

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 728 528**

51 Int. Cl.:

C08F 297/04 (2006.01)

C08F 6/12 (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: **16.01.2015 PCT/JP2015/051045**

87 Fecha y número de publicación internacional: **23.07.2015 WO15108139**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.01.2015 E 15737557 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.03.2019 EP 3095803**

54 Título: **Polímero y composición de asfalto**

30 Prioridad:

17.01.2014 JP 2014007292

17.04.2014 JP 2014085857

01.10.2014 JP 2014203035

01.10.2014 JP 2014203036

17.11.2014 JP 2014232735

17.11.2014 JP 2014232736

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
25.10.2019

73 Titular/es:

**ASAHI KASEI KABUSHIKI KAISHA (100.0%)
1-105 Kanda Jinbocho Chiyoda-ku
Tokyo 101-8101, JP**

72 Inventor/es:

**SHIROMOTO, TAKAYUKI;
NAKAJIMA, SHIGEO;
ARAKI, YOSHIFUMI;
KUBO, NOBUAKI y
SUZUKI, TAKUYA**

74 Agente/Representante:

CURELL SUÑOL, S.L.P.

ES 2 728 528 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

Polímero y composición de asfalto.

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a un polímero y a una composición de asfalto.

10 **Antecedentes de la técnica**

10

Actualmente las composiciones de asfalto se utilizan ampliamente para la pavimentación de carreteras, láminas impermeabilizantes, paneles insonorizantes, elementos para tejados y otras aplicaciones. Se han realizado numerosos esfuerzos para mejorar las propiedades del asfalto mediante la adición de diversos polímeros al asfalto. Los copolímeros de etileno-acetato de vinilo, copolímeros de etileno-acrilato de etilo, látex de caucho, copolímeros en bloque compuestos de dienos conjugados e hidrocarburos aromáticos de vinilo y similares se utilizan como tales polímeros.

15

Recientemente ha aparecido una demanda creciente de composiciones de asfalto de robustez excelente y resistencia al desgaste debido al número y velocidad crecientes de los vehículos en la carretera y otros motivos similares. De acuerdo con lo anterior, se requiere un punto de reblandecimiento y una resistencia mecánica más elevadas, tal como la elongación, el módulo y similares, y por lo tanto, se requiere dispersabilidad en las composiciones de asfalto de los copolímeros en bloque.

20

Por ejemplo, el documento de patente 1 da a conocer una composición de asfalto que comprende un copolímero que está compuesto de un dieno conjugado y un hidrocarburo aromático de vinilo y que presenta una estructura específica.

25

El documento de patente 2 da a conocer una composición de asfalto para tejas de cubierta, que comprende un relleno y un copolímero en bloque compuesto de un hidrocarburo aromático de vinilo y un dieno conjugado.

30

El documento de patente 3 da a conocer una composición de asfalto que comprende un agente soplante como aditivo, y el documento de patente 4 da a conocer una composición de asfalto vulcanizado.

35 **Listado de referencias**

35

Documentos de patente

Documento de patente 1: solicitud publicada de patente US nº 2003/0149140.

Documento de patente 2: patente US nº 6.120.913.

40

Documento de patente 3: patente japonesa abierta al público nº 10-219117.

Documento de patente 4: patente japonesa abierta al público nº 2005-513177.

45

El documento WO 2012/056939 A1 divulga gránulos ("crumbs") de copolímero en bloque hidrogenado con compatibilidad con aceite, que se definen por el tamaño de las partículas, el peso molecular máximo, el contenido de agua y la superficie específica.

El documento US 2003/0149140 A1 da a conocer composiciones bituminosas modificadas con polímero que comprenden un copolímero en bloque que presenta un bloque de homopolímero monoalquencil-areno y un bloque de copolímero de un compuesto dieno conjugado y un monoalquencil-areno.

50

El documento WO 03/048255 A1 da a conocer composiciones de asfalto que comprenden un copolímero dibloque lineal de un hidrocarburo aromático vinilo y un dieno conjugado.

El documento US 2006/0160955 A1 da a conocer un método para inhibir la aglomeración de un copolímero en bloque mediante el acoplamiento de un

55

Problema técnico

Sin embargo, todavía no se han obtenido resultados satisfactorios, ni siquiera a partir de los métodos dados a conocer en los documentos de patente 1 a 4, y se desean mejoras adicionales.

60

La presente invención se ha concebido a partir de los problemas de la técnica convencional mencionada anteriormente, y un objetivo de la presente invención es proporcionar un polímero que demuestre excelente dispersabilidad al conformarse en una composición de asfalto.

65

Solución al problema

Con el fin de resolver los problemas mencionados anteriormente, en el contexto de la presente invención se ha realizado una investigación diligente para la mejora de las propiedades de una composición que contiene un polímero y asfalto. Como resultado, se ha descubierto que un polímero con una configuración específica demuestra una excelente dispersabilidad al conformarse en una composición de asfalto y se ha llevado a cabo la presente invención.

Específicamente, la invención es como se expone a continuación:

- [1] Un polímero que comprende una unidad de monómero de dieno conjugado y una unidad de monómero aromático de vinilo,
- un polímero que comprende una unidad de monómero de dieno conjugado y una unidad de monómero aromático de vinilo,
- en el que el polímero presenta un bloque de polímero (A) que comprende la unidad de monómero aromático de vinilo como componente principal y
- un bloque de polímero (B) que comprende la unidad de monómero de dieno conjugado y la unidad de monómero aromático de vinilo,
- un contenido de bloque de polímero (A) de 10% en masa o superior y 40% en masa o inferior,
- una densidad aparente de polímero de 0.05 g/ml o superior y 0.45 g/ml o inferior,
- un área superficial específica del polímero de 0.10 m²/g o superior y 0.60 m²/g o inferior, y
- en el que en el bloque de polímero (B), el contenido de fracción polimerizada de monómero aromático de vinilo de cadena corta que comprende 2 a 6 unidades de monómero aromático de vinilo es de 50% en masa o superior respecto al contenido de 100% en masa de unidad de monómero aromático de vinilo.
- [2] El polímero según [1], en el que una tasa de hidrogenación de dobles enlaces en la unidad de monómero de dieno conjugado es de 95% en moles o superior.
- [3] El polímero según [1], en el que una tasa de hidrogenación de dobles enlaces en la unidad de monómero de dieno conjugado es de 0% en moles o superior e inferior a 50% en moles.
- [4] El polímero según [1], en el que una tasa de hidrogenación de dobles enlaces en la unidad de monómero de dieno conjugado es de 50% en moles o superior e inferior a 95% en moles.
- [5] El polímero según cualquiera de [1] a [4], en el que el área superficial específica es de 0.30 m²/g o superior y de 0.60 m²/g o inferior.
- [6] El polímero según cualquiera de [1] a [4], en el que el área superficial específica es de 0.10 m²/g o superior e inferior a 0.30 m²/g.
- [7] El polímero según cualquiera de [1] a [6], en el que la proporción de componentes que pasa por un tamiz con un tamaño de malla de 3.35 mm y que no pasan por un tamiz con un tamaño de malla de 0.425 mm es inferior a 80% en masa respecto a la cantidad total de gránulos.
- [8] El polímero según cualquiera de [1] a [7], en el que el polímero presenta un peso molecular máximo inferior a 200,000.
- [9] El polímero según cualquiera de [1] a [8], en el que el contenido de la unidad de monómero aromático de vinilo es de 20% en masa o superior y de 60% en masa o inferior.
- [10] El polímero según cualquiera de [1] a [9], en el que el contenido de la fracción polimerizada de monómero aromático de vinilo de cadena corta es de 70% en masa o superior.
- [11] El polímero según cualquiera de [1] a [10], en el que el polímero presenta un grupo funcional.
- [12] Una composición de asfalto que comprende 0.5 partes en masa o superior y 50 partes en masa o menos del polímero según cualquiera de [1] a [11] y 100 partes en masa de un asfalto.
- [13] Una composición de asfalto que comprende:

una mezcla que comprende el polímero según cualquiera de [1] a [11] y un copolímero en bloque (a),
y

5 un asfalto,

en el que el copolímero en bloque (a) presenta un bloque de polímero (A') que comprende por lo menos una unidad de monómero aromático de vinilo como componente principal y un bloque de polímero (C) que comprende por lo menos una unidad de monómero de dieno conjugado como componente principal,

10 el contenido de la mezcla es de 0.5 partes en masa o superior y de 50 partes en masa o inferior respecto a 100 partes en masa del asfalto, y

15 el contenido del copolímero en bloque (a) en la mezcla es de 15 a 85% en masa.

[14] La composición de asfalto según [12] o [13], que comprende además 0.03 partes en masa o más y 3 partes en masa o menos de azufre o un compuesto de azufre.

20 Efecto ventajoso de la invención

El polímero de la presente invención resulta apto para mostrar una excelente dispersabilidad al formarse en una composición de asfalto.

25 **Descripción de forma de realización**

A continuación, se describe en detalle una forma de realización de puesta en práctica de la presente invención (en adelante en la presente memoria denominada "la presente forma de realización"). La presente invención no se limita a la presente forma de realización, a continuación, y pueden introducirse diversas modificaciones dentro del alcance de la presente invención para llevar a cabo la invención.

30 <Polímero>

35 El polímero de la presente forma de realización es un polímero que comprende una unidad de monómero de dieno conjugado y una unidad de monómero aromático de vinilo. Además, el polímero de la presente forma de realización presenta un bloque de polímero (A) que comprende la unidad de monómero aromático de vinilo como componente principal y un bloque de polímero (B) que comprende la unidad de monómero de dieno conjugado y la unidad de monómero aromático de vinilo, y el contenido del bloque de polímero (A) es de 10% en masa o superior y de 40% en masa o inferior. Además, el polímero de la presente forma de realización presenta una densidad aparente de 0.05 g/ml o superior y de 0.45 g/ml o inferior, y un área superficial específica de 0.10 m²/g o superior y de 0.60 m²/g o inferior.

Configurado tal como se ha indicado anteriormente, el polímero de la presente forma de realización resulta apto para mostrar una excelente dispersabilidad al formarlo en una composición de asfalto.

45 Posteriormente, el polímero de la presente forma de realización en el caso de no estar hidrogenado y antes de ser hidrogenado puede denominarse "polímero no hidrogenado base". Además, el polímero de la presente forma de realización después de la hidrogenación puede denominarse "polímero hidrogenado".

50 En el polímero de la presente forma de realización, la unidad de monómero de dieno conjugado es una unidad para un compuesto dieno conjugado que resulta de la polimerización de compuestos dieno conjugados.

55 El compuesto dieno conjugado es una diolefina que presenta un par de dobles enlaces conjugados y entre los ejemplos de compuestos dieno conjugados se incluyen, aunque sin limitación, 1,3-butadieno, 2-metil-1,3-butadieno (isopreno), 2,3-dimetil-1,3-butadieno, 1,3-pentadieno, 2-metil-1,3-pentadieno y 1,3-hexadieno. En particular, resultan preferidos el 1,3-butadieno e isopreno. Pueden utilizarse no sólo un compuesto dieno conjugado sino asimismo dos o más.

60 En el polímero de la presente forma de realización, la unidad de monómero aromático de vinilo es una unidad para un compuesto aromático vinilo que resulta de la polimerización de compuestos aromáticos vinilo.

Entre los ejemplos de compuestos aromáticos vinilo se incluyen, aunque sin limitación, estireno, α -metilestireno, p-metilestireno, divinilbenceno, 1,1-difeniletileno, N,N-dimetil-p-aminoetilestireno y N,N-dietil-p-aminoetilestireno. Puede utilizarse no sólo un compuesto aromático vinilo sino asimismo dos o más.

65 En la presente forma de realización, el bloque de polímero (A) es un bloque que comprende la unidad de monómero aromático de vinilo como componente principal. En este caso, la expresión "que comprende la unidad de monómero

- aromático de vinilo como componente principal” se refiere a que la unidad de monómero aromático de vinilo está contenida en el bloque de polímero (A) en una cantidad de 60% en masa o superior, preferentemente de 80% en masa o superior, más preferentemente de 90% en masa o superior, y todavía más preferentemente de 95% en masa o superior. Aunque el límite superior no se especifica particularmente, preferentemente es de 100% en masa o inferior, y preferentemente de 99% en masa o inferior. Tal como se ha mencionado anteriormente, el contenido de unidad de monómero aromático de vinilo en el bloque de polímero (A) preferentemente es superior a 95% en masa y de 100% en masa o inferior, más preferentemente de 96% en masa o superior y de 100% en masa o inferior, y todavía más preferentemente de 97% en masa o superior y de 100% en masa o inferior.
- El contenido del bloque de polímero (A) es de 10% en masa o superior y de 40% en masa o inferior respecto al polímero de la presente forma de realización. En el caso de que el contenido del bloque de polímero (A) en el polímero se encuentre comprendido dentro del intervalo anterior, se obtiene una composición de asfalto que presenta un elevado punto de reblandecimiento. Resulta más preferido un contenido más elevado del bloque de polímero (A), con el fin de obtener una composición de asfalto que presente un punto de reblandecimiento más elevado, incluso en el caso de que el contenido del polímero contenido en el mismo sea más elevado. Desde el punto de vista del incremento del punto de reblandecimiento, el contenido del bloque de polímero (A) es de 10% en masa o superior, preferentemente de 13% en masa o superior, más preferentemente de 16% en masa o superior, y todavía más preferentemente de 17% en masa o superior. Además, desde el punto de vista de la flexibilidad, estabilidad de almacenamiento a alta temperatura y resistencia a la intemperie del polímero de la presente forma de realización o de la composición de asfalto, el contenido es de 40% en masa o inferior, preferentemente de 35% en masa o inferior, más preferentemente de 33% en masa o inferior, todavía más preferentemente de 30% en masa o inferior, todavía más preferentemente de 26% en masa o inferior, más preferentemente 23% en masa o inferior, y mucho más preferentemente de 21% en masa o inferior.
- Desde el punto de vista del punto de reblandecimiento y la estabilidad de almacenamiento a alta temperatura de la composición de asfalto, el contenido del bloque de polímero (A) en el polímero preferentemente es de 15% en masa o superior y de 35% en masa o inferior, y más preferentemente de 20% en masa o superior y de 30% en masa o inferior.
- El contenido del bloque de polímero (A) en la presente forma de realización puede determinarse según la fórmula siguiente, utilizando la masa del componente bloque de polímero aromático vinilo (con la condición de que se excluya el componente bloque de polímero aromático vinilo que presenta un grado medio de polimerización de aproximadamente 30 o inferior) determinada mediante un método en el que el polímero se descompone oxidativamente con butil hidroperóxido terciario en presencia de un catalizador de tetraóxido de osmio (el método descrito en I.M. KOLTHOFF *et al.*, J. Polym. Sci. 1, p 429, 1946).
- $$\text{Contenido (\% en masa) de bloque de polímero (A) = (Masa de componente bloque de polímero aromático de vinilo/Masa de polímero) x 100}$$
- El contenido del bloque de polímero (A) en el polímero en el caso en que el polímero se encuentra hidrogenado es prácticamente idéntico al contenido de bloque de polímero (A) respecto al polímero no hidrogenado base y, por lo tanto, en la presente forma de realización, el contenido de bloque de polímero (A) en el polímero hidrogenado puede determinarse como el contenido del bloque de polímero (A) en el polímero no hidrogenado base.
- En la presente forma de realización, el bloque de polímero (B) es un bloque que comprende la unidad de monómero de dieno conjugado y la unidad de monómero aromático de vinilo, y el contenido de la unidad de monómero aromático de vinilo en el bloque de polímero (B) es preferentemente de 10% en masa o superior e inferior a 60% en masa.
- Desde el punto de vista de la estabilidad de almacenamiento a temperatura elevada, punto de reblandecimiento y dispersabilidad, el contenido de la unidad de monómero aromático de vinilo contenido en el bloque de polímero (B) que comprende la unidad de monómero de dieno conjugado y la unidad de monómero aromático de vinilo en el polímero de la presente forma de realización es preferentemente de 10% en masa o superior, más preferentemente de 20% en masa o superior y todavía más preferentemente de 25% en masa o superior.
- Además, desde el punto de vista de la viscosidad y la dispersabilidad, el contenido preferentemente es inferior a 60% en masa, más preferentemente de 50% en masa o inferior, todavía más preferentemente de 40% en masa o inferior, todavía más preferentemente de 35% en masa o inferior, y más preferentemente de 30% en masa o inferior.
- Especialmente, el intervalo de contenidos de la unidad de monómero aromático de vinilo en el bloque de polímero (B) preferentemente es de 10% en masa o superior y de 50% en masa o inferior, y más preferentemente de 10% en masa o superior y de 40% en masa o inferior.
- El bloque de polímero (B) preferentemente es un bloque aleatorio. En este caso, el término “aleatorio” se refiere a un estado en el que el número de unidades de monómero aromático de vinilo continuo en el polímero es de 10 o

inferior.

En el polímero de la presente forma de realización, (RS), el contenido de unidad de monómero aromático de vinilo en el bloque de polímero (B) se determina restando (BS) el contenido del bloque (A) que comprende la unidad de monómero aromático de vinilo como componente principal, respecto de (TS), que es el contenido de unidad de monómero aromático de vinilo en el polímero.

Específicamente, puede determinarse mediante:

$$RS (\% \text{ en masa}) = (TS - BS) / (100 - BS) \times 100$$

Desde el punto de vista de la solubilidad en asfalto y el punto de reblandecimiento, el contenido del bloque de polímero (B) en el polímero de la presente forma de realización preferentemente es de 60% en masa o superior y de 90% en masa o inferior, más preferentemente de 65% en masa o superior y de 85% en masa o inferior, y todavía más preferentemente de 70% en masa o superior y de 80% en masa o inferior.

La cantidad (% en masa) de bloques de polímero de monómeros aromáticos de vinilo respecto a la cantidad total (% en masa) de unidades de monómero aromático de vinilo utilizadas para polimerizar el bloque de polímero (A), es decir, la proporción de bloques, preferentemente es de 16.6% o superior y de 96.5% o inferior, más preferentemente de 20% o superior y de 90% o inferior, y todavía más preferentemente de 25% o superior y de 85% o inferior. El intervalo preferido anterior es probable que resulte en un excelente equilibrio entre punto de reblandecimiento y dispersabilidad.

La proporción de bloques en la presente forma de realización puede calcularse según la fórmula siguiente, utilizando los valores indicados en los ejemplos, proporcionados a continuación, de contenido de unidad de monómero aromático de vinilo (contenido de estireno) en el polímero y contenido de bloque de polímero (A) en el polímero.

$$\text{Proporción de bloques} = \frac{\text{Contenido de bloque de polímero (A) en el polímero}}{\text{Contenido de unidad de monómero aromático de vinilo en el polímero}} \times 100 (\%)$$

En la presente forma de realización, el contenido de unidad de monómero aromático de vinilo preferentemente es de 20% en masa o superior y de 60% en masa o inferior respecto al polímero. En el caso de que el contenido de la unidad de monómero aromático de vinilo en el polímero se encuentre comprendido dentro del intervalo anterior, es probable que se obtenga una composición de asfalto que presente un punto de reblandecimiento y elongación excelentes.

Desde el punto de vista del punto de reblandecimiento, elongación, estabilidad de almacenamiento a temperatura elevada, estabilidad de separación y resistencia al deterioro térmico de la composición de asfalto, el contenido es preferentemente de 20% en masa o superior, más preferentemente de 25% en masa o superior, todavía más preferentemente de 33% en masa o superior, todavía más preferentemente de 37% en masa o superior, y más preferentemente de 40% en masa o superior. Además, desde el punto de vista de la elongación, resistencia a la intemperie y flexibilidad de la composición de asfalto, el contenido es preferentemente de 60% en masa o inferior, más preferentemente de 50% en masa o inferior, todavía más preferentemente de 48% en masa o inferior, y todavía más preferentemente de 45% en masa o inferior.

Desde el punto de vista del equilibrio del punto de reblandecimiento, elongación y similares de la composición de asfalto, el contenido de la unidad de monómero aromático de vinilo en el polímero es más preferentemente de 25% en masa o superior y de 55% en masa o inferior, todavía más preferentemente de 30% en masa o superior y de 55% en masa o inferior, y todavía más preferentemente de 30% en masa o superior y de 50% en masa o inferior.

El contenido de la unidad de monómero aromático de vinilo puede medirse mediante el método descrito en los ejemplos proporcionados a continuación.

El contenido de la unidad de monómero aromático de vinilo respecto al polímero en el caso de que el polímero esté hidrogenado es prácticamente idéntico al contenido de la unidad de monómero aromático de vinilo en el polímero no hidrogenado base y, por lo tanto, al contenido de la unidad de monómero aromático de vinilo en el caso de que el polímero se encuentre hidrogenado puede determinarse como el contenido de unidad de monómero aromático de vinilo respecto al polímero no hidrogenado base.

En la presente forma de realización, el contenido de la unidad de monómero de dieno conjugado que constituye enlaces de vinilo que son enlaces 1,2 y/o enlaces 3,4 (en adelante asimismo denominados cantidad de enlaces de vinilo) respecto al contenido total de la unidad de monómero de dieno conjugado en el polímero aleatorio no hidrogenado base, desde el punto de vista del punto de reblandecimiento y la elongación de la composición de asfalto, preferentemente es de 15% en moles o superior y de 50% en moles o inferior, más preferentemente de

18% en moles o superior y de 45% en moles o inferior, todavía más preferentemente de 18% en moles o superior y de 40% en moles o inferior, todavía más preferentemente de 21% en moles o superior y de 40% en moles o inferior, más preferentemente de 21% en moles o superior y de 32% en moles o inferior, y mucho más preferentemente de 24% en moles o superior y de 30% en moles o inferior.

5 La cantidad de enlaces vinilo puede medirse mediante RMN y, específicamente, puede determinarse mediante el método descrito en los ejemplos proporcionados a continuación.

10 La distribución de contenido de vinilo en el bloque de copolímero que comprende la unidad de monómero de dieno conjugado no se encuentra particularmente limitada.

15 La microestructura (las proporciones de cis, trans y vinilo) de la unidad de monómero de dieno conjugado en el polímero aleatorio no hidrogenado base puede ajustarse mediante la utilización, por ejemplo, de un compuesto polar que se describirá posteriormente.

En la presente forma de realización, el índice de fluidez (MRF (L), del polímero hidrogenado preferentemente es de 0.05 o superior y de 10 o inferior.

20 En el caso de que el MFR del polímero hidrogenado se encuentre comprendido dentro del intervalo anterior, es probable que se obtenga una composición de asfalto con características de asfalto favorables, tales como el punto de reblandecimiento y una excelente manipulabilidad (baja viscosidad). Desde el punto de vista del equilibrio entre las características y manipulabilidad del asfalto, el MFR (L) del polímero hidrogenado es más preferentemente de 0.1 o superior y de 5 o inferior, y todavía más preferentemente de 0.2 o superior y de 2 o inferior.

25 El MFR puede calcularse mediante un método según JIS-K 7210 utilizando el polímero hidrogenado y un plastómetro (L247, fabricado por TECHNOLSEVEN CO, LTD). Dicha medición puede llevarse a cabo bajo la condición L, en la que la temperatura de ensayo es 230°C, la carga de ensayo es 2.16 kgf y la unidad de los valores de medición es de g/10 min.

30 En la presente forma de realización, desde el punto de vista de la viscosidad de fusión, el punto de reblandecimiento, la dispersabilidad y la estabilidad de almacenamiento a temperatura elevada de la composición de asfalto, el peso molecular medio en peso (Mw) del polímero preferentemente es de 50,000 o superior y de 320,000 o inferior, más preferentemente de 50,000 o superior y de 300,000 o inferior, todavía más preferentemente de 60,000 o superior y de 280,000 o inferior, todavía más preferentemente de 70,000 o superior y de 260,000 o inferior, y más preferentemente de 70,000 o superior e inferior a 200,000.

35 Desde el punto de vista del punto de reblandecimiento y la estabilidad de almacenamiento a temperatura elevada, desde el punto de vista de reducción de la cantidad de polímero añadida respecto al asfalto, y desde el punto de vista de la recuperación elástica del polímero y la composición de asfalto, el peso molecular medio en peso (Mw) del polímero preferentemente es de 50,000 o superior, más preferentemente de 130,000 o superior, todavía más preferentemente de 150,000 o superior, todavía más preferentemente de 160,000 o superior, y más preferentemente de 170,000 o superior. Además, desde el punto de vista de la producibilidad, la viscosidad de fusión de la composición de asfalto y la dispersabilidad, el peso molecular medio en peso es preferentemente de 320,000 o inferior, más preferentemente de 300,000 o inferior, todavía más preferentemente de 280,000 o inferior, todavía más preferentemente de 230,000 o inferior, más preferentemente de 210,000 o inferior, y mucho más preferentemente inferior a 200,000.

40 Además, desde el punto de vista de la producibilidad, la viscosidad de fusión de la composición de asfalto y la dispersabilidad, el peso molecular máximo del polímero de la presente forma de realización preferentemente es inferior a 200,000. más preferentemente de 60,000 o superior, y todavía más preferentemente de 80,000 o superior y de 190,000 o inferior.

45 En la presente forma de realización, la distribución de pesos moleculares (Mw/Mn) (la proporción de peso molecular medio en peso (Mw) a peso molecular medio en número (Mn)) del polímero preferentemente es de 10 o inferior, más preferentemente de 1.01 o superior y de 8 o inferior, y todavía más preferentemente de 1.05 o superior y de 5 o inferior. En el caso de que se enfatice la manipulabilidad, Mw/Mn es todavía más preferentemente de 1.05 o superior y de 3 o inferior.

50 Desde el punto de vista de reducir la cantidad de polímero añadido respecto al asfalto, Mw/Mn preferentemente es de 1.03 o superior, más preferentemente de 1.05 o superior, todavía más preferentemente de 1.11 o superior, y todavía más preferentemente de 1.20 o superior. Además, desde el punto de vista de la producibilidad y la reducción de la cantidad de polímero añadido respecto al asfalto, Mw/Mn es preferentemente de 2.0 o inferior, más preferentemente de 1.7 o inferior, todavía más preferentemente de 1.4 o inferior, y todavía más preferentemente de 1.3 o inferior.

60 El peso molecular medio en peso, el peso molecular máximo y la distribución de pesos moleculares del polímero

en la presente forma de realización pueden determinarse mediante los métodos descritos en los ejemplos, proporcionados a continuación.

5 El peso molecular medio en peso y la distribución de pesos moleculares del polímero en el caso de que el polímero se encuentre hidrogenado son prácticamente idénticos al peso molecular medio en peso y a la distribución de pesos moleculares del polímero no hidrogenado base y, por lo tanto, el peso molecular medio en peso y la distribución de pesos moleculares del polímero no hidrogenado base pueden utilizarse incluso en el caso de que el polímero se encuentre hidrogenado.

10 En la presente forma de realización, en el caso en que el polímero se encuentra hidrogenado, la tasa de hidrogenación de dobles enlaces en el monómero de dieno conjugado del polímero no hidrogenado base es preferentemente de 0% en moles o superior e inferior a 95% en moles, desde los puntos de vista siguientes.

15 Es decir, desde el punto de vista del punto de reblandecimiento, la estabilidad de almacenamiento a temperatura elevada y la resistencia a UV de la composición de asfalto, la tasa de hidrogenación de dobles enlaces en la unidad de monómero de dieno conjugado en el polímero preferentemente es de 0% en moles o superior, más preferentemente de 30% en moles o superior, todavía más preferentemente de 50% en moles o superior y todavía más preferentemente de 70% en moles o superior.

20 Además, desde el punto de vista de reducir la viscosidad de la composición de asfalto, la tasa de hidrogenación es preferentemente inferior a 95% en moles, más preferentemente de 935 en moles, todavía más preferentemente de 91% en moles o inferior y todavía más preferentemente de 90% en moles o inferior.

25 Desde el punto de vista de la viscosidad de fusión, estabilidad de almacenamiento a temperatura elevada y resistencia a UV de la composición de asfalto, la tasa de hidrogenación de los dobles enlaces en la unidad de monómero de dieno conjugada del polímero es preferentemente de 0% en moles o superior e inferior a 50% en moles, más preferentemente de 10% en moles o superior e inferior a 50% en moles, y todavía más preferentemente de 20% en moles o superior e inferior a 50% en moles.

30 Por otra parte, desde el punto de vista del punto de reblandecimiento, estabilidad de almacenamiento a temperatura elevada y resistencia a UV de la composición de asfalto, la tasa de hidrogenación de los dobles enlaces en la unidad de monómero de dieno conjugada del polímero es preferentemente de 50% en moles o superior e inferior a 95% en moles, más preferentemente de 50% en moles o superior y de 92% en moles o inferior, todavía más preferentemente de 50% en moles o superior y de 90% en moles o inferior, y todavía más preferentemente de 70%
35 en moles o superior y de 90% en moles o inferior.

En particular, en el caso de que el área superficial específica del polímero sea de 0.05 a 0.40 m²/g, una tasa de hidrogenación de 50% en moles o superior e inferior a 95% en moles es probable que resulte en una dispersabilidad más favorable y, de esta manera, resulta preferida. Una tasa de hidrogenación de 50% en moles o superior y de
40 90% en moles o inferior resulta más preferida.

Desde el punto de vista de reducir la cantidad de polímero añadido respecto al asfalto y desde el punto de vista de una resistencia incrementada al deterioro térmico durante el almacenamiento y una resistencia a la intemperie y resistencia a la deformación repetitiva incrementadas, la tasa de hidrogenación de dobles enlaces en la unidad de
45 monómero de dieno conjugado del polímero es preferentemente de 95% en moles o superior, más preferentemente de 96% en moles o superior, todavía más preferentemente de 98% en moles o superior, y todavía más preferentemente de 99% en moles o superior.

Además, desde el punto de vista de la reducción de la viscosidad de la composición de asfalto, la tasa de hidrogenación es preferentemente de 99% en moles o inferior, más preferentemente de 97% en moles o inferior, y todavía más preferentemente de 96% en moles o inferior.

La tasa de hidrogenación del polímero puede determinarse mediante el método descrito en los ejemplos, proporcionados a continuación.

55 En la presente forma de realización, desde el punto de vista de la producibilidad, punto de reblandecimiento, viscosidad y dispersabilidad, resulta preferido que el peso molecular medio en peso y la tasa de hidrogenación satisfagan la expresión relacional siguiente:

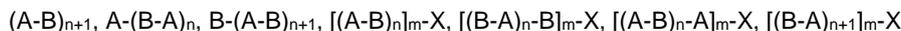
60
$$-0.1X + 23 \leq Y \leq -0.114X + 38.83$$

en la que X representa la tasa de hidrogenación (% en moles) e Y representa el peso molecular medio en peso (x10,000).

65 En la presente forma de realización, resulta preferido que el polímero hidrogenado presente dos o más bloques de polímero (A). En el caso de que el polímero presente dos o más bloques de polímero (A), probablemente se

obtendrá una composición de asfalto con un punto de reblandecimiento elevado y un nivel elevado de elongación.

Respecto a la estructura polimérica en la presente forma de realización, es utilizable un polímero con cualquier estructura. Entre los ejemplos de tales estructuras de polímero se incluyen las representadas por las fórmulas siguientes.



(en las fórmulas anteriores, cada A representa independientemente el bloque de polímero (A); cada B representa independientemente el bloque de polímero (B); cada n representa independientemente un número entero de 1 o superior y es preferentemente un número entero entre 1 y 5; cada m representa independientemente un número entero igual a 2 o superior y preferentemente es un número entero entre 2 y 11, y cada X representa independientemente un residuo de un agente de acoplamiento o un residuo de un iniciador polifuncional).

Entre ellas, la estructura A-B-A resulta preferida porque presenta un equilibrio excelente de características del asfalto de punto de reblandecimiento, elongación y dispersabilidad.

Además, respecto a la estructura de acoplamiento, resulta preferida una estructura lineal desde el punto de vista de la reducción de la viscosidad de la composición de asfalto y desde el punto de vista del incremento del punto de reblandecimiento de la composición de asfalto, resulta preferida una estructura radial. Respecto a la estructura radial, resulta preferida una estructura de 3 ramas o de 4 ramas, y resulta más preferido presentar tanto una estructura de 3 ramas como una estructura de 4 ramas. Además, respecto a la proporción de estructura de 3 ramas a estructura de 4 ramas, son utilizables las que presentan una relación 3 ramas/4 ramas de 5/95 a 95/5. Desde el punto de vista del incremento del punto de reblandecimiento, la relación 3 ramas/4 ramas es preferentemente de 90/10 o inferior, más preferentemente es de 75/25 o inferior, todavía más preferentemente es de 60/40 o inferior, y todavía más preferentemente es de 40/60 o inferior. Además, desde el punto de vista de la reducción de la viscosidad, la relación 3 ramas/4 ramas es preferentemente de 10/90 o superior, más preferentemente de 25/75 o superior, todavía más preferentemente de 50/50 o superior, y todavía más preferentemente de 70/30 o superior.

En la presente forma de realización, la densidad en masa del polímero es de 0.05 g/ml o superior y de 0.45 g/ml o inferior. En el caso de que la densidad aparente del polímero se encuentre comprendida dentro del intervalo anterior, se obtiene una composición de asfalto con excelente elongación y dispersabilidad.

Además, desde el punto de vista de la dispersabilidad, trabajabilidad incrementada y reducción de los costes de transporte, y similares, la densidad aparente es de 0.05 g/ml o superior, preferentemente de 0.10 g/ml o superior, más preferentemente de 0.17 g/ml o superior y todavía más preferentemente de 0.25 g/ml o superior. Desde el punto de vista de la reducción de la cantidad de polímero añadida respecto al asfalto y desde el punto de vista de la dispersabilidad y elongación, la densidad aparente es de 0.45 g/ml o inferior, preferentemente de 0.42 g/ml o inferior, más preferentemente de 0.39 g/ml o inferior, todavía más preferentemente de 0.38 g/ml o inferior, todavía más preferentemente de 0.35 g/ml o inferior, y más preferentemente de 0.30 g/ml o inferior.

La densidad aparente del polímero puede medirse mediante el método descrito en los ejemplos proporcionados a continuación.

En la presente forma de realización, el área superficial específica del polímero es de 0.10 m²/g o superior y de 0.60 m²/g o inferior. En el caso de que el área superficial específica del polímero se encuentre comprendida dentro del intervalo anterior, se obtiene una composición de asfalto con excelente elongación y dispersabilidad.

Desde el punto de vista de la reducción del polímero añadido respecto a asfalto, desde el punto de vista de la solubilidad elevada en asfalto, y desde el punto de vista de la dispersabilidad y elongación, el área superficial específica es de 0.10 m²/g o superior, preferentemente de 0.20 m²/g o superior, más preferentemente de 0.30 m²/g o superior, todavía más preferentemente de 0.40 m²/g o superior, y más preferentemente de 0.41 m²/g o superior. Además, desde el punto de vista de la reducción de la cantidad de polímero añadido respecto al asfalto y desde el punto de vista de la solubilidad elevada en asfalto, la dispersabilidad, la elongación, la elevada trabajabilidad, la reducción de los costes de transporte y similares, el área superficial específica es de 0.60 m²/g o inferior, preferentemente de 0.55 m²/g o inferior, más preferentemente de 0.52 m²/g o inferior, todavía más preferentemente de 0.50 m²/g o inferior y todavía más preferentemente de 0.48 m²/g o inferior.

A partir de la elongación y dispersabilidad de la composición de asfalto, el área superficial específica del polímero es preferentemente de 0.10 m²/g o superior y de 0.55 m²/g o inferior, y más preferentemente de 0.10 m²/g o superior y de 0.50 m²/g o inferior. Además, desde el punto de vista de la solubilidad en la composición de asfalto, el área superficial específica es preferentemente de 0.30 m²/g o superior y de 0.60 m²/g o inferior, y desde el punto de vista de la transportabilidad, el área superficial específica es preferentemente de 0.10 m²/g o superior e inferior a 0.30 m²/g.

La densidad aparente del polímero puede medirse mediante el método descrito en los ejemplos proporcionados a

continuación.

5 Haciendo referencia al polímero de la presente forma de realización, la proporción de componentes que pasa a través de un tamiz con un tamaño de malla de 3.35 mm y no pasa a través de un tamiz con un tamaño de malla de 0.425 mm es preferentemente inferior a 80% en masa respecto a la cantidad total de gránulos.

10 Desde el punto de vista de la solubilidad del polímero en asfalto, la proporción es preferentemente de 3% en masa o superior, más preferentemente de 10% en masa o superior, todavía más preferentemente de 30% en masa o superior, todavía más preferentemente de 50% en masa o superior, y aún más preferentemente de 80% o superior. Además, desde el punto de vista de la adhesión, la proporción es preferentemente de 97% en masa o inferior y más preferentemente de 90% en masa o inferior y, en particular, desde el punto de vista de la obstrucción durante el procedimiento de transporte, explosión de polvo y similares, la proporción es preferentemente inferior a 80% en masa, más preferentemente de 60% en masa o inferior, y aún más preferentemente de 40% en masa o inferior.

15 El polímero de la presente forma de realización es un gránulo con una densidad en masa particular y un área superficial específica particular. El "gránulo" en la presente memoria se refiere a una forma sólida de un polímero y se distingue de los pellets y los polvos.

20 El polímero de la presente forma de realización puede producirse mediante el método descrito a continuación, aunque el método no se encuentra particularmente limitado.

25 El método para producir el polímero no hidrogenado base que comprende una unidad de monómero de dieno conjugado y una unidad de monómero aromática de vinilo no se encuentra particularmente limitado y son utilizables métodos conocidos. Por ejemplo, el polímero no hidrogenado base puede producirse mediante polimerización aniónica viva utilizando un iniciador de polimerización, tal como un compuesto de metal organoalcalino en un solvente hidrocarburo.

30 Entre los ejemplos de solventes hidrocarburo se incluyen hidrocarburos alifáticos, tales como n-butano, isobutano, n-pentano, n-hexano, n-heptano y n-octano; hidrocarburos alicíclicos, tales como ciclohexano, cicloheptano y metilcicloheptano, e hidrocarburos aromáticos, tales como benceno, tolueno, xileno y etilbenceno.

35 Entre los ejemplos de iniciadores de polimerización se incluyen compuestos de hidrocarburo alifático y metal alcalino, compuestos de hidrocarburo aromático y metal alcalino, y compuestos orgánicos de amino y metal alcalino que presentan actividad de polimerización aniónica en un dieno conjugado y un compuesto aromático de vinilo.

Entre los ejemplos de metales alcalinos se incluyen litio, sodio y potasio.

40 En la presente forma de realización, al polimerizar un compuesto dieno conjugado y un compuesto aromático de vinilo utilizando un compuesto de metal organoalcalino como iniciador de polimerización, puede utilizarse un compuesto polar con el fin de ajustar la cantidad de enlaces vinilo (enlaces 1,2-vinilo o enlaces 3,4-vinilo), resultando de la unidad de monómero de dieno conjugado incorporada en el polímero y del ajuste de las características de polimerización aleatoria de un dieno conjugado y un compuesto aromático de vinilo. Es decir, como ajustador puede añadirse un compuesto de amina terciaria o un compuesto de éter, que es un compuesto polar.

45 Entre los ejemplos de compuestos de amina terciaria se incluyen, aunque sin limitación, compuestos representados por la fórmula $R_1R_2R_3N$ (con la condición de que cada uno de R_1 , R_2 y R_3 sea, independientemente, un grupo hidrocarburo C_{1-20} o un grupo hidrocarburo con un grupo amino terciario).

50 Entre los ejemplos específicos de la misma se incluyen, aunque sin limitación, trimetilamina, trietilamina, tributilamina, N,N-dimetilanilina, N-etilpiperidina, N-metilpirrolidina, N,N,N',N'-tetrametiletilén-diamina, N,N,N',N'-tetraetiletilén-diamina, 1,2-dipiperidinoetano, trimetilaminoetilpiperazina, N,N,N',N',N"-pentametiletilén-triamina y N,N'-dioctil-p-fenilén-diamina.

55 Entre los ejemplos de compuestos éter se incluyen, aunque sin limitación, compuestos éter lineales y compuestos éter cíclicos.

60 Entre los ejemplos específicos de compuestos éter lineales se incluyen, aunque sin limitarse a ellos, éter dimetílico, éter dietílico y éter difenílico, compuestos de éter dialquílico de etilenglicol, tales como éter dimetílico de etilenglicol, éter dietílico de etilenglicol y éter dibutílico de etilenglicol, y compuestos éter dialquílico de dietilenglicol, tales como éter dimetílico de dietilenglicol, éter dietílico de dietilenglicol y éter dibutílico de dietilenglicol.

65 Entre los ejemplos específicos de compuestos de éter cíclico se incluyen, aunque sin limitación, tetrahidrofurano, dioxano, 2,5-dimetiloxolano, 2,2,5,5-tetrametiloxolano, 2,2-bis(2-oxolanil)propano y éteres alquílicos de alcohol furfúrico.

En la presente forma de realización, el método de polimerización de un compuesto dieno conjugado y un compuesto aromático de vinilo utilizando un compuesto de metal organoalcalino como iniciador de polimerización puede ser la polimerización por lotes o la polimerización continua, o puede ser una combinación de los mismos. La temperatura de polimerización no se encuentra particularmente limitada y habitualmente es de 0°C o superior y de 180°C o inferior, y preferentemente de 30°C o superior y de 150°C o inferior. Aunque el tiempo necesario para la polimerización depende de otros factores, habitualmente es de 48 horas o menos y preferentemente de 0.1 a 10 horas. La atmósfera del sistema de polimerización no se encuentra particularmente limitado y preferentemente es una atmósfera de gas inerte, tal como gas nitrógeno. La presión de polimerización no se encuentra particularmente limitada con la condición de que se encuentre dentro de un intervalo de presión suficiente para mantener monómeros y solventes en una fase líquida en el intervalo de temperaturas de polimerización anterior. Preferentemente, debe procurarse no permitir que impurezas (tales como agua, oxígeno y dióxido de carbono) que inactivan el catalizador y el polímero vivo entren en el sistema de polimerización.

En la presente forma de realización, en el momento de terminación de la polimerización resulta posible llevar a cabo una reacción de acoplamiento mediante la utilización de un agente de acoplamiento bifuncional o funcional de orden superior. El agente de acoplamiento bifuncional o funcional de orden superior no se encuentra particularmente limitado y son utilizables agentes de acoplamiento conocidos.

Entre los ejemplos de agentes de acoplamiento bifuncional se incluyen, aunque sin limitación, compuestos dihalógeno, tales como dimetildiclorosilano y dimetildibromosilano, y ésteres de ácido, tales como benzoato de metilo, benzoato de etilo, benzoato de fenilo y ésteres ftálicos. Entre los ejemplos de agente de acoplamiento polifuncional con trifuncionalidad o funcionalidad de orden superior se incluyen polialcoholes con una valencia de 3 o mayor, compuestos epoxi polivalentes, tales como aceite de soja epoxidado y diglicidil bisfenol-A; compuestos de silicio halogenados representados por la fórmula $R_{4-n}SiX_n$ (con la condición de que cada R represente independientemente un grupo hidrocarburo C_{1-20} , cada X represente independientemente un átomo de halógeno y n representa 3 o 4), tal como tricloruro de metilsililo, tricloruro de t-butilsililo, tetracloruro de silicio y bromuros de los mismos; compuestos de estaño halogenados representados por la fórmula $R_{4-n}SnX_n$ (con la condición de que cada R representa independientemente un grupo hidrocarburo C_{1-20} , cada X representa independientemente un átomo de halógeno y n representa 3 o 4), tal como compuestos de halógeno polivalentes, tales como tricloruro de metilestaño, tricloruro de t-butilestaño y tetracloruro de estaño. Además, carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo, 1,3-bis(N,N'-diglicidil-aminometil)ciclohexano y similares asimismo son utilizables como agentes de acoplamiento polifuncionales.

El contenido de una fracción polimerizada de monómero aromático de vinilo de cadena corta en el bloque de polímero (B) en la presente forma de realización es de 50% en masa o más. Debido a que el contenido de fracción polimerizada de monómero aromático de vinilo de cadena corta en el bloque de polímero (B) se encuentra dentro del intervalo anteriormente indicado, es probable que se obtenga una composición de asfalto de excelente elongación y dispersabilidad. Desde el punto de vista de la elongación y dispersabilidad de la composición de asfalto, el contenido de una fracción polimerizada de monómero aromático de vinilo de cadena corta es más preferentemente de 70% en masa o más, todavía más preferentemente de 80% en masa o más y todavía más preferentemente de 90% en masa o más.

En la presente memoria, la fracción polimerizada de monómero aromático de vinilo de cadena corta se refiere a un componente que comprende 2 a 6 unidades de monómero aromático de vinilo en el bloque de polímero (B). El contenido de una fracción polimerizada de monómero aromático de vinilo de cadena corta se determina como el contenido de enlaces de 2 a 6 unidades de monómero aromático de vinilo, definiendo el contenido de unidades de monómero aromático de vinilo en el bloque de polímero (B) como 100% en masa.

Además, desde el punto de vista del incremento de la compatibilidad con el asfalto, el contenido del enlace de 2 unidades de monómero aromático de vinilo preferentemente es de 10% en masa o superior y de 45% en masa o inferior, más preferentemente de 13% en masa o superior y de 42% en masa o inferior, y todavía más preferentemente de 19% en masa o superior y de 36% en masa o inferior, respecto a 100% en masa de la unidad de monómero aromático de vinilo en el bloque de polímero (B).

Además, desde el punto de vista del incremento de la compatibilidad con el asfalto, el contenido del enlace de 3 unidades de monómero aromático de vinilo preferentemente es de 45% en masa o superior y de 80% en masa o inferior, más preferentemente de 45% en masa o superior y de 75% en masa o inferior, y todavía más preferentemente de 45% en masa o superior y de 65% en masa o inferior, respecto a 100% en masa de la unidad de monómero aromático de vinilo en el bloque de polímero (B).

En particular, en el caso de que la tasa de hidrogenación sea de 50% en moles o superior e inferior a 95% en moles y el área superficial específica sea de 0.05 m²/g o superior y de 0.40 m²/g o superior, el contenido de fracción polimerizada de monómero aromático de vinilo de cadena corta en el bloque de polímero (B) de 90% o superior resulta en una dispersabilidad más favorable y, de esta manera, resulta preferente. Además, en este caso, la tasa de hidrogenación es más preferentemente de 50% en moles o más y de 90% en moles o inferior.

- 5 El contenido de una fracción polimerizada de monómero aromático de vinilo de cadena corta en el bloque de polímero (B) puede controlarse, por ejemplo, mediante ajuste del número de adiciones de monómero de dieno conjugado y monómero de vinilo aromático, el tiempo de adición, la temperatura interna del reactor y similares durante la polimerización del bloque de polímero (B). Más específicamente, el contenido puede controlarse, por ejemplo, mediante el ajuste de cualquiera de los casos de adición, el tiempo de adición y la temperatura interna del reactor, o ajustándolos en una combinación apropiada.
- 10 Un número incrementado de adiciones es probable que incremente el contenido de fracción polimerizada de monómero aromático de vinilo de cadena corta y el número preferentemente es de 2 o superior.
- 15 Un tiempo de adición más largo es probable que incremente el contenido de fracción polimerizada de monómero aromático de vinilo de cadena corta y en el caso de que el número de adiciones sea de 1, el tiempo es preferentemente de 20 minutos o superior y de 80 minutos o inferior.
- 20 Una temperatura interna más elevada de un reactor es probable que incremente el contenido de fracción polimerizada de monómero aromático de vinilo de cadena corta y la temperatura preferentemente es de 56°C a 90°C.
- 25 En el caso en que el número de adiciones sea de 2, más específicamente el contenido puede ajustarse para que se encuentre comprendido dentro del intervalo anterior en el tiempo de adición de un monómero de dieno conjugado y un monómero de vinilo aromático (el primer tiempo de suministro indicado a continuación es de 2 a 7 minutos y el segundo tiempo de suministro es de 10 a 30 minutos) y una temperatura interna del reactor comprendida dentro del intervalo de 56°C a 84°C.
- 30 En la presente forma de realización, la unidad de monómero aromático de vinilo en el bloque de polímero (B) puede estar distribuida uniformemente o puede estar distribuida de una manera ahusada, escalonada, convexa o cóncava.
- 35 En la presente memoria, estructura gradual se refiere a una estructura en la que el contenido de la unidad de monómero aromático de vinilo se incrementa gradualmente a lo largo de la cadena de polímero en el bloque de polímero (B).
- 40 La estructura satisface las relaciones $S2/S1 > 1$ y $S3/S2 > 1$, en las que S1 representa el contenido de la unidad de monómero aromático de vinilo en el bloque de polímero (B) inmediatamente después del inicio de la polimerización del bloque de polímero (B); S2 representa el contenido de la unidad de monómero aromático de vinilo en el polímero durante el curso de la polimerización, por ejemplo en el tiempo en que se ha polimerizado la mitad de los monómeros introducidos, y S3 representa el contenido de la unidad de monómero aromático de vinilo en el bloque de polímero (B) después de completar la polimerización.
- 45 El bloque de polímero (B) puede presentar una pluralidad de partes en las que la unidad de monómero aromático de vinilo se encuentra distribuida uniformemente y/o una pluralidad de partes en las que la unidad de monómero aromático de vinilo se encuentra distribuida de una manera ahusada. Además, el bloque de polímero (B) puede presentar una pluralidad de segmentos en los que el contenido de la unidad de monómero aromático de vinilo es diferente.
- 50 Resulta preferido que el polímero de la presente forma de realización no presente sustancialmente un pico de cristalización resultante del bloque de polímero (B) en el intervalo de -20°C a 80°C en un gráfico obtenido mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC). En la presente memoria, la expresión "que no presenta sustancialmente un pico de cristalización que resulta del bloque de polímero (B) en el intervalo de -20°C a 80°C" se refiere a que un pico que resulta de la cristalización del bloque de polímero (B) no aparece en dicho intervalo de temperatura o que, aunque se reconoce un pico que resulta de la cristalización, la cantidad de calor del pico de cristalización debido a la cristalización es preferentemente inferior a 3 J/g, más preferentemente inferior a 2 J/g, todavía más preferentemente inferior a 1 J/g, y todavía más preferentemente una cantidad de calor del pico de cristalización de cero. Un polímero que no presenta sustancialmente ningún pico de cristalización resultante del bloque de polímero (B) en el intervalo de -20°C a 80°C en un gráfico de calorimetría diferencial de barrido (DSC) es probable que proporcione una composición de asfalto que presenta, en particular, una estabilidad de almacenamiento a temperatura elevada y una elongación favorables. Dicho polímero que no presenta sustancialmente ningún pico de cristalización que resulta del bloque de polímero (B) en el intervalo de -20°C a 80°C puede obtenerse, por ejemplo, mediante hidrogenación de un polímero no hidrogenado base obtenido mediante la realización de una reacción de polimerización utilizando un ajustador para ajustar la cantidad de enlaces de vinilo y un ajustador para ajustar las características de polimerización aleatoria de un compuesto dieno conjugado y un compuesto aromático de vinilo.
- 60 La temperatura del pico de cristalización y la cantidad de calor del pico de cristalización pueden medirse utilizando un calorímetro diferencial de barrido.
- 65

En la presente forma de realización, el método de producción en el caso de hidrogenación del polímero no hidrogenado base no se encuentra particularmente limitado y son utilizables los métodos conocidos.

El catalizador de hidrogenación utilizado al hidrogenar el polímero no hidrogenado base no se encuentra particularmente limitado y entre los ejemplos del mismo se incluyen catalizadores convencionalmente conocidos, tales como: (1) catalizadores de hidrogenación heterogéneos soportados en los que metales tales como Ni, Pt, Pd y Ru se encuentran soportados sobre carbono, sílice, alúmina y tierra diatomácea, (2) los denominados catalizadores de hidrogenación de Ziegler, en los que sales de metal de transición tales como sales de ácido orgánico y sales de acetilacetona de Ni, Co, Fe, Cr y similares se utilizan en combinación con agentes reductores, tales como organoaluminio, y (3) catalizadores de hidrogenación homogéneos, por ejemplo, los denominados complejos organometálicos, tales como compuestos organometálicos de Ti, Ru, Rh y Zr.

Como catalizadores de hidrogenación específicos, pueden utilizarse catalizadores descritos en la publicación de patente japonesa nº 63-4841, en la publicación de patente japonesa nº 1-53851, y en la publicación de patente japonesa nº 2-9041, aunque los catalizadores de hidrogenación no se encuentran limitados a ellos. Entre los catalizadores de hidrogenación preferentes se incluyen compuestos de titanoceno y/o mezclas de tales compuestos y compuestos organometálicos reductores.

Como compuestos de titanoceno, pueden utilizarse compuestos descritos en la patente japonesa abierta al público nº 8-109219 y entre los ejemplos de los mismos se incluyen, aunque sin limitarse a ellos, compuestos que presentan por lo menos un ligando con un esqueleto ciclopentadienilo (sustituido), tal como dicloruro de bis(ciclopentadienil)titanio y tricloruro de mono(pentametilciclopentadienil)titanio, un esqueleto indenilo o un esqueleto fluorenilo.

Entre los ejemplos de compuestos organometálicos reductores se incluyen, aunque sin limitación, compuestos de metal organoalcalino, tal como compuestos de organolitio, compuestos de organomagnesio, compuestos de organoaluminio, compuestos de organoboro, compuestos de organocinc o similares.

Las condiciones de temperatura de la reacción de hidrogenación del polímero no hidrogenado base no se encuentran particularmente limitadas y la reacción de hidrogenación habitualmente se lleva a cabo en un intervalo de temperaturas de 0°C a 200°C y preferentemente de 30°C a 150°C. La presión de hidrógeno utilizada en la reacción de hidrogenación no se encuentra particularmente limitada y habitualmente es de 0.1 MPa o superior y de 15 MPa o inferior, preferentemente de 0.2 MPa o superior y de 10 MPa o inferior, y más preferentemente de 0.3 MPa o superior y de 5 MPa o inferior. El tiempo de la reacción de hidrogenación no se encuentra particularmente limitado, y habitualmente es de 3 minutos a 10 horas, y preferentemente de 10 minutos a 5 horas. La reacción de hidrogenación puede llevarse a cabo en un procedimiento por lotes, un procedimiento continuo o una combinación de ellos.

Respecto a la solución del polímero hidrogenado obtenido tal como se ha mencionado anteriormente, se eliminan los residuos de catalizador según se requiera, y el polímero hidrogenado puede separarse de la solución. Entre los posibles ejemplos de métodos para separar el solvente se incluyen, aunque sin limitarse a ellos, un método en el que un solvente polar, tal como acetona o alcohol, que es un mal solvente para el polímero hidrogenado o similar, se añade a la solución posthidrogenación para recuperar el polímero a medida que precipita; un método en el que la solución de reacción se introduce en agua en ebullición bajo agitación para eliminar el solvente mediante destilación por arrastre con vapor y recuperación del polímero; un método en el que la solución de polímero se calienta directamente para eliminar el solvente mediante destilación, o similar. Diversos estabilizadores, tales como estabilizadores fenólicos, estabilizadores de fósforo, estabilizadores sulfúricos y estabilizadores de amina pueden añadirse al polímero de la presente forma de realización.

En el procedimiento de hidrogenación, el enlace conjugado de una unidad de monómero aromático de vinilo puede estar hidrogenado. La tasa de hidrogenación de los enlaces conjugados en todas las unidades de monómero aromático de vinilo es preferentemente de 30% en moles o inferior, más preferentemente de 10% en moles o inferior y todavía más preferentemente de 3% en moles o inferior. Además, el límite inferior de la tasa de hidrogenación de enlaces conjugados en todos los monómeros aromáticos de vinilo no se encuentra particularmente limitada y es de 0% en moles. En el caso de que la tasa de hidrogenación de enlaces conjugados en todos los monómeros aromáticos de vinilo se encuentre comprendida en el intervalo anterior, la dispersabilidad de la composición de asfalto es más probable que se encuentre incrementada.

En la presente forma de realización, entre los ejemplos de métodos para ajustar la densidad aparente y el área superficial específica del polímero se incluyen métodos tales como los descritos a continuación.

<Procedimiento para la obtención de una suspensión acuosa>

Tras obtener una solución de polímero, se eliminan los residuos de catalizador según se requiera, a continuación se introduce la solución de polímero en agua en ebullición bajo agitación, se elimina el solvente mediante destilación por arrastre con vapor y, de esta manera, se obtiene una suspensión acuosa en la que el polímero se

encuentra dispersado en agua.

El método de procesamiento en la destilación por arrastre con vapor no se encuentra particularmente limitado y pueden utilizarse métodos convencionalmente conocidos. Puede utilizarse un aditivo durante la destilación por arrastre con vapor. Entre los ejemplos del aditivo utilizado comúnmente se incluyen, aunque sin limitación, surfactantes aniónicos, surfactantes catiónicos y surfactantes no iónicos. El aditivo se añade generalmente en una cantidad de 0.1 ppm o más y de 3,000 ppm o menos respecto al agua en la zona de arrastre. Además, del aditivo, asimismo pueden utilizarse sales solubles en agua de metales tales como Li, Na, K, Mg, Ca, Al y Zn como adyuvantes de dispersión para el polímero.

<Procedimiento para recuperar el polímero>

La suspensión acuosa obtenida mediante el procedimiento de destilación por arrastre con vapor, en el que se dispersan gránulos de polímero en agua, se someten a tratamientos de deshidratación y secado mediante el procedimiento siguiente y, de esta manera, puede recuperarse el polímero de la presente forma de realización.

Aunque el procedimiento de recuperación de polímero no se encuentra limitado al procedimiento siguiente, puede llevarse a cabo el procedimiento de recuperación de polímero, por ejemplo, mediante el <procedimiento 1> tratamiento de deshidratación, <procedimiento 2> tratamiento de deshidratación y tratamiento de secado, y <procedimiento 3> tratamiento de secado, que se describirá a continuación. En el <procedimiento 2>, el tratamiento de deshidratación y el tratamiento de secado pueden llevarse a cabo, respectivamente, con aparatos que son independientes uno de otro, o pueden llevarse a cabo con un denominado secado por extrusión integrado provisto de medios de tratamiento de deshidratación y medios de tratamiento de secado que están en comunicación mutua.

<Procedimiento 1>

La suspensión acuosa se somete a tratamiento de deshidratación para obtener un polímero que presenta un contenido de humedad superior a 60% en masa y de 80% en masa o menos y en el que la proporción de componentes de polímero que no pasan por un tamiz con un tamaño de malla de 3.35 mm es de 60% en masa o superior respecto al polímero entero. El contenido de humedad del polímero después del <procedimiento 1> es preferentemente de 62% en masa o superior y de 80% en masa o inferior, y más preferentemente de 65% en masa o superior y de 75% en masa o inferior. Además, después del <procedimiento 1>, la proporción de componentes de polímero que no pasan por un tamiz con un tamaño de malla de 3.35 mm es preferentemente de 70% en masa o superior, y más preferentemente de 80% en masa o superior, respecto al polímero entero.

Dicho tratamiento de deshidratación en el <procedimiento 1> puede llevarse a cabo, por ejemplo, con un tamiz rotatorio, un tamiz vibratorio, un deshidratador centrífugo o similar.

En el caso de que el contenido de humedad del polímero resultante exceda de 60% en masa, es probable la supresión de la reducción de la fluidez del polímero en el extrusor en el <procedimiento 2>, que se describe a continuación. Además, en el caso de que el contenido de humedad sea de 80% en masa o inferior, la carga térmica sobre el polímero es probable que se reduzca en el extrusor en el <procedimiento 2>, que se describe a continuación.

Además, en el caso de que los componentes de polímero que no pasen por un tamiz con un tamaño de malla de 3.35 mm constituyan 60% en masa o más, es probable que los tratamientos de deshidratación y secado en el <procedimiento 2>, que se describirán posteriormente, puedan llevarse a cabo establemente, y la densidad aparente deseada y el área superficial específica del polímero hidrogenado se obtengan eficientemente.

<Procedimiento 2>

El polímero, que ha sido sometido a tratamiento de deshidratación mediante el <procedimiento 1> presenta un contenido de humedad predeterminado, se sometió a tratamiento de deshidratación y tratamiento de secado en el <procedimiento 2> para formar un polímero con un contenido de humedad de 3% en masa o superior y de 30% en masa o inferior, y avanza al <procedimiento 3>, que se describe posteriormente.

El contenido de humedad del polímero después del <procedimiento 2> es preferentemente de 3% en masa o superior y de 25% en masa o inferior, y más preferentemente de 3.2% en masa o superior y de 20% en masa o inferior.

Puede utilizarse el denominado secador de extrusión integrado anteriormente mencionado provisto de medios de tratamiento de deshidratación y medios de tratamiento de secado que están en comunicación entre sí.

El secador de extrusión es un aparato que lleva a cabo el tratamiento de deshidratación y el tratamiento de secado y que está provisto de medios de tratamiento de deshidratación y medios de tratamiento de secado. Se utiliza un extrusor (una prensa hidráulica de tipo extrusor) como medio de tratamiento de deshidratación y un secador de

tipo amasador, un secador-expansor de tipo tornillo o similar, como medio de tratamiento de secado. En particular, un aparato configurado para estar provisto de un extrusor de tipo tornillo uniaxial o poliaxial, por ejemplo biaxial, como medio de tratamiento de deshidratación y dotado de un secador de tipo tornillo como medio de tratamiento de secado, resulta preferido desde el punto de vista de la eficiencia y trabajabilidad de deshidratación.

En el caso de que el diámetro de matriz del aparato para llevar a cabo el tratamiento de secado es de 2 a 7 mm, es probable que se obtenga con eficiencia la densidad aparente, área superficial específica y tamaño de gránulo deseados del copolímero hidrogenado. Desde el punto de vista de la reducción de la cantidad de componentes (tamaño de gránulo) que pasa por un tamiz con un tamaño de malla de 3.35 mm y que no pasan por un tamiz con un tamaño de malla de 0.425 mm respecto a la cantidad total de gránulos y, en particular, desde el punto de vista del ajuste de la cantidad de componentes que pasan por un tamiz con un tamaño de malla de 3.35 mm y que no pasan por un tamiz con un tamaño de malla de 0.425 mm a menos de 80% en masa respecto a la cantidad total de gránulos o mediante el ajuste del área superficial específica a 0.10 m²/g o más y menos de 0.30 m²/g, el diámetro de la matriz es preferentemente de 2 mm o más, más preferentemente de 3 mm o más, todavía más preferentemente de 4 mm o más, y todavía más preferentemente de 6 mm o más. Además, desde el punto de vista del incremento de la cantidad de los componentes anteriormente mencionados (la cantidad de componentes con el tamaño de gránulo deseado), el diámetro de la matriz preferentemente es de 7 mm o menos, más preferentemente de 6 mm o menos, todavía más preferentemente de 5 mm o menos, y todavía más preferentemente de 4 mm o menos.

Además, con una presión de la resina en este momento de 3 a 5 MPa, el área superficial específica y tamaño de gránulo deseados del copolímero hidrogenado es probable que se obtengan eficientemente. Desde el punto de vista de la reducción del área superficial específica y el tamaño de gránulo, la presión de la resina es preferentemente de 5 MPa o menos, más preferentemente de 4.5 MPa o menos, todavía más preferentemente de 4.0 MPa o menos, y todavía más preferentemente de 3.5 MPa o menos. Además, desde el punto de vista del incremento del área superficial específica y el tamaño de gránulo, la presión de la resina es preferentemente de 3 MPa o más, más preferentemente de 3.5 MPa o más, todavía más preferentemente de 4.0 MPa o más, y todavía más preferentemente de 4.5 MPa o más.

Además, en el caso en que el peso molecular medio en peso es inferior a 200,000 en particular, el ajuste del diámetro de la matriz y la presión de la resina tal como se ha mencionado anteriormente es probable que resulten en un polímero con un área superficial específica de 0.30 m²/g o superior y de 0.60 m²/g o inferior.

Además, el aparato de deshidratación y el aparato de secado, además, el secado de extrusión en el que están integrados unos medios de tratamiento de deshidratación y medios de tratamiento de secado y, específicamente, un extrusor de tipo tornillo, un secador de tipo tornillo, un secador de tipo extrusor de tornillo integrado y similares para llevar a cabo el <procedimiento 2> pueden estar provistos, cada uno, de un mecanismo de venteo y una ranura de deshidratación según el uso pretendido.

Con un contenido de humedad del polímero de 3% en masa o superior mediante el <procedimiento 2>, la gelificación y/o la degradación del polímero causados por la fuerza de cizalla en un extrusor es probable que resulten eficazmente bloqueados. Además, con un contenido de humedad de 30% en masa o inferior, probablemente resulta facilitado el control del contenido de humedad del polímero resultante a 1% en masa o menos mediante el <procedimiento 3>, que se describirá posteriormente.

En el caso de la realización de tratamiento de deshidratación y tratamiento de secado, respectivamente, con aparatos separados en el <procedimiento 2>, resulta preferido que la temperatura del orificio de descarga del aparato para llevar a cabo el tratamiento de deshidratación es de 120°C o inferior, y la temperatura del orificio de descarga del aparato para llevar a cabo el tratamiento de secado es de 135°C o superior y de 175°C o inferior. Resulta más preferido que la temperatura del orificio de descarga del aparato para llevar a cabo el tratamiento de deshidratación sea de 120°C o inferior, y la temperatura del orificio de descarga del aparato para llevar a cabo el tratamiento de secado es de 138°C o superior y de 172°C o inferior, y resulta todavía más preferido que la temperatura del orificio de descarga del aparato para llevar a cabo el tratamiento de deshidratación sea de 118°C o inferior, y la temperatura del orificio de descarga del aparato para llevar a cabo el tratamiento de secado es de 140°C o superior y de 172°C o inferior.

En el caso del tratamiento con un secador de extrusión con una denominada configuración en dos etapas en la que los medios de tratamiento de deshidratación y los medios de tratamiento de secado se encuentran integrados, resulta preferido que la temperatura del orificio de descarga de la primera etapa sea de 120°C o inferior, y la temperatura del orificio de descarga de la segunda etapa es de 135°C o superior y de 175°C o inferior. Resulta más preferido que la temperatura del orificio de descarga de la primera etapa sea de 120°C o inferior y la temperatura del orificio de descarga de la segunda etapa sea de 138°C o superior y de 172°C o inferior, y resulta todavía más preferido que la temperatura del orificio de descarga de la primera etapa sea de 118°C o inferior y que la temperatura del orificio de descarga de la segunda etapa sea de 140°C o superior y de 172°C o inferior.

En el caso de que las temperaturas se fijen en los intervalos anteriores, es probable que el tratamiento de

deshidratación y el tratamiento de secado puedan llevarse a cabo establemente y se obtenga eficientemente la densidad aparente y área superficial específica deseadas del polímero hidrogenado.

<Procedimiento 3>

5 El tratamiento de secado se lleva a cabo con un secador de aire caliente o similar en el polímero obtenido en el <procedimiento 2> para obtener un polímero con un contenido de humedad de 1% en masa o menos.

10 Es decir, el contenido de humedad del polímero que se ha sometido al <procedimiento 3> es preferentemente de 1% en masa o inferior, más preferentemente de 0.95% en masa o inferior, y todavía más preferentemente de 0.9% en masa o inferior.

15 Tal como se ha mencionado anteriormente, una suspensión acuosa se somete a tratamiento de deshidratación mediante el <procedimiento 1> con el fin de obtener un polímero que presenta un contenido de humedad superior a 60% en masa y de 80% en masa o inferior y en el que la proporción de componentes de polímero que no pasan por un tamiz con un tamaño de malla de 3.35 mm es de 60% en masa o superior respecto al total de polímero, seguido del tratamiento de deshidratación y el tratamiento de secado mediante el <procedimiento 2> con el fin de obtener un polímero con un contenido de humedad de 3% en masa o superior y de 30% en masa o inferior y, además, el tratamiento de secado se lleva a cabo con un secador de aire caliente mediante el <procedimiento 3>, haciendo posible de esta manera el ajuste del contenido de humedad del polímero a 1% en masa o inferior.

El contenido de humedad y el tamaño del polímero pueden determinarse mediante los métodos descritos en los ejemplos proporcionados a continuación.

25 Mediante el ajuste del tamaño y el contenido de humedad del polímero mediante el <procedimiento 1> y, además, el ajuste de las temperaturas de los orificios de descarga en el aparato y el contenido de humedad del polímero en los orificios de descarga mediante el <procedimiento 1> a <procedimiento 3>, es probable que la fluidez del polímero se incremente y se obtenga un polímero espumado en una medida adecuada (es decir, con una gran área superficial específica). Además, es probable que el flujo con pulsación en el aparato se suprime y se obtiene un polímero uniforme en el que las cantidades del polímero en forma de unos polvos finos y el polímero con un diámetro grande son pequeñas.

35 Además, el polímero de la presente forma de realización presenta una densidad aparente de 0.05 g/ml o superior y de 0.45 g/ml o inferior, y un área superficial específica de 0.05 m²/g o superior y de 0.6 m²/g o inferior.

Con el fin de obtener dicho polímero, resulta particularmente eficaz ajustar el tamaño y el contenido de humedad de un polímero que se está sometiendo a <procedimiento 2> y optimizar las condiciones de deshidratación y secado del <procedimiento 2>.

40 En el caso de que el contenido de humedad del polímero que se ha sometido al <procedimiento 1> exceda de 60% en masa, es probable que una reducción de la fluidez resultante de la deshidratación excesiva en el <procedimiento 2> pueda bloquearse eficazmente. Por otra parte, en el caso de que el contenido de humedad sea de 80% en masa o inferior, es probable que pueda garantizarse suficientemente la obtención de componentes de polímero con un tamaño de polímero que no permite su paso por un tamiz con un tamaño de malla de 3.35 mm, que puedan llevarse a cabo establemente tratamientos de deshidratación y secado en el <procedimiento 2> y, como resultado, se consiga una fluidez favorable.

45 Además, un contenido de humedad excesivo de los gránulos en el <procedimiento 2> es probable que resulte en una carga elevada en el <procedimiento 3> y un contenido de humedad excesivamente pequeño del polímero es probable que resulte en una fluidez reducida del polímero. De acuerdo con lo anterior, desde el punto de vista del espumado uniforme para proporcionar un polímero uniforme, resulta preferido ajustar convenientemente el contenido de humedad en el <procedimiento 2>. Además, debido a que el secado excesivo es probable que resulte en una fluidez reducida del polímero, resulta preferido que la temperatura del orificio de descarga del aparato en el tratamiento de secado en el <procedimiento 2> sea de 135°C o superior y de 175°C o inferior, desde el punto de vista del espumado uniforme para que presente un tamaño de polímero uniforme.

50 Desde los puntos de vista anteriores, resulta preferido que, en el <procedimiento 1>, el contenido de humedad del polímero se ajuste a más de 60% en masa y a 80% en masa o menos, y la proporción de los componentes de polímero que no pasan por un tamiz con un tamaño de malla de 3.35 mm es de 60% en masa o superior respecto al total de polímero y, en el <procedimiento 2>, el contenido de humedad del polímero se controla a 3% en masa o más y a 30% en masa o menos.

65 Además, resulta preferido que, en el polímero de la presente forma de realización finalmente obtenida mediante los procedimientos anteriores, la proporción de componentes que pasan por un tamiz con un tamaño de malla de 3.35 mm y no pasan por un tamiz con un tamaño de malla de 0.425 mm es de 80% en masa o superior respecto a la cantidad total de gránulos.

<Composición de asfalto>

5 La composición de asfalto de la presente forma de realización comprende el polímero de la presente forma de realización y asfalto. Además, en la composición de asfalto de la presente forma de realización, la proporción del polímero mezclado es de 0.5 partes en masa o superior y de 50 partes en masa o inferior, preferentemente de 1 parte en masa o superior y de 30 partes en masa o inferior, y más preferentemente de 2 partes en masa o superior y de 20 partes en masa o inferior, respecto a 100 partes en masa de asfalto. En el caso en que la proporción del polímero mezclado sea de 0.5 partes en masa o más, es probable que se obtenga un punto de reblandecimiento favorable y una elasticidad del caucho favorable, y en el caso de 50 partes en masa o menos, es probable que resulte favorable un equilibrio entre las propiedades físicas y la viscosidad (trabajabilidad).

<Asfalto>

15 Entre los ejemplos de asfalto utilizables en la presente forma de realización se incluyen productos secundarios durante el refinado del petróleo (asfalto de petróleo), los obtenidos como productos naturales (asfalto natural), mezclas de dicho asfalto con petróleos, y similares. El componente principal del mismo es el denominado betún. Específicamente, el asfalto incluye asfalto simple, asfalto semisoplado, asfalto soplado, alquitrán, brea, asfalto rebajado, emulsión de asfalto y similares. Estos pueden utilizarse en forma de una mezcla.

20 El asfalto adecuado es asfalto simple que presenta preferentemente una penetración (medida según JIS-K 2207) de 30 (1/10 mm) o superior y de 300 (1/10 mm) o inferior, más preferentemente de 40 (1/10 mm) o superior y de 200 (1/10 mm) o inferior, y todavía más preferentemente de 45 (1/10 mm) o superior y de 150 (1/10 mm) o inferior.

25 En la presente forma de realización, cualquier resina de petróleo puede mezclarse adicionalmente según resulte necesario. Entre los ejemplos de la resina de petróleo utilizable se incluyen, aunque sin limitación particular, resinas de petróleo alifáticas, tales como las resinas de petróleo C5, las resinas de petróleo aromáticas, tales como las resinas de petróleo C9, las resinas de petróleo alicíclicas, tales como las resinas de petróleo dicitropentadieno, las resinas de petróleo tales como las resinas de petróleo de copolímero C5/C9 y las resinas de petróleo hidrogenadas obtenidas mediante hidrogenación de dichas resinas de petróleo. La cantidad de resina de petróleo no se encuentra particularmente limitada y preferentemente es de 1 parte en masa o superior y de 10 partes en masa o inferior, y más preferentemente de 2 partes en masa o superior y de 6 partes en masa o inferior, respecto a 100 partes en masa de asfalto.

35 En la presente forma de realización, puede mezclarse adicionalmente cualquier aditivo según resulte necesario. Los aditivos no se encuentran particularmente limitados, con la condición de que se utilicen comúnmente para resinas termoplásticas y polímeros de caucho. Entre los ejemplos de aditivos se incluyen, aunque sin limitarse a ellos, los descritos en "Chemicals for Rubber/Plastics" (de Rubber Digest, Co., Ltd., Japón) y similares, por ejemplo, rellenos inorgánicos, tales como carbonato de calcio, carbonato de magnesio, hidróxido de magnesio, sulfato de calcio, sulfato de bario, sílice, arcilla, talco, mica, wollastonita, montmorillonita, zeolita, alúmina, óxido de titanio, óxido de magnesio, óxido de cinc, lana de roca y fibras de vidrio; pigmentos tales como negro de carbono y óxido de hierro; lubricantes y agentes desmoldantes, tales como ácido esteárico, ácido behénico, estearato de cinc, estearato de calcio, estearato de magnesio y bis-estearamida de etileno; agentes ablandantes/plastificadores, tales como aceites de proceso parafínicos, aceites de proceso nafténicos, aceites de proceso aromáticos, parafinas, polisiloxanos orgánicos y aceites minerales; antioxidantes, tales como antioxidantes de fenol impedido y estabilizadores térmicos de fósforo; estabilizadores lumínicos de amina impedida; absorbedores de luz ultravioleta benzotriazol; retardantes de llama; agentes antiestáticos; refuerzos, tales como fibras orgánicas, fibras de vidrio, fibras de carbono y fibras metálicas; colorantes; otros aditivos, o mezclas de los mismos. La cantidad de aditivo no se encuentra particularmente limitada y puede seleccionarse convenientemente y es habitualmente de 50 partes en masa o menos respecto a 100 partes en masa de asfalto.

Además del polímero de la presente forma de realización, asimismo pueden mezclarse otros polímeros con la composición de asfalto de la presente forma de realización. Entre los ejemplos del otro polímero se incluyen, aunque sin limitarse a ellos, elastómeros olefínicos, tales como el caucho natural, el caucho de poliisopreno, el caucho de polibutadieno, el caucho de estireno-butadieno y el copolímero de etileno-propileno; polímeros olefínicos, tales como caucho de cloropreno, caucho acrílico, copolímero de etileno-acetato de vinilo, copolímero de etileno-acrilato de etilo, polipropileno atáctico y poli-alfa-olefina amorfa, mezclas de polipropileno y copolímero de etileno-propileno, mezclas de polipropileno y terpolímero de etileno-propileno-dieno y elastómeros termoplásticos olefínicos que son copolímeros de etileno. Estos pueden utilizarse individualmente o en combinación.

Desde el punto de vista del incremento de la resistencia al envejecimiento térmico y el punto de reblandecimiento, resulta preferido utilizar un polímero olefínico y el otro polímero en combinación. En particular, resulta más preferido utilizar un polímero olefínico que presenta por lo menos una unidad de propileno. La cantidad del otro polímero añadido preferentemente es de 5 a 40 partes en masa respecto a 100 partes en masa del polímero de la presente forma de realización.

Además de los indicados anteriormente, resulta preferido utilizar un copolímero en bloque (a) que presente por lo menos un bloque de polímero (A') que comprende una unidad de monómero aromático de vinilo como componente principal y por lo menos un bloque de polímero (C) que comprende una unidad de monómero de dieno conjugado como componente principal. Los ejemplos específicos del copolímero en bloque (a) no se encuentran particularmente limitados y son preferentemente SIS, SBS, SEBS y SEPS. Entre ellos, SBS resulta preferente en términos de una elongación a baja temperatura favorable.

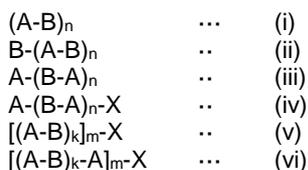
En la presente memoria, la expresión "que comprende una unidad de monómero de dieno conjugado como componente principal" se refiere a que la unidad de monómero de dieno conjugado se encuentra contenido en una cantidad superior a 90% en masa y preferentemente contenido en una cantidad de 95% en masa o superior en el bloque de polímero. El límite superior no se encuentra particularmente limitado y preferentemente es de 100% en masa o inferior y preferentemente es de 99% en masa o inferior.

En otro aspecto de la composición de asfalto de la presente forma de realización, la proporción de los polímeros mezclados es de 0.5 partes en masa o superior y de 50 partes en masa o inferior como cantidad total de polímero de la presente forma de realización y el copolímero en bloque (a) respecto a 100 partes en masa de asfalto. Es decir, la composición de asfalto según otro aspecto de la presente forma de realización comprende asfalto y una mezcla que comprende el polímero de la presente forma de realización y el copolímero en bloque (a), en el que el copolímero en bloque (a) presenta por lo menos un bloque de polímero (A') que comprende una unidad de monómero aromática de vinilo como componente principal y por lo menos un bloque de polímero (C) que comprende una unidad de monómero de dieno conjugado como componente principal; el contenido de la mezcla es de 0.5 partes en masa o superior y de 50 partes en masa o inferior respecto a 100 partes en masa del asfalto, y el contenido del copolímero en bloque (a) en la mezcla es de 15% a 85% en masa.

Desde el punto de vista de la economía, la proporción de polímeros mezclados es preferentemente de 0.5 partes en masa o superior y de 20 partes en masa o inferior, y más preferentemente de 0.5 partes en masa o superior y de 15 partes en masa o inferior, respecto a 100 partes en masa de asfalto.

Además, en términos de una elongación a baja temperatura favorable, el contenido del copolímero en bloque (a) en la mezcla del polímero de la presente forma de realización y el copolímero en bloque (a) se encuentra en el intervalo de 15% a 85% en masa. Además, desde el punto de vista de un rendimiento a baja temperatura favorable y una viscosidad reducida, la cantidad del copolímero en bloque (a) mezclada es preferentemente de 30% en masa o superior, más preferentemente de 50% en masa o superior, todavía más preferentemente de 65% en masa o superior y todavía más preferentemente de 75% en masa o superior. Además, desde el punto de vista de un punto de reblandecimiento y módulo de postracción incrementados, el contenido de copolímero en bloque (a) en la mezcla es preferentemente de 75% en masa o inferior, más preferentemente de 60% en masa o inferior, todavía más preferentemente de 45% en masa o inferior, y todavía más preferentemente de 35% en masa o inferior.

Además, entre los ejemplos de la estructura del copolímero en bloque (a) se incluyen, aunque sin limitación, estructuras representadas por las fórmulas (i) a (vi) a continuación.



(en las fórmulas (i) a (vi) anteriores, A representa un bloque que comprende una unidad de monómero aromático de vinilo como componente principal; B representa un bloque que comprende una unidad de monómero de dieno conjugado como componente principal; X representa un residuo de un agente de acoplamiento o un residuo de un iniciador de polimerización, tal como organolitio polifuncional, y m, n y k representan, cada uno, un número entero de 1 o superior. En la presente memoria, m, n y k son, cada uno, preferentemente un número entero entre 1 y 5).

Entre los ejemplos del agente de acoplamiento o el iniciador de polimerización, tal como organolitio polifuncional, se incluyen, aunque sin limitación, tetracloruro de silicio, tetracloruro de estaño, aceite de soja epoxidado, compuestos de hidrocarburo polihalogenado, compuestos de éster carboxílico, compuestos polivinilo, compuestos de epoxi bisfenol, compuestos epoxi, compuestos alcoxisilano, compuestos de silano halogenado y compuestos éster.

En la presente forma de realización, el copolímero en bloque (a) puede ser una mezcla de una forma de acoplamiento en la que X es un residuo de un agente de acoplamiento y una forma no de acoplamiento en la que X se encuentra ausente o X es un residuo de un iniciador de polimerización.

Además, resulta preferido que el copolímero en bloque (a) presente un contenido de estireno de 20% a 50% en

masa, una cantidad de enlaces vinilo de 8% a 60% en masa y un peso molecular medio en peso en términos de poliestireno de 100,000 a 500,000.

5 Además, en términos del punto de reblandecimiento elevado y de módulo postracción elevado de la composición de asfalto, las fórmulas (v) y (vi) anteriores en las que m es 2 o superior resultan más preferentes.

10 Además, resulta preferido proporcionar un grupo funcional al polímero de la presente forma de realización en el caso en que resulta necesario incrementar el punto de reblandecimiento de la composición de asfalto, mejorar la resistencia de la composición de asfalto a la adherencia a un agregado, incrementar la resistencia a la deformación permanente de una mezcla de asfalto (una mezcla que comprende la composición de asfalto y un agregado) y una resistencia incrementada a la abrasión. Es decir, resulta preferido que el polímero de la presente forma de realización presente un grupo funcional. Un ejemplo de un método de modificación para proporcionar un grupo funcional puede incluir un método en el que se lleva a cabo una reacción de adición para añadir un agente modificador que genera un grupo atómico que contiene un grupo funcional al extremo vivo del polímero.

15 Resultan particularmente preferidos como elemento contenido en el grupo funcional, oxígeno, nitrógeno, fósforo, azufre, estaño o silicio.

20 Por lo menos uno seleccionado de entre el grupo que consiste en un grupo hidroxilo, un grupo anhídrido de ácido, un grupo epoxi, un grupo amino, un grupo silanol y un grupo alcoxisilano resulta particularmente preferido como grupo funcional específico.

25 Algunos agentes modificadores que pueden proporcionar una estructura ramificada al polímero mediante la reacción de modificación asimismo funcionan como el agente de acoplamiento anterior.

30 Además, desde el punto de vista de la resistencia a la deformación permanente, resulta preferido presentar un grupo funcional que contiene nitrógeno. Resulta más preferido que el grupo funcional se encuentre contenido en una cantidad de 2% a 4% en moles en una molécula. Resulta adicionalmente preferido que un grupo funcional que contiene nitrógeno y un grupo funcional que contiene oxígeno se encuentren ambos contenidos.

35 Entre los ejemplos del agente modificador se incluyen, aunque sin limitación, tetraglicidilmetaxilendiamina, tetraglicidil-1,3-bisaminometilciclohexano, tetraglicidil-p-fenilenediamina, tetraglicidildiaminodifenilmetano, diglicidilaniлина, γ -caprolactona, γ -glicidoxietiltrimetoxisilano, γ -glicidoxipropiltrimetoxisilano, γ -glicidoxipropiltrifenoxisilano, γ -glicidoxipropilmetildimetoxisilano, γ -glicidoxipropildietiletoxosilano, γ -glicidoxipropildimetiletoxosilano, γ -glicidoxipropilmetildiisopropenoxisilano, bis(γ -glicidoxipropil)dimetoxisilano, bis(γ -glicidoxipropil)dietoxisilano, β -(3,4-epoxiciclohexil)etil-tripropoxisilano, β -(3,4-epoxiciclohexil)etil-tributoxisilano, β -(3,4-epoxiciclohexil)etil-metildipropoxisilano, β -(3,4-epoxiciclohexil)etil-metildibutoxisilano, β -(3,4-epoxiciclohexil)etil-metildifenoxisilano, β -(3,4-epoxiciclohexil)etil-dimetilmetoxisilano, β -(3,4-epoxiciclohexil)etil-dietiletoxosilano, β -(3,4-epoxiciclohexil)etil-dimetiletoxosilano, 1,3-dimetil-2-imidazolidinona, 1,3-dietil-2-imidazolidinona, N,N'-dimetilpropilén-urea y N-metilpirrolidona.

La cantidad del agente modificador utilizado no se encuentra particularmente limitada, y el agente modificador se utiliza preferentemente en una cantidad de 0.5 a 5 eq por equivalente del extremo vivo del polímero.

45 Desde el punto de vista del equilibrio entre viscosidad baja y un punto de reblandecimiento elevado, resulta más preferido un polímero radial que contiene un grupo funcional.

50 Resulta preferido llevar a cabo la reticulación en el caso en que resulta necesario incrementar las solubilidades del polímero de la presente forma de realización y el otro polímero en el asfalto, mejorar la resistencia de la composición de asfalto a la adherencia a un agregado, el incremento de la resistencia a la deformación permanente de la mezcla de asfalto y el incremento de la resistencia a la abrasión. Entre los ejemplos del tipo de agente de reticulación se incluyen, aunque sin limitación, azufre o compuestos de azufre, fósforo, peróxidos orgánicos, epóxidos, isocianatos, resinas, aminas, quelatos metálicos y tiuramo.

55 De entre estos agentes de reticulación, puede utilizarse uno, o pueden utilizarse dos o más. Además, pueden utilizarse dos o más del mismo tipo.

60 Entre los ejemplos de compuestos de azufre o de tipo azufre que pueden utilizarse se incluyen, aunque sin limitarse a ellos, azufre elemental, cloruro de azufre, disulfuro de morfolina, disulfuro de tetramiltiuramo, dimetilditiocarbamato de selenio, 2-(4'-morfolinoditio)benzotiazol, 4,4'-ditiomorfolina y tioacetamida.

65 Entre los ejemplos de tipo fósforo que pueden utilizarse se incluyen, aunque sin limitación, anhídrido fosfórico (P_2O_5), ácido polifosfórico, oxitricloruro de fósforo ($POCl_3$), tricloruro de fósforo (PCl_3), pentasulfuro de fósforo (P_2S_5) o similares.

Entre los ejemplos de tipo peróxido orgánico que pueden utilizarse se incluyen, aunque sin limitación, hidroperóxido

de terc-butilo, hidroperóxido de 1,1,3,3-tetrametilbutilo, hidroperóxido de cumeno, hidroperóxido de diisopropilbenceno, 2,5-dimetil-2,5-di(terc-butilperoxi)hexano, 2,5-dimetil-2,5-di(terc-butilperoxi)hexán-3,1,3-bis(terc-butilperoxiisopropil)benceno, 2,5-dimetil-2,5-di(benzoilperoxi)hexano, 1,1-bis(terc-butilperoxi)-3,3,5-trimetilciclohexano, n-butil-4,4-bis(terc-butilperoxi)valerato, peróxido de benzoilo y terc-butilperoxi-isobutirato.

5 Entre los ejemplos de tipo epoxi que pueden utilizarse se incluyen, aunque sin limitación, etileno/acrilato de n-butilo/metacrilato de glicidilo (metacrilato de glicidilo), éter diglicídico de neopentilglicol, éter diglicídico de hexanodiol, éter poliglicídico de trimetilolpropano y hexahidroftalato de diglicidilo.

10 Entre los ejemplos de tipo isocianato que pueden utilizarse se incluyen, aunque sin limitación, isocianurato de trialilo, diisocianato de trimetileno, diisocianato de tetrametileno, diisocianato de pentametileno y diisocianato de hexametileno.

15 Entre los ejemplos de tipo resina que pueden utilizarse se incluyen, aunque sin limitación, resinas de alquilfenol-formaldehído y resinas de hexametoximetil-melamina.

20 Entre los ejemplos de aminas que pueden utilizarse se incluyen, aunque sin limitación, hexametilendiamina, trietiltetramina, tetraetilenpentamina, carbamato de hexametilendiamina, N,N-dicínamidén-1,6-hexanodiamina, 4,4-metilenbis(ciclohexilamina)carbamato y 4,4-metilenbis(2-cloroanilina).

Entre los ejemplos de tipo quelato metálico que pueden utilizarse se incluyen, aunque sin limitación, metacrilato de cinc, metacrilato de magnesio, dimetacrilato de cinc y dimetacrilato de magnesio.

25 Entre los agentes de reticulación anteriores, resultan preferidos el azufre, compuestos sulfúricos y ácido polifosfórico, en términos de ejercer niveles más elevados de los efectos anteriores, así como de economía.

30 La cantidad de agente de reticulación en la composición de asfalto de la presente forma de realización no se encuentra particularmente limitada, y preferentemente es de 0.03% en masa o superior, más preferentemente de 0.05% en masa o superior, y todavía más preferentemente de 0.10% en masa o superior desde el punto de vista de incrementar las solubilidades del polímero de la presente forma de realización y el polímero adicional en asfalto, mejorando la resistencia de la composición de asfalto a la adherencia de un agregado, incrementando la resistencia a la deformación permanente de la mezcla de asfalto e incrementando la resistencia a la abrasión. Por otra parte, desde el punto de vista de la supresión de la generación de gas tóxico durante la producción y desde el punto de vista de la economía, la cantidad es preferentemente de 3% en masa o inferior, más preferentemente de 1% en masa o inferior, todavía más preferentemente de 0.5% en masa o inferior, y todavía más preferentemente de 0.3% en masa o inferior.

40 Además, desde el punto de vista del incremento de la resistencia de la composición de asfalto a la adherencia a un agregado, la resistencia a la deformación permanente y la resistencia a la abrasión, resulta preferida una combinación de azufre o compuesto de azufre, o ácido polifosfórico con un polímero que presenta una estructura radial en la que se utiliza 1,3-bis(N,N'-diglicidilaminometil)ciclohexano como agente de acoplamiento.

45 Especialmente, resulta preferido que la composición de asfalto de la presente forma de realización comprenda además azufre o un compuesto sulfúrico en una cantidad de 0.03 partes en masa o más y de 3 partes en masa o menos.

50 La composición de asfalto de la presente forma de realización puede utilizarse en los campos de la pavimentación de carreteras, de paneles para tejados/impermeabilizadores y de sellantes, y puede utilizarse convenientemente en el campo de la pavimentación de carreteras en particular. Especialmente, resulta adecuado para la pavimentación de carreteras.

55 La composición de asfalto de la presente forma de realización puede formarse en una mezcla de asfalto para la pavimentación de carreteras mediante la mezcla con un agregado apropiado. La temperatura de mezcla no se encuentra particularmente limitada y es preferentemente de 90°C a 200°C. A una temperatura de 90°C o superior, es más probable que se mezclen un agregado y la composición de asfalto más uniformemente, y a una temperatura de 200°C o inferior, se evita eficazmente la degradación o la reticulación de la composición de asfalto. En la presente forma de realización, en el caso de que se prepare una mezcla de asfalto para la pavimentación de carreteras, dicha mezcla de asfalto puede producirse en fábricas de mezclas de pavimentación tal como con mezclas de pavimentación utilizadas comúnmente, y el mezclador de mezcla/agitación utilizado no se encuentra particularmente limitado, de esta manera puede utilizarse tanto un mezclador continuo como un mezclador por lotes. A título de ejemplo de un método de mezcla, puede producirse una mezcla de asfalto favorable meramente mediante, en primer lugar, la introducción de un agregado caliente a una temperatura de 90°C a 200°C en un mezclador, mezclar en seco el agregado durante 20 a 30 segundos, seguido de la introducción de la composición de asfalto de la presente forma de realización que ha sido calentada a la misma temperatura que el agregado y la realización de la mezcla durante 40 a 60 segundos.

65

- 5 Evidentemente, los agregados tales como los indicados en "Manual for Asphalt Pavement" publicado por la Japan Road Association son aplicables al agregado en la presente forma de realización y, además, pueden mezclarse otros agregados con la composición de asfalto de la presente forma de realización con independencia del material, tal como diversos agregados de grado bajo y agregados reciclados. Entre los ejemplos específicos de agregados que son utilizables se incluyen, aunque sin limitación, piedra triturada, adoquines, grava, escoria de acero y materiales granulares similares a ellos, tales como agregados calcinados artificiales, agregados espumados calcinados, agregados ligeros artificiales, granos cerámicos, Luxabite, granos de aluminio, granos de plástico, cerámicas, esmeril, residuos de construcción y fibras.
- 10 En general, los agregados se clasifican aproximadamente en agregados gruesos, agregados finos y rellenos. Los agregados gruesos son agregados que quedan retenidos en un tamiz de 2.36 mm y generalmente presentan variedades, tal como piedra triturada del nº 7 con un intervalo de diámetros de 2.5 a 5 mm, piedra triturada del nº 6 con un intervalo de diámetros de 5 a 13 mm, piedra triturada del nº 5 con un intervalo de diámetros de 13 a 20 mm y, además, piedra triturada del nº 4 con un intervalo de diámetros de 20 a 30 mm. En la presente forma de
- 15 realización puede utilizarse uno de los agregados gruesos que presenta diversos intervalos de diámetro, un agregado en el que se mezclan dos o más, o un agregado sintético. Estos agregados gruesos pueden recubrirse con asfalto simple en una cantidad de aproximadamente 0.3% a 1% en masa respecto a los agregados gruesos.
- 20 Los agregados finos tal como se utilizan en la presente forma de realización se refieren a agregados que pasan por un tamiz de 2.36 mm y resultan retenidos en un tamiz de 0.075 mm, y entre los ejemplos de los mismos se incluyen, aunque sin limitación, arena de río, arena de duna, arena de hoya, arena marina, arena triturada, arena fina, residuos de cribado, polvos de piedra triturada, arena de sílice, arena artificial, calcín, arena para fundición y agregado reciclado de arena triturada.
- 25 Además, los rellenos se refieren a los que pasan por un tamiz de 0.075 mm, y entre los ejemplos de los mismos se incluyen, aunque sin limitación, porciones de relleno de residuos de cribado, polvos de piedra, cal apagada, cemento, ceniza de incinerador, arcilla, talco, cenizas volantes y negro de carbono. Además, partículas de caucho, partículas de corcho, partículas de madera, partículas de resina, partículas de fibra, pulpa, agregados artificiales y similares pueden utilizarse incluso como rellenos, con la condición de que pasen por un tamiz de 0.075 mm.
- 30 El tamaño de partícula del agregado y la cantidad de la composición de asfalto en el caso de la formulación de una mezcla de asfalto para la pavimentación de carreteras puede determinarse, por ejemplo, según "Type and Particle Size Range of Asphalt Mixture", en la página 92 de "Manual for Asphalt Pavement" publicada por la Japan Road Association en diciembre de 1992. En particular, resulta preferido formular una mezcla de asfalto para la
- 35 pavimentación de carreteras que comprende 2% a 15% en masa de la composición de asfalto y 85% a 98% en masa del agregado.
- 40 El polímero de la presente forma de realización puede utilizarse convenientemente asimismo en una composición para panel impermeabilizador de asfalto. Es decir, la utilización del polímero de la presente forma de realización hace posible mejorar la resistencia a la fractura por fatiga, la resistencia a la intemperie, la resistencia al agrietamiento a temperaturas bajas, resistencia al corrimiento y al goteo a temperaturas más elevadas, y resistencia a la carga de las láminas impermeabilizantes de asfalto.
- 45 En el caso de la preparación de una composición para láminas impermeabilizantes de asfalto, la cantidad añadida del polímero de la presente forma de realización es preferentemente superior a la de la composición de asfalto para la pavimentación de carreteras desde el punto de vista de la flexibilidad incrementada, la resistencia al agrietamiento a temperaturas más bajas, la resistencia al corrimiento y la resistencia al goteo a temperaturas más elevadas, y las resistencias incrementadas a la fatiga por flexión y a la intemperie. Específicamente, la proporción del polímero es preferentemente de 5% en masa o superior, más preferentemente de 7% en masa o superior, y todavía más preferentemente de 9% en masa o superior, respecto al total de 100% en masa de asfalto y el
- 50 polímero. Por otra parte, en términos de producibilidad de la composición, así como de economía, la proporción del polímero es preferentemente de 20% en masa o inferior, más preferentemente de 17% en masa o inferior, y todavía más preferentemente de 14% en masa o inferior.
- 55 Además del polímero de la presente forma de realización, pueden utilizarse diversos polímeros, agentes de pegajosidad, agentes ablandadores, antioxidantes, agentes protectores de la intemperie, rellenos inorgánicos, lubricantes, agentes desmoldeantes y agentes de reticulación, en la composición para láminas impermeabilizantes de asfalto según resulte necesario.
- 60 En el caso en que se instale una lámina impermeabilizante de asfalto a temperatura normal y en donde resulte necesario incrementar la funcionalidad a baja temperatura y reducir la viscosidad de la composición para la lámina impermeabilizante de asfalto para incrementar la instalabilidad, resulta preferido utilizar asfalto que presente una penetración elevada. La penetración puede medirse mediante el método descrito en los ejemplos, proporcionados a continuación. Como asfalto que presenta una penetración elevada, resulta preferido específicamente el asfalto
- 65 con una penetración de 80 o superior, más preferentemente de 100 o superior, incluso más preferentemente de 130 o superior, y todavía más preferentemente de 160 o superior.

En el caso de que se instale una lámina impermeabilizante de asfalto a una temperatura elevada mediante un método aplicado con antorcha y similar, resulta preferido utilizar asfalto que presenta una menor penetración que en el caso de la instalación a temperatura normal, de manera que no se reduzca excesivamente la viscosidad de la composición para láminas impermeabilizantes de asfalto. Específicamente, la penetración del asfalto en este caso es preferentemente de 30 (1/10 mm) o superior y de 150 (1/10 mm) o inferior, más preferentemente de 60 (1/10 mm) o superior y de 120 (1/10 mm) o inferior, y todavía más preferentemente de 80 o superior y de 100 o inferior.

Resulta preferido utilizar un agente ablandador en el caso en que resulte necesario incrementar la funcionalidad a baja temperatura de una lámina impermeabilizante de asfalto y reducir la viscosidad de la composición para lámina impermeabilizante de asfalto para incrementar la instalabilidad. El agente ablandador no se encuentra particularmente limitado, y desde el punto de vista de potenciar las propiedades físicas anteriores, resulta preferido el aceite, y resulta más preferido el aceite de proceso.

Además, puede utilizarse un relleno inorgánico según resulte necesario.

Entre los ejemplos de métodos para instalar una lámina impermeabilizante de asfalto se incluyen, aunque sin limitación, un método de soldadura térmica, un método aplicado con antorcha, un método autoadhesivo y un método combinado. La composición para la lámina impermeabilizante de asfalto, en la que se utiliza el polímero de la presente forma de realización, es altamente resistente al envejecimiento térmico y, por lo tanto, puede utilizarse convenientemente para un método de soldadura térmica y un método aplicado con antorcha.

El método para producir la composición de asfalto de la presente forma de realización no se encuentra particularmente limitado. Además, las condiciones al agitar una mezcla del polímero y asfalto no se encuentran particularmente limitadas y resulta preferido realizar la agitación a una temperatura de 160°C o superior y de 200°C e inferior (habitualmente de aproximadamente 180°C) y el tiempo de agitación es preferentemente de 30 minutos a 6 horas y más preferentemente de 2 a 3 horas. La velocidad de agitación se selecciona convenientemente según el aparato utilizado y es habitualmente de 100 ppm o superior y de 8,000 rpm o inferior.

Ejemplos

A continuación, se describe específicamente la presente forma de realización haciendo referencia a los ejemplos, aunque la presente forma de realización no se encuentra limitada en absoluto a los ejemplos.

Los métodos de medición de polímeros y composiciones de asfalto en los ejemplos y ejemplos comparativos son los siguientes:

<Contenido de unidad de monómero aromático de vinilo (contenido de estireno) en el polímero>

Se disolvió una cantidad específica de un polímero en cloroformo y se sometió a medición con un espectrofotómetro de UV (fabricado por Shimadzu Corporation, UV-2450) para calcular el contenido de una unidad de monómero aromático de vinilo (estireno) a partir de la intensidad pico de una longitud de onda de absorción (262 nm) que resulta de un compuesto aromático de vinilo (estireno) utilizando una curva de calibración.

<Contenido de bloque de polímero (A) en el polímero>

Se llevó a cabo la medición mediante el método de tetraóxido de osmio descrito en I.M. Kolthoff *et al.*, J. Polym. Sci. 1:429, 1946) utilizando un polímero antes de la hidrogenación. Se utilizó una solución de 0.1 g de ácido ósmico/125 ml de terc-butanol para la descomposición del polímero.

<Cantidad de enlaces vinilo en el polímero y tasa de hidrogenación de dobles enlaces en la unidad de monómero de dieno conjugado>

La cantidad de enlaces vinilo en un polímero y la tasa de hidrogenación de dobles enlaces en una unidad de monómero de dieno conjugado se midieron mediante análisis del espectro de resonancia magnética nuclear (RMN) bajo las condiciones siguientes.

La cantidad de enlaces vinilo y la tasa de hidrogenación se midieron utilizando una muestra de polímero hidrogenado. Se añadieron grandes cantidades de metanol a la solución de reacción poshidrogenación para permitir que el polímero hidrogenado precipitase para su recuperación.

A continuación, se extrajo el polímero hidrogenado con acetona y el extracto se secó al vacío para la utilización como muestra para la medición de RMN-1H.

Las condiciones de la medición de RMN-1H fueron las siguientes.

(Condiciones de medición)

- 5 Instrumento de medición: JNM-LA400 (fabricado por JEOL Ltd.)
 Solvente: cloroformo deuterado
 Muestras medidas: polímero muestreado antes y después de la hidrogenación
 Concentración de la muestra: 50 mg/ml
 Frecuencia de observación 400 MHz
 Referencia de desplazamiento químico: TMS (tetrametilsilano)
 10 Retraso de pulsos: 2.904 segundos
 Número de barridos: 64
 Anchura de pulsos: 45°
 Temperatura de medición: 26°C

15 <Peso molecular pico, peso molecular medio en peso, distribución de los pesos moleculares>

Se llevó a cabo la medición de cromatografía de permeación en gel (CPG) utilizando un aparato de medición fabricado por Waters. Se utilizó tetrahidrofurano como solvente y la temperatura de medición era de 35°C. Es decir, se determinó el peso molecular pico, el peso molecular medio en peso (el peso molecular en términos de poliestireno) y el peso molecular medio en número mediante la identificación de los pesos moleculares de los picos del cromatograma utilizando una curva de calibración determinada a partir de la medición de poliestireno estándar disponible comercialmente (generado utilizando el peso molecular pico del poliestireno estándar). Además, se determinó la distribución de pesos moleculares a partir de la proporción entre el peso molecular medio en peso y el peso molecular medio en número.

25

<Densidad aparente>

Se llenó un cilindro graduado de 250 ml con 20 g de un polímero que presentaba un contenido de humedad de 1% o inferior y se dejó caer libremente 5 veces desde una altura de 3 cm y se midió el volumen consecuente del polímero para calcular la densidad aparente. Por ejemplo, la densidad aparente calculada era de 0.2 g/ml en el caso de que el polímero presentase un volumen de 100 ml.

30

<Área superficial específica>

Se calculó el área superficial específica mediante el método multipunto BET utilizando la adsorción de nitrógeno (nombre del aparato: BELSORP-mini, fabricado por BEL Japan Inc.).

35

<Contenido de fracción polimerizada de monómero aromático de vinilo de cadena corta (contenido de vinilo de cadena corta)>

40

Se pasó oxígeno con una concentración de O₃ de 1.5% por una solución de diclorometano de un polímero a un caudal de 150 ml/min para la descomposición oxidante y el ozónido resultante se redujo mediante adición gota a gota a éter dietílico que había sido mezclado con hidruro de litio-aluminio. A continuación, se añadió gota a gota agua pura para la hidrólisis, se añadió carbonato de potasio para la precipitación salina y se llevó a cabo la filtración para obtener un componente hidrocarburo aromático de vinilo. Este componente hidrocarburo aromático de vinilo se sometió a medición mediante GPC. La proporción de superficies del pico resultante (la superficie de pico correspondiente a la fracción polimerizada de monómero aromático de vinilo de cadena corta/superficie total de pico) se calculó para determinar el contenido de fracción polimerizada de monómero aromático de vinilo de cadena corta en el polímero. Además, el generador de ozono utilizado era el modelo OT-31R-2 fabricado por Nippon Ozone Co., Ltd. Se llevó a cabo la medición de CPG utilizando un Waters 2487, cloroformo como solvente a un caudal de 1.0 ml/min a una temperatura de horno de columna de 35°C y 2 columnas Shodex Column K803L conectadas entre sí.

45

50

<Contenido de humedad en los gránulos>

55

El calentamiento se llevó a cabo en un analizador halógeno de humedad a 150°C durante 8 minutos para determinar la reducción de masa y se calculó el contenido de humedad según la fórmula siguiente.

60

$$\text{Contenido de humedad (\% en masa)} = \frac{\text{Reducción de masa por calentamiento}}{\text{(cantidad de humedad contenida en los gránulos)/Masa de los gránulos antes del calentamiento}} \times 100$$

<Tamaño de los gránulos>

65

Utilizando un agitador de tamices (Octagon Digital, fabricado por Seishin Enterprise Co., Ltd.), se colocó un tamiz con un tamaño de malla de 3.35 mm sobre la parte superior de un tamiz con un tamaño de malla de 0.425 mm; se introdujeron gránulos desde la parte superior del tamiz con un tamaño de malla de 3.35 mm y se agitaron durante

15 minutos; se midió la cantidad de gránulos que resultaban retenidos en los tamices respectivos y la cantidad de gránulos que pasaba a través de ambos tamices para calcular la proporción (% en masa) de gránulos que no pasaba por el tamiz con un tamaño de malla de 3.35 mm y la proporción (% en masa) de gránulos que presentaba un tamaño de gránulo de 0.425 a 3.35 mm. La proporción (% en masa) de gránulos que presentaba un tamaño de gránulo de 0.425 a 3.35 mm se indica como "Tamaño de partícula" en la tabla 1.

<Preparación de catalizador de hidrogenación>

Un recipiente de reacción purgado con nitrógeno se cargó con 2 l de ciclohexano purificado seco para disolver 40 mmoles de bis(η^5 -ciclopentadienil)titanio di-(p-tolilo) y 150 g de 1,2-polibutadieno con un peso molecular de aproximadamente 1,000 (una cantidad de enlaces 1,2-vinilo de aproximadamente 85%), después se añadió una solución de ciclohexano que contenía 60 mmoles de n-butil-litio para llevar a cabo una reacción a temperatura ambiente durante 5 minutos, inmediatamente se añadieron 40 mmoles de n-butanol y se agitaron, y la mezcla se almacenó a temperatura ambiente.

<Polímero 1>

Se llevó a cabo la polimerización mediante el método siguiente, utilizando un reactor de tanque con camisa con agitación y un volumen interno de 10 l.

Tras cargar el reactor con 10 partes en masa de ciclohexano, se ajustó la temperatura a 70°C, se añadió 0.125% en masa de n-butil-litio respecto a la masa de todos los monómeros (cantidad total del monómero butadieno y se introdujo el monómero estireno en el reactor), se añadieron 0.4 moles de N,N,N',N'-tetrametiletildiamina (en adelante denominada TMEDA) respecto a 1 ml de n-butil-litio, después se añadió una solución de ciclohexano que contenía 11 partes en masa de estireno como monómero (una concentración de monómero de 22% en masa) durante aproximadamente 3 minutos y se llevó a cabo una reacción durante 30 minutos, ajustando simultáneamente la temperatura interior del reactor a aproximadamente 70°C.

A continuación, se suministró continuamente cada uno de una solución de ciclohexano que contenía 19 partes en masa de butadieno (una concentración de monómero de 22% en masa) y una solución de ciclohexano que contenía 21 partes en masa de estireno (una concentración de monómero de 22% en masa) al reactor durante 6 minutos a una tasa constante (en adelante denominado primer suministro).

A continuación, se suministró continuamente al reactor una solución de ciclohexano que contenía 38 partes en masa de butadieno (una concentración de monómero de 22% en masa) durante 20 minutos a una tasa constante (en adelante denominada segundo suministro) y después se llevó a cabo la reacción durante 30 minutos. Durante el periodo, la temperatura interna del reactor se ajustó a aproximadamente 70°C.

A continuación, una solución de ciclohexano que contenía 11 partes en masa de estireno como monómero (una concentración de monómero de 22% en masa) se añadió adicionalmente durante aproximadamente 3 minutos y se llevó a cabo una reacción durante 30 minutos, ajustando simultáneamente la temperatura interna del reactor a aproximadamente 70°C para obtener un polímero.

A continuación, se añadió el catalizador de hidrogenación anteriormente mencionado al polímero resultante en una proporción de 90 ppm en términos de titanio sobre la base de la masa del polímero y se llevó a cabo una reacción de hidrogenación a una presión de hidrógeno de 0.7 MPa a una temperatura de 65°C. Tras terminar la reacción, se añadió metanol, después se añadió 0.3% en masa de octadecil-3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)propionato como estabilizador sobre la base de la masa del polímero, proporcionando un polímero hidrogenado (una tasa de hidrogenación de 83%), la densidad aparente y el área superficial específica se ajustaron mediante los procedimientos explicados en la tabla 2 y se obtuvo de esta manera el polímero 1.

<Polímero 2>

La polimerización se llevó a cabo mediante el mismo método que el polímero 1, excepto por los cambios siguientes: Se suministraron a la segunda etapa 58 partes en masa de butadieno (19 partes en masa en el primer suministro y 39 partes en masa en el segundo suministro) y 20 partes en masa de estireno.

A continuación, se llevó a cabo una reacción de hidrogenación en el polímero resultante de la misma manera que el polímero 1, con la excepción de que se añadió el catalizador de hidrogenación en una cantidad de 100 ppm en términos de titanio sobre la base de la masa del polímero, proporcionando un polímero de hidrogenación (una tasa de hidrogenación de 93%), seguido del ajuste de la densidad aparente y el área superficial específica mediante los procedimientos explicados en la tabla 2 y se obtuvo de esta manera el polímero 2.

<Polímero 3>

Se llevó a cabo la polimerización mediante el mismo método que el polímero 1, excepto por los cambios siguientes:

la cantidad de n-butil-litio suministrada era de 0.135% en masa, se añadieron 0.3 moles de TMEDA, 19 partes en masa de estireno se suministraron a la primera etapa, 45 partes en masa de butadieno (15 partes en masa en el primer suministro y 30 partes en masa en el segundo suministro) y 18 partes en masa de estireno se suministraron a la segunda etapa, el tiempo de adición del primer suministro fue de 5 minutos, el tiempo de adición del segundo suministro fue de 15 minutos, la temperatura interna del reactor era de 75°C y se suministraron a la tercera etapa 18 partes en masa de estireno.

A continuación, se llevó a cabo una reacción de hidrogenación en el polímero resultante de la misma manera que el polímero 1, con la excepción de que se añadió el catalizador de hidrogenación en una cantidad de 85 ppm en términos de titanio sobre la base de la masa del polímero, proporcionando un polímero de hidrogenación (una tasa de hidrogenación de 68%), seguido del ajuste de la densidad aparente y el área superficial específica mediante los procedimientos explicados en la tabla 2 y se obtuvo de esta manera el polímero 3.

<Polímero 4>

Se llevó a cabo la polimerización mediante el mismo método que el polímero 1, excepto por los cambios siguientes: la cantidad de n-butil-litio suministrada era de 0.13% en masa, se añadieron 0.2 moles de TMEDA, 13 partes en masa de estireno se suministraron a la primera etapa, 54 partes en masa de butadieno (18 partes en masa en el primer suministro y 36 partes en masa en el segundo suministro) y 20 partes en masa de estireno se suministraron a la segunda etapa, el tiempo de adición del primer suministro fue de 10 minutos, el tiempo de adición del segundo suministro fue de 15 minutos, la temperatura interna del reactor era de 65°C y se suministraron a la tercera etapa 13 partes en masa de estireno.

A continuación, se llevó a cabo una reacción de hidrogenación en el polímero resultante de la misma manera que el polímero 1, con la excepción de que se añadió el catalizador de hidrogenación en una cantidad de 85 ppm en términos de titanio sobre la base de la masa del polímero, proporcionando un polímero de hidrogenación (una tasa de hidrogenación de 72%), seguido del ajuste de la densidad aparente y el área superficial específica mediante los procedimientos explicados en la tabla 2 y se obtuvo de esta manera el polímero 4.

<Polímero 5>

Se llevó a cabo la polimerización mediante el mismo método que el polímero 1 y se obtuvo de esta manera un polímero.

No se llevó a cabo ninguna reacción de hidrogenación (una tasa de hidrogenación de 0%), se ajustaron la densidad aparente y el área superficial específica mediante los procedimientos explicados en la tabla 2 y se obtuvo de esta manera el polímero 5.

<Polímero 6>

La polimerización se llevó a cabo mediante el mismo método que el polímero 1, excepto por los cambios siguientes: Se suministraron 21 partes en masa de estireno a la primera etapa, 52 partes en masa de butadieno (17 partes en masa en el primer suministro y 35 partes en masa en el segundo suministro), siendo el tiempo de adición del primer suministro de 5 minutos y siendo el tiempo de adición del segundo suministro de 25 minutos, y se suministraron 6 partes en masa de estireno a la segunda etapa, la temperatura interna del reactor era de 65°C y se suministraron 21 partes en masa de estireno a la tercera etapa.

A continuación, se llevó a cabo una reacción de hidrogenación en el polímero resultante de la misma manera que el polímero 1, con la excepción de que se añadió el catalizador de hidrogenación en una cantidad de 100 ppm en términos de titanio sobre la base de la masa del polímero, proporcionando un polímero de hidrogenación (una tasa de hidrogenación de 96%), seguido del ajuste de la densidad aparente y el área superficial específica mediante los procedimientos explicados en la tabla 2 y se obtuvo de esta manera el polímero 6.

<Polímero 7>

Se llevó a cabo la polimerización mediante el mismo método que el polímero 1, excepto por los cambios siguientes: la cantidad de n-butil-litio suministrada era de 0.135% en masa, se añadieron 0.35 moles de TMEDA, 12 partes en masa de estireno se suministraron a la primera etapa, 60 partes en masa de butadieno (20 partes en masa en el primer suministro y 40 partes en masa en el segundo suministro), siendo el tiempo de adición del primer suministro de 5 minutos y siendo el tiempo de adición del segundo suministro de 15 minutos, y se suministraron 17 partes en masa de estireno a la segunda etapa, la temperatura interna del reactor era de 70°C y se suministraron a la tercera etapa 11 partes en masa de estireno.

A continuación, se llevó a cabo la reacción de hidrogenación en el polímero resultante de la misma manera que en el polímero 1, proporcionando un polímero hidrogenado (una tasa de hidrogenación de 80%), seguido del ajuste de la densidad aparente y el área superficial específica mediante los procedimientos explicados en la tabla 2 y se

obtuvo de esta manera el polímero 7.

<Polímero 8>

5 La polimerización se llevó a cabo mediante el mismo método que el polímero 1, excepto por los cambios siguientes:
Se añadieron 0.2 moles de TMEDA, se suministraron 13 partes en masa de estireno a la primera etapa, 50 partes
en masa de butadieno (16 partes en masa en el primer suministro y 34 partes en masa en el segundo suministro),
siendo el tiempo de adición del primer suministro de 4 minutos y siendo el tiempo de adición del segundo suministro
de 40 minutos, y se suministraron 25 partes en masa de estireno a la segunda etapa y se suministraron 12 partes
10 en masa de estireno a la tercera etapa.

A continuación, se llevó a cabo la reacción de hidrogenación en el polímero resultante de la misma manera que en
el polímero 1, proporcionando un polímero hidrogenado (una tasa de hidrogenación de 84%), seguido del ajuste
de la densidad aparente y el área superficial específica mediante los procedimientos explicados en la tabla 2 y se
15 obtuvo de esta manera el polímero 8.

<Polímero 9>

20 La polimerización se llevó a cabo mediante el mismo método que el polímero 1, excepto por los cambios siguientes:
la cantidad de n-butil-litio suministrada era de 0.13% en masa, no se añadió TMEDA, se suministraron 18 partes
en masa de estireno a la primera etapa, 65 partes en masa de butadieno se suministraron a la segunda etapa sin
adición de estireno y se suministraron a la tercera etapa 17 partes en masa de estireno.

25 No se llevó a cabo ninguna reacción de hidrogenación (una tasa de hidrogenación de 0%), se ajustaron la densidad
aparente y el área superficial específica mediante los procedimientos explicados en la tabla 2 y se obtuvo de esta
manera el polímero 9.

<Polímero 10>

30 Se llevó a cabo la polimerización mediante el mismo método que el polímero 1, excepto por los cambios siguientes:
la cantidad de n-butil-litio suministrada era de 0.115% en masa, se suministraron 12 partes en masa de estireno a
la primera etapa, 54 partes en masa de butadieno (18 partes en masa en el primer suministro y 36 partes en masa
en el segundo suministro) y se suministraron 23 partes en masa de estireno a la segunda etapa y se suministraron
35 11 partes en masa de estireno a la tercera etapa.

A continuación, se llevó a cabo una reacción de hidrogenación en el polímero resultante de la misma manera que
el polímero 1, con la excepción de que se añadió el catalizador de hidrogenación en una cantidad de 100 ppm en
términos de titanio sobre la base de la masa del polímero, proporcionando un polímero de hidrogenación (una tasa
de hidrogenación de 90%), seguido del ajuste de la densidad aparente y el área superficial específica mediante los
40 procedimientos explicados en la tabla 2 y se obtuvo de esta manera el polímero 10.

<Polímero 11>

45 Se llevó a cabo la polimerización mediante el mismo método que el polímero 1, excepto por los cambios siguientes:
la cantidad de n-butil-litio suministrada era de 0.120% en masa sobre la base de la masa de todos los monómeros
(la cantidad total de monómeros butadieno y monómeros estireno introducidos en el reactor), se suministraron 21
partes en masa de estireno a la primera etapa, 52 partes en masa de butadieno (17 partes en masa en el primer
suministro y 35 partes en masa en el segundo suministro), siendo el tiempo de adición del primer suministro de 5
minutos y siendo el tiempo de adición del segundo suministro de 25 minutos, y se suministraron 6 partes en masa
50 de estireno a la segunda etapa, la temperatura interna del reactor era de 65°C y se suministraron a la tercera etapa
20 partes en masa de estireno.

A continuación, se llevó a cabo una reacción de hidrogenación en el polímero resultante de la misma manera que
el polímero 1, con la excepción de que se añadió el catalizador de hidrogenación en una cantidad de 100 ppm en
términos de titanio sobre la base de la masa del polímero, proporcionando un polímero de hidrogenación (una tasa
de hidrogenación de 96%), seguido del ajuste de la densidad aparente y el área superficial específica mediante los
55 procedimientos explicados en la tabla 2 y se obtuvo de esta manera el polímero 11.

<Polímero 12>

60 La polimerización se llevó a cabo mediante el mismo método que el polímero 1, excepto por los cambios siguientes:
se suministraron a la segunda etapa 59 partes en masa de butadieno (20 partes en masa en el primer suministro
y 39 partes en masa en el segundo suministro) y se suministraron a la segunda etapa 20 partes en masa de
estireno y se suministraron a la tercera etapa 10 partes en masa de estireno.

65 A continuación, se añadió 1,3-dimetil-2-imidazolidinona de manera que se alcanzasen 0.95 moles por mol de n-

butil-litio y se hicieron reaccionar durante 25 minutos.

5 A continuación, se llevó a cabo la reacción de hidrogenación de la misma manera que en el polímero 1, proporcionando un polímero hidrogenado (una tasa de hidrogenación de 85%), seguido del ajuste de la densidad aparente y el área superficial específica mediante los procedimientos explicados en la tabla 2 y se obtuvo de esta manera el polímero 12.

<Polímero 13>

10 La polimerización se llevó a cabo mediante el mismo método que el polímero 1, excepto por los cambios siguientes: se suministró n-butil-litio 0.105% en masa respecto a la masa de todos los monómeros (la cantidad total de monómeros de butadieno y monómeros de estireno introducidos en el reactor), 58 partes en masa de butadieno (20 partes en masa en el primer suministro y 38 partes en masa en el segundo suministro) y se suministraron 21 partes en masa de estireno a la segunda etapa y se suministraron 10 partes en masa de estireno a la tercera etapa.

15 A continuación, se llevó a cabo una reacción de hidrogenación en el polímero resultante de la misma manera que el polímero 1, con la excepción de que se añadió el catalizador de hidrogenación en una cantidad de 80 ppm en términos de titanio sobre la base de la masa del polímero, proporcionando un polímero de hidrogenación (una tasa de hidrogenación de 65%), seguido del ajuste de la densidad aparente y el área superficial específica mediante los procedimientos explicados en la tabla 2 y se obtuvo de esta manera el polímero 13.

<Polímero 14>

25 La polimerización se llevó a cabo mediante el mismo método que el polímero 1, excepto por los cambios siguientes: se suministró n-butil-litio 0.115% en masa respecto a la masa de todos los monómeros (la cantidad total de monómeros de butadieno y monómeros de estireno introducidos en el reactor), y 58 partes en masa de butadieno (19 partes en masa en el primer suministro y 39 partes en masa en el segundo suministro) y se suministraron 20 partes en masa de estireno a la segunda etapa.

30 A continuación, se llevó a cabo una reacción de hidrogenación en el polímero resultante de la misma manera que el polímero 1, con la excepción de que se añadió el catalizador de hidrogenación en una cantidad de 100 ppm en términos de titanio sobre la base de la masa del polímero, proporcionando un polímero de hidrogenación (una tasa de hidrogenación de 91%), seguido del ajuste de la densidad aparente y del área superficial específica mediante los procedimientos explicados en la tabla 2 y se obtuvo de esta manera el polímero 14.

35 <Polímero 15>

40 La polimerización se llevó a cabo mediante el mismo método que el polímero 1, excepto por los cambios siguientes: se suministró n-butil-litio 0.120% en masa respecto a la masa de todos los monómeros (la cantidad total de monómeros de butadieno y monómeros de estireno introducidos en el reactor), y 59 partes en masa de butadieno (20 partes en masa en el primer suministro y 39 partes en masa en el segundo suministro) y se suministraron 21 partes en masa de estireno a la segunda etapa.

45 A continuación, se llevó a cabo una reacción de hidrogenación en el polímero resultante de la misma manera que el polímero 1, con la excepción de que se añadió el catalizador de hidrogenación en una cantidad de 100 ppm en términos de titanio sobre la base de la masa del polímero, proporcionando un polímero de hidrogenación (una tasa de hidrogenación de 90%), seguido del ajuste de la densidad aparente y del área superficial específica mediante los procedimientos explicados en la tabla 2 y se obtuvo de esta manera el polímero 15.

50 <Polímero 16>

55 La polimerización se llevó a cabo mediante el mismo método que el polímero 1, excepto por los cambios siguientes: se suministró n-butil-litio 0.090% en masa respecto a la masa de todos los monómeros (la cantidad total de monómeros de butadieno y monómeros de estireno introducidos en el reactor), y 59 partes en masa de butadieno (20 partes en masa en el primer suministro y 39 partes en masa en el segundo suministro) y se suministraron 21 partes en masa de estireno a la segunda etapa.

60 A continuación, se llevó a cabo una reacción de hidrogenación en el polímero resultante de la misma manera que el polímero 1, con la excepción de que se añadió el catalizador de hidrogenación en una cantidad de 100 ppm en términos de titanio sobre la base de la masa del polímero, proporcionando un polímero de hidrogenación (una tasa de hidrogenación de 94%), seguido del ajuste de la densidad aparente y del área superficial específica mediante los procedimientos explicados en la tabla 2 y se obtuvo de esta manera el polímero 16.

<Polímeros 17, 24 y 25>

65 Se utilizó un reactor de tanque con camisa y se cargó con una cantidad predeterminada de ciclohexano y la

temperatura interna del reactor se ajustó a 60°C.

5 A continuación, se añadió n-butil-litio de la parte inferior del reactor, de manera que alcanzase 0.095 partes en masa respecto a 100 partes en masa de todos los monómeros (la cantidad total de monómeros de butadieno y monómeros de estireno introducidos en el reactor).

Además, se añadió una solución de ciclohexano de N,N,N',N'-tetrametilén-diamina de manera que alcanzase 0.35 moles por mol de n-butil-litio.

10 A continuación, para la reacción de polimerización de la primera etapa, se suministró una solución de ciclohexano que contenía 10 partes en masa de estireno como monómero (una concentración de monómero de 15% en masa) durante aproximadamente 10 minutos y se ajustó la temperatura interna del reactor a 65°C. Tras terminar el suministro, se llevó a cabo una reacción durante 15 minutos.

15 A continuación, para la reacción de polimerización de la segunda etapa, se suministró continuamente en el reactor una solución de ciclohexano que contenía 59 partes en masa de butadieno (una concentración de monómero de 15% en masa) y una solución de ciclohexano que contenía 21 partes en masa de estireno (una concentración de monómero de 15% en masa) durante 60 minutos a una tasa constante, y tras la terminación del suministro, se llevó a cabo una reacción durante 15 minutos.

20 A continuación, para la reacción de polimerización de la tercera etapa, se suministró una solución de ciclohexano que contenía 10 partes en masa de estireno (una concentración de monómero de 15% en masa) durante aproximadamente 10 minutos y se ajustó la temperatura interna del reactor a 65°C. Tras terminar el suministro, se llevó a cabo una reacción durante 15 minutos.

25 A continuación, se añadió el catalizador de hidrogenación anterior al polímero resultante en una cantidad de 100 ppm en términos de titanio sobre la base de la masa del polímero y se llevó a cabo una reacción de hidrogenación a una presión de hidrógeno de 0.7 MPa a una temperatura de 65°C.

30 Tras terminar la reacción, se añadió una solución acuosa de metanol y, a continuación, se añadió octadecil-3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)propionato como estabilizador en una cantidad de 0.1% en masa respecto a la masa del polímero. La densidad aparente y el área superficial específica del polímero hidrogenado obtenidos de esta manera se ajustaron mediante los procedimientos explicados en la tabla 2 y, de esta manera, se obtuvieron los polímeros 17, 24 y 25.

35 <Polímero 18>

40 En la reacción de polimerización de la segunda etapa, se suministró una solución de ciclohexano que contenía 60 partes en masa de butadieno (una concentración de monómero de 20% en masa) y una solución de ciclohexano que contenía 20 partes en masa de estireno (una concentración de monómero de 20% en masa) en 3 partes divididas a intervalos de 15 minutos.

45 Otras condiciones para llevar a cabo la polimerización y la hidrogenación eran iguales que para el polímero 17, se ajustó la densidad aparente y el área superficial específica mediante los procedimientos explicados en la tabla 2 y, de esta manera, se obtuvo el polímero 18.

<Polímero 19>

50 En la reacción de polimerización de la segunda etapa, se suministraron por completo al inicio y juntos una solución de ciclohexano que contenía 59 partes en masa de butadieno (una concentración de monómero de 25% en masa) y una solución de ciclohexano que contenía 21 partes en masa de estireno (una concentración de monómero de 25% en masa). Otras condiciones para llevar a cabo la polimerización y la hidrogenación eran iguales que para el polímero 17, se ajustó la densidad aparente y el área superficial específica mediante los procedimientos explicados en la tabla 2 y, de esta manera, se obtuvo el polímero 19.

55 <Polímero 20>

60 Se añadió n-butil-litio desde la parte del fondo del reactor de manera que alcanzasen 0.070 partes en masa respecto a 100 partes en masa de todos los monómeros (la cantidad total de monómeros de butadieno y de monómeros de estireno introducidos en el reactor), la temperatura de polimerización era de 55°C y en la reacción de polimerización de la segunda etapa, se suministraron continuamente una solución de ciclohexano que contenía 52 partes en masa de butadieno (una concentración de monómero de 15% en masa) y una solución de ciclohexano que contenía 28 partes en masa de estireno (una concentración de monómero de 15% en masa) al reactor durante 80 minutos a una tasa constante. Otras condiciones para llevar a cabo la polimerización y la hidrogenación eran iguales que para el polímero 17, se ajustó la densidad aparente y el área superficial específica mediante los procedimientos explicados en la tabla 2 y, de esta manera, se obtuvo el polímero 20.

65

<Polímeros 21 y 22>

5 La temperatura de polimerización era de 60°C; la cantidad de estireno era de 11 partes en masa en la reacción de polimerización de la primera etapa y 11 partes en masa en la reacción de polimerización de la tercera etapa, y en la reacción de polimerización de la segunda etapa, se suministró continuamente al reactor una solución de ciclohexano que contenía 57 partes en masa de butadieno (una concentración de monómero de 15% en masa) y una solución de ciclohexano que contenía 21 partes en masa de estireno (una concentración de monómero de 15% en masa) durante 60 minutos a una tasa constante. Otras condiciones para llevar a cabo la polimerización eran iguales que para el polímero 17, se ajustó la densidad aparente y el área superficial específica mediante los procedimientos explicados en la tabla 2 y, de esta manera, se obtuvieron los polímeros 21 y 22.

15 La hidrogenación se llevó a cabo únicamente del polímero 21 de la misma manera que del polímero 17 y no se llevó a cabo la hidrogenación del polímero 22.

<Polímero 23>

20 Se añadió n-butil-litio de manera que alcanzase 0.11 partes en masa respecto a 100 partes en masa de todos los monómeros (la cantidad de monómeros de butadieno y monómeros de estireno introducidos en el reactor).

25 Además, en la reacción de polimerización de la segunda etapa, se suministró continuamente en el reactor una solución de ciclohexano que contenía 60 partes en masa de butadieno (una concentración de monómero de 15% en masa) y una solución de ciclohexano que contenía 20 partes en masa de estireno (una concentración de monómero de 15% en masa) durante 60 minutos a una tasa constante. Otras condiciones para llevar a cabo la polimerización y la hidrogenación eran iguales que para el polímero 17, se ajustó la densidad aparente y el área superficial específica mediante los procedimientos explicados en la tabla 2 y, de esta manera, se obtuvo el polímero 23.

<Polímero 26>

30 En la reacción de polimerización de la segunda etapa, se suministró una solución de ciclohexano que contenía 60 partes en masa de butadieno (una concentración de monómero de 20% en masa) y una solución de ciclohexano que contenía 21 partes en masa de estireno (una concentración de monómero de 20% en masa) en 3 partes divididas a intervalos de 15 minutos. A continuación, para la reacción de polimerización de la tercera etapa, se suministró una solución de ciclohexano que contenía 9 partes en masa de estireno (una concentración de monómero de 15% en masa) durante aproximadamente 10 minutos y se ajustó la temperatura interna del reactor a 65°C. Tras terminar el suministro, se llevó a cabo una reacción durante 15 minutos. A continuación, se añadió 1,3-dimetil-2-imidazolidinona de manera que se alcanzasen 0.95 moles por mol de n-butil-litio y se hicieron reaccionar durante 25 minutos.

40 Otras condiciones para llevar a cabo la polimerización y la hidrogenación eran iguales que para el polímero 17, se ajustó la densidad aparente y el área superficial específica mediante los procedimientos explicados en la tabla 2 y, de esta manera, se obtuvo el polímero 26.

<Polímero 27>

50 Se añadió n-butil-litio de manera que alcanzase 0.060 partes en masa respecto a 100 partes en masa de todos los monómeros (la cantidad de monómeros de butadieno y monómeros de estireno introducidos en el reactor). La temperatura de polimerización era de 60°C; la cantidad de estireno era de 10 partes en masa en la reacción de polimerización de la primera etapa y 10 partes en masa en la reacción de polimerización de la tercera etapa, y en la reacción de polimerización de la segunda etapa, se suministró continuamente al reactor una solución de ciclohexano que contenía 58 partes en masa de butadieno (una concentración de monómero de 15% en masa) y una solución de ciclohexano que contenía 22 partes en masa de estireno (una concentración de monómero de 15% en masa) durante 60 minutos a una tasa constante. Otras condiciones para llevar a cabo la polimerización de la misma manera que con el polímero 17 y se produjo de esta manera un polímero. Otras condiciones para llevar a cabo la polimerización y la hidrogenación eran iguales que para el polímero 17, se ajustó la densidad aparente y el área superficial específica mediante los procedimientos explicados en la tabla 2 y, de esta manera, se obtuvo el polímero 27.

60 La tabla 3 muestra las condiciones de reacción en la operación de ajuste del contenido de fracciones polimerizadas de monómero aromático de vinilo de cadena corta en el bloque de polímero (B).

Se confirmó que los polímeros 1 a 27, que habían sido sometidos al procedimiento 3, presentaban un contenido de humedad de 1% en masa o inferior.

[Tabla 1]

Polímero	Contenido de estireno (% en masa)	Contenido de bloque de polímero (A) (% en masa)	Tasa de hidrogenación (% en moles)	Cantidad de enlaces de vinilo (% en moles)	Peso molecular pico (x10,000)	Mw (x10,000)	Mw/Mn	Densidad aparente (g/ml)	Área superficial específica (m ² /g)	Tamaño de partícula (%)	Contenido de vinilo de cadena corta (% en masa)
Polímero 1	43	22	83	29	19	17	1.1	0.27	0.18	49	91
Polímero 2	42	22	93	32	19	17	1.1	0.33	0.20	67	95
Polímero 3	55	37	68	31	16	14	1.1	0.27	0.19	66	73
Polímero 4	46	26	72	21	18	16	1.1	0.25	0.21	70	47
Polímero 5	43	22	0	31	19	17	1.1	0.26	0.18	36	92
Polímero 6	48	42	96	32	19	17	1.1	0.28	0.20	81	93
Polímero 7	40	23	80	26	16	14	1.1	0.50	0.30	55	82
Polímero 8	50	25	84	22	19	17	1.1	0.50	0.31	60	48
Polímero 9	35	35	0	20	18	16	1.1	0.30	0.23	63	0
Polímero 10	46	23	90	29	20	19	1.1	0.33	0.62	88	90
Polímero 11	47	41	96	31	20	18	1.1	0.29	0.04	90	90
Polímero 12	41	21	85	30	18	17	1.1	0.26	0.20	70	90
Polímero 13	42	21	65	31	23	21	1.1	0.29	0.20	60	92
Polímero 14	42	22	91	30	19	17	1.1	0.26	0.43	30	90
Polímero 15	42	21	90	31	19	17	1.1	0.28	0.40	88	90
Polímero 16	42	21	94	30	24	22	1.1	0.21	0.50	34	90
Polímero 17	41	20	99	29	19	17	1.21	0.31	0.45	60	94
Polímero 18	40	20	95	28	19	17	1.21	0.29	0.43	55	78
Polímero 19	41	20	97	29	19	17	1.21	0.31	0.45	68	47
Polímero 20	48	20	96	29	23	22	1.04	0.27	0.51	82	88
Polímero 21	43	22	83	29	18	17	1.10	0.36	0.40	47	91
Polímero 22	43	22	0	31	19	17	1.10	0.38	0.38	28	92
Polímero 23	40	20	99	26	16	14	1.04	0.50	0.08	88	88
Polímero 24	41	20	99	29	19	17	1.21	0.38	0.09	90	94
Polímero 25	41	20	99	29	19	17	1.21	0.15	0.58	70	94
Polímero 26	40	19	95	28	19	17	1.19	0.30	0.43	53	79
Polímero 27	42	20	97	31	24	22	1.11	0.21	0.50	33	91

[Tabla 2]

	Procedimiento 1			Procedimiento 2				
	Contenido de humedad de los gránulos (% en masa)	Tamaño de gránulo que no pasa por la malla de 3.35 mm (% en masa)	Temperatura del orificio de descarga Primera etapa (°C)	Temperatura del orificio de descarga Segunda etapa (°C)	Diámetro de la matriz (mm)	Presión de la resina (MPa)	Contenido de humedad de los gránulos en el orificio de descarga de segunda etapa (% en masa)	Área superficial específica (m ² /g)
Polímero 1	75	85	94	165	6	3	5.9	0.18
Polímero 2	67	80	100	170	5	3	4.4	0.20
Polímero 3	75	80	102	140	6	3	6.0	0.19
Polímero 4	72	85	98	161	5	3	3.0	0.21
Polímero 5	71	90	110	143	6	3	3.7	0.18
Polímero 6	80	80	99	155	4	2.6	4.2	0.20
Polímero 7	77	80	125	160	6	2.8	3.1	0.30
Polímero 8	69	85	125	142	5	3.2	2.0	0.31
Polímero 9	80	80	96	151	5	3	5.8	0.23
Polímero 10	83	90	107	130	2	3.8	10	0.62
Polímero 11	85	80	102	153	2	2.8	4.0	0.04
Polímero 12	73	85	96	165	5	3	5.5	0.20
Polímero 13	69	80	100	151	4	3	5.6	0.20
Polímero 14	75	85	105	160	4	4	5.7	0.43
Polímero 15	71	80	103	153	2	3.6	6.3	0.40
Polímero 16	75	90	107	157	3	5	6.0	0.50
Polímero 17	65	75	104	160	4	4.2	8.5	0.45
Polímero 18	62	70	110	165	4	4	7.5	0.43
Polímero 19	65	70	108	168	4	4.3	7.5	0.45
Polímero 20	67	60	105	162	3	5.2	7	0.51
Polímero 21	60	70	102	162	4	3.6	8	0.40
Polímero 22	60	75	110	165	4	3.3	8.5	0.38
Polímero 23	30	80	125	185	2	2.6	2	0.08
Polímero 24	32	70	120	177	2	2.7	2.8	0.09
Polímero 25	80	75	96	135	3	4.4	19.5	0.58
Polímero 26	63	70	109	165	4	4	7.5	0.43
Polímero 27	74	90	110	159	3	5	6.1	0.50

[Tabla 3]

	Primer suministro Tiempo de adición (min)	Segundo suministro Tiempo de adición (min)	Tercer suministro Tiempo de adición (min)	Temperatura interna del reactor (°C)
Polímero 1	6	20	-	70
Polímero 2	6	20	-	70
Polímero 3	5	15	-	75
Polímero 4	10	15	-	65
Polímero 5	6	20	-	70
Polímero 6	5	25	-	65
Polímero 7	5	15	-	65
Polímero 8	4	40	-	70
Polímero 9	-	-	-	70
Polímero 10	6	20	-	70
Polímero 11	5	25	-	70
Polímero 12	6	20	-	70
Polímero 13	6	20	-	70
Polímero 14	6	20	-	70
Polímero 15	6	20	-	70
Polímero 16	6	20	-	70
Polímero 17	60	-	-	65
Polímero 18	15	15	15	65
Polímero 19	0	-	-	65
Polímero 20	80	-	-	65
Polímero 21	60	-	-	65
Polímero 22	60	-	-	65
Polímero 23	60	-	-	65
Polímero 24	60	-	-	65
Polímero 25	60	-	-	65
Polímero 26	15	15	15	65
Polímero 27	60	-	-	65

<Preparación de composición de asfalto>

5 En los ejemplos y ejemplos comparativos, se produjeron composiciones de asfalto de la manera siguiente (el ejemplo 4 y el ejemplo 16 son ejemplos de referencia). Se cargó una lata de metal de 750 ml con 500 g de asfalto simple 60-80 (fabricado por Nippon Oil Corporation) y la lata de metal se sumergió suficientemente en un baño de aceite a 180°C. A continuación, se añadieron 3.5 partes en masa de un polímero mostrado en las tablas 5 y 6 bajo
10 agitación en partes pequeñas a 100 partes en masa del asfalto fundido. Tras completar la adición, se llevó a cabo la agitación a una velocidad de giro de 6,000 rpm durante 90 minutos y, de esta manera, se prepararon las composiciones de asfalto de los ejemplos 1 a 6, 11 a 18 y 22 a 25 y de los ejemplos comparativos 1 a 8. Además, se prepararon las composiciones de asfalto de los ejemplos 26 a 30 y de los ejemplos comparativos 9 a 11 de la misma manera que anteriormente, con la excepción de que se utilizaron los polímeros mostrados en la tabla 7 en
15 una cantidad de 8 partes en masa.

Las composiciones de asfalto de los ejemplos 7 y 8 se prepararon de la misma manera que en el ejemplo 1, con la excepción de que, en el procedimiento de adición de un polímero, se añadieron 3.5 partes en masa de una mezcla de polímero 1 y SBS (proporción de mezcla: polímero 1/SBS=40 partes en masa/60 partes en masa) y, después, se llevó a cabo agitación durante 180 minutos. Además, las composiciones de asfalto de los ejemplos 19 y 20 se prepararon de la misma manera que en el ejemplo 14, con la excepción de que se añadieron 3.5 partes en masa de una mezcla de polímero 17 y SBS (proporción de mezcla: polímero 17/SBS=40 partes en masa/60 partes en masa) y, después, se llevó a cabo agitación durante 180 minutos.

25 Además, se preparó la composición de asfalto del ejemplo 9 mediante el mismo método que el ejemplo 8, con la excepción de que se añadieron 3.5 partes en masa de una mezcla de polímero 1 y SBS (proporción de mezcla: polímero 1/SBS=60 partes en masa/40 partes en masa). Además, se preparó la composición de asfalto del ejemplo 21 mediante el mismo método que el ejemplo 20, con la excepción de que se añadieron 3.5 partes en masa de una mezcla de polímero 17 y SBS (proporción de mezcla: polímero 17/SBS=60 partes en masa/40 partes en masa).

30 Al igual que para los ejemplos 7 a 9 y 19 a 21, se utilizó SBS de la manera siguiente.

Ejemplos 7 y 19: Kraton D1184 (un polímero SBS radical con un contenido de estireno de 30%, un contenido de dibloque de 14.5% y un peso molecular medio en peso de 400,000 en términos de poliestireno).

Ejemplos 8 a 9 y 20 a 21: Kraton D1101 (un polímero SBS lineal con un contenido de estireno de 31%, un contenido de dibloque de 17.0% y un peso molecular medio en peso de 180,000 en términos de poliestireno).

5 Además, se preparó la composición de asfalto del ejemplo 10 de manera que en el procedimiento de adición de un polímero, se añadieron 3.5 partes en masa de polímero 13 en partes pequeñas bajo agitación respecto a 100 partes en masa de asfalto, tras completar la adición, se llevó a cabo la agitación a una velocidad de giro de 6,000 rpm durante 90 minutos, después se añadieron 0.2 partes en masa de azufre y se llevó adicionalmente la agitación durante 60 minutos.

10

<Preparación de mezcla de asfalto>

Se mezcló una composición de asfalto tal como se obtuvo en los ejemplos 1 a 25 y en los ejemplos comparativos 1 a 8, y se mezcló un agregado en una cantidad total de mezcla de 10 kg utilizando un mezclador de laboratorio dotado de calentador con un volumen de 27 litros y, de esta manera, se obtuvo una mezcla de asfalto para la pavimentación de carreteras en forma de una mezcla de granulometría densa. Es decir, se utilizó un agregado con una proporción de mezcla de piedra triturada del n° 6/piedra triturada del n° 7/arena triturada/arena fina/piedra en polvo de 36/19/27/12/6 (%) y se mezclaron 5.5 partes en masa de la composición de asfalto y 94.5 partes en masa del agregado. El agregado utilizado era piedra triturada y arena triturada de Iwafune-machi, Shimotsuga-gun, prefectura de Tochigi, arena fina de Sakae-machi, Imba-gun, prefectura de Chiba, y piedra en polvo de Yamasugecho, Sanoshi, prefectura de Tochigi. La distribución de tamaños de partícula del agregado utilizado en la mezcla de asfalto se muestra en la tabla 4, a continuación.

15

20

[Tabla 4]

25

Agregado	Porcentaje que pasaba (%)	
Malla del tamiz (mm)	19	100
	13.2	99.6
	4.75	64.2
	2.36	43.1
	0.6	27
	0.3	19.7
	0.15	9.9
	0.075	6.1
Cantidad de composición de asfalto (% en masa)	5.5	

Más específicamente, la operación de mezcla fue la siguiente. Es decir, en primer lugar, se introdujeron 94.5 partes en masa del agregado de granulometría densa con un tamaño de partícula predeterminado en un mezclador y se mezclaron en seco durante 25 segundos, después se introdujeron 5.5 partes en masa de la composición de asfalto obtenida en el ejemplo 1 en el mezclador, se llevó a cabo la mezcla en húmedo durante 50 segundos y se obtuvo de esta manera una mezcla de asfalto de granulometría densa. Se llevó a cabo tanto la mezcla en seco como la mezcla final a una temperatura de mezcla de 177°C.

30

<Características de las composiciones de asfalto y otras>

35

Se midieron diversas propiedades físicas de las composiciones de asfalto o mezclas de asfalto mediante los métodos siguientes. Se muestran los resultados en las tablas 5 a 7. Además, la tabla 7 muestra asimismo los resultados de la evaluación de la resistencia a la intemperie y la adhesión de los polímeros 1 a 27.

40

<Punto de reblandecimiento (método del anillo y bola)>

Se midió el punto de reblandecimiento de las composiciones de asfalto de acuerdo con JIS-K 2207. Se llenó un anillo prescrito con una muestra y se mantuvo horizontalmente dentro de una solución de glicerina, se introdujo una bola de 3.5 g en el centro de la muestra, se elevó la temperatura de la solución a una tasa de 5°C/min y se midió la temperatura al entrar en contacto la muestra con la placa de fondo del soporte del anillo debido al peso de la bola.

45

<Viscosidad de fusión>

50

La medición se llevó a cabo con un viscosímetro de Brookfield a 160°C.

<Penetración>

55

Se determinó la penetración según JIS-K 2207 mediante la medición de la longitud de penetración de una aguja definida durante 5 segundos en la muestra mantenida a 25°C en un baño de agua a temperatura constante.

<Elongación>

5 Según JIS-K 2207, la muestra se vertió en una forma, realizada en una forma prescrita, y después se mantuvo a 15°C en un baño de agua a temperatura constante. A continuación, la muestra se estiró a una tasa de 5 cm/min. Se midió la distancia de elongación de la muestra hasta romper la muestra.

<Dispersabilidad>

10 Se midió el diámetro de medio de partícula del polímero en la composición de asfalto inmediatamente después del ajuste. Respecto al método de medición, se realizó la observación utilizando la luz transmitida mediante un microscopio digital. El aparato de medición utilizado era un microscopio digital VHX-2000 fabricado por KEYENCE CORPORATION. Las condiciones de medición fueron las siguientes:

15 Temperatura de medición: 25°C

Magnificación: 1,000

20 Modo de medición: Luz transmitida

25 Método de ajuste de las muestras: Se colocaron 10 mg de composición de asfalto sobre un portaobjetos de vidrio y se dejó en reposo durante 20 segundos sobre una placa caliente a 180°C para fundirlos. A continuación, se colocó un cubreobjetos de vidrio sobre la composición de asfalto fundido para extender en una capa delgada la composición. Se dejó en reposo a temperatura ambiente durante 30 minutos y se observó utilizando el microscopio digital. A menor diámetro medio de partícula (el diámetro de las partículas dispersadas), menor tiempo hasta la disolución en el asfalto y hasta la demostración del rendimiento y, por lo tanto, mejor evaluación.

<Estabilidad de almacenamiento a temperatura elevada (características de separación)>

30 Inmediatamente después de la producción de una composición de asfalto, ésta se vertió en el límite superior de una lata de aluminio con un diámetro interior de 50 mm y una altura de 130 mm y se calentó durante 24 horas en un horno a 180°C. A continuación, se extrajo la lata de aluminio y se enfrió naturalmente. A continuación, la composición de asfalto enfriada hasta la temperatura ambiente se cortó a 4 cm del borde inferior y a 4 cm del borde superior, se midieron los puntos de reblandecimiento respectivos de la parte de capa superior y de la parte de capa inferior, y se consideró que la diferencia entre los puntos de reblandecimiento era una medida de la estabilidad de almacenamiento a temperatura elevada. A menor diferencia de puntos de reblandecimiento, mejor evaluación de la estabilidad de almacenamiento a temperatura elevada.

<Elongación a temperatura baja>

40 Se midió de acuerdo con JIS-K 2207 la elongación de las composiciones de asfalto que contenía 3.5 partes en masa de los polímeros 1 a 27 (en los ejemplos 7 a 9 y 19 a 21, las composiciones de asfalto con un contenido de 3.5 partes en masa en términos de una mezcla de polímero 1 o polímero 17 con SBS) producidos mediante el método anterior.

45 Una muestra de asfalto con una forma específica se estiró a una tasa de 5 cm/min en agua a 5°C y se midió la longitud (cm) de la muestra en el punto de rotura.

50 Se consideró que una muestra de asfalto con un valor de elongación a baja temperatura más elevado presentaba un mejor rendimiento a baja temperatura y se evaluaron las muestras como ○, Δ, y × en orden descendente de favorabilidad.

20 cm o más: ○

10 cm o más: Δ

55 Menos de 10 cm: ×

<Estabilidad dinámica>

60 Utilizando las mezclas de asfalto de granulometría densa obtenidas mediante el método de <Preparación de mezcla de asfalto>, anteriormente, se evaluó la estabilidad dinámica de acuerdo con el manual del método de ensayo B003. Un espécimen con un tamaño predeterminado se cargó repetidamente utilizando una rueda de caucho alternativa compacta a una temperatura prescrita durante un tiempo prescrito a una velocidad prescrita, y se determinó la estabilidad dinámica (número de veces/mm) a partir del nivel de deformación por unidad de tiempo.

65 Se consideró que un espécimen con un valor más elevado presentaba una mejor resistencia a la deformación permanente y se evaluaron los especímenes como ⊙, ○, Δ, o × en orden descendente de favorabilidad.

- 20,000 veces/mm o más: ⊙
- 10,000 veces/mm o más: ○
- 5,000 veces/mm o más: Δ
- Menos de 5,000 veces/mm: ×

5

<Cantidad de polímero añadida, con la que se alcanzó un punto de reblandecimiento de 60°C (método de anillo y bola)>

10 Se midió el punto de reblandecimiento de las composiciones de asfalto de acuerdo con JIS-K 2207.

Se llenó un anillo prescrito con una muestra y se mantuvo horizontalmente dentro de una solución de glicerina, se introdujo una bola de 3.5 g en el centro de la muestra, se elevó la temperatura de la solución a una tasa de 5°C/min y se midió la temperatura al entrar en contacto la muestra con la placa de fondo del soporte del anillo debido al peso de la bola.

15

Se midió la cantidad de polímero añadido a la que el punto de reblandecimiento alcanzaba 60°C. Se consideró que un polímero añadido en menor cantidad resultaba más eficaz y asimismo más favorable desde el punto de vista económico, y se evaluaron los polímeros como ⊙, ○, Δ, o × en orden descendente de favorabilidad.

20

- Menos de 2.5% en masa: ⊙
- 2.5% en masa o más y menos de 3.0% en masa: ○
- 3.0% en masa o más y menos de 3.3% en masa: Δ
- 3.3% en masa o más: ×

25

<Resistencia al deterioro térmico del polímero>

Las composiciones de asfalto que contenían 3.5 partes en masa de los polímeros 1 a 27 producidos mediante el método anterior (en los ejemplos 7 a 9 y 19 a 21, composiciones de asfalto con un contenido de 3.5 partes en masa en términos de una mezcla de polímero 1 o polímero 17 con SBS) se almacenaron a 190°C y se muestrearon tras un lapso de un tiempo predeterminado y se analizaron mediante CPG los cambios en la distribución de pesos moleculares de los polímeros.

30

El deterioro térmico de un polímero resulta en una altura disminuida del pico del polímero según se determinó mediante CPG y, por lo tanto, se consideró que un polímero que mostraba un cambio más pequeño de altura del pico respecto a la altura del pico prealmacenamiento presentaba una mejor resistencia al deterioro térmico. Es decir, se realizaron evaluaciones de acuerdo con el número de días hasta que el cambio de altura del pico alcanzaba 30% o más, y se evaluaron los polímeros como ○, Δ, o × en orden descendente de favorabilidad.

35

- 2 días o más: ○
- 1 día o más y menos de dos días: Δ
- Menos de 1 día: ×

40

<Resistencia a la intemperie: resistencia a UV del polímero>

Los polímeros 1 a 27 se irradiaron con rayos ultravioleta en lugar de luz solar, utilizando una lámpara de xenón (irradiancia de 60 W/m², fabricada por Suga Test Instruments Co., Ltd., SX75) de una manera simulada a fin de evaluar la resistencia a la intemperie.

45

Con el fin de acelerar la evaluación, los polímeros 1 a 27 se calentaron independientemente a 200°C durante algo más de 5 minutos, después se prensaron durante 2 minutos utilizando una prensa de 10 toneladas para formar láminas con un grosor de 2 mm y se utilizaron como las muestras.

50

Se confirmó que las alturas de los picos de los polímeros determinadas mediante CPG se encontraban disminuidas debido a la irradiación ultravioleta. Se consideró que un polímero que mostraba un cambio más pequeño de altura del pico respecto a la altura del pico pre-irradiación ultravioleta, presentaba una resistencia mejor al deterioro térmico y era más favorable. Es decir, se realizaron evaluaciones de acuerdo con el tiempo de irradiación ultravioleta hasta que el cambio de altura del pico de un polímero determinado mediante CPG alcanzó 30% o más, y se evaluaron los polímeros como ○, Δ, o × en orden descendente de favorabilidad.

55

- 48 horas o más: ○
- 24 horas o más y menos de 48 horas: Δ
- menos de 24 horas: ×

60

<Adhesión>

65

ES 2 728 528 T3

Los polímeros 1 a 27 producidos mediante el método anterior se midieron mediante el método siguiente.

- 5 En primer lugar, se colocaron 10 g de un polímero en un extremo de una placa metálica (placa SUS) con una longitud de 15 cm x una anchura de 10 cm y se inclinó la placa en un ángulo de inclinación de 45 grados para permitir que el polímero cayese por el otro extremo. En ese tiempo se comprobó visualmente la cantidad de polímero que se adhería a la placa metálica. Se consideró que un polímero con adherencia de una cantidad menor presentaba una mejor trabajabilidad en un procedimiento de transporte y se evaluaron los polímeros como ☉, ○, Δ, o × en orden descendente de favorabilidad.
- 10 Prácticamente sin cantidad adherida: ☉
Pequeña cantidad adherida: ○
Cantidad moderada adherida: Δ
Gran cantidad adherida: ×

[Tabla 5]

Con- dic- ión	Asfalto simple 60-80																																	
	Ejemplo Polímero 1	Ejemplo Polímero 2	Ejemplo Polímero 3	Ejemplo Polímero 4	Ejemplo Polímero 5	Ejemplo Polímero 6	Ejemplo Polímero 7	Ejemplo Polímero 8	Ejemplo Polímero 9	Ejemplo Polímero 10	Ejemplo Polímero 11	Ejemplo Polímero 12	Ejemplo Polímero 13	Ejemplo Polímero 14	Ejemplo Polímero 15	Ejemplo Polímero 16	Ejemplo Polímero 17	Ejemplo Polímero 18	Ejemplo Polímero 19	Ejemplo Polímero 20	Ejemplo Polímero 21	Ejemplo Polímero 22	Ejemplo Polímero 23	Ejemplo Polímero 24	Ejemplo Polímero 25	Ejemplo Polímero 26	Ejemplo Polímero 27							
Propiedad física	67	64	68	63	62	68	69	63	66	68	68	67	71	66	65	67	69	67	67	67	62	65	66	62	65	71								
Punto de re-entramado (C)																																		
Viscosidad de fusión (mPa s) (160°C)	407	413	333	388	366	415	385	360	377	401	439	428	471	433	429	438	455	429	402	382	393	402	373	440	477									
Penetración (100 mm)	45	45	43	44	47	43	47	47	46	46	44	44	38	44	46	45	42	46	46	46	47	45	47	44	38									
Elongación (cm) (15°C)	74	70	59	60	80	79	77	76	74	62	68	70	64	71	75	74	68	75	73	74	73	72	82	69	65									
Dispersibilidad (µm)	1 CF 1.000	2	3	5	5	2	4	4	3	2	5	2	4	8	5	5	5	6	10	10	9	2	5	15	5									
Estabilidad dinámica (número de veces/mm)	○	○	△	△	×	⊙	○	△	△	⊙	○	○	○	○	○	○	○	○	△	△	△	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○		
Elongación a baja temperatura (cm) (5°C)	△	×	△	△	△	△	○	○	○	△	△	△	△	×	×	×	△	×	○	○	△	△	△	×	×	×	×	×	×	×	×	×		
Caridad (% a 100°C) a la que se alcanza un punto de reblandecimiento a 80°C (% en masa)	×	○	×	×	×	○	×	×	×	○	○	○	⊙	⊙	○	△	△	○	○	△	○	×	×	×	×	⊙								
Resistencia a la deformación permanente	△	○	△	△	×	○	△	△	△	△	○	○	○	○	○	○	○	○	△	△	△	△	×	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
Resistencia a la intemperie	△	○	△	△	×	○	-	-	-	×	△	△	○	○	○	△	△	○	-	-	-	×	×	×	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
Adhesión (capacidad de transporte)	⊙	○	△	○	⊙	○	-	-	-	○	⊙	×	○	○	○	△	×	○	-	-	-	○	○	⊙	△	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙

* ejemplo de referencia

[Tabla 6]

Com- po- nente	Asfalto simple 60-80							
	Ejemplo comparativo 1 Polimero 6	Ejemplo comparativo 2 Polimero 7	Ejemplo comparativo 3 Polimero 8	Ejemplo comparativo 4 Polimero 9	Ejemplo comparativo 5 Polimero 10	Ejemplo comparativo 6 Polimero 11	Ejemplo comparativo 7 Polimero 23	Ejemplo comparativo 8 Polimero 24
Polimero								
Asfalto								
Punto de reblandecimiento (°C)	70	66	64	54	70	69	62	66
Viscosidad de fusión (mPa·s) (160°C)	411	408	430	355	467	416	388	430
Penetración (1/10 mm)	40	42	40	46	38	40	46	44
Elongación (cm) (15°C)	87	46	43	67	61	69	70	72
Dispersabilidad (µm)	38	31	47	46	32	40	30	30
Estabilidad dinámica (número de veces/mm)	○	○	△	○	△	○	△	○
Elongación a baja temperatura (cm) (5°C)	×	△	×	△	×	×	×	×
Cantidad añadida, con la que se alcanza un punto de reblandecimiento de 60°C (% en masa)	⊙	△	×	×	×	×	×	×

[Tabla 7]

Componente	Ejemplo 26	Ejemplo 27	Ejemplo 28	Ejemplo 29*	Ejemplo 30	Ejemplo comparativo 9	Ejemplo comparativo 10	Ejemplo comparativo 11
	Polímero 1	Polímero 2	Polímero 3	Polímero 4	Polímero 5	Polímero 6	Polímero 8	Polímero 9
	Asfalto simple 60-80							
Propiedad física	109	106	118	105	102	109	101	96
Punto de reblandecimiento (°C)	2000	2010	1993	2005	1905	2101	1988	1855
Viscosidad de fusión (mPa·s) (160°C)	30	28	30	29	33	35	29	39
Penetración (1/10 mm)	50	44	48	40	55	57	39	58
Elongación (cm) (15°C)	3	3	11	10	11	56	71	72
Dispersabilidad (µm)	3	8	3	13	15	31	39	38
Estabilidad de almacenamiento a temperatura elevada (°C)								

* Ejemplo de referencia

Aplicabilidad industrial

5 La composición de asfalto que comprende el polímero de la presente invención puede utilizarse en los campos de la pavimentación de carreteras, de paneles para tejados/impermeabilizadores y de sellantes, y puede utilizarse convenientemente en el campo de la pavimentación de carreteras en particular.

REIVINDICACIONES

1. Polímero que comprende una unidad de monómero de dieno conjugado y una unidad de monómero aromático de vinilo,
- 5 en el que el polímero presenta un bloque de polímero (A) que comprende la unidad de monómero aromático de vinilo como un componente principal y
- un bloque de polímero (B) que comprende la unidad de monómero de dieno conjugado y la unidad de monómero aromático de vinilo,
- 10 un contenido del bloque de polímero (A) es 10% en masa o más y 40% en masa o menos,
- una densidad aparente del polímero es 0.05 g/ml o más y 0.45 g/ml o menos,
- 15 un área superficial específica del polímero es 0.10 m²/g o más y 0.60 m²/g o menos, y
- en el que en el bloque de polímero (B), un contenido de una fracción polimerizada de monómero aromático de vinilo de cadena corta que comprende 2 a 6 unidades de monómero aromático de vinilo es 50% en masa o más sobre la base del contenido de la unidad de monómero aromático de vinilo que es 100% en masa.
- 20 2. Polímero según la reivindicación 1, en el que una tasa de hidrogenación de dobles enlaces en la unidad de monómero de dieno conjugado es 95% en moles o más.
- 25 3. Polímero según la reivindicación 1, en el que una tasa de hidrogenación de dobles enlaces en la unidad de monómero de dieno conjugado es 0% en moles o más y menos de 50% en moles.
4. Polímero según la reivindicación 1, en el que una tasa de hidrogenación de dobles enlaces en la unidad de monómero de dieno conjugado es 50% en moles o más y menos de 95% en moles.
- 30 5. Polímero según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el área superficial específica es 0.30 m²/g o más y 0.60 m²/g o menos.
6. Polímero según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el área superficial específica es 0.10 m²/g o más y menos de 0.30 m²/g.
- 35 7. Polímero según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que una proporción de componentes que pasan a través de un tamiz que presenta un tamaño de malla de 3.35 mm y no pasan a través de un tamiz que presenta un tamaño de malla de 0.425 mm es de menos de 80% en masa sobre la base de una cantidad total de gránulos.
- 40 8. Polímero según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que el polímero presenta un peso molecular pico de menos de 200000.
9. Polímero según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que un contenido de la unidad de monómero aromático de vinilo es 20% en masa o más y 60% en masa o menos.
- 45 10. Polímero según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que el contenido de la fracción polimerizada de monómero aromático de vinilo de cadena corta es 70% en masa o más.
- 50 11. Polímero según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10. en el que el polímero presenta un grupo funcional.
12. Composición de asfalto que comprende 0.5 partes en masa o más y 50 partes en masa o menos del polímero según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11 y 100 partes en masa de un asfalto.
- 55 13. Composición de asfalto que comprende:
- una mezcla que comprende el polímero según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11 y un copolímero en bloque (a), y
- 60 un asfalto,
- en el que el copolímero en bloque (a) presenta un bloque de polímero (A') que comprende por lo menos una unidad de monómero aromático de vinilo como un componente principal y un bloque de polímero (C) que comprende por lo menos una unidad de monómero de dieno conjugado como un componente principal,
- 65 un contenido de la mezcla es 0.5 partes en masa o más y 50 partes en masa o menos sobre la base de 100 partes

en masa del asfalto, y

un contenido del copolímero en bloque (a) en la mezcla es 15 a 85% en masa.

- 5 14. Composición de asfalto según la reivindicación 12 o 13, que comprende además 0.03 partes en masa o más y 3 partes en masa o menos de azufre o un compuesto de azufre.