

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 957 169**

51 Int. Cl.:

C08F 297/04 (2006.01)

C08L 95/00 (2006.01)

C08L 53/02 (2006.01)

C08F 8/42 (2006.01)

C08F 8/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **03.06.2021 PCT/KR2021/006908**

87 Fecha y número de publicación internacional: **09.12.2021 WO21246794**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.06.2021 E 21818348 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.08.2023 EP 3988594**

54 Título: **Copolímero en bloque, procedimiento para preparar el mismo y composición asfáltica que comprende el mismo**

30 Prioridad:

04.06.2020 KR 2020067391

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
12.01.2024

73 Titular/es:

**LG CHEM, LTD. (100.0%)
128 Yeoui-daero Yeongdeungpo-gu
Seoul 07336, KR**

72 Inventor/es:

KIM, TAE JUNG

74 Agente/Representante:

LÓPEZ CAMBA, María Emilia

ES 2 957 169 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

Copolímero en bloque, procedimiento para preparar el mismo y composición asfáltica que comprende el mismo

5 **CAMPO TÉCNICO**

[Referencia cruzada a solicitudes relacionadas]

10 La presente solicitud reivindica el beneficio de la prioridad basada en la solicitud de patente coreana n.º 10-2020-0067391, presentada el 4 de junio de 2020.

[Campo técnico]

15 La presente invención se refiere a un copolímero en bloque, y a un copolímero en bloque que incluye un grupo hidroxilo, que tiene excelentes propiedades físicas a alta temperatura y compatibilidad con el asfalto, y se usa como modificador del asfalto, a un procedimiento para preparar el mismo, y a una composición de asfalto que incluye el mismo.

ANTECEDENTES DE LA TÉCNICA

20 El asfalto es un residuo tras la vaporización de la mayoría de los componentes volátiles de los componentes del crudo de petróleo, y mantiene un estado líquido o semisólido con una alta viscosidad a una temperatura elevada, pero tiene propiedades físicas de endurecerse rígidamente a una temperatura ambiente o inferior. Además, como el asfalto tiene una gran plasticidad, alta resistencia al agua, propiedades de aislamiento eléctrico y adhesividad, y tiene propiedades químicamente estables, el asfalto se aplica ampliamente como material para pavimentar una carretera y como material de construcción, tal como material impermeable. Sin embargo, en el caso de que dicho asfalto se exponga a una temperatura alta durante mucho tiempo durante su uso, existen problemas en el sentido de que puede generarse una deformación plástica, y pueden generarse grietas por un impacto externo a baja temperatura.

30 Para resolver estos problemas, recientemente se han realizado investigaciones sobre la mejora de las propiedades físicas del asfalto mediante la adición de diversos polímeros. Por ejemplo, existe un procedimiento de uso de un copolímero en bloque de hidrocarburo de vinilo aromático y dieno conjugado, tal como el copolímero en bloque de estireno-butadieno-estireno (SBS), como modificador o agente de refuerzo de impacto para mejorar las propiedades físicas de una composición asfáltica.

35 Generalmente, para usar un copolímero en bloque de SBS en una composición asfáltica, lo más básico y esencial es que sea compatible con el asfalto. Si el copolímero en bloque de SBS tiene una excelente compatibilidad con el asfalto, se puede reducir el tiempo de procesado, y los efectos de mejora de las propiedades físicas del asfalto también son grandes.

40 Sin embargo, debido al reciente aumento de los precios del crudo y a la política de ahorro de energía, el contenido de asfalteno, que es el subproducto del asfalto que es un residuo de refinería, está aumentando según la modernización constante de las instalaciones de refinado de petróleo. El asfalteno es un agregado de hidrocarburos aromáticos e incluye muchos grupos funcionales polares en las terminaciones del mismo y, por tanto, tiene una compatibilidad muy baja con un copolímero en bloque de SBS que no tiene grupos funcionales polares. En consecuencia, se induce el deterioro de la calidad del asfalto, incluyendo el gran aumento del tiempo de procesamiento de una composición asfáltica, y el deterioro de la elasticidad de una composición asfáltica modificada.

50 Para resolver estos problemas, se ha sugerido un procedimiento de cambio de la microestructura molecular del copolímero en bloque, un procedimiento de inyección de un aditivo tal como un aceite como auxiliar de procesado, o similares, para controlar el peso molecular del copolímero en bloque de SBS o complementar los efectos de acoplamiento, pero se requirieron prescripciones individuales para cada asfalto que tenga diversas desviaciones de calidad, y no se obtuvo la solución definitiva.

55 En consecuencia, es urgente el desarrollo de un copolímero en bloque de SBS como modificador del asfalto que tenga una excelente compatibilidad con el asfalto.

[Documento de la técnica anterior]

[Documento de patente]

60 (Documento de patente 1) KR0711270B1
El documento US 3.663.659 A divulga un proceso para la producción de copolímeros en bloque hidroxilados de ABA que comprende hacer reaccionar un copolímero en bloque de monovinilareno-polidieno-monovinilareno en un disolvente éter con un agente hidrobicante selectivo para el polidieno a una temperatura de aproximadamente 25-60° C durante un tiempo de unos 10 minutos a 5 horas, añadiendo posteriormente base a aproximadamente 0° C para conseguir un pH alcalino e hidroxilando después selectivamente el polidieno mediante la adición de un peróxido acuoso

a aproximadamente 15-25 ° C y recuperando el copolímero en bloque hidroxilado mediante tratamiento de calor/frío y adición de agua, en el que cada bloque de polímero de monovinilareno tiene un peso molecular medio entre aproximadamente 5.000 y aproximadamente 75.000, y el bloque de polímero de polidieno hidroxilado producido tiene un peso molecular medio entre aproximadamente 20.000 y aproximadamente 250.000, y el contenido de oxígeno en el bloque de polidieno hidroxilado selectivamente oscila entre aproximadamente 10-70 %, basado en el bloque de dieno original.

DIVULGACIÓN DE LA INVENCION

PROBLEMA TÉCNICO

La presente invención se ha realizado para resolver los problemas anteriormente descritos de la técnica convencional, y tiene por objeto proporcionar un copolímero en bloque que tenga una excelente compatibilidad con el asfalto y excelentes propiedades físicas a alta temperatura, y que pueda usarse como modificador del asfalto.

Además, otro objeto de la presente invención es proporcionar un procedimiento para preparar un copolímero en bloque, mediante el cual puedan introducirse grupos hidroxilo en un copolímero en bloque para preparar el copolímero en bloque.

Además, otro objeto de la presente invención es proporcionar una composición asfáltica que tenga una excelente compatibilidad con un copolímero en bloque, un corto tiempo de disolución del copolímero en bloque y excelentes propiedades físicas a alta temperatura, incluyendo el copolímero en bloque como modificador del asfalto.

SOLUCIÓN TÉCNICA

Para resolver las tareas descritas anteriormente, la presente invención proporciona un copolímero en bloque que comprende un bloque de polímero aromático a base de vinilo, un bloque de polímero a base de dieno conjugado y un grupo de enlace de agente de acoplamiento, en el que el bloque de polímero a base de dieno conjugado comprende un grupo hidroxilo, y el contenido de grupo hidroxilo es de 0,5 % en moles a 12,0 % en moles, determinado por medición de RMN ¹H basado en el contenido de doble enlace de una unidad de monómero a base de dieno conjugado.

Además, la presente invención proporciona un procedimiento para preparar un copolímero en bloque, que comprende: inyectar un monómero a base de vinilo aromático y polimerizar en presencia de un compuesto de organolitio para preparar un polímero a base de vinilo aromático activo aniónico (S10); inyectar un monómero a base de dieno conjugado y polimerizar en presencia del polímero a base de vinilo aromático activo aniónico preparado en la etapa (S10) para preparar un copolímero dibloque activo aniónico (S20); inyectar un agente de acoplamiento y hacer reaccionar en presencia del copolímero dibloque aniónico activo preparado en la etapa (S20) para preparar un copolímero tribloque (S30); y efectuar una reacción de hidrobioración y oxidación en presencia del copolímero tribloque preparado en la etapa (S30) para preparar un copolímero en bloque (S40), en el que un bloque de polímero a base de dieno conjugado del copolímero en bloque preparado en la etapa (S40) comprende un grupo hidroxilo, y el contenido de grupo hidroxilo es de 0,5 % en moles a 12,0 % en moles, determinado por medición de RMN ¹H basado en el contenido de doble enlace de una unidad de monómero a base de dieno conjugado.

Además, la presente invención proporciona una composición asfáltica que comprende el copolímero en bloque y asfalto.

EFFECTOS VENTAJOSOS

Si el copolímero en bloque de la presente invención se usa como modificador del asfalto, la compatibilidad con el asfalto puede ser excelente, y pueden mostrarse excelentes efectos de las propiedades físicas a alta temperatura.

Además, según el procedimiento para preparar un copolímero en bloque de la presente invención, pueden conseguirse los efectos de introducción de grupos hidroxilo en un copolímero en bloque hasta un nivel deseado.

Además, al incluir el copolímero en bloque como modificador del asfalto, la composición asfáltica de la presente invención tiene una excelente compatibilidad con el copolímero en bloque, un corto tiempo de disolución con el copolímero en bloque, y efectos de excelentes propiedades físicas a alta temperatura.

MEJOR MODO PARA LLEVAR A CABO LA INVENCION

En lo sucesivo en el presente documento, se describirá la presente invención en más detalle para ayudar a la comprensión de la presente invención.

Se entenderá que las palabras o términos usados en la memoria descriptiva y las reivindicaciones no se interpretarán como el significado definido en los diccionarios de uso común. Se entenderá además que las palabras o términos deben interpretarse como que tienen un significado que es consistente con su significado en la idea técnica de la

invención, basándose en el principio de que un inventor puede definir adecuadamente el significado de las palabras para explicar mejor la invención.

5 El término "unidad monomérica" en la presente invención puede representar un componente o una estructura derivada de un monómero o el propio material, en una realización particular, puede significar una unidad repetitiva formada en un polímero a través de la participación del monómero inyectado en la reacción de polimerización durante la polimerización del polímero.

10 El término "polímero" usado en la presente invención puede significar un homopolímero formado por polimerización de un tipo de monómero.

15 El término "bloque" usado en la presente invención puede significar un grupo de unidades repetitivas compuesto únicamente por la unidad repetitiva derivada del mismo monómero a través de la participación del mismo monómero en la reacción de polimerización, en un copolímero, y en una realización particular, un bloque de polímero a base de vinilo aromático puede significar un bloque formado únicamente por

una unidad de monómero vinílico aromático, y un bloque de polímero a base de dieno conjugado puede significar un bloque formado únicamente por una unidad de monómero a base de dieno conjugado.

20 El término "grupo de enlace del agente de acoplamiento" usado en la presente invención puede significar la parte restante de un agente de acoplamiento que es parte de un copolímero en bloque y se forma mediante el acoplamiento de bloques poliméricos por el agente de acoplamiento.

25 El término "polímero activo aniónico" usado en la presente invención puede significar un polímero formado por reacción de polimerización aniónica, y puede significar un polímero del que una terminación mantiene un estado aniónico para someterse a polimerización o reacción adicional; en una realización particular, puede significar un polímero aniónico vivo.

30 El término "composición" usado en la presente invención incluye una mezcla de materiales que incluye la composición correspondiente, así como un producto de reacción y un producto de descomposición formado a partir de los materiales de la composición correspondiente.

La presente invención proporciona un copolímero en bloque que puede usarse como modificador del asfalto.

35 Convencionalmente, en caso de aplicar un copolímero en bloque como modificador del asfalto, como procedimientos para mejorar la compatibilidad con respecto al asfalto, se han sugerido procedimientos para mejorar la solubilidad de un copolímero en bloque con respecto al asfalto mediante el uso de un agente de acoplamiento que incluye un grupo polar. Sin embargo, dado que el grupo polar se introduce como agente de acoplamiento en tales procedimientos, el número de grupos polares introducidos en el copolímero en bloque depende del agente de acoplamiento, y el número de grupos polares es insuficiente, y en consecuencia, hay problemas de mostrar efectos insuficientes.

40 En consecuencia, la presente invención proporciona un copolímero en bloque usado como modificador del asfalto, en el que el copolímero en bloque tiene una excelente compatibilidad con el asfalto y excelentes propiedades físicas a alta temperatura, y puede usarse como modificador del asfalto introduciendo directamente grupos hidroxilo que son grupos polares en un copolímero en bloque.

45 Según una realización de la presente invención, el copolímero en bloque puede ser un copolímero en bloque que incluye un bloque de polímero a base de vinilo aromático, un bloque de polímero a base de dieno conjugado y un grupo de enlace de agente de acoplamiento, en el que el bloque de polímero a base de dieno conjugado incluye un grupo hidroxilo, y el contenido de grupo hidroxilo es de 0,5 % en moles a 12,0 % en moles con respecto al contenido de doble enlace de una unidad de monómero a base de dieno conjugado.

50 Según una realización de la presente invención, el bloque de polímero a base de vinilo aromático puede ser un bloque formado por la polimerización de un monómero a base de vinilo aromático, y el monómero a base de vinilo aromático para formar el bloque de polímero a base de vinilo aromático puede ser uno o más seleccionados 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, y un ejemplo particular puede ser el estireno.

55 Según una realización de la presente invención, la cantidad del bloque de polímero a base de vinilo aromático puede ser de 5 % en peso a 50 % en peso, de 10 % en peso a 40 % en peso, o de 20 % en peso a 40 % en peso basado en la cantidad total del copolímero en bloque, y dentro de este intervalo, pueden obtenerse efectos de prevención del deterioro del punto de ablandamiento y la viscosidad del copolímero en bloque.

60 Según una realización de la presente invención, el bloque de polímero a base de dieno conjugado puede ser un bloque formado por la polimerización de un monómero a base de dieno conjugado, y el monómero a base de dieno conjugado para formar el bloque de polímero a base de dieno conjugado puede ser uno o más seleccionados 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 2-halo-1,3-butadieno (halo significa un átomo de halógeno), y una realización particular puede ser 1,3-butadieno.

5 Según una realización de la presente invención, la cantidad del bloque de polímero a base de dieno conjugado puede ser de 50 % en peso a 95 % en peso, de 60 % en peso a 90 % en peso, o de 60 % en peso a 80 % en peso basado en la cantidad total del copolímero en bloque, y dentro de este intervalo, se pueden obtener excelentes efectos de las propiedades mecánicas de una composición asfáltica que incluye el copolímero en bloque como modificador del asfalto.

10 Según una realización de la presente invención, el grupo de enlace del agente de acoplamiento puede ser un grupo de enlace formado por la reacción de acoplamiento de un copolímero dibloque y el agente de acoplamiento, y el agente de acoplamiento para formar el grupo de enlace del agente de acoplamiento es un agente de acoplamiento polifuncional y puede ser uno o más seleccionados del grupo que consiste en un compuesto a base de hidrocarburo que contiene un grupo vinilo, tal como divinilbenceno; un compuesto a base de éster, tal como adipato de dietilo y metacrilato de glicidilo; un compuesto a base de silano, tal como dimetildiclorosilano, metildiclorosilano, metoxisilano, glicidoxitrimetoxisilano y oxidipropilbis(trimetoxisilano); un compuesto a base de polisiloxano, tal como α,ω -bis(2-triclorosililetil)polidimetilsiloxano; y una policetona.

20 Según una realización de la presente invención, el copolímero en bloque incluye grupos hidroxilo en el bloque de polímero a base de dieno conjugado, y los grupos hidroxilo, que son grupos polares, se introducen directamente en el copolímero en bloque, mostrando así una excelente compatibilidad con el asfalto y efectos de excelentes propiedades físicas a alta temperatura.

25 Según una realización de la presente invención, el contenido de grupo hidroxilo puede ser de 0,5 % en moles a 12,0 % en moles, de 1,0 % en moles a 10,0 % en moles, de 1,0 % en moles a 8,0 % en moles, de 1,0 % en moles a 5,0 % en moles, de 1,5 % en moles a 4,0 % en moles, de 1,5 % en moles a 3,0 % en moles o de 1,5 % en moles a 2,5 % en moles basado en el contenido de doble enlace de la unidad de monómero a base de dieno conjugado. Aquí, el contenido de doble enlace de la unidad de monómero a base de dieno conjugado puede significar el contenido total de todos los dobles enlaces incluidos en una unidad de enlace vinílico formada por reacción de 1,2-adición y unidades de enlace cis y trans formadas por reacción de 1,4-adición,

30 basado en un monómero de 1,3-butadieno durante la polimerización del monómero a base de dieno conjugado. Además, dado que los grupos hidroxilo se introducen como un tipo añadido en el doble enlace de la unidad de monómero a base de dieno conjugado, el contenido de grupo hidroxilo puede derivarse del contenido de doble enlace de la unidad de monómero a base de dieno conjugado. Si el contenido de grupo hidroxilo es inferior a 0,5 % en moles, los grupos hidroxilo, que son grupos polares, pueden introducirse insuficientemente en el copolímero en bloque, y hay problemas de mejora insuficiente de la solubilidad con respecto al asfalto. Además, si el contenido de grupo hidroxilo es superior a 12,0 % en moles, los grupos hidroxilo, que son grupos polares, pueden estar presentes en una cantidad excesiva en el copolímero en bloque, y la solubilidad con respecto al asfalto puede mejorarse, pero la viscosidad de una composición asfáltica también puede aumentar debido a dichos grupos polares, sirviendo así de factor de deterioro de la procesabilidad.

45 Para preparar el copolímero en bloque, la presente invención proporciona un procedimiento para preparar un copolímero en bloque para introducir grupos hidroxilo en un copolímero en bloque.

Según una realización de la presente invención, el procedimiento para preparar un copolímero en bloque incluye: inyectar un monómero a base de vinilo aromático y polimerizar en presencia de un compuesto de organolitio para preparar un polímero a base de vinilo aromático activo aniónico (S10); inyectar un monómero a base de dieno conjugado y polimerizar en presencia del polímero a base de vinilo aromático activo aniónico preparado en la etapa (S10) para preparar un copolímero dibloque activo aniónico (S20); inyectar un agente de acoplamiento y hacer reaccionar en presencia del copolímero dibloque aniónico activo preparado en la etapa (S20) para preparar un copolímero tribloque (S30); y efectuar una reacción de hidroborcación y oxidación en presencia del copolímero tribloque preparado en la etapa (S30) para preparar un copolímero en bloque (S40), en el que el bloque de polímero a base de dieno conjugado del copolímero en bloque preparado en la etapa (S40) incluye un grupo hidroxilo, y el contenido de grupo hidroxilo es de 0,5 % en moles a 12,0 % en moles basado en el contenido de doble enlace de una unidad de monómero a base de dieno conjugado.

60 Según una realización de la presente invención, la etapa (S10) puede ser una etapa para preparar un polímero a base de vinilo aromático que forma un bloque de polímero a base de vinilo aromático. En una realización particular, la etapa (S10) puede efectuarse mediante polimerización aniónica inyectando un monómero a base de vinilo aromático en un disolvente a base de hidrocarburos en presencia de un compuesto de organolitio.

65 Según una realización de la presente invención, el disolvente a base de hidrocarburo puede ser uno cualquiera que no reaccione con el compuesto de organolitio y se use en la reacción de polimerización aniónica común. Los ejemplos particulares pueden incluir un compuesto de hidrocarburo alifático lineal o ramificado tal como butano, n-pentano, n-hexano, n- heptano e isooctano; un compuesto de hidrocarburo alifático cíclico sustituido o no sustituido con un grupo

alquilo tal como ciclopentano, ciclohexano, cicloheptano, metilciclohexano y metilcicloheptano; y un compuesto de hidrocarburo aromático sustituido o no sustituido con un grupo alquilo, tal como benceno, tolueno, xileno y naftaleno, y puede usarse uno cualquiera entre ellos, o una mezcla de dos o más de los mismos.

5 Además, según una realización de la presente invención, el compuesto organolitio es un iniciador de polimerización para iniciar la reacción de polimerización aniónica y puede ser uno o más seleccionados del grupo que consiste en n-butil-litio, sec-butil-litio, terc-butil-litio, metil-litio, etil-litio, isopropil-litio, ciclohexil-litio, alil-litio, vinil-litio, fenil-litio y bencil-litio.

10 Según una realización de la presente invención, puesto que la etapa (S10) se efectúa mediante reacción de polimerización aniónica, el polímero a base de vinilo aromático preparado en la etapa (S10) puede ser un polímero a base de vinilo aromático activo aniónico, en particular, puede obtenerse como una fase de solución que incluye un polímero a base de vinilo aromático activo aniónico.

15 Según una realización de la presente invención, la etapa (S20) puede ser una etapa para preparar un copolímero dibloque mediante el cual se forma un bloque de polímero a base de dieno conjugado además del bloque de polímero a base de vinilo aromático. En una realización particular, la etapa (S20) puede efectuarse mediante polimerización aniónica inyectando un monómero a base de dieno conjugado en una fase de solución que incluye el polímero a base de vinilo aromático activo aniónico obtenido en la etapa (S10) en presencia del polímero a base de vinilo aromático activo aniónico. Aquí, la reacción de polimerización aniónica del monómero a base de dieno conjugado puede iniciarse a partir del polímero a base de vinilo aromático activo aniónico.

20 Según una realización de la presente invención, puesto que la etapa (S20) se efectúa mediante reacción de polimerización aniónica, el copolímero dibloque preparado en la etapa (S20) puede ser un copolímero dibloque activo aniónico y, en particular, puede obtenerse como una fase de solución que incluye el copolímero dibloque activo aniónico.

25 Según una realización de la presente invención, la etapa (S30) puede efectuarse mediante reacción de acoplamiento que incluye la inyección de un agente de acoplamiento y la reacción, en una fase de solución que incluye el copolímero dibloque aniónico activo obtenido en la etapa (S20) en presencia del copolímero dibloque aniónico activo. Aquí, la reacción de acoplamiento en el agente de acoplamiento puede efectuarse a partir de la parte activa aniónica del copolímero dibloque activo aniónico.

30 Según una realización de la presente invención, puesto que la etapa (S30) se efectúa mediante la reacción de acoplamiento, el copolímero en bloque preparado en la etapa (S30) puede ser un copolímero tribloque en el que el copolímero dibloque que incluye el bloque de polímero a base de vinilo aromático y el bloque de polímero a base de dieno conjugado se conecta mediante un agente de acoplamiento, en particular, puede obtenerse como una fase de solución que incluye un copolímero tribloque, porque el copolímero tribloque se obtiene mediante la reacción de acoplamiento inyectando un agente de acoplamiento en una fase de solución que incluye el copolímero dibloque activo aniónico obtenido en la etapa (S20).

35 Según una realización de la presente invención, la etapa (S40) puede ser una etapa para preparar un copolímero en bloque

40 que incluye un grupo hidroxilo introduciendo un grupo hidroxilo en el copolímero tribloque preparado en la etapa (S30). En una realización particular, la etapa (S40) puede ser una etapa para añadir un grupo hidroxilo a un doble enlace incluido en el bloque de polímero a base de dieno conjugado del copolímero tribloque, y el grupo hidroxilo puede añadirse al doble enlace incluido en el bloque de polímero a base de dieno conjugado mediante una reacción de hidroboración y oxidación.

45 Según una realización de la presente invención, el bloque de polímero a base de dieno conjugado del copolímero en bloque preparado en la etapa (S40) puede incluir un grupo hidroxilo, y el contenido de grupo hidroxilo puede ser de 0,5 % en moles a 12,0 % en moles, de 1,0 % en moles a 10,0 % en moles, de 1,0 % en moles a 8,0 % en moles, de 1,0 % en moles a 5,0 % en moles, de 1,5 % en moles a 4,0 % en moles, de 1,5 % en moles a 3,0 % en moles o de 1,5 % en moles a 2,5 % en moles basado en el contenido de doble enlace de la unidad de monómero a base de dieno conjugado.

50 Según una realización de la presente invención, la hidroboración de la etapa (S40) puede efectuarse en presencia de un borano o un compuesto organoborano como fuente de boro, y en una realización particular, la fuente de boro puede ser 9-borabicyclo[3,3,1]nonato (9-BBN), y en este caso, pueden conseguirse efectos de mejora de la reactividad de la hidroboración.

55 Según una realización de la presente invención, con respecto al doble enlace de la unidad de monómero a base de dieno conjugado del bloque de polímero a base de dieno conjugado, para introducir los grupos hidroxilo al nivel deseado en la presente invención a fin de lograr el contenido de grupo hidroxilo de 0,5 % en moles a 12,0 % en moles, de 1,0 % en moles a 10,0 % en moles, de 1,0 % en moles a 8,0 % en moles, de 1,0 % en moles a 5,0 % en moles, de

5 1,5 % en moles a 4,0 % en moles, de 1,5 % en moles a 3,0 % en moles o de 1,5 % en moles a 2,5 % en moles basado en el contenido de doble enlace, la fuente de boro puede inyectarse en la etapa (S40) a 0,1 mol a 20,0 mol, 0,1 mol a 15,0 mol, 0,1 mol a 10,0 mol, 0,1 mol a 8,0 mol, 0,1 mol a 5,0 mol, 0,1 mol a 3,0 mol, 0,5 mol a 3,0 mol, 0,3 mol a 1,8 mol, 0,3 mol a 0,9 mol, o 1,2 mol a 1,8 mol basado en 100 mol del bloque de polímero a base de dieno conjugado. En otra realización, la fuente de boro puede inyectarse en la etapa (S40) a 0,5 partes en peso a 13,0 partes en peso, 1,0 parte en peso a 11,0 partes en peso, 1,0 parte en peso a 9,0 partes en peso, 1,0 parte en peso a 7,0 partes en peso, 1,5 partes en peso a 5,0 partes en peso, 1,5 partes en peso a 4,2 partes en peso o 1,5 partes en peso a 2,5 partes en peso basado en 100 partes en peso del copolímero tribloque.

10 Según una realización de la presente invención, la reacción de oxidación en la etapa (S40) es para sustituir la fuente de boro añadida al doble enlace por la hidrobioración por un grupo hidroxilo, y puede efectuarse en presencia de un hidróxido alcalino y peróxido de hidrógeno. En este caso, el hidróxido alcalino puede ser hidróxido sódico o hidróxido potásico.

15 La presente invención proporciona una composición asfáltica que incluye el copolímero en bloque y el asfalto. En este caso, el copolímero en bloque puede incluirse en 1 parte en peso a 10 partes en peso, 3 partes en peso a 8 partes en peso, o 4 partes en peso a 6 partes en peso basado en 100 partes en peso del asfalto, y dentro de este intervalo, pueden conseguirse efectos de excelente solubilidad de la composición de copolímero en bloque con respecto al asfalto y excelentes propiedades físicas de la composición asfáltica.

20 Según una realización de la presente invención, la composición asfáltica puede incluir además un agente reticulante para reticular la composición asfáltica. El agente reticulante puede ser un compuesto de azufre que contenga azufre o sulfato de hierro, en particular, azufre elemental (polvo), y el agente reticulante puede incluirse a 0,05 % en peso a 3 % en peso basado en la cantidad total de la composición asfáltica. Dentro de este intervalo, se puede mantener una reacción de reticulación adecuada, y se pueden conseguir los efectos de mejorar las propiedades físicas a alta temperatura y la elasticidad y evitar la gelificación.

25 Además, según una realización de la presente invención, el asfalto puede incluir asfalteno a 1 % a 40 % en peso, o 5 % a 30 % en peso basado en el peso total del asfalto.

30 Además, según una realización de la presente invención, la composición asfáltica puede ser un material para pavimentar una carretera o un material de construcción tal como un material impermeable.

35 Ejemplos

Ejemplo 1

<Preparación de copolímero tribloque>

40 En un reactor de 10 L, sustituido por nitrógeno, se inyectaron 4.287 g de ciclohexano y 273 g de estireno, y se elevó la temperatura a 60 °C, mientras se agitaba. En el punto en el que la temperatura del reactor alcanzó los 60 °C, se inyectaron 1,091 g de n-butil-litio y se hizo reaccionar para polimerizar un bloque de polímero de estireno.

45 A continuación, tras finalizar la reacción con el calentamiento del bloque de polímero de estireno, y después de 5 minutos, se inyectaron 607 g de 1,3- butadieno y se polimerizaron hasta que el 1,3-butadieno se consumió por completo para preparar un copolímero dibloque de estireno-butadieno.

50 Tras finalizar la reacción con el calentamiento del copolímero dibloque, y después de 3 minutos, se inyectaron 1,1 g de diclorodimetilsilano como agente de acoplamiento, y se efectuó la reacción de acoplamiento durante 5 minutos. Se inyectó un ácido orgánico para terminar la reacción y un antioxidante para preparar un copolímero tribloque. La solución que incluía el copolímero tribloque se extrajo y se secó para obtener un copolímero tribloque.

<Reacción de hidrobioración y oxidación>

55 En un reactor de alta presión de 10 l, sustituido por nitrógeno, se inyectaron 1.000 ml de tetrahidrofurano (THF) y se inyectaron y disolvieron 100 g del copolímero tribloque así obtenido. Tras finalizar la disolución, se inyectaron 2,1 g de 9-borabicyclo[3,3,1]nonato (9-BBN) y se hizo reaccionar a temperatura ambiente (23±3°C) durante 1 hora. Después de eso, se inyectaron 10 ml de metanol y finalizó la hidrobioración. A continuación, para la reacción de oxidación, se inyectaron lentamente 10 ml (6 N) de NaOH/H₂O₂ en el reactor durante 5 minutos en condiciones de -10 °C, luego, se elevó la temperatura a 50 °C, y se efectuó la reacción durante 1 hora. Después de eso, se precipitó el H₂O₂ y se lavó con metanol, y se secó una solución que incluía un copolímero en bloque para preparar gránulos de copolímero en bloque.

60 Ejemplo 2

65 Se efectuó el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1, excepto que se inyectaron 4,2 g de 9-borabicyclo[3,3,1]nonato

(9-BBN) en lugar de 2,1 g durante la reacción de hidrobioración y oxidación, en el Ejemplo 1.

Ejemplo 3

5 Se efectuó el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1, excepto que se inyectaron 8,7 g de 9-borabicio[3,3,1]nonato (9-BBN) en lugar de 2,1 g durante la reacción de hidrobioración y oxidación, en el Ejemplo 1.

Ejemplo comparativo 1

10 Se efectuó el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1, excepto que se preparan gránulos de copolímero en bloque a partir de un copolímero tribloque sin efectuar la reacción de hidrobioración y oxidación, en el Ejemplo 1.

Ejemplo comparativo 2

15 Se efectuó el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1, excepto que se inyectaron 0,2 g de 9-borabicio[3,3,1]nonato (9-BBN) en lugar de 2,1 g durante la reacción de hidrobioración y oxidación, en el Ejemplo 1.

Ejemplo comparativo 3

20 Se efectuó el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1, excepto que se inyectaron 15,0 g de 9-borabicio[3,3,1]nonato (9-BBN) en lugar de 2,1 g durante la reacción de hidrobioración y oxidación, en el Ejemplo 1.

Ejemplos experimentales

25 Ejemplo experimental 1

Para medir el contenido de grupo hidroxilo con respecto a cada uno de los copolímeros en bloque preparados en los Ejemplos 1 a 3 y los Ejemplos comparativos 1 a 3, se recogió una probeta y se disolvió en $CDCl_3$, que es un disolvente para la medición por RMN, y se midió la RMN 1H usando RMN de 500 MHz de Varian Co. El contenido de grupo hidroxilo en contraste con el contenido de doble enlace en el copolímero en bloque se calculó y se mostró en la Tabla 1.

[Tabla 1]

| División | Ejemplo | | | Ejemplo comparativo | | |
|---|---------|-----|------|---------------------|-----|------|
| | 1 | 2 | 3 | 1 | 2 | 3 |
| Contenido de grupo hidroxilo (% en moles) | 2,0 | 3,0 | 10,0 | 0,0 | 0,2 | 14,0 |

35 Ejemplo experimental 2

A 180°C, se calcularon 4,5 partes en peso de cada uno de los gránulos de copolímero en bloque preparados en los Ejemplos 1 a 3 y en los Ejemplos comparativos 1 a 3 basados en 600 g de asfalto (SK AP-5) como 100 partes en peso, y se inyectaron, y después, se mezclaron a 3.000 rpm durante 1 hora y 30 minutos usando un mezclador de alto cizallamiento (HSM) y se agitaron a 300 rpm usando un mezclador de bajo cizallamiento (LSM). Con el punto de inyección del gránulo de copolímero en bloque como punto de inicio, se preparó una composición de asfalto sin vulcanizar mientras se tomaba una muestra para confirmar el punto de reblandecimiento y la separación de fases cada hora durante 4 horas, y se midieron el tiempo de disolución y la ductilidad cuando habían pasado cuatro horas, que se muestran en la Tabla 2 a continuación.

Además, a 180°C, se calcularon 4,5 partes en peso de cada uno de los gránulos de copolímero en bloque preparados en los Ejemplos 1 a 3 y en los Ejemplos comparativos 1 a 3 basados en 600 g de asfalto (SK AP-5) como 100 partes en peso, y se inyectaron, y después, se mezclaron a 3.000 rpm durante 30 minutos usando un mezclador de alto cizallamiento (HSM). A continuación, se inyectaron 0,1 partes en peso de azufre en polvo, y después de 1 hora y 30 minutos desde el punto de inyección del gránulo de copolímero en bloque como punto de iniciación, se efectuó la agitación usando un mezclador de bajo cizallamiento (LSM) a 300 rpm durante 1 hora y 30 minutos para preparar una composición asfáltica vulcanizada. El punto de reblandecimiento, la viscosidad y la tasa de recuperación de la composición asfáltica vulcanizada así preparada se midieron y se muestran en la Tabla 2 a continuación.

* Tiempo de disolución (h): Se pesaron 50 g de la composición asfáltica sin vulcanizar preparada cada hora en un tubo de aluminio y se envejecieron en un horno a 180 °C durante 72 horas, y se midió la temperatura de separación de fases. En este caso, la baja temperatura de separación de fases significaba una alta solubilidad, y la temperatura de 3 °C o menos significaba un estado de disolución completa. A partir de estos resultados, se consideró como tiempo de disolución el tiempo en que una muestra mostraba una temperatura de separación de fases igual o

inferior a 3 °C.

* Ductilidad (mm, a 15 °C): La composición asfáltica sin vulcanizar preparada se estiró a una tasa de 5 cm/min en un termostato que mantenía una temperatura de 15 °C, basado en la norma ASTM D113, y se midió la longitud en la que se rompió la muestra correspondiente.

* Punto de reblandecimiento (°C): Se preparó una probeta a partir de la composición de asfalto vulcanizado preparada, y basado en la norma ASTM D36, la probeta así preparada se ablandó calentando agua o glicerina a 5 °C por 1 minuto, y se midió la temperatura a la que una perla con un diámetro de 9,525 mm y un peso de 3,5 g y colocada sobre la probeta caía 1 pulgada. El elevado punto de reblandecimiento se traduce en excelentes propiedades físicas de la composición asfáltica.

* Viscosidad (cps): Después de mezclar a bajo cizallamiento durante la preparación de la composición asfáltica vulcanizada, se midió la viscosidad a 135 °C usando un viscosímetro de campo Brook. La viscosidad a 135 °C tendía a aumentar constantemente durante el almacenamiento de la composición asfáltica así preparada, y una viscosidad de 3.000 cps o menos es preferible teniendo en cuenta la procesabilidad. Si la viscosidad es superior a 4.000 cps, es inutilizable.

* Tasa de recuperación (%): Se preparó una probeta a partir de la composición asfáltica vulcanizada preparada, y la probeta se estiró por ambos extremos a una temperatura de 25 °C a una tasa de 5 cm/min, se mantuvo durante 5 minutos, se cortó por la mitad, y se almacenó a una temperatura de 25 °C durante 1 hora. Se conectaron las dos probetas cortadas y se midió la relación entre la longitud recuperada y la longitud estirada para medir la tasa de recuperación.

[Tabla 2]

| División | | | Ejemplo | | | Ejemplo comparativo | | |
|----------------|---------------------------|-----|---------|-------|-------|---------------------|-------|-------|
| | | | 1 | 2 | 3 | 1 | 2 | 3 |
| No vulcanizado | Tiempo de disolución | h | 3,0 | <2,0 | <2,0 | 7,5 | 7,0 | <2,0 |
| | ductilidad a 15 °C | mm | 1.036 | 1.107 | 1.023 | 824 | 912 | 715 |
| Vulcanizado | Punto de reblandecimiento | °C | 88,4 | 88,3 | 87,7 | 82,8 | 83,1 | 89,5 |
| | viscosidad a 135 °C | cps | 2.800 | 3.135 | 3.360 | 2.250 | 2.305 | 5.035 |
| | Tasa de recuperación | % | 93,5 | 93,5 | 93,5 | 94,5 | 94,0 | 93,0 |

Como se muestra en la Tabla 2, en los casos de los Ejemplos 1 a 3, en los que se introdujeron grupos hidroxilo en los bloques de polímero a base de dieno conjugado de los copolímeros en bloque según la presente invención, se pudo confirmar que los tiempos de disolución se redujeron notablemente, la compatibilidad con el asfalto fue excelente, los puntos de reblandecimiento fueron altos y las propiedades mecánicas fueron excelentes. Entre ellos, a partir de los Ejemplos 1 y 2, en los que se introdujo un 2 % en moles y un 3 % en moles de los grupos hidroxilo, se pudo confirmar que se reducían los tiempos de disolución y se evitaba el rápido aumento de la viscosidad introduciendo una cantidad adecuada de grupos hidroxilo. En particular, el Ejemplo 1, que tenía una viscosidad a 135 °C de 3.000 cps o menos, mostró un nivel adecuado del tiempo de disolución, y se pudo confirmar que la compatibilidad con respecto al asfalto podía asegurarse suficientemente, el punto de reblandecimiento y las propiedades mecánicas eran excelentes, y la procesabilidad era muy excelente.

Por el contrario, en el caso del Ejemplo comparativo 1, en el que no se introdujo el grupo hidroxilo, se pudo confirmar que el tiempo de disolución era muy largo, y la compatibilidad con respecto al asfalto era inferior. También se pudo confirmar que el punto de reblandecimiento era bajo y las propiedades físicas a alta temperatura eran inferiores.

Además, en el caso del Ejemplo comparativo 2, en el que aunque se introdujo un grupo hidroxilo, sólo se introdujo un 0,2 % en moles, se pudo confirmar que la mejora de las propiedades físicas era extremadamente insignificante en comparación con el Ejemplo comparativo 1 en el que no se introdujo el grupo hidroxilo. Y en el caso del Ejemplo comparativo 3 en el que se introdujo 14 % en moles, el contenido de grupo polar en un copolímero en bloque era alto, el tiempo de disolución era corto, y el punto de reblandecimiento aumentaba, pero debido al rápido aumento de la viscosidad, se pudo confirmar que el procesamiento era imposible, y el uso como modificador del asfalto era imposible.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Copolímero en bloque que comprende un bloque de polímero base de vinilo aromático, un bloque de polímero a base de dieno conjugado y un grupo de enlace de agente de acoplamiento,
- en el que el bloque de polímero a base de dieno conjugado comprende un grupo hidroxilo, y el contenido de grupo hidroxilo es de 0,5 % en moles a 12,0 % en moles, determinado por medición de RMN ¹H y basado en el contenido de doble enlace de la unidad de monómero a base de dieno conjugado.
- 10 2. El copolímero en bloque según la reivindicación 1, en el que el contenido de grupo hidroxilo es de 1,0 % en moles a 8,0 % en moles basado en el contenido de doble enlace de la unidad de monómero a base de dieno conjugado.
- 15 3. El copolímero en bloque según la reivindicación 1, en el que el contenido de grupo hidroxilo es de 1,5 % en moles a 3 % en moles basado en el contenido de doble enlace de la unidad de monómero a base de dieno conjugado.
- 20 4. El copolímero en bloque según la reivindicación 1, en el que el grupo de enlace del agente de acoplamiento es uno o más grupos de enlace del agente de acoplamiento seleccionados del grupo que consiste en un compuesto a base de hidrocarburo que contiene un grupo vinilo; un compuesto a base de éster; un compuesto a base de silano; un compuesto a base de polisiloxano; y una policetona.
- 25 5. Un procedimiento de preparación de un copolímero en bloque, comprendiendo el procedimiento:
- inyectar un monómero a base de vinilo aromático y polimerizar en presencia de un compuesto de organolitio para preparar un polímero a base de vinilo aromático activo aniónico (S10);
- inyectar un monómero a base de dieno conjugado y polimerizar en presencia del polímero a base de vinilo aromático activo aniónico preparado en la etapa (S10) para preparar un copolímero dibloque activo aniónico (S20);
- 30 inyectar un agente de acoplamiento y hacerlo reaccionar en presencia del copolímero dibloque activo aniónico preparado en la etapa (S20) para preparar un copolímero tribloque (S30); y
- efectuar una reacción de hidrobioración y oxidación en presencia del copolímero tribloque preparado en la etapa (S30) para preparar un copolímero en bloque (S40),
- en el que un bloque de polímero a base de dieno conjugado del copolímero en bloque preparado en la etapa (S40) comprende un grupo hidroxilo, y
- 35 el contenido de grupo hidroxilo es de 0,5 % en moles a 12,0 % en moles, determinado por medición de RMN ¹H y basado en el contenido de doble enlace de la unidad de monómero a base de dieno conjugado.
- 40 6. El procedimiento para preparar un copolímero en bloque según la reivindicación 5, en el que la hidrobioración se efectúa en presencia de un borano o un compuesto de organoborano como fuente de boro en la etapa (S40).
- 45 7. El procedimiento para preparar un copolímero en bloque según la reivindicación 6, en el que la fuente de boro es 9-borabicyclo[3,3,1]nonato (9-BBN).
- 50 8. El procedimiento para preparar un copolímero en bloque según la reivindicación 5, en el que se inyecta una fuente de boro a 0,1 mol a 20,0 mol basado en 100 mol del bloque polimérico a base de dieno conjugado en la etapa (S40).
9. El procedimiento para preparar un copolímero en bloque según la reivindicación 5, en el que se inyecta una fuente de boro a 0,5 partes en peso a 13,0 partes en peso basado en 100 partes en peso del copolímero tribloque en la etapa (S40).
- 55 10. El procedimiento para preparar un copolímero en bloque según la reivindicación 5, en el que la reacción de oxidación se efectúa en la presencia de un hidróxido alcalino y peróxido de hidrógeno en la etapa (S40).
11. Una composición asfáltica que comprende el copolímero en bloque según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 y asfalto.