

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08F 8/34

C08L 95/00 C08C 19/20



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 96191561.7

[45] 授权公告日 2003 年 11 月 12 日

[11] 授权公告号 CN 1127523C

[22] 申请日 1996. 10. 16 [21] 申请号 96191561.7

[30] 优先权

[32] 1995. 10. 19 [33] FR [31] 95/12275

[86] 国际申请 PCT/FR96/01613 1996. 10. 16

[87] 国际公布 WO97/14726 法 1997. 4. 24

[85] 进入国家阶段日期 1997. 7. 23

[71] 专利权人 埃尔夫·阿奎坦

地址 法国库伯瓦

[72] 发明人 P·尼科尔 J·P·普兰彻

L·格马纳德 H·纳贝特

P·图里罗

[56] 参考文献

US4826613 1989. 05. 02 C10M107/02

US4839434 1989. 06. 13 C08F8/34

审查员 郑 君

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

代理人 周中琦

权利要求书 5 页 说明书 16 页

[54] 发明名称 由接枝羧基或酯基官能化的弹性体
及其在生产用于制备涂料的官能化
弹性体/沥青组合物的用途

[57] 摘要

一种官能化弹性体(EF)，由一种弹性体基质构成，其重均分子量(a)为 10000 - 600000 道尔顿，多分散性指数低于 5，其上接枝有基于该基质重量 0.1 - 10wt% 的序列(b)，其中 R₁ 是 C₁₋₁₂(x + z + 1) - 价烃基，X 是 H 或 C₁₋₁₂ 单价烃基 R，z 是 0 或 1，x 是 1 至 3 的整数，其中 x + z ≤ 3，所述 EF 的重均分子量(^Mw)使比率(c)小于 20%。通过将所述 EF 结合入沥青组分中可以制备生产面材的沥青/EF 组合物。

$$\begin{aligned} & (\bar{M}_w)_0 \quad (a) \quad -S-R_1-(COOX)_x \quad (b) \quad \frac{|\bar{M}_w - (\bar{M}_w)_0|}{(\bar{M}_w)_0} \quad (c) \\ & \quad \quad \quad (SH)_z \end{aligned}$$

1、属于含有基质弹性体的类型的官能化弹性体，该弹性体具有重均分子量($\overline{M}_w$)。在 10,000 和 600,000 道尔顿之间和多分散性指数 PI_0 低于 5，在弹性体上接枝相对于基质 0.1 - 10wt% 含羧基或酯基官能团的序列，其特征

征在于它的重均分子量 $\overline{M}_w$ 应使得比值 $\frac{|\overline{M}_w - (\overline{M}_w)_0|}{(\overline{M}_w)_0}$ 低于 20% 和在于接枝

到基质上的序列对应于通式
$$\begin{array}{c} -S-R_1-(COOX)_x \\ | \\ (SH)_z \end{array}$$
，其中 R_1 表示 $(x+z+1)$ -价 C_1-C_{12} 烷基， X 表示 H 或 C_1-C_{12} 一价烷基 R， z 等于 0 或 1 和 x 是 1 - 3 中的整数， $x+z \leq 3$ 。

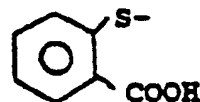
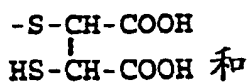
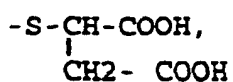
2、根据权利要求 1 的官能化弹性体，其特征在于所述比值 $\frac{|\overline{M}_w - (\overline{M}_w)_0|}{(\overline{M}_w)_0}$ 低于 12%。

3、根据权利要求 1 的官能化弹性体，其特征在于在通式为
$$\begin{array}{c} -S-R_1-(COOX)_x \\ | \\ (SH)_z \end{array}$$
 的序列中数值 x 等于 1 或 2。

4、根据权利要求 1 的官能化弹性体，其特征在于接枝到弹性体基质上的序列对应于通式 $-S-R_3-(COOX)_x$ ，其中 R_3 是 $(x+1)$ -价 C_1-C_{12} 烷基，选自饱和和线性或支化 C_1-C_{12} 脂族基、不饱和的线性或支化 C_2-C_{12} 脂族基、 C_4-C_{12} 脂环族基和 C_6-C_{12} 芳基。

5、根据权利要求 1 的官能化弹性体其特征在于基团 R_1 和 R 各自为饱和的线性或支化 C_1-12 脂族基、不饱和的线性或支化 C_2-12 脂族基、 C_4-12 脂环基或 C_6-12 芳基。

6、根据权利要求 1 的官能化弹性体，其特征在于接枝到基质上的序列选自序列 $-S-CH_2-COOH$ ， $-S-CH_2-CH_2-COOH$ ， $-S-CH_2-CH_2-CH_2-COOH$ ，



以及其中-COOH 基被其中 R' 是 C₁-C₁₂ 烷基的酯基-COOR' 替代的相应序列。

7、根据权利要求 1 的官能化弹性体，其特征在于基质弹性体选自苯乙烯和共轭二烯烃的无规或嵌段共聚物。

8、根据权利要求 7 的官能化弹性体，其中基质弹性体由一种或多种选自由苯乙烯和丁二烯、苯乙烯和异戊二烯、苯乙烯和氯丁二烯、苯乙烯和羧基化丁二烯或者苯乙烯和羧基化异戊二烯形成的具有或没有无规铰链的嵌段共聚物组成。

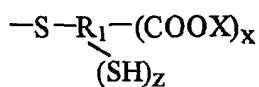
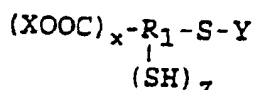
9、根据权利要求 7 的官能化弹性体，其特征在于用作基质弹性体的苯乙烯和共轭二烯烃的共聚物中苯乙烯含量在 5%-50%(重量)范围内。

10、根据权利要求 1 的官能化弹性体，其特征在于基质弹性体的重分子量(Mw)。是在 30,000 和 400,000 道尔顿之间。

11、根据权利要求 1 的官能化弹性体，其特征在于基质弹性体的多分散性指数是在 1 和 3 之间。

12、根据权利要求 1 的官能化弹性体，其特征在于它含有相对于基质弹性体重量 0.1%-6%接枝序列。

13、根据权利要求 1 的官能化弹性体，其特征在于它是由下列接枝技术获得：让(i) 基质弹性体与(ii) 含有羧基或酯官能团的序列的前身物接触，该前身物由至少一种具有下式的化合物组成：



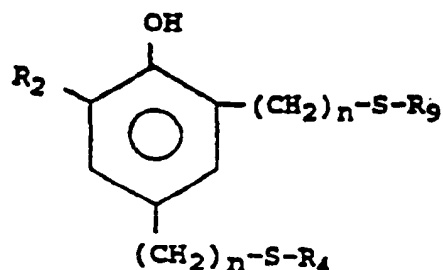
其中 Y 表示氢原子或一价残基，R₁、X、z 和 x 如权利要求 1 限定，

一直到形成了官能化弹性体为止，前身物的量为基质弹性体的 0.5-25% (重量)，弹性体与前身物的接触操作在主体或在溶剂和/或稀释剂介质中，在 40-250℃ 之间的温度下，和在相对于基质弹性体 0.1-1.5% (重量) 位阻酚和相对于基质弹性体 0-2% (重量) 亚磷酸三(二烷基苯基)酯存在下进行。

14、根据权利要求 13 的官能化弹性体，其特征在于接枝反应混合物同时含有位阻酚和亚磷酸三(二烷基苯基)酯。

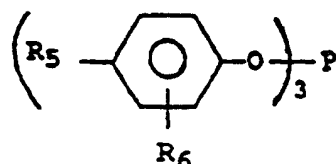
15、根据权利要求14的官能化弹性体，其特征在于亚磷酸三酯的用量等于或大于位阻酚的用量。

16、根据权利要求13的官能化弹性体，其特征在于位阻酚选自具有下式的化合物：



其中符号 R_2 , R_9 和 R_4 可以相同或不同，表示一价 C_1-C_{18} 脂族烃基，和 n 是 0 - 5 中的数。

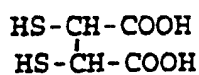
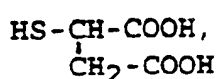
17、根据权利要求13的官能化弹性体，其特征在于亚磷酸三(二烷基苯基)酯选自具有以下通式的化合物：



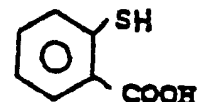
其中符号 R_5 和 R_6 可以相同或不同，表示 H 或一价 C_1-C_{18} 脂族烃基。

18、根据权利要求13的官能化弹性体，其特征在于向接枝反应混合物中添加在为接枝所选择的 40 - 250℃ 之间的温度下产生自由基的自由基引发剂，该自由基引发剂加入量相对于基质弹性体为 0.01 - 6% (重量)。

19、根据权利要求13的官能化弹性体，其特征在于接枝反应是在溶剂和/或稀释剂介质中或在本体中，在 40 - 150℃ 之间的温度下进行，羧基或酯序列的前身物化合物具有通式 $HS-CH_2-COOH$, $HS-CH_2-CH_2-COOH$, $HS-CH_2-CH_2-CH_2-COOH$,



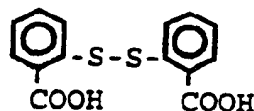
或



或由一个或另一个上述通式中的 $-COOH$ 基被其中 R' 表示 C_1-C_{12} 烷基的酯基 $-COOR'$ 取代形成的通式。

20、根据权利要求13的官能化弹性体，其特征在于接枝反应在 150 -

250℃之间的温度下以本体方式进行, 羧基或酯序列的前身物化合物具有通式 $\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{S}-\text{S}-\text{CH}_2-\text{COOH}$, $\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{S}-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$, $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-\text{S}-(\text{CH}_2)_3-\text{COOH}$ 或通式



或是由其中 R' 表示 C_1-C_{12} 烷基的酯基 $-\text{COOR}'$ 替代 $-\text{COOH}$ 基从该化合物中一种或另一种得到的化合物。

21、权利要求 1-20 中任一项的官能化弹性体在生产具有宽塑性范围的官能化弹性体/沥青组合物方面的用途, 通过在沥青组分中引入相对于沥青组分 0.5% - 25% (重量) 所述官能化弹性体。

22、根据权利要求 21 的用途, 其特征不在于该沥青组分由在 100℃ 下具有动力粘度在 $0.5 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$ 和 $3 \times 10^{-2} \text{ m}^2/\text{s}$ 之间的一种或多种沥青组成。

23、根据权利要求 22 的用途, 其特征不在于沥青组分在 25℃ 下具有根据 NF 标准 T 66004 的针入度在 5 和 800 之间。

24、根据权利要求 21 的用途, 其特征不在于官能化弹性体在沥青组分中的引入是通过捏合各种成分来进行的, 该操作是在 100℃ - 230℃ 的温度下进行 30 分钟到 8 小时的时间, 为的是形成一种构成官能化弹性体/沥青组合物的均匀混合物。

25、根据权利要求 24 的用途, 其特征不在于在搅拌下和 100℃ - 230℃ 之间的温度下向该均匀混合物中加入一种或多种能够与官能化弹性体所携带的羧基或酯官能团反应的添加剂, 所述添加剂可以是伯胺或仲胺, 多胺、醇、多元醇、氨基醇、环氧化物或金属化合物。

26、根据权利要求 25 的用途, 其特征不在于在官能化弹性体/沥青组合物中引入的活性添加剂的量相对于在该组合物中存在的沥青组分的重量为 0.01% - 10%。

27、根据权利要求 21 的用途, 其特征不在于在生产过程中或在生产之后, 可以向官能化弹性体/沥青组合物中进一步添加相对于沥青组分重量 1% - 40% 稀释剂, 该操作是在搅拌下在 100℃ - 230℃ 之间的温度下进行, 该稀释剂为具有由 ASTM 标准 D 86 - 67 测定的常压馏程在 100℃ 和 600℃ 之间的烃油。

28、根据权利要求 27 的用途, 其特征不在于稀释剂是由所述烃油组成和

在于官能化弹性体以在构成稀释剂的烃油中的母液形式引入沥青组分中，官能化弹性体的量相对于烃油的重量为 5% - 40%。

29、根据权利要求 21 的用途，其特征在于官能化弹性体/沥青组合物本身直接地或在用沥青组分或用另一种权利要求 21 的、具有不同特性的官能化弹性体/沥青组合物稀释后，用做官能化弹性体/沥青粘结剂，该粘结剂直接地或在转化成含水乳液后用来生产表面涂层型的路面材料，生产热涂或冷涂沥青混合料，或生产防渗面材。

由接枝羧基或酯基官能化的弹性体及其在生产 用于制备涂料的官能化弹性体/沥青组合物的用途

技术领域

本发明涉及由羧基或酯基官能化的弹性体，这些基团接在控制长度的接枝序列上。本发明还涉及这一官能化弹性体在生产官能化弹性体/沥青组合物中的用途，这一组合物能够用作涂料和尤其用作路面材料，以沥青共混物的形式或以防渗面材形式。

背景技术

官能化弹性体/沥青组合物已知由一种或多种沥青，携带羧酸或其衍生官能团例如羧酸酯或酸酐的官能化弹性体，和任意性可用可不用的能够与官能化弹性体的官能团反应从而在官能化弹性体的大分子链之间形成桥接作用的成盐试剂组成(US-A-5 189 083，US-A-5 214 082，US-A-5 278 207，和EP-A-0 548 412)。

官能化弹性体能够由苯乙烯和共轭二烯烃如丁二烯或异戊二烯的嵌段共聚物组成，该弹性体另外含有至少一个从能够通过水解提供羧酸官能团的丙烯酸系单体得到的嵌段(US-A-5 189 083，US-A-5 214 082和US-A-5 278 207)，或者能够由苯乙烯和共轭二烯烃如丁二烯或异戊二烯的、携带含有羧酸或羧酸酐官能团的接枝链的嵌段共聚物组成(US-A-5 278 207和EP-A-0 548 412)。

成盐试剂选自胺类，季铵盐类，金属氧化物类和氢氧化物类，碱金属或碱土金属碳酸盐，金属羧酸盐，醇类，氨基醇类和环氧化物(EP-A-0 548 412)。尤其成盐试剂选自具有至少两个氨基官能团的多官能度胺类(US-A-5 278 207)。

用来生产上述文献的官能化弹性体/沥青组合物的、由羧酸或其衍生基团官能化的弹性体仅仅具有有限含量的羧基或其衍生官能团，这些官能团连接于弹性体的大分子链并能够直接或在添加成盐试剂之后诱发该大分子链相互之间和/或该大分子链与沥青之间的交联或桥接。为此，所获得的官能化弹性体/沥青组合物的物理力学特性，尤其塑性范围(在环球软化温度

和 Fraass 脆化点之间的差值)和低温使用下的机械性能都不完全令人满意。

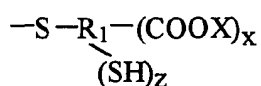
发明内容

根据本发明,提供一种由接枝的羧基或酯基官能团官能化的弹性体,该弹性体显示出与相应的非官能化弹性体类似的多分散性指数和官能团沿弹性体的大分子链的改进了的分布,这在该官能化弹性体用来制备官能化弹性体/沥青组合物时有可能获得显示出增大塑性范围以及改进了拉伸机械性能的官能化弹性体/沥青组合物。

根据本发明的官能化弹性体属于含有基质弹性体的类型,该弹性体具有重均分子量($\bar{M}_w$)。在 10,000 和 600,000 道尔顿之间和多分散性指数 PI_0 低于 5,在弹性体上接枝了相对于基质的 0.1-10wt% 的含羧基或酯基官能团的序列,其特征在于它的重均分子量 $\bar{M}_w$ 应使得

$$\frac{|\bar{M}_w - (\bar{M}_w)_0|}{(\bar{M}_w)_0}$$

比值低于 20% 和优选低于 12%, 和在于接枝到

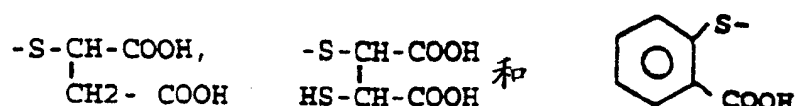


基质上的序列对应于通式,其中 R_1 表示 $(x+z+1)$ -价 C_1-C_{12} , 优选 C_1-C_8 烷基, X 表示 H 或 C_1-C_{12} 和优选 C_1-C_8 一价烷基 R , z 等于 0 或 1 和 x 是 1-3 中的数值和优选等于 1 或 2, $x+z \leq 3$ 。

接枝到弹性体基质上的序列理想地对应于通式 $-S-R_3-(COOX)_x$, 其中 X 和 x 具有上述意义和 R_3 表示 $(x+1)$ -价 C_1-C_{12} 和优选 C_1-C_8 烷基, 该序列尤其具有通式 $-S-R_3-(COOH)_x$ 。

在接枝到弹性体基质上的序列的上述通式中, $(x+z+1)$ -价烷基 R_1 , $(x+1)$ -价基团 R_3 和一价烷基 R 各自表示饱和的线性或支化 C_1-C_{12} 和优选 C_1-C_8 脂族基, 不饱和的线性或支化 C_2-C_{12} 和优选 C_2-C_8 的脂族基, C_4-C_{12} 和优选 C_6-C_8 环脂族基或 C_6-C_{12} 和优选 C_6-C_8 芳族基。基团 R 优选是线性或支化的 C_1-C_{12} 和优选 C_1-C_8 烷基, 例如甲基, 乙基, 丙基, 丁基, 异辛基, 2-乙基己基或正辛基。

作为与上面给出的通式对应的、能够接枝到弹性体基质上以形成本发明的官能化弹性体的序列, 可以提及在上述通式中 X 是氢原子, 尤其 $-S-CH_2-COOH$, $-S-CH_2-CH_2-COOH$, $-S-CH_2-CH_2-CH_2-COOH$,



的序列, 以及-COOH 基被酯基-COOR' 替代的相应序列, 其中 R' 是 C₁-C₁₂ 和尤其 C₁-C₈ 烷基, 例如甲基, 乙基, 丙基, 丁基, 2-乙基己基, 正辛基或异辛基。

形成本发明的官能化弹性体的基质的弹性体例如是聚异戊二烯, 聚降冰片烯, 聚丁二烯, 丁基橡胶, 乙烯/丙烯 (EP) 无规共聚物或乙烯/丙烯/二烯烃 (EPDM) 无规三元共聚物。该弹性体理想地选自苯乙烯和共轭二烯烃 (尤其丁二烯, 异戊二烯, 氯丁二烯, 羧基化丁二烯或羧基化异戊二烯) 的无规或嵌段共聚物, 尤其由一种或多种选自苯乙烯和丁二烯的、苯乙烯和异戊二烯的、苯乙烯和氯丁二烯的、苯乙烯和羧基化丁二烯的或者苯乙烯和羧基化异戊二烯的嵌段共聚物 (有或没有无规铰链) 组成。苯乙烯和共轭二烯烃的共聚物, 尤其上述共聚物中的每一种理想地具有苯乙烯含量在 5% - 50% (按重量) 之间。

基质弹性体和尤其苯乙烯和共轭二烯烃的聚合物, 特别是上述共聚物的重均分子量 ($\bar{M}_w$)。是在 10,000 和 600,000 道尔顿之间和优选在 30,000 和 400,000 道尔顿之间。

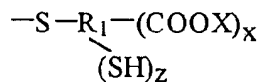
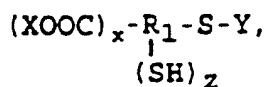
基质弹性体的多分散性指数 PI_0 , 也就是说按以上表示的该基质的重均分子量 ($\bar{M}_w$)。与数均分子量 ($\bar{M}_n$)。之比, 小于 5 和优选在 1 - 3 之间。

根据本发明的官能化弹性体的基质弹性体优选地由从苯乙烯和丁二烯的、苯乙烯和异戊二烯的、苯乙烯和氯丁二烯的、苯乙烯和羧基化丁二烯的或者苯乙烯和羧基化异戊二烯的二嵌段或三嵌段共聚物 (有或没有无规铰链) 中选择的苯乙烯和共轭二烯烃的共聚物组成, 该共聚物的苯乙烯含量、重均分子量 ($\bar{M}_w$)。和多分散性指数 PI_0 值在以上定义的范围内。

根据本发明的官能化弹性体理想地含有相对于基质弹性体的 0.1 - 6% 和优选 0.3 - 3% (按重量) 的那一比例的接枝序列。

由本发明提供的官能化弹性体理想地由接枝技术获得, 该技术在于: 让 (i) 以上所定义的基质弹性体, 具有重均分子量 ($\bar{M}_w$)。在 10,000 和 600,000 道尔顿之间和尤其在 30,000 和 400,000 道尔顿之间和多分散性指数低于 5 和优选在 1 - 3 之间, 与 (ii) 含有羧基或羧酸酯官能团的序列的

前身物, 它由具有下式的至少一种化合物组成, 进行接触:



其中 Y 表示氢原子或一价残基,

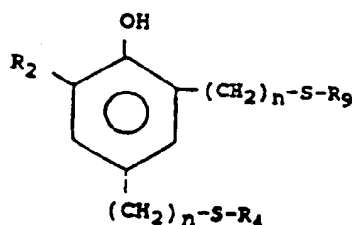
符号 X, R_1 , z 和 x 中每一个具有以上给出的意义,

一直到形成了官能化弹性体为止, 前身物的量相对于基质弹性体的 0.5 - 25%和优选 1% - 15%(按重量), 弹性体与前身物接触的所述操作是在本体或在溶剂和/或稀释剂介质中, 在 40 - 250 °C 之间的温度下, 和在相对于基质弹性体的 0.1 - 1.5%和优选 0.1 - 1%(按重量)的位阻酚 (blocked phenol) 和相对于基质弹性体的 0 - 2%和优选 0 - 1.5%(按重量)的亚磷酸三(二烷基苯基)酯存在下进行的。

接枝序列的前身物理想地由具有通式 $\text{Y}_1 - \text{S} - \text{R}_3 - (\text{COOH})_x$ (其中 Y_1 表示 H 或一价残基 $-\text{S} - \text{R}_3 - (\text{COOX})_x$) 和尤其通式 $\text{Y}_2 - \text{S} - \text{R}_3 - (\text{COOH})_x$ (Y_2 表示 H 或一价残基 $-\text{S} - \text{R}_3 - (\text{COOH})_x$) 的至少一种化合物组成, 符号 R_3 , X 和 x 各自具有以上给定的定义。

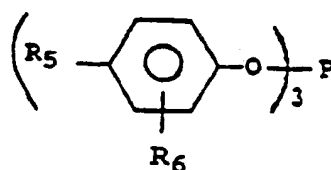
位阻酚单独或与亚磷酸三(二烷基苯基)酯一起在所要接枝的反应混合物中的存在将防止在接枝操作过程中基质弹性体发生交联。当所要接枝的反应混合物同时含有位阻酚和亚磷酸三(二烷基苯基)酯时, 亚磷酸三酯的用量优选至少等于和更优选大于位阻酚的用量。

位阻酚理想地选自与下式对应的化合物:



其中符号 R_2 , R_9 和 R_4 , 可以相同或不同, 表示一价 $\text{C}_1 - \text{C}_{18}$ 和尤其 $\text{C}_1 - \text{C}_{12}$ 脂族烷基, 特别是, R_2 是甲基和叔丁基, R_9 和 R_4 是己基, 庚基, 壬基和最好辛基, 和 n 是 0 - 5 中的数。对于亚磷酸三(二烷基苯基)酯, 更优选的是它

选自与下式对应的化合物:



其中符号 R_5 和 R_6 , 可以相同或不同, 表示 H 或一价 C_1 - C_{18} 和尤其 C_1 - C_{12} 脂族烃基, 特别是, R_5 是 H, 异丙基或叔丁基和 R_6 是 H, 叔丁基, 己基, 庚基, 辛基或壬基。

如果需要, 为了有利于由这些序列的前身化合物产生的序列接枝到基质弹性体上, 有可能向所要接枝的反应混合物中添加为接枝所选择的 40 - 250 $^{\circ}\text{C}$ 之间的温度下产生自由基的自由基引发剂, 自由基引发剂尤其是过氧化物, 例如二烷基过氧化物, 如过氧化月桂酰, 过氧化苯甲酰, 二枯基过氧化物或二叔丁基过氧化物。自由基引发剂的量能够在大范围内变化, 例如相对于基质弹性体的 0.01 - 6% 和尤其 0.05 - 3% (按重量)。

如以上所指定的, 接枝能够在本体中进行, 即在没有任何溶剂或稀释剂存在下, 或者相反, 在溶剂和/或稀释剂介质中进行。基质弹性体因此优选可以是基质弹性体和溶剂和/或稀释剂介质的 10 - 100% 和优选 15 - 100% (按重量)。该溶剂和/或稀释剂 (在其中进行接枝反应) 能够由对参与接枝反应的组分没有影响的任何液体组成, 并可以选自在接枝反应所选择的温度下为液体的烃类, 尤其芳族烃类, 如乙基苯。

接枝反应的时间可以在几分钟 (例如 5 - 10 分钟) 到几个小时 (例如 4 - 5 个小时) 范围内变化。

当在溶剂和/或稀释剂中进行接枝反应时, 从接枝反应得到的官能化弹性体由为这一目的的任何已知技术与介质分离, 例如, 由以下技术来进行: 稀释从接枝反应得到的反应混合物, 随后从沉淀液体 (如丙酮) 中沉淀出稀释过的混合物。

理想地, 当接枝序列的前身物是具有通式:

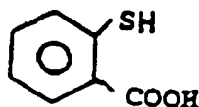
$\text{HS-R}_1-(\text{COOX})_x$, 尤其 $\text{HS-R}_3-(\text{COOX})_x$ 和尤其通式 $\text{HS-R}_3-(\text{COOH})_x$ 的硫
 $(\text{SH})_2$

醇化合物时, 接枝反应在溶剂和/或稀释剂介质中或在本体中在 40 - 150 °C 的温度下完成。当接枝序列的前身物是具有通式

$(\text{XOOC})_x-\text{R}_1-\text{S}-\text{S}-\text{R}_1-(\text{COOX})_x$
 $(\text{SH})_2 (\text{SH})_2$, 尤其通式 $(\text{XOOC})_x-\text{R}_3-\text{S}-\text{S}-\text{R}_3-(\text{COOX})_x$ 和尤其通式
 $(\text{HOOCC})_x-\text{R}_3-\text{S}-\text{S}-\text{R}_3-(\text{COOH})_x$ 的二硫化物化合物时, 优选的是, 接枝反应在
 150 - 250 °C 之间的温度下在本体中和特别是在没有自由基引发剂存在的情况下完成。

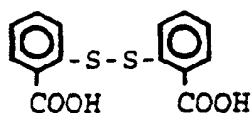
作为接枝序列的前身物的例子, 可以列举:

(i) 硫醇化合物, 如通式 $\text{HS-CH}_2\text{-COOH}$ 的巯基乙酸, 通式 $\text{HS-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$ 的巯基丙酸, 通式 $\text{HS-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$ 的巯基丁酸, 通式 $\text{HOOC-CH}_2\text{-CH(SH)-COOH}$ 的巯基琥珀酸, 通式 $\text{HOOC-CH(SH)-CH(SH)-COOH}$ 的二巯基琥珀酸, 或通式



的巯基水杨酸。

(ii) 二硫化物化合物, 如通式 $\text{HOOC-CH}_2\text{-S-S-CH}_2\text{-COOH}$ 的 2, 2'-二硫代-二乙酸, 通式 $\text{HOOC-CH}_2\text{-CH}_2\text{-S-S-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$ 的 3, 3'-二硫代二丙酸, 通式 $\text{HOOC-(CH}_2)_3\text{-S-S-(CH}_2)_3\text{-COOH}$ 的 4, 4'-二硫代二丁酸, 和具有以下通式的 2, 2'-二硫代二水杨酸:



和

(iii) 由酯官能团 $-\text{COOR}'$ 代替 $-\text{COOH}$ 官能团从以上所列举的酸获得酯, 其中 R' 是 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 和更优选 $\text{C}_1\text{-C}_8$ 烷基, 例如甲基, 乙基, 丙基, 丁基, 2-乙基己基, 正辛基或异辛基。

根据本发明的官能化弹性体特别理想地用于生产具有宽塑性范围的官能化弹性体/沥青组合物,即通过在沥青组分中引入相对于沥青组分的 0.5% - 25%和尤其 1% - 15%(按重量)的官能化弹性体。

用于制备官能化弹性体/沥青组合物的沥青组分能够由在 100 °C 下动力粘度在 $0.5 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$ 和 $3 \times 10^{-2} \text{ m}^2/\text{s}$ 之间和优选 $1 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$ 和 $2 \times 10^{-2} \text{ m}^2/\text{s}$ 之间的一种或多种沥青组成。这些沥青能够是直接蒸馏或真空蒸馏沥青或者吹制或半吹制沥青,丙烷或戊烷脱沥青残余物,事实上甚至某些石油馏分或沥青和真空馏出物的混合物,或者刚才列举的至少两种产物的混合物。除了包括在上述范围内的动力粘度以外,在本发明的方法中形成官能化弹性体/沥青组合物的一部分的沥青组分在 25 °C 下具有针入度(根据 NF 标准 T 66004)在 5 和 800 之间和优选在 10 和 400 之间。

官能化弹性体在沥青组分中的引入是通过捏合各种成分来进行的,该操作是在 100 °C - 230 °C 和尤其在 120 °C - 190 °C 之间的温度下进行足够长的时间,一般几十分钟到几个小时,例如 30 分钟到 8 小时,为的是形成均匀混合物;该混合物构成官能化弹性体/沥青组合物。

能够在搅拌下和 100 °C - 230 °C 和尤其 120 °C - 190 °C 之间的温度下向混合物中加入一种或多种能够与官能化的弹性体所携带的羧基官能团反应的添加剂,以活化或增强弹性体的大分子链之间和/或该大分子链和沥青的之间的交联,从而增强官能化弹性体/沥青组合物的物理力学特性。根据本发明,还有可能首先让官能化弹性体与活性添加剂或各种活性添加剂进行反应,然后在沥青组分中引入所获得的反应产物。这些活性添加剂能够是伯胺或仲胺,尤其多胺,醇类,氨基醇类,环氧化物类或金属化合物类。

胺类型活性添加剂例如是芳族二胺类,如 1,4-二氨基苯,2,4-二氨基甲苯,二氨基萘,双(4-氨基-苯基)砒,双(4-氨基苯基)醚,双(4-氨基苯基)甲烷,脂族或环脂族二胺类,如具有通式 $\text{H}_2\text{N}-\text{R}_7-\text{NH}_2$ 的那些,其中 R_7 表示 C_2-C_{12} 亚烷基或 C_6-C_{12} 亚环烷基,例如,乙二胺,二氨基丙烷,二氨基丁烷,二氨基己烷,二氨基辛烷,二氨基癸烷,二氨基十二烷,二氨基环己烷,二氨基环辛烷,二氨基环十二烷,多亚乙基多胺或多亚丙基多胺类,如二亚乙基三胺,三亚乙基四胺,四亚乙基五胺或二亚丙基三胺或脂族胺或多胺,即含有键接于胺基的氮原子上的 $\text{C}_{12}-\text{C}_{18}$ 烷基或链烯基的胺类或多胺

类。

醇类型活性添加剂尤其是多元醇类，如二元醇或三元醇和尤其具有通式 $\text{HO}-\text{R}_s-\text{OH}$ 的二元醇，其中 R_s 表示烃基，尤其 C_2-C_{18} 亚烷基， C_6-C_8 亚芳基和 C_6-C_8 亚环烷基，和具有通式 $\text{HO}-[\text{C}_q\text{H}_{2q}\text{O}]_r-\text{H}$ 的聚醚二醇，其中 q 是 2 - 6 中的数和尤其等于 2 或 3 和 r 是至少等于 2，例如在 2 - 20 范围内。这类多元醇的例子是乙二醇，丙二醇，丁二醇，二乙二醇，三乙二醇，四乙二醇，己二醇，辛二醇和多羟基化聚丁二烯。

金属化合物型活性添加剂尤其是诸如元素周期表中 I、II、III 和 VIII 族的金属，尤其 Na、K、Li、Mg、Ca、Cd、Zn、Ba、Al 和 Fe 的氢氧化物，氧化物，醇盐，羧酸盐如甲酸盐和乙酸盐，甲醇盐，乙醇盐，硝酸盐，碳酸盐和碳酸氢盐的化合物。

引入官能化弹性体/沥青组合物中的活性添加剂或各种活性添加剂的量可以是相对于在组合物中存在的沥青组分的 0.01% - 10% 和尤其 0.05% - 5% (按重量)。该用量理想地是 1 倍到 4 倍于与官能化弹性体所携带的官能团完全反应的活性添加剂或各种活性添加剂的量的化学计量用量。

在生产过程中或在生产之后，官能化弹性体/沥青组合物可以进一步添加(该操作是在搅拌下在 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ - $230\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之间和尤其在 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ - $190\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之间的温度下进行)相对于沥青组分重量的 1% - 40% 和尤其 2% - 30% 的稀释剂，该稀释剂可以由具有常压馏程(由 ASTM 标准 D 86 - 67 测定)在 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之间和尤其在 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之间的烃油组成。这一烃油，它尤其是芳族性质的石油馏分，环烷烃-芳族烃性质的石油馏分，环烷烃-链烷烃性质的石油馏分，链烷烃性质的石油馏分，煤馏油或植物油，有足够的“重”以限制在加入到沥青组分中时的蒸发和同时有足够的“轻”以在铺展含有该烃油的官能化弹性体/沥青组合物之后尽可能多地除去，以便在热铺展后获得与没有使用任何稀释剂制得的官能化弹性体/沥青组合物所显示出的机械性能相同的机械性能。稀释剂的量在以上所定义的范围内选择，以与工作现场的所需最终用途相适应。

除了活性添加剂和稀释剂以外，还有可能在官能化弹性体/沥青组合物的生产过程中或生产之后在该组合物中引入通常在以沥青组分和聚合物为基础的组合物中使用的添加剂，如使官能化弹性体/沥青组合物粘附到矿物

表面或填料如滑石、炭黑或磨成细粉的废旧轮胎上的促进剂。

在使用以上所定义的烃油作为稀释剂引入官能化弹性体/沥青组合物中的一个实施方案中，官能化弹性体以在构成稀释剂的烃油中的母液形式引入沥青组分中。

通过让用作溶剂的烃油成分与官能化弹性体在搅拌下、在 10 - 170 °C 和尤其在 40 - 120 °C 之间的温度下接触足够长的时间，例如约 30 分钟 - 约 90 分钟，以使官能化弹性体完全溶解，而制得母液。

官能化弹性体在母液中的浓度可以在大范围内变化，尤其作为用来溶解官能化弹性体的烃油的性质的函数。因此，官能化弹性体的量可以是相对于烃油的 5 - 40% 和尤其 10 - 30% (按重量)。

为了通过使用母液技术制备官能化弹性体/沥青组合物，含有官能化弹性体的母液与沥青组分混合，该操作是在 100 °C - 230 °C，尤其 120 °C - 190 °C 之间的温度下和在搅拌下进行，一直到获得均匀的材料为止。混合的时间例如是 10 分钟 - 90 分钟。与沥青组分混合的母液的量经选择后获得就沥青组分而言的所需量的官能化弹性体，这一量在以上所定义的范围

内。

根据本发明获得的官能化弹性体/沥青组合物本身可以使用或在用可变比例的沥青或沥青混合物或根据本发明的具有不同特性的组合物加以稀释后使用，为的是形成具有所选择含量的官能化弹性体的官能化弹性体/沥青粘结剂。这些含量可以等于(未稀释组合物)相应的初始官能化弹性体/沥青组合物的官能化弹性体含量或不同于(稀释的组合物)这后一种含量。根据本发明的官能化弹性体/沥青组合物用沥青或沥青混合物或用具有不同特性的本发明组合物的稀释的操作可以在该组合物生产后直接进行，这是当需要立即使用所得到的官能化弹性体/沥青粘结剂时；或另外在官能化弹性体/沥青组合物的或多或少一段贮存时间之后进行，这是当打算推迟使用所得到的官能化弹性体/沥青组合物时。用于稀释根据本发明的官能化弹性体/沥青组合物的沥青或沥青混合物可以选自以上所定义的适合于生产官能化弹性体/沥青组合物的那些沥青。

根据本发明的官能化弹性体/沥青组合物用沥青或沥青混合物或用根据本发明的具有较低的官能化弹性体含量的第二种组合物的稀释(稀释的

目的是为了形成具有所选择的官能化弹性体含量的官能化弹性体/沥青粘结剂, 该含量低于所要稀释的官能化弹性体/沥青组合物的官能化弹性体含量) 一般是通过在搅拌下和在 100 - 230 °C 之间和尤其在 120 - 190 °C 之间的温度下, 让合适比例的所要稀释的官能化弹性体/沥青组合物和沥青或沥青混合物或第二种官能化弹性体/沥青组合物接触来进行的。

由根据本发明的官能化弹性体/沥青组合物组成的或用沥青或沥青混合物或用另一种根据本发明的官能化弹性体/沥青组合物稀释得到的官能化弹性体/沥青粘结剂, 只要在该粘结剂中有所需含量的官能化弹性体, 能够直接或在转化成含水乳液后用来生产表面涂层型的路面材料, 用于生产与热或冷环境接触的沥青混合料, 或用于生产防渗面材。

具体实施方式

下面通过实施例来说本发明, 但没有限制的目的。

在这些实施例中, 量和百分数是按照重量表达的, 除非另有说明。

还有, 在一些实施例所要涉及的沥青组分或官能化弹性体/沥青组合物的流变或机械性能为如下这些:

- 针入度, 按 mm 的 1/10 表示, 并根据 NF 标准 T 66004 测定。
- 环球软化温度(RBT), 以 °C 表示, 并由 NF 标准 T 66008 定义的环球试验测定。
- 拉伸流变性能, 根据 NF 标准 T 46002 测定并包括以下数值:
- 断裂伸长率 ϵ_b , %,
- 断裂应力 σ_b , daN/cm²
- Pfeiffer 值(PN), 从下面的关系式计算:

$$PN = \frac{20-500}{1+50} \frac{A}{A} \quad \text{式中} \quad A = \frac{\log_{10} 800 - \log_{10} \text{pen}}{RBT - 25}$$

其中 “pen” 和 “RBT” 分别表示以上所定义的针入度和环球软化温度, 这一数值提供了组合物的温度敏感性的指示。

实施例 1

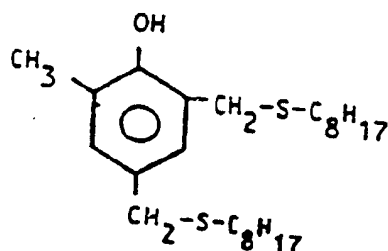
含有通过接枝巯基乙酸所引入的接枝羧基官能团的苯乙烯/丁二烯二嵌段弹性体的合成, 合成反应是在溶液中进行的。

在装有条带式搅拌器和控温设备的 3 升不锈钢反应器中进行该合成反

应。

在 20 °C 下将 281 份由苯乙烯/丁二烯二嵌段式嵌段共聚物组成的弹性体在 1125 份乙基苯中的溶液加入到保持在氮气压力下的反应器中，该共聚物含有 25% 苯乙烯并具有重均分子量 ($\bar{M}_w$)₀ 为 144,000。

然后将 17.9 份的巯基乙酸 (HS-CH₂-COOH) 加入到反应器的内容物中，随后添加 1.4 份的具有下式的位阻酚：



(由 CIBA 公司以商品名 Irganox 1520 销售的产品) 和 1.7 份的具有结构式 (叔丁基——O)₃—P 的亚磷酸三酯 (由 CIBA 公司以商品名 Irgafos 168 销售的产品)。

然后在搅拌 (200 转/分钟) 下和 2 巴的氮气压力下将反应器中的投料加热至 92 °C，之后向其加入 6 份的 10% 过氧化苯甲酰在甲苯中的溶液，1 小时后，添加另外的 3 份该溶液。

在第二次添加过氧化苯甲酰之后，反应器的内容物在 92 °C 的温度下保持另外 3 小时。

在这一段时间过后，冷却反应混合物，然后在真空下蒸发该冷却的反应混合物回收接枝的产物。

获得了由苯乙烯/丁二烯二嵌段式嵌段共聚物组成的接枝弹性体，该共聚物含有 25% 苯乙烯并携带了占二嵌段式嵌段共聚物 0.92% (由红外光谱测定) 的 -S-CH₂-COOH 接枝序列。该接枝弹性体的重均分子量 $\bar{M}_w$ 是

($\frac{|\bar{M}_w - (\bar{M}_w)_0|}{(\bar{M}_w)_0}$ 比为 4.2%)
138,000 和其凝胶含量是低于 1%，已证明在接枝过程中稍有降解。

实施例 2

含有通过接枝巯基丙酸所引入的接枝羧基官能团的苯乙烯/丁二烯二嵌段弹性体的合成，合成反应是在溶液中进行的。

进行与实施例 1 中相同的合成反应，但是，以 20.6 份的巯基丙酸 (HS-CH₂-CH₂-COOH) 代替巯基乙酸。

获得了由苯乙烯/丁二烯二嵌段式嵌段共聚物组成的接枝弹性体，该共聚物含有 25% 苯乙烯并携带了占二嵌段式嵌段共聚物 1.1% (由红外光谱测定) 的 -S-CH₂-CH₂-COOH 接枝序列。该接枝弹性体的重均分子量 $\bar{M}_w$ 是

$$\left(\frac{|\bar{M}_w - (\bar{M}_w)_0|}{(\bar{M}_w)_0} \right) \text{ 比为 } 3.5\%)$$

139,000 和其凝胶含量是低于 1%。

实施例 3

含有通过接枝二巯基二丙酸所引入的接枝羧基官能团的苯乙烯/丁二烯二嵌段弹性体的合成，合成反应是在本体中进行的。

在布拉本德型 (Rheomix600) 多转子捏合机中进行该合成反应，在整个操作过程中保持在 180 °C 和氮气压力下。

将 50 份由与实施例 1 和 2 中所使用的相同的二嵌段式嵌段共聚物组成的弹性体加入到捏合机中，该嵌段共聚物用 0.25 份位阻酚 Irganox 1520 和 0.3 份的亚磷酸三酯 Irgafos 168 加以保护免受氧化作用。对捏合机中的物料施加对应于这一捏合机的转子的转速 32 转/分钟的捏合速度，将 1.5 份的二巯基二丙酸 (HOO-CH₂-CH₂-S-S-CH₂-CH₂-COOH) 加入到该物料中，捏合机中的内容物然后在 180 °C 下捏合 30 分钟。

在这一段时间过后，从捏合机中排出接枝聚合物，然后冷却。

获得了由苯乙烯/丁二烯二嵌段式嵌段共聚物组成的接枝弹性体，该共聚物含有 25% 苯乙烯并携带了占二嵌段式嵌段共聚物 0.45% (由红外光谱测定) 的 -S-CH₂-CH₂-COOH 接枝序列。该接枝弹性体的重均分子量 $\bar{M}_w$ 是

$$\left(\frac{|\bar{M}_w - (\bar{M}_w)_0|}{(\bar{M}_w)_0} \right) \text{ 比为 } 7.3\%)$$

154,500 。该接枝弹性体在常规的溶剂 (例如乙基苯) 中具有优异的可溶性，所获得的溶液没有凝胶。

实施例 4

含有通过接枝二巯基二丙酸所引入的接枝羧基官能团的苯乙烯/丁二

烯二嵌段弹性体的合成, 合成反应是在本体中进行的。

按照与实施例 3 中相同的方法进行合成反应, 而且, 还在引入第一批量后 15 分钟的时间过后在捏合机中加入附加量的二巯基二丙酸, 附加量也是 1.5 份。

获得了由苯乙烯/丁二烯二嵌段式嵌段共聚物组成的接枝弹性体, 该共聚物含有 25% 苯乙烯并携带了占二嵌段式嵌段共聚物 0.89% (由红外光谱测定) 的 $-S-CH_2-CH_2-COOH$ 接枝序列。该接枝弹性体的重均分子量 $\bar{M}_w$ 是

159,000 $\left(\frac{|\bar{M}_w - (\bar{M}_w)_0|}{(\bar{M}_w)_0} \right)$ 比为 10.4 %。该接枝弹性体在常规的溶剂 (例如乙基苯) 中具有优异的可溶性, 所获得的溶液没有凝胶。

实施例 5

制备了对照弹性体/沥青组合物 (试验例 5. A) 和根据本发明的官能化弹性体/沥青组合物 (试验例 5. B - 5. F), 为的是评价和比较它们的物理力学特性。

在下面的条件下来制备:

试验例 5. A (对照)

非官能化弹性体/沥青组合物的制备

将 965 份的在 25 °C 下针入度 (根据 NF 标准 T 66004 的规则测定) 为 63 的沥青和 35 份的作为弹性体的苯乙烯和丁二烯的二嵌段式嵌段共聚物加入到保持在 180 °C 并搅拌的反应器中, 所述共聚物的重均分子量 $\bar{M}_w$ 是 144,000 道尔顿并含有 25% 苯乙烯。在 180 °C 下搅拌混合 3 小时后, 获得了构成非官能化的弹性体/沥青组合物的均匀物料。

试验例 5. B (根据本发明)

官能化弹性体/沥青组合物的制备 (接枝官能序列: $-S-CH_2-COOH$)

将 940 份的在 25 °C 下针入度 (根据 NF 标准 T 66004 的规则测定) 为 88 的沥青和 60 份的由实施例 1 中所述方法获得的接枝共聚物组成的含接枝羧基官能团的弹性体加入到保持在 180 °C 并搅拌的反应器中。在 180 °C 下搅拌混合 6 小时后, 获得了构成官能化的弹性体/沥青组合物的均匀物料。这一组合物相对于所使用的沥青组分而言含有 6.4% 的官能化弹性体。

试验例 5. C (根据本发明)

稀官能化弹性体/沥青组合物的制备(接枝官能序列: $-\text{S}-\text{CH}_2-\text{COOH}$)

制备具有高官能化弹性体含量的官能化弹性体/沥青组合物, 该操作按照试验例 5. B 中所述进行。

所获得的官能化弹性体/沥青组合物然后用与实施例 5. B 中相同的沥青稀释至官能化弹性体在稀组合物中的最终含量为 3.5%。该稀释操作在 180 °C 下并搅拌 4 小时来进行。

试验例 5. D (根据本发明)

用多胺型活性添加剂中和的稀官能化弹性体/沥青组合物(接枝官能序列: $-\text{S}-\text{CH}_2-\text{COOH}$) 的制备。

通过进行与试验例 5. C 中所述相同的操作来制备稀官能化弹性体/沥青组合物。

将 1.1 份的脂肪胺, 即 N-牛脂基-3-氨基-1-丙基四氢嘧啶(由 CECA 公司以商品名 Polyram L200® 出售), 加入到所获得的在 180 °C 下搅拌的稀组合物中, 然后整个混合物在 180 °C 下搅拌 3 小时, 为的是使胺能够中和在组合物中存在的官能化弹性体的羧基官能团。

试验例 5. E (根据本发明)

官能化弹性体/沥青组合物的制备(接枝官能序列: $-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$)。

按照与试验例 5. C 中所述进行该操作, 但是, 含有 $-\text{S}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ 接枝序列的官能化弹性体被同样重量的在实施例 4 中获得的含有 $-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$ 接枝序列的弹性体所代替。

试验例 5. F (根据本发明)

用多胺型活性添加剂中和的官能化弹性体/沥青组合物(接枝官能序列: $-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$) 的制备。

通过进行与试验例 5. E 中所述相同的操作来制备官能化弹性体/沥青组合物。

将 0.64 份的脂肪胺 Polyram L200® 加入到所获得的组合物中, 该操作按照试验例 5. D 中所述进行, 为的是中和在组合物中存在的官能化弹性体的羧基官能团。

对于试验例 5. A 的对照弹性体/沥青组合物和对于根据本发明获得的官

能化弹性体/沥青组合物，即在试验例 5. B 中制备的官能化弹性体/沥青组合物和在试验例 5. C - 5. F 中制备的官能化弹性体/沥青稀组合物测定下面的特性。

在 25 ℃ 下的针入度 (Pen. 25)，

环球软化温度 (RBT)，

Pfeiffer 值 (PN)，

拉伸流变特性，即：

断裂应力 (σ_b)

断裂伸长率 (ϵ_b)

所获得的结果示于下表中：

表

试验例	5. A	5. B	5. C	5. D	5. E	5. F
原料沥青 (重量份)	965	940	940	940	940	940
弹性体 (重量份)	35	60	60	60	60	60
接枝到弹性体上的序列：						
弹性体：						
-性质		TGA	TGA	TGA	TPA	TPA
-占弹性体的%		0.92	0.92	0.92	0.89	0.89
胺(重量份)				1.1		0.64
稀释沥青 (重量份)			774	774	774	774
Pen. 25 (0.1mm)	68	50	61	48	60	45
RBT (℃)	52	67	55.4	59	59	65
PN	+0.06	+3.3	+0.57	+0.73	+1.30	+1.71

<u>25 ℃下的拉伸</u>						
σ_b (daN/cm ²)	0		0.8	1.1	1.0	1.3
ε_b (%)	>700		>700	>700	>700	>700
<u>5 ℃下的拉伸</u>						
σ_b (daN/cm ²)	4		6	7.7	6.8	8.5
ε_b (%)	100		>700	>700	>700	>700

TGA 接枝序列: $-\text{S}-\text{CH}_2-\text{COOH}$

TPA 接枝序列: $-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$

表中结果的比较得出以下结论:

- 对照弹性体/沥青组合物(试验例 5. A)的普通弹性体被同样重量的根据本发明的用 $-\text{S}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ 序列(试验例 5. C)或 $-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$ 序列(试验例 5. E)加以官能化的弹性体来代替, 这样由交联作用改进了弹性体/沥青组合物的稠度(较高的 RBT 值), 温度敏感性(Pfeiffer 值的升高)和弹性(较大的拉伸伸长和在最大伸长下的较高应力);

- 将活性添加剂, 如多胺, 加入到本发明的官能化弹性体/沥青组合物中进一步通过离聚物交联作用来增强该官能化弹性体/沥青组合物的稠度, 温度敏感性和弹性。

- 弹性体被 $-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$ 序列官能化的官能化弹性体/沥青组合物所具有的物理力学性能优越于弹性体被 $-\text{S}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ 序列官能化的官能化弹性体/沥青组合物的那些性能, 从试验例 5. C 和 5. E 或试验例 5. D 和 5. F 的比较看出, 第一种类型的官能化弹性体/沥青组合物显示出更高的稠度(RBT), 温度敏感性(Pfeiffer 值)和弹性(最大伸长下的应力);

- 能够获得甚至在高温下长时间贮存后不凝胶化和不分离的官能化弹性体/沥青浓缩组合物, 例如含有 6%官能化弹性体的浓缩物(试验例 5. B), 该浓缩的组合物使得有可能通过稀释制得官能化弹性体/沥青稀组合物, 例如含有 3.5%的官能化弹性体, 其性能很好。