

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3583425号
(P3583425)

(45) 発行日 平成16年11月4日(2004. 11. 4)

(24) 登録日 平成16年8月6日(2004. 8. 6)

(51) Int. Cl.⁷

F I

C O 8 L 95/00
C O 8 K 5/09
C O 8 K 5/42
C O 8 K 5/521
C O 8 K 5/523C O 8 L 95/00
C O 8 K 5/09
C O 8 K 5/42
C O 8 K 5/521
C O 8 K 5/523

請求項の数 31 (全 15 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平6-521731
 (86) (22) 出願日 平成6年3月24日(1994. 3. 24)
 (65) 公表番号 特表平8-508310
 (43) 公表日 平成8年9月3日(1996. 9. 3)
 (86) 国際出願番号 PCT/FR1994/000323
 (87) 国際公開番号 W01994/022958
 (87) 国際公開日 平成6年10月13日(1994. 10. 13)
 審査請求日 平成12年3月24日(2000. 3. 24)
 (31) 優先権主張番号 93/03492
 (32) 優先日 平成5年3月26日(1993. 3. 26)
 (33) 優先権主張国 フランス (FR)

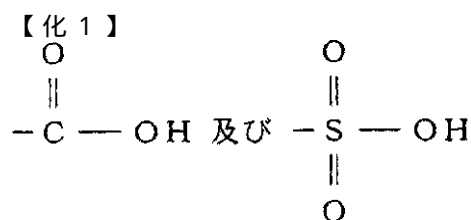
(73) 特許権者 502036398
 エルフ、アンタール、フランス
 E L F A N T A R F R A N C E
 フランス国クールブボワ、ラ、デファーン
 ス、6、プラス、ド、ラ、クーポール、2、
 トゥール、エルフ
 (74) 代理人 100062007
 弁理士 川口 義雄
 (72) 発明者 ジエルマノー、ローラン
 フランス国、エフー38540・イリツク
 ス、ルート・ドウ・ラフアイエツト(番地
 なし)
 (72) 発明者 ブランシユ、ジャンーパスカル
 フランス国、エフー69360・セレザン
 ードユーローヌ、アレ・デ・シエン・1
 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非ゲル化性ピチューメン／ポリマー組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

260 までの高温での貯蔵に安定であり、ピチューメン又はピチューメン混合物からなるピチューメンマトリックスから形成され且つ該ピチューメンマトリックス中に硫黄と架橋結合したエラストマーが該マトリックスの 5 ~ 25 重量 % の範囲の量で均一に分散されている均質生成物からなる非ゲル化性ピチューメン／エラストマー組成物であって、ゲル化防止剤として機能する添加剤も、ピチューメンマトリックス中に該マトリックスの 0.1 ~ 5 重量 % の範囲の量で存在し、該添加剤が、式 R - X〔式中、R は一価の C₂ - C₅₀ の飽和又は不飽和一価炭化水素基であり、X は



から選択される官能基を表す) の 1 種以上の化合物からなることを特徴とする組成物。

【請求項 2】

添加剤がピチューメンマトリックス中に該マトリックスの 0.2 ~ 3 重量 % の範囲の量で存在することを特徴とする請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 3】

10

20

添加剤を表す式 R - X において、基 R が $C_2 - C_{40}$ であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の組成物。

【請求項 4】

前記基 R が直鎖若しくは分枝鎖のアルキル若しくはアルケニル、アルキルアリール、アルカジエニル、アルカトリエニル又は縮合環を含む多環式基であることを特徴とする請求項 1 から 3 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 5】

式 R - X の化合物が、飽和若しくは不飽和脂肪族鎖を有するカルボン酸、アレーン環上に 1 個又は 2 個の飽和若しくは不飽和脂肪族鎖を有するアルキルアレーンスルホン酸、縮合環を含む多環式酸、特にアビエチン酸及びアビエチン酸由来の樹脂酸、並びに脂肪族鎖を有するカルボン酸と樹脂酸との混合物であることを特徴とする請求項 1 から 4 のいずれか一項に記載の組成物。

10

【請求項 6】

ビチューメンマトリックスを構成するビチューメン又はビチューメン混合物が、 100 で $0.5 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s} \sim 3 \times 10^{-2} \text{ m}^2/\text{s}$ の範囲の動粘度を有するビチューメンから選択されることを特徴とする請求項 1 から 5 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 7】

前記ビチューメンマトリックスが、 $1 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s} \sim 2 \times 10^{-2} \text{ m}^2/\text{s}$ の範囲の動粘度を有することを特徴とする請求項 6 に記載の組成物。

【請求項 8】

ビチューメンマトリックスを構成するビチューメン又はビチューメン混合物が、規格 NF T 66004 に従って決定された、 $5 \sim 500$ の範囲の針入度を有することを特徴とする請求項 6 又は 7 に記載の組成物。

20

【請求項 9】

前記針入度が $20 \sim 400$ の範囲であることを特徴とする請求項 8 に記載の組成物。

【請求項 10】

ビチューメンマトリックス中に分散された架橋エラストマーが、スチレンと共役ジエンとの架橋ランダムコポリマー又は架橋ブロックコポリマーであることを特徴とする請求項 1 から 9 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 11】

前記ジエンが、ブタジエン、イソブレン、クロロブレン、カルボキシル化ブタジエン及びカルボキシル化イソブレンから選択されることを特徴とする請求項 10 に記載の組成物。

30

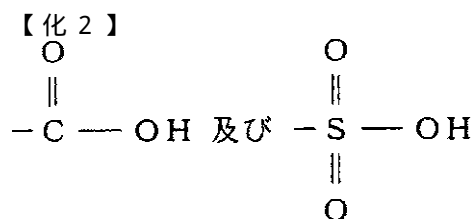
【請求項 12】

スチレンと共役ジエンとの架橋ランダムコポリマー又は架橋ブロックコポリマーが $5 \sim 50$ 重量 % の範囲のスチレン含量を有することを特徴とする請求項 10 又は 11 に記載の組成物。

【請求項 13】

高温での貯蔵に安定な非ゲル化性ビチューメン/エラストマー組成物の製造法であって、ビチューメン又はビチューメン混合物と、該ビチューメンの $5 \sim 25$ 重量 % の範囲の、硫黄と架橋結合し得るエラストマー、及び硫黄と架橋結合し得るエラストマーの $0.1 \sim 20$ 重量 % の範囲の遊離硫黄量を供給するのに適当な量の硫黄供与性カップリング剤とを、ビチューメン成分、エラストマー及びカップリング剤から構成された反応媒体中で、 $100 \sim 230$ の範囲の温度で、少なくとも 10 分間攪拌しながら接触させることからなり、前記接触段階において、反応媒体がゲル化防止剤として機能する添加剤をビチューメンの $0.1 \sim 5$ 重量 % の範囲の量で含み、該添加剤が式 R - X (式中、R は一価の $C_2 - C_{50}$ の飽和又は不飽和一価炭化水素基であり、X は、

40



から選択される官能基を表す〕に対応する 1 種以上の化合物からなることを特徴とする方法。

【請求項 14】

添加剤がピチューメンの 0.2 ~ 3 重量 % の範囲の量で反応媒体中に存在することを特徴とする請求項 13 に記載の方法。 10

【請求項 15】

添加剤を表す式 R - X において、基 R が C₂ - C₄₀であることを特徴とする請求項 13 又は 14 に記載の方法。

【請求項 16】

前記 R が、直鎖若しくは分枝鎖のアルキル若しくはアルケニル、アルキルアリール、アルカジエニル、アルカトリエニル又は縮合環を含む多環式基であることを特徴とする請求項 13 から 15 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 17】

式 R - X の化合物が、飽和若しくは不飽和の脂肪族鎖を含むカルボン酸、環上に 1 個又は 2 個の飽和又は不飽和脂肪族鎖を有するアルキルアレーンスルホン酸、縮合環を含む多環式酸、アビエチン酸及びアビエチン酸由来の樹脂酸、並びに脂肪族鎖を含むカルボン酸と樹脂酸との混合物であることを特徴とする請求項 13 から 16 のいずれか一項に記載の方法。 20

【請求項 18】

ピチューメン又はピチューメン混合物が、100 で $0.5 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s} \sim 3 \times 10^{-2} \text{ m}^2/\text{s}$ の範囲の動粘度を有することを特徴とする請求項 13 から 17 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 19】

前記動粘度が、 $1 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s} \sim 2 \times 10^{-2} \text{ m}^2/\text{s}$ の範囲であることを特徴とする請求項 18 に記載の方法。

【請求項 20】

ピチューメン又はピチューメン混合物が、規格 NF T 66004 に従って決定された、5 ~ 500 の範囲の針入度を有することを特徴とする請求項 18 又は 19 に記載の方法。 30

【請求項 21】

前記針入度が 20 ~ 400 の範囲であることを特徴とする請求項 20 に記載の方法。

【請求項 22】

硫黄と架橋結合し得るエラストマーが、スチレンと共役ジエンとのランダムコポリマー又はブロックコポリマーであることを特徴とする請求項 13 から 21 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 23】

前記ジエンが、ブタジエン、イソプレン、クロロプレン、カルボキシル化ブタジエン及びカルボキシル化イソプレンから選択されることを特徴とする請求項 22 に記載の方法。 40

【請求項 24】

スチレンと共役ジエンとのコポリマーが 5 ~ 50 重量 % のスチレンを含むことを特徴とする請求項 22 又は 23 に記載の方法。

【請求項 25】

スチレンと共役ジエンとのコポリマーの粘度法平均分子量が 10,000 ~ 600,000 の範囲であることを特徴とする請求項 22 から 24 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 26】

前記分子量が 30,000 ~ 400,000 の範囲であることを特徴とする請求項 25 に記載の方法。

【請求項 27】

硫黄供与性カップリング剤が、硫黄元素、ヒドロカルビルポリスルフィド、硫黄供与性加硫促進剤、前記化合物同志の混合物及び／又は前記化合物と非硫黄供与性加硫促進剤との混合物からなる群から選択されることを特徴とする請求項13から26のいずれか一項に記載の方法。

【請求項28】

硫黄供与性カップリング剤を、硫黄と架橋結合し得るポリマーの0.5～10重量%の遊離硫黄量を供給するのに適当な量で用いることを特徴とする請求項13から27のいずれか一項に記載の方法。

【請求項29】

10 先ず、硫黄と架橋結合し得るエラストマー及び添加剤とビチューメン又はビチューメン混合物とを、100～230 の範囲の温度で1～8時間の範囲の時間撹拌しながら接触させて均質な混合物を形成し、次いで前記混合物に硫黄供与性カップリング剤を添加し、混合物を、エラストマー及び添加剤とビチューメンとの混合温度と同一でも異なってもよい100～230 の範囲の温度で、10分～5時間の範囲の時間撹拌して、ビチューメン／エラストマー組成物を形成することを特徴とする請求項13から28のいずれか一項に記載の方法。

【請求項30】

添加剤をエラストマーより前にビチューメン又はビチューメン混合物に添加することを特徴とする請求項29に記載の方法。

【請求項31】

20 請求項1から12のいずれか一項に記載されているか又は請求項13から30のいずれか一項に記載の方法によって得られたビチューメン／エラストマー組成物のビチューメン／エラストマー結合材の製造への適用方法であって、前記結合材は、そのまま用いられた前記組成物からなるか又は前記組成物をビチューメン又はビチューメン混合物で希釈することにより形成され、ビチューメン／エラストマー結合材は特に、直接又は水性エマルジョンにした後で、表面コーティングタイプの道路舗装の形成に、高温若しくは低温下に置かれるアスファルトコンクリートの製造に、又は防水コーティングの形成に用い得る適用方法。

【発明の詳細な説明】

本発明は、高温、即ち、本発明により260 のオーダーにまで達し得る温度での貯蔵に安定な非ゲル化性ビチューメン／ポリマー組成物に関する。本発明はさらに、そのような組成物の製造法並びにコーティング、特に道路の舗装の形成に用い得るビチューメン／ポリマー結合材の製造にこれらの組成物を適用することにも関する。

30 ビチューメン中で硫黄を介して不飽和エラストマー、特にスチレンとブタジエン又はイソプレンのような共役ジエンとのコポリマーを架橋結合することにより、安定性が高められ且つ優れた物理機械的特性を有すると共にビチューメンだけから得られるコーティングに比べて特性が改良された種々のコーティング、特に道路の舗装の形成、アスファルトコンクリート(mixes)の製造又は防水コーティングの形成に使用し得るビチューメン／ポリマー組成物が得られる。

硫黄と架橋結合し得るエラストマーがスチレンと共役ジエンとのコポリマーである上記タイプのビチューメン／ポリマー組成物の製造は、特にFR-A-2,376,188号、FR-A-2,528,439号及びEP-A-0,360,656号の各明細書に記載されている。

40 コーティング、特に道路の舗装を形成するためのビチューメン／ポリマー結合材の製造原料となる上記タイプのビチューメン／ポリマー組成物は、実際には、ポリマーの種類及び分子量に応じてビチューメンの約3～6重量%の範囲であるしきい値を下回るポリマー含量で製造されている。これは、一方ではビチューメンの品質を確保するため、他方では該組成物のポリマー含量が上記のしきい値を超えるや否や該組成物の製造段階又はその貯蔵中にかなりしばしば見受けられるビチューメン／ポリマー組成物のゲル化を回避するためである。従って、実際には、ビチューメン／ポリマー濃厚物として機能する高ポリマー含量の非ゲル化性ビチューメン／ポリマー組成物を製造することは困難であり、通常コーティングの形成に用いられる低ポリマー含量の対応ビチューメン／ポリマー結合材を得るためには、使用時にビチューメンを添加して希釈し得る低ポリマー含量のビチューメン／ポ

10

20

30

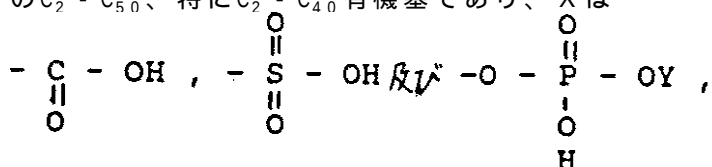
40

50

リマー組成物を製造し且つ輸送する方がより経済的である。

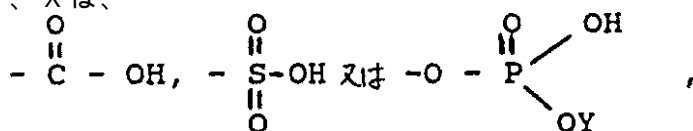
本発明はピチューメン／ポリマー組成物を提供することにより上記の欠陥の克服を可能にする。該ピチューメン／ポリマー組成物は、非ゲル化性であり、高温、即ち、本発明により260 のオーダーの温度までの高温での貯蔵に安定であり且つ熔融ピチューメンをポンプ輸送するための慣用システムに従ってポンプ輸送し得ると共に、必要な場合には、コーティング、特に道路の舗装に通常用いられるピチューメン／ポリマー結合材を製造するためにピチューメンを用いて容易に希釈し得る、ピチューメン及び硫黄と架橋結合したエラストマーを含むタイプの化合物である。

本発明のピチューメン／ポリマー組成物は、ピチューメン又はピチューメン混合物からなるピチューメンマトリックスから構成され、硫黄と架橋結合したエラストマーがピチューメンマトリックス中に該マトリックスの3～30重量%の範囲、好ましくは5～25重量%の範囲の量で均一に分散された性質生成物からなり、該組成物は、ピチューメンマトリックス中に特にゲル化防止剤として機能する添加剤を該マトリックスの0.1～5重量%の範囲、好ましくは0.2～3重量%の範囲の量で含み、該添加剤が、式R - X〔式中、Rは一価のC₂ - C₅₀、特にC₂ - C₄₀有機基であり、Xは



から選択された官能基を表し、該基において、Yは水素原子又は基Rを表す〕の1種以上の化合物からなることを特徴とする。

本発明のピチューメン／ポリマー組成物の製造法は、ピチューメンマトリックスを構成するように選択されたピチューメン又はピチューメン混合物、ピチューメンマトリックスの3～30重量%の範囲、好ましくは5～25重量%の範囲の硫黄と架橋結合し得るエラストマー、並びにピチューメンマトリックス成分、エラストマー及びカップリング剤からなる反応媒体中の硫黄と架橋結合し得るポリマーの0.1～20重量%の範囲、好ましくは0.5～10重量%の範囲の遊離硫黄量を供給するのに適当な量の硫黄供与性カップリング剤を、100～230 の範囲の温度で、少なくとも10分間攪拌しながら接触させることからなり、該方法は、前記接触段階において、反応媒体が特にゲル化防止剤として機能する添加剤を含み、該添加剤が、ピチューメンマトリックスの0.1～5重量%の範囲、好ましくは0.2～3重量%の範囲の量で含まれ且つ式R - X〔式中、Rは一価のC₂ - C₅₀、特にC₂ - C₄₀有機基であり、Xは、



から選択される官能基を表し、該基において、Yは水素原子又は基Rを表す〕の1種以上の化合物からなることを特徴とする。

硫黄と架橋結合し得るエラストマー、ゲル化防止剤及び硫黄供与性カップリング剤と接触し、ピチューメン／ポリマー組成物のピチューメンマトリックスを構成するピチューメン又はピチューメン混合物は、100 において $0.5 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s} \sim 3 \times 10^{-2} \text{ m}^2/\text{s}$ の範囲、好ましくは $1 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s} \sim 2 \times 10^{-2} \text{ m}^2/\text{s}$ の範囲の動粘度を有する種々のピチューメンから選択するのが有利である。これらのピチューメンは、直接蒸留若しくは減圧蒸留により得られたピチューメンであるか又はブローン若しくはセミブローンピチューメンであってよく、あるいはある種の石油留分又はピチューメン混合物及び真空蒸留物であってよい。本発明の組成物の製造に用いられるピチューメン又はピチューメン混合物は、上記の範囲の動粘度に加えて、規格NF T 66004に従って決定された、5～500の範囲、好ましくは20～400の範囲の針入度を有しているのが有利である。

ピチューメン／ポリマー組成物の製造に用いられ且つ該組成物中で架橋結合されている、

硫黄と架橋結合し得るエラストマーは、ポリイソブレン、ポリノルボルネン、ポリブタジエン、ブチルゴム、エチレン/プロピレン/ジエンターポリマー（EPDM）のような化合物であってよい。該エラストマーは、スチレンと共役ジエン、例えば、ブタジエン、イソブレン、クロロブレン、カルボキシル化ブタジエン及びカルボキシル化イソブレンとのランダムコポリマー又はブロックコポリマーから選択され、特にランダム結合を含むか又は含まない、スチレンとブタジエン、スチレンとイソブレン、スチレンとクロロブレン、スチレンとカルボキシル化ブタジエン、又はスチレンとカルボキシル化イソブレンとのブロックコポリマーから選択される１種以上のコポリマーからなるのが有利である。スチレンと共役ジエンとのコポリマー、特に上記のコポリマーはそれぞれ、５～５０重量％の範囲のスチレン含量を有しているのが有利である。スチレンと共役ジエンとのコポリマー、特に上記のコポリマーの粘度法平均分子量は、例えば１０,０００～６００,０００の範囲であってよく、３０,０００～４００,０００の範囲であるのが好ましい。スチレンと共役ジエンとのコポリマーは、上記の範囲内のスチレン含量及び粘度法分子量を有する、スチレンとブタジエン、スチレンとイソブレン、スチレンとカルボキシル化ブタジエン又はスチレンとカルボキシル化イソブレンのジブロック又はトリブロックコポリマーから選択されるのが好ましい。

上記定義の式 $R-X$ の添加剤において、記号 R は飽和又は不飽和の $C_2 - C_{50}$ 、特に $C_2 - C_{40}$ 一価炭化水素基を表すのが有利であり、該炭化水素基は特に、直鎖若しくは分枝鎖のアルキル又はアルケニル基、例えば、ノニル、ドデシル、テトラデシル、ヘキサデシル、オクタデシル、オクタデセニル、ノナデシル、エイコセニル、ドコセニル又はテトラコセニル；アルキルアール基、例えば、ノニルフェニル、ドデシルフェニル、ジドデシルフェニル、テトラデシルフェニル、ドデシルトリル、ノニルトリル、ノニルキシリル、ドデシルキシリル、ドデシルクメニル又はヘキサデシルフェニル；アルカジエニル若しくはアルカトリエニル基、例えば、２,４-デカジエニル、２,４,６-デカトリエニル、９,１０-オクタデカジエニル又は９,１２,１５-オクタデカトリエニル；あるいは、縮合環を含む多環式基、例えば、アビエチン酸又はアビエチン酸由来の樹脂酸のような化合物からカルボキシル基を除去することによって得られた炭化水素残基である。式 $R-X$ のゲル化防止剤の非限定的な例には、飽和又は不飽和脂肪族鎖を含むカルボン酸、例えば、ペラルゴン酸、ラウリン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ミリスチン酸、ベヘン酸、オレイン酸、エルカ酸、リノール酸及びリノレン酸；環上に１個又は２個の飽和又は不飽和脂肪族鎖を有するアルキルアレーンスルホン酸、例えば、ノニルベンゼンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、ジドデシルベンゼンスルホン酸、ノニルトルエンスルホン酸、ノニルキシレンスルホン酸、ドデシルトルエンスルホン酸及びヘキサデシルベンゼンスルホン酸；縮合環を含む多環式酸、例えば、アビエチン酸及びアビエチン酸由来の樹脂酸、モノヒドロカルビルリン酸及びジヒドロカルビルリン酸とも称される、その炭化水素基がブチル、エチル、２-エチルヘキシル、オクチル、ノニル、デシル、ドデシル、ヘキサデシル、９-オクタデセニル及びオクタデシルのようなアルキル基から選択されるリン酸のモノヒドロカルビルエステル及びジヒドロカルビルエステル；脂肪族鎖を有するカルボン酸の混合物並びに樹脂酸と脂肪族鎖を有するカルボン酸との混合物が含まれる。

本発明のビチューメン/ポリマー組成物の製造に用いられる硫黄供与性カップリング剤は、硫黄元素、ヒドロカルビルポリスルフィド、硫黄供与性加硫促進剤並びにそのような物質同志の混合物及び/又はそのような物質と非硫黄供与性加硫促進剤との混合物からなる群から選択される製品からなるとよい。特に硫黄供与性カップリング剤は、１種以上の硫黄供与性加硫促進剤からなる成分 A を ０～１００重量％及び硫黄元素及びヒドロカルビルポリスルフィドから選択される１種以上の加硫剤からなる成分 B を １００～０重量％含む製品 M と、１種以上の非硫黄供与性加硫促進剤からなる成分 C 及び製品 M を、０.０１～１の範囲、好ましくは ０.０５～０.５の範囲の製品 M と成分 C の重量比で含む製品 N とから選択される。

カップリング剤の一部又は全体を構成するのに用い得る硫黄元素は、硫黄華であるのが有利であり、斜方晶形態に結晶化し、 α 硫黄という名称で知られている硫黄であるのが好ましい。

10

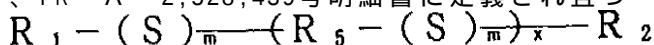
20

30

40

50

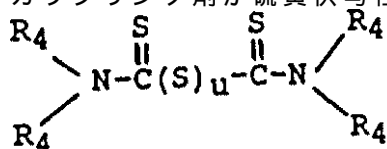
カップリング剤の一部又は全体を構成するのに用い得るヒドロカルビルポリスルフィドは、FR - A - 2,528,439号明細書に定義され且つ一般式：



〔式中、 R_1 及び R_2 はそれぞれ飽和若しくは不飽和 $C_1 - C_{20}$ 一価炭化水素基を表すか、又は互いに結合して飽和若しくは不飽和 $C_1 - C_{20}$ 二価炭化水素基を構成して式中の他の関連原子群と共に環を形成し、 R_5 は飽和若しくは不飽和 $C_1 - C_{20}$ 二価炭化水素基であり、 $-(S)_m$ -基はそれぞれ m 個の硫黄原子から構成された二価の基を表し、 m は基毎に異なっていてよく、1～6の範囲の整数を表し、少なくとも1つの m は2以上であり、 x は0～10の値を採る整数である〕に対応する化合物から選択してよい。好ましいポリスルフィドは、式 $R_3 - (S)_p - R_3$ 〔式中、 R_3 は $C_6 - C_{16}$ アルキル基、例えば、ヘキシル、オクチル、ドデシル、*t*-ドデシル、ヘキサデシル、ノニル又はデシルを表し、 $-(S)_p$ -は p 個の硫黄原子からなる鎖で構成された二価の基を表し、 p は2～5の範囲の整数である〕に対応する。

10

カップリング剤が硫黄供与性加硫促進剤を含む場合、該促進剤には特に、式：



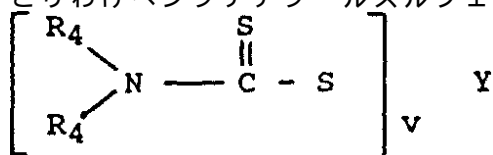
〔式中、同一でも異なっていてよい基 R_4 はそれぞれ、 $C_1 - C_{12}$ 、好ましくは $C_1 - C_8$ 炭化水素基、特にアルキル、シクロアルキル又はアリール基を表すか、又は同一の窒素原子に結合した2個の基 R_4 が互いに結合して二価の $C_2 - C_8$ 炭化水素基を形成し、 u は2～8の範囲の整数である〕のチウラムポリスルフィドから選択してよい。そのような加硫促進剤の例としては特に、ジペンタメチレンチウラムジスルフィド、ジペンタメチレンチウラムテトラスルフィド、ジペンタメチレンチウラムヘキサスルフィド、テトラブチルチウラムジスルフィド、テトラエチルチウラムジスルフィド及びテトラメチルチウラムジスルフィドのような化合物を挙げることができる。

20

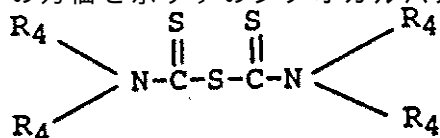
硫黄供与性加硫促進剤の他の例としては、アルキルフェノールジスルフィド並びにモルホリンジスルフィド及びカプロラクタム N,N' -ジスルフィドのようなジスルフィド類も挙げることができる。

製品Nタイプのカップリング剤の成分Cの形成に用い得る非硫黄供与性加硫促進剤は、特にメルカプトベンゾチアゾール及びその誘導体、特に金属ベンゾチアゾールチオレート、とりわけベンゾチアゾールスルフェンアミド、式：

30



〔式中、同一でも異なっていてよい基 R_4 は上記と同義であり、 Y は金属を表し、 v は Y の力価を示す〕のジチオカルバメート、並びに式：



40

〔式中、基 R_4 は上記と同義である〕のチウラムモノスルフィドから選択される硫黄含有化合物であってよい。

メルカプトベンゾチアゾールタイプの加硫促進剤は、メルカプトベンゾチアゾール、亜鉛、ナトリウム又は銅のような金属のベンゾチアゾールチオレート、ベンゾチアジルジスルフィド、2-ベンゾチアゾールペンタメチレンスルフェンアミド、2-ベンゾチアゾールチオスルフェンアミド、そのヒドロカルビル基がエチル、イソプロピル、*t*-ブチル又はシクロヘキシル基である2-ベンゾチアゾールジヒドロカルビルスルフェンアミド、並びに N -オキシジエチレン-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミドのような化合物であっ

50

てよい。

上記式のジチオカルバメートタイプの加硫促進剤の例としては、銅、亜鉛、鉛、ビスマス及びセレンウムのような金属のジメチルジチオカルバメート、カドミウム及び亜鉛のような金属のジエチルジチオカルバメート、カドミウム、亜鉛及び鉛のような金属のジアミルジチオカルバメート、並びにペンタメチレンジチオカルバミン酸鉛又は亜鉛のような化合物を挙げることができる。

上記式を有するチウラムモノスルフィドの例としては、ジペンタメチレンチウラムモノスルフィド、テトラメチルチウラムモノスルフィド、テトラエチルチウラムモノスルフィド及びテトラブチルチウラムモノスルフィドのような化合物が挙げられる。

上記に定義した化合物群には属さない他の非硫黄供与性加硫促進剤を用いてもよい。そのような加硫促進剤は、1,3-ジフェニルグアニジン、ジ-オルト-トリルグアニジン及び酸化亜鉛のような化合物であってよい。

10

カップリング剤の形成に用い得る硫黄供与性及び非硫黄供与性加硫促進剤に関する詳細については、EP-A-0,360,656号及びEP-A-0,409,683号明細書、並びに引例、FR-A-2,528,439号明細書の内容を参照されたい。これらの内容は参考文献として本明細書に含まれるものとする。

カップリング剤は、上記に示したような組成を有するために、単一成分タイプ又は多成分タイプのものであってもよく、多成分タイプのカップリング剤をその使用に先立って形成しておくか又はカップリング剤の存在が必要とされる反応媒体中でその場で形成することも可能である。予備形成された多成分タイプ若しくは単一成分タイプのカップリング剤又はその場で形成される多成分タイプのカップリング剤の成分は、そのまま、例えば熔融状態で、あるいは混合物として、例えば炭化水素化合物のような希釈剤を含む溶液若しくは懸濁液状で用いることができる。

20

本発明のビチューメン/ポリマー組成物の製造法は、先ず硫黄と架橋結合し得るエラストマー及び式R-Xの添加剤と、該組成物のビチューメンマトリックスを形成するためのビチューメン又はビチューメン混合物とを、上記に定義の範囲内で選択されたビチューメンマトリックスに対するエラストマーと添加剤の比率を用いて、100~230の範囲、特に120~190の範囲の温度で、十分な時間、一般的には数十分~数時間、例えば1~8時間の間攪拌しながら接触させて均質な混合物を形成し、次いで前記混合物に前記量について上記に定義された範囲内で選択された適切な量の硫黄供与性カップリング剤を加え、混合物全体を、エラストマー及び添加剤とビチューメンマトリックスとの混合温度と同一でも異なってもよい100~230の範囲、特に120~190の範囲の温度で、少なくとも10分、一般的には10分~5時間の範囲、特に30~180分の範囲の時間攪拌して、非ゲル化性ビチューメン/ポリマー組成物を構成する反応媒体を形成することによって実施するのが有利である。

30

上記の使用態様において、添加剤はエラストマーの添加の前又は後でビチューメン又はビチューメン混合物に加えてよく、添加剤とエラストマーを同時に加えることも可能である。添加剤をエラストマーより前にビチューメン又はビチューメン混合物に加えるのが好ましい。

本発明のビチューメン/ポリマー組成物はさらに、種々の助剤、特に最終ビチューメン/ポリマー結合材の鋳物表面への接着促進剤をさらに含んでいてよい。このためには、ビチューメン又はビチューメン混合物、硫黄と架橋結合し得るエラストマー、式R-Xの添加剤及びカップリング剤からなる反応媒体に、前記助剤を、該反応媒体の形成時、好ましくは他の成分からなる媒体にカップリング剤を添加する前に加えてもよい。

40

本発明のビチューメン/ポリマー組成物は、260のオーダーにまで達し得る高温での貯蔵中にゲル化せず且つ安定である。該組成物は、そのまま用いるか、又は種々の比率のビチューメン又はビチューメン混合物で希釈して、対応する初期ビチューメン/ポリマー組成物中の架橋エラストマーの含量に等しい(非希釈組成物)か又はそれより少ない(希釈組成物)選択された含量の架橋エラストマーを有するビチューメン/ポリマー結合材を構成することができる。ビチューメン又はビチューメン混合物を用いたビチューメン/ポリ

50

マー組成物の希釈は、得られたピチューメン／ポリマー結合材をすぐ使用したい場合には該組成物を得た直後に、あるいは得られたピチューメン／ポリマー結合材を後から使用する場合にはピチューメン／ポリマー組成物を短期間若しくは長期間貯蔵した後で行うことが可能である。本発明のピチューメン／ポリマー組成物の希釈に用いられるピチューメン又はピチューメン混合物は、ピチューメン／ポリマー組成物の製造に好適であるとして上記に明示されたピチューメンから選択してよい。

ピチューメン／ポリマー組成物の含量より少ない含量の架橋エラストマーを有するピチューメン／ポリマー結合材を形成するためにピチューメン又はピチューメン混合物を用いて本発明のピチューメン／ポリマー組成物の希釈を行う場合には、一般に、100～230 の範囲、特に120～190 の範囲の温度で、適切な比率のピチューメン／ポリマー組成物とピチューメン又はピチューメン混合物とを撹拌しながら接触させる。例えば、希釈用ピチューメン又はピチューメン混合物の量は、ピチューメン／ポリマー組成物を希釈して得られたピチューメン／ポリマー結合材がピチューメンマトリックスの0.5～5重量%の架橋エラストマーを含むように選択され得る。

本発明のピチューメン／ポリマー組成物からなるピチューメン／ポリマー結合材又は該組成物を前記結合材中の架橋エラストマーの含量が所望となるまでピチューメン若しくはピチューメン混合物で希釈して得られるピチューメン／ポリマー結合材は、直接又は水性エマルジョンにした後で、表面コーティングタイプの道路舗装、高温若しくは低温条件下に置かれるアスファルトコンクリート (mixes) の製造又は防水コーティングの形成に適用し得る。

本発明を以下の非限定的実施例により説明する。

これらの実施例において、量及び百分率は特に断りのない限り重量で示される。

比較例1:

対照ピチューメン／ポリマー組成物の製造

針入度が91、100 の動粘度が $1.7 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$ であり、環球式軟化点 (規格NF T 6600 8) が46 であり且つFraass破断点 (規格IP 80/53) が-18.5 である直接蒸留ピチューメン1,000部と、約75,000の粘度法平均分子量を有し且つ75%のブタジエンを含むスチレンとブタジエンとのジブロックコポリマー64個とを、175 で撹拌しながら混合した。撹拌下に5時間混合した後で均質な生成物を得た。

次いで175 に維持した上記均質生成物に結晶化硫黄2部を加え、混合物をさらに約60分間撹拌した。

取り扱い不能なゲル状の極めて粘性の生成物を回収した。

実施例2:

本発明のピチューメン／ポリマー組成物の製造

ペラルゴン酸10.76部を、比較例1に用いたピチューメンと同一のピチューメン1,000部に175 で撹拌しながら混和し、得られた混合物を20分間前記温度に維持した。

次いで、175 の温度を維持しながら、比較例1に用いたものと同一のブロックコポリマー64.7部をピチューメンとペラルゴン酸の混合物に撹拌しながら加えた。撹拌下に5時間混合した後で均質な生成物を得た。

次いで、175 に維持したこの均質生成物に結晶化硫黄2.15部を加え、混合物をさらに約60分間撹拌した。

純粋ピチューメン (製品I.a) 及び比較例1の対照ピチューメン／ポリマー組成物 (製品I.b) と比較して表Iに示されている針入度及び環球式軟化点値を有する非ゲル化性ピチューメン／ポリマー組成物 (製品II) を得た。

表 I

製品	ポリマー含量 (重量%)	針入度 (1/10mm)	軟化点 (℃)
I . a	0	9 1	4 6
I . b	6	ゲル	
II	6	1 0 6	8 7 . 5

10

表Iのデータが示すように、ペラルゴン酸（本発明のゲル化防止剤）の使用により、環球式軟化点が著しく高く高ポリマー含量（6重量%）を有する非ゲル化性ピチューメンノポリマー組成物の製造が可能になる。本発明のペラルゴン酸又は他の添加剤の不在下に製造した対照組成物は、ゲル化し、取り扱い不能であった。

実施例 3 ~ 8 :

ゲル化防止剤の種類を変えることによる本発明のピチューメンノポリマー組成物の製造
実施例 2 に記載のようにして、但しゲル化防止剤の種類を実施例毎に変え、他の操作条件は実施例 2 と同様にして上記工程を実施した。

ゲル化防止剤の種類 :

- ・ 実施例 3 : オレイン酸
- ・ 実施例 4 : パルミチン酸
- ・ 実施例 5 : アビエチン酸
- ・ 実施例 6 : 以下の特性を有する直鎖 C_{16} - C_{18} 脂肪酸と天然樹脂酸の混合物 :

20

- 20 での密度 : 0.990
- 酸価 : 155mg KOH/g
- けん化価 : 160mg KOH/g
- 直鎖 C_{16} - C_{18} 脂肪酸 : 40%
- 樹脂酸 : 50%
- 非けん化物質 : 10%

- ・ 実施例 7 : 以下の特性を有する天然の直鎖脂肪酸と樹脂酸の混合物 :

30

- 20 での密度 : 0.942
- 酸価 : 185mg KOH/g
- けん化価 : 194mg KOH/g
- ヨウ素価 : 125
- 直鎖 C_{16} - C_{18} 脂肪酸 : 66%
- 樹脂酸 : 30%
- 非けん化物質 : 4%

- ・ 実施例 8 : 以下の特性を有する酸混合物の蒸留残留物 :

- 20 での密度 : 1.075
- 酸価 : 40mg KOH/g
- けん化価 : 90mg KOH/g
- 樹脂酸 : 20%
- 直鎖 C_{16} - C_{18} 脂肪酸 : 12%
- 非けん化物質 : 68%

40

得られたピチューメンノポリマー組成物は、「製品Z.a」で示し、Zはローマ数字の実施例番号である。

「製品Z.a」で示されているピチューメンノポリマー組成物をそれぞれ当量の出発ピチューメンで希釈した。希釈物を175 で60分間攪拌して「製品Z.b」で示されるピチューメンノポリマー結合材を得た。

「化合物Z.a」（ピチューメンノポリマー組成物）の針入度及びRBSP（環球式軟化点）値

50

と「化合物Z.b」(該組成物を希釈して得られたピチューメン/ポリマー結合材)の針入度及びRBSP値並びに引張応力下のレオロジー特性(規格NF T 46 002)を表IIに示す。

表 II

製品	添加剤	ポリマー (重量%)	針入度 (1/10 mm)	BRSP (°C)	引張試験				
					温度 (°C)	速度 (mm/min)	σ_t (パーセント)	σ_b (パーセント)	ϵ_b (%)
III.a	オレイン 酸	6	71	79					
III.b		3	82	53	20	500	1,53	0,50	> 900
					5	500	15,3	5,26	867
IV.a	パルミ チン酸	6	67	79					
IV.b		3	81	53	20	500	1,61	0,58	> 900
					5	500	15,6	4,87	> 900
V.a	アビエ チン酸	6	58	78					
V.b		3	64	54	20	500	1,85	0,64	> 900
					5	500	17,8	5,45	810
VI.a	脂肪酸	6	64	79					
VI.b		3	72	53	20	500	1,73	0,59	> 900
					5	500	16,5	4,77	700
VII.a	脂肪酸	6	67	79					
VII.b		3	72	54	20	500	1,83	0,60	> 900
					5	500	17	5,14	> 900
VIII.a	脂肪酸	6	59	84					
VIII.b		3	75	54	20	500	1,81	0,66	> 900
					5	500	16,2	5,69	> 900
I.b	なし	6	ゲル						
I.a	なし	0	91	46	20	500	1,2	900	
					5	500	もろい		

σ_t : 限界歪度

σ_b : 限界歪度

ϵ_b : 破断伸び度

表IIに示されている結果を見ると、本発明において脂肪酸タイプの添加剤の使用により、純粋ピチューメンに比べて環状式軟化点が実質的に改良された非ゲル化性ピチューメン/ポリマー組成物の製造が可能になることが明らかである。ピチューメンを用いてこれらの組成物を希釈することにより得られたピチューメン/ポリマー結合材は、優れた機械的特性、特に、優れた低温破断伸びを有している。

本発明の添加剤の不在下に製造された対照ピチューメン/ポリマー組成物(製品I.b)は、ゲル化し、取り扱い不能である。

実施例 9 :

スルホン酸タイプの添加剤を用いた本発明のビチューメン／ポリマー組成物の製造

ジドデシルベンゼンスルホン酸（芳香環上に２個のドデシル基を有するベンゼンスルホン酸）３．３部を比較例１に用いたビチューメンと同一のビチューメン１，０００部に１８５℃で撹拌しながら加え、混合物全体を３０分間前記温度に維持した。

次いで、常に前記温度で撹拌しながら、比較例１に用いたものと同一のスチレンとブタジエンとのジブロックコポリマー９９．５部をビチューメンとスルホン酸の混合物に加えた。５時間撹拌下に混合した後で均質な生成物を得た。

次いで、１８５℃に維持したこの均質生成物に結晶化硫黄２．８部を加え、混合物をさらに約６０分間撹拌した。

約９重量％のスチレン／ブタジエンコポリマーを含む非ゲル化性ビチューメン／ポリマー組成物（製品Ⅸ．ａ）を得た。 10

以下の表Ⅲに、このようにして得られた組成物を高温（約１６３℃）貯蔵中に測定した該組成物の針入度及びＲＢＳＰ値を示す。

表Ⅲ

製品	１６３℃での貯蔵期間 （時間）	針入度 （１／１０ｍｍ）	ＲＢＳＰ （℃）
Ⅸ．ａ	０	５．８	９２．５
	４．８	６．０	９２．５
	９．６	５．９	９５
	１４．４	６．０	９９
	２４．０	５．８	１０１

20

上記の条件下に、但しスルホン酸添加剤の不在下に、対照ビチューメン／ポリマー組成物の製造を実施すると、反応媒体は硫黄の添加直後に反応器中でゲル化した。

上記で得られたビチューメン／ポリマー組成物（製品Ⅸ．ａ）を用いて、３％のスチレン／ブタジエンコポリマーを含むビチューメン／ポリマー結合材（製品Ⅸ．ｂ）を製造した。このために、硫黄の導入１２０分後に取り出した前記組成物１２０部を純粋な出発ビチューメン２０部と１８５℃で９０分間撹拌しながら混合した。 30

表Ⅳは、得られたビチューメン／ポリマー結合材（製品Ⅸ．ｂ）の針入度及びＲＢＳＰ値並びに引張特性を示している。

表Ⅳ

製品	針入度 （１／１０ｍｍ）	ＲＢＳＰ （℃）	５℃及び５００ｍｍ／分 における引張		
			σ_t （Ｋ－Ｎ）	σ_b （Ｋ－Ｎ）	ϵ_b （％）
Ⅸ．ｂ	７０	５７．５	１９．９３	７．６７	>９００

40

実施例１０：

スルホン酸タイプの添加剤を用いた本発明のビチューメン／ポリマー組成物の製造

実施例９に記載のようにして、但し添加剤を環上に直鎖 C_{16} - C_{18} 脂肪族アルキル基を有する等量のキシレンスルホン酸に代えて工程を実施した。該キシレンスルホン酸のモル質量は４３０である。

約９％のスチレン／ブタジエンコポリマーを含む非ゲル化性ビチューメン／ポリマー組成 50

物（製品X.a）を得た。

表Vは、このようにして得られた組成物を高温（約163℃）で数日間貯蔵中に測定した該組成物の針入度及びRBSP値を示す。

表 V

製 品	貯 蔵 期 間 (時 間)	針 入 度 (1/10mm)	R B S P (°C)
X . a	0	6 1	9 0 . 6
	4 8	6 0	9 1
	7 2	6 0	9 4
	1 2 0	5 8	9 6
	2 4 0	5 5	9 8

実施例11：

アルキルリン酸タイプの添加剤を用いた本発明のピチューメンノポリマー組成物の製造
3:1のモル比で2-エチルヘキサノールと無水リン酸とを反応させて調製したモノ-及び
ビス(2-エチルヘキシル)リン酸の等モル混合物16部を、比較例1に用いたピチューメン
と同一のピチューメン1,000部に185℃で攪拌しながら加え、混合物を20分間185℃に維
持した。

次いで、比較例1に用いたものと同じのスチレンとブタジエンとのジブロックコポリマー
88部をピチューメンとリン酸添加剤の混合物に上記温度で攪拌しながら加えた。5時間攪
拌下に混合した後で均質な生成物を得た。

次いで、185℃に維持した前記均質生成物に、結晶化硫黄2.3部を加え、混合物をさらに約
60分間攪拌した。

約8重量%のスチレンノブタジエン架橋コポリマーを含む非ゲル化性ピチューメンノポリ
マー組成物（製品XI.a）を得た。

以下の表VIは、このようにして得られた組成物を高温、即ち約160℃で貯蔵中に測定した
該組成物の針入度及びRBSP値を示す。

表 VI

製 品	163℃での貯蔵期間 (時 間)	針 入 度 (1/10mm)	R B S P (°C)
XI . a	0	5 0	8 6
	4 8	5 1	8 8
	9 6	4 9	8 9
	1 4 4	4 9	8 9
	2 4 0	4 7	9 1

当該実施例の操作条件下に、但しリン酸添加剤の不在下に対照ピチューメンノポリマー組
成物を製造すると、反応媒体は硫黄の添加直後にゲル化した。

実施例12：

アルキルリン酸タイプの添加剤を用いた本発明のピチューメンノポリマー組成物の製造
実施例9に記載のようにして、但し実施例9の添加剤を同量のモノ-及びジエチルリン酸
の等モル混合物に代えて工程を実施した。

このようにして、140 での動粘度が21ポアズであり且つ約9%の架橋スチレン/ブタジエンジブロックコポリマーを含む非ゲル化性ビチューメン/ポリマー組成物（製品XII.a）を得た。

以下の表XIIは、このようにして得られた前記組成物を高温、即ち約163 で貯蔵中に測定した該組成物の針入度及びRBSP値を示している。

表 VII

製 品	163℃での貯蔵期間 (時間)	針入度 (1/10mm)	R B S P (℃)
XII . a	0	5 4	8 7
	4 8	5 2	8 7
	9 6	5 2	8 8
	2 4 0	5 1	8 8

フロントページの続き

(51) Int.Cl.⁷ F I
C 0 9 D 195/00 C 0 9 D 195/00

(72)発明者 ピユン, トルン・キエツト
フランス国、エフー６９００８・リヨン、リュ・フィリッブーフアビア・７９

審査官 寺坂 真貴子

(56)参考文献 特開昭６０－１８８４６２（ＪＰ，Ａ）
特開昭５８－０９８３６４（ＪＰ，Ａ）
特表昭６２－５０１８５４（ＪＰ，Ａ）
特表昭６２－５０１８５３（ＪＰ，Ａ）
特表平０７－１３８４０７（ＪＰ，Ａ）
特開平０７－１３８４０８（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷，ＤＢ名)
C08L 95/00