



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2003 00466**

(22) Data de depozit: **29.11.2001**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **28.02.2007** BOPI nr. 2/2007

(30) Prioritate:

01.12.2000 EP 00310673.9;
07.12.2000 EP 00310896.6

(41) Data publicării cererii:

30.06.2005 BOPI nr. 6/2005

(86) Cerere internațională PCT:

Nr. **EP 01/14162 29.11.2001**

(87) Publicare internațională:

Nr. **WO 02/44281 06.06.2002**

(73) Titular:

• **KRATON POLYMERS RESEARCH B.V.,**
BADHUISWEG 3, NL-1031 CM,
AMSTERDAM, NL

(72) Inventatori:

• **DE JONG WOUTER, BADHUISWEG 3,**
NL-1031 CM, AMSTERDAM, NL;
• **TROMMELEN ERIK ADRIANUS THEUNIS,**
BADHUISWEG 3, NL-1031 CM,
AMSTERDAM, NL;
• **BODT DUCO, BADHUISWEG 3, NL-1031**
CM, AMSTERDAM, NL

(74) Mandatar:

ROMINVENT S.A.,
STR. ERMIL PANGRATTI, NR. 35,
SECTOR 1, BUCUREȘTI

(56) Documente din stadiul tehnicii:

GB 2255979

(54) **COMPOZIȚIE BITUMINOASĂ CU TENDINȚĂ REDUSĂ DE GELIFIERE**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la o compoziție bituminoasă cu tendință redusă de gelifiere, care conține o componentă bituminoasă (I), un bloc copolimer (II), care conține cel puțin două blocuri terminale de poli (hidrocarbură monovinilaromatică) și cel puțin un bloc de poli(dienă conjugată) și, opțional, un agent de umplutură (III), în care (II) este un bloc polimer hidrogenat selectiv, care conține butadienă, ca diene conjugată, în care blocul de

poli(dienă conjugată) prin hidrogenare parțială conține mai puțin de 3% mol unități recurente de 1,2-dienă (A) și mai puțin de 20% mol, de preferință mai puțin de 3% mol unități recurente de etilenă (D), calculat față de conținutul total mol/mol de unități recurente de diene conjugate.

Revendicări: 9



Invenția se referă la o compoziție bituminoasă cu tendință redusă de gelifiere în timpul prelucrării și cu excelente proprietăți de exploatare la temperaturi înalte și joase, care poate fi folosită pentru șosele, fonoabsorbanti, adezivi, compoziții de etanșare sau de acoperire și/sau în compoziții pentru amortizarea vibrațiilor.

Se cunoaște că o cantitate importantă a cartoanelor asfaltate, acoperirilor de conducte, șoselelor, panourilor fonoabsorbante, a dalelor de acoperire, formulărilor pentru etanșarea îmbinărilor și adezivilor de lustruire cu disc, aplicate în prezent, este făcută din compoziții bituminoase modificate, de exemplu compoziții bituminoase care conțin o componentă de bitum și o componentă elastomerică, în mod uzual un bloc copolimer stirenici, cum ar fi SBS (polistiren-polibutadienă-polistiren); SEBS (polistiren-poli(etilen-butilen)-polistiren); SIS (polistiren-poliizopren-polistiren) și SEPS (polistiren-poli(etilen-propilen)-polistiren) ș.a. Avantajele compozițiilor bituminoase modificate față de sistemele tradiționale (bitum suflat) includ: rezistență la oboseală îmbunătățită (acomodarea la variațiile termice repetate ale acoperișului); flexibilitate îmbunătățită (în special la temperatură joasă); rezistență îmbunătățită (pentru a permite o reducere a numărului de straturi de carton asfaltat prin înlocuirea în totalitate sau parțială a sistemului tradițional de acoperire cu bitum suflat); rezistență îmbunătățită la deformare permanentă, fisurare și forfecare și elasticitate îmbunătățită, care are ca urmare o capacitate mai mare de a face față deplasării fisurilor și îmbinărilor.

Bloc copolimerii stirenici de interes deosebit sunt polimeri de tip SBS cu un conținut relativ ridicat de vinil, adică un conținut al fragmentului butadienic în catena polimeră în adiție 1,2 de cel puțin 10% mol (raportat la conținutul total de butadienă). Acești polimeri cu prelucrabilitate îmbunătățită au viscozități excelente la temperaturi ridicate și caracteristici excelente de îmbătrânire în compoziții bituminoase.

Din păcate, polimerii cu conținut ridicat de vinil, adică polimerii IPD (IPD fiind o denumire comercială), au o tendință mărită de reticulare, adică tendință de gelifiere, când sunt supuși sau sunt stocați la temperaturi ridicate, comparativ cu polimeri de tip uzual SBS sau SEBS. Aceasta se datorează conținutului ridicat de vinil. De exemplu, în adezivii de lustruire și/sau alte aplicații care necesită temperaturi de amestecare ridicate (mai mari de 200°C), de preferință, se folosesc polimeri de tip SEBS complet hidrogenați. Ei sunt folosiți în ciuda costurilor lor ridicate, deoarece polimerii de tip SBS și polimerii cu conținut de vinil ridicat sunt mai susceptibili la reticulare la temperaturi ridicate.

Este, de aceea, de mare interes realizarea unor bloc copolimeri stirenici care să combine viscozitatea la temperaturi ridicate și caracteristicile de îmbătrânire ale unui polimer IPD cu tendința redusă la gelifiere, asociată în mod normal cu polimerii de tip SEBS.

În plus, este de mare interes realizarea unui bloc copolimer stirenici cu compatibilitate mărită cu diferite bitumuri. Astfel, compozițiile bituminoase care conțin mai mult de 3% în greutate bloc copolimer stirenici uzual și de exemplu un bitum venezuelean pot prezenta capacitate de stocare insuficientă datorită separării fazelor. Când are loc separarea fazelor, compoziția este mai puțin prelucrabilă datorită creșterii substanțiale a viscozității în faza bogată în polimer.

Prepararea bloc copolimerilor este cunoscută în domeniu. În **GB 1538266** sunt descrise un număr de metode. De exemplu, bloc copolimerii pot fi preparați prin cuplarea a cel puțin două molecule de dibloc copolimer, folosind agenți de cuplare adecvați cum ar fi adipații (de exemplu, dietil adipatul) sau compuși de siliciu (de exemplu, tetraclorură de siliciu, dimetildiclorosilan, metildiclorosilan sau gama-glicidoxipropil-trimetoxisilan) sau un nucleu preparat prin oligomerizarea di- sau tri-vinil benzenului. Alți agenți de cuplare pot fi aleși dintre poliepozizi, cum ar fi uleiul de in epoxidat sau bisfenolii epoxidați (de exemplu, diglicidileterul bisfenolului A), poliizocianați (de exemplu, benzo-1,2,4-triizocianat), policetone (de exemplu, hexan-1,3,6-trionă), polianhidride sau polihalogenuri (de exemplu, dibrometan) ș.a.

Folosind agenți de cuplare, un rest al dibloc copolimerului necuplat va rămâne în produsul final. Acest rest este denumit "conținutul de dibloc". În cazul în care bloc copolimerul se prepară printr-o tehnică în care nu este preparat sau izolat în mod concret un dibloc, cum ar fi în prepararea secvențială completă, se cunoaște că cantitatea finală de dibloc copolimer poate fi reglată. Conținutul de dibloc poate să fie, de exemplu, în intervalul de la 10 la 25% în greutate și mai preferat de la 15 la 25% în greutate, raportat la componenta elastomerică.

Hidrogenarea bloc copolimerului poate fi efectuată în mod similar procedeele de hidrogenare descrise în **US 3700748**, **US 3663635**, **DE 3401983**, **US 5039755**, **US 0513272**, **EP 339986**, **EP 434469**, **EP 544304**, **EP 795564**, **EP 810231** și **WO 9525130**. Procedeele de hidrogenare selectivă, parțială, care sunt deosebit de adecvate, sunt descrise în lucrarea intitulată *Metallocenes: homogenous catalysts for elastomer hydrogenation*, de M. D. Parellada, J. A. Barrio, J. A. Delgado (Rev. R. Acad. Cienc. Exactas, Fis. Nat. Madrid (1993), 87(1), 127-9) și în brevetele **EP 545844**; **EP 584860**; **JP 04096904**; **EP 302505**; **JP 08106490** și **US 5925717**. Deosebit de adecvată este metoda descrisă în cererea de brevet european nr. **03064359**, înregistrată în 28/07/2000, care prezintă un procedeu de preparare a polimerului butadienic hidrogenat selectiv parțial, care conține nu mai mult de 3% mol unități recurente de 1,2-butadienă (A) și nu mai mult de 3% mol unități recurente de etilenă (D), calculat la conținutul total mol/mol de unități recurente, în care un polimer butadienic care conține unități recurente de 1,2-butadienă (A) și unități recurente de 1,4-butadienă (B) se hidrogenează în prezență de hidrogen și un compus metalocen pe bază de titan-, zirconiu- și/sau hafniu drept de catalizator de hidrogenare și un cocatalizator, caracterizat prin aceea că:

a) catalizatorul de hidrogenare are un raport al vitezei de reacție r_1/r_2 mai mare de 5, în care r_1 și r_2 sunt vitezele de hidrogenare ale unităților recurente (A) și respectiv (B), în aceleași condiții de reacție,

b) cocatalizatorul este o hidrură de metal alcalin, adăugată ca atare sau preparată *in situ* și

c) hidrogenarea dienei conjugate se efectuează până ce cel puțin 97% din unitățile recurente (A) s-au hidrogenat.

Documentele de brevet referitoare la procedeele de hidrogenare sunt toate incluse în prezenta descriere prin referire.

Invenția încearcă să rezolve problema tendinței de gelifiere crescute prin aceea că stabilește o compoziție bituminoasă cu tendință redusă de gelifiere, cu conținut de polimeri, care este constituită dintr-o componentă bituminoasă I, un bloc copolimer II, care conține cel puțin două blocuri terminale de poli(hidrocarbură monovinil-aromatică) și cel puțin un bloc de poli(dienă conjugată), și, opțional, un agent de umplutură III, copolimerul II fiind un bloc-polimer hidrogenat parțial, care conține butadienă ca diene conjugată, în care blocul poli(dienă conjugată) prin hidrogenare parțială conține până la 3% mol unități repetitive de 1,2-dienă A și până la 20% mol, de preferință până la 3% mol unități repetitive de etilenă D, calculat la conținutul total de mol/mol de unități repetitive de diene conjugate.

Blocul de poli(dienă conjugată) are un conținut inițial de unități repetitive de 1,2-dienă A în intervalul de 5...95% mol, calculat la conținutul total mol/mol de unități repetitive de diene conjugate.

La hidrogenare parțială, conține până la 3% unități repetitive de 1,2-dienă A și până la 3% unități repetitive de etilenă D, calculate la total mol/mol de unități repetitive de diene conjugate.

Blocul de poli(dienă conjugată) este format din diene conjugate polimerizate, având 4...8 atomi de carbon per monomer.

Blocurile de poli(hidrocarbură monovinilaromatică) sunt formate din stiren, α -metilstiren, *p*-metilstiren, *p-terț*-butilstiren, 2,4-dimetilstiren, vinilnaftalină, vinilxilen sau amestecuri ale acestor monomeri polimerizați.

Conținutul de hidrocarburi monovinilaromatice din bloc copolimerul final variază de la 10 la 70.

Blocurile polimere ale hidrocarburilor monovinilaromatice A au o masă moleculară aparentă de 2000...100000 și blocurile polimere ale dienei conjugate B au o masă moleculară aparentă de 25000...1000000.

Componenta II este în cantitate de 1...20% în greutate raportată la compoziția totală. Utilizarea compoziției definite anterior este în aplicații pentru acoperișuri.

Ca urmare, prezenta invenție se referă la o compoziție bituminoasă care conține o componentă bituminoasă (I), un bloc copolimer (II) care conține cel puțin două blocuri terminale de poli(hidrocarbură monovinilaromatică) și cel puțin un bloc de poli(dienă conjugată) și opțional un agent de umplură (III), în care (II) este un bloc polimer hidrogenat selectiv, parțial, care conține butadienă în calitate de diene conjugată, în care blocul poli(dienă conjugată) are un conținut inițial de unități recurente de 1,2-dienă (A) în intervalul 5...95% mol, de preferință 6...70% mol, mai preferat 8...50% mol, și prin hidrogenare parțială conține mai puțin de 3% mol unități recurente de 1,2-dienă (A) și mai puțin de 20% mol, de preferință mai puțin de 3%, unități recurente de etilenă (D), calculat față de conținutul total mol/mol de unități recurente de diene conjugate.

În continuare, se prezintă componentele compoziției bituminoase.

Bitumul. Componenta bituminoasă, prezentă în compoziția bituminoasă, conform prezentei invenții, poate fi un bitum natural sau derivat dintr-un ulei mineral. Drept componentă bituminoasă, se poate folosi și smoală petrolieră, obținută printr-un procedeu de cracare, și gudron de cărbune, precum și amestecuri de diferite materiale bituminoase. Exemplele de componente adecvate includ bitumurile de distilare sau "bitumuri de distilare primară", bitumurile de precipitare, de exemplu bitumuri propanice, bitumuri suflate, de exemplu bitum suflat catalitic sau multigrad și amestecurile acestora. Alte componente bituminoase adecvate includ amestecuri de unul sau mai multe dintre aceste bitumuri cu agenți de extindere (fondant), cum ar fi extracte petroliere, de exemplu extracte aromatice, distilate sau reziduuri sau cu uleiuri. Componente bituminoase adecvate, fie "bitumuri de distilare primară", fie "bitumuri topite", sunt cele care au o penetrare în intervalul de la 50 la 250 dmm la 25°C. În general, bitumurile de distilare primară sau distilate cu o penetrare în intervalul de la 150 la 250 dmm sunt cel mai convenabil de utilizat. Pot fi folosite atât bitumuri compatibile, cât și bitumuri incompatibile.

Elastomerul. Compoziția bituminoasă, conform invenției, conține drept componentă elastomerică cel puțin un bloc copolimer care conține cel puțin două blocuri terminale de poli(hidrocarbură monovinilaromatică) și cel puțin un bloc de poli(dienă conjugată) hidrogenată selectiv parțial. Respectiva diene conjugată este predominant (cel puțin 80% mol, de preferință cel puțin 90% mol) butadienă, dar numitul bloc poate conține unități recurente derivate de la diene conjugate cu 5 până la 8 atomi de carbon per monomer, de exemplu 2-metil-1,3-butadienă (izopren), 2,3-dimetil-1,3-butadienă, 1,3-pentadienă și 1,2-hexadienă. Hidrocarburi monovinilaromatice adecvate sunt α -metilstiren, *p*-metilstiren, *p-terț*-butilstiren, 2,4-dimetilstiren, α -metilstiren, vinilnaftalină, viniltoluen, vinilxilen ș.a. sau amestecuri ale acestora și în mod special stiren.

Acești bloc copolimeri pot fi liniari sau ramificați și simetrici sau asimetrici. Un exemplu preferat de bloc copolimer adecvat este tribloc copolimerul cu configurație A-B-A, în care "A" reprezintă un bloc de poli(hidrocarbură monovinilaromatică) și "B" reprezintă un

bloc de poli(dienă conjugată). Acești bloc copolimeri pot fi definiți în continuare prin conținutul de hidrocarburi monovinil aromatice în bloc copolimerul final, prin masa moleculară și micro-structura lor, după cum se va discuta în continuare.	1
Conținutul de hidrocarburi monovinil aromatice ale bloc copolimerului final variază de la 10 la 70, mai preferat de la 20 la 50% în greutate (raportat la bloc copolimerul total).	3
Blocurile polimere ale hidrocarburilor monovinil aromatice ("A") au, în mod avantajos, o masă moleculară aparentă în intervalul de la 2000 la 100000, în particular de la 5000 la 50000. Blocurile polimere ale dienele conjugate ("B") au de preferință o masă moleculară aparentă în intervalul de la 25000 la 1000000, în special de la 30000 la 150000.	5
Termenul "masă moleculară aparentă", folosit în prezenta descriere, reprezintă masa moleculară a polimerului (bloc), determinată prin cromatografie prin permeație de gel (GPC), folosind etaloane de calibrare din polistiren (conform ASTM 3536).	7
Prin modificarea polimerizării, este posibil să se direcționeze dienele conjugate să se propage într-un mod în care atomii de carbon ai unei singure legături nesaturate să fie incluși în catenă, rezultând unități recurente de 1,2-dienă sau într-un mod în care toți atomii de carbon ai legăturilor conjugate nesaturate să fie incluși în catenă, rezultând unități recurente de 1,4-dienă. În raport cu primul mod, poli(dienele conjugate) sunt definite prin conținutul lor de vinil, referitor la legătura nesaturată care este atașată la catena polimeră.	9
Tehnicile de creștere a conținutului de vinil a porțiunii de dienă conjugată sunt bine cunoscute și pot implica utilizarea compușilor polari, cum ar fi eteri, amine și alte baze Lewis și în special cele alese din grupul format din dialchileteri ai glicolilor. Cei mai preferați modifi-catori sunt aleși dintre dialchileterul etilen glicolului care conține grupe alcoxi terminale identi-ce sau diferite și opțional au un substituent alchil la radicalul etilen, cum ar fi monoglima, diglima, dietoxietan, 1,2-dietoxipropan, 1-etoxi-2,2-terț-butoxietan, dintre care cel mai prefe-rat este 1,2-dietoxipropanul.	11
În mod adecvat, conținutul total de vinil al bloc copolimerului este de cel puțin 5% în greutate, raportat la blocurile de poli(dienă conjugată), de preferință în intervalul de la 5 la 95, mai preferat în intervalul de la 8 la 50% în greutate.	13
Componenta elastomerică (B) este prezentă în compoziția bituminoasă în mod adec-vat într-o cantitate în intervalul de la 1 la 20% în greutate, raportat la compoziția totală, mai preferat de la 6 la 15% în greutate.	15
<i>Componente suplimentare.</i> Compoziția bituminoasă poate conține, opțional, și alte ingrediente în funcție de cerințele utilizării finale scontate. Astfel pot fi incluși agenți de umplură, de exemplu talc, carbonat de calciu și negru de fum, sau alte componente care includ rășini, uleiuri, stabilizatori sau ignifuganți. Conținutul acestor materiale de umplură și alte componente pot fi în intervalul de la 0 la 40% în greutate. Desigur, dacă este avanta-jos, poți fi incluși și alți modifikatori polimerici în compoziția bituminoasă conform invenției.	17
De exemplu, este posibil să se adauge în compoziția bituminoasă unul sau mai mulți elastomeri, de exemplu aleși dintre poliesteri, poliacriilați, polisulfuri, polisiliconi și poliester-amide, care prezintă comportare elastomerică.	19
<i>Utilizări finale.</i> Proprietățile utile la temperatură joasă și la temperatură ridicată ale amestecurilor polimer-bitum conform invenției, cuplate cu rezistența la îmbătrânire îmbunătă-țită, fac ca aceste amestecuri să prezinte importanță semnificativă în utilizări în care ameste-curile sunt expuse la condiții climaterice exterioare, cum ar fi utilizarea pentru acoperișuri, de exemplu drept componentă a cartonului asfaltat. Viscositatea la temperatură scăzută și ridicată nu înseamnă numai că amestecurile polimer-bitum se prelucrează mai ușor, dar și faptul că acestea permit încorporarea unei cantități mai mari de agent de umplură înainte de obținerea viscozității de prelucrare maxim acceptabile, și în felul acesta conduce la un produs mai ieftin în acele aplicații în care sunt folosiți în mod uzual agenți de umplură.	21

Alte aplicații în care polimerii ca atare și/sau compozițiile bituminoase conform invenției pot fi folosite sunt pentru șosele, fonoabsorbanti, adezivi, compoziții de etanșare sau de acoperire și/sau în compoziții pentru amortizarea vibrațiilor.

Se dau, în continuare, trei exemple care ilustrează prezenta invenție, un exemplu comparativ A și alte trei exemple B, 4 și C pentru analiză comparativă.

Elastomeri. Polimerul A, folosit drept exemplu de comparație, este un polimer de tip SBS ramificat, cu un conținut de stiren de aproximativ 30% în greutate, o masă moleculară aparentă de aproximativ 400000, un conținut de vinil de aproximativ 44% în greutate și o eficiență de cuplare (folosind gama glicidoxi-propiltrimetoxisilan) de aproximativ 92%. Tabelul 1 prezintă conținutul de vinil și conținutul de cis/trans al unităților recurente de 1,4-dienă.

Polimerii 1-3 sunt variante hidrogenate ale polimerului A. Polimerul 1 este hidrogenat selectiv parțial, în care toate grupele vinil sunt îndepărtate prin folosirea unui catalizator de hidrogenare pe bază de titan. Polimerii 2 și 3 sunt pentru comparație și ilustrează polimerii hidrogenați în care unitățile recurente de diene sunt hidrogenate (neselectiv) la 30% mol. (folosind un catalizator de hidrogenare pe bază de nichel) sau la 70% mol (folosind un catalizator de hidrogenare pe bază de cobalt). Proprietățile acestora sunt, de asemenea, incluse în tabelul 1.

Polimerul B, folosit drept comparație, este un polimer de tip SBS ramificat, cu un conținut de stiren de aproximativ 30% în greutate, o masă moleculară aparentă de aproximativ 380.000, un conținut de vinil de aproximativ 8% în greutate și o eficiență de cuplare (GPTS) de aproximativ 90%. Polimerul 4 este varianta hidrogenată selectiv parțial a acestuia, în timp ce polimerul C este varianta cu vinil ridicat a polimerului B. Conținutul de vinil și conținutul de cis/trans al acestor polimeri sunt prezentate în tabelul 2.

Tabelul 1

Polimer	A	1	2	3
Vinil (%)	44	0	26	6
Cis/Trans (%)	56	56	43	24

Tabelul 2

Polimer	A	1	2	3
Vinil (%)	44	0	26	6
Cis/Trans (%)	56	56	43	24

Compoziții bituminoase. Șarjele cu 12% în greutate polimeri menționați anterior s-au făcut cu bitum B-180 accesibil comercial, folosind un amestecător cu forfecare înaltă Silverson L4R. Bitumul s-a încălzit la 160°C și apoi s-a adăugat polimerul. La amestecare, temperatura a crescut la 180°C, din cauza consumului de energie de la amestecător. Amestecarea la această temperatură s-a continuat până la obținerea unui amestec omogen care s-a monitorizat prin microscopie de fluorescență.

Metode de testare

S-a efectuat o evaluare standard a compozițiilor fără agent de umplutură, adică determinarea penetrării la 25°C, a punctului de înmuiere, rezistența la curgere DIN și încovoierea la rece.

Testele de gelifiere (reticulare) s-au efectuat într-un Rotoviscozimetru Haake modificat. Astfel, 50 g compoziție proaspăt pregătită se agită cu un agitator tip ancoră, la o viteză de rotație de 300 rot/min, la 200°C, în timp ce pe suprafața probei se suflă un curent de aer de 20 NI/h. Agitatorul este atașat direct la dispozitivul de măsură a viscozimetrelui Haake,

astfel că o creștere a viscozității probei, care reprezintă o indicație a inițierii gelifierii, se înregistrează ca o creștere a semnalului cuplului Haake. Acest semnal al cuplului este o măsură a viscozității probei și se monitorizează până apare o creștere bruscă a cuplului ceea ce indică că viscozitatea relativă crește brusc. Numărul de ore după care are loc această creștere bruscă a viscozității este o măsură a tendinței de gelifiere a compoziției.

Exemplele A, 1-3. Proprietățile de performanță tipice a 12% în compozițiile bituminoase B-180 sunt prezentate în tabelul 3.

Tabelul 3

Polimer	Exp. A A	Exp.1 1	Exp. 2 2	Exp.3 3
Penetrare la 25°C, dmm	45	47	43	42
R & B, °C	126	131	133	142
Curgere, °C	115	115	110	110
Îndoire la rece, °C	-25	-30	-25	-15

Rezultate

Compoziția 1 prezintă proprietățile de exploatare a compusului cu SBS hidrogenerat selectiv (numai vinil). Încovoierea la rece a compoziției care conține polimer 1 este mai bună decât cea a altor compoziții. Aceasta se consideră a se datora scăderii Tg a SBS hidrogenerat selectiv comparativ cu Tg al altor polimeri SBS. În plus, această compoziție prezintă o combinație atractivă a punctului de înmuiere R&B și a rezistenței la curgere.

Compozițiile 2 și 3 prezintă proprietățile de exploatare inițiale ale compușilor cu polimeri SBS hidrogenerați parțial (statistic). La hidrogenarea (parțială, statistică) a SBS la SEBS, Tg-ul polimerului va crește, ceea ce se reflectă prin îndoirea la rece mai slabă a compoziției 3. În plus, punctul de înmuiere R&B, care reflectă rezistența rețelei la temperaturi ridicate la timpi de încărcare scurți, va crește, în timp ce rezistența la curgere, care reflectă rezistența la temperatură ridicată la timpi de încărcare mai lungi, va fi mai slabă datorită compatibilității mai slabe a polimerului SEBS în bitum, adică la timpi de încărcare mai lungi, asfaltenele prezente în bitum vor curge prin rețeaua polimerică la temperaturi ridicate, ceea ce este de asemenea reflectat de compoziția 3.

Rezultatele compoziției 2, compusul cu SBS cu un nivel de hidrogenare parțială mai scăzut, sunt între cele ale compoziției A și compoziției 3.

În plus, se poate concluziona că polimerul 1 prezintă proprietăți de exploatare similare în bitum, comparativ cu cele ale precursorului lui nehidrogenat, totuși, cu proprietăți de încovoiere la rece îmbunătățite.

Experimentele de gelifiere B, 4, C (Gelifiere)

Pe lângă polimerii A, 1-3, încă alți trei polimeri cu conținuturi variabile de vinil s-au analizat din punct de vedere a tendinței lor de gelifiere în bitum B-180 (conform tabelului 2).

Rezultatele analizei sunt prezentate în tabelul 4.

Tabelul 4

Timpul de gelifiere a 12% polimer în bitum B-180

Polimer	A	1	2	3	B	4	C
Timp de gelifiere (h)	15	>170*	36	>170*	50	88	10

*) experiment anulat - nu s-a observat gelifiere

Polimerul C confirmă că un conținut mai înalt de vinil duce la o rezistență mai slabă la gelifiere (vezi polimerul 1), în timp ce polimerul 4 confirmă că o hidrogenare selectivă îmbunătățește rezistența la gelifiere (vezi polimerul 1).

Rezultatele din tabelul 4 ilustrează o rezistență îmbunătățită la gelifiere pentru polimerii 1 și 3, totuși, proprietățile de exploatare ale compusului cu polimer 1 hidrogenat selectiv sunt semnificativ mai bune comparativ cu cele ale compusului cu polimer 3 hidrogenat parțial.

Revendicări

1. Compoziție bituminoasă cu tendință redusă de gelifiere, cu conținut de polimeri, **caracterizată prin aceea că** este constituită dintr-o componentă bituminoasă I, un bloc copolimer II care conține cel puțin două blocuri terminale de poli(hidrocarbură monovinil-aromatică) și cel puțin un bloc de poli(dienă conjugată), și, opțional, un agent de umplură III, copolimerul II fiind un bloc-polimer hidrogenat parțial, care conține butadienă ca diene conjugată, în care blocul poli(dienă conjugată) prin hidrogenare parțială conține până la 3% mol unități repetitive de 1,2-dienă A și până la 20% mol, de preferință până la 3% mol unități repetitive de etilenă D, calculat la conținutul total de mol/mol de unități repetitive de diene conjugate.

2. Compoziție bituminoasă, conform revendicării 1, **caracterizată prin aceea că** blocul de poli(dienă conjugată) are un conținut inițial de unități repetitive de 1,2-dienă A în intervalul de 5...95% mol, calculat la conținutul total mol/mol de unități repetitive de diene conjugate.

3. Compoziție bituminoasă, conform revendicărilor 1 sau 2, **caracterizată prin aceea că**, la hidrogenare parțială, conține până la 3% unități repetitive de 1,2-dienă A și până la 3% unități repetitive de etilenă D, calculate la total mol/mol de unități repetitive de diene conjugate.

4. Compoziție conform revendicărilor 1...3, **caracterizată prin aceea că** blocul de poli(dienă conjugată) este format din diene conjugate polimerizate, având 4...8 atomi de carbon per monomer.

5. Compoziție conform revendicărilor 1...4, **caracterizată prin aceea că** blocurile de poli(hidrocarbură monovinilaromatică) sunt formate din stiren, α -metilstiren, p-metilstiren, p-terț-butilstiren, 2,4-dimetilstiren, vinilnaftalină, vinilxilen sau amestecuri ale acestor monomeri polimerizați.

6. Compoziție conform revendicărilor 1...5, **caracterizată prin aceea că**, conținutul de hidrocarburi monovinilaromate din bloc copolimerul final variază de la 10 la 70.

7. Compoziție conform revendicărilor 1...6, **caracterizată prin aceea că** blocurile polimerice ale hidrocarburilor monovinilaromate A au o masă moleculară aparentă de 2000...100000 și blocurile polimerice ale dienele conjugate B au o masă moleculară aparentă de 25000...1000000.

8. Compoziție conform revendicărilor 1...7, **caracterizată prin aceea că**, componenta II este în cantitate de 1...20% în greutate raportată la compoziția totală.

9. Utilizarea compoziției definite în revendicările 1...8, în aplicații pentru acoperișuri.

