

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 698 391**

51 Int. Cl.:

C08L 95/00 (2006.01)

C08L 25/10 (2006.01)

C08L 9/06 (2006.01)

C08F 236/10 (2006.01)

C08F 2/22 (2006.01)

C08F 212/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.10.2011 PCT/IB2011/054531**

87 Fecha y número de publicación internacional: **19.04.2012 WO12049650**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.10.2011 E 11832216 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.08.2018 EP 2627704**

54 Título: **Asfalto modificado por polímero**

30 Prioridad:

14.10.2010 US 393189 P

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

04.02.2019

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
Carl-Bosch-Strasse 38
67056 Ludwigshafen am Rhein , DE**

72 Inventor/es:

**AVRAMIDIS, KOSTAS S. y
KIRK, WILLIAM J.**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 698 391 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

Asfalto modificado por polímero

Antecedentes

5 Las dispersiones de polímero de estireno-butadieno son útiles en la producción de varios productos, incluidos neumáticos de vehículos, forros de alfombras, adhesivos, espumas, recubrimientos de papel y emulsiones asfálticas. Hay dos procedimientos comunes para producir dispersiones de copolímero de estireno-butadieno: un procedimiento de baja temperatura (es decir, polimerización en frío) y un procedimiento de alta temperatura (es decir, polimerización en caliente). El procedimiento de baja temperatura para producir dispersiones de copolímero de estireno-butadieno implica polimerizar monómeros de estireno y butadieno a temperaturas típicamente entre 5 °C y 10 25 °C en presencia de un tensioactivo y en ausencia de un comonómero de ácido carboxilado para producir un copolímero de caucho de butadieno estireno "frío" (SBR). El procedimiento de baja temperatura se puede usar para hacer polímeros de alto peso molecular sin introducir un exceso de reticulación. A diferencia del procedimiento de baja temperatura, el procedimiento de alta temperatura para producir dispersiones de copolímero de estireno-butadieno implica la polimerización de monómeros de estireno y butadieno a temperaturas superiores a 40 °C, y 15 generalmente en el rango de 50-95 °C, en presencia de un tensioactivo y un monómero de ácido carboxilado.

El procedimiento de baja temperatura para producir dispersiones de copolímero de estireno-butadieno se ha usado generalmente para producir dispersiones de polímero de estireno-butadieno para muchos de los usos descritos anteriormente porque se puede aglomerar para producir una dispersión de alto contenido de sólidos, típicamente por encima del 65 % de sólidos y puede ser reticulado (es decir, curado) para aumentar la resistencia a la tracción del SBR sin reducir significativamente su elongación. El procedimiento de polimerización en caliente, por otro lado, generalmente se cree que solo es útil para producir dispersiones de copolímero de estireno-butadieno que tienen una distribución estrecha del tamaño de partícula y un contenido de sólidos por debajo del 55 %, lo que hace que las dispersiones sean útiles para productos tales como recubrimientos de papel donde no se requiere más del 60 % y cuando la presencia de carboxilación proporciona una estabilidad de las partículas de látex en los entornos de alto 20 cizallamiento que se encuentran en la producción de dichos productos. Por lo tanto, el procedimiento de polimerización en caliente solo ha sido generalmente deseable para recubrimientos de papel y algunas aplicaciones de adhesivo sensible a la presión con bajo contenido de sólidos.

Un problema con las dispersiones acuosas de SBR a baja temperatura es que, por lo general, no se pueden usar en formulaciones de asfalto de mezcla en caliente, como las que se usan en aplicaciones de pavimentación de 30 carreteras y tejas de asfalto. Las formulaciones de asfalto de mezcla en caliente para pavimentación de carreteras deben cumplir con los requisitos establecidos en el Programa de Investigación de Autopistas Estratégicas (SHRP), que incluye tener un módulo de corte dinámico y rigidez deseadas. Las dispersiones acuosas de SBR no carboxiladas de alto peso molecular producen un aumento no deseado de la viscosidad de la formulación de asfalto de mezcla en caliente, lo que dificulta la aplicación uniforme de la formulación a una superficie. Los polímeros de 35 látex no carboxilados de bajo peso molecular pueden producir formulaciones de asfalto de mezcla caliente de baja viscosidad; sin embargo, no tienen las propiedades de rendimiento SHRP deseadas.

El documento US 6.127.461 divulga dispersiones acuosas de azufre, con o sin un acelerador de vulcanización que se aglomeran con un látex de base de caucho de estireno-butadieno (SBR) para la preparación de látex de SBR 40 coaglomerado con alto contenido de azufre sólido, que se mezclan con asfalto para reducir la separación de la capa rica en polímero durante el almacenamiento a temperatura elevada.

Sumario

Se divulgan procedimientos y composiciones que incluyen copolímero de estireno-butadieno. El copolímero de estireno-butadieno se fabrica utilizando un procedimiento de alta temperatura a una temperatura de 40 °C o superior, lo que da como resultado un copolímero de estireno-butadieno que comprende unidades de monómero de estireno y 45 butadieno. El copolímero no incluye unidades monoméricas ácidas, es decir, no está carboxilado y se cura (vulcaniza) tal como usando un agente de curado de azufre.

También se divulga un procedimiento para fabricar un copolímero de estireno-butadieno, que comprende polimerizar estireno y butadieno en un medio acuoso a una temperatura de 40 °C o superior para producir un copolímero de estireno-butadieno no curado, en el que la etapa de polimerización se produce en ausencia de los monómeros 50 ácidos y dicho procedimiento incluyen además la etapa de curar el copolímero de estireno-butadieno con un agente de curado a base de azufre para producir un copolímero de estireno-butadieno no carboxilado curado. En algunas realizaciones, el procedimiento incluye además la etapa de curar el copolímero de estireno-butadieno con el agente de curado a base de azufre para producir un copolímero de estireno-butadieno no carboxilado curado. En algunas realizaciones, la etapa de polimerización se produce a una temperatura de 50 °C o mayor. La etapa de 55 polimerización puede incluir solo monómeros de estireno y butadieno o puede incluir otros monómeros (por ejemplo, acrilonitrilo) o reguladores de peso molecular. Los copolímeros resultantes pueden incluir unidades de cis-1,4 butadieno en una cantidad superior al 20 % y unidades de trans-1,4 butadieno en una cantidad inferior al 60 % del número total de unidades de butadieno en el copolímero. En algunas realizaciones, la relación en peso de unidades

de monómero estireno a butadieno en el copolímero es 20:80 a 80:20. El copolímero puede derivarse únicamente de monómeros de estireno y butadieno o puede incluir otros monómeros (por ejemplo, acrilonitrilo o acrilamida) o reguladores de peso molecular. En algunas realizaciones, el copolímero tiene una porción soluble que tiene un peso molecular promedio en peso de menos de 400.000 g/mol o menos de 200.000 g/mol y un peso molecular promedio en número de menos de 20.000 g/mol, medido por Cromatografía de permeación en gel (GPC). En algunas realizaciones, el copolímero puede tener un contenido de gel de 0 % a 40 % o de 70 % a 100 %. El procedimiento también puede incluir la etapa de modificar la dispersión del copolímero para que tenga una carga catiónica global. En algunas realizaciones, la polimerización se produce en un proceso de una sola etapa.

También se divulga una composición asfáltica modificada con polímeros que incluye asfalto y el copolímero de estireno-butadieno a alta temperatura. En algunas realizaciones, la composición de asfalto está sustancialmente libre de agua y puede tener, por ejemplo, una viscosidad de menos de 2 Pa·s a 135 °C. En algunas realizaciones, la composición de asfalto comprende además agua y el asfalto y el copolímero de estireno-butadieno se dispersan en el agua con un tensioactivo para formar una emulsión asfáltica. La composición de asfalto puede tener el copolímero de estireno-butadieno presente en una cantidad de 0,5 % a 30 % basado en el contenido total de sólidos del copolímero de estireno-butadieno y el asfalto. La composición de asfalto puede tener un segundo copolímero de estireno-butadieno. En algunas realizaciones, el segundo copolímero de estireno-butadieno puede tener una proporción en peso de unidades de monómero de estireno a butadieno de 20:80 a 80:20 y puede polimerizarse a una temperatura inferior a 40° C.

También se divulga un procedimiento de producción de un asfalto modificado con polímero, que comprende mezclar asfalto y una dispersión acuosa del copolímero de estireno-butadieno polimerizado a alta temperatura a una temperatura de mezcla que excede el punto de ebullición del agua. Por ejemplo, la temperatura de mezcla puede ser 150 °C o superior. El asfalto modificado con polímero puede tener un segundo copolímero de estireno-butadieno. En algunas realizaciones, el segundo copolímero de estireno-butadieno puede tener una proporción en peso de unidades de monómero de estireno a butadieno de 20:80 a 80:20 y puede polimerizarse a una temperatura inferior a 40 °C.

El copolímero de estireno-butadieno descrito en el presente documento puede proporcionar el rendimiento y la viscosidad deseados para el uso en sistemas de mezcla asfáltica en caliente. El copolímero de estireno-butadieno se puede usar solo o mezclado con otros copolímeros de estireno-butadieno en sistemas curados o no curados. Además, el curado del copolímero de estireno-butadieno produce solo un aumento mínimo de la viscosidad cuando se usa en sistemas de mezcla asfáltica en caliente. El copolímero de estireno-butadieno cuando se usa en emulsiones asfálticas imparte una excelente recuperación elástica y rendimiento de barrido a los residuos de asfalto recuperados de las emulsiones que han sido modificadas por el copolímero.

Descripción detallada

Como se describe en el presente documento, el copolímero de estireno-butadieno se elabora utilizando un procedimiento de alta temperatura polimerizando monómeros que comprenden estireno y butadieno (es decir, 1,3-butadieno) a una temperatura de 40 °C o superior, lo que da como resultado un copolímero de estireno-butadieno que comprende unidades de monómero de estireno y butadieno. La relación en peso de monómeros de estireno a butadieno usada en la polimerización del copolímero puede ser de 1:99 a 99: 1 o de 20:80 a 80:20. La relación de peso puede ser 25:75 o mayor, 30:70 o mayor, 35:65 o mayor, o 40:60 o mayor. La relación de peso puede ser 70:30 o menos, 60:40 o menos, 50:50 o menos, 40:60 o menos, o 30:70 o mayor. En algunas realizaciones, la relación en peso de unidades de monómero de estireno a butadieno en el copolímero es 25:75.

El copolímero no está carboxilado y no incluye unidades monoméricas ácidas. El copolímero puede derivarse solo de monómeros de estireno y butadieno o puede derivarse de otros monómeros, es decir, incluyen otras unidades monoméricas. En algunas realizaciones, el copolímero incluye un 10 % o menos en peso de otras unidades monoméricas. Por ejemplo, el copolímero puede incluir al menos un monómero de dieno conjugado adicional (por ejemplo, isopreno) o caucho natural. El copolímero también puede incluir al menos un monómero aromático de vinilo adicional tal como α -metilestireno u o-cloroestireno. Otros monómeros adecuados incluyen acrilonitrilo, metacrilonitrilo, acrilamida y metacrilamida. En algunas realizaciones, el uno o más monómeros adicionales pueden incluir al menos un éster de ácido (met) acrílico. Por ejemplo, se pueden usar acrilatos y metacrilatos de metilo, etilo, n-butilo, isobutilo y 2-etilhexilo.

El copolímero también puede incluir monómeros de reticulación tales como divinilbenceno. Los monómeros de reticulación cuando se usan en el copolímero pueden estar presentes en una cantidad de 0,2 a 5 % y se consideran parte de la cantidad total de monómeros usados en el copolímero.

En algunas realizaciones, el copolímero incluye solo unidades de monómero de estireno y butadieno, y opcionalmente unidades de monómero de divinilbenceno. En algunas realizaciones, el copolímero incluye solo unidades de monómero de estireno, butadieno y acrilonitrilo, y opcionalmente unidades de monómero de divinilbenceno. En algunas realizaciones, el copolímero puede tener una T_g superior a -80 °C e inferior a 0 °C.

Como el copolímero se produce por polimerización a alta temperatura, el copolímero incluye más unidades cis-1,4 butadieno que los copolímeros de polimerización en frío estireno-butadieno. En algunas realizaciones, el copolímero puede incluir unidades de cis-1,4 butadieno en una cantidad superior al 20 % y unidades de trans-1,4 butadieno en una cantidad inferior al 60 % del número total de unidades de butadieno en el copolímero. En algunas realizaciones, el copolímero puede incluir unidades de cis-1,4 butadieno en una cantidad superior al 30 % y unidades de trans-1,4 butadieno en una cantidad inferior al 55 % del número total de unidades de butadieno en el copolímero.

En algunas realizaciones, el copolímero tiene una porción soluble en un disolvente de tetrahidrofurano (THF) que tiene un peso molecular promedio en peso, medido por cromatografía de permeación en gel (GPC), de menos de 400.000 g/mol, menos de 350.000 g/mol, menos de 300.000 g/mol, menos de 250.000 g/mol, menos de 200.000 g/mol, menos de 150.000 g/mol, o menos de 100.000 g/mol. En algunas realizaciones, el copolímero tiene un peso molecular promedio en número, medido por cromatografía de permeación en gel (GPC), de menos de 20.000 g/mol, menos de 19.000 g/mol, menos de 18.000 g/mol, menos de 17.000 g/mol, menos de 16.000 g/mol, menos de 15.000 g/mol, menos de 14.000 g/mol, o menos de 13.000 g/mol. El copolímero puede tener una polidispersidad de 25 a 50, de 30 a 45, o de 34 a 42.

Los copolímeros con contenido de gel bajo o alto, en combinación con un rango de valores de peso molecular, se proporcionan aquí. En algunas realizaciones, los copolímeros tienen un bajo contenido de gel (por ejemplo, de 0 % a 40 %). Por ejemplo, el contenido de gel puede ser inferior al 40 %, inferior al 30 %, inferior al 25 %, inferior al 20 %, inferior al 15 %, inferior al 10 %, inferior al 5 % o 0 %. La porción soluble del copolímero puede tener un peso molecular como se divulga anteriormente.

En algunas realizaciones, los copolímeros tienen un alto contenido de gel (por ejemplo, de 70 % a 100 %). Por ejemplo, el contenido de gel puede ser superior al 70 %, superior al 75 %, superior al 80 %, superior al 85 %, superior al 90 % o superior al 95 %. La porción soluble del copolímero (si existe) puede tener un peso molecular como se divulga anteriormente.

En algunos ejemplos, el copolímero de estireno-butadieno puede ser reticulado o curado (es decir, vulcanizado) usando un agente de curado de azufre como se divulga con más detalle en el presente documento. Se pueden usar agentes de reticulación o curado adicionales, tales como divinilbenceno; Diacrilato de 1,4-butanodiol; anhídrido del ácido metacrílico; monómeros que contienen grupos 1,3-diceto (por ejemplo, acetoacetoxietil (met) acrilato o diacetonaacrilamida); y monómeros que contienen grupos urea (por ejemplo, (met) acrilato de ureidoetilo, ácido acrilamidoglicólico y metil éter de metacrilamidoglicolato); y reticulantes de silano (por ejemplo, vinil trietoxisilano, 3-metacriloxipropiltrimetoxisilano y 3-mercaptopropiltrimetoxisilano). Ejemplos adicionales de reticuladores incluyen monómeros (meta) acrilato funcionalizados con epoxi (por ejemplo, metacrilato de glicidilo), N-alquilolamidas de ácidos carboxílicos α , β -monoetilénicamente insaturados que tienen de 3 a 10 átomos de carbono y sus ésteres con alcoholes que tienen de 1 a 4 átomos de carbono (por ejemplo, N-metilolacrilamida y N-metilolmetacrilamida); reticulantes basados en glicoxal; monómeros que contienen dos radicales alqueno. Monómeros de reticulación de ejemplo incluyen diésteres o triésteres de alcoholes dihídricos y trihídricos con ácidos monocarboxílicos α , β -monoetilénicamente insaturados (por ejemplo, di (met) acrilatos, tri (met) acrilatos), de los cuales a su vez se pueden emplear ácido acrílico y ácido metacrílico. Ejemplos de tales monómeros que contienen dos dobles enlaces etilénicamente insaturados no conjugados son diacrilatos y dimetacrilatos de alquilenglicol, tales como diacrilato de etilenglicol, diacrilato de 1,3-butilenglicol, diacrilato de 1,4-butilenglicol y diacrilato de propilenglicol, metacrilato de vinilo, acrilato de vinilo, metacrilato de alilo, acrilato de alilo, maleato de dialilo, fumarato de dialilo y metilbisacrilamida. En algunos ejemplos, los copolímeros no carboxilados basados en estireno-butadieno pueden incluir de 0 a 5 % en peso de uno o más monómeros de reticulación.

El copolímero de estireno-butadieno se puede proporcionar en una dispersión acuosa. La dispersión de copolímero de estireno-butadieno puede incluir uno o más tensioactivos aniónicos naturales o sintéticos. Las dispersiones de copolímero pueden tener un contenido de sólidos de 40 % a 75 %. Las dispersiones pueden tener un contenido de sólidos de 45 % o más, 50 % o más, 55 % o más, 60 % o más, o 65 % o más. La dispersión polimérica puede tener un tamaño de partícula promedio de 200 nm o menos de 100 nm o menos (por ejemplo, 20-100 nm). La dispersión de copolímero puede tener una carga aniónica global. En algunas realizaciones, la dispersión de copolímero se puede "voltear" para modificar la carga de la dispersión de copolímero para tener una carga catiónica global agregando uno o más tensioactivos catiónicos. Los tensioactivos catiónicos adecuados incluyen, por ejemplo, REDICOTE® E-5 (Akzo Nobel, Chicago, IL), REDICOTE® E-11 (Akzo Nobel, Chicago, Illinois), REDICOTE® E-53 (Akzo Nobel, Chicago, IL), REDICOTE® E-606 (Akzo Nobel, Chicago, IL), REDICOTE® E-5127 (Akzo Nobel, Chicago, IL), ADOGEN® 477HG (Chemtura Corp., Greenwich, CT), INDULIN® W-1 (MeadWestvaco, Charleston, SC), INDULIN® W-5 (MeadWestvaco, Charleston, SC), INDULIN® SBT (MeadWestvaco, Charleston, SC), e INDULIN® MQK (MeadWestvaco, Charleston, SC).

También se puede usar un tensioactivo no iónico con el tensioactivo catiónico. Los tensioactivos no iónicos adecuados incluyen las series TETRONIC™ y PLURONIC™ de tensioactivos de copolímero de bloque de óxido de etileno-óxido de propileno vendidos por BASF Corporation, etoxilatos de nonilfenol, etoxilatos de octilfenol, etoxilatos de dodecilfenol, etoxilatos de alcohol lineales, etoxilatos de alcohol ramificado, tales como etoxilatos de alcohol tridecílico, etoxilatos de alcohol, copolímeros de bloques, ésteres de PEG y etoxilatos de aceite de ricino.

El copolímero de estireno-butadieno se puede proporcionar en una dispersión acuosa con al menos un copolímero adicional de estireno-butadieno, por ejemplo, mezclando una primera dispersión acuosa que incluye el copolímero de estireno-butadieno polimerizado a alta temperatura descrito anteriormente con una segunda dispersión acuosa que incluye el copolímero de estireno-butadieno. En algunas realizaciones, al menos uno de los tensioactivos presentes en la primera dispersión de copolímero de estireno-butadieno es el mismo que al menos uno de los tensioactivos en la segunda dispersión de copolímero de estireno-butadieno. En algunas realizaciones donde los copolímeros de estireno-butadieno se curan, la primera dispersión de copolímero de estireno-butadieno y la segunda dispersión de copolímero de estireno-butadieno se pueden mezclar antes del curado o una o ambas de las dispersiones individuales de copolímero de estireno-butadieno se pueden curar antes de mezclar. En algunas realizaciones donde las dispersiones de copolímero de estireno-butadieno deben aglomerarse, la primera dispersión de copolímero de estireno-butadieno y la segunda dispersión de copolímero de estireno-butadieno se pueden mezclar antes de la aglomeración o una o ambas de las dispersiones de copolímero de estireno-butadieno se pueden aglomerar antes de mezclar. Además, en algunas realizaciones donde las dispersiones de copolímero de estireno-butadieno deben voltearse, la primera dispersión de copolímero de estireno-butadieno y la segunda dispersión de copolímero de estireno-butadieno se pueden mezclar antes de voltear o se pueden mezclar ambas dispersiones individuales de copolímero de estireno-butadieno volteado antes de mezclar.

El copolímero adicional de estireno-butadieno se puede polimerizar a una temperatura alta o se puede polimerizar a una temperatura baja a menos de 40 °C, por ejemplo, de 5 a 25 °C. En algunas realizaciones, el copolímero adicional de estireno-butadieno se polimeriza a baja temperatura. El copolímero adicional de estireno-butadieno puede tener un peso de estireno a monómero de butadieno, como los descritos anteriormente para los copolímeros de estireno-butadieno a alta temperatura descritos en el presente documento. El copolímero adicional de estireno-butadieno también puede incluir monómeros adicionales tales como los descritos anteriormente para los copolímeros de estireno-butadieno a alta temperatura descritos en el presente documento. El copolímero adicional de estireno-butadieno también podría incluir unidades monoméricas ácidas, aunque los SBR de baja temperatura típicamente no incluirán unidades monoméricas ácidas. En algunos ejemplos, el copolímero adicional de estireno-butadieno se puede reticular o curar utilizando un agente de curado de azufre. El copolímero adicional de estireno-butadieno puede incluir unidades de cis-1,4 butadieno en una cantidad inferior al 20 % y unidades de trans-1,4 butadieno en una cantidad superior al 60 % del número total de unidades de butadieno en el copolímero. El copolímero adicional de estireno-butadieno puede tener un mayor contenido de gel (por ejemplo, más del 25 %) y puede tener una porción soluble que tenga un peso molecular promedio en peso, medido por cromatografía de permeación en gel (GPC), de más de 400.000 g/mol, mayor que 450.000 g/mol, o mayor que 500.000 g/mol.

El copolímero de estireno-butadieno polimerizado a alta temperatura se puede preparar polimerizando monómeros de estireno y butadieno en una reacción de polimerización en emulsión acuosa a una temperatura superior a 40 °C, superior a 50 °C, o superior a 60 °C o a temperatura inferior a 100 °C, inferior a 90 °C o inferior a 80 °C. El copolímero de estireno-butadieno polimerizado a alta temperatura se puede producir utilizando un proceso continuo, semitanda (semicontinuo) o de tanda. En algunos ejemplos, el copolímero de estireno-butadieno polimerizado a alta temperatura se produce utilizando un procedimiento continuo alimentando continuamente una o más corrientes de monómero, una corriente de tensioactivo y una corriente de iniciador a uno o más reactores. Los monómeros en la una o más corrientes de monómeros pueden alimentarse con la proporción en peso de butadieno a estireno deseada. Una semilla de látex también se puede cargar inicialmente en el reactor. En algunas realizaciones, el procedimiento de polimerización que usa el copolímero de estireno-butadieno polimerizado a alta temperatura se puede producir usando una polimerización de una sola etapa, por ejemplo, mediante el uso de un solo reactor. Además, se pueden producir partículas de copolímero uniformes (y no copolímeros de bloque). En algunas realizaciones, el procedimiento de polimerización se realiza en ausencia de disolventes orgánicos tales como N-metilpirrolidona.

La corriente de tensioactivo incluye un tensioactivo y agua y, en algunas realizaciones, puede combinarse con la corriente de iniciador. El tensioactivo en la corriente de emulsión puede ser un tensioactivo sintético o natural. Por ejemplo, el tensioactivo puede ser un tensioactivo natural tal como oleato de sodio o potasio o la sal de sodio o potasio del ácido de colofonia. El tensioactivo puede estar presente en el reactor en una cantidad de 0,5 a 5 por ciento en peso, basado en el peso total del monómero.

A una temperatura de polimerización de 70 °C o mayor, se puede usar un iniciador térmico en el reactor, tal como persulfato de amonio, persulfato de potasio o persulfato de sodio. A temperaturas inferiores a 70 °C, el iniciador térmico se puede combinar o reemplazar con un iniciador redox que comprende un generador de radical libre, un agente reductor y un activador (por ejemplo, una sal metálica soluble en agua).

Los generadores de radicales libres adecuados incluyen compuestos orgánicos de peróxido como el peróxido de benzoilo, el peróxido de hidrógeno, el peróxido de di-t-butilo, el peróxido de dicumilo, el peróxido de 2,4-diclorobenzoilo, el peróxido de decanoilo, el peróxido de lauroilo, el hidroperóxido de diisopropilbenceno, el hidroperóxido de cumeno, el hidroperóxido de p-metano hidroperóxido de α -pineno, hidroperóxido de t-butilo, peróxido de acetil acetona, peróxido de metil etil cetona, peróxido de ácido succínico, peroxidicarbonato de dicetilo, peroxiacetato de t-butilo, ácido peroximaleico de t-butilo, peroxibenzoato de t-butilo y similares; y alquicortales, tales como 2,2-bis-(t-butilperoxi)butano, etil 3,3-bis(t-butilperoxi) butirato, o 1,1-di-(t-butilperoxi) ciclohexano. En algunas realizaciones, el generador de radicales libres incluye hidroperóxido de diisopropilbenceno o hidroperóxido de p-

metano. El generador de radicales libres suele estar presente en una cantidad entre el 0,01 y el 1 % en peso basado en el peso total del monómero.

Los agentes reductores adecuados para uso en la corriente de iniciador incluyen dióxido de azufre; disulfitos de metales alcalinos; hidrógeno sulfitos de metales alcalinos y de amonio; tiosulfato, ditionito y sulfoxilatos de formaldehído; clorhidrato de hidroxilamina; sulfato de hidrazina; La glucosa y el ácido ascórbico. Por ejemplo, el agente reductor puede incluir sodio formaldehído sulfoxilato dihidrato (SFS), metabisulfito de sodio o una mezcla de los mismos. El agente reductor puede estar presente en una cantidad entre 0,01 y 1 % en peso en base al peso total de monómero. Además, la relación en peso de agente reductor a generador de radicales libres puede estar entre 0,2: 1 y 1: 1.

La sal metálica soluble en agua puede ser una sal de hierro, cobre, cobalto, níquel, estaño, titanio, vanadio, manganeso, cromo o plata y puede elegirse de una amplia variedad de sales metálicas solubles en agua. Las sales metálicas solubles en agua adecuadas incluyen nitrato de cobre (II) amina, metaborato de cobre (II), bromato de cobre (II), bromuro de cobre (II), perclorato de cobre, dicromato de cobre (II), hexahidrato de nitrato de cobre (II), hierro (II) Acetato, bromuro de hierro (III), hexahidrato de bromuro de hierro (III), perclorato de hierro (II), dicromato de hierro (III), formiato de hierro (III), lactato de hierro (III), malato de hierro (III), nitrato de hierro (III) oxalato de hierro (III), sulfato pentahidratado de hierro (II), acetato de cobalto (II), benzoato de cobalto (II), bromuro hexahidrato de cobalto (II), cloruro de cobalto (III), fluoruro tetrahidrato de cobalto (II), hipofosfito de níquel, octanoato de níquel, tartrato de estaño, oxalato de titanio, tribromuro de vanadio, nitrato de plata y fluosilicato de plata. El metal también se puede complejar con un compuesto, como el ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) para aumentar su solubilidad en agua. Por ejemplo, se pueden usar complejos de hierro/EDTA o complejos de cobalto/EDTA. La sal metálica soluble en agua puede estar presente en una cantidad inferior al 0,01 % en peso con respecto al peso total del monómero.

La reacción de polimerización se puede llevar a cabo en presencia de reguladores de peso molecular para reducir el peso molecular del copolímero. Los reguladores de peso molecular adecuados incluyen mercaptanos C8 a C12, tales como octilo, nonilo, decilo o dodecilmercaptanos. En algunas realizaciones, el terc-dodecil mercaptano se usa como un regulador de peso molecular. La cantidad de terc-dodecil mercaptano utilizada dependerá del peso molecular que se desee para el copolímero. En algunas realizaciones, la cantidad de regulador de peso molecular es de 0,01 y 4 % en peso (por ejemplo, 0,1 a 1 % en peso) en base al peso total de monómero.

La una o más alimentaciones de monómero, la alimentación de tensioactivo y la alimentación de iniciador pueden alimentarse por separado a un reactor donde se produce la polimerización de los monómeros de estireno y butadieno. La cantidad total de agua en los reactores puede ser del 60-75 % en peso en función del peso total del monómero. La reacción de polimerización en emulsión produce normalmente entre el 60 % y el 80 % de conversión del monómero de estireno y butadieno en las partículas de copolímero de estireno-butadieno.

Una vez que se alcanza el nivel de conversión deseado, la reacción de polimerización se puede terminar mediante la adición de un parada corta al reactor. La parada corta reacciona rápidamente con los radicales libres y los agentes oxidantes, destruyendo así cualquier iniciador restante y los radicales libres poliméricos y previniendo la formación de nuevos radicales libres. Entre los ejemplos de paradas cortas se incluyen compuestos orgánicos que poseen una estructura de quinonoides (por ejemplo, quinona) y compuestos orgánicos que pueden oxidarse a una estructura de quinonoides (por ejemplo, hidroquinona), opcionalmente combinados con sulfuros solubles en agua tales como sulfuro de hidrógeno, sulfuro de amonio o sulfuros o hidrosulfuros de metales alcalinos o alcalinotérreos; Ditiocarbamatos N-sustituídos; productos de reacción de alquilen poliaminas con azufre, que contienen presumiblemente sulfuros, disulfuros, polisulfuros y/o mezclas de estos y otros compuestos; dialquilhidroxilaminas; N, N'-dialquil-N, N'-metilénbisdihroxilaminas; dinitroclorobenceno; sulfuro de dihidroxidifenilo; sulfuro de dinitrofenilbenzotiazilo; y mezclas de los mismos. En algunas realizaciones, la parada corta es hidroquinona o dimetil ditiocarbamato de potasio. La parada corta se puede agregar en una cantidad entre 0,01 y 0,1 % en peso basado en el peso total del monómero. Sin embargo, se puede permitir que la polimerización a alta temperatura continúe hasta la conversión completa del monómero, es decir, más del 99 %, en cuyo caso no se puede emplear una parada corta.

Como se mencionó anteriormente, el copolímero de estireno-butadieno polimerizado a alta temperatura también se puede producir mediante un proceso por tandas. En el proceso por tandas, los monómeros, el tensioactivo, el generador de radicales libres y el agua se agregan todos a un reactor y se agitan. Después de alcanzar la temperatura de polimerización deseada, se puede agregar una solución activadora si se desea, que incluya el agente reductor y la sal metálica soluble en agua, si se desea, para iniciar la polimerización.

Si se usa un proceso de semitanda, los monómeros, el tensioactivo en una solución acuosa y el generador de radicales libres en una solución acuosa se alimentan a un reactor durante un período de tiempo, generalmente de 3 a 6 horas. Si se desea, también se puede agregar una solución activadora que incluya un agente reductor y/o una sal metálica soluble en agua en el reactor antes de comenzar con las otras alimentaciones o se puede alimentar durante un intervalo de tiempo al reactor. El copolímero de estireno-butadieno polimerizado a alta temperatura se deja preferiblemente para completar la conversión de monómeros, es decir, más del 99 %, en cuyo caso no se puede emplear una parada corta. Sin embargo, si se desea, se puede agregar una parada corta para terminar la polimerización si el nivel de conversión deseado es inferior al 99 %.

Una vez que se termina la polimerización (ya sea en el proceso continuo, semitanda o por tandas), los monómeros que no han reaccionado se pueden eliminar de la dispersión de látex. Por ejemplo, los monómeros de butadieno se pueden eliminar mediante destilación instantánea a presión atmosférica y luego a presión reducida. Los monómeros de estireno se pueden eliminar mediante reextracción con vapor en una columna. La dispersión de copolímero SBR resultante en este punto típicamente tiene un contenido de sólidos de menos del 50 %.

La dispersión del copolímero SBR se puede aglomerar, por ejemplo, usando aglomeración química, por congelación o por presión, y se puede eliminar el agua para producir un contenido de sólidos de más del 50 % al 75 %. En algunas realizaciones, el contenido de sólidos es 55 % o mayor, 60 % o mayor, o 65 % o mayor. Como se describió anteriormente, la dispersión de copolímero SBR a alta temperatura se puede mezclar con una dispersión de copolímero SBR adicional antes de la aglomeración. Las partículas aglomeradas dan como resultado una dispersión polimérica de partículas más grandes con una distribución de tamaño de partícula más amplia. Las partículas aglomeradas como se divulgan aquí tienen un tamaño de partícula de 100 nm a 5 µm. Por ejemplo, el tamaño de partícula puede variar de 100 nm a 2 µm o de 200 nm a 1 µm. La dispersión coagulada, incluso una vez concentrada, puede tener una viscosidad que le permita fluir fácilmente (es decir, no gelifica). Por ejemplo, una dispersión acuosa con un contenido de sólidos superior al 60 % puede tener una viscosidad inferior a 1 Pa·s a 20 °C. La aglomeración de la dispersión de copolímero de estireno-butadieno polimerizado a alta temperatura se puede realizar cuando la dispersión de copolímero SBR está en Forma aniónica (antes de voltear).

Se puede agregar un antioxidante a la dispersión de látex SBR para evitar la oxidación de los dobles enlaces del polímero SBR, y se puede agregar antes o después de la vulcanización del látex SBR. Los antioxidantes pueden ser fenoles sustituidos o aminas aromáticas secundarias. Los ejemplos de fenoles sustituidos incluyen 2,6-di-t-butil-p-cresol (DBT); 4,4'-tiobis (6-t-butil-m-cresol); 3-t-butil-4-hidroxianisol (3-BHT); 2-t-butil-4-hidroxianisol (2-BHT); 2,2-metilenebis (4-metil-6-t-butilfenol) (MBMBP); 2,2-metilenebis (4-etil-6-t-butilfenol) (MBEBP); 4,4'-butilidenbis (3-metil-6-t-butilfenol) (SBMBP); 2,2-etilidenbis(4,6-di-t-butilfenol); 2,6-di-t-butil-4-sec-butilfenol; fenol estirenado; estireno-p-cresol; 1,1,3-tris(2-metil-4-hidroxi-5-t-butilfenol) butano; tetrakis [metilen-3- (3,5-di-t-butil-4-hidroxifenol) propionato] metano; n-octadecil-3-(4-hidroxi-3,5-di-t-butilfenil) propionato; bis[3- (3-t-butil-5-metil-4-hidroxi-fenil) propionato de trietilenglicol]; 1,3,5-trimetil-2,4,6-tris (3,5-di-t-butil-4-hidroxibencil) benceno; 2,2'-dihidroxi-3,3'-di(α-metilciclohexil)-5,5'-dimetildifenil metano; 4,4'-metilenebis(2,6-di-t-butilfenol); tris(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenol); isocianurato de tris(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenilo); Isocianurato de 1,3,5 tris(3', 5'-di-t-butil-4-hidroxibenzilo); bis[2-metil-4-(3-n-alquiltiopropionilo)-5-t-butilfenilo]sulfuro; 1-oxi-3-metilisopropilbenceno; 2,5-dibutilhidroquinona; 2,2'-metilenebis(4-metil-6-nonilfenol); bisfenol alquilado; 2,5-di-t-amilhidroquinona; bisfenol-A polibutilado; El bisfenol A; 2,6-di-t-butil-p-etilfenol; 2,6-bis(2'-hidroxi-3-t-butil-5'-metilbencil)-4-metilfenol; Isocianurato de 1,3,5-tris(4-t-butil-3-hidroxi-2,6-dimetilbencilo); sulfuro de tereftaloil-di(2,6-dimetil-4-t-butil-3-hidroxibencilo); 2,6-t-butilfenol; 2,6-di-t-butil-2-dimetilamino-p-cresol; 2,2'-metilenebis(4-metil-6-ciclohexilfenol); bis(3,5-t-butil-4-hidroxifenil) propionato de hexametilenglicol; (4-hidroxi-3,5-di-t-butilanilino)-2,6-bis(octiltio)-1,3,5-triazina; 2,2-tio[diel-bis-3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil) propionato]; N, N'-hexametileno (3,5-di-t-butil-4-hidroxicinamida); Éster dietílico del ácido 3,5-di-t-butil-4-hidroxibencilfosfórico; 2,4-dimetil-6-t-butilfenol; 4,4'-metilenebis(2,6-di-t-butilfenol); 4,4'-tiobis(2-metil-6-t-butilfenol); isocianurato de tris[2-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil) propioniloxietilo]; 2,4,6-tributilfenol; éster de bis[ácido 3,3-bis(4'-hidroxi-3'-t-butilfenil)butírico]glicol; 4-hidroximetil-2,6-di-t-butilfenol; y bis(3-metil-4-hidroxi-5-t-butilbencil)sulfuro. Las aminas aromáticas secundarias de ejemplo incluyen N-fenil-N'-isopropil-p-fenilendiamina; N-fenil N'-(1,3-dimetilbutil)-p-fenilendiamina; N, N'-difenil-p-fenilendiamina; dioctil-difenilamina; dibetanaftil-p-fenilendiamina; Polímero 2,2,4-trimetil-1,2-dihidroquinolina y diaril-p-fenilendiamina. Además, antioxidantes que contiene azufre tales como tiodipropionato de dilaurilo, tiodipropionato de diestearilo y 2-mercapto-bencimidazol; antioxidantes que contienen fósforo, tales como difosfito de diestearilpentaeritritol; antioxidantes que contienen níquel, como diisobutilditiocarbamato de níquel, dimetilditiocarbamato de níquel y di-n-butilditiocarbamato de níquel; 2-mercaptotoluimidazol; 2-mercaptotoluimidazol de zinc; y se puede usar 1,11-(3,6,9-trioxaundecil)bis-3-(dodeciltio)propionato. El antioxidante se puede proporcionar en una cantidad de 0,1 a 5,0 por ciento o de 0,5 a 2,0 por ciento en peso basado en el peso del copolímero SBR.

Los antiozonantes también pueden agregarse a la dispersión del copolímero SBR para evitar que el ozono presente en la atmósfera craqueo del SBR, al dividir los dobles enlaces del polímero SBR. Los antiozonantes típicos incluyen ceras (por ejemplo, VANWAX™ H comercialmente disponible de RT Vanderbilt Co., Inc.) y derivados de N, N'-alquilarilo, N-N'-dialquilo y N, N'-diarilo de p-fenilendiamina tales como N, N'-di(2-octil)-p-fenilendiamina, N, N'-di-3(5-metilheptil)-p-fenilendiamina, N-(1,3-dimetilbutil)-N'-fenil-p-fenilendiamina (por ejemplo, ANTOZITE™ 67P disponible comercialmente de RT Vanderbilt Co., Inc.), N-isopropil-N'-fenil-p-fenilendiamina, y N-ciclohexil-N'-fenil-p-fenilendiamina. Los antiozonantes se pueden proporcionar en una cantidad de 0,5 a 10 por ciento, de 1 a 5 por ciento, o de 1,5 a 3 por ciento, en peso basado en el peso del copolímero SBR.

Los inhibidores de la prevulcanización también se pueden agregar a la dispersión de SBR para prevenir la vulcanización prematura o el quemado del polímero SBR. Por ejemplo, N-ciclohexiltio-ftalimida; anhídrido ftálico; N-ciclohexil-tioftalimida; N-fenil-N-(triclorometil sulfenil) benceno sulfonamida; Sulfuros o polisulfuros de bis-(sulfonamido) (por ejemplo, disulfuro de bis-(N-metil-p-toluenosulfonamido)); tiofosforamidas sustituidas (por ejemplo, N-ciclohexiltio-N-fenildielfosforamida); N- (sulfenil)metacrilamidas; 1,3,5-triazina tio-sustituida-diamina o triaminas; 2-(tioamino)-4,6-diamino-1,3,5-triazinas; bis-(2,4-diamino-s-triazin-6-il) -oligosulfuros N, N'-sustituido; y se pueden usar tioformamidinas sustituidas como inhibidores de la prevulcanización. En algunas realizaciones, el inhibidor de la prevulcanización es N-ciclohexiltio-ftalimida (SANTOGARD™ PVI comercialmente disponible de

Flexsys) o N-fenil-N-(triclorometil sulfenil) benceno sulfonamida (VULKALENT™ E comercialmente disponible de Bayer). El inhibidor de la prevulcanización se proporciona típicamente en una cantidad de 1 y 5 por ciento o de 1,5 a 3 por ciento en peso basado en el peso del polímero SBR.

5 La dispersión de SBR puede vulcanizarse o curarse para reticular el polímero de SBR, aumentando así la resistencia a la tracción y el alargamiento del caucho calentando el SBR, típicamente en presencia de agentes de vulcanización, aceleradores de vulcanización, agentes antirreversión y, opcionalmente, agentes reticulantes. Los ejemplos de agentes de vulcanización incluyen diversos tipos de azufre, tales como polvo de azufre, azufre precipitado, azufre coloidal, azufre insoluble y azufre altamente dispersable; haluros de azufre tales como monocloruro de azufre y dicloruro de azufre; donantes de azufre tales como 4,4'-ditiodimorfolina; selenio; telurio; peróxidos orgánicos tales como peróxido de dicumilo y peróxido de di-terc-butilo; dioximas de quinona tales como dioxima de p-quinona y dioxima de p, p'-dibenzoilquinona; compuestos orgánicos de poliamina tales como trietilentetramina, hexametildiamina carbamato, 4,4'-metilenobis (ciclohexilamina) carbamato y 4,4'-metilenobis-o-cloroanilina; resinas de alquilfenol que tienen un grupo metilo; y mezclas de los mismos. En algunos ejemplos, los agentes de vulcanización incluyen dispersiones de azufre o donantes de azufre. El agente de vulcanización puede estar presente de 0,1 a 15 %, de 0,3 a 10 %, o de 0,5 a 5 % en peso basado en el peso del polímero SBR.

Los aceleradores de vulcanización de ejemplo incluyen aceleradores de vulcanización de tipo sulfenamida, tales como N-ciclohexil-2-benzotiazol sulfenamida, Nt-butil-2-benzotiazol sulfenamida, N-oxietileno-2-benzotiazol sulfenamida, N-oxidietileno-2-benzotiazol sulfenamida,

20 N-oxidietileno-tiocarbamil-N-oxidietileno sulfenamida, N-oxietileno-2-benzotiazol sulfenamida y N,N'-diisopropil-2-benzotiazol sulfenamida; aceleradores de vulcanización tipo guanidina tal como difenilguanidina, di-o-tolilguanidina y di-o-tolilbiguanidina; aceleradores de vulcanización tipo tiourea tales como tiocarboanilida, di-o-toliltiourea, etilentiourea, dietilentiourea, dibutiltiourea y trimetiltiourea; aceleradores de vulcanización tipo tiazol tales como 2-mercaptobenzotiazol, dibenzotiazil disulfuro, sal de zinc de 2-mercaptobenzotiazol; sal de sodio de 2-mercaptobenzotiazol, sal de 2-mercaptobenzotiazol ciclohexilamina, 4-morfolinil-2-benzotiazol disulfuro y 2-(2,4-dinitrofenil)tiobenzotiazol; aceleradores de vulcanización tipo tiadiazina tal como tiadiazina activada; aceleradores de vulcanización tipo tiuram tal como tetrametiltiuram monosulfuro, tetrametiltiuram disulfuro, tetraetiltiuram disulfuro, tetrabutiltiuram disulfuro y dipentametilentiuram tetrasulfuro; aceleradores de vulcanización tipo ácido ditiocarbámico tal como dimetilditiocarbamato de sodio, dietilditiocarbamato de sodio, di-n-butilditiocarbamato de sodio, dimetilditiocarbamato de plomo, diamilditiocarbamato de plomo, diamilditiocarbamato de zinc, dimetilditiocarbamato de zinc, dietilditiocarbamato de zinc, di-n-butilditiocarbamato de zinc, pentametileno ditiocarbamato de zinc, etilfenilditiocarbamato de zinc, dietilditiocarbamato de telurio, dimetilditiocarbamato de bismuto, dimetilditiocarbamato selenio, dietilditiocarbamato de selenio, dietilditiocarbamato de cadmio, dimetilditiocarbamato de cobre, dimetilditiocarbamato de hierro, dietilamina dietilditiocarbamato, pentametileno ditiocarbamato de piperidinio y pentametileno ditiocarbamato de pipercolina; aceleradores de vulcanización tipo ácido xantogenico tal como isopropilxantogenato de sodio, isopropilxantogenato de zinc y butilxantogenato de zinc; aceleradores de vulcanización tipo isoftalato tal como hidrogeno isoftalato de dimetilamonio; aceleradores de vulcanización tipo aldehído amina tal como productos de condensación de butiraldehído-amina y productos de condensación de butiraldehído-monobutilamina; y mezclas de estos. El acelerador de vulcanización puede estar presente dentro del rango de desde 0,1 a 15 %, desde 0,3 a 10 %, o desde 0,5 a 5 %, en peso basado en el peso del polímero SBR.

45 Los agentes antirreversión también pueden incluirse en el sistema de vulcanización para prevenir la reversión, es decir, una disminución indeseable en la densidad de reticulación. Los agentes antirreversión adecuados incluyen sales de zinc de ácidos carboxílicos alifáticos, sales de zinc de ácidos aromáticos monocíclicos, bismaleimidias, biscitraconimidias, bisitaconimidias, ácidos aril bis-citraconámicos, bissuccinimidias y polisulfuros de bissuccinimida poliméricos (por ejemplo, N, N' xileno dicitraconamidias). El agente antirreversión puede estar presente en un intervalo de 0 a 5 %, de 0,1 a 3 %, o de 0,1 a 2 % en peso basado en el peso del polímero SBR.

50 Los aditivos anteriores (antioxidantes, antiozonantes, inhibidores de la prevulcanización, agentes vulcanizadores, aceleradores de la vulcanización y agentes antirreversión) se pueden mezclar con la dispersión de látex SBR. Los agentes de reticulación también se pueden incluir en el sistema de vulcanización en pequeñas cantidades para facilitar la reticulación de las cadenas de polímero SBR y son típicamente peróxidos orgánicos. La dispersión de látex de SBR puede vulcanizarse a una temperatura y presión elevadas, y los expertos en la técnica comprenden bien el proceso de vulcanización.

55 Como se indicó anteriormente, las dispersiones de copolímero de estireno-butadieno polimerizado a alta temperatura se pueden mezclar con dispersiones de copolímero de estireno-butadieno polimerizado a baja temperatura producidas a una temperatura inferior a 40 °C (por ejemplo, de 5 °C a 25 °C). Se observa que las dispersiones de copolímero de estireno-butadieno polimerizado a baja temperatura se pueden producir utilizando el procedimiento descrito anteriormente para las dispersiones de copolímero de estireno-butadieno polimerizado a alta temperatura, excepto a temperaturas más bajas.

60 Los copolímeros de estireno butadieno a alta temperatura y sus dispersiones se pueden usar en diversas aplicaciones. Por ejemplo, el copolímero de estireno butadieno a alta temperatura se puede usar en neumáticos de

vehículos, soportes de alfombras, adhesivos, espumas y recubrimientos de papel. En algunas realizaciones, los copolímeros de estireno butadieno a alta temperatura se usan en sistemas a base de asfalto, como las mezclas de asfalto en caliente y las emulsiones de asfalto.

5 En algunas realizaciones, el copolímero de estireno butadieno a alta temperatura se puede usar en formulaciones de asfalto de mezcla caliente. Se puede preparar una mezcla de asfalto caliente modificada con polímeros, por ejemplo, mezclando asfalto y una dispersión acuosa del copolímero de estireno-butadieno polimerizado a alta temperatura a una temperatura de mezcla que exceda el punto de ebullición del agua. Por ejemplo, la temperatura de mezcla puede ser 150 °C o superior o 160 °C o superior. El copolímero de estireno-butadieno polimerizado a alta temperatura se puede mezclar con un segundo copolímero de estireno-butadieno como se discute aquí. La composición de asfalto de mezcla caliente modificada con polímeros está sustancialmente libre de agua y puede tener, por ejemplo, una viscosidad de 3 Pa·s o menos, menos de 2 Pa·s o menos de 1,5 Pa·s a 135 °C. En algunas realizaciones, la adición de el copolímero de estireno-butadieno a alta temperatura, solo o en una mezcla, a la composición de asfalto de mezcla caliente puede resultar en un aumento de la viscosidad de menos del 125 %, menos del 100 %, menos del 75 % o menos del 50 %. El copolímero de estireno-butadieno puede estar presente en una cantidad de 0,5 % a 30 % en base al contenido total de sólidos del copolímero de estireno-butadieno y el asfalto. Por ejemplo, el copolímero puede estar presente en una cantidad de 1 % o más, 1,5 % o más, 2 % o más, 2,5 % o más, o 3 % o más o puede estar presente en una cantidad de 25 % o menos, 20 % o menos, 15 % o menos, 10 % o menos, 7,5 % o menos o 5 % o menos. En algunas realizaciones, la composición de asfalto de mezcla caliente modificada con polímeros puede tener una viscosidad inferior a 3 Pa·s a 135 °C cuando incluye el 3 % o más del copolímero (por ejemplo, 3,5 %, 4 %, 4,5 %, 5 %, 5,5 % o 6 %). Además, los copolímeros descritos en el presente documento tienen el potencial de impartir viscosidades manejables al asfalto caliente (por ejemplo, a 135 °C) hasta niveles de 20 % en peso de polímero de látex. Como se señala aquí, el copolímero de estireno-butadieno polimerizado a alta temperatura se puede curar antes de mezclarse con el asfalto. En algunas realizaciones, el copolímero de estireno-butadieno polimerizado a alta temperatura puede mezclarse con el asfalto y luego curarse. Las formulaciones de asfalto de mezcla caliente modificadas con polímeros se pueden usar para pavimentar para producir superficies de carreteras o se pueden usar en tejas de asfalto.

En algunas realizaciones, el copolímero de estireno butadieno a alta temperatura se puede usar en una emulsión asfáltica. La emulsión asfáltica modificada con polímeros incluye el asfalto y el copolímero de estireno-butadieno dispersados en el agua con un tensioactivo. La emulsión asfáltica modificada con polímeros se puede producir proporcionando una emulsión asfáltica acuosa y mezclando la emulsión asfáltica y una dispersión acuosa del copolímero de estireno-butadieno a alta temperatura. En algunas realizaciones, la dispersión acuosa puede incluir además un segundo copolímero de estireno-butadieno como se describe en el presente documento. En algunas realizaciones, la dispersión acuosa del copolímero de estireno-butadieno (opcionalmente incluyendo el segundo copolímero de estireno-butadieno) puede aglomerarse para aumentar el contenido de sólidos. El copolímero de estireno-butadieno puede estar presente en una cantidad de 0,5 % a 30 % en base al contenido total de sólidos del copolímero de estireno-butadieno y el asfalto. Por ejemplo, el copolímero puede estar presente en una cantidad de 1 % o más, 1,5 % o más, 2 % o más, o 2,5 % o más o puede estar presente en una cantidad de 25 % o menos, 20 % o menos, 15 % o menos, 10 % o menos, 7,5 % o menos o 5 % o menos. Las emulsiones de asfalto resultantes se pueden usar, por ejemplo, para mantener las superficies de carreteras asfaltadas pavimentadas mediante el empleo de diferentes tratamientos de superficie que incluyen micro superficies.

Ahora se proporcionan los siguientes ejemplos no limitantes. Excepto donde se indique lo contrario, los porcentajes se expresan por peso y las soluciones son soluciones acuosas.

Ejemplos

Preparación de látex utilizando polimerización en caliente.

45 Estireno (50 partes en peso del total de monómeros), terc-dodecil mercaptano (0,1 a 2,0 partes en peso del total de monómeros), butadieno (50 partes en peso del total de monómeros) y una solución acuosa de iniciador de persulfato de sodio (0,3 partes en peso del total de monómeros), se agregaron durante 6 horas a un reactor precalentado (70 °C) que inicialmente contenía agua, hidróxido de sodio (0,14 partes en peso de los monómeros totales), un látex de semilla de poliestireno (1,66 partes en peso de los monómeros totales), y TRILON BX (0,03 partes en peso de los monómeros totales), un ácido etilendiaminotetraacético disponible comercialmente de BASF Corporation (Florham Park, NJ). La estabilización de las partículas de látex durante la polimerización se realizó alimentando una solución acuosa de tensioactivo de oleato de potasio (3,6 partes en peso de los monómeros totales) durante el curso de la polimerización. La temperatura se mantuvo a 70 °C durante toda la reacción de polimerización. Después del proceso de polimerización, la dispersión de látex se eliminó de los monómeros residuales para proporcionar una dispersión acuosa con niveles de estireno residual de menos de 400 ppm.

Preparación de la muestra de asfalto modificado con polímero de látex

El cemento asfáltico se precalentó a 160 °C +/- 3 °C durante al menos dos horas y luego se vertieron 650 gramos del cemento asfáltico calentado en una lata metálica. La lata que contiene asfalto se calentó a 170 °C. +/- 3 °C utilizando una manta térmica. Se insertó una cuchilla en un ángulo de aproximadamente 20° en el centro de la lata para

proporcionar una mezcla óptima. El látex preparado de acuerdo con el procedimiento descrito anteriormente se añadió lentamente al asfalto caliente mezclando a 300-325 rpm. A menos que se especifique lo contrario, la cantidad de sólidos de polímero de látex agregados al asfalto fue del 3 % en peso basado en el contenido total de sólidos del polímero de látex y el asfalto. Después de cada adición, se dejó que pasara la mayor parte del burbujeo y luego la velocidad del mezclador se incrementó a aproximadamente 400-700 rpm para mezclar la mezcla resultante. Después de la adición del látex, la mezcla continuó durante dos horas adicionales para lograr una mezcla de polímero de asfalto equilibrada. Se tomaron muestras de los asfaltos modificados con polímeros para medir la viscosidad o se vertieron en moldes para cualquier ensayo deseado.

Prueba de ligante SHRP de asfalto modificado con polímero de látex

La evaluación del Programa de Investigación Estratégica en Autopistas (SHRP) de asfaltos modificados con polímeros de látex se llevó a cabo de acuerdo con el procedimiento ASTM D7175 o AASHTO T315 en el asfalto modificado con polímeros de látex original, en el asfalto modificado con polímeros de látex después de la exposición al horno de película delgada rotatoria (RTFO), y también en el asfalto modificado con polímero de látex acondicionado RTFO que se acondicionó en el Recipiente de Envejecimiento a Presión (PAV). Las pruebas del reómetro dinámico de cizallamiento (DSR) miden el módulo dinámico de cizallamiento y la rigidez del asfalto modificado con polímero de látex. Además, el ensayo del Reómetro de viga de flexión (BBR) se llevó a cabo de acuerdo con ASTM D6678 o AASHTO T313 para medir las características de rigidez a baja temperatura de los ligantes de asfalto modificados con polímeros de látex. Las pruebas del asfalto modificado con polímero de látex original (no envejecido o nuevo) y del asfalto modificado con polímero de látex después de la exposición a RTFO proporcionaron la escala de alta temperatura en el grado de rendimiento (PG). La prueba del asfalto modificado con polímero de látex después de la exposición a RTFO y PAV proporcionó la rigidez a temperaturas intermedias relacionadas con la resistencia a la fatiga y la prueba BBR después de la exposición a RTFO y PAV proporcionó la baja temperatura en la escala PG.

Viscosidad del asfalto modificado con polímero de látex

Las viscosidades de los asfaltos modificados con polímero de látex preparados de acuerdo con los procedimientos descritos anteriormente se midieron de acuerdo con la norma ASTM D4402 o AASHTO T316 (Asociación Americana de Oficiales de Carreteras y Transportes del Estado).

Recuperación elástica de látex modificado con polímero de asfalto

Las recuperaciones elásticas de los ligantes de asfalto modificados con polímeros de látex preparados de acuerdo con los procedimientos descritos anteriormente se midieron utilizando un ductilómetro de acuerdo con un protocolo de prueba ASTM D6084 Procedimiento B modificado.

Ejemplos comparativos 1-2 y ejemplos 2-3

Se proporcionó un copolímero de estireno-butadieno, preparado por polimerización en frío (es decir, a una temperatura de 25 °C o inferior) estireno y butadieno, como una dispersión acuosa (Polímero A). El polímero A tiene un peso molecular promedio en número (Mn) de 13.000 Daltons, un peso molecular promedio en peso de 507.000 Daltons y una polidispersidad de 39. El polímero B se preparó polimerizando en caliente 51 % de estireno y 49 % de butadieno a 70 °C. El polímero C se preparó combinando 50 % en peso de polímero A con 50 % en peso de polímero B, sobre una base de sólidos de polímero, para formar un polímero resultante con una relación de estireno-butadieno de 36,6 a 63,4. El polímero C tiene un peso molecular promedio en número (Mn) de 9.800 Daltons, un peso molecular promedio en peso de 373.000 Daltons y una polidispersidad de 38. El polímero A (3 % en peso) se mezcló en caliente con Nustar 64-22, un asfalto disponible comercialmente de Nustar Asphalt Refining LLC (Savannah, GA) con un grado de rendimiento de 64-22, para proporcionar el Ejemplo comparativo 1. El Ejemplo comparativo 2 se preparó mezclando en caliente el Polímero A (3 % en peso) con asfalto Nustar 64-22 y 2,1 % en peso (basado en el total de sólidos de látex) agente de curado de dispersión de azufre activo que contiene un acelerador de vulcanización. El Ejemplo 2 se preparó mezclando en caliente el Polímero C (3 % en peso) con asfalto Nustar 64-22 y 2,1 % en peso (basado en el total de sólidos de látex) agente de curado de dispersión de azufre activo que contiene un acelerador de vulcanización. El Ejemplo 3 se preparó de manera similar al Ejemplo 2, excepto que se usó Polímero B en lugar del Polímero C. Se proporcionó Nustar 64-22 como control. Se determinaron los grados de PG y las viscosidades para los asfaltos (Tabla 1).

Tabla 1

	Control	Ej. Comp. 1	Ej. Comp. 2	Ej. 2	Ej. 3
Grados PG pasados	64-22	76-22	76-22	76-28	76-28
SHRP Grado alto	64	76	76	76	76

(continuación)

	Control	Ej. Comp. 1	Ej. Comp. 2	Ej. 2	Ej. 3
SHRP grado bajo	-22	-22	-22	-28	-28
Viscosidad Brookfield (Pa·s)	0,65 Pa·s	2,16 Pa·s	2,39 Pa·s	1,47 Pa·s	1,22 Pa·s
Temp. Alta limitante (°C)	69,5	80,7	79,6	77,6	76,2
Temp. Baja limitante (°C)	-26,4	-24	-26,4	-28,6	-29,1
Rango de temperatura (°C)	95,8	104,7	106,1	106,3	105,2

5 Como se muestra en la Tabla 1, las viscosidades de las muestras de asfalto modificadas con látex de estireno-butadieno polimerizadas en caliente (Ejemplos 2, y 3) disminuyeron a un nivel apropiado en comparación con las viscosidades de las muestras de asfalto modificadas con los látex de estireno-butadieno polimerizados en frío. (Ejemplos comparativos 1 y 2). Además, los asfaltos preparados con los látex de estireno-butadieno polimerizados en caliente (ejemplos 2, y 3) mostraron un grado de rendimiento más alto que los asfaltos preparados con látex polimerizado en frío (ejemplos comparativos 1 y 2).

Ejemplo comparativo 3 y Ejemplo 4

10 El Ejemplo comparativo 3 se preparó mezclando en caliente el Polímero A (3 % en peso) con ERGON AC-20, un asfalto comercialmente disponible de Ergon, Inc. (Jackson, MS). El Ejemplo 4 se preparó mezclando en caliente el Polímero C (3 % en peso) con ERGON AC-20. Se determinaron los grados de PG y las viscosidades para los asfaltos (Tabla 2).

Tabla 2

	Ej. Comp. 3	Ej. 4
Grados PG pasados	64-22	64-22
SHRP Grado alto	64	64
SHRP grado bajo	-22	-22
Viscosidad Brookfield (Pa·s)	1,45 Pa·s	0,96 Pa·s
Temp. Alta limitante (°C)	69,7	67,9
Temp. Baja limitante (°C)	-27,6	-26,7
Rango de temperatura (°C)	97,4	94,6

15 Como se muestra en la Tabla 2, la viscosidad de la muestra de asfalto modificada con un látex de estireno-butadieno polimerizado en caliente (Ejemplo 4) disminuyó en comparación con la viscosidad de las muestras de asfalto modificadas con los látex de estireno-butadieno polimerizados en frío (Ejemplo comparativo 3). Los grados de rendimiento de los asfaltos fueron comparables.

20 Ejemplos comparativos 1-2 y ejemplos 2-3

Los ejemplos comparativos 1-2 y los ejemplos 2-3 se prepararon como se divulga anteriormente. Nustar 64-22 fue proporcionado como el control. Se determinaron las viscosidades de las muestras de asfalto caliente (Tabla 3).

Tabla 3

Identificación	Descripción	Viscosidad (Pa·s a 135 °C)
Control	Muestra de asfalto no modificada	0,65
Ejemplo Comparativo 1	Muestra de asfalto modificada de Polímero A (3 % en peso)	2,16
Ejemplo Comparativo 2	Muestra de asfalto modificada de Polímero A (3 % en peso) con agente de curado (2,1 % en peso)	2,39
Ejemplo 2	Muestra de asfalto modificada de Polímero C (3 % en peso) con agente de curado (2,1 % en peso)	1,47
Ejemplo 3	Muestra de asfalto modificada de Polímero B (3 % en peso) con agente de curado (2,1 % en peso)	1,22

Ejemplos 6-7

5 El Ejemplo 6 se preparó mezclando en caliente el asfalto Ergon AC-20 con 3 % en peso de Polímero A, el Polímero A con agente de curado y el Polímero B. El Ejemplo 7 se preparó mediante mezcla en caliente de asfalto Nustar 64-22 con 3 % en peso de Polímero A, Polímero A con agente de curado y Polímero B. Se determinaron las viscosidades de las muestras de asfalto caliente (Tabla 4).

Tabla 4

Polímero (3 % en peso) en asfalto	Viscosidad del asfalto a 135 °C (Pa·s)	
	Ejemplo 6	Ejemplo 7
Polímero A	1,45	2,16
Polímero A + agente de curado (2,1 %)	1,78	2,39
Polímero B	0,73	1,21

10 Como se muestra en la Tabla 4, las viscosidades de las muestras de asfalto preparadas mediante la mezcla en caliente de látex de estireno-butadieno polimerizado en caliente (Polímero B) disminuyeron en comparación con aquellas muestras de asfalto preparadas mediante la mezcla en caliente de látex de estireno-butadieno polimerizadas en frío con y sin agente de curado (Polímero A y Polímero A con agente de curado). La muestra de asfalto que contenía el polímero B era un 49 % y un 44 % menos viscosa que la muestra de asfalto que contenía el polímero A para Ergon AC-20 y Nustar 64-22, respectivamente. Además, la muestra de asfalto que contenía Polímero B era 59 % y 49 % menos viscosa que la muestra de asfalto que contenía Polímero A y un agente de curado para Ergon AC-20 y Nustar 64-22, respectivamente.

Ejemplo comparativo 4 y ejemplos 8-10

20 Se preparó una emulsión asfáltica que comprendía asfalto, agua, uno o más emulsionantes y Polímero A, y se agregaron posteriormente a la emulsión 2,1 % en peso de agente de curado, 4 partes de un agente tensioactivo catiónico y 2 partes de un agente tensioactivo no iónico para formar el Ejemplo Comparativo 4. El Ejemplo 8 se preparó mezclando 80 partes de Polímero A con 20 partes de Polímero B, en base a sólidos de polímeros, formando una emulsión asfáltica que comprende asfalto, agua, uno o más emulsionantes, Polímero A y Polímero B en la relación mencionada anteriormente, y agregando posteriormente 2,1 % en peso de agente de curado, 4 partes de un

5 tensioactivo catiónico y 2 partes de un tensioactivo no iónico. El Ejemplo 9 se preparó formando una emulsión asfáltica que comprendía asfalto, agua, uno o más emulsionantes, Polímero C y un agente de curado agregado posteriormente de 2,1 % en peso, 4 partes de tensioactivo catiónico y 2 partes de tensioactivo no iónico como en el Ejemplo 8. El Ejemplo 10 se preparó de manera similar al Ejemplo 9, excepto que se usó Polímero B en lugar del Polímero C. Se determinaron la recuperación elástica y el rendimiento de barrido para las emulsiones asfálticas (Tabla 5).

Tabla 5

	Ej. Comp. 4	Ej. 8	Ej. 9	Ej. 10
Recuperación elástica (%)	57,5	60,0	58,3	53,3
Desempeño de barrido (%)	7,14	4,61	4,96	3,47

10 Como se muestra en la Tabla 5, las recuperaciones elásticas de las emulsiones asfálticas que contienen látex de estireno-butadieno polimerizadas en caliente (Ejemplos 8, 9 y 10) fueron comparables a la emulsión asfáltica que contiene un látex de estireno-butadieno polimerizado en frío (Ejemplo comparativo 4) y dentro de un rango aceptable de más del 50 %. Los rendimientos de barrido de las emulsiones asfálticas que contienen látex de estireno-butadieno polimerizadas en caliente (Ejemplos 8, 9 y 10) fueron inferiores a las de la emulsión asfáltica que contenía un látex de estireno-butadieno polimerizado en frío (Ejemplo comparativo 4), demostrando que las emulsiones que
15 contienen estireno-butadieno polimerizada en caliente poseen propiedades de unión más fuertes.

Las composiciones y los procedimientos de las reivindicaciones adjuntas no están limitados en su alcance por las composiciones específicas y los procedimientos descritos en este documento, que se presentan como ilustraciones de algunos pocos aspectos de las reivindicaciones y cualquier composición y procedimiento que sea funcionalmente equivalente se pretende que caiga dentro del alcance de las reivindicaciones. Se pretende que diversas modificaciones de las composiciones y procedimientos además de las mostradas y descritas en este documento estén dentro del alcance de las reivindicaciones adjuntas. Además, aunque solo se divulgan específicamente ciertos materiales de composición representativos y los pasos del procedimiento descritos en el presente documento, otras combinaciones de los materiales de composición y los pasos del procedimiento también deben incluirse dentro del alcance de las reivindicaciones adjuntas, incluso si no se mencionan específicamente. Por lo tanto, una combinación de pasos, elementos, componentes o constituyentes pueden mencionarse explícitamente en este documento; sin embargo, se incluyen otras combinaciones de pasos, elementos, componentes y constituyentes, aunque no se especifican explícitamente. El término "que comprende" y sus variaciones, tal como se usa en el presente documento, se usa de manera sinónima con el término "que incluye" y sus variaciones y son términos abiertos, no limitativos. Aunque los términos "que comprende" y "que incluye" se han utilizado en el presente documento para describir diversas realizaciones, los términos "que consisten esencialmente en" y "que consiste en" se pueden usar en lugar de "que comprende" y "que incluye" para proporcionar realizaciones más específicas y también se dan a conocer.
20
25
30

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de producción de un asfalto modificado con polímero, que comprende:

Mezclar asfalto y una dispersión acuosa de la dispersión de copolímero de estireno-butadieno, a una temperatura de mezcla que excede el punto de ebullición del agua, en el que la temperatura de mezcla es preferiblemente de 150 °C o superior que comprende: polimerizar estireno y butadieno en un medio acuoso a una temperatura de 40 °C o superior, preferiblemente a una temperatura de 50 °C o superior, para producir un copolímero de estireno-butadieno no curado, en el que dicha etapa de polimerización se produce en ausencia de monómeros ácidos y produce un copolímero de estireno-butadieno no carboxilado;

mezclar un agente de curado de azufre con el copolímero de estireno-butadieno no carboxilado para formar una dispersión acuosa, dicho agente de curado permite que el copolímero de estireno-butadieno no carboxilado cure.

2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que dicha etapa de curado comprende el curado del copolímero de estireno-butadieno con un agente de curado sulfurado y un acelerador de vulcanización.

3. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, en el que dicha etapa de polimerización comprende polimerizar estireno y butadieno en una relación en peso de estireno a butadieno de 20:80 a 80:20.

4. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que dicha etapa de polimerización comprende polimerizar solo monómeros de estireno y butadieno, o polimerizar monómeros de estireno, butadieno y acrilonitrilo.

5. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que dicha etapa de polimerización comprende polimerizar monómeros de estireno y butadieno en presencia de un regulador de peso molecular.

6. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el copolímero resultante tiene una porción soluble que tiene un peso molecular promedio en peso, medido por cromatografía de permeación en gel (GPC) de menos de 400.000 g/mol, preferiblemente de menos de 200.000 g/mol.

7. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el copolímero resultante tiene una porción soluble que tiene un peso molecular promedio en número, medido por cromatografía de permeación en gel (GPC) de menos de 20.000 g/mol.

8. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, que comprende además modificar la dispersión de copolímero para tener una carga catiónica global añadiendo un tensioactivo catiónico a la dispersión de copolímero.

9. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que la polimerización se produce en un proceso de una sola etapa.

10. Una composición de asfalto modificado con polímeros, que comprende asfalto; y

una dispersión acuosa de una dispersión de copolímero de estireno-butadieno, obtenible por polimerización de estireno y butadieno en un medio acuoso a una temperatura de 40 °C o superior, preferiblemente a una temperatura de 50 °C o superior, para producir un copolímero de estireno-butadieno no curado, en el que dicha etapa de polimerización se produce en ausencia de monómeros ácidos y produce un copolímero de estireno-butadieno no carboxilado;

mezclar un agente de curado de azufre con el copolímero de estireno-butadieno no carboxilado para formar una dispersión acuosa, permitiendo dicho agente de curado que el copolímero de estireno-butadieno no carboxilado cure,

en la que el copolímero de estireno-butadieno está presente en una cantidad de preferiblemente 0,5 % a 30 % basado en el contenido total de sólidos del copolímero de estireno-butadieno y el asfalto.

11. La composición de asfalto de la reivindicación 10, en la que la composición está sustancialmente libre de agua.

12. La composición de asfalto de las reivindicaciones 10 u 11, que tiene una viscosidad inferior a 2 Pa·s a 135 °C.

13. La composición de asfalto de la reivindicación 10, que comprende además agua, en la que el asfalto y el copolímero de estireno-butadieno se dispersan en el agua con un agente tensioactivo para formar una emulsión de asfalto.

14. La composición de asfalto de cualquiera de las reivindicaciones 10 a 13, que comprende además un segundo copolímero de estireno-butadieno que tiene una proporción en peso de unidades de monómero de estireno a butadieno de 20:80 a 80:20 y polimerizado a una temperatura inferior a 40 °C.