



I255283

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：92136232

※ 申請日期：92.12.19

※IPC 分類：

C08C957CD

壹、發明名稱：(中文/英文)

瀝青組合物

BITUMINOUS COMPOSITIONS

貳、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

荷蘭商克雷頓聚合物研究公司

KRATON POLYMERS RESEARCH B.V.

代表人：(中文/英文)

M C J A 科特卡斯

KORTEKAAS, M. C. J. A.

住居所或營業所地址：(中文/英文)

荷蘭阿姆斯特丹市貝德惠斯路3號

BADHUISWEG 3, NL-1031, CM AMSTERDAM, THE NETHERLANDS

國 籍：(中文/英文)

荷蘭 THE NETHERLANDS

參、發明人：(共 4 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 艾瑞克 A T 淳米倫
TROMMELEN, ERIK A. T.
2. 都可 鮑德特
BODT, DUCO
3. 珍 可倫斯塔
KORENSTRA, JAN
4. 喬漢 普蘭汀格
PLANTINGA, JOHAN

住居所地址：(中文/英文)

1. 荷蘭阿姆斯特丹市貝德惠斯路3號
BADHUISWEG 3, 1031 CM AMSTERDAM,
THE NETHERLANDS
2. 荷蘭阿姆斯特丹市貝德惠斯路3號
BADHUISWEG 3, 1031 CM AMSTERDAM,
THE NETHERLANDS
3. 荷蘭阿姆斯特丹市
1031 CM AMSTERDAM, THE NETHERLANDS
4. 荷蘭阿姆斯特丹市
1031 CM AMSTERDAM, THE NETHERLANDS

國 籍：(中文/英文)

- 1.-4. 均荷蘭 THE NETHERLANDS

肆、聲明事項：

☐ 本案係符合專利法第二十條第一項☐第一款但書或☐第二款但書規定之期間，其日期為： 年 月 日。

☒ 本案申請前已向下列國家（地區）申請專利：

1. 歐洲專利機構；2002年12月20日；02028543.3
- 2.
- 3.
- 4.
- 5.

☒ 主張國際優先權(專利法第二十四條)：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 歐洲專利機構；2002年12月20日；02028543.3
- 2.
- 3.
- 4.
- 5.

☐ 主張國內優先權(專利法第二十五條之一)：

【格式請依：申請日；申請案號數 順序註記】

- 1.
- 2.

☐ 主張專利法第二十六條微生物：

☐ 國內微生物 【格式請依：寄存機構；日期；號碼 順序註記】

☐ 國外微生物 【格式請依：寄存國名；機構；日期；號碼 順序註記】

☐ 熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。

玖、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明通常係關於一種包含自至少一個乙烯芳香族單體衍生之嵌段共聚物及至少一個共軛二烯單體之瀝青組合物。

【先前技術】

目前通常應用於道路塗敷之瀝青組合物之嵌段共聚物係由終端聚(乙烯芳香族)嵌段與聚(共軛二烯)及/或聚(異戊二烯)中心嵌段所組成。該嵌段共聚物具有直線結構，例如，S-B-S或S-I-S，或輻射結構，例如， $(SB)_nX$ 或 $(SI)_nX$ ，其中S表示聚(乙烯芳香族)嵌段，B表示聚(丁二烯)嵌段及I表示聚(異戊二烯)嵌段，其中X為偶合劑之殘基，且其中n為具有值為至少3，特別是範圍為3至10之整數。

雖然含有聚(丁二烯)或聚(異戊二烯)中心嵌段之該嵌段共聚物顯示於過時保持之瀝青摻合物內之吸引力高的低溫性，提供可接受評估的使用壽命，惟該嵌段共聚物於瀝青組合物內之經驗的缺點為在高溫如180-200°C下儲存後之明顯黏度增加，其使瀝青組合物在熱儲存後很難處理。

此外，在該較高溫度下儲存70小時或以上後，特別由S-B-S組成之瀝青組合物會遭受凝結形成。可知有需要消滅或除去該黏度增加及凝結形成，其會惡化瀝青摻合物之有效端用途加工。因此，本發明之目的為提供在儲存後在較高操作溫度下之較佳可加工包含嵌段共聚物之瀝青組合物。

【發明內容】

由深入研究並實驗之結果，意外發現該瀝青組合物及包含嵌段共聚物。

因此，本發明係關於一種包含瀝青組份及嵌段共聚物之瀝青組合物，其中嵌段共聚物包含至少二個終端聚(乙烯芳香族)嵌段及至少一個聚(共軛二烯)中心嵌段，

其中該聚(共軛二烯)中心嵌段係藉丁二烯與異戊二烯以丁二烯與異戊二烯間之莫耳比範圍為1:2至9:1，較佳為2:3至6:1，更佳為1:1至3:1之實質上無規共聚合獲得；

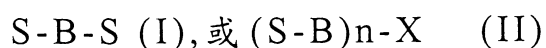
其中聚(乙烯芳香族)含量(PSC)範圍為20至30重量%，

其中可能伴隨的包含聚(乙烯芳香族)嵌段及聚(丁二烯/異戊二烯)嵌段之二嵌段之含量最多為25莫耳%及特別是超過0至15莫耳%(二嵌段含量)，其中聚合共軛二烯之1,2-加成(乙烯含量)範圍為10至80%，較佳為30至60%，及

其中完全嵌段共聚物之表觀分子量範圍為310,000至380,000及較佳為315,000至375,000。

頃發現該瀝青組合物在180℃或更高溫度下長期儲存期間顯示低黏度增加，保持組合物在熱儲存後之較佳處理並顯示即使在144小時後明顯的低凝結。須知本發明之瀝青組合物可更有效地加工成端用途塗敷，特別是道路塗敷及屋頂塗敷。

根據本發明之嵌段共聚物可為分支或直線並可為三嵌段、四嵌段或多嵌段。其較佳具有一種由下式表示之結構



其中S各獨立為聚(乙烯芳香族)嵌段，B各獨立為聚(共軛二烯)嵌段，n為等於或大於2之整數，X為偶合劑之殘基或多官能單體。

須知最佳乙烯芳香族單體為苯乙烯，其被用作實質上純粹單體或作為與次要比例，即，最多10重量%之比例之其他結構上相關乙烯芳香族單體如鄰-甲基苯乙烯、對-甲基苯乙烯、對-第三-丁基苯乙烯、2,4-二甲基苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、乙烯萘、乙烯甲苯及己烯二甲苯之混合物之主要成分。最好使用實質上純粹苯乙烯。聚(乙烯芳香族)嵌段之表觀分子量範圍較佳為12,000至28,000，更佳為15,000至25,000。

同樣，製備無規共聚合嵌段之丁二烯與異戊二烯可為實質上純粹單體成分或可包含次要比例，即，最多10重量%，結構上相關共軛二烯類，如2,3-二甲基-1,3-戊二烯及1,3-己二烯。最好使用實質上純粹丁二烯及實質上純粹異戊二烯。

本發明所用之術語"表觀分子量"意指利用凝膠層析術(GPC)相對於聚(苯乙烯)校正標準(根據ASTM 3536)測定之分子量。

本發明所用之術語"二嵌段含量"意指最後呈現於塗敷嵌段共聚物內之游離二嵌段之比例。

須知當嵌段共聚物藉由完全按序聚合製備時，無可察覺量之游離二嵌段共聚物發生，必要時，可調整最後所欲二嵌段量。

當嵌段共聚物藉由後續利用多價偶合劑偶合之中間新鮮

二嵌段共聚物之最初製備製備時，最初二嵌段含量係藉偶合效率測定，其通常範圍為85%至97%。

二嵌段含量較佳範圍為0至15莫耳%。

本發明所用之術語"實質上無規共聚合"意指中心(I/B)嵌段僅包含平均均聚物嵌段長度為低於100個單體單元，較佳為低於50個單體單元，更佳為低於20個單體單元。該平均均聚物嵌段長度可利用碳13 NMR測定，如詳細揭示於WO/057386A, 12-15頁。

可用作本發明瀝青組合物之改質劑之嵌段共聚物可藉此技藝已知方法包括習知完全按序聚合法，視需要與再引發組合以及偶合法製備，如揭示於例如美國專利3,231,635號；3,251,905號；3,390,207號；3,598,887號及4,219,627號及歐洲專利0413294 A2號，0387671 B1號，0636654 A1號，WO 04/22931號。

嵌段共聚物因而可藉，例如，偶合至少二個二嵌段共聚物分子一起製備。偶合劑可為任何此技藝已知之二或多官能偶合劑，例如，二溴乙烷、四氯化矽、己二酸二乙酯、二乙烯苯、二甲基二氯矽烷、甲基二氯矽烷。該製備途徑中特佳者為使用含有非鹵素之偶合劑，例如， γ -縮水甘油氧基丙基三甲氧矽烷及雙酚A之二縮水甘油醚。

通常，可用於本發明之聚合物可在溫度為-150°C至300°C，較佳為0°C至100°C下，藉單體或諸單體與有機鹼金屬化合物於適當溶劑內接觸而製備。最有效聚合引發劑為具有下式之有機鋰化合物

R1i

其中R為具有1至20個碳原子之脂肪族、環脂肪族、烷基取代的環脂肪族、芳香族或烷基取代的芳香族烴基，其中第二丁基較佳。

適當溶劑包括該等可用於聚合物之溶液聚合者並包括脂肪族、環脂肪族、烷基取代的環脂肪族、芳香族或烷基取代的芳香族烴、醚及其混合物。適當溶劑包括脂肪族烴類，例如，丁烷、戊烷、己烷及庚烷、環脂肪族烴類，例如，環戊烷、環己烷及環庚烷、烷基取代的環脂肪族烴類，例如，甲基環己烷及甲基環庚烷、芳香族烴類，例如，苯及烷基取代的烴類，例如，甲苯及二甲苯、及醚類，例如，四氫呋喃、二乙醚及二-正-丁醚。較佳溶劑為環戊烷或環己烷。

根據本發明之嵌段共聚物可藉僅採用製備S-B-S型嵌段共聚物及/或S-I-S型嵌段共聚物之共同方法，代替使用丁二烯/異戊二烯之混合物製造。在製備本發明之嵌段共聚物時最好避免均聚物嵌段形成，以確保適當B/I比。此通常排除使用隨機數發生器。

亦可在混合道口區間之形成期間藉加入一個或二個共聚用單體採用方法。

增強共軛二烯部分之乙烯含量之技術為已知者並可涉及使用極性化合物如醚類、胺類及其他劉易士鹼，特別是該等選自二醇之二烷醚類所組成之群者。最佳改質劑為選自乙二醇之二烷醚，含有相同或不同終端烷氧基及視需要在

乙烯基上具有烷基取代基，例如，單甘醇二甲醚、二甘醇二甲醚、1,2-二乙氧基丙烷、1-乙氧基-2,2-四丁氧基乙烷，其中最佳為1,2-二乙氧基丙烷。

本發明瀝青組合物內之瀝青組份可為天然產生之瀝青或自礦物油衍生之瀝青。由裂解法或得之石油瀝青及煤焦油亦可用作瀝青組份以及各種瀝青材料之摻合物。適當組份之例包括蒸餾或"直餾瀝青"、沉澱瀝青，例丙烷瀝青、吹製瀝青，如催化吹製瀝青或"Multiphate"，及其混合物。其他適當瀝青組份包括一種或多種此等瀝青與補充劑(稀釋劑)如石油萃取物，如芳香族萃取物、餾出物或殘餘物或與油類之混合物。適當瀝青組份("直餾瀝青"或"稀釋瀝青")為該等在25°C下具有滲透度為50至250 dmm者；因此，可使用具有滲透度為60至70 dmm之極硬瀝青，但通常具有滲透度為150至250 dmm之直餾或蒸餾瀝青使用最方便。可使用可相容及不可相容瀝青。

聚合物改質劑適當存在於瀝青組合物內之量範圍為3至30重量%，通常為6或更佳為10至15重量%。

瀝青組合物亦可是需要包含其他面對端用途需要之成份。因此，可包括填料，如滑石、碳酸鈣及碳黑，或可併入其他組份包括樹脂、油類、穩定劑或阻燃劑。該填料及其他組份之含量可具有範圍為0至高達40重量%。當然，必要時，亦可包含其他聚合物改質劑於本發明之瀝青組合物內。

本發明之聚合物-瀝青摻合物之可用低溫與高溫特性連

同改良耐熱化性及在高溫儲存後之較低黏度，可使該摻合物在用於其中摻合物暴露至外部氣候條件，如用於屋頂塗敷如油毛氈之組份時具有顯著優點。可用低的高溫黏度不但意指聚合物-瀝青摻合物可更易於加工而且意指其可使更大量填料在達成最大可容許加工黏度前併入，因而在共用填料之該等塗敷中導致較便宜產物。

明確而言，本發明瀝青摻合物顯示屋頂塗敷之自行黏結性組合物所需之黏附性及流變性間之較佳平衡。頃發現耐吸引流動性及低溫撓性，而發現在約20℃下調配產物之黏附性較以S-B-S為主組合物更加改良。此外，T-剝離力較以S-B-S為主組合物明顯增加。

聚合物本身可使用之其他應用為消音、黏結、密封或塗佈組合物及/或減震組合物。

【實施方式】

下列實例例示本發明，但不限制其範圍至此等特定具體例。

實例 1-4

用於例示例之瀝青等級為藉真空蒸餾在25℃下具有滲透度為180 dmm之委內瑞拉原油(於ESHA煉油廠，阿姆斯特丹)獲得之可相容瀝青(B-180)。

所用聚合物為具有聚苯乙烯含量為約30%(根據ASTM 3314)、最後表觀分子量為約380,000、乙烯含量為約8%(由連線ASTM 3677之IR光譜學測定)及二嵌段含量為低於15%之透明輻射直線嵌段共聚物，用 γ -縮水甘油氧基丙基-三

甲氧基矽烷(gPTS)作為偶合劑製成。

聚合物名單

聚合物	聚(共軛二烯)嵌段之說明
P1(*)	丁二烯
P2	異戊二烯/丁二烯於11/89莫耳比
P3	異戊二烯/丁二烯於17/83莫耳比
P4	異戊二烯/丁二烯於50/50莫耳比

(*)比數用

藉下面程序，其中使用 Silverson LR2 高剪力混合器，對上述各聚合物 P1 至 P4 製備 12 重量% 聚合物於瀝青內之摻合物。將瀝青加熱至 160°C，然後加入聚合物。在聚合物加入時，溫度增至 180°C，其係由混合器之能量輸入造成。在 180°C 下，溫度藉高剪力混合器之 on/off 開關保持一定。持續摻合，直到獲得由螢光顯微鏡監視之均勻摻合物為止。通常，摻合時間為約 60 分鐘。

然後，試驗聚合物-瀝青摻合物對屋頂塗敷之適合性。冷水及高溫性能之評估顯示於下表 1。

所用之試驗方法為：

軟化點 R&B：根據 ASTM D36，對攪拌校正 +1.5°C，

凝結：在 200°C 下使用 Haeke 旋轉式黏度計在低剪力、300 r.p.m. 及 20 nL 空氣在表面上評估

冷摻合 (CB)：在 UEAtc M.O.A.T. no.31：1984 下評估

耐流動性溫度：在 DIN 52123 評估

表 1 (以 B180 為主之瀝青組合物)

聚合物(12%)	R&B °C	耐流動性	冷摻合物	凝結小時
P1(*)	122	100	-35	43
P2	125	105	-30	55
P3	128	110	-35	66
P4	122	105	-35	138

(*)比數用

實例 5-6

重複實例 1-4 之程序，但使用具有高分子量及高乙烯含量之聚合物 P5 及 P6。因此，P5(比較性)具有最後表觀分子量為約 500,000 及乙烯含量為約 40%。除了其具有混合中嵌段(異戊二烯：丁二烯莫耳比為 50：50)及乙烯含量為約 60% 以外，聚合物 P6 對應於 P5。

此類具有增加的乙烯含量之聚合物用於希望有增加的軟化點之應用。另一方面，增加的乙烯含量對聚合物朝向凝結之可能性影響很大。其結果顯示於表 2。

表 2 (以 B180 為主之瀝青組合物)

聚合物(12%)	R&B °C	耐流動性	冷摻合物	凝結小時
P5(*)	134	115	-20	8
P6	131	100	-15	>72

(*)比數用

結論

自表 1 可清楚看出，根據本發明之聚合物 P2-P4 對凝結具有增強的抗性而不會不利地影響 R&B、耐流動性及冷摻合

特性。當比較 P6(具有極高乙烯含量)與 P5 時，此效果更加明顯。

伍、中文發明摘要：

本發明揭示一種包含瀝青組份及嵌段共聚物之瀝青組合物，其中嵌段共聚物包含至少二個終端聚(乙烯芳香族)嵌段及至少一個聚(共軛二烯)中心嵌段，其中該聚(共軛二烯)中心嵌段係藉丁二烯與異戊二烯以丁二烯與異戊二烯間之莫耳比範圍為1：2至9：1之實質上無規共聚合獲得；其中聚(乙烯芳香族)含量(PSC)範圍為20至30重量%，其中可能伴隨的包含聚(乙烯芳香族)嵌段及聚(丁二烯/異戊二烯)嵌段之二嵌段之含量最多為25莫耳%，其中聚合共軛二烯之1,2-加成(乙烯含量)範圍為10至80%，及其中完全嵌段共聚物之表觀分子量範圍為310,000至380,000。

陸、英文發明摘要：

The present invention relates to a bituminous composition, comprising a bituminous component and a block copolymer, wherein the block copolymer comprises at least two terminal poly(vinyl aromatic) blocks and at least one poly(conjugated diene) central block, wherein said poly(conjugated diene) central block(s) is (are) obtained by substantially random copolymerization of butadiene and isoprene in a molar ratio between butadiene and isoprene in the range of from 1:2 to 9:1; wherein the poly(vinyl aromatic) content (PSC) is in the range of from 20 to 30 wt%, wherein the content of a possibly accompanying diblock, comprising a poly(vinyl aromatic) block and a poly(butadiene/isoprene) block is at most 25 mole%, wherein the 1,2-addition (vinyl content) of the polymerized conjugated dienes is in the range of from 10 to 80%, and wherein the apparent molecular weight of the complete block copolymer is in the range of 310,000 to 380,000.

柒、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：(無)

(二)本代表圖之元件代表符號簡單說明：

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)

拾、申請專利範圍：

1. 一種瀝青組合物，其包含瀝青組份及嵌段共聚物，
其中嵌段共聚物包含至少二個終端聚(乙烯芳香族)嵌段
及至少一個聚(共軛二烯)中心嵌段，其中該聚(共軛二烯)
中心嵌段係藉丁二烯與異戊二烯以丁二烯與異戊二烯
間之莫耳比範圍為 1:2 至 9:1 之實質上無規共聚合獲得；
其中聚(乙烯芳香族)含量(PSC)範圍為 20 至 30 重量%，
其中可能伴隨的包含聚(乙烯芳香族)嵌段及聚(丁二烯/
異戊二烯)嵌段之二嵌段之含量最多為 25 莫耳%，其中聚
合共軛二烯之 1,2-加成(乙烯含量)範圍為 10 至 80%，及
其中完全嵌段共聚物之表觀分子量範圍為 310,000 至
380,000。
2. 如申請專利範圍第 1 項之瀝青組合物，其中嵌段共聚物
包含丁二烯與異戊二烯以丁二烯與異戊二烯間之莫耳
比範圍為 2:3 至 6:1，更佳為 1:1 至 3:1。
3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之瀝青組合物，其中嵌段共聚
物之二嵌段含量範圍為 0 至 15 莫耳%。
4. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之瀝青組合物，其中嵌段共聚
物之乙烯含量範圍為 30 至 60%。
5. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之瀝青組合物，其中整個嵌段
共聚物之表觀分子量範圍為 315,000 至 375,000。
6. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之瀝青組合物，其中嵌段共聚
物呈現於瀝青組合物內之量範圍為 3 至 30 重量%。
7. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之瀝青組合物，其中嵌段共聚

物呈現於瀝青組合物內之量範圍為6至15重量%。

8. 如申請專利範圍第1或2項之瀝青組合物，進一步包含0至40重量%範圍之量的填料或樹脂、油類、穩定劑或阻燃劑。