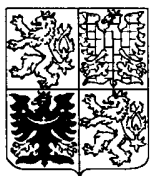


# PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(19)  
ČESKÁ  
REPUBLIKA



ÚŘAD  
PRŮMYSLOVÉHO  
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: 12.02.1999

(32) Datum podání prioritní přihlášky: 13.02.1998

(31) Číslo prioritní přihlášky: 1998/023730

(33) Země priority: US

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: 12.01.2000  
(Věstník č. 1/2000)

(21) Číslo dokumentu:

1999 - 483

(13) Druh dokumentu: A3

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>:

C 08 F 212/08

C 08 F 210/12

C 08 L 9/06

C 08 L 95/00

(71) Přihlašovatel:

THE GOODYEAR TIRE AND RUBBER COMPANY,  
Akron, OH, US;

(72) Původce:

Clites Jean Steininger, North Canton, OH,  
US;  
Colvin Howard Allen, Tallmadge, OH, US;  
Fiedler Ronald David, Atwater, OH, US;

(74) Zástupce:

Korejzová Zdeňka JUDr., Břehová 1, Praha 1,  
110 00;

(54) Název přihlášky vynálezu:

**Způsob výroby styren - butadienového  
polymeru**

(57) Anotace:

Způsob syntézy styren-butadienového polymeru, který zahrnuje kroky: /1/ kontinuální přivádění monomerního 1,3-butadienu, organolithné sloučeniny, polárního modifikátoru a organického rozpouštědla do první polymerizační zóny, /2/ ponechání monomerního 1,3-butadienu polymerizovat v uvedené první polymerní zóně pro konverzi alespoň přibližně 90 % za získání roztoku živého polymeru, který obsahuje uvedené organické rozpouštědlo a živé polybutadienové řetězce s číselnou průměrnou molekulovou hmotností v rozmezí přibližně 20 000 až přibližně 60 000, /3/ kontinuální odvádění uvedeného roztoku živého polymeru z uvedené první polymerizační zóny, /4/ kontinuální přivádění divinylbenzenu a roztoku živého polymeru odtahovaného z první polymerizační zóny do druhé polymerizační zóny, /5/ ponechání monomerního divinylbenzenu reagovat s živými polybutadienovými řetězci v uvedené druhé polymerizační zóně pro dosažení zvýšení viskozity zředěného roztoku polymerního pojiva alespoň přibližně 0,15 dl/g, přičemž se získá roztok živého divinylbenzenem modifikovaného butadienového polymeru, /6/ kontinuální odtahování roztoku tohoto divinylbenzenem modifikovaného butadienového polymeru z druhé polymerizační zóny, /7/ kontinuální přivádění styrenu a

živého divinylbenzenem modifikovaného butadienového polymeru odtahovaného z druhé polymerizační zóny, do třetí polymerizační zóny, /8/ ponechání styrenu polymerizovat v třetí polymerizační zóně za získání roztoku styren-butadienového polymeru s číselnou průměrnou molekulovou hmotností v rozmezí přibližně 30 000 až přibližně 85 000 a /9/ kontinuální odvádění roztoku styren-butadienového polymeru z třetí polymerizační zóny.

## Způsob výroby styren-butadienového polymeru

### Oblast techniky

Vynález se týká způsobu výroby styren-butadienového polymeru, který je zvláště vhodný pro modifikaci asfaltu pro zlepšení  
5 asfaltu pro zvýšení silové tažnosti (force ductility), elastického dopružování, tuhosti a houževnatosti kontinuálním způsobem v průmyslovém měřítku bez ucpávání reaktoru.

### Dosavadní stav techniky

10 Důležitost silnic a dálnic byla uznávána již od dob římského impéria. Do roku přibližně 300 př. n. l. byl postaven první úsek silnice Via Appia z Říma do Capuy. Některé z více než 80 450 km silnic, které byly nakonec v římském impériu postaveny, byly konstruovány z hrubých kamenů. Od těch dob však nenastal v oboru stavby silnic  
15 větší pokrok až do doby rozvoje motorových vozidel, jako jsou osobní a nákladní automobily.

Po staletí byly pro dláždění silnic a dálnic používány kamenné bloky, dřevěné bloky, cihly a přírodní asfalt (bitumen). Na začátku éry automobilů se většina povrchů venkovských silnic skládala z drcených  
20 kamenů nebo šterku. Takové cesty byly často nerovné, prašné a jasně nevhodné pro moderní osobní a nákladní automobilovou dopravu.

Dnes existuje ve Spojených státech nejrozšířenější dálniční systém na světě s přibližně 3 218 000 km zpevněných silnic. Důležitost silničních systémů a jejich stavby také poznal Napoleon  
25 a postavil takový systém ve Francii, která má dnes druhý nejrozšířenější systém zpevněných silnic na světě, o délce přibližně 804 500 km. Německo, Japonsko, Velká Británie, Indie a Austrálie mají v současnosti také systémy zpevněných silnic, jejichž délka

značně převyšuje 160 900 km. Navíc k těmto veřejným silnicím existuje na světě nesčetně zpevněných příjezdových cest a parkovacích míst.

V současnosti se silnice, dálnice, příjezdové cesty a parkovací  
 5 místa často zpevňují asfaltovým betonem. Zpevnění je možno  
 provádět asfaltovými betony, které jsou bezprašné, hladké a které  
 poskytují pevnost požadovanou pro moderní automobilovou a těžkou  
 nákladní dopravu. Asfaltový beton se obecně vyrábí mícháním  
 10 kameniva (písek a štěrk nebo drcený štěrk) ve správném množství  
 asfaltového pojiva při zvýšené teplotě. Horký asfaltový beton se potom  
 ukládá pokládacími stroji nebo finišery na povrch, který se zpevňuje,  
 a ještě před ochlazením asfaltobetonové směsi se povrch důkladně  
 uválčuje. Asfaltový beton se normálně nanáší v tloušťce od přibližně  
 25 do přibližně 100 mm.

15 Zpevněné povrchy z asfaltového betonu je možno vyrobít velmi  
 hladké, což poskytuje vynikající třecí odpor pro vozidla. Povrch  
 z asfaltového betonu je možno také jednoduše opravovat přidáním  
 dalšího horkého asfaltového betonu do děr a jiných druhů poškození,  
 které se na povrchu vytvoří. Povrchy z asfaltového betonu mohou být  
 20 také vylepšovány přidáním dalších vrstev horkého asfaltového betonu  
 na staré povrchy, které je potřeba opravit.

Ačkoliv má asfaltový beton jako zpevňovací materiál četné  
 výhody, jeho použití není bez obtíží. Hlavním problémem spojeným  
 s povrchy z asfaltového betonu je ztráta adhezivní vazby mezi  
 25 povrchem kameniva a asfaltovým pojivem. Toto přerušení adhezivní  
 vazby mezi asfaltovým cementem a povrchem kameniva se označuje  
 jako oddělování "stripping". Oddělování asfaltového pojiva z povrchu  
 agregátu má za následek kratší životnost povrchu a na amerických  
 dálnicích každý rok náklady mnoha milionů dolarů na údržbu. Snížení  
 30 sklonu k oddělování má velký význam při snaze zlepšit stav silnic  
 a snížit tyto náklady na údržbu.

V průběhu let byly vyvinuty četné způsoby jak snížit sklon k oddělování. Je známo, že jako prostředky proti oddělování působí aminy a vápno, které se často používají pro nanášení na povrch kameniva před jeho smísením s asfaltovým pojivem při výrobě  
5 asfaltového betonu. US patent 5,219,901 popisuje způsob snížení sklonu k oddělování, který spočívá v potahování kameniva tenkým spojitým filmem ve vodě nerozpustného organického polymeru s vysokou molekulovou hmotností, jako je akrylový polymer nebo styren-akrylový polymer.

10 US patent 5,262,240 popisuje způsob výroby kameniva s vysokou odolností proti oddělování působením vody, který zahrnuje kroky: (1) míchání pojiva s latexem za vytvoření směsi latex/pojivo, která se skládá z přibližně 0,005 % hmotnostních až přibližně 0,5 % hmotnostních suchého polymeru; (2) zahřátí směsi latex/kamenivo na  
15 teplotu v rozmezí od přibližně 66 °C do přibližně 232 °C; (3) udržování směsi latex/pojivo při uvedené zvýšené teplotě po dostatečnou dobu ke snížení obsahu vlhkosti směsi latex/pojivo pod přibližně 0,7 % hmotnostních a ponechání polymeru v latexu zesítit na povrchu kameniva za získání potaženého kameniva.

20 Při vysokých teplotách, které se například dosahují za horkých slunečných dnů, se mohou v asfaltovém betonu vytvářet koleje a může docházet k roztékání. Na druhé straně při nízkých provozních teplotách, jak je tomu například při chladných zimních nocích, může docházet k nízkoteplotnímu praskání asfaltového betonu. Pro  
25 potlačení těchto problémů je v oboru známa modifikace asfaltových pojiv kaučukovými polymery, jako je styren-butadienový kaučuk (SBR). V některých případech se přidává SBR do asfaltu jako suchý kaučuk, zatímco v jiných případech se přidává ve formě latexu. Tyto způsoby modifikace mohou ve velké míře zlepšovat odolnost proti tvorbě kolejí,  
30 roztékání a nízkoteplotnímu praskání. Kaučukové polymery používané v těchto případech však mají v důsledku nízké kompatibility sklon

k oddělování fáze z horkých asfaltových pojiv. Řešení tohoto problému nízké kompatibility nabízí způsob popsany v US patentu 5,002,987.

US patent 5,002,987 se týká modifikovaného asfaltového pojiva obsahujícího od přibližně 90 do přibližně 99 % hmotnostních  
5 asfaltového pojiva a od přibližně 1 do přibližně 10 hmotnostních dílů kaučukového latexu s hmotnostní průměrnou molekulovou hmotností méně než 250 000 a viskozitou Mooney méně než 50. Latex je náhodný polymer obsahující od přibližně 60 do 100 % hmotnostních alespoň jednoho konjugovaného diolefinu obsahujícího od 4 do 6  
10 atomů uhlíku a od přibližně 0 do 40 % hmotnostních styrenu. Tento latexový polymer má vysokou kompatibilitu s asfaltem a poskytuje dobrou tažnost, což vede k dobré odolnosti proti nízkoteplotnímu praskání. Použití kaučukových polymerů popsanych v US patentu 5,002,987 v asfaltových pojivech poskytuje pouze malé zlepšení  
15 dopružování nebo houževnatosti. Jejich použití tedy vede pouze k omezenému zlepšení tvorby kolejí a roztékání v teple. Proto je stále potřeba hledat modifikátor, který je kompatibilní s asfaltovým pojivem a který zlepšuje odolnost asfaltového betonu proti tvorbě kolejí, roztékání za horka a nízkoteplotního praskání.

US patent 5,534,568 popisuje asfaltový beton, který se skládá  
20 z (A) od přibližně 90 % hmotnostních do přibližně 99 % hmotnostních kameniva a (B) od přibližně 1 % hmotnostního do přibližně 10 % hmotnostních modifikovaného asfaltového pojiva, které se skládá z (1) od přibližně 90 % hmotnostních do přibližně 99 % hmotnostních  
25 asfaltu a (2) od přibližně 1 % hmotnostního do přibližně 10 % hmotnostních kaučukového polymeru, který se skládá z opakujících se jednotek odvozených z (a) přibližně 64 % hmotnostních až přibližně 84,9 % hmotnostních konjugovaného diolefinového monomeru, (b) přibližně 15 % hmotnostních až přibližně 33 % hmotnostních  
30 vinylového aromatického monomeru a (c) přibližně 0,1 % hmotnostních až přibližně 3 % hmotnostních izobutoxymethylakrylamidu.

US patent 4,145,322 popisuje způsob výroby bitumen-polymerní směsi, který zahrnuje přivedení do styku 80 až 98 % hmotnostních bitumenu s hodnotou penetrace přibližně 30 až 220 a 2 až 20 % hmotnostních blokového kopolymeru s průměrnou molekulovou hmotností mezi 30 000 a 330 000 teoretického vzorce  $S_x-B_y$ , kde S odpovídá styrenovým strukturním skupinám, B odpovídá strukturním skupinám konjugovaného dienu a x a y jsou celá čísla, při teplotě 130 °C až 230 °C, míchání získané směsi alespoň 2 hodiny, potom přidavek 0,1 až 3 % hmotnostních elementární síry vzhledem k množství bitumenu a udržování směsi za trvalého míchání alespoň 20 minut.

Při syntéze blokových kopolymerů používaných při modifikaci asfaltu pro dosažení lepších vlastností se používají normálně způsoby vsádkové polymerizace. Z hlediska nákladů by však bylo velmi vhodné syntetizovat tyto polymery použitím kontinuálních způsobů polymerizace. Bylo by také vysoce žádoucí zvýšit silovou tažnost, dopružování, houževnatost a tuhost asfaltu, který je těmito polymery modifikován.

US patentová přihláška No. 08/864,098 podaná 28. 5. 1997 popisuje kontinuální polymerizační syntézu styren-butadienového polymeru, který je velmi vhodný pro modifikaci asfaltu. Asfalt modifikovaný tímto styren-butadienovým polymerem má mít zlepšenou silovou tažnost, dopružování, tuhost a houževnatost. Způsob popisovaný v US patentové přihlášce No. 08/864,098 se skládá z následujících kroků: (1) kontinuální přivádění monomerního 1,3-butadienu, organolithné sloučeniny, polárního modifikátoru a organického rozpouštědla do první polymerizační zóny, (2) ponechání monomerního 1,3-butadienu polymerizovat v uvedené první polymerizační zóně pro konverzi alespoň přibližně 90 % za získání roztoku živého polymeru (polymer s aktivní koncovou skupinou), který obsahuje uvedené organické rozpouštědlo a živé polybutadienové řetězce s číselnou průměrnou molekulovou hmotností v rozmezí

přibližně 20 000 až přibližně 60 000, (3) kontinuální odvádění  
vedeného roztoku živého polymeru z první reakční zóny, (4)  
kontinuální přivádění monomerního styrenu, divinylbenzenu a živého  
polymeru odtahovaného z první polymerizační zóny do druhé  
5 polymerizační zóny, (5) ponechání monomerního styrenu a  
divinylbenzenu polymerizovat v uvedené druhé polymerizační zóně,  
přičemž se získá roztok styren-butadienového polymeru s číselnou  
průměrnou molekulovou hmotností, která je v rozmezí přibližně 30 000  
až přibližně 85 000 a (6) kontinuální odvádění roztoku uvedeného  
10 styren-butadienového polymeru z druhé polymerizační zóny. Pokud se  
však tohoto způsobu používá při komerční velkovýrobě, typicky  
dochází k ucpávání reaktoru.

US patentová přihláška No. 08/864,098 popisuje dále asfaltový  
beton, který se skládá z (A) od přibližně 90 % hmotnostních do  
15 přibližně 99 % hmotnostních kameniva a (B) od přibližně 1 %  
hmotnostního do přibližně 10 % hmotnostních modifikovaného  
asfaltového pojiva, které se skládá z (i) od přibližně 90 %  
hmotnostních do přibližně 99 % hmotnostních asfaltu; (ii) od přibližně  
1 % hmotnostního do přibližně 10 % hmotnostních styren-  
20 butadienového polymeru vyrobeného způsobem zahrnujícím  
následující kroky: (1) kontinuální přivádění monomerního 1,3-  
butadienu, organolithné sloučeniny, polárního modifikátoru a  
organického rozpouštědla do první polymerizační zóny, (2) ponechání  
monomerního 1,3-butadienu polymerizovat v uvedené první  
25 polymerizační zóně pro konverzi alespoň přibližně 90 % za získání  
roztoku živého polymeru (polymer s aktivní koncovou skupinou), který  
obsahuje uvedené organické rozpouštědlo a živé polybutadienové  
řetězce s číselnou průměrnou molekulovou hmotností v rozmezí  
přibližně 20 000 až přibližně 60 000, (3) kontinuální odvádění  
30 uvedeného roztoku živého polymeru z první reakční zóny,  
(4) kontinuální přivádění monomerního styrenu, divinylbenzenu a  
živého polymeru odtahovaného z první polymerizační zóny do druhé

polymerizační zóny, (5) ponechání monomerního styrenu a divinylbenzenu polymerizovat v uvedené druhé polymerizační zóně, přičemž se získá roztok styren-butadienového polymeru s číselnou průměrnou molekulovou hmotností, která je v rozmezí přibližně 30 000 až přibližně 85 000 a (6) kontinuální odvádění roztoku uvedeného styren-butadienového polymeru z druhé polymerizační zóny; a (iii) od přibližně 0,1 % hmotnostních do přibližně 5 hmotnostních dílů síry na 100 hmotnostních dílů styren-butadienového polymeru.

US patentová přihláška No. 08/864,098 popisuje také styren-butadienový polymer, který je zvláště vhodný pro modifikaci asfaltu pro zlepšení silové tažnosti, dopružování, tuhosti a houževnatosti, kde se uvedený styren-butadienový polymer skládá z butadienové části a styrenové části, kde uvedená butadienová část se skládá z opakujících se jednotek odvozených z 1,3-butadienu, kde uvedená butadienová část má obsah vinylové mikrostruktury v rozmezí přibližně 35 % až přibližně 80 %, kde uvedená butadienová část má číselnou průměrnou molekulovou hmotnost v rozmezí přibližně 20 000 až přibližně 60 000, kde uvedená styrenová část se v bodech větvení odvozených z divinylbenzenu rozvětjuje do většího počtu ramen, a kde uvedený styren-butadienový polymer má číselnou průměrnou molekulovou hmotnost v rozmezí přibližně 30 000 až přibližně 85 000.

### **Podstata vynálezu**

Použitím způsobu podle vynálezu je možno kontinuálně syntetizovat v průmyslovém měřítku bez ucpávání reaktoru styren-butadienový polymer, který je zvláště vhodný pro modifikaci asfaltu pro zlepšení jeho silové tažnosti (duktility), elastického dopružování, tuhosti a houževnatosti. Styren-butadienový polymer vyrobený tímto způsobem se skládá z butadienové části a styrenové části, kde uvedená butadienová část je složena z opakujících se jednotek

odvozených z 1,3-butadienu, kde uvedená butadienová část obsahuje vinylových mikrostrukturu, jejíž množství je v rozmezí od přibližně 35 % do přibližně 80 %, přičemž uvedená butadienová část má číselnou průměrnou molekulovou hmotnost v rozmezí přibližně 20 000 až 5 přibližně 60 000, a kde uvedený styren-butadienový polymer má číselnou průměrnou molekulovou hmotnost v rozmezí přibližně 30 000 až přibližně 85 000.

Předkládaný vynález se zvláště týká způsobu syntézy styren-butadienového polymeru, který je zvláště vhodný pro modifikaci asfaltu pro zlepšení silové tažnosti (force ductility), dopružování (elastic recovery), tuhosti (toughness) a houževnatosti (tenacity), přičemž uvedený způsob zahrnuje následující kroky: (1) kontinuální přivádění monomerního 1,3-butadienu, organolithné sloučeniny, polárního modifikátoru a organického rozpouštědla do první polymerizační zóny, 15 (2) ponechání monomerního 1,3-butadienu polymerizovat v uvedené první polymerizační zóně pro konverzi alespoň přibližně 90 % za získání roztoku živého polymeru (polymer s aktivní koncovou skupinou), který obsahuje uvedené organické rozpouštědlo a živé polybutadienové řetězce s číselnou průměrnou molekulovou hmotností 20 v rozmezí přibližně 20 000 až přibližně 60 000, (3) kontinuální odvádění uvedeného roztoku živého polymeru z první polymerizační zóny, (4) kontinuální přivádění divinylbenzenu a živého polymeru odtažovaného z první polymerizační zóny do druhé polymerizační zóny, (5) ponechání monomerního divinylbenzenu reagovat s živými 25 polybutadienovými řetězci v uvedené druhé polymerizační zóně pro dosažení zvýšení viskozity zředěného roztoku polymerního pojiva alespoň přibližně 0,15 dl/g, přičemž se získá roztok živého divinylbenzenem modifikovaného butadienového polymeru, (6) kontinuální odtažování roztoku tohoto divinylbenzenem 30 modifikovaného butadienového polymeru z druhé polymerizační zóny (7) kontinuální přivádění styrenu a živého divinylbenzenem modifikovaného butadienového polymeru, odtaženého z druhé

polymerizační zóny, do třetí polymerizační zóny, (8) ponechání styrenu polymerizovat v třetí polymerizační zóně za získání roztoku styren-butadienového polymeru s číselnou průměrnou molekulovou hmotností v rozmezí přibližně 30 000 až přibližně 85 000 a (9) kontinuální  
5 odvádění roztoku styren-butadienového polymeru z třetí polymerizační zóny.

#### Podrobný popis vynálezu

Kaučukový polymer používaný v rámci předkládaného vynálezu  
10 pro modifikaci asfaltového pojiva se vyrábí metodou kontinuální polymerizace v roztoku. V prvním kroku použitého postupu se kontinuálně přivádí do první polymerizační zóny 1,3-butadienový monomer, organolithný iniciátor, polární modifikátor a organické rozpouštědlo. První polymerizační zónou bude typicky polymerizační  
15 reaktor nebo některý jiný typ reakční nádoby.

Organické rozpouštědlo může být tvořeno jednou nebo více aromatickými, parafinickými nebo cykloparafinickými sloučeninami. Tato organická rozpouštědla budou normálně obsahovat od 4 do 10 atomů uhlíku v molekule a budou na podmínek polymerizace kapalná.  
20 Mezi některé představitele vhodných organických rozpouštědel patří například pentan, izooktan, cyklohexan, normální hexan, benzen, toluen, xylen, ethylbenzen apod., samostatně nebo ve směsi. Často je žádoucí používat jako organického rozpouštědla směsi různých izomerů hexanu. Taková směs izomerů hexanu se často jednoduše  
25 označuje jako „hexany“.

Při polymerizacích v roztoku podle předkládaného vynálezu bude v polymerizačním médiu v první polymerizační zóně a ve druhé polymerizační zóně normálně od přibližně 5 do přibližně 35 % hmotnostních monomeru a polymeru. Tato polymerizační prostředí se  
30 samozřejmě skládají v ustáleném stavu z organického rozpouštědla, monomeru, polymeru, polárního modifikátoru, organolithného iniciátoru

a popřípadě činidla inhibujícího gelovatění. Ve většině případů bude výhodné, aby polymerizační médium obsahovalo od 10 do 30 % hmotnostních monomerů a polymeru. Je obecně výhodnější, aby polymerizační médium obsahovalo 20 až 25 % hmotnostních monomerů a polymeru.

Polární modifikátor se přidává do první polymerizační zóny v dostatečném množství pro získání živého polybutadienového řetězce s obsahem vinylových skupin v rozmezí od přibližně 35 % do přibližně 80 %. Živý polybutadienový řetězec bude mít s výhodou obsah vinylových skupin v rozmezí od přibližně 40 % do přibližně 60 % a nejméně výhodněji bude obsah vinylových skupin v rozmezí od přibližně 45 % do přibližně 55 %. Segment nebo blok v styren-butadienovém polymeru podle předkládaného vynálezu odvozený z butadienu bude mít samozřejmě stejný obsah vinylových skupin jako živý polybutadienový řetězec.

Jako polárních modifikátorů je možno použít například etherů a terciárních aminů, které se chovají jako Lewisovy báze. Jako konkrétní příklady typických polárních modifikátorů můžeme uvést diethylether, di-n-propylether, diizopropylether, di-n-butylether, tetrahydrofuran, dioxan, ethylenglykoldimethylether, ethylenglykoldiethylether, diethylenglykoldimethylether, diethylenglykoldiethylether, triethylenglykoldimethylether, trimethylamin, triethylamin, N,N,N',N'-tetramethylethylendiamin (TMEDA), N-methylmorfolin, N-ethylmorfolin, N-fenylmorfolin apod. Příklady velmi výhodných modifikátorů jsou dipiperidinoethan, dipyrrolidinoethan, diethylenglykoldimethylether, TMEDA a tetrahydrofuran. Podrobněji se použití etherů a terciárních aminů jako polárních modifikátorů popisuje v US patentu 4,022,959.

Obecně je vhodné používat v polymerizačním médiu prostředek inhibující tvorbu gelu. Normálně tedy bude vhodné přidávat prostředek inhibující tvorbu gelu do první polymerizační zóny. Ve většině případů

bude o první polymerizační zóny přidáván jako prostředek inhibující tvorbu gelu 1,2-butadien.

Polymerizace se zahajuje přidavkem organolithné sloučeniny do polymerizačního média v první polymerizační zóně. Jako organolithné sloučeniny je možno použít například organomonolithné sloučeniny.

Mezi použitelné organolithné sloučeniny patří obvykle organomonolithné sloučeniny. Výhodnými organolithnými sloučeninami jsou alkyllithné sloučeniny vzorce R-Li, kde R znamená hydrokarbylový radikál obsahující od 1 do přibližně 20 atomů uhlíku. Tyto monofunkční organolithné sloučeniny budou obecně obsahovat od 1 do přibližně 10 atomů uhlíku. Mezi některé reprezentativní příklady použitelných organolithných sloučenin patří methyllithium, ethyllithium, izopropyllithium, n-butyllithium, sek-butyllithium, n-oktyllithium, terc-oktyllithium, n-decyllithium, fenyllithium, 1-naftyllithium, 4-butylfenyllithium, p-tolyllithium, 4-fenylbutyllithium, cyklohexyllithium, 4-butylycyklohexyllithium a 4-cyklohexylbutyllithium.

Platí obecné pravidlo, že při všech aniontových polymerizacích je molekulová hmotnost (viskozita Mooney) vyrobeného polymeru nepřímo úměrná množství použitého iniciátoru. Zpravidla se použije od přibližně 0,01 do přibližně 1 phm (hmotnostní díly na 100 hmotnostních dílů monomeru) organolithné sloučeniny. Ve většině případů bude výhodné používat od přibližně 0,015 do přibližně 0,4 phm organolithné sloučeniny a nejvýhodnější bude použití od přibližně 0,13 phm do 0,25 phm organolithné sloučeniny.

V každém případě bude množství použitého organolithného iniciátoru nastaveno tak, aby se v první polymerizační zóně získaly živé řetězce polybutadienu s číselnou průměrnou molekulovou hmotností v rozmezí přibližně 20 000 až přibližně 60 000. Normálně je výhodné používat množství organolithného iniciátoru, kterým se získají řetězce živého polybutadienu s číselnou průměrnou molekulovou hmotností v rozmezí přibližně 30 000 až přibližně 50 000. Výhodnější

je používat množství organolithného iniciátoru, kterým se získají řetězce živého polybutadienu s číselnou průměrnou molekulovou hmotností v rozmezí přibližně 35 000 až přibližně 45 000, tak jak se kontinuuálně odvádějí z první polymerizační zóny. To bude typicky  
5 odpovídat viskozitě zředěného roztoku (DSV) v rozmezí přibližně 0,5 až přibližně 0,7. Roztok živého polymeru odváděný z první polymerizační zóny bude mít s výhodou viskozitu zředěného roztoku v rozmezí přibližně 0,6 až 0,7.

Způsob podle vynálezu se bude typicky provádět při teplotě,  
10 která je v rozmezí od přibližně -10 °C do přibližně 150 °C. Obvykle je výhodné, aby bylo polymerizační médium udržováno v průběhu způsobu podle vynálezu při teplotě v rozmezí přibližně 45 °C až přibližně 110 °C. Typicky je nejvýhodnější provádět způsob podle předkládaného vynálezu při teplotě v rozmezí přibližně 60 °C až  
15 přibližně 95 °C. Použitý tlak bude obvykle dostatečný pro zachování v podstatě kapalně fáze za podmínek polymerizační reakce.

Doba zdržení v první polymerizační zóně bude dostatečná pro dosažení v podstatě úplné polymerizace monomerního 1,3-butadienu na polymer. Konverze monomeru na polymer v první polymerizační  
20 zóně bude typicky alespoň přibližně 90 %. Obvykle je výhodné, aby konverze monomeru v první polymerizační zóně byla alespoň přibližně 95 %, přičemž nejvýhodnější jsou konverze alespoň přibližně 97 %. Doba zdržení v první polymerizační zóně bude typicky v rozmezí přibližně 0,1 hod až přibližně 2 hod. Obvykle je výhodná doba zdržení  
25 přibližně 0,2 hod až přibližně 1 hodinu a nejvýhodnější je za normálních okolností doba zdržení přibližně 0,3 hod až přibližně 0,7 hod.

Roztok živého polybutadienu vyrobeného v první polymerizační zóně se z první polymerizační zóny kontinuuálně odvádí a vede se do  
30 druhé polymerizační zóny. Do druhé polymerizační zóny se také kontinuuálně přivádí divinylbenzen (DVB). Za normálních okolností se

do druhé reakční zóny přivádí od přibližně 0,1 do přibližně 1,5 mol divinylbenzenu na mol organolithné sloučeniny přivedené do první reakční zóny. Normálně je výhodné přidávat od přibližně 0,2 do přibližně 0,8 mol divinylbenzenu na mol organolithného iniciátoru.  
5 Výhodnější je přidávat za normálních okolností od přibližně 0,3 do přibližně 0,7 mol divinylbenzenu na mol organolithného iniciátoru.

Doba zdržení v druhé polymerizační zóně bude za obvyklých podmínek v rozmezí přibližně 0,2 hod až přibližně 4 hodiny. Výhodná je doba zdržení přibližně 0,3 hod až přibližně 3 hodiny a nejvýhodnější  
10 je za normálních podmínek doba zdržení přibližně 0,7 hod až přibližně 1,5 hodiny. Viskozita zředěného roztoku polymeru (polymerního pojiva) bude v druhé polymerizační zóně o alespoň 0,15 dl/g. Viskozita zředěného roztoku styren-butadienového polymeru modifikovaného divinylbenzenem odváděného z druhé polymerizační zóny bude  
15 s výhodou o alespoň 0,2 dl/g větší než viskozita roztoku živého polymeru vycházejícího z první polymerizační zóny.

Roztok živého divinylbenzenem modifikovaného polybutadienu vyrobeného v druhé polymerizační zóně se kontinuálně odvádí z uvedené polymerizační zóny a vede se do třetí polymerizační zóny.  
20 Do třetí polymerizační zóny se také kontinuálně přivádí styren. Množství přivedeného styrenu bude typicky tvořit od přibližně 15 % hmotnostních do přibližně 35 % hmotnostních z celkového množství monomeru. Syntetizovaný styren-butadienový polymer bude tedy typicky obsahovat od přibližně 65 % hmotnostních do přibližně 85 %  
25 hmotnostních opakujících se jednotek odvozených z 1,3-butadienu a od přibližně 15 % hmotnostních do přibližně 35 % hmotnostních opakujících se jednotek odvozených ze styrenu.

Obvykle je výhodné přivádět od přibližně 20 % hmotnostních do přibližně 30 % hmotnostních styrenu, vztaženo na celkové množství monomeru. Za normálních podmínek je nejvýhodnější přivádět od  
30 přibližně 24 % hmotnostních do přibližně 28 % hmotnostních styrenu,

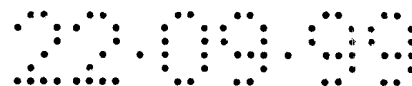
vztaženo na celkové množství monomeru. Syntetizovaný styren-butadienový polymer bude s výhodou obsahovat od přibližně 70 % hmotnostních do přibližně 80 % hmotnostních opakujících se jednotek odvozených z 1,3-butadienu a od přibližně 20 % hmotnostních do přibližně 30 % hmotnostních opakujících se jednotek odvozených ze styrenu. Nejvýhodnější je, jestliže syntetizovaný styren-butadienový polymer obsahuje od přibližně 72 % hmotnostních do přibližně 76 % hmotnostních opakujících se jednotek odvozených z 1,3-butadienu a od přibližně 24 % hmotnostních do přibližně 28 % hmotnostních opakujících se jednotek odvozených ze styrenu. Doba zdržení ve třetí polymerizační zóně bude dostatečná, aby zde proběhla v podstatě úplná polymerizace monomeru na polymer. Konverze monomeru na polymer v třetí polymerizační zóně bude typicky alespoň přibližně 90 %. Normálně je výhodné, když je konverze monomeru ve druhé polymerizační zóně alespoň přibližně 95 % a nejvýhodnější jsou konverze alespoň přibližně 97 %. Doba zdržení v první polymerizační zóně bude typicky v rozmezí přibližně 0,2 hodin až přibližně 3 hodiny. Doba zdržení přibližně 0,4 hod až přibližně 3 hodiny je za obvyklých okolností výhodná a doba zdržení přibližně 0,7 hodin až přibližně 1,5 hodin je za normálních podmínek nejvýhodnější.

Vyrobený styren-butadienový polymer bude mít typicky číselnou průměrnou molekulovou hmotnost v rozmezí přibližně 30 000 až přibližně 85 000. Vyráběný styren-butadienový polymer bude mít s výhodou číselnou průměrnou molekulovou hmotnost v rozmezí přibližně 40 000 až přibližně 75 000 a nejvýhodněji bude mít číselnou průměrnou molekulovou hmotnost v rozmezí přibližně 50 000 až přibližně 65 000.

Roztok styren-butadienového polymeru se z třetí polymerizační zóny kontinuálně odebírá. Vyrobený styren-butadienový polymer může být potom z organického rozpouštědla oddělen standardními způsoby, jako je například vypuzování vodní parou s následnou dekantací, filtrací, centrifugací apod. Často je vhodné vysrážet polymer

z organického rozpouštědla přidavkem nižších alkoholů obsahujících od 1 do přibližně 4 atomů uhlíku do roztoku polymeru. Vhodnými nižšími alkoholy pro srážení kaučukového polymeru z polymerního pojiva jsou například methanol, ethanol, izopropylalkohol, n-propylalkohol a t-butylalkohol. Použití nižších alkoholů pro vysrážení polymeru z polymerního pojiva také deaktivuje živé řetězce polymeru inaktivací lithných koncových skupin (shortstop). Po oddělení polymeru od organického rozpouštědla je možno použít vypuzování vodní parou pro snížení obsahu těkavých organických sloučenin ve styren-butadienovém polymeru. Styren-butadienový polymer je pak možno použít při výrobě modifikovaných asfaltových směsí podle předkládaného vynálezu.

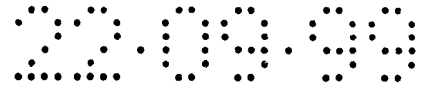
Asfaltové pojivo může být modifikováno styren-butadienovým polymerem podle vynálezu jednoduchým vmícháním styren-butadienového polymeru do horkého asfaltu. Styren-butadienový polymer se bude do asfaltu typicky přimíchávat při teplotě v rozmezí přibližně 130 až přibližně 230 °C. Styren-butadienový polymer podle předkládaného vynálezu se může do asfaltu přidávat v množství od přibližně 1 díl hmotnostní až přibližně 10 dílů hmotnostních. S výhodou se přidává od přibližně 1 dílu hmotnostního do přibližně 6 dílů hmotnostních styren-butadienového polymeru, přičemž zvláště výhodné je rozmezí od přibližně 2 dílů hmotnostních do přibližně 4 dílů hmotnostních. Pro dosažení dobré disperze styren-butadienového polymeru v asfaltu takové míchání obvykle trvá alespoň přibližně dvě hodiny. Po dobré dispergování styren-butadienového polymeru v asfaltu se přidá do směsi polymer/asfalt elementární síra. Obvykle se na 100 hmotnostních dílů styren-butadienového polymeru přidává přibližně 0,1 až přibližně 5 hmotnostních dílů síry. Ve většině případů je výhodné použít od přibližně 1 do přibližně 4 hmotnostních dílů síry na 100 hmotnostních dílů styren-butadienového polymeru. Typicky je výhodnější používat od přibližně 2 do přibližně 3 hmotnostních dílů síry na 100 hmotnostních dílů styren-butadienového polymeru. Po



důkladném promísení styren-butadienového polymeru a síry s asfaltovým pojivem by se mělo modifikované asfaltové pojivo skladovat při zvýšených teplotách, aby se zabránilo ztuhnutí před použitím.

5 Pro výrobu asfaltových pojivých směsí podle vynálezu je možno použít jakéhokoli typu asfaltu. Asfalt je definován normou ASTM jako tmavěhnědý až černý pojivý materiál, ve kterém převážnou část tvoří bitumeny vyskytující se v přírodě nebo získávané zpracováním ropy, Asfalty obsahují typicky uhlovodíky s velmi vysokou molekulovou  
10 hmotností nazývané asfalteny. Ty jsou v podstatě rozpustné v sirouhlíku a aromatických a chlorovaných uhlovodících. Bitumen je generický název definovaný ASTM jako třída černých nebo tmavě zbarvených (tuhých, polotuhých nebo viskózních) pojivých látek, přírodních nebo průmyslově vyráběných, které jsou složeny zejména  
15 z vysokomolekulárních uhlovodíků, z nichž typické jsou asfalty, dehty, pryskyřice a asfaltity. ASTM dále třídí asfalty nebo bitumenózní materiály na pevné látky, polotuhé látky nebo kapaliny s použitím penetračního testu pro zjištění konzistence nebo viskozity. Při tomto třídění jsou pevné materiály takové, které mají hodnotu penetrace  
20 (hloubku vniknutí) při 25 °C a zatížení 100 g působícím 5 s nepřevyšující 10 penetračních stupňů (1 mm). Polotuhé látky jsou takové látky, které mají hodnotu penetrace při 25 °C a zatížení 100 g působícím 5 s nepřevyšující 10 penetračních stupňů (1 mm) a hodnotu penetrace při 25 stupních a zatížení 50 g po dobu 1 s nepřevyšující  
25 35 mm. V běžné praxi dnes převažují polotuhé a tekuté asfalty.

Asfalty se obvykle specifikují ve stejném oboru v několika třídách kvality, které se liší v tvrdosti a viskozitě. Asfaltová pojiva pro povrchy silnic se obvykle dělí do 5 tříd v závislosti buď na viskozitě při  
60 °C nebo hodnotě penetrace. Citlivost viskozity na teplotu se  
30 obvykle u asfaltového pojiva řídí limity viskozity při vyšší teplotě jako je 135 °C a limity viskozity při nižší teplotě jako je 25 °C. Pro asfaltová

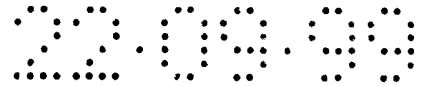


pojiva se používá novější označení třídy viskozity a střed rozmezí viskozity.

Asfaltové materiály, kterých je možno použít v předkládaném vynálezu, jsou materiály typicky používané pro výrobu povrchů silnic, opravy a údržbu. Nejběžnějším zdrojem asfaltových pojiv jsou ropné asfalty. Ropné asfalty se vyrábějí rafinací z ropy a používají se převážně na povrchy silnic a střechy. Ropné asfalty jsou v porovnání s přírodními asfalty organické látky pouze se stopovým množstvím anorganických látek. Některé reprezentativní příklady asfaltových pojiv použitelných v rámci předkládaného vynálezu mají třídu ASTM AC-2,5, AC-5, AC-10, AC-20 a AC-40. Výhodnými asfaltovými pojivy jsou AC-5, AC-10 a AC-20.

Navíc k styren-butadienovému polymeru, síře a asfaltovému pojivu může obsahovat modifikované asfaltové pojivo podle předkládaného vynálezu jiná běžná aditiva. Jako příklady běžných přídavných látek je možno uvést přísady proti oddělování, vlákna, uvolňovací činidla a plniva. Mezi některé příklady použitelných aditiv patří kaolinový jííl, uhličitan vápenatý, bentonitový jííl, prachový písek a celulósová plniva.

Po modifikaci asfaltového pojiva je možno modifikované pojivo smísit s kamenivem a vyrobit tak asfaltový beton použitím standardního vybavení a postupů používaných při výrobě asfaltového betonu. Obecně platí pravidlo, že v asfaltovém betonu je přítomno od přibližně 1 % hmotnostního do přibližně 10 % hmotnostních modifikovaného asfaltového pojiva a od přibližně 90 % hmotnostních do přibližně 99 % hmotnostních kameniva. Asfaltový beton obsahuje lépe od přibližně 3 % hmotnostních do přibližně 8 % hmotnostních modifikovaného asfaltového pojiva a od přibližně 92 % hmotnostních do přibližně 97 % hmotnostních kameniva. Obvyklé výhodné rozmezí obsahu modifikovaného asfaltového pojiva v asfaltovém betonu je

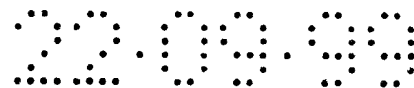


přibližně 4 % hmotnostní až přibližně 7 % hmotnostních a od přibližně 93 % hmotnostních do přibližně 96 % hmotnostních kameniva.

Kamenivo se míchá s asfaltem za získání v podstatě homogenního asfaltového betonu. Kamenivo se míchá s asfaltovým pojivem použitím běžných způsobů a standardního zařízení. Kamenivo je například možno míchat s asfaltem pro výrobu asfaltového betonu kontinuálně na standardním mísiči.

Při provedení předkládaného vynálezu je možno používat standardního kameniva. Kamenivo je v podstatě směs obsahující kameny, oblázky, drcený kámen, štěrk a/nebo písek. Kamenivo bude mít typicky širokou distribuci velikosti částic pohybující se od prachu do velikosti golfového míčku. Nejlepší distribuce velikosti částic se liší od použití k použití. V mnoha případech bude výhodné potahovat kamenivo latexem podle popisu v US patentu 5,262,240, aby se zlepšila odolnost proti oddělování působením vody.

Asfaltový beton vyrobený s použitím modifikovaného asfaltového pojiva podle předkládaného vynálezu může být potom použit na povrchy silnic, dálnic, výjezdnic ramp, ulic, příjezdových cest, parkovacích míst, leteckých drah nebo silnic pro letištní taxi použitím běžných postupů. Povrchy silnic vyrobené s použitím asfaltových betonů podle předkládaného vynálezu nabízejí odolnost proti tvorbě kolejí, roztékání za horka a praskání za nízkých teplot. Navíc mohou být vyráběny bez obtíží při zpracování způsobených použitím latexu pro modifikaci, která je nekompatibilní s asfaltem. Vynález je ilustrován následujícími příklady, které jsou určeny pouze pro účely ilustrace a nemají být považovány za omezující rozsah vynálezu. Pokud není uvedeno jinak, všechny díly a procenta jsou hmotnostní.



## Příklady provedení vynálezu

### Srovnávací příklad 1

V tomto experimentu byl syntetizován styren-butadienový polymer s použitím kontinuálního způsobu polymerizace popsaného  
5 v US patentové přihlášce No. 08/864,098. Bylo použito systému dvou reaktorů složeného z prvního reaktoru o objemu 3,8 l a druhého reaktoru o objemu 7,6 l a teplota polymerizace byla udržována na přibližně 88 °C. Při použitém způsobu byl 1,3-butadien přiváděn do prvního reaktoru rychlostí 115,2 g/min a do prvního reaktoru bylo  
10 rovněž přiváděno n-butyllithium ve formě roztoku 0,25 M rychlostí 1,6 g/min a TMEDA ve formě 0,25 M roztoku rychlostí 1,04 g/min. Monomerní 1,3-butadien byl přiváděn do reaktoru ve formě předem připraveného roztoku v hexanu s koncentrací 16 % hmotnostních. Doba zdržení v prvním reaktoru byla 0,51 hod.

15 Roztok živého polybutadienu připravený v prvním reaktoru byl veden do druhého reaktoru. Zároveň byl do druhého reaktoru přiváděn předem připravený roztok styrenu v hexanu a divinylbenzenu. Styren byl přiváděn do druhého reaktoru rychlostí 27,9 g/min a divinylbenzen byl přiváděn do druhého reaktoru jako roztok 0,5 M rychlostí  
20 0,80 g/min. Styrenový monomer byl přiváděn do druhého reaktoru ve formě roztoku v hexanu s koncentrací 22 % hmotnostních. Doba zdržení ve druhém reaktoru byla 0,82 hod. Styren-butadienový polymer odváděný z druhého reaktoru byl míchán s roztokem obsahujícím 5 % hmotnostních antioxidantu a 5 % hmotnostních  
25 izopropylalkoholu, který byl přidáván rychlostí 4,91 g/min. Styren-butadienový polymer vyrobený při tomto experimentu má viskozitu Mooney ML-4 při 100 °C 25 a teplotu skelného přechodu přibližně -63 °C. Bylo také zjištěno, že styren-butadienový polymer má číselnou průměrnou molekulovou hmotnost přibližně 55 000 a hmotnostní  
30 průměrnou molekulovou hmotnost přibližně 338 000.

Vážnou nevýhodou tohoto polymerizačního způsobu je ucpávání reaktoru po déle probíhajícím kontinuálním provozu. Toto ucpávání reaktoru je tak vážné, že nakonec ucpe systém reaktoru a znemožní udržení kontinuální výroby. Tato nepřijatelná míra ucpávání reaktoru se typicky dosahuje po několika dnech kontinuálního provozu. Ucpávání reaktoru je také velmi nesnadné odstraňovat ze stěn reaktoru a míchadla, na kterých se nejvíce tvoří. V provozních průmyslových reaktorech by bylo nutné odstraňovat vytvořený polymerní materiál pneumatickými kladivy nebo podobným zařízením. To je operace vysoce náročná na práci, kterou nelze při polymerizaci v komerčním měřítku připustit.

### Příklad 2

Při tomto experimentu byl syntetizován styren-butadienový polymer s použitím kontinuálního polymerizačního způsobu podle vynálezu po dobu 6 dnů bez jakéhokoli důkazu ucpávání reaktoru. Bylo použito systému tří reaktorů, přičemž jako první reaktor byl použit reaktor o objemu 3,8 l, za ním následoval druhý reaktor o objemu 7,6 l a třetí reaktor rovněž o objemu 7,6 l. Teplota při polymerizaci byla udržována na přibližně 85 °C. Při použitém postupu byl 1,3-butadien přiváděn do prvního reaktoru rychlostí 117,55 g/min, do prvního reaktoru bylo také přiváděno n-butyllithium jako 0,25 M roztok rychlostí 1,2769 g/min a TMEDA jako 0,25 M roztok rychlostí 1,2067 g/min. 1,3-butadienový monomer byl přiváděn do reaktoru ve formě předem připraveného roztoku v hexanu s koncentrací 16 % hmotnostních. Doba zdržení v prvním reaktoru byla 0,25 hodin.

Roztok živého polybutadienu vyrobený v prvním reaktoru byl kontinuálně přiváděn do druhého reaktoru. Tam byl také přiváděn divinylbenzen jako 0,5 M roztok rychlostí 1,245 g/min. Doba zdržení v prvním reaktoru byla 1 hodina a teplota byla udržována na 85 °C. Roztok polybutadienu modifikovaného divinylbenzenem vyrobený

v druhém reaktoru byl kontinuálně odtahován a veden do třetího reaktoru.

Do třetího reaktoru byl rovněž kontinuálně přidáván styren rychlostí 27,9 g/min. Styrenový monomer byl přidáván do třetího reaktoru ve formě hexanového roztoku s koncentrací 22 % hmotnostních. Doba zdržení ve druhém reaktoru byla 1 hodina. Styren-butadienový polymer odváděný z třetího reaktoru byl mísen s roztokem obsahujícím 5 % hmotnostních antioxidantu a 5 % hmotnostních izopropylalkoholu, který byl přidáván rychlostí 5,0316 g/min. Styren-butadienový polymer vyrobený při tomto experimentu měl viskozitu Mooney ML-4 při 100 °C 29,4 a teplotu skelného přechodu přibližně -67 °C. Styren-butadienový polymer měl číselnou průměrnou molekulovou hmotnost přibližně 51 000 a hmotnostní průměrnou molekulovou hmotnost přibližně 120 000.

15

### Srovnávací příklad 3

Při tomto experimentu byl asfalt modifikován styren-butadienovým polymerem vyrobeným v příkladu 1 a běžným styren-butadienovým blokovým kopolymerem (pro srovnávací účely). Běžný styren-butadienový blokový kopolymer byl materiál Solprene® 1205 25/75 styren/butadienový lineární blokový kopolymer. Při experimentu byl jako asfalt použit materiál Texas Fuel & Asphalt AC-20 s absolutní viskozitou 200 Pas při 60 °C. Při použitém způsobu bylo 15,5 g styren-butadienového polymeru podle vynálezu nebo 15,5 g blokového kopolymeru Solprene® 1205 pomalu přimícháváno do asfaltu v průběhu přibližně 45 minut při teplotě přibližně 177 až 182 °C. Potom byly směsi polymer/asfalt míchány přibližně 15 minut v míchači s vysokou rychlostí typu Ross při rychlosti otáčení 4200 ot/min. Potom byla do směsi polymer/asfalt pomalu přimíchána během přibližně 2 minut elementární síra a směs byla potom pomalu míchána 1 hod při teplotě 177 až 182 °C.

30

Fyzikální vlastnosti modifikovaných asfaltových pojiv byly potom měřeny standardními testovacími postupy. Pevnost a pružnost asfaltového pojiva při středních nebo nízkých teplotách se měří jako silová tažnost, tuhost a houževnatost. Tyto vlastnosti jsou měřítkem odolnosti proti deformaci. Vzrůstající pevnost a tuhost poskytuje větší odolnost k otěru povrchu a opotřebení a poskytuje lepší přilnavost ke kamenivu. Tažnost byla měřena metodou ASTM D113. Silová tažnost, dopružování, tuhost a houževnatost dvou modifikovaných vzorků asfaltu se uvádějí v tabulce I.

Bylo také zjištěno, že styren-butadienový polymer má vynikající kompatibilitu s asfaltem. To bylo stanoveno použitím testu separace, při kterém byl vzorek modifikovaného asfaltu umístěn do zkumavky o průměru 2,54 cm a délce 14 cm a zahříván v sušárně při 163 °C 48 hodin. Zkumavka byla udržována při zahřívání ve svislé poloze. Zkumavka obsahující vzorem asfaltu byla potom vložena do chladničky při přibližně -7 °C minimálně na 4 hodiny. Potom byl vzorek vyjmut z chladničky a nakrájen na tři části stejné délky. Potom byl v horní a dolní části vzorku měřen bod měknutí poklesem kuličky metodou „Ball and Ring“ ASTM D36. Kompatibilita je považována za vynikající v těch případech, kdy je rozdíl v teplotě mezi body měknutí mezi vzorky z horní a dolní části menší než 2 °C. V našem případě byl tento rozdíl teplot pouze 0,4 °C, což ukazuje na vynikající kompatibilitu.

Tabulka I

	Styren-butadienový polymer	Standardní blokový polymer
Silová tažnost, 800 %	12,15 N	7,70 N
Silová tažnost, 1000 %	12,68 N	7,57 N
Dopružení při 10 °C	62,5 %	65,0 %
Tuhost při 25 °C	13,7 Nm	10,8 Nm
Houževnatost při 25 °C	10,2 Nm	6,7 Nm

Jak je vidět z tabulky I, asfalt modifikovaný styren-butadienovým polymerem vyrobený způsobem podle přihlášky No. 08/864,098 měl  
5 lepší silovou tažnost při prodloužení 800 %, lepší silovou tažnost při prodloužení 1000 %, srovnatelné dopružování, lepší tuhost a lepší houževnatost než asfalt modifikovaný běžným styren-butadienovým blokovým kopolymerem.

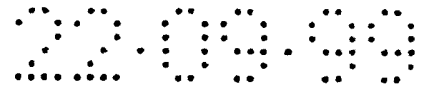
10 Příklad 4

Při tomto experimentu byl asfalt modifikován styren-butadienovým polymerem vyrobeným v příkladu 2 a běžným styren-butadienovým blokovým kopolymerem pro účely srovnání. Použitý styren-butadienový blokový kopolymer byl lineární blokový kopolymer  
15 styren/butadien Solprene® 1205 25/75. Při tomto experimentu byl použit asfalt Albina AC-20. 15,5 g styren-butadienového polymeru podle vynálezu nebo 15,5 g blokového kopolymeru Solprene® 1205 bylo pomalu vmícháváno do asfaltu v průběhu přibližně 45 minut při teplotě přibližně 177 až 182 °C. Potom byly směsi polymer/asfalt  
20 míchány přibližně 15 minut ve vysokorychlostním míchači typu Ross při rychlosti otáčení 4200 ot/min. Potom byla v průběhu 2 min přidána

do směsi polymer/asfalt elementární síra a směs byla potom pomalu míchána po dobu 1 hod při teplotě 177 až 182 °C.

Fyzikální vlastnosti modifikovaných asfaltových pojiv potom byly měřeny standardními testovacími postupy. Pevnost a pružnost  
5 asfaltového pojiva při nízkých nebo středních teplotách se měří jako silová tažnost, tuhost a houževnatost. Tyto vlastnosti jsou měřítkem odolnosti proti deformaci. Vzrůstající pevnost a tuhost poskytuje větší odolnost proti povrchové abrazi a opotřebení a poskytuje lepší zadržení kameniva. Tažnost asfaltu byla měřena metodou ASTM  
10 D113. Silová tažnost, dopružování, tuhost a houževnatost dvou vzorků modifikovaného asfaltu je uvedena v tabulce II.

Bylo také zjištěno, že styren-butadienový polymer má vynikající kompatibilitu s asfaltem. Ta byla měřena použitím testu oddělování, při kterém byl vzorek modifikovaného asfaltu umístěn do zkumavky  
15 o průměru 2,54 cm a délce 14 cm a zahříván v sušárně při 163 °C 48 hodin. Zkumavka byla udržována při zahřívání ve svislé poloze. Zkumavka obsahující vzorem asfaltu byla potom vložena do chladničky při přibližně -7 °C minimálně na 4 hodiny. Potom byl vzorek vyjmut z chladničky a nakrájen na tři části stejné délky. Potom byl v horní  
20 a dolní části vzorku měřen bod měknutí kroužkem a kuličkou metodou ASTM D36. Kompatibilita je považována za vynikající v těch případech, kdy je rozdíl v teplotě mezi body měknutí mezi horní a dolní částí menší než 2 °C. V našem případě byl tento rozdíl teplot pouze 0,4 °C, což ukazuje na vynikající kompatibilitu.



Tabulka II

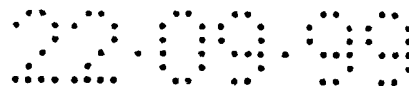
	Styren-butadienový polymer	Standardní blokový polymer
Tažnost při 4 °C	76 cm	60 cm
Silová tažnost, 1000 %	5,07 N	5,07 N
Dopružení při 10 °C	63 %	70 %
Tuhost při 25 °C	11,3 Nm	6,5 Nm
Houževnatost při 25 °C	10,0 Nm	5,2 Nm

Jak je vidět z tabulky II, asfalt modifikovaný styren-butadienovým polymerem měl lepší tažnost a houževnatost než asfalt modifikovaný běžným styren-butadienovým blokovým kopolymerem. Tažnost a dopružování bylo srovnatelné s hodnotami asfaltu vyrobeného ze standardního blokového kopolymeru.

Na základě uvedeného popisu je možno provádět různé variace předkládaného vynálezu. I když byly pro účely snadnějšího porozumění uvedeny určité reprezentativní příklady a podrobnosti, odborníkům bude zřejmé, že do rámce předkládaného vynálezu mohou spadat také různé změny a modifikace. Je jasné, že změny konkrétních popisovaných provedení budou spadat do zamýšleného rámce vynálezu definovaného následujícími nároky.

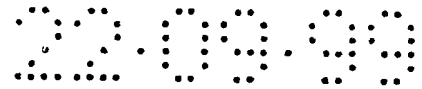
15

**Zastupuje:**



## PATENTOVÉ NÁROKY

1. Způsob syntézy styren-butadienového polymeru, který je  
5 zvláště vhodný pro modifikaci asfaltu pro zlepšení jeho silové  
tažnosti, dopružování, tuhosti a houževnatosti,  
v y z n a č u j í c í s e t í m , ž e zahrnuje kroky:  
(1) kontinuální přivádění monomerního 1,3-butadienu,  
organolithné sloučeniny, polárního modifikátoru a organického  
10 rozpouštědla do první polymerizační zóny, (2) ponechání  
monomerního 1,3-butadienu polymerizovat v uvedené první  
polymerizační zóně pro konverzi alespoň přibližně 90 % za  
získání roztoku živého polymeru, který obsahuje uvedené  
organické rozpouštědlo a živé polybutadienové řetězce  
15 s číselnou průměrnou molekulovou hmotností v rozmezí  
přibližně 20 000 až přibližně 60 000, (3) kontinuální odvádění  
uvedeného roztoku živého polymeru z uvedené první  
polymerizační zóny, (4) kontinuální přivádění divinylbenzenu  
a roztoku živého polymeru odtahovaného z první  
20 polymerizační zóny do druhé polymerizační zóny, (5)  
ponechání monomerního divinylbenzenu reagovat s živými  
polybutadienovými řetězci v uvedené druhé polymerizační zóně  
pro dosažení zvýšení viskozity zředěného roztoku polymerního  
pojiva alespoň přibližně 0,15 dl/g, přičemž se získá roztok  
25 živého divinylbenzenem modifikovaného butadienového  
polymeru, (6) kontinuální odtahování roztoku tohoto  
divinylbenzenem modifikovaného butadienového polymeru z  
druhé polymerizační zóny (7) kontinuální přivádění styrenu a  
živého divinylbenzenem modifikovaného butadienového  
30 polymeru, odtaženého z druhé polymerizační zóny, do třetí  
polymerizační zóny, (8) ponechání styrenu polymerizovat v třetí



- 5 polymerizační zóně za získání roztoku styren-butadienového polymeru s číselnou průměrnou molekulovou hmotností v rozmezí přibližně 30 000 až přibližně 85 000 a (9) kontinuální odvádění roztoku styren-butadienového polymeru z třetí polymerizační zóny.
2. Styren-butadienový polymer vyrobený způsobem podle nároku 1.
- 10 3. Asfaltový beton, vyznačující se tím, že se skládá z (A) od přibližně 90 % hmotnostních do přibližně 99 % hmotnostních kameniva a (B) od přibližně 1 % hmotnostního do přibližně 10 % hmotnostních modifikovaného asfaltového pojiva, složeného z (1) od přibližně 90 % hmotnostních do  
15 přibližně 99 % hmotnostních asfaltu, (2) od přibližně 1 % hmotnostního do přibližně 10 % hmotnostních styren-butadienového polymeru podle nároku 2 a (3) od přibližně 0,1 % hmotnostních do přibližně 5 % hmotnostních síry, vztaženo na hmotnost styren-butadienového polymeru.
- 20 4. Modifikované asfaltové pojivo, vyznačující se tím, že obsahuje (1) od přibližně 90 % hmotnostních do přibližně 99 % hmotnostních asfaltu a (2) od přibližně 1 % hmotnostního do přibližně 10 % hmotnostních styren-butadienového polymeru podle nároku 2.
- 25 5. Způsob výroby modifikovaného asfaltového pojiva, vyznačující se tím, že zahrnuje (1) přimísení od přibližně 1 do přibližně 10 hmotnostních dílů styren-butadienového polymeru podle nároku 2 do od přibližně 90  
30

5 hmotnostních dílů do přibližně 99 hmotnostních dílů asfaltu při teplotě v rozmezí přibližně 130 °C až přibližně 230 °C za získání směsi polymer-asfalt a (2) přimísení od přibližně 0,1 do přibližně 3 hmotnostních dílů síry do směsi polymer-asfalt za získání modifikovaného asfaltového pojiva.

6. Způsob podle nároku 1 nebo 5, v y z n a č u j í c í s e t í m , ž e organolithnou sloučeninou je alkyllithná sloučenina vzorce R-Li, kde R znamená alkylovou skupinu obsahující od 1 do přibližně 20 atomů uhlíku; kde uvedený polární modifikátor je zvolen ze skupiny etherů a terciárních aminů, které působí jako Lewisovy báze; kde viskozita zředěného roztoku divinylbenzenem modifikovaného butadienového polymeru odváděného z druhé polymerizační zóny je o alespoň přibližně 0,2 dl/g vyšší než viskozita zředěného roztoku živého butadienového polymeru přiváděného kontinuálně do druhého reaktoru; a kde uvedený způsob se provádí při teplotě v rozmezí od přibližně 40 °C do přibližně 110 °C.

20

7. Způsob podle nároku 1, 5 nebo 6, v y z n a č u j í c í s e t í m , ž e doba zdržení v první polymerizační zóně je v rozmezí od přibližně 0,1 hod do 2 hodin, kde doba zdržení ve druhé polymerizační zóně je v rozmezí od přibližně 0,2 hodin do přibližně 4 hodin a kde doba zdržení ve třetí polymerizační zóně je v rozmezí od přibližně 0,2 hod do 4 hodin; kde 1,3-butadien polymerizuje v první polymerizační zóně se stupněm konverze alespoň přibližně 95 %; kde celkové množství přiváděného monomeru obsahuje přibližně 65 % hmotnostních až přibližně 85 % hmotnostních 1,3-butadienu a od přibližně 15 % hmotnostních do přibližně 35 % hmotnostních styrenu;

30

a kde řetězce živého polymeru vyrobené v první polymerizační zóně mají číselnou průměrnou molekulovou hmotnost v rozmezí od přibližně 30 000 do přibližně 50 000.

- 5 8. Způsob podle některého z nároků 1, 5, 6 nebo 7, v y z n a č u j í c í s e t í m , ž e polární modifikátor se volí ze skupiny diethylether, di-n-propylether, diizopropylether, di-n-butylether, tetrahydrofuran, dioxan, ethylenglykol-dimethylether, ethylenglykoldiethylether, diethylenglykol-dimethylether, diethylenglykoldiethylether, triethylenglykol-dimethylether, trimethylamin, triethylamin, N,N,N',N'-tetramethylethylendiamin (TMEDA), N-methylmorfolin, N-ethylmorfolin, N-fenylmorfolin; kde styren-butadienový polymer má číselnou průměrnou molekulovou hmotnost v rozmezí od  
10 přibližně 40 000 do přibližně 75 000; kde uvedená polymerizace se provádí v přítomnosti 1,2-butadienu jako prostředku inhibujícího tvorbu gelu; a kde uvedený způsob se provádí při teplotě v rozmezí od přibližně 60 °C do přibližně 95 °C.
- 15
- 20 9. Způsob podle některého z nároků 1, 5, 6, 7 nebo 8, kde uvedený polární modifikátor je zvolený ze skupiny dipiperidinoethan, dipyrrolidinoethan, diethylenglykoldimethylether, tetrahydrofuran a N,N,N',N'-tetramethylethylendiamin; kde doba zdržení v první polymerizační zóně je v rozmezí od  
25 přibližně 0,2 hod do 1 hodiny, kde doba zdržení ve druhé polymerizační zóně je v rozmezí od přibližně 0,4 hod do přibližně 3 hodin a kde doba zdržení ve třetí polymerizační zóně je v rozmezí od přibližně 0,4 hod do 3 hodin; a kde celkové množství přiváděného monomeru obsahuje přibližně  
30 70 % hmotnostních až přibližně 80 % hmotnostních 1,3-

butadienu a od přibližně 20 % hmotnostních do přibližně 30 % hmotnostních styrenu.

- 5 10. Způsob podle některého z nároků 1, 5, 6, 7, 8 nebo 9, vyznačující se tím, že do roztoku styren-butadienového polymeru se přidá po jeho odvedení z třetí polymerizační zóny látka deaktivující živé konce řetězce; a kde touto látkou je izopropylalkohol.

10

**Zastupuje:**