



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 108641268 B

(45)授权公告日 2020.08.04

(21)申请号 201810454517.6

(22)申请日 2012.01.30

(65)同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 108641268 A

(43)申请公布日 2018.10.12

(30)优先权数据  
61/437,671 2011.01.30 US

(62)分案原申请数据  
201280006975.4 2012.01.30

(73)专利权人 戴纳索尔伊莱斯托米罗斯公司  
地址 墨西哥塔毛利帕斯

(72)发明人 S·A·莫特尤玛艾斯泼柯埃托  
E·M·蒙特罗卡梅锐欧  
G·赫尔南德兹萨莫拉  
A·C·埃斯基维尔德拉加尔萨  
M·B·门迭塔加西亚  
G·E·布兰科雷耶斯

(74)专利代理机构 永新专利商标代理有限公司  
72002

代理人 柴丽敏

(51)Int.Cl.

C08L 53/02(2006.01)

C08L 23/00(2006.01)

C08L 77/00(2006.01)

C08L 75/04(2006.01)

C08L 71/00(2006.01)

C08L 81/06(2006.01)

C08L 61/16(2006.01)

C08L 79/08(2006.01)

C08L 69/00(2006.01)

C08L 67/00(2006.01)

C08L 25/06(2006.01)

C08F 297/04(2006.01)

C08F 236/06(2006.01)

C08F 212/08(2006.01)

(56)对比文件

US 5910546 A,1999.06.08

US 5256736 A,1993.10.26

审查员 吴伟

权利要求书4页 说明书26页

(54)发明名称

递变三嵌段共聚物

(57)摘要

通过以下方法制备递变三嵌段共聚物,所述递变三嵌段共聚物具有受控的乙烯基分布、扩大的具有中间组成和微观结构的中间嵌段、提高的相邻嵌段之间的相容性、良好的加工特性和25,000-300,000的峰值平均分子量,所述方法为:使共轭二烯单体和单乙烯基芳香族单体、极性改性剂和引发剂发生阴离子聚合,以形成富含共轭二烯的第一嵌段,形成第二嵌段,所述第二嵌段是共轭二烯与单乙烯基芳香族单体的共聚物,并且与第一嵌段相比较不富含共轭二烯,并且形成第三嵌段,所述第三嵌段是单乙烯基芳香族单体的均聚物。所述第一嵌段、所述第二嵌段和所述第三嵌段分别占所述递变三嵌段共聚物的30-60、

20-50重量%和10-40重量%。所述递变三嵌段共聚物可用作沥青改性剂、粘合剂、密封剂、增容剂、补强剂和冲击改进剂。

CN 108641268 B

1. 塑料组合物,其包含:

(a) 至少一种塑料,其选自聚烯烃、聚酰胺、聚氨酯、聚醚、聚砜、聚醚酮、聚醚醚酮、聚酰亚胺、聚醚酰亚胺、聚碳酸酯、聚酯、聚苯乙烯及它们的共聚物;

(b) 至少一种添加剂,其选自增塑剂、填料、交联剂、加工助剂、抗臭氧剂、和抗氧化剂;  
和

(c) 至少一种递变三嵌段共聚物,其中所述塑料组合物包含0.5-75重量%的所述至少一种递变三嵌段共聚物,

其中所述递变三嵌段共聚物具有式B-(B/A)-A的结构,所述递变三嵌段共聚物具有至少一个B嵌段、至少一个(B/A)嵌段和至少一个A嵌段,其中:

(a) 每个B嵌段是至少一种共轭二烯单体与至少一种单乙烯基芳香族单体的共聚物嵌段,所述共聚物嵌段富含共轭二烯,其中B嵌段中的共轭二烯单体的量为B嵌段的70-90重量%,所述共聚物嵌段进一步具有以下特征:

(i) 具有沿着聚合物链的受控乙烯基分布;和

(ii) 基于所述递变三嵌段共聚物中的单乙烯基芳香族单体的总量,单乙烯基芳香族单体含量为至少10重量%;

(b) 每个(B/A)嵌段是至少一种共轭二烯单体与至少一种单乙烯基芳香族单体的共聚物嵌段,所述共聚物嵌段是统计学分布的富含单乙烯基芳香族单体的嵌段,其中(B/A)嵌段中的共轭二烯的量为(B/A)嵌段的40-70重量%,所述共聚物嵌段进一步具有以下特征:

(i) 具有相邻的B嵌段和相邻的A嵌段;

(ii) 与在无极性添加剂的脂肪族溶剂中通过常规烷基锂引发的阴离子共聚得到的共聚物嵌段相比,所述(B/A)嵌段的尺寸更大;

(iii) 基于B-(B/A)-A递变三嵌段共聚物的总数均分子量,数均分子量为至少5%;和

(iv) 基于所述递变三嵌段共聚物中的单乙烯基芳香族单体的总量,单乙烯基芳香族单体的含量为至少5重量%;和

(c) 每个A嵌段是至少一种单乙烯基芳香族单体的聚合物嵌段;

其中A嵌段占所述递变三嵌段共聚物的10-40重量%,并且其中所述递变三嵌段共聚物中的单乙烯基芳香族单体的总含量为10-60重量%。

2. 塑料组合物,其包含:

(a) 至少一种塑料,其选自聚烯烃、聚酰胺、聚氨酯、聚醚、聚砜、聚醚酮、聚醚醚酮、聚酰亚胺、聚醚酰亚胺、聚碳酸酯、聚酯、聚苯乙烯及它们的共聚物;

(b) 至少一种添加剂,其选自增塑剂、填料、交联剂、加工助剂、抗臭氧剂、和抗氧化剂;  
和

(c) 嵌段共聚物和递变三嵌段共聚物的共混物,其中所述塑料组合物包含0.5-75重量%的所述共混物,

其中所述递变三嵌段共聚物具有式B-(B/A)-A的结构,所述递变三嵌段共聚物具有至少一个B嵌段、至少一个(B/A)嵌段和至少一个A嵌段,其中:

(a) 每个B嵌段是至少一种共轭二烯单体与至少一种单乙烯基芳香族单体的共聚物嵌段,所述共聚物嵌段富含共轭二烯,其中B嵌段中的共轭二烯单体的量为B嵌段的70-90重量%,所述共聚物嵌段进一步具有以下特征:

(i) 具有沿着聚合物链的受控乙烯基分布;和

(ii) 基于所述递变三嵌段共聚物中的单乙烯基芳香族单体的总量,单乙烯基芳香族单体含量为至少10重量%;

(b) 每个(B/A)嵌段是至少一种共轭二烯单体与至少一种单乙烯基芳香族单体的共聚物嵌段,所述共聚物嵌段是统计学分布的富含单乙烯基芳香族单体的嵌段,其中(B/A)嵌段中的共轭二烯的量为(B/A)嵌段的40-70重量%,所述共聚物嵌段进一步具有以下特征:

(i) 具有相邻的B嵌段和相邻的A嵌段;

(ii) 与在无极性添加剂的脂肪族溶剂中通过常规烷基锂引发的阴离子共聚得到的共聚物嵌段相比,所述(B/A)嵌段的尺寸更大;

(iii) 基于B-(B/A)-A递变三嵌段共聚物的总数均分子量,数均分子量为至少5%;和

(iv) 基于所述递变三嵌段共聚物中的单乙烯基芳香族单体的总量,单乙烯基芳香族单体的含量为至少5重量%;和

(c) 每个A嵌段是至少一种单乙烯基芳香族单体的聚合物嵌段;

其中A嵌段占所述递变三嵌段共聚物的10-40重量%,并且其中所述递变三嵌段共聚物中的单乙烯基芳香族单体的总含量为10-60重量%。

3. 权利要求1或2的组合物,其中

(a) 所述递变三嵌段共聚物的数均分子量为20,000-350,000g/mol;

(b) 所述递变三嵌段共聚物中的单乙烯基芳香族单体的总量为至少20重量%;

(c) 基于所述递变三嵌段共聚物中的共轭二烯的总量,总乙烯基结构含量为10重量%-90重量%;和

(d) A嵌段小于所述递变三嵌段共聚物的三分之一。

4. 权利要求1或2的组合物,其中所述单乙烯基芳香族单体是苯乙烯,并且所述共轭二烯选自丁二烯和异戊二烯。

5. 权利要求1或2的组合物,其中所述共轭二烯单元被选择性氢化、部分氢化或完全氢化。

6. 权利要求1或2的组合物,其中所述递变三嵌段共聚物具有通式结构[B-(B/A)-A]<sub>n</sub>-X或X-[B-(B/A)-A]<sub>n</sub>及它们的混合物,其中X是偶联剂或多官能引发剂的残基,并且n是2-30的整数,其中:

(a) 所述递变三嵌段共聚物的数均分子量为30,000-1,000,000g/mol;

(b) 所述递变三嵌段共聚物包含20-50重量%的(B/A)嵌段;和

(c) 基于所述递变三嵌段共聚物中的共轭二烯的总量,总乙烯基结构含量为10重量%-90重量%。

7. 权利要求6的组合物,其中所述单乙烯基芳香族单体是苯乙烯,并且所述共轭二烯选自丁二烯和异戊二烯。

8. 权利要求6的组合物,其中所述共轭二烯单元被选择性氢化、部分氢化或完全氢化。

9. 权利要求6的组合物,其中:

(a) 具有通式结构[B-(B/A)-A]<sub>n</sub>-X的递变三嵌段共聚物是用偶联剂全部或部分地偶联的;或

(b) 具有通式结构X-[B-(B/A)-A]<sub>n</sub>的递变三嵌段共聚物是用多官能引发剂全部或部分

地引发的。

10. 制备权利要求1-9中任一项的组合物的方法,其包括:在合适的极性添加剂或极性添加剂的组合的存在下,使至少一种共轭二烯单体与至少一种单乙烯基芳香族单体在阴离子聚合条件下反应,并且形成所述递变三嵌段共聚物。

11. 制备权利要求1-9中任一项的组合物的方法,其包括制备递变三嵌段共聚物的步骤,所述制备递变三嵌段共聚物的步骤包括:

向反应器中加入共轭二烯单体和单乙烯基芳香族单体,其中向反应器中加入的共轭二烯单体比单乙烯基芳香族单体充分多,基于重量;

向反应器中加入极性改性剂;

向反应器中加入引发剂并使单体聚合,从而制得第一嵌段,其中所述第一嵌段包含占所述第一嵌段总重量的70-90重量%的共轭二烯单体;

向反应器中加入额外的共轭二烯单体和/或额外的单乙烯基芳香族单体并聚合,从而形成第二嵌段,其中所述第二嵌段中的共轭二烯单体的比例小于所述第一嵌段中的共轭二烯单体的比例,并且第二嵌段中的共轭二烯的量为所述第二嵌段的40-70重量%;和

形成第三嵌段,其中所述第三嵌段是所述单乙烯基芳香族单体的均聚物,由此形成所述递变三嵌段共聚物;

其中所述第三嵌段的比例小于所述第一嵌段、所述第二嵌段和所述第三嵌段的重量的三分之一,并且其中所述递变三嵌段共聚物中的单乙烯基芳香族单体的总含量为10-60重量%。

12. 权利要求11的方法,其中所述第一嵌段和所述第三嵌段是端嵌段,其中所述第二嵌段是所述第一嵌段与所述第三嵌段之间的中间嵌段,并且其中所述第二嵌段直接与所述第一嵌段和所述第三嵌段连接。

13. 权利要求12的方法,其中所述第一嵌段的比例为所述第一嵌段、所述第二嵌段和所述第三嵌段的重量的至少三分之一。

14. 权利要求13的方法,其中所述第二嵌段的比例为所述第一嵌段、所述第二嵌段和所述第三嵌段的重量的至少四分之一。

15. 权利要求14的方法,其中所述第一嵌段的比例不大于所述第一嵌段、所述第二嵌段和所述第三嵌段的重量的二分之一。

16. 权利要求15的方法,其中所述第二嵌段的比例不大于所述第一嵌段、所述第二嵌段和所述第三嵌段的重量的二分之一。

17. 权利要求16的方法,其中所述第三嵌段的比例为所述第一嵌段、所述第二嵌段和所述第三嵌段的重量的至少15%。

18. 权利要求11、12或17的方法,其中所述共轭二烯选自1,3-丁二烯、异戊二烯、1,3-戊二烯、甲基戊二烯、苯基丁二烯、2,3-二甲基-1,3-丁二烯、2,4-己二烯、1,3-己二烯、1,3-环己二烯、3,4-二甲基-1,3-己二烯、1,3-辛二烯和4,5-二乙基-1,3-辛二烯。

19. 权利要求18的方法,其中所述共轭二烯是1,3-丁二烯或异戊二烯。

20. 权利要求12的方法,其中所述单乙烯基芳香族单体选自苯乙烯、3-甲基苯乙烯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯、 $\alpha$ ,4-二甲基苯乙烯、叔丁基苯乙烯、邻氯苯乙烯、2-丁烯基萘、4-叔丁氧基苯乙烯、3-异丙烯基联苯、4-乙烯基吡啶、2-乙烯基吡啶、异丙烯基萘和4-正丙

基苯乙烯。

21. 权利要求12的方法,其中所述单乙烯基芳香族单体是苯乙烯。

22. 权利要求12的方法,其中所述反应器包含溶剂,并且其中所述反应器的初始温度和最终温度为40-120°C。

23. 权利要求12的方法,其中所述反应器中的极性改性剂的浓度为小于5重量%。

24. 权利要求12的方法,其中所述递变三嵌段共聚物的峰值平均分子量为50,000-200,000。

25. 权利要求24的方法,其中所述第一嵌段的峰值平均分子量为50,000-70,000。

26. 权利要求25的方法,其中所述第三嵌段的数均分子量为10,000-50,000。

27. 权利要求24的方法,其中所述递变三嵌段共聚物的门尼粘度为25-50。

28. 权利要求11的方法,其中所述第一嵌段中的1,2-加成乙烯基含量为15-45%。

## 递变三嵌段共聚物

[0001] 本申请是中国专利申请号201280006975.4的专利申请的分案申请。

[0002] 相关申请的交叉引用

[0003] 本申请要求相同的发明人于2011年1月30日提交的美国临时专利申请序号No.61/437,671的优先权,并将该优先权申请援引加入本文。

### 技术领域

[0004] 本发明涉及递变三嵌段共聚物、包含该聚合物的补强材料和由该补强材料制得的物品。

### 背景技术

[0005] 阴离子聚合是熟知的用于制造塑料和弹性体的技术。由于在阴离子聚合物过程中聚合物链的“活性(living)”特征,阴离子聚合能够制备具有明确的聚合物嵌段和窄分子量分布的聚合物。阴离子聚合已长期用以聚合共轭二烯烃,例如丁二烯和异戊二烯、以及用以将该共轭二烯烃与其他的可阴离子聚合物的单体,例如单乙烯基芳香族化合物和取代的单乙烯基芳香族化合物共聚。通过阴离子聚合方法常规制得的市售聚合物包括塑料,例如聚苯乙烯;弹性体,例如聚丁二烯、聚异戊二烯和苯乙烯-二烯橡胶;以及热塑性弹性体,例如具有不同的嵌段尺寸和数量的苯乙烯、丁二烯和异戊二烯的嵌段共聚物。

[0006] 在文献中可发现通过阴离子聚合制备的聚合物的许多商业应用。通过阴离子聚合制备的聚合物凭其自身可作用于轮胎和其他工业的弹性体、粘合剂、密封剂和涂料。此外,通过阴离子聚合制备的聚合物可用以改进各种材料,例如沥青、塑料和橡胶的性质。例如,通过阴离子聚合制备的聚合物可用作沥青中的增容剂(compatibilizers)和补强剂、以及聚合物共混物中的增容剂或粘连层。通过阴离子聚合物制备的聚合物可用作用以制造模制品和挤出品,例如注射模制部件和工程组件、膜和纤维的塑料中的冲击改进剂、补强剂或粘度改进剂。

[0007] 可对阴离子聚合制备的聚合物进行改性,以为了它们的期望应用而改善它们的特性。多年来已发展了许多改性途径。最通常的改性途径包括:分子量;分子量分布;单体组成;二烯的微观结构;单体序列长度分布;立体化学;单体加成顺序和次序;通过具有活性阴离子的多官能物质的反应而链偶合以合成具有直链、放射状、梳状、臂状、支化或超支化结构的聚合物;及以上改性的组合。更复杂的改性途径包括:通过封端反应或官能化引发剂引入化学官能团;使用多官能引发剂进行聚合以直接合成具有直链、放射状、梳状、臂状、支化或超支化结构的聚合物;残余双键的氢化;及以上改性的组合。

[0008] 在通过阴离子聚合制备的聚合物中,共轭二烯和单乙烯基芳香族单体的递变二嵌段共聚物因其在许多应用中的表现及其独特的性质而已具有长久的商业重要性。特殊的工艺性质(例如高挤出性和极佳的流动性)与机械性质(例如高硬度、低收缩性和高耐磨性)的组合,对于许多高产量的应用已成为理想的聚合物性质平衡。

[0009] 将美国专利申请公开号20030176582援引加入本文,该文献列举Bening等人为发

明人,并且公布于2003年9月18日。第[0030]-[0035]段描述了A-B-C三嵌段共聚物。嵌段A是单烯基芳烃聚合物嵌段。嵌段B是至少一种共轭二烯和至少一种单烯基芳烃的受控分布的共聚物嵌段。嵌段C是共轭二烯聚合物嵌段。1993年3月2日授予Shibata等人,并援引加入本文的美国专利号5,191,024提供了三嵌段共聚物实例。实施例25描述了在四氢呋喃中聚合苯乙烯以制得A嵌段,然后聚合600g 1,3-丁二烯和170g苯乙烯以制得嵌段B,并通过聚合95g 1,3-丁二烯和95g苯乙烯单体制得嵌段C。实施例51-54和对比例25也描述了三嵌段共聚物。在1978年2月21日授予Tabana等人,并援引加入本文的美国专利号4,075,285描述了包含橡胶改性的聚苯乙烯嵌段和苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物嵌段的多种多嵌段共聚物。一个实施例描述了制得具有第一苯乙烯嵌段、第二苯乙烯-丁二烯嵌段和第三苯乙烯嵌段的三嵌段共聚物。这些专利文献只是描述具有不同性质的材料是如何制得的众多文献中的几篇。

[0010] 但是,仍十分希望为了最终性能而改进加工性质和机械性质之间的平衡。希望进一步改性通过阴离子聚合制备的递变的嵌段共聚物以改善它们在不同应用中的性能,并改善当该聚合物包含在物理共混物或反应共混物中时,在其他材料中或与其他材料的例如增容性、混溶性、粘合性或分散性的性质。例如,通过阴离子聚合制备的许多苯乙烯/丁二烯基和苯乙烯/异戊二烯基聚合物不充分地相容,并且在用于铺路和屋顶的沥青的补强中的成功有限。尽管直链和非直链的苯乙烯/丁二烯基和苯乙烯/异戊二烯基聚合物被广泛用于补强沥青,但与通过阴离子聚合物制备的聚合物在沥青配制物中的分散性和所得的聚合物改性的沥青共混物的形态稳定性相关的问题对于改性沥青的储存和长期性能最终具有不利影响。在将阴离子聚合的聚合物用作压敏性粘合剂和热熔性粘合剂和当将通过阴离子聚合制备的聚合物用作(共)挤出或(共)注射模制应用的塑料中的冲击改进剂时,已产生相似问题。

[0011] 由此,将希望开发通过阴离子聚合来制备聚合物的方法,以制备改性的递变三嵌段共聚物,其加工性更好、分散性更好,并且与各种各样的材料和其他基材,包括沥青、粘合剂和密封剂成分、橡胶和塑料的相容性更好,并且适于宽范围的应用。对于将改性的递变三嵌段共聚物用于与上述材料和基材的共混物中的期望总体性能是,在最优化的加工特性(例如熔体粘度、挤出性和流动性);为提供更高的共混物稳定性而具有的提高了的分散性和相容性;以及良好的弹性和热塑性之间的平衡。

## 发明内容

[0012] 本发明提供递变三嵌段共聚物、制备该聚合物的方法、包含该聚合物的聚合物共混物和混合物、包含该聚合物的补强材料和从该补强材料制得的物品。

[0013] 本发明的一个方面提供由共轭二烯单体和单乙烯基芳香族单体制得的新型递变三嵌段共聚物。该新型的递变三嵌段共聚物的特征在于具有受控的乙烯基分布(1,2-二烯的微观结构)、扩大(enlarged)的具有中间组成和微观结构的中间嵌段、提高的相邻嵌段之间的相容性和最优化的加工特性。

[0014] 根据本发明的新型递变三嵌段共聚物对应式B-(B/A)-A,其具有至少一个B嵌段和至少一个(B/A)嵌段和至少一个A嵌段,其中:

[0015] (a) 每个B嵌段是至少一种共轭二烯单体与至少一种单乙烯基芳香族单体的共聚

物嵌段,所述共聚物嵌段富含共轭二烯,所述共聚物嵌段进一步具有以下特征:

[0016] (i) 具有沿着聚合物链的受控乙烯基分布;和

[0017] (ii) 基于所述递变三嵌段共聚物中的单乙烯基芳香族单体的总量,单乙烯基芳香族单体含量为至少10重量%;

[0018] (b) 每个(B/A)嵌段是至少一种共轭二烯单体与至少一种单乙烯基芳香族单体的共聚物嵌段,所述共聚物嵌段是统计学分布的富含单乙烯基芳香族单体的嵌段,所述共聚物嵌段进一步具有以下特征:

[0019] (i) 具有相邻的B嵌段和相邻的A嵌段;

[0020] (ii) 与在无极性添加剂的脂肪族溶剂中通过常规烷基锂引发的阴离子共聚得到的共聚物嵌段相比,所述(B/A)嵌段的尺寸更大;

[0021] (iii) 基于B-(B/A)-A递变三嵌段共聚物的总数均分子量,数均分子量为至少5%;和

[0022] (iv) 基于所述递变三嵌段共聚物中的单乙烯基芳香族单体的总量,单乙烯基芳香族单体的含量为至少5重量%;和

[0023] (c) 每个A嵌段是至少一种单乙烯基芳香族单体的聚合物嵌段。

[0024] 根据本发明的新型递变三嵌段共聚物的特征在于:

[0025] (a) 数均分子量(Mn)为约20,000-约350,000g/mol;

[0026] (b) 所述递变三嵌段共聚物中的单乙烯基芳香族单体的总量为约10重量%-约85重量%;和

[0027] (c) 基于所述递变三嵌段共聚物中的共轭二烯的总量,总乙烯基结构含量(total vinyl configuration content)为约10重量%-约90重量%的。

[0028] 本发明的另一方面提供制备递变三嵌段共聚物的方法,其包括以下步骤:在合适的极性添加剂或极性添加剂的组合的存在下,使至少一种共轭二烯单体与至少一种单乙烯基芳香族单体在阴离子聚合条件下反应,所述递变三嵌段共聚物相应于式B-(B/A)-A,并且具有至少一个B嵌段、至少一个(B/A)嵌段和至少一个A嵌段,其中:

[0029] (a) 每个B嵌段是至少一种共轭二烯单体与至少一种单乙烯基芳香族单体的共聚物嵌段,所述共聚物嵌段富含共轭二烯,所述共聚物嵌段进一步具有以下特征:

[0030] (i) 具有沿着聚合物链的受控乙烯基分布;和

[0031] (ii) 基于所述递变三嵌段共聚物中的单乙烯基芳香族单体的总量,单乙烯基芳香族单体含量为至少10重量%;

[0032] (b) 每个(B/A)嵌段是至少一种共轭二烯单体与至少一种单乙烯基芳香族单体的共聚物嵌段,所述共聚物嵌段是统计学分布的富含单乙烯基芳香族单体的嵌段,所述共聚物嵌段进一步具有以下特征:

[0033] (i) 具有相邻的B嵌段和相邻的A嵌段;

[0034] (ii) 与在无极性添加剂的脂肪族溶剂中通过常规烷基锂引发的阴离子共聚得到的共聚物嵌段相比,所述(B/A)嵌段的尺寸更大;

[0035] (iii) 基于B-(B/A)-A递变三嵌段共聚物的总数均分子量,数均分子量为至少5%;和

[0036] (iv) 基于所述递变三嵌段共聚物中的单乙烯基芳香族单体的总量,单乙烯基芳香

族单体的含量为至少5重量%；和

[0037] (c) 每个A嵌段是至少一种单乙烯基芳香族单体的聚合物嵌段。

[0038] 本发明的其他方面提供由所述新型递变三嵌段共聚物制得的组合物和物品、由所述新型递变三嵌段共聚物与待补强的材料的混合物制得补强材料和从所述补强材料制得的物品。本发明的其他方面提供新型递变三嵌段共聚物；它们与其他嵌段共聚物的共混物，其对于特定基材具有增强的粘合性；以及从所述粘合性增强的材料制得的物品。

[0039] 通过控制单体加入次序、聚合顺序、进料速率和进料组成；极性添加剂的组合、类型、浓度、加入次序和进料速率；聚合温度性质和条件；以及相对的嵌段尺寸和分子量，可设计新型递变三嵌段共聚物以包括本发明的特性和特征，即受控的乙烯基分布(1,2-二烯的微观结构构成)；扩大的具有中间组成和微观结构的中间嵌段；提高的相邻嵌段之间的相容性；和最优化的加工特性。这些设计特性是合适的质量，从而在与各种各样的材料和其他基材(包括沥青、粘合剂和密封剂组分、橡胶和塑料)的共混物中达到理想的应用总体性能。理想的应用总体性能是最优化的加工特性(例如熔体粘度、分散性、相容性、混溶性和/或粘性特性)与良好的弹性和热塑性之间的平衡。本发明的递变三嵌段共聚物非常合适的特定应用包括沥青补强剂、改性剂和形态稳定剂。其他合适的应用包括用于塑料和塑料共混物和合金及复合物用作增容剂、粘度改进剂、流动改进剂、加工助剂、流变控制剂和冲击改进剂。递变三嵌段共聚物还可使用特定的特性设计以提供加工性很好的粘合剂，其对极性基材具有最佳粘合性，可用于典型的粘合剂和密封剂应用。

### 具体实施方式

[0040] 本发明提供递变三嵌段共聚物、制备该聚合物的方法、由该聚合物制得的组合物和物品、和包含该聚合物的补强材料和由所述补强材料制得的物品。

[0041] 通过使共轭二烯单体与单乙烯基芳香族单体反应来制备本发明的递变三嵌段共聚物，从而制备具有特定化学和物理性质的递变三嵌段共聚物，所述性质使得它们适用于宽范围的商业应用。新型递变三嵌段共聚物的特征在于具有受控的乙烯基分布(1,2-二烯的微观结构)、扩大的具有中间组成和微观结构的中间嵌段、提高的相邻嵌段之间的相容性和最优化的工艺特性。

[0042] 根据本发明的新型递变三嵌段共聚物对应于式B-[B/A]-A，具有至少一个B嵌段和至少一个[B/A]嵌段和至少一个A嵌段，其中

[0043] (a) 每个B嵌段是至少一种共轭二烯单体与至少一种单乙烯基芳香族单体的共聚物嵌段，所述共聚物嵌段富含共轭二烯，所述共聚物嵌段进一步具有以下特征：

[0044] (i) 具有沿着聚合物链的受控乙烯基分布；和

[0045] (ii) 基于所述递变三嵌段共聚物中的单乙烯基芳香族单体的总量，单乙烯基芳香族单体含量为至少10重量%；

[0046] (b) 每个[B/A]嵌段是至少一种共轭二烯单体与至少一种单乙烯基芳香族单体的共聚物嵌段，所述共聚物嵌段是统计学分布的富含单乙烯基芳香族单体，所述共聚物嵌段进一步具有以下特征：

[0047] (i) 具有相邻的B嵌段和相邻的A嵌段；

[0048] (ii) 与在无极性添加剂的脂肪族溶剂中通过常规烷基锂引发的阴离子共聚得到

的共聚物嵌段相比,所述[B/A]嵌段的尺寸更大;

[0049] (iii) 基于B-[B/A]-A递变三嵌段共聚物的总数均分子量,数均分子量为至少5%;和

[0050] (iv) 基于所述递变三嵌段共聚物中的单乙烯基芳香族单体的总量,单乙烯基芳香族单体的含量为至少5重量%;和

[0051] (c) 每个A嵌段是至少一种单乙烯基芳香族单体的聚合物嵌段。

[0052] 根据本发明的新型递变三嵌段共聚物的特征在于:

[0053] (a) 数均分子量(Mn)为约20,000-约350,000g/mol。

[0054] (b) 递变三嵌段共聚物中的单乙烯基芳香族单体的总量为约10重量%-约85重量%;和

[0055] (c) 基于所述递变三嵌段共聚物中的共轭二烯的总量,总乙烯基结构含量为约10重量%-约90重量%。

[0056] 在理想的商业应用中,本文提供的一些新型递变三嵌段共聚物非常适合用作粘合剂和密封剂,包括压敏性粘合剂、非压敏性粘合剂、热熔性粘合剂、热熔性和溶剂基腻子(mastics)和密封剂。该递变三嵌段共聚物还可设计用作沥青和聚合物共混物中的增容剂或补强剂。从本文提供的增容剂或补强剂可获益的沥青包括常用于铺设道路、屋顶和密封性应用的那些沥青。铺设应用包括用于制造用于道路建设的沥青混凝土的沥青水泥/粘结剂的补强、以及对用于道路修复、修整和维护(包括夹具密封、再密封、重铺路面和回收利用)的材料的改进。屋顶应用包括屋顶板的补强、以及用于屋顶防水、修整和维护的材料的改进。某些类型的递变三嵌段共聚物还可用作橡胶和塑料中的补强剂、粘度改进剂、流动改性剂、加工助剂和冲击改进剂。极性塑料、极性工程塑料和非极性塑料是可从该递变三嵌段共聚物获益的塑料类型。极性塑料包括但不限于聚酰胺、聚氨酯、聚醚、聚砜、聚醚-酮、聚醚醚酮、聚酰亚胺、聚醚酰亚胺、聚碳酸酯、聚酯及它们的共聚物。非极性塑料包括但不限于聚烯烃、聚苯乙烯及它们的共聚物。

[0057] 通过阴离子聚合制备的聚合物包括热塑性、弹性和热塑性-弹性的聚合物。该聚合物可以是均聚物或共聚物,包括递变、无规和嵌段的共聚物。在通过阴离子聚合制备的聚合物中,共轭二烯和单乙烯基芳香族单体的递变的二嵌段共聚物因其在许多应用中的表现及其独特的性能而已具有长久的商业重要性。特殊的工艺性质(例如高挤出性和极佳的流动性)与机械性质(例如高硬度、低收缩性和高耐磨性)的组合,对于许多高产量的应用已成为理想的聚合物性质平衡。

[0058] 在不存在极性添加剂的情况下,共轭二烯和单乙烯基芳香族单体在烃溶剂中的烷基锂-引发的共聚得到令人感兴趣的沿着共聚物链上具有组成异质性的结构类型,其通常已知是递变、渐变或梯度二嵌段共聚物结构。虽然对应共轭二烯单体(1)和单乙烯基芳香族单体(2)的碳负离子链端具有相似的稳定性,但发现单体反应性比例相对大的差异(即 $r_1 > 10$ 且 $r_2 < 0.1$ )。与发现的单乙烯基芳香族单体相对于共轭二烯单体更快的均聚相反,在共聚的初始阶段,较少的反应性共轭二烯单体优选结合入共聚物链中,直至其接近耗尽,形成在组成上渐变的富含二烯的递变嵌段B,然后在最后阶段中,大多数单乙烯基芳香族单体形成末端的聚苯乙烯嵌段A。

[0059] B-(B/A)-A

[0060] 此外,在烃溶剂中且不存在极性添加剂的共聚中,出现明显的中间段,其形成小的、尖锐的和陡峭的中段(interphase)-(B/A)-,并在组成上突变,其在两个大的A和B嵌段之间的共聚物链中起着过渡作用。相对于单纯的二嵌段共聚物,具有相同组成和分子量的递变二嵌段共聚物的更低的熔体粘度归因于这样的小的中段的存在,其减弱链间和链内的斥力,并增强不相似的相邻嵌段的混合性。主要由于单体反应性比例的大差异(即 $r_1r_2 \sim 0.5$ ),在以上条件下的共轭二烯和单乙烯基芳香族单体的烷基锂-引发的共聚在统计学上表现出单体单元无规排列的倾向,所以嵌段B和中间段-(B/A)-沿共聚物链具有组成漂移(drift),其直接取决于瞬时的相对单体浓度。因此,将初始相对低的浓度的单乙烯基芳香族单体结合入富含二烯的递变嵌段B,其几乎无规且主要作为单独的芳香族单元。相反地,将中间的相对大浓度的单乙烯基芳香族单体结合到小的、尖锐的和陡峭的中段-(B/A)-,其是统计学分布的并且主要作为长芳香族序列,其应与残留的单独的二烯单元快速变成富含芳香族的片段。

[0061] 在无极性添加剂的情况下使用烷基锂的共轭二烯和单乙烯基芳香族单体的共聚,通常产生具有低乙烯结构含量(1,2-二烯的微观结构)的递变二嵌段共聚物。极性添加剂在使用烷基锂引发剂的共轭二烯和单乙烯基芳香族单体的共聚中同时起着无规化剂和微观结构改进剂的作用。单体反应性比例的相对大的差异随着极性添加剂浓度的增大而降低,使其共聚行为从统计学分布逐渐变为无规分布,并且使单体序列长度分布从递变二嵌段变为无规二嵌段,然后变为完全无规的共聚物结构。该无规化效果通常伴随增大乙烯基结构含量的相应改性效果。尽管这两种效果直接取决于极性添加剂浓度,并且改性效果反向取决于聚合温度,各效果的程度和特定行为特别取决于极性添加剂类型和特定的性质。可组合极性添加剂以克服一些障碍,并得到对单体序列长度分布和/或1,2-二烯的微观结构上的协同或理想的差异化影响。

[0062] 通过控制单体加入次序、聚合顺序、进料速率和进料组成;极性添加剂组合、类型、浓度、加入次序和进料速率;聚合温度性质和条件;以及相对嵌段尺寸和分子量,可设计新型递变三嵌段共聚物以包括本发明的特性和特征,即受控的乙烯基分布(1,2-二烯的微观结构构成);扩大的具有中间组成和微观结构的中间嵌段;提高的相邻嵌段之间的相容性;和最优化的加工特性。这些设计特性是合适的质量,从而在与各种各样的材料和其他基材(包括沥青、粘合剂和密封剂组分、橡胶和塑料)的共混物中达到理想的应用总体性能。理想的应用总体性能是最优化的加工特性(例如熔体粘度、分散性、相容性、混溶性和/或粘性特性)与良好的弹性和热塑性之间的平衡。本发明的递变三嵌段共聚物非常合适的特定应用包括沥青补强剂、改性剂和形态稳定剂。其他合适的应用包括用于塑料和塑料共混物和合金及复合物用作增容剂、粘度改进剂、流动改进剂、加工助剂、流变控制剂和冲击改进剂。递变三嵌段共聚物还可使用特定的特性设计以提供加工性很好的粘合剂,其对极性基材具有最佳粘合性,可用于典型的粘合剂和密封剂应用。

[0063] 本发明还提供制备新型递变三嵌段共聚物的方法,其包括以下步骤:在合适的极性添加剂或极性添加剂的组合的存在下,使至少一种共轭二烯单体与至少一种单乙烯基芳香族单体在阴离子聚合条件下反应,所述递变三嵌段共聚物对应于具有至少一个B嵌段和至少一个[B/A]嵌段和至少一个A嵌段的式B-[B/A]-A。

[0064] B-[B/A]-A

[0065] 在常规的阴离子共聚中,不可能独立地操控中段-(B/A)-的特性而不影响相邻的A和B嵌段的理想特性。因此,在本发明的一个优选实施方案中,顺序聚合新型递变三嵌段共聚物以独立地操控理想的扩大的中间嵌段-[B/A]-的尺寸、组成和微观结构,包括控制它的单体序列长度分布。该序列聚合物还可定制相邻的A和B嵌段的相对尺寸、组成和微观结构,包括控制沿着富含共轭二烯的共聚物嵌段B的链的乙烯基分布(1,2-二烯的微观结构构造)。本发明的新型递变三嵌段共聚物的序列嵌段共聚可开始于A嵌段或B嵌段。

[0066] 在本发明的一个实施方案中,每个B嵌段是至少一种共轭二烯单体和至少一种单乙烯基芳香族单体的富含共轭二烯的共聚物嵌段。富含二烯的嵌段B在适量的极性添加剂或极性添加剂的组合的存在下聚合。富含二烯的嵌段B是完全无规的共聚物结构,其具有均匀的组成和受控的沿共聚物链的乙烯基分布。富含二烯的嵌段B的均匀组成的特征在于具有基于所述递变三嵌段共聚物中的单乙烯基芳香族单体总量,至少10重量%的单乙烯基芳香族单体含量。受控的乙烯基分布通过控制聚合温度分布(profile)来操控。该聚合步骤能够在等温模式下进行预先设定的停留时间或以拟绝热的模式达到峰值温度。等温模式可用以操控沿共聚物链的均匀的乙烯基分布,并用以实现对于极性添加剂的添加量和对于聚合混合物设定的温度最大化的乙烯基含量。拟绝热模式可用以操控沿共聚物链的乙烯基分布梯度。乙烯基分布梯度不但取决于受控的温度分布,而且取决于聚合混合物的初始和最终温度。操控富含二烯的嵌段共聚物B以定制均匀的组成和受控的乙烯基分布,其通过提高流动性并降低熔体粘度而使加工特性最优化,并且使理想的应用中与使用的材料、成分和/后基材的相容性优化。

[0067] 在本发明的另一实施方案中,各-[B/A]-嵌段是至少一种共轭二烯单体和至少一种单乙烯基芳香族单体的共聚物嵌段,该共聚物嵌段是统计学分布的富含单乙烯基芳香族,其中统计学分布表示单体单元的序列分布遵照已知的统计学法则。具有中间组成和微观结构的扩大的中间嵌段-[B/A]-是在组成中具有渐变变化的递变共聚物结构或具有均匀组成的完全无规的共聚物,其主要取决于添加入聚合混合物中的合适的极性添加剂的量。可选地或同时,递变的中间嵌段可通过在聚合单乙烯基芳香族单体时向聚合混合物以受控的进料速率加入共轭二烯单体而制备。该聚合步骤可以等温模式进行预设的停留时间或以拟绝热模式进行至峰值温度。在无极性添加剂存在下,相对于共聚中典型的小的中段-(B/A),中间嵌段-[B/A]扩大。操控扩大的中间嵌段-[B/A]-以定制它的相对于相邻A和B嵌段的相对尺寸,以产生最小的斥力,使相容性最大化,并促进界面混合。每个-[B/A]-中间嵌段的特征在于具有基于B-[B/A]-A递变三嵌段共聚物的总数均分子量的至少5%的数均分子量。操控扩大的中间嵌段-[B/A]-以成为相对于相邻的A和B嵌段具有中间组成和微观结构的富含芳香族的嵌段,以便不但改进界面混合,而且改进链段强度。每个-[B/A]-中间嵌段的特征在于具有基于所述递变三嵌段共聚物中的单乙烯基芳香族单体总量,至少5重量%的单乙烯基芳香族单体的含量。最优的中间嵌段-[B/A]-是提供加工特性和应用性能的最佳平衡的中间嵌段-[B/A]-。本领域技术人员理解这些不同类型的新型递变三嵌段共聚物具有的特性、性质和应用性上的差异。

[0068] 在本发明的另一实施方案中,每个A嵌段是至少一种单乙烯基芳香族单体的聚合物嵌段。操控每个A嵌段以定制它相对于-[B/A]-中间嵌段和B嵌段的相对尺寸,以实现应用性能。

[0069] 本发明中使用的新型递变三嵌段共聚物通常的数均分子量为约20,000-约350,000g/mol。这包括递变三嵌段共聚物优选具有约50,000-300,000g/mol的数均分子量,并且更优选约50,000-250,000g/mol的数均分子量。在本发明全文,使用凝胶渗透色谱,按照ASTM D 3536,使用线性聚苯乙烯标准物测量所述的分子量。总递变三嵌段共聚物中的乙烯基芳香族单体的组成优选为约10-约85重量%,更优选为约15-约70重量%,并且甚至更优选为约20-60重量%。新型递变三嵌段共聚物的乙烯基结构含量基于递变三嵌段共聚物的共轭二烯单体的总量可优选为约10-约90重量%,更优选为约15-约75重量%,并且甚至更优选为约20-60重量%。本发明不限于落入优选分子量、组成和乙烯基结构范围的递变三嵌段共聚物。

[0070] 可由可阴离子聚合单体制得的递变三嵌段共聚物的实例包括但不限于由具有不同的嵌段尺寸和数量的苯乙烯(S)、丁二烯(B)和/或异戊二烯(I)的嵌段共聚物制得的弹性体和热塑性弹性体。该弹性体和热塑性弹性体的实例包括(S/富含B)-(B/富含S)-S、(S/I-富含)-(I/富含S)-S、(S/B)-S、(S/I)-S、(S/B)<sub>m</sub>-S和(S/I)<sub>m</sub>-S(其中m是整数)、S-(S/富含B)-(B/富含S)-S、S-(S/I-富含)-(I/富含S)-S、S-(B/富含S)-(S/富含B)-(B/富含S)-S、S-(I/富含S)-(S/I-富含)-(I/富含S)-S、[S-(B/富含S)-(S/富含B)]<sub>n</sub>-X、[S-(I/富含S)-(S/I-富含)]<sub>n</sub>-X、X-[S-(B/富含S)-(S/富含B)]<sub>n</sub>、X-[S-(I/富含S)-(S/I-富含)]<sub>n</sub>(其中X是偶联剂或多官能引发剂的残基,并且n是2-约30的整数)的递变三嵌段共聚物及它们的氢化、选择性氢化和部分氢化的对应物。

[0071] 新型递变三嵌段共聚物可以是通过部分偶联和/或部分引发得到的聚合物共混物、或通过使用多官能引发剂的总体偶联和/或总体引发得到的支化和放射状的聚合物。递变三嵌段共聚物的共混物可通过在本发明的递变三嵌段共聚物B-[B/A]-A聚合结束时加入适量的偶联剂而原位制备。部分偶联通过控制偶联剂与活性聚合物的化学计量比实现。递变三嵌段共聚物的共混物还可通过使用合适的多官能引发剂结合常规的单官能引发剂,例如烷基锂以引发本发明的递变三嵌段共聚物B-[B/A]-A的聚合而原位制备。部分引发通过控制多官能引发剂与单官能引发剂的化学计量比而实现。用于本发明的新型递变三嵌段共聚物相对于每个引发剂或偶联剂分子可具有2-30个阴离子聚合的聚合物链。这些支化和放射状的递变三嵌段共聚物的数均分子量为约30,000-约1,000,000g/mol。这包括递变三嵌段共聚物优选的数均分子量为约50,000-600,000g/mol。在新型递变三嵌段共聚物的一些实施方案中,乙烯基芳香族单体的组成优选为约10-约85重量%,更优选为约15-约70重量%,并且甚至更优选为约20-60重量%。新型递变三嵌段共聚物的乙烯基结构含量,基于递变三嵌段共聚物中的共轭二烯单体的总量可优选为约10-约90重量%,更优选为约15-约75重量%,并且甚至更优选为约20-60重量%。本发明不限于落入优选的分子量、组成和乙烯基结构范围的递变三嵌段共聚物。

[0072] 阴离子聚合的共聚物可通过本领域中已知的任何合适的方法,例如美国专利号3,281,383和3,753,936(将其全部援引并入本文)中描述的那些方法制得。在这些方法中,通过将可阴离子聚合的单体与作为引发剂的有机锂化合物接触来制得阴离子聚合的聚合物。这些化合物的优选类别可由式RLi表示,其中R是烃自由基,其选自包含1-20个碳原子的脂肪族、脂环族和芳香族自由基,尽管可使用更高分子量的引发剂。许多阴离子聚合引发剂是熟知且可商购的。单官能的有机锂化合物,例如丁基锂是常用的引发剂的实例。这些引发剂

的特定实例包括甲基锂、乙基锂、叔丁基锂、仲丁基锂、正丁基锂、正癸基锂、异丙基锂、二十烷基锂、环烷基锂化合物(例如环己基锂)和芳基锂化合物,例如苯基锂、萘基锂、对甲苯基锂、1,1-二苯基己基锂等。被受保护的极性官能团取代的单官能有机锂化合物也可用于阴离子聚合的引发剂。

[0073] 引发剂的量根据阴离子聚合的聚合物的理想分子量变化。约20,000-350,000的数均分子量可通过以下方法得到:每mol的单体加入约0.28-5.0毫摩尔的RLi引发剂,通过因子100/(单体的MW)校正。

[0074] 多官能的有机锂引发剂也可用作引发剂来制备支化和放射状的递变三嵌段共聚物,其具有每个引发剂分子2-约30个阴离子聚合的聚合物链的理想官能度范围。多官能有机锂引发剂通过化学计量的单官能有机锂化合物与聚乙烯基化合物的直接加成反应容易地制备,聚乙烯基化合物例如是1,3-二异丙烯基苯、1,3,5-三异丙烯基苯、1,3-双(1-苯基乙烯基)苯、1,3,5-三(1-苯基乙烯基)苯、1,3-二乙烯基苯、1,3,5-三乙烯基苯等。低聚的聚乙烯基化合物可用以制备具有高官能度的多官能有机锂引发剂。单官能的有机锂引发剂,例如丁基锂是以上的加成反应常用的引发剂。这些常用引发剂的具体实例包括叔丁基锂、仲丁基锂和正丁基锂。被受保护的极性官能团取代的单官能有机锂化合物也可用以制备多官能有机锂引发剂。可以多官能有机锂化合物的组合和/或多官能有机锂化合物与单官能有机锂化合物的组合来使用,以利用多官能有机锂化合物部分引发阴离子聚合。通过控制多官能引发剂与单官能引发剂的化学计量比来实现部分引发。

[0075] 阴离子聚合常规地在惰性烃溶剂中、在相对低的温度下、在真空或惰性气氛中实施,其使用高纯试剂以避免聚合反应的早期终止。阴离子聚合反应可在各种有机溶剂中发生。合适的溶剂实例包括但不限于戊烷、己烷、庚烷、辛烷、环戊烷、环己烷、环庚烷、苯、萘、甲苯、二甲苯、甲醚、甲乙醚、二乙醚、四氢呋喃、丙酮、甲乙酮及它们的混合物。特别地,环己烷很适于用作阴离子聚合中的溶剂。

[0076] 阴离子聚合通常在-100℃至150℃,优选在-75℃至75℃的温度下实施。通常采用50-90重量%,优选70-85%的反应溶剂以控制反应区内的粘度。常规的阴离子聚合的停留时间根据反应温度和引发剂水平而在0.1-5小时,优选0.2-2小时变化。

[0077] 本领域中已知的,并且可用以制备本发明递变三嵌段共聚物的极性添加剂是路易斯碱,例如醚和叔胺、以及第Ia族的碱金属醇盐及它们的组合。这些合适的醚极性添加剂的具体实例包括单官能、多官能和低聚的烷基醚和环状醚,例如二甲醚、二乙醚、甲乙醚、乙丙醚、二正丙基醚、四氢呋喃(tetramethylene oxide或tetrahydrofuran)、1,2-二甲氧基乙烷、双-四氢呋喃及它们的组合等。这些合适的叔胺极性添加剂包括单官能、多官能和低聚的烷基和环状叔胺,例如二甲基乙基胺、三甲胺、三乙胺、N,N,N',N'-四甲基乙二胺(TMEDA)、N,N,N',N',N''-五甲基二乙基三胺及它们的组合等。这些合适的第Ia族碱金属醇盐(锂盐、钠盐、钾盐、铷盐和铯盐)的具体实例包括单官能、多官能和低聚的烷基和环状金属醇盐,例如叔丁醇钠、叔戊醇钠、薄荷醇钠、叔丁醇钾、叔戊醇钾、薄荷醇钾、它们的组合等。

[0078] 合适的极性添加剂的量为总反应混合物的0.0005-50重量%,并且优选为总反应混合物的0.0005-5.0重量%。对于各组分的更优选的范围是总反应混合物的约0.0005-约2.0重量%。最优选的组合是将一种路易斯碱(TMEDA或THF)与一种碱金属醇盐(例如钠盐、

钾盐)组合用于高乙烯基的第一嵌段和无规的中间嵌段。一个优选的组合是为了第一嵌段中中度的乙烯基和较好的无规化而组合两种路易斯碱(即一种醚和一种叔胺)。一个优选的组合是为了第一嵌段中低的乙烯基和较好的无规化而组合两种碱金属醇盐(例如锂盐盐和钠盐,锂盐和钾盐)。极性添加剂或极性添加剂的组的优选浓度取决于一种或多种极性添加剂的种类、以及递变三嵌段共聚物的理想的单体序列长度分布、微观结构和性质。理想的性质进而将取决于递变三嵌段共聚物期望的应用。

[0079] 用于构成本发明的递变三嵌段共聚物的合适的共轭二烯包括但不限于1,3-丁二烯、异戊二烯、1,3-戊二烯、甲基戊二烯、苯基丁二烯、2,3-二甲基-1,3-丁二烯、2,4-己二烯、1,3-己二烯、1,3-环己二烯、3,4-二甲基-1,3-己二烯、1,3-辛二烯、4,5-二乙基-1,3-辛二烯及它们的组合。

[0080] 用于构成本发明的本发明的新型递变三嵌段共聚物的合适的单乙烯基芳香族单体包括但不限于苯乙烯和苯乙烯衍生物,例如3-甲基苯乙烯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯、 $\alpha$ ,4-二甲基苯乙烯、叔丁基苯乙烯、邻氯苯乙烯、2-丁烯基萘、4-叔丁氧基苯乙烯、3-异丙基联苯(3-isopropenyl biphenyl)、4-乙烯基吡啶、2-乙烯基吡啶和异丙烯基萘、4-正丙基苯乙烯及它们的组合。

[0081] 在本文提供的方法的一些实施方案中,新型递变三嵌段共聚物进行全部或部分偶联以制备支化和放射状的递变三嵌段共聚物。部分偶联是指使用偶联剂对总的活性阴离子性聚合的聚合物的链端中的一部分进行偶联。偶联剂理想地偶联2-30个的阴离子性聚合的聚合物链,尽管也可使用能够偶联更大量链的偶联剂。用于全部或部分偶联步骤的合适的偶联剂包括但不限于卤化锡、卤化硅、官能化锡化合物、官能化硅化合物,例如硅烷化合物和官能化低聚化合物,例如美国专利号7,517,934列举的那些。将美国专利号7,517,934的全部公开援引加入本文。四氯化硅和四氯化锡是合适的偶联剂的具体实例,四氯化硅对于本申请是特别合适的。部分偶联通过控制偶联剂与活性聚合物的化学计量比而实现。部分偶联可提供具有理想性质的聚合物共混物。

[0082] 当与烷基锂引发剂混合时,来自第IIa、IIb和IIIa族的不同金属(包括镁、锌和铝)的有机金属化合物可用作聚合速率改进剂。合适的聚合速率改进剂的聚合实例是二丁基镁、二乙基锌、三乙基铝及它们的组合。聚合速率改进剂可用以控制聚合的温度分布。聚合速率改进剂有助于以等温模式控制聚合步骤经过预设的停留时间,或以拟绝热模式达到峰值温度来控制聚合步骤。

[0083] 在本文提供的方法的一些实施方案中,新型递变三嵌段共聚物以间歇、程序间歇(programmed-batch)和/或半间歇工艺聚合。制备新型递变三嵌段共聚物的方法可以是一个、两个或三个聚合阶段。

[0084] 单阶段方法可通过共轭二烯和单乙烯基芳香族单体的烷基锂共聚而进行,其是对递变三嵌段共聚物的不同嵌段的特性操控灵活性非常低的方法。特别地,采用单阶段方法,不可广泛地控制递变三嵌段共聚物的嵌段尺寸和微观结构,并由此不能实现加工特性和表现性能的理想平衡。

[0085] 可通过单体的程序间歇、半间歇或顺序加入来进行两阶段方法。新型递变三嵌段共聚物可通过以下方法得到:首先聚合单乙烯基芳香族单体,然后在耗尽单乙烯基芳香族单体之前向反应区加入共轭二烯单体。以该方式,在单乙烯基芳香族单体嵌段和共轭二烯

单体嵌段之间形成扩大的中间嵌段共聚物。还可以首先聚合初始量的共轭二烯单体和单乙烯基芳香族单体,然后在耗尽加入的初始单体之前,向反应区缓慢加入额外量的共轭二烯单体以扩大单乙烯基芳香族单体嵌段和共轭二烯单体嵌段之间的中间嵌段共聚物。还可通过以下方法获得新型递变三嵌段共聚物:首先共聚合初始加入的单乙烯基芳香族单体和共轭二烯单体以形成富含共轭二烯的嵌段之后是放大的递变的中间嵌段的共聚物,然后在耗尽初始加入的单体之后向反应区中加入额外量的单乙烯基芳香族单体以形成末端的单乙烯基芳香族嵌段。还可首先共聚合初始量的共轭二烯单体和单乙烯基芳香族单体以形成富含共轭二烯的嵌段,然后在耗尽初始单体加入物之后向反应区中加入额外量的共轭二烯单体和单乙烯基芳香族单体以形成扩大的中间嵌段共聚物之后是末端单乙烯基芳香族嵌段。还可首先聚合单乙烯基芳香族单体直至耗尽,然后加入单乙烯基芳香族单体,然后缓慢加入共轭二烯单体。

[0086] 通过程序间歇、半间歇或顺序加入单体来进行三阶段方法。可通过以下方法获得新型递变三嵌段共聚物:首先聚合初始量的单乙烯基芳香族单体以形成单乙烯基芳香族嵌段,第二,在耗尽初始的单乙烯基芳香族单体之后向反应区同时加入一定量的共轭二烯单体和单乙烯基芳香族单体以形成扩大的中间嵌段富含芳香族的嵌段,第三,加入共轭二烯单体和单乙烯基芳香族单体以形成富含共轭二烯的嵌段。还可首先聚合初始量的共轭二烯单体和单乙烯基芳香族单体以形成富含共轭二烯的嵌段,第二,在耗尽初始的加入物之后向反应区同时加入额外量的共轭二烯单体和单乙烯基芳香族单体以扩大中间嵌段富含芳香族的共聚物,并且第三,加入单乙烯基芳香族单体以形成末端的单乙烯基芳香族嵌段。还可通过以下方法得到新型递变三嵌段共聚物:首先聚合初始量的单乙烯基芳香族单体以形成单乙烯基芳香族嵌段,第二,向反应区中同时加入一定量的单乙烯基芳香族单体,并缓慢加入共轭二烯单体以形成扩大的中间嵌段富含芳香族的共聚物,第三,加入共轭二烯单体和单乙烯基芳香族单体以形成富含共轭二烯的嵌段。还可首先聚合初始量的聚合初始量的共轭二烯和单乙烯基芳香族单体以形成富含共轭二烯的嵌段,第二,向反应区中同时加入额外量的单乙烯基芳香族单体,并缓慢加入共轭二烯单体以形成扩大的中间嵌段富含芳香族的共聚物,并且第三,加入单乙烯基芳香族单体以形成末端的单乙烯基芳香族嵌段。

[0087] 在本发明方法的另一实施方案中,可以连续和/或半连续的方式制备递变三嵌段共聚物。递变三嵌段共聚物的阴离子性聚合可原位发生,即在单一的反应区中发生,或可以在多个反应区中发生。单一的反应区的设计往往有助于更快的反应,同时当希望特殊控制的聚合反应时,多个反应区的设计可以是优选的。在一些实施方案中,可采用具有两个或多个反应区(例如反应室)的反应装置。在这些实施方案中,在第一反应区中可进行形成新型递变三嵌段共聚物的第一嵌段的阴离子性聚合,在第二反应区中进行中间嵌段的聚合,并且在第三反应区中进行末端嵌段的反应。

[0088] 如本领域技术人员知晓的,递变三嵌段共聚物的所述合成可在这样的反应装置中发生,所述反应装置包括在达到理想的停留时间和化学计量条件所需的温度、溶剂比和物料流速下运行的间歇、半连续或连续的工艺。

[0089] 应用

[0090] 如本领域技术人员知晓的,递变三嵌段共聚物的最优特性和性质将取决于期望的应用。以下提供递变三嵌段共聚物的几个示例性应用。这些应用仅为了说明性目的提供,并

且不意图限制本发明范围。

[0091] 沥青补强：

[0092] 使用高分子量弹性体的沥青改性通常用以制备改性沥青粘结剂，其与未改性的沥青粘结剂相比具有改善的性能。通过加入聚合物改进的沥青产品的性能是：a) 低温下的柔性；b) 高温下对流动和变形的耐性；c) 温度敏感性；d) 拉伸强度；e) 高温下的刚度模量；f) 沥青-附聚物的粘合性；g) 表面耐磨性。从使用聚合物改性获益的沥青产物是路面粘结剂、密封涂料、高速公路接合密封剂、防水膜、涂层、管线腻子、管线卷绕胶带等。

[0093] 由于高分子量聚合物具有与沥青不混容的趋势，使用基于单乙烯基芳香族和共轭二烯单体的弹性体的沥青改性因有限的相稳定性而复杂化，其造成沥青-聚合物分离，不利地影响沥青产品的性能。通过交联沥青-聚合物共混物或通过提高聚合物和沥青的相容性已典型地改进了相稳定性。高分子量聚合物还通过显著提高沥青-聚合物共混物的熔体粘度而不利地影响经改性的沥青粘结剂的加工特性。现有技术中的聚合物组成和/或结构的改性已用以改进加工特性，并减少沥青-聚合物共混物的成本，但通常不利地改变性能。

[0094] 本发明人已发现当与采用现有技术的共聚物配制的改性沥青相比，将本文提供的递变三嵌段共聚物加入沥青中时使加工特性最优化，而不降低改性沥青的性能。本发明的改性的递变三嵌段共聚物提供具有较低熔体粘度和高流动性；增大的分散性和相容性；较高的共混物稳定性；和良好的弹性和热塑性的沥青共混物。另外已发现本发明的递变三嵌段共聚物可用作增容剂或补强剂。可从本文提供的增容剂或补强剂获益的沥青包括常用于路面铺设、屋顶和密封剂应用的那些。铺设应用包括用于制得用于道路建设的沥青混凝土的沥青水泥/粘结剂的补强、以及用于道路整修、修复和维护，包括夹具密封、再密封、重铺路面和回收利用的材料改进。屋顶应用包括屋顶板的补强、以及用于屋顶防水、修整和维护的材料改进。

[0095] 本发明人还已发现事先使用本发明递变三嵌段共聚物改性的沥青乳液改进了当用于道路修整、修复和维护时沥青对附聚物颗粒的粘着。还已发现本文提供的增容剂或补强剂可被市售的嵌段共聚物包封并与其共混以改进改性沥青共混物的相稳定性和加工特性。

[0096] 在例如美国的国家中，根据the American Association of State Highway and Transportation Officials (AASHTO) 的标准评价改性沥青，其根据性能等级 (PG) 对沥青定级。American Society for Testing and Materials (ASTM) 的标准也用于沥青评价。对改性沥青评价的性质包括以下：

[0097] a) 环球法软化点 (RBSP)，其可根据ASTM D 36测试，其表示沥青软化并变得不适于目的应用的温度。使用亦称为R&B装置的环球装置取得软化点或温度。

[0098] b) 25℃的渗透性，其是与改性沥青的刚性相关的参数。渗透性可根据ASTM D5测试，其是在设定时间段中有重量的针或锥埋入沥青的距离。

[0099] c) Brookfield粘度，其是与沥青的稳定流有关的性质。Brookfield粘度可根据ASTM D4402测试。

[0100] d) 回弹性，其是测试沥青材料的弹性 (elasticity) 的性质。回弹性可根据ASTM D 113测试。

[0101] e) 车辙因子：不同温度下的 $G^*/\sin\delta$  (其中 $G^*$ 是复合模量，并且 $\delta$ 是相角) 可用于确

定高温下改性沥青的性能。该因子表示铺设对永久性变形的耐受程度,永久性变形是当在高温下重复地负载,在经过一段时间后可发生的情形,或当对铺设的路面施加比原始设计允许的最大值大得多的负载时可发生的情形。因此,高温下较高的车辙因子表示沥青可经受比在相同测试温度下具有较低的车辙因子的材料更大的变形。车辙因子可根据AASHTOTP5测试。

[0102] f) 温度上限。通过测定车辙因子,可根据AASHTO标准确定温度上限。温度上限涉及沥青可维持足够的刚性以耐受车辙的最高温度。

[0103] g) 温度下限。通过测定车辙因子,可确定根据AASHTO标准的温度下限。温度下限涉及沥青可保持足够的柔性以耐受热碎裂的最低温度。

[0104] h) 相分离,由于上述问题,相分离是在使用弹性体对沥青改性时的关键因素。相分离指数计为在圆柱形探针的顶面和底面测试的 $T_{RBSP}$ 的差异%,在包括配制的沥青的密封管内部制得,以竖直位置在163°C老化48小时而不搅拌,并在30°C冷冻。 $T_{RBSP}$ 的差异%提供在沥青/聚合物共混物中富含沥青的相和富含聚合物的相的相容性的度量。

[0105] 可使用补强沥青的两个特定的应用是道路铺设应用和屋顶/防水涂料应用。在一些情况中,当将补强沥青用于道路铺设应用时,1-10份,优选2-5份的本发明的递变三嵌段共聚物,可与99-90份,优选98-95份的沥青混合以改进其性能。在一些情况中,当将补强沥青用于屋顶或防水涂料应用时,5-20份,优选8-16份的本发明的递变三嵌段共聚物,可与95-80份,优选92-84份的沥青混合以改进其性能。与本发明的递变三嵌段共聚物一起使用的合适的沥青包括但不限于AC-20和Redaspol 90沥青、或广泛用于道路铺设和屋顶应用的其他沥青,例如天然石沥青、湖沥青、石油沥青、氧化沥青、裂化沥青和残余沥青。

[0106] 在本发明的某些实施方案中,使用本文提供的递变三嵌段共聚物制备的AC-20沥青配制物的低得多的粘度(至多35%),除了有助于改进沥青中的分散性之外,还有助于改性沥青共混物的加工、处理和施用,这是通过改进泵送能力和/或降低施用其所需的能量,。此外,使用本发明的递变三嵌段共聚物改性并被配制成具有不同硫含量的沥青,证实了相容性的改进,出人意料地减少25%的用于稳定共混物中不同相所需的硫化剂的量,而不降低性能。这还表示重大的成本降低和对环境更友好的方法。使用不同浓度的本发明的递变三嵌段共聚物改性的Redaspol 90沥青的粘度略微高于使用合适的对照物改性的相应的沥青的粘度。尽管其粘度处于沥青工业中常用的粘度范围的较低端,但是较高的粘度归因于使用该特别的沥青所提高的相容性,其产生显著改进的 $T_{RBSP}$ 。使用本发明的递变三嵌段共聚物改性的沥青的高得多的软化点温度应提供在高温下对流动和变形好得多的耐性。出人意料地是,使用本发明的递变三嵌段共聚物改性并配制成较低的聚合物含量(至多25%)的沥青提供与使用合适的对照物改性的沥青相比相似的性能( $T_{RBSP}$ )和更低的粘度。这也表示一种重要的成本下降和节能的方法。

[0107] 在本发明的某些实施方案中,本文提供的递变三嵌段共聚物可给予沥青组合物一种或多种以下的性质:a) 约50-100°C的最高施用温度,其计为车辙因子或动剪切刚度( $G^*/\sin\delta$ )取1.0Kpa的温度(根据AASHTO TP5测试);b) 约40-90°C的 $T_{RBSP}$ (根据ASTM D36测试);c) 25°C的沥青渗透性(根据ASTM D5),对于道路铺设应用为约30-75dmm,或对于屋顶和防水涂料应用为约50-100;d) 对于道路铺设应用,不大于约5%的形态稳定性或相分离指数,并且理想地不大于约2%,并且对于屋顶和防水涂料应用,不大于约25%并且理想地不大于约

10%；和e)对于道路铺设应用，在135℃的动态粘度约500-3000cP，并且理想地为1000-2000cP，或在160℃的动态粘度为约1000-6000cP，并且理想地为1500-4000cP(根据ASTM D4402)。相对于使用合适的对照物制得的沥青组合物，以上描述的性质可表示对于道路铺设应用在动态粘度上约5-25%的改进、或对于屋顶和防水涂料应用约15-35%的改进。

[0108] 粘合剂、密封剂和涂料：

[0109] 通常在用作粘合剂、密封剂和涂料的共混物中配制有高分子量弹性体以提供内聚强度和在各应用中粘合性和内聚性的平衡性。基于单乙烯基芳香族和共轭二烯单体的弹性体广泛地用作压敏性粘合剂、喷涂和接触式粘合剂、面板和建筑腻子、密封剂和涂料。含异戊二烯的弹性体优选用于热熔性压敏粘合剂，因此它们可低成本地易于发粘。含丁二烯的弹性体通常优选用于建筑或层压粘合剂，因为它们可提供刚度和内聚强度。这些弹性体的氢化形式优选用于密封剂，因为它们具有更高的耐候性。包含弹性体的粘合剂、密封剂和涂料产品的成功的配制物所需的性能如下：a) 增粘树脂与弹性体的相容性；b) 对于内聚强度和耐剪切性的连续弹性体相的形态；c) 用于粘性发展和能量耗散的软且低模量的弹性体；d) 提高弹性体的橡胶相的玻璃态转化温度( $T_g$ )的合适的增粘树脂，这是为了提高应力能的耗散。

[0110] 现有技术的高分子量聚合物不利地影响粘合剂、密封剂和涂料配制物的加工特性，这是因为显著地提高这些共混物的熔体和溶液粘度。现有技术的聚合物组成和/或结构的改性已用以改进加工特性，并用以降低用于粘合剂、密封剂和涂料应用的配制物的成本，但通常性能被不利地改变。在理想的商业应用中，本文提供的一些新型递变三嵌段共聚物很好地适于作为粘合剂、密封剂和涂料，包括压敏性粘合剂、非压敏性粘合剂、热熔性粘合剂、热熔和溶剂型腻子、密封剂和涂料。低熔体粘度和低溶液粘度的发展对于压敏性粘合剂、热熔性粘合剂和溶剂型粘合剂是特别重要的。本发明人已发现新型递变三嵌段共聚物的加入向配制物提供优异的加工特性而不显著地影响粘合剂、密封剂和涂料产品的理想的性能。还已发现本文提供的增容剂或补强剂可使用市售的嵌段共聚物包封和共混，以改进粘合剂共混物的相稳定性和加工特性。

[0111] 在一些该应用中，将约10-40，优选15-30，并且更优选18-25重量份的新型递变三嵌段共聚物、或与其与市售的嵌段共聚物的混合物，与其他的常规粘合剂配制物组分/添加剂(例如增粘树脂、增塑剂、偶联剂、交联剂、光引发剂、填料、加工助剂、稳定剂和抗氧化剂)混合，以给予该组合物相对于使用现有技术的弹性体作为合适的对照物配制的粘合剂改进的性质。合适的增粘剂包括具有高和低的软化点的、与聚合物相容的树脂。这些增粘剂包括氢化树脂、松香树脂、聚萘烯树脂、萘烯酚醛树脂、茛-香豆酮树脂和脂肪族烃树脂。在一些示例实施方案中，组合物中增粘树脂的量为约40-65重量%。通常称为增量油的增塑剂包括矿物油、石蜡油和环烷油。在一些示例实施方案中，组合物中增塑剂的量为约15-35重量%。抗氧化剂可用以抑制热和UV氧化过程，并且通常以约0.05-3重量%的量加入粘合剂组合物中。抗氧化剂的实例包括酚化合物、亚磷酸盐、胺和硫代化合物。下表A中列出了市售的粘合剂组分/添加剂。

[0112] 表A

[0113] 市售的粘合剂组分/添加剂

## 树脂

松香酯:	苯乙烯化的萜烯:	聚萜烯树脂	萜烯酚醛树脂:
Sylvalite RE100L <sup>a</sup>	Sylvares ZT5100 <sup>a</sup>	Sylvares TR1100 <sup>a</sup>	Sylvares TP2040 <sup>a</sup>
Sylvalite RE115 <sup>a</sup>	Sylvares ZT105LT <sup>a</sup>	Sylvares TR7115 <sup>a</sup>	Sylvares TP115 <sup>a</sup>
Sylvalite RE85L <sup>a</sup>	Sylvares ZT115LT <sup>a</sup>		
Foral 85 <sup>b</sup>			
Foral 105 <sup>b</sup>			
Pentalyn H <sup>b</sup>			
Permalyn 3100 <sup>b</sup>			

[0114]

脂肪族烃树脂:	氢化烃树脂:
Piccotac 1100 <sup>b</sup>	Eastotac H100 <sup>b</sup>
Piccotac 115 <sup>b</sup>	Eastotac H130 <sup>b</sup>
Wingtack 95 <sup>a</sup>	

## 增塑剂

环烷(油)	石蜡
Shellflex 371 <sup>c</sup>	Shellflex 210 <sup>c</sup>
Shellflex 3271 <sup>c</sup>	Shellflex 270 <sup>c</sup>
RPO-104C <sup>e</sup>	Shellflex 330 <sup>c</sup>
	Primol 352 <sup>d</sup>
	RPO-138 <sup>e</sup>
	P.OIL 50 <sup>e</sup>

## 抗氧化剂

酚	亚磷酸盐	硫代物	共混物
[0115] Irganox 1010 <sup>f</sup>	Alkanox TNPP <sup>g</sup>	Lowinox DSTDP <sup>g</sup>	Ultranox 877A <sup>h</sup>
Irganox 1076 <sup>f</sup>	Alkanox 240 <sup>g</sup>		
Irganox 565 <sup>f</sup>	Ultranox 626 <sup>h</sup>		
Irganox 1520 <sup>f</sup>	Weston 618F <sup>h</sup>		
Irganox 1098 <sup>f</sup>			
Anox 20 <sup>g</sup>			
Ultranox 276 <sup>h</sup>			

[0116] 商购自:a:Arizona Chemical;b:Eastman/Hercules;c:Shell;d:Esso, ExxonMobil;e:IPISA.Ingeniería y Procesos Industriales,S.A.;f:Ciba Specialty

Chemicals, Inc.; g: Great Lakes Chemical Corporation; h: GE Specialty Chemicals.

[0117] 相对于使用现有技术的弹性体作为合适的对照物配制的同样的粘合剂组合物, 以上的加工性质可表示约20-60%的177°C的Brookfield粘度的改进, 并且在特殊的情况中还结合了至多10%拉伸强度的性能改进; 至多30%剥离强度的改进; 和至多75%剪切强度的改进。

[0118] 参照以下的实施例将进一步描述本发明, 实施例仅出于说明的目的, 并不期望限制本发明范围。

[0119] 实施例

[0120] 实施例1. 递变三嵌段共聚物(TTC)的制备

[0121] 设计8种不同的递变三嵌段共聚物, 并在1-200升的反应器系统中制备, 反应器系统根据本发明的教导以间歇、半连续或连续模式运行。在加入反应器系统之前即刻使溶剂和单体通过流经一套填充有氧化铝和分子筛的柱子, 从而将溶剂和单体彻底纯化以将它们的水分含量降低至最高5ppm。将经纯化的溶剂加入反应器, 并加热至初始反应温度(Ti)。一旦达到Ti, 将合适的极性改性剂, 例如四氢呋喃或四甲基乙二胺加入反应器中, 然后加入共轭二烯和单乙烯基芳香族单体以形成递变三嵌段共聚物的第一嵌段。使该反应混合物稳定在Ti, 然后将正丁基锂或其他合适的引发剂在合适溶剂中的溶液直接加入反应器混合物中。化学计量地计算引发剂的量, 以形成单个嵌段和/或最后的活性递变三嵌段共聚物, 其具有约为目标值的数均分子量。该聚合物步骤然后在等温模式下进行预设的停留时间(tr)、或以拟绝热模式进行至第一峰值温度(Tp1)。例如在表1中, 保持Tp1低于某一温度, 以控制递变三嵌段共聚物的第一嵌段中共轭二烯单体的乙烯基结构梯度。在随后的聚合步骤中, 以程序间歇或半间歇模式同时加入共轭二烯单体和单乙烯基芳香族单体, 以促进沿聚合物链的组成渐变的、统计学分布的递变共聚物、或具有均匀组成的无规共聚物的形成, 其作为递变三嵌段共聚物的第二嵌段。通过以下方式形成递变三嵌段共聚物的第三嵌段: 顺序加入单乙烯基芳香族单体, 或在之前的聚合步骤的最后的程序加入过程中, 向反应器中加入额外的单乙烯基芳香族单体。在该方法结束时, 达到最后的峰值温度(Tpf), 并得到递变三嵌段共聚物。

[0122] 下表1中给出特定的合成条件和TTC特性参数。以下使用的缩写定义如下: STY=苯乙烯、BD=1,3-丁二烯、n-BuLi=正丁基锂、CHX=环己烷、THF=四氢呋喃和TMEDA=N,N,N',N'-四甲基乙二胺。在表1中, 第一峰值温度是指第一单体加入并聚合之后记录的温度, 并且最后的峰值温度是指在最后的单体加入并聚合之后的温度。

[0123] 表1.

[0124] 递变三嵌段共聚物

递变的三嵌段共聚物	TTC 1	TTC 2	TTC 3	TTC 4	TTC 5	TTC 6	TTC 7	TTC 8
第一-STY (%) <sup>a</sup>	5.4	7.5	8.3	9.5	10.2	6.9	7.4	6.0
第一-BD (%) <sup>a</sup>	45.4	34.6	33.1	27.9	24.3	42.0	36.1	38.6
TMEDA (%) <sup>b</sup>	0.0042	0.0092	0.0084	0.0150	0.0126	0.0168	0.0042	0.0153
第二-STY (%) <sup>a</sup>	10.7	16.9	18.3	21.9	24.6	12.5	13.9	12.0
第二-BD (%) <sup>a</sup>	20.7	20.5	22.2	19.7	20.8	19.5	14.6	12.6
第三-STY (%) <sup>a</sup>	17.7	20.6	17.9	21.2	20.0	19.2	28.1	30.7
CHX (%) <sup>b</sup>	83.3	83.3	83.3	83.3	83.3	83.3	83.3	83.3
反应器容积 (升)	5.3	5.3	5.3	5.3	5.3	180.0	5.3	5.3
初始反应温度(Ti) (°C)	51	52	50	53	52	52	50	51
第一峰值温度(Tp1) (°C)	62	60	57	59	59	64	57	59
最后峰值温度(Tpf) (°C)	95	93	91	90	91	98	92	93
M <sub>p</sub> 第一嵌段(g/mol)	65,342	58,175	66,973	51,412	60,149	62,385	57,527	64,339
M <sub>n</sub> 第三嵌段(g/mol)	12,856	17,135	17,754	18,699	22,696	14,314	22,419	26,102
TTC M <sub>p</sub> (g/mol)	118,502	126,900	151,700	128,086	162,578	118,289	118,298	126,633
TTC的门尼粘度	48.9	39.6	45.6	30.6	46.2	30.5	42.0	27.0
第一嵌段中的1,2加成(乙烯基)(%)	20.4	25.7	28.2	31.5	33.8	40.8	20.7	40.9

[0126] 在表1中, a=总单体混合物的重量%, 并且b=总反应混合物的重量%

[0127] 在制备TTC 1递变三嵌段共聚物中, 以等于最终的总反应混合物的83.3重量%的量向5.3L反应器中加入CHX, 并加热至51°C的初始反应温度Ti。以总反应混合物的0.0042重量%的量向反应器中加入TMEDA极性改性剂。向反应器中加入STY和BD, 并使温度稳定在Ti=51°C。向反应器初始加入的STY量为最终加入反应器的所有单体总量的5.4重量%。向反应器初始加入的BD的量为最终加入反应器的所有单体总量的45.4重量%。向反应器中加入引发剂, 并形成三个嵌段中的第一个。第一嵌段为总的三嵌段共聚物的5.4+45.4=50.8重量%, 所以第一嵌段为总的三嵌段共聚物重量的约一半。第一嵌段包含5.4/(5.4+45.4)=10.6重量%的STY和89.4重量%的BD。第一嵌段由此包含约90重量%的BD, 并由此非常富含BD。在下一步骤中, 同时向反应器中加入STY和BD并聚合, 从而形成第二嵌段或中间嵌段。加入或聚合的STY量得到包含10.7重量%的向反应器中加入的总体的、最终的单体量的第二嵌段。加入或聚合的BD的量得到包含20.7重量%的向反应器中加入的总体的、最终的单体量的第二嵌段。第二嵌段由此包含10.7/(10.7+20.7)=34重量%的STY和66重量%的BD。TTC 1的第一嵌段为约90重量%的BD, 并且第二嵌段为约三分之二的BD, 所以第一嵌段非常富含BD, 并且第二嵌段非常富含BD。第二嵌段或中间嵌段为约(10.7+20.7)/100=31.4重量%的总体、最终的三嵌段共聚物或大致约为三分之一的总体三嵌段共聚物。以STY均聚物的形式形成第三且最后的嵌段。最后的第三嵌段可通过以下方式形成: 在形成第二嵌段的同时加入过量的STY(相对于BD), 使得耗尽BD, 并且过量的STY均聚, 或可以单独步骤加入额外的STY。在该任一情况中, 形成STY均聚物端嵌段。TTC 1中的第三且最后的嵌段包含17.7重量%的单体加入总量。TTC 1的第一嵌段为约50.8重量%的TTC 1, 第二嵌段为约31.4重量%的TTC 1, 并且第三嵌段为约17.7重量%的TTC 1, 其占TTC 1的99.9重量%(因数值取整)。末端的STY端嵌段相对小, 其为总体三嵌段共聚物的约1/6重量%, 相对于第一嵌段为三嵌段共聚物的总重量的约3/6, 并且中间嵌段为约2/6重量%。对于TTC 1, 富含BD的端嵌段的重量为STY端嵌段的约三倍, 并且中间嵌段的重量为STY端嵌段的约两倍, 并且为富含

BD的端嵌段的一半。

[0128] TTC 1的门尼粘度为48.9,并且第一嵌段中的1,2-加成乙烯基含量为20.4%。标准测试ASTM D 3536用以确定TTC 1-8中的嵌段的数均分子量(Mn)和峰值平均分子量(Mp)。TTC 1中的第一嵌段的Mp为65,342g/mol,第三嵌段的Mn为12,856g/mol,并且TTC 1的Mp为118,502g/mol。通常,对于本发明的递变三嵌段共聚物,Mn的优选范围为约50,000-约250,000g/mol。优选地,第一富含BD的嵌段和第二或中间嵌段具有相同的数均分子量范围,约6,000-约210,000g/mol,更优选为约15,000-约180,000g/mol,并且最优选为约15,000-约150,000g/mol。第三嵌段,其为单乙烯基芳香族单体的均聚物段嵌段,其优选的数均分子量为约1,000-约140,000g/mol,更优选为约2,500-约120,000g/mol,并且最优选约2,500-约100,000g/mol。

[0129] 表1中对于递变三嵌段共聚物TTC 2-TTC 8的值可以以上对TTC 1的分析相同方式进行分析。将TTC 1-TTC 8全部考虑,第一嵌段相对于总三嵌段共聚物的重量%分别为50.8、42.1、41.4、37.4、34.5、48.5、43.5和44.6,其提供总三嵌段共聚物的34.5-50.8重量%的范围,其约为34-51重量%。TTC 1-TTC 8中第一嵌段的BD%分别为89.4、82.2、80.0、74.6、70.4、86.6、83.0和86.5。在富含BD的第一嵌段中,第一嵌段中的BD为70.4-89.4重量%或约70-约90重量%。对于TTC 1-TTC 8,中间或第二嵌段相对于总三嵌段共聚物的重量%分别为31.4、37.4、40.5、41.6、45.4、32.0、28.5和24.6。中间嵌段相对于总三嵌段共聚物的比例为24.6-45.4重量%,其是约25-约45重量%。对于TTC 1-TTC 8,作为BD的中间嵌段的比例分别是65.9、54.8、54.8、47.4、45.8、60.9、51.2和51.2。作为BD的中间嵌段的比例是45.8-65.9重量%,其是中间嵌段中约46-66重量%BD,并且其可表征为中间嵌段中的STY和BD的重量比例大约相等。第三和端嵌段是聚苯乙烯均聚物,其比例分别为对于TTC 1-TTC 8的总三嵌段共聚物的17.7、20.6、17.9、21.2、20.0、19.2、28.1和30.7重量%。第三嵌段为总三嵌段共聚物的17.7-30.7重量%,其为约为18-31重量%。富含BD的第一嵌段为约34-约51重量%,STY和BD含量大致相同的第二或中间嵌段为总三嵌段共聚物的约25-45重量%,并且第三或端STY嵌段为总三嵌段共聚物的约18-约31重量%。通常,富含BD的第一嵌段和第二或中间嵌段各自为总三嵌段共聚物的约30-约60重量%;并且均聚物第三嵌段为约总三嵌段共聚物的5-约40重量%。

[0130] 回到分子量,对于TTC 1-TTC 8的富含BD的第一嵌段的Mp为51,412-66,973g/mol,其约为50,000-约67,000g/mol(或约70,000g/mol)。第三或STY端嵌段的Mn为12,856-26,102g/mol,其约为12,000-约27,000g/mol,其可表征为对于TTC 1-TTC 8为约10,000-约30,000g/mol。对于TTC 1-TTC 8的递变三嵌段共聚物的总Mp为118,289-162,578g/mol,其约为118,000-约163,000g/mol,其可表征为约100,000-约200,000g/mol。门尼粘度为27.0-48.9,约为27-约49,其可表征为对于TTC 1-TTC 8为约25-约50。富含BD的第一嵌段中的1,2-加成的乙烯基含量为20.4-40.9%,约为20-约41%,其可表征为约15-45%。通常,富含BD的第一嵌段优选的乙烯基含量为约10-约90重量%,更优选为约15-约85重量%,并且最优选约20-约80重量%。第二或中间嵌段优选的乙烯基含量为约10-约80重量%,更优选为约10-约75重量%,并且最优选约10-约70重量%。通常,富含BD的第一嵌段优选的苯乙烯含量为约10-约75重量%,更优选为约10-约70重量%,并且最优选约10-约65重量%。第二或中间嵌段优选地苯乙烯含量为约10-约85重量%,更优选为约15-约80重量%,并且最优选约

20-约75重量%。通常,第三或STY均聚物嵌段优选向递变三嵌段共聚物增加的苯乙烯含量为约5-约60重量%,更优选为约5-约50重量%,并且最优选约5-约40重量%。

[0131] 用于TTC 1-TTC 8的极性改性剂是TMEDA,并且如果已使用THF,则可预期相似的结果。TTC 1-TTC 8中的TMEDA的范围为总反应混合物的0.0042-0.0168重量%。对于可使用外部冷却控制的反应器温度,对于TTC 1-TTC 8,Ti的范围为50-53°C;Tp1的范围为57-64°C;并且Tpf的范围为90-98°C。因此,在制备递变三嵌段共聚物TTC 1-TTC 8时,反应器温度范围为约50-约98°C,其为约50-约100°C。通常,Ti优选保持在约30-约70°C;Tp1优选保持在约30-约90°C;并且Tpf优选保持在约75-约135°C。

[0132] 本发明的一个实施方案是制备递变三嵌段共聚物的方法,其包括向反应器中加入共轭二烯单体和单乙烯基芳香族单体,其中向反应器中加入比单乙烯基芳香族单体充分多的共轭二烯单体(基于重量);向反应器中加入极性改性剂;向反应器中加入引发剂并聚合单体,从而制得第一嵌段,其中第一嵌段富含共轭二烯单体;向反应器中加入额外的共轭二烯单体和/或额外的单乙烯基芳香族单体并聚合,从而形成第二嵌段,其中第二嵌段具有比第一嵌段中的共轭二烯单体的比例更少的共轭二烯单体比例;和形成第三嵌段,其中第三嵌段是单乙烯基芳香族单体的均聚物,由此形成所述递变三嵌段共聚物。所述第一嵌段和所述第三嵌段是端嵌段,第二嵌段是所述第一嵌段和所述第三嵌段之间的中间嵌段,其中所述第二嵌段直接与所述第一嵌段和所述第三嵌段连接。第一嵌段的比例优选为所述第一嵌段、所述第二嵌段和所述第三嵌段重量的至少约三分之一。第二嵌段的比例优选为所述第一嵌段、所述第二嵌段和所述第三嵌段重量的至少约四分之一。第三嵌段的比例优选为小于所述第一嵌段、所述第二嵌段和所述第三嵌段重量的约三分之一。第一嵌段的比例优选不大于所述第一嵌段、所述第二嵌段和所述第三嵌段重量的约二分之一。第二嵌段的比例优选不大于所述第一嵌段、所述第二嵌段和所述第三嵌段重量的约二分之一。第三嵌段的比例优选为所述第一嵌段、所述第二嵌段和所述第三嵌段重量的至少约15%。第一嵌段中的共轭二烯的比例优选为至少约65重量%。第二嵌段中的共轭二烯的比例优选不大于约70重量%。第一嵌段中的共轭二烯的比例优选为第一嵌段的约70-约90重量%。第二嵌段中的共轭二烯的比例优选为第二嵌段的约40-约70重量%。所述聚合优选是在溶剂的存在下进行的阴离子聚合。反应器的初始温度和最终温度温度优选为约40-约120°C。极性改性剂优选为THF和/或TMEDA,并且优选在总反应混合物中的浓度为小于约5重量%,更优选小于0.5重量%,并且最优选小于0.05重量%。递变三嵌段共聚物的峰值平均分子量优选为约50,000-约200,000。第一嵌段的峰值平均分子量优选为约50,000-约70,000。第三嵌段的数均分子量优选为约10,000-约50,000。递变三嵌段共聚物的门尼粘度优选为约25-约50。第一嵌段中的1,2-加成乙烯基含量优选为约15-约45%。

[0133] 本发明的另一实施方案是制备递变三嵌段共聚物的方法,其包括向反应器中加入溶剂、极性改性剂和共轭二烯单体和单乙烯基芳香族单体,从而形成初始反应混合物,其中初始反应混合物中极性改性剂的量为小于10重量%;向反应器中加入有机锂引发剂并使单体发生阴离子聚合,从而形成第一端嵌段,其中第一嵌段中的共轭二烯单体为70-90重量%;向反应器中加入额外的共轭二烯单体和/或额外的单乙烯基芳香族单体并聚合,从而形成第二嵌段,其中第二嵌段中的共轭二烯单体为40-70重量%;和形成第三嵌段,其是另一端嵌段,由此形成所述递变三嵌段共聚物,其中第三嵌段是单乙烯基芳香族单体的均聚

物,其中第二嵌段直接与所述第一嵌段和所述第三嵌段连接,其中第一嵌段占递变三嵌段共聚物的30-60重量%,其中第二嵌段占递变三嵌段共聚物的20-50重量%,其中第三嵌段占递变三嵌段共聚物的10-40重量%,其中总反应混合物包含溶剂、极性改性剂、共轭二烯单体和单乙烯基芳香族单体构成,其中极性改性剂为总反应混合物的小于5重量%,其中所述递变三嵌段共聚物的峰值平均分子量为75,000-250,000,其中第一嵌段的峰值平均分子量为40,000-80,000,并且其中第三嵌段的数均分子量为5,000-40,000。优选通过冷却反应器,反应器中的温度优选保持在低于130℃,优选为40-110℃,并且最优选为50-100℃。

[0134] 本发明的另一实施方案是递变三嵌段共聚物组合物,其包含第一和第二端嵌段和在第一和第二端嵌段之间,并直接与第一和第二端嵌段连接的中间嵌段,第一端嵌段和中间嵌段包含共轭二烯和单乙烯基芳香族单体的共聚物,并且第二端嵌段包含单乙烯基芳香族聚合物;第一端嵌段富含共轭二烯单体,并且比中间嵌段更富含共轭二烯单体;第一端嵌段占所述递变三嵌段共聚物的30-60重量%;中间嵌段占所述递变三嵌段共聚物的20-50重量%;第二端嵌段占所述递变三嵌段共聚物的10-40重量%;并且所述递变三嵌段共聚物的峰值平均分子量为约50,000-约250,000。第一端嵌段和中间嵌段各优选具有约15,000-约150,000的峰值平均分子量,并且第二端嵌段优选具有约2,500-约100,000的数均分子量。共轭二烯单体优选是1,3-丁二烯和/或异戊二烯,并且单乙烯基芳香族单体优选是苯乙烯。第一端嵌段优选包含至少约65重量%的共轭二烯单体。中间嵌段优选包含不大于约70重量%的共轭二烯单体。第一端嵌段中的共轭二烯的比例优选为第一端嵌段的约70-约90重量%。中间嵌段中的共轭二烯的比例优选为中间嵌段的约40-约70重量%。递变三嵌段共聚物的峰值平均分子量优选为75,000-250,000。第一端嵌段的峰值平均分子量优选为40,000-80,000。第二端嵌段的数均分子量优选为5,000-40,000。第一端嵌段的1,2-加成乙烯基含量优选为15-45%。

#### [0135] 实施例2

[0136] 在用于道路铺设的聚合物补强的沥青中的应用

[0137] 将如实施例1制备的干燥的、无凝胶的递变三嵌段共聚物TTC 1、2和4(表1)用作道路铺设配制物中的沥青改性剂或沥青补强剂。为此,通过热混合方法配制AC-20沥青(由PEMEX提供)。在该方法中,采用高剪切混合器(ROSS ML100)。首先,在氮气气氛下,在不搅拌下加热96份的AC-20沥青至120℃以使沥青软化。在该阶段中采用非常慢的搅拌以避免沥青过热和氧化。一旦沥青软化,继续加热至190℃+/-5℃,并将混合器搅拌升至2500RPM。当达到190℃时,以约10g/min的速率向沥青逐渐加入4份递变三嵌段共聚物。保持搅拌120-180分钟以使作为补强剂的TTC有效且彻底分散。为了确保在所有配制物中达到相同水平的分散性,通过使用Zeiss microscope Axiotecy 20X型荧光显微镜监视沥青中的TTC分散性。

[0138] 在TTC完全分散于沥青中之后立即通过加入特定量的硫,并在190℃保持搅拌另外的60分钟,从而使一些沥青配制物硫化。

[0139] 由此得到的沥青配制物与AC-20未改性(纯的)沥青对照物的区别特征在于根据ASTM D36的环球法软化点温度( $T_{RBSP}$ )。在25℃、10秒和100克的条件下,使用Kohler Penetrometer,型号K9550,根据ASTM D5测试渗透性。将最高施用温度("最高使用温度T")计为车辙因子或动态剪切刚性( $G^*/\sin\delta$ )取1.0Kpa的值时的温度,其中 $G^*$ 是复合模量,并且 $\sin\delta$ 是使用Paar Physica流变计,型号MCR-300-SP,根据AASHTO TP5测定的相角。通过使用

Brookfield粘度计,型号RDVS-II+,根据ASTM D4402测试135℃的动态粘度。根据AASHTO-TF31R测试扭转模式下的弹性回复性。

[0140] 将形态稳定性、相容性或相分离性根据ASTM D5976测量为在圆柱形探针的顶部和底部的 $T_{RBSP}$ (根据ASTM D36测试)的差异%,其在包括配制的沥青的密封管内部制得,并以竖直位置在163℃老化48小时而不搅拌。以下将上段和下段性质所得的值用以计算相分离%:

[0141]  $\Delta T_{RBSP} = \text{最高}T_{RBSP}\text{值} - \text{最低}T_{RBSP}\text{值}$

[0142]  $\text{分离}_{RBSP}\% = (\Delta T_{RBSP} / \text{最高}T_{RBSP}\text{值}) * 100$

[0143] 下表2中给出结果,并且显示出递变三嵌段共聚物作为沥青改性剂对于未改性的(纯)沥青和使用对照物1改性的沥青而言增强的性能。

[0144] 表2

[0145] 用于道路铺设的沥青补强中的TTC性能

[0146]

沥青	改性剂	改性剂 (%)	硫 (%)	$T_{RBSP}$ (°C)	在 25℃ 的渗透性 (dmm)	在 130℃ 的 Brookfield 粘度 (cP)	弹性回复性 (%)	最高使用温度 $G^*/\sin \delta = 1\text{KPa}$ (°C)	相分离 (%)
AC-20	无	0	0.0	52	86	582	--	68.4	--
AC-20	对照物1	4	0.0	68	57	1638	14	83.8	9
AC-20	对照物1	4	1.0	71	51	1990	47	84.3	6
AC-20	TTC 1	4	0.0	67	60	1525	14	83.8	9
AC-20	TTC 1	4	0.5	69	51	1638	35	83.5	4
AC-20	TTC 1	4	0.75	72	50	1700	45	84.3	1
AC-20	TTC 1	4	1.0	72	52	1712	46	84.6	2
AC-20	TTC 2	4	0.0	67	51	1587	14	82.9	--
AC-20	TTC 2	4	0.5	64	51	1625	31	85.7	--
AC-20	TTC 2	4	0.75	68	48	1750	40	86.2	--
AC-20	TTC 2	4	1.0	66	48	1725	45	87.4	--
AC-20	TTC 4	4	0.0	67	51	1525	13	81.3	--
AC-20	TTC 4	4	0.5	62	49	1450	36	84.5	--
AC-20	TTC 4	4	0.75	66	47	1625	40	85.0	--
AC-20	TTC 4	4	1.0	64	48	1538	46	85.3	--

[0147] 从表2可见,其结果显示出当使用对照物1和TTC 1、2和4改性剂配制沥青时相对于纯AC-20 (PG 64-22) 沥青的性质的显著改进。具体地,使用TTC 1、2和4改性的沥青证实了相对于使用对照物1改性的沥青,显著较低的粘度、较高的软化温度、较低的渗透性和较高的最高施用温度。通过改进泵送能力和/或降低施用其所需的能量,除了有助于改进在沥青中的分散性之外,使用TTC 1、2和4的沥青配制物的低得多的粘度还有助于改性沥青共混物的加工、处理和施用。此外,使用由配制成不同硫含量的TTC 1、2和4改性的沥青,通过减少稳定混合物中的不同相所需的硫化剂的量而不降低性能,证实了相容性的改进。这还表示重大的成本降低和对环境更友好的方法。

[0148] 从对照物1和TTC 1、2和4的补强沥青得到荧光显微镜图像以观察富含聚合物的相和富含沥青的相的形态。发现富含聚合物的相是较亮的区域,而富含沥青的相是较暗的区域。显微镜图取20x的放大倍率。作为示例性实例,对照物1和TTC 1的荧光显微镜图像的定性对比显示出TTC 1中的聚合物比在TTC 1中更好地分散。粒径降低是与沥青的相容性增强的证明,这与L.H.Lewandowski (1994), Rubber Chemistry and Technology, Rubber Reviews, Vol. 67, No. 3, pp. 447-480的发现吻合。

[0149] 实施例3

[0150] 在用于道路铺设的聚合物补强沥青中的应用

[0151] 使用沥青Redaspol 90JLF/015697 (由Repsol-YPF提供的沥青) 和递变三嵌段共聚物TTC 1 (表1) 以多个改性剂浓度制备聚合物-改性的沥青配制物。该TTC进一步作为道路铺设配制物中的沥青改性剂或沥青补强剂进行评价, 并且通过相似的热混合方法, 使用高剪切混合器 (Silverson) 配制。首先, 在氮气气氛中, 在不搅拌下将特定份数的沥青Redaspol 90加热至120°C以软化沥青。在该阶段中采用非常慢的搅拌以避免沥青过热和氧化。一旦沥青软化, 继续加热至180°C+/-5°C, 并将混合器搅拌速度升至2500RPM。当达到180°C时, 以约10g/min的速率向沥青逐渐加入特定份数的递变三嵌段共聚物。保持搅拌120分钟以使作为补强剂的TTC有效且彻底分散。为了确保在所有配制物中达到相同水平的分散性, 通过使用Zeiss microscope Axiotechy 20X型荧光显微镜监视沥青中的TTC分散性。

[0152] 在TTC完全分散于沥青中之后立即通过加入特定量的硫, 并在180°C保持搅拌另外的60分钟, 从而使一些沥青配制物硫化。

[0153] 由此得到的沥青配制物与Redaspol 90未改性沥青对照物的区别特征在于根据NLT-125的环球法软化点温度 ( $T_{RBSP}$ )。在25°C、10秒和100克的条件下, 使用Koheler Penetrometer, 型号K9550, 根据NLT-124测试渗透性。通过使用Brookfield粘度计, 型号RDVS-II+, 根据NLT-375测试160°C的动态粘度。通过延展计, 根据NLT-182测试弹性回复性。根据NLT-182测试弗拉斯脆点温度。根据NLT-126测试10°C的延展性。

[0154] 下表3中给出结果, 并且显示出递变三嵌段共聚物作为沥青改性剂对于未改性的沥青和使用对照物1改性的沥青而言增强的性能。

[0155] 表3

[0156] TTC在用于道路铺设的沥青补强中的性能

沥青	改性剂	改性剂 (%)	硫 (%)	$T_{RBSP}$ (°C)	在 25°C 的渗透性 (dmm)	在 160°C 的 Brookfield 粘度 (cP)	在 25°C 的弹性回复性 (%)	弗拉斯脆点 (°C)	在 10°C 的延展性 (cm)
Redaspol 90	无	0.0	0.0	49	90	80	--	-10	--
Redaspol 90	对照物1	4.0	0.0	56	71	318	59	-17	10
Redaspol 90	对照物1	3.0	0.2	56	69	350	82	-17	41
Redaspol 90	对照物1	4.0	0.2	64	67	465	88	-17	50
Redaspol 90	对照物1	5.0	0.2	71	63	650	91	-18	59
Redaspol 90	TTC 1	4.0	0.0	55	67	316	58	-16	16
Redaspol 90	TTC 1	3.0	0.2	57	69	384	84	-14	36
Redaspol 90	TTC 1	4.0	0.2	70	66	544	89	-15	48
Redaspol 90	TTC 1	5.0	0.2	79	62	800	93	-18	57

[0157] 从表3可见, 其结果显示当使用对照物1和TTC 1改性剂配制沥青时相对于纯Redaspol 90沥青的性质的显著改进, 即使在最低的聚合物浓度, 并且不使用硫硫化时。具体地, 使用TTC 1改性的沥青证实了相对于使用对照物1改性的沥青, 显著较高的软化点温度、略高的粘度和较高的弹性回复性。以3%、4%和5%的改性剂浓度使用TTC 1改性的沥青粘度略高于使用对照物1改性的沥青粘度。尽管粘度处于沥青工业中常用的粘度范围的较低端, 但是提高的性质归因于与该具体沥青提高的相容性。与纯Redaspol 90沥青和使用对

照物1改性的沥青的性能相比,使用TTC改性的沥青的高得多的软化点温度应提供在高温下对流动和变形的好得多的耐性。出人意料地是,使用TTC 1改性并以较低的聚合物含量配制的沥青,与使用对照物1改性的沥青相比,提供相似的性能 ( $T_{RBSP}$ ) 和较低的粘度。这也表示重大的成本下降和节能方法。

[0159] 实施例4

[0160] 在用于屋顶和防水涂料的聚合物补强沥青中的应用

[0161] 将如实施例1制备的干燥的、无凝胶的递变三嵌段共聚物TTC 1(表1)用作屋顶和防水涂料应用中的沥青改性剂或沥青补强剂。为此,通过热混合方法,按照实施例2中描述的步骤和测试方法将88份AC-20沥青(由PEMEX提供)和12份TTC 1聚合物配制在一起。下表4中给出结果,并显示出TTC 1补强的沥青比未改性的沥青和使用对照物1改性的沥青增强的性能。

[0162] 表4

[0163] TTC在用于屋顶和防水涂料的沥青补强中的性能

沥青	改性剂	改性剂(%)	$T_{RBSP}$ (°C)	在 25°C 的渗透性 (dmm)	在 135°C 的 Brookfield 粘度 (cP)	在 160°C 的 Brookfield 粘度 (cP)
AC-20	无	0	52	86	582	--
AC-20	对照物1	12	79	48	10950	3750
AC-20	TTC 1	12	82	51	9762	3162

[0165] 从表4可见,其结果显示当使用对照物1和TTC 1改性剂配制沥青时相对于纯AC-20 (PG 64-22) 沥青的性质的显著改进。具体地,使用TTC 1改性的沥青证实在135°C和160°C显著更低的粘度和较高的软化点温度。

[0166] 实施例5

[0167] 在用于屋顶和防水涂料的聚合物补强沥青中的应用

[0168] 将如实施例1制备的干燥的、无凝胶的递变三嵌段共聚物TTC 1(表1)用作屋顶和防水涂料应用中的沥青改性剂或沥青补强剂。为此,通过热混合方法,按照实施例3中描述的步骤和测试方法将88份Redaspol 90沥青(由Repsol-YPF提供)和12份TTC 1聚合物配制在一起。下表5中给出结果,并显示出TTC 1补强的沥青比未改性的沥青和使用对照物1改性的沥青增强的性能。

[0169] 表5

[0170] TTC在用于屋顶和防水涂料的沥青补强中的性能

沥青	改性剂	改性剂(%)	$T_{RBSP}$ (°C)	在 25°C 的渗透性 (dmm)	在 160°C 的 Brookfield 粘度 (cP)
Redaspol 90	无	0	49	90	80
Redaspol 90	对照物1	12	66	96	1662
Redaspol 90	TTC 1	12	68	73	1470

[0172] 从表5可见,其结果显示当使用对照物1和TTC 1改性剂配制沥青时相对于纯Redaspol 90沥青的性质的显著改进。具体地,使用TTC 1改性的沥青证实在160°C显著更低的粘度、较低的渗透性和较高的软化点温度。

[0173] 实施例6

[0174] 在压敏粘合剂、热熔粘合剂和热熔压敏粘合剂中的应用

[0175] 将如实施例1制备的干燥的、无凝胶的递变三嵌段共聚物TTC 1(表1)用于压敏粘合剂 (PSA) 和热熔粘合剂 (HMA) 配制物中。通过热混合方法,使用螺旋桨式混合器制备粘合

剂配制物。首先,在氮气气氛中将特定份数的环烷型增塑剂(15-30重量%)、增粘树脂(40-60重量%)和抗氧化剂(0.5-2.0重量%)加热至135℃以软化增粘剂。在该阶段中采用非常慢的搅拌以避免过热和氧化。一旦增粘剂软化,将温度设定在155℃,并将搅拌速度升至300RPM,并保持30分钟。当达到155℃时,以约15g/min的速率逐渐加入特定份数的递变三嵌段共聚物和其他的聚合物(15-30重量%),并将混合器的速度逐渐升至750RPM。在该最后阶段,升温并将温度控制在 $172.5 \pm 2.5$ ℃。混合保持120分钟以有效且彻底的分散聚合物。使所得粘合剂在室温下冷却。

[0176] 使用15重量%的环烷型增塑剂(SHELLFLEX 6371)、55重量%的增粘树脂(C5烃树脂 $T_{RBSP}=98^\circ\text{C}$ )、0.6重量%的抗氧化剂(Irganox 1010)和29.4重量%的总聚合物配制粘合剂共混物。总聚合物由作为改性剂的递变三嵌段共聚物或对照物1以35/65的比例与作为基础聚合物的市售的SIS嵌段共聚物组合构成。

[0177] 通过Brookfield粘度、环球法软化点、拉伸、环形快粘(loop tack)、剥离、剪切方法测试粘合剂配制物的性能。根据ASTM D1084/D2556测试150°、160°和177℃的Brookfield粘度。根据ASTM D36测试环球法软化点温度( $T_{RBSP}$ )。根据PSTC-5测试23℃的环形快粘性。在23℃根据PSTC-1和ASTMD3654测试剥离和剪切强度。通过使用Instron Universal Testing Machine,型号5564测试23℃的拉伸强度。与仅包含基础聚合物的合适的未改性的对照共混物相比,使用递变三嵌段共聚物TTC 1或对照物1改性的粘合剂共混物的性能示于下表6。

[0178] 表6

[0179] TTC在压敏粘合剂中的性能

粘合剂名称	基础聚合物	改性剂	在 150℃的 Brookfield 粘度 (cP)	在 160℃的 Brookfield 粘度 (cP)	在 177℃的 Brookfield 粘度 (cP)	$T_{RBSP}$ (°C)	拉伸强度 (kgf/cm <sup>2</sup> )	环形快粘性 (lb-in)	剥离强度 (lb-in)	剪切强度 (min)
对照共混物	SIS	无	49125	23400	9360	103.5	2.4	9.3	9.9	52
A1	SIS	对照物1	35620	17875	8158	95.5	3.6	8.6	9.9	90
A2	SIS	TTC 1	36972	18375	8242	97	3.9	8.6	10.0	130

[0181] 在表6中,当使用对照物1或TTC 1改性剂配制粘合剂共混物时,粘合剂A1和A2显示出相对于对照共混物的性能的显著改进,特别在内聚强度上。具体地,使用TTC 1或对照物1改性的粘合剂共混物显示在150、160-177℃显著较低的粘度、较高的拉伸强度和较高的剪切强度。更具体地,当与对照物1对比时,使用递变三嵌段共聚物TTC 1改性的粘合剂共混物显示出更好的性能,特别在剪切强度上。

[0182] 实施例7

[0183] 在压敏粘合剂、热熔粘合剂和热熔压敏粘合剂中的应用

[0184] 将如实施例1制备的干燥的、无凝胶的递变三嵌段共聚物TTC 1、3和5(表1)用于压敏粘合剂(PSA)和热熔粘合剂(HMA)配制物中。按照实施例6描述的步骤和测试方法,通过热混合方法制备粘合剂配制物。

[0185] 使用24重量%的环烷型增塑剂(SHELLFLEX 6371)、50重量%的增粘树脂(苯乙烯化的聚萘烯树脂, $T_{RBSP}=108^\circ\text{C}$ )、1.0重量%的抗氧化剂(Irganox 1330/Irganox 168)和25重量%的总聚合物配制粘合剂共混物。总聚合物由作为改性剂的递变三嵌段共聚物或对照物1以66.5/33.5比例与作为基础聚合物的市售的SBS嵌段共聚物构成。使用递变三嵌段共聚物TTC 1或对照物1改性的粘合剂共混物的性能示于下表7。

[0186] 表7

[0187] TTC在压敏粘合剂中的性能

粘合剂名称	基础聚合物	改性剂	在 150°C 的 Brookfield 粘度 (cP)	在 160°C 的 Brookfield 粘度 (cP)	在 177°C 的 Brookfield 粘度 (cP)	T <sub>RBSP</sub> (°C)	拉伸强度 (kgf/cm <sup>2</sup> )	环形快粘性 (lb-in)	剥离强度 (lb-in)
A3	SBS	对照物1	7000	5100	3275	70.2	1.1	8.0	5.8
A4	SBS	TTC 1	6025	4265	2661	71.4	0.93	7.2	7.7

[0189] 在表7中,使用TTC 1配制的粘合剂A4显示出相对于使用对照物1配制的粘合剂3的性能的显著改进。具体地,使用TTC 1改性的粘合剂共混物显示出在150、160-177°C显著较低的粘度、略高的环球法软化点温度和较高的剥离强度。

[0190] 实施例8

[0191] 在压敏粘合剂、热熔粘合剂和热熔压敏粘合剂中的应用

[0192] 将如实施例1制备的干燥的、无凝胶的递变三嵌段共聚物TTC 1、3和5(表1)用于压敏粘合剂(PSA)和热熔粘合剂(HMA)配制物中。按照实施例6描述的步骤和测试方法,通过热混合方法制备粘合剂配制物。

[0193] 使用24重量%的环烷型增塑剂(SHELLFLEX 6371)、50重量%的增粘树脂(苯乙烯化的聚萘烯树脂, T<sub>RBSP</sub>=108°C)、1.0重量%的抗氧化剂(Irganox 1330/Irgafos 168)和25重量%的递变三嵌段共聚物或对照物1配制粘合剂共混物。使用递变三嵌段共聚物TTC 1、3或5和对照物1改性的粘合剂共混物的性能示于下表8。

[0194] 表8

[0195] TTC在压敏粘合剂中的性能

粘合剂名称	改性剂	在 150°C 的 Brookfield 粘度 (cP)	在 160°C 的 Brookfield 粘度 (cP)	在 177°C 的 Brookfield 粘度 (cP)	T <sub>RBSP</sub> (°C)	拉伸强度 (kgf/cm <sup>2</sup> )	伸长率(%)
A5	对照物1	7375	5294	3414	56.7	--	--
A6	TTC 1	5656	3946	2420	57.1	--	--
A7	TTC 3	9370	6393	3683	70.2	0.32	2033
A8	TTC 5	7742	5222	2906	70.3	0.11	2033

[0197] 在表8中,使用TTC 1、3和5配制的粘合剂共混物A6、A7和A8显示出比使用对照物1配制的粘合剂A5的性能的显著改进。具体地,使用TTC 1改性的粘合剂共混物A6显示出在150、160和177°C显著较低的粘度、和略高的环球法软化点温度(T<sub>RBSP</sub>)。更具体地,使用TTC 3改性的粘合剂共混物A7相对于使用对照物1改性的粘合剂共混物5显示出性能中的不同平衡,高得多的环球法软化点温度(T<sub>RBSP</sub>)和在177°C相似的粘度。甚至更具体地,使用TTC 5改性的粘合剂共混物A8相对于使用对照物1改性的粘合剂共混物A5显示出性能的更好平衡、高得多的环球法软化点温度(T<sub>RBSP</sub>)和在177°C较低的粘度。

[0198] 实施例9

[0199] 在非压敏粘合剂、热熔粘合剂和热熔非压敏粘合剂中的应用

[0200] 将如实施例1制备的干燥的、无凝胶的递变三嵌段共聚物TTC 1和5(表1)用于非压敏粘合剂(PSA)和热熔粘合剂(HMA)配制物中。按照实施例6描述的步骤和测试方法,通过热混合方法制备粘合剂配制物。

[0201] 使用27重量%的石蜡增塑剂、43重量%的增粘树脂(苯乙烯化的聚萘烯树脂, T<sub>RBSP</sub>=108°C)、1.0重量%的抗氧化剂(Irganox 1330/Irgafos 168)和29重量%的递变三嵌段共聚物或对照物1配制粘合剂共混物。相对于使用对照物1改性的粘合剂共混物A9,使用递变三嵌段共聚物TTC 1或5分别改性的粘合剂共混物A10和A11的性能示于下表9。

[0202] 表9 TTC在非压敏粘合剂中的性能

粘合剂名称	改性剂	在 150℃的 Brookfield 粘度 (cP)	在 160℃的 Brookfield 粘度 (cP)	在 177℃的 Brookfield 粘度 (cP)	T <sub>RBSP</sub> (°C)	拉伸强度 (kgf/cm <sup>2</sup> )	伸长率 (%)
A9	对照物1	4196	3293	2243	64.5	0.81	214
A10	TTC 1	4900	3310	2126	59.0	--	--
A11	TTC 5	11925	9360	2606	66.2	18.0	183

[0203]