de metanol. El precipitado se recupera por filtración y se redissuelve en 25 ml de tolueno para realizar la adición del antioxidante (4 mg de BHT). A continuación la disolución se vierte en un molde de teflón y se deja evaporar bajo una campana durante 48 h.

45 Polímero de injerto PG₃ (según la invención)

En un reactor de 250 ml dotado de agitación mecánica, de una entrada y una salida de nitrógeno, se introducen 15,8 g de derivado tiólico (5,52x10⁻² moles) así como 20 g de copolímero SB₁ (2,59x10⁻¹ moles de butadieno del que 5,52x10⁻² moles son de butadieno 1-2). Se agita la mezcla a 50 revoluciones/min durante 4 h a 40°C en atmósfera inerte. Se aumenta la temperatura a 100°C. Se agita la mezcla a 50 revoluciones/min durante 24 h en atmósfera inerte. Se para la agitación y se enfría la mezcla a temperatura ambiente en atmósfera inerte. Se añade tolueno al reactor con el fin de obtener una disolución al 4% en peso y se introduce el antioxidante BHT al 1/1000 % en peso con respecto al copolímero. La disolución se vierte en un molde de teflón, después se deja evaporar el disolvente a temperatura ambiente.

Polímero de injerto PG₄ (según la invención)

Se procede de la misma manera que para el polímero de injerto PG₃ realizando una etapa de purificación posterior. Una vez realizadas las 2 etapas de reacción, se para la agitación y se enfría la mezcla a temperatura ambiente en atmósfera inerte. Se precipitan 100 ml de la disolución en 800 ml de metanol. Se recupera el copolímero de injerto y se le deja secar 1 h a temperatura ambiente. Se disuelve el copolímero en tolueno, después se añade el BHT. Se vierte la disolución en un molde de teflón, después se deja evaporar el disolvente a temperatura ambiente.

Los resultados se agrupan en la tabla I a continuación

Tabla I

Copolímero	SB ₁	PG ₁	PG ₂	PG ₃	PG ₄
M _n (kg/mol)	125	165	140	85	87
M _w (kg/mol)	130	320	320	130	140
I = M _w /M _n	1,04	1,94	2,28	1,53	1,61
% en moles de C18	-	-	6,8	-	12,3
% en peso de C18	-	-	23,6	-	35,9
Rendimiento de injerto	-	-	39,0	-	71,0

10 Se constata que el rendimiento de injerto es más elevado cuando se utiliza el procedimiento según la invención, en vez del procedimiento en disolución de la técnica anterior.

También se constata que los índices de polidispersidad de los polímeros de injerto evolucionan mucho más cuando los polímeros de injerto se sintetizan en disolución como es el caso en la técnica anterior. Los índices de polidispersidad de los polímeros de injerto sintetizados por el procedimiento según la invención sin disolvente y sin iniciador de radicales son inferiores a los de los polímeros de injerto sintetizados en disolución.

15 Por tanto el procedimiento según la invención tiene la ventaja de ser más sencillo de implementar y de dar rendimientos más elevados. Además proporciona polímeros de injerto de polidispersidad más baja.

Se preparan después composiciones de betún/polímero a partir de los polímeros de injerto obtenidos anteriormente y del betún descrito anteriormente.

Composición de betún/polímero control T₀

20 Se prepara una composición de betún/polímero control T₀ en la que la composición de betún/polímero se reticula con azufre (vulcanización).

25 En un reactor mantenido a 185°C y con agitación a 300 revoluciones/min se introduce 94,87% en peso de betún y 5% en peso de copolímero SB₀. El contenido del reactor se mantiene después a 185°C con agitación a 300 revoluciones/min durante 4 horas. A continuación se introduce en el reactor 0,13% en peso de azufre en flor con respecto al peso de la composición de betún/polímero. El contenido del reactor se mantiene a 185°C con agitación a 300 revoluciones/min durante 2 horas.

Composición de betún/polímero control T₁

Se prepara una composición de betún/polímero control T₁ en la que la composición de betún/polímero se reticula por medio de un polímero de injerto control PG₁ obtenido en disolución.

30 En un reactor mantenido a 185°C y con agitación a 300 revoluciones/min se introduce 93,17% en peso de betún y 6,83% en peso del polímero de injerto PG₁. El contenido del reactor se mantiene después a 185°C con agitación a 300 revoluciones/min durante 4 horas.

Composición de betún/polímero control T₂

35 Se prepara una composición de betún/polímero control T₂ en la que la composición de betún/polímero se reticula por medio de un polímero de injerto control PG₂ obtenido en disolución.

En un reactor mantenido a 185°C y con agitación a 300 revoluciones/min se introduce 95% en peso de betún y 5% en peso del polímero de injerto PG₂. El contenido del reactor se mantiene después a 185°C con agitación a 300 revoluciones/min durante 4 horas.

Composición de betún/polímero según la invención C₃

Se prepara una composición de betún/polímero según la invención C₃ en la que la composición de betún/polímero se reticula por medio de un polímero de injerto según la invención PG₃.

5 En un reactor mantenido a 185°C y con agitación a 300 revoluciones/min se introduce 94,23% en peso de betún y 5,73% en peso del polímero de injerto PG₃. El contenido del reactor se mantiene después a 185°C con agitación a 300 revoluciones/min durante 4 horas.

Composición de betún/polímero según la invención C₄

Se prepara una composición de betún/polímero según la invención C₄ en la que la composición de betún/polímero se reticula por medio de un polímero de injerto según la invención PG₄.

10 En un reactor mantenido a 185°C y con agitación a 300 revoluciones/min se introduce 95% en peso de betún y 5% en peso del polímero de injerto PG₄. El contenido del reactor se mantiene después a 185°C con agitación a 300 revoluciones/min durante 4 horas.

Los resultados se agrupan en la Tabla 2 a continuación.

	T ₀	T ₁	T ₂	C ₃	C ₄
P ₂₅ (1/10 mm) ⁽¹⁾	36	73	49	59	50
TBA (°C) ⁽²⁾	64,2	64,4	69,9	51,6	54,4
IP ⁽³⁾	1,0	2,9	2,8	-0,4	-0,2
σ umbral (MPa) ⁽⁴⁾	1,33	1,11	1,62	1,26	1,35
σ ε max. (MPa) ⁽⁴⁾	0,6	0,28	0,47	0,20	0,27
ε umbral (%) ⁽⁴⁾	13,6	12,44	11,02	11,52	10,93
ε max. (%) ⁽⁴⁾	700	700	700	641	700
E 400% (J/cm ²) ⁽⁴⁾	12	8,20	12,13	9,19	9,92
E total (J) ⁽⁴⁾	2,45	1,42	2,24	1,64	1,80
Viscosidad 80°C (Pa.s) ⁽⁵⁾	65,00	33,00	55,00	31,00	27,00
Viscosidad 100°C (Pa.s) ⁽⁵⁾	17,49	9,75	13,70	8,25	9,15
Viscosidad 120°C (Pa.s) ⁽⁵⁾	4,80	2,61	3,63	2,15	2,30
Viscosidad 140°C (Pa.s) ⁽⁵⁾	1,61	0,93	1,20	0,78	0,81
Viscosidad 160°C (Pa.s) ⁽⁵⁾	0,69	0,42	0,52	0,35	0,36
Viscosidad 180°C (Pa.s) ⁽⁵⁾	0,34	0,22	0,26	0,18	0,19
Viscosidad 200°C (Pa.s) ⁽⁵⁾	0,20	0,13	0,16	0,11	0,11

⁽¹⁾ Penetrabilidad a 25°C escrita P₂₅ (1/10 mm) y medida según la norma EN 1426,

15 ⁽²⁾ temperatura de Bola y Anillo escrita TBA (°C) y medida según la norma EN 1427

⁽³⁾ índice de Pfeiffer escrito IP y definido por la fórmula siguiente:

$$IP = \frac{1952 - 500 \times \log(P_{25}) - 20 \times TBA}{50 \times \log(P_{25}) - TBA - 120}$$

⁽⁴⁾ tensión umbral escrita σ umbral (MPa), tensión de alargamiento máximo escrita σ ε max. (MPa), alargamiento umbral escrito ε umbral (%), alargamiento máximo escrito ε max. (%), energía convencional de alargamiento al 400% escrita E 400% (J/cm²), energía total escrita E total (J), medidos según la norma NF EN 13587, realizándose la prueba de tracción a 5°C con una velocidad de estiramiento de 500 mm/minuto,

20 ⁽⁵⁾ viscosidades a diferentes temperaturas (Pa.s) medidas según la norma NF EN 13702-1.

Los resultados de esta tabla muestran que las viscosidades de 80°C a 200°C de las composiciones de betún/polímero según la invención, C₃ y C₄, son siempre inferiores a las de la composición control T₀. Por tanto las

5 composiciones de betún/polímero según la invención C₃ y C₄ son menos viscosas que una composición de betún/polímero reticulado con azufre. Por tanto, se logran bajas viscosidades a las temperaturas de implementación gracias a las composiciones de betún/polímero según la invención. Se obtienen reducciones del orden de 20°C gracias a las composiciones de betún/polímero según la invención. Será posible fabricar a temperaturas más bajas aglomerados a partir de las composiciones de betún/polímero según la invención.

10 Además, se constata que las propiedades elásticas de las composiciones de betún/polímero según la invención son muy satisfactorias y muy próximas a las de la composición control T₀. A temperaturas de uso, las composiciones de betún/polímero según la invención C₃ y C₄ son, por tanto, elásticas (como las composiciones control T₀, T₁ y T₂), mientras que presentan una viscosidad reducida a las temperaturas de implementación con respecto a las composiciones control T₀, T₁ y T₂, que son mucho más viscosas.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de preparación de polímeros de injerto en ausencia de disolvente y de fuente de radicales, que comprende las etapas siguientes:
 - (i) se ponen en contacto un derivado tiólico y un polímero basado en unidades de dieno conjugado a una temperatura comprendida entre 20°C y 120°C durante un tiempo de 10 minutos a 24 horas, después
 - (ii) se lleva la mezcla a una temperatura comprendida entre 80°C y 200°C durante un tiempo de 10 minutos a 48 horas.
2. Procedimiento de preparación según la reivindicación 1 en el que la temperatura de la etapa (i) está comprendida entre 40°C y 100°C y la temperatura de la etapa (ii) está comprendida entre 120°C y 140°C.
3. Procedimiento de preparación según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2 en el que se aplica una etapa posterior de purificación.
4. Procedimiento de preparación según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 en el que las etapas (i) y/o (ii) se realizan con agitación.
5. Procedimiento de preparación según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 en el que el derivado tiólico tiene como fórmula general $C_nH_{2n+1}-SH$, en donde n es un número entero comprendido entre 12 y 110, preferiblemente entre 18 y 90, más preferiblemente entre 22 y 80, incluso más preferiblemente entre 40 y 70.
6. Procedimiento de preparación según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 en el que el polímero es un copolímero basado en unidades de dieno conjugado y unidades de hidrocarburo monovinil-aromático.
7. Procedimiento de preparación según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 en el que el polímero basado en unidades de dieno conjugado tiene un contenido de unidades con dobles enlaces 1-2 resultantes del dieno conjugado entre 5% y 50% en peso con respecto al peso total de las unidades de dieno conjugado, preferiblemente entre 10% y 40%, más preferiblemente entre 15% y 30%, incluso más preferiblemente entre 20% y 25%, aún más preferiblemente entre 18% y 23%.
8. Procedimiento de preparación según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 en el que la relación molar entre la cantidad de derivado tiólico y la cantidad de unidades con dobles enlaces 1-2 resultantes del dieno conjugado está comprendida entre 0,01 y 5, preferiblemente entre 0,05 y 4, más preferiblemente entre 0,1 y 2, incluso más preferiblemente entre 0,5 y 1,5, aún más preferiblemente entre 0,8 y 1.
9. Polímero de injerto susceptible de obtenerse por el procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8.
10. Polímero de injerto según la reivindicación 9, que tiene un índice de polidispersidad comprendido entre 1 y 4, preferiblemente entre 1,1 y 3, más preferiblemente entre 1,2 y 2, incluso más preferiblemente entre 1,5 y 1,7.
11. Composición de betún/polímero que comprende al menos un betún y al menos un polímero de injerto susceptible de obtenerse por el procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8.
12. Composición de betún/polímero según la reivindicación 11, que comprende de 0,1% a 30% en peso de polímero de injerto con respecto al peso de la composición de betún/polímero, preferiblemente entre 0,5% y 20%, más preferiblemente entre 1% y 10%, incluso más preferiblemente entre 2% y 5%.
13. Procedimiento de preparación de una composición de betún/polímero según la reivindicación 11 ó 12, en el que se mezcla a una temperatura comprendida entre 100°C y 200°C, preferiblemente entre 120°C y 180°C, más preferiblemente entre 140°C y 160°C hasta la obtención de una composición de betún/polímero final reticulada, al menos un betún y al menos un polímero de injerto susceptible de obtenerse por el procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8.
14. Utilización de al menos un polímero de injerto susceptible de obtenerse por el procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 para preparar una composición de betún/polímero reticulada, preferiblemente de manera termorreversible.
15. Aglomerado bituminoso que comprende granulados y una composición de betún/polímero según la reivindicación 11 ó 12.