(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 755 991**

(51) Int. CI.:

C08L 53/02 (2006.01)
C08F 297/04 (2006.01)
C08L 95/00 (2006.01)
C04B 26/26 (2006.01)
C04B 111/00 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.06.2014 PCT/KR2014/005550**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **08.01.2015 WO15002399**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.06.2014 E 14812116 (3)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.10.2019 EP 3018171**

(54) Título: **Composición de asfalto que comprende un modificador de asfalto que tiene propiedades de mezclado mejoradas**

(30) Prioridad:

05.07.2013 KR 20130078986
04.03.2014 KR 20140025623

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
24.04.2020

(73) Titular/es:

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

(72) Inventor/es:

LEE, CHUN HWA;
WOO, JUNG EUN y
SEO, YOU SEOK

(74) Agente/Representante:

MARTÍN BADAJOZ, Irene

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

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

Composición de asfalto que comprende un modificador de asfalto que tiene propiedades de mezclado mejoradas

[Campo técnico]

La presente invención se refiere a una composición de asfalto que contiene asfalto, un copolímero de bloque de hidrocarburo aromático vinílico-dieno conjugado, azufre y un caucho de dieno conjugado de bajo peso molecular (LCDR, por sus siglas en inglés) que tiene un peso molecular promedio en peso de 70.000 g/mol o menos. La presente invención también se refiere a asfalto modificado producido a partir de la composición de asfalto de la invención.

[Antecedentes de la técnica]

En general, un asfalto modificado significa un asfalto que presenta resistencia al impacto, elasticidad, flexibilidad, propiedad de impermeabilización, estabilidad en almacenamiento y similares mejoradas mediante el mezclado del asfalto con un agente de modificación polimérico tal como un copolímero de bloque de estireno-butadieno.

El documento KR 2011 0038244 A divulga que una composición de copolímero de bloque de hidrocarburo aromático vinílico-dieno conjugado puede reducir una temperatura de flexión a baja temperatura mientras que se mantiene una pequeña reducción de la temperatura del punto de reblandecimiento y la viscosidad para mejorar de ese modo las propiedades a baja temperatura del asfalto. La realización 6 de ese documento usa Indopol® H-18000 que, según el documento XP055344381 citado durante la tramitación de esta patente, tiene un peso molecular promedio en peso de 6000 y un índice de polidispersidad (Mw/Mn) de 1,70.

El documento WO 94/22957 A1 describe que la incorporación de diferentes materiales poliméricos en el betún permite que se realicen modificaciones deseables en las propiedades de la composición. En el ejemplo 1 de ese documento se describen composiciones bituminosas que comprenden SBS y polibutadieno.

Sin embargo, de manera desventajosa, el asfalto modificado es volátil en condiciones continuas de baja temperatura y, por tanto, provoca craqueo, ello ha degradado la estabilidad en almacenamiento cuando el contenido de agente de modificación o el peso molecular de polímero se aumenta para la mejora de propiedades físicas y tiene baja trabajabilidad tras la modificación debido a una viscosidad ligeramente alta.

Por consiguiente, existe la necesidad de desarrollar un agente de modificación de asfalto capaz de mejorar las propiedades a baja temperatura, las propiedades a baja temperatura tras envejecimiento, trabajabilidad de modificación y estabilidad en almacenamiento del asfalto modificado y una composición de asfalto que contiene el mismo.

[Divulgación]

[Problema técnico]

Por tanto, la presente invención se ha realizado en vista de los problemas anteriores, y es un objeto de la presente invención proporcionar una composición de asfalto con propiedades a baja temperatura y trabajabilidad de modificación enormemente mejoradas.

Además, es otro objeto de la presente invención proporcionar un asfalto modificado producido a partir de la composición de asfalto.

Los objetos descritos anteriormente y otros objetos pueden lograrse mediante la memoria descriptiva mencionada a continuación.

[Solución técnica]

La presente invención se refiere a una composición de asfalto y a un asfalto modificado tal como se definen mediante las reivindicaciones adjuntas. Sin embargo, también se divulga en el presente documento un agente de modificación de asfalto. El agente de modificación de asfalto *per* se no se reivindica, pero se describe en el presente documento ya que puede usarse para preparar la composición de asfalto de la invención.

[Efectos ventajosos]

Tal como resulta evidente a partir de lo anterior, la presente invención proporciona ventajosamente una composición de asfalto y asfalto modificado con propiedades a baja temperatura, propiedades a baja temperatura tras envejecimiento y trabajabilidad de modificación enormemente mejoradas.

[Mejor modo]

A continuación, en el presente documento, la presente invención se describirá con detalle.

El agente de modificación de asfalto que puede usarse para preparar la composición de asfalto según la presente invención comprende un copolímero de bloque de hidrocarburo aromático vinílico-dieno conjugado y un caucho de dieno conjugado de bajo peso molecular (LCDR).

El caucho de dieno conjugado de bajo peso molecular (LCDR) según la presente invención se refiere a un polímero de dieno conjugado que tiene un peso molecular promedio en peso bajo de 70.000 g/mol o menos.

El agente de modificación de asfalto puede comprender, por ejemplo, del 85 al 97% en peso del copolímero de bloque de hidrocarburo aromático vinílico-dieno conjugado y del 3 al 15% en peso del caucho de dieno conjugado de bajo peso molecular (LCDR). Dentro de este intervalo, existen efectos de mejorar enormemente las propiedades a baja temperatura, las propiedades a alta temperatura, las propiedades a baja temperatura tras envejecimiento y la estabilidad en almacenamiento.

En otro ejemplo, el agente de modificación de asfalto puede comprender, por ejemplo, del 88 al 97% en peso del copolímero de bloque de hidrocarburo aromático vinílico-dieno conjugado y del 3 al 12% en peso del caucho de dieno conjugado de bajo peso molecular (LCDR). Dentro de este intervalo, existen efectos de mejorar enormemente las propiedades a baja temperatura, las propiedades a baja temperatura tras envejecimiento y la trabajabilidad de modificación de asfaltos.

En otro ejemplo, el agente de modificación de asfalto puede comprender, por ejemplo, del 88 al 95% en peso del copolímero de bloque de hidrocarburo aromático vinílico-dieno conjugado y del 5 al 12% en peso del caucho de dieno conjugado de bajo peso molecular (LCDR). Dentro de este intervalo, existen efectos de mejorar enormemente las propiedades a baja temperatura, las propiedades a baja temperatura tras envejecimiento y la trabajabilidad de modificación de asfaltos.

Por ejemplo, el hidrocarburo aromático vinílico comprende preferiblemente al menos uno seleccionado del grupo que consiste en estireno, α-metilestireno, 3-metilestireno, 4-metilestireno, 4-propilestireno, 1-vinilnaftaleno, 4-ciclohexilestireno, 4-(p-metilfenil)estireno y 1-vinil-5-hexilnaftaleno, más preferiblemente estireno.

Por ejemplo, el dieno conjugado comprende preferiblemente al menos uno seleccionado del grupo que consiste en 1,3-butadieno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno, piperileno, 3-butil-1,3-octadieno, isopreno y 2-fenil-1,3-butadieno, más preferiblemente 1,3-butadieno.

El copolímero de bloque de hidrocarburo aromático vinílico-dieno conjugado según la presente invención significa un copolímero de bloque que comprende un bloque de monómero aromático vinílico y un bloque de monómero de dieno conjugado.

El copolímero de bloque de hidrocarburo aromático vinílico-dieno conjugado comprende, por ejemplo, un copolímero tribloque de hidrocarburo aromático vinílico-dieno conjugado-hidrocarburo aromático vinílico, un copolímero dibloque de hidrocarburo aromático vinílico-dieno conjugado o una mezcla de los mismos.

En otro ejemplo, el copolímero de bloque de hidrocarburo aromático vinílico-dieno conjugado puede ser un copolímero de bloque de estireno-butadieno.

El copolímero de bloque de hidrocarburo aromático vinílico-dieno conjugado se acopla preferiblemente con un agente de acoplamiento, o es un copolímero de bloque preparado añadiendo de manera continua sin usar un agente de acoplamiento.

El agente de acoplamiento puede comprender, por ejemplo, al menos uno seleccionado de tetraclorosilano, triclorometilsilano, diclorodimetilsilano y similares. Preferiblemente, el agente de acoplamiento puede comprender, por ejemplo, al menos uno seleccionado de tetraclorosilano y diclorodimetilsilano.

La eficiencia del acoplamiento puede ser del 40 al 100%, del 40 al 98% o del 45 al 98%. Dentro de este intervalo, existe un efecto de compatibilidad superior con el asfalto.

La eficiencia de acoplamiento según la presente invención puede medirse mediante un método usado habitualmente en la técnica y una relación de área de un resto acoplado y un resto no acoplado del copolímero de bloque de hidrocarburo aromático vinílico-dieno conjugado se mide, por ejemplo, mediante un método de porcentajes (%) usando cromatografía de permeación en gel (CPG).

Cualquier copolímero de bloque de hidrocarburo aromático vinílico-dieno conjugado puede usarse sin limitación particular siempre que se use habitualmente como agente de modificación de asfalto. Sin embargo, por ejemplo, el

copolímero de bloque de hidrocarburo aromático vinílico-dieno conjugado se prepara añadiendo de manera secuencial hidrocarburo aromático vinílico y dieno conjugado a un reactor que contiene un disolvente hidrocarbonado y un compuesto de organolitio, realizando la polimerización a una temperatura de -5 a 150ºC y a una presión de 0,1 a 10 bar que corresponden a condiciones que permite que los reactantes permanezcan como líquidos hasta que la razón de consumo de monómeros alcanza el 99% en peso o más, e inactivando los polímeros activos mediante la adición de agua o alcohol para terminar la polimerización.

En otro ejemplo, el copolímero de bloque de hidrocarburo aromático vinílico-dieno conjugado puede prepararse mediante la conexión de bloques de dieno conjugado de los copolímeros de bloque preparados mediante la adición adicional de un agente de acoplamiento después de la polimerización, e inactivando los polímeros activos mediante la adición de agua o alcohol para terminar la polimerización.

El disolvente hidrocarbonado puede comprender, por ejemplo, al menos uno seleccionado del grupo que consiste en los hidrocarburos n-pentano, n-hexano, n-heptano, iso-octano, ciclohexano, tolueno, benceno, xileno y naftaleno y similares, y es preferiblemente n-hexano, ciclohexano o una mezcla de los mismos.

Puede añadirse un disolvente polar al disolvente hidrocarbonado. El disolvente polar funciona para controlar el contenido de estructuras vinílicas y mejorar la velocidad de polimerización tras la polimerización del dieno conjugado.

El disolvente polar puede comprender, por ejemplo, al menos uno seleccionado del grupo que consiste en tetrahidrofurano, etil éter, tetrametiletilendiamina y benzofurano, y es más preferiblemente tetrahidrofurano.

Por ejemplo, el compuesto de organolitio es preferiblemente un compuesto de alquil-litio, más preferiblemente un compuesto de alquil-litio que tiene un grupo alquilo C3-C10.

En un ejemplo específico, el compuesto de alquil-litio es metil-litio, etil-litio, isopropil-litio, n-butil-litio, sec-butil-litio, terc-butil-litio o similar, más preferiblemente n-butil-litio o sec-butil-litio.

El copolímero de bloque de hidrocarburo aromático vinílico-dieno conjugado tiene, por ejemplo, un peso molecular promedio en peso de 50.000 a 500.000 g/mol, específicamente de 50.000 a 350.000 g/mol, más específicamente de 80.000 a 350.000 g/mol. Dentro de este intervalo, existe un efecto de mantener el equilibrio entre las propiedades a alta temperatura y las propiedades a baja temperatura en el agente de modificación de asfalto.

El copolímero de bloque de hidrocarburo aromático vinílico-dieno conjugado tiene, por ejemplo, un contenido de dieno conjugado del 50 al 85% en peso, más específicamente del 60 al 75% en peso. Dentro de este intervalo, existe un efecto de mantener el equilibrio entre las propiedades a alta temperatura y las propiedades a baja temperatura.

El caucho de dieno conjugado de bajo peso molecular (LCDR) es, por ejemplo, un polímero que se compone sólo de uno o más monómeros de dieno conjugado y se prepara añadiendo sólo monómeros sin usar un agente de acoplamiento o mediante acoplamiento usando el agente de acoplamiento.

El monómero de dieno conjugado puede comprender, por ejemplo, al menos uno seleccionado del grupo que consiste en 1,3-butadieno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno, piperileno, 3-butil-1,3-octadieno, isopreno, 2-fenil-1,3-butadieno y similares, más preferiblemente 1,3-butadieno.

Por ejemplo, el caucho de dieno conjugado de bajo peso molecular (LCDR) es preferiblemente polibutadieno de bajo peso molecular (LBR). El polibutadieno de bajo peso molecular (LBR) es un polímero que se compone de uno o más monómeros de dieno conjugado y se prepara añadiendo sólo monómeros sin un agente de acoplamiento o mediante acoplamiento usando el agente de acoplamiento.

El polibutadieno de bajo peso molecular (LBR) puede ser un polímero en el que las estructuras de enlaces 1,2 y las estructuras de enlaces 1,4 del 1,3-butadieno están en una configuración aleatoria o de bloques.

El caucho de dieno conjugado de bajo peso molecular (LCDR) tiene, por ejemplo, un peso molecular promedio en peso de 8.000 a 52.000 g/mol, más preferiblemente de 8.500 a 50.000 g/mol. Dentro de este intervalo, existen efectos de mejorar enormemente las propiedades a baja temperatura tras envejecimiento y la trabajabilidad de modificación.

El polibutadieno de bajo peso molecular (LBR) tiene, por ejemplo, un contenido de vinilo del 10 al 25% en peso, preferiblemente del 10 al 15% en peso. Dentro de este intervalo, existen efectos de modificación superior y procesabilidad excelente.

La composición de asfalto según la presente invención comprende un asfalto y el agente de modificación de asfalto tal como se describió previamente.

La composición de asfalto según la presente invención comprende del 92 al 97% en peso del asfalto, del 2 al 7% en peso del copolímero de bloque de hidrocarburo aromático vinílico-dieno conjugado, del 0,05 al 0,15% en peso de azufre y del 0,1 al 1% en peso del caucho de dieno conjugado de bajo peso molecular (LCDR). En este caso, existe un efecto de mejorar enormemente la trabajabilidad de modificación, las propiedades a baja temperatura, las propiedades a baja temperatura tras envejecimiento, la estabilidad en almacenamiento y similares del asfalto modificado producido.

Se considera que el motivo para esto es que el caucho de dieno conjugado de bajo peso molecular (LCDR) desencadena rápidamente la interacción entre bloques de hidrocarburo aromático vinílico del copolímero de bloque de hidrocarburo aromático vinílico-dieno conjugado para dispersar de manera uniforme el copolímero de bloque de hidrocarburo aromático vinílico-dieno conjugado en el asfalto, se aumenta generalmente el contenido de dieno conjugado estrechamente relacionado con la elasticidad del agente de modificación, el caucho de dieno conjugado de bajo peso molecular (LCDR), en primer lugar, se reticula mediante azufre, y se inhibe la velocidad de descomposición de la cadena principal del copolímero de bloque de hidrocarburo aromático vinílico-dieno conjugado después de la disolución del copolímero de bloque.

El asfalto no está limitado particularmente, pero es, por ejemplo, un asfalto de petróleo.

El azufre está presente, por ejemplo, en una cantidad del 0,1 al 0,15% en peso. Dentro de este intervalo, un efecto de mejorar las propiedades a baja temperatura tras envejecimiento es excelente.

Cuando se añade una pequeña cantidad de azufre, no pueden obtenerse los efectos de mejora de las propiedades a baja temperatura tras envejecimiento y la estabilidad en almacenamiento, y cuando se añade una gran cantidad de azufre, es difícil controlar el grado de disolución en la preparación de asfalto modificado debido a la alta velocidad de reticulación, de manera que se genera fácilmente gelificación, es imposible una desgasificación suficiente, de modo que las burbujas presentes en la muestra provocan defectos, provocando por tanto un deterioro de las propiedades físicas. Además, de manera desventajosa, la trabajabilidad se deteriora rápidamente debido a la alta viscosidad de 3.000 cps o mayor.

Una razón en peso del copolímero de bloque de hidrocarburo aromático vinílico-dieno conjugado con respecto al caucho de dieno conjugado de bajo peso molecular (LCDR) es, por ejemplo, de 85:15 a 97:3 o de 88:12 a 95:5. Dentro de este intervalo, existen efectos de mejorar enormemente la trabajabilidad de modificación y las propiedades a baja temperatura del asfalto modificado producido.

El asfalto modificado según la presente invención se produce a partir de la composición de asfalto.

El asfalto modificado tiene, por ejemplo, un alargamiento (a 5ºC) de 18 a 30 cm o de 20 a 28 cm.

El asfalto modificado tiene, por ejemplo, una viscosidad (a 135ºC) de 1.500 a 4.000 cps, o de 1.800 a 3.000 cps.

El asfalto modificado tiene, por ejemplo, un punto de reblandecimiento de 75 a 95ºC o de 80 a 95ºC.

El grado de mejora de las propiedades a baja temperatura se evalúa, por ejemplo, basándose en si varía o no el alargamiento (a 5ºC), el grado de variación del alargamiento (a 5ºC) o el alargamiento después de envejecimiento en un RTFO (*rolling thin film oven*, horno de película delgada laminada) que es un aparato para medir el envejecimiento. A medida que aumenta el alargamiento (a 5ºC), mejoran las propiedades a baja temperatura.

El alargamiento (a 5ºC) según la presente invención se define como la longitud de una muestra que aumenta hasta que la muestra se rompe, cuando se tira en sentidos opuestos en un baño de temperatura constante mantenido a 5ºC. El alargamiento después de envejecimiento en el RTFO se define como un valor medido de la misma manera que en la norma ASTM D113 que es un método de medición del alargamiento (a 5ºC) antes del envejecimiento de la muestra envejecida aplicando aire caliente durante un tiempo predeterminado a 163ºC.

El asfalto modificado es, por ejemplo, un asfalto modificado para firme de carretera.

A continuación, en el presente documento, se proporcionarán ejemplos preferidos para comprender mejor la presente invención. Resultará evidente para los expertos en la técnica que estos ejemplos se proporcionan sólo para ilustrar la presente invención y son posibles diversas modificaciones y alteraciones dentro del alcance de las reivindicaciones adjuntas.

[Ejemplos]

En los siguientes ejemplos, la composición de asfalto y el asfalto modificado forman parte de la invención reivindicada. Los diversos polímeros y las composiciones de modificación de asfalto no se reivindican pero se usan para preparar la composición de asfalto y el asfalto modificado de la invención.

<Preparación de copolímero de bloque de estireno-butadieno>

Se cargaron 3.300 g de ciclohexano purificado y 322 g de estireno en un reactor de 10 l purgado con nitrógeno y se elevó la temperatura hasta 60ºC mientras se agitaba. Se añadieron 1,1 g de n-butil-litio a la disolución de mezcla de ciclohexano y estireno a 60ºC, se polimerizó un bloque de estireno, y se añadieron 717g de butadieno y 1,2 g de diclorodimetilsilano de manera secuencial a la misma. Después de completarse la reacción, se añadieron 0,2 g de agua al reactor para realizar una reacción de terminación de eliminación de actividad de polímeros activos y preparando de ese modo una disolución de copolímero de bloque de estireno-butadieno que tenía un peso molecular promedio en peso de 103.000 g/mol y un contenido de bloques de estireno del 31% en peso.

<Preparación de polvo mediante la recogida del polímero a partir de la disolución de polímero>

Se realiza generalmente la separación para recoger sólo el polímero a partir de la disolución de polímero. Es decir, se añadieron 2,5 g de Tamol y 0,5 g de $CaCl_2$ como dispersante a 3 l de agua. Luego, cuando se añadió gota a gota lentamente la disolución de polímero a agua en ebullición, se evaporó el disolvente en la disolución y se agregó el polímero en agua y luego se dispersó hasta un tamaño de 1 a 20 nm en agua. Se recuperó el polímero resultante y se secó en un horno a 60ºC durante 16 horas para preparar un polímero de tipo pulverizado.

Ejemplo 1

<Preparación de polibutadieno de bajo peso molecular (LBR)>

Se cargaron 4.800 g de ciclohexano purificado y 0,69 g de n-butil-litio en un reactor de 10 l purgado con nitrógeno y se elevó la temperatura hasta 50ºC mientras se agitaba. Se añadieron 540 g de butadieno a la disolución de mezcla de ciclohexano y n-butil-litio a 50ºC, y se polimerizó el polibutadieno. Después de completarse la reacción, se añadieron 0,2 g de agua al reactor para realizar una reacción de terminación de eliminación de actividad de polímeros activos y preparando de ese modo una disolución de polibutadieno de bajo peso molecular (LBR) que tenía un peso molecular promedio en peso de 48.000 g/mol.

<Preparación de agente de modificación de asfalto>

Se mezclaron la disolución de copolímero de bloque de estireno-butadieno preparada en la <Preparación de copolímero de bloque de estireno-butadieno> y la disolución de polibutadieno de bajo peso molecular (LBR) preparada en la <Preparación de polibutadieno de bajo peso molecular (LBR)> a una razón en peso del copolímero de bloque de estireno-butadieno con respecto al polibutadieno de bajo peso molecular (SBS:LBR) de 9:1 teniendo en cuenta las concentraciones de las disoluciones respectivas para preparar una disolución de mezcla de polímero, y luego se produjo un polvo de mezcla de polímero de la misma manera que en la <Producción de polvo mediante la recogida del polímero a partir de la disolución de polímero>.

<Producción de composición de asfalto y asfalto modificado>

Se añadieron 500 g de un asfalto (AP-5 que tiene las propiedades físicas mostradas en la siguiente tabla 1, disponible de SK Innovation Co., Ltd.) a un recipiente de mezcla, se añadieron al mismo 23,37 g del polvo de mezcla de polímero mientras se mantenía la temperatura de mezclado a 160ºC y la velocidad de agitación a 2.000 rpm, seguido por agitación a una temperatura elevada de 180ºC y una velocidad de agitación aumentada de 2.500 rpm durante 50 minutos. Se añadieron 0,524 g de azufre a la disolución de mezcla, seguido por agitación durante 10 minutos y luego agitación de la mezcla a una velocidad de agitación disminuida de 300 rpm durante 60 minutos para producir un asfalto modificado. Se realizó un muestreo para medir propiedades físicas del asfalto modificado disuelto. El asfalto usado en el presente documento era 1 de los AP-5 mostrados en la siguiente tabla 1.

Tabla 1

AP-5	Índice de penetración (dmm)	Punto de reblandecimiento (ºC)	Viscosidad (cps)		
			100ºC	120ºC	135ºC
1	67	46,1	3.600	970	430
2	60	46~47	3.700	1.000	445

En la tabla 1, se midió el índice de penetración a 25ºC según la norma ASTM D946, se midió el punto de reblandecimiento según la norma ASTM D36, y se midió la viscosidad usando un husillo n.º 27 según la norma ASTM D4402 usando un modelo DV-II+Pro de Brookfield.

Ejemplo 2

Se preparó un polibutadieno de bajo peso molecular (LBR) que tenía un peso molecular promedio en peso de 32.000 g/mol de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto en que se añadieron 1,15 g de n-butil-litio en la <Preparación de polibutadieno de bajo peso molecular (LBR)>, se preparó una mezcla del copolímero de bloque de estireno-butadieno y el polibutadieno de bajo peso molecular en la misma razón en peso que en el ejemplo 1, y luego se produjeron un agente de modificación de asfalto y un asfalto modificado de la misma manera que en el ejemplo 1. Se realizó un muestreo para medir propiedades físicas del asfalto modificado disuelto.

Ejemplo 3

Se preparó un polibutadieno de bajo peso molecular (LBR) que tenía un peso molecular promedio en peso de 8.700 g/mol de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto en que se añadieron 3,24 g de n-butil-litio en la <Preparación de polibutadieno de bajo peso molecular (LBR)>, se preparó una mezcla del copolímero de bloque de estireno-butadieno y el polibutadieno de bajo peso molecular en la misma razón en peso que en el ejemplo 1, y se produjeron un agente de modificación de asfalto y un asfalto modificado de la misma manera que en el ejemplo 1. Se realizó un muestreo para medir propiedades físicas del asfalto modificado disuelto.

Ejemplo comparativo 1

Se preparó un agente de modificación de asfalto de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto en que se produjo un agente de modificación de asfalto usando sólo el copolímero de bloque de estireno-butadieno de la <Preparación de copolímero de bloque de estireno-butadieno> sin usar el polibutadieno de bajo peso molecular (LBR) en el ejemplo 1 (por consiguiente, se usó polvo de copolímero de bloque de estireno-butadieno en vez del polvo de mezcla de polímero en la <Preparación de agente de modificación de asfalto> del ejemplo 1 y la cantidad total del copolímero de bloque de estireno-butadieno y el polvo de mezcla de polibutadieno de bajo peso molecular (LBR) del ejemplo 1 era igual a la cantidad total del polvo de copolímero de bloque de estireno-butadieno del ejemplo comparativo 1). Se realizó un muestreo para medir propiedades físicas del asfalto modificado disuelto.

Ejemplo comparativo 2

Se preparó un polibutadieno de bajo peso molecular (LBR) que tenía un peso molecular promedio en peso de 55.000 g/mol de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto en que se añadieron 0,63 g de n-butil-litio en la <Preparación de polibutadieno de bajo peso molecular (LBR)> del ejemplo 1, se preparó una mezcla del copolímero de bloque de estireno-butadieno y el polibutadieno de bajo peso molecular en la misma razón en peso que en el ejemplo 1, y luego se produjeron un agente de modificación de asfalto y un asfalto modificado de la misma manera que en el ejemplo 1. Se realizó un muestreo para medir propiedades físicas del asfalto modificado disuelto.

Ejemplo comparativo 3

Se preparó un polibutadieno de bajo peso molecular (LBR) que tenía un peso molecular promedio en peso de 7.200 g/mol de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto en que se añadieron 4,78 g de n-butil-litio en la <Preparación de polibutadieno de bajo peso molecular (LBR)> del ejemplo 1, y se preparó una mezcla del copolímero de bloque de estireno-butadieno y el polibutadieno de bajo peso molecular en la misma razón en peso que en el ejemplo 1, y se produjeron un agente de modificación de asfalto y un asfalto modificado de la misma manera que en el ejemplo 1. Se realizó un muestreo para medir propiedades físicas del asfalto modificado disuelto.

Ejemplo 4

Se produjeron un agente de modificación de asfalto y un asfalto modificado de la misma manera que en el ejemplo 2, excepto en que se usaron 0,786 g de azufre y se realizó agitación durante 45 minutos a una velocidad de agitación disminuida de 300 rpm después de la adición de azufre en el ejemplo 2. Se realizó un muestreo para medir propiedades físicas del asfalto modificado disuelto.

Ejemplo comparativo 4

Se preparó un agente de modificación de asfalto de la misma manera que en el ejemplo 4, excepto en que se produjo un agente de modificación de asfalto usando sólo el copolímero de bloque de estireno-butadieno de la <Preparación de copolímero de bloque de estireno-butadieno> sin usar el polibutadieno de bajo peso molecular (LBR) en el ejemplo 4 (por consiguiente, se usó polvo de copolímero de bloque de estireno-butadieno en vez del polvo de mezcla de polímero en la <Preparación de agente de modificación de asfalto> del ejemplo 4 y la cantidad total del copolímero de bloque de estireno-butadieno y el polvo de mezcla de polibutadieno de bajo peso molecular (LBR) del ejemplo 4 era igual a la cantidad total del polvo de copolímero de bloque de estireno-butadieno del ejemplo comparativo 4). Se realizó un muestreo para medir propiedades físicas del asfalto modificado disuelto.

Ejemplo de referencia 5

Se produjeron un agente de modificación de asfalto y un asfalto modificado de la misma manera que en el ejemplo

2, excepto en que se usaron 1,31 g de azufre y se realizó agitación durante 30 minutos a una velocidad de agitación disminuida de 300 rpm después de la adición de azufre en el ejemplo 2. Se realizó un muestreo para medir propiedades físicas del asfalto modificado disuelto.

Ejemplo comparativo 5

Se preparó un agente de modificación de asfalto de la misma manera que en el ejemplo de referencia 5, excepto en que se produjo un agente de modificación de asfalto usando sólo el copolímero de bloque de estireno-butadieno de la <Preparación de copolímero de bloque de estireno-butadieno> sin usar el polibutadieno de bajo peso molecular (LBR) en el ejemplo de referencia 5 (por consiguiente, se usó polvo de copolímero de bloque de estireno-butadieno en vez del polvo de mezcla de polímero en la <Preparación de agente de modificación de asfalto> del ejemplo de referencia 5 y la cantidad total del copolímero de bloque de estireno-butadieno y el polvo de mezcla de polibutadieno de bajo peso molecular (LBR) del ejemplo de referencia 5 era igual a la cantidad total del polvo de copolímero de bloque de estireno-butadieno del ejemplo comparativo 5). Se realizó un muestreo para medir propiedades físicas del asfalto modificado disuelto.

Ejemplo 6

Se produjeron un agente de modificación de asfalto y un asfalto modificado de la misma manera que en el ejemplo 2, excepto en que se produjeron el agente de modificación de asfalto y el asfalto modificado usando 2 de los AP5 mostrados en la tabla 1. Se realizó un muestreo para medir propiedades físicas del asfalto modificado disuelto.

Ejemplo 7

Se produjeron un agente de modificación de asfalto y un asfalto modificado de la misma manera que en el ejemplo 6, excepto en que se preparó una mezcla del copolímero de bloque de estireno-butadieno (SBS) y el polibutadieno de bajo peso molecular (LBR) en una razón en peso de SBS:LBR = 95:5 en el ejemplo 6. Se realizó un muestreo para medir propiedades físicas del asfalto modificado disuelto.

Ejemplo comparativo 6

Se preparó un agente de modificación de asfalto de la misma manera que en el ejemplo 6, excepto en que se produjo un agente de modificación de asfalto usando sólo el copolímero de bloque de estireno-butadieno de la <Preparación de copolímero de bloque de estireno-butadieno> sin usar el polibutadieno de bajo peso molecular (LBR) en el ejemplo 6 (por consiguiente, se usó polvo de copolímero de bloque de estireno-butadieno en vez del polvo de mezcla de polímero en la <Preparación de agente de modificación de asfalto> del ejemplo 6 y la cantidad total del copolímero de bloque de estireno-butadieno y el polvo de mezcla de polibutadieno de bajo peso molecular (LBR) del ejemplo 6 era igual a la cantidad total del polvo de copolímero de bloque de estireno-butadieno del ejemplo comparativo 6). Se realizó un muestreo para medir propiedades físicas del asfalto modificado disuelto.

Ejemplo 8

Se produjeron un agente de modificación de asfalto y un asfalto modificado de la misma manera que en el ejemplo 4, excepto en que se produjeron el agente de modificación de asfalto y el asfalto modificado usando 2 de los AP5 mostrados en la tabla 1. Se realizó un muestreo para medir propiedades físicas del asfalto modificado disuelto.

Ejemplo 9

Se produjeron un agente de modificación de asfalto y un asfalto modificado de la misma manera que en el ejemplo 8, excepto en que se preparó una mezcla del copolímero de bloque de estireno-butadieno (SBS) y el polibutadieno de bajo peso molecular (LBR) en una razón en peso de SBS:LBR = 95:5 en el ejemplo 8. Se realizó un muestreo para medir propiedades físicas del asfalto modificado disuelto.

Ejemplo comparativo 7

Se preparó un agente de modificación de asfalto de la misma manera que en el ejemplo 8, excepto en que se produjo un agente de modificación de asfalto usando sólo el copolímero de bloque de estireno-butadieno de la <Preparación de copolímero de bloque de estireno-butadieno> sin usar el polibutadieno de bajo peso molecular (LBR) en el ejemplo 8 (por consiguiente, se usó polvo de copolímero de bloque de estireno-butadieno en vez del polvo de mezcla de polímero en la <Preparación de agente de modificación de asfalto> del ejemplo 8 y la cantidad total del copolímero de bloque de estireno-butadieno y el polvo de mezcla de polibutadieno de bajo peso molecular (LBR) del ejemplo 8 era igual a la cantidad total del polvo de copolímero de bloque de estireno-butadieno del ejemplo comparativo 7). Se realizó un muestreo para medir propiedades físicas del asfalto modificado disuelto.

Ejemplo 10

Se produjeron un agente de modificación de asfalto y un asfalto modificado de la misma manera que en el ejemplo 8, excepto en que se preparó una mezcla del copolímero de bloque de estireno-butadieno (SBS) y el polibutadieno de bajo peso molecular (LBR) en una razón en peso de SBS:LBR = 98:2. Se realizó un muestreo para medir propiedades físicas del asfalto modificado disuelto.

Ejemplo 11

Se produjeron un agente de modificación de asfalto y un asfalto modificado de la misma manera que en el ejemplo 8, excepto en que se preparó una mezcla del copolímero de bloque de estireno-butadieno (SBS) y el polibutadieno de bajo peso molecular (LBR) en una razón en peso de SBS:LBR = 83:17. Se realizó un muestreo para medir propiedades físicas del asfalto modificado disuelto.

[Ejemplo de prueba]

Se midieron propiedades de los asfaltos modificados producidos en los ejemplos 1 a 11 y los ejemplos comparativos 1 a 7 según el siguiente método y se muestran los resultados en la tabla 2.

*Peso molecular promedio en peso: se disolvieron muestras respectivas en tetrahidrofurano (THF) durante 30 minutos, se hicieron fluir mediante carga en un dispositivo de CPG (cromatografía de permeación en gel, empresa productora: Waters Corp.) y se midieron los pesos moleculares de las muestras mediante comparación con el peso molecular de un patrón de poliestireno (PS).

*Punto de reblandecimiento: medido según la norma ASTM D36.

*Viscosidad (a 135ºC): medida según la norma ASTM D4402 en las condiciones de un husillo n.º 27 usando el modelo DV-II+ Pro de Brookfield

*Alargamiento (a 5ºC): medido según la norma ASTM D113 después de que se dejase la muestra en reposo a 5ºC durante una hora.

*Estabilidad en almacenamiento: se pesaron 50 g de composición de asfalto modificada en un tubo de aluminio, se dejó en reposo en un horno a 163ºC durante 48 horas, se dejó en reposo en un enfriador a -5ºC durante 4 horas o más, se dividió la composición en tres partes, se midieron los puntos de reblandecimiento de una parte superior y una parte inferior y se calculó la diferencia de temperatura. A medida que disminuye la diferencia de temperatura, mejora la estabilidad en almacenamiento. Se realizó un muestreo según la norma PP5 de la Asociación Americana de Oficiales de Carreteras Estatales y Transportes (AASHTO, por sus siglas en inglés) y se midió el punto de reblandecimiento según la norma ASTM D36. Se consideró que la separación de fases no se generaba cuando la diferencia de temperatura era de 2ºC o menos, y mejora la estabilidad en almacenamiento a medida que disminuye la diferencia de temperatura.

* Horno de película delgada laminada (RTFO): se envejeció una muestra de asfalto modificado según la norma ASTM D2872 a 163ºC y se midió el alargamiento (a 5ºC) según la norma ASTM D113.

Tabla 2

Artículos	AP-5	Alargamiento (a 5ºC)	Alargamiento (a 5ºC) después de envejecimiento en RTFO	Viscosidad (a 135ºC)	Punto de reblandecimiento	Estabilidad en almacenamiento
		(mm)	(mm)	(cps)	(ºC)	(ºC)
Ejemplo 1	1	144	86	1765	84,2	1,6
Ejemplo 2	1	203	95	1725	83,5	0,2
Ejemplo 3	1	225	10	1595	77,6	0,8
Ejemplo comparativo 1	1	206	10	1900	86,5	11,0
Ejemplo comparativo 2	1	104	65	1800	85,0	2,8
Ejemplo comparativo 3	1	220	10	1590	77,0	0,5
Ejemplo 4	1	226	98	1915	85,5	0,7
Ejemplo	1	208	10	2185	88,5	1,7

comparativo 4						
Ejemplo de referencia 5	1	241	113	2880	89,4	0,0
Ejemplo comparativo 5	1	211	140	3070	93,6	Gel (la medición es imposible)
Ejemplo 6	2	245	109	1655	83,6	5,3
Ejemplo 7	2	189	107	1740	84,0	15,4
Ejemplo comparativo 6	2	220	102	1900	85,3	16,5
Ejemplo 8	2	284	124	1915	84,8	0,7
Ejemplo 9	2	254	146	2040	86,6	0,3
Ejemplo comparativo 7	2	266	10	2185	87,7	1,7
Ejemplo 10	2	235	70	2130	87,2	1,0
Ejemplo 11	2	295	10	1770	83,4	0,1

Tal como puede observarse a partir de la tabla 2 anterior, los asfaltos modificados según la presente invención (ejemplos 1 a 11) comprenden un determinado peso molecular o contenido de polibutadieno de bajo peso molecular (LBR). Los ejemplos 1 a 3 corresponden a los ejemplos comparativos 1 a 3, el ejemplo 4 corresponde al ejemplo comparativo 4, el ejemplo de referencia 5 corresponde al ejemplo comparativo 5, los ejemplos 6 a 7 corresponden al ejemplo comparativo 6 y los ejemplos 8 a 11 corresponden al ejemplo comparativo 7.

En un ejemplo específico, los asfaltos modificados (ejemplos 1, 2 y 3) que comprenden polibutadieno de bajo peso molecular (LBR) según la presente invención presentaron unas propiedades a baja temperatura enormemente mejoradas (en el caso de los ejemplos 1 y 2, aumentó el alargamiento después de envejecimiento en RTFO en de 7 a 8 cm, y en el caso del ejemplo 3, aumentó el alargamiento en 2 cm) y una estabilidad en almacenamiento enormemente mejorada (en todos los ejemplos 1, 2 y 3, por debajo de 2ºC), en comparación con el asfalto modificado (ejemplo comparativo 1) que no comprende polibutadieno de bajo peso molecular (LBR). En el caso de los ejemplos comparativos 2 a 3 de asfaltos modificados que comprenden un peso molecular más bajo o un peso molecular más alto de polibutadieno, estuvo presente un tiempo en el que el alargamiento disminuyó enormemente en 3 cm o más, o el alargamiento disminuyó de nuevo, lo que significa que se deterioró el equilibro en las propiedades físicas.

Se seleccionó un polibutadieno de bajo peso molecular con un peso molecular promedio en peso de 32.000 g/mol que tenía un excelente equilibrio entre las propiedades a alta temperatura y a baja temperatura del polibutadieno de bajo peso molecular (LBR) según la presente invención y se evaluaron propiedades físicas según el contenido de azufre de los asfaltos modificados producido a partir de un agente de modificación de asfalto que contiene el mismo. Como resultado, los asfaltos modificados (ejemplos 2, 4 y ejemplo de referencia 5) que comprenden polibutadieno de bajo peso molecular (LBR) presentaron una trabajabilidad superior debido a la baja viscosidad (a 135ºC), un alargamiento (a 5ºC) similar o mayor en de 2 a 3 cm , y una estabilidad en almacenamiento por debajo de 2ºC y, por tanto, una solubilidad superior, en comparación con los asfaltos modificados (ejemplos comparativos 1, 4 y 5) que no comprenden polibutadieno de bajo peso molecular (LBR). Además, cuando estaba presente del 0,1% al 0,15% en peso de azufre, el alargamiento (a 5ºC) después de envejecimiento en RTFO del asfalto modificado que comprende polibutadieno de bajo peso molecular aumentó en 8 cm por encima del del asfalto modificado que no comprende polibutadieno de bajo peso molecular (ejemplos 2 y 4, y ejemplos comparativos 1 y 4).

Cuando se comparan propiedades físicas del asfalto modificado de la presente invención según contenido de azufre, los asfaltos modificados que comprenden polibutadieno de bajo peso molecular (LBR) producidos usando el 0,15% en peso de azufre tenían el equilibrio entre propiedades físicas más superior teniendo en cuenta las propiedades a alta temperatura y a baja temperatura, la trabajabilidad y solubilidad. En estas condiciones, se evaluaron propiedades físicas de asfaltos modificados según el contenido de polibutadieno de bajo peso molecular. Cuando se usó el 0,1% en peso de azufre (ejemplos 6 a 7, y ejemplo comparativo 6), el asfalto modificado (ejemplo 6) que comprende el 90% en peso de un copolímero de bloque de estireno-butadieno y el 10% en peso de polibutadieno de bajo peso molecular presentó propiedades a baja temperatura mejoradas de 2,5 cm y estabilidad en almacenamiento de 11ºC mientras que se mantenían las propiedades a alta temperatura y, por tanto, tenía el equilibrio entre propiedades físicas más superior. Además, en el caso en el que se usó el 0,15% en peso de azufre (ejemplos 8 a 9 y ejemplo comparativo 7), los asfaltos modificados (ejemplos 8 a 9) que comprenden el 95% en peso del copolímero de bloque de estireno-butadieno y del 5 al 10% en peso del polibutadieno de bajo peso molecular (LBR) presentaron propiedades a baja temperatura tras envejecimiento superiores (alargamiento después de envejecimiento en RTFO) y una estabilidad en almacenamiento excelente mientras que se mantenían las propiedades a alta temperatura.

Además, a partir de los datos de propiedades físicas mostrados en la tabla 2, las propiedades a baja temperatura del están relacionadas estrechamente con la estructura molecular fina, el contenido y similares del polibutadieno de bajo peso molecular (LBR). Esto significa que, tras la unión química del asfalto como disolvente, el butadieno en el asfalto modificado participa en la reacción y, por tanto, el contenido de azufre y el contenido de butadieno son interdependientes.

REIVINDICACIONES

1. Composición de asfalto, que comprende:

del 92 al 97% en peso de un asfalto;

del 2 al 7% en peso de un copolímero de bloque de hidrocarburo aromático vinílico-dieno conjugado;

del 0,05 al 0,15% en peso de azufre; y

del 0,1 al 1% en peso de un caucho de dieno conjugado de bajo peso molecular (LCDR) que tiene un peso molecular promedio en peso de 70.000 g/mol o menos.

2. Composición de asfalto según la reivindicación 1, en la que el copolímero de bloque de hidrocarburo aromático vinílico-dieno conjugado y el caucho de dieno conjugado de bajo peso molecular (LCDR) están presentes en una razón en peso de 85:15 a 97:3, preferiblemente de 88:12 a 95:5.

3. Composición de asfalto según la reivindicación 1, en la que el azufre está presente en una cantidad del 0,1 al 0,15% en peso.

4. Composición de asfalto según la reivindicación 1, en la que el LCDR tiene un peso molecular promedio en peso de desde 8.000 g/mol hasta 52.000 g/mol, preferiblemente desde 8.500 g/mol hasta 50.000 g/mol.

5. Composición de asfalto según la reivindicación 1, en la que el LCDR es un polímero que se compone de uno o más monómeros de dieno conjugado seleccionados del grupo que consiste en: 1,3-butadieno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno, piperileno, 3-butil-1,3-octadieno, isopreno y 2-fenil-1,3-butadieno.

6. Composición de asfalto según la reivindicación 1, en la que el LCDR es polibutadieno de bajo peso molecular (LBR).

7. Composición de asfalto según la reivindicación 5, en la que el LBR tiene un contenido de vinilo del 10 al 25% en peso, preferiblemente del 10 al 15% en peso.

8. Composición de asfalto según la reivindicación 1, en la que el asfalto es un asfalto de petróleo.

9. Composición de asfalto según la reivindicación 1, en la que el copolímero de bloque de hidrocarburo aromático vinílico-dieno conjugado tiene un peso molecular promedio en peso de 50.000 a 500.000 g/mol, preferiblemente de 50.000 a 350.000 g/mol, y más preferiblemente de 80.000 a 350.000 g/mol.

10. Composición de asfalto según la reivindicación 1, en la que el copolímero de bloque de hidrocarburo aromático vinílico-dieno conjugado comprende al menos un hidrocarburo aromático vinílico seleccionado del grupo que consiste en estireno, α-metilestireno, 3-metilestireno, 4-metilestireno, 4-propilestireno, 1-vinilnaftaleno, 4-ciclohexilestireno, 4-(p-metilfenil)estireno y 1-vinil-5-hexilnaftaleno.

11. Composición de asfalto según la reivindicación 1, en la que el copolímero de bloque de hidrocarburo aromático vinílico-dieno conjugado comprende al menos un dieno conjugado seleccionado del grupo que consiste en 1,3-butadieno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno, piperileno, 3-butil-1,3-octadieno, isopreno y 2-fenil-1,3-butadieno.

12. Composición de asfalto según la reivindicación 1, en la que el copolímero de bloque de hidrocarburo aromático vinílico-dieno conjugado es copolímero de bloque de estireno-butadieno.

13. Composición de asfalto según la reivindicación 1, en la que el copolímero de bloque de hidrocarburo aromático vinílico-dieno conjugado comprende un copolímero tribloque de hidrocarburo aromático vinílico-dieno conjugado-hidrocarburo aromático vinílico, un copolímero dibloque de hidrocarburo aromático vinílico-dieno conjugado o una mezcla de los mismos.

14. Asfalto modificado producido a partir de la composición de asfalto según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13.

15. Asfalto modificado según la reivindicación 14, que es un asfalto modificado para firme de carretera.