



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201213367 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 04 月 01 日

(21)申請案號：100121646

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 06 月 21 日

(51)Int. Cl. : C08F8/34 (2006.01)

C08C19/20 (2006.01)

C08L53/02 (2006.01)

C08L95/00 (2006.01)

(30)優先權：2010/07/12 法國

1055674

(71)申請人：完全精鍊行銷公司(法國) TOTAL RAFFINAGE MARKETING (FR)

法國

科學研究國際中心(法國) CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE (FR)

法國

(72)發明人：德瑞森 絲薇亞 DREESSEN, SYLVIA (DE)；波特爾 羅慕德 BOTEL, ROMUALD

(FR)；伊里歐普洛斯 伊利亞斯 ILIOPOULOS, ILIAS (FR)；萊伯勒 路維克

LEIBLER, LUDWIK (FR)；佐維 歐尼拉 ZOVI, ORNELLA ANNABELLE (FR)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：20 項 圖式數：0 共 33 頁

(54)名稱

在不使用起始劑與不使用溶劑之情況下製造接枝聚合物的方法以及含該接枝聚合物的瀝青 / 聚合物組成物

PROCESS FOR PREPARING GRAFT POLYMERS WITHOUT INITIATOR AND WITHOUT SOLVENT AND BITUMEN/POLYMER COMPOSITIONS COMPRISING SAID GRAFT POLYMERS

(57)摘要

本發明係關於自以共軛二烯單元為基礎之聚合物和接枝（其為硫醇衍生物）製造接枝聚合物之方法。此方法之特徵在於沒有溶劑和任何自由基引發劑存在。此接枝聚合物可以有利地作為瀝青/聚合物組成物之添加劑且特別容許熱可逆交聯。



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201213367 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 04 月 01 日

(21)申請案號：100121646

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 06 月 21 日

(51)Int. Cl. : C08F8/34 (2006.01)

C08C19/20 (2006.01)

C08L53/02 (2006.01)

C08L95/00 (2006.01)

(30)優先權：2010/07/12 法國

1055674

(71)申請人：完全精鍊行銷公司(法國) TOTAL RAFFINAGE MARKETING (FR)

法國

科學研究國際中心(法國) CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE (FR)

法國

(72)發明人：德瑞森 絲薇亞 DREESSEN, SYLVIA (DE)；波特爾 羅慕德 BOTEL, ROMUALD

(FR)；伊里歐普洛斯 伊利亞斯 ILIOPOULOS, ILIAS (FR)；萊伯勒 路維克

LEIBLER, LUDWIK (FR)；佐維 歐尼拉 ZOVI, ORNELLA ANNABELLE (FR)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：20 項 圖式數：0 共 33 頁

(54)名稱

在不使用起始劑與不使用溶劑之情況下製造接枝聚合物的方法以及含該接枝聚合物的瀝青 / 聚合物組成物

PROCESS FOR PREPARING GRAFT POLYMERS WITHOUT INITIATOR AND WITHOUT SOLVENT AND BITUMEN/POLYMER COMPOSITIONS COMPRISING SAID GRAFT POLYMERS

(57)摘要

本發明係關於自以共軛二烯單元為基礎之聚合物和接枝（其為硫醇衍生物）製造接枝聚合物之方法。此方法之特徵在於沒有溶劑和任何自由基引發劑存在。此接枝聚合物可以有利地作為瀝青/聚合物組成物之添加劑且特別容許熱可逆交聯。

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於瀝青領域，特別係關於瀝青 / 聚合物組成物領域。本發明係關於在沒有溶劑存在且在沒有外來自由基引發劑存在下，製造接枝聚合物之方法並係關於藉該方法可得到的接枝聚合物。該接枝聚合物特別有利且可用於瀝青領域，且特別可用於瀝青 / 聚合物組成物領域。

本發明亦係關於包含瀝青和該接枝聚合物之瀝青 / 聚合物組成物及彼等之製法。

最後，本發明係關於該接枝聚合物於製造瀝青 / 聚合物組成物之用途，該瀝青 / 聚合物組成物經交聯，較佳以熱可逆方式交聯。

【先前技術】

PCT申請案 WO200930840和 WO200930841中，申請人所屬公司描述自介於聚合物之間的反應（特別是介於硫醇衍生物及以共軛二烯單元和芳族單乙烯基烴單元為基礎之共聚物之間的反應）得到的接枝聚合物。硫醇衍生物在聚合物上之接枝反應述於申請案 WO200930840第13頁第26至29行和申請案 WO200930841第13頁第7至10行。此接枝反應於反應器中，在氮氣氛下，在溶劑（如甲苯）存在時，於溫度為90℃，於攪拌時，在3至4小時期間內，在聚合物存在時發生，硫醇衍生物扮演接枝的角色而自由基引發劑係偶氮基雙異丁腈（AIBN）。

【發明內容】

持續研究，申請人所屬公司意識到使用硫醇衍生物製造接枝聚合物之方法可經簡化且甚至改良。

因此，申請人所屬公司意識到介於以共軛二烯單元為基礎的聚合物（特別是以共軛二烯單元和芳族單乙烯基烴單元為基礎之共聚物，如苯乙烯和丁二烯之共聚物）與硫醇衍生物（特別是烷烴系硫醇衍生物）之間的接枝反應可以在無任何溶劑存在及無任何外來自由基引發劑存在時發生，無論是光化學、熱和 / 或氧化還原方式皆然，此大幅簡化製造接枝聚合物的方法之實行，並因此而簡化了製造包含該接枝聚合物的瀝青 / 聚合物組成物之方法之實行。

因此，此嶄新製法較易實行且不須使用可燃溶劑（如甲苯）或爆炸性產品（如 AIBN）。

此外，此嶄新製法所得的接枝產率和有溶劑和自由基引發劑存在時的接枝期間所得者相同，或甚至高於後者。

根據本發明之方法所得的接枝聚合物可用於瀝青領域，且特別可用於瀝青 / 聚合物組成物領域。

包含該接枝聚合物的瀝青 / 聚合物組成物具有良好的機械和彈性。此接枝聚合物可令瀝青 / 聚合物組成物交聯，且更可以熱可逆方式交聯。根據本發明之瀝青 / 聚合物組成物的黏度低，使其得以於較低溫度操作並得以降低自該瀝青 / 聚合物組成物製造經塗覆產物之溫度。

由於接枝聚合物之製造（製造瀝青 / 聚合物組成物之

方法的第一步驟) 經簡化, 所以用以製造瀝青 / 聚合物組成物的嶄新方法亦較易實行。

本發明之標的係一種在無溶劑和自由基來源之情況下製造接枝聚合物之方法, 其包含下列步驟:

(i) 令硫醇衍生物與以共軛二烯單元為基礎的聚合物於介於 20°C 和 120°C 之間的溫度接觸 10 分鐘至 24 小時之期間, 之後

(ii) 令該混合物於介於 80°C 和 200°C 之間加熱 10 分鐘至 48 小時之期間。

較佳地, 步驟 (i) 的溫度介於 30°C 和 110°C 之間, 較佳介於 40°C 和 100°C 之間, 更佳介於 50°C 和 90°C 之間, 且又更佳介於 60°C 和 80°C 之間。

較佳地, 步驟 (i) 之持續期間介於 30 分鐘和 12 小時之間, 較佳介於 1 小時和 10 小時之間, 更佳介於 2 小時和 8 小時之間, 且又更佳介於 4 小時和 6 小時之間。

較佳地, 步驟 (ii) 的溫度介於 100°C 和 160°C 之間, 較佳介於 120°C 和 140°C 之間。

較佳地, 步驟 (ii) 之持續期間介於 30 分鐘和 24 小時之間, 較佳介於 1 小時和 12 小時之間, 更佳介於 2 小時和 10 小時之間, 且又更佳介於 4 小時和 8 小時之間。

較佳地, 實施後續純化步驟。

較佳地, 步驟 (i) 和 / 或 (ii) 於攪拌時進行。

較佳地, 硫醇衍生物具有通式 $C_nH_{2n+1}-SH$, 其中 n 是介於 12 和 110 之間, 較佳介於 18 和 90 之間, 更佳介於 22 和

80之間，且又更佳介於40和70之間的整數。

較佳地，聚合物係以共軛二烯單元和芳族單乙炔基烴單元為基礎之共聚物。

較佳地，共軛二烯選自丁二烯、2-甲基-1,3-丁二烯（異戊二烯）、2,3-二甲基-1,3-丁二烯、1,3-戊二烯和1,2-己二烯、氯丁二烯、羧酸化的丁二烯、羧酸化的異戊二烯、和彼等之混合物，特別是丁二烯。

較佳地，以共軛二烯單元為基礎的聚合物含有具有源自於共軛二烯之1,2雙鍵的單元，相對於共軛二烯單元總重，其含量介於5和50重量%之間，較佳介於10%和40%之間，更佳介於15%和30%之間，又更佳介於20%和25%之間，且又更佳介於18%和23%之間。

較佳地，硫醇衍生物的量對具有源自於共軛二烯之1,2雙鍵的單元的量之莫耳比介於0.01和5之間，較佳介於0.05和4之間，更佳介於0.1和2之間，又更佳介於0.5和1.5之間，且又更佳介於0.8和1之間。

較佳地，該芳族單乙炔基烴選自苯乙烯、鄰-甲基苯乙烯、對-甲基苯乙烯、對-三級丁基苯乙烯、2,3-二甲基苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、乙炔基萘、乙炔基甲苯、乙炔基二甲苯、和彼等之混合物，特別是苯乙烯。

本發明亦係關於可藉前文界定之方法得到的接枝聚合物。

較佳地，此接枝聚合物的聚分散指數介於1和4之間，較佳介於1.1和3之間，更佳介於1.2和2之間，且又更佳介

於 1.5 和 1.7 之間。

本發明亦係關於一種包含至少一種瀝青和至少一種可藉前文界定的方法得到的接枝聚合物之瀝青 / 聚合物組成物。

較佳地，相對於瀝青 / 聚合物組成物重量，此瀝青 / 聚合物組成物的接枝共聚合物含量為 0.1 至 30 重量%，較佳介於 0.5% 和 20% 之間，更佳介於 1% 和 10% 之間，且又更佳介於 2% 和 5% 之間。

本發明亦係關於一種製造瀝青 / 聚合物組成物之方法，其中至少一種瀝青和至少一種可藉前文界定的方法得到的接枝聚合物於介於 100°C 和 200°C 之間，較佳介於 120°C 和 180°C 之間，更佳介於 140°C 和 160°C 之間的溫度混合，直到得到最終之交聯的瀝青 / 聚合物組成物。

本發明亦係關於至少一種可藉前文界定的方法得到的接枝聚合物於製造瀝青 / 經交聯（以熱可逆方式為佳）的聚合物組成物之用途。

本發明亦係關於一種經瀝青塗覆的材料，其包含顆粒和前文界定的瀝青 / 聚合物組成物。

【實施方式】

根據本發明之方法使用至少一種聚合物。此聚合物係以共軛二烯單元為基礎的聚合物，較佳地，以共軛二烯單元和芳族單乙炔基烴單元為基礎之共聚物。

此共軛二烯選自包含 4 至 8 個碳原子者，如 1,3-丁二烯

(丁二烯)、2-甲基-1,3-丁二烯(異戊二烯)、2,3-二甲基-1,3-丁二烯、1,3-戊二烯、1,2-己二烯、氯丁二烯、羧酸化的丁二烯和/或羧酸化的異戊二烯。此共軛二烯較佳地為丁二烯。此聚合物可為例如聚丁二烯。

此芳族單乙炔基烴選自苯乙烯、鄰-甲基苯乙烯、對-甲基苯乙烯、對-三級丁基苯乙烯、2,3-二甲基苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、乙炔基萘、乙炔基甲苯和/或乙炔基二甲苯。較佳地，此單乙炔基烴係苯乙烯。此聚合物可以為例如苯乙烯和丁二烯之共聚物。

較佳地，根據本發明之聚合物由選自芳族單乙炔基烴和共軛二烯(特別是苯乙烯和丁二烯)之共聚物的一或多種共聚物所組成。

芳族單乙炔基烴和共軛二烯(特別是苯乙烯和丁二烯)的這些共聚物可為直鏈和/或星狀、二嵌段、三嵌段和/或多支鏈形式。

芳族單乙炔基烴和共軛二烯(特別是苯乙烯和丁二烯)的這些共聚物選擇性地包含無規絞鏈(random hinge)。

較佳地，此聚合物為芳族單乙炔基烴和共軛二烯的二嵌段或三嵌段共聚物，特別是苯乙烯和丁二烯的二嵌段或三嵌段共聚物。

有利地，芳族單乙炔基烴和共軛二烯(特別是苯乙烯和丁二烯)之共聚物的芳族單乙炔基烴(特別是苯乙烯)含量，相對於共聚物重量，在5至50重量%範圍內，較佳由

20%至40%。

有利地，芳族單乙烯基烴和共軛二烯（特別是苯乙烯和丁二烯）之共聚物的共軛二烯（特別是丁二烯）含量，相對於共聚物重量，在50至95重量%範圍內，較佳由60%至80%。硫醇衍生物將在這些共軛二烯單元上反應。

這些共軛二烯單元中，具有源自於共軛二烯的1,4雙鍵之單元與具有源自於共軛二烯的1,2雙鍵之單元不同。“具有源自於共軛二烯的1,4雙鍵之單元”是指在共軛二烯的聚合反應期間內，經由1,4加成反應得到的單元。“具有源自於共軛二烯的1,2雙鍵之單元”是指在共軛二烯的聚合反應期間內，經由1,2加成反應得到的單元。此1,2加成反應的結果係所謂“懸垂的”乙烯系雙鍵。硫醇衍生物將在這些源自於共軛二烯的1,4單元和/或源自於共軛二烯的1,2單元上反應。特別地，懸垂的乙烯系雙鍵特別具反應性且接枝反應較佳地發生在這些懸垂的乙烯系雙鍵上。

較佳地，芳族單乙烯基烴和共軛二烯（特別是苯乙烯和丁二烯）之共聚物中，衍生自共軛二烯（特別是衍生自丁二烯）的1,2雙鍵之單元的含量，相對於共軛二烯單元總重，介於5和50重量%之間，較佳介於10%和40%之間，更佳介於15%和30%之間，又更佳介於20%和25%之間，且又更佳介於18%和23%之間。

根據本發明之聚合物，特別是芳族單乙烯基烴和共軛二烯（特別是苯乙烯和丁二烯）之共聚物，的平均分子量 M_w 介於10,000和500,000道耳吞之間，較佳介於50,000和

200,000之間，更佳介於80,000和150,000之間，又更佳介於100,000和130,000之間，且又更佳介於110,000和120,000之間。共聚物的分子量係根據標準ASTM D3536，藉凝膠滲透層析術GPC，相對於聚苯乙烯標準品測得。

根據本發明之方法使用至少一接枝（其為硫醇衍生物）。此接枝或硫醇衍生物包含至少一飽和、直鏈或支鏈烴鏈，其具有至少12個碳原子，較佳具有至少18個碳原子，更佳具有至少22個碳原子，又更佳具有至少30個碳原子，且又更佳具有至少40個碳原子。

更特別地，此硫醇衍生物或接枝包含至少一個飽和的直鏈或支鏈烴鏈，其具有12至110個碳原子，較佳18至90，更佳22至80，且又更佳40至70。

更特別地，此硫醇衍生物或接枝具有下列通式（1）： $C_nH_{2n+1}-SH$ ，其中n是介於12和110之間，較佳介於18和90之間，更佳介於22和80之間，且又更佳介於40和70之間的整數。

較佳硫醇衍生物或接枝包括硫醇： $C_{18}H_{37}-SH$ 、 $C_{40}H_{81}-SH$ 、 $C_{70}H_{141}-SH$ 和 $C_{90}H_{181}-SH$ ，其分佈以這些值為中心。市售硫醇 $C_{18}H_{37}-SH$ 較佳。

根據本發明之方法之特徵在於介於前述聚合物和前述接枝之間之反應，此外在無任何溶劑和任何外來自由基引發劑存在下，此不同於以前技術已描述者。此聚合物和接枝能夠一起反應而形成接枝聚合物-其不須添加溶劑和/或自由基引發劑。

根據本發明之方法之特徵在於兩個連續的反應步驟。第一步驟包含預先混合聚合物和接枝，其使得聚合物和接枝在溫和條件下均質化。第二步驟包含接枝反應，即，介於聚合物和接枝之間的反應以在略為嚴苛的條件下形成接枝聚合物，此將導致硫醇衍生物接枝在聚合物的共軛二烯單元上。

此方法的第一步驟的發生溫度介於 20°C 和 120°C 之間，較佳介於 30°C 和 110°C 之間，更佳介於 40°C 和 100°C 之間，又更佳介於 50°C 和 90°C 之間，且又更佳介於 60°C 和 80°C 之間。此方法中使用的接枝於前述溫度熔化並因此而使得聚合物溶脹。因接枝於前述溫度係液體，其作為聚合物的溶劑，此意謂不須添加額外溶劑用以使聚合物 / 接枝混合物均質化。若硫醇衍生物（或接枝）的熔點高於前述溫度，則接枝非完全為液體且無法令聚合物完全溶脹。則於之後使用混合機或擠壓機、或用以混合固體和 / 或粉末形式之反應物的任何其他設備而令聚合物 / 接枝混合物均質化。

選擇性地，反應物（即，聚合物和接枝）之溶脹和助溶亦可藉由將有機溶劑加至聚合物和加至接枝中而增進，然後在接枝的第二步驟之前，完全蒸發該溶劑。

較佳地，使用甲苯或任何其他常見的有機溶劑（如二甲苯、氯仿、二氯甲烷）或輕質烷（如己烷、庚烷、辛烷等）。

較佳地，有機溶劑的量使得所含聚合物在該溶劑中之

濃度介於 2 和 70 重量 % 之間，較佳介於 4 和 50 % 之間，更佳介於 5 和 30 % 之間，且又更佳介於 8 和 20 % 之間。之後蒸除溶劑。相對於聚合物 / 接枝混合物重量，此聚合物 / 接枝混合物包含的最高溶劑量將為 10 重量 %，較佳 5 %，更佳 3 %，且又更佳 1 %。

惰性氣氛（如氮或氬的惰性氣氛）亦可選擇性地用於本方法的此第一步驟。

本方法的第一步驟可以有或無機械攪拌的方式進行。使用任何類型的機械攪拌可改良聚合物 / 接枝混合物之均質化。

第一反應步驟的期間介於 10 分鐘和 24 小時之間，較佳介於 30 分鐘和 12 小時之間，更佳介於 1 小時和 10 小時之間，又更佳介於 2 小時和 8 小時之間，且又更佳介於 4 小時和 6 小時之間。此預混合期間取決於所用均質化系統的效能，無論其為例如配備機械攪拌器的反應器、混合機或無攪拌的簡單反應器皆然。因此，當無攪拌存在時，此期間將會較長，使用混合機的情況中，此期間將會較短。

接枝的量對聚合物的量之重量比介於 0.01 和 5 之間，較佳介於 0.05 和 4 之間，更佳介於 0.1 和 2 之間，又更佳介於 0.5 和 1.5 之間，且又更佳介於 0.8 和 1 之間。

接枝的量對具有源自於共軛二烯之 1,2 單元的量之莫耳比介於 0.01 和 5 之間，較佳介於 0.05 和 4 之間，更佳介於 0.1 和 2 之間，又更佳介於 0.5 和 1.5 之間，且又更佳介於 0.8 和 1 之間。

此方法的第二步驟的溫度介於 80°C 和 200°C 之間，較佳介於 100°C 和 160°C 之間，且更佳介於 120°C 和 140°C 之間。

接枝的此第二步驟不須使用自由基引發劑。接枝甚至發生於未使用自由基引發劑之時，且此外同時限制所不欲的鏈偶合和裂解等二次反應。

惰性氣氛（如氮或氬氣氛）亦可選擇性地用於此方法的此第二步驟。

本方法的第二步驟可以有或無機械攪拌的方式進行。接枝可藉由使用任何類型的機械攪拌而獲改良。

第二反應步驟的期間介於 10 分鐘和 48 小時之間，較佳介於 30 分鐘和 24 小時之間，更佳介於 1 小時和 12 小時之間，又更佳介於 2 小時和 10 小時之間，且又更佳介於 4 小時和 8 小時之間。接枝期間取決於所用均質化系統的效能，無論其為例如配備機械攪拌器的反應器、混合機或無攪拌的簡單反應器皆然。因此，當無攪拌存在時，此期間將會較長，使用混合機的情況中，此期間將會較短。

接枝反應的此第二步驟終了時，所得接枝聚合物可以選擇性地藉一般純化技巧加以純化，但由於根據本發明之方法得以限制未反應的接枝的量，所以此純化階段非必要。一旦完成此二個反應步驟，接枝聚合物可例如藉由在溶劑（如甲醇）中沉澱而純化。

抗氧化劑（如 2,6-二-三級丁基-4-甲基酚）可選擇性地加至所得的接枝聚合物中。此抗氧化劑可添加溶劑（如

甲苯)，且該溶劑於之後蒸發。

此嶄新製法供應較高純度接枝聚合物，其可以該狀態未經進一步純化地使用。

此嶄新製法供應聚分散指數較低、分子量分佈較窄、且鏈裂解和 / 或鏈支化較少的接枝聚合物。根據前述方法得到的接枝聚合物的聚分散指數 $I = M_w/M_n$ 低於根據以前技術描述的方法使用自由基引發劑和溶劑而得的接枝聚合物的聚分散指數。根據前述方法得到的接枝聚合物的聚分散指數介於 1 和 4 之間，較佳介於 1.1 和 3 之間，更佳介於 1.2 和 2 之間，且又更佳介於 1.5 和 1.7 之間。根據本發明之接枝聚合物易與在溶液中得到的接枝聚合物區分，特別是藉由凝膠滲透層析法（GPC）。

化合物相對於共聚物（如苯乙烯和丁二烯之共聚物）中之所有的重覆單元（例如苯乙烯和丁二烯）的比例以莫耳 % 界定。

化合物相對於接枝聚合物總重之比例以重量 % 界定。

接枝產率定義為接枝的硫醇衍生物量相對於引入的硫醇衍生物量。

接枝法的產率介於 10% 和 99% 之間，較佳介於 20% 和 90% 之間，更佳介於 30% 和 80% 之間，又更佳介於 40% 和 70% 之間，且又更佳介於 50% 和 60% 之間。

可根據本發明使用的瀝青可為源自於不同來源的瀝青。可根據本發明使用的此瀝青可選自天然來源的瀝青，如含於天然瀝青、天然柏油或瀝青質砂的沉積物中者。可根

據本發明使用的瀝青亦可為瀝青或源自於原油精製的瀝青混合物，如直接蒸餾得到的瀝青或於減壓蒸餾得到的瀝青或吹氣瀝青或半吹氣瀝青、丙烷脫柏油或戊烷脫柏油的殘渣、減黏殘渣，這些各種餾份可單獨使用或混合使用。所用瀝青亦可為藉由添加揮發性溶劑、源自於油的助熔劑、碳化學助熔劑和 / 或植物來源助熔劑而助熔的瀝青。也可以使用合成瀝青，亦稱為純瀝青（clear bitumen），瀝青可經著色或瀝青可經染色。此瀝青可為環烴系或烷烴系來源的瀝青、或這兩種瀝青之混合物。

相對於瀝青 / 聚合物組成物的重量，此瀝青 / 聚合物組成物的接枝聚合物含量為 0.1 至 30 重量 %，較佳由 0.5 至 20%，更佳由 1 至 10%，且又更佳由 2 至 5%。

選擇性地存在於瀝青 / 聚合物組成物中的其他聚合物係可以標準模式用於瀝青 / 聚合物組成物領域的聚合物，例如芳族單乙烯基烴嵌段和共軛二烯嵌段的三嵌段共聚物（如苯乙烯 / 丁二烯 / 苯乙烯 SBS 三嵌段共聚物）、芳族單乙烯基烴嵌段和共軛二烯嵌段的多支鏈共聚物（如苯乙烯 / 丁二烯（SB） nX 多支鏈嵌段共聚物）、芳族單乙烯基烴嵌段和“無規”共軛二烯嵌段的共聚物（如苯乙烯 / 丁二烯橡膠 SBR 共聚物）、聚丁二烯、聚異戊二烯、源自輪胎再利用的粉狀橡膠、丁基橡膠、聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯、聚氯平、聚降莖烯、聚丁烯、聚異丁烯、聚烯烴（如聚乙烯、聚丙烯）、乙烯和乙酸乙烯酯之共聚物、乙烯和丙烯酸甲酯之共聚物、乙烯和丙烯酸丁酯之共聚物

、乙烯和順丁烯二酸酐之共聚物、乙烯和甲基丙烯酸環氧丙酯之共聚物、乙烯和丙烯酸環氧丙酯之共聚物、乙烯和丙烯之共聚物、乙烯 / 丙烯 / 二烯 (EPDM) 三聚物、丙烯腈 / 丁二烯 / 苯乙烯 (ABS) 三聚物、乙烯 / 丙烯酸或甲基丙烯酸烷酯 / 丙烯酸或甲基丙烯酸環氧丙酯三聚物，特別是乙烯 / 丙烯酸甲酯 / 甲基丙烯酸環氧丙酯三聚物和乙烯 / 丙烯酸或甲基丙烯酸烷酯 / 順丁烯二酸酐三聚物，且特別是乙烯 / 丙烯酸丁酯 / 順丁烯二酸酐三聚物。

除了瀝青和接枝聚合物以外，可以有其他選用之常用於瀝青的成份存在。這些成分可為蠟 (如聚乙炔蠟、Fischer-Tropsch 蠟)、樹脂、石油和 / 或植物來源的油、黏著摻雜劑和 / 或酸 (如聚磷酸和其衍生物) 。

此瀝青 / 聚合物組成物係藉由令接枝聚合物和瀝青混合而製得。此混合發生於溫度介於 100°C 和 200°C 之間，較佳介於 120°C 和 180°C 之間，更佳介於 140°C 和 160°C 之間，期間為 30 分鐘至 4 小時，較佳 1 小時至 2 小時，選擇性地同時攪拌。由於接枝聚合物係藉前述二反應步驟以未使用外來引發劑且無溶劑的方式得到，之後將接枝聚合物加至瀝青中，所以製造瀝青 / 聚合物組成物之方法極易實行。製造瀝青 / 聚合物組成物之方法的特徵在於下文描述的兩個步驟 (i) 和 (ii)，選擇性地接著進行接枝聚合物之純化，之後與瀝青於前述溫度和期間混合。

根據前述方法得到的接枝聚合物可用於瀝青、鋪路和 / 或工業領域。此接枝聚合物得以調合瀝青質組成物且特

別是經交聯（較佳為熱可逆交聯）的瀝青 / 聚合物組成物。

此包含該接枝聚合物的瀝青 / 聚合物組成物之交聯可藉由對這些瀝青 / 聚合物組成物施以根據標準 NF EN 13587 的拉張測試而實行。經交聯的瀝青 / 聚合物組成物所具有的抗拉強度高於未經交聯的瀝青 / 聚合物組成物。

較高的抗拉強度反映於高破裂時拉伸率或最高拉伸率（ ϵ_{\max} ，%）、高破裂應力或最高拉伸率處的應力（ $\sigma_{\epsilon_{\max}}$ ，MPa）、400%處的高常規能量（ $E_{400\%}$ ，焦耳 / 平方公分）和 / 或高總能量（ E_{total} ，焦耳）。

經交聯的瀝青 / 聚合物組成物的最高拉伸率（根據標準 NF EN 13587）大於或等於 400%，較佳大於或等於 500%，更佳大於或等於 600%，又更佳大於或等於 700%。

經交聯的瀝青 / 聚合物組成物於最高拉伸率的應力（根據 NF EN 13587）大於或等於 0.2 MPa，較佳大於或等於 0.4 MPa，更佳大於或等於 0.6 MPa，又更佳大於或等於 1 MPa。

經交聯的瀝青 / 聚合物組成物之 400% 處的常規能量（根據標準 NF EN 13587）大於或等於 3 焦耳 / 平方公分，較佳大於或等於 5 焦耳 / 平方公分，更佳大於或等於 10 焦耳 / 平方公分，又更佳大於或等於 15 焦耳 / 平方公分。

經交聯的瀝青 / 聚合物組成物的總能量（根據標準 NF EN 13587）大於或等於 1 焦耳，較佳大於或等於 2 焦耳，更佳大於或等於 4 焦耳，又更佳大於或等於 5 焦耳。

申請人所屬公司意識到經交聯的瀝青 / 聚合物組成物可使用藉該方法得到的接枝聚合物而得到。當接枝聚合物自以共軛二烯單元和芳族單乙烯基烴單元為基礎之共聚物（其源自於共軛二烯之1,2雙鍵單元含量，相對於共軛二烯單元總重，大於或等於5重量%，較佳介於5和50重量%之間，較佳介於10%和40%之間，更佳介於15%和30%之間，又更佳介於20%和25%之間，且又更佳介於18%和23之間）合成得到時，此效果特別顯著。此外，此瀝青 / 聚合物組成物經熱可逆方式交聯，此反映出根據本發明之瀝青 / 聚合物組成物的較低黏度。

包含此接枝聚合物之瀝青 / 聚合物組成物可用以製造經塗覆的材料、表面塗層（鋪路應用）或薄膜、密封塗層（工業應用）。

相對於經塗覆材料總重，經瀝青質塗覆的材料包含1至10重量%瀝青 / 聚合物組成物，較佳4至8重量%。

相對於一般使用的溫度，由於熱可逆交聯，在製造經塗覆材料的期間內，接枝聚合物用於瀝青 / 聚合物組成物得以降低製造或塗覆、散佈和壓縮溫度。

實例

接枝聚合物和瀝青 / 聚合物組成物製自：

- 瀝青，其根據標準EN 1426之滲透性等於53 1/10毫米，
- 苯乙烯 / 丁二烯二嵌段共聚物SB₀，具無規絞鏈，分子量M_w等於120,000克 / 莫耳，分子量M_n等於115,000克

- / 莫耳，相對於共聚物重量，苯乙烯重量%為23%（包括18%嵌段形式），相對於共聚物重量，丁二烯重量%為77%（具有衍生自丁二烯的1,2-雙鍵之單元的重量%相對於丁二烯重量%為7%），
- 苯乙烯 / 丁二烯二嵌段共聚物 SB₁，具無規絞鏈，分子量 M_w 等於 130,000 克 / 莫耳，分子量 M_n 等於 125,000 克 / 莫耳，相對於共聚物重量，苯乙烯重量%為30%（包括19%嵌段形式），相對於共聚物重量，丁二烯重量%為70%（具有衍生自丁二烯的1,2-雙鍵之單元的重量%相對於丁二烯重量%為15%），
 - 式 C₁₈H₃₇-SH 的硫醇衍生物。

接枝聚合物 PG₁（對照物）

100 毫升甲苯引至配備冷凝管和氮氣供應的 250 毫升三頸瓶中，溶劑脫氣 30 分鐘並同時通以氮氣。之後，引入 4 克共聚物 SB₁（ 5.19×10^{-2} 莫耳丁二烯，包括 1.10×10^{-2} 莫耳 1,2 丁二烯）並以磁攪拌器於 400 rpm 溶解 1 小時。之後，引入 3.17 克硫醇衍生物（ 1.10×10^{-2} 莫耳）和之後引入 18.1 毫克（ 1.10×10^{-4} 莫耳）自由基引發劑偶氮基丁腈（AIBN）。此溶液於 90°C 在惰性氣氛下加熱 3.5 小時。反應終了時，藉由自油浴和氮氣移開瓶而中止加熱並在將 4 毫克 BHT（2,6-二-三級丁基-4-甲基酚）加至反應混合物之後，令其冷卻至常溫。

接枝聚合物 PG₂ (對照物)

依循與用於接枝聚合物 PG₁相同的程序，進行後續純化步驟。100毫升溶液以800毫升甲醇進行析出。析出物藉過濾回收並再溶於25毫升甲苯中以添加抗氧化劑（4毫克BHT）。之後，溶液倒入鐵弗龍模具中並使其於通風櫥中蒸發48小時。

接枝聚合物 PG₃ (根據本發明)

15.8克硫醇衍生物（ 5.52×10^{-2} 莫耳）和20克共聚物 SB₁（ 2.59×10^{-1} 莫耳丁二烯，包括 5.52×10^{-2} 莫耳1,2-丁二烯）引至配備機械攪拌器和氮氣入口和氮氣出口的250毫升反應器中。此混合物於50 rpm於40°C在惰性氣氛下攪拌4小時。溫度提高至100°C。混合物於50 rpm在惰性氣氛下攪拌24小時。停止攪拌且混合物在惰性氣氛下冷卻至常溫。甲苯加至反應器以得到4重量%溶液且抗氧化劑BHT以相對於共聚物為1/1000重量%的量引入。此溶液倒入鐵弗龍模具中，之後於常溫使溶劑蒸發。

接枝聚合物 PG₄ (根據本發明)

依循與用於接枝聚合物 PG₃相同的程序，進行後續純化步驟。一旦進行兩個反應步驟之後，停止攪拌並使混合物在惰性氣氛下冷卻至常溫。100毫升溶液以800毫升甲醇進行析出。回收接枝聚合物並令其於常溫乾燥1小時。此共聚物溶於甲苯中並於之後添加BHT。將溶液倒入鐵弗龍

模具中，然後使溶劑於常溫蒸發。

其結果示於下面的表 1。

表 1

共聚物	SB ₁	PG ₁	PG ₂	PG ₃	PG ₄
M _n (公斤/莫耳)	125	165	140	85	87
M _w (公斤/莫耳)	130	320	320	130	140
I = M _w /M _n	1.04	1.94	2.28	1.53	1.61
莫耳% C18	-	-	6.8	-	12.3
重量% C18	-	-	23.6	-	35.9
接枝產率	-	-	39.0	-	71.0

注意到當使用根據本發明之方法而非使用以前技術的溶液法時，接枝產率提高。

也注意到當接枝聚合物在溶液中合成得到時（此如以前技術之情況），接枝聚合物的聚分散指數之變化大得多。藉根據本發明之方法在不使用溶劑且不使用自由基引發劑的情況下合成得到之接枝聚合物的聚分散指數比在溶液中合成得到的接枝聚合物的聚分散指數小得多。

因此，根據本發明之方法的優點在於實行較簡單及提供較高產率。此外，其提供聚分散度較低的接枝聚合物。

之後以前面得到的接枝聚合物和前述瀝青製造瀝青 / 聚合物組成物。

對照用瀝青 / 聚合物組成物 T₀

製造對照用瀝青 / 聚合物組成物 T₀，其中瀝青 / 聚合物組成物經硫交聯（硫化）。

94.87重量%瀝青和5重量%共聚物SB₀引至維持於185℃並於300 rpm攪拌的反應器中。反應器內容物維持於185℃並於300 rpm攪拌4小時。之後，0.13重量%（相對於瀝青/聚合物組成物）硫花引至反應器中。反應器內容物維持於185℃並於300 rpm攪拌2小時。

對照用瀝青/聚合物組成物T₁

製造對照用瀝青/聚合物組成物T₁，其中瀝青/聚合物組成物經交聯，其使用在溶液中得到的對照用接枝聚合物PG₁。

93.17重量%瀝青和6.83重量%接枝聚合物PG₁引至維持於185℃並於300 rpm攪拌的反應器中。之後，反應器內容物維持於185℃並於300 rpm攪拌4小時。

對照用瀝青/聚合物組成物T₂

製造對照用瀝青/聚合物組成物T₂，其中瀝青/聚合物組成物經交聯，其使用在溶液中得到的對照用接枝聚合物PG₂。

95重量%瀝青和5重量%接枝聚合物PG₂引至維持於185℃並於300 rpm攪拌的反應器中。反應器內容物維持於185℃並於300 rpm攪拌4小時。

根據本發明之瀝青/聚合物組成物C₃

製造根據本發明之瀝青/聚合物組成物C₃，其中瀝青

/ 聚合物組成物經交聯，其使用根據本發明之接枝聚合物 PG₃。

94.23重量%瀝青和 5.73重量%接枝聚合物 PG₃引至維持於 185℃ 並於 300 rpm 攪拌的反應器中。反應器內容物維持於 185℃ 並於 300 rpm 攪拌 4 小時。

根據本發明之瀝青 / 聚合物組成物 C₄

製造根據本發明之瀝青 / 聚合物組成物 C₄，其中瀝青 / 聚合物組成物藉根據本發明之接枝聚合物 PG₄ 交聯。

95重量%瀝青和 5重量%接枝聚合物 PG₄引至維持於 185℃ 並於 300 rpm 攪拌的反應器中。之後。反應器內容物維持於 185℃ 並於 300 rpm 攪拌 4 小時。

其結果示於下面的表 2。

表 2	T ₀	T ₁	T ₂	C ₃	C ₄
P ₂₅ (1/10 毫米) ⁽¹⁾	36	73	49	59	50
RBT (°C) ⁽²⁾	64.2	64.4	69.9	51.6	54.4
IP ⁽³⁾	1.0	2.9	2.8	-0.4	-0.2
σ 臨界 (MPa) ⁽⁴⁾	1.33	1.11	1.62	1.26	1.35
σ ε max (MPa) ⁽⁴⁾	0.6	0.28	0.47	0.20	0.27
ε 臨界 (%) ⁽⁴⁾	13.6	12.44	11.02	11.52	10.93
ε max (%) ⁽⁴⁾	700	700	700	641	700
E 400% (焦耳/平方公分) ⁽⁴⁾	12	8.20	12.13	9.19	9.92
E total (焦耳) ⁽⁴⁾	2.45	1.42	2.24	1.64	1.80
黏度 80°C (Pa.s) ⁽⁵⁾	65.00	33.00	55.00	31.00	27.00
黏度 100°C (Pa.s) ⁽⁵⁾	17.49	9.75	13.70	8.25	9.15
黏度 120°C (Pa.s) ⁽⁵⁾	4.80	2.61	3.63	2.15	2.30
黏度 140°C (Pa.s) ⁽⁵⁾	1.61	0.93	1.20	0.78	0.81
黏度 160°C (Pa.s) ⁽⁵⁾	0.69	0.42	0.52	0.35	0.36
黏度 180°C (Pa.s) ⁽⁵⁾	0.34	0.22	0.26	0.18	0.19
黏度 200°C (Pa.s) ⁽⁵⁾	0.20	0.13	0.16	0.11	0.11

(1) 25°C 滲透性以 P₂₅(1/10 毫米)表示，根據標準 EN 1426 測定，

(2) 環與球軟化溫度(Ring & Ball temperature)以 RBT(°C)表示，根據標準 EN 1427 測定，

(3) Pfeiffer 指數標示為 IP，以下列式界定：

$$IP = \frac{1952 - 500 \times \log(P_{25}) - 20 \times RBT}{50 \times \log(P_{25}) - RBT - 120}$$

(4) 臨界應力標示為 σ 臨界(MPa)，最高拉伸時的應力標示為 σ ε max(MPa)，臨界拉伸率標示為 ε 臨界(%)，最高拉伸率標示為 ε max(%)，於 400% 拉伸率的常規能量標示為 E 400%(焦耳 / 平方公分)，總能量標示為 Etotal(焦耳)，此根據標準 NF EN 13587 測定，抗拉試驗於 5°C 以拉伸速率 500 毫米 / 分鐘進行，

(5) 於不同溫度的黏度(Pa.s)，根據標準 NF EN 13702-1 測定。

此表中之結果顯示，根據本發明之瀝青 / 聚合物組成物 C₃ 和 C₄ 自 80°C 至 200°C 黏度一直低於對照用組成物 T₀ 之黏度。因此，根據本發明之瀝青 / 聚合物組成物 C₃ 和 C₄ 的黏性低於經硫交聯的瀝青 / 聚合物組成物。因此，根據本發明之瀝青 / 聚合物組成物達到於使用溫度的低黏度。藉根據本發明之瀝青 / 聚合物組成物，降低約 20°C 之等級。

將能夠自根據本發明之瀝青 / 聚合物組成物於較低溫度製造經塗覆的材料。

此外，注意到根據本發明之瀝青 / 聚合物組成物的彈性極令人滿意且與對照用組成物 T_0 極類似。因此，根據本發明之瀝青 / 聚合物組成物 C_3 和 C_4 於實施溫度具有彈性（正如同對照用組成物 T_0 、 T_1 和 T_2 ），同時於實施溫度展現相較於黏稠得多之對照用組成物 T_0 、 T_1 和 T_2 較為減低的黏度。

發明專利說明書

(本申請書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：100121646

※申請日：100年06月21日

※IPC分類：

C08F 8/34 (2006.01)
 C08C 19/10 (2006.01)
 C08L 53/02 (2006.01)
 P5/0

一、發明名稱：(中文／英文)

在不使用起始劑與不使用溶劑之情況下製造接枝聚合物的方法以及含該接枝聚合物的瀝青／聚合物組成物

Process for preparing graft polymers without initiator and without solvent and bitumen/polymer compositions comprising said graft polymers

二、中文發明摘要：

本發明係關於自以共軛二烯單元為基礎之聚合物和接枝（其為硫醇衍生物）製造接枝聚合物之方法。此方法之特徵在於沒有溶劑和任何自由基引發劑存在。此接枝聚合物可以有利地作為瀝青／聚合物組成物之添加劑且特別容許熱可逆交聯。

三、英文發明摘要：

The present invention relates to a process for preparing graft polymers from a polymer based on conjugated diene units and a graft which is a thiol derivative. The process is characterized by the absence of solvent and any radical initiator. The graft polymer can advantageously be used as additive for a bitumen/polymer composition and in particular permits thermoreversible cross-linking.

七、申請專利範圍：

1. 一種在無溶劑和自由基來源之情況下製造接枝聚合物之方法，其包含下列步驟：

(i) 令硫醇衍生物與以共軛二烯單元為基礎的聚合物於介於 20°C 和 120°C 之間的溫度接觸 10 分鐘至 24 小時之期間，之後

(ii) 令該混合物於介於 80°C 和 200°C 之間加熱 10 分鐘至 48 小時之期間。

2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中步驟 (i) 的溫度介於 30°C 和 110°C 之間，較佳介於 40°C 和 100°C 之間，更佳介於 50°C 和 90°C 之間，且又更佳介於 60°C 和 80°C 之間。

3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中步驟 (i) 之期間介於 30 分鐘和 12 小時之間，較佳介於 1 小時和 10 小時之間，更佳介於 2 小時和 8 小時之間，且又更佳介於 4 小時和 6 小時之間。

4. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之方法，其中步驟 (ii) 的溫度介於 100°C 和 160°C 之間，較佳介於 120°C 和 140°C 之間。

5. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之方法，其中步驟 (ii) 之期間介於 30 分鐘和 24 小時之間，較佳介於 1 小時和 12 小時之間，更佳介於 2 小時和 10 小時之間，且又更佳介於 4 小時和 8 小時之間。

6. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之方法，其中

實施後續純化步驟。

7. 如申請專利範圍第1至3項中任一項之方法，其中步驟(i)和/或(ii)於攪拌時進行。

8. 如申請專利範圍第1至3項中任一項之方法，其中該硫醇衍生物具有通式 $C_nH_{2n+1}-SH$ ，其中n是介於12和110之間，較佳介於18和90之間，更佳介於22和80之間，且又更佳介於40和70之間的整數。

9. 如申請專利範圍第1至3項中任一項之方法，其中該聚合物係以共軛二烯單元和芳族單乙烯基烴單元為基礎之共聚物。

10. 如申請專利範圍第1至3項中任一項之方法，其中該共軛二烯選自丁二烯、2-甲基-1,3-丁二烯(異戊二烯)、2,3-二甲基-1,3-丁二烯、1,3-戊二烯和1,2-己二烯、氯丁二烯、羧酸化的丁二烯、羧酸化的異戊二烯、和彼等之混合物，特別是丁二烯。

11. 如申請專利範圍第1至3項中任一項之方法，其中該以共軛二烯單元為基礎的聚合物含有具有源自於共軛二烯之1,2雙鍵的單元，相對於共軛二烯單元總重，其含量介於5和50重量%之間，較佳介於10和40重量%之間，更佳介於15和30重量%之間，又更佳介於20和25重量%之間，且又更佳介於18和23重量%之間。

12. 如申請專利範圍第1至3項中任一項之方法，其中硫醇衍生物的量對具有源自於共軛二烯之1,2雙鍵的單元的量之莫耳比介於0.01和5之間，較佳介於0.05和4之間，

更佳介於 0.1 和 2 之間，又更佳介於 0.5 和 1.5 之間，且又更佳介於 0.8 和 1 之間。

13. 如申請專利範圍第 9 項之方法，其中該芳族單乙烯基烴選自苯乙烯、鄰-甲基苯乙烯、對-甲基苯乙烯、對-三級丁基苯乙烯、2,3-二甲基苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、乙烯基萘、乙烯基甲苯、乙烯基二甲苯、和彼等之混合物，特別是苯乙烯。

14. 一種接枝聚合物，其可藉如申請專利範圍第 1 至 13 項中任一項之方法得到。

15. 如申請專利範圍第 14 項之接枝聚合物，其聚分散指數介於 1 和 4 之間，較佳介於 1.1 和 3 之間，更佳介於 1.2 和 2 之間，且又更佳介於 1.5 和 1.7 之間。

16. 一種包含至少一種瀝青和至少一種接枝聚合物之瀝青 / 聚合物組成物，該接枝聚合物可藉如申請專利範圍第 1 至 13 項中任一項之方法得到。

17. 如申請專利範圍第 16 項之瀝青 / 聚合物組成物，相對於瀝青 / 聚合物組成物重量，其接枝共聚合物含量為 0.1 至 30 重量%，較佳介於 0.5 和 20 重量%之間，更佳介於 1 和 10 重量%之間，且又更佳介於 2 和 5 重量%之間。

18. 一種製造如申請專利範圍第 16 或 17 項之瀝青 / 聚合物組成物之方法，其特徵在於至少一種瀝青和至少一種可藉如申請專利範圍第 1 至 13 項中任一項之方法得到的接枝聚合物於介於 100°C 和 200°C 之間，較佳介於 120°C 和 180°C 之間，更佳介於 140°C 和 160°C 之間的溫度混合，直到得

到最終之交聯的瀝青 / 聚合物組成物。

19. 一種至少一種藉如申請專利範圍第1至13項中任一項之方法得到的接枝聚合物於製造經交聯（以熱可逆方式為佳）的瀝青 / 聚合物組成物之用途。

20. 一種經瀝青塗覆的材料，其包含顆粒和如申請專利範圍第16或17項之瀝青 / 聚合物組成物。

四、指定代表圖：

(一) 本案指定代表圖為：無。

(二) 本代表圖之元件符號簡單說明：無

201213367

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無