

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 654 782**

51 Int. Cl.:

C08F 297/04 (2006.01)

C08F 2/44 (2006.01)

C08L 53/02 (2006.01)

C08L 95/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **03.07.2015 PCT/KR2015/006884**

87 Fecha y número de publicación internacional: **12.05.2016 WO16072584**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.07.2015 E 15819777 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.10.2017 EP 3040355**

54 Título: **Modificador de asfalto y composición de asfalto que comprende el mismo**

30 Prioridad:

04.11.2014 KR 20140152271

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

15.02.2018

73 Titular/es:

**LG CHEM, LTD. (100.0%)
128, Yeoui-daero Yeongdeungpo-gu
Seoul 150-721, KR**

72 Inventor/es:

**SEO, YOU SEOK;
LEE, JI MYEONG;
KIM, TAE JUNG y
LEE, CHUN HWA**

74 Agente/Representante:

FÚSTER OLAGUIBEL, Gustavo Nicolás

ES 2 654 782 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

Modificador de asfalto y composición de asfalto que comprende el mismo

5 **Campo técnico**

Referencia cruzada a solicitudes relacionadas

10 Esta solicitud reivindica el beneficio de la solicitud de patente coreana n.º 2014-152271, presentada el 4 de noviembre de 2014, en la Oficina de propiedad intelectual coreana, cuya divulgación se incorpora en el presente documento en su totalidad como referencia.

Campo técnico

15 La presente invención se refiere a un modificador de asfalto y a una composición de asfalto que comprende el mismo.

Técnica anterior

20 El asfalto es un residuo que se obtiene después de que se evapore la mayoría de los aceites volátiles en los componentes de petróleo crudo, en el que el asfalto tiene propiedades físicas en las que mantiene un estado líquido o semisólido que tiene alta viscosidad a alta temperatura pero se endurece a temperatura ambiente o menos. Además, puesto que el asfalto tiene características en las que la plasticidad es buena, la resistencia al agua, el aislamiento eléctrico y la adhesividad son altos, y la estabilidad química es excelente, el asfalto se ha usado
25 ampliamente en materiales de construcción tales como un material de pavimento o un material resistente al agua. Sin embargo, el asfalto tiene limitaciones porque se produce deformación plástica durante su uso cuando se expone el asfalto a altas temperaturas durante un periodo de tiempo prolongado y se produce agrietamiento a bajas temperaturas debido a un impacto externo.

30 Con el fin de abordar las limitaciones anteriores, se ha realizado actualmente investigación para mejorar las propiedades físicas del asfalto añadiendo diversos polímeros.

Por ejemplo, existe un procedimiento de uso de un copolímero de bloque de hidrocarburo aromático de vinilo-dieno conjugado, tal como un copolímero de bloque de estireno-butadieno-estireno (SBS), como modificador o modificador
35 de impacto para mejorar las propiedades físicas de una composición de asfalto.

En general, con el fin de usar el copolímero de bloque de SBS en la composición de asfalto, se requiere básica y esencialmente compatibilidad con el asfalto. En un caso en el que el copolímero de bloque de SBS tenga excelente compatibilidad con el asfalto, el tiempo de procesamiento puede reducirse y el efecto de mejora de las propiedades
40 físicas del asfalto puede ser alto.

Sin embargo, aunque se han realizado continuamente avances en las instalaciones de refinamiento de petróleo debido a un aumento en los precios del petróleo y una política de ahorro energético, la cantidad de asfalto en el asfalto, como subproducto de refinamiento, ha aumentado. Dado que el asfalto, como agregado de hidrocarburos
45 aromáticos, incluye una gran cantidad de grupos funcionales polares en los extremos de los mismos, el asfalto tiene una compatibilidad muy baja con el copolímero de bloque de SBS que no tiene grupo funcional. Por tanto, el tiempo de procesamiento de la composición de asfalto puede no sólo aumentar significativamente, sino que también puede producirse degradación de la calidad del asfalto, por ejemplo, una disminución en la elasticidad de la composición de asfalto modificada.

50 Con respecto a las limitaciones anteriores, se ha propuesto un procedimiento de control del peso molecular del copolímero de bloque de SBS o de cambio de la microestructura molecular del copolímero de bloque para proporcionar un efecto de acoplamiento, o un procedimiento de adición de un aditivo, tal como aceite, como adyuvante de procesamiento. Sin embargo, puesto que debe desarrollarse un procedimiento de modificación para
55 cada asfalto con desviaciones de calidad incluso si se usan los procedimientos anteriores, los procedimientos anteriores pueden no ser la solución final.

Por tanto, existe la necesidad urgente de desarrollar un copolímero de bloque de SBS como modificador de asfalto que tenga una excelente compatibilidad con el asfalto.

60 **Divulgación de la invención**

Problema técnico

65 La presente invención proporciona un modificador de asfalto que puede mejorar las propiedades físicas a baja temperatura y a alta temperatura de una composición de asfalto y puede aumentar la velocidad de disolución, y un

procedimiento de preparación del mismo.

La presente invención también proporciona una composición de asfalto que incluye el modificador de asfalto descrito anteriormente.

Solución técnica

Según un aspecto de la presente invención, se proporciona un modificador de asfalto que comprende un copolímero de bloque de hidrocarburo aromático de vinilo-dieno conjugado de fórmula 1:

[Fórmula 1]

$(A-B-C)_n-D$

en la fórmula 1,

A representa un bloque de hidrocarburo aromático de vinilo que tiene un peso molecular pico (Mp) de 10.000 g/mol a 35.000 g/mol,

B representa un primer bloque de dieno conjugado que tiene un Mp de 16.000 g/mol a 30.000 g/mol y una cantidad de vinilo del 10 % en peso al 20 % en peso,

C representa un segundo bloque de dieno conjugado que tiene un Mp de 10.000 g/mol a 24.000 g/mol y una cantidad de vinilo de más del 20 % en peso e igual a o menor del 34 % en peso,

D representa un grupo residual de un agente de acoplamiento, y

n es un número entero de entre 2 y 4.

Según otro aspecto de la presente invención, se proporciona un procedimiento para preparar un modificador de asfalto que comprende el copolímero de bloque de hidrocarburo aromático de vinilo-dieno conjugado de fórmula 1, comprendiendo el procedimiento: preparar una primera disolución mixta que comprende un polímero para formar un bloque de hidrocarburo aromático de vinilo mediante polimerización primaria de un monómero a base de hidrocarburo aromático de vinilo usando un iniciador de la polimerización en un disolvente a base de hidrocarburo; preparar una segunda disolución mixta que comprende un copolímero de dibloque de hidrocarburo aromático de vinilo-primero dieno conjugado añadiendo un dieno conjugado a la primera disolución mixta y realizando una polimerización secundaria; preparar una tercera disolución mixta que comprende un copolímero de tribloque de hidrocarburo aromático de vinilo-primero dieno conjugado-segundo dieno conjugado añadiendo una base de Lewis y un dieno conjugado a la segunda disolución mixta y realizando una polimerización terciaria; y realizar una reacción de acoplamiento añadiendo un agente de acoplamiento a la tercera disolución mixta.

Según otro aspecto de la presente invención, se proporciona una composición de asfalto que incluye el modificador de asfalto descrito anteriormente.

Efectos ventajosos

Puesto que un copolímero de bloque de hidrocarburo aromático de vinilo-dieno conjugado según la presente invención puede incluir bloques de butadieno heterogéneos que tienen diferentes cantidades de vinilo y pesos moleculares pico (Mp) en el polímero, el copolímero de bloque de hidrocarburo aromático de vinilo-dieno conjugado puede mejorar las propiedades físicas a baja temperatura y a alta temperatura de una composición de asfalto cuando se usa en la composición. Además, puesto que el copolímero de bloque de hidrocarburo aromático de vinilo-dieno conjugado puede reducir el tiempo de disolución aumentando la velocidad de disolución, puede mejorarse la estabilidad en almacenamiento de la composición de asfalto.

Breve descripción de los dibujos

Los siguientes dibujos adjuntos a la memoria descriptiva ilustran ejemplos preferidos de la presente invención a modo de ejemplo, y sirven para permitir que se entiendan adicionalmente conceptos técnicos de la presente invención junto con la descripción detallada de la invención proporcionada a continuación, y por tanto la presente invención no debe interpretarse únicamente con las cuestiones en tales dibujos.

La figura 1 es una vista esquemática que ilustra esquemáticamente un proceso de preparación de un copolímero de bloque de hidrocarburo aromático de vinilo-dieno conjugado según una realización de la presente invención.

Modo para llevar a cabo la invención

A continuación en el presente documento, la presente invención se describirá en más detalle para permitir una comprensión más clara de la presente invención.

Se entenderá que las palabras o los términos usados en la memoria descriptiva y las reivindicaciones no deben interpretarse como el significado definido en diccionarios usados comúnmente. Se entenderá que debe interpretarse que las palabras o los términos tienen un significado que es coherente con su significado en el contexto de la técnica relevante y la idea técnica de la invención, basándose en el principio de que un inventor puede definir adecuadamente el significado de las palabras o los términos para explicar de la mejor manera la invención.

En general, con respecto a un copolímero de bloque de hidrocarburo aromático de vinilo-dieno conjugado usado principalmente como modificador de asfalto, en particular, un copolímero de tribloque de estireno-butadieno-estireno (SBS), una cantidad de vinilo distribuida al azar en un bloque de dieno conjugado afecta enormemente a las propiedades físicas de asfalto. Cuando se aumenta la cantidad de vinilo, aumenta la temperatura de transición vítrea de un bloque de butadieno aumentando las propiedades físicas a alta temperatura de una composición de asfalto, pero disminuyen las propiedades físicas a baja temperatura. Además, cuando se aumenta la cantidad de vinilo, la velocidad de disolución también aumenta debido a un aumento en la velocidad de reacción durante la reticulación de azufre. Sin embargo, en un caso en el que la cantidad de vinilo sea excesivamente grande, puede formarse un gel en la composición de asfalto durante la reticulación de azufre. Por tanto, es importante mejorar las propiedades físicas a baja temperatura al tiempo que se mantienen las propiedades físicas a alta temperatura y la velocidad de disolución, es decir, las ventajas de la estructura de vinilo, controlando la estructura molecular del copolímero.

Para este propósito, en la presente invención, durante la preparación de un modificador de asfalto que incluye un copolímero de bloque de hidrocarburo aromático de vinilo-dieno conjugado, se polimeriza un bloque de dieno conjugado que tienen una cantidad relativamente pequeña de vinilo en la etapa 1 para la polimerización del bloque de dieno conjugado y se polimeriza un bloque de dieno conjugado que tiene una gran cantidad de vinilo usando una base de Lewis en la etapa 2 de manera que se forman bloques de dieno conjugado heterogéneos que tienen diferentes cantidades de vinilo en el copolímero de bloque de hidrocarburo aromático de vinilo-dieno conjugado, en el que, cuando se usa en una composición de asfalto, el modificador de asfalto puede mejorar las propiedades físicas a baja temperatura y a alta temperatura optimizando el valor de peso molecular pico (Mp) en cada uno de los bloques de dieno conjugado en combinación con la cantidad de vinilo, y puesto que el modificador de asfalto puede reducir el tiempo de disolución aumentando la velocidad de disolución, puede mejorarse la estabilidad en almacenamiento de la composición de asfalto.

Es decir, un modificador de asfalto según una realización de la presente invención incluye un copolímero de bloque de hidrocarburo aromático de vinilo-dieno conjugado de fórmula 1 a continuación:

[Fórmula 1]

$(A-B-C)_n-D$

en la fórmula 1,

A representa un bloque de hidrocarburo aromático de vinilo que incluye una estructura unitaria de repetición derivada de un monómero a base de hidrocarburo aromático de vinilo, en el que el peso molecular pico (Mp) está en el intervalo de 10.000 g/mol a 35.000 g/mol,

B representa un primer bloque de dieno conjugado que incluye una estructura unitaria de repetición derivada de un primer monómero de dieno conjugado, en el que el Mp está en el intervalo de 16.000 g/mol a 30.000 g/mol y la cantidad de vinilo está en el intervalo del 10 % en peso al 20 % en peso basándose en el peso total de B,

C representa un segundo bloque de dieno conjugado que incluye una estructura unitaria de repetición derivada de un segundo monómero de dieno conjugado, en el que el Mp está en el intervalo de 10.000 g/mol a 24.000 g/mol y la cantidad de vinilo es mayor del 20 % en peso e igual a o menor del 34 % en peso basándose en el peso total de C,

D representa un grupo residual de un agente de acoplamiento, y

n es el número de ramas de copolímero de bloque de hidrocarburo aromático de vinilo-dieno conjugado unidas al grupo residual del agente de acoplamiento, en el que n se determina según la funcionalidad del agente de acoplamiento usado en la polimerización y puede ser un número entero de entre 2 y 4, por ejemplo, un número entero de 2 ó 4.

En la presente invención, la expresión "peso molecular pico (Mp)" indica un peso molecular correspondiente a un pico máximo obtenido a partir de cromatografía de permeación en gel (GPC).

En el copolímero de bloque de hidrocarburo aromático de vinilo-dieno conjugado de fórmula 1, el bloque de hidrocarburo aromático de vinilo (A) incluye específicamente una estructura unitaria de repetición derivada de un

compuesto a base de hidrocarburo aromático que contiene vinilo que tiene de 6 a 30 átomos de carbono, tal como estireno, vinilnaftaleno, viniltolueno o vinilxileno, y puede ser un bloque de poliestireno (PS) que incluye una estructura unitaria de repetición derivada de un compuesto a base de estireno entre los materiales anteriores.

Por ejemplo, el bloque de poliestireno puede ser un bloque de PS que incluye una estructura unitaria de repetición que deriva de al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en estireno; alquilestireno que tiene de 1 a 20 átomos de carbono tal como α -metilestireno, 3-metilestireno, 4-metilestireno o 4-propilestireno; cicloalquilestireno que tiene de 3 a 30 átomos de carbono tal como 4-ciclohexilestireno; arilestireno que tiene de 6 a 30 átomos de carbono tal como 4-(para-metilfenil)estireno; y aralquilestireno que tiene de 7 a 30 átomos de carbono.

Además, el bloque de hidrocarburo aromático de vinilo (A) puede tener un Mp de 10.000 g/mol a 35.000 g/mol, por ejemplo, de 16.000 g/mol a 20.000 g/mol. Cuando el bloque de hidrocarburo aromático de vinilo (A) tiene los intervalos de Mp anteriores, las propiedades físicas a bajas temperaturas pueden mejorarse al tiempo que se mantienen las propiedades físicas a alta temperatura y la estabilidad en almacenamiento de la composición de asfalto.

El bloque de hidrocarburo aromático de vinilo (A) puede incluirse en una cantidad del 25 % en peso al 35 % en peso, por ejemplo, del 29 % en peso al 32 % en peso, basándose en el peso total del copolímero. Cuando se satisfacen simultáneamente las condiciones descritas anteriormente sobre el Mp y la cantidad del bloque de hidrocarburo aromático de vinilo (A) en el copolímero, las propiedades físicas a baja temperatura de la composición de asfalto pueden mejorarse adicionalmente.

Además, en el copolímero de bloque de hidrocarburo aromático de vinilo-dieno conjugado de fórmula 1, los bloques de dieno conjugado primero y segundo (B y C) pueden ser cada uno independientemente un bloque de butadieno que incluye una estructura unitaria de repetición derivada de un compuesto a base de butadieno y, por ejemplo, pueden incluir una estructura unitaria de repetición que deriva de al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en 1,3-butadieno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno y 2-fenil-1,3-butadieno.

Los bloques de dieno conjugado primero y segundo (B y C) tienen diferentes Mp y cantidades de vinilo debido a la diferencia en el proceso de la etapa de polimerización.

Específicamente, el primer bloque de dieno conjugado (B) tiene una cantidad menor de vinilo que el segundo bloque de dieno conjugado (C), en el que el primer bloque de dieno conjugado (B) puede tener un Mp de 16.000 g/mol a 30.000 g/mol, la cantidad de vinilo en el primer bloque de dieno conjugado (B) puede estar en un intervalo del 10 % en peso al 20 % en peso, el segundo bloque de dieno conjugado (C) puede tener un Mp de 10.000 g/mol a 24.000 g/mol, y la cantidad de vinilo en el segundo bloque de dieno conjugado (B) puede ser mayor del 20 % en peso e igual a o menor del 34 % en peso. Por ejemplo, el primer bloque de dieno conjugado (B) puede tener un Mp de 18.000 g/mol a 26.000 g/mol y una cantidad de vinilo del 15 % en peso al 18 % en peso, y el segundo bloque de dieno conjugado (C) puede tener un Mp de 10.000 g/mol a 22.000 g/mol y una cantidad de vinilo del 30 % en peso al 34 % en peso. Cuando se satisfacen simultáneamente las condiciones descritas anteriormente sobre los Mp y las cantidades de vinilo de los bloques de dieno conjugado primero y segundo (B y C), pueden mejorarse las propiedades físicas a baja temperatura al tiempo que se mantienen las propiedades físicas a alta temperatura y la estabilidad en almacenamiento de la composición de asfalto.

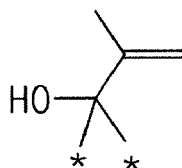
Además, en el copolímero de bloque de hidrocarburo aromático de vinilo-dieno conjugado de fórmula 1, la cantidad total de vinilo incluido en los bloques de dieno conjugado primero y segundo (B y C) puede estar en el intervalo del 15 % en peso al 30 % en peso, por ejemplo, del 20 % en peso al 25 % en peso, basándose en el peso total de los bloques de dieno conjugado primero y segundo (B y C). Cuando se satisfacen simultáneamente la condición de la cantidad de vinilo en cada uno de los bloques de dieno conjugado primero y segundo (B y C) y la condición de la cantidad de vinilo basándose en el peso total de los bloques de dieno conjugado primero y segundo (B y C), el efecto de mejora de las propiedades físicas a baja temperatura de la composición de asfalto puede ser más significativo.

Además, en el copolímero de bloque de hidrocarburo aromático de vinilo-dieno conjugado de fórmula 1, el grupo residual (D) del agente de acoplamiento es un grupo multifuncional derivado de agente de acoplamiento que se forma como resultado de la polimerización de un copolímero de tribloque de hidrocarburo aromático de vinilo-primer dieno conjugado-segundo dieno conjugado y un agente de acoplamiento en presencia de un iniciador de la polimerización o un anión vivo como cadena polimérica que tiene un extremo aniónico iniciado a partir del iniciador de la polimerización. Específicamente, el grupo residual (D) del agente de acoplamiento es un grupo alquileo lineal o ramificado que tiene de 1 a 12 átomos de carbono que incluye al menos un grupo funcional seleccionado del grupo que consiste en un grupo vinilo, un grupo éter, un grupo carbonilo, un grupo carboxilo, un grupo éster, un grupo silanol y un grupo sililo.

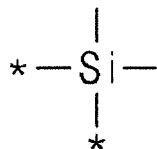
Por ejemplo, en el copolímero de bloque de hidrocarburo aromático de vinilo-dieno conjugado de fórmula 1, el grupo residual (D) del agente de acoplamiento puede ser un grupo funcional que tiene una estructura de las siguientes fórmulas 2a a 2c cuando $n=2$, y puede ser un grupo funcional que tiene una estructura de la siguiente fórmula 2d

cuando $n=3$.

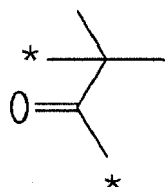
[Fórmula 2a]



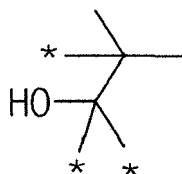
[Fórmula 2b]



[Fórmula 2c]



[Fórmula 2d]



(donde * es una parte que puede unirse a un bloque de hidrocarburo aromático de vinilo o una unidad de bloque de dieno conjugado en el copolímero de bloque de hidrocarburo aromático de vinilo-dieno conjugado y, en este caso, pueden unirse de uno a tres copolímeros de bloque de hidrocarburo aromático de vinilo-dieno conjugado para un grupo residual del agente de acoplamiento.)

Además, en el copolímero de bloque de hidrocarburo aromático de vinilo-dieno conjugado de fórmula 1, el grupo residual del agente de acoplamiento puede incluirse específicamente en una cantidad de 40 ppm a 4.700 ppm, por ejemplo, de 100 ppm a 3.500 ppm, basándose en el peso total del copolímero de bloque de hidrocarburo aromático de vinilo-dieno conjugado. Cuando se incluye el grupo residual del agente de acoplamiento dentro del intervalo anterior, puede mejorarse la compatibilidad con el asfalto y el efecto de mejorar la estabilidad en almacenamiento de la composición de asfalto puede ser excelente.

Además, el copolímero de bloque de hidrocarburo aromático de vinilo-dieno conjugado de fórmula 1 puede tener una eficiencia de acoplamiento del 50 al 90 %, por ejemplo, del 70 al 90 %. En este caso, puede obtenerse la eficiencia de acoplamiento del copolímero obtenido como resultado de la reacción entre un sitio activo aniónico de un extremo de polímero de hidrocarburo aromático de vinilo-dieno conjugado y el agente de acoplamiento según la siguiente ecuación 1 usando el área de un pico de polímero en cromatografía de permeación en gel (GPC).

[Ecuación 1]

$$\text{Eficiencia de acoplamiento (\%)} = (\text{área de polímero acoplado}) / (\text{área de polímero total}) \times 100$$

Además, puede obtenerse el número de acoplamiento (CN) según la siguiente ecuación 2 usando un cromatograma de permeación en gel.

[Ecuación 2]

$$\text{Número de acoplamiento} = (\text{peso molecular pico de polímero acoplado}) / (\text{peso molecular pico de polímero antes del acoplamiento})$$

En general, cuando la eficiencia de acoplamiento es excesivamente baja durante la preparación del copolímero, pueden reducirse las propiedades físicas del copolímero, y cuando la eficiencia de acoplamiento es excesivamente alta, la preparación no sólo puede ser difícil, sino que la procesabilidad también puede ser baja debido a la viscosidad en estado fundido alta del copolímero preparado. En cambio, puesto que el copolímero tiene el intervalo anterior de eficiencia de acoplamiento, puede mejorarse la compatibilidad con el asfalto y la velocidad de disolución aumenta mejorando la estabilidad en almacenamiento de la composición de asfalto.

Además, el copolímero de bloque de hidrocarburo aromático de vinilo-dieno conjugado de fórmula 1 puede tener un M_p de 50.000 g/mol a 200.000 g/mol, por ejemplo, de 90.000 g/mol a 120.000 g/mol. Cuando el copolímero de bloque de hidrocarburo aromático de vinilo-dieno conjugado de fórmula 1 tiene el intervalo anterior de M_p , las propiedades físicas a baja temperatura pueden mejorarse al tiempo que se mantienen las propiedades físicas a alta temperatura y la estabilidad en almacenamiento de la composición de asfalto.

Además, el copolímero de bloque de hidrocarburo aromático de vinilo-dieno conjugado de fórmula 1 puede tener una viscosidad de disolución en tolueno (TSV al 5 %) a 25 °C de 9 cSt a 15 cSt, por ejemplo, de 10 cSt a 13 cSt. En este caso, la viscosidad de disolución en tolueno (TSV) es un valor de la viscosidad medido después de que se disuelva copolímero en el tolueno al 5 % v/v. Cuando el copolímero de bloque de hidrocarburo aromático de vinilo-dieno conjugado de fórmula 1 tiene el intervalo anterior de viscosidad, las propiedades físicas a baja temperatura pueden mejorarse al tiempo que se mantienen las propiedades físicas a alta temperatura y la estabilidad en almacenamiento de la composición de asfalto.

El modificador de asfalto según la realización de la presente invención puede incluir además un copolímero de bloque de compuesto aromático de vinilo-dieno conjugado de fórmula 3 a continuación.

[Fórmula 3]

$(A-B-C)-D-(H)_{n-1}$

En la fórmula 3, A, B, C y D son los mismos que se definieron anteriormente.

El copolímero de bloque de compuesto aromático de vinilo-dieno conjugado de fórmula 3 es un compuesto formado como resultado en el que no se produce una reacción de acoplamiento en el proceso de preparación del copolímero de bloque de hidrocarburo aromático de vinilo-dieno conjugado de fórmula 1. Por consiguiente, el modificador de asfalto puede incluir el copolímero de bloque de compuesto aromático de vinilo-dieno conjugado de fórmula 3 en un estado en el que se mezcla con el copolímero de bloque de hidrocarburo aromático de vinilo-dieno conjugado de fórmula 1.

Además, en un caso en el que el modificador de asfalto incluye además el copolímero de bloque de compuesto aromático-dieno conjugado de fórmula 3, el número promedio de ramas de copolímero de bloque de hidrocarburo aromático de vinilo-dieno conjugado unidas al grupo residual del agente de acoplamiento en una mezcla de copolímeros de bloque de compuesto aromático-dieno conjugado de fórmulas 1 y 3 puede ser un número racional entre 1 y 4, y el copolímero de fórmula 3 puede incluirse en una cantidad que satisface la condición sobre el número promedio anterior de las ramas.

Por ejemplo, en un caso en el que el número (n) de las ramas del copolímero de bloque de compuesto aromático-dieno conjugado de fórmula 1 sea 2, es decir, en un caso en el que se use un agente de acoplamiento bifuncional, el copolímero de bloque de compuesto aromático-dieno conjugado no acoplado de fórmula 3 puede incluirse en una cantidad tal que el número promedio de las ramas en la mezcla de los copolímeros de bloque de compuesto aromático-dieno conjugado de fórmulas 1 y 3 este en el intervalo de 1,5 a 2 o de 1,7 a 1,9.

Según otra realización de la presente invención, se proporciona un procedimiento de preparación del modificador de asfalto que incluye: preparar una primera disolución mixta que incluye un polímero para formar un bloque de hidrocarburo aromático de vinilo mediante polimerización primaria de un monómero a base de hidrocarburo aromático de vinilo usando un iniciador de la polimerización en un disolvente a base de hidrocarburo (etapa 1); preparar una segunda disolución mixta que incluye un copolímero de dibloque de hidrocarburo aromático de vinilo-primer dieno conjugado añadiendo un dieno conjugado a la primera disolución mixta y realizando una polimerización secundaria (etapa 2); preparar una tercera disolución mixta que incluye un copolímero de tribloque de hidrocarburo aromático de vinilo-primer dieno conjugado-segundo dieno conjugado añadiendo una base de Lewis y un dieno conjugado a la segunda disolución mixta y realizando una polimerización terciaria (etapa 3); y realizar una reacción de acoplamiento añadiendo un agente de acoplamiento a la tercera disolución mixta (etapa 4).

A continuación en el presente documento, el procedimiento se describirá en detalle para cada etapa, en el que la etapa 1 es una etapa de preparación de una primera disolución mixta que incluye un copolímero para formar un bloque de hidrocarburo aromático de vinilo mediante polimerización aniónica de un monómero a base de hidrocarburo aromático de vinilo en un disolvente a base de hidrocarburo en presencia de un iniciador de la

polimerización.

En la etapa 1, el monómero a base de hidrocarburo aromático de vinilo puede ser un compuesto a base de hidrocarburo aromático que contiene vinilo que tiene de 6 a 30 átomos de carbono y puede incluir específicamente uno seleccionado del grupo que consiste en un compuesto a base de estireno, un compuesto a base de vinilnaftaleno, un compuesto a base de viniltolueno y un compuesto a base de vinilxileno, o un compuesto de dos o más de los mismos.

Entre los compuestos anteriores, el monómero a base de hidrocarburo aromático de vinilo puede ser, por ejemplo, un compuesto a base de estireno, y el compuesto a base de estireno puede incluir específicamente uno seleccionado del grupo que consiste en estireno; alquilestireno que tiene de 1 a 20 átomos de carbono tal como α -metilestireno, 3-metilestireno, 4-metilestireno, 4-propilestireno, p-terc-butilestireno o 2,4-dimetilestireno; cicloalquilestireno que tiene de 3 a 30 átomos de carbono tal como 4-ciclohexilestireno; arilestireno que tiene de 6 a 30 átomos de carbono tal como 4-(para-metilfenil)estireno; o aralquilestireno que tiene de 7 a 30 átomos de carbono, o un compuesto de dos o más de los mismos.

Además, el monómero a base de hidrocarburo aromático de vinilo puede usarse en una cantidad adecuada considerando la cantidad del bloque de hidrocarburo aromático de vinilo en el copolímero de bloque de hidrocarburo aromático de vinilo-dieno conjugado finalmente preparado.

Además, el disolvente a base de hidrocarburo que puede usarse en la etapa 1 no está particularmente limitado siempre que no reaccione con el iniciador de la polimerización y se use normalmente en polimerización aniónica. Específicamente, el disolvente a base de hidrocarburo puede incluir un compuesto de hidrocarburo lineal o ramificado tal como butano, n-pentano, n-hexano, n-heptano, o isooctano; un compuesto de hidrocarburo cíclico sustituido o no sustituido con alquilo tal como ciclopentano, ciclohexano, cicloheptano, metilciclohexano o metilcicloheptano; y un compuesto de hidrocarburo aromático sustituido o no sustituido con alquilo tal como benceno, tolueno, xileno o naftaleno, y puede usarse uno cualquiera de los mismos o una mezcla de dos o más de los mismos.

La polimerización en la etapa 1 puede realizarse en presencia de aniones del iniciador de la polimerización. El iniciador de la polimerización puede incluir específicamente un compuesto de metal orgánico o un anión vivo como cadena polimérica que tiene un extremo aniónico iniciado a partir del iniciador de la polimerización.

Específicamente, el compuesto de metal orgánico puede ser un compuesto de litio orgánico de fórmula 4 a continuación:

[Fórmula 4]

R-Li

(en donde R se selecciona del grupo que consiste en grupos hidrocarburo de un grupo alifático que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo cicloalifático, un grupo cicloalifático sustituido con alquilo, un grupo aromático y un grupo aromático sustituido con alquilo).

Por ejemplo, el compuesto de metal orgánico puede incluir uno seleccionado del grupo que consiste en n-butil-litio, sec-butil-litio, terc-butil-litio, metil-litio, etil-litio, isopropil-litio, ciclohexil-litio, alil-litio, vinil-litio, fenil-litio y bencil-litio, o una mezcla de dos o más de los mismos.

Además, el iniciador de la polimerización puede usarse en una cantidad de 0,3 moles a 33 moles basándose en la suma total de los monómeros para formar el copolímero de bloque de hidrocarburo aromático de vinilo-dieno conjugado.

Además, la polimerización en la etapa 1 puede realizarse a una temperatura de 20 °C a 100 °C y una presión de presión atmosférica ($1 \pm 0,5 \text{ kgf/cm}^2$) hasta 5 kgf/cm^2 , y la polimerización puede realizarse dentro de un intervalo que satisfaga la condición sobre la cantidad del bloque de hidrocarburo aromático de vinilo en el copolímero de bloque de estireno-primer butadieno-segundo butadieno finalmente preparado (SBS).

Como resultado de la etapa 1, se forma un polímero de hidrocarburo aromático de vinilo, es decir, un polímero para formar un bloque de hidrocarburo aromático de vinilo.

La etapa 2 es una etapa de preparación de un copolímero de dibloque de hidrocarburo aromático de vinilo-primer dieno conjugado que incluye un bloque de dieno conjugado que tiene una pequeña cantidad de vinilo añadiendo un dieno conjugado a la primera disolución mixta, en la que se forma el polímero para formar un bloque de hidrocarburo aromático de vinilo en la etapa 1, y realizando una polimerización secundaria.

En la etapa 2, el dieno conjugado puede ser específicamente un compuesto a base de butadieno y, por ejemplo,

puede incluir uno seleccionado del grupo que consiste en 1,3-butadieno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno y 2-fenil-1,3-butadieno, o una mezcla de dos o más de los mismos.

La cantidad del dieno conjugado descrito anteriormente usado puede ajustarse adecuadamente considerando la cantidad del primer dieno conjugado en el copolímero de bloque de hidrocarburo aromático de vinilo-dieno conjugado finalmente preparado.

Además, de manera similar a la etapa 1, la polimerización del dieno conjugado en la etapa 2 puede realizarse mediante polimerización aniónica. Por consiguiente, la condición durante la polimerización en la etapa 2 puede ser igual que en la etapa 1.

Por tanto, el primer bloque de dieno conjugado formado como resultado de la polimerización aniónica puede tener una cantidad relativamente más pequeña de vinilo que el segundo bloque de dieno conjugado polimerizado usando una base de Lewis en la etapa posterior, y, específicamente, puede tener una cantidad de vinilo del 10 % en peso al 20 % en peso, por ejemplo, del 15 % en peso al 18 % en peso.

Como resultado de la reacción en la etapa 2, se prepara un copolímero de dibloque de hidrocarburo aromático de vinilo-primero dieno conjugado.

La etapa 3 es una etapa de preparación de una tercera disolución mixta que incluye un copolímero de tribloque de hidrocarburo aromático de vinilo-primero dieno conjugado-segundo dieno conjugado añadiendo un dieno conjugado y una base de Lewis a la segunda disolución mixta, en la que se forma el copolímero de dibloque de hidrocarburo aromático de vinilo-primero dieno conjugado en la etapa 2, y realizando una polimerización.

En la etapa 3, la base de Lewis funciona aumentando la velocidad de polimerización durante la polimerización del dieno conjugado y aumentando la cantidad de vinilo en el bloque de dieno conjugado. Específicamente, la base de Lewis puede incluir ditetrahidrofurilpropano (DTHFP), tetrahidrofurano (THF), tetrametilendiamina o tetrametiletilendiamina (TMEDA), y puede usarse uno cualquiera de los mismos o una mezcla de dos o más de los mismos.

La base de Lewis puede usarse en una cantidad suficiente y, específicamente, puede usarse en una cantidad de 500 ppm a 2.000 ppm basándose en una cantidad del copolímero de dibloque de hidrocarburo aromático de vinilo-primero dieno conjugado incluido en la segunda disolución mixta. En un caso en el que la cantidad de la base de Lewis usada sea menor de 500 ppm, la cantidad de vinilo en el copolímero de bloque de hidrocarburo aromático de vinilo-dieno conjugado preparado puede disminuirse, y en un caso en el que la cantidad de la base de Lewis usada sea mayor de 2.000 ppm, la cantidad de vinilo puede aumentarse significativamente y la temperatura de polimerización puede aumentar rápidamente.

Además, en la etapa 3, la adición de la base de Lewis puede realizarse a una temperatura de 40 °C a 100 °C y una presión de 0,1 bar a 3 bar. Cuando la temperatura es excesivamente baja, específicamente, menos de 40 °C, durante la adición de la base de Lewis, la velocidad de polimerización puede ser baja, y cuando la temperatura es excesivamente alta, específicamente, mayor de 100 °C, la cantidad de vinilo en el copolímero de bloque de hidrocarburo aromático de vinilo-dieno conjugado preparado puede disminuir. Además, cuando la presión es excesivamente baja, por ejemplo, menos de 0,1 bar, durante la adición de la base de Lewis, la miscibilidad con la disolución puede disminuir, y cuando la presión es excesivamente alta, por ejemplo, mayor de 3 bar, la adición de la base de Lewis puede ser difícil. Por ejemplo, la adición de la base de Lewis puede realizarse a una temperatura de 50 °C a 90 °C y una presión de 1 bar a 2 bar.

Como resultado de la etapa 3, se prepara un copolímero de tribloque de hidrocarburo aromático de vinilo-primero dieno conjugado-segundo dieno conjugado, que incluye un segundo bloque de dieno conjugado que tiene una cantidad relativamente mayor de vinilo que el primer bloque de dieno conjugado, específicamente, mayor del 20 % en peso e igual a o menor del 34 % en peso, y más específicamente, del 30 % en peso al 33 % en peso, usando la base de Lewis tal como se describió anteriormente.

La etapa 4 es una etapa de realización de una reacción de acoplamiento añadiendo un agente de acoplamiento a la tercera disolución mixta en la que se forma el copolímero de tribloque de hidrocarburo aromático-primero dieno conjugado-segundo dieno conjugado en la etapa 3.

En la etapa 4, el agente de acoplamiento es un agente de acoplamiento multifuncional, en el que el agente de acoplamiento puede ser específicamente un compuesto que incluye al menos un grupo funcional seleccionado del grupo que consiste en un grupo vinilo, un grupo éter, un grupo carbonilo, un grupo carboxilo, un grupo éster, un grupo silanol y un grupo sililo en la molécula.

Por ejemplo, el agente de acoplamiento puede incluir compuestos a base de hidrocarburos que contienen grupos vinilo tales como divinilbenceno; compuestos a base de éster tales como adipato de dietilo y metacrilato de glicidilo (GMA); compuestos a base de silano tales como dimetildiclorosilano (DMDCS), metildiclorosilano, metoxisilano,

glicidoxitrimetoxisilano u oxidipropilbis(trimetoxisilano); compuestos a base de polisiloxano tales como α,ω -bis(2-triclorosililetil)polidimetilsiloxano; o policetona, y puede usarse uno cualquiera de los mismos o una mezcla de dos o más de los mismos.

- 5 El agente de acoplamiento puede usarse específicamente en una cantidad de 40 ppm a 4.700 ppm en la cuarta disolución mixta.

10 El agente de acoplamiento puede conectar bloques de dieno conjugado del copolímero de bloque entre sí reaccionando con un sitio activo aniónico de un extremo de segundo bloque de dieno conjugado del copolímero de tribloque de hidrocarburo aromático-primer dieno conjugado-segundo dieno conjugado preparado en la etapa 3 y puede someterse simultáneamente a una reacción de funcionalización.

15 Como resultado de la reacción de acoplamiento descrita anteriormente, se prepara el copolímero de bloque de hidrocarburo aromático de vinilo-dieno conjugado de fórmula 1. En este caso, el copolímero de bloque de hidrocarburo aromático-dieno conjugado de fórmula 3, que no se somete a la reacción de acoplamiento, puede estar presente en una mezcla con el producto obtenido como resultado de la reacción de acoplamiento.

20 La presencia del copolímero de bloque de hidrocarburo aromático-dieno conjugado de fórmula 3 puede confirmarse por el hecho de que n, como número de ramas de copolímero de bloque de hidrocarburo aromático de vinilo-dieno conjugado unidas al grupo residual del agente de acoplamiento, se representa por un número racional en vez de un número entero durante el análisis del producto obtenido como resultado de la reacción de acoplamiento. Es decir, en un caso en el que el copolímero de bloque de hidrocarburo aromático-dieno conjugado de fórmula 3 esté presente en la mezcla, n puede analizarse como el número promedio de ramas de copolímero de bloque de hidrocarburo aromático de vinilo-dieno conjugado en el que se considera la razón de mezclado del copolímero de fórmula 1 con respecto al copolímero de fórmula 3 así como la funcionalidad del agente de acoplamiento. Por ejemplo, en un caso en el que se use un agente de acoplamiento bifuncional, se obtiene una mezcla en la que el copolímero de bloque de hidrocarburo aromático de vinilo-dieno conjugado acoplado de fórmula 1 y el copolímero de bloque de hidrocarburo aromático de vinilo-dieno conjugado no acoplado de fórmula 3 se mezclan a una razón de mezclado predeterminada, y, en este caso, el número promedio de n se determina según la razón de mezclado de los dos copolímeros obtenidos y el grupo funcional del agente de acoplamiento. El número promedio de n puede ser un número racional de 1 a 2, específicamente, un número racional de 1,5 a 2, y más específicamente, un número racional de 1,7 a 1,9.

35 Además, el procedimiento de preparación del modificador de asfalto según la realización de la presente invención puede incluir además de manera selectiva eliminar la actividad del polímero activo añadiendo agua o alcohol en un reactor tras la reacción de acoplamiento en la etapa 4.

40 La figura 1 es una vista esquemática que ilustra esquemáticamente un proceso de preparación de un copolímero de bloque de hidrocarburo aromático de vinilo-dieno conjugado según una realización de la presente invención. La figura 1 sólo es un ejemplo para describir la presente invención y la presente invención no se limita a la misma.

45 A continuación en el presente documento, se describirá en detalle el proceso de preparación para cada etapa con referencia a la figura 1, en el que puede prepararse una primera disolución mixta que incluye un polímero a para formar un bloque de hidrocarburo aromático de vinilo mediante polimerización primaria de un monómero de estireno (SM), como monómero a base de hidrocarburo aromático de vinilo, en un disolvente a base de hidrocarburo usando un iniciador de la polimerización, tal como n-butil-litio (n-BL) (etapa 1, S1), puede prepararse una segunda disolución mixta que incluye un copolímero de dibloque de hidrocarburo aromático de vinilo-primer dieno conjugado b añadiendo butadieno (1^{er} BD), como dieno conjugado, a la primera disolución mixta preparada en la etapa 1 y realizando una polimerización secundaria (etapa 2, S2), puede prepararse una tercera disolución mixta que incluye un copolímero de tribloque de hidrocarburo aromático de vinilo-primer dieno conjugado-segundo dieno conjugado c añadiendo una base de Lewis y un dieno conjugado (2^o BD) a la segunda disolución mixta preparada en la etapa 2 y realizando una polimerización terciaria (etapa 3, S3), y puede prepararse un copolímero de bloque de hidrocarburo aromático de vinilo-dieno conjugado d añadiendo un agente de acoplamiento CA para realizar una reacción de acoplamiento (etapa 4, S4).

55 Según otra realización de la presente invención, se proporciona una composición de asfalto que incluye el modificador de asfalto descrito anteriormente.

60 La composición de asfalto puede incluir específicamente un asfalto y un agente de reticulación además del modificador de asfalto que incluye el copolímero de bloque de hidrocarburo aromático de vinilo-dieno conjugado.

65 Por ejemplo, la composición de asfalto puede incluir del 1 % en peso al 10 % en peso del modificador de asfalto, del 87 % en peso al 98,95 % en peso del asfalto, y del 0,05 % en peso al 3 % en peso del agente de reticulación basándose en el peso total de la composición.

Cuando la composición de asfalto incluye cada componente en una cantidad dentro de los intervalos anteriores,

puede garantizarse una excelente estabilidad en almacenamiento de la composición de asfalto. En un caso en el que la cantidad del modificador de asfalto sea mayor que el intervalo anterior, los costes de fabricación de la composición de asfalto pueden aumentar, y en un caso en el que la cantidad del agente de reticulación sea mayor que el intervalo anterior, el asfalto modificado puede perder elasticidad debido a una reacción de reticulación excesiva y puede gelificarse. En cambio, en un caso en el que la cantidad de cada uno del modificador de asfalto y el agente de reticulación sea menor que el intervalo anterior, las propiedades físicas a alta temperatura de la composición de asfalto pueden reducirse debido a un bajo grado de modificación de asfalto.

Además, en la composición de asfalto, el agente de reticulación no está particularmente limitado siempre que sea un compuesto de azufre que incluya azufre o sulfato de hierro, y un ejemplo típico del agente de reticulación puede ser un elemento de azufre.

Además, en la composición de asfalto, el asfalto puede incluir del 1 % en peso al 40 % en peso, específicamente, del 5 % en peso al 30 % en peso, de asfaltos basándose en el peso total del asfalto.

La composición de asfalto tiene una alta velocidad de disolución y, por ejemplo, en un caso en el que el modificador de asfalto, es decir, el copolímero de bloque de hidrocarburo aromático de vinilo-dieno conjugado, se incluya en una cantidad de aproximadamente el 4 % en peso a aproximadamente el 5 % en peso en condiciones de vulcanización, el tiempo de disolución puede ser de 4 horas o menos, específicamente, en el intervalo de 40 minutos a 210 minutos, y más específicamente, en el intervalo de 40 minutos a 150 minutos.

Además, la composición de asfalto tiene excelentes propiedades físicas a alta temperatura y propiedades físicas a baja temperatura, en la que la composición de asfalto puede tener un punto de reblandecimiento de 60 °C a 90 °C y una elongación a 5 °C de 200 mm o más.

A continuación en el presente documento, se describirán en detalle realizaciones a modo de ejemplo para explicar completamente la presente invención de una manera tal que pueda llevarla a cabo fácilmente un experto en la técnica a la que pertenece la presente invención. Sin embargo, la presente invención puede modificarse de diversas formas y no se limita a las realizaciones divulgadas.

[Ejemplo 1: Preparación de modificador de asfalto]

Se añadieron 4.400 g de ciclohexano purificado y 310 g de estireno en un reactor de 10 l lleno de nitrógeno y se aumentó la temperatura hasta 60 °C con agitación. Se polimerizó un bloque de estireno añadiendo 1,2 g de n-butil-litio (n-BL) a una disolución mixta del ciclohexano y estireno a 60 °C.

Posteriormente, se añadieron 345 g del primer butadieno (1^{er} BD) a la disolución mixta en la que se formó el bloque de estireno mediante polimerización, y se realizó polimerización hasta que se consumió completamente el primer butadieno para preparar un copolímero de dibloque de estireno-primer butadieno. Se añadieron 1,05 g de ditetrahidrofurfurilpropano (DTHFP), como base de Lewis, a la disolución mixta, en la que se formó el copolímero de dibloque de estireno-primer butadieno mediante polimerización, en condiciones de 80 °C y 2 bar, se añadieron posteriormente 345 g del segundo butadieno (2^o BD), y se realizó polimerización hasta que se consumió completamente el segundo butadieno para preparar un copolímero de tribloque de estireno-primer butadieno-segundo butadieno.

Tras la finalización de la polimerización, se realizó una reacción de acoplamiento añadiendo 1,35 g de dimetildiclorosilano (DMDCS), como agente de acoplamiento, a una disolución mixta en la que se formó el copolímero de estireno-primer butadieno-segundo butadieno mediante polimerización. Posteriormente, se eliminó la reactividad añadiendo 0,2 g de agua como terminador de reacción, y entonces se añadieron 3 g de Irganox™ 1076 (Ciba Specialty Chemicals Co.) y 5,8 g de TNPP™ (Adeka Chemical Co.), como antioxidante, a la disolución mixta resultante para preparar un copolímero de bloque de estireno-primer butadieno-segundo butadieno como copolímero de bloque de hidrocarburo aromático de vinilo-dieno conjugado.

A continuación, con el fin de recuperar sólo el copolímero preparado en la disolución de reacción, se realizó un proceso de separación típico. Específicamente, se añadieron 0,7 g de Tamol™ (BASF SE) y 0,5 g de CaCl₂, como dispersante, a 3 l de agua y se puso en ebullición, y la disolución, en la que se formó el copolímero de bloque de estireno-primer butadieno-segundo butadieno, se añadió luego lentamente al agua en ebullición para aglomerar el copolímero en el agua. Como resultado, se preparó un aglomerado de copolímero de bloque (1) de estireno-primer butadieno-segundo butadieno (SBS) secando el copolímero aglomerado a 60 °C durante 16 horas en un horno.

[Ejemplos 2 a 4 y ejemplos comparativos 1 a 5: Preparación de copolímeros de bloque de SBS]

Se prepararon copolímeros de bloque de SBS de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto porque se usaron los componentes enumerados en la siguiente tabla 1 en las cantidades enumeradas a continuación.

[Tabla 1]

	Ciclohexano	DTHFP (antes de la polimerización)	Estireno	n-BL	1 ^{er} BD	DTHFP (durante la polimerización)	2 ^o BD	DMDCS
Ejemplo 1	4.400	-	310	1,2	345	1,05	345	1,35
Ejemplo 2	4.400	-	310	1,2	345	1,07	345	1,35
Ejemplo 3	4.400	-	290	1,1	355	1,07	345	0,94
Ejemplo 4	4.400	-	310	1,0	345	0,6	345	0,9
Ejemplo compara- tivo 1	4.400	-	310	1,2	345	-	345	1,35
Ejemplo compara- tivo 2	4.400	0,3	310	1,2	345	-	345	1,35
Ejemplo compara- tivo 3	4.400	-	310	1,0	345	-	345	0,9
Ejemplo compara- tivo 4	4.400	-	310	1,2	207	1,07	483	1,35
Ejemplo compara- tivo 5	4.400	-	350	1,3	325	2,3	325	1,40

* En la tabla 1, la unidad de la cantidad de cada material de partida se expresa en gramos (g), y las definiciones de las abreviaturas son las siguientes:

DTHFP: ditetrahidrofurilpropano

n-BL: n-butil-litio

1^{er} BD: primer butadieno

2^o BD: segundo butadieno

DMDCS: dimetildiclorosilano

[Ejemplo experimental 1: Evaluación de las propiedades físicas de copolímeros de bloque de SBS]

Se midieron respectivamente las viscosidades (TSV al 5 %) de los copolímeros de bloque de SBS preparados en los ejemplos 1 a 4 y los ejemplos comparativos 1 a 5; los Mp de bloque de poliestireno (PS), dibloque de poliestireno-polibutadieno (PSB), bloque de primer butadieno (LVB), bloque de segundo butadieno (HVB) y copolímero de bloque de estireno-primer butadieno-segundo butadieno (SBS) en los copolímeros preparados; las eficiencias de acoplamiento; la cantidad de bloque derivado de monómero de estireno (SM) en el SBS, las cantidades de vinilos (vinilo de LV B y vinilo de HVB) en cada uno de los bloques de butadieno primero y segundo, y la cantidad de vinilo (vinilo de SBS) incluida en un bloque de polibutadieno, que incluye tanto el LV B como el HVB, y los resultados de los mismos se presentan en la tabla 2 a continuación.

[Tabla 2]

	TSV al 5 % ¹⁾ (cSt)	Mp de PS ²⁾ (g/mol)	Mp de PSB ³⁾ (g/mol)	Mp de LV B ⁴⁾ (g/mol)	Mp de HVB ⁵⁾ (g/mol)	Mp de SBS (g/mol)	Eficiencia de acoplamiento (%)	SM (% en peso en SBS)	Vinilo de LV B (% en peso en LV B)	Vinilo de HVB (% en peso en HVB)	Vinilo de SBS (% en peso en PBD ⁶⁾)
Ejemplo 1	10,19	16269	52470	25341	10860	94352	79,34	30,89	16,82	30,71	20,99
Ejemplo 2	10,63	16465	53114	18325	18325	93347	87,88	31,44	16,79	32,47	24,65
Ejemplo 3	12,07	16491	56515	20012	20012	101422	83,32	29,18	15,02	32,34	23,68
Ejemplo 4	12,97	19382	62180	21399	21399	112390	79,53	3117	17,11	32,05	24,58
Ejemplo comparativo 1	10,50	16063	51763	35700	-	90969	86,44	31,55	15,10	-	15,11
Ejemplo comparativo 2	10,07	16579	53500	-	36921	96188	82,71	31,01	-	25,71	25,71

Ejemplo comparativo 3	13,01	19008	60037	41029	-	107711	80,48	31,66	14,34	-	14,34
Ejemplo comparativo 4	10,23	16738	54021	11185	26098	97708	83,9	30,92	16,75	36,48	30,58
Ejemplo comparativo 5	7,65	16666	47563	15449	15449	86272	79,31	35,55	14,51	35,56	25,03

* Las definiciones de las abreviaturas 1) a 6) en la tabla 2 son las siguientes:

1) TSV: viscosidad de disolución en tolueno, que se mide a 25 °C disolviendo el 5 % en vol. del copolímero en tolueno.

2) PS: bloque de poliestireno

3) PSB: bloque de poliestireno-polibutadieno

4) LVB: primer bloque de butadieno

5) HVB: segundo bloque de butadieno, en el que M_p de HVB = M_p de PSB – M_p de PS – M_p de LVB.

6) PBD: bloque de polibutadieno que incluye tanto el LVB como el HVB

Ejemplo experimental 2: Preparación y evaluación de composiciones de asfalto

Se añadieron 500 g de asfalto (AP3, SK Corporation) a una manta calefactora y se añadieron respectivamente los copolímeros de bloque de SBS preparados en los ejemplos 1 y 2 y los ejemplos comparativos 1 y 2 en una cantidad del 4,76 % en peso basándose en el peso total de una composición de asfalto con agitación a una alta velocidad de cizalladura de 2.500 rpm a 180 °C. Después de 30 minutos, se añadieron 0,53 g de azufre como agente de reticulación y se agitó a una baja velocidad de cizalladura de 200 rpm. En este caso, mientras se observaba con un microscopio de fluorescencia, se agitó el asfalto hasta que se disolvió el copolímero de SBS para preparar una composición de asfalto.

Se evaluaron las propiedades físicas de las composiciones de asfalto preparadas mediante los siguientes procedimientos, y se presentan los resultados de las mismas en la tabla 3.

(1) Tiempo de disolución

Se midió el tiempo hasta que se disolvió el copolímero de SBS durante la preparación de la composición de asfalto.

(2) Punto de reblandecimiento (°C)

El punto de reblandecimiento es una medida de las propiedades físicas a alta temperatura del asfalto modificado medido según la Sociedad americana de pruebas y materiales (*American Society for Testing and Materials*, ASTM) D36, en el que una muestra empezó a reblandecerse calentando agua o glicerina a una velocidad de 5 °C/minuto y se midió la temperatura cuando una bola que tenía un diámetro de 9,525 mm y un peso de 3,5 g dispuesta sobre la muestra se desplazó hacia abajo aproximadamente 1 pulgada.

(3) Elongación (5 °C, mm)

La elongación (5) es una medida de las propiedades físicas a baja temperatura del asfalto modificado medido según el procedimiento ASTM D113, en el que, cuando se estiró una muestra en ambas direcciones en un termostato que se mantenía a 5 °C, la longitud aumentó inmediatamente antes de que se midiera la rotura de la muestra.

(4) Estabilidad en almacenamiento (ΔT)

Se midió la estabilidad en almacenamiento de una manera tal que se pesaron 50 g de la composición de asfalto y se dejó reposar en un tubo de aluminio a 163 °C durante 48 horas en un horno, se dejó reposar la composición de asfalto a -5 °C durante 4 horas o más en un enfriador y luego se dividió en tres partes iguales, y se midieron los puntos de reblandecimiento de las partes superior e inferior mediante el procedimiento ASTM D36. En general, cuando la diferencia de temperatura está dentro de 2,5 °C, no se produce separación de fases, y puede evaluarse que cuanto menor es la diferencia, mayor es la estabilidad en almacenamiento.

[Tabla 3]

	Mp de PS (g/mol)	Mp de LVB (g/mol)	Mp de HVB (g/mol)	Vinilo de LVB (% en peso en LVB)	Vinilo de HVB (% en peso en HVB)	Tiempo de disolución (min)	Punto de reblandecimiento (°C)	Elongación a 5 °C (mm)	Prueba de separación de fases (ΔT)
Ejemplo 1	16269	25341	10860	16,82	30,71	60	87,1	231	1,0
Ejemplo 2	16465	18325	18325	16,79	32,47	45	88,4	222	2,0
Ejemplo comparativo 1	16063	35700	-	15,10	-	130	84,8	239	0,4
Ejemplo comparativo 2	16579	-	36921	-	25,71	45	88,0	145	0,4

Según los resultados experimentales, las composiciones de asfalto de los ejemplos 1 y 2 tenían tiempos de disolución significativamente más cortos y mayores puntos de reblandecimiento, como propiedades físicas a alta temperatura, que el ejemplo comparativo 1 en el que el bloque de butadieno que tenía una gran cantidad de vinilo (HVB) estaba ausente.

En general, cuando se aumenta la cantidad de vinilo, aumenta la temperatura de transición vítrea del bloque de butadieno reduciéndose rápidamente la elongación a baja temperatura. Sin embargo, las elongaciones a baja temperatura de 5 °C, como propiedades físicas a baja temperatura, de las composiciones de asfalto de los ejemplos 1 y 2 mejoraban en comparación con las del ejemplo comparativo 2 que incluye sólo el HVB.

A partir de los resultados experimentales anteriores, puede entenderse que los ejemplos 1 y 2 que incluyen tanto el HVB como el LVB pueden reducir significativamente el tiempo de disolución sin una disminución en las propiedades de elongación a baja temperatura.

[Ejemplo experimental 3: Preparación y evaluación de composiciones de asfalto]

Se prepararon composiciones de asfalto de la misma manera que en el ejemplo experimental 2 excepto porque se añadieron respectivamente los copolímeros de bloque de estireno y butadieno preparados en los ejemplos 3 y 4 y el ejemplo comparativo 3 en una cantidad del 4,30 % en peso basándose en el peso total de la composición de asfalto, y se evaluaron las propiedades físicas de las composiciones de asfalto mediante los mismos procedimientos experimentales que en el ejemplo experimental 2. Se presentan los resultados de las mismas en la tabla 4.

[Tabla 4]

	Mp de PS (g/mol)	Mp de LVB (g/mol)	Mp de HVB (g/mol)	Vinilo de LVB (% en peso en LVB)	Vinilo de HVB (% en peso en HVB)	Tiempo de disolución (min)	Punto de reblandecimiento (°C)	Elongación a 5 °C (mm)	Prueba de separación de fases (ΔT)
Ejemplo 3	16491	20012	20012	15,02	32,34	140	77,0	213	0,7
Ejemplo 4	19382	21399	21399	17,11	32,05	205	67,8	203	2,1
Ejemplo comparativo 3	19008	41029	-	14,34	-	255	65,8	211	0,7

Según los resultados experimentales, las composiciones de asfalto de los ejemplos 3 y 4 que incluyen el copolímero de SBS tenían tiempos de disolución significativamente más cortos y mayores puntos de reblandecimiento, como propiedades físicas a alta temperatura, que el ejemplo comparativo 3 que incluye sólo el bloque que tenía una pequeña cantidad de vinilo.

[Ejemplo experimental 4: Preparación y evaluación de composiciones de asfalto]

Se prepararon composiciones de asfalto de la misma manera que en el ejemplo experimental 2 excepto porque se añadieron respectivamente los copolímeros de bloque de estireno y butadieno preparados en el ejemplo 2 y los ejemplos comparativos 4 y 5 en una cantidad del 4,30 % en peso basándose en el peso total de la composición de asfalto, y se evaluaron las propiedades físicas de las composiciones de asfalto mediante los mismos procedimientos

experimentales que en el ejemplo experimental 2. Se presentan los resultados de las mismas en la tabla 5.

[Tabla 5]

	Mp de PS (g/mol)	Mp de LVB (g/mol)	Mp de HVB (g/mol)	Vinilo de LVB (% en peso en LVB)	Vinilo de HVB (% en peso en HVB)	Tiempo de disolución (min)	Punto de reblandecimiento (°C)	Elongación a 5 °C (mm)	Prueba de separación de fases (ΔT)
Ejemplo 2	16465	18325	18325	16,79	32,47	95	64,9	209	2,1
Ejemplo comparativo 4	16738	11185	26098	16,75	36,48	90	65,0	185	2,6
Ejemplo comparativo 5	16666	15449	15449	14,51	35,56	120	57,6	207	0,5

Según los resultados experimentales, la composición de asfalto del ejemplo 2 que incluye el copolímero de SBS tenía una velocidad de disolución similar o propiedades físicas a alta temperatura similares, pero tenía propiedades de elongación a 5 °C mejoradas significativamente en comparación con el ejemplo comparativo 4 que tenía un peso molecular similar, pero tenía una alta razón del HVB con respecto al LVB, una cantidad de vinilo en el HVB del 35 % en peso o más, y un Mp del HVB de 25.000 g/mol. Además, con respecto al ejemplo comparativo 5, los pesos moleculares eran bajos en general y, en particular, el peso molecular del LVB era de 16.000 g/mol o menos, en el que la cantidad del 1^{er} BD era menor que la cantidad del estireno. Por tanto, se reducía la viscosidad a alta temperatura así como el punto de reblandecimiento del asfalto debido al peso molecular excesivamente bajo del LVB. Como resultado, el punto de reblandecimiento del ejemplo comparativo 5 se reducía en 7 °C o más en comparación con los del ejemplo 2 y el ejemplo comparativo 4. Además, con respecto al ejemplo 5, la cantidad de vinilo en el HVB era del 35 % en peso o más, en el que su elongación a 5 °C era menor que la del ejemplo 2.

A partir de los resultados experimentales anteriores, puede entenderse que era deseable tener un Mp del LVB de 16.000 g/mol a 30.000 g/mol y un Mp del HVB de 10.000 g/mol a 24.000 g/mol. Además, puesto que se reducía la elongación a baja temperatura en comparación con el SBS que incluye sólo el LVB cuando la cantidad de vinilo en el HVB era del 35 % en peso o más, puede entenderse que era deseable tener la cantidad de vinilo en el HVB de más del 20 % en peso e igual a o menor del 34 % en peso.

REIVINDICACIONES

1. Modificador de asfalto que comprende un copolímero de bloque de hidrocarburo aromático de vinilo-dieno conjugado de fórmula 1:

[Fórmula 1]

$(A-B-C)_n-D$

en la fórmula 1,

A representa un bloque de hidrocarburo aromático de vinilo que tiene un peso molecular pico (Mp) de 10.000 g/mol a 35.000 g/mol,

B representa un primer bloque de dieno conjugado que tiene un peso molecular pico (Mp) de 16.000 g/mol a 30.000 g/mol y una cantidad de vinilo del 10 % en peso al 20 % en peso,

C representa un segundo bloque de dieno conjugado que tiene un peso molecular pico (Mp) de 10.000 g/mol a 24.000 g/mol y una cantidad de vinilo de más del 20 % en peso e igual a o menor del 34 % en peso,

D representa un grupo residual de un agente de acoplamiento, y

n es un número entero de entre 2 y 4.

2. El modificador de asfalto según la reivindicación 1, en el que el bloque de hidrocarburo aromático de vinilo se incluye en una cantidad del 25 % en peso al 35 % en peso basándose en el peso total del copolímero de bloque de hidrocarburo aromático de vinilo-dieno conjugado.

3. El modificador de asfalto según la reivindicación 1, en el que el bloque de hidrocarburo aromático de vinilo comprende una estructura unitaria de repetición que deriva de al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en estireno, α -metilestireno, 3-metilestireno, 4-metilestireno, 4-propilestireno, 4-ciclohexilestireno y 4-(para-metilfenil)estireno.

4. El modificador de asfalto según la reivindicación 1, en el que el primer bloque de dieno conjugado tiene un peso molecular pico (Mp) de 18.000 g/mol a 26.000 g/mol y una cantidad de vinilo del 15 % en peso al 18 % en peso.

5. El modificador de asfalto según la reivindicación 1, en el que el segundo bloque de dieno conjugado tiene un peso molecular pico (Mp) de 10.000 g/mol a 22.000 g/mol y una cantidad de vinilo del 30% en peso al 33% en peso.

6. El modificador de asfalto según la reivindicación 1, en el que la cantidad total de vinilo incluido en los bloques de dieno conjugado primero y segundo está en un intervalo del 15 % en peso al 30 % en peso basándose en el peso total de los bloques de dieno conjugado primero y segundo.

7. El modificador de asfalto según la reivindicación 1, en el que los bloques de dieno conjugado primero y segundo comprenden cada uno independientemente una estructura unitaria de repetición que deriva de al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en 1,3-butadieno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno y 2-fenil-1,3-butadieno.

8. El modificador de asfalto según la reivindicación 1, en el que el grupo residual del agente de acoplamiento es un grupo alquileo lineal o ramificado que tiene de 1 a 12 átomos de carbono que incluye al menos un grupo funcional seleccionado del grupo que consiste en un grupo vinilo, un grupo éter, un grupo carbonilo, un grupo carboxilo, un grupo éster, un grupo silanol y un grupo sililo.

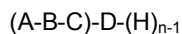
9. El modificador de asfalto según la reivindicación 1, en el que el copolímero de bloque de hidrocarburo aromático de vinilo-dieno conjugado tiene una eficiencia de acoplamiento del 50 % al 90 %.

10. El modificador de asfalto según la reivindicación 1, en el que el copolímero de bloque de hidrocarburo aromático de vinilo-dieno conjugado tiene un peso molecular pico (Mp) de 50.000 g/mol a 200.000 g/mol.

11. El modificador de asfalto según la reivindicación 1, en el que el copolímero de bloque de hidrocarburo aromático de vinilo-dieno conjugado tiene una viscosidad de disolución en tolueno (TSV al 5 %) a 25 °C de 9 cSt a 15 cSt.

12. El modificador de asfalto según la reivindicación 1, que comprende además un copolímero de bloque de hidrocarburo aromático de vinilo-dieno conjugado de fórmula 3:

[Fórmula 3]



en la fórmula 3,

A representa un bloque de hidrocarburo aromático de vinilo que tiene un peso molecular pico (Mp) de 10.000 g/mol a 35.000 g/mol,

B representa un primer bloque de dieno conjugado que tiene un peso molecular pico (Mp) de 16.000 g/mol a 30.000 g/mol y una cantidad de vinilo del 10 % en peso al 20 % en peso,

C representa un segundo bloque de dieno conjugado que tiene un peso molecular pico (Mp) de 10.000 g/mol a 24.000 g/mol y una cantidad de vinilo de más del 20 % en peso e igual a o menor del 34 % en peso,

D representa un grupo residual de un agente de acoplamiento, y

n es un número entero de entre 2 y 4.

13. Un procedimiento para preparar un modificador de asfalto que comprende un copolímero de bloque de hidrocarburo aromático de vinilo-dieno conjugado de fórmula 1, comprendiendo el procedimiento:

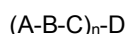
preparar una primera disolución mixta que comprende un polímero para formar un bloque de hidrocarburo aromático de vinilo mediante polimerización primaria de un monómero a base de hidrocarburo aromático de vinilo usando un iniciador de la polimerización en un disolvente a base de hidrocarburo;

preparar una segunda disolución mixta que comprende un copolímero de dibloque de hidrocarburo aromático de vinilo-primero dieno conjugado añadiendo un dieno conjugado a la primera disolución mixta y realizando una polimerización secundaria;

preparar una tercera disolución mixta que comprende un copolímero de tribloque de hidrocarburo aromático de vinilo-primero dieno conjugado-segundo dieno conjugado añadiendo una base de Lewis y un dieno conjugado a la segunda disolución mixta y realizando una polimerización terciaria; y

realizar una reacción de acoplamiento añadiendo un agente de acoplamiento a la tercera disolución mixta:

[Fórmula 1]



en la fórmula 1,

A representa un bloque de hidrocarburo aromático de vinilo que tiene un peso molecular pico (Mp) de 10.000 g/mol a 35.000 g/mol,

B representa un primer bloque de dieno conjugado que tiene un peso molecular pico (Mp) de 16.000 g/mol a 30.000 g/mol y una cantidad de vinilo del 10 % en peso al 20 % en peso,

C representa un segundo bloque de dieno conjugado que tiene un peso molecular pico (Mp) de 10.000 g/mol a 24.000 g/mol y una cantidad de vinilo de más del 20 % en peso e igual a o menor del 34 % en peso,

D representa un grupo residual de un agente de acoplamiento, y

n es un número entero de entre 2 y 4.

14. El procedimiento de la reivindicación 13, en el que el iniciador de la polimerización comprende uno seleccionado del grupo que consiste en n-butil-litio, sec-butil-litio, terc-butil-litio, metil-litio, etil-litio, isopropil-litio, ciclohexil-litio, alil-litio, vinil-litio, fenil-litio y bencil-litio, o una mezcla de dos o más de los mismos.

15. El procedimiento de la reivindicación 13, en el que la base de Lewis comprende una seleccionada del grupo que consiste en ditetrahidrofurilpropano, tetrahidrofurano, tetrametilendiamina y tetrametiletildiamina, o una mezcla de dos o más de los mismos.

16. El procedimiento de la reivindicación 13, en el que la base de Lewis se añade a una temperatura de 40 °C a 100 °C y una presión de 0,1 bar a 3 bar.
- 5 17. El procedimiento de la reivindicación 13, en el que el agente de acoplamiento comprende uno seleccionado del grupo que consiste en divinilbenceno, adipato de dietilo, metacrilato de glicidilo, dimetildiclorosilano, metildiclorosilano, metoxisilano, glicidoxitrimetoxisilano, oxidipropil-bis(trimetoxisilano), α,ω -bis(2-triclorosililetil)polidimetilsiloxano y policetona, o una mezcla de dos o más de los mismos.
- 10 18. Una composición de asfalto que comprende:

el modificador de asfalto según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12;

un asfalto; y
15 un agente de reticulación.
19. La composición de asfalto de la reivindicación 18, que comprende del 1 % en peso al 10 % en peso del modificador de asfalto, del 87 % en peso al 98,95 % en peso del asfalto y del 0,05 % en peso al 3 % en peso del agente de reticulación basándose en el peso total de la composición de asfalto.
- 20 20. La composición de asfalto de la reivindicación 18, en el que el asfalto comprende del 1 % en peso al 40 % en peso de asfalteno basándose en el peso total de la composición de asfalto.

Fig. 1

