



República Federativa do Brasil
Ministério da Indústria, Comércio Exterior
e Serviços
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 0810004-7 B1

(22) Data do Depósito: 18/04/2008

(45) Data de Concessão: 17/07/2018



(54) Título: COMPOSIÇÕES DE ASFALTO MODIFICADO POR POLÍMERO

(51) Int.Cl.: C08L 95/00; C08F 297/04

(30) Prioridade Unionista: 20/04/2007 US 60/925,463

(73) Titular(es): HERITAGE RESEARCH GROUP. FIRESTONE POLYMERS, LLC

(72) Inventor(es): HERB WISSEL; PETER BOERNER; DANIEL GRAVES; CHRISTINE RADEMACHER; TIMOTHY REECE

COMPOSIÇÕES DE ASFALTO MODIFICADO POR POLÍMERO

O presente pedido reivindica prioridade do Pedido de patente provisional US número de série 60/925.463, depositado em 20 de abril de 2007, que é incorporado aqui a título de referência.

Campo da invenção

Uma ou mais modalidades da presente invenção referem-se ao uso de polímeros capeados na extremidade de dieno na produção de composições de asfalto modificado.

10 Antecedentes da invenção

Composições de pavimentação de asfalto, que incluem uma mistura de aglutinante de asfalto e agregado, são empregadas há muito tempo na fabricação de pavimentações. As composições de aglutinante de asfalto incluíam, frequentemente aditivos poliméricos e são, portanto mencionadas frequentemente como composições de aglutinante de asfalto modificado por polímero ou modificado. Acredita-se que a presença de materiais poliméricos melhore o comportamento das pavimentações, particularmente em temperaturas extremas.

Embora polímeros elastoméricos com baixa cristalinidade sejam frequentemente empregados vantajosamente, a presença de polímeros com Tg elevada também produz benefício. Portanto, polímeros particularmente úteis incluem copolímeros de bloco incluindo blocos ou segmentos amorfos com Tg baixa e blocos ou segmentos amorfos com Tg elevada. Por exemplo, copolímeros de blocos incluindo um bloco de estireno e um bloco de butadieno podem ser utilizados incluindo polímeros como estireno-butadieno-estireno em bloco (SBS).

Na fabricação das composições de aglutinante de asfalto modificado, polímero é introduzido com asfalto fundido. Sob condições suficientes de mistura e/ou

cisalhamento, o polímero é dissolvido e/ou disperso na composição de asfalto fundido. É desejável dispersar uniformemente o polímero em toda a composição.

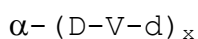
5 Foi descoberto que certos polímeros como polímeros de bloco de estireno-butadieno-estireno não dispersam tão eficientemente no asfalto fundido. Isso é especialmente verdadeiro com polímeros com elevado peso molecular. Como resultado, maiores exigências de energia e tempo são necessários para obter uma dispersão desejável do polímero no asfalto.

10 As abordagens convencionais para melhorar a capacidade de dispersão dos polímeros no asfalto fundido incluem o uso de polímeros com peso molecular mais baixo, que geralmente dispersam mais facilmente na composição de asfalto. Infelizmente, utilizando polímeros com peso molecular mais baixo, as vantagens buscadas pelo uso de um polímero com peso molecular mais elevado não podem ser totalmente obtidas. Por exemplo, certas classificações de desempenho de aglutinante e/ou pavimentação não podem ser obtidas com polímeros com baixo peso molecular.

20 Desse modo, há necessidade de melhorar a capacidade de dispersão dos polímeros, particularmente polímeros incluindo blocos Tg elevados, sem sacrificar de modo prejudicial, os atributos de desempenho que são vantajosamente obtidos com polímeros com peso molecular mais elevado.

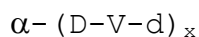
Sumário da invenção

30 Uma ou mais modalidades da presente invenção provê uma composição de asfalto modificado preparada pela introdução de um copolímero de bloco capeado na extremidade de dieno com uma composição de asfalto fundido, onde o copolímero de bloco é definido pela fórmula



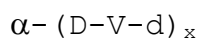
onde cada D é independentemente um bloco de polidieno, cada V é independentemente um bloco aromático de vinila, cada d é um capeamento na extremidade de polidieno, α é uma fração de acoplamento, e x é um número inteiro de 2 a 10.

Uma ou mais modalidades da presente invenção também provê um copolímero para formar uma composição de asfalto modificado, o copolímero compreendendo um copolímero de bloco definido pela fórmula



onde cada D é independentemente um bloco de polidieno, cada V é independentemente um bloco aromático de vinila, cada d é um capeamento na extremidade de polidieno, α é uma fração de acoplamento, e x é um número inteiro de 2 a 10.

Uma ou mais modalidades da presente invenção também provê um método para formar uma composição de asfalto modificado, o método compreendendo a introdução de um copolímero de bloco capeado na extremidade de dieno com uma composição de asfalto modificado, onde o copolímero de bloco é definido pela fórmula



onde cada D é independentemente um bloco de polidieno, cada V é independentemente um bloco aromático de vinila, cada d é um capeamento na extremidade de polidieno, α é uma fração de acoplamento, e x é um número inteiro de 2 a 10.

Uma ou mais modalidades da presente invenção também provê uma pavimentação preparada pelo depósito em uma superfície de uma composição de pavimentação de asfalto preparada com uma composição de asfalto modificado preparada por introduzir um copolímero de bloco capeado na

extremidade de dieno com uma composição de asfalto fundido, onde o copolímero de bloco é definido pela fórmula

$$\alpha-(D-V-d)_x$$

5 onde cada D é independentemente um bloco de polidieno, cada V é independentemente um bloco aromático de vinila, cada d é um capeamento na extremidade de polidieno, α é uma fração de acoplamento, e x é um número inteiro de 2 a 10.

Descrição detalhada das modalidades ilustrativas

10 Em uma ou mais modalidades, uma composição modificada de asfalto é preparada por introdução de um copolímero de bloco capeado na extremidade de dieno com uma composição de asfalto fundido. O copolímero de bloco capeado na extremidade de dieno pode ser simplesmente
15 mencionado como o "copolímero capeado na extremidade". Foi inesperadamente descoberto que os copolímeros de bloco capeados na extremidade de dieno de uma ou mais modalidades podem ser vantajosamente misturados com asfalto fundido. Como resultado, composições de asfalto modificado podem ser
20 eficientemente preparadas.

Em uma ou mais modalidades, os copolímeros de bloco capeados na extremidade de dieno podem ser definidos pela fórmula

$$\alpha-(D-V-d)_x$$

25 onde cada D é independentemente um bloco de polidieno, cada V é independentemente um bloco aromático de vinila, cada d é um capeamento na extremidade de polidieno, α é uma fração de acoplamento, e x é um número inteiro de 2 a 10.

30 Em uma ou mais modalidades, cada d do copolímero de blocos, cada um dos quais pode ser independentemente definido, inclui pelo menos 10, em outras modalidades pelo

menos 40, em outras modalidades pelo menos 60, e em outras modalidades pelo menos 80, em outras modalidades pelo menos 100, e em outras modalidades pelo menos 120 unidades de meros que derivam da polimerização de monômero de dieno conjugado. Nessas ou em outras modalidades, cada d, que pode ser independentemente definido, inclui menos de 500, em outras modalidades menos de 350, em outras modalidades menos de 250, em outras modalidades menos de 200, em outras modalidades menos de 180, em outras modalidades menos de 160, e em outras modalidades menos de 120 unidades de meros que derivam da polimerização de monômero de dieno conjugado.

Em uma ou mais modalidades, cada D do copolímero de blocos, cada um dos quais pode ser independentemente definido, inclui pelo menos 400, em outras modalidades pelo menos 500, em outras modalidades pelo menos 650, e em outras modalidades pelo menos 700 unidades de meros que derivam da polimerização de monômero de dieno conjugado. Nessas ou em outras modalidades, cada D, que pode ser independentemente definido, inclui menos de 1.200, em outras modalidades menos de 1.100, em outras modalidades menos de 950, e em outras modalidades menos de 850 unidades de meros que derivam da polimerização de monômero de dieno conjugado.

Em uma ou mais modalidades, cada V do copolímero de blocos, cada um dos quais pode ser independentemente definido, inclui pelo menos 100, em outras modalidades pelo menos 120, em outras modalidades pelo menos 145, em outras modalidades pelo menos 160, em outras modalidades pelo menos 180, e em outras modalidades pelo menos 200 unidades de meros que derivam da polimerização de monômero de dieno conjugado. Nessas ou em outras modalidades, cada V, que pode ser independentemente definido, inclui menos de 500,

em outras modalidades menos de 400, em outras modalidades menos de 300, em outras modalidades menos de 250 e em outras modalidades menos de 200 unidades de meros que derivam da polimerização de monômero de dieno conjugado.

5 Em uma ou mais modalidades, a razão das unidades de meros d para as unidades de meros V é pelo menos $0,2:1$, em outras modalidades pelo menos $0,3:1$, em outras modalidades pelo menos $0,4:1$, em outras modalidades pelo menos $0,45:1$, em outras modalidades pelo menos $0,52:1$, e em
10 outras modalidades pelo menos $0,55:1$. Nessas ou em outra modalidades, a razão das unidades de meros d para as unidades de meros V é menor do que $2,5:1$, em outras modalidades menor do que $1,4:1$, em outras modalidades menor do que $1:1$, em outras modalidades menor do que $0,9:1$, e em
15 outras modalidades menor do que $0,8:1$. Em uma ou mais modalidades, a razão das unidades de meros d para as unidades de meros V é de aproximadamente $1:0,4$ a aproximadamente $1:5$, e em outras modalidades de aproximadamente $1:0,7$ a aproximadamente $1:3$.

20 Em uma ou mais modalidades, a razão das unidades de meros V para a soma das unidades de meros D e d pode ser pelo menos $0,12:1$, em outras modalidades pelo menos $0,14:1$, em outras modalidades pelo menos $0,16:1$, e em outras modalidades pelo menos $0,17:1$. Nessas ou em outras
25 modalidades, a razão das unidades de meros V para a soma das unidades de meros D e d pode ser menor do que $1,2:1$, em outras modalidades menor do que $1,0:1$, em outras modalidades menor do que $0,5:1$, em outras modalidades menor do que $0,27:1$, em outras modalidades menor do que $0,25:1$,
30 em outras modalidades menor do que $0,22:1$, e em outras modalidades menor do que $0,20:1$. Em uma ou mais modalidades, a razão das unidades de meros V para a soma das unidades de meros D e d pode ser de aproximadamente

0,15:1 a aproximadamente 0,23:1, e em outras modalidades de aproximadamente 0,17:1 a aproximadamente 0,19:1.

5 Em uma ou mais modalidades, a quantidade de unidades de meros V presente com relação à soma das unidades de meros D e d pode ser representada como a percentagem mol de V ligado (por exemplo, teor de estireno ligado). Em uma ou mais modalidades, a percentagem mol de V ligado é pelo menos 12% mol, e outras modalidades pelo menos 14% mol, em outras modalidades pelo menos 16% mol, e 10 em outras modalidades pelo menos 17% mol com base no total de mols de unidades de meros no copolímero. Nessas ou em outras modalidades, a percentagem mol de V ligado é menor do que 70% mol, em outras modalidades menor do que 55% mol, em outras modalidades menor do que 40% mol, em outras 15 modalidades menor do que 37% mol, em outras modalidades menor do que 35% mol, em outras modalidades menor do que 30% mol, e em outras modalidades menor do que 27% mol com base no total de mols de unidades de meros no copolímero.

20 Em uma ou mais modalidades, o bloco de polidieno definido por D e/ou o bloco de polidieno definido por d é caracterizado por um teor de vinila de pelo menos 15%, em outras modalidades pelo menos 18%, em outras modalidades pelo menos 20%, e em outras modalidades pelo menos 22%. Nessas ou em outras modalidades, o bloco de polidieno 25 representado por d e/ou D é caracterizado por um teor de vinila menor do que 40%, em outras modalidades menor do que 35%, em outras modalidades menor do que 32%, e em outras modalidades menor do que 8%.

30 Em uma ou mais modalidades, x é 2. Em outras modalidades, x é 4. Em outras modalidades, x é 6, e em outras modalidades x é 9. Em outras modalidades, x é um número inteiro de pelo menos 3, e em outras modalidades pelo menos 4. Nessas ou em outras modalidades, x é um

número inteiro de 2 a aproximadamente 20, ou em outras modalidades de aproximadamente 2 a aproximadamente 15.

Em uma ou mais modalidades, as unidades de meros derivando de monômero de dieno conjugado podem derivar de
5 1,3-butadieno, isopreno, 1,3-pentadieno, 1,3-hexadieno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno, 2-etil-1,3-butadieno, 2-metil-1,3-pentadieno, 3-metil-1,3-pentadieno, 4-metil-1,3-pentadieno e 2,4-hexadieno. Misturas de dois ou mais dienos conjugados também podem ser utilizados. Em uma ou mais
10 modalidades, as unidades de meros derivando de monômero aromático de vinila podem derivar de monômero como estireno, e metil estireno.

Naquelas modalidades onde x é 2, o copolímero de bloco capeado na extremidade de dieno é uma molécula
15 linear. Nessas ou em outras modalidades, esse copolímero de bloco linear pode ser caracterizado por um peso molecular de pico (Mp) de pelo menos 40 kg/mol, em outras modalidades pelo menos 55 kg/mol, em outras modalidades pelo menos 70 kg/mol, em outras modalidades pelo menos 90 kg/mol, em
20 outras modalidades pelo menos 100 kg/mol, e em outras modalidades pelo menos 110 kg/mol como determinado por GPC utilizando padrões de poliestireno. Nessas ou em outras modalidades, particularmente onde o copolímero de bloco é uma molécula linear, o copolímero de bloco pode ser
25 caracterizado por um peso molecular de pico menor do que 230 kg/mol, em outras modalidades menor do que 200 kg/mol, em outras modalidades menor do que 170 kg/mol, em outras modalidades menor do que 150 kg/mol, e em outras modalidades menor do que 130 kg/mol. Nessas ou em outras
30 modalidades, a molécula linear pode ser caracterizada por uma distribuição de peso molecular de aproximadamente 0,8 a aproximadamente 2, em outras modalidades de aproximadamente 0,9 a aproximadamente 1,6 e em outras modalidades de

aproximadamente 1,1 a aproximadamente 1,4.

Onde x é 3, 4 e/ou 6, o copolímero de bloco é uma molécula ramificada em estrela. Nessas ou em outras modalidades, a molécula de copolímero de bloco ramificada em estrela pode ser caracterizada por um peso molecular de pico de pelo menos 150, em outras modalidades pelo menos 200, em outras modalidades pelo menos 225, e em outras modalidades pelo menos 250 kg/mol. Nessas ou em outras modalidades, o copolímero de bloco ramificado em estrela pode ser caracterizado por um peso molecular de pico menor do que 700, em outras modalidades menor do que 500, em outras modalidades menor do que 400, e em outras modalidades menor do que 300 kg/mol. Nessas ou em outras modalidades, o copolímero de bloco ramificado em estrela pode ser caracterizado por uma distribuição de peso molecular de aproximadamente 1,5 a aproximadamente 4,0, e em outras modalidades de aproximadamente 1,8 a aproximadamente 2,7.

Em uma ou mais modalidades, o tamanho do copolímero de bloco capeado na extremidade de dieno pode ser descrito com referência ao braço do copolímero de bloco capeado na extremidade de dieno. Para fins desse relatório descritivo, o braço do copolímero de bloco capeado na extremidade de dieno é o segmento D-V-d do copolímero de bloco capeado na extremidade de dieno. Até o ponto em que o copolímero de bloco capeado na extremidade de dieno pode ser preparado através de uma reação de acoplamento (que será descrita em maior detalhe aqui abaixo), o braço (D-V-d) pode ser equivalente (ou substancialmente equivalente) ao peso molecular de base do polímero (D-V-d) antes do acoplamento. Em uma ou mais modalidades, o M_p (peso molecular de pico) do polímero de base ou braço é pelo menos aproximadamente 45 kg/mol, em outras modalidades pelo

menos aproximadamente 50 kg/mol, em outras modalidades pelo menos aproximadamente 55 kg/mol, e em outras modalidades pelo menos aproximadamente 60 kg/mol. Nessas ou em outras modalidades, o Mp (peso molecular de pico) do polímero de base ou braço é menor do que aproximadamente 100 kg/mol, em outras modalidades menor do que aproximadamente 90 kg/mol, em outras modalidades menor do que aproximadamente 80 kg/mol, e em outras modalidades menor do que aproximadamente 75 kg/mol.

Em uma ou mais modalidades, o copolímero de bloco capeado na extremidade de dieno é introduzido com o asfalto fundido em uma mistura com uma espécie polimérica distinta (isto é, um polímero distinto do copolímero de bloco capeado na extremidade de dieno). Onde o copolímero de bloco capeado na extremidade de dieno é uma molécula linear (que pode ser mencionada como um copolímero de bloco acoplado), a mistura que é introduzida com o asfalto fundido pode ser caracterizada por um índice de fusão (ASTM D-1238, 2,16 em 190°C) de pelo menos 1, em outras modalidades pelo menos 3, em outras modalidades pelo menos 5, e em outras modalidades pelo menos 7 dg/min. Nessa ou em outras modalidades, a mistura incluindo o copolímero de bloco capeado na extremidade linear pode ser caracterizada por um índice de fusão menor do que 20, em outras modalidades menor do que 15, em outras modalidades menor do que 12, em outras modalidades menor do que 10 dg/min.

Em uma ou mais modalidades, a espécie polimérica distinta que é incluída na mistura com o copolímero de bloco capeado na extremidade de dieno linear é um copolímero de bloco definido pela fórmula d-V-D, onde D, V e d são definidos acima. Nessas ou em outras modalidades, a razão molar do copolímero de bloco capeado na extremidade linear e o polímero distinto definido pela fórmula d-V-D é

pelo menos 1:0,8, em outras modalidades pelo menos 1:1, e em outras modalidades pelo menos 1:1,5. Nessas ou em outras modalidades, a razão de mol do copolímero de bloco capeado na extremidade linear para o polímero distinto d-V-D é menor do que 1:4, em outras modalidades menor do que 1:3, e em outras modalidades menor do que 1:2,5.

Em uma ou mais modalidades, onde o copolímero de bloco capeado na extremidade de dieno é um copolímero de bloco ramificado em estrela, e o copolímero de bloco ramificado em estrela é introduzido no asfalto fundido em uma mistura juntamente com um polímero distinto. Em uma ou mais modalidades, a mistura pode ser caracterizada por um índice de fusão menor do que 2, em outras modalidades menor do que 1, e em outras modalidades menor do que 0,7 dg/min.

Em uma ou mais modalidades, o copolímero de bloco ramificado em estrela é introduzido com o asfalto fundido em uma mistura juntamente com uma espécie polimérica distinta definida pela fórmula d-V-D, onde D, V e d são definidos acima. Nessas ou em outras modalidades, a razão molar do copolímero de bloco ramificado capeado na extremidade de dieno para o d-V-D distinto é pelo menos 0,5:1, em outras modalidades pelo menos 0,7:1, e em outras modalidades pelo menos 0,9:1. Nessas ou em outras modalidades, a razão molar do copolímero de bloco ramificado capeado na extremidade de dieno para o polímero d-V-D distinto é menor do que 9,5:1, em outras modalidades menor do que 5:1, em outras modalidades menor do que 2,5:1, em outras modalidades menor do que 2:1, e em outras modalidades menor do que 1,8:1.

Em uma ou mais modalidades, os copolímeros de bloco empregados na presente invenção podem ser sintetizados por empregar técnicas de polimerização aniônica. Em uma ou mais modalidades, polímeros vivos

incluem polímeros anionicamente polimerizados (isto é, polímeros preparados por técnicas de polimerização aniônica). Polímeros vivos anionicamente polimerizados podem ser formados por reagir iniciadores aniônicos com

5 certas monômeros insaturados para propagar uma estrutura polimérica. Ou, em outras modalidades, outros monômeros como epóxidos ou siloxanos cíclicos, podem ser polimerizados por polimerização aniônica. Durante toda a formação e propagação do polímero, a estrutura polimérica

10 pode ser aniônica e "viva". Uma nova batelada de monômero subsequentemente adicionada à reação pode adicionar às extremidades vivas das cadeias existentes e aumentar o grau de polimerização. Um polímero vivo, portanto, inclui um segmento polimérico tendo uma extremidade reativa ou viva.

15 Polimerização aniônica é adicionalmente descrita em George Odian, Principles of Polymerization, cap. 5 (3ª edição 1991), ou Panek, 94 J.Am. Chem. Soc., 8768 (1972), que são incorporados aqui a título de referência.

Monômeros que podem ser empregados na preparação

20 de um polímero vivo anionicamente polimerizado incluem qualquer monômero capaz de ser polimerizado de acordo com técnicas de polimerização aniônica. Esses monômeros incluem aqueles que levam à formação de homopolímeros ou copolímeros elastoméricos. Monômeros apropriados incluem,

25 sem limitação, dienos C₄-C₁₂ conjugados, monômeros aromáticos de monovinila C₈-C₁₈ e trienos C₆-C₂₀. Os exemplos de monômeros de dieno conjugado incluem, sem limitação, 1,3-butadieno, isopreno, 1,3-pentadieno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno, e 1,3-hexadieno. Um exemplo não limitador de trienos inclui mirceno. Monômeros de vinila aromáticos

30 incluem, sem limitação, estireno, α -metil estireno, p-metil estireno e vinil naftaleno. Ao preparar copolímeros elastoméricos, tais como aqueles que contêm monômeros de

dieno conjugados e monômeros de vinila aromáticos, os monômeros de dieno conjugados e monômeros de vinila aromáticos são normalmente utilizados em uma razão de 95:5 a 50:50 e preferivelmente 95:5 a 65:35.

5 Qualquer iniciador aniônico pode ser empregado para iniciar a formação e propagação dos polímeros vivos. Iniciadores aniônicos exemplares incluem, porém não são limitados a iniciadores de alquil lítio como n-butil lítio, iniciadores de arenil lítio, iniciadores de arenil sódio,
10 amino alquil lítios e alquil estanho lítios. Outros iniciadores úteis incluem N-lítio hexametileno imida, N-litio pirrolidinida, e N-litiododecametileno imida bem como compostos de organo lítio como os aductos de lítio tri-
15 alquila de aldiminas substituídas e cetiminas substituídas, e sais de N-lítio de aminas secundárias substituídas. Ainda outros incluem alquil tioacetais (por exemplo, ditianos). Iniciadores exemplares são também descritos nas seguintes patentes US: 5.332.810, 5.329.005, 5.578.542, 5.393.721, 5.698.646, 5.491.230, 5.521.309, 5.496.940, 5.574.109,
20 5.786.441, e publicação internacional nos. WO 2004/020475 e WO 2004/041870, que são incorporados aqui a título de referência.

 A quantidade de iniciador empregado na condução de polimerizações aniônicas pode variar amplamente com base
25 nas características de polímero desejadas. Em uma ou mais modalidades, de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 100, e opcionalmente de aproximadamente 0,33 a aproximadamente 10 mmol de lítio por 100 g de monômero é empregado.

 Polimerizações aniônicas são tipicamente
30 conduzidas em um solvente polar como tetraidrofurano (THF) ou um hidrocarboneto não polar como os vários hexanos cíclicos e acíclicos, heptanos, octanos, pentanos, seus derivados alquilados, e misturas dos mesmos, bem como

benzeno.

Para promover randomização em copolimerização e para controlar teor de vinila, um coordenador polar pode ser adicionado aos ingredientes de polimerização. 5 Quantidades variam entre 0 e 90 ou mais equivalentes por equivalente de lítio. A quantidade depende da quantidade de vinila desejada, o nível de estireno empregado e a temperatura da polimerização, bem como a natureza do coordenador polar específico (modificador) empregado. 10 Modificadores de polimerização apropriados incluem, por exemplo, éteres ou amins para fornecer a microestrutura desejada e randomização das unidades de comonômero.

Os compostos úteis como coordenadores polares incluem aqueles tendo um heteroátomo de oxigênio ou 15 nitrogênio e um par não ligado de elétrons. Os exemplos incluem éteres de dialquila de mono e oligo alquilenos glicóis; éteres "coroa"; amins terciárias como tetrametil etileno diamina (TMEDA); oligômeros THF lineares; e similar. Exemplos específicos de compostos úteis como 20 coordenadores polares incluem tetraidrofurano (THF), alcanos oxolanila oligoméricos lineares e cíclicos como 2,2-bis(2'-tetraidrofurila) propano, di-piperidil etano, dipiperidil metano, hexametil fosforamida, N,N'-dimetil piperazina, diazabicyclooctano, éter dimetila, éter 25 dietila, tributil amina e similar. Os modificadores de alcano oxolanila lineares e cíclicos são descritos na patente US número 4.429.091, incorporados aqui a título de referência.

Polímeros vivos anionicamente polimerizados podem 30 ser preparados por métodos de batelada ou contínuo. Uma polimerização em batelada é iniciada por carregar uma mistura de monômero(s) e solvente de alcano normal em um vaso de reação apropriado, seguido pela adição do

coordenador polar (se empregado) e um composto iniciador. Os reagentes são aquecidos a uma temperatura de aproximadamente 20 a aproximadamente 130°C e a polimerização é deixada prosseguir de aproximadamente 0,1 a

5 aproximadamente 24 horas. Essa reação produz um polímero reativo tendo uma extremidade viva ou reativa. Preferivelmente, pelo menos aproximadamente 30% das moléculas de polímero contêm uma extremidade viva. Mais preferivelmente, pelo menos aproximadamente 50% das

10 moléculas de polímero contêm uma extremidade viva. Ainda mais preferivelmente, pelo menos aproximadamente 80% contêm uma extremidade viva.

Após formação do polímero funcional, um meio auxiliar de processamento e outros aditivos opcionais como

15 óleo podem ser adicionados ao cimento de polímero. O polímero funcional e outros ingredientes opcionais podem ser então isolados do solvente e opcionalmente secos. Procedimentos convencionais para dessolventização e secagem podem ser empregados. Em uma modalidade, o polímero

20 funcional pode ser isolado do solvente por dessolventização a vapor ou coagulação por água quente do solvente seguido por filtração. Solvente residual pode ser removido utilizando técnicas de secagem convencionais como secagem em forno ou secagem direta. Alternativamente, o cimento

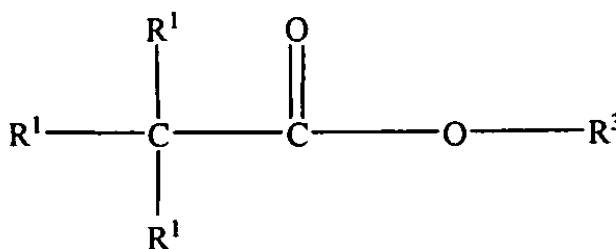
25 pode ser diretamente seco.

Como sabido na técnica de polimerização aniônica, copolímeros de bloco podem ser sintetizados por polimerizar sequencialmente monômero distinto. Por exemplo, monômero de dieno conjugado pode ser primeiramente polimerizado para

30 formar o bloco d, e então monômero aromático de vinila pode ser adicionado à solução contendo o polímero vivo para desse modo formar o bloco V, e então monômero de dieno conjugado adicional pode ser adicionado à solução contendo

o polímero vivo para formar o bloco D. Esse polímero vivo, que pode ser representado por $d-V-D^\sigma$, onde d , V e D são definidos acima, pode ser então acoplado a um agente de acoplamento. O resíduo desse agente de acoplamento forma a fração α .

Agentes de acoplamento úteis incluem aqueles compostos que podem reagir com e servem para acoplar dois ou mais polímeros vivos juntos. Em um ou mais modalidades, agentes de acoplamento úteis incluem monoésteres. Monoésteres úteis incluem aqueles definidos pela fórmula

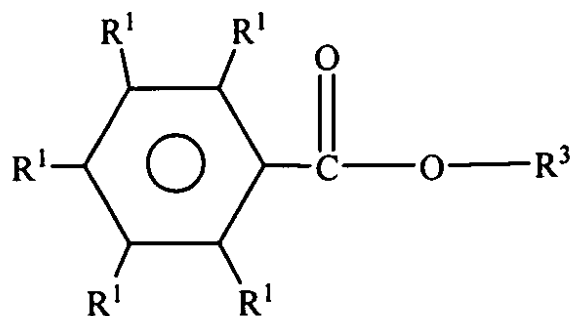


onde R^1 é um grupo orgânico monovalente e R^3 é um grupo orgânico monovalente.

Em uma ou mais modalidades, grupos orgânicos monovalentes podem incluir grupos de hidrocarbila como, porém não limitados a, grupos de alquila, cicloalquila, cicloalquila substituída, alquenila, cicloalquenila, cicloalquenila substituída, arila, arila substituída, aralquila, alcarila, alila e alquinila. Esses grupos de hidrocarbila podem conter heteroátomos como, porém não limitados a, átomos de nitrogênio, oxigênio, boro, silício, enxofre, estanho e fósforo. Em uma ou mais modalidades, um grupo de éster ou um grupo que inclui uma ligação de éster é incluído em um ou mais dos grupos orgânicos monovalentes. Como aqueles versados na técnica reconhecerão, onde o grupo

orgânico monovalente inclui uma ou mais ligações de éster, o grupo de éster pode ser um diéster, triéster ou outro multi-éster.

5 Em uma ou mais modalidades, ésteres úteis incluem aqueles definidos pelo composto



10 onde R1 é um grupo orgânico monovalente como definido acima, e R3 é um grupo orgânico monovalente como definido acima.

Exemplos específicos de monoésteres incluem benzoato de butila. Exemplos específicos de diésteres incluem tereftalato de dioctila. Exemplos específicos de triésteres incluem trimelitato de trioctila.

15 Agentes de acoplamento úteis incluem monoésteres como benzoato de butila, diésteres como tereftalato de dioctila ou triésteres como trimelitato de trioctila. Como sabido na técnica, a funcionalidade do agente de acoplamento determinará se o copolímero de bloco é uma
20 molécula ramificada em estrela ou linear.

Em uma ou mais modalidades, o agente de acoplamento pode incluir haletos de metal ou haletos de metalóide como aqueles que podem ser selecionados do grupo que consiste em compostos expressos pela fórmula (1)
25 $R^1_n M^1 X_{4-n}$, a fórmula geral (2) $M^1 X_4$, e a fórmula geral (3) $M^2 X_3$, onde R^1 na fórmula geral (1) é igual ou diferente e

representa um grupo orgânico monovalente com número de carbono de 1 a aproximadamente 20, M^1 nas fórmulas gerais (1) e (2) representa um átomo de estanho, átomo de silício, ou átomo de germânio, M^2 na fórmula geral (3) representa um átomo de fósforo, X nas fórmulas gerais (1)-(3) representa um átomo de halogênio, e n na fórmula geral (1) representa um número inteiro de 0 a aproximadamente 3.

Compostos exemplares expressos pela fórmula geral (1) podem incluir compostos de metal orgânico halogenado, e os compostos expressos pelas fórmulas gerais (2) e (3) podem incluir compostos de metal halogenado.

No caso onde M^1 representa um átomo de estanho, os compostos expressos pela fórmula geral (1) podem ser, por exemplo, cloreto de trifenil estanho, cloreto de tributil estanho, cloreto de triisopropil estanho, cloreto de trietil estanho, cloreto de trioctil estanho, dicloreto de difenil estanho, dicloreto de dibutil estanho, dicloreto de dietil estanho, dicloreto de dioctil estanho, tricloreto de fenil estanho, tricloreto de butil estanho, tricloreto de octil estanho e similar. Além disso, tetracloreto de estanho, tetrabrometo de estanho e similar podem ser exemplificados como os compostos expressos pela fórmula geral (2).

No caso onde M^1 representa um átomo de silício, os compostos expressos pela fórmula geral (1) podem ser, por exemplo, trifenil clorosilano, trietil clorosilano, trioctil clorosilano, tributil clorosilano, trimetil clorosilano, difenil diclorosilano, dietil diclorosilano, dioctil diclorosilano, dibutil diclorosilano, dimetil diclorosilano, metil triclorosilano, fenil triclorosilano, hexil triclorosilano, octil triclorosilano, butil triclorosilano, metil triclorosilano e similar. Além disso, tetracloreto de silício, tetrabrometo de silício e similar

podem ser exemplificado como os compostos expressos pela fórmula geral (2). No caso onde M^1 representa um átomo de germânio, os compostos expressos pela fórmula geral (1) podem ser, por exemplo, cloreto de trifenil germânio, dicloreto de dibutil germânio, dicloreto de difenil germânio, tricloreto de butil germânio e similar. Além disso, tetracloreto de germânio, tetrabrometo de germânio e similar podem ser exemplificados como os compostos expressos pela fórmula geral (2). Tricloreto de fósforo, tribrometo de fósforo e similar podem ser exemplificados como os compostos expressos pela fórmula geral (3). Em uma ou mais modalidades, misturas de haletos de metal e/ou haletos de metalóide podem ser utilizadas.

Em uma ou mais modalidades, α deriva da oligomerização de divinil benzeno com cadeias de polímero vivo. De acordo com cálculos teóricos, essa síntese fornecerá um polímero estrela incluindo 9 ramificações ou braços. Como resultado, a estrutura macromolecular do copolímero de bloco é um polímero ramificado em estrela com 9 braços ou ramificações.

Em uma ou mais modalidades, somente porção dos polímeros vivos d-V-D σ são acopladas. Após um acoplamento parcial, a solução de polímero vivo e polímero de acoplamento pode ser resfriada bruscamente, e isolamento da espécie polimérica resulta em uma mistura de polímero incluindo polímero acoplado e polímero d-V-D não acoplado. Essa mistura pode ser então introduzida com o asfalto fundido para formar as composições de asfalto modificado empregadas na presente invenção.

Em uma ou mais modalidades, particularmente onde o acoplamento dos polímeros vivos d-V-D σ resulta em um copolímero de bloco di-acoplado linear, a solução de

polímero vivo pode ser acoplada de aproximadamente 10 a aproximadamente 70%, em outras modalidades de aproximadamente 20 a aproximadamente 40% e em outras modalidades de aproximadamente 25 a aproximadamente 35%.

5 Em uma ou mais modalidades, particularmente onde o acoplamento dos polímeros vivos d-V-D σ resulta em um copolímero de bloco ramificado em estrela, a solução de polímero vivo pode ser acoplada de aproximadamente 50 a aproximadamente 90%, em outras modalidades de aproximadamente 60 a aproximadamente 80%, e em outras modalidades de aproximadamente 65 a aproximadamente 75%. Em uma ou mais modalidades, a solução de polímero vivo pode ser acoplada a pelo menos 50%, em outras modalidades pelo menos 60%, em outras modalidades pelo menos 70%, em outras modalidades pelo menos 80%, em outras modalidades pelo menos 90%, e em outras modalidades pelo menos 95%.

10 Em uma ou mais modalidades, os copolímeros de bloco da presente invenção podem ser preparados, vantajosamente, em um solvente orgânico. Solventes apropriados incluem aqueles compostos orgânicos que não serão submetidos à polimerização ou incorporação em cadeias de polímero em propagação. Em uma ou mais modalidades, essas espécies orgânicas são líquidas em temperatura ambiente e pressão ambiente. Solventes orgânicos exemplares incluem hidrocarbonetos com um ponto de ebulição baixo ou relativamente baixo como hidrocarbonetos aromáticos, hidrocarbonetos alifáticos e hidrocarbonetos cicloalifáticos. Exemplos não limitadores de hidrocarbonetos aromáticos incluem benzeno, tolueno, xilenos, etil benzeno, dietil benzeno e mesitileno. Exemplos não limitadores de hidrocarbonetos alifáticos incluem n-pentano, n-hexano, n-heptano, n-octano, n-nonano, n-decano, isopentano, isoexanos, isopentanos, isooctanos,

2,2-dimetil butano, éter de petróleo, querosene e líquido de petróleo. E exemplos não limitadores de hidrocarbonetos cicloalifáticos incluem ciclopentano, cicloexano, metil ciclopentano e metil cicloexano. Misturas dos hidrocarbonetos acima também podem ser utilizados. Como sabido na técnica, hidrocarbonetos alifáticos e cicloalifáticos podem ser desejavelmente empregados por motivos ambientais. Os solventes de hidrocarboneto de baixo ponto de ebulição são tipicamente separados do polímero após término da polimerização.

Uma ou mais modalidades da presente invenção fornecem um método para formar uma composição de aglutinante de asfalto modificado que é útil para preparar composições de pavimentação de asfalto. Em uma ou mais modalidades, a composição de aglutinante de asfalto modificado pode ser formada por introdução e mistura de um aglutinante de asfalto, e um polímero. A composição de aglutinante de asfalto modificado pode ser combinada com agregado para formar uma composição de pavimentação de asfalto. Em modalidades específicas, a composição de pavimentação de asfalto pode ser formada em pavimentação.

Uma ou mais modalidades, as composições de aglutinante de asfalto da presente invenção são preparadas por adição de pentassulfeto de fósforo às composições de asfalto em um modo compatível com o pedido US copendente número de série 11/644.557, que é incorporado aqui a título de referência.

O termo "aglutinante de asfalto" é utilizado como entendido por aqueles versados na técnica e é compatível com o significado fornecido por AASHTO M320. Onde aglutinante de asfalto foi combinado com agregado, o termo "composição de pavimentação de asfalto" é empregada. Como utilizado nesse relatório descritivo, os termos "asfalto" e

"aglutinante de asfalto" podem ser utilizados sinonimamente. O material aglutinante de asfalto pode ser derivado de qualquer fonte de asfalto, como asfalto natural, asfalto de rocha, produzido de areias de alcatrão, ou asfalto de petróleo obtido no processo de refinar petróleo. O aglutinante de asfalto pode ser selecionado daqueles atualmente graduados por AASHTO M320 e ASTM D-6373, incluindo Aglutinantes de asfalto com graduação de desempenho. Em outras modalidades, aglutinantes de asfalto podem incluir uma mistura de vários asfaltos que não atendem a nenhuma definição específica de tipo. Isso inclui asfalto soprado a ar, asfalto destilado a vácuo, asfalto destilado a vapor, asfalto diluído ou asfalto de telha. Alternativamente, gilsonita, natural ou sintético, utilizado individualmente ou misturado com asfalto de petróleo, pode ser selecionado. Misturas de asfalto sintético apropriadas para uso na presente invenção são descritas, por exemplo, na patente US número 4.437.896. Em uma ou mais modalidades, asfalto inclui asfalto derivado de petróleo e residual asfáltico. Essas composições podem incluir asfaltenos, resinas, cíclicos e saturados. A percentagem desses constituintes na composição aglutinante de asfalto geral pode variar com base na fonte do asfalto.

Asfaltenos incluem sólidos amorfos pretos que contêm, além de carbono e hidrogênio, um pouco de nitrogênio, enxofre e oxigênio. Elementos residuais como níquel e vanádio podem ser também presentes. Asfaltenos são geralmente considerados como materiais aromáticos altamente polares de um peso molecular médio numérico de aproximadamente 2000 a aproximadamente 5000 g/mol, e podem constituir aproximadamente 5 a aproximadamente 25% do peso de asfalto.

Resinas (aromáticos polares) incluem frações de

cor escura, sólidas e semi-sólidas, muito adesivas de peso molecular relativamente elevado presente nos maltenos. Podem incluir os agentes de dispersão de peptizadores para os asfaltenos, e a proporção de resinas para asfaltos determina, até um grau, o caráter do tipo de gel ou solução de asfaltos. Resinas separadas de betumes podem ter um peso molecular numérico de aproximadamente 0,8 a aproximadamente 2 kg/mol porém há uma ampla distribuição molecular. Esse componente pode constituir aproximadamente 15 a aproximadamente 25% do peso de asfaltos.

Cíclicos (aromáticos de nafteno) incluem os compostos de peso molecular mais baixo em betumes e representam a maior porção do meio de dispersão para os asfaltenos peptizados. Podem constituir aproximadamente 45 a aproximadamente 60% em peso do aglutinante de asfalto total, e podem ser líquidos viscosos escuros. Podem incluir compostos com núcleos aromáticos naftênicos e aromáticos com constituintes de cadeia lateral e podem ter pesos moleculares de 0,5 a aproximadamente 9 kg/mol.

Saturados incluem hidrocarbonetos alifáticos de cadeia reta e ramificada presentes em betumes, juntamente com naftenos de alquila e alguns aromáticos de alquila. A faixa de peso molecular médio pode ser aproximadamente similar àquela dos cíclicos, e os componentes podem incluir os saturados cerosos e não cerosos. Essa fração pode ser de aproximadamente 5 a aproximadamente 20% do peso de asfaltos.

Nessas ou em outras modalidades, aglutinantes de asfalto podem incluir betumes que ocorrem na natureza ou podem ser obtidos no processamento de petróleo. Asfaltos podem conter hidrocarbonetos com peso molecular muito elevado denominados asfaltenos, que podem ser solúveis em dissulfeto de carbono, piridina, hidrocarbonetos

aromáticos, hidrocarbonetos clorados e THF. Asfaltos ou materiais betuminosos podem ser sólidos, semi-sólidos ou líquidos.

5 Em uma ou mais modalidades, os aglutinantes de asfalto, antes da modificação (isto é, antes da combinação com polímero insaturado ou P_2S_5), podem ser caracterizados por uma classificação PG de pelo menos PG 64-22, em outras modalidades pelo menos PG 52-28, e em outras modalidades pelo menos PG 52-34. Deve ser observado que cada um desses
10 aglutinantes de asfalto exemplares têm uma faixa de desempenho de temperatura de 86°C. Embora a seleção desses aglutinantes de asfalto possa ser vantajosamente desejável e certas modalidades, a prática da presente invenção permite vantajosamente o uso de um aglutinante de asfalto
15 de base com uma faixa de temperatura mais baixa porque essa faixa de temperatura mais baixa pode ser melhorada através da prática da presente invenção. Por exemplo, um PG 64-16, PG 58-22, ou PG 52-28 pode ser modificado para aumentar sua faixa de temperatura. Como aqueles versados na técnica reconhecem, a classificação PG se refere a especificações de aglutinante de Graduação de desempenho (PG) Super Pave (Pavimentações com desempenho superior), como desenvolvido nos Estados Unidos através de pesquisa com recursos fornecidos pela Association of American Highway and
20 Transportation Officials (AASHTO M320).

25 As composições de aglutinante de asfalto modificado da presente invenção também podem incluir aqueles outros ingredientes ou constituintes que são comumente empregados na indústria. Por exemplo, as
30 composições podem incluir compostos anti-extração.

Em outras modalidades, agentes de cura podem ser opcionalmente adicionados a composições de aglutinante de asfalto modificado dessa modalidade. Agentes de cura podem

incluir resinas fenólicas e enxofre elementar. Um exemplo, é um agente de cura de bismaleimida. Quantidades convencionais podem ser empregadas na prática da presente invenção. Em uma ou mais modalidades, a necessidade de um agente de cura, particularmente enxofre, é eliminada. Em outras palavras, as composições de aglutinante de asfalto da presente invenção podem ser preparadas sem a adição de um agente de cura e/ou um curativo contendo enxofre diferente de pentassulfeto de fósforo.

As composições de aglutinante de asfalto de presente invenção podem incluir de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 10 partes em peso, em outras modalidades de aproximadamente 0,2 a aproximadamente 6 partes em peso e em outras modalidades aproximadamente 0,5 a aproximadamente 4 partes em peso de polímero por 100 partes em peso de aglutinante de asfalto. Nessas ou em outras modalidades, as composições e aglutinante de asfalto da presente invenção podem incluir menos de 5 partes em peso, em outras modalidades menos de 4 partes em peso, em outras modalidades menos de 3 partes em peso, em outras modalidades menos de 2,5 partes em peso, em outras modalidades menos de 2 partes em peso, em outras modalidades menos de 1,8 partes em peso, em outras modalidades menos de 1,5 partes em peso de polímero por 100 partes em peso de aglutinante de asfalto. Nessas ou em outras modalidades, as composições de aglutinante de asfalto incluem pelo menos 0,1 parte em peso, em outras modalidades pelo menos 0,5 parte em peso, em outra modalidades pelo menos 0,7 parte em peso, em outras modalidades pelo menos 1,0 parte em peso, e em outras modalidades pelo menos 1,2 partes em peso de polímero por 100 partes em peso de aglutinante de asfalto.

Naquelas modalidades onde um curativo é

empregado, as composições de asfalto da presente invenção podem incluir de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 10, em outras modalidades de aproximadamente 0,2 a aproximadamente 6, e em outras modalidades de aproximadamente 05, a aproximadamente 4 partes em peso de curativo por 100 partes em peso de asfalto. Nessas ou em outras modalidades, a formação das composições de aglutinante de asfalto da presente invenção podem empregar menos de 3 partes, em outras modalidades menos de 1 parte, em outras modalidades menos de 0,5 parte, em outras modalidades menos de 0,25 parte, em outras modalidades menos de 0,1 parte, e em outras modalidades menos de 0,01 parte em peso de curativo (por exemplo, enxofre livre ou enxofre elementar) por 100 partes em peso de aglutinante de asfalto.

Em uma ou mais modalidades, as composições de aglutinante de asfalto modificado da presente invenção podem ser preparadas introduzindo aglutinante de asfalto com uma quantidade desejada de polímero (por exemplo, polímero insaturado) em uma temperatura desejada. Em uma modalidade, o polímero pode ser adicionado a um aglutinante de asfalto fundido em temperaturas maiores do que aproximadamente 120°C, ou em outras modalidades de aproximadamente 140°C a aproximadamente 210°C. Em uma ou mais modalidades, o polímero e asfalto pode ser misturado ou aglutinado após ou durante introdução do mesmo. A mistura pode ser então continuada por aproximadamente 25 a aproximadamente 400 minutos em uma temperatura de aproximadamente 145°C a aproximadamente 205°C (ou em outras modalidades de aproximadamente 160°C a aproximadamente 193°C). Em uma ou mais modalidades, a mistura do aglutinante de asfalto e polímero pode ser cisalhada para dispersar o polímero rapidamente no asfalto. O cisalhamento

pode ser realizado, por exemplo, em um moinho de cisalhamento elevado como aquele produzido por Siefert. Em outras modalidades, mistura de cisalhamento baixa, simples, pode ser empregada onde tempo é menos importante.

5 As composições de aglutinante de asfalto modificado preparadas de acordo com a presente invenção podem ser empregadas para preparar composições de pavimentação de asfalto. Essas composições de pavimentação podem incluir o aglutinante de asfalto modificado,
10 agregado, e outros constituintes opcionais que podem ser adicionados a composições de pavimentação como sabido na técnica. Agregado convencional que é utilizado na indústria de pavimentação pode ser utilizado na prática da presente modalidade. Agregado pode incluir rochas, pedras, escórias,
15 pedra triturada, cascalho, areia, sílica ou misturas de um ou mais dos mesmos. Exemplos específicos de agregados incluem mármore, calcário, basalto, dolomita, arenito, granito, quartzito, escória de aço, e mistura de dois ou mais dos mesmos.

20 O agregado tem, tipicamente uma ampla distribuição de tamanhos de partículas que varia de partículas de sub-mícron (por exemplo, pó) a massas no tamanho de bola de golfe tão grandes quanto 63 mm de diâmetro. A melhor distribuição de tamanho de partícula
25 varia de aplicação para aplicação.

 Além do agregado e do aglutinante de asfalto modificado, as composições de pavimentação da presente invenção também podem incluir outros constituintes ou ingredientes que podem ser utilizados na preparação de
30 composições de pavimentação de asfalto. Esses constituintes ou ingredientes adicionais podem incluir fibras, agentes de liberação e cargas. Outros exemplos incluem hidróxido de cálcio, pó de lixadeira, fibras de celulose, fibras à base

de propileno e misturas de dois ou mais dos mesmos.

As composições de pavimentação de asfalto da presente invenção podem ser preparadas utilizando equipamento e procedimentos padrão. Em uma ou mais
5 modalidades, o agregado é misturado com o aglutinante de asfalto modificado para obter uma pavimentação de asfalto essencialmente homogênea. Por exemplo, o agregado pode ser misturado com o aglutinante de asfalto modificado para produzir composição de pavimentação de asfalto em uma base
10 contínua em um misturador padrão.

Ao preparar uma composição de pavimentação de asfalto, geralmente de aproximadamente 1 por cento em peso a aproximadamente 10 por cento em peso do asfalto modificado e de aproximadamente 90 por cento em peso a
15 aproximadamente 99 por cento em peso de agregado (com base no peso total da composição de pavimentação de asfalto) é misturado. Em outras modalidades, as composições de pavimentação incluem de aproximadamente 2 a aproximadamente 8 por cento em peso do asfalto modificado.

As composições de pavimentação de asfalto preparadas de acordo com a presente invenção são particularmente vantajosas para preparar pavimentação. Como sabido na técnica, a pavimentação pode ser preparada por depositar a composição de pavimentação de asfalto sobre uma
25 superfície. Essas pavimentações podem incluir, porém não são limitadas a, rodovias, pistas de aeroporto, calçadas, trilhas, percursos para carrinho de golfe, revestimento de lago, coberturas de aterro e convés de ponte. Também, as composições de aglutinante de asfalto modificado da presente invenção são vantajosas para fazer outras
30 composições além das composições de pavimentação. Por exemplo, as composições de asfalto modificado podem ser úteis em aplicações em telha.

Para demonstrar a prática da presente invenção, os seguintes exemplos foram preparados e testados. Os exemplos não devem, entretanto, ser vistos como limitando o escopo da invenção. As reivindicações servirão para definir a invenção.

Exemplos

Amostras 1-3 & comparativo 1-2

Dois polímeros, de acordo com a presente invenção foram preparados e dissolvidos em asfalto de acordo com um procedimento de teste padronizado. Dois polímeros comparativos que foram comercialmente obtidos foram dissolvidos de modo similar. A facilidade de dissolução no asfalto foi registrada.

As características dos polímeros utilizados são fornecidas na Tabela 1 juntamente com os resultados do teste. O comparativo 1 era um polímero radial, que se refere ao fato de que o polímero tinha pelo menos 3 braços ou ramificações, e acreditava-se que cada braço incluía um copolímero de bloco de butadieno-estireno. A amostra I era de modo similar, um polímero radial e foi preparada por acoplar polímero de base que era um copolímero de bloco de estireno-butadieno incluindo capeamento na extremidade de dieno. O comparativo 1 foi determinado como incluindo aproximadamente 30% de estireno ligado, e a amostra I foi sintetizada para incluir aproximadamente a mesma quantidade de estireno ligado.

O Comparativo II era um polímero linear que se acreditava incluir um copolímero de bloco de estireno-butadieno-estireno. A amostra II era, de modo similar, um polímero linear, que foi preparado por di-acoplar polímero de base que era um copolímero de bloco de estireno-butadieno incluindo capeamento na extremidade de dieno. O Comparativo I foi determinado como incluindo

aproximadamente 30% de estireno ligado, e a amostra I foi sintetizada para incluir aproximadamente a mesma quantidade de estireno ligado.

Tabela I

Exemplos	Comparativo 1	Amostra 1	Comparativo 2	Amostra 2	Amostra 3
Tipo de estrutura	Radial	radial	linear	Linear	linear
Mp base (kg/mol)	75	75	50	62	67
Mp cpld (kg/mol)	228	264	93	112	---
Acoplado (%)	89,0	77,0	25,0	27,0	27,0
Vinila (%)	16,5	24,0	13,4	24,0	24,0
Teste de fusão de 30 minutos	0	54	7	14,5	69,2

5 Cada polímero, que estava na forma de pelota ou farelo, foi testado de acordo com o seguinte procedimento. A um recipiente de lata de um quarto foram adicionados 500 gramas de aglutinante de asfalto pré-aquecido a 163°C. O aglutinante de asfalto foi obtido de BP (Whiting, IN) e
 10 tinha uma classificação PG de 64-22 de acordo com AASHTO M320. Utilizando um aquecedor de lata de um quarto, o aglutinante de asfalto foi aquecido a 190°C. O aglutinante de asfalto foi agitado utilizando um agitador de três pás posicionado aproximadamente a 1,27 cm acima do fundo da
 15 lata e operando em r.p.m. suficiente para criar um vértice no asfalto. Uma porção de cada polímero foi passada através de um filtro n°4 (0,47 cm) e uma amostra de 20 gramas foi

coletada. O polímero filtrado foi lentamente adicionado à amostra de asfalto agitada em uma taxa de aproximadamente 20 gramas por minuto. A agitação continuou por 30 minutos a 190°C, durante cujo tempo uma ferramenta de raspar foi empregada para quebrar torrões de polímero.

Após 30 minutos de mistura, a mistura de aglutinante de asfalto e polímero é passada através de um filtro de malha 20 pré-pesada. O filtro (com resíduo da mistura) é colocado sobre outra lata de quarto e colocada em um forno a 163°C por uma hora. Após resfriar por 15 minutos, o filtro e resíduo da mistura são pesados. Para fins dessa análise, o peso do resíduo que permanece no filtro é assumido como sendo polímero não dissolvido, que é reportado na Tabela 1 como uma porcentagem da amostra original de 20 gramas como o teste de fusão de 30 minutos.

O M_p da amostra foi determinado utilizando análise GPC com padrões de poliestireno. Como observado nesse relatório descritivo, o M_p representa o peso molecular médio de pico. Como sabido na técnica, um polímero multimodal ou um que seja parcialmente acoplado, deve ser entendido que cada pico pode ter seu próprio M_p . O grau de acoplamento foi determinado da área do pico em questão como uma função da área geral sob a curva utilizando análise GPC padrão. O teor de vinila do polímero foi determinado por análise IR.

Como pode ser determinado a partir dos resultados dos testes, os polímeros incluindo capeamentos na extremidade de dieno dissolvidos no asfalto a um ponto acentuadamente maior do que o polímero comparativo, que não incluiu o capeamento na extremidade de dieno. Aqueles versados na técnica reconhecem que o tamanho de partícula do polímero pode causar impacto na taxa na qual o polímero dissolve no asfalto. Embora o polímero seja filtrado para

estabelecer um tamanho máximo de partícula, a variabilidade nos tamanhos de partícula do polímero poderia impactar os resultados desse teste. Porém, a inspeção visual das partículas de polímero indicou que não houve um grande grau de diferença em tamanho de partícula, e portanto concluiu-se que a diferença em taxa de capacidade de dissolução foi atribuível ao capeamento na extremidade de dieno.

Amostras 4-9

Utilizando técnicas de polimerização aniônica, polímero de estireno-butadieno de bloco com um capeamento na extremidade de dieno foi preparado e di-acoplado para formar um polímero linear (amostras 4-6) ou acoplado para formar polímero radial (amostras 7-9). As características dos polímeros preparados são fornecidas na Tabela II. As amostras de polímero foram analisadas, de modo semelhante, utilizando o teste de fusão de 30 minutos descrito acima, e os resultados do mesmo são fornecidos na tabela II.

Tabela II

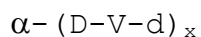
Exemplos	4	5	6	7	8	9
Tipo de estrutura (radial/linear)	linear	linear	linear	radial	radial	Radial
Razão de peso base						
Capreamento na extremidade de dieno	0,26	0,58	1,9	0,25	0,8	1,9
Bloco de vinila	1	1	1	1	1	1
loco de dieno	4,2	3,9	2,6	4,3	3,7	2,6
Mp (kg/mol)						
Base	66	68	70	71	66	75
Acoplado	123	127	131	250	223	255
Teste de fusão de 30 minutos (%)	16,2	25,6	37,0	38,7	48,4	83,2

Como pode ser determinado a partir dos resultados dos testes, o tamanho do capeamento na extremidade de dieno é diretamente proporcional à taxa na qual o polímero (tanto liner como radial) dissolve no asfalto. Por conseguinte, foi descoberto inesperadamente que um equilíbrio de propriedades tecnologicamente útil poderia ser obtido por variar o comprimento do capeamento na extremidade de dieno.

Várias modificações e alterações que não se afastam do escopo e espírito da presente invenção tornar-se-ão evidente para aqueles versados na técnica. Essa invenção não deve ser devidamente limitada às modalidades ilustrativas expostas aqui.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para preparar uma composição de asfalto modificado, o processo compreendendo a introdução de um copolímero de bloco capeado na extremidade de dieno com uma composição de asfalto fundido, caracterizado pelo fato de que a partir de 0,1 a 10 partes em peso, por 100 partes em peso de aglutinantes de asfalto, de um copolímero capeado na extremidade de dieno linear definido pela fórmula:



em que cada D é, independentemente, um bloco de polidieno, cada V é, independentemente, um bloco vinil-aromático, cada d é um capeamento na extremidade de polidieno, α é uma fração de acoplamento, e x é 2, são introduzidos.

2. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que cada d deriva da polimerização de 1,3-butadieno e cada d inclui de 10 a 500 unidades de meros que derivam da polimerização de monômero de dieno conjugado.

3. Processo, de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de que cada D deriva da polimerização de 1,3-butadieno e que cada D inclui de 400 a 1.200 unidades de meros que derivam da polimerização de monômero de dieno conjugado.

4. Processo, de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo fato de que V deriva da polimerização de estireno e cada V inclui de 100 a 500 unidades de meros que derivam da polimerização de monômero vinil-aromático.

5. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por compreender ainda a etapa de introduzir no asfalto fundido de 0,1 partes a 10 partes em peso de curativo por 100 partes, em peso de asfalto.

6. Processo, de acordo com a reivindicação 1, em que a composição é caracterizada por um índice de fusão de pelo menos 7 e inferior a 10 dg/min de acordo com ASTM D-1238, 2,16 kg, a 190°C.

7. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que α é o resíduo de um agente aglutinante definido conforme a fórmula $R^1_nM^1X_{4-n}$, em que cada R^1 é um grupo orgânico monovalente, M^1 é estanho, silício ou germânio, X é um átomo de halogênio e n é 2.

8. Processo, de acordo com a reivindicação 7, caracterizado pelo fato de que o diclorosilano é selecionado a partir do grupo consistindo de difenil diclorosilano, diexil diclorosilano, dioctil diclorosilano, dibutil diclorosilano e dimetil diclorosilano.

9. Processo, de acordo com a reivindicação 1, em que o copolímero de bloco linear é caracterizado por o peso molecular de pico de pelo menos 90kg/mol como determinado pelo GPC usando padrões de poliestireno.

10. Processo, de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de que cada d inclui menos de 120 unidades de meros.

11. Processo, de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo fato de que cada D inclui pelo menos 700 unidades de meros.

12. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a razão das unidades de meros d para as unidades de meros V é a partir de 1:0,7 a 1:3.

13. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o conteúdo de vinil da unidade de meros D e a unidade de meros d é pelo menos 20%.

14. Processo, de acordo com a reivindicação 1,

caracterizado pelo fato de que a referida etapa de introdução do copolímero capeado na extremidade de dieno linear acontece em uma temperatura a partir de 140°C a 210°C.