

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 728 505**

51 Int. Cl.:

C08F 297/04 (2006.01)

C08L 53/02 (2006.01)

C08L 95/00 (2006.01)

E01C 7/22 (2006.01)

E01C 7/26 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.01.2015 PCT/JP2015/051096**

87 Fecha y número de publicación internacional: **23.07.2015 WO15108150**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.01.2015 E 15736980 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.03.2019 EP 3095802**

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

30 Prioridad:

17.01.2014 JP 2014007293

17.04.2014 JP 2014085364

01.10.2014 JP 2014203037

01.10.2014 JP 2014203038

17.11.2014 JP 2014232736

17.11.2014 JP 2014232737

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

73 Titular/es:

ASAHI KASEI KABUSHIKI KAISHA (100.0%)

1-105 Kanda Jinbocho Chiyoda-ku

Tokyo 101-8101, JP

72 Inventor/es:

SHIROMOTO, TAKAYUKI;

NAKAJIMA, SHIGEO;

ARAKI, YOSHIFUMI y

SUZUKI, TAKUYA

74 Agente/Representante:

CURELL SUÑOL, S.L.P.

ES 2 728 505 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Polímero y composición de asfalto.

5 Campo técnico

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

Antecedentes de la técnica

10 Hasta el momento, las composiciones de asfalto han sido ampliamente utilizadas en aplicaciones tales como la pavimentación de carreteras, paneles impermeables al agua, paneles de aislamiento acústico y construcción de tejados. En este aspecto, se han realizado muchos esfuerzos para mejorar las propiedades del asfalto mediante la adición de diversos polímeros al mismo.

15 Por ejemplo, como polímeros se utilizan copolímeros de etileno-acetato de vinilo, copolímeros de etileno-acrilato de etilo, látex de caucho y copolímeros en bloque que consisten en dieno conjugado e hidrocarburo aromático de vinilo.

20 En los últimos años ha crecido la demanda de composiciones de asfalto de robustez y resistencia a la abrasión excelentes, asociada a circunstancias tales como el incremento del número de vehículos en carretera o de sus velocidades. Esto requiere un punto de reblandecimiento más elevado y resistencia mecánica, tal como elongación y módulo. De esta manera, se han realizado intentos para mejorar estas propiedades, por ejemplo mediante el incremento del peso molecular de los copolímeros en bloque para la utilización como los polímeros indicados anteriormente. Sin embargo, dicho método tiende a deteriorar la trabajabilidad.

25 Por lo tanto, se han realizado esfuerzos generalmente para elevar los puntos de reblandecimiento de las composiciones de asfalto mediante la adición de un aceite aromático o realizando la reticulación mediante la adición de azufre o peróxido.

30 Por ejemplo, el documento de patente 1 da a conocer la utilización de un ligante que contiene un compuesto donante de azufre.

35 El documento de patente 2 da a conocer una composición de asfalto que contiene un copolímero que consiste en dieno conjugado que presenta una estructura específica e hidrocarburo aromático de vinilo.

El documento de patente 3 da a conocer una composición de asfalto para tejas de tejados que contienen un copolímero en bloque que consiste en hidrocarburo aromático de vinilo y dieno conjugado, y un relleno.

40 El documento de patente 4 da a conocer una composición de asfalto que contiene un copolímero que consiste en dieno conjugado que presenta una estructura específica e hidrocarburo aromático de vinilo.

Listado de documentos de la técnica anterior

45 Documentos de patente

Documento de patente 1: patente japonesa abierta al público nº 3-501035.

Documento de patente 2: publicación de patente US nº 2003/0149140.

Documento de patente 3: patente US nº 6.120.913.

50 Documento de patente 4: patente japonesa abierta al público nº 9-302234.

El documento US 2011/196073 A1 da a conocer un método para producir un asfalto modificado con polímero, entrecruzado.

55 El documento EP 1605002 A1 (JP 2004-300408) da a conocer un copolímero basado en dieno hidrogenado en el que preferentemente la proporción de hidrogenación de dobles enlaces derivados de los compuestos de dieno conjugado es de 90% o superior.

60 Los documentos US 2005/0107521 A1 (nº JP 2005-126485 A), JP 2012-246378 A y JP 2006-160886 A dan a conocer composiciones de asfalto que comprenden un copolímero de dieno conjugado hidrogenado.

Sumario de la invención

Problemas que debe resolver la invención

65 El método dado a conocer en el documento de patente nº 1, sin embargo, sigue sin producir un punto de

reblandecimiento suficientemente elevado. Se han deseado mejoras adicionales en el mismo.

La composición de asfalto dada a conocer en el documento de patente nº 2 todavía no consigue un punto de reblandecimiento suficientemente elevado. Se han deseado mejoras adicionales en el mismo.

Las composiciones de asfalto dadas a conocer en los documentos de patente nº 3 y nº 4 utilizan un copolímero e bloque consiste en hidrocarburo aromático de vinilo normal y dieno conjugado. Por lo tanto, se ha deseado una mejora adicional del punto de reblandecimiento y de la trabajabilidad.

De esta manera, un objetivo de la presente invención es proporcionar un polímero que ofrezca un punto de reblandecimiento elevado y excelente trabajabilidad de una composición de asfalto.

Medios para resolver los problemas

Para conseguir el objetivo, en el contexto de la presente invención se han llevado a cabo unos estudios diligentes sobre la mejora de las características de una composición de asfalto que comprende un polímero y asfalto y, en consecuencia, se ha completado la presente invención al encontrar una composición de asfalto que comprende un polímero con una estructura específica que presenta un punto de reblandecimiento elevado y excelente trabajabilidad.

Específicamente, la presente invención es tal como sigue:

[1] Un polímero que comprende una unidad de monómero de dieno conjugado y una unidad de monómero aromático de vinilo, en el que el polímero presenta un bloque de polímero (A) que comprende principalmente una unidad de monómero aromático de vinilo y un bloque de polímero (B) que comprende una unidad de monómero de dieno conjugado y una unidad de monómero aromático de vinilo, y presenta un espaciado de Bragg de 27 nm o mayor y 50 nm menor en el que

(i) la tasa de hidrogenación de los dobles enlaces en la unidad de monómero de dieno conjugado es de 30% en moles o superior y de 90% en moles o inferior, y

(ii) en el espectro viscoelástico dinámico, el polímero presenta una parte superior de pico de tangente de pérdida ($\tan \delta$) en el intervalo de -55 a -10°C y el valor de la parte superior de pico es de 0.7 o superior y de 1.5 o inferior.

[2] El polímero según [1], en el que el contenido de la unidad de monómero aromático de vinilo es de 20% en masa o superior y de 60% en masa o inferior.

[3] El polímero según [1] o [2], en el que el contenido del bloque de polímero (A) es de 10% en masa o superior y de 40% en masa o inferior.

[4] El polímero según cualquiera de [1] a [3], en el que el contenido de una fracción polimerizada de monómero aromático de vinilo de cadena corta que comprende 2 a 6 unidades de monómero aromático de vinilo en el bloque de polímero (B) es de 50% en masa o superior respecto al contenido de unidad de monómero aromático de vinilo en el bloque de polímero (B) definido como 100% en masa.

[5] El polímero según [4], en el que el contenido de una fracción polimerizada de monómero aromático de vinilo de cadena corta en el bloque de polímero (B) es de 70% en masa o superior respecto al contenido de unidad de monómero aromático de vinilo en el bloque de polímero (B) definido como 100% en masa.

[6] El polímero según cualquiera de [1] a [5], en el que la unidad de monómero de dieno conjugado consiste en una unidad de monómero de dieno conjugado (a) derivada de un enlace 1,2 y/o de un enlace 3,4 y una unidad de monómero de dieno conjugado (b) derivada de un enlace 1,4, y en el caso de que el contenido total de la unidad de monómero de dieno conjugado se defina como 100% en masa, el contenido de unidad de monómero de alqueno (a1) con la unidad de monómero de dieno conjugado (a) hidrogenado es de 10% en masa o superior y de 50% en masa o inferior, el contenido de una unidad de monómero de alqueno (b1) con la unidad de monómero de dieno conjugado (b) hidrogenado es de 0% en masa o superior y de 80% en masa o inferior, y la suma del contenido de unidad de monómero de dieno conjugado no hidrogenado (a) y unidad de monómero de dieno conjugado no hidrogenado (b) después de la hidrogenación es de 0% en masa o superior y de 90% en masa o inferior.

[7] El polímero según cualquiera de [1] a [6], en el que el polímero presenta un peso molecular medio en peso de 50000 o superior y de 400000 o inferior.

[8] El polímero según cualquiera de [1] a [7], en el que el contenido de la unidad de monómero de dieno conjugado (a) derivado del enlace 1,2 y/o del enlace 3,4 es de 10% en moles o superior y de 50% en

moles o inferior respecto al contenido total de unidad de monómero de dieno conjugado.

[9] El polímero según cualquiera de [1] a [8], en el que el polímero presenta un grupo funcional.

5 [10] Una composición de asfalto que comprende 0.5 partes en masa o más y 50 partes en masa o menos del polímero según cualquiera de [1] a [9] y 100 partes en masa de asfalto.

10 [11] Una composición de asfalto según [10] que comprende 0.5 partes en masa o más y 50 partes en masa o menos respecto al total de polímero según cualquiera de [1] a [9] y un copolímero en bloque (α), y 100 partes en masa de asfalto, en el que el copolímero en bloque (α) presenta por lo menos un bloque de polímero (A) que comprende principalmente una unidad de monómero aromático de vinilo y por lo menos un bloque de polímero (C) que comprende principalmente una unidad de monómero de dieno conjugado y el contenido de copolímero en bloque (α) es de 15 a 85% en masa respecto a la cantidad total de polímero según cualquiera de [1] a [9] y copolímero en bloque X.

15 [12] La composición de asfalto según [10] o [11], que comprende además 0.03 partes en masa o más y 3 partes en masa o menos de azufre y/o un compuesto de azufre respecto a 100 partes en masa del asfalto.

20 Ventajas de la invención

El polímero de la presente invención ofrece un punto de reblandecimiento elevado y excelente trabajabilidad de la composición de asfalto.

25 Modo de poner en práctica la invención

A continuación en la presente memoria se describe en detalle un modo de puesta en práctica de la presente invención (en adelante en la presente memoria denominada "la presente forma de realización").

30 La presente invención no pretende encontrarse limitada por la presente forma de realización, proporcionada a continuación. Pueden introducirse diversos cambios o modificaciones en la presente forma de realización sin apartarse del espíritu de la presente invención.

<Polímero>

35 El polímero de la presente forma de realización es un polímero que comprende unidades de monómero de dieno conjugado y unidades de monómero aromático de vinilo, en el que

40 el polímero presenta un bloque de polímero (A) que comprende principalmente unidades de monómero aromático de vinilo y un bloque de polímero (B) que comprende unidades de monómero de dieno conjugado y unidades de monómero aromático de vinilo, y

presenta un espaciado de Bragg de 27 nm o mayor y de 50 nm o menor.

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

50 El compuesto dieno conjugado es una diolefina que presenta un par de dobles enlaces conjugados. Entre los ejemplos del compuesto dieno conjugado se incluyen, aunque sin limitarse a ellos, 1,3-butadieno, 2-metil-1,3-butadieno (isopreno), 2,3-dimetil-1,3-butadieno, 1,3-pentadieno, 2-metil-1,3-pentadieno y 1,3-hexadieno.

Entre ellos, resulta preferido el 1,3-butadieno y el isopreno. Sólo puede utilizarse uno de estos compuestos de dieno conjugado, o pueden utilizarse dos o más de los mismos en combinación.

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

60 Entre los ejemplos de compuestos aromáticos de vinilo se incluyen, aunque sin limitarse a ellos, estireno, α -metilestireno, p-metilestireno, divinilbenceno, 1,1-difeniletileno, N,N-dimetil-p-aminoetilestireno y N,N-diethyl-p-aminoetilestireno.

Sólo puede utilizarse uno de estos compuestos aromáticos de vinilo, o pueden utilizarse dos o más de los mismos en combinación.

65 En el polímero de la presente forma de realización, el bloque de polímero (A) es un bloque que comprende principalmente unidades de monómero aromático de vinilo.

En este contexto, la expresión “que comprende principalmente unidades de monómero aromático de vinilo” se refiere a que el bloque de polímero (A) comprende 60% en masa o más, preferentemente 80% en masa o más, más preferentemente 90% en masa o más, todavía más preferentemente 95% en masa o más, de las unidades de monómero aromático de vinilo. El límite superior no se encuentra particularmente limitado y preferentemente es de 100% en masa o inferior y preferentemente es de 99% en masa o inferior.

La cantidad de unidades de monómero aromático de vinilo contenidas en el bloque de polímero (A) es preferentemente superior a 95% en masa y de 100% en masa o inferior, más preferentemente de 96% en masa o superior y de 100% en masa o inferior, todavía más preferentemente de 97% en masa o superior y de 100% en masa o inferior.

El contenido del bloque de polímero (A) en el polímero de la presente forma de realización es preferentemente de 10% en masa o inferior y de 40% en masa o inferior respecto a 100% en masa del polímero de la presente forma de realización.

En el caso de que el contenido del bloque de polímero (A) en el polímero de la presente forma de realización se encuentre comprendido dentro del intervalo indicado anteriormente, se obtiene una composición de asfalto con un punto de reblandecimiento elevado.

El contenido del bloque de polímero (A) es preferentemente de 10% en masa o superior, más preferentemente de 13% en masa o superior, todavía más preferentemente de 16% en masa o superior, más preferentemente de 17% en masa o superior, respecto a 100% en masa del polímero de la presente forma de realización, desde el punto de vista de un punto de reblandecimiento elevado, recuperación después de tracción y resistencia al desconchado del agregado.

Además, el contenido de bloque de polímero (A) es preferentemente de 40% en masa o inferior, más preferentemente de 35% en masa o inferior, todavía más preferentemente de 30% en masa o inferior, todavía más preferentemente de 29% en masa o inferior, todavía adicionalmente preferentemente de 23% en masa o inferior, particularmente preferentemente de 22% en masa o inferior, desde el punto de vista de la flexibilidad y estabilidad de almacenamiento a alta temperatura del polímero de la presente forma de realización y una composición de asfalto, y resistencia al desconchado del agregado.

El contenido del bloque de polímero (A) en el polímero de la presente forma de realización es preferentemente de 15% en masa o superior y de 35% en masa o inferior, más preferentemente de 20% en masa o superior y de 30% en masa o inferior, desde el punto de vista del punto de reblandecimiento y la estabilidad de almacenamiento a alta temperatura de una composición de asfalto.

El contenido anteriormente mencionado del bloque de polímero (A) en el polímero de la presente forma de realización puede determinarse según la expresión siguiente, utilizando la masa del componente de bloque de polímero aromático de vinilo (excepto por un componente de bloque de polímero aromático de vinilo con un grado medio de polimerización de aproximadamente 30 o inferior) determinado mediante, por ejemplo, un método para descomponer oxidativamente el polímero con hidroperóxido de butilo terciario utilizando tetraóxido de osmio como catalizador (método descrito en I.M. Kolthoff et al., J. Polym. Sci. 1:429, 1946).

$$\text{Contenido del bloque de polímero (A) (\% en masa)} = \frac{(\text{Masa del componente bloque de polímero aromático de vinilo})}{\text{Masa del polímero}} \times 100$$

El polímero de la presente forma de realización se encuentra hidrogenado. En el polímero hidrogenado, el contenido del bloque de polímero (A) en el polímero hidrogenado es prácticamente igual al contenido del bloque de polímero (A) en el polímero antes de la hidrogenación. Por lo tanto, en la presente forma de realización, el contenido del bloque de polímero (A) en el polímero hidrogenado puede determinarse como el contenido del bloque de polímero (A) antes de la hidrogenación.

En el polímero de la presente forma de realización, el bloque de polímero (B) es un bloque que comprende unidades de monómero de dieno conjugado y unidades de monómero aromático de vinilo. El contenido de las unidades de monómero aromático de vinilo en el bloque de polímero (B) es preferentemente de 10% en masa o superior e inferior a 60% en masa. El contenido de las unidades de monómero aromático de vinilo en el bloque de polímero (B) es más preferentemente de 10% en masa o superior y de 50% en masa o inferior, todavía más preferentemente de 12% en masa o superior y de 40% en masa o inferior.

El contenido de las unidades de monómero aromático de vinilo contenidas en el bloque de copolímero (B) que comprende unidades de monómero de dieno conjugado y unidades de monómero aromático de vinilo en el polímero de la presente forma de realización es preferentemente de 10% en masa o superior, más preferentemente de 20% en masa o superior, todavía más preferentemente de 25% en masa o superior, desde el punto de vista de la estabilidad de almacenamiento a temperatura elevada, el punto de reblandecimiento, la dispersabilidad, la estabilidad de separación, la resistencia al envejecimiento térmico y la recuperación después de tracción.

Además, el contenido de unidades de monómero aromático de vinilo es preferentemente de 50% en masa o inferior, más preferentemente de 40% en masa o inferior, todavía más preferentemente de 35% en masa o inferior, más preferentemente de 30% en masa o inferior, desde el punto de vista de una cantidad baja del polímero añadida al asfalto, la estabilidad de separación de la composición de asfalto, la flexibilidad de la composición de asfalto o del polímero, la resistencia a la intemperie, la resistencia al desconchado del agregado, la viscosidad y la dispersabilidad.

El bloque de polímero (B) preferentemente es un bloque aleatorio. En este contexto, el término "aleatorio" se refiere al estado en el que el número de unidades consecutivas de monómero aromático de vinilo en el polímero de bloque es de 10 o inferior.

El contenido del bloque de polímero (B) en el polímero de la presente forma de realización es preferentemente de 60% en masa o superior y de 90% en masa o inferior respecto a 100% en masa del polímero.

En el caso de que el contenido del bloque de polímero (B) en el polímero de la presente forma de realización se encuentre comprendido dentro del intervalo indicado anteriormente, el polímero de la presente forma de realización presentará excelente solubilidad en una composición de asfalto. El contenido de bloque de polímero (B) en el polímero es más preferentemente de 65% en masa o superior y de 85% en masa o inferior, todavía más preferentemente de 70% en masa o superior y de 80% en masa o inferior, desde el punto de vista del punto de reblandecimiento de la composición de asfalto.

El porcentaje de bloqueo en el polímero de la presente forma de realización es preferentemente de 16.6% o superior y de 96.5% o inferior, más preferentemente de 20% o superior y de 90% o inferior, todavía más preferentemente de 25% o superior y de 85% o inferior.

El porcentaje de bloques puede calcularse según la expresión siguiente, utilizando valores del contenido de unidades de monómero aromático de vinilo (contenido de estireno) en el polímero y el contenido de bloque de polímero (A) en el polímero tal como se indica a continuación en los ejemplos:

$$\frac{\text{Contenido del bloque de polímero (A) en el polímero}}{\text{Contenido de unidades de monómero aromático de vinilo en el polímero}} \times 100 (\%)$$

El porcentaje de bloques se encuentra preferentemente comprendido dentro del intervalo numérico indicado anteriormente, desde el punto de vista del equilibrio entre el punto de reblandecimiento y la dispersabilidad.

El contenido (RS) de las unidades de monómero aromático de vinilo en el bloque de copolímero (B) en el polímero de la presente forma de realización puede determinarse mediante la resta del contenido (BS) del bloque (A) que comprende principalmente unidades de monómero aromático de vinilo indicadas anteriormente respecto del contenido (TS) de unidades de monómero aromático de vinilo en el polímero.

Específicamente, el contenido (RS) puede determinarse según: $RS (\% \text{ en masa}) = (TS - BS) / (100 - BS) \times 100$

El contenido de unidades de monómero aromático de vinilo en el polímero de la presente forma de realización es preferentemente de 20% en masa o superior y de 60% en masa o inferior respecto a la masa del polímero de la presente forma de realización.

En el caso de que el contenido de unidades de monómero aromático de vinilo en el polímero se encuentre comprendido dentro del intervalo indicado anteriormente, se obtiene una composición de asfalto de punto de reblandecimiento y elongación excelentes.

El contenido de unidades de monómero aromático de vinilo en el polímero de la presente forma de realización es preferentemente de 20% en masa o superior, más preferentemente de 25% en masa o superior, todavía más preferentemente de 33% en masa o superior, más preferentemente de 37% en masa o superior, todavía más preferentemente de 40% en masa o superior, desde el punto de vista del punto de reblandecimiento, elongación, estabilidad de almacenamiento a alta temperatura, estabilidad de la separación, resistencia al envejecimiento térmico, recuperación después de tracción y resistencia al desconchado del agregado de la composición de asfalto.

Además, el contenido de unidades de monómero aromático de vinilo es preferentemente de 60% en masa o inferior, más preferentemente de 55% en masa o inferior, todavía más preferentemente de 50% en masa o inferior, más preferentemente de 48% en masa o inferior, todavía más preferentemente de 45% en masa o inferior, desde el punto de vista de la elongación, la flexibilidad, la estabilidad de separación, la flexibilidad, la recuperación después de tracción y la resistencia al desconchado del agregado de una composición de asfalto.

El contenido de unidades de monómero aromático de vinilo en el polímero de la presente forma de realización es preferentemente de 25% en masa o superior y de 55% en masa o inferior, más preferentemente de 30% en masa

o superior y de 55% en masa o inferior, todavía más preferentemente de 30% en masa o superior y de 50% en masa o inferior, desde el punto de vista del equilibrio entre el punto de reblandecimiento y la elongación de la composición de asfalto.

- 5 El contenido de unidades de monómero aromático de vinilo en el polímero de la presente forma de realización puede medirse mediante un método descrito en los ejemplos indicados a continuación.

10 En el polímero hidrogenado de la presente forma de realización, el contenido de unidades de monómero aromático de vinilo en el polímero hidrogenado es prácticamente igual al contenido de unidades de monómero aromático de vinilo en el polímero antes de la hidrogenación. Por lo tanto, el contenido de unidades de monómero aromático de vinilo en el polímero hidrogenado puede determinarse como el contenido de unidades de monómero aromático de vinilo antes de la hidrogenación.

15 El polímero de la presente forma de realización se encuentra hidrogenado desde el punto de vista de la estabilidad de almacenamiento a alta temperatura y la resistencia a UV.

20 En el polímero hidrogenado de la presente forma de realización, la tasa de hidrogenación es de 30% en moles o superior y de 90% en moles o inferior, más preferentemente de 40% en moles o superior y de 90% en moles o inferior, desde el punto de vista de un tiempo de disolución acortado. La tasa de hidrogenación es preferentemente de 50% en moles o superior y de 90% en moles o inferior, más preferentemente de 60% en moles o superior y de 90% en moles o inferior, desde el punto de vista de la penetración y la recuperación después de tracción.

25 La tasa de hidrogenación en el polímero es de 90% en moles o inferior, más preferentemente de 88% en moles o inferior, todavía más preferentemente de 86% en moles o inferior, adicionalmente preferentemente de 85% en moles o inferior, desde el punto de vista de la reducción de la viscosidad de la composición de asfalto.

30 La tasa de hidrogenación de dobles enlaces en las unidades de monómero de dieno conjugado en el polímero de la presente forma de realización puede determinarse mediante un método descrito en los ejemplos indicados a continuación.

El polímero de la presente forma de realización presenta una parte superior de pico de tangente de pérdida ($\tan\delta$) en el intervalo de -55 a -10°C en un espectro viscoelástico dinámico, y el valor de la parte superior de pico es de 0.7 o superior y de 1.5 o inferior.

35 La parte superior de pico de tangente de pérdida ($\tan\delta$) más preferentemente se encuentra comprendido en el intervalo de -55 a -20°C, todavía más adicionalmente en el intervalo de -55 a -25°C, desde el punto de vista del tiempo de disolución acortado y el punto de reblandecimiento de la composición de asfalto.

40 La temperatura a la que el polímero de la presente forma de realización presenta la parte superior de pico de tangente de pérdida ($\tan\delta$) es de -55°C o superior, más preferentemente de -50°C o superior, todavía más preferentemente de -45°C o superior, adicionalmente preferentemente de -40°C o superior, desde el punto de vista de la compatibilidad elevada con el asfalto y el punto de reblandecimiento.

45 Además, la temperatura a la que el polímero de la presente forma de realización presenta la parte superior de pico de tangente de pérdida ($\tan\delta$) es de -10°C o inferior, más preferentemente de -13°C o inferior, todavía más preferentemente de -15°C o inferior, desde el punto de vista de la flexibilidad, la recuperación después de tracción y la resistencia al desconchado del agregado de la composición de asfalto.

50 El valor de la parte superior de pico de tangente de pérdida ($\tan\delta$) es preferentemente de 0.7 o superior y de 1.47 o inferior, más preferentemente de 0.7 o superior y de 1.44 o inferior, todavía más preferentemente de 0.7 o superior y de 1.41 o inferior, desde el punto de vista del tiempo de disolución acortado y el punto de reblandecimiento de la composición de asfalto.

55 El valor de la parte superior de pico es de 0.7 o superior, más preferentemente de 0.8 o superior, todavía más preferentemente de 0.9 o superior, adicionalmente preferentemente de 1.0 o superior, desde el punto de vista del tiempo de disolución acortado, el punto de reblandecimiento y la resistencia al desconchado del agregado de la composición de asfalto.

60 Además, el valor de la parte superior de pico es de 1.5 o inferior, adicionalmente preferentemente de 1.47 o inferior, todavía más preferentemente de 1.44 o inferior, particularmente preferentemente de 1.41 o inferior, adicionalmente preferentemente de 1.4 o inferior, aún más preferentemente de 1.3 o inferior, desde el punto de vista del tiempo de disolución acortado, el punto de reblandecimiento y la resistencia al desconchado del agregado de la composición de asfalto.

65 El espectro viscoelástico dinámico puede medirse mediante un método descrito en los ejemplos indicados a continuación.

El polímero de la presente forma de realización puede presentar una parte superior de pico de tangente de pérdida ($\tan\delta$) en el intervalo de -55 a -10°C mediante el control de las proporciones de contenido de unidades de monómero aromático de vinilo y las unidades de monómero de dieno conjugado en el bloque de polímero (B).

El valor de la parte superior de pico de tangente de pérdida ($\tan\delta$) tiende a ser más grande a medida que se potencia el carácter aleatorio del bloque de polímero (B), se reduce el contenido de unidades de monómero aromático de vinilo en el bloque de polímero (B), se incrementa el contenido de enlaces de vinilo, se incrementa la tasa de hidrogenación o se reduce el contenido de bloque de polímero (A). El valor de la parte superior de pico de tangente de pérdida ($\tan\delta$) puede ajustarse a 0.7 o superior y a 1.5 o inferior, mediante el control de la temperatura y la duración del tiempo necesario para completar la adición de cada monómero en la polimerización del bloque de polímero (B).

Específicamente, en una etapa de polimerización, la temperatura interna del reactor se fija en el intervalo de 56 a 90°C, la presión interna del reactor se fija dentro del intervalo de 0.1 MPa a 0.50 MPa, y las duraciones de los tiempos necesarios para completar la adición de monómeros de dieno conjugado y de monómeros de estireno que deben añadirse a una tasa constante se fijan, cada uno, dentro del intervalo de 10 a 60 minutos, preferentemente dentro del intervalo de 10 a 35 minutos, o los números de porciones a las que se añaden dichos monómeros se fijan, cada uno, en 3 o superior. De esta manera, el valor de la parte superior de pico de tangente de pérdida ($\tan\delta$) puede ajustarse a 0.7 o superior y a 1.5 o inferior. Preferentemente, la temperatura interna del reactor se fija en el intervalo de 56 a 84°C, la presión interna del reactor se fija dentro del intervalo de 0.1 MPa a 0.40 MPa, y las duraciones de los tiempos necesarios para completar la adición de monómeros de dieno conjugado y de monómeros de estireno que deben añadirse a una tasa constante se fijan, cada uno, dentro del intervalo de 10 a 60 minutos, preferentemente dentro del intervalo de 10 a 35 minutos, o los números de porciones a las que se añaden dichos monómeros se fijan, cada uno, en 3 o superior.

En otro enfoque, en el caso del polímero hidrogenado de la presente forma de realización, el valor de la parte superior de pico puede controlarse mediante el ajuste de la temperatura de la reacción de hidrogenación a 90°C o superior y a 120°C o inferior.

En el polímero de la presente forma de realización, las unidades de monómero de dieno conjugado preferentemente consisten en una unidad de monómero de dieno conjugado (a) derivada de enlace 1,2 y/o enlace 3,4 y una unidad de monómero de dieno conjugado (b) derivada de enlace 1,4.

En este contexto, la “unidad de monómero de dieno conjugado (a) derivada de enlace 1,2 y/o enlace 3,4” es una unidad por compuesto dieno conjugado que resulta de la polimerización de un compuesto dieno conjugado en el enlace 1,2 y/o en el enlace 3,4.

Además, la “unidad de monómero de dieno conjugado (b) derivada de enlace 1,4” es una unidad por compuesto dieno conjugado que resulta de la polimerización de un compuesto dieno conjugado en el enlace 1,4.

El contenido de la unidad de monómero de dieno conjugado (a) derivada de enlace 1,2 y/o enlace 3,4 (en adelante denominado asimismo contenido de enlaces de vinilo) en el polímero de la presente forma de realización es preferentemente de 10% en moles o superior y de 50% en moles o inferior, más preferentemente de 15% en moles o superior y de 50% en moles o inferior, todavía más preferentemente de 15% en moles o superior y de 45% en moles o inferior, adicionalmente preferentemente de 18% en moles o superior y de 40% en moles o inferior, todavía más preferentemente de 20% en moles o superior y de 40% en moles o inferior, particularmente preferentemente de 21% en moles o superior y de 32% en moles o inferior, aún más preferentemente de 24% en moles o superior y de 30% en moles o inferior, respecto al contenido total de las unidades de monómero de dieno conjugado desde el punto de vista de la penetración de una composición de asfalto.

En el caso de que el contenido de enlaces de vinilo sea de 10% en moles o superior, existe una tendencia a poder reducir la cantidad de polímero añadido al asfalto.

En el caso de que el contenido de enlaces de vinilo sea de 50% en moles o inferior, existe una tendencia a potenciar la resistencia al envejecimiento térmico y la resistencia a la intemperie.

El contenido de enlaces de vinilo puede medirse mediante RMN y puede determinarse específicamente mediante un método descrito en los ejemplos indicados a continuación.

La distribución del contenido de enlaces de vinilo en el bloque de copolímero que comprende unidades de monómero de dieno conjugado, es decir, el bloque de polímero (B), no se encuentra limitada.

El contenido de una unidad de monómero de dieno conjugado no hidrogenado (a) derivada de enlace 1,2 y/o enlace 3,4 y de una unidad de monómero de dieno conjugado no hidrogenado (b) derivada de enlace 1,4, y la microestructura (proporción de cis, trans y vinilo) de las unidades de monómero de dieno conjugado en el polímero

de la presente forma de realización puede ajustarse mediante la utilización de un compuesto polar, etc., indicado a continuación.

- 5 En el polímero de la presente forma de realización, preferentemente las unidades de monómero de dieno conjugado consisten en una unidad de monómero de dieno conjugado (a) derivada de enlace 1,2 y/o de enlace 3,4 y una unidad de monómero de dieno conjugado (b) derivada de enlace 1,4, y en el caso de que el contenido total de unidades de monómero de dieno conjugado se defina como 100% en masa, el contenido de unidad de monómero de alqueno (a1) con la unidad de monómero de dieno conjugado (a) hidrogenado es de 10% en masa o superior y de 50% en masa o inferior, el contenido de una unidad de monómero de alqueno (b1) con la unidad de monómero de dieno conjugado (b) hidrogenado es de 0% en masa o superior y de 80% en masa o inferior, y la suma del contenido de unidad de monómero de dieno conjugado no hidrogenado (a) y unidad de monómero de dieno conjugado no hidrogenado (b) después de la hidrogenación es de 0% en masa o superior y de 90% en masa o inferior.
- 10
- 15 En el polímero de la presente forma de realización, el contenido de unidad de monómero de alqueno (a1) con la unidad de monómero de dieno conjugado (a) hidrogenado está representado por X% en masa respecto al contenido total de unidades de monómero de dieno conjugado y el contenido de unidad de monómero de alqueno (b1) con la unidad de monómero de dieno conjugado (b) hidrogenado está representada por Y% en masa respecto al contenido total de unidades de monómero de dieno conjugado.
- 20 A este respecto, la suma de unidad de monómero de dieno conjugado no hidrogenado (a) y unidad de monómero de dieno conjugado no hidrogenado (b) puede representarse mediante $\%Z$ en masa = $100 - (X + Y)$.
- 25 X/Y/Z preferentemente se encuentra comprendido en el intervalo de 10 a 50/0 a 80/0 a 90, más preferentemente en el intervalo de 20 a 40/0 a 25/55 a 70, todavía más preferentemente en el intervalo de 20 a 40/15 a 45/35 a 45, adicionalmente preferentemente en el intervalo de 20 a 40/35 a 70/15 a 30, desde el punto de vista de un tiempo de disolución acortado y del punto de reblandecimiento.
- 30 Los valores de X, Y y Z pueden calcularse, cada uno, mediante un método descrito en los ejemplos indicados a continuación.
- El índice de fluidez (MFR) del polímero de la presente forma de realización es preferentemente de 0.05 g/10 min o superior y de 10 g/10 min o inferior.
- 35 En el caso de que el MFR del polímero de la presente forma de realización se encuentre comprendido dentro del intervalo indicado anteriormente, la composición de asfalto resultante presentará un equilibrio excelente de trabajabilidad y punto de reblandecimiento.
- 40 El MFR del polímero es más preferentemente de 0.05 g/10 min o superior y de 8 g/10 min o inferior, todavía más preferentemente de 0.05 g/10 min o superior y de 6 g/10 min o inferior.
- El MFR del polímero es preferentemente de 0 g/10 min o superior, más preferentemente de 0.05 g/10 min o superior, todavía más preferentemente de 0.10 g/10 min o superior, adicionalmente preferentemente de 0.20 g/10 min o superior, desde el punto de vista de la productividad.
- 45 Además, el MFR del polímero es preferentemente de 5 g/10 min o inferior, más preferentemente de 2 g/10 min o inferior, todavía más preferentemente de 1 g/10 min o inferior, desde el punto de vista de la recuperación después de tracción y la resistencia al desconchado del agregado de la composición de asfalto.
- 50 El MFR del polímero puede calcularse mediante un método según la norma JIS K 7210 utilizando el polímero de la presente forma de realización y un plastómetro (L247, fabricado por TechnolSeven Co., Ltd.). La medición preferentemente se lleva a cabo bajo condiciones L que implican una temperatura de ensayo de 230°C, una carga de ensayo de 2.16 kgf y una unidad de valor de medición de g/10 min.
- 55 El peso molecular medio en peso (Mw) del polímero de la presente forma de realización es preferentemente de 50000 o superior y de 400000 o inferior, más preferentemente de 50000 o superior y de 350000 o inferior, todavía más preferentemente de 50000 o superior y de 300000 o inferior, adicionalmente preferentemente de 60000 o superior y de 300000 o inferior, todavía más preferentemente de 70000 o superior y de 280000 o inferior, particularmente preferentemente de 70000 o superior y de 260000 o inferior, aún más preferentemente de 70000 o superior e inferior a 200000, desde el punto de vista del equilibrio entre el punto de reblandecimiento y la viscosidad de fusión de la composición de asfalto.
- 60 El peso molecular medio en peso (Mw) del polímero de la presente forma de realización es preferentemente de 50000 o superior, más preferentemente de 100000 o superior, todavía más preferentemente de 130000 o superior, adicionalmente preferentemente de 160000 o superior, todavía más preferentemente de 170000 o superior, desde el punto de vista de la recuperación después de tracción, la resistencia al desconchado del agregado y el equilibrio
- 65

entre el punto de reblandecimiento y la viscosidad de fusión de la composición de asfalto.

Además, el peso molecular medio en peso (Mw) del polímero de la presente forma de realización es preferentemente de 400000 o inferior, más preferentemente de 320000 o inferior, todavía más preferentemente de 300000 o inferior, adicionalmente preferentemente de 280000 o inferior, todavía más preferentemente de 260000 o inferior, particularmente preferentemente de 250000 o inferior, adicionalmente preferentemente de 230000 o inferior, aún más preferentemente inferior a 200000, desde el punto de vista de la productividad y la viscosidad de fusión y la dispersabilidad de la composición de asfalto.

En la presente forma de realización, la distribución de pesos moleculares (Mw/Mn) (proporción entre el peso molecular medio en peso (Mw) y el peso molecular medio en número (Mn)) del polímero es preferentemente de 2.0 o inferior, más preferentemente de 1.8 o inferior, todavía más preferentemente de 1.5 o inferior, desde el punto de vista del equilibrio entre el punto de reblandecimiento y la viscosidad de fusión de la composición de asfalto.

La distribución de pesos moleculares del polímero es preferentemente de 1.01 o superior, más preferentemente de 1.03 o superior, todavía más preferentemente de 1.05 o superior, adicionalmente preferentemente de 1.10 o superior, todavía más preferentemente de 1.11 o superior, particularmente preferentemente de 1.20 o superior, desde el punto de vista del equilibrio entre el punto de reblandecimiento y la viscosidad de fusión de la composición de asfalto, y la reducción de la cantidad de polímero añadido al asfalto.

Además, la distribución de pesos moleculares del polímero de la presente forma de realización es preferentemente de 10.0 o inferior, más preferentemente de 5.0 o inferior, todavía más preferentemente de 2.0 o inferior, adicionalmente preferentemente de 1.7 o inferior, todavía más preferentemente de 1.4 o inferior, particularmente preferentemente de 1.3 o inferior, desde el punto de vista de la productividad y la reducción de la cantidad de polímero añadida al asfalto.

El peso molecular medio en peso y la distribución de pesos moleculares pueden determinarse mediante un método descrito en los ejemplos indicados a continuación.

En el caso del polímero hidrogenado de la presente forma de realización, el peso molecular medio en peso y la distribución de pesos moleculares son prácticamente iguales al peso molecular medio en peso y la distribución de pesos moleculares del polímero antes de la hidrogenación. Por lo tanto, el peso molecular medio en peso y la distribución de pesos moleculares del polímero hidrogenado pueden determinarse mediante la medición del peso molecular medio en peso y la distribución de pesos moleculares del polímero antes de la hidrogenación.

En la presente forma de realización, el peso molecular medio en peso y la tasa de hidrogenación del polímero preferentemente se encuentran comprendidos en los intervalos de las expresiones relacionales siguientes, desde el punto de vista de la productividad, el punto de reblandecimiento, la viscosidad y la dispersabilidad:

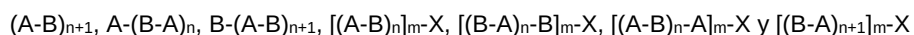
$$\text{Límite superior: } Y = -0.114X + 38.83$$

$$\text{Límite inferior: } Y = -0.1X + 23.$$

(X representa la tasa de hidrogenación (% en moles) e Y representa el peso molecular medio en peso (decenas de miles)).

El polímero de la presente forma de realización no se encuentra particularmente limitado por su estructura y puede utilizarse un polímero que presente cualquier estructura.

Entre los ejemplos del mismo se incluyen polímeros con estructuras representadas por las fórmulas siguientes:



en las que cada A representa independientemente un bloque de polímero (A) que comprende principalmente unidades de monómero aromático de vinilo; cada B representa independientemente un bloque de polímero (B) que comprende unidades de monómero de dieno conjugado y unidades de monómero aromático de vinilo; cada n representa independientemente un número entero igual a 1 o mayor y cada uno es preferentemente un número entero de entre 1 y 5; cada m representa independientemente un número entero igual a 2 o mayor y cada uno es preferentemente un número entero de entre 2 y 11, y cada X representa independientemente un residuo de un agente de acoplamiento o un residuo de un iniciador multifuncional.

El polímero de la presente forma de realización puede ser cualquier mezcla de polímero con las estructuras representadas por las fórmulas indicadas anteriormente.

Entre las fórmulas que representan las estructuras del polímero, un polímero con una estructura A-B-A resulta preferido desde el punto de vista del comportamiento equilibrado de ligante de asfalto.

La estructura de acoplamiento es preferentemente una estructura lineal desde el punto de vista de una viscosidad baja de la composición de asfalto y es preferentemente una estructura radial desde el punto de vista de un punto de reblandecimiento elevado de la composición de asfalto. La estructura radial es preferentemente una estructura de 3 o 4 ramas, más preferentemente una estructura que presenta estructuras tanto de 3 ramas como de 4 ramas.

La proporción entre estructura de 3 ramas y estructura de 4 ramas es preferentemente de entre 5/95 y 95/5 (3 ramas/4 ramas) y es más preferentemente de 90/10 o inferior, todavía más preferentemente de 75/25 o inferior, más preferentemente de 60/40 o inferior, todavía más preferentemente de 40/60 o inferior (3 ramas/4 ramas), desde el punto de vista de un punto de reblandecimiento elevado.

Además, la proporción de 3 ramas/4 ramas es preferentemente de 10/90 o superior, más preferentemente de 25/75 o superior, todavía más preferentemente de 50/50 o superior, más preferentemente de 70/30 o superior, desde el punto de vista de una viscosidad baja.

En el polímero de la presente forma de realización, las unidades de monómero aromático de vinilo en el bloque de polímero (B) pueden estar distribuidas uniformemente o pueden estar distribuidas de forma cónica, escalonada, convexa o cóncava.

En el presente contexto, estructura cónica se refiere a una estructura en la que el contenido de unidades de monómero aromático de vinilo se incrementa gradualmente a lo largo de la cadena de polímero en el bloque de polímero (B).

Con un contenido de unidades de monómero aromático de vinilo en el bloque de polímero (B) inmediatamente después del inicio de la polimerización para el bloque de polímero (B) definido como S1, el contenido de unidades de monómero aromático de vinilo en el polímero durante el procedimiento de polimerización, por ejemplo en el punto en el tiempo en que 1/2 de los monómeros introducidos se han polimerizado, se define como S2, y el contenido de unidades de monómero aromático de vinilo en el bloque de polímero (B) después de completarse la polimerización se define como S3, la estructura gradual cumple las relaciones $S2/S1 > 1$ y $S3/S2 > 1$.

El bloque de polímero (B) puede contener una pluralidad de fracciones en las que las unidades de monómero aromático de vinilo se encuentran distribuidas uniformemente y/o una pluralidad de fracciones en las que las unidades de monómero aromático de vinilo se encuentran distribuidas en una forma cónica. Además, el bloque de polímero (B) puede contener una pluralidad de segmentos que difieren en el contenido de unidades de monómero aromático de vinilo.

El contenido de una fracción polimerizada de monómero aromático de vinilo de cadena corta en el bloque de polímero (B) en el polímero de la presente forma de realización es preferentemente de 50% en masa o superior.

En el caso de que el contenido de la fracción polimerizada de monómeros aromáticos de vinilo de cadena corta en el bloque de polímero (B) se encuentre comprendido dentro del intervalo indicado anteriormente, se obtiene una composición de asfalto de excelente elongación y dispersabilidad.

En este caso, también se mejora la recuperación después de tracción, la resistencia al envejecimiento térmico y la resistencia al desconchado del agregado de la composición de asfalto.

El contenido de fracción polimerizada de monómeros aromáticos de vinilo de cadena corta es más preferentemente de 70% en masa o superior, todavía más preferentemente de 80% en masa o superior, adicionalmente preferentemente de 90% en masa o superior, desde el punto de vista de la elongación y dispersabilidad de la composición de asfalto.

El límite superior del contenido de fracción polimerizada de monómeros aromáticos de vinilo de cadena corta en el bloque de polímero (B) no se encuentra particularmente limitado y es preferentemente 100% en masa o inferior, más preferentemente de 99% en masa o inferior.

En el presente contexto, la fracción polimerizada de monómeros aromáticos de vinilo de cadena corta es un componente que consiste en 2 a 6 unidades de monómero aromático de vinilo en el bloque de polímero (B).

El contenido de fracción polimerizada de monómeros aromáticos de vinilo de cadena corta se determina como el contenido de enlaces de 2 a 6 unidades de monómero aromático de vinilo, definiendo el contenido de unidades de monómero aromático de vinilo en el bloque de polímero (B) como 100% en masa.

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

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

El contenido de fracción polimerizada de monómeros aromáticos de vinilo de cadena corta en el bloque de polímero (B) puede controlarse mediante el ajuste, por ejemplo, del número de partes en las que se añaden monómeros de dieno conjugado y monómeros de vinilo aromático, la duración del tiempo requerido para completar la adición de cada monómero y la temperatura interna del reactor en la polimerización para el bloque de copolímero (B), y puede controlarse mediante el ajuste de cualquiera de las partes en las que se añade cada monómero, la duración del tiempo requerido para completar la adición de cada monómero y la temperatura interna del reactor, o mediante el ajuste de estos factores en una combinación apropiada.

El contenido de fracción polimerizada de monómeros aromáticos de vinilo de cadena corta tiende a incrementarse a medida que se incrementa el número de partes en las que se añaden monómeros de dieno conjugado y monómeros aromáticos de vinilo. El número de partes en las que se añade cada monómero es preferentemente de 2 o superior.

El contenido de la fracción polimerizada de monómeros aromáticos de vinilo de cadena corta tiende a incrementarse a medida que se alarga la duración del tiempo requerido para completar la adición de cada monómero. La duración del tiempo requerido para completar la adición de cada monómero es preferentemente de 20 minutos o más y de 80 minutos o menos.

El contenido de la fracción polimerizada de monómero aromático de vinilo de cadena corta tiende a incrementarse a medida que se eleva la temperatura interna del reactor de polimerización para el polímero. La temperatura interna del reactor es preferentemente de 56°C a 90°C.

El espaciado de Bragg del polímero de la presente forma de realización es de 27 nm o superior y de 50 nm o inferior.

El espaciado de Bragg es un valor calculado a partir de un pico primario obtenido mediante análisis de dispersión de rayos X de ángulo reducido (SAXS).

El espaciado de Bragg es de 27 nm o superior, más preferentemente es de 28 nm o superior, todavía más preferentemente de 29 nm o superior, más preferentemente de 30 nm o superior, desde el punto de vista de la obtención de un punto de reblandecimiento elevado de la composición de asfalto.

Además, el espaciado de Bragg del polímero de la presente forma de realización es de 50 nm o inferior, más preferentemente de 48 nm o inferior, todavía más preferentemente de 46 nm o inferior, adicionalmente preferentemente de 45 nm o inferior, desde el punto de vista de la trabajabilidad.

El espaciado de Bragg es preferentemente de 38,5 nm o inferior, más preferentemente de 38,0 nm o inferior, todavía más preferentemente de 37,5 nm o inferior, adicionalmente preferentemente de 37 nm o inferior, desde el punto de vista de la compatibilidad elevada con el asfalto.

El espaciado de Bragg del polímero de la presente forma de realización puede medirse mediante un método descrito en los ejemplos indicados a continuación.

El espaciado de Bragg del polímero de la presente forma de realización tiende a ser más grande a medida que se incrementa el peso molecular del polímero, a medida que se incrementa el contenido de bloque de polímero (A), a medida que se incrementa la tasa de hidrogenación, a medida que se incrementa el contenido de enlaces de vinilo o a medida que se reduce el contenido de unidades de monómero aromático de vinilo en el bloque de copolímero (B). El valor del espaciado de Bragg del polímero puede ajustarse a 27 nm o superior y a 50 nm o inferior mediante el control de la energía específica (valor obtenido mediante división de la potencia de agitación por la cantidad de solución de reacción en el recipiente de polimerización) y el número de partes en las que se añaden monómeros de dieno conjugado y monómeros aromáticos de vinilo o la duración del tiempo requerido para completar la adición de cada monómero en la polimerización del bloque de polímero (B).

Específicamente, el valor de la energía específica se fija dentro del intervalo de 0.1 kw/m³ a 0.4 kw/m³ y el número de partes en las que se añaden monómeros de dieno conjugado y monómeros aromáticos de vinilo se fijan, cada uno, a 3 o más, o la duración del tiempo requerido para completar la adición de cada monómero se fija en 10 a 70 minutos. De esta manera, el espaciado de Bragg puede ajustarse a 27 nm o superior y a 38,5 nm o inferior. El valor de la energía específica se fija dentro del intervalo de 0.1 kw/m³ a 0.5 kw/m³ y el número de partes en las que se añaden monómeros de dieno conjugado y monómeros aromáticos de vinilo se fijan, cada uno, a 3 o más,

o la duración del tiempo requerido para completar la adición de cada monómero se fija en 10 a 70 minutos. De esta manera, el espaciado de Bragg puede ajustarse a 27 nm o superior y a 50 nm o inferior.

El espaciado de Bragg del polímero de la presente forma de realización tiende a ser mayor a medida que se eleva la energía específica.

(Forma de polímero)

La densidad en masa del polímero de la presente forma de realización antes de la mezcla con el asfalto es preferentemente de 0.05 g/ml o superior, desde el punto de vista de la reducción de la cantidad de polímero añadida al asfalto, la solubilidad elevada en el asfalto, la elevada eficiencia de trabajo y el coste de transporte, etc.

La densidad en masa del polímero es más preferentemente de 0.10 g/ml o superior, todavía más preferentemente de 0.17 g/ml o superior, adicionalmente preferentemente de 0.25 g/ml o superior.

Además, la densidad en masa del polímero es preferentemente de 0.45 g/ml o inferior, más preferentemente de 0.38 g/ml o inferior, todavía más preferentemente de 0.35 g/ml o inferior, adicionalmente preferentemente de 0.30 g/ml o inferior, desde el punto de vista de la reducción de la cantidad de polímero añadida al asfalto y la solubilidad elevada en asfalto.

El área superficial específica del polímero de la presente forma de realización antes de la mezcla con asfalto es preferentemente de 0.10 m²/g o superior, más preferentemente de 0.20 m²/g o superior, todavía más preferentemente de 0.30 m²/g o superior, adicionalmente preferentemente de 0.41 m²/g o superior, desde el punto de vista de la reducción de la cantidad de polímero añadida al asfalto y la solubilidad elevada en asfalto.

Además, el área superficial específica es preferentemente de 0.55 m²/g o inferior, más preferentemente de 0.52 m²/g o inferior, todavía más preferentemente de 0.50 m²/g o inferior, adicionalmente preferentemente de 0.48 m²/g o inferior, desde el punto de vista de la reducción de la cantidad de polímero añadida al asfalto, la solubilidad elevada en asfalto, la elevada eficiencia de trabajo y el coste de transporte, etc.

(Método de producción de polímero)

El polímero de la presente forma de realización puede producirse, por ejemplo, mediante polimerización viva aniónica utilizando un iniciador de polimerización, tal como un compuesto de metal alcalino orgánico en un solvente hidrocarburo.

Entre los ejemplos del solvente hidrocarburo se incluyen, aunque sin limitarse a ellos, hidrocarburos alifáticos, tales como n-butano, isobutano, n-pentano, n-hexano, n-heptano y n-octano; hidrocarburos alicíclicos, tales como ciclohexano, cicloheptano y metilcicloheptano, e hidrocarburos aromáticos, tales como benceno, tolueno, xileno y etilbenceno.

Entre los ejemplos del iniciador de polimerización se incluyen, aunque sin limitarse a ellos, compuestos de metal alcalino de hidrocarburo alifático, compuestos de metal alcalino de hidrocarburo aromático y compuestos de metal alcalino amino orgánicos con actividad de polimerización aniónico frente a compuestos de dieno conjugado y aromáticos de vinilo.

Entre los ejemplos del metal alcalino se incluyen, aunque sin limitarse a ellos, litio, sodio y potasio.

En la presente forma de realización, puede añadirse un compuesto de amina terciaria o un compuesto éter, que es un compuesto polar, con el fin de ajustar el contenido de enlaces de vinilo (enlace 1,2 o enlace 3,4) atribuido a las unidades de monómero de dieno conjugado incorporadas en el polímero o para ajustar la polimerizabilidad aleatoria de compuestos de dieno conjugado y aromáticos de vinilo en la polimerización del compuesto de dieno conjugado y del compuesto aromático de vinilo con el compuesto de metal alcalino orgánico como iniciador de polimerización.

Entre los ejemplos del compuesto de amina terciaria como compuesto polar se incluyen, aunque sin limitarse a ellos, compuestos representados por la fórmula R₁R₂R₃N (en la que R₁, R₂ y R₃ representan, cada uno independientemente, un grupo hidrocarburo con 1 a 20 átomos de carbono o un grupo hidrocarburo con un grupo amino terciario).

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

Entre los ejemplos del compuesto éter como compuesto polar se incluyen, aunque sin limitarse a ellos, compuestos

éter lineales y compuestos éter cíclicos.

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

Entre los ejemplos de compuestos éter cíclicos se incluyen, aunque sin limitarse a ellos, tetrahidrofurano, dioxano, 2,5-dimetiloxolano, 2,2,5,5-tetrametiloxolano, 2,2-bis(2-oxolanil)propano y éter alquílico de alcohol furfurílico.

En la presente forma de realización, el método de polimerización de un compuesto dieno conjugado y el compuesto aromático de vinilo utilizando un compuesto de metal alcalino orgánico como iniciador de polimerización puede ser la polimerización por lotes o la polimerización continua, o puede ser una combinación de los mismos.

La temperatura de polimerización es habitualmente de 0°C o superior y de 180°C o inferior, preferentemente de 30°C o superior y de 150°C o inferior.

El tiempo requerido para la polimerización difiere dependiendo de otras condiciones y habitualmente es de menos de 48 horas, preferentemente de 0,1 a 10 horas.

La atmósfera del sistema de polimerización es preferentemente una atmósfera de gas inerte, tal como una atmósfera de gas nitrógeno.

La presión de polimerización no se encuentra particularmente limitada con la condición de que la presión se encuentre comprendida dentro de un intervalo suficiente para mantener los monómeros y un solvente en una fase líquida en el intervalo de temperaturas de polimerización indicado anteriormente.

Debe indicarse que el sistema de polimerización no se encuentra contaminado por impurezas (por ejemplo, agua, oxígeno y dióxido de carbono), que inactivan los catalizadores y los polímeros vivos.

Durante el procedimiento de producción del polímero de la presente forma de realización, la reacción de acoplamiento también puede llevarse a cabo utilizando un agente de acoplamiento difuncional o funcional de orden superior tras completarse la polimerización indicada anteriormente.

El agente de acoplamiento difuncional o funcional de orden superior no se encuentra particularmente limitado y puede utilizarse cualquier agente de acoplamiento conocido de la técnica.

Entre los ejemplos de agentes de acoplamiento difuncional se incluyen, aunque sin limitarse a ellos, compuestos dihalógeno, tales como dimetildiclorosilano y dimetildibromosilano, y ésteres de ácido, tales como benzoato de metilo, benzoato de etilo, benzoato de fenilo y éster de ácido ftálico.

Entre los ejemplos de agentes de acoplamiento trifuncional o multifuncional de orden superior se incluyen, aunque sin limitarse a ellos, polialcoholes trihidríticos o de orden superior, compuestos epoxi polivalentes, tales como aceite de soja epoxidado y diglicidil bisfenol-A, y compuestos polihalogenados, tales como compuestos haluros de silicio, representados por la fórmula $R_{4-n}SiX_n$ (en la que cada R representa independientemente un grupo hidrocarburo con 1 a 20 átomos de carbono; cada X representa independientemente un átomo de halógeno, y n representa 3 o 4), por ejemplo, tricloruro de metilsililo, tricloruro de t-butilsililo, tetracloruro de silicio y bromuros de los mismos, y compuestos haluros de estaño, representados por la fórmula $R_{4-n}SnX_n$ (en la que cada R representa independientemente un grupo hidrocarburo con 1 a 20 átomos de carbono; cada X representa independientemente un átomo de halógeno, y n representa 3 o 4), por ejemplo, tricloruro de metilestaño, tricloruro de t-butilestaño y tetracloruro de estaño. Alternativamente, también puede utilizarse carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo, 1,3-bis(N,N'-diglicidilaminometil)ciclohexano o similar como agente de acoplamiento multifuncional.

En la presente forma de realización, el método de hidrogenación para hidrogenar el polímero de la presente forma de realización no se encuentra particularmente limitado y puede utilizarse cualquier método conocido en la técnica.

El catalizador de hidrogenación para la utilización en la hidrogenación del polímero no se encuentra particularmente limitado y es cualquier catalizador conocido actualmente de la técnica, es decir, (1) un catalizador de hidrogenación heterogéneo soportado en el que un metal, tal como Ni, Pt, Pd o Ru, se soporta sobre carbono, sílice, alúmina, diatomita o similar, (2) un catalizador de hidrogenación denominado de tipo Ziegler en el que una sal de metal de transición, tal como una sal de ácido orgánico o una sal acetilacetona de Ni, Co, Fe, Cr o similar se utiliza en combinación con un agente reductor, tal como organoaluminio, o (3) un catalizador de hidrogenación homogéneo, por ejemplo un complejo denominado organometálico, tal como un compuesto organometálico de Ti, Ru, Rh, Zr o similar.

Entre los ejemplos del catalizador de hidrogenación que puede utilizarse se incluyen, aunque sin limitarse a ellos,

los catalizadores de hidrogenación descritos en las publicaciones de patente japonesa nº 63-4841, nº 1-53851 y nº 2-9041. Entre los ejemplos preferidos del catalizador de hidrogenación se incluyen compuestos titanoceno y/o sus mezclas con compuestos organometálicos reductores.

5 Entre los ejemplos de los compuestos titanoceno que pueden utilizarse se incluyen, aunque sin limitarse a ellos, compuestos descritos en la patente japonesa abierta al público nº 8-109219 y específicamente incluyen compuestos con por lo menos uno o más ligandos que presentan un esqueleto ciclopentadienilo (sustituido) (por ejemplo, dicloruro de bis(ciclopentadienil)titanio y tricloruro de mono(pentametilciclopentadienil)titanio), un esqueleto indenilo o un esqueleto fluorenilo.

10 Entre los ejemplos de los compuestos organometálicos reductores se incluyen, aunque sin limitarse a ellos, compuestos de metal alcalino orgánicos, tales como organolitio, compuestos de organomagnesio, compuestos de organoaluminio, compuestos de organoboro y compuestos de organocinc.

15 La reacción de hidrogenación del polímero habitualmente se lleva a cabo en un intervalo de temperaturas de 0 a 200°C, preferentemente en un intervalo de temperaturas de 30 a 150°C.

La presión de hidrógeno para la utilización en la reacción de hidrogenación es habitualmente de 0.1 MMPa o superior y de 15 MPa o inferior, preferentemente de 0.2 MPa o superior y de 10 MPa o inferior, más preferentemente de 0.3 MPa o superior y de 5 MPa o inferior.

20 El tiempo de la reacción de hidrogenación es habitualmente de 3 minutos a 10 horas, preferentemente de 1 minutos a 5 horas.

25 La reacción de hidrogenación puede utilizar un procedimiento por lotes o un procedimiento continuo, o una combinación de estos procedimientos.

En caso necesario, los residuos de catalizador pueden eliminarse de la solución del polímero hidrogenado obtenido de esta manera para separar el polímero hidrogenado respecto de la solución. Entre los ejemplos del método de separación de un solvente pueden incluirse un método que implica precipitar y recuperar el polímero mediante la adición de un solvente polar, tal como acetona o alcohol, que sirve como un solvente pobre para el polímero hidrogenado, etc., a la solución de reacción después de la hidrogenación; un método que implica añadir la solución de reacción a agua en ebullición bajo agitación y la eliminación del solvente mediante despojamiento con vapor para recuperar el polímero, y un método que implica eliminar mediante destilación el solvente mediante calentamiento directo de la solución de polímero.

El polímero de la presente forma de realización puede complementarse con cualquiera de entre diversos estabilizadores, tales como estabilizadores de fenol, estabilizadores de fósforo, estabilizadores de azufre y estabilizadores de amina.

40 En la etapa de hidrogenación del polímero, los enlaces conjugados en las unidades de monómero aromático de vinilo pueden hidrogenarse.

La tasa de hidrogenación de los enlaces conjugados en la totalidad de las unidades de monómero aromático de vinilo es preferentemente de 30% en moles o inferior, más preferentemente de 10% en moles o inferior, todavía más preferentemente de 3% en moles o inferior.

El límite inferior de la tasa de hidrogenación de enlaces conjugados en la totalidad de los monómeros aromáticos de vinilo no se encuentra particularmente limitado y es de 0% en moles. En el caso de que la tasa de hidrogenación de enlaces conjugados en la totalidad de los monómeros aromáticos de vinilo se encuentre comprendida dentro del intervalo indicado anteriormente, tiende a potenciarse la dispersabilidad de la composición de asfalto.

[Composición de asfalto]

55 La composición de asfalto de la presente forma de realización comprende 0.5 partes en masa o más y 50 partes en masa o menos del polímero de la presente forma de realización indicada anteriormente, y 100 partes en masa de asfalto.

(Asfalto)

60 Entre los ejemplos del asfalto que puede utilizarse en la presente forma de realización se incluyen, aunque sin limitarse a ellos, productos secundarios del refinado del petróleo (asfalto de petróleo), los obtenidos como productos naturales (asfalto natural) y sus mezclas con petróleos.

65 El componente principal del asfalto es una sustancia denominada betún.

Entre los ejemplos del asfalto se incluyen, aunque sin limitarse a ellos, asfalto simple, asfalto semisoplado, asfalto soplado, alquitrán, brea, asfalto diluido complementado con aceite y emulsiones de asfalto.

5 Sólo uno de estos asfaltos puede utilizarse solo, o pueden utilizarse dos o más de los mismos en forma de una mezcla.

10 Entre los ejemplos preferidos del asfalto se incluye asfalto simple con una penetración (medida según la norma JIS-K 2207) de preferentemente 30 (1/10 mm) o superior y de 300 (1/10 mm) o inferior, más preferentemente de 40 (1/10 mm) o superior y de 200 (1/10 mm) o inferior, todavía más preferentemente de 45 (1/10 mm) o superior y de 150 (1/10 mm) o inferior.

15 En la composición de asfalto de la presente forma de realización, la proporción de mezcla del polímero es de 0.5 partes en masa o superior y de 50 partes en masa o inferior, tal como se ha indicado anteriormente, preferentemente de 1 parte en masa o superior y de 30 partes en masa o inferior, y más preferentemente de 2 partes en masa o superior y de 20 partes en masa o inferior, respecto a 100 partes en masa de asfalto.

20 En el caso de que la proporción de mezcla del polímero sea de 0.5 partes en masa o superior, se obtiene un punto de reblandecimiento y elasticidad del caucho favorables. En el caso de que la proporción de mezcla del polímero sea de 50 partes en masa o inferior, se mejora el equilibrio entre propiedades físicas mecánicas y viscosidad (trabajabilidad).

La composición de asfalto de la presente forma de realización puede complementarse, en caso necesario, con una resina de petróleo arbitraria.

25 Entre los ejemplos de la resina de petróleo se incluyen, aunque sin limitación: resinas de petróleo alifáticas, tales como las resinas de petróleo C5; resinas de petróleo aromáticas, tales como las resinas de petróleo C9; resinas de petróleo alicíclicas, tales como las resinas de petróleo dicitropentadieno; resinas de petróleo, tales como las resinas de petróleo de copolímero C5/C9 y resinas de petróleo hidrogenadas obtenidas mediante hidrogenación de dichas resinas de petróleo.

30 La cantidad de resina de petróleo mezclada no se encuentra particularmente limitada y preferentemente es de 1 parte en masa o superior y de 10 partes en masa o inferior, y más preferentemente de 2 partes en masa o superior y de 6 partes en masa o inferior, respecto a 100 partes en masa de asfalto.

35 La composición de asfalto de la presente forma de realización puede complementarse, en caso necesario, con un aditivo arbitrario.

40 El aditivo no se encuentra particularmente limitado, con la condición de que el aditivo pueda utilizarse generalmente en la formulación de resinas termoplásticas o polímeros de caucho.

45 Entre los ejemplos del aditivo se incluyen, aunque sin limitarse a ellos: rellenos inorgánicos, tales como carbonato de calcio, carbonato de magnesio, hidróxido de magnesio, sulfato de calcio, sulfato de bario, sílice, arcilla, talco, mica, wollastonita, montmorillonita, zeolita, alúmina, óxido de titanio, óxido de magnesio, óxido de cinc, lana de escoria y fibras de vidrio; pigmentos, tales como negro de carbono y óxido de hierro; lubricantes, tales como ácido esteárico, ácido behénico, estearato de cinc, estearato de calcio, estearato de magnesio y bis-estearamida de etileno; agentes desmoldantes, agentes ablandadores y plastificadores, tales como aceites de proceso parafínicos, aceites de proceso nafténicos, aceites de proceso aromáticos, parafina, polisiloxano orgánico y aceites minerales; antioxidantes, tales como antioxidantes de fenol impedido y estabilizadores térmicos de fósforo; estabilizadores lumínicos de amina impedida, absorbentes de ultravioletas benzotriazol; retardantes de llama; agentes antiestáticos; agentes de refuerzo, tales como fibras orgánicas, fibras de vidrio, fibras de carbono y fibrillas de metales; colorantes; y otros aditivos; y mezclas de los mismos, y aditivos descritos en, por ejemplo, "Chemicals for Rubber/Plastics" (editado por Rubber Digest, Co., Ltd., Japón).

50 La cantidad del aditivo mezclado en la composición de asfalto de la presente forma de realización no se encuentra particularmente limitada y puede seleccionarse apropiadamente. La cantidad del aditivo mezclada es habitualmente de 50 partes en masa o menos respecto a 100 partes en masa del asfalto.

55 La composición de asfalto de la presente forma de realización puede contener además un polímero adicional diferente del polímero de la presente forma de realización indicada anteriormente. Entre los ejemplos del polímero adicional se incluyen, aunque sin limitarse particularmente a ellos: cauchos naturales, cauchos de poliisopreno, cauchos de polibutadieno, cauchos de estireno-butadieno, elastómeros de olefina, tales como copolímeros de etileno-propileno, cauchos de cloropreno, cauchos acrílicos, polímeros de olefina, tales como copolímeros de etileno-acetato de vinilo, copolímeros de etileno-acrilato de etilo, polipropileno atáctico y polialfaolefina amorfa, y elastómeros de olefina termoplástica, tales como mezclas de polipropileno con copolímeros de etileno-propileno, 60 mezclas de polipropileno con copolímeros ternarios de etileno-propileno-dieno y copolímeros de etileno o similares.

Sólo uno de estos polímeros puede utilizarse solo, o pueden utilizarse dos o más de los mismos en combinación.

Preferentemente se utiliza un polímero de olefina como el polímero adicional diferente del polímero de la presente forma de realización desde el punto de vista de la resistencia al envejecimiento térmico y el punto de reblandecimiento elevados de la composición de asfalto de la presente forma de realización.

Entre otros, resulta preferido un polímero de olefina con por lo menos unidades de propileno.

La cantidad del polímero adicional añadido es preferentemente de 5 a 40 partes en masa respecto a 100 partes en masa del polímero de la presente forma de realización.

En el caso de que el polímero adicional diferente del polímero de la presente forma de realización indicada anteriormente sea un copolímero en bloque (α), el copolímero en bloque (α) es preferentemente un copolímero en bloque que consiste en por lo menos un bloque de polímero (A) que comprende principalmente unidades de monómero aromático de vinilo y por lo menos un bloque de polímero (C) que comprende principalmente unidades de monómero de dieno conjugado.

Entre los ejemplos preferidos del copolímero en bloque (α) se incluyen, aunque sin limitarse particularmente a ellos, SIS, SBS, SEBS y SEPS.

Entre ellos, SBS resulta preferido desde el punto de vista de la elongación a baja temperatura.

La expresión "que comprende principalmente unidades de monómero de dieno conjugado" se refiere a que el bloque de polímero comprende más de 90% en masa, preferentemente 95% en masa o más, de las unidades de monómero de dieno conjugado.

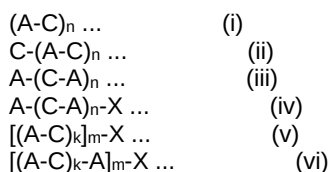
El límite superior no se encuentra particularmente limitado y preferentemente es de 100% en masa o inferior, más preferentemente de 99% en masa o inferior.

En el caso de que la composición de asfalto de la presente forma de realización contenga el copolímero en bloque (α) indicado anteriormente, la proporción de mezcla del copolímero en bloque (α) es preferentemente de 0.5 partes en masa o más y 50 partes en masa o menos en términos del total del polímero de la presente forma de realización indicada anteriormente y el copolímero en bloque (α) respecto a 100 partes en masa de asfalto.

La proporción de mezcla del polímero de la presente forma de realización es preferentemente de 0.5 partes en masa o más y 20 partes en masa o menos, más preferentemente de 0.5 partes en masa o más y 15 partes en masa o menos, respecto a 100 partes en masa del asfalto desde el punto de vista de la eficiencia económica.

La cantidad del copolímero en bloque (α) mezclado se encuentra preferentemente comprendida en el intervalo de 15 a 85% en masa de la cantidad total del polímero de la presente forma de realización y el copolímero de bloque (α) desde el punto de vista de la elongación a baja temperatura favorable. La cantidad del copolímero en bloque (α) mezclada es preferentemente de 30% en masa o superior, más preferentemente de 50% en masa o superior, todavía más preferentemente de 65% en masa o superior, adicionalmente preferentemente de 75% en masa o superior, desde el punto de vista de un rendimiento a baja temperatura favorable y una viscosidad baja. Además, la cantidad del copolímero de bloque (α) mezclada es preferentemente de 75% en masa o inferior, más preferentemente de 60% en masa o inferior, todavía más preferentemente de 45% en masa o inferior, adicionalmente preferentemente de 35% en masa o inferior, desde el punto de vista de un punto de reblandecimiento y recuperación después de tracción elevados.

Entre los ejemplos de la estructura del copolímero en bloque (α) se incluyen, aunque sin limitarse particularmente a ellos, estructuras representadas por las fórmulas (i) a (vi) a continuación:



en las que A representa un bloque que comprende principalmente unidades de monómero aromático de vinilo; C representa un bloque que comprende principalmente unidades de monómero de dieno conjugado; X representa un residuo de un agente de acoplamiento o un residuo de un iniciador de polimerización, tal como organolitio multifuncional, y m, n y k representan, cada uno, un número entero de 1 o superior y cada uno es, preferentemente, un número entero entre 1 y 5.

Entre los ejemplos del agente de acoplamiento o el iniciador de polimerización, tal como organolitio polifuncional,

se incluyen, aunque sin limitación, tetracloruro de silicio, tetracloruro de estaño, aceite de soja epoxidado, compuestos de hidrocarburo polihalogenado, compuestos de éster de ácido carboxílico, compuestos polivinilo, compuestos de epoxi bisfenol, compuestos epoxi, compuestos alcoxisilano, compuestos de silano halogenado y compuestos éster.

5 El copolímero en bloque (α) puede ser una mezcla de una forma acoplada en la que X es un residuo de un agente de acoplamiento y una forma no acoplada en la que X se encuentra ausente o X es un residuo de un iniciador de polimerización.

10 El copolímero en bloque (α) preferentemente presenta un contenido de estireno de 20 a 50% en masa, un contenido de enlaces de vinilo de 8 a 60% en masa y un peso molecular medio en peso basado en poliestireno de 10 a 500000.

15 El copolímero en bloque (α) más preferentemente presenta la estructura de la fórmula (v) o (vi), en la que m es 2 o superior, desde el punto de vista de un punto de reblandecimiento elevado y una tensión después de tracción elevada de la composición de asfalto.

20 Preferentemente se añade un grupo funcional al polímero de la presente forma de realización que necesita mejorarse en términos de un punto de reblandecimiento elevado de la composición de asfalto, la resistencia de la composición de asfalto a la adhesión de un agregado, la elevada resistencia a la deformación permanente de una mezcla de asfalto y la elevada resistencia a la abrasión.

25 Entre los ejemplos del método para modificar el polímero de la presente forma de realización con el fin de añadir un grupo funcional al polímero se incluye un método que implica someter un modificador que genera un grupo atómico que contiene un grupo funcional a una reacción de adición con un extremo vivo del polímero.

El elemento contenido en el grupo funcional es particularmente preferentemente oxígeno, nitrógeno, fósforo, azufre, estaño o silicio.

30 El grupo funcional para el polímero de la presente forma de realización es particularmente preferentemente por lo menos un grupo seleccionado de entre un grupo hidroxilo, un grupo anhídrido ácido, un grupo epoxi, un grupo amino, un grupo silanol y un grupo alcoxisilano.

35 La reacción de modificación que proporciona una estructura ramificada funciona asimismo como el agente de acoplamiento indicado anteriormente.

40 El polímero de la presente forma de realización preferentemente presenta un grupo funcional que contiene nitrógeno desde el punto de vista de la mejora adicional de la resistencia a la deformación permanente. El polímero de la presente forma de realización más preferentemente contiene 2 a 4% en moles del grupo funcional en una molécula. El polímero de la presente forma de realización adicionalmente preferentemente contiene tanto un grupo funcional que contiene nitrógeno como un grupo funcional que contiene oxígeno.

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

55 La cantidad de modificador utilizada que se ha indicado anteriormente es preferentemente de 0.5 a 5 equivalentes respecto a 1 equivalente del extremo vivo del polímero.

Un polímero radial que contiene un grupo funcional resulta más preferido desde el punto de vista del equilibrio entre una viscosidad baja y un punto de reblandecimiento elevado.

60 Resulta preferido la reticulación en el caso de requerir la mejora en términos de solubilidad elevada del polímero de la presente forma de realización o el polímero adicional en el asfalto, la resistencia de la composición de asfalto a la adhesión a un agregado, la elevada resistencia a la deformación permanente de una mezcla de asfalto y la resistencia a la abrasión elevada.

65 Entre los ejemplos del agente de reticulación se incluyen azufre o compuesto de azufre, fósforo, peróxido orgánico, epoxi, isocianato, resina, amina, quelato metálico y agentes de reticulación tiuram.

Sólo uno de estos polímeros puede utilizarse solo, o pueden utilizarse dos o más de los mismos en combinación.

5 Entre los ejemplos del agente de reticulación de azufre o compuesto de azufre que pueden utilizarse se incluyen, aunque sin limitarse a ellos, azufre elemental, cloruro de azufre, disulfuro de morfina, disulfuro de tetrametiluram, dimetilditiocarbamato de selenio, 2-(4'-morfolinoditio)benzotiazol, 4,4'-ditiodimorfina y tioacetamida.

10 Entre los ejemplos del agente de reticulación de fósforo que puede utilizarse se incluyen, aunque sin limitarse a ellos, anhídrido fosfórico (P_2O_5), ácido polifosfórico, oxitricloruro de fósforo ($POCl_3$), tricloruro de fósforo (PCl_3) y pentasulfuro de fósforo (P_2S_5).

15 Entre los ejemplos del agente de reticulación peróxido orgánico que pueden utilizarse se incluyen, aunque sin limitación, hidroperóxido de terc-butilo, hidroperóxido de 1,1,3,3-tetrametilbutilo, hidroperóxido de cumeno, hidroperóxido de diisopropilbenceno, 2,5-dimetil-2,5-di(terc-butilperoxi)hexano, 2,5-dimetil-2,5-di(terc-butilperoxi)hexin-3,1,3-bis(terc-butilperoxiisopropil)benceno, 2,5-dimetil-2,5-di(benzoilperoxi)hexano, 1,1-bis(terc-butilperoxi)-3,3,5-trimetilciclohexano, n-butil-4,4-bis(terc-butilperoxi)valerato, peróxido de benzoilo y terc-butilperoxi-isobutirato.

20 Entre los ejemplos del agente de reticulación epoxi que pueden utilizarse se incluyen, aunque sin limitarse a ellos, etileno-acrilato de butilo normal-metacrilato de glicidilo, diglicidil éter de neopentilglicol, diglicidil éter de hexanodiol, poliglicidil éter de trimetilolpropano y diglicidil éter de ácido hexahidroftálico.

25 Entre los ejemplos del agente de reticulación isocianato que pueden utilizarse se incluyen, aunque sin limitarse a ellos, isocianurato de trialilo, diisocianato de trimetileno, diisocianato de tetrametileno, diisocianato de pentametileno y diisocianato de hexametileno.

Entre los ejemplos del agente de reticulación resina que pueden utilizarse se incluyen, aunque sin limitarse a ellos, resinas de alquilfenolformaldehído y resinas de hexametoximetil-melamina.

30 Entre los ejemplos del agente de reticulación amina que pueden utilizarse se incluyen hexametileno-diamina, trietilentetramina, tetraetilén-pentamina, carbamato de hexametilendiamina, N,N-dicinamildén-1,6-hexanodiamina, carbamato de 4,4-metilenbis(ciclohexilamina) y 4,4-metilén-bis(2-cloroanilina).

35 Entre los ejemplos del agente de reticulación quelato metálico que pueden utilizarse se incluyen, aunque sin limitarse a ellos, metacrilato de cinc, metacrilato de magnesio, dimetacrilato de cinc y dimetacrilato de magnesio.

Entre ellos, resulta preferido el azufre o un compuesto de azufre, o ácido polifosfórico desde el punto de vista de los efectos grandes en los aspectos indicados anteriormente y la eficiencia económica.

40 La cantidad del agente de reticulación en la composición de asfalto de la presente forma de realización es preferentemente de 0.03% en masa o superior desde el punto de vista de la solubilidad elevada del copolímero en bloque de la presente forma de realización o el polímero adicional en asfalto, la resistencia de la composición de asfalto a la adhesión a un agregado, la elevada resistencia a la deformación permanente de la mezcla de asfalto y la elevada resistencia a la abrasión. La cantidad de agente de reticulación es más preferentemente de 0.05% en masa o superior, todavía más preferentemente de 0.10% en masa o superior. Por otra parte, la cantidad del agente de reticulación es preferentemente de 3% en masa o inferior, más preferentemente de 1% en masa o inferior, todavía más preferentemente de 0.5% en masa o inferior, adicionalmente preferentemente de 0.3% en masa o inferior, desde el punto de vista de la supresión de la generación de gas tóxico durante la producción y la eficiencia económica.

50 Una combinación de un polímero con una estructura radial con 1,3-bis(N,N'-diglicidilaminometil)ciclohexano utilizado como agente de acoplamiento y azufre o un compuesto de azufre, o ácido polifosfórico resulta preferente desde el punto de vista de la resistencia elevada de la composición de asfalto a la adhesión a un agregado, elevada resistencia a la deformación permanente y elevada resistencia a la abrasión.

55 La composición de asfalto de la presente forma de realización puede utilizarse en los campos de la pavimentación de carreteras, construcción de tejados o paneles impermeables al agua y sellantes, y pueden utilizarse de manera particularmente conveniente en el campo de la pavimentación de carreteras. La composición de asfalto de la presente forma de realización resulta particularmente adecuada en el campo de la pavimentación de carreteras.

60 La composición de asfalto de la presente forma de realización puede mezclarse con un agregado apropiado para preparar una mezcla para la pavimentación de carreteras. La temperatura a la que se mezcla la composición de asfalto con el agregado es preferentemente de 90°C a 200°C. A una temperatura de 90°C o superior, el agregado y la composición de asfalto pueden mezclarse uniformemente. A una temperatura de 200°C o inferior, puede evitarse la descomposición o la reticulación de la composición de asfalto.

65

En el caso de la preparación de la composición de asfalto de la presente forma de realización en una mezcla para la pavimentación de carreteras, la mezcla para la pavimentación de carreteras puede producirse en una planta de fabricación de mezcla para pavimentación, tal como con mezclas generales para la pavimentación. El mezclador utilizado para la mezcla y la agitación pueden ser cualquiera de entre los tipos continuo y por lotes.

Entre los ejemplos del método de mezcla se incluye un método que implica añadir en primer lugar el agregado caliente a una temperatura de 90°C a 200°C a un mezclador, mezclar en seco el agregado durante 20 a 30 segundos, después de añadir a la misma la composición de asfalto caliente a la misma temperatura que el agregado, y mezclarlos durante 40 a 60 segundos.

Por ejemplo, un agregado que cumpla el "Manual for Asphalt Pavement" publicado por la Japan Road Association puede aplicarse a la presente forma de realización. Alternativamente, pueden utilizarse materiales, tales como otros diversos agregados de baja calidad y agregados regenerados.

Por ejemplo, también puede utilizarse piedra triturada, adoquines, balasto y escoria de acero, así como materiales granulares similares a los mismos, tales como agregados granulares similares a los mismos, tales como agregados calcinados artificiales, agregados de espuma calcinada, agregados ligeros artificiales, polvos de cerámica, Luxabite, partículas de aluminio, partículas de plástico, cerámica, esmeril, residuos de construcción y fibras.

En general, los agregados se clasifican aproximadamente en agregados gruesos, agregados finos y rellenos. Los agregados gruesos son agregados que resultan retenidos sobre un tamiz de 2.36 mm y generalmente incluyen tipos tales como piedra triturada del nº 7 con un intervalo de tamaños de partícula de 2.5 a 5 mm, piedra triturada nº 6 con un intervalo de tamaños de partícula de 5 a 13 mm, piedra triturada del nº 5 con un intervalo de tamaños de partícula de 13 a 20 mm y piedra triturada del nº 4 con un intervalo de tamaños de partícula de 20 a 30 mm. En la presente forma de realización, por ejemplo, puede utilizarse un agregado o una mezcla de dos o más de dichos agregados gruesos con diversos intervalos de tamaño de partículas, o un agregado sintético. Esos agregados gruesos pueden recubrirse con aproximadamente 0.3 a 1% en masa de asfalto simple respecto a la masa de cada agregado.

Los agregados finos se refieren a agregados que pasan por un tamiz de 2,36 mm y resultan retenidos en un tamiz de 0.075 mm. Entre los ejemplos de los mismos se incluyen, aunque sin limitarse a los mismos, arena de río, arena de colina, arena de montaña, arena marina, arena triturada, arena fina, residuos de cribado, polvo de piedra triturada, arena de sílice, arena artificial, calcín, arena de fundición y arena triturada de agregados regenerados.

Los rellenos pasaban por un tamiz de 0.075 mm. Entre los ejemplos de los mismos se incluyen, aunque sin limitarse a ellos, materiales de relleno de cribados, polvo de piedra, cal apagada, cemento, cenizas de incinerador, arcilla, talco, cenizas volantes y negro de carbono. Además, incluso pueden utilizarse como rellenos polvos de caucho, polvos de corcho, polvos de madera, polvos de resina, polvos de fibra, pulpa, agregados artificiales y similares, con la condición de que estos rellenos pasen por un tamiz de 0.075 mm.

En el caso de la preparación de una mezcla para la pavimentación de carreteras utilizando la composición de asfalto de la presente forma de realización, el tamaño de partícula del agregado y la cantidad de la composición de asfalto mezclada pueden seleccionarse según, por ejemplo, "el tipo de mezcla de asfalto y el intervalo de tamaños de partícula", descritos en la página 92 de "Manual for Asphalt Pavement", Japan Road Association, publicado en diciembre de 1992. Por ejemplo, resulta adecuada una mezcla para la pavimentación de carreteras que consiste en 2% a 15% en masa de la composición de asfalto y 85% a 98% en masa del agregado.

El polímero de la presente forma de realización también puede utilizarse convenientemente en una composición para paneles impermeables al agua de asfalto.

La utilización del polímero de la presente forma de realización puede mejorar adicionalmente la resistencia a la rotura por fatiga, la resistencia a la intemperie, la resistencia al agrietamiento a baja temperatura, la resistencia al despegue a alta temperatura y la resistencia al descuelgue, y la resistencia de carga de las láminas impermeables al agua de asfalto.

En el caso de la utilización del polímero de la presente forma de realización en una composición para láminas impermeables al agua de asfalto, la cantidad del polímero añadido es mayor que la utilizada en la mezcla para la pavimentación de carreteras, y la proporción del polímero a 100% en masa en total del asfalto y el polímero es preferentemente de 5% en masa o superior, más preferentemente de 7% en masa o superior, todavía más preferentemente de 9% en masa o superior, desde el punto de vista de la flexibilidad elevada, la resistencia al agrietamiento a baja temperatura, la resistencia al despegue a temperatura más elevada y la resistencia al descuelgue, la resistencia a la flexión por fatiga elevada y la resistencia a la intemperie.

Por otra parte, la proporción del polímero a 100% en masa en total de asfalto y el polímero es preferentemente de 20% en masa o inferior, más preferentemente de 17% en masa o inferior, todavía más preferentemente de 14% en masa o inferior, desde el punto de vista de la productividad de la composición para láminas impermeables al

agua de asfalto y la eficiencia económica.

La composición para láminas impermeables al agua de asfalto puede contener opcionalmente diversos polímeros, un agente de pegajosidad, un agente ablandador, un antioxidante, un agente que proporciona resistencia a la intemperie: un relleno inorgánico, un lubricante, un agente desmoldante, y un agente de reticulación, además del polímero de la presente forma de realización.

En el caso de que se construya una lámina impermeable al agua de asfalto a temperatura normal, el asfalto utilizado preferentemente presenta una elevada usabilidad a temperatura baja, una baja viscosidad de la composición para láminas impermeables al agua de asfalto, elevada trabajabilidad de construcción y una penetración elevada.

En dicho caso, la penetración del asfalto es preferentemente de 80 (1/10 mm) o superior, más preferentemente de 100 (1/10 mm) o superior, todavía más preferentemente de 130 (1/10 mm) o superior, adicionalmente preferentemente de 160 (1/10 mm) o superior.

En el caso de que se construya una lámina impermeable al agua de asfalto a una temperatura elevada mediante un método aplicado con antorcha o similar, la penetración es preferentemente más baja que en el caso de la construcción a temperatura normal, de manera que se evita que la composición para láminas impermeables al agua de asfalto presenten una viscosidad excesivamente baja y es, por ejemplo, preferentemente de 30 (1/10 mm) o superior y de 150 (1/10 mm) o inferior, más preferentemente de 60 (1/10 mm) o superior y de 120 (1/10 mm) o inferior, todavía más preferentemente de 80 (1/10 mm) o superior y de 100 (1/10 mm) o inferior.

Con elevada usabilidad a baja temperatura de las láminas impermeables al agua de asfalto, se requiere una viscosidad baja de la composición para las láminas impermeables al agua de asfalto y una elevada trabajabilidad de construcción, preferentemente se añade un agente ablandador a la composición. El agente ablandador utilizado es preferentemente un aceite, más preferentemente un aceite de proceso, desde el punto de vista de efectos grandes.

En caso necesario, puede utilizarse un relleno inorgánico.

Entre los ejemplos de métodos para construir una lámina impermeable al agua de asfalto se incluyen, aunque sin limitarse a ellos, un método térmico, un método aplicado con antorcha, un método autoadhesivo y un método de mecanización combinada.

La composición para láminas impermeables al agua de asfalto que contienen el polímero de la presente forma de realización presenta elevada resistencia al envejecimiento térmico y, de esta manera, también puede utilizarse convenientemente en el método térmico o en el método aplicado con antorcha.

El método para producir la composición de asfalto de la presente forma de realización no se encuentra particularmente limitado, y puede utilizarse apropiadamente cualquier método conocido actualmente en la técnica.

Las condiciones para la agitación de la mezcla del polímero y el asfalto no se encuentran particularmente limitadas y la agitación se lleva a cabo a una temperatura de preferentemente 160°C o superior y de 200°C o inferior (típicamente de aproximadamente 180°C), durante un tiempo de agitación de preferentemente 30 minutos a 6 horas, más preferentemente de 2 a 3 horas.

La velocidad de agitación puede seleccionarse apropiadamente según el aparato utilizado y habitualmente es de 100 rpm o superior y de 8,000 rpm o inferior.

Ejemplos

A continuación en la presente memoria la presente invención se describe específicamente haciendo referencia a los ejemplos. Sin embargo, la presente invención no pretende estar limitada a estos ejemplos en modo alguno.

Los métodos de medición para polímeros y composiciones de asfalto en los ejemplos y ejemplos comparativos son los descritos a continuación.

[Método de medición]

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

Se disolvió una cantidad dada de cada polímero en cloroformo y se sometió a ensayo utilizando un espectrofotómetro de ultravioletas (fabricado por Shimadzu Corp., UV-2450). El contenido de unidades de monómero aromático de vinilo (estireno) se calculó utilizando una curva de calibración a partir de la intensidad máxima de una longitud de onda de absorción (262 nm) atribuida al compuesto aromático de vinilo (estireno).

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

El contenido del bloque de polímero (A) se midió mediante el método de tetraóxido de osmio descrito en I.M. Kolthoff et al., J. Polym. Sci. 1, p. 429 (1946) utilizando cada polímero antes de la hidrogenación.

Se utilizó una solución de 0.1 g de ácido ósmico en 125 ml de butanol terciario en la descomposición del polímero.

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

El contenido de enlaces de vinilo en cada polímero y la tasa de hidrogenación de los dobles enlaces en las unidades de monómero de dieno conjugado se midieron mediante análisis del espectro de resonancia magnética nuclear (RMN) bajo las condiciones proporcionadas a continuación.

Se midió tanto el contenido de enlaces de vinilo como la tasa de hidrogenación utilizando una muestra de polímero después de la reacción de hidrogenación. Se precipitó el polímero después de la hidrogenación y se recuperó mediante la adición de una gran cantidad de metanol a la solución de reacción después de la reacción de hidrogenación.

Después, el polímero después de la hidrogenación se extrajo con acetona y el extracto se secó al vacío y se utilizó como muestra para la medición de RMN-1H.

A continuación, se indican las condiciones para la medición de RMN-1H.

(Condiciones de medición)

Aparato de medición: JNM-LA400 (fabricado por JEOL Ltd.)

Solvente: cloroformo deuterado.

Muestra para la medición: extractos de polímero obtenidos antes y después de la hidrogenación.

Concentración de la muestra: 50 mg/ml

Frecuencia de observación 400 MHz

Estándar de desplazamiento químico: TMS (tetrametilsilano)

Retraso de pulsos: 2.904 segundos

Número de barridos: 64

Anchura de pulsos: 45°

Temperatura de medición: 26°C

<Espectro viscoelástico dinámico>

Se determinó la tangente de pérdida ($\tan\delta$) mediante la medición de un espectro viscoelástico utilizando un analizador de mediciones viscoelásticas ARES (nombre comercial, fabricado por TA Instruments Japan Inc.). Se cargó una muestra para la medición en una geometría de tipo helicoidal y se sometió a ensayo a una tensión de 0.5% y con una frecuencia de medición de 1 Hz.

De esta manera, se midió la altura del pico de la tangente de pérdida ($\tan\delta$) y la temperatura a la que existía el pico.

<Peso molecular medio en peso y distribución de pesos moleculares>

Se midió el peso molecular medio en peso (M_w) y la distribución de pesos moleculares (M_w/M_n) de cada polímero mediante CPG [aparato fabricado por Waters Corp.].

El solvente utilizado era tetrahidrofurano y la medición se llevó a cabo a una temperatura de 35°C.

El peso molecular medio en peso (peso molecular basado en poliestireno) y el peso molecular medio en número se determinaron mediante comprobación del peso molecular en un pico de un cromatograma frente a una curva de calibración determinada a partir de la medición de poliestirenos estándares disponibles comercialmente (preparados utilizando los pesos moleculares máximos de los poliestirenos estándares). La distribución de pesos moleculares se determinó a partir de la proporción entre el peso molecular medio en peso obtenido y el peso molecular medio en número.

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

Se dejó que pasase oxígeno con una concentración de (O_3) de 1.5% a un caudal de 150 ml/min por una solución de diclorometano de cada polímero para la descomposición oxidativa. El ozónido obtenido se redujo mediante la

adición gota a gota en éter dietílico mezclado con hidruro de litio-aluminio.

A continuación, el producto resultante se hidrolizó mediante la adición de agua pura y se hizo precipitar mediante la adición de carbonato de potasio, seguido de la filtración para obtener un componente hidrocarburo aromático de vinilo.

Este componente hidrocarburo aromático de vinilo se sometió a ensayo mediante CPG.

Se calculó la proporción de áreas del pico obtenido de esta manera (área del pico correspondiente a la fracción polimerizada de monómero aromático de vinilo de cadena corta/área total del pico) para obtener el contenido de fracción polimerizada de monómero aromático de vinilo de cadena corta respecto a 100% en masa de las unidades de monómero aromático de vinilo en el bloque de polímero (B) contenido en el polímero.

El generador de ozono utilizado era el modelo OT-31R-2 fabricado por Nippon Ozone Generator Co., Ltd., y la medición de CPG se llevó a cabo a un caudal de 1.0 ml/min y a una temperatura del horno de columna de 35°C mediante la utilización del 2487 fabricado por Waters Corp., cloroformo como solvente y dos columnas (columna Shodex K803L) conectadas.

<Espaciado de Bragg>

Se midió el espaciado de Bragg de cada polímero utilizando un aparato de evaluación de la estructura de rayos X a nanoescala NANO-Viewer [aparato: fabricado por Rigaku Corp.] y PILATUS 100K (detector semiconductor bidimensional).

El patrón SAX bidimensional obtenido en el PILATUS 100K se corrigió para el fondo y la dispersión en la celda de blanco. A continuación, se obtuvo la media circular para determinar un perfil de dispersión unidimensional.

La posición del pico primario (2θ_m) de dispersión derivado de una estructura de separación de microfasas se leyó en el perfil de dispersión unidimensional y se calculó el espacio entre dominios, es decir, el espaciado de Bragg, según la ecuación de Bragg (1):

$$d = \lambda / 2 \sin(\theta_m) \dots (1)$$

θ_m: ángulo de Bragg en la posición del pico primario de dispersión

<Método para calcular X, Y y Z>

La tasa de hidrogenación se representa mediante H y el contenido de enlaces de vinilo se representa mediante V.

X se indica mediante X=V en el caso de que $H \geq V$ y X=H en el caso de que $H < V$.

Y se indica por H - V con la condición de que Y se encuentre ausente en el caso de que $H \leq V$.

Z se indica mediante 100 - H.

[Método de producción de polímero]

(Preparación de catalizador de hidrogenación)

Un recipiente de reacción purgado con nitrógeno se cargó con 2 l de ciclohexano seco y purificado. Tras la disolución de 40 mmoles de bis(η⁵-ciclopentadienil)titanio di-(p-tolilo) y 150 g de 1,2-polibutadieno (contenido de enlaces 1,2-vinilo: aproximadamente 85%) con un peso molecular de aproximadamente 1000, se añadió a lo anterior una solución de ciclohexano que contenía 60 mmoles de n-butil-litio, y la mezcla se hizo reaccionar a temperatura ambiente durante 5 minutos. Inmediatamente después, se añadieron a lo anterior 40 mmoles de n-butanol y la mezcla se agitó y se almacenó a temperatura ambiente.

(Polímero 1)

Se llevó a cabo la polimerización mediante el método siguiente, utilizando un reactor de tipo recipiente (volumen interior: 10 l) con un agitador y una camisa.

El reactor se cargó con 10 partes en masa de ciclohexano. Tras el ajuste de la temperatura a 70°C, se añadió al reactor 0.12% en masa de n-butil-litio respecto a la masa de todos los monómeros (cantidad total de monómeros de butadieno y monómeros de estireno añadidos al reactor) y 0.4 moles de N,N,N',N'-tetrametiletilén-diamina (en adelante denominada TMEDA) respecto a 1 mol de n-butil-litio. A continuación, se añadió a lo anterior una solución de ciclohexano que contenía 10 partes en masa de estireno en forma de monómeros (concentración de monómero:

22% en masa) durante aproximadamente 3 minutos y la mezcla se hizo reaccionar durante 30 minutos, ajustando simultáneamente la temperatura interior del reactor a aproximadamente 70°C.

A continuación, se suministró continuamente al reactor una solución de ciclohexano que contenía 59 partes en masa de butadieno (concentración de monómero: 22% en masa) y una solución de ciclohexano que contenía 21 partes en masa de estireno (concentración de monómero: 22% en masa) a una tasa constante durante 20 minutos y 10 minutos, respectivamente. La energía específica (valor obtenido mediante división de la potencia de agitación por la cantidad de solución de reacción en el recipiente de polimerización) se ajustó a 0.30 kW/m³ y la presión interior del reactor se fijó en 0.30 MPa, seguido de la reacción durante 30 minutos. Durante esta operación, la temperatura interior del reactor se ajustó a aproximadamente 70°C.

A continuación, se añadió adicionalmente a lo anterior una solución de ciclohexano que contenía 10 partes en masa de estireno en forma de monómeros (concentración de monómero: 22% en masa) durante aproximadamente 3 minutos y la mezcla se hizo reaccionar durante 30 minutos, ajustando la temperatura interior del reactor a aproximadamente 70°C y la presión interior del reactor se ajustó a 0.30 MPa, obteniendo un polímero.

A continuación, se añadió el catalizador de hidrogenación indicado anteriormente a una concentración de 90 ppm (en términos de titanio) sobre la base de la masa del polímero respecto al polímero obtenido, y la reacción de hidrogenación se llevó a cabo a una presión de hidrógeno de 0.7 MPa y a una temperatura de 65°C. Tras completarse la reacción, se añadió metanol al polímero y después se añadió a lo anterior 0.3% en masa de octadecil-3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)propionato respecto a la masa de polímero, a modo de estabilizador, obteniendo un polímero hidrogenado. La tasa de hidrogenación era de 83%.

(Polímero 2)

La cantidad de estireno suministrada en la primera etapa se cambió a 11 partes en masa; las cantidades de butadieno y estireno suministradas en la segunda etapa se cambiaron a 55 partes en masa y 23 partes en masa, respectivamente; la duración de tiempo requerido para completar la adición de butadieno se cambió a 30 minutos, y la cantidad de estireno suministrada en la tercera etapa se cambió a 11 partes en masa. La polimerización se llevó a cabo de la misma manera que en el polímero 1, excepto por lo anterior.

A continuación, se obtuvo un polímero hidrogenado mediante la misma reacción de hidrogenación que con el polímero 1, con la excepción de que el catalizador de hidrogenación indicado anteriormente se añadió a una concentración de 95 ppm (en términos de titanio) sobre la base de la masa del polímero respecto al polímero obtenido.

La tasa de hidrogenación era de 89%.

(Polímero 3)

La cantidad de n-butil-litio suministrada se cambió a 0.125% en masa; la cantidad de estireno suministrada en la primera etapa se cambió a 12 partes en masa; las cantidades de butadieno y estireno suministradas en la segunda etapa se cambiaron a 63 partes en masa y 14 partes en masa, respectivamente, y la cantidad de estireno suministrada en la tercera etapa se cambió a 11 partes en masa. La polimerización se llevó a cabo de la misma manera que en el polímero 1, excepto por lo anterior.

A continuación, se obtuvo un polímero hidrogenado mediante la misma reacción de hidrogenación que con el polímero 1, con la excepción de que el catalizador de hidrogenación indicado anteriormente se añadió a una concentración de 85 ppm (en términos de titanio) sobre la base de la masa del polímero respecto al polímero obtenido.

La tasa de hidrogenación era de 66%.

(Polímero 4)

La cantidad de n-butil-litio suministrada se cambió a 0.115% en masa; la cantidad de estireno suministrada en la primera etapa se cambió a 15 partes en masa; la cantidad de butadieno y estireno suministrada en la segunda etapa se cambió a 51 partes en masa y 19 partes en masa, respectivamente; la duración del tiempo requerido para completar la adición de butadieno se cambió a 35 minutos; la energía específica se ajustó a 0.38 kW/m³ y la temperatura interior del reactor se ajustó a 75°C y la cantidad de estireno suministrada en la tercera etapa se cambió a 15 partes en masa. La polimerización se llevó a cabo de la misma manera que en el polímero 1, excepto por lo anterior.

A continuación, se obtuvo un polímero hidrogenado mediante la misma reacción de hidrogenación que con el polímero 1, con la excepción de que el catalizador de hidrogenación indicado anteriormente se añadió a una concentración de 65 ppm (en términos de titanio) sobre la base de la masa del polímero respecto al polímero

obtenido.

La tasa de hidrogenación era de 34%.

5 (Polímero 5)

La cantidad de estireno suministrada en la primera etapa se cambió a 10 partes en masa; las cantidades de butadieno y estireno suministradas en la segunda etapa se cambiaron a 56 partes en masa y 25 partes en masa, respectivamente; la duración de tiempo requerido para completar la adición de butadieno se cambió a 30 minutos, y la cantidad de estireno suministrada en la tercera etapa se cambió a 9 partes en masa. La polimerización se llevó a cabo de la misma manera que en el polímero 1, excepto por lo anterior.

Se obtuvo el polímero 5 sin reacción de hidrogenación.

15 La tasa de hidrogenación era de 0%.

(Polímero 6)

La cantidad de estireno suministrada en la primera etapa se cambió a 11 partes en masa; las cantidades de butadieno y estireno suministradas en la segunda etapa se cambiaron a 59 partes en masa y 20 partes en masa, respectivamente; la duración de tiempo requerido para completar la adición de butadieno se cambió a 30 minutos, y la cantidad de estireno suministrada en la tercera etapa se cambió a 10 partes en masa. La polimerización se llevó a cabo de la misma manera que en el polímero 1, excepto por lo anterior.

25 A continuación, se obtuvo un polímero hidrogenado mediante la misma reacción de hidrogenación que con el polímero 1, con la excepción de que el catalizador de hidrogenación indicado anteriormente se añadió a una concentración de 95 ppm (en términos de titanio) sobre la base de la masa del polímero respecto al polímero obtenido.

30 La tasa de hidrogenación era de 85%.

(Polímero 7)

La cantidad de n-butil-litio suministrada se cambió a 0.095% en masa; la cantidad de estireno suministrada en la primera etapa se cambió a 9 partes en masa; la cantidad de butadieno y estireno suministrada en la segunda etapa se cambió a 60 partes en masa y 22 partes en masa, respectivamente; la duración del tiempo requerido para completar la adición de butadieno se cambió a 30 minutos; la energía específica se ajustó a 0.44 kw/m³ y la cantidad de estireno suministrada en la tercera etapa se cambió a 9 partes en masa. La polimerización se llevó a cabo de la misma manera que en el polímero 1, excepto por lo anterior.

40 A continuación, se obtuvo un polímero hidrogenado mediante la misma reacción de hidrogenación que con el polímero 1, con la excepción de que el catalizador de hidrogenación indicado anteriormente se añadió a una concentración de 95 ppm (en términos de titanio) sobre la base de la masa del polímero respecto al polímero obtenido.

45 La tasa de hidrogenación era de 85%.

(Polímero 8)

50 La cantidad de n-butil-litio suministrada se cambió a 0.080% en masa; la cantidad de estireno suministrada en la primera etapa se cambió a 11 partes en masa; la cantidad de butadieno y estireno suministrada en la segunda etapa se cambió a 59 partes en masa y 20 partes en masa, respectivamente; la duración del tiempo requerido para completar la adición de butadieno se cambió a 28 minutos; la energía específica se ajustó a 0.46 kw/m³ y la cantidad de estireno suministrada en la tercera etapa se cambió a 10 partes en masa. La polimerización se llevó a cabo de la misma manera que en el polímero 1, excepto por lo anterior.

60 A continuación, se obtuvo un polímero hidrogenado mediante la misma reacción de hidrogenación que con el polímero 1, con la excepción de que el catalizador de hidrogenación indicado anteriormente se añadió a una concentración de 90 ppm (en términos de titanio) sobre la base de la masa del polímero respecto al polímero obtenido.

La tasa de hidrogenación era de 80%.

(Polímero 9)

65 La cantidad de n-butil-litio suministrada se cambió a 0.115% en masa; la cantidad de estireno suministrada en la

primera etapa se cambió a 11 partes en masa; las cantidades de butadieno y estireno suministradas en la segunda etapa se cambiaron a 58 partes en masa y 21 partes en masa, respectivamente, y la duración de tiempo requerida para completar la adición de butadieno se cambió a 30 minutos. La polimerización se llevó a cabo de la misma manera que en el polímero 1, excepto por lo anterior.

5

A continuación, se añadió 1,3-dimetil-2-imidazolidinona a razón de 0.95 moles respecto a 1 mol de n-butil-litio, y la mezcla se hizo reaccionar durante 25 minutos.

10

A continuación, se obtuvo un polímero hidrogenado mediante la misma reacción de hidrogenación que con el polímero 1, con la excepción de que el catalizador de hidrogenación indicado anteriormente se añadió a una concentración de 90 ppm (en términos de titanio) sobre la base de la masa del polímero respecto al polímero obtenido.

15

La tasa de hidrogenación era de 84%.

(Polímero 10)

20

La cantidad de n-butil-litio suministrada se cambió a 0.095% en masa; la cantidad de estireno suministrada en la primera etapa se cambió a 11 partes en masa; las cantidades de butadieno y estireno suministradas en la segunda etapa se cambiaron a 58 partes en masa y 21 partes en masa, respectivamente, y la duración de tiempo requerida para completar la adición de butadieno se cambió a 30 minutos. La polimerización se llevó a cabo de la misma manera que en el polímero 1, excepto por lo anterior.

25

A continuación, se obtuvo un polímero hidrogenado mediante la misma reacción de hidrogenación que con el polímero 1, con la excepción de que el catalizador de hidrogenación indicado anteriormente se añadió a una concentración de 80 ppm (en términos de titanio) sobre la base de la masa del polímero respecto al polímero obtenido.

30

La tasa de hidrogenación era de 64%.

(Polímero 11)

35

La cantidad de n-butil-litio suministrada se cambió a 0.125% en masa; la cantidad de estireno suministrada en la primera etapa se cambió a 23 partes en masa; la cantidad de butadieno y estireno suministrada en la segunda etapa se cambió a 50 partes en masa y 5 partes en masa, respectivamente; la duración del tiempo requerido para completar la adición de butadieno se cambió a 30 minutos, y la cantidad de estireno suministrada en la tercera etapa se cambió a 22 partes en masa. La polimerización se llevó a cabo de la misma manera que en el polímero 1, excepto por lo anterior.

40

A continuación, el polímero obtenido se sometió a la misma reacción de hidrogenación que con el polímero 1, obteniendo un polímero hidrogenado.

La tasa de hidrogenación era de 84%.

45

(Polímero 12)

50

La polimerización se llevó a cabo de la misma manera que con el polímero 1, con la excepción de que la cantidad de estireno suministrada en la primera etapa se cambió a 9 partes en masa; las cantidades de butadieno y estireno suministradas en la segunda etapa se cambiaron a 60 partes en masa y 22 partes en masa, respectivamente; la duración de tiempo requerido para completar la adición de butadieno se cambió a 8 minutos; la cantidad de estireno suministrado en la tercera etapa se cambió a 9 partes en masa y la energía específica se ajustó a 0.42 kw/m³.

55

A continuación, se obtuvo un polímero hidrogenado mediante la misma reacción de hidrogenación que con el polímero 1, con la excepción de que el catalizador de hidrogenación indicado anteriormente se añadió a una concentración de 85 ppm (en términos de titanio) sobre la base de la masa del polímero respecto al polímero obtenido.

La tasa de hidrogenación era de 75%.

60

(Polímero 13)

65

La cantidad de estireno suministrada en la primera etapa se cambió a 13 partes en masa; las cantidades de butadieno y estireno suministradas en la segunda etapa se cambiaron a 52 partes en masa y 22 partes en masa, respectivamente; la duración de tiempo requerido para completar la adición de butadieno se cambió a 30 minutos; la temperatura del reactor se ajustó a 75°C, y la cantidad de estireno suministrada en la tercera etapa se cambió a 13 partes en masa. La polimerización se llevó a cabo de la misma manera que en el polímero 1, excepto por lo

anterior.

A continuación, se obtuvo un polímero hidrogenado mediante la misma reacción de hidrogenación que con el polímero 1, con la excepción de que el catalizador de hidrogenación indicado anteriormente se añadió a una concentración de 100 ppm (en términos de titanio) sobre la base de la masa del polímero respecto al polímero obtenido.

La tasa de hidrogenación era de 96%.

(Polímero 14)

Se obtuvo un polímero de la misma manera que con el polímero 1, cambiando las cantidades de monómeros, etc. suministrados al reactor.

La cantidad de n-butil-litio suministrada se cambió a 0.13% en masa; las cantidades de butadieno y estireno suministradas en la segunda etapa se cambiaron a 50 partes en masa y 30 partes en masa, respectivamente; la duración de tiempo requerido para completar la adición de butadieno se cambió a 40 minutos; la temperatura interior del reactor se ajustó a 85°C, y la presión interior del reactor se ajustó a 0.42 MPa, y la energía específica se ajustó a 0.35 kw/m³. La polimerización se llevó a cabo de la misma manera que en el polímero 1, excepto por lo anterior.

A continuación, se obtuvo un polímero hidrogenado mediante la misma reacción de hidrogenación que con el polímero 1, con la excepción de que el catalizador de hidrogenación indicado anteriormente se añadió a una concentración de 85 ppm (en términos de titanio) sobre la base de la masa del polímero respecto al polímero obtenido.

La tasa de hidrogenación era de 70%.

(Polímero 15)

La cantidad de n-butil-litio suministrada se cambió a 0.125% en masa; la cantidad de estireno suministrada en la primera etapa se cambió a 20 partes en masa; las cantidades de butadieno y estireno suministradas en la segunda etapa se cambiaron a 61 partes en masa, mientras que no se añadió estireno en la segunda etapa, y la cantidad de estireno suministrada en la tercera etapa se cambió a 19 partes en masa. La polimerización se llevó a cabo de la misma manera que en el polímero 1, excepto por lo anterior.

Se obtuvo el polímero 15 sin reacción de hidrogenación.

La tasa de hidrogenación era de 0%.

(Polímero 16)

Se utilizó un reactor de tipo recipiente con una camisa. El reactor se cargó con una cantidad predeterminada de ciclohexano y la temperatura interior del reactor se ajustó a 60°C.

A continuación, se añadieron al reactor 0.12 partes en masa de n-butil-litio respecto a 100 partes en masa de todos los monómeros (cantidad total de monómeros de butadieno y monómeros de estireno añadidos al reactor) desde el fondo del reactor.

Se añadieron adicionalmente a lo anterior 0.40 moles de solución de ciclohexano de N,N,N',N'-tetrametililén-diamina respecto a 1 mol de n-butil-litio.

A continuación, para la reacción de polimerización en la primera etapa, se suministró a lo anterior una solución de ciclohexano que contenía 10 partes en masa de estireno como monómeros (concentración de monómero: 15% en masa) durante aproximadamente 10 minutos y se ajustó la temperatura interior del reactor a 65°C.

Tras completar el suministro, la mezcla se hizo reaccionar durante 15 minutos.

A continuación, para la reacción de polimerización en la segunda etapa, se suministró, cada una continuamente, una solución de ciclohexano que contenía 57 partes en masa de butadieno (concentración de monómero: 15% en masa) y una solución de ciclohexano que contenía 23 partes en masa de estireno (concentración de monómero: 15% en masa) a una tasa constante durante 60 minutos. Se ajustó la energía específica a 0.30 kw/m³ y la presión interior del reactor se fijó en 0.30 MPa, seguido de la reacción. Tras completar el suministro, la mezcla se hizo reaccionar durante 15 minutos.

A continuación, para la reacción de polimerización en la tercera etapa, se suministró en el reactor, una solución de

ciclohexano que contenía 10 partes en masa de estireno (concentración de monómero: 15% en masa), durante aproximadamente 10 minutos, y la temperatura interior del reactor se ajustó a 65°C. Tras completar el suministro, la mezcla se hizo reaccionar durante 15 minutos.

- 5 A continuación, el catalizador de hidrogenación indicado anteriormente se añadió a una concentración de 100 ppm (en términos de titanio) sobre la base de la masa del polímero respecto al polímero obtenido, y la reacción de hidrogenación se llevó a cabo a una presión de hidrógeno de 0.7 MPa y a una temperatura de 65°C.

- 10 Tras completar la reacción, se añadió una solución acuosa de metanol al polímero y después se añadió a lo anterior como estabilizador 0.1% en masa de octadecil-3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)propionato respecto a la masa del polímero.

(Polímero 17)

- 15 Se añadieron 0.085 partes en masa de n-butil-litio respecto a 100 partes en masa de todos los monómeros (cantidad total de monómeros de butadieno y monómeros de estireno añadidos al reactor) desde el fondo del reactor; la temperatura de polimerización se fijó en 55°C; la primera etapa se llevó a cabo mediante la utilización de una solución de ciclohexano que contenía 11 partes en masa de estireno (concentración de monómero: 15% en masa); la segunda etapa se llevó a cabo mediante la utilización de una solución de ciclohexano que contenía 58 partes en masa de butadieno (concentración de monómero: 15% en masa) y una solución de ciclohexano que contenía 20 partes en masa de estireno (concentración de monómero: 15% en masa) y ajustando la energía específica a 0.35 kw/m³; la tercera etapa se llevó a cabo mediante la utilización de una solución de ciclohexano que contenía 11 partes en masa de estireno (concentración de monómero: 15% en masa) y se añadió el catalizador de hidrogenación a una concentración de 95 ppm. La polimerización se llevó a cabo de la misma manera que en el polímero 16, excepto por lo anterior.

(Polímero 18)

- 30 Se añadieron 0.125 partes en masa de n-butil-litio respecto a 100 partes en masa de todos los monómeros (cantidad total de monómeros de butadieno y monómeros de estireno añadidos al reactor) desde el fondo del reactor; la temperatura de polimerización se fijó en 65°C; la primera etapa se llevó a cabo mediante la utilización de una solución de ciclohexano que contenía 11 partes en masa de estireno (concentración de monómero: 15% en masa); la segunda etapa se llevó a cabo mediante la utilización de una solución de ciclohexano que contenía 45 partes en masa de butadieno (concentración de monómero: 15% en masa) y una solución de ciclohexano que contenía 33 partes en masa de estireno (concentración de monómero: 15% en masa) y ajustando la energía específica a 0.25 kw/m³; la tercera etapa se llevó a cabo mediante la utilización de una solución de ciclohexano que contenía 11 partes en masa de estireno (concentración de monómero: 15% en masa). La polimerización se llevó a cabo de la misma manera que en el polímero 16, excepto por lo anterior.

(Polímero 19)

- 40 Se añadieron 0.115 partes en masa de n-butil-litio respecto a 100 partes en masa de todos los monómeros (cantidad total de monómeros de butadieno y monómeros de estireno añadidos al reactor) desde el fondo del reactor; la temperatura de polimerización se fijó en 65°C; la primera etapa se llevó a cabo mediante la utilización de una solución de ciclohexano que contenía 18 partes en masa de estireno (concentración de monómero: 15% en masa); la segunda etapa se llevó a cabo mediante la utilización de una solución de ciclohexano que contenía 50 partes en masa de butadieno (concentración de monómero: 15% en masa) y una solución de ciclohexano que contenía 14 partes en masa de estireno (concentración de monómero: 15% en masa) y ajustando la energía específica a 0.32 kw/m³; la tercera etapa se llevó a cabo mediante la utilización de una solución de ciclohexano que contenía 18 partes en masa de estireno (concentración de monómero: 15% en masa). La polimerización se llevó a cabo de la misma manera que en el polímero 16, excepto por lo anterior.

(Polímero 20)

- 55 Se añadieron 0.125 partes en masa de n-butil-litio respecto a 100 partes en masa de todos los monómeros (cantidad total de monómeros de butadieno y monómeros de estireno añadidos al reactor) desde el fondo del reactor; la temperatura de polimerización se fijó en 65°C; la primera etapa se llevó a cabo mediante la utilización de una solución de ciclohexano que contenía 11 partes en masa de estireno (concentración de monómero: 20% en masa); la segunda etapa se llevó a cabo mediante la utilización de una solución de ciclohexano que contenía 57 partes en masa de butadieno (concentración de monómero: 20% en masa) y una solución de ciclohexano que contenía 21 partes en masa de estireno (concentración de monómero: 20% en masa) en 3 partes cada una a intervalos de 5 minutos y ajustando la energía específica a 0.32 kw/m³, y la tercera etapa se llevó a cabo mediante la utilización de una solución de ciclohexano que contenía 11 partes en masa de estireno (concentración de monómero: 20% en masa). La polimerización se llevó a cabo de la misma manera que en el polímero 16, excepto por lo anterior.

(Polímero 21)

La primera etapa se llevó a cabo mediante la utilización de una solución de ciclohexano que contenía 10 partes en masa de estireno (concentración de monómero: 25% en masa); la segunda etapa se llevó a cabo mediante la utilización de una solución de ciclohexano que contenía 60 partes en masa de butadieno (concentración de monómero: 25% en masa) y una solución de ciclohexano que contenía 21 partes en masa de estireno (concentración de monómero: 25% en masa) durante 10 minutos, y ajustando la energía específica a 0.32 kw/m^3 ; la tercera etapa se llevó a cabo mediante la utilización de una solución de ciclohexano que contenía 9 partes en masa de estireno (concentración de monómero: 25% en masa). La polimerización se llevó a cabo de la misma manera que en el polímero 16, excepto por lo anterior.

(Polímero 22)

Se añadieron 0.125 partes en masa de n-butil-litio respecto a 100 partes en masa de todos los monómeros (cantidad total de monómeros de butadieno y monómeros de estireno añadidos al reactor) desde el fondo del reactor; la temperatura de polimerización se fijó en 56°C ; la primera etapa se llevó a cabo mediante la utilización de una solución de ciclohexano que contenía 11 partes en masa de estireno (concentración de monómero: 15% en masa); la segunda etapa se llevó a cabo mediante el suministro continuo de una solución de ciclohexano que contenía 57 partes en masa de butadieno (concentración de monómero: 15% en masa) y una solución de ciclohexano que contenía 21 partes en masa de estireno (concentración de monómero: 15% en masa) al reactor a una tasa constante durante 55 minutos cada una y ajustando la energía específica a 0.32 kw/m^3 y la presión interior del reactor a 0.25 MPa, seguido de la reacción, y la tercera etapa se llevó a cabo mediante la utilización de una solución de ciclohexano que contenía 11 partes en masa de estireno (concentración de monómero: 15% en masa). La polimerización se llevó a cabo de la misma manera que en el polímero 16, excepto por lo anterior.

(Polímero 23)

Se añadieron 0.085 partes en masa de n-butil-litio respecto a 100 partes en masa de todos los monómeros (cantidad total de monómeros de butadieno y monómeros de estireno añadidos al reactor) desde el fondo del reactor; la temperatura de polimerización se fijó en 50°C ; la primera etapa se llevó a cabo mediante la utilización de una solución de ciclohexano que contenía 17 partes en masa de estireno (concentración de monómero: 15% en masa) y fijando la temperatura interior del reactor en 53°C ; la segunda etapa se llevó a cabo mediante suministro continuo de una solución de ciclohexano que contenía 43 partes en masa de butadieno (concentración de monómero: 15% en masa) y una solución de ciclohexano que contenía 24 partes en masa de estireno (concentración de monómero: 15% en masa) al reactor a una tasa constante durante 55 minutos cada una y ajustando la energía específica a 0.42 kw/m^3 y la presión interior del reactor a 0.15 MPa, seguido de la reacción, y la tercera etapa se llevó a cabo mediante la utilización de una solución de ciclohexano que contenía 16 partes en masa de estireno (concentración de monómero: 15% en masa). La polimerización se llevó a cabo de la misma manera que en el polímero 16, excepto por lo anterior.

(Polímero 24)

Se añadieron 0.100 partes en masa de n-butil-litio respecto a 100 partes en masa de todos los monómeros (cantidad total de monómeros de butadieno y monómeros de estireno añadidos al reactor) desde el fondo del reactor; la temperatura de polimerización se fijó en 57°C ; y la segunda etapa se llevó a cabo mediante el suministro continuo de una solución de ciclohexano que contenía 60 partes en masa de butadieno (concentración de monómero: 15% en masa) y una solución de ciclohexano que contenía 20 partes en masa de estireno (concentración de monómero: 15% en masa) al reactor a una tasa constante durante 57 minutos cada una, y ajustando la energía específica a 0.42 kw/m^3 . La polimerización se llevó a cabo de la misma manera que en el polímero 16, excepto por lo anterior.

(Polímero 25)

Se añadieron 0.080 partes en masa de n-butil-litio respecto a 100 partes en masa de todos los monómeros (cantidad total de monómeros de butadieno y monómeros de estireno añadidos al reactor) desde el fondo del reactor; la temperatura de polimerización se fijó en 56°C ; y la segunda etapa se llevó a cabo mediante el suministro continuo de una solución de ciclohexano que contenía 60 partes en masa de butadieno (concentración de monómero: 15% en masa) y una solución de ciclohexano que contenía 20 partes en masa de estireno (concentración de monómero: 15% en masa) al reactor a una tasa constante durante 59 minutos cada una, y ajustando la energía específica a 0.46 kw/m^3 . La polimerización se llevó a cabo de la misma manera que en el polímero 16, excepto por lo anterior.

(Polímero 26)

Se añadieron 0.085 partes en masa de n-butil-litio respecto a 100 partes en masa de todos los monómeros (cantidad total de monómeros de butadieno y monómeros de estireno añadidos al reactor) desde el fondo del

reactor; la temperatura de polimerización se fijó en 55°C; la primera etapa se llevó a cabo mediante la utilización de una solución de ciclohexano que contenía 11 partes en masa de estireno (concentración de monómero: 15% en masa); la segunda etapa se llevó a cabo mediante la utilización de una solución de ciclohexano que contenía 59 partes en masa de butadieno (concentración de monómero: 15% en masa) y una solución de ciclohexano que contenía 20 partes en masa de estireno (concentración de monómero: 15% en masa) y ajustando la energía específica a 0.35 kw/m³.

A continuación, se añadieron 0.95 moles de 1,3-dimetil-2-imidazolidinona respecto a 1 mol de n-butil-litio al reactor, y la mezcla se hizo reaccionar durante 25 minutos.

A continuación, se añadió el catalizador de hidrogenación a una concentración de 95 ppm al polímero obtenido. La polimerización se llevó a cabo de la misma manera que en el polímero 16, excepto por lo anterior.

(Polímero 27)

Se añadieron 0.130 partes en masa de n-butil-litio respecto a 100 partes en masa de todos los monómeros (cantidad total de monómeros de butadieno y monómeros de estireno añadidos al reactor) desde el fondo del reactor; la temperatura de polimerización se fijó en 85°C; la primera etapa se llevó a cabo mediante la utilización de una solución de ciclohexano que contenía 8 partes en masa de estireno (concentración de monómero: 15% en masa); la segunda etapa se llevó a cabo mediante el suministro continuo de una solución de ciclohexano que contenía 50 partes en masa de butadieno (concentración de monómero: 15% en masa) y una solución de ciclohexano que contenía 35 partes en masa de estireno (concentración de monómero: 15% en masa) al reactor a una tasa constante durante 60 minutos cada una y ajustando la energía específica a 0.08 kw/m³ y la presión interior del reactor a 0.32 MPa, seguido de la reacción, y la tercera etapa se llevó a cabo mediante la utilización de una solución de ciclohexano que contenía 7 partes en masa de estireno (concentración de monómero: 15% en masa). La polimerización se llevó a cabo de la misma manera que en el polímero 16, excepto por lo anterior.

(Polímero 28)

Se añadieron 0.140 partes en masa de n-butil-litio respecto a 100 partes en masa de todos los monómeros (cantidad total de monómeros de butadieno y monómeros de estireno añadidos al reactor) desde el fondo del reactor; la temperatura de polimerización se fijó en 56°C; la primera etapa se llevó a cabo mediante la utilización de una solución de ciclohexano que contenía 11 partes en masa de estireno (concentración de monómero: 15% en masa); la segunda etapa se llevó a cabo mediante el suministro continuo de una solución de ciclohexano que contenía 59 partes en masa de butadieno (concentración de monómero: 15% en masa) y una solución de ciclohexano que contenía 19 partes en masa de estireno (concentración de monómero: 15% en masa) al reactor a una tasa constante durante 55 minutos cada una y ajustando la energía específica a 0.09 kw/m³ y la presión interior del reactor a 0.25 MPa, seguido de la reacción, y la tercera etapa se llevó a cabo mediante la utilización de una solución de ciclohexano que contenía 11 partes en masa de estireno (concentración de monómero: 15% en masa). La polimerización se llevó a cabo de la misma manera que en el polímero 16, excepto por lo anterior.

(Polímero 29)

Se añadieron 0.080 partes en masa de n-butil-litio respecto a 100 partes en masa de todos los monómeros (cantidad total de monómeros de butadieno y monómeros de estireno añadidos al reactor) desde el fondo del reactor; la temperatura de polimerización se fijó en 55°C; la primera etapa se llevó a cabo mediante la utilización de una solución de ciclohexano que contenía 10 partes en masa de estireno (concentración de monómero: 15% en masa); la segunda etapa se llevó a cabo mediante la utilización de una solución de ciclohexano que contenía 57 partes en masa de butadieno (concentración de monómero: 15% en masa) y una solución de ciclohexano que contenía 24 partes en masa de estireno (concentración de monómero: 15% en masa) y ajustando la energía específica a 0.35 kw/m³; la tercera etapa se llevó a cabo mediante la utilización de una solución de ciclohexano que contenía 9 partes en masa de estireno (concentración de monómero: 15% en masa) y se añadió el catalizador de hidrogenación a una concentración de 85 ppm. La polimerización se llevó a cabo de la misma manera que en el polímero 16, excepto por lo anterior.

(Polímero 30)

Se añadieron 0.085 partes en masa de n-butil-litio respecto a 100 partes en masa de todos los monómeros (cantidad total de monómeros de butadieno y monómeros de estireno añadidos al reactor) desde el fondo del reactor; la temperatura de polimerización se fijó en 55°C; la primera etapa se llevó a cabo mediante la utilización de una solución de ciclohexano que contenía 11 partes en masa de estireno (concentración de monómero: 15% en masa); la segunda etapa se llevó a cabo mediante la utilización de una solución de ciclohexano que contenía 58 partes en masa de butadieno (concentración de monómero: 15% en masa) y una solución de ciclohexano que contenía 20 partes en masa de estireno (concentración de monómero: 15% en masa) y ajustando la energía específica a 0.39 kw/m³; la tercera etapa se llevó a cabo mediante la utilización de una solución de ciclohexano que contenía 11 partes en masa de estireno (concentración de monómero: 15% en masa) y no se llevó a cabo

reacción de hidrogenación. La polimerización se llevó a cabo de la misma manera que en el polímero 16, excepto por lo anterior.

(Polímero 31)

5

La primera etapa se llevó a cabo mediante la utilización de una solución de ciclohexano que contenía 17 partes en masa de estireno (concentración de monómero: 15% en masa); la segunda etapa se llevó a cabo mediante el suministro continuo de una solución de ciclohexano que contenía 67 partes en masa de butadieno (concentración de monómero: 15% en masa) al reactor a una tasa constante durante 60 minutos y llevando a cabo la reacción

10

durante 15 minutos tras completar el suministro; la tercera etapa se llevó a cabo mediante la utilización de una solución de ciclohexano que contenía 16 partes en masa de estireno (concentración de monómero: 15% en masa) y no se llevó a cabo reacción de hidrogenación. La polimerización se llevó a cabo de la misma manera que en el polímero 16, excepto por lo anterior.

[Tabla 1]

	Contenido de estireno (% en masa)	Contenido de bloque de polímero (A) (% en masa)	Tasa de hidrogenación (% en moles)	Contenido de enlaces de vinilo (% en moles)	Mw (decenas de miles)	Mw/Mn	Altura de pico de tan δ /temperatura (°C)	X/Y/Z	Espaciado de Bragg (nm)	Contenido de vinilo de cadena corta (% en masa)
Polímero 1	41	20	83	32	18	1.1	0.9/-35	32/51/17	35.9	94
Polímero 2	45	22	89	29	18	1.1	1.1/-32	29/60/11	35.1	93
Polímero 3	37	23	66	26	17	1.1	0.8/-40	26/40/34	36.4	71
Polímero 4	49	30	34	33	19	1.1	1.3/-40	33/1/66	37.3	62
Polímero 5	44	19	0	30	18	1.1	1.0/-30	0/0/100	38.2	90
Polímero 6	41	21	85	32	18	1.1	1.2/-34	32/53/15	35.8	93
Polímero 7	40	18	85	31	23	1.1	1.0/-31	31/54/15	44.2	90
Polímero 8	41	21	80	30	26	1.1	0.9/-30	30/50/20	49.0	91
Polímero 9	42	21	84	30	19	1.1	0.9/-35	30/54/16	36.4	92
Polímero 10	42	21	64	28	23	1.1	0.9/-9	28/36/36	37.6	91
Polímero 11	50	45	84	33	17	1.1	0.7/-43	33/51/16	35.7	93
Polímero 12	40	18	75	20	18	1.1	0.5/-36	20/55/25	38.6	45
Polímero 13	48	26	96	30	18	1.1	1.2/-30	30/66/4	33.3	87
Polímero 14	50	20	70	37	16	1.1	1.7/-30	37/33/30	36.5	90
Polímero 15	39	39	0	21	17	1.1	0.1 o inferior/-80	0/0/100	37.4	0

[Tabla 2]

	Contenido de estireno (% en masa)	Contenido de bloque de polímero (A) (% en masa)	Tasa de hidrogenación (% en moles)	Contenido de enlaces de vinilo (% en moles)	Mw (Diez mil)	Mw/Mn	Altura de pico de tan δ /temperatura (°C)	X/Y/Z	Espaciado de Bragg		Contenido Y de vinilo de cadena corta (% en masa)
									(nm)	(nm)	
Polímero 16	43	20	99	27	18	1.1	1.2/-31	27/72/1	32.9		90
Polímero 17	42	22	91	28	25	1.1	1.2/-33	28/63/9	35.8		91
Polímero 18	55	22	96	28	17	1.1	1.3/-15	28/68/4	30.0		87
Polímero 19	50	36	97	27	19	1.1	1.2/-41	27/70/3	34.0		92
Polímero 20	43	22	99	29	17	1.1	1.2/-37	29/70/1	34.8		75
Polímero 21	40	19	95	30	18	1.1	1.1/-43	30/65/5	35.0		47
Polímero 22	43	22	95	30	17	1.1	0.7/-32	30/65/5	34.4		80
Polímero 23	57	33	98	33	25	1.1	0.6/-16	33/65/2	38.6		68
Polímero 24	40	20	97	29	22	1.1	0.9/-29	29/68/3	43.0		90
Polímero 25	40	20	97	28	26	1.1	1.0/-28	28/69/3	49.2		91
Polímero 26	41	21	92	30	25	1.1	1.2/-31	30/62/8	35.3		89
Polímero 27	50	15	98	28	16	1.1	1.7/-13	28/70/2	26.0		93
Polímero 28	41	22	98	28	14	1.1	0.7/-30	28/70/2	26.7		83
Polímero 29	43	19	77	27	26	1.1	1.2/-31	27/50/23	36.0		88
Polímero 30	42	22	0	30	25	1.1	1.1/-35	0/0/100	36.8		93
Polímero 31	33	33	0	17	18	1.1	0.1 o inferior	0/0/100	37.7		0

[Producción de composición de asfalto]

En los ejemplos 1 a 36 (ejemplos 5, 15 a 35 y 33 para referencia) y en los ejemplos comparativos 1 a 5, se produjo cada composición de asfalto mediante los procedimientos siguientes.

Se añadieron 500 g de asfalto simple 60-80 (fabricado por Nippon Oil Corp.) a un bote metálico de 750 ml y el bote metálico se sumergió totalmente en un baño de aceite a 180°C.

A continuación, se añadieron a lo anterior en partes pequeñas bajo agitación 3.5 partes en masa o 8 partes en masa del polímero producido tal como se ha indicado anteriormente respecto a 100 partes en masa del asfalto en un estado fundido.

Tras completar la adición, la mezcla se agitó a una velocidad de rotación de 6.000 rpm durante 90 minutos para preparar una composición de asfalto.

En la etapa de adición de polímero indicada anteriormente, se añadió polímero 1 y SBS en una proporción de mezcla de 40 partes en masa/60 partes en masa. A continuación, la mezcla se agitó durante 180 minutos para producir las composiciones de asfalto de los ejemplos 10 y 11.

Además, se añadió polímero 1 y SBS en una proporción de mezcla de 60 partes en masa/40 partes en masa. A continuación, se llevó a cabo la producción de la misma manera que en los ejemplos 10 y 11, produciendo la composición de asfalto del ejemplo 12.

Además, se añadió polímero 17 y SBS en una proporción de mezcla de 40 partes en masa/60 partes en masa. A continuación, se llevó a cabo la producción de la misma manera que en los ejemplos 10 y 11 descritos anteriormente, produciendo las composiciones de asfalto de los ejemplos 29 y 30.

Además, se añadió polímero 17 y SBS en una proporción de mezcla de 60 partes en masa/40 partes en masa. A continuación, se llevó a cabo la producción de la misma manera que en los ejemplos 10 y 11, descritos anteriormente, produciendo la composición de asfalto del ejemplo 31.

Se utilizó el SBS a continuación en los ejemplos 10 a 12 y 29 a 31.

Ejemplos 10 y 29: Kraton D1184, que es un polímero radical con un contenido de estireno de 30%, un contenido de dibloque de 14.5% y un peso molecular medio en peso basado en poliestireno de 400000.

Ejemplos 11, 12, 30 y 31: Kraton D1101, que es un polímero lineal con un contenido de estireno de 31%, un contenido de dibloque de 17,0% y un peso molecular medio en peso basado en poliestireno de 180000.

En la etapa de adición de polímero mencionada anteriormente, se añadieron en partes pequeñas bajo agitación 3.5 partes en masa de polímero 10 respecto a 100 partes en masa del asfalto. Tras completar la adición, la mezcla se agitó a una velocidad de rotación de 6000 rpm durante 90 minutos. A continuación, se añadieron a lo anterior 0.2 partes en masa de azufre y la mezcla se agitó adicionalmente durante 60 minutos, preparando la composición de asfalto del ejemplo 13.

[Preparación de mezcla para la pavimentación de carreteras]

Se mezcló la composición de asfalto obtenida en cada uno de los ejemplos 1 a 33 y de los ejemplos comparativos 1 a 4 y un agregado (cantidad total de la mezcla: 10 kg) utilizando un mezclador experimental de 27 l provisto de un aparato de calentamiento para obtener una mezcla de asfalto para la pavimentación de carreteras en forma de una mezcla gradada densa.

Específicamente, el agregado utilizado presentaba piedra triturada del nº 6/piedra triturada del nº 7/arena triturada/arena fina/polvo de piedra en proporciones de mezcla de 36/19/27/12/6 (%) y se mezclaron 5.5 partes en masa de la composición de asfalto y 94.5 partes en masa del agregado. Es decir, el contenido de la composición de asfalto se fijó en 5.5% en masa en la mezcla para pavimentación de carreteras.

El agregado utilizado era piedra triturada y arena triturada de Iwafune-cho, Shimotsuga-gun, Tochigi, Japón; arena fina de Sakae-cho, Inba-gun, Chiba, Japón, y polvo de piedra de Yamasuge-cho, Sano, Tochigi, Japón.

La distribución de tamaños de partícula del agregado utilizado en la producción de la mezcla de asfalto se muestra en la tabla 3, a continuación.

[Tabla 3]

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

La mezcla de la composición de asfalto y el agregado se llevó a cabo mediante los procedimientos siguientes.

En primer lugar, se añadieron 94.5 partes en masa del agregado gradado denso con un tamaño de partícula predeterminado al mezclador y se mezclaron en seco durante 25 segundos. A continuación, se añadieron 5.5 partes en masa de la composición de asfalto obtenida en cada uno de los ejemplos 1 a 33 y en los ejemplos comparativos 1 a 4 al mezclador y se mezclaron finalmente con el agregado durante 50 segundos, obteniendo una mezcla gradada densa para la pavimentación de carreteras.

La temperatura de mezcla era de 177°C para la mezcla en seco y para la mezcla final.

[Propiedad física de la composición de asfalto]

Las propiedades físicas de cada composición de asfalto se midieron mediante los métodos proporcionados a continuación.

Los resultados de las mediciones se muestran en las tablas 4 a 6, a continuación.

(Punto de reblandecimiento (método de anillo y bola))

Se midió el punto de reblandecimiento de la composición de asfalto de acuerdo con JIS-K 2207.

Se rellenó un anillo definido con una muestra de la composición de asfalto y se soportó horizontalmente en una solución de glicerina. Se colocó una bola de 3.5 g en el centro de la muestra y se elevó la temperatura de la solución a una tasa de 5°C/min. Se midió la temperatura a la que la muestra entraba en contacto con la placa de fondo de la base de anillo por el peso de la bola.

(Viscosidad de fusión)

Se midió la viscosidad de fusión a 160°C utilizando un viscosímetro de Brookfield.

(Penetración)

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

(Elongación)

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

(Estabilidad de almacenamiento a alta temperatura (variación del punto de reblandecimiento))

Inmediatamente después de la producción de la composición de asfalto, ésta se calentó durante 3 días en un horno a 180°C. A continuación, se extrajo el bote metálico y se midió el punto de reblandecimiento. La diferencia entre el punto de reblandecimiento inmediatamente después de la producción y el punto de reblandecimiento después del calentamiento durante 3 días se utilizó como índice de la estabilidad de almacenamiento a alta temperatura. Una diferencia más pequeña entre puntos de reblandecimiento significa mejor estabilidad de almacenamiento a alta temperatura.

(Tiempo de disolución)

Se midió el tamaño de partícula medio del polímero durante la producción de la composición de asfalto y el tiempo requerido para que el polímero alcanzase un tamaño predeterminado como tiempo de disolución.

En el método de medición, se observó el polímero utilizando la luz transmitida bajo un microscopio digital.

El aparato de medición y las condiciones de las mediciones fueron los siguientes.

Aparato de medición: microscopio digital VHX-2000 fabricado por Keyence Corp.

(Condiciones de las mediciones)

Temperatura de medición: 25°C

Magnificación: ×1000

Modo de medición: luz transmitida

Método de ajuste de las muestras: Se recogieron 10 mg de la composición de asfalto durante la agitación sobre un portaobjetos de vidrio, que se dejó en reposo durante 20 segundos sobre una placa caliente a 180°C para la fusión. A continuación, se colocó una cubierta de vidrio sobre la composición de asfalto fundida para extender en una capa delgada la composición de asfalto. La composición de asfalto se dejó a temperatura ambiente durante 30 minutos y después se observó bajo un microscopio digital. El tiempo durante la producción en que el tamaño de partícula dispersada alcanzó 10 µm se definió como el tiempo de disolución. Un tiempo más corto significa mejor solubilidad.

(Trabajabilidad)

Se produjo una mezcla gradada densa según el párrafo anterior [preparación de mezcla para la pavimentación de carreteras] y se evaluó para fácil nivelación durante la construcción.

Una nivelación más sencilla significa mejor rendimiento. La muestra se evaluó como ◎, ○ y × en orden de mejor a peor resultado.

◎: nivelación fácil

○: moderada

×: difícil de nivelar debido a la pérdida de fluidez

(Elongación a temperatura baja)

La elongación de una composición de asfalto que contenía 3.5% en masa de cada uno de los polímeros 1 a 33 producidos mediante el método indicado anteriormente, o una composición de asfalto que contenía 3.5% en masa en total de polímero 1 o de polímero 17 y SBS en cada uno de los ejemplos 10 a 12 y 29 a 31 se midió según la norma JIS-K 2207.

Se sometió a tracción una muestra de asfalto que presentaba una forma definida a una tasa de 5 cm/min en agua a 5°C. Se midió la longitud (cm) de elongación de la muestra hasta la rotura de la misma.

Un valor más elevado significa un rendimiento a baja temperatura más elevado. La muestra se evaluó como ○, Δ, y × en orden de mejor a peor resultado.

○: 20 cm o más

Δ: 10 cm o más

×: menos de 10 cm

(Recuperación después de tracción)

La composición de asfalto producida mediante el método indicado anteriormente se vertió en un soporte dedicado para producir una muestra para las mediciones.

La muestra se sometió a tracción a una tasa de 5 cm/min en un baño de agua a 25°C y se terminó la tracción al elongar la muestra 20 cm. La muestra se dejó en reposo durante 5 minutos y después se cortó en el centro.

A continuación, la muestra cortada se dejó en un baño de agua durante 60 minutos. Se midió el grado de recuperación de la muestra para la medición basándose en la longitud original.

Una recuperación más elevada después de la tracción significa un mejor rendimiento. La muestra se evaluó como ◎, ○, Δ, y × en orden de mejor a peor resultado.

◎: 80% o más

- : 75% o más y menos de 80%
- Δ: 70% o más y menos de 75%
- ×: menos de 70%

5 (Resistencia al envejecimiento térmico del polímero)

10 Una composición de asfalto que contiene 3.5% en masa del polímero producido mediante el método descrito anteriormente se almacenó a 190°C y se muestreó después de un lapso de tiempo predeterminado. Se analizó el cambio en la distribución de pesos moleculares del polímero mediante CPG. Basándose en este cambio, se evaluó el polímero para su resistencia al envejecimiento térmico.

La altura del pico del polímero obtenido en la CPG se encontraba disminuida debido a la degradación térmica del polímero.

15 Un cambio más pequeño de la altura del pico del polímero antes del almacenamiento significa una resistencia al envejecimiento térmico más elevada y un mejor rendimiento.

20 Se evaluó la muestra basándose en el número de días necesarios para que el cambio de altura alcanzase 30% o más y se evaluó como ○, Δ y × en orden de mejor a peor rendimiento. Sólo la muestra evaluada como ○ se confirmó que presentaba un rendimiento suficiente en la práctica.

- : 2 días o después
- Δ: 1 día o después y menos de dos días:
- ×: menos de 1 día.

25 (Resistencia al desconchado del agregado)

30 Se produjo una mezcla de asfalto gradada densa de la misma manera que en el párrafo anterior [preparación de mezcla para la pavimentación de carreteras].

Esta mezcla de asfalto se introdujo como espécimen en un analizador Los Angeles para estabilidad de Marshall y se sometió a 300 rotaciones del tambor sin utilizar una bola de acero. Después del ensayo se midió el nivel de pérdida (resistencia al desconchado del agregado).

35 Una resistencia más baja al desconchado del agregado significa mejor rendimiento. La muestra se evaluó como ⊙, ○, Δ, y × en orden de mejor a peor resultado.

- ⊙: menos de 20%
- : 20% o más y menos de 23%
- 40 Δ: 23% o más y menos de 26%
- ×: 26% o más

(Estabilidad dinámica)

45 Se produjo una mezcla de asfalto gradada densa de la misma manera que en el párrafo anterior [preparación de mezcla para la pavimentación de carreteras] y se sometió a ensayo para su estabilidad dinámica según la norma B003 de la obra Test Methods Handbook de la Japan Road Association.

50 Una rueda pequeña cargada con neumático de caucho se desplazó repetidamente a una velocidad definida a una temperatura definida durante un tiempo definido en una muestra para la evaluación que presentaba un tamaño predeterminado. Se determinó la estabilidad dinámica (pases/mm) a partir del nivel de deformación por unidad de tiempo.

55 Un valor más elevado significa una resistencia a la deformación más elevada. La muestra se evaluó como ⊙, ○, Δ, y × en orden de mejor a peor resultado.

- ⊙: 20000 pases/mm o más
- : 10000 pases/mm o más
- Δ: 5000 pases/mm o más
- 60 ×: menos de 5000 pases/mm

[Tabla 4]

Propiedades físicas	Asfalto simple 60-80																				
	Asfalto																				
	Punto de reblandecimiento (°C)	67	70	63	67	66	68	68	73	66	68	64	66	68	72	66	72	62	68	72	67
	Viscosidad de fusión (mPa·s) (160°C)	422	441	401	407	395	431	460	470	411	439	416	420	433	496	411	534	481	544	622	613
	Penetración (1/10 mm)	44	41	46	42	44	43	41	41	45	46	46	45	44	37	44	35	40	34	36	33
	Elongación (cm) (15°C)	70	66	77	75	78	69	80	83	74	74	71	70	67	59	70	52	62	55	70	52
	Estabilidad de almacenamiento a alta temperatura (°C)	2	2	3	3	5	2	2	2	2	4	4	3	2	3	3	3	3	2	3	2
	Tiempo de disolución (h)	0.5	0.75	0.5	0.5	1	0.5	1	1.5	0.5	1	1	1	1	0.75	4.5	3	2	2	2	2
	Trabajabilidad	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉
	Elongación a baja temperatura (cm) (5°C)	^	x	^	^	^	^	^	☉	^	☉	☉	☉	^	^	^	x	^	x	^	x
Recuperación después de tracción	☉	☉	☉	x	x	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉	
Resistencia al envejecimiento térmico	Δ	Δ	x	x	x	Δ	Δ	Δ	Δ	x	x	x	x	Δ	Δ	☉	☉	☉	☉	☉	
Resistencia al descantillado del agregado (10°C)	^	☉	x	x	x	☉	☉	^	☉	^	^	^	^	^	x	☉	☉	☉	☉	☉	
Estabilidad dinámica (pass/mm)	☉	☉	Δ	Δ	x	☉	☉	☉	☉	☉	☉	Δ	Δ	Δ	Δ	☉	☉	☉	☉	☉	

* de referencia

[Tabla 5]

	Asfalto simple 60-80																
	Ejemplo 21*	Ejemplo 22*	Ejemplo 23*	Ejemplo 24*	Ejemplo 25*	Ejemplo 26*	Ejemplo 27*	Ejemplo 28*	Ejemplo 29*	Ejemplo 30*	Ejemplo 31*	Ejemplo 32	Ejemplo 33*	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo comparativo 2	Ejemplo comparativo 3	Ejemplo comparativo 4
	Polímero 19	Polímero 20	Polímero 21	Polímero 22	Polímero 23	Polímero 24	Polímero 25	Polímero 26	Polímero 17 – SBS	Polímero 17 – SBS	Polímero 17 + SBS	Polímero 29	Polímero 30	Polímero 15	Polímero 27	Polímero 28	Polímero 31
Asfalto																	
Punto de reblandecimiento (°C)	68	69	68	70	73	71	70	70	73	70	71	67	67	54	59	59	52
Viscosidad de fusión (mPa.s) (160°C)	606	588	535	560	667	571	603	531	644	571	599	388	422	351	582	522	366
Penetración (1/10 mm)	35	34	35	35	32	35	35	36	36	36	36	43	44	49	35	35	50
Elongación (cm) (15°C)	56	52	55	54	67	66	71	77	72	69	70	75	82	92	53	55	96
Estabilidad de almacenamiento a alta temperatura (°C)	2	2	3	3	2	2	2	2	4	4	4	3	5	8	3	2	9
Tiempo de disolución (h)	1.5	1.5	1.5	1.5	4	2	2.5	2	3	3	3	2	4	5	3.5	3	5.5
Trabajabilidad	○	⊗	⊗	⊗	○	○	○	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	×	×	⊗
Elongación a baja temperatura (cm) (5°C)	×	×	△	×	△	×	×	○	○	○	○	△	△	△	×	×	○
Recuperación después de tracción	△	○	○	○	×	○	○	⊗	⊗	○	⊗	⊗	×	×	○	○	×
Resistencia al envejecimiento térmico	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	×	×	○	○	×
Resistencia al descantillado del agregado (10°C)	○	○	△	△	×	○	△	⊗	○	○	○	×	×	×	×	×	×
Estabilidad dinámica (pass/mm)	○	○	△	○	△	○	○	⊗	○	○	○	△	×	○	○	○	○

Propiedades físicas

* de referencia

[Tabla 6]

		Ejemplo 34	Ejemplo 35	Ejemplo 36	Ejemplo comparativo 5
Componente		Polímero 1	Polímero 5	Polímero 13	Polímero 15
	Asfalto	Asfalto simple 60-80			
Propiedades físicas	Punto de reblandecimiento (°C)	95	90	105	86
	Viscosidad de fusión (mPa·s) (160°C)	1905	1814	2233	1775
	Penetración (1/10 mm)	30	32	28	36
	Elongación (cm) (15°C)	49	53	46	58
	Tiempo de disolución (h)	1.5	3	8	20

Aplicabilidad industrial

5

La composición de asfalto que comprende el polímero de la presente invención puede utilizarse en los campos de la pavimentación de carreteras, construcción de tejados o paneles impermeables al agua y sellantes, y puede utilizarse de manera particularmente conveniente en el campo de la pavimentación de carreteras.

REIVINDICACIONES

1. Polímero que comprende una unidad de monómero de dieno conjugado y una unidad de monómero aromático de vinilo, en el que el polímero presenta un bloque de polímero (A) que comprende principalmente una unidad de monómero aromático de vinilo y un bloque de polímero (B) que comprende una unidad de monómero de dieno conjugado y una unidad de monómero aromático de vinilo y presenta un espaciado de Bragg de 27 nm o mayor y 50 nm o menor, en el que:
 - (i) la tasa de hidrogenación de los dobles enlaces en la unidad de monómero de dieno conjugado es 30% en moles o superior y 90% en moles o inferior, y
 - (ii) en un espectro viscoelástico dinámico, el polímero presenta una parte superior de pico de tangente de pérdida ($\tan \delta$) en el intervalo de -55 a -10°C y el valor de la parte superior de pico es 0.7 o superior y 1.5 o inferior.
2. Polímero según la reivindicación 1, en el que un contenido de la unidad de monómero aromático de vinilo es 20% en masa o mayor y 60% en masa o menor.
3. Polímero según la reivindicación 1 o 2, en el que el contenido del bloque de polímero (A) es 10% en masa o mayor y 40% en masa o menor.
4. Polímero según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el contenido de una fracción polimerizada de monómero aromático de vinilo de cadena corta que comprende 2 a 6 unidades de monómero aromático de vinilo en el bloque de polímero (B) es 50% en masa o mayor sobre la base del contenido de la unidad de monómero aromático de vinilo en el bloque de polímero (B) definido como 100% en masa.
5. Polímero según la reivindicación 4, en el que un contenido de una fracción polimerizada de monómero aromático de vinilo de cadena corta en el bloque de polímero (B) es 70% en masa o mayor sobre la base del contenido de la unidad de monómero aromático de vinilo en el bloque de polímero (B) definido como 100% en masa.
6. Polímero según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que:

la unidad de monómero de dieno conjugado consiste en una unidad de monómero de dieno conjugado (a) derivada del enlace 1,2 y/o enlace 3,4 y una unidad de monómero de dieno conjugado (b) derivada de enlace 1,4, y

cuando un contenido total de la unidad de monómero de dieno conjugado se define como 100% en masa,

un contenido de unidad de monómero de alqueno (a1) con la unidad de monómero de dieno conjugado (a) hidrogenada es 10% en masa o mayor y 50% en masa o menor,

un contenido de unidad de monómero de alqueno (b1) con la unidad de monómero de dieno conjugado (b) hidrogenada es 0% en masa o mayor y 80% en masa o menor, y

la suma de los contenidos de una unidad de monómero de dieno conjugado no hidrogenada (a) y una unidad de monómero de dieno conjugado no hidrogenada (b) después de la hidrogenación es 0% en masa o mayor y 90% en masa o menor.
7. Polímero según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el polímero presenta un peso molecular medio en peso de 50000 o superior y de 400000 o inferior.
8. Polímero según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que el contenido de la unidad de monómero de dieno conjugado (a) derivada del enlace 1,2 y/o del enlace 3,4 es 10% en moles o superior y 50% en moles o inferior sobre la base del contenido total de la unidad de monómero de dieno conjugado.
9. Polímero según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que el polímero presenta un grupo funcional.
10. Composición de asfalto que comprende 0.5 partes en masa o más y 50 partes en masa o menos del polímero según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 y 100 partes en masa de asfalto.
11. Composición de asfalto según la reivindicación 10, que comprende:

0.5 partes en masa o más y 50 partes en masa o menos en el total del polímero según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 y un copolímero en bloque (α), y

100 partes en masa de asfalto, en la que

5 el copolímero en bloque (α) presenta por lo menos un bloque de polímero (A) que comprende principalmente una unidad de monómero aromático de vinilo y por lo menos un bloque de polímero (C) que comprende principalmente una unidad de monómero de dieno conjugado, y

10 un contenido del copolímero en bloque (α) es 15 a 85% en masa en la cantidad total del polímero según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 y copolímero en bloque X.

12. Composición de asfalto según la reivindicación 10 u 11, que comprende además 0.03 partes en masa o más y 3 partes en masa o menos de azufre y/o un compuesto de azufre sobre la base de 100 partes en masa del asfalto.