



(12) **PATENT**

(19) NO

(11) **315328**

(13) B1

(51) Int Cl⁷

C 08 L 95/00

Patentstyret

(21) Søknadsnr	19992410	(86) Int. inng. dag og søknadsnummer	1997.07.10, PCT/US97/12567
(22) Inng. dag	1999.05.20	(85) Videreføringsdag	1999.05.20
(24) Løpedag	1997.07.10	(30) Prioritet	1996.11.21, US, 754658
(41) Alm. tilg.	1999.07.20		
(45) Meddelt dato	2003.08.18		
(71) Patenthaver	Dow Global Technologies Inc, Washington Street, 1790 Building, Midland, MI 48674-0001, US		
(72) Oppfinner	James C. Stevens, Richmond, TX 77469, US Francis J. Timmers, Midland, MI 48642, US Arnold L. Gatzke, Midland, MI 48640, US Corwin J. Bredeweg, Midland, MI 48640, US Kevin W. McKay, White Bear Lake, MN 55110, US William A. Gros, Baton Rouge, LA 70817, US Charles F. Diehl, Lake Jackson, TX 77566, US		
(74) Fullmektig	Bryn Aarflot AS, 0104 Oslo		

(54) Benevnelse **Asfalt inneholdende interpolymerer modifisert med olefin/vinylidenaromatisk monomer**

(56) Anførte publikasjoner EP 416815, EP 338336, EP 9432

(57) Sammendrag

Bitumentyper kan blandes med interpolymerer fremstilt av minst ett olefin og minst én vinylidenaromatisk monomer og eventuelt minst ett dien. Interpolymerene fremstilt av monomerer som inneholder et dien er nye blandinger av materiale. Når interpolymerene fremstilt av monomerene som inneholder et dien blandes med bitumen, kan blandingene tverrbindes.

(

Foreliggende oppfinnelse angår blandingssammensetninger og en vandig dispersjon eller emulsjon som omfatter asfalt eller bitumen modifisert med interpolymere av olefiner, og vinyl- eller vinylidenaromatiske monomerer som kan anvendes til bruklegging, takteking eller som andre konstruksjonsmaterialer og som inneholder disse blandinger.

Anvendelse av petroleumrester så som asfalt som et brukleggingsmateriale og for andre konstruksjonsmaterialer er velkjent. Det er også velkjent å blande forskjellige polymere materialer i asfalten for å forbedre bestemte egenskaper. Polyolefiner er for eksempel blitt anvendt, men som påpekt i US-patent nr. 4 240 946, hvis lære er spesielt inkorporert heri som referanse, øker tilsetningen av slike polyolefiner viskositeten for slike blandinger ved arbeidstemperaturer, noe som gjør det nødvendig med spesielle blande- og homogeniseringsprosedyrer. Det er imidlertid et utpreget ønske å anvende slike polyolefiner, ettersom de hjelper til med å opprettholde asfaltens integritet når den eksponeres for forhøyede temperaturer, så som ved anvendelse for bruklegging, takteking eller som et annet konstruksjonsmateriale. Det ville være ønskelig dersom det ble oppdaget et materiale som ved tilsetning til bitumen ville utvide anvendelsestemperaturområdet for bitumen, gjøre bitumen stivere ved høye temperaturer under samtidig opprettholdelse av lavtemperaturfleksibilitet og anvendbare viskositeter. Det ville også være ønskelig dersom dette additiv ville være stabilt ved de høye temperaturer som forekommer under blandingen med bitumen og langtidslagring av blandingen.

Det ville i høy grad være ønskelig dersom polymerer var tilgjengelige som var kompatible med forskjellige asfaltblandinger og det ville videre være ønskelig dersom disse polymerene lett kunne blandes inn i asfalten ved agitering med bare lav skjærkraft.

Foreliggende oppfinnelse vedrører en blanding som omfatter en blanding (A) fra 80 til 99 vekt% av et bitumenmateriale; og (B) fra 1 til 20 vekt% av minst én interpolymere som omfatter (1) fra 20 til 80 vekt% polymerenheter avledet fra minst én vinyl- eller vinylidenaromatisk monomer og (2) fra 20 til 80 vekt% polymerenheter avledet fra minst ett alifatisk olefin med fra 2 til 10 karbonatomer.

Et annet aspekt ved foreliggende oppfinnelse vedrører en vandig dispersjon eller emulsjon som omfatter

(A) fra 90 til 99 vekt% (basert på de kombinerte vektmengder av A og B) av bitumenmateriale; og

(B) fra 1 til 10 vekt% (basert på de kombinerte vektmengder av A og B) av minst én interpolymer inneholdende fra 20 til 80 vekt% polymerenheter avledet fra minst én vinyl- eller vinylidenaromatisk monomer og fra 20 til 80 vekt% polymerenheter avledet fra minst ett alifatisk olefin med fra 2 til 10 karbonatomer;

dispergert i vann for å danne en vandig dispersjon eller emulsjon.

Foreliggende oppfinnelse kan omfatte, bestå av eller i hovedsak bestå av – alle eller bare en del av komponentene – forbindelser, substituentgrupper eller reaksjonstrinn. Komponenter, forbindelser, substituentgrupper eller reaksjonstrinn kan elimineres enkeltvis eller som flere av hvilke som helst to eller mer.

Betegnelsen "hydrokarbyl" betyr hvilke som helst alifatiske, cykloalifatiske, aromatiske, arylsubstituerte alifatiske, arylsubstituerte cykloalifatiske, alifatisk substituerte aromatiske, eller cykloalifatisk substituerte aromatiske grupper. De alifatiske eller cykloalifatiske grupper er fortrinnsvis mettede. Likeledes betyr betegnelsen "hydrokarbyloksy" en hydrokarbylgruppe med en oksygenbinding mellom gruppen og karbonatomet som den er bundet til.

Betegnelsen "interpolymer" anvendes her for å indikere en polymer hvor minst to forskjellige monomerer er polymerisert for å tilveiebringe interpolymeren.

Betegnelsen "hovedsakelig tilfeldig" i den hovedsakelig tilfeldige interpolymer som omfatter et α -olefin og en vinyl- eller vinylidenaromatisk monomer eller hindret alifatisk eller cykloalifatisk vinyl- eller vinylidenmonomer som anvendt her, betyr at fordelingen av monomerene av nevnte interpolymer kan beskrives ved hjelp av Bernoullis statistiske modell eller ved en første eller andre orden av Markovians statistiske modell, som beskrevet av J. C. Randall i POLYMER SEQUENCE DETERMINATION, Karbon-13 NMR Method, Academic Press, New York, 1977, s. 71-78. Fortrinnsvis inneholder den hovedsakelig tilfeldige interpolymer som omfatter et α -olefin og en vinyl- eller vinylidenaromatisk monomer ikke mer enn 15% av den totale mengde vinyl- eller vinylidenaromatisk monomer i blokker av vinyl- eller vinylidenaromatisk monomer på mer enn 3 enheter. Mer foretrukket var interpolymeren ikke kjennetegnet ved en høy grad av enten isotaktisitet eller syndiotaktisitet. Dette betyr at i ^{13}C -NMR-spektret av den hovedsakelig tilfeldige interpolymer bør topparealene som tilsvarer metylen- og metin-karbonatomene i hovedkjeden og som representerer enten meso-diad-sekvenser eller racemiske diad-sekvenser ikke overstige 75% av det totale toppareale av

metylen- og metin-karbonatomer.

Alle numeriske verdier angitt heri inkluderer alle verdier fra den laveste verdi til den høyeste verdi med tilvekster på én enhet, under den forutsetning at det er en skilnad på minst 2 enheter mellom en hvilken som helst lavere verdi og en hvilken som helst høyere verdi. Dersom det for eksempel angis at mengden av en komponent eller verdien for en prosessvariabel, så som for eksempel temperatur, trykk, tid og lignende, er f.eks. fra 1 til 90, fortrinnsvis fra 20 til 80, mer foretrukket fra 30 til 70, er det ment at verdier så som 15 til 85, 22 til 68, 43 til 51, 30 til 32 etc. er uttrykkelig regnet med i denne spesifikasjon. For verdier som er mindre enn én, anses én enhet på passende måte for å være 0,0001, 0,001, 0,01 eller 0,1. Disse er bare eksempler på det som spesifikt er tilsiktet og alle mulige kombinasjoner av numeriske verdier mellom den laveste verdi og den høyeste verdi som er spesifisert skal anses å være uttrykkelig angitt i denne søknad på lignende måte.

Blandingene ifølge foreliggende oppfinnelse er avhengige av sluttanvendelsesformålet. For anvendelse for taktèkking omfatter blandinger ifølge foreliggende oppfinnelse (A) fra 99 til 75, fortrinnsvis fra 90 til 75, mer foretrukket fra 85 til 90 vekt% av et bitumenmateriale, og (B) fra 1 til 25, fortrinnsvis fra 10 til 25, mer foretrukket fra 10 til 15 vekt% av minst én interpolymer som omfatter polymerenheter avledet fra minst én vinyl- eller vinylidenaromatisk monomer og polymerenheter avledet fra minst ett alifatisk olefin med fra 2 til 20 karbonatomer.

For brolegningsanvendelser omfatter blandinger ifølge foreliggende oppfinnelse (A) fra 90 til 99, mer foretrukket fra 94 til 97 vekt% av et bitumenmateriale, og (B) fra 1 til 10, fortrinnsvis fra 3 til 6 vekt% av minst én interpolymer som omfatter polymerenheter avledet fra minst én vinyl- eller vinylidenaromatisk monomer og polymerenheter avledet fra minst ett alifatisk olefin med fra 2 til 20 karbonatomer.

Betegnelsen "bitumen" kan generelt defineres som blandinger av hydrokarboner av naturlig eller pyrogen opprinnelse eller kombinasjoner av begge, ofte ledsaget av deres ikke-metalliske derivater, som kan være gassformige, flytende, halvfaste eller faste, og som vanligvis er løselige i karbondisulfid. For formålene med foreliggende oppfinnelse kan bitumen av en flytende, halvfast eller fast natur anvendes. Fra et kommersielt synspunkt er bitumen generelt begrenset til asfalter og tjære- og bektyper. En opplisting av forskjellige bitumenmaterialer som kan anvendes i foreliggende oppfinnelse inkluderer følgende:

- I. Asfalter

1. Petroleumasfalter

A. Direktereduserte asfalter

1. Atmosfærisk reduksjon eller reduksjon ved redusert trykk
2. Løsemiddelutfelt, så som med propan

5 B. Termiske asfalter, som rester fra krakkingoperasjoner på petroleum-materialer

C. Luft-blåste asfalter

1. Direkte-blåste
2. "Katalytisk"-blåste

10 2. Naturlige asfalter

A. Med mineralinnhold under 5%

1. Asfaltitter så som gilsonitt, grafamitt, og glansbek
2. Bermudez og andre naturlige avsetninger

B. Med mineralinnhold over 5%

- 15 1. Berg-asfalter
2. Trinidad og andre naturlige avsetninger

II. Tjærer og derivater

1. Rester fra koks-ovn-tørkede kulltjærer

- 20 A. Kulltjærer redusert til floatkvaliteter, som vei-tjære (RT = road tar) -kvaliteter for broleggingsformål
- B. Kulltjære-bektyper hvor reduksjon er gjennomført til mykningspunkt-kvaliteter

2. Rester fra andre pyrogene destillater så som fra vann-gass, tre, torv, ben, leirskifer, kolofonium, og fettsyrejærer.

25 Som det lett kan forstås av fagfolk på området, kan den vektmidlere molekylvekt for de forskjellige bitumentyper variere over et svært stort område, f.eks. fra 500 til 10 000. I tillegg vil mykningspunktet for de forskjellige asfalttyper også variere, så som fra 10°C til 205°C.

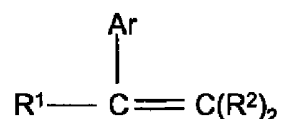
30 Av de mange typer asfalter som kan anvendes er petroleum og nativ ønsket, idet petroleum foretrekkes. Av petroleumasfaltene foretrekkes de termiske asfalter.

Interpolymerer som er egnet for blanding for å tilveiebringe blandingene omfattende foreliggende oppfinnelse inkluderer, men er ikke begrenset til, interpolymerer fremstilt ved å polymerisere ett eller flere olefiner med én eller flere

vinyl- eller vinylidenaromatiske monomerer.

Egnede olefiner inkluderer f.eks., de som inneholder fra 2 til 20, fortrinnsvis fra 2 til 12, mer foretrukket fra 2 til 9 karbonatomer. Slike olefiner er fortrinnsvis α -olefiner. Spesielt egnet er α -olefiner så som etylen, propylen, buten-1, 4-metylen-1-penten, heksen-1 og okten-1.

Egnede vinyl- eller vinylidenaromatiske monomerer inkluderer f.eks. de som er representert ved følgende formel:



hvor R^1 er valgt fra gruppen av radikaler bestående av hydrogen- og hydrokarbylradikaler med fra 1 til 6 karbonatomer, fortrinnsvis hydrogen eller metyl; hver R^2 er uavhengig valgt fra gruppen av radikaler bestående av hydrogen- og hydrokarbylradikaler med fra 1 til 6 karbonatomer, fortrinnsvis hydrogen eller metyl; og Ar er en fenygruppe eller en fenygruppe substituert med fra 1 til 5 substituenten valgt fra gruppen bestående av halogen, C_{1-4} -alkyl og C_{1-4} -halogenalkyl. Eksempler på mono-vinyl- eller -vinylidenaromatiske monomerer inkluderer styren, vinyltoluen, α -metylstyren, t-butylstyren, klorstyren, inklusive alle isomerer av disse forbindelser, og lignende. Monomerer som er spesielt egnet inkluderer styren og lavere alkyl- eller halogen-substituerte derivater derav. Foretrukne vinyl- eller vinylidenaromatiske monomerer inkluderer styren, α -metylstyren, de lavere alkyl- eller fenyling-substituerte derivater av styren, så som orto-, meta-, og para-metylstyren, de ring-halogenerte styrener, para-vinyltoluen eller blandinger derav, og lignende. En mer foretrukket mono-vinyl- eller vinylidenaromatisk monomer er styren.

I enkelte tilfeller kan det være ønskelig i tillegg til olefinet og de vinyl- eller vinylidenaromatiske monomerene å anvende én eller flere dienmonomerer i fremstillingen av interpolymerene anvendt som komponent (B) i foreliggende oppfinnelse. Spesielt egnede slike diener inkluderer de alifatiske diener så som f.eks. etylden-norbornen, piperylen, 7-metyl-1,6-oktadien, 1,4-heksadien, samt dimeren av cyklopentadien eller enhver kombinasjon derav. En foretrukket dienmonomer inkluderer eksemplvis etylden-norbornen. Disse monomerene er også egnet for anvendelse som dienmonomerer (komponent 3) i de hovedsakelig tilfeldige

interpolymerer ifølge foreliggende oppfinnelse.

Interpolymerene anvendt i foreliggende oppfinnelse som komponent (B) inneholder vanligvis fra 30 til 80, fortrinnsvis fra 40 til 75, mer foretrukket fra fra 50 til 75 vekt% polymerenheter avledet fra olefinmonomer; fra 20 til 80, fortrinnsvis
5 fra 25 til 60, mer foretrukket fra 25 til 50 vekt% polymerenheter avledet fra vinyl- eller vinylidenaromatisk monomer; og fra 0 til 20, fortrinnsvis fra 2 til 15, mer foretrukket fra 5 til 15 vekt% av en dienmonomer.

Dersom ett eller flere diener er inkludert i fremstillingen av interpolymerene anvendt som komponent (B) ifølge foreliggende oppfinnelse, fremstilles interpoly-
10 merene vanligvis med (1) fra 30 til 79, fortrinnsvis fra 45 til 75, mer foretrukket fra 40 til 70 vekt% av ett eller flere olefiner; (2) fra 20 til 70, fortrinnsvis fra 25 til 45, mer foretrukket fra 25 til 40 vekt% av én eller flere vinyl- eller vinylidenaromatiske monomerer; og (3) fra 1 til 20, fortrinnsvis fra 2 til 15, mer foretrukket fra 5 til 15 vekt% av én eller flere diener.

15 Spesielt nyttige interpolymerer anvendt i foreliggende oppfinnelse er hovedsakelig tilfeldige polymerer som inneholder polymerenheter eller eventuelt monomerenheter avledet fra etylen, polymerenheter avledet fra styren, og eventuelt monomerenheter avledet fra etyliden-norboren. Disse interpolymerer inneholder vanligvis (1) fra 30 til 80, fortrinnsvis fra 40 til 75, mer foretrukket fra 50 til
20 75 vekt% etylen; og (2) fra 20 til 80, fortrinnsvis fra 25 til 60, mer foretrukket fra 25 til 50 vekt% styrenmonomer, og eventuelt (3) etyliden-norboren i en mengde fra 1 til 20, fortrinnsvis fra 2 til 15, mer foretrukket fra 5 til 15 vekt%.

Under fremstilling av den hovedsakelig tilfeldige eller psuedo-tilfeldige interpolymer, komponent (B), noe som skal beskrives i det følgende, kan det danne
25 seg en mengde ataktisk vinyl- eller vinylidenaromatisk homopolymer på grunn av homopolymerisasjon av den vinyl- eller vinylidenaromatiske monomer ved forhøyede temperaturer. Jo høyere polymerisasjonertemperaturen generelt var, desto større er mengden av dannet homopolymer. Tilstedeværelsen av vinyl- eller vinylidenaromatisk homopolymer er generelt ikke skadelig for foreliggende oppfin-
30 nelses formål og kan tolereres. Den vinyl- eller vinylidenaromatiske homopolymer kan om ønsket separeres fra komponent (B), så som ved ekstraksjon med et egnet ekstraksjonsmiddel, aceton eller kloroform. For formålet med foreliggende oppfinnelse foretrekkes det at det i komponent (B) ikke er til stede mer enn 20 vekt%, basert på vekten av komponent (B), mer foretrukket mindre enn 10 vekt%,

vinyll- eller vinylidenaromatisk homopolymer.

Eksempler på egnede katalysatorer og fremgangsmåter for fremstilling av de hovedsakelig tilfeldige interpolymerer er beskrevet i US-patentsøknad med serienr. 545 403, inngitt 3. juli 1990 (EB-A-416 815); US-patentsøknad med serie-
5 nr. 702 475, inngitt 20. mai 1991 (EP-A-514 828); US-patentsøknad med serienr. 876 26S, inngitt 1. mai 1992, (EP-A-520 732); US-patentsøknad med serienr. 241 523, inngitt 12. mai 1994; samt US-patentsøknader: 5 055 438; 5 057 475; 5 096 867; 5 064 802; 5 132 380; 5 189 192; 5 321 106; 5 347 024; 5 350 723; 5 374 696 og 5 399 635, idet alle disse patenter og patentsøknader er inkorporert her
10 ved referanse.

Polymerisasjonen gjennomføres i henhold til kjente teknikker for Ziegler-Natta- eller Kaminsky-Sinn-type polymerisasjoner. Det vil si at monomeren(e) og katalysatoren bringes i kontakt ved en temperatur fra -30°C til 250°C , typisk ved forhøyede trykk. Polymerisasjonen gjennomføres under en inert atmosfære som
15 kan være en teppegass så som nitrogen, argon, hydrogen, etylen, etc. Hydrogen kan i tillegg anvendes for å regulere molekylvekt, noe som allerede er kjent på fagområdet. Katalysatoren kan anvendes som den er eller anbrakt på en egnet bærer så som aluminoksyd, MgCl_2 eller silisiumdioksyd for å tilveiebringe en heterogen katalysator på bærer. Et løsemiddel kan om ønsket anvendes. Egnede
20 løsemidler inkluderer toluen, etylbenzen og overskudd av vinyl- eller vinylidenaromatisk eller olefinisk monomer. Reaksjonen kan også gjennomføres under løsnings- eller oppslemmingsbetingelser, i en suspensjon under anvendelse av et perfluorert hydrokarbon eller en lignende væske, i gassfase, det vil si under anvendelse av en skiktreaktor, eller i en fastfase-pulverpolymerisasjon. En katalytisk
25 effektiv mengde av foreliggende katalysator og ko-katalysator er enhver mengde som på gunstig måte resulterer i polymerdannelse. Slike mengder kan lett bestemmes ved rutineforsøk utført av en fagmann. Foretrukne mengder katalysator og ko-katalysator er de som er tilstrekkelige til å tilveiebringe et ekvivalentforhold av addisjonspolymeriserbar monomer:katalysator på fra $1 \times 10^{10}:1$ til $100:1$, fortrinnsvis fra $1 \times 10^{10}:1$ til $500:1$, mest foretrukket $1 \times 10^{10}:1$ til $1\ 000:1$. Ko-katalysatoren anvendes generelt i en mengde som tilveiebringer et ekvivalentforhold av ko-katalysator:katalysator fra $10\ 000:1$ til $0,1:1$, fortrinnsvis fra $1\ 000:1$ til $1:1$.

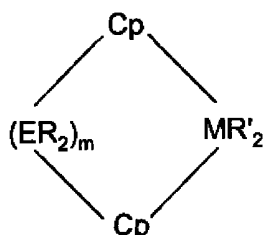
Det resulterende polymere produkt utvinnes ved filtrering eller annen egnet teknikk.

Også egnet er de hovedsakelig tilfeldige interpolymerene som har minst én α -olefin/vinylaromatisk/vinylaromatisk/ α -olefin-tetrade beskrevet i samtidig verserende søknad av Francis J. Timmers et al., inngitt 4. september 1996. Disse interpolymerer inneholder ytterligere signaler med intensiteter som er større enn tre ganger topp-til-topp-støyen. Disse signaler forekommer i det kjemiske skiftområdet 43,75–44,25 ppm og 38,0–38,5 ppm. Spesielt observeres hovedtoppene ved 44,1, 43,9 og 38,2 ppm. Et protontest-NMR-eksperiment indikere at signalene i det kjemiske skiftområdet 43,75–44,25 ppm er metinkarboner og signalene i området 38,0–38,5 ppm er metylenkarboner.

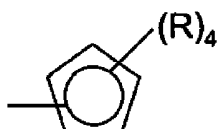
For å bestemme de kjemiske skiftene for karbon-13 NMR for disse interpolymerer anvendes følgende prosedyrer og betingelser. En løsning med 5 til 10 vekt% polymer fremstilles i en blanding bestående av 50 volum% 1,1,2,2-tetrakloretan- d_2 og 50 volum% 0,10 molar krom-tris(acetylacetonat) i 1,2,4-triklorbenzen. NMR-spektre tas opp ved 130°C under anvendelse av en invers-gjennomgangs dekopplings-sekvens (inverse gated decoupling sequence), en 90° puls-bredde og en pulsforsinkelse på fem sekunder eller mer. Spektrene refereres til det isolerte metylensignal for polymeren fastsatt ved 30 000 ppm.

Det antas at disse nye signaler skyldes sekvenser som involverer to hode-til-hale vinylaromatiske monomerer hvor det foran og etter følger minst én α -olefin-innføring, f.eks. en etylen/styren/styren/etylen-tetrade hvor styren-monomer-innføringene i nevnte tetrader skjer utelukkende på en 1,2 (hode til hale) måte. Det vil forstås av en fagmann på området at for slike tetrader som involverer en vinylaromatisk monomer annen enn styren og et α -olefin annet enn etylen, vil den etylen/vinylaromatiske monomer/vinylaromatiske monomer/etylen-tetrade vil være opphav til lignende karbon-13 NMR-topper, men med litt forskjellige kjemiske skift.

Disse interpolymerer fremstilles ved å gjennomføre polymerisasjonen ved temperaturer på fra -30°C til 250°C i i nærvær av slike katalysatorer som de som er representert ved formelen



hvor hver Cp uavhengig for hver forekomst er en substituert cyklopentadienyl-gruppe π -bundet til M; E er C eller Si; M er et gruppe-IV-metall, fortrinnsvis Zr eller Hf, mest foretrukket Zr; hver R er uavhengig i hvert tilfelle H, hydrokarbyl, silahydrokarbyl eller hydrokarbylsilyl, inneholdende inntil 30, fortrinnsvis fra 1 til 20, mer foretrukket fra 1 til 10, karbon- eller silisiumatomer; hver R' er uavhengig for hver forekomst H, halogen, hydrokarbyl, hydrokarbyloksy, silahydrokarbyl, hydrokarbylsilyl inneholdende inntil 30, fortrinnsvis fra 1 til 20, mer foretrukket fra 1 til 10, karbon- eller silisiumatomer, eller to R'-grupper kan sammen være et C₁₋₁₀-hydrokarbylsubstituert 1,3-butadien; m er 1 eller 2; og eventuelt, men fortrinnsvis, i nærvær av en aktiverende ko-katalysator. Spesielt inkluderer egnede substituerte cyklopentadienylgrupper de som er illustrert ved formelen:



hvor hver R uavhengig for hver forekomst er H, hydrokarbyl, silahydrokarbyl, eller hydrokarbylsilyl, inneholdende inntil 30, fortrinnsvis fra 1 til 20, mer foretrukket fra 1 til 10, karbon- eller silisiumatomer, eller to R-grupper danner sammen et toverdig derivat av slik gruppe. Fortrinnsvis er R uavhengig for hver forekomst (inklusive alle isomerer der det er egnet) hydrogen, metyl, etyl, propyl, butyl, pentyl, heksyl, benzyl, fenyl eller silyl eller (der det passer) er to slike R-grupper bundet sammen for å danne et sammensmeltet ringsystem så som indenyl, fluorenyl, tetrahydroindenyl, tetrahydrofluorenyl, eller oktahydrofluorenyl, eller hydrokarbylsubstituerte derivater av slike sammensmeltede ringsystem-forbindelser.

Spesielt foretrukne katalysatorer inkluderer f.eks. racemisk(dimetylsilandiyl-bis-(2-metyl-4-fenylindenyl))-zirkonium-diklorid, racemisk-(dimetylsilandiyl-bis-(2-metyl-4-fenylindenyl))-zirkonium-1,4-difenyl-1,3-butadien, racemisk-(dimetylsilandiyl-bis-(2-metyl-4-fenylindenyl))-zirkonium-di-C₁₋₄-alkyl, racemisk-(dimetylsilandiyl-bis-(2-metyl-4-fenylindenyl))-zirkonium-di-C₁₋₄-alkoksyd, eller enhver kombinasjon derav og lignende.

Additiver og hjelpestoffer kan inkorporeres i polymerene anvendt i foreliggende oppfinnelse for å tilveiebringe ønskede karakteristikk. Egnede additiver inkluderer pigmenter, UV-stabilisatorer, antioksydanter, esemidler, smøremidler, myknere, fotosensibilisatorer og blandinger derav.

Ved fremstillingen av kopolymerer som inneholder vinyl- eller vinylidenaromatiske monomerer er det ønskelig at det også anvendes en komonomer som er et α -olefin som ikke er spesielt sterisk hindret. Uten ønske om å være bundet til en spesiell teori, antas det at dette skyldes at det aktive sted blir overfylt med inkorporeringen av den hindrede vinylforbindelse, hvilket gjør det usannsynlig at en annen hindret vinylforbindelse kan komme inn i polymerisasjonen som den neste monomer i sekvensen. Etter inkorporering av ett eller flere olefiner andre enn en hindret vinylforbindelse blir det aktive sted igjen åpent for innlemming av en hindret vinylmonomer. På en begrenst basis kan imidlertid den vinyl- eller vinylidenaromatiske monomer eller sterisk hindrede vinylmonomer innføres i polymerkjeden i motsatt rekkefølge, dvs. slik at resultatet blir to metylengrupper mellom de substituerte polymerskjelett-andeler.

Fortrinnsvis har slike polymerer en molekylvekt (M_w) høyere enn 13 000, mer foretrukket høyere enn 20 000 og mest foretrukket høyere enn 30 000. Slike polymerer har også fortrinnsvis en smelteindeks (I_2), ASTM D-1238 prosedyre A, betingelse E, på under 125, mer foretrukket fra 0,01 - 100 og mest foretrukket fra 0,1 til 10.

Før polymerisasjon kan monomerene og eventuelle løsemidler renses ved vakuumdestillasjon og/eller bringes i kontakt med molekylsikter, silisiumdioksyd eller aluminiumoksyd for å fjerne urenheter. I tillegg kan det anvendes reaktive midler, så som trialkylaluminiumforbindelser, alkalimetaller og metall-legeringer, spesielt Na/K, for å fjerne urenheter.

Blandingene ifølge foreliggende oppfinnelse fremstilles ved å blande interpolymeren med bitumenmaterialet på den måte som måtte passe under anvendelse av det utstyr som normalt anvendes i broleggings-, taktekkings- og andre byggeprosjekter. Typisk holdes bitumenet ved en forhøyet temperatur, eksempelvis 150 til 180°C, mens den foreskrevne mengde hovedsakelig tilfeldig interpolymer males inn i bitumenet under anvendelse av en blander med høy skjærkraft (så som en Silverson som drives ved 3500 - 4000 omdr./min.). Etter det foreskrevne tidsforløp etterfølges blandingen med høy skjærkraft av blanding med lav skjærkraft ved den forhøyede temperatur i et foreskrevet tidsforløp (så som 30 minutter ved 300 omdr./min med en blander av skovltype). Alternativt kan blandingene ifølge foreliggende oppfinnelse fremstilles ved å blande interpolymeren med bitumenmaterialet ved temperaturer på 150 - 240°C, under anvendelse av

bare en blander av skovltype med lav skjærkraft. Komponent (B) av polymert materiale anvendes typisk som et oppdelt faststoff, men kan anvendes som en løsning, i et løsemiddel som f.eks. toluen, og som deretter blandes i smeltet asfalt. Eventuelt kan andre additiver blandes med blandingen så som fyllstoffer, f.eks. sand, grus og andre tilslag som vanligvis anvendes i slikt materiale.

Dersom interpolymerene anvendt som komponent (B) i foreliggende oppfinnelse inneholder en inkorporert dienmonomer, er det ofte ønsket og vanligvis foretrukket at det i blandingen anvendes et tverrbindende materiale, komponent (C), så som svovel og/eller et svovelholdig tverrbindende materiale så som, f.eks., metyltuader, tetrametyltiuramdisulfid, dimorfolinyldisulfid, dibutylxantogendisulfid eller hvilken som helst kombinasjon derav. Det foretrukne tverrbindingsmateriale er svovel.

Dersom et tverrbindende materiale anvendes i blandingen ifølge foreliggende oppfinnelse, er den anvendte mengde tverrbindemiddel (C) fra 1 til 20, fortrinnsvis fra 1 til 15, mer foretrukket fra 5 til 15 vekt%, basert på mengden av komponent (A).

Dersom det anvendes komponent (C) (et tverrbindende materiale), kan den forhåndsblendes med komponent (A), etterfulgt av blanding av det resulterende materiale med komponent (B), eller den kan blandes med en for-blanding av komponenter (A) og (B). Blanding utføres i begge tilfeller ved en temperatur på fra 130°C til 200°C, fortrinnsvis fra 150°C til 190°C, mer foretrukket fra 170°C til 180°C.

Blandinger av komponenter (A), (B) og (C) hvor komponent (B) er en hovedsakelig tilfeldig interpolymer med inkorporert dienmonomer, er fordelaktige på grunn av at over-tverrbinding av blandingen ikke er aktuelt, hvilket fører til tryg- gere drift. I blandinger hvor polymeradditivene f.eks. er i høy grad umettede SBS-triblokk-polymerer (styren/butadien/styren), vil overtilsetning av svovel resultere i et i høy grad tverrbundet gelert materiale som vil sette seg av (set up) i prosess-, lagrings- eller anvendelsesutstyret. De polymere komponenter ifølge foreliggende oppfinnelse vil bare tverrbindes til omfanget av umetthet (dvs. dieninnhold som lett kan reguleres under fremstilling), noe som muliggjør anvendelse av et over- skudd av svovel.

Det er videre blitt oppdaget at egnetheten av de hovedsakelig tilfeldige polymerer som komponent (B) for en spesiell anvendelse i foreliggende oppfin-

nelse i stor grad styres av en balanse mellom to egenskaper ved denne komponent, α -olefin-innhold og smeltindeks, I_2 . For hovedsakelig tilfeldige interpolymere av etylen/styren/dien innen de spesifiserte blandingerområdene, må materialer med høyt etyleninnhold generelt ha en relativt høy smeltindeks for kompatibilitet i blandingen, mens komponent (B) med et lavt etyleninnhold må ha en relativt lav smeltindeks for å opprettholde de andre nyttige egenskapene ved blandingen.

Blandingene ifølge foreliggende oppfinnelse kan anvendes i brolegging, taklegging, vanntette belegg og for lignende anvendelser.

De vandige dispersjoner eller emulsjoner ifølge foreliggende oppfinnelse kan fremstilles ved først å fremstille en varm blanding av interpolymere og bitumenmaterialet, etterfulgt av dispersjon av denne blanding i vann for å danne en vandig dispersjon eller emulsjon.

En annen metode for å fremstille dispersjonene eller emulsjonene ifølge foreliggende oppfinnelse er først å fremstille en dispersjon eller emulsjon av bitumenmaterialet i vann, etterfulgt av blanding med den tidligere dannede dispersjon eller emulsjon av interpolymere i vann.

Dispersjoner eller emulsjoner av bitumenmaterialer i vann er velkjente, og er kommersielt tilgjengelige.

Dispersjon eller emulsjoner av interpolymere i vann kan fremstilles som beskrevet av Walther et al. i US-patent 5 574 091, som er inkorporert her ved referanse.

De vandige dispersjoner av bitumenmateriale og interpolymere ifølge foreliggende oppfinnelse kan anvendes som forseglinger av skår og oppslemmingsforseglinger ved broleggingsanvendelser.

De følgende eksempler er illustrative for oppfinnelsen.

De følgende testprosedyrer anvendes for å bestemme de forskjellige egenskaper for interpolymere anvendt i blandingene og på blandingene.

Olefininnhold og vinyl- eller vinylidenaromatisk innhold

Blanding av de hovedsakelig tilfeldige interpolymere bestemmes under anvendelse av ^{13}C NMR-spektroskopi ved hjelp av prosedyrer beskrevet av Oliva et al. i *Macromolecules*, 1995 (28), s. 4665-4667 og Ren et al. i *Macromolecules*, 1995 (28), s 2588-2589 eller ved proton-NMR-spektroskopi.

Smelteindeks (I₂)

Bestemt i henhold til ASTM D-1238, prosedyre A, betingelse E.

Kompatibilitet

- 5 En del av polymer/bitumen-blandingen helles inn i et 2 mm x 42 mm aluminiumrør, og anbringes i en ovn med tvunget luft innstilt på 160°C i 72 timer. Røret tas ut av ovnen, får kjøle seg ned til omgivelsestemperatur og anbringes så i tørris. Når blandingen har nådd tørris-temperatur, skalles aluminiumrøret av fra blandingen og blandingen skjæres i halvdeler, noe som gir en topp og bunn.
- 10 Mykningspunktet bestemmes for topp- og bunnhalvdelene i henhold til ASTM D-3461-85. Dersom forskjellen i mykningspunktene ved toppen og bunnen er mer enn 2,5°C, bedømmes polymeren som inkompatibel i bitumenet.

Duktilitet

- 15 Bestemt i henhold til ASTM D-113-86.

Rutting-parameter

- Rutting-parameter (som $G^*/\sin d$) oppnås i henhold til prosedyrene til American Association of State Highway Transportation Officers (AASHTO)
- 20 provisional metode TP5.

Viskositet

Viskositet bestemmes i henhold til prosedyrene i ASTM D-4402-87.

25 EKSEMPEL 1**Fremstilling av interpolymerkomponenten (B), ES-1 til ES-10**

- Etylen/styren-interpolymerer og hovedsakelig tilfeldige interpolymerer av etylen/styren/etyliden-norbornen fremstilles under anvendelse av (tert-butyl-amido)di-metyl(tetrametyl- η^5 -cyklopentadienyl)silan-dimetyl-titan(+4)-katalysator og
- 30 tris(pentafluorofenyl)boran-kokatalysator i et én til én-forhold i henhold til den følgende generelle prosedyre. En to liters omrørt reaktor tilsettes de ønskede mengder av blandet alkanløsemiddel (Isopar-E, tilgjengelig fra Exxon Chemicals Inc.), styrenmonomer og eventuelt etyliden-norbornen. Dersom det anvendes hydrogen for regulering av molekylvekt, så skal det tilsettes til reaktoren ved

differensial-trykkeksponasjon (trykkforskjell indikert ved delta) fra en 75 ml tilsetningstank. Innholdet av reaktoren varmes opp til den ønskede temperatur, etterfulgt av metning med etylen ved det ønskede trykk. De ønskede mengder katalysator og kokatalysator blandes i Isopar-E eller toluen, og den resulterende løsning overføres til en katalysator-tilsetningstank og injiseres i reaktoren.

Polymerisasjon får fortsette med etylen ved behov. Ytterligere satser av katalysator og kokatalysator, dersom dette anvendes, fremstilles på samme måte, og tilsettes periodisk til reaktoren. Etter driftstiden tas polymerenløsningen ut av reaktoren og bråkjøles med isopropylalkohol. En hindret fenolantioksydant (IRGANOX™ 1010, tilgjengelig fra Ciba Geigy Corp.) settes til polymerløsningen. Flyktige stoffer fjernes fra polymerene i en vakuumovn ved 120°C i 20 timer. De hovedsakelig tilfeldige interpolymerer blir funnet å inneholde små mengder av amorf polystyren-homopolymer.

Fremstillingsbetingelsene for de hovedsakelig tilfeldige interpolymerer ES-1 til ES-10 er angitt i tabell 1.

Tabell 1

Fremstillingsbetingelser for de hovedsakelig tilfeldige interpolymerer

Beteg- nelse	Isopar- E (g)	Styren (g)	Etylen (MPa ^b)	ENB ^a (ml)	H ₂ (delta MPa ^b)	Temp. (°C)	Tid (min.)	Kataly- sator (µmol)	Utbytte (g)
ES-1	365	461	1,38	0	0	80	20	6,5	67,0
ES-2	361	454	1,21	0	0	80	20	7	63,5
ES-3	361	458	1,38	0	1,03	80	30	10	95,5
ES-4	361	458	1,38	0	0,689	90	30	12	90,0
ES-5	361	457	1,03	0	0,689	80	30	8	92,4
ES-6	361	461	1,38	0	1,38	100	32	19	103,9
ES-7	304	455	1,38	75	0,689	90	30	25	93,0
ES-8	369	450	1,55	0	0	80	20	4,5	59,8
ES-9	361	458	1,72	0	1,05	80	30	7	90,1
ES-10	361	461	1,72	0	1,38	80	30	8	96,4

a = etylden-norbornen (et dien)

20 b = Mega-Pascal

De hovedsakelig tilfeldige interpolymerer ES-11 til ES-12 fremstilles i henhold til følgende fremgangsmåte.

Polymer fremstilles i en 1415 liters, agitert, halv-kontinuerlig satsreaktor. Reaksjonsblandingen besto av ca. 946 liter av et løsemiddel som omfatter en blanding av cykloheksan (85 vekt%) & isopentan (15 vekt%) og styren. Før tilsetning renses løsemiddel, styren og etylen for å fjerne vann og oksygen. Inhibitoren i styrenet fjernes også. Inerte stoffer fjernes ved å skylle beholderen med etylen. Beholderen trykkreguleres deretter til en innstilt verdi med etylen. Hydrogen tilsettes for å regulere molekylvekt. Temperaturen i beholderen reguleres til den innstilte verdi ved å variere mantel-vanntemperaturen i beholderen. Før polymerisasjon oppvarmes beholderen til den ønskede driftstemperatur og katalysatorkomponentene titan: (N-1,1-dimetyletyl)dimetyl(1-(1,2,3,4,5-eta)-2,3,4,5-tetrametyl-2,4-cyklopentadien-1-yl)silanaminato))(2-)N)-dimetyl, CAS nr. 135072-62-7 og tris(pentafluorfenyl)bor, CAS nr. 001109-15-5, modifisert metylaluminoksan type 3A, CAS nr. 146905-79-5 flytreguleres på en basis med molforhold på hhv. 1/3/5, kombineres og settes til beholderen. Etter at polymerisasjonen er satt igang, får den fortsette med tilsetning etter behov av etylen til reaktoren for å opprettholde beholdertrykk. I enkelte tilfeller tilsettes hydrogen til topprområdet av reaktoren for å opprettholde et molforhold med hensyn til etylenkonsentrasjonen. Ved slutten av driften stoppes katalysatorstrømmen, etylen fjernes fra reaktoren, 1000 ppm Irganox* 1010 antioksydant tilsettes så til løsningen og polymeren isoleres fra løsningen De resulterende polymerer isoleres fra løsning enten ved avdrivning med vanddamp i en beholder eller ved anvendelse av en fordampningsekstruder. I tilfelle av det dampavdrevede materiale er det påkrevet med ytterligere bearbeiding i ekstruderlignende utstyr for å redusere restfuktighet og eventuelt ureagert styren.

Prøve-nr.	Tilført løsemiddel (kg)	Tilført styren (kg)	Trykk (kPa)	Temp. (°C)	Totalt tilsatt H ₂ (gram)	Driftstid (timer)	Polymer i løsning (vekt%)
ES-11	381	300	724	60	34	4,9	9,8
ES-12	114	599	276	60	23	6,5	18,0

Prøve-nr.	Smelte-indeks	Totalt styren i polymer (vekt%)	Talk-nivå (vekt)	Isolerings-metode
ES-11	1,0	48,3	<3,5	Vannd.avdr.
ES-12	1,8	81,6	<2,0	Vannd.avdr.

POE er en etylen/okten-kopolymer fremstilt på følgende måte.

Anvendt katalysator og kokatalysator

- 5 Titan: (N-dimetyletyl)dimetyl(1-(1,2,3,4,5-eta)-2,3,4,5-tetrametyl-2,4-cyklo-pentadien-1-yl)silanaminato))(2-)N)-dimetyl: CAS nr. 135072-62-7
 Tris(pentafluorfenyl)bor: CAS nr. 1109-15-5
 MMAO: CAS nr. 146905-79-5

10 Polymerisasjon

Etylen/okten-kopolymeren fremstilles ved en løsningspolymerisasjonsprosess under anvendelse av en godt blandet CSTR (tankreaktor med kontinuerlig omrøring = continuously stirred tank reactor) -reaktor. Hver polymer stabiliseres med 1250 ppm kalsiumstearat, 500 ppm IRGANOX™ 1076 og 800 ppm PEP Q.

- 15 Etylenet og hydrogenet (samt eventuelt etylen og hydrogen som resirkuleres fra separatoren, kombineres i én strøm før tilsetning til fortynningsblandingen, en blanding av C₈-C₁₀ mettede hydrokarboner, f.eks. ISOPAR™-E (tilgjengelig fra Exxon Chemical Company) og komonomeren 1-okten.

- Metallkomplekset og kokatalysatorene kombineres til en enkelt strøm, og 20 injiseres også kontinuerlig i reaktoren. Katalysatoren er som ovenfor; den primære kokatalysator er tri(pentafluorfenyl)boran, tilgjengelig fra Boulder Scientific som en 3 vekt% løsning i ISOPAR™ E blandet hydrokarbon; og den sekundære kokatalysator er modifisert metylalumoksan (MMAO type 3A), tilgjengelig fra Akzo Nobel Chemical Inc., som en løsning i heptan med 2 vekt% aluminium.

- 25 Metallkomplekset og kokatalysatoren gis tilstrekkelig oppholdstid til å reagere før innføring i polymerisasjonsreaktoren. Reaktortrykket holdes konstant ved 3,27 MPa overtrykk.

- Etter polymerisasjonen føres utgangsstrømmen fra reaktoren inn i en separator hvor den smeltede polymer skilles fra den/de ureagerte komonomer(er), det 30 ureagerte etylen, det ureagerte hydrogen og fortynnings-blandingsstrømmen, som

så resirkuleres for kombinerings med frisk komonomer, etylen, hydrogen og fortynningsmiddel for innføring i reaktoren. Den smeltede polymer blir deretter strengkuttet eller pelletisert, og etter at den er blitt avkjølt i et vannbad eller pelleteriseringsanlegg, samles de faste pelletter opp. Den følgende tabell beskriver polymeriseringsbetingelsene og egenskapene for den resulterende polymer.

Tilførselshastighet for frisk etylen (kg/time)	31,30
Tilførselshastighet for samlet etylen (kg/time)	34,93
Tilførselshastighet for friskt okten (kg/time)	23,59
Tilførselshastighet for samlet okten (kg/time)	54,43
Total oktenkonsentrasjon (vekt%)	11,5
Tilførselshastighet for friskt hydrogen (standard cm ³ /min.)	0
Tilførselshastighet for løsemiddel og okten (kg/time)	474,46
Omdannelsesgrad for etylen (vekt%)	75,6
Reaktortemperatur (°C)	98
Tilførselstemperatur (°C)	15
Katalysatorkonsentrasjon (ppm)	79
Strømningshastighet for katalysator (kg/time)	0,108
Konsentrasjon av primær kokatalysator (ppm)	2288
Strømningshastighet for primær kokatalysator (kg/time)	0,120
Konsentrasjon av sekundær kokatalysator (ppm)	698
Strømningshastighet for sekundær kokatalysator (kg/time)	0,062
Produktdensitet (g/cm ³)	0,860
Smelteindeks for polymer (I ₂ ved 190°C)	13

Etylen/okten-kopolymeren har en densitet på 0,860 oppnådd i henhold til ASTM 792, en I₂ på 13, oppnådd i henhold til ASTM D-1238; og I₁₀ på 92,25 oppnådd i henhold til ASTM D-1238; et okteninnhold på 43 vekt% (15,9 mol).

Ublandet Baytown AC-10-bitumen er tilgjengelig fra Exxon.

Tabell 2 angir egenskapene for de forskjellige polymerer anvendt i blandingene.

Tabell 2

Polymeregenskaper

Polymer- betegnelse	Styreninnhold		Smelte- indeks (I ₂)
	Vekt%	Mol%	
ES-1	36,4	13,4	0,05
ES-2	39,7	15,1	0,08
ES-3	36,3	13,3	0,49
ES-4	32,0	11,2	1,08
ES-5	42,6	16,7	0,51
ES-6	34,3	12,3	7,12
ES-7*	35,3	14,9	10,15
ES-8	32,9	11,7	< 0,05
ES-9	26,5	8,8	0,64
ES-10	27,7	9,4	1,73
ES-11	48,3	20,1	1,28
ES-12	81,6	54,4	1,30

**Interpolymer ES-7 inneholder 35,3 vekt% (14,9 mol%) styren, 50,9 vekt% (80 mol%) etylen og 13,8 vekt% (5,1 mol%) etyliden-norboren.

5

Fremstilling av bitumen/polymer-blandingene

Exxon Baytown AC-10 bitumen oppvarmes og holdes ved 170° til 180°C samtidig som 3,5 vekt% (basert på afalt + polymer) polymert materiale males inn i bitumenet under anvendelse av en Silverson LD-4-blandeinnretning med høy skjærkraft som drives ved 3500 - 4000 omdr./min.. Tredve minutter blanding med høy skjærkraft etterfølges av 30 minutter blanding med lav skjærkraft ved 170° til 180°C under anvendelse av blandeinnretning av skovltype som drives ved 300 omdr./min. Dersom polymeren skal svovel-tverrbindes, tilsettes 0,5 vekt% svovel til den polymere bitumenblanding ved dette punkt, og blandingen blandes med lav skjærkraft i det foreskrevne tidsforløp.

15

Tabell 3 angir egenskapene ved polymerprøvene samt egenskapene for blandingen.

Tabell 3

Egenskaper ved polymer- og asfaltblanding i Exxon Baytown AC-10-asfalt

Prøvebetegnelse	Polymer			Blanding					
	Type	I ₂	Styren (vekt%)	Polymer i blanding (%)	Viskositet ^a @ 135°C (cps/Pa-s)	S.H. R.P. ^b (G*/sin δ)	Mykningspunkt (topp/bunn); °C	Kompatibilitet	Duktilitet (4°C cm)
1	ES-1	0,05	36,4	3,5	3035/3,035	5390	71,5/70,9	ja	32,5
2	ES-2	0,08	39,7	3,5	3485/3,485	3790	63,9/63,8	Ja	35,3
3	ES-3	0,49	36,3	3,5	1240/1,240	2710	69,8/63,8	Ja	36,4
4	ES-4	1,08	32,0	3,5	1193/1,193	2610	76,1/73,9	Ja	26,6
5	ES-5	0,51	42,6	3,5	1208/1,208	3080	54,6/53,2	Ja	28,9
6	ES-6	7,12	34,3	3,5	650/0,650	3000	64,3/64,3	Ja	27,1
7	ES-11	1,28	48,3	3,5	920/0,920	2392	51,9/51,9	Ja	24,8
8	ES-12	1,30	81,6	3,5	430/0,430	1667	47,2/47,3	Ja	7,0
A**	Ingen	ia ^c	ia ^c	0	280/0,280	919	ia ^c	ia ^c	7,5
B**	ES-8	<0,05	32,9	3,5	3105/3,105	3560	76,6/71,8	Nei	36,7
C**	ES-9	0,64	26,5	3,5	1350/1,350	2780	80,2/75,6	Nei	21,1
D**	ES-10	1,73	27,7	3,5	990/0,990	ib ^a	81,3/74,1	Nei	
E**	POE	13	ia ^c	3,5	650/0,650	2410	52,7/49,8	Nei	7,3

** Ikke et eksempel i henhold til foreliggende oppfinnelse

a Brookfield-viskositet

5 b S.H.R.P. = Strategic Highway Research Program, rutting-parameter

c ia = ikke anvendbar

d ib = ikke bestemt

10 Tabell 3 viser at ikke alle hovedsakelig tilfeldige interpolymerer av etylen/styren er egnede som asfaltmodifiseringsmidler. Alle hovedsakelig tilfeldige interpolymerer av etylen/styren som er kompatible med asfalten viser faktisk forbedrede egenskaper i forhold til den umodifiserte AC-10-asfalt (prøve A, ingen polymer).

15 Ved å anvende en polymer som har en smelteindeks som er for lav blir kompatibiliteten skadelidende (se prøve B). Uten ønske om å være bundet til en spesiell teori, antas det at molekylvekten for det polymere modifiseringsmiddel styrer dette fenomen. Når smelteindeksen avtar, øker polymerens molekylvekt sammen med blandingens ytelsesegenskaper. En polymer med en molekylvekt som er for høy resulterer i en inkompatibel polymer-asfaltblanding.

I tabell 3 kan det sees at styreninnhold i de hovedsakelig tilfeldige interpolymerer av etylen/styren også er en viktig variabel, ettersom den regulerer ytelseegenskapene for blandingene og kompatibilitetene for de polymere modifieringsmidler i asfalten. Ved lavere styreninnhold viser hovedsakelig tilfeldige polymerer med komparable smelteindekser forbedrede blandingsytelseegenskaper, som indikert ved rutting-parameteret (S.H.R.P.), mykningspunkteter og duktilitet (sammenlign blanding 3 med blanding 5 og blanding 7 med blanding 8). Når imidlertid styreninnholdet blir for lavt, blir kompatibiliteten skadelidende (sammenlign blanding 3 og 5 med C).

Fremstilling av tverrbundet bitumen - ES-prøveblandinger

Exxon Baytown AC-10 bitumen oppvarmes og holdes ved 170°C samtidig som 3,5 g (vekt) av den angitte mengde av hovedsakelig tilfeldig interpolymer eller polymert materiale for sammenligningsformål males inn i bitumenet under anvendelse av en Silverson modell blandeinnretning. Temperaturen opprettholdes ved 160°C og 0,5 vekt% (basert på asfalt + polymer + svovel) svovel settes til polymer-bitumenblandingen ved dette punkt, og blandingen blandes med lav skjærkraft i det foreskrevne tidsforløp.

Tabell 4 angir blandetider, egenskaper for den ikke-tverrbundne og tverrbundne blanding og polymeren anvendt som komponent (B).

Tabell 4
Egenskaper for tverrbundet asfaltblanding

Blandingsbetegnelse	Polymer i blanding		Svovelblandingstid (min.)	Viskositet ^a (cps @ 135°C)	Mykningspunkt (°C)	S.H.R.P. (G*/sin δ)
	Type	Vekt%				
XLB-1	ES-7	3,5	0 ^b	568	47,5	1610
XLB-2	ES-7	3,5	30	670	48,9	1920
XLB-3	ES-7	3,5	180	i.b. ^b	i.b. ^b	3580

a Brookfield-viskositet

b Ingen tverrbinding

c Ikke bestemt

Tabell 4 viser virkningen av å svoveltverrbinde asfaltpolymer-blanding. Et lavere nivå av tverrbinding fører til både en økning i blandingens myknings-

punkt og en økning i rutting-parameteret (S.H.R.P.), sammenlign XLB-1 med XLB-2. Lengre tverrbindingstider fører til øket tverrbinding som det fremgår av en gunstig økning i rutting-parameteret (S.H.R.P.), sammenlign XL-2 og XL-3. Begge tverrbundne blandinger, XLB 2 & XLB-3, har et forbedret rutting-parameter (S.H.R.P.) sammenlignet med den ikke-tverrbundne blanding, XLB-1.

EKSEMPEL 2

Fremstilling av E/S-interpolymerer med betegnelsene ES-13, -14, -15, -17, -18 & -19

Reaktorbeskrivelse

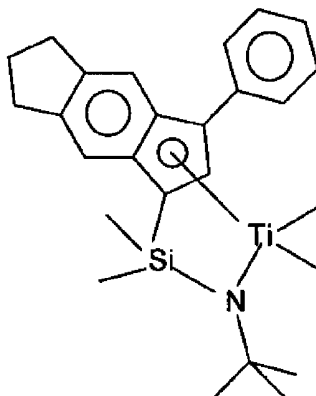
Enkeltreaktoren var en olje-ommantlet 22,7 liters tankreaktor i form av en autoklav med kontinuerlig omrøring (CSTR = continuously stirred tank reactor). En magnetisk koplet agitator med Lightning A-320 skovl står for blandingen. Reaktoren ble full av væske ved 3275 kPa. Prosess-strømmen kom inn i bunnen og gikk ut ved toppen. En varmeoverføringsolje ble sirkulert gjennom reaktorens mantel for å fjerne noe av reaksjonsvarmen. Etter utgangen fra reaktoren var det anbrakt en mikrobevegelse-strømningsmåler som målte strømmingen og densiteten for løsningen. Alle røriedninger ved reaktorens utgang ble behandlet (traced) med 344,7 kPa vanndamp og isolert.

20

Katalysatorkomponenter

Polymer- betegnelse	Titanforbindelse (katalysatortype)	Borforbindelse (kokatalysator)		MMAO (sekundær kokatalysator) Al/Ti- forhold
		Type	Bor/Ti- forhold	
ES-13	A ^a	A ^c	1,25	10
ES-14	A ^a	A ^c	1,25	10
ES-15	A ^a	A ^c	1,25	10
ES-17	B ^b	A ^c	1,25	6
ES-18	B ^b	A ^c	1,25	6
ES-19	B ^b	A ^c	1,25	6

a har den følgende struktur



b (t-butylamido)dimetyl(tetrametylcyklopentadienyl)silantitan(II)-1,3-pentadien

c) en blanding av langkjede ammoniumboratsalter (C18-C22)

5 Fremgangsmåte

Etylbenzen-løsemiddel ble tilført mini-anlegget ved 207 kPa. Tilførselen til reaktoren ble målt ved hjelp av en Micro-Motion massestrømningsmåler. En diafragma-pumpe med variabel hastighet regulerte tilførselsmengden. Ved utgangen av løsemiddelpumpen ble det tatt ut en sidestrøm for å tilveiebringe skyllestømmer for katalysator-injeksjonsrørledningen (0,45 kg/time) og reaktorens agitator (0,34 kg/time). Disse strømmer ble målt med differensialtrykk-strømningsmålere og regulert ved manuell justering av mikrostrømnings-nåleventiler. Ikke-inhibert styrenmonomer ble ført til mini-anlegget ved 207 kPa. Tilførselen til reaktoren ble målt ved hjelp av en Micro-Motion massestrømningsmåler. En diafragma-pumpe med variabel hastighet regulerte tilførselsmengden. Styrenstrømmene ble blandet med den gjenværende løsemiddelstrøm. Etylen ble tilført mini-anlegget ved 4 137 kPa. Etylenstrømmen ble målt ved hjelp av en Micro-Motion-massestrømningsmåler like før Research-ventilen som regulerer strømmen. En Brooks strømningsmåler/regulatorer ble anvendt for å bringe hydrogen inn i etylenstrømmen ved utgangen av etylen-reguleringsventilen. Etylen/hydrogenblandingen forenes med løsemiddel/styren-strømmen ved omgivelsestemperatur. Temperaturen for løsemidlet/monomeren idet det/den kommer inn i reaktoren ble senket til -5°C ved hjelp av en veksler med -5°C glykol i mantelen. Denne strøm kom inn i bunnen av reaktoren. Trekomponent-katalysatorsystemet og dets løsemiddel-skylling kommer også inn i reaktoren ved bunnen, men gjennom en annen inngang enn mono-

merstrømmen. Fremstilling av katalysatorkomponentene fant sted i en hanskeboks med inert atmosfære. De fortyndede komponentene ble anbrakt i nitrogenpolstrede sylindere og tilført katalysator-driftstankene i prosessområdet. Fra disse driftstanker ble katalysatoren trykket opp med stempelpumper og strømmen ble målt ved hjelp av Micro-Motion massestrømningsmålere. Disse strømmer forenes med hverandre og katalysator-skylle-løsemidlet like før inngang gjennom en enkelt injeksjonsrørledning inn i reaktoren.

Polymerisasjonen ble stoppet med tilsetning av katalysatorødelegger (vann blandet med løsemiddel) inn i reaktor-produktrørledningen etter mikrobevegelsesstrømningsmåleren for måling av løsningsdensiteten. Andre polymeradditiver kan tilsettes sammen med katalysatorødeleggeren. En statisk blander i rørledningen tilveiebringer dispersjon av katalysatorødeleggeren og additivene i strømmen som kom ut av reaktoren. Denne strøm gikk deretter inn etter-reaktoroppvarmere som tilveiebringer ytterligere energi for løsemiddelfjernings-flashen. Denne flash fant sted når avløpet kom ut fra etterreaktorvarmeren og trykket ble satt ned fra 3 275 kPa til ~250 mm absolutt trykk ved reaktor-trykkreguleringsventilen. Denne flashede polymer ble ført inn i en varmolje-ommantlet fordampner (devolatilizer). Omtrent 85% av de flyktige stoffer ble fjernet fra polymeren i fordampneren. De flyktige stoffer går ut ved toppen av fordampneren. Strømmen ble kondensert med en glykolommantlet veksler, gikk inn i sugedelen av en vakuumpumpe og ble ført ut til en glykolommantlet beholder for separasjon av løsemiddel og styren/etylen. Løsemiddel og styren ble fjernet fra bunnen av beholderen og etylen fra toppen. Etylenstrømmen ble målt ved hjelp av en Micro-Motion massestrømningsmåler og analysert med henblikk på sammensetning. Målingen av utluftet etylen pluss en beregning av de oppløste gasser i løsemiddel/styren-strømmen ble anvendt for å beregne etylenomdannelsen. Polymeren fraskilt i fordampneren ble pumpet ut med en tannhjulspumpe til en ZSK-30 fordampnings-vakuumelekstruder. Den tørre polymer går ut av ekstruderen som en enkelt streng. Denne streng ble avkjølt under gjennomtrekking i et vannbad. Overskuddsvannet ble blåst fra strengen med luft og strengen ble kuttet til pelleter med en strengkutter.

Polymer- beteg- nelse	Reaktor- temp. (°C)	Løsemid- delstrøm (kg/time)	Etylen- strøm (kg/time)	Hydrogen- strøm SCCM*	Styren- strøm (kg/time)	Omdan- nelse av utventilert
ES-13	90,2	13,57	1,32	20,9	4,09	91,9
ES-14	84,1	12,89	1,04	16,0	4,77	92,8
ES-15	73,7	6,13	0,54	9,0	5,45	87,1
ES-17	73,6	3,55	0,68	2,7	5,45	82,5
ES-18	90,6	10,62	0,91	2,8	6,35	85,6
ES-19	105,2	13,21	1,36	5,0	4,09	89,0

* standard kubikkcentimeter pr. minutt

Fremstilling av E/S-interpolymer med betegnelse ES-16

Samme fremgangsmåte som for fremstilling av ES-11 & 12 i eksempel 1.

- 5 Dataene er vist i følgende tabell.

Prøve- nr.	Tilført løsemiddel (kg)	Tilført styren (kg)	Trykk (kPa)	Temp. (°C)	Totalt tilsatt H ₂ (g)	Driftstid (timer)	Polymer i løsning (vekt%)
ES-16	114	599	290	60	0	2,8	11,5

Prøve- nr.	Smelte- indeks	Totalt styren i polymer (vekt%)	Talknivå (vekt%)	Isolasjons- metode
ES-16	0,18	81,7	<2,5	Vannd.avdr.

Karakteristikkene for polymerene er angitt i tabell 5.

Tabell 5

Polymer- betegnelse	Styren (vekt%)		Smelteindeks (I ₂) (g/10 min.)	Prosent aPS ^c
	Totalt ^a	Polymer ^b		
ES-13	44	43	1,0	<3
ES-14	57,2	56	1,08	<3
ES-15	~75	68,2	1,16	<10
ES-16	81,7	72,5	0,18	8,6
ES-17	56,5	51	0,4	~9
ES-18	46,5	37	0,6	13
ES-19	31	23,4	1,08	7,5

a Mengde styren i kopolymer pluss mengde styren i ataktisk polystyren

b Mengde styren i kopolymer

c Mengde ataktisk polystyren i polymer fremstilt i reaktor

5

Kompatibilitet for E/S-interpolymerer i asfalt

Asfalt finnes i naturlig form eller kan oppnås som et biprodukt av råolje-raf-
finering. Sammensetningen av råoljer og naturlige asfalter har en stor variasjons-
bredde avhengig av den geografiske opprinnelse. Som et resultat har ethvert
10 asfaltmateriale, enten det er fremstilt eller naturlig, fysiske kjennetegn som er
markert forskjellig fra alle andre.

På grunn av asfalters kjemiske kompleksitet er det ikke mulig å forutsi den
gjensidige påvirkning/kompatibilitet for asfalttypen med en polymer eller andre
modifiseringsmidler basert utelukkende på dens kjemiske sammensetning. Det er
15 derfor av de samme grunner heller ikke mulig å forutsi vekselvirkningen av asfal-
ten med en polymer eller andre modifiseringsmidler basert på de molekylære
karakteristikker (asfaltener, aromatiske stoffer, mettede forbindelser, harpikser)
som vanligvis tidligere ble anvendt for å karakterisere asfalter.

For bedre å kunne definere det ideelle område for interpolymer-sammen-
20 setning for å oppnå god kompatibilitet med en rekke forskjellige asfaltblandinger,
ble det fremstilt blandinger med 4% interpolymer (prøver ES-13 til ES-19) for hver
av de følgende asfalter.

I kompatibilitetstesten var de forskjellige anvendte asfalter som følger:

Citgo AC-10	En asfalt fremstilt av råolje fra Venezuela, fremstilt av Cities Service Company.
Murphy 120-150	En asfalt fremstilt av råolje fra Nord-vest-Kanada, fremstilt av Murphy Oil Co.
5 Fina AC-10	En asfalt fremstilt av råolje fra West Texas Sour Crude (WTS), fremstilt av FINA Oil & Chemical Co.
DS AC-10	En asfalt fremstilt av råolje fra West Texas Intermediate (WTI), fremstilt av Diamond Shamrock.
10 Marathon DC-10	En asfalt fremstilt av tung arabisk råolje, fremstilt av Marathon Oil Co.
Conoco AC-10	En asfalt fremstilt av sur råolje fra Wyoming (WY), fremstilt av Conoco Oil Co.

For alle interpolymer-prøver vist i tabell 6 ble blandingene med asfalt fremstilt ved å anvende lav-skjærkraft agitator av skovltype og blande i 2 timer ved 15 232°C. For SBS-prøven, vist i tabell 6, ble blandingen med asfalt fremstilt ved å blande ved hjelp av en høy-skjærkraft Silverson blander i 2 timer ved 190°C. Blandere som gir høy skjærkraft anvendes typisk kommersielt for blanding av SBS-polymerer i asfalt. SBR-prøven, vist i tabell 6, ble blandet med asfalt under anvendelse av en lavskjærkraftsagitator av skovltype og blanding i 1 time ved 163°C.

20 Kompatibilitet for blandinger polymer/asfalt ble bestemt i henhold til prosedyren skissert i det foregående. Verdiene vist i tabell 6 er forskjellen i mykningspunktene ved toppen av blandingen versus bunnen av blandingen. En lav mykningspunktforskjell er ønskelig desired, hvor verdier på rundt 10 grader F eller mindre er foretrukket. En stor forskjell i mykningspunkter indikerer separasjon av 25 polymeren fra asfalten, noe som ikke er ønskelig. Resultatene av kompatibilitetstesten er vist i tabell 6.

Tabell 6

Poly mer		Forskjeller i mykningspunkter, topp/bunn											
Be- teg- nelse	Sty- ren i E/S (vekt %)	Venez. Citgo AC-10 (°C)		Kanadisk Murphy 120- 150 (°C)		WTS Fina AC-10 (°C)		WTI DS AC-10 (°C)		Arabisk tung Marathon AC-10 (°C)		WY sur Conoco AC-10 (°C)	
		°F	°C	°F	°C	°F	°C	°F	°C	°F	°C	°F	°C
ES-19	23,4	51	28,3	52	28,9	57	31,7	42	23,3	59	32,8	44	24,4
ES-18	37	13	7,2	23	12,9	0	0	3	1,7	15	8,3	2	1,1
ES-13	43	1	0,6	9	5,0	1	0,6	1	0,6	5	2,8	20	11,1
ES-17	51	8	4,4	8	4,4	4	2,2	9	5,0	10	5,6	10	5,6
ES-14	56	19	10,6	7	3,9	4	2,2	0	0	6	3,3	23	12,8
ES-15	68,2	51	28,3	2	1,1	1	0,6	4	2,22	21	11,7	34	18,9
ES-16	72,5	41	22,8	78	43,3	4	2,2	4	2,22	88	48,9	89	49,4
SBS*	-	55		13		3		7		9		57	
SBR*	-	82		85		5		133		88		82	

*ikke et eksempel ifølge oppfinnelsen

Granskning av dataene viser at interpolymerprøver med vekt% styren i
 5 37-56%-området (ES-18, ES-13, ES-17, og ES-14) hadde den beste kompatibi-
 litet for det store område av testede asfalttyper. Prøve ES-19 med en relativt lav
 vekt% styren på bare 23,4% hadde en svært dårlig asfalt-kompatibilitet. På lig-
 nende måte oppviste prøver ES-15 og ES-16, som begge hadde en relativt høy
 vekt% styren på henholdsvis 68,2% og 72,5%, relativt dårlig kompatibilitet i
 10 mange av de testede asfalter.

Det bør også bemerkes at interpolymerprøvene ES-18, ES-13, ES-17 og
 ES-14 også oppviste utmerket kompatibilitet over denne store bredde av asfalter, i
 sammenligning med både SBS- og SBR-prøvene. SBS og SBR finner begge vid-
 15 stakt kommersiell anvendelse for modifikasjon av asfalt, men krever ofte anven-
 delse av kompatibilitetsmidler, så som oljer, for at det skal oppnås en lagrings-
 stabil blanding. Dataene i tabell 6 indikerer at det i mange tilfeller bør være mulig
 å oppnå en lagringsstabil asfalt/interpolymer-blanding uten anvendelse av ytter-
 ligere kompatibiliseringsmidler.

Det faktum at interpolymerene kunne blandes inn i asfalten uten anvendelse av en høyskjærkraft-blander er også fordelaktig, ettersom dette i betydelig grad reduserer kapitalkostnadene for utstyr i et blandingsanlegg.

5 **Strategisk motorvei-forskningsprogram (SHRP = Strategic Highway Research Program) superbrolleggings-rangeringer (Superpave Ratings)**

Kvalitetsrangering av superbrollegging ble bestemt under anvendelse av de følgende testmetoder:

1. Dynamisk skjærkraft reometer (Dynamic Shear Rheometer) - AASHTO Method TP-5.
2. Rullende tynnfilm-ovnstest (Rolling Thin Film Oven Test) - AASHTO Method T-240.
3. Trykk-aldringsbeholder (Pressure Aging Vessel) - AASHTO Method PP1.
4. Bøyestråle-reometer (Bending Beam Rheometer) - AASHTO Method TP-1.
5. Brookfield smelteviskositet (Brookfield Melt Viscosity) - ASTM D-4402.
6. Flammepunkt (Flashpoint) - AASHTO Method T-48.

Bedømmelsesverdiene for de forskjellige etylen/styren-interpolymer asfaltkombinasjoner er angitt i tabell 7. Høye og lave servicetemperaturer i °C er indikert hvor den første verdi har et positivt tall og den andre verdi et negativt tall; en service-rangering på 70-22 står for en høytemperatur-rangering på 70°C og en lav service-temperatur på -22°C. (Temperaturmålinger er bare gjort i trinn på 6°C, som foreskrevet i "SHRP Superpave protocol". Således vil en høytemperaturrangering på 76 være mer ønskelig enn en rangering på 70, mens en lavtemperaturrangering på -28 ville være mer ønskelig enn en rangering på -22.

Generelt viser verdiene i tabell 7 at superbrolleggingsklasse-rangering for de interpolymermodifiserte asfalter var lik, eller i mange tilfeller bedre enn superbrolleggingsklasse-rangeringen for den tilsvarende asfalt modifisert med SBS eller SBR, som representerer polymerer som nå blir anvendt kommersielt. I tillegg kan de sees at prøve ES-15 med 68,2 wt % styren ga dårligere superbrolleggingsklasse-rangering sammenlignet med de andre interpolymerprøver.

Tabell 7

Polymer		Rangering av superbrogging ^a					
Beteg- nelse	Styren i E/S (%)	Kanadisk Murphy 120-150	WTS Fina AC-10	WTI DS AC-10	Arabisk tung Marathon AC-10	Venez. Citgo AC-10	WY sur Conoco AC-10
Ingen*	-	58-22	58-16	58-22	58-28	64-28	58-28
ES-19	23,4	72-28	70-22	70-22	76-22	76-22	76-22
ES-18	37	70-28	70-22	70-22	76-28	76-28	76-28
ES-13	43	70-22	70-22	70-22	76-28	76-22	76-22
ES-17	51	70-22	70-22	64-22	76-28	76-28	76-22
ES-15	68,2	64-22	64-22	64-22	70-22	70-22	70-22
SBR ^a	-	70-22	64-28	64-28	70-28	70-28	76-28
SBS ^c	-	70-22	64-22	64-22	70-22	70-28	70-22

* Ikke et eksempel ifølge foreliggende oppfinnelse

^a Høye og lave servicetemperaturer i °C er angitt med den første verdi som et positivt tall og den andre verdi som et negativt tall: en rangering for service på 70-22 betyr en høy temperatur-rangering på 70°C og en lav servicetemperatur på -22°C. (Temperaturmålinger gjøres bare med trinn på 6°C, som foreskrevet i SHRP-Superpave-protokollen.)

^b En styren/butadien-gummi kommersielt tilgjengelig fra Textile Rubber Co. som Ultrapave UP-70, ble anvendt i stedet for en E/S-interpolymer.

^c En styren/butadien-blokk-kopolymer kommersielt tilgjengelig fra Shell Chemical som Kraton D-1101, en lineær styren/butadien/styren-blokk-kopolymer med et styreninnhold på 30 vekt% ble anvendt i stedet for en E/S-interpolymer.

Delta-T-verdier for blandinger av asfalt og E/S-interpolymer

Delta-T-verdiene ble bestemt ved å definere den absolutte forskjell mellom den temperatur hvor asfaltbindemidlet tilfredsstiller kravene for asfalt-superbrogging-høtemperaturklasse-krav og punktet hvor den akkurat oppfyller lavtemperaturklasse-kravet. Disse bestemmelser ble gjort uten hensyn til den vanlige superbroggingsprotokoll med anvendelse bare 6°C. En høyere delta-T-verdi er ønskelig, ettersom den indikerer at asfalt-bindemidlet har et bredere temperaturanvendelsesområde.

Delta-T-verdier for forskjellige polymer-asfalt-kombinasjoner er angitt i tabell 8. Med unntak av ES-15 (68,2 vekt% styren), oppviste interpolymerprøvene høyere delta T-verdier i asfalt-bindemiddel-blandingene enn de tilsvarende asfalt-typer modifisert med aktuelle kommersielle polymer-modifiseringsmidler, SBS og SBR.

Tabell 8

Polymer		DELTA-T-VERDIER; °C					
Beteg- nelse	Styren i E/S (%)	Kanadisk Murphy 120-150	WTS Fina AC-10	WTI DS AC-10	Arabisk tung Marathon AC-10	Venez. Citgo AC-10	WY sur Conoco AC-10
Ingen*	-	87	88	84	91	95	91
ES-19	23,4	100	98	98	105	108	105
ES-18	37	103	99	101	105	109	107
ES-13	43	98	94	99	106	105	104
ES-17	51	100	97	93	106	107	106
ES-15	68,2	86	90	87	96	99	97
SBR ^a	-	95	96	93	101	104	112
SBS ^c	-	95	95	95	101	104	101

* Ikke et eksempel ifølge foreliggende oppfinnelse

^a Høye og lave servicetemperaturer i °C er angitt med den første verdi som et positivt tall og den andre verdi som et negativt tall: en rangering for service på 70-22 betyr en høy temperatur-rangering på 70°C og en lav servicetemperatur på -22°C.

^b En styren/butadien-gummi kommersielt tilgjengelig fra Textile Rubber Co. som Ultrapave UP-70 ble anvendt i stedet for en E/S-interpolymer.

^c En styren/butadien/styren-blokk-kopolymer kommersielt tilgjengelig fra Shell Chemical som Kraton D-1101 ble anvendt i stedet for E/S-interpolymer.

10

Dataene i tabell 6, 7 og 8 viser tydelig at etylen/styren-interpolymerer ved et polymernivå på 4 vekt% i en blanding av asfalt og etylen/styren-interpolymerer som har et styreninnhold på fra 37 til 56, i den delen av interpolymeren som inneholder både etylen- og styrenrester (prosent styren i kopolymer) er egnet for anvendelse med en rekke forskjellige asfaltblandinger.

15

Egnethet defineres som en kombinasjon av god kompatibilitet/lagringsstabilitet for en rekke forskjellige asfaltblandinger, samtidig som det tilveiebringes et asfaltbindemiddel med SHRP-superbroleggingskvalitet-rangering og delta T-verdier tilsvarende eller bedre enn de verdier som polymerer som for tiden anvendes oppviser når de blandes med de samme asfalter.

20

P a t e n t k r a v

1. Blanding,
karakterisert ved at den omfatter
- (A) fra 80 til 99 vekt% av et bitumenmateriale; og
 - 5 (B) fra 1 til 20 vekt% av minst én interpolymer som omfatter
 - (1) fra 20 til 80 vekt% polymerenheter avledet fra minst én vinyl- eller vinylidenaromatisk monomer, og
 - (2) fra 20 til 80 vekt% polymerenheter avledet fra minst ett alifatisk olefin med fra 2 til 10 karbonatomer.
- 10
2. Blanding i henhold til krav 1,
karakterisert ved at
- (a) komponent (A) er til stede i en mengde på fra 90 til 99 vekt%;
 - (b) komponent (B) er til stede i en mengde på fra 1 til 10 vekt%;
 - 15 (c) komponent (B) er en interpolymer omfattende (1) fra 20 til 80 vekt% polymerenheter avledet fra minst én vinyl- eller vinylidenaromatisk monomer og (2) fra 20 til 80 vekt% polymerenheter avledet fra minst ett alifatisk olefin med fra 2 til 10 karbonatomer.
- 20
3. Blanding i henhold til krav 1,
karakterisert ved at
- (a) komponent (A) er til stede i en mengde på fra 99 til 95 vekt%;
 - (b) komponent (B) er til stede i en mengde på fra 1 til 5 vekt%;
 - (c) komponent (B) er en interpolymer omfattende (1) fra 20 til 80 vekt% polymerenheter avledet fra minst én vinyl- eller vinylidenaromatisk monomer og
 - 25 (2) fra 20 til 80 vekt% polymerenheter avledet fra minst ett alifatisk olefin med fra 2 til 10 karbonatomer.
4. Blanding i henhold til krav 1,
30 karakterisert ved at komponent (B1) er styren og komponent (B2) er etylen.
5. Blanding i henhold til krav 2,
karakterisert ved at komponent (B1) er styren og komponent (B2) er

etylen.

6. Blanding i henhold til krav 3,
 karakterisert ved at komponent (B1) er styren og komponent (B2) er
 5 etylen.

7. Blanding i henhold til krav 1,
 karakterisert ved at

- (a) komponent (A) er til stede i en mengde på fra 90 til 99 vekt%;
- 10 (b) komponent (B) er til stede i en mengde på fra 1 til 10 vekt%; og
- (c) komponent (B) er en interpolymmer omfattende (1) fra 25 til 60 vekt% polymerenheter avledet fra styren og (2) fra 40 til 75 vekt% polymerenheter avledet fra etylen.

15 8. Blanding i henhold til krav 1,
 karakterisert ved at

- (a) komponent (A) er til stede i en mengde på fra 95 til 99 vekt%;
- (b) komponent (B) er til stede i en mengde på fra 1 til 5 vekt%;
- 20 (c) komponent (B) er en interpolymmer omfattende (1) fra 30 til 55 vekt% polymerenheter avledet fra styren og (2) fra 45 til 70 vekt% polymerenheter avledet fra etylen, og

hvor komponent B har en smelteindeks på fra 0,05 til 5,0 g/10 min., bestemt ved ASTM-D-1238 prosedyre A, betingelse E (190°C / 2,16 kg vekt).

25 9. Blanding, karakterisert ved at den omfatter

(A) fra 80 til 99 vekt% av et bitumenmateriale, og
 (B) fra 1 til 20 vekt% av minst én hovedsakelig tilfeldig interpolymmer som
 inneholder

- 30 (1) fra 30 til 79 vekt% polymerenheter avledet fra ett eller flere alifatiske olefiner med fra 2 til 10 karbonatomer; og
- (2) fra 20 til 69 vekt% av polymerenheter avledet fra én eller flere vinyl- eller vinylidenaromatiske monomerer; og
- (3) fra 1 til 20 vekt% av polymerenheter avledet fra ett eller flere diener; og dessuten

(C) svovel eller et svovelholdig tverrbindende materiale som anvendes i en mengde fra 0,1 til 10 vekt-% basert på den totale mengde av komponentene (A), (B) og (C).

5 10. Blanding i henhold til krav 9,

karakterisert ved at komponent (B1) er etylen, komponent (B2) er styren og komponent (B3) er etyliden-norboren; og komponent (C) er svovel.

11. Blanding i henhold til krav 9,

10 karakterisert ved at komponent (B) er blitt tverrbundet med komponent (C).

12. Blanding i henhold til krav 10,

15 karakterisert ved at komponent (B) er blitt tverrbundet med komponent (C).

13. Vandig dispersjon eller emulsjon,

karakterisert ved at den omfatter

20 (A) fra 90 til 99 vekt% (basert på vektene av A og B tilsammen) bitumenmateriale, og

(B) fra 1 til 10 vekt% (basert på vektene av A og B tilsammen) av minst én interpolymer inneholdende fra 20 til 80 vekt% polymerenheter avledet fra minst én vinyl- eller vinylidenaromatisk monomer og fra 20 til 80 vekt% av polymerenheter avledet fra minst ett alifatisk olefin med fra 2 til 10 karbon-

25 atomer,

i blanding med vann for å danne en vandig dispersjon eller emulsjon.