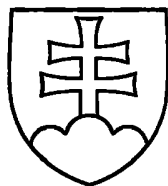


SLOVENSKÁ REPUBLIKA

(19) SK



ÚRAD
PRIEMYSELNÉHO
VLASTNÍCTVA
SLOVENSKEJ REPUBLIKY

ZVEREJNENÁ PRIHLÁŠKA VYNÁLEZU

- (22) Dátum podania: 14.02.96
(31) Číslo prioritnej prihlášky: 95301053.S, 95305544.9,
95301013.9
(32) Dátum priority: 20.02.95, 09.08.95, 17.02.95
(33) Krajina priority: EP, EP, EP
(40) Dátum zverejnenia: 09.07.97
(86) Číslo PCT:

(21) Číslo dokumentu:

196-96

(13) Druh dokumentu: A3

(51) Int. Cl.⁶:

C 04B 26/26,
C 08L 53/02,
C 08L 95/00

(71) Prihlasovateľ: SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ B.V., The Hague, NL;

(72) Pôvodca vynálezu: Heimerikx Gerardus Wilhelmus Jozef, Amsterdam, NL;
Van Hoek Aloysius Josephus Antonius Maria, Amsterdam, NL;
Valkering Cornelis Petrus, Amsterdam, NL;
Van Westrenen Jeroen, Amsterdam, NL;

(54) Názov prihlášky vynálezu: Bituminózna kompozícia

(57) Anotácia:
Bituminózna kompozícia obsahujúca bituminóznu zložku a blokovú kopolymérovú kompozíciu, obsahujúcu aspoň jeden blok konjugovaného diénu a aspoň jeden blok monovinylaromatického uhľovodíka, kde bloková kopolymérová kompozícia má vinyl-obsah aspoň 25 % hmotn., vzťahnuté na celkový obsah diénu, a diblok-obsah 25 % hmotn. alebo menej a akýkoľvek prítomný diblokový kopolymér má zjavnú molekulovú hmotnosť, ktorá je v rozsahu od 100 000 do 170 000.

Bituminózna kompozícia

Oblasť techniky

Predložený vynález sa týka bituminóznych kompozícií, majúcich výhodné vlastnosti pri vysokej i nízkej teplote, ktoré si zachovávajú počas dlhšej doby a poskytujú tak dlhší čas na použiteľnosť, ak sa napríklad používajú v strešných aplikáciách. Tieto výhodné vlastnosti sú získané použitím termoplastického elastoméneho blokového kopolyméra, majúceho vysoký vinyl-obsah, najmä diblok-obsah.

Doterajší stav techniky

Butadiénové homopolyméry s vysokým vinyl-obsahom (stanovený infračerveným hodnotením v podstate rovnako ako v "The Analysis of Natural and Synthetic Rubbers by Infrared Spectroscopy" H.L. Dinsmore a D.C. Smith v Naval Research Laboratory Report No.P-2861, 20. august 1964) sú známe z US patentových popisov č. 3301840 a sú pripraviteľné použitím uhľovodíkových rozpúšťadiel ako je tetrahydrofurán počas polymerizácie.

Popis US patentu č. 4129541 uvádza, ako porovnávací polymér, blokový kopolymér, ktorý má vinyl-obsah 47 % hmotnostných (tiež stanovené infračervenou (IR) technikou), ktorý môže byť pripravený použitím tetrahydrofuránu spôsobom popísaným v popise US patentu č. 369521. Autori US 4129541 hľadali kompozíciu obsahujúcu asfalt (známy tiež ako bitumén), ktorá by pri použití ako náter potrubí v podmienkach nízkej teploty mala dlhú životnosť zlepšením odolnosti voči popraskaniu. Ich poznatky ukazujú, že pri teplotách 0 °C je tu všeobecne postupný pokles v dobe popraskania so zvyšovaním hladiny konjugovaného diénu, bez ohľadu na spôsob prípravy polyméru, ale že u polymérov ako je vysoko vinylický polymér A je doba praskania aktuálne zvýšená (t.j. horšia) v porovnaní s kompozíciami, ktoré neobsahujú vôbec žiadny polymér.

Použitie vysoko vinylicky konjugovaných dién/monovinyl aromatických blokových kopolymérov ako modifikátorov pre kaučukom modifikované-asfaltové strešné alebo vodovzdorné materiály je popísané v popise US patentu č. 4530652. Takéto blokové kopolyméry majú vinyl-obsah aspoň 25 %, príkladmi uvedené 33, 40 a 45 %, vzťahnuté na celkový obsah diénu a boli nájdené ako zlepšujúce aspoň jednu z dispergovateľnosti v asfalte, viskozitu (meranú pri 177 °C), tokovú rezistenciu pri vysokej teplote a odolnosť k lámaniu pri nízkej teplote. Najvýhodnejšie sú teľblokované kopolyméry, obsahujúce 30 až 40 % styrénu, 40 % vinylového nenasýtenia a majúce číselnú priemernú molekulovú hmotnosť v rozsahu od 150000 do 250000. Testované kopolymérové asfaltové zmesi skutočne všetky vykazovali dobré vlastnosti pri nízkej teplote, ale majú vysoko premenlivé a nepredvídateľné vlastnosti pri vysokých teplotách ak ide o viskozitu a tokovú rezistenciu.

Viskozita pri vysokej teplote je dôležitým parametrom pre spracovanie bitumenových zmesí, najmä ak sú polymérom modifikované kompozície pripravované pri vysokých teplotách (nad 150 °C), vysokostrihovým miešaním. Je žiadúce, aby zmesi blokovaný kopolymér-bitumen mali viskozitu meranú pri 180 °C menšiu ako 8 Pas, výhodne 4 Pas alebo menej a najvýhodnejšie 2 alebo 3.

Ďalej je potrebné, aby polymérom modifikované bitumény, ak sú používané ako vonkajšie strešné materiály, mali prijateľné vlastnosti ako pri vysokej tak nízkej teplote, aby mohli byť použité v mnohých rôznych prostrediach a aby si zachovali tieto vlastnosti v čase na poskytnutie dlhej doby životnosti, čím sa predĺži čas nutný na výmenu strešných materiálov.

Polymérom modifikované asfaltové kompozície podľa US 4530652, zatiaľ čo majú väčšinou veľmi prijateľné vlastnosti pri nízkej teplote, majú nevhodné vlastnosti viskozity pri vysokej teplote a/alebo tokovej rezistencii u väčšiny popísaných zmesí. Skutočne sú získané výsledky pri týchto vlastnostiach pri vysokej teplote tak premenlivé, že je obtiažne vykonať akýkoľvek

záver v tomto zmysle, keď by podskupina kompozícií bola prijateľná. V dôsledku toho o vlastnostiach pri vysokej a nízkej teplote nie je v US 4530652 ani zmienka o očakávanej dobe použiteľnosti testovaných kompozícií.

Teraz bolo nájdené, že konzistentne zlepšené vlastnosti pri nízkej i vysokej teplote môžu byť dosiahnuté v bituméne modifikovanom blokovom kopolymérom s vysokým vinyl-obsahom a ďalej, že tieto vlastnosti môžu byť zachované v priebehu času výhodnejšie ako u konvenčným polymérom modifikovaných bituménov.

Podstata vynálezu

Predložený vynález poskytuje bitumenózne kompozície, ktoré obsahujú bitumenóznu zložku a blokovú kopolymérovú kompozíciu, obsahujúcu aspoň jeden blok konjugovaného diénu a aspoň jeden blok monovinylaromatického uhľovodíka, kde blokovaná kopolymérová kompozícia má vinyl-obsah aspoň 25 % hmotnostných vzťahnuté na celkový obsah diénu a diblok-obsah 25 % hmotnostných alebo menší a akýkoľvek prítomný diblokový kopolymér má zjavnú molekulovú hmotnosť v rozsahu od 100000 do 170000.

Výraz "zjavná molekulová hmotnosť" ako je použitý v popise znamená molekulovú hmotnosť polyméra, meranú gélovou permeačnou chromatografiou (GPC) použitím poly(styrénových) kalibračných štandardov (podľa ASTM 3536).

"Diblok-obsah" by mal znamenať množstvo nekondenzovaného diblokového kopolyméra, ktoré je nakoniec prítomné v pripravenej blokovej kopolymérovej kompozícii. Ak je blokový kopolymér pripravený pomocou plnej sekvenčnej preparačnej metódy, vytvorí sa triblokové kopolyméry, majúce zjavnú molekulovú hmotnosť v rozsahu od 200000 do 340000.

Diblok-obsah je výhodne menší ako 20 % hmotnostných, výhodnejšie 15 % hmotnostných alebo menej.

Zložky blokovej kopolymérnej kompozície môžu byť buď lineárne alebo radiálne; dobré výsledky môžu poskytnúť oba typy kopolymérov. Zložky blokovej kopolymérovej kompozície zahŕňajú lineárne triblokové kopolyméry (ABA), mnohoramenné blokové kopolyméry $((AB)_n)X$ a diblokové kopolyméry (AB), kde A predstavuje monovinylaromatický uhľovodíkový polymérový blok, B predstavuje konjugovaný diénový polymérový blok, n je celé číslo 2 alebo vyššie, výhodne v rozsahu od 2 do 6 a X predstavuje zvyšok kopulačného činidla. Kopulačným činidlom môže byť akékoľvek di- alebo polyfunkčné kopulačné činidlo známe v obore, napríklad dibrómetán, chlorid kremičitý, dietyladiipát, divinylbenzén, dimetyldichlórsilán, metyldichlórsilán. Mimoriadne výhodné je v takomto spôsobe prípravy použitie halogén neobsahujúcich kopulačných činidiel, napríklad gama-glycidoxypropyltrimetoxysilánu (Epon 825) a diglycidyléteru bisfenolu A.

Blokové kopolyméry, ktoré sú vhodné ako modifikátory bituminóznych kompozícií podľa predloženého vynálezu môžu byť pripravené metódami známymi v odbore, zahrňujúcimi veľmi dobre známu metódu plnej sekvenčnej polymerizácie, prípadne v kombinácii s reiniciáciou a kopulačnou metódou, ako je ilustrovaná napr. v US patentoch č. 3231635, 3251905, 3390207, 3598887 a 421627 a EP 0413294 A2, 0387671 B1, 0636654 A1, WO 04/22931.

Blokový kopolymér môže tak byť napríklad pripravený vzájomnou kondenzáciou aspoň dvoch AB molekúl diblokového kopolyméra.

Techniky na zvýšenie vinyl-obsahu v podiele konjugovaného diénu sú v odbore známe a môžu zahŕňať použitie polárnych zlúčenín ako sú étery, amíny a iné Lewisové bázy a najmä tie, ktoré sú vybrané zo skupiny, zahrňajúce dialkylétery glykolov. Najvýhodnejšie modifikátory sú vybrané z dialkyléteru etylénglykolu, obsahujúceho rovnaké alebo odlišné koncové alkoxy skupiny a prípadne nesúceho alkylový substituent na etylénovom radikále, ako je monoglym, diglym, dietoxyetán, 1,2-dietoxypropán, 1-etoxy-2,2-terc.butoxyetán, z ktorých je najviac preferovaný 1,2-dietoxypropán.

Zjavná molekulová hmotnosť diblokového kopolyméra (AB) je v rozsahu od 100000 do 170000. Výhodne je zjavná molekulová hmotnosť uvedeného diblokového kopolyméra v rozsahu od 110000 do 150000, výhodnejšie od 115000 do 125000.

Obsah monovinylaromatického uhľovodíka v konečnom blokovom kopolyméri je výhodne v rozsahu od 10 do 50 % hmotnostných, výhodne v rozsahu od 20 do 45 a výhodnejšie 25 až 40 % hmotnostných vzťahnuté na celkový blokový kopolymér.

Vhodné monovinylaromatické uhľovodíky zahŕňajú styrén, o-metylstyren, p-metylstyren, p-terc.butylstyren, 2,4-dimetylstyren, α -metylstyren, vinylnaftalén, vinyltoluén a vinylxylén, alebo ich zmesi, najpreferovanejší je styren.

Celkový vinyl-obsah blokového kopolyméra je aspoň 25 % hmotnostných. Vhodne je vinyl-obsah v rozsahu od 30 do 80 % hmotnostných, výhodne od 35 do 65 % hmotnostných výhodnejšie od 45 do 55 % hmotnostných a najvýhodnejšie od 50 do 55 % hmotnostných, najmä vyšší ako 50 % hmotnostných.

Vhodné konjugované diény zahŕňajú tie, ktoré majú od 4 do 8 atómov uhlíka, napríklad 1,3-butadién, 2-metyl-1,3-butadién (izoprén), 2,3-dimetyl-1,3-butadién, 1,3-pentadién a 1,3-hexadién. Zmes takýchto diénov môže byť tiež použitá. Preferované konjugované diény sú 1,3-butadién a izoprén, najvýhodnejší je 1,3-butadién.

Výraz "vinyl-obsah" tu znamená, že konjugovaný dién je polymerizovaný 1,2-adíciou. I keď je čistá "vinyl" skupina vytvorená iba v prípade 1,2 adičnej polymerizácie 1,3-butadiénu, vplyvy 1,2 adičnej polymerizácie iných konjugovaných diénov na konečné vlastnosti blokového kopolyméra a zmesi s bituménom budú rovnaké.

Bloková kopolymérna kompozícia použitá ako modifikátor v bituminóznej kompozícii podľa vynálezu je nová a preto pred-

ložený vynález tiež zahŕňa akékoľvek vyššie popísané blokové polymérne kompozície ako také.

Bituminózna zložka prítomná v bituminóznych kompozíciách podľa predloženého vynálezu môže byť prirodzene sa vyskytujúci bitumén alebo získaný z minerálneho oleja. Tiež ropné smoly získané pri krakovacom procese ako i zmesi rôznych bituminóznych materiálov. Príklady vhodných komponentov zahŕňajú destiláčny alebo "primárne bitumény", zrážané bitumény, napr. propánové bitumény, fúkané bitumény, napr. katalytický fúkaný bitumén alebo "multiphate" a ich smesi. Iné vhodné bituminózne zložky zahŕňajú zmesi jedného alebo viacerých týchto bituménov s nastavovadlami (fluxami) ako sú ropné extrakty, napr. aromatické extrakty, destiláty alebo zvyšky, alebo s olejmi. Vhodné bituminózne zložky (buď "primárne bitumény" alebo "fluxované bitumény") sú tie, ktoré majú penetráciu v rozsahu od 50 do 250 dmm pri teplote 25 °C, preto môžu byť použité takmer tvrdé bitumény s penetráciou od 60 do 70 dmm, ale všeobecne bude použitý primárny alebo destilovaný bitumén, majúci penetráciu v rozsahu od 150 do 250 dmm, ako najvýhodnejší. Môžu byť použité kompatibilné i nekompatibilné bitumény.

Bituminózne kompozície môžu tiež prípadne obsahovať iné zložky, ktoré môžu byť vyžadované pri predpokladanom konečnom použití. Tak môžu byť obsiahnuté plnivá, napríklad mastenec, uhličitan vápenatý a sadze, alebo iné zložky zahrňujúce živice, oleje, stabilizátory alebo spomaľovače horenia. Obsah takýchto plnív a ich zložiek môže byť v rozsahu od 0 do až 40 % hmotnostných. Samozrejme, ak je to výhodné, môžu byť tiež zahrnuté iné polymérne modifikátory v bituminóznej kompozícii podľa vynálezu.

Výhodné vlastnosti zmesí polymér-bitumén podľa predloženého vynálezu pri nízkej i vysokej teplote spojené so zlepšenou odolnosťou proti starnutiu, robia tieto zmesi významnými na použitie, keď sú tieto zmesi vystavené vonkajším poveternostným vplyvom, ako je použitie na strechách a cestách, najmä na strechách. Pri strešných aplikáciách bloková kopolymérna kompo-

zícia je výhodne prítomná v bituminóznej kompozícii v rozsahu od 6 alebo výhodnejšie 10 až 15 % hmotnostných, vzťahnuté na celkovú bituminóznú kompozíciu. Pri použití na cestách je výhodne kompozícia blokového kopolyméra v bituminóznej kompozícii prítomná v množstve v rozsahu od 1 do 10 % hmotnostných, výhodnejšie od 2 do 8 % hmotnostných, vzťahnuté na celkovú bituminóznú kompozíciu. Vhodná nízka vysokotepeľná viskozita neznamená iba, že zmesi polymér-bitumén môžu byť ľahšie spracované, ale znamená tiež, že je možné inkorporovať do nich väčšie množstvo plniva pred dosiahnutím maximálne možnej pracovnej viskozity a vedie tak k lacnému produktu u takých aplikácií, kde sa zvyčajne používajú plnivá.

Iné aplikácie, v ktorých polyméry samotné môžu byť použité sú v kompozíciách na tlmenie zvuku, adhezívnych, tesniacich alebo v náterových kompozíciách a/alebo v kompozíciách na tlmenie vibrácií.

Nasledujúce príklady ilustrujú predložený vynález.

Príklady uskutočnenia vynálezu

Príklady 1 až 16

Veľa blokových kopolymérových kompozícií podľa vynálezu a na porovnanie, bolo pripravených konvenčnou polymerizačnou metódou založenou na jednom zo všeobecných postupov uvedených ďalej:

A. Príprava lineárnych a/alebo radiálne kondenzovaných blokových kopolymérových kompozícií

B. Plná sekvenčná polymerizácia

Všeobecný postup A

Nasledujúcim postupom boli pripravené kondenzované blokové kopolymérne kompozície podľa predloženého vynálezu:

180 g styrénu bolo vložených do 6 litrov cyklohexánu pri teplote 50 °C, potom bolo pridaných 8,31 mmol sek-butyllítia. Reakcia bola úplná po 40 minútach. Potom bolo pridané 1,46 ml dietoxypropánu, potom 418 g butadiénu počas 10 minút. Teplota reakčnej zmesi stúpila na 60 °C. Polymerizácia prebiehala pri tejto teplote 85 minút. V tomto bode bola odobraná vzorka z polymerizačnej zmesi a analyzovaná pomocou GPC ASTM D3536. Potom bolo pridané kopulačné činidlo uvedené v tabuľke 1. Pre polyméry 1 až 5 a 10 až 17, tvorí molárne množstvo pridaného kopulačného činidla polovinu mmol sek.butyllítia. Pre polyméry 8 až 9 a 18, molárne množstvo pridaného kopulačného činidla tvorí 0,25 násobok mmol sek-butyllítia.

Reakčná zmes bola ponechaná stáť 30 minút pri 60 °C. Po ochladení reakčnej zmesi sa na stabilizáciu pridá 0,6 % hmotnostných IONOLu na polymér. Produkt bol izolovaný odohnaním s parou za získanie bielej drviny.

S výnimkou kopulačného činidla sa variácie kompozícií blokového kopolyméra uvedených v tabuľke 1 získajú zmenením množstva sek-butyllítia a/alebo množstva DEP na získanie zjavnej molekulovej hmotnosti uvedenej v stĺpci 4 tabuľky 1.

Všeobecný postup B

90 g styrénu bolo vložených do 6 litrov cyklohexánu pri teplote 50 °C, potom bolo pridaných 4,16 mmol sek-butyllítia. Reakcia bola kompletná za 40 minút. Potom bolo pridaných 1,46 ml dietoxypropánu a potom 418 g butadiénu v priebehu 10 minút. Teplota reakčnej zmesi stúpila na 60 °C. Polymerizácia bola ponechaná prebiehať pri tejto teplote 85 minút. Potom bol pridaný druhý podiel 90 g styrénu v priebehu 1 minúty. Polymerizácia bola ponechaná prebiehať pri 60 °C 15 minút pred pridaním 0,5 ml etanolu na ukončenie polymerizácie. Po ochladení reakčnej zmesi sa na stabilizáciu pridá 0,6 % hmotnostného IONOLu, vzťahnuté na hmotnosť polyméra. Produkt bol izolovaný oddestilovaním s vodnou parou za získania bielej drte.

Variácia zloženia blokového kopolyméra uvedené v tabuľke 1 sa získa zmenením množstva sek-butyllítia a množstva DEP na získanie zjavnej molekulovej hmotnosti uvedenej v stĺpci 5 pre polymér 6,7 a 16 v tabuľke 1.

Podrobnosti porovnávacích polymérnych kompozícií sú uvedené v tabuľke 2 ďalej.

Tabuľka 1

Zloženie blokove- ho kopo- lyméra z pr. č.	obsah poly- sty- rénu (%) ¹	obsah viny- lu (%) ²	diblok (Mw) kg/mol (x10 ³) (3)	konečná Mw kg/mol (3)	spôsob prí- pravy	kopulačné činidlo (4)	kopulačná účinnosť (%)
1	30	58	161	299	A	MDCS	95
2	30	47	165	304	A	MDCS	89
3	30	64	136	255	A	MDCS	97
4	30	42	145	268	A	MDCS	91
5	32	52	124	236	A	MDCS	96
6	31	52	-	235	B	-	plná sekv.
7	31	55	-	268	B	-	plná sekv.
8	31	51	120	415	A	GPTS	86
9	31	52	147	502	A	GPTS	82
10	20	69	141	280	A	DMDCS	96
11	30	68	124	248	A	DMDCS	98
12	30	69	140	280	A	DMDCS	80
13	33	50	148	413	A	GPTS	80
14	30	59	120	235	A	MDCS	83
15	30	61	115	386	A	SiCl ₄	78
16	30	66	-	321	B	-	plná sekv.

Vysvetlivky:

- 1 hmotnostne; merané podľa ASTM 3314
- 2 hmotnostne ako butadiénový blok, merané IR spektroskopiou všeobecne ako v ASTM 3677

- 3 hmotnostná priemerná molekulová hmotnosť; merané GPC (ASTM 3536), detekcia UV absorpcií
- 4 hmotnostný pomer množstva materiálu vytvoreného kondenzáciou k celkovému množstvu "dibloku" prítomného pred kondenzáciou

DMDCS: dimetyldichlór silán

MDCS : metyldichlór silán

SiCl₄: chlorid kremičitý

GPTS : gama-glycidoxy-propyltrimetoxysilán

Tabuľka 2

Zloženie blokové- ho kopo- lyméra (porovn.)	obsah poly- sty- rénu (%) ¹	obsah viny- lu (%) ²	diblok (Mw) kg/mol (x10 ³) (3)	konečná Mw kg/mol (3)	spôsob prí- pravy	kopulačné činidlo (4)	kopulačná účinnosť (%)
C1	30	37	176	325	A	MDCS	96
C2	30	44	176	321	A	MDCS	96
C3	30	53	176	332	A	MDCS	96
C4	30	64	176	326	A	MDCS	95
C5	30	64	181	335	A	MDCS	92
C6	30	53	199	363	A	MDCS	94
C7	30	45	202	368	A	MDCS	94
C8	30	10	127	435	A	DEAP	86
C9	31	10	91	177	A	DBE	83

DEAP: dietyladipát

DBE : dibrómetán

Príklad 17

Zmes 12 % hmotnostných blokovej kopolymérnej kompozície v bituméne sa pripraví pre každý z príkladov 1 až 9 a pre každý z porovnávacích príkladov nasludujúcim postupom, v ktorom bol použitý vysokostrihový mixér Silverson LR2:

Bitumén sa zahreje na 160 °C a potom sa pridá kompozícia blokového kopolyméra. Počas pridávania polyméra sa teplota zvýši na 180 °C, čo je spôsobené energetickým prínosom mixéra. Pri 180 °C sa teplota udržiava konštantným vypínaním a zapínaním vysokostrihového mixéra. V miešaní sa pokračuje až do získania homogénnej zmesi, čo sa sleduje fluorescentnou mikroskopiou. Všeobecne je čas miešania približne 60 minút.

Typ bituménu použitého v tomto príklade je kompatibilný bitumén, označený PX-200 a majúci penetráciu 200.

Zmesi blokový kopolymér-bitumén boli potom testované na vhodnosť strešných aplikácií. Hodnotenie účinnosti pri vysokých i nízkych teplotách na začiatku a po 6 mesiacoch starnutia u zmesí blokových kopolymérov podľa vynálezu a pre porovnávacie zmesi sú uvedené v tabuľke 3 ďalej. Použité testované metódy boli nasledujúce: viskozita: hodnotená pri 180 °C s použitím Haeke rotoviskometra a strihovej rýchlosti 20 s^{-1} a 100 s^{-1} . Ohýbanie za studena (cold bend - CB): hodnotené podľa DIN 52123. Teplota tokovej odolnosti: hodnotená podľa DIN 52123.

Charakteristiky starnutia zmesí blokový kopolymér-bitumén boli stanovené laboratórnym testom starnutia doporučeným UEAtc (Union Européenne pour L'Agrément Technique dans La Construction), ktorý zahŕňa ošetrovanie v tmavej vzduchom ventilovanej sušiarni pri 70 °C počas 6 mesiacov. V tabuľke 3 sú uvedené hodnoty na počiatku a po 6 mesiacoch starnutia; je tiež uvedený rozdiel medzi dvomi hodnotami (Δ hodnota). Žiadúca hodnota by mala byť tak nízka, ako je to možné. Čím vyššia hodnota tým kratšia doba životnosti testovanej kompozície.

Z tabuľky 3 je úplne zrejmé, že i keď sú všeobecné vlastnosti pri nízkej teplote a stabilita, ako je stanovená teplotou ohýbania za studena, dobré pre všetky zmesi, obsahujúce kompozície s blokovými kopolymérmi s vysokými obsahmi vinylu, vykazujú kompozície blokových kopolymérov podľa vynálezu navyše výhodné vlastnosti pri vysokej teplote - všeobecne nižšiu viskozitu a zachovávajú si teplotu tokovej rezistencie dlhší čas, čo sa odráža výhodne v dlhšej dobe použiteľnosti.

Porovnávacie príklady C1-C7 všeobecne majú vyššiu viskozitu a oveľa vyššiu hodnotu pre teplotu tokovej rezistencie, predstavujúce významnú redukciu v tejto vlastnosti pri vysokej teplote dlhší čas. Ďalej bolo zistené, že zmesi, obsahujúce kompozície blokových kopolymérov s nízkym obsahom vinylu (porovnávacie príklady C8 a C9) majú oveľa nižšie zachovanie vlastností pri nízkej teplote a relatívne horšie vlastnosti pri vysokej teplote v porovnaní s predloženými bitumenovými zmesami.

Tabuľka 3

Blokový kopolymér z pr. č.	viskozita		teplota tokovej rezistencie			teplota ohýbania za studena		
	pri 180 °C		(°C)			(°C)		
	20 s ⁻¹	100 s ⁻¹	poč.	star.	Δ	poč.	star.	Δ
1	6	4	110	85	25	-20	-10	10
2	7	5	110	90	20	-25	-25	0
3	3	3	100	80	20	-20	-15	5
4	4	4	100	80	20	-25	-20	5
5	2	2	95	80	15	-25	-20	5
6	2	2	95	90	5	-25	-20	5
7	3	3	105	100	5	-20	-30	-10
8	2	2	95	90	5	-25	-20	5
9	5	3	105	100	5	-20	-25	-5
C1	8	6	110	80	30	-25	-15	10
C2	8	6	115	85	30	-25	-20	5
C3	6	5	110	80	30	-25	-15	10
C4	5	4	115	85	30	-20	-15	5
C5	6	4	105	75	30	-20	-20	0
C6	7	5	115	80	35	-20	-30	-10
C7	8	6	120	80	40	-20	-20	0
C8	4	4	95	75	20	-30	-10	20
C9	1	1	80	70	10	-35	-20	15

Príklad 18

Blokové kopolymérové kompozície z príkladu 10 až 16 s 12 % hmotnými polymérnych zmesí v bituméne typu PX-200 sa pripravujú miešacím postupom z príkladu 17 a hodnotia sa počiatočné vlastnosti pri vysokej a nízkej teplote. Výsledky sú uvedené v tabuľke 4.

Tabuľka 4

Blokový kopolymér z pr. č.	viskozita pri 180 °C (Pas) 20 s ⁻¹	teplota tokovej rezistencie (°C)	teplota ohýbania za studena (°C)
10	3	80	-15
11	2	90	-10
12	3	90	-5
13	3	115	-20
14	2	90	-25
15	2	95	-20
16	4	95	-25

Zmesi blokového kopolyméra z tabuľky 4 tiež vykazujú vynikajúcu "vysokotepelnú" viskozitu a prijateľné teploty tokovej rezistencie a ohýbania za studena.

Príklad 9

V tomto príklade boli zmiešané blokové kopolymérne kompozície z príkladov 6 a 8 a z porovnávacieho príkladu C8 s použitím miešacieho postupu z príkladu 17, s odlišným bituménom nekompatibilného typu, označeným B-180, majúcim penetráciu 180, na zistenie, či uvedené výhodné vlastnosti uvedené vyššie sa zachovávajú pri zmiešaní s inými bituménmi.

Detaily výsledných hodnotení vysoko a nízkoteplotných vlastností (uskutočnenie ako v príklade 17) sú uvedené v tabuľke 5 ďalej.

Z tabuľky 5 je zrejmé, že vynikajúce vlastnosti zmesí blokových kopolymérov podľa vynálezu sa zachovávajú jednotnane i s bituménmi iného typu.

Tabuľka 5

Blokový kopolymér z pr. č. .	viskozita		teplota tokovej rezistencie			teplota ohýbania za studena		
	pri 180 °C (PAS)		(^o C)			(^o C)		
	20 s ⁻¹	100 s ⁻¹	poč.	star.	Δ	poč.	star.	Δ
6	2	2	95	85	10	-25	-10	15
8	2	1	95	85	10	-25	-10	15
C8	1,5	1,5	95	80	15	-35	0	35

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Bituminózna kompozícia, vyznačujúca sa tým, že obsahuje bituminóznou zložku a blokovoú kopolymérovú kompozíciu, obsahujúcu aspoň jeden blok konjugovaného diénu a aspoň jeden blok monovinylaromatického uhľovodíka, kde blokovoú kopolymérová kompozícia má vinyl-obsah aspoň 25 % hmotnostných vzťahované na celkový obsah diénu a diblok-obsah 25 % hmotnostných alebo menej a akýkoľvek prítomný diblokový kopolymér má zjavnú molekulovú hmotnosť, ktorá je v rozsahu od 100000 do 170000.
2. Bituminózna kompozícia podľa nároku 1, vyznačujúca sa tým, že blokovoú kopolymérová kompozícia má vinyl-obsah v rozsahu od 35 do 65 % hmotnostných.
3. Bituminózna kompozícia podľa nároku 2, vyznačujúca sa tým, že blokovoú kopolymérová kompozícia má vinyl-obsah v rozsahu od 45 do 55 % hmotnostných.
4. Bituminózna kompozícia podľa ktoréhokoľvek z nárokov 1 až 3, vyznačujúca sa tým, že akýkoľvek prítomný diblokový kopolymér má zjavnú molekulovú hmotnosť v rozsahu od 110000 do 150000.
5. Bituminózna kompozícia podľa nároku 4, vyznačujúca sa tým, že akýkoľvek prítomný diblokový kopolymér má zjavnú molekulovú hmotnosť v rozsahu od 115000 do 125000.
6. Bituminózna kompozícia podľa ktoréhokoľvek z nárokov 1 až 5, vyznačujúca sa tým, že blokovoú kopolymérová kompozícia je prítomná v množstve v rozsahu od 6 do 15 % hmotnostných, vzťahované na celkovú bituminóznou kompozíciu.
7. Použitie blokovoú kopolyméra podľa nárokov 1 až 6 ako modifikátora bituménu, kde modifikovaná bituminózna kompozícia má viskozitu pri 180 °C v rozsahu od 1 do 8 Pas spojenú so zmenou teploty tokovej rezistencie a teploty ohýbania za

studená nad 6 mesiacov v UEAtc laboratórnom teste starnutia pri 25 °C alebo menej ako 10 °C alebo menej.

8. Spôsob zlepšenia doby použiteľnosti bituminóznej kompozície modifikovanej elastomérom, vyznačujúci sa tým, že zahŕňa použitie blokového kopolyméra podľa nároku 7 ako elastoméru.
9. Blokovaná kopolymérová kompozícia podľa ktoréhokoľvek z nárokov 1 až 5.