

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **035569**

(13) **B1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2020.07.08

(21) Номер заявки
201890067

(22) Дата подачи заявки
2016.07.15

(51) Int. Cl. **C08F 8/04** (2006.01)
C08L 53/02 (2006.01)
C08L 95/00 (2006.01)
C09J 7/02 (2006.01)
C09J 11/06 (2006.01)
C09J 11/08 (2006.01)
C09J 153/02 (2006.01)
C09J 195/00 (2006.01)

(54) ЧАСТИЧНО ГИДРИРОВАННЫЙ БЛОК-СОПОЛИМЕР, КЛЕЙКАЯ АДГЕЗИВНАЯ КОМПОЗИЦИЯ, КЛЕЙКАЯ АДГЕЗИВНАЯ ЛЕНТА, ЭТИКЕТКА, МОДИФИЦИРОВАННАЯ АСФАЛЬТОВАЯ КОМПОЗИЦИЯ, МОДИФИЦИРОВАННАЯ АСФАЛЬТОВАЯ СМЕСЬ И КОМПОЗИЦИЯ СВЯЗУЮЩЕГО ДЛЯ ДОРОЖНОГО ПОКРЫТИЯ

(31) 2015-142436

(32) 2015.07.16

(33) JP

(43) 2018.08.31

(86) PCT/JP2016/070952

(87) WO 2017/010562 2017.01.19

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
АСАХИ КАСЕИ КАБУСИКИ КАЙСЯ
(JP)

(72) Изобретатель:
Камеда Инпэи, Араки Йосифуми (JP)

(74) Представитель:
Медведев В.Н. (RU)

(56) JP-A-8109219
JP-A-9510498
JP-A-7157738
JP-A-2011246648
ALLEN, N.S. et al., Influence of ozone on styrene-ethylene-butylene-styrene (SEBS) copolymer, Polymer Degradation and Stability, 2003, 79, 297-307, ISSN:0141-3910

(57) Частично гидрированный блок-сополимер по настоящему изобретению включает полимерный блок (А), содержащий винилароматическое мономерное звено в качестве основного компонента; и полимерный блок (В), содержащий мономерное звено сопряженного диена, в котором в дифференциальном молекулярно-массовом распределении (В) продукта деструкции частично гидрированного блок-сополимера, полученного методом деструкции под действием озона, распределение степени гидрирования Н, которое устанавливают по высоте максимального пика в области молекулярной массы 800 или больше и 3000 или меньше, составляет от 0,01 до 0,5.

B1

035569

035569

B1

Область техники

Настоящее изобретение относится к частично гидрированному блок-сополимеру, клейкой адгезивной композиции, клейкой адгезивной ленте, этикетке, модифицированной асфальтовой композиции, модифицированной асфальтовой смеси и к композиции связующего для дорожного покрытия.

Уровень техники

Блок-сополимеры широко используют для клейких адгезивных композиций, асфальтовых композиций, композиций связующего для дорожного покрытия и т.д.

В последние годы термопластичные клейкие адгезивные композиции стали широко использовать в качестве клейких адгезивных композиций с точки зрения снижения загрязнения окружающей среды и улучшения условий работы. Как правило, термопластичные клейкие адгезивные композиции содержат блок-сополимер. Примеры такого блок-сополимера включают блок-сополимер, содержащий винилароматическое мономерное звено и мономерное звено сопряженного диена.

Например, в патентных документах 1 и 2 описаны клейкие адгезивные композиции, в которых используют в качестве блок-сополимера триблок-сополимер и диблок-сополимер стирола и бутадиена.

Патентный документ 3 описывает клейкую адгезивную композицию, в которой используют гидрированный блок-сополимер стирола и бутадиена. В примерах и сравнительных примерах патентного документа 3 описаны клейкие адгезивные композиции, которые содержат гидрированный блок-сополимер стирола и бутадиена, придающий клейкость агент и масло в различных соотношениях компонентов в смеси.

Патентный документ 4 описывает клейкую адгезивную композицию, содержащую блок-сополимер стирола и бутадиена и придающую клейкость смолу, в которой в качестве блок-сополимера стирола и бутадиена клейкая адгезивная композиция содержит частично гидрированный блок-сополимер и негидрированный блок-сополимер в комбинации; и описана клейкая адгезивная композиция, содержащая частично гидрированный блок-сополимер и полностью гидрированный блок-сополимер в комбинации.

С другой стороны, в области техники, связанной с асфальтовыми композициями, модифицированными асфальтовыми композициями, которые получают путем добавления к асфальтовой композиции различного рода блок-сополимера в качестве модифицирующего агента, широко используют для того, чтобы придавать асфальтовой композиции характеристики в зависимости от применения асфальтовой композиции, например для дорожного покрытия, шумоизолирующей обшивки, асфальтового кровельного материала и т.д. В качестве блок-сополимера, используемого для такого модифицирующего агента, например, используют блок-сополимер, содержащий мономерное звено сопряженного диена и винилароматическое мономерное звено.

Например, патентные документы 5-7 описывают модифицированную асфальтовую композицию, содержащую гидрированный блок-полимер, полученный сополимеризацией мономера сопряженного диена и винилароматического мономера.

Кроме того, композиция связующего для дорожного покрытия может быть нанесена в виде покрытия на дорожное полотно тротуаров, проезжей части, парков и т.д. из конструктивных соображений, для уточнения разграничений, для дорожной разметки, предупреждения скольжения и т.д. Композиции связующего для дорожного покрытия обычно содержат придающую клейкость смолу и масло и снабжены цветом за счет дополнительного включения красящего вещества, такого как пигмент.

Например, патентный документ 8 описывает цветную композицию связующего для дорожного покрытия, полученную путем нагревания и смешения неароматического тяжелого минерального масла, нефтяной смолы, термопластичного эластомера, этиленового сополимера и ингибитора расслоения типа биполярного полимерного соединения.

Список цитирования

Патентная литература.

Патентный документ 1: выложенная заявка на патент Японии № 64-81877;

патентный документ 2: выложенная заявка на патент Японии № 61-278578;

патентный документ 3: WO 2001/85818 A;

патентный документ 4: выложенная заявка на патент Японии № 7-157738;

патентный документ 5: выложенная заявка на патент Японии № 2005-126485;

патентный документ 6: публикация заявки на патент США № 2003/0149140;

патентный документ 7: выложенная заявка на патент Японии № 2012-246378;

патентный документ 8: патент Японии № 5059595.

Сущность изобретения

Техническая задача

Клейкие адгезивные композиции должны иметь высокую клейкость, высокую конфекционную клейкость, высокую удерживающую силу клейкости, высокую устойчивость к изменению цвета при нагревании во время производства клейкой адгезивной композиции и т.д. Кроме того, модифицированные асфальтовые композиции должны иметь высокую температуру размягчения, высокую растяжимость при низкой температуре, низкую вязкость расплава, высокую устойчивость к колееобразованию, прекрасные свойства при изгибе при низкой температуре, высокую теплостойкость во время хранения модифициро-

ванной асфальтовой композиции и т.д. Кроме того, композиции связующего для дорожного покрытия должны иметь высокую температуру размягчения, высокую растяжимость при низкой температуре, низкую вязкость расплава, высокую устойчивость к колееобразованию, высокую теплостойкость во время хранения композиции связующего для дорожного покрытия, высокую устойчивость к изменению цвета во время производства композиции связующего для дорожного покрытия и т.д. Однако технические приемы, описанные в патентных документах 1-8, не способны в достаточной степени удовлетворить такие требования.

Настоящее изобретение задумано с учетом проблем обычного уровня техники, описанного выше, и цель настоящего изобретения состоит в разработке частично гидрированного блок-сополимера, способного придавать различные полезные физические свойства, когда его используют, например, в клейкой адгезивной композиции, модифицированной асфальтовой композиции или композиции связующего для дорожного покрытия. Кроме того, цель настоящего изобретения состоит в разработке клейкой адгезивной композиции, клейкой адгезивной ленты, этикетки, модифицированной асфальтовой композиции, модифицированной асфальтовой смеси и композиции связующего для дорожного покрытия, которые содержат указанный выше частично гидрированный блок-сополимер.

Решение задачи

Заявители провели тщательные исследования для решения задач, описанных выше. В результате заявители установили, что частично гидрированный блок-сополимер, имеющий определенное распределение степени гидрирования, может решить описанные выше задачи, и, таким образом, реализовали настоящее изобретение.

Настоящее изобретение представлено ниже.

[1] Частично гидрированный блок-сополимер, содержащий полимерный блок (А), содержащий винилароматическое мономерное звено в качестве основного компонента; и полимерный блок (В), содержащий мономерное звено сопряженного диена, в котором в дифференциальном молекулярно-массовом распределении (В) продукта деструкции частично гидрированного блок-сополимера, полученного методом деструкции под действием озона, распределение степени гидрирования H_1 , которое устанавливают по высоте максимального пика в области молекулярной массы 800 или больше и 3000 или меньше, составляет от 0,01 до 0,5.

[2] Частично гидрированный блок-сополимер по п.[1], в котором в дифференциальном молекулярно-массовом распределении (D), полученном путем вычитания из дифференциального молекулярно-массового распределения (В) дифференциального молекулярно-массового распределения (С) продукта деструкции частично гидрированного блок-сополимера, полученного методом деструкции под действием осмиевой кислоты, распределение степени гидрирования H_2 , которое устанавливают по высоте максимального пика из расчета на общую площадь в области молекулярной массы 200 или больше и 1000000 или меньше, составляет от 0,001 до 0,007.

[3] Частично гидрированный блок-сополимер по п.[1] или [2], в котором частично гидрированный блок-сополимер имеет степень гидрирования 95 мол.% или меньше из расчета на общее число молей мономерного звена сопряженного диена.

[4] Частично гидрированный блок-сополимер по любому из пп.[1]-[3], в котором частично гидрированный блок-сополимер имеет степень гидрирования 10 мол.% или больше из расчета на общее число молей мономерного звена сопряженного диена.

[5] Частично гидрированный блок-сополимер по любому из пп.[1]-[4], в котором соотношение L_2/L_1 составляет меньше чем 0,02, где

L_1 представляет собой длину перпендикуляра L , прочерченного к базовой линии от вершины пика, который представляет собой пик в дифференциальном молекулярно-массовом распределении (А) частично гидрированного полимера и который соответствует компоненту с максимальной молекулярной массой, и

L_2 представляет собой расстояние на перпендикуляре L между базовой линией и пересечением, где дифференциальное молекулярно-массовое распределение (В) пересекает перпендикуляр L , когда дифференциальное молекулярно-массовое распределение (В) накладывают на дифференциальное молекулярно-массовое распределение (А).

[6] Частично гидрированный блок-сополимер по любому из пп.[1]-[5], в котором частично гидрированный блок-сополимер имеет содержание винилароматических мономерных звеньев от 10 до 60 мас.%.

[7] Частично гидрированный блок-сополимер по любому из пп.[1]-[6], в котором частично гидрированный блок-сополимер содержит частично гидрированный блок-сополимер (d_1), содержащий один полимерный блок (А1), содержащий винилароматическое мономерное звено в качестве основного компонента; и один полимерный блок (В1), содержащий мономерное звено сопряженного диена в качестве основного компонента.

[8] Частично гидрированный блок-сополимер по п.[7], в котором содержание частично гидрированного блок-сополимера (d_1) составляет от 20 до 80 мас.% из расчета 100 мас.% частично гидрированного блок-сополимера.

[9] Частично гидрированный блок-сополимер по п.[7] или [8], в котором частично гидрированный

блок-сополимер содержит частично гидрированный блок-сополимер (g1), имеющий радиальную структуру.

[10] Клейкая адгезивная композиция, содержащая 100 мас.ч. частично гидрированного блок-сополимера по любому из пп.[1] или [9] и от 20 до 400 мас.ч. придающей клейкость смолы.

[11] Клейкая адгезивная лента, содержащая клейкую адгезивную композицию по п.[10].

[12] Этикетка, содержащая клейкую адгезивную композицию по п.[10].

[13] Частично гидрированный блок-сополимер по пп.[1]-[6], в котором частично гидрированный блок-сополимер содержит частично гидрированный блок-сополимер (d2), содержащий полимерный блок (A), содержащий винилароматическое мономерное звено в качестве основного компонента; и сополимерный блок (B2), содержащий мономерное звено сопряженного диена и винилароматическое мономерное звено.

[14] Частично гидрированный блок-сополимер по п.[13], в котором частично гидрированный блок-сополимер имеет средневесовую молекулярную массу (Mw) от 100000 до 500000.

[15] Частично гидрированный блок-сополимер по п.[13] или [14], в котором температура пика тангенса угла потерь ($\tan \delta$), полученная путем измерения динамических вязкоупругих свойств, частично гидрированного блок-сополимера составляет -50°C или больше и -5°C или меньше.

[16] Частично гидрированный блок-сополимер по любому из пп.[13]-[15], в котором температура пика тангенса угла потерь ($\tan \delta$), полученная путем измерения динамических вязкоупругих свойств, частично гидрированного блок-сополимера составляет -50°C или больше и -5°C или меньше, и значение высоты пика составляет больше чем 0,7 и 1,6 или меньше.

[17] Модифицированная асфальтовая композиция, содержащая 1 мас.ч. или больше и 20 мас.ч. или меньше частично гидрированного блок-сополимера по любому из пп.[1]-[6] и [13]-[16] из расчета на 100 мас.ч. асфальта.

[18] Модифицированная асфальтовая смесь, содержащая модифицированную асфальтовую композицию по п.[17] и наполнитель.

[19] Композиция связующего для дорожного покрытия, содержащая

от 20 до 70 мас.% придающей клейкость смолы;

от 20 до 70 мас.% масла и

от 2 до 15 мас.% частично гидрированного блок-сополимера по любому из пп.[1]-[6] и [13]-[16].

Положительный эффект изобретения

Частично гидрированный блок-сополимер настоящего изобретения обладает способностью придавать различные полезные физические свойства при использовании, например, в клейкой адгезивной композиции, модифицированной асфальтовой композиции или композиции связующего для дорожного покрытия. Говоря точнее, могут быть получены клейкая адгезивная композиция, модифицированная асфальтовая композиция и композиция связующего для дорожного покрытия, которые имеют полезные физические свойства.

Краткое описание чертежей

Фиг. 1 иллюстрирует график, показывающий результаты измерения молекулярно-массового распределения частично гидрированного блок-сополимера Q-1, полученного в примере.

Фиг. 2 иллюстрирует график, демонстрирующий увеличенную часть фиг. 1, чтобы показать L2.

Фиг. 3 иллюстрирует график, показывающий результаты измерения молекулярно-массового распределения частично гидрированного блок-сополимера Q-2, полученного в примере.

Описание вариантов осуществления

Ниже подробно описан вариант осуществления для выполнения настоящего изобретения (здесь и далее называемый "настоящим вариантом осуществления"). Настоящее изобретение не ограничено представленными ниже вариантами осуществления, и различные модификации могут быть выполнены в рамках объема настоящего изобретения с целью реализации изобретения.

Частично гидрированный блок-сополимер.

Частично гидрированный блок-сополимер по настоящему варианту осуществления содержит полимерный блок (A), содержащий винилароматическое мономерное звено в качестве основного компонента; и полимерный блок (B), содержащий мономерное звено сопряженного диена. В дифференциальном молекулярно-массовом распределении (B) продукта деструкции частично гидрированного блок-сополимера, полученного методом деструкции под действием озона, распределение степени гидрирования H, которое устанавливают по высоте максимального пика в области молекулярной массы 800 или больше и 3000 или меньше, составляет от 0,01 до 0,5. Имея описанную выше конфигурацию, частично гидрированный блок-сополимер по настоящему варианту осуществления обладает способностью придавать различные полезные физические свойства, когда его используют, например, в качестве клейкой адгезивной композиции, модифицированной асфальтовой композиции и композиции связующего для дорожного покрытия. Говоря точнее, при использовании в качестве клейкой адгезивной композиции клейкая адгезивная композиция имеет прекрасную устойчивость к изменению цвета при нагревании во время производства, высокую клейкость, высокую конфекционную клейкость и высокую удерживающую силу

клеякости. Кроме того, при использовании в качестве модифицированной асфальтовой композиции модифицированная асфальтовая композиция имеет прекрасную теплостойкость во время хранения, высокую температуру размягчения, высокую растяжимость при низкой температуре, низкую вязкость расплава, высокую устойчивость к колееобразованию и прекрасные свойства при изгибе при низкой температуре. Кроме того, при использовании в качестве композиции связующего для дорожного покрытия композиция связующего для дорожного покрытия имеет прекрасную устойчивость к изменению цвета при нагревании во время производства, прекрасную теплостойкость во время хранения, высокую температуру размягчения, высокую растяжимость при низкой температуре, низкую вязкость расплава и высокую устойчивость к колееобразованию.

В настоящем варианте осуществления "распределение степени гидрирования Н" представляет собой показатель распределения степени гидрирования частично гидрированного блок-сополимера. Распределение степени гидрирования Н может быть рассчитано следующим образом.

"Н" означает высоту максимального пика в области молекулярной массы 800 или больше и 3000 или меньше в дифференциальном молекулярно-массовом распределении (В) продукта деструкции частично гидрированного блок-сополимера, полученного методом деструкции под действием озона.

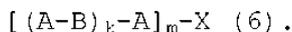
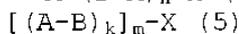
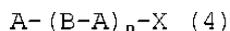
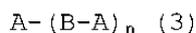
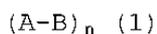
Величина Н представляет собой показатель распределения степени гидрирования для молекулярной массы 800 или больше и 3000 или меньше. Чем ниже значение Н, тем шире распределение степени гидрирования. В соответствии с исследованиями заявителей распределение степени гидрирования для молекулярной массы 800 или больше и 3000 или меньше оказывает влияние на физические свойства клейкой адгезивной композиции, модифицированной асфальтовой композиции и композиции связующего для дорожного покрытия. Измерение дифференциального молекулярно-массового распределения с помощью метода деструкции под действием озона может быть проведено с использованием метода, описанного в примерах, которые представлены ниже.

Распределение степени гидрирования Н частично гидрированного блок-сополимера может составлять 0,01 или больше и 0,5 или меньше, предпочтительно 0,05 или больше и 0,45 или меньше и более предпочтительно 0,1 или больше и 0,4 или меньше. Следует отметить, что распределение степени гидрирования Н может быть скорректировано, например, за счет многоступенчатого добавления полярного соединения или разупорядочивающего агента на стадии полимеризации (описанной ниже), с помощью непрерывного способа гидрирования, в котором на стадии гидрирования размещено множество входных отверстий в реактор для полимера, за счет регулирования времени пребывания и условий перемешивания во время непрерывного гидрирования и за счет подмешивания частично гидрированного блок-сополимера.

В результате тщательного исследования установлено, что когда распределение степени гидрирования Н частично гидрированного блок-сополимера составляет 0,01 или больше и 0,5 или меньше, могут быть улучшены конфекционная клейкость, клейкость, удерживающая сила клейкости и устойчивость к изменению цвета при нагревании во время производства клейкой адгезивной композиции, могут быть улучшены температура размягчения, растяжимость при низкой температуре, вязкость расплава, устойчивость к колееобразованию, свойства при изгибе при низкой температуре и теплостойкость во время хранения модифицированной асфальтовой композиции и могут быть улучшены температура размягчения, растяжимость при низкой температуре, вязкость расплава, устойчивость к колееобразованию, теплостойкость во время хранения и устойчивость к изменению цвета при нагревании во время производства композиции связующего для дорожного покрытия. Причиной этого, как считают, хотя и без ограничения, является тот факт, что широкое распределение степени гидрирования обеспечивает более широкий параметр растворимости среднего блока и улучшает совместимость с разнообразными смешиваемыми агентами.

В настоящем описании звенья, образующие блок-сополимер, называют "... мономерными звеньями". При описании материалов полимера термин "звено" опускают и материалы называют просто "... мономером". Кроме того, в настоящем описании выражение "содержащий ... в качестве основного компонента" означает, что содержание заданного мономерного звена составляет 70 мас.% или больше от блока. В случае полимерного блока, содержащего винилароматическое мономерное звено в качестве основного компонента, содержание заданного мономерного звена может составлять 70 мас.% или больше, предпочтительно 80 мас.% или больше и более предпочтительно 90 мас.% или больше. Кроме того, в настоящем описании выражение "мономер сопряженного диена" включает мономеры сопряженного диена, которые были гидрированы.

В настоящем варианте осуществления примеры предварительно гидрированной структуры частично гидрированного блок-сополимера включают, но без особенного ограничения ими, структуры, представленные приведенными ниже формулами (1)-(6)



В приведенных выше формулах (1)-(6) А означает полимерный блок, содержащий винилароматическое мономерное звено в качестве основного компонента, В означает полимерный блок, содержащий мономерное звено сопряженного диена, Х означает остаток сочетающего агента или остаток инициаторов полимеризации, таких как полифункциональное литийорганическое соединение, m, n и k, каждый, означает целое число 1 или выше и предпочтительно целое число от 1 до 5.

Когда в блок-сополимере до гидрирования существует множество полимерных блоков (А) и (В), то полимерные блоки могут иметь одинаковую структуру, например молекулярную массу и состав, или могут иметь разную структуру. Частично гидрированный блок-сополимер также может представлять собой смесь соединяющей формы, в которой Х представляет собой остаток сочетающего агента; и несоединяющей формы, в которой Х отсутствует или представляет собой остаток инициатора полимеризации. Нет необходимости в том, чтобы пограничный или концевой фрагмент каждого блока был однозначно охарактеризован. Например, может присутствовать сополимерный блок винилароматического мономерного звена и мономерного звена сопряженного диена.

Распределение винилароматического мономерного звена в полимерном блоке (А), содержащем винилароматическое мономерное звено в качестве основного компонента, и в полимерном блоке (В), содержащем мономерное звено сопряженного диена, особенно не ограничено и может представлять собой равномерное распределение или может представлять собой сужающееся к окончанию, ступенчатое, выпуклое или вогнутое распределение. В полимерном блоке может присутствовать кристаллическая часть. В полимерном блоке (А), содержащем винилароматическое мономерное звено в качестве основного компонента, может сосуществовать множество сегментов, каждый из которых имеет разное содержание винилароматического мономерного звена.

Примеры мономерного звена сопряженного диена включают, но особенно не ограничиваются ими, мономерное звено сопряженного диена, полученное из 1,3-бутадиена, 2-метил-1,3-бутадиена (изопрена), 2,3-диметил-1,3-бутадиена, 1,3-пентадиена, 2-метил-1,3-пентадиена и 1,3-гексадиена. Из них мономерное звено сопряженного диена, полученное из 1,3-бутадиена и изопрена, является предпочтительным. Мономерное звено сопряженного диена, полученное из 1,3-бутадиена, является более предпочтительным. Один тип мономерного звена сопряженного диена может быть использован отдельно, или два или больше типов мономерного звена сопряженного диена могут быть использованы в комбинации.

Примеры винилароматического мономерного звена включают, но особенно не ограничиваются ими, винилароматическое мономерное звено, полученное из стирола, α -метилстирола, п-метилстирола, дивинилбензола, 1,1-дифенилэтилена, N,N-диметил-п-аминоэтил-стирола и N,N-диэтил-п-аминоэтилстирола. Из них с точки зрения экономики винилароматическое мономерное звено, полученное из стирола, предпочтительно. Один тип винилароматического мономерного звена может быть использован отдельно, или два или несколько типов винилароматического мономерного звена могут быть использованы в комбинации.

В настоящем варианте осуществления "частично гидрированный" означает, что степень гидрирования сопряженного диена составляет больше чем 0 мол.% и 97 мол.% или меньше из расчета на общее число молей мономерного звена сопряженного диена. Степень гидрирования частично гидрированного блок-сополимера может иметь любое значение в пределах этого интервала.

В настоящем варианте осуществления с точки зрения вязкости клейкой адгезивной композиции, модифицированной асфальтовой композицией и композиции связующего для дорожного покрытия верхняя граница степени гидрирования частично гидрированного блок-сополимера составляет из расчета на общее число молей мономерного звена сопряженного диена предпочтительно 95 мол.% или меньше, более предпочтительно 93 мол.% или меньше и даже более предпочтительно 90 мол.% или меньше.

В настоящем варианте осуществления с точки зрения теплостойкости клейкой адгезивной композиции, модифицированной асфальтовой композицией и композиции связующего для дорожного покрытия нижняя граница степени гидрирования частично гидрированного блок-сополимера составляет из расчета на общее число молей мономерного звена сопряженного диена предпочтительно 10 мол.% или больше, более предпочтительно 15 мол.% или больше и даже более предпочтительно 20 мол.% или больше.

Степень гидрирования частично гидрированного блок-сополимера может быть скорректирована путем регулирования уровня гидрирования и времени реакции гидрирования на стадии гидрирования, которая описана позднее. Кроме того, степень гидрирования может быть рассчитана с использованием метода, описанного в примерах, которые представлены ниже.

Кроме того, в дифференциальном молекулярно-массовом распределении (D), полученном путем

вычитания из дифференциального молекулярно-массового распределения (В) дифференциального молекулярно-массового распределения (С) продукта деструкции частично гидрированного блок-сополимера, полученного методом деструкции под действием осмиевой кислоты, распределение степени гидрирования H_2 , которое устанавливают по высоте максимального пика из расчета на общую площадь в области молекулярной массы 200 или больше и 1000000 или меньше, составляет предпочтительно от 0,001 до 0,007.

Величина H_2 представляет собой показатель распределения степени гидрирования в области молекулярной массы 200 или больше и 1000000 или меньше. Чем меньше величина H_2 , тем шире распределение степени гидрирования в этой области молекулярной массы. Измерение молекулярно-массового распределения методом деструкции под действием озона и измерение молекулярно-массового распределения методом деструкции под действием осмиевой кислоты описаны в разделе "Примеры" настоящего описания.

" H_2 " представляет собой показатель распределения степени гидрирования и промежуточного статистического распределения стирола. Когда H_2 находится в интервале от 0,001 до 0,007, характеристики долговременной стабильности клейкой адгезивной композиции, модифицированной асфальтовой композиции и композиции связующего для дорожного покрытия, как правило, улучшаются. С той же точки зрения H_2 более предпочтительно составляет 0,001 или больше и 0,0055 или меньше и даже более предпочтительно 0,001 или больше и 0,004 или меньше. Распределение степени гидрирования H_2 может быть скорректировано, например, за счет способа непрерывного гидрирования и времени пребывания, условий перемешивания и смешения частично гидрированного блок-сополимера во время непрерывного гидрирования на стадии гидрирования (описано ниже).

Кроме того, если L_1 представляет собой длину перпендикуляра L , прочерченного к базовой линии от вершины пика, который представляет собой пик в дифференциальном молекулярно-массовом распределении (А) частично гидрированного блок-сополимера и который соответствует компоненту с максимальной молекулярной массой, и L_2 представляет собой расстояние на перпендикуляре L между базовой линией и пересечением, где дифференциальное молекулярно-массовое распределение (В) пересекает перпендикуляр L , когда дифференциальное молекулярно-массовое распределение (В) накладывают на дифференциальное молекулярно-массовое распределение (А), соотношение L_2/L_1 предпочтительно составляет меньше чем 0,02, более предпочтительно меньше чем 0,018 и даже более предпочтительно меньше чем 0,015.

Когда соотношение L_2/L_1 составляет меньше чем 0,02, это означает тот факт, что существует небольшое количество компонентов, имеющих степень гидрирования 100%, и означает не только то, что распределение степени гидрирования является широким, но также то, что существуют менее высоковязкие компоненты, и то, что баланс между вязкостью и различными другими физическими свойствами является прекрасным.

Дифференциальное молекулярно-массовое распределение (А) и дифференциальное молекулярно-массовое распределение (В) могут быть измерены с использованием метода, описанного в примерах, которые представлены позднее.

В настоящем варианте осуществления с точки зрения вязкости клейкой адгезивной композиции, модифицированной асфальтовой композиции и композиции связующего для дорожного покрытия содержание винилароматического мономерного звена в частично гидрированном блок-сополимере составляет предпочтительно от 10 до 60 мас.%, более предпочтительно от 13 до 58 мас.% и даже более предпочтительно от 15 до 55 мас.%.

Способ производства частично гидрированного блок-сополимера.

Способ производства частично гидрированного блок-сополимера особенно не ограничен. Частично гидрированный блок-сополимер может быть произведен, например, путем проведения стадии полимеризации для получения блок-сополимера, содержащего полимерный блок (А), содержащий винилароматическое мономерное звено в качестве основного компонента; и полимерный блок (В), содержащий мономерное звено сопряженного диена; путем полимеризации, по меньшей мере, мономера сопряженного диена и винилароматического мономера в углеводородном растворителе с использованием литиевого соединения в качестве инициатора полимеризации, путем проведения после стадии полимеризации стадии для гидрирования части двойных связей в мономерном звене сопряженного диена полученного блок-сополимера, полученного на стадии полимеризации, и затем путем проведения стадии удаления растворителя для удаления растворителя из раствора, содержащего полученный частично гидрированный блок-сополимер.

Проведение стадии гидрирования после стадии полимеризации на основе непрерывного способа (здесь и далее называемого "непрерывным гидрированием"), размещение множества входных отверстий для полимера, который подают в реактор во время непрерывного гидрирования, регулирование времени пребывания и условий перемешивания и смешения с частично гидрированным блок-сополимером в каждом случае облегчает доведение распределения степени гидрирования H до 0,01 или больше и 0,5 или меньше, распределение степени гидрирования H_2 до 0,001 или больше и 0,007 или меньше и соотношения L_2/L_1 меньше чем до 0,02.

Расположение множества входных отверстий для полимера, подаваемого в реактор во время непрерывного гидрирования, особенно не ограничено. Например, множество входных отверстий может быть расположено так, чтобы 80% всего количества полимера непрерывно подавать из верхней части реактора, 20% всего количества полимера непрерывно подавать из средней части реактора, и весь полимер после реакции гидрирования непрерывно выводить из нижней части реактора.

Время пребывания и условия перемешивания во время непрерывного гидрирования особенно не ограничены. Например, в состоянии, при котором давление водорода составляет предпочтительно от 0,1 до 5,0 МПа и более предпочтительно от 0,3 до 4,0 МПа, установление параметра времени пребывания предпочтительно от 5 мин до 3 ч и более предпочтительно от 10 мин до 2 ч облегчает доведение распределения степени гидрирования H до 0,01 или больше и 0,5 или меньше, распределения степени гидрирования H_2 до 0,001 или больше и 0,007 или меньше и соотношения L_2/L_1 меньше чем до 0,02. Кроме того, распределение степени гидрирования H может быть доведено до 0,01 или больше и 0,5 или меньше, распределение степени гидрирования H_2 может быть доведено до 0,001 или больше и 0,007 или меньше и соотношение L_2/L_1 может быть доведено меньше чем до 0,02 на основании количества и конфигурации перемешивающих лопастей. Следует отметить, что H и H_2 имеют тенденцию к росту и соотношение L_2/L_1 имеет тенденцию к понижению, когда давление водорода повышают и среднее время пребывания укорачивают. Следовательно, H и H_2 имеют тенденцию к уменьшению и соотношение L_2/L_1 имеет тенденцию к росту, когда давление водорода снижают и среднее время пребывания удлиняют.

Смесевые формы частично гидрированного блок-сополимера могут быть получены, но без особенного ограничения, путем изменения условий непрерывного гидрирования или путем проведения периодического гидрирования с получением частично гидрированного блок-сополимера, имеющего два или несколько распределений степени гидрирования, и затем путем смешения каждого из них во влажных или сухих условиях.

На стадии полимеризации, например, блок-сополимер может быть получен полимеризацией мономеров, включающих, по меньшей мере, мономер сопряженного диена и винилароматический мономер, в углеводородном растворителе с использованием литиевого соединения в качестве инициатора полимеризации.

Примеры углеводородного растворителя, который используют на стадии полимеризации, включают, но без особенного ограничения ими, алифатические углеводороды, такие как бутан, пентан, гексан, изопентан, гептан и октан; алициклические углеводороды, такие как циклопентан, метилциклопентан, циклогексан, метилциклогексан и этилциклогексан; и ароматические углеводороды, такие как бензол, толуол, этилбензол и ксилол. Они могут быть использованы по отдельности или при смешении двух или нескольких их типов.

Примеры литиевого соединения, используемого в качестве инициатора полимеризации на стадии полимеризации, включают, но без особенных ограничений ими, соединения, имеющие в молекуле один или несколько атомов лития, например органическое моноклассическое соединение, органическое дилитиевое соединение и органическое полилитиевое соединение. Примеры таких литийорганических соединений включают, но без особенных ограничений ими, этиллитий, *n*-пропиллитий, изопропиллитий, *n*-бутиллитий, втор-бутиллитий, трет-бутиллитий, гексаметилендилитий, бутаденилдилитий, изопренилдилитий и т.д. Они могут быть использованы по отдельности или в комбинации двух или нескольких из них.

Примеры мономера сопряженного диена включают, но без особенных ограничений ими, диолефины, имеющие пару сопряженных двойных связей, такие как 1,3-бутадиен, 2-метил-1,3-бутадиен (изопрен), 2,3-диметил-1,3-бутадиен, 1,3-пентадиен, 2-метил-1,3-пентадиен и 1,3-гексадиен. Из них 1,3-бутадиен и изопрен являются предпочтительными. С точки зрения механической прочности 1,3-бутадиен является более предпочтительным. Они могут быть использованы по отдельности или в комбинации двух или нескольких из них.

Примеры винилароматического мономера включают, но без особенного ограничения ими, винилароматические соединения, такие как стирол, α -метилстирол, *p*-метилстирол, дивинилбензол, 1,1-дифенилэтилен, *N,N*-диметил-*p*-аминоэтилстирол и *N,N*-диэтил-*p*-аминоэтилстирол. Из них с точки зрения экономики стирол является предпочтительным. Они могут быть использованы по отдельности или в комбинации двух или нескольких из них.

Помимо описанных выше мономеров сопряженного диена и винилароматических мономеров также могут быть использованы другие мономеры, способные к сополимеризации с мономерами сопряженного диена и винилароматическими мономерами.

На стадии полимеризации, чтобы, например, скорректировать степень полимеризации, скорректировать микроструктуру полимеризованного мономерного звена сопряженного диена (соотношение *cis*, *trans* и *винила*) и скорректировать реакционное соотношение мономера сопряженного диена и винилароматического мономера, также могут быть использованы полярное соединение или разупорядочивающий агент. Чтобы уменьшить распределение степени гидрирования H , распределение степени гидрирования H_2 и соотношение L_2/L_1 , предпочтительно добавлять полярное соединение или разупорядочивающий агент многоступенчато.

Примеры полярного соединения и разупорядочивающего агента включают, но без особых ограничений ими, простые эфиры, такие как тетрагидрофуран, диметилловый эфир диэтиленгликоля и дибутилловый эфир диэтиленгликоля; амины, такие как триэтиламин, N,N,N',N'-тетраметилэтилендиамин (здесь и далее называемый как "ТМЭДА" ("TMEDA")); простые тиоэфиры, фосфины, фосфорамиды, алкилбензолсульфонат и алкоксиды калия или натрия.

Примеры способа полимеризации, который проводят на стадии полимеризации блок-сополимера, включают, но без особых ограничений ими, известные способы. Примеры известных способов включают способы, описанные в публикации патента Японии № 36-19286, публикации патента Японии № 43-17979, публикации патента Японии № 46-32415, публикации патента Японии № 49-36957, публикации патента Японии № 48-2423, публикации патента Японии № 48-4106, публикации патента Японии № 56-28925, выложенной заявке на патент Японии № 59-166518, выложенной заявке на патент Японии № 60-186577 и т.д.

Блок-сополимер может быть подвергнут реакции сочетания с использованием сочетающего агента. В качества сочетающего агента, который особенно не ограничен, может быть использован любой бифункциональный или более функциональный сочетающий агент. Примеры бифункциональных сочетающих агентов включают, но без особых ограничений ими, бифункциональные галогенированные силаны, такие как дихлорсилан, монометилдихлорсилан и диметилдихлорсилан; бифункциональные алкоксисиланы, такие как дифенилдиметоксисилан, дифенилдиэтоксисилан, диметилдиметоксисилан и диметилдиэтоксисилан; бифункциональные галогенированные алканы, такие как дихлорэтан, дибромэтан, метилхлорид и дибромметан; бифункциональные галогенированные соединения олова, такие как дихлорид олова, дихлорид монометиллола, дихлорид диметиллола, дихлорид моноэтиллола, дихлорид диэтиллола, дихлорид монобутиллола и дихлорид дибутыллола; и дибромбензол, бензойная кислота, СО и 2-хлорпропен.

Примеры трифункциональных сочетающих агентов включают, но без особых ограничений ими, трифункциональные галогенированные алканы, такие как трихлорэтан и трихлорпропан; трифункциональные галогенированные силаны, такие как метилтрихлорсилан и этилтрихлорсилан; и трифункциональные алкоксисиланы, такие как метилтриметоксисилан, фенилтриметоксисилан и фенилтриэтоксисилан.

Примеры тетрафункциональных сочетающих агентов включают, но без особых ограничений ими, тетрафункциональные галогенированные алканы, такие как тетрахлорид углерода, тетрабромид углерода и тетрахлорэтан; тетрафункциональные галогенированные силаны, такие как тетрахлорсилан и тетрабромсилан; тетрафункциональные алкоксисиланы, такие как тетраметоксисилан и тетраэтоксисилан; и тетрафункциональные галогенированные соединения олова, такие как тетрахлорид олова и тетрабромид олова.

Примеры пента- или более функциональных сочетающих агентов включают, но без особых ограничений ими, полигалогенированные углеводородные соединения, такие как 1,1,1,2,2-пентахлорэтан, перхлорэтан, пентахлорбензол, перхлорбензол, октабромдифениловый эфир и декабромдифениловый эфир. Помимо этих сочетающих агентов могут быть использованы эпоксицированное соевое масло, от би- до гекса-функциональные содержащие эпоксигруппу соединения, эфиры карбоновых кислот и поливинильные соединения, такие как дивинилбензол. Сочетающие агенты могут быть использованы по отдельности или в комбинации двух или нескольких из них.

После стадии полимеризации предпочтительно проводить стадию инактивации для инактивации активного окончания блок-сополимера. Активное окончание полимера может быть инактивировано за счет взаимодействия активного окончания с соединением, имеющим активный атом водорода. Примеры соединений, имеющих активный атом водорода, включают, но без особых ограничений ими, с точки зрения экономики спирт, воду и т.д.

На стадии гидрирования атомы водорода присоединяются к части двойных связей в мономерном звене сопряженного диена блок-сополимера, полученного на стадии полимеризации. Примеры катализатора гидрирования, используемого на стадии гидрирования, включают, но без особых ограничений ими, гетерогенные нанесенные катализаторы, в которых металл, такой как Ni, Pt, Pd и Ru, нанесен на носитель, такой как уголь, диоксид кремния, оксид алюминия и диатомовая земля; так называемые катализаторы Циглера, в которых используется органическая соль или ацетилацетоновая соль Ni, Co, Fe или Cr и восстанавливающий агент, такой как органический Al; так называемые органические комплексные катализаторы, такие как, например, металлорганические соединения Ru или Rh; и гомогенные катализаторы, в которых используется титаноценовое соединение в комбинации с восстанавливающим агентом, таким как органический Li, органический Al и органический Mg. Из них с точки зрения экономики и с учетом окрашиваемости или адгезионной прочности полимера, гомогенный катализатор, в котором используется титаноценовое соединение в комбинации с восстанавливающим агентом, таким как органический Li, органический Al и органический Mg, является предпочтительным.

Примеры способа гидрирования включают, но без особых ограничений ими, способы, описанные в публикации патента Японии № 42-8704 и публикации патента Японии № 43-6636, и способы, описанные в публикации патента Японии № 63-4841 и публикации патента Японии № 63-5401, являются

предпочтительными. Говоря точнее, раствор частично гидрированного блок-сополимера может быть получен путем проведения стадии гидрирования в инертном растворителе в присутствии катализатора гидрирования. С точки зрения высокой гидрирующей активности предпочтительно проводить стадию гидрирования после стадии инактивации. Стадия гидрирования может быть проведена периодическим способом, непрерывным способом или комбинацией таких способов. Способ гидрирования предпочтительно представляет собой непрерывный способ, так как такой способ облегчает регулирование величины распределения степени гидрирования N частично гидрированного блок-сополимера так, чтобы она находилась в интервале 0,01 или больше и 0,5 или меньше, величины распределения степени гидрирования N_2 так, чтобы она составляла 0,001 или больше и 0,007 или меньше, и соотношения L_2/L_1 так, чтобы оно было меньше чем 0,02. Кроме того, с точки зрения уменьшения соотношения L_1/L_2 еще больше предпочтительным является периодический способ.

Кроме того, с точки зрения более легкого регулирования распределения степени гидрирования так, чтобы оно находилась в интервале 0,01 или больше и 0,5 или меньше, предпочтительно располагать множество входных отверстий для подачи раствора полимера в реактор после стадии инактивации. Другими словами, в предпочтительном режиме катализатором гидрирования и инертным растворителем заполняют реактор, имеющий множество входных отверстий, и при одновременной непрерывной подаче водорода полимерный раствор подают из множества входных отверстий.

На стадии гидрирования могут быть гидрированы сопряженные двойные связи винилароматического мономерного звена. Верхняя граница степени гидрирования сопряженных двойных связей во всех винилароматических звеньях может быть доведена, например, до 30 мол.% или меньше, 10 мол.% или меньше или 3 мол.% или меньше из расчета на общее количество ненасыщенных групп в винилароматическом соединении. Нижняя граница может быть доведена, например, до 0,1 мол.% или больше. Нижняя граница также может составлять 0 моль.%.

Предпочтительно, чтобы по меньшей мере одна функциональная группа, выбираемая из группы, состоящей из гидроксильной группы, ангидридной группы, эпоксидной группы, аминогруппы, амидной группы, силанольной группы и алкоксисилановой группы, была присоединена к частично гидрированному блок-сополимеру, который должен быть получен, за счет использования соединения, имеющего по меньшей мере одну функциональную группу, выбираемую из группы, состоящей из гидроксильной группы, ангидридной группы, эпоксидной группы, аминогруппы, амидной группы, силанольной группы и алкоксисилановой группы, в качестве инициатора полимеризации, мономера, сочетающего агента или агента, обрывающего цепь.

В качестве инициатора полимеризации, содержащего функциональную группу, предпочтительным является инициатор полимеризации, включающий азотсодержащую группу. Примерами инициатора полимеризации, включающего азотсодержащую группу, являются, но без ограничения ими, диоктиламинолитий, ди-2-этилгексиламинолитий, этилбензиламинолитий, (3-(дибутиламино)пропил)литий и пиперидинлитий.

В качестве мономера, содержащего функциональную группу, предпочтительным является мономер, включающий азотсодержащую группу. Примеры мономера, включающего азотсодержащую группу, представляют собой, но не ограничиваются ими, N,N -диметилвинилбензиламин, N,N -диэтилвинилбензиламин, N,N -дипропилвинилбензиламин, N,N -дибутилвинилбензиламин, N,N -дифенилвинилбензиламин, 2-диметиламиноэтилстирол, 2-диэтиламиноэтилстирол, 2-бис(триметилсилил)аминоэтилстирол, 1-(4- N,N -диметиламинофенил)-1-фенилэтилен, N,N -диметил-2-(4-винилбензилокси)этиламин, 4-(2-пирролидинэтил)стирол, 4-(2-пиперидинэтил)стирол, 4-(2-гексаметилениминэтил)стирол, 4-(2-морфолинэтил)стирол, 4-(2-триазинэтил)стирол, 4-(2- N -метилпиперазинэтил)стирол, 1-((4-винилфенокси)метил)пирролидин и 1-(4-винилбензилоксиметил)пирролидин.

Примеры сочетающего агента и агента, обрывающего цепь, содержащего функциональную группу, включают, наряду с вышеупомянутыми сочетающимися агентами и обрывающими цепь агентами, сочетающие агенты и обрывающие цепь агенты, содержащие по меньшей мере одну функциональную группу, выбираемую из группы, состоящей из гидроксильной группы, ангидридной группы, эпоксидной группы, аминогруппы, амидной группы, силанольной группы и алкоксисилановой группы.

Из них сочетающие агенты и обрывающие цепь агенты, включающие азотсодержащую группу или кислородсодержащую группу, являются предпочтительными. Примерами сочетающих агентов и обрывающих цепь агентов, включающих азотсодержащую группу или кислородсодержащую группу, являются, но не ограничиваются ими, N,N,N',N' -тетраглицидилметаксипендиамин, тетраглицидил-1,3-бисаминометилциклогексан, тетраглицидил- p -фенилендиамин, тетраглицидилдиаминодифенилметан, диглицидиланилин, γ -капролактон, γ -глицидоксипропилтриметоксисилан, γ -глицидоксипропилтриметоксисилан, γ -глицидоксипропилтрифеноксисилан, γ -глицидоксипропилдиметоксисилан, γ -глицидоксипропилдиэтилэтоксисилан, 1,3-диметил-2-имидазолидинон, 1,3-диэтил-2-имидазолидинон, N,N' -диметилпропиленмочевина и N -метилпирролидон.

На стадии удаления растворителя удаляют растворитель из полимерного раствора, содержащего частично гидрированный блок-сополимер. Примеры способа удаления растворителя включают, но не огра-

ничиваются ими, способ отгонки паром и способ прямого удаления растворителя.

Оставшееся количество растворителя в частично гидрированном блок-сополимере, полученном на стадии удаления растворителя, предпочтительно является насколько возможно низким, например предпочтительно 2 мас.% или меньше, более предпочтительно 0,5 мас.% или меньше, даже более предпочтительно 0,2 мас.% или меньше, еще более предпочтительно 0,05 мас.% или меньше, даже еще более предпочтительно 0,01 мас.% или меньше и еще более предпочтительно 0 мас.%. С точки зрения экономики оставшееся количество растворителя в частично гидрированном блок-сополимере обычно находится в интервале от 0,01 до 0,1 мас.%.

С точки зрения стойкости к термическому старению и подавления гелеобразования частично гидрированного блок-сополимера к частично гидрированному блок-сополимеру предпочтительно добавляются антиоксиданты. Примеры антиоксиданта включают фенольные антиоксиданты, такие как акцепторы свободных радикалов, фосфорсодержащие антиоксиданты и серосодержащие антиоксиданты, такие как вещества, разлагающие пероксиды, и т.д. Кроме того, могут быть использованы антиоксиданты, объединяющие обе функции. Они могут быть использованы по отдельности или в комбинации двух или нескольких из них. С точки зрения стойкости к термическому старению и подавления гелеобразования частично гидрированного блок-сополимера предпочтителен фенольный антиоксидант.

С точки зрения сохранения цвета и улучшения механической прочности частично гидрированного блок-сополимера может быть проведена стадия декальцинирования для удаления металлов в растворе, содержащем частично гидрированный блок-сополимер, и стадия нейтрализации для регулирования pH раствора, содержащего частично гидрированный блок-сополимер, например, путем добавления кислоты и/или газообразного диоксида углерода перед стадией удаления растворителя.

Клейкая адгезивная композиция и частично гидрированный блок-сополимер, используемый в ней.

В первом варианте осуществления частично гидрированный блок-сополимер по настоящему варианту осуществления может быть использован в клейкой адгезивной композиции.

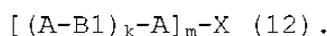
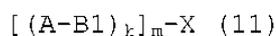
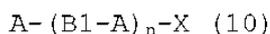
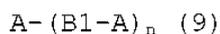
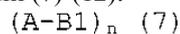
Клейкие адгезивные композиции используют, например, для клейких адгезивных лент, этикеток или для сборки подгузников, и необходимо, чтобы они имели высокую конфекционную клейкость, высокую клейкость, высокую удерживающую силу клейкости и высокую устойчивость к изменению цвета при нагревании во время производства. Следует отметить, что в результате тщательного исследования, проведенного заявителями, установлено, что клейкие адгезивные композиции, описанные в патентных документах 1-4, не обладают достаточными конфекционной клейкостью, клейкостью, удерживающей силой клейкости и устойчивостью к изменению цвета при нагревании во время производства и что существует необходимость их дополнительного улучшения.

С другой стороны, в первом варианте осуществления за счет использования частично гидрированного блок-сополимера по настоящему варианту осуществления в клейкой адгезивной композиции может быть получена клейкая адгезивная композиция, имеющая прекрасные конфекционную клейкость, клейкость, удерживающую силу клейкости и устойчивость к изменению цвета при нагревании во время производства.

Частично гидрированный блок-сополимер.

В первом варианте осуществления с точки зрения адгезионных свойств, клейкости, удерживающей силы адгезии и устойчивости к изменению цвета при нагревании во время производства клейкой адгезивной композиции частично гидрированный блок-сополимер предпочтительно содержит полимерный блок (A), содержащий винилароматическое мономерное звено в качестве основного компонента; и полимерный блок (B1), содержащий мономерное звено сопряженного диена в качестве основного компонента.

В первом варианте осуществления примеры предварительно гидрированной структуры частично гидрированного блок-сополимера включают, но без особенных ограничений ими, структуры, представленные приведенными ниже формулами (7)-(12):



В приведенных выше формулах (7)-(12) A означает полимерный блок, содержащий винилароматическое мономерное звено в качестве основного компонента, B1 означает полимерный блок, содержащий мономерное звено сопряженного диена в качестве основного компонента, X означает остаток сочитающего агента или остаток инициатора полимеризации, такой как полифункциональное литийорганическое соединение, и m, n и k, каждый, представляет собой целое число 1 или больше и предпочтительно целое число от 1 до 5.

В первом варианте осуществления, когда в блок-сополимере перед гидрированием существует множество полимерных блоков (A) и (B1), такие полимерные блоки могут иметь одну и ту же структуру, например молекулярную массу и состав, или иметь разную структуру. В приведенных выше формулах (7)-(12) X означает остаток сочетающего агента или остаток инициатора полимеризации, такого как полифункциональное литийорганическое соединение. Частично гидрированный блок-сополимер также может представлять собой смесь соединяющей формы, в которой X представляет собой остаток сочетающего агента; и несоединяющей формы, в которой X отсутствует или представляет собой остаток инициатора полимеризации. Нет необходимости в том, чтобы пограничный или концевой фрагмент каждого блока был определен однозначно. Например, может присутствовать сополимерный блок винилароматического мономерного звена и мономерного звена сопряженного диена.

В первом варианте осуществления распределение винилароматического мономерного звена в полимерном блоке (A), содержащем винилароматическое мономерное звено в качестве основного компонента, и в полимерном блоке (B1), содержащем мономерное звено сопряженного диена в качестве основного компонента, особенно не ограничено и может представлять собой равномерное распределение или может представлять собой сужающее к окончанию, ступенчатое, выпуклое или вогнутое распределение. Кроме того, в полимерном блоке может присутствовать кристаллическая часть. В полимерном блоке (A), содержащем винилароматическое мономерное звено в качестве основного компонента, может сосуществовать множество сегментов, каждый из которых имеет разное содержание винилароматического мономерного звена.

В первом варианте осуществления с точки зрения сокращения времени растворения во время производства частично гидрированный блок-сополимер предпочтительно содержит частично гидрированный блок-сополимер (d1), содержащий один полимерный блок (A1), содержащий винилароматическое мономерное звено в качестве основного компонента; и один полимерный блок (B1), содержащий мономерное звено сопряженного диена в качестве основного компонента. Следует отметить, что частично гидрированный блок-сополимер (d1) относится к структуре с приведенной выше формулой (7), в которой $n=1$.

В первом варианте осуществления с точки зрения высокой клейкости клейкой адгезивной композиции нижняя граница содержания частично гидрированного блок-сополимера (d1) из расчета на 100 мас.% частично гидрированного блок-сополимера составляет предпочтительно 20 мас.% или больше, более предпочтительно 30 мас.% или больше, даже более предпочтительно 50 мас.% или больше, еще более предпочтительно 65 мас.% или больше и также еще более предпочтительно 70 мас.% или больше. Кроме того, с точки зрения конфекционной клейкости клейкой адгезивной композиции верхняя граница содержания частично гидрированного блок-сополимера (d1) из расчета на 100 мас.% частично гидрированного блок-сополимера составляет предпочтительно 95 мас.% или меньше, более предпочтительно 90 мас.% или меньше, даже более предпочтительно 85 мас.% или меньше, еще более предпочтительно 83 мас.% или меньше и также еще более предпочтительно 80 мас.% или меньше.

С точки зрения низкой вязкости и высокой удерживающей силы клейкости клейкой адгезивной композиции частично гидрированный блок-сополимер первого варианта осуществления предпочтительно содержит частично гидрированный блок-сополимер (r1), имеющий радиальную структуру. В данном случае в настоящем описании "радиальная структура" относится к структуре, в которой три или больше полимеров присоединены к остатку X. Например, примеры такой структуры включают $A-(B1-A)_n-X$ ($n \geq 3$), $[(A-B1)_k]_m-X$ ($m \geq 3$) и $[(A-B1)_k-A]_m-X$ ($m \geq 3$).

В первом варианте осуществления с точки зрения высокой конфекционной клейкости, низкой вязкости и высокой удерживающей силы клейкости клейкой адгезивной композиции частично гидрированный блок-сополимер (r1), имеющий радиальную структуру, предпочтительно представляет собой по меньшей мере одну структуру, выбираемую из группы, состоящей из $[(A-B1)_k]_m-X$ и $[(A-B1)_k-A]_m-X$ (где m означает целое число от 3 до 6 и k означает целое число от 1 до 4; и более предпочтительно m означает целое число 3 или 4).

В первом варианте осуществления степень гидрирования частично гидрированного блок-сополимера из расчета на общее число молей мономерного звена сопряженного диена составляет предпочтительно от 10 до 95 мол.%, более предпочтительно от 20 до 74 мол.%, даже более предпочтительно от 31 до 70 мол.%, еще более предпочтительно от 33 до 63 мол.% и также еще более предпочтительно от 35 до 59 мол.%.

Степень гидрирования частично гидрированного блок-сополимера можно корректировать путем регулирования уровня гидрирования и времени реакции гидрирования на стадии гидрирования, которая описана позднее. Кроме того, степень гидрирования может быть рассчитана с использованием метода, описанного в примерах, которые представлены ниже.

Содержание (TS) винилароматического мономерного звена в частично гидрированном блок-сополимере по первому варианту осуществления с точки зрения конфекционной клейкости, клейкости и высокой удерживающей силы клейкости клейкой адгезивной композиции, а также высокой устойчивости к изменению цвета при нагревании во время производства клейкой адгезивной композиции составляет предпочтительно от 10 до 45 мас.%, более предпочтительно от 13 до 40 мас.% и даже более предпочти-

тельно от 15 до 35 мас. %.

Содержание (BS) полимерного блока (A), содержащего винилароматическое мономерное звено в качестве основного компонента, в частично гидрированном блок-сополимере по первому варианту осуществления с точки зрения высокой удерживающей силы клейкости клейкой адгезивной композиции составляет предпочтительно от 12 до 43 мас. %, более предпочтительно от 13 до 40 мас. % и даже более предпочтительно от 14 до 34 мас. %.

Следует отметить, что содержание (TS) винилароматического мономерного звена и содержание (BS) полимерного блока (A), содержащего винилароматическое мономерное звено в качестве основного компонента, в частично гидрированном блок-сополимере может быть измерено с использованием метода, описанного в примерах, которые представлены позднее.

Молекулярно-массовое распределение полимерного блока (A), содержащего винилароматическое мономерное звено в качестве основного компонента, с точки зрения удерживающей силы клейкости клейкой адгезивной композиции составляет предпочтительно 1,46 или меньше, более предпочтительно 1,44 или меньше, даже более предпочтительно 1,42 или меньше и еще более предпочтительно 1,40 или меньше. Кроме того, с точки зрения конфекционной клейкости, клейкости, удерживающей силы клейкости и устойчивости к изменению цвета при нагревании во время производства клейкой адгезивной композиции молекулярно-массовое распределение полимерного блока (A), содержащего винилароматическое мономерное звено в качестве основного компонента, составляет предпочтительно 1,1 или больше, более предпочтительно 1,12 или больше, даже более предпочтительно 1,14 или больше и еще более предпочтительно 1,16 или больше. Молекулярно-массовое распределение полимерного блока (A), содержащего винилароматическое мономерное звено в качестве основного компонента, может быть рассчитано с использованием следующей формулы:

$$\text{молекулярно-массовое распределение} = \frac{\text{молекулярная масса высокомолекулярной стороны при полной ширине на полувысоте максимального пика молекулярной массы полимерного блока (A)}}{\text{молекулярная масса низкомолекулярной стороны при полной ширине на полувысоте максимального пика молекулярной массы полимерного блока (A)}}$$

Среднее содержание винила в предварительно гидрированном мономерном звене сопряженного диена частично гидрированного блок-сополимера по первому варианту осуществления составляет предпочтительно от 15 до 75 мол. %, более предпочтительно 25 до 55 мол. % и даже более предпочтительно от 35 до 45 мол. %. За счет доведения среднего содержания винила в предварительно гидрированном мономерном звене сопряженного диена частично гидрированного блок-сополимера по первому варианту осуществления до 15 мол. % или больше клейкость, конфекционная клейкость и удерживающая сила клейкости клейкой адгезивной композиции, как правило, улучшаются. Кроме того, при доведении содержания винила в предварительно гидрированном мономерном звене сопряженного диена частично гидрированного блок-сополимера по первому варианту осуществления до 75 мол. % или меньше клейкость и устойчивость к изменению цвета при нагревании клейкой адгезивной композиции, как правило, улучшаются. Термин "содержание винила", используемый в настоящем описании, относится к содержанию в процентах предварительно гидрированных мономерных звеньев сопряженного диена, введенных за счет 1,2-связей и 3,4-связей, из расчета на общее количество молей предварительно гидрированных мономерных звеньев сопряженного диена, введенных за счет 1,2-связей, 3,4-связей и 1,4-связей. Следует отметить, что содержание винила может быть измерено с помощью спектроскопии ЯМР, и, говоря точнее, может быть измерено с использованием метода, описанного в примерах, которые представлены ниже. Распределение содержания винила в блоке, содержащем мономерное звено сопряженного диена в качестве основного компонента, особенно не ограничено.

В первом варианте осуществления сополимерный блок (B1), содержащий мономерное звено сопряженного диена в качестве основного компонента, может иметь распределение содержания винила. Нижняя граница различия (здесь и далее также называемого как "Δ содержания винила") в уровне содержания винила сополимерного блока (B), содержащего мономерное звено сопряженного диена в качестве основного компонента, частично гидрированного блок-сополимера с точки зрения высокой клейкости клейкой адгезивной композиции составляет предпочтительно 5 мол. % или больше, более предпочтительно 8 мол. % или больше, даже более предпочтительно 15 мол. % или больше и еще более предпочтительно 20 мол. % или больше. Кроме того, с точки зрения высокой клейкости клейкой адгезивной композиции верхняя граница Δ содержания винила составляет предпочтительно 30 мол. % или меньше, более предпочтительно 25 мол. % или меньше, даже более предпочтительно 20 мол. % или меньше и еще более предпочтительно 17 мол. % или меньше.

В сополимерном блоке (B), содержащем мономерное звено сопряженного диена и винилароматическое мономерное звено, когда V₁-V₆, соответственно, означают содержание винила до гидрирования от первой области до шестой области, каждая из которых символизирует одинаковую массу в порядке от стороны начала полимеризации, распределение содержания винила особенно не ограничено и может представлять собой равномерное распределение, сужающееся к окончанию распределение, выпуклое распределение или вогнутое распределение. Распределение винила может быть приведено к сужающейся

конфигурации, выпуклой конфигурации или вогнутой конфигурации за счет добавления полярного соединения во время полимеризации или за счет регулирования температуры полимеризации.

Сужающееся распределение представляет собой распределение, которое удовлетворяет условию $V_6 > V_5 > V_4 > V_3 > V_2 > V_1$ или $V_6 < V_5 < V_4 < V_3 < V_2 < V_1$. Выпуклое распределение представляет собой распределение, в котором V_6 и V_1 меньше чем V_5 и V_2 , а V_5 и V_2 меньше чем V_4 и V_3 . Вогнутое распределение представляет собой распределение, в котором V_6 и V_1 больше чем V_5 и V_2 , а V_5 и V_2 больше чем V_4 и V_3 .

В первом варианте осуществления средневесовая молекулярная масса (M_w) частично гидрированного блок-сополимера с точки зрения высокой конфекционной клейкости и удерживающей силы клейкости составляет предпочтительно 100000 или больше, более предпочтительно 180000 или больше и даже более предпочтительно 200000 или больше. Кроме того, с точки зрения высокой возможности производства средневесовая молекулярная масса (M_w) частично гидрированного блок-сополимера составляет предпочтительно 350000 или меньше, более предпочтительно 300000 или меньше и даже более предпочтительно 250000 или меньше.

В первом варианте осуществления нижняя граница молекулярно-массового распределения (M_w/M_n) (отношение средневесовой молекулярной массы (M_w) к среднечисленной молекулярной массе (M_n)) частично гидрированного блок-сополимера с точки зрения высокой возможности производства составляет предпочтительно 1,1 или больше, более предпочтительно 1,2 или больше, даже более предпочтительно 1,3 или больше и также еще более предпочтительно 1,4 или больше. Кроме того, с точки зрения высокой конфекционной клейкости и удерживающей силы клейкости верхняя граница молекулярно-массового распределения (M_w/M_n) частично гидрированного блок-сополимера составляет предпочтительно 3,0 или меньше, более предпочтительно 2,0 или меньше и даже более предпочтительно 1,7 или меньше. Средневесовая молекулярная масса (M_w) и среднечисленная молекулярная масса (M_n) полимера, а также молекулярно-массовое распределение (M_w/M_n) могут быть рассчитаны с использованием метода, описанного в примерах, которые представлены ниже.

В первом варианте осуществления с точки зрения высокой конфекционной клейкости, высокой клейкости и высокой удерживающей силы клейкости клейкой адгезивной композиции частично гидрированный блок-сополимер предпочтительно содержит по меньшей мере одну функциональную группу, выбираемую из группы, состоящей из гидроксильной группы, ангидридной группы, эпоксидной группы, аминогруппы, амидной группы, силанольной группы и алкоксисилановой группы. Из них частично гидрированный блок-сополимер более предпочтительно содержит по меньшей мере одну функциональную группу, выбираемую из группы, состоящей из аминогруппы и амидной группы, и даже более предпочтительно содержит аминогруппу. Частично гидрированный блок-сополимер более предпочтительно содержит из расчета на 1 моль молекулы 2 моль или больше по меньшей мере одной функциональной группы, выбираемой из группы, состоящей из аминогруппы и амидной группы.

Частично гидрированный блок-сополимер по первому варианту осуществления предпочтительно имеет показатель текучести расплава (ПТР (MFR), 200°C, 5 кг-с) от 0,1 до 50 г/10 мин, более предпочтительно от 0,2 до 20 г/10 мин, даже более предпочтительно от 0,3 до 10 г/10 мин и еще более предпочтительно от 0,4 до 5 г/10 мин. В первом варианте осуществления, если ПТР частично гидрированного блок-сополимера составляет 0,1 г/10 мин или больше, стойкость к выпотеванию из краев ленты, на которую наложена клейкая адгезивная композиция, как правило, улучшается. Кроме того, в первом варианте осуществления, если ПТР частично гидрированного блок-сополимера составляет 50 г/10 мин или меньше, кроющие свойства и устойчивость к изменению цвета при нагревании клейкой адгезивной композиции, как правило, улучшаются.

Способ производства частично гидрированного блок-сополимера.

Частично гидрированный блок-сополимер по первому варианту осуществления может быть произведен, например, путем проведения стадии полимеризации для получения блок-сополимера, содержащего полимерный блок (A), содержащий винилароматическое мономерное звено в качестве основного компонента; и полимерный блок (B1), содержащий мономерное звено сопряженного диена в качестве основного компонента; путем полимеризации, по меньшей мере, мономера сопряженного диена и винилароматического мономера в углеводородном растворителе с использованием литиевого соединения в качестве инициатора полимеризации, проведения после стадии полимеризации стадии гидрирования для гидрирования части двойных связей в мономерном звене сопряженного диена полученного блок-сополимера и затем путем проведения стадии удаления растворителя для удаления растворителя из раствора, содержащего полученный частично гидрированный блок-сополимер.

Стадия полимеризации, стадия гидрирования, стадия удаления растворителя и т.д. являются такими же, как описанные выше стадии, и, следовательно, их описание в данном случае опускают.

Клейкая адгезивная композиция.

Клейкая адгезивная композиция по первому варианту осуществления предпочтительно содержит от 20 до 400 мас.ч. придающей клейкость смолы из расчета на 100 мас.ч. описанного выше частично гидрированного блок-сополимера, более предпочтительно от 30 до 350 мас.ч. и даже более предпочтительно от 40 до 300 мас.ч.

В первом варианте осуществления "придающая клейкость смола" не имеет особенных ограничений,

пока она способна придавать клейкость клейкой адгезивной композиции. Такая придающая клейкость смола предпочтительно представляет собой смолу (олигомер), имеющую среднечисленную молекулярную массу от 100 до 10000. Среднечисленная молекулярная масса придающей клейкость смолы может быть измерена с использованием того же метода измерения среднечисленной молекулярной массы, как и описанный в примерах, которые представлены ниже.

Примеры придающей клейкость смолы включают, но без особенных ограничений ими, производное канифоли (включая смолу на основе тунгового масла), талловое масло, производные таллового масла, смолы на основе эфиров канифоли, натуральные и синтетические терпеновые смолы, алифатические углеводородные смолы, ароматические углеводородные смолы, смешанные алифатические-ароматические углеводородные смолы, кумароноинденовые смолы, фенольные смолы, п-трет-бутилфенол-ацетиленовые смолы, фенолформальдегидные смолы, ксилолформальдегидные смолы, олигомеры моноолефинов, олигомеры диолефинов, ароматические углеводородные смолы, гидрированные ароматические углеводородные смолы, циклические алифатические углеводородные смолы, гидрированные углеводородные смолы, углеводородные смолы, гидрированные смолы на основе тунгового масла и сложные эфиры гидрированной масляной смолы и монофункционального или полифункционального спирта. Они могут быть использованы по отдельности или в комбинации двух или нескольких из них. В случае гидрирования все из ненасыщенных групп могут быть гидрированы или часть ненасыщенных групп может быть оставлена.

С точки зрения адгезионной прочности, удерживающей силы клейкости и высокой стойкости к выцветанию по краям при наслаивании на ленту, придающая клейкость смола предпочтительно содержит придающую клейкость смолу, имеющую температуру размягчения 80°C или больше. Нижняя граница температуры размягчения придающей клейкость смолы более предпочтительно составляет 85°C или больше, даже более предпочтительно 95°C или больше и еще более предпочтительно 100°C или больше. Верхняя граница температуры размягчения придающей клейкость смолы особенно не ограничена, но составляет предпочтительно 145°C или меньше. Температура размягчения придающей клейкость смолы может быть измерена в соответствии с методом кольца и шара по стандарту JIS K2207.

В первом варианте осуществления с точки зрения высоких адгезионных свойств, уменьшения изменения в адгезионной прочности со временем, характеристик ползучести и т.д. клейкой адгезивной композиции предпочтительно клейкая адгезивная композиция дополнительно содержит от 20 до 75 мас.% придающего клейкость агента, имеющего сродство к нестеклообразному блоку (как правило, к среднему блоку) частично гидрированного блок-сополимера, и от 3 до 30 мас.% придающего клейкость агента, имеющего сродство к стеклообразному блоку (как правило, к внешнему блоку) частично гидрированного блок-сополимера.

Придающий клейкость агент, имеющий сродство к стеклообразному блоку частично гидрированного блок-сополимера, не имеет особенных ограничений, но предпочтительно представляет собой, например, придающую клейкость смолу, имеющую концевой блок. Примеры такого придающего клейкость агента включают, но без особенных ограничений ими, смолы, имеющие ароматическую группу, такие как гомополимер или сополимер, содержащий винилтолуол, стирол, α -метилстирол, курарон, инден или т.п. Из них Kristalex и Plastolyn (торговые наименования, производства компании Eastman Chemical Company), содержащие α -метилстирол, являются предпочтительными. Содержание придающего клейкость агента, имеющего сродство к стеклообразному блоку частично гидрированного блок-сополимера, составляет предпочтительно от 3 до 30 мас.%, более предпочтительно от 5 до 20 мас.% и даже более предпочтительно от 6 до 12 мас.% из расчета на общее количество клейкой адгезивной композиции.

В первом варианте осуществления с точки зрения высокой начальной адгезионной прочности, высокой смачиваемости, низкой вязкости расплава и высоких кроющих свойств клейкой адгезивной композиции придающий клейкость агент предпочтительно представляет собой нефтяную смолу, имеющую содержание ароматики от 3 до 12 мас.%, и более предпочтительно представляет собой нефтяную смолу, имеющую содержание ароматики от 3 до 12 мас.% и которая была гидрирована. Содержание ароматики в придающем клейкость агенте составляет предпочтительно от 3 до 12 мас.% и более предпочтительно от 4 до 10 мас.%. В настоящем описании термин "ароматика" относится к негидрированному ароматическому компоненту.

В первом варианте осуществления с точки зрения более высокой атмосферостойкости (меньшее изменение конфекционной клейкости после УФ-облучения) и меньшего запаха клейкой адгезивной композиции придающий клейкость агент предпочтительно представляет собой гидрированную придающую клейкость смолу. "Гидрированная придающая клейкость смола" относится к придающей клейкость смоле, полученной гидрированием алифатической придающей клейкость смолы, содержащей ненасыщенные связи, или ароматической придающей клейкость смолы, содержащей ненасыщенные связи, так что придающая клейкость смола имеет произвольную степень гидрирования. Гидрированная придающая клейкость смола предпочтительно имеет более высокую степень гидрирования.

Примеры гидрированной придающей клейкость смолы включают Arkon M и Askon P (торговые наименования, производства компании ARAKAWA CHEMICAL INDUSTRIES, Ltd.), Kuriaron P (торговое

наименование, производства компании YASUHARA CHEMICAL CO., LTD.), Aimabu P (торговое наименование, производства компании Idemitsu Kosan Co., Ltd.) и т.д.

Содержание придающего клейкость агента в клейкой адгезивной композиции по первому варианту осуществления может составлять 20 мас.ч. или больше и 400 мас.ч. или меньше из расчета на 100 мас.ч. частично гидрированного блок-сополимера, предпочтительно 70 мас.ч. или больше и 350 мас.ч. или меньше, более предпочтительно 120 мас.ч. или больше и 300 мас.ч. или меньше и даже более предпочтительно 140 мас.ч. или больше и 250 мас.ч. или меньше. Если содержание придающего клейкость агента находится в приведенном выше интервале, баланс между клейкостью и удерживающей силой клейкости, как правило, улучшается.

В первом варианте осуществления помимо частично гидрированного блок-сополимера и придающего клейкость агента клейкая адгезивная композиция может необязательно включать различные добавки, такие как масло, антиоксидант, противоатмосферный агент, антистатик, смазывающее вещество, наполнитель, воск и т.д., если необходимо.

Примеры масла включают, но без особых ограничений ими, парафиновое масло, содержащее парафиновый углеводород в качестве основного компонента, нафтеновое масло, содержащее нафтеновый углеводород в качестве основного компонента, и ароматическое масло, содержащее ароматический углеводород в качестве основного компонента. Из них бесцветное и, по существу, не имеющее запаха масло является предпочтительным. Масло может быть использовано отдельно или в комбинации двух или нескольких из них.

Примеры парафиновых масел включают, но без особых ограничений ими, Diana Process Oil PW-32, PW-90, PW-150 и PS-430 (производства компании Idemitsu Kosan Co., Ltd.), Shintakku PA-95, PA-100, PA-140 (производства компании KOBE OIL CHEMICAL INDUSTRIAL Co., Ltd.), JOMO Process P200, P300, P500 и 750 (производства компании Japan Energy Corporation), Sunpar 110, 115, 120, 130, 150, 2100 и 2280 (производства компании JAPAN SUN OIL COMPANY, LTD) и Fukkol process P-100, P-200, P-300, P-400 и P-500 (производства компании FUJI KOSAN CO., LTD).

Примеры нафтеновых масел включают, но без особых ограничений ими, Diana Process Oil NP-24, NR-26, NR-68, NS-90S, NS-100 и NM-280 (производства компании Idemitsu Kosan Co., Ltd.), Syntack N-40, N-60, N-70, N-75 и N-80 (производства компании KOBE OIL CHEMICAL INDUSTRIAL Co., Ltd.), Shell Flex 371JY (производства компании Shell Japan), JOMO Process R25, R50, R200 и R1000 (производства компании Japan Energy Corporation), Sunthene oil 310, 410, 415, 420, 430, 450, 380, 480, 3125, 4130 и 4240 (производства компании JAPAN SUN OIL COMPANY, LTD), Fukkol New FLEX 1060W, 1060E, 1150W, 1150E, 1400W, 1400E, 2040E и 2050N (производства компании FUJI KOSAN CO., LTD) и Petlex process oil PN-3, PN-3M и PN-3N-H (производства компании YAMABUN YUKA Co., Ltd).

Примеры ароматических масел включают, но без особых ограничений ими, Diana Process Oil AC-12, AC-640, AH-16, AH-24 и AH-58 (производства компании Idemitsu Kosan Co., Ltd.), Syntack HA-10, HA-15, HA-30 и HA-35 (производства компании KOBE OIL CHEMICAL INDUSTRIAL Co., Ltd.), COSMO Process 40, 40A, 40C, 200A, 100 и 1000 (производства компании COSMO OIL LUBRICANTS Co., Ltd.), JOMO Process X50, X100E и X140 (производства компании Japan Energy Corporation), JSO Aroma 790 и Nitoplane 720L (производства компании JAPAN SUN OIL COMPANY, LTD), Fukkol Aromax 1, 3, 5 и EXP1 (производства компании FUJI KOSAN CO., LTD) и Petlex process oil LPO-R, LPO-V и PF-2 (производства компании YAMABUN YUKA Co., Ltd). Если для клейкой адгезивной композиции необходимо иметь более высокую атмосферостойкость, предпочтительно использовать парафиновое масло.

В первом варианте осуществления с точки зрения баланса между высокой удерживающей силой клейкости, конфекционной клейкостью и сопротивлением оседанию адгезива клейкой адгезивной композиции содержание масла составляет предпочтительно от 10 до 150 мас.ч. из расчета на 100 мас.ч. частично гидрированного блок-сополимера, более предпочтительно от 30 до 130 мас.ч. и даже более предпочтительно от 50 до 100 мас.ч.

Примеры антиоксиданта включают, но без особых ограничений ими, фенольные антиоксиданты, серосодержащие антиоксиданты и фосфорсодержащие антиоксиданты.

С точки зрения высокой атмосферостойкости (меньшее изменение конфекционной клейкости после УФ-облучения) клейкой адгезивной композиции предпочтительно добавлять противоатмосферный агент.

Примеры противоатмосферного агента включают неорганические поглотители ультрафиолетовых лучей, такие как поглотители ультрафиолетовых лучей на основе бензотриазола, поглотители ультрафиолетовых лучей на основе триазина, поглотители ультрафиолетовых лучей на основе бензофенона, поглотители ультрафиолетовых лучей на основе бензоата, светостабилизаторы на основе затрудненного амина и тонкодисперсный оксид церия. С точки зрения даже более высокой атмосферостойкости клейкой адгезивной композиции предпочтительными являются поглотители ультрафиолетовых лучей на основе бензотриазола и светостабилизаторы на основе затрудненного амина, и даже более предпочтительно использовать вместе поглотитель ультрафиолетовых лучей на основе бензотриазола и светостабилизатор на основе затрудненного амина.

В первом варианте осуществления нижняя граница содержания противоатмосферного агента в клейкой адгезивной композиции с точки зрения высокой атмосферостойкости клейкой адгезивной ком-

позиции составляет предпочтительно 0,03 мас.% или больше, более предпочтительно 0,05 мас.% или больше и даже более предпочтительно 0,07 мас.% или больше. Верхняя граница содержания противомосферного агента в клейкой адгезивной композиции по первому варианту осуществления с точки зрения подавления выпотевания противомосферного агента и экономической эффективности составляет предпочтительно 1 мас.% или меньше, более предпочтительно 0,5 мас.% или меньше и даже более предпочтительно 0,3 мас.% или меньше клейкой адгезивной композиции.

С точки зрения даже более высокой атмосферостойкости клейкой адгезивной композиции предпочтительно дополнительно использовать упомянутый выше противомосферный агент вместе с приведенным выше антиоксидантом. При использовании противомосферного агента и антиоксиданта вместе из антиоксидантов с точки зрения даже более высокой атмосферостойкости предпочтительно использовать, по меньшей мере, фосфорсодержащий антиоксидант помимо описанного выше противомосферного агента.

Нижняя граница содержания антиоксиданта в клейкой адгезивной композиции первого варианта осуществления с точки зрения высокой атмосферостойкости составляет предпочтительно 0,02 мас.% или больше, более предпочтительно 0,04 мас.% или больше и даже более предпочтительно 0,06 мас.% или больше. Верхняя граница содержания антиоксиданта в клейкой адгезивной композиции первого варианта осуществления с точки зрения подавления выпотевания и экономической эффективности составляет предпочтительно 1,5 мас.% или меньше и более предпочтительно 1,0 мас.% или меньше.

В первом варианте осуществления с точки зрения предупреждения возникновения статического электричества за счет придающей клейкость смолы клейкая адгезивная композиция по настоящему варианту осуществления предпочтительно содержит антистатик.

Примеры антистатика включают поверхностно-активные вещества, проводящие смолы, проводящие наполнители и т.д.

В первом варианте осуществления для улучшения смазывающих свойств поверхности продукта во время и после пластического формования клейкая адгезивная композиция может содержать смазывающее вещество.

Примеры смазывающего вещества включают амид стеариновой кислоты, стеарат кальция и т.д.

В первом варианте осуществления клейкая адгезивная композиция может содержать наполнитель. Примеры наполнителя включают, но без особых ограничений ими, слюду, карбонат кальция, каолин, тальк, диатомовую землю, мочевиновую смолу, стирольные бусины, кальцинированную глину и крахмал. Форма таких наполнителей предпочтительно является сферической.

В первом варианте осуществления клейкая адгезивная композиция может содержать воск. Примеры воска включают, но без особых ограничений ими, парафиновый воск, микрокристаллический воск и низкомолекулярный полиэтиленовый воск.

В первом варианте осуществления, если необходимо, чтобы клейкая адгезивная композиция имела низкую вязкость расплава при 130°C или меньше, клейкая адгезивная композиция предпочтительно содержит от 2 до 10 мас.% по меньшей мере одного типа воска, имеющего температуру плавления от 50 до 110°C, например воска, выбираемого из группы, состоящей из парафинового воска, микрокристаллического воска и воска Фишера-Тропша. Содержание каждого из этих восков, имеющих температуру плавления от 50 до 110°C, составляет предпочтительно от 5 до 10 мас.% из расчета на общее количество клейкой адгезивной композиции. Кроме того, температура плавления этих восков составляет предпочтительно 65°C или больше, более предпочтительно 70°C или больше и даже более предпочтительно 75°C или больше. Кроме того, температура размягчения придающего клейкость агента, используемого в этом случае в комбинации, составляет предпочтительно 70°C или больше и более предпочтительно 80°C или больше. При этом модуль накопления упругой деформации G' (условия измерения: 25°C, 10 рад/с) клейкой адгезивной композиции, которую получают, составляет предпочтительно 1 МПа или меньше, и, кроме того, ее температура кристаллизации предпочтительно равна 7°C или меньше. В первом варианте осуществления клейкая адгезивная композиция может содержать полимер, отличный от частично гидрированного блок-сополимера по настоящему варианту осуществления (здесь и далее иногда называемый "другим полимером"). Примеры другого полимера включают, но без особых ограничений ими, олефиновые эластомеры, такие как натуральный каучук, полиизопреновый каучук, полибутадиеновый каучук, бутадиен-стирольный сополимер и этилен-пропиленовый сополимер; хлорпреновый каучук, акрилатный каучук и этилен-винилацетатный сополимер. Они могут быть жидкими или твердыми при комнатной температуре.

В первом варианте осуществления с точки зрения баланса между высокой конфекционной клейкостью, высокой клейкостью и высокой удерживающей силой клейкости клейкой адгезивной композиции содержание другого полимера составляет предпочтительно 80 мас.ч. или меньше из расчета на 100 мас.ч. частично гидрированного блок-сополимера по настоящему варианту осуществления, более предпочтительно 60 мас.ч. или меньше, даже более предпочтительно 40 мас.ч. или меньше, еще более предпочтительно 20 мас.ч. или меньше и даже более предпочтительно 10 мас.ч. или меньше.

Другой полимер может представлять собой блок-сополимер, отличный от частично гидрированного блок-сополимера по настоящему варианту осуществления (здесь и далее также называемый "другим

блок-сополимер"). Примеры другого блок-сополимера включают, но без особых ограничений ими, стирол-бутадиеновый блок-сополимер, стирол-изопреновый блок-сополимер, гидрированный стирол-бутадиеновый блок-сополимер (SEBS) и гидрированный стирол-изопреновый блок-сополимер (SEPS). Другой блок-сополимер может представлять собой блок-сополимер, имеющий два или несколько типов содержания различных винилароматических мономерных звеньев, негидрированный блок-сополимер, содержащий винилароматическое мономерное звено в качестве основного компонента, или полностью гидрированный блок-сополимер.

В первом варианте осуществления с точки зрения баланса между высокой клейкостью и высокой конфекционной клейкостью клеевой адгезивной композиции другой блок-сополимер представляет собой предпочтительно блок-сополимер, содержащий: один полимерный блок, содержащий винилароматическое мономерное звено в качестве основного компонента; и один сополимерный блок, содержащий мономерное звено сопряженного диена в качестве основного компонента.

В первом варианте осуществления с точки зрения баланса между высокой удерживающей силой клейкости и низкой вязкости расплава клеевой адгезивной композиции другой блок-сополимер предпочтительно имеет радиальную структуру.

В первом варианте осуществления степень гидрирования другого блок-сополимера не имеет особых ограничений.

В первом варианте осуществления, когда клеевая адгезивная композиция содержит полностью гидрированный блок-сополимер в качестве другого полимера, с точки зрения мягкости клеевой адгезивной композиции среднее содержание винила в предварительно гидрированном мономерном звене сопряженного диена в другом полимере составляет предпочтительно от 35 до 80 мол.%, более предпочтительно от 40 до 75 мол.% и даже более предпочтительно от 50 до 75 мол.%.

В первом варианте осуществления клеевая адгезивная композиция может содержать в качестве другого полимера полимер, содержащий в качестве основного компонента винилароматическое мономерное звено, имеющее средневесовую молекулярную массу (M_w) от 5000 до 30000 (здесь и далее называемый также "низкомолекулярным винилароматическим полимером").

Низкомолекулярный винилароматический полимер предпочтительно содержит винилароматическое мономерное звено, включенное в полимерный блок (А) по настоящему варианту осуществления в качестве основного компонента, и более предпочтительно содержит мономерное звено, полученное из полистирола, в качестве основного компонента.

В первом варианте осуществления с точки зрения растворимости клеевой адгезивной композиции нижняя граница содержания низкомолекулярного винилароматического полимера в клеевой адгезивной композиции составляет предпочтительно 0,5 мас.ч. или больше из расчета на 100 мас.ч. частично гидрированного блок-сополимера по настоящему варианту осуществления, более предпочтительно 1,0 мас.ч. или больше, даже более предпочтительно 2,0 мас.ч. или больше и еще более предпочтительно 3,0 мас.ч. или больше. Кроме того, с точки зрения адгезионных свойств, клейкости, удерживающей силы адгезии и т.д. клеевой адгезивной композиции верхняя граница содержания низкомолекулярного винилароматического полимера составляет предпочтительно 5,0 мас.ч. или меньше из расчета на 100 мас.ч. частично гидрированного блок-сополимера по настоящему варианту осуществления, более предпочтительно 4,0 мас.ч. или меньше, даже более предпочтительно 3,0 мас.ч. или меньше и еще более предпочтительно 2,0 мас.ч. или меньше.

В первом варианте осуществления низкомолекулярный винилароматический полимер предпочтительно смешивают заранее с частично гидрированным блок-полимером по настоящему варианту осуществления, а затем смешивают с придающей клейкость смолой. Низкомолекулярный винилароматический полимер может быть получен отдельно и затем смешан с частично гидрированным блок-сополимером по настоящему варианту осуществления или может быть получен одновременно с частично гидрированным блок-сополимером по настоящему варианту осуществления.

В качестве способа получения низкомолекулярного винилароматического полимера одновременно с частично гидрированным блок-сополимером по настоящему варианту осуществления, например, при получении "живого" блок-сополимера, содержащего: полимерный блок (А), содержащий винилароматическое мономерное звено в качестве основного компонента; и полимерный блок (В), содержащий мономерное звено сопряженного диена, блок-сополимер, содержащий: полимерный блок (А), содержащий винилароматическое мономерное звено в качестве основного компонента; и полимерный блок (В), содержащий мономерное звено сопряженного диена, и низкомолекулярный винилароматический полимер могут быть получены одновременно, если заставить часть винилароматического мономера, который используют, оставаться в виде "живого" полимера, содержащего в качестве основного компонента винилароматическое мономерное звено, имеющего средневесовую молекулярную массу (M_w) от 5000 до 30000, и затем инактивировать "живой" блок-сополимер и остающийся "живой" полимер.

Примеры способов, как заставить часть винилароматического мономера оставаться в виде "живого" полимера, содержащего в качестве основного компонента винилароматическое мономерное звено, имеющего средневесовую молекулярную массу (M_w) от 5000 до 30000, включают регулирование количества мономера и количества инициатора полимеризации, которые добавляют на стадии полимеризации, тем-

пературы реакции, времени реакции и т.д. С точки зрения регулирования молекулярной массы и содержания низкомолекулярного винилароматического полимера температура реакции, запускающая полимеризацию полимерного блока (А), составляет предпочтительно 55°C или больше и 65°C или меньше. Время реакции для полимеризации полимерного блока (А) составляет предпочтительно 2 мин или больше и 5 мин 30 с или меньше от момента, при котором температура выросла вследствие реакции полимеризации и показывает максимальное значение.

Низкомолекулярный винилароматический полимер также может быть получен одновременно с частично гидрированным блок-сополимером по настоящему варианту осуществления, например, при получении полимерного блока (А), содержащего винилароматическое мономерное звено в качестве основного компонента, полимеризацией винилароматического мономерного звена путем добавления соединения с активным атомом водорода, такого как метанол, чтобы инактивировать часть "живого" полимерного блока (А). Частично гидрированный блок-сополимер по настоящему варианту осуществления затем может быть получен путем полимеризации полимерного блока (В), содержащего мономерное звено сопряженного диена, с остающимся "живым" полимерным блоком (А), который не был инактивирован. Таким образом, низкомолекулярный винилароматический полимер может быть получен одновременно с частично гидрированным блок-сополимером по настоящему варианту осуществления.

Низкомолекулярный винилароматический полимер, полученный таким путем одновременно с частично гидрированным блок-сополимером по настоящему варианту осуществления, обнаруживают в виде низкомолекулярного компонента при измерении средневесовой молекулярной массы (Mw) частично гидрированного блок-сополимера по настоящему варианту осуществления. Следовательно, при проведении измерений может быть подтверждено присутствие низкомолекулярного винилароматического полимера. Кроме того, также могут быть измерены средневесовая молекулярная масса (Mw) и молекулярно-массовое распределение (Mw/Mn).

В первом варианте осуществления коммерчески доступный низкомолекулярный винилароматический полимер может быть смешан с частично гидрированным блок-сополимером по настоящему варианту осуществления.

В первом варианте осуществления, если требуются высокие кроющие свойства при низкой температуре (низкая вязкость), характеристики ползучести (чем меньше значение, тем лучше), высокая прочность, высокая растяжимость и т.д., в качестве другого полимера в клейкой адгезивной композиции может быть использован иономер в пределах интервала 5 мас.% или меньше.

В первом варианте осуществления для проявления прекрасной адгезионной прочности относительно влажной гидрофильной пористой основы предпочтительно добавлять к клейкой адгезивной композиции в качестве другого полимера жидкий каучук, имеющий в молекуле карбоксильную группу, и/или ангидридную группу карбоновой кислоты, и/или модифицированный кислотой полиэтилен, который был кислотнo-модифицирован с помощью ангидрида карбоновой кислоты, в интервале от 0,5 до 8 мас.%

В одном варианте осуществления, чтобы получить высокотемпературную устойчивость при хранении, высокую растяжимость или понизить количество придающей клейкость смолы в композиции, предпочтительно, чтобы клейкая адгезивная композиция содержала в качестве другого полимера сополимер, в котором использован α -олефин, или пропиленовый гомополимер в интервале 20 мас.% или меньше. Температуры плавления (условия: измерение ДСК, 5°C/мин) таких полимеров составляют предпочтительно 110°C или меньше, более предпочтительно 100°C или меньше и даже более предпочтительно от 60 до 90°C. Такие полимеры могут представлять собой смолы или эластомеры.

В первом варианте осуществления с точки зрения растяжимости и т.д. клейкой адгезивной композиции клейкая адгезивная композиция предпочтительно содержит олефиновый эластомер в качестве другого полимера. Олефиновый эластомер предпочтительно представляет собой, хотя и без особых ограничений, олефиновый эластомер, имеющий $T_{ст}$, по меньшей мере -10°C или меньше. Кроме того, с точки зрения характеристик ползучести олефиновый эластомер, имеющий блок, является более предпочтительным.

В первом варианте осуществления, когда клейкую адгезивную композицию используют в условиях высоких температур, предпочтительно улучшать теплостойкость за счет использования в клейкой адгезивной композиции добавки, способной обеспечивать радикальную поперечную сшивку, эпоксидную поперечную сшивку или уретановую поперечную сшивку, как описано в выложенной заявке на патент Японии № 2015-28130, выложенной заявке на патент Японии № 2007-56119, выложенной заявке на патент Японии № 2014-534303 или выложенной заявке на патент Японии № 2015-30854.

В первом варианте осуществления клейкая адгезивная композиция может быть использована в клейкой адгезивной ленте и этикетках, хотя ограничения такими вариантами применения нет.

Клейкая адгезивная лента и этикетка.

В первом варианте осуществления клейкая адгезивная лента содержит клейкую адгезивную композицию, описанную выше. В первом варианте осуществления этикетка содержит клейкую адгезивную композицию, описанную выше.

В первом варианте осуществления клейкую адгезивную композицию предпочтительно используют путем ее наслаивания на любую основу. Примеры основ включают, но без особых ограничений ими,

пленку, изготовленную из термопластичной смолы, и основу, изготовленную из нетермопластичной смолы, такую как бумага, металл, тканый материал и нетканый материал. Антиадгезивный агент также может быть добавлен к материалу основы. Примеры антиадгезивного агента включают антиадгезивные агенты на основе длинноцепочечного алкила, силиконовые антиадгезивные агенты и т.д. Кроме того, если требуется более хорошая атмосферостойкость (меньшее изменение конфекционной клейкости после УФ-облучения), предпочтительно использовать основу, имеющую низкий коэффициент пропускания УФ. Коэффициент пропускания УФ составляет более предпочтительно 1% или меньше.

Способ производства клейкой адгезивной композиции.

В первом варианте осуществления клейкая адгезивная композиция может быть произведена, например, путем смешения от 20 до 400 мас.ч. придающей клейкость смолы из расчета на 100 мас.ч. частично гидрированного блок-сополимера по настоящему варианту осуществления. Способ смешения особенно не ограничен. Пример способа смешения состоит в однородном смешении каждого из компонентов, таких как частично гидрированный блок-сополимер, придающая клейкость смола и необязательный другой блок-сополимер, и масла, при заданном соотношении смешения при нагревании с помощью известного смесителя, такого как месильная машина, одношнековый экструдер или смеситель Бенбери.

Способ производства клейкой адгезивной ленты и этикетки.

В первом варианте осуществления клейкая адгезивная лента и этикетка могут быть произведены путем нанесения клейкой адгезивной композиции на любую основу. Примеры способа нанесения клейкой адгезивной композиции на основу включают, но без особых ограничений ими, нанесение покрытия через Т-образную головку, нанесение покрытия с помощью валков, мультиголовочное нанесение покрытия и нанесение покрытия распылением. Кроме того, клейкая адгезивная композиция по первому варианту осуществления может быть нанесена за счет нанесения покрытия экструзионным методом (нанесение покрытия горячим расплавом) или путем нанесения покрытия из раствора, но с точки зрения высокой стойкости к тепловому старению и экономической эффективности нанесение экструзионным методом является предпочтительным.

В первом варианте осуществления клейкую адгезивную композицию подходящим образом используют в различных типах клейких адгезивных лент, этикетках, чувствительных к давлению тонких панелях, чувствительных к давлению листах, защищающих поверхности листах и пленках, поддерживающих адгезивах для прикрепления легких пластиковых формованных изделий, поддерживающих адгезивах для фиксации верхнего покрытия, поддерживающих адгезивах для прикрепления керамических облицовочных плит, адгезивах, герметиках, маскирующем агенте, используемом во время перекрашивания, в санитарно-гигиенических товарах и т.д. В частности, клейкая адгезивная композиция является предпочтительной для клейкой адгезивной ленты.

Модифицированная асфальтовая композиция и композиция связующего для дорожного покрытия и частично гидрированный блок-сополимер, используемый в них.

Во втором варианте осуществления частично гидрированный блок-сополимер по настоящему варианту осуществления может быть использован в модифицированной асфальтовой композиции. Кроме того, в третьем варианте осуществления частично гидрированный блок-сополимер по настоящему варианту осуществления может быть использован в композиции связующего для дорожного покрытия.

В результате проведенных тщательных исследований установлено, что модифицированные асфальтовые композиции, в которых используют блок-сополимеры, раскрытые в патентных документах 5-7, не могут обеспечивать в достаточной степени стойкость к тепловому старению во время хранения, растяжимость при низкой температуре и стойкость к выдавливанию заполнителя модифицированной асфальтовой композиции, и что существует необходимость для дополнительного улучшения. Кроме того, также установлено, что композиция связующего для дорожного покрытия, описанная в патентном документе 8, не может обеспечить достаточные температуру размягчения, растяжимость при низкой температуре, вязкость расплава, устойчивость к колееобразованию, теплостойкость и устойчивость к изменению цвета при нагревании, и что существует необходимость в дополнительном улучшении.

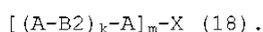
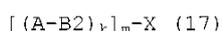
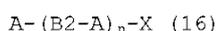
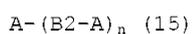
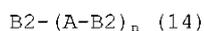
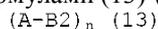
С другой стороны, за счет использования частично гидрированного блок-сополимера по настоящему варианту осуществления в модифицированной асфальтовой композиции может быть получена модифицированная асфальтовая композиция, которая имеет прекрасные температуру размягчения, растяжимость при низкой температуре, вязкость расплава, устойчивость к колееобразованию и теплостойкость во время хранения. Кроме того, за счет использования частично гидрированного блок-сополимера по настоящему варианту осуществления в композиции связующего для дорожного покрытия может быть получена композиция связующего для дорожного покрытия, которая имеет прекрасные температуру размягчения, растяжимость при низкой температуре, вязкость расплава, устойчивость к колееобразованию, теплостойкость и устойчивость к изменению цвета при нагревании.

Частично гидрированный блок-сополимер.

Во втором и третьем вариантах осуществления частично гидрированный блок-сополимер предпочтительно содержит частично гидрированный блок-сополимер (d2), содержащий: полимерный блок (A), содержащий винилароматическое мономерное звено в качестве основного компонента; и сополимерный блок (B2), содержащий винилароматическое мономерное звено и мономерное звено сопряженного диена.

Благодаря блок-сополимеру, имеющему такую структуру, модифицированная асфальтовая композиция имеет предпочтительные стойкость к тепловому старению во время хранения, стойкость к разжижению, стойкость к выдавливанию заполнителя и высокую совместимость с асфальтом. Кроме того, композиция связующего для дорожного покрытия имеет предпочтительные температуру размягчения, растяжимость при низкой температуре, вязкость расплава, устойчивость к колееобразованию, теплостойкость и устойчивость к изменению цвета при нагревании.

Во втором и третьем вариантах осуществления примеры предварительно гидрированной структуры частично гидрированного блок-сополимера включают, но без особенных ограничений ими, структуры, представленные приведенными ниже формулами (13)-(18)



В приведенных выше формулах (13)-(18) А означает полимерный блок, содержащий винилароматическое мономерное звено в качестве основного компонента, В2 означает сополимерный блок, содержащий винилароматическое мономерное звено и мономерное звено сопряженного диена, Х означает остаток сочетающего агента или остаток инициатора полимеризации, такого как полифункциональное литийорганическое соединение, и m, n и k, каждый, означает целое число 1 или больше и предпочтительно целое число от 1 до 5.

Во втором и третьем вариантах осуществления, когда в блок-сополимере перед гидрированием существует множество полимерных блоков (А) и (В2), такие полимерные блоки, каждый, могут иметь одинаковую структуру, например молекулярную массу и состав, или имеют разную структуру. В приведенных выше формулах (13)-(18) Х означает остаток сочетающего агента или остаток инициатора полимеризации, такого как полифункциональное литийорганическое соединение. Частично гидрированный блок-сополимер также может представлять собой смесь связывающей формы, в которой Х представляет собой остаток сочетающего агента; и несвязывающей формы, в которой Х отсутствует или представляет собой остаток инициатора полимеризации. Нет необходимости в том, чтобы пограничный или концевой фрагмент каждого блока был четко охарактеризован.

Во втором и третьем вариантах осуществления распределение винилароматического мономерного звена в полимерном блоке (А), содержащем винилароматическое мономерное звено в качестве основного компонента, и сополимерном блоке (В2), содержащем мономерное звено сопряженного диена и винилароматическое мономерное звено, особенно не ограничено, и может представлять собой равномерное распределение или может быть суживающимся к окончанию, ступенчатым, выгнутым или вогнутым распределением. Кроме того, в полимерном блоке может присутствовать кристаллическая часть. В полимерном блоке (А), содержащем винилароматическое мономерное звено в качестве основного компонента, может сосуществовать множество сегментов, каждый из которых имеет разное содержание винилароматического мономерного звена.

Во втором и третьем вариантах осуществления с точки зрения низкой вязкости модифицированной асфальтовой композиции и с точки зрения низкой вязкости расплава композиции связующего для дорожного покрытия частично гидрированный блок-сополимер предпочтительно содержит частично гидрированный блок-сополимер (d2), содержащий один полимерный блок (А1), содержащий винилароматическое мономерное звено в качестве основного компонента; и один гидрированный сополимерный блок (В2), содержащий винилароматическое мономерное звено и мономерное звено сопряженного диена. Следует отметить, что частично гидрированный блок-сополимер (d2) относится к структуре с приведенной выше формулой (13), в которой n=1.

Во втором и третьем вариантах осуществления с точки зрения низкой вязкости модифицированной асфальтовой композиции и с точки зрения низкой вязкости расплава композиции связующего для дорожного покрытия нижняя граница содержания частично гидрированного блок-сополимера (d2) из расчета на 100 мас.% частично гидрированного блок-сополимера составляет предпочтительно 15 мас.% или больше, более предпочтительно 25 мас.% или больше, даже более предпочтительно 50 мас.% или больше, еще более предпочтительно 65 мас.% или больше и наиболее предпочтительно 70 мас.% или больше. Кроме того, во втором варианте осуществления с точки зрения высокой температуры размягчения и высокой растяжимости при низкой температуре модифицированной асфальтовой композиции, а также с точки зрения высокой температуры размягчения и высокой растяжимости при низкой температуре композиции связующего для дорожного покрытия верхняя граница содержания частично гидрированного блок-сополимера (d2) из расчета на 100 мас.% частично гидрированного блок-сополимера составляет предпочтительно 90 мас.% или меньше, более предпочтительно 85 мас.% или меньше и даже более предпочтительно 80 мас.% или меньше.

Во втором и третьем вариантах осуществления с точки зрения низкой вязкости модифицированной

асфальтовой композиции и с точки зрения низкой вязкости расплава композиции связующего для дорожного покрытия частично гидрированный блок-сополимер предпочтительно содержит частично гидрированный блок-сополимер (r_2), имеющий радиальную структуру. В этом случае в настоящем описании "радиальная структура" относится к структуре, в которой три или больше полимера присоединены к остатку X. Примеры такой структуры включают $A-(B_2-A)_n-X$ ($n \geq 3$), $[(A-B_2)_k]_m-X$ ($m \geq 3$) и $[(A-B_2)_k-A]_m-X$ ($m \geq 3$).

С точки зрения низкой вязкости модифицированной асфальтовой композиции и с точки зрения низкой вязкости расплава композиции связующего для дорожного покрытия частично гидрированный блок-сополимер (r_2), имеющий радиальную структуру, предпочтительно представляет собой по меньшей мере одну структуру, выбираемую из группы, состоящей из $[(A-B_2)_k]_m-X$ и $[(A-B_2)_k-A]_m-X$ (где m означает целое число от 3 до 6 и k означает целое число от 1 до 4; более предпочтительно m означает целое число 3 или 4).

Во втором и третьем вариантах осуществления с точки зрения совместимости модифицированной асфальтовой композиции и с точки зрения низкой вязкости расплава композиции связующего для дорожного покрытия верхняя граница степени гидрирования частично гидрированного блок-сополимера из расчета на общее число молей мономерного звена сопряженного диена составляет предпочтительно 95 мол.% или меньше, более предпочтительно 90 мол.% или меньше, даже более предпочтительно 85 мол.% или меньше и еще более предпочтительно 80 мол.% или меньше. Кроме того, с точки зрения стойкости к тепловому старению во время хранения и стойкости к разжижению модифицированной асфальтовой композиции, а также с точки зрения высокой теплостойкости и высокой устойчивости к изменению цвета при нагревании композиции связующего для дорожного покрытия нижняя граница степени гидрирования частично гидрированного блок-сополимера составляет предпочтительно 10 мол.% или больше, более предпочтительно 30 мол.% или больше и даже более предпочтительно 40 мол.% или больше.

Степень гидрирования частично гидрированного блок-сополимера можно корректировать путем регулирования уровня гидрирования и времени реакции гидрирования на стадии гидрирования, которая описана позднее. Кроме того, степень гидрирования может быть рассчитана с использованием метода, описанного в полимерах, которые представлены ниже.

Во втором и третьем вариантах осуществления содержание (TS) винилароматического мономерного звена в частично гидрированном блок-сополимере составляет предпочтительно от 30 до 60 мас.%. С точки зрения прекрасной совместимости, высокой температуры размягчения, теплостойкости во время хранения и стойкости к выдавливанию заполнителя модифицированной асфальтовой композиции, а также с точки зрения высокой устойчивости к колееобразованию композиции связующего для дорожного покрытия нижняя граница содержания винилароматического мономерного звена в частично гидрированном блок-сополимере составляет предпочтительно 30 мас.% или больше, более предпочтительно 33 мас.% или больше, даже более предпочтительно 36 мас.% или больше и еще более предпочтительно 40 мас.% или больше. Кроме того, с точки зрения совместимости, низкой вязкости расплава и эластичности модифицированной асфальтовой композиции, а также с точки зрения низкой вязкости расплава композиции связующего для дорожного покрытия верхняя граница содержания винилароматического мономерного звена в блок-сополимере составляет предпочтительно 60 мас.% или меньше, более предпочтительно 55 мас.% или меньше, даже более предпочтительно 50 мас.% или меньше и еще более предпочтительно 45 мас.% или меньше.

Во втором и третьем вариантах осуществления нижняя граница содержания (BS) полимерного блока (A), содержащего винилароматическое мономерное звено в качестве основного компонента, в частично гидрированном блок-сополимере с точки зрения высокой температуры размягчения модифицированной асфальтовой композиции и с точки зрения высокой устойчивости к колееобразованию композиции связующего для дорожного покрытия составляет предпочтительно 10 мас.% или больше, более предпочтительно 15 мас.% или больше и даже более предпочтительно 17 мас.% или больше. Кроме того, во втором варианте осуществления с точки зрения совместимости с асфальтом и эластичности модифицированной асфальтовой композиции, а также с точки зрения низкой вязкости расплава композиции связующего для дорожного покрытия верхняя граница содержания (BS) полимерного блока (A), содержащего винилароматическое мономерное звено в качестве основного компонента, в частично гидрированном блок-сополимере составляет предпочтительно 40 мас.% или меньше, более предпочтительно 35 мас.% или меньше, даже более предпочтительно 28 мас.% или меньше и еще более предпочтительно 25 мас.% или меньше.

Следует отметить, что содержание (TS) винилароматического мономерного звена в частично гидрированном блок-сополимере и содержание (BS) полимерного блока (A), содержащего винилароматическое мономерное звено в качестве основного компонента, могут быть измерены с использованием метода, описанного в примерах, которые представлены позднее.

Молекулярно-массовое распределение полимерного блока (A), содержащего винилароматическое мономерное звено в качестве основного компонента, с точки зрения стойкости к разжижению модифицированной асфальтовой композиции, а также с точки зрения низкой вязкости расплава композиции свя-

зующего для дорожного покрытия составляет предпочтительно 1,46 или меньше, более предпочтительно 1,44 или меньше, даже более предпочтительно 1,42 или меньше и еще более предпочтительно 1,40 или меньше. Кроме того, с точки зрения упругой деформации после растяжения модифицированной асфальтовой композиции, а также с точки зрения высокой устойчивости к колеобразованию композиции связующего для дорожного покрытия молекулярно-массовое распределение полимерного блока (А), содержащего винилароматическое мономерное звено в качестве основного компонента, составляет предпочтительно 1,1 или больше, более предпочтительно 1,12 или больше, даже более предпочтительно 1,14 или больше и еще более предпочтительно 1,16 или больше. Молекулярно-массовое распределение полимерного блока (А), содержащего винилароматическое мономерное звено в качестве основного компонента, может быть рассчитано с использованием следующей формулы:

молекулярно-массовое распределение полимерного блока (А), содержащего винилароматическое мономерное звено в качестве основного компонента = (молекулярная масса высокомолекулярной стороны при полной ширине на полувысоте максимального пика молекулярной массы полимерного блока (А))/(молекулярная масса низкомолекулярной стороны при полной ширине на полувысоте максимального пика молекулярной массы полимерного блока (А)).

Во втором и третьем вариантах осуществления в частично гидрированном блок-сополимере нижняя граница содержания винилароматического мономерного звена (RS) в сополимерном блоке (B2), содержащем мономерное звено сопряженного диена и винилароматическое мономерное звено, с точки зрения стойкости к расслоению, стойкости к тепловому старению во время хранения и упругой деформации после растяжения модифицированной асфальтовой композиции, а также с точки зрения совместимости композиции связующего для дорожного покрытия составляет предпочтительно 5 мас.% или больше из расчета на общую массу сополимерного блока (B2), более предпочтительно 20 мас.% или больше и даже более предпочтительно 25 мас.% или больше.

Во втором и третьем вариантах осуществления верхняя граница содержания винилароматического мономерного звена (RS) в сополимерном блоке (B2) с точки зрения снижения количества частично гидрированного блок-сополимера, добавляемого к асфальту, стойкости к расслоению модифицированной асфальтовой композиции и эластичности, атмосферостойкости и стойкости к выдавливанию заполнителя модифицированной асфальтовой композиции, а также с точки зрения высокой устойчивости к колеобразованию композиции связующего для дорожного покрытия составляет предпочтительно 50 мас.% или меньше из расчета на общую массу сополимерного блока (B2), более предпочтительно 35 мас.% или меньше и даже более предпочтительно 30 мас.% или меньше.

Содержание винилароматического мономерного звена (RS) в сополимерном блоке (B2) представляет собой отношение (мас.%) значения (TS-BS), полученного вычитанием содержания (BS) полимерного блока (А), содержащего винилароматическое мономерное звено в качестве основного компонента, из содержания (TS) винилароматического мономерного звена в частично гидрированном блок-сополимере. Значение RS можно рассчитать на основании следующей формулы:

$$RS \text{ (мас.\%)} = (TS-BS)/(100-BS) \times 100.$$

Во втором и третьем вариантах осуществления, когда время реакции от начала полимеризации до окончания полимеризации сополимерного блока (B2) делят на три части, т.е. первый этап, средний этап и последний этап, и когда S1 (мас.%) означает содержание винилароматического мономерного звена в сополимерном блоке (B2) в конце первого этапа, S2 (мас.%) означает содержание винилароматического мономерного звена в сополимерном блоке (B2) в конце среднего этапа и S3 (мас.%) означает содержание винилароматического мономерного звена в сополимерном блоке (B2) в конце последнего этапа, с точки зрения совместимости модифицированной асфальтовой композиции и с точки зрения совместимости композиции связующего для дорожного покрытия более предпочтительной является структура, в которой удовлетворены соотношения $S2/S1 > 1$ и $S3/S2 > 1$. Следует отметить, что "начало полимеризации" сополимерного блока (B2) представляет собой точку, при которой исходный мономерный материал сополимерного блока (B) загружают в реактор, и "окончание полимеризации" сополимерного блока (B2) означает точку сразу же перед тем, как исходный мономерный материал сополимерного блока (A) загружают в реактор. Содержания винилароматического мономерного звена от S1 до S3 могут быть измерены путем отбора образцов полимерного раствора в конце первого этапа, в конце среднего этапа и в конце последнего этапа соответственно.

Во втором и третьем вариантах осуществления содержание короткоцепочечного полимерного фрагмента винилароматического мономера в сополимерном блоке (B2) составляет предпочтительно 50 мас.% или больше. Установление содержания короткоцепочечного полимерного фрагмента винилароматического мономера в сополимерном блоке (B2) в пределах приведенного выше интервала, как правило, улучшает совместимость между блок-сополимером и асфальтом и улучшает упругую деформацию после растяжения, стойкость к тепловому старению и стойкость к выдавливанию заполнителя модифицированной асфальтовой композиции, а также улучшает совместимость композиции связующего для дорожного покрытия. Нижняя граница содержания короткоцепочечного полимерного фрагмента винилароматического мономера в сополимерном блоке (B2) составляет более предпочтительно 70 мас.% или больше, даже более предпочтительно 80 мас.% или больше и еще более предпочтительно 90 мас.% или больше.

Верхняя граница содержания короткоцепочечного полимерного фрагмента винилароматического мономера в сополимерном блоке (B2) особенно не ограничена, но предпочтительно составляет 99 мас.% или меньше.

В настоящем описании "короткоцепочечный полимерный фрагмент винилароматического мономера" представляет собой фрагмент, в котором от 2 до 6 винилароматических мономерных звеньев следуют друг за другом в сополимерном блоке (B2). Содержание короткоцепочечного полимерного фрагмента винилароматического мономера определяют в виде содержания от 2 до 6 последовательных винилароматических мономерных звеньев в сополимерном блоке (B2), в котором содержание (RS) винилароматических мономерных звеньев в сополимерном блоке (B2), как установлено, составляет 100 мас.%. Метод измерения содержания от 2 до 6 последовательных винилароматических мономерных звеньев описан в примерах, которые представлены позднее.

В сополимерном блоке (B2) второго и третьего вариантов осуществления содержание короткоцепочечного полимерного фрагмента винилароматического мономера, в котором два винилароматических мономерных звена следуют друг за другом, составляет предпочтительно 10 мас.% или больше и 45 мас.% или меньше, более предпочтительно 13 мас.% или больше и 42 мас.% или меньше и даже более предпочтительно 19 мас.% или больше и 36 мас.% или меньше. Способ измерения содержания двух последовательных винилароматических мономерных звеньев описан в примерах, которые представлены позднее.

В сополимерном блоке (B2) второго и третьего вариантов осуществления содержание короткоцепочечного полимерного фрагмента винилароматического мономера, в котором три винилароматических мономерных звена следуют друг за другом, составляет предпочтительно 45 мас.% или больше и 80 мас.% или меньше, более предпочтительно 45 мас.% или больше и 75 мас.% или меньше и даже более предпочтительно 45 мас.% или больше и 65 мас.% или меньше. Способ измерения содержания трех последовательных винилароматических мономерных звеньев описан в примерах, которые представлены позднее.

Среднее содержание винила в предварительно гидрированном мономерном звене сопряженного диена частично гидрированного блок-сополимера по второму и третьему варианту осуществления составляет предпочтительно 15 мол.% или больше и меньше чем 50 мол.%, более предпочтительно 18 мол.% или больше и 40 мол.% или меньше, даже более предпочтительно 21 мол.% или больше и 35 мол.% или меньше и еще более предпочтительно 24 мол.% или больше и 32 мол.% или меньше. Во втором варианте осуществления содержание винила в предварительно гидрированном мономерном звене сопряженного диена доводят предпочтительно до 15 мол.% или больше, так как количество частично гидрированного блок-сополимера, добавляемого к асфальту, как правило, снижается, а вязкость расплава композиции связующего для дорожного покрытия, как правило, снижается. Кроме того, содержание винила в предварительно гидрированном мономерном звене сопряженного диена доводят предпочтительно до меньше чем 50 мол.%, так как стойкость к тепловому старению во время хранения и атмосферостойкость модифицированной асфальтовой композиции, как правило, повышаются, а теплостойкость и устойчивость к изменению цвета при нагревании композиции связующего для дорожного покрытия, как правило, улучшаются. В данном случае "содержание винила" относится к процентному количеству предварительно гидрированных мономерных звеньев сопряженного диена, введенных с помощью 1,2-связей и 3,4-связей, из расчета на общее число молей предварительно гидрированных мономерных звеньев сопряженного диена, введенных с помощью 1,2-связей, 3,4-связей и 1,4-связей. Следует отметить, что содержание винила может быть измерено с помощью спектроскопии ЯМР, и, говоря точнее, может быть измерено с использованием метода, описанного в примерах, которые представлены ниже.

Во втором и третьем вариантах осуществления сополимерный блок (B2), содержащий мономерное звено сопряженного диена и винилароматическое мономерное звено, может иметь распределение содержания винила. Нижняя граница различия (здесь и далее называемого "A содержания винила") в уровне содержания винила в (B2), который содержит мономерное звено сопряженного диена и винилароматическое мономерное звено, частично гидрированного блок-сополимера с точки зрения растяжимости при низкой температуре модифицированной асфальтовой композиции и растяжимости при низкой температуре композиции связующего для дорожного покрытия составляет предпочтительно 5 мол.% или больше, более предпочтительно 8 мол.% или больше, даже более предпочтительно 15 мол.% или больше и еще более предпочтительно 20 мол.% или больше. Кроме того, с точки зрения совместимости модифицированной асфальтовой композиции и с точки зрения совместимости композиции связующего для дорожного покрытия верхняя граница A содержания винила составляет предпочтительно 30 мол.% или меньше, более предпочтительно 25 мол.% или меньше, даже более предпочтительно 20 мол.% или меньше и еще более предпочтительно 17 мол.% или меньше.

В сополимерном блоке (B2), содержащем мономерное звено сопряженного диена и винилароматическое звено, когда величины от V_1 до V_6 , соответственно, означают содержание винила до гидрирования от первой области до шестой области, каждая из которых соответствует одинаковой массе в порядке от стороны начала полимеризации, распределение содержания винила особенно не ограничено и может представлять собой равномерное распределение, сужающееся к окончанию распределение, выпуклое распределение или вогнутое распределение. Чтобы уменьшить распределение степени гидрирования H, распределение степени гидрирования H2 и соотношение L2/L1, распределение содержания винила пред-

почтительно распределяют в любую форму из числа сужающейся формы, выпуклой формы или вогнутой формы. Распределение винила может быть приведено к сужающейся форме, выпуклой форме или вогнутой форме путем добавления полярного соединения во время полимеризации или путем регулирования температуры полимеризации.

Сужающееся распределение представляет собой распределение, которое удовлетворяет условию $V_6 > V_5 > V_4 > V_3 > V_2 > V_1$ или $V_6 < V_5 < V_4 < V_3 < V_2 < V_1$. Выпуклое распределение означает распределение, в котором V_6 и V_1 меньше чем V_5 и V_2 , а V_5 и V_2 меньше чем V_4 и V_3 . Вогнутое распределение представляет собой распределение, в котором V_6 и V_1 больше чем V_5 и V_2 , а V_5 и V_2 больше чем V_4 и V_3 .

Во втором и третьем вариантах осуществления средневесовая молекулярная масса (M_w) частично гидрированного блок-сополимера составляет предпочтительно от 100000 до 500000, более предпочтительно от 120000 до 280000, даже более предпочтительно от 140000 до 260000 или еще более предпочтительно от 160000 до 240000. Средневесовая молекулярная масса (M_w) частично гидрированного блок-сополимера составляет предпочтительно 120000 или больше, так как температура размягчения и устойчивость к колееобразованию модифицированной асфальтовой композиции, как правило, улучшаются, и температура размягчения и устойчивость к колееобразованию композиции связующего для дорожного покрытия, как правило, также улучшаются. Кроме того, средневесовая молекулярная масса (M_w) частично гидрированного блок-сополимера равна предпочтительно 280000 или меньше, так как растяжимость при низкой температуре и устойчивость к изменению цвета модифицированной асфальтовой композиции, как правило, улучшаются, вязкость расплава, как правило, снижается, а технологичность, как правило, улучшается, и так как вязкость расплава композиции связующего для дорожного покрытия обычно улучшается.

Во втором и третьем вариантах осуществления нижняя граница молекулярно-массового распределения (M_w/M_n) (отношение средневесовой молекулярной массы (M_w) к среднечисленной молекулярной массе (M_n)) частично гидрированного блок-сополимера с точки зрения снижения количества частично гидрированного блок-сополимера, добавляемого к асфальту, и с точки зрения низкой вязкости расплава композиции связующего для дорожного покрытия равна предпочтительно 1,03 или больше, более предпочтительно 1,05 или больше, даже более предпочтительно 1,11 или больше и еще более предпочтительно 1,20 или больше. Кроме того, с точки зрения возможности изготовления модифицированной асфальтовой композиции и снижения количества частично гидрированного блок-сополимера, добавляемого к асфальту, и с точки зрения низкой вязкости расплава композиции связующего для дорожного покрытия верхняя граница молекулярно-массового распределения (M_w/M_n) частично гидрированного блок-сополимера равна предпочтительно 2,0 или меньше, более предпочтительно 1,7 или меньше, даже более предпочтительно 1,4 или меньше и еще более предпочтительно 1,3 или меньше. Средневесовая молекулярная масса (M_w), среднечисленная молекулярная масса (M_n) и молекулярно-массовое распределение (M_w/M_n) полимера могут быть рассчитаны с использованием метода, описанного в примерах, которые представлены ниже.

Во втором и третьем вариантах осуществления нижняя граница температуры пика тангенса угла потерь ($\tan \delta$), полученной путем измерения динамических вязкоупругих свойств частично гидрированного блок-сополимера с точки зрения высокой совместимости с асфальтом и короткого времени производства, а также с точки зрения высокой совместимости между придающей клейкость смолой и маслом композиции связующего для дорожного покрытия составляет предпочтительно -50°C или больше, более предпочтительно -47°C или больше и даже более предпочтительно -44°C или больше. Кроме того, с точки зрения короткого времени производства и эластичности модифицированной асфальтовой композиции, а также с точки зрения высокой растяжимости при низкой температуре композиции связующего для дорожного покрытия верхняя граница температуры пика тангенса угла потерь ($\tan \delta$), полученной путем измерения динамических вязкоупругих свойств, частично гидрированного блок-сополимера равна предпочтительно -5°C или меньше, более предпочтительно -10°C или меньше, даже более предпочтительно -15°C или меньше и еще более предпочтительно -25°C или меньше. Температура пика тангенса угла потерь ($\tan \delta$) может быть измерена с использованием метода, описанного в примерах, которые представлены ниже. Температуру пика тангенса угла потерь ($\tan \delta$) можно корректировать в пределах приведенных выше интервалов, например, за счет регулирования содержания винильной связи и содержания винилароматического мономера среднего блока. Во втором и третьем вариантах осуществления высота пика тангенса угла потерь ($\tan \delta$) в интервале -50°C или больше и -5°C или меньше, полученная при измерении динамических вязкоупругих свойств, частично гидрированного блок-сополимера с точки зрения короткого времени производства, высокой упругой деформации после растяжения и высокой стойкости к тепловому старению во время хранения модифицированной асфальтовой композиции, а также с точки зрения высокой растяжимости при низкой температуре композиции связующего для дорожного покрытия составляет предпочтительно больше чем 0,7 и 1,6 или меньше, более предпочтительно 0,8 или больше и 1,8 или меньше, даже более предпочтительно 0,9 или больше и 1,7 или меньше и еще более предпочтительно 1,0 или больше и 1,5 или меньше. Высота пика тангенса угла потерь ($\tan \delta$) может быть измерена с использованием метода, описанного в примерах, которые представлены позднее. Следует отметить, что

высота пика тангенса угла потерь ($\tan \delta$) может быть скорректирована в пределах приведенного выше интервала, например, путем регулирования распределения винильной связи и распределения степени гидрирования среднего блока.

Во втором и третьем вариантах осуществления с точки зрения совместимости, стойкости к тепловому старению во время хранения и механических свойств модифицированной асфальтовой композиции, а также с точки зрения совместимости композиции связующего для дорожного покрытия частично гидрированный блок-сополимер предпочтительно содержит по меньшей мере одну функциональную группу, выбираемую из группы, состоящей из гидроксильной группы, ангидридной группы, эпоксидной группы, аминогруппы, амидной группы, силанольной группы и алкоксисилановой группы. Из них частично гидрированный блок-сополимер более предпочтительно содержит по меньшей мере одну функциональную группу, выбираемую из группы, состоящей из аминогруппы и амидной группы и даже более предпочтительно содержит аминогруппу. Частично гидрированный блок-сополимер более предпочтительно содержит из расчета на 1 моль молекулы 2 моль или больше по меньшей мере одной функциональной группы, выбираемой из группы, состоящей из аминогруппы и амидной группы.

Во втором и третьем вариантах осуществления нижняя граница показателя текучести расплава (ПТР (MFR), 200°C, 5 кгс) частично гидрированного блок-сополимера с точки зрения короткого времени производства модифицированной асфальтовой композиции, а также с точки зрения низкой вязкости расплава композиции связующего для дорожного покрытия составляет предпочтительно 0,1 г/10 мин или больше, более предпочтительно 1 г/10 мин или больше и даже более предпочтительно 2 г/10 мин или больше. Кроме того, верхняя граница показателя текучести расплава (ПТР, 200°C, 5 кгс) частично гидрированного блок-сополимера с точки зрения снижения количества частично гидрированного блок-сополимера, добавляемого к асфальту, и упругой деформации после растяжения модифицированной асфальтовой композиции, а также с точки зрения высокой устойчивости к колееобразованию композиции связующего для дорожного покрытия составляет предпочтительно 50 г/10 мин или меньше и более предпочтительно 10 г/10 мин или меньше.

Способ производства частично гидрированного блок-сополимера.

Частично гидрированный блок-сополимер по второму и третьему варианту осуществления может быть произведен путем проведения стадии полимеризации для получения блок-сополимера, содержащего полимерный блок (A), содержащий винилароматическое мономерное звено в качестве основного компонента; и полимерный блок (B2), содержащий мономерное звено сопряженного диена и винилароматическое мономерное звено; путем полимеризации, по меньшей мере, мономера сопряженного диена и винилароматического мономера в углеводородном растворителе с использованием литиевого соединения в качестве инициатора полимеризации, проведения после стадии полимеризации стадии гидрирования для гидрирования части двойных связей в мономерном звене сопряженного диена полученного блок-сополимера, и затем проведения стадии удаления растворителя для удаления растворителя из раствора, содержащего полученный частично гидрированный блок-сополимер.

Стадия полимеризации, стадия гидрирования, стадия удаления растворителя и т.д. являются такими же, как и стадии, описанные выше, и, следовательно, в данном случае их описание опускают.

Модифицированная асфальтовая композиция.

Во втором варианте осуществления блок-сополимер по настоящему варианту осуществления может быть использован в модифицированной асфальтовой композиции. Модифицированная асфальтовая композиция по второму варианту осуществления содержит 1 мас.ч. или больше и 20 мас.ч. или меньше частично гидрированного блок-сополимера, описанного выше, из расчета на 100 мас.ч. асфальта. Содержание частично гидрированного блок-сополимера в модифицированной асфальтовой композиции составляет предпочтительно от 2 до 13 мас.ч. из расчета на 100 мас.ч. асфальта и более предпочтительно от 3 до 10 мас.ч.

Асфальт не имеет особенных ограничений и может представлять собой, например, побочный продукт, полученный во время переработки нефти (нефтяной асфальт), встречающийся в природе продукт (природный асфальт), смесь таких асфальтов с нефтью или т.п. Основным компонентом асфальта является то, что обычно называют битумом.

Примеры асфальта включают, но без особенных ограничений ими, чистый асфальт, полупродутый асфальт, продутый асфальт, деасфальтированный растворителем асфальт, деготь, каменноугольную смолу, разбавленный нефтяным дистиллятом асфальт, асфальтовую эмульсию и т.д. С точки зрения доступности асфальт предпочтительно представляет собой чистый асфальт. Такие примеры могут быть использованы по отдельности или в виде смеси. Кроме того, ароматическое тяжелое минеральное масло, такое как экстрагированное нефтяным растворителем масло, технологическое масло на основе ароматических углеводородов или экстракт могут быть добавлены к различным асфальтам.

Асфальт предпочтительно имеет пенетрацию (измеренную в соответствии со стандартом JIS-K2207) 30 или больше и 300 или меньше, более предпочтительно 50 или больше и 250 или меньше и даже более предпочтительно 60 или больше и 200 или меньше. Если асфальт имеет пенетрацию в пределах приведенного выше интервала, баланс между температурой размягчения, растяжимостью, вязкостью расплава, устойчивостью к колееобразованию и теплостойкостью во время хранения модифицированной

асфальтовой композиции, как правило, улучшаются.

Во втором варианте осуществления с точки зрения сокращения времени производства модифицированной асфальтовой композиции, совместимости асфальтовой композиции, улучшения стойкости к выдавливанию заполнителя модифицированная асфальтовая композиция предпочтительно содержит вышеупомянутую придающую клейкость смолу.

Примеры придающей клейкость смолы могут включать канифольную смолу, гидрированную канифольную смолу, терпеновую смолу, кумароновую смолу, фенольную смолу, терпенфенольную смолу, ароматическую углеводородную смолу, алифатическую углеводородную смолу и т.д.

Придающая клейкость смола может быть использована отдельно или в комбинации двух или нескольких из них. Конкретные примеры придающих клейкость смол включают смолы, описанные в публикации "Chemicals for Rubber/Plastics" (by Rubber Digest, Co., Ltd., Japan). С точки зрения высокой совместимости модифицированной асфальтовой композиции и улучшения стойкости к выдавливанию заполнителя ароматическая углеводородная смола предпочтительна.

Во втором варианте осуществления содержание придающей клейкость смолы в модифицированной асфальтовой композиции составляет предпочтительно больше чем 0 мас.ч. и 200 мас.ч. или меньше из расчета на 100 мас.ч. частично гидрированного блок-сополимера и более предпочтительно 3 мас.ч. или больше и 100 мас.ч. или меньше. Если содержание придающей клейкость смолы находится в приведенном выше интервале, совместимость и стойкость к выдавливанию заполнителя, как правило, улучшаются.

Во втором варианте осуществления с точки зрения получения низкой вязкости и высокой совместимости модифицированной асфальтовой композиции модифицированная асфальтовая композиция предпочтительно содержит масло. Примеры масла включают, но без особенных ограничений ими, размягчители на основе минеральных масел и размягчители на основе синтетических смол. Примеры размягчителей на основе минеральных масел обычно включают парафиновые масла, нефтяные масла, ароматические масла и т.д.

Следует отметить, что в общем случае масла, в которых число атомов углерода парафинового углеводорода составляет 50% или больше от общего числа атомов углерода, входящих в масло, называют "парафиновым маслом", масла, в которых число атомов углерода нефтяного углеводорода составляет 30% или больше и 45% или меньше, называют "нефтяным маслом", и масла, в которых число атомов углерода ароматического углеводорода составляет 35% или больше, называют "ароматическим маслом".

В результате включения минерально-масляного размягчителя устанавливаемость модифицированной асфальтовой композиции улучшается. С точки зрения низкой вязкости и низкотемпературных характеристик асфальтовой композиции минерально-масляным размягчителем предпочтительно является парафиновое масло, а с точки зрения низкой вязкости и высокой совместимости асфальтовой композиции минерально-масляным размягчителем предпочтительно является нефтяное масло.

Кроме того, примеры размягчителя на основе синтетической смолы включают, но без особенных ограничений ими, полибутен и низкомолекулярный полибутадиен.

Во втором варианте осуществления содержания масла в модифицированной асфальтовой композиции с точки зрения подавления выпотевания масла и фактически сохранения достаточной механической прочности модифицированной асфальтовой композиции составляет предпочтительно от 10 до 50 мас.ч. из расчета на 100 мас.ч. вышеупомянутого частично гидрированного блок-сополимера, более предпочтительно от 15 до 40 мас.ч. и более предпочтительно от 20 до 30 мас.ч.

Во втором варианте осуществления с точки зрения высокой температуры размягчения, совместимости и устойчивости при хранении при высокой температуре модифицированной асфальтовой композиции асфальтовая композиция предпочтительно содержит сшивающий агент. Примеры сшивающего агента включают, но без особенных ограничений ими, серу, соединения серы, неорганические вулканизирующие агенты, отличные от серы, оксиды, нитрозосоединения, полиамины, органические пероксиды, смоляные сшивающие агенты, изоцианатные соединения, полифосфорную кислоту и сшивающие вспомогательные вещества.

Во втором варианте осуществления с точки зрения высокой температуры размягчения, совместимости и стойкости к тепловому старению во время хранения модифицированной асфальтовой композиции сшивающим агентом предпочтительно является сера, соединения серы или полифосфорная кислота.

Во втором варианте осуществления нижняя граница добавляемого количества сшивающего агента в модифицированной асфальтовой композиции с точки зрения высокой совместимости между сополимером сопряженного диена и асфальтом, высокой стойкости к потере массы во время прикрепления масла к модифицированной асфальтовой смеси и высокой стойкости к понижению прочности составляет предпочтительно 0,02 мас.% или больше из расчета на общую массу модифицированной асфальтовой композиции, более предпочтительно 0,04 мас.% или больше и даже более предпочтительно 0,06 мас.% или больше. Кроме того, с точки зрения получения модифицированной асфальтовой композиции, имеющей высокую пенетрацию, добавляемое количество сшивающего агента в модифицированной асфальтовой композиции составляет, как описано в выложенной заявке на патент Японии № 2013-520543, предпочтительно приблизительно от 20 до 60 мас.% из расчета на общую массу модифицированной асфальтовой

композиции. Верхняя граница добавляемого количества сшивающего агента в модифицированной асфальтовой композиции с точки зрения получения модифицированной асфальтовой композиции, имеющей высокую пенетрацию, и с точки зрения экономической эффективности составляет предпочтительно 1,0 мас.% или меньше из расчета на общую массу модифицированной асфальтовой композиции, более предпочтительно 0,4 мас.% или меньше и даже более предпочтительно 0,2 мас.% или меньше.

Во втором варианте осуществления с точки зрения достаточного взаимодействия сополимера сопряженного диена и сшивающего агента время смешения после добавления сшивающего агента к модифицированной асфальтовой композиции составляет предпочтительно 20 мин или больше, более предпочтительно 40 мин или больше, даже более предпочтительно 60 мин или больше и наиболее предпочтительно 90 мин или больше. Кроме того, с точки зрения подавления термической деградации сополимера сопряженного диена время смешения после добавления сшивающего агента к модифицированной асфальтовой композиции предпочтительно составляет 5 ч или меньше и более предпочтительно меньше чем 3 ч.

Во втором варианте осуществления с точки зрения понижения вязкости модифицированной асфальтовой композиции и с точки зрения дополнительного сокращения времени производства модифицированной асфальтовой композиции при производстве модифицированной асфальтовой композиции может быть включен пенообразующий агент.

Во втором варианте осуществления примеры пенообразующего агента включают гидрокарбонат натрия, карбонат аммония, диазоаминобензол, N,N'-динитрозопентаметилентетрамин, 2,2'-азо-бис(изобутиронитрил) и т.д. С точки зрения совместимости с модифицированной асфальтовой композицией предпочтительны диазоаминобензол, N,N'-динитрозопентаметилентетрамин и 2,2'-азо-бис(изобутиронитрил).

Во втором варианте осуществления добавляемое количество пенообразующего агента в модифицированной асфальтовой композиции с точки зрения низкой вязкости и короткого времени производства модифицированной асфальтовой композиции составляет предпочтительно 0,1 мас.% и более предпочтительно 0,3 мас.% или больше. Кроме того, с экономической точки зрения добавляемое количество пенообразующего агента в модифицированной асфальтовой композиции составляет предпочтительно 3 мас.% или меньше, более предпочтительно 2 мас.% или меньше и даже более предпочтительно 1 мас.% или меньше.

Во втором варианте осуществления модифицированная асфальтовая композиция может содержать другие добавки, которые обычно используют при смешении термопластичной смолы или каучукоподобного полимера. Примеры других добавок включают неорганические наполнители, смазывающие вещества, антиадгезивные смазки, пластификаторы, антиоксиданты, стабилизаторы, антипирены, антистатика, армирующие средства, такие как органическое волокно, стекловолокно, углеродное волокно и металлические нитевидные кристаллы, красящие агенты, пигменты, модификаторы вязкости, повышающие сцепление добавки, пигментные диспергирующие добавки и т.д. Содержание других добавок особенно не ограничено, но обычно составляет 50 мас.ч. или меньше из расчета на 100 мас.ч. асфальта.

Во втором варианте осуществления примеры неорганического наполнителя включают карбонат кальция, карбонат магния, гидроксид магния, сульфат кальция, сульфат бария, диоксид кремния, глину, тальк, слюду, волластонит, монтмориллонит, цеолит, оксид алюминия, оксид титана, оксид магния, оксид цинка, шлаковату и стекловолокно.

Во втором варианте осуществления примеры (смазывающих веществ)/(антиадгезивных смазок) включают пигменты, такие как углеродная сажа и оксид железа, стеариновую кислоту, бегеновую кислоту, стеарат цинка, стеарат кальция, стеарат магния и этилен-бис(стеарамид).

Во втором варианте осуществления примеры стабилизаторов включают антиоксиданты, светостабилизаторы и т.д.

Во втором варианте осуществления примеры антиоксидантов включают фенольные антиоксиданты, такие как поглотители свободных радикалов, фосфорсодержащие антиоксиданты и серосодержащие антиоксиданты, такие как разлагающие пероксиды вещества и т.д. Кроме того, также могут быть использованы антиоксиданты, объединяющие обе функции. Они могут быть использованы по отдельности или в комбинации двух или нескольких из них. Из них с точки зрения стойкости к тепловому старению и подавления гелеобразования блок-сополимера предпочтителен фенольный антиоксидант. Примеры антиоксидантов включают, но без особенных ограничений ими, стерически затрудненные фенольные антиоксиданты, такие как 2,6-ди-трет-бутил-4-метилфенол, н-октадецил-3-(4'-гидрокси-3',5'-ди-трет-бутилфенил)пропионат, 2,2'-метиленбис(4-метил-6-трет-бутилфенол), 2,2'-метиленбис(4-этил-6-трет-бутилфенол), 2,4-бис[(октилтио)метил]-о-крезол, 2-трет-бутил-6-(3-трет-бутил-2-гидрокси-5-метилбензил)-4-метилфенилакрилат, 2,4-ди-трет-амил-6-[1-(3,5-ди-трет-амил-2-гидроксифенил)этил]фенилакрилат, 2-[1-(2-гидрокси-3,5-ди-трет-пентилфенил)]акрилат; серосодержащие антиоксиданты, такие как дилаурилтиодипропионат, лаурилстеарилтиодипропионат, пентаэритрит-тетраakis(β-лаурилтио)пропионат; фосфорсодержащие антиоксиданты, такие как трис(нонилфенил)фосфит и трис(2,4-ди-трет-бутилфенил)фосфит и т.д.

Во втором варианте осуществления примеры светостабилизаторов включают бензотриазольные по-

глутители ультрафиолетового излучения, такие как 2-(2'-гидрокси-5'-метилфенил)бензотриазол, 2-(2'-гидрокси-3',5'-трет-бутилфенил)бензотриазол и 2-(2'-гидрокси-3',5'-ди-трет-бутилфенил)-5-хлорбензотриазол; бензофеноновые поглотители ультрафиолетового излучения, такие как 2-гидрокси-4-метоксибензофенон; и светостабилизаторы на основе затрудненного амина.

Во втором варианте осуществления повышающий сцепление агент может препятствовать отсоединению заполнителя от модифицированной асфальтовой композиции, когда модифицированную асфальтовую композицию смешивают с заполнителем. Повышающий сцепление агент предпочтительно представляет собой, например, смоляную кислоту. Ее примеры включают полициклические дитерпены, имеющие карбоксильную группу и 20 атомов углерода, такие как канифоли, содержащие по меньшей мере одну кислоту из числа абиетиновой кислоты, дегидроабиетиновой кислоты, неоабиетиновой кислоты, пимаровой кислоты, изопимаровой кислоты, палюстровой кислоты. Кроме того, алифатическая кислота или амид алифатической кислоты может выступать в качестве повышающего сцепление агента и смазывающего вещества.

Во втором варианте осуществления модифицированная асфальтовая композиция может содержать каучуковый компонент, отличный от частично гидрированного блок-сополимера (здесь и далее называемый просто "каучуковым компонентом"). Примеры каучукового компонента, отличного от частично гидрированного блок-сополимера, включают натуральный каучук и синтетические каучуки. Примеры синтетических каучуков включают олефиновые эластомеры, такие как полиизопреновый каучук, полибутадиеновый каучук (БК (BR)), бутадиен-стирольный каучук (БСК (SBR)), модифицированный бутадиен-стирольный каучук (модифицированный БСК), стирол-бутадиен-стирольный блок-сополимер (СБС (SBS)), стирол-этилен-бутилен-стирольный блок-сополимер (СЭБС (SEBS)), стирол-бутилен-бутадиен-стирольный сополимер (СББС (SBBS)) и этилен-пропиленовый сополимер (EPDM); хлорпrenoвый каучук, акрилатный каучук, этилен-винилацетатный сополимер (ЭВА (EVA)), этилен-этилакрилатный сополимер (ЭЭА (EEA)), бутадиен-нитрильный каучук (БНК (NBR)) и т.д.

С точки зрения высокой совместимости модифицированной асфальтовой композиции и улучшения стойкости к выдавливанию заполнителя каучуковый компонент, отличный от частично гидрированного блок-сополимера, предпочтительно представляет собой полиизопреновый каучук, полибутадиеновый каучук, бутадиен-стирольный каучук, стирол-бутадиен-стирольный блок-сополимер или этиленвинилацетатный сополимер и более предпочтительно полибутадиеновый каучук или стирол-бутадиен-стирольный блок-сополимер.

Каучуковый компонент, отличный от частично гидрированного блок-сополимера, может иметь функциональную группу. С точки зрения улучшения стойкости к разжижению в качестве каучукового компонента предпочтительно используют олефиновый эластомер или олефиновый эластомер, имеющий функциональную группу.

Когда каучуковый компонент, отличный от частично гидрированного блок-сополимера, имеет функциональную группу, функциональная группа предпочтительно представляет собой по меньшей мере одну функциональную группу, выбираемую из группы, состоящей из гидроксильной группы, ангидридной группы, эпоксидной группы, аминогруппы, амидной группы, силанольной группы и алкоксисилановой группы. Каучуковый компонент, отличный от частично гидрированного блок-сополимера, может быть использован отдельно, или два или несколько видов могут быть использованы в комбинации.

Во втором варианте осуществления в модифицированной асфальтовой композиции содержание каучукового компонента, отличного от частично гидрированного блок-сополимера, составляет предпочтительно от 0,5 до 400 мас.ч. из расчета на 100 мас.ч. рассмотренного выше частично гидрированного блок-сополимера, более предпочтительно от 0,5 до 300 мас.ч., даже более предпочтительно от 1 до 200 мас.ч. и наиболее предпочтительно от 5 до 150 мас.ч. Если содержание каучукового компонента, отличного от частично гидрированного блок-сополимера, находится в указанном выше интервале, гарантированно может быть получен эффект улучшения совместимости и стойкости к выдавливанию заполнителя модифицированной асфальтовой композиции.

Во втором варианте осуществления модифицированная асфальтовая композиция может содержать смоляной компонент, отличный от частично гидрированного блок-сополимера по настоящему варианту осуществления. Примеры смоляных компонентов, отличных от частично гидрированного блок-сополимера по настоящему варианту осуществления, включают, но не ограничиваются ими, термопластичные смолы, такие как полиэтилен (ПЭ (PE)), полиэтилен низкой плотности (ПЭ низкой плотности), поливинилхлорид (ПВХ (PVC)), полиамид (ПА (PA)), полистирол (ПС (PS)), акрилатные смолы, поликарбонат (ПК (PC)), полиэтилентерефталат (ПЭТ (PET)), полибутилентерефталат (ПБТ (PBT)), поливинилиденфторид (ПВДФ (PVDF)), Тефлон (Р) (ПТФЭ (PTFE)), полиэфирэфиркетон (ПЭЭК (PEEK)), полифениленсульфид (ПФС (PPS)), полиимид (ПИ (PI)) и полиамидимид (ПАИ (PAI)).

С точки зрения улучшения высокой совместимости и стойкости к выдавливанию заполнителя модифицированной асфальтовой композиции смоляной компонент, отличный от частично гидрированного блок-сополимера по настоящему варианту осуществления, более предпочтительно представляет собой полиэтилен (ПЭ), полиэтилен низкой плотности (ПЭ низкой плотности), поливинилхлорид (ПВХ) или полиамид (ПА).

Смоляной компонент, отличный от частично гидрированного блок-сополимера, может иметь функциональную группу. Когда смоляной компонент имеет функциональную группу, функциональная группа предпочтительно представляет собой по меньшей мере одну функциональную группу, выбираемую из группы, состоящей из гидроксильной группы, ангидридной группы, эпоксидной группы, аминогруппы, амидной группы, силанольной группы и алкоксисилановой группы. Смоляной компонент, отличный от частично гидрированного блок-сополимера, может быть использован отдельно, или два или больше видов могут быть использованы в комбинации.

Во втором варианте осуществления содержание смоляного компонента, отличного от частично гидрированного блок-сополимера, в модифицированной асфальтовой композиции составляет предпочтительно от 0,5 до 400 мас.ч. из расчета на 100 мас.ч. вышеупомянутого частично гидрированного блок-сополимера, более предпочтительно от 0,5 до 300 мас.ч., даже более предпочтительно от 1 до 200 мас.ч. и наиболее предпочтительно от 5 до 150 мас.ч. Если содержание смоляного компонента, отличного от частично гидрированного блок-сополимера, находится в указанном интервале, эффект улучшения совместимости и стойкости к выдавливанию заполнителя модифицированной асфальтовой композиции может быть достигнут более надежно.

Во втором варианте осуществления модифицированная асфальтовая композиция может содержать в качестве смоляного компонента, отличного от частично гидрированного блок-сополимера по настоящему варианту осуществления, полимер, содержащий в качестве основного компонента винилароматическое мономерное звено и имеющий средневесовую молекулярную массу (M_w) от 5000 до 30000 (здесь и далее называемый для простоты "низкомолекулярным винилароматическим полимером"). Низкомолекулярный винилароматический полимер предпочтительно содержит винилароматическое мономерное звено, включенное в полимерный блок (А) по настоящему варианту осуществления, в качестве основного компонента и более предпочтительно содержит мономерное звено, полученное из полистирола, в качестве основного компонента.

Во втором варианте осуществления с точки зрения понижения вязкости модифицированной асфальтовой композиции нижняя граница содержания низкомолекулярного винилароматического полимера составляет предпочтительно 0,5 мас.ч. или больше из расчета на 100 мас.ч. частично гидрированного блок-сополимера, более предпочтительно 1,0 мас.ч. или больше, даже более предпочтительно 2,0 мас.ч. или больше и еще более предпочтительно 3,0 мас.ч. или больше. Кроме того, с точки зрения низкой температуры размягчения модифицированной асфальтовой композиции верхняя граница содержания низкомолекулярного винилароматического полимера составляет предпочтительно 5,0 мас.ч. или меньше из расчета на 100 мас.ч. частично гидрированного блок-сополимера, более предпочтительно 4,0 мас.ч. или меньше, даже более предпочтительно 3,0 мас.ч. или меньше и еще более предпочтительно 2,0 мас.ч. или меньше.

Предпочтительный способ получения низкомолекулярного винилароматического полимера был описан в первом варианте осуществления и в данном случае его описание опускают.

Во втором варианте осуществления коммерчески доступный низкомолекулярный винилароматический полимер может быть смешан с частично гидрированным блок-сополимером по настоящему варианту осуществления.

Во втором варианте осуществления модифицированная асфальтовая композиция может быть произведена путем смешения 1 мас.ч. или больше и 20 мас.ч. или меньше частично гидрированного блок-сополимера, описанного выше, со 100 мас.ч. асфальта.

Способ смешения особенно не ограничен и может быть выполнен с использованием любого смесителя. Примеры смесителя включают смесители расплавов, такие как экструдеры, месильные машины и смеситель Бенбери, мешалки, такие как вертикальная импеллерная мешалка и боковая импеллерная мешалка, гомогенизатор, включая эмульгатор, насос и т.д.

Предпочтительно смешивать асфальт, частично гидрированный блок-сополимер и необязательные добавки в температурном интервале от 140 до 220°C с использованием перемешивающей емкости и т.д.

Модифицированная асфальтовая смесь.

Во втором варианте осуществления модифицированная асфальтовая смесь содержит описанную выше модифицированную асфальтовую композицию и заполнитель.

Заполнитель особенно не ограничен и может быть использован любой дорожный заполнитель, представленный в публикации "Manual for Asphalt Pavement", опубликованной Japan Road Association. Конкретные примеры заполнителя включают гранитный бут, булыжный камень, гравий, металлсодержащий шлак и т.д. Кроме того, также могут быть использованы покрытый асфальтом заполнитель, полученный путем нанесения покрытия из асфальта на такой заполнитель, переработанный заполнитель и т.д. Кроме того, также могут быть использованы гранулированные материалы, похожие на них, искусственные прокаленные заполнители, прокаленные вспененные заполнители, искусственные легкие заполнители, керамические зерна, люксовит, алюминиевые зерна, пластиковые зерна, керамика, корунд, строительный мусор и волокна.

В целом заполнители упрощенно делят на крупные заполнители, мелкие заполнители и наполнители.

Крупные заполнители представляют собой заполнители, которые остаются на сите 2,36 мм и, как правило, имеют разновидности, такие как гранитный бут № 7, имеющий размер зерен от 2,5 до 5 мм, гранитный бут № 6, имеющий размер зерен от 5 до 13 мм, гранитный бут № 5, имеющий размер зерен от 13 до 20 мм, и, кроме того, гранитный бут № 4, имеющий размер зерен от 20 до 30 мм. В асфальтовой смеси по настоящему варианту осуществления может быть использован, например, заполнитель, полученный путем смешения одного вида или двух или более видов таких крупных заполнителей, имеющих разные размеры зерен, или синтетический заполнитель. Такие крупные заполнители могут быть покрыты чистым асфальтом в количестве приблизительно от 0,3 до 1 мас.% из расчета на заполнитель.

Мелкие заполнители относятся к заполнителям, которые проходят через сито 2,36 мм и остаются на сите 0,075 мм, и их примеры включают речной песок, дюнный песок, карьерный песок, морской песок, каменные высевки, муку гранитного бута, кварцевый песок, искусственный песок, стекольный бой, формовочный песок и молотый песок переработанного заполнителя.

Наполнители относятся к заполнителям, которые проходят через сито 0,075 мм, и примеры наполнителя включают порции наполнителя от каменных высевок, каменную муку, гидратированную известь, цемент, топочную золу, глину, тальк, золу уноса и углеродную сажу. Кроме того, каучуковые частицы, пробковые частицы, древесные частицы, смоляные частицы, волокнистые частицы, пульпа, искусственные заполнители и т.д. могут также быть использованы в качестве наполнителей, пока они проходят через сито 0,075 мм.

Крупный заполнитель, мелкий заполнитель или наполнитель могут быть использованы по отдельности, но обычно два вида или больше смешивают вместе и используют.

Асфальтовая смесь по настоящему варианту осуществления может быть произведена, по меньшей мере, путем смешения модифицированной асфальтовой композиции по настоящему варианту осуществления и заполнителя. Способ смешения не имеет особенных ограничений.

Температуру, при которой смешивают модифицированную асфальтовую композицию и заполнитель, устанавливают в интервале, как правило, 120°C или больше и 200°C или меньше.

Содержание заполнителя в асфальтовой смеси с точки зрения получения асфальтовой смеси, имеющей высокую стойкость к потере массы во время прикрепления масла и высокую стойкость к снижению прочности, находится предпочтительно в интервале 85 мас.% или больше и 98 мас.% или меньше и более предпочтительно 90 мас.% или больше и 97 мас.% или меньше.

Кроме того, в качестве способа производства асфальтовой смеси также может быть использован так называемый заводской способ смешения, при котором асфальт модифицируют путем непосредственного смешения с частично гидрированным блок-сополимером по настоящему варианту осуществления, когда смешивают асфальт и заполнитель.

Способ применения модифицированной асфальтовой композиции и модифицированной асфальтовой смеси.

Модифицированная асфальтовая композиция и модифицированная асфальтовая смесь по настоящему варианту осуществления могут быть использованы в различных областях применения, описанных в публикации "The Shell Bitumen Handbook", под редакцией D. Whiteoak и опубликованной компанией Shell Bitumen U.K. в Соединенном королевстве в 1990. Другие области применения включают водонепроницаемые листы, кровельные покрытия, адгезионные грунтовки для водонепроницаемых листов, герметизирующие связующие для дорожного покрытия, адгезивы в переработанном асфальтовом дорожном покрытии, связующие для холодного асфальтобетона, связующие для стекловолоконного мата, скользящие покрытия для бетона, защитные покрытия для бетона, герметики для трещин в трубопроводах и изделиях, изготовленных из железа, и т.д.

Примеры типов дорожного покрытия с использованием модифицированной асфальтовой композиции по настоящему варианту осуществления включают, но без особенных ограничений ими, дорожное покрытие из плотной смеси, дренажное дорожное покрытие, водонепроницаемое дорожное покрытие, асфальтовое дорожное покрытие с крупным и отсортированным заполнителем, щебеночно-мастичное дорожное покрытие, цветное дорожное покрытие, полугибкое дорожное покрытие, влагоудерживающее дорожное покрытие и тонкослойное дорожное покрытие.

Примеры способов производства для получения таких типов дорожных покрытий включают, но без особенных ограничений ими, высокотемпературный способ, среднетемпературный способ и способ при нормальной температуре.

С точки зрения улучшения стойкости к разжижению и сопротивления скольжению асфальтовая смесь, которую используют для дорожного покрытия из плотной смеси, предпочтительно содержит из расчета на 100 мас.% общего количества заполнителя от 40 до 55 мас.% крупного заполнителя, от 40 до 55 мас.% мелкого заполнителя и от 3 до 10 мас.% наполнителя. Модифицированная асфальтовая смесь, которую используют в случае дорожного покрытия из плотной смеси, предпочтительно содержит из расчета на 100 мас.ч. общего количества заполнителя, от 5 до 7 мас.ч. модифицированной асфальтовой композиции и из расчета на 100 мас.ч. асфальта от 3 до 5,5 мас.ч. частично гидрированного блок-сополимера по настоящему варианту осуществления.

С точки зрения улучшения дренающих свойств, видимости и шума модифицированная асфальто-

вая смесь, которую используют в случае дренажного дорожного покрытия, предпочтительно содержит из расчета на 100 мас.% общего количества заполнителя от 60 до 85 мас.% крупного заполнителя, от 5 до 20 мас.% мелкого заполнителя и от 3 до 20 мас.% наполнителя. Модифицированная асфальтовая смесь, которую используют для дренажного дорожного покрытия, предпочтительно содержит из расчета на 100 мас.ч. общего количества заполнителя от 4 до 6 мас.ч. модифицированной асфальтовой композиции и из расчета на 100 мас.ч. асфальта от 5 до 10 мас.ч. частично гидрированного блок-сополимера по настоящему варианту осуществления.

С точки зрения улучшения водопроницаемости модифицированная асфальтовая смесь, которую используют в случае водопроницаемого дорожного покрытия, предпочтительно содержит из расчета на 100 мас.% всего количества заполнителя от 60 до 85 мас.% крупного заполнителя, от 5 до 20 мас.% мелкого наполнителя и от 3 до 20 мас.% наполнителя. Модифицированная асфальтовая смесь, которую используют в случае водопроницаемого дорожного покрытия, предпочтительно содержит из расчета на 100 мас.ч. всего количества заполнителя от 4 до 6 мас.ч. модифицированной асфальтовой композиции и из расчета на 100 мас.ч. асфальта от больше чем 0 до 6 мас.ч. частично гидрированного блок-сополимера по настоящему варианту осуществления.

С точки зрения улучшения износостойкости, стойкости к разжижению, долговечности и сопротивления скольжению модифицированная асфальтовая смесь, которую используют в случае дорожного покрытия с плотным и отсортированным заполнителем, предпочтительно содержит из расчета на 100 мас.% всего количества заполнителя от 50 до 60 мас.% крупного заполнителя, от 30 до 40 мас.% мелкого заполнителя и от 3 до 10 мас.% наполнителя. Модифицированная асфальтовая смесь, которую используют для дорожного покрытия с плотным и отсортированным заполнителем, предпочтительно содержит из расчета на 100 мас.ч. всего количества заполнителя от 4,5 до 6 мас.ч. модифицированной асфальтовой композиции и из расчета на 100 мас.ч. асфальта от 5 до 12 мас.ч. частично гидрированного блок-сополимера по настоящему варианту осуществления.

С точки зрения улучшения износостойкости, водонепроницаемости, характеристик релаксации напряжения, стойкости к разжижению и шума модифицированная асфальтовая смесь, которую используют в случае щебеночно-мастичного дорожного покрытия, предпочтительно содержит из расчета на 100 мас.% всего количества заполнителя от 55 до 70 мас.% крупного заполнителя, от 15 до 30 мас.% мелкого наполнителя и от 5 до 15 мас.% наполнителя. Модифицированная асфальтовая смесь, которую используют в случае щебеночно-мастичного дорожного покрытия, предпочтительно содержит из расчета на 100 мас.ч. всего количества заполнителя от 5,5 до 8 мас.ч. модифицированной асфальтовой композиции и из расчета на 100 мас.ч. асфальта от 4 до 10 мас.ч. частично гидрированного блок-сополимера по настоящему варианту осуществления.

С точки зрения подавления повышения температуры дорожного покрытия и улучшения влагоудержания модифицированная асфальтовая смесь, которую используют в случае влагоудерживающего дорожного покрытия, предпочтительно содержит из расчета на 100 мас.% всего количества заполнителя от 60 до 85 мас.% крупного заполнителя, от 5 до 20 мас.% мелкого заполнителя и от 3 до 20 мас.% наполнителя. Модифицированная асфальтовая смесь, которую используют в случае влагоудерживающего дорожного покрытия, предпочтительно содержит из расчета на 100 мас.ч. всего количества заполнителя от 4 до 6 мас.ч. модифицированной асфальтовой композиции и из расчета на 100 мас.ч. асфальта от 4 до 10 мас.ч. частично гидрированного блок-сополимера по настоящему варианту осуществления. Модифицированная асфальтовая смесь, которую используют в случае влагоудерживающего дорожного покрытия, предпочтительно имеет пористость приблизительно от 15 до 20%, а просветы заполнены влагоудерживающим материалом, таким как цемент или гипс.

С точки зрения экономической эффективности, сокращения времени сооружения и возможности установки модифицированная асфальтовая смесь, которую используют в случае тонкослойного дорожного покрытия, предпочтительно содержит из расчета на 100 мас.% всего количества заполнителя от 60 до 85 мас.% крупного заполнителя, от 5 до 20 мас.% мелкого заполнителя и от 3 до 20 мас.% наполнителя. Модифицированная асфальтовая смесь, которую используют в случае тонкослойного дорожного покрытия, предпочтительно содержит из расчета на 100 мас.ч. всего количества заполнителя от 4 до 6,5 мас.ч. модифицированной асфальтовой композиции и из расчета на 100 мас.ч. асфальта от 4 до 8 мас.ч. частично гидрированного блок-сополимера по настоящему варианту осуществления. Крупный заполнитель в модифицированной асфальтовой смеси, используемой в случае тонкослойного дорожного покрытия, предпочтительно представляет собой гранитный бут № 7, имеющий размер зерен в интервале от 2,5 до 5 мм.

Модифицированная асфальтовая композиция по второму варианту осуществления может быть подходящим образом использована даже в качестве композиции асфальтового водонепроницаемого листа.

Применение модифицированной асфальтовой композиции по второму варианту осуществления позволяет улучшать температуру размягчения и характеристики при изгибе при низкой температуре асфальтового водонепроницаемого листа.

Содержание частично гидрированного блок-сополимера по настоящему варианту осуществления в композиции асфальтового водонепроницаемого листа с точки зрения высокой температуры размягчения

и более хорошего сопротивления растрескиванию при низких температурах составляет предпочтительно 5 мас.% или больше из расчета на 100 мас.% суммарного количества асфальта и частично гидрированного блок-сополимера, более предпочтительно 7 мас.% или больше и даже более предпочтительно 9 мас.% или больше. С другой стороны, с точки зрения возможности изготовления и экономической эффективности композиции асфальтового водонепроницаемого листа содержание частично гидрированного блок-сополимера составляет предпочтительно 20 мас.% или меньше из расчета на 100 мас.% суммарного количества асфальта и частично гидрированного блок-сополимера, более предпочтительно 17 мас.% или меньше и даже более предпочтительно 14 мас.% или меньше.

Помимо частично гидрированного блок-сополимера по настоящему варианту осуществления различные полимеры, придающие клейкость агенты, размягчители, антиоксиданты, противоатмосферные агенты, неорганические наполнители, смазывающие вещества, антиадгезивные агенты и сшивающие агенты могут быть использованы в композиции для асфальтового водонепроницаемого листа, если необходимо.

В случае, где асфальтовый водонепроницаемый лист должен быть установлен при нормальной температуре с точки зрения высокой готовности к применению при низкой температуре асфальтового водонепроницаемого листа, низкой вязкости расплава композиции для асфальтового водонепроницаемого листа и высокой возможности установки предпочтительно использовать асфальт, имеющий пенетрацию 80 или больше, более предпочтительно 100 или больше, даже более предпочтительно 130 или больше и еще более предпочтительно 160 или больше.

В случае установления асфальтового водонепроницаемого листа при высокой температуре методом с применением горелки, чтобы предупредить избыточное понижение вязкости композиции для асфальтового водонепроницаемого листа, асфальт, имеющий пенетрацию 30 или больше и 150 или меньше, является предпочтительным, более предпочтительным является асфальт, имеющий пенетрацию 60 или больше и 120 или меньше, и даже более предпочтителен асфальт, имеющий пенетрацию 80 или больше и 100 или меньше.

С точки зрения высокой готовности к применению при низкой температуре асфальтового водонепроницаемого листа, низкой вязкости расплава композиции для асфальтового водонепроницаемого листа и высокой возможности установления предпочтительно, чтобы композиция для асфальтового водонепроницаемого листа содержала размягчитель. С точки зрения усиления эффектов предпочтительно масло и более предпочтительно технологическое масло. Более того, при необходимости может быть использован неорганический наполнитель.

Примеры способов установки асфальтового водонепроницаемого листа включают высокотемпературный способ, способ с применением горелки, способ самоприлипания и комбинированный способ. Композиция для асфальтового водонепроницаемого листа, в которой используют блок-сополимер по настоящему варианту осуществления, имеет высокую стойкость к тепловому старению и, следовательно, может быть подходящим образом использована в высокотемпературном способе и в способе с применением горелки.

Композиция связующего для дорожного покрытия.

В третьем варианте осуществления частично гидрированный блок-сополимер по настоящему варианту осуществления может быть использован в композиции связующего для дорожного покрытия. Композиция связующего для дорожного покрытия по третьему варианту осуществления содержит от 20 до 70 мас.% придающей клейкость смолы, от 20 до 70 мас.% масла и от 2 до 15 мас.% частично гидрированного блок-сополимера по настоящему варианту осуществления.

Композиция связующего для дорожного покрытия по третьему варианту осуществления содержит определенное количество частично гидрированного блок-сополимера по настоящему варианту осуществления и, следовательно, обладает прекрасной просвечиваемостью и устойчивостью к изменению цвета при нагревании во время производства. Таким образом, по сравнению с модифицированной асфальтовой композицией, содержащей черный асфальт, окрашивание от естественного цвета материала является замечательным даже без добавления красящего вещества, такого как пигмент. Следовательно, в третьем варианте осуществления композиция связующего для дорожного покрытия также охватывает дорожные покрытия, которые демонстрируют естественный цвет материала даже без добавления красящего вещества, такого как пигмент. С точки зрения возможности получения цвета композиция связующего для дорожного покрытия по третьему варианту осуществления предпочтительно содержит красящее вещество, такое как пигмент, чтобы активно выразить цвет.

В третьем варианте осуществления нижняя граница содержания частично гидрированного блок-сополимера по настоящему варианту осуществления в композиции связующего для дорожного покрытия с точки зрения высокой температуры размягчения, высокой растяжимости при низкой температуре и высокой устойчивости к колееобразованию из расчета на 100 мас.% композиции связующего для дорожного покрытия составляет предпочтительно 2 мас.% или больше, более предпочтительно 4 мас.% или больше и даже более предпочтительно 6 мас.% или больше. Кроме того, с точки зрения низкой вязкости расплава композиции связующего для дорожного покрытия верхняя граница содержания частично гидрированного блок-сополимера по настоящему варианту осуществления из расчета на 100 мас.% компо-

зиции связующего для дорожного покрытия составляет предпочтительно 15 мас.% или меньше, более предпочтительно 13 мас.% или меньше и даже более предпочтительно 11 мас.% или меньше.

В третьем варианте осуществления в качестве придающей клейкость смолы могут быть использованы те же самые придающие клейкость смолы, которые упомянуты в примерах по второму варианту осуществления.

В третьем варианте осуществления нижняя граница содержания придающей клейкость смолы в композиции связующего для дорожного покрытия с точки зрения низкой вязкости расплава составляет из расчета на 100 мас.% композиции связующего для дорожного покрытия предпочтительно 20 мас.% или больше, более предпочтительно 25 мас.% или больше и даже более предпочтительно 30 мас.% или больше. Кроме того, с точки зрения высокой растяжимости при низкой температуре и высокой устойчивости к колееобразованию композиции связующего для дорожного покрытия верхняя граница содержания придающей клейкость смолы составляет из расчета на 100 мас.% композиции связующего для дорожного покрытия предпочтительно 70 мас.% или меньше, более предпочтительно 60 мас.% или меньше и даже более предпочтительно 55 мас.% или меньше.

В третьем варианте осуществления в качестве масла могут быть использованы те же самые масла, которые упоминались в примерах по второму варианту осуществления.

В третьем варианте осуществления нижняя граница содержания масла в композиции связующего для дорожного покрытия с точки зрения низкой вязкости расплава из расчета на 100 мас.% композиции связующего для дорожного покрытия составляет предпочтительно 20 мас.% или больше, более предпочтительно 25 мас.% или больше и даже более предпочтительно 30 мас.% или больше. Кроме того, с точки зрения высокой растяжимости при низкой температуре и высокой устойчивости к колееобразованию композиции связующего для дорожного покрытия верхняя граница содержания масла из расчета на 100 мас.% композиции связующего для дорожного покрытия составляет предпочтительно 70 мас.% или меньше, более предпочтительно 65 мас.% или меньше и даже более предпочтительно 60 мас.% или меньше.

В третьем варианте осуществления в качестве пигмента может быть использован неорганический пигмент, например, по меньшей мере один пигмент, выбираемый из группы, состоящей из оксида железа, оксида хрома, гидроксида железа и оксида титана.

В третьем варианте осуществления содержание пигмента в композиции связующего для дорожного покрытия с точки зрения возможности получения цвета составляет из расчета на 100 мас.% композиции связующего для дорожного покрытия предпочтительно 0,05 мас.% или больше и более предпочтительно 0,1 мас.% или больше. Кроме того, с точки зрения совместимости и экономической эффективности композиции связующего для дорожного покрытия, содержание пигмента из расчета на 100 мас.% композиции связующего для дорожного покрытия составляет предпочтительно 3 мас.% или меньше и более предпочтительно 1 мас.% или меньше.

С точки зрения улучшения адгезии к наполнителю (также называемой "стойкостью к выдавливанию наполнителя") композиция связующего для дорожного покрытия по третьему варианту осуществления предпочтительно содержит повышающий сцепление агент.

В третьем варианте осуществления примеры повышающего сцепление агента включают: анионные соединения, такие как высшая жирная кислота или металлическая соль высшей жирной кислоты, представленные неорганическим соединением, таким как гашеная известь, кислое органическое фосфорсодержащее соединение, малеиновый ангидрид и малеинизированное органическое соединение; катионные соединения, представленные аминным органическим соединением и т.д.; амфотерные полимерные соединения, имеющие в молекуле как катион, так и анион, представленные солями жирных кислот и алифатических аминов, и т.д. Из них с точки зрения высокой стойкости к выдавливанию наполнителя композиции связующего для дорожного покрытия повышающим сцепление агентом предпочтительно является амфотерное полимерное соединение. Коммерчески доступными продуктами являются Neoguard S-100 (торговое наименование, производства компании Toho Chemical Industry Co., Ltd.) и др.

В третьем варианте осуществления содержание повышающего сцепление агента в композиции связующего для дорожного покрытия с точки зрения стойкости к выдавливанию наполнителя составляет предпочтительно 0,1 мас.% или больше из расчета на 100 мас.% композиции связующего для дорожного покрытия и более предпочтительно 0,3 мас.% или больше. Кроме того, с точки зрения совместимости и экономической эффективности композиции связующего для дорожного покрытия содержание повышающего сцепление агента в композиции связующего для дорожного покрытия составляет предпочтительно 3 мас.% или меньше из расчета на 100 мас.% композиции связующего для дорожного покрытия и более предпочтительно 1 мас.% или меньше.

В третьем варианте осуществления композиция связующего для дорожного покрытия может содержать вспомогательные добавки. Вспомогательные добавки не имеют особенных ограничений, при условии, что их обычно используют при замешивании термопластичной смолы или каучукоподобного полимера. Их примеры могут включать неорганические наполнители, красители, смазывающие вещества, антиадгезивные агенты, пластификаторы, антиоксиданты, стабилизаторы, антипирены, антистатик, армирующие средства, такие как органическое волокно, стекловолокно, углеродное волокно и металли-

ческие нитевидные кристаллы, модификаторы вязкости, диспергирующие пигмент агенты и т.д. Содержание вспомогательных добавок в композиции связующего для дорожного покрытия особенно не ограничено и может быть выбрано в зависимости от ситуации. Однако это содержание, как правило, составляет 50 мас.ч. или меньше из расчета на 100 мас.ч. композиции связующего для дорожного покрытия.

Способ производства композиции связующего для дорожного покрытия.

Композиция связующего для дорожного покрытия может быть произведена, например, путем смешения от 20 до 70 мас.% придающей клейкость смолы, от 20 до 70 мас.% масла и от 2 до 15 мас.% частично гидрированного блок-сополимера по настоящему варианту осуществления.

Способ смешения не имеет особенных ограничений и может быть реализован с использованием перемешивающей емкости (способ смешения может быть проведен с использованием мешалки, такой как вертикальная импеллерная мешалка и боковая импеллерная мешалка, гомогенизатора, включая эмульгатор, или насоса), или смесителя расплава, такого как экструдер, месильная машина и смеситель Бенбери. Температура смешения, как правило, находится в интервале от 140 до 220°C.

Связующая смесь для дорожного покрытия.

В третьем варианте осуществления связующая смесь для дорожного покрытия содержит описанную выше композицию связующего для дорожного покрытия и наполнитель.

В третьем варианте осуществления наполнитель особенно не ограничен и может быть использован тот же самый наполнитель, который используют в модифицированной асфальтовой композиции, упомянутой во втором варианте осуществления. Наполнитель представляет собой предпочтительно цветной наполнитель.

В третьем варианте осуществления связующая смесь для дорожного покрытия может быть произведена путем смешения композиции связующего для дорожного покрытия и наполнителя.

Способ смешения особенно не ограничен и может быть использован тот же самый способ, как и в способе производства композиции связующего для дорожного покрытия. Температуру, при которой смешивают композицию связующего для дорожного покрытия и наполнитель, как правило, устанавливают в интервале 120°C или больше и 200°C или меньше.

Содержание наполнителя в связующей смеси для дорожного покрытия особенно не ограничено, но с точки зрения получения асфальтовой композиции, имеющей высокую стойкость к потере массы во время прикрепления масла и высокую стойкость к понижению прочности, содержание наполнителя предпочтительно находится в интервале 85 мас.% или больше и 98 мас.% или меньше и более предпочтительно 97 мас.% или больше и 90 мас.% или меньше.

Способ применения композиции связующего для дорожного покрытия и связующей смеси для дорожного покрытия.

В третьем варианте осуществления композиция связующего для дорожного покрытия и связующая смесь для дорожного покрытия могут быть использованы, например, в цветном дорожном покрытии. Примеры типов цветного дорожного покрытия включают, но без особенных ограничений ими, дорожное покрытие из плотной смеси, дренажное дорожное покрытие, водонепроницаемое дорожное покрытие, асфальтовое дорожное покрытие с плотным и отсортированным наполнителем, щебеночно-мастичное асфальтовое дорожное покрытие, полугибкое дорожное покрытие, влагоудерживающее дорожное покрытие и тонкослойное дорожное покрытие.

Примеры способов производства для получения каждого из этих типов дорожных покрытий включают, но без особенных ограничений ими, высокотемпературный способ, среднетемпературный способ и способ при нормальной температуре.

Примеры

Настоящее изобретение описано подробно с помощью конкретных примеров и сравнительных примеров, но настоящее изобретение не ограничено такими примерами.

Методы измерения.

Ниже описаны способы измерения характеристик блок-сополимера и различных композиций, содержащих сополимер.

Определение содержания винила и степени гидрирования частично гидрированного блок-сополимера.

Содержание винила в частично гидрированном блок-сополимере и степень гидрирования ненасыщенных связей в мономерном звене сопряженного диена измеряют при приведенных ниже условиях с помощью спектроскопии ядерного магнитного резонанса (ЯМР).

Блок-сополимер осаждают и выделяют путем добавления большого количества метанола к реакционному раствору, содержащему предварительно гидрированный блок-сополимер. Затем блок-сополимер экстрагируют ацетоном и сушат в вакууме. Используя полученный продукт в качестве образца для измерения спектра ^1H ЯМР, определяют содержание винила в блок-сополимере.

Частично гидрированный блок-сополимер осаждают и выделяют путем добавления большого количества метанола к реакционному раствору, содержащему частично гидрированный блок-сополимер. Затем частично гидрированный блок-сополимер экстрагируют ацетоном и сушат в вакууме. Используя полученный продукт в качестве образца для измерения спектра ^1H ЯМР, определяют степень гидрирова-

ния.

Условия измерения спектра ^1H ЯМР.

Измерительный прибор: JNM-LA400 (производства компании JEOL).

Растворитель: дейтерохлороформ.

Образец для измерения: полимер, отобранный до и после гидрирования.

Концентрация образца: 50 мг/мл.

Частота при измерении: 400 МГц.

Стандарт химического сдвига: ТМС (тетраметилсилан).

Задержка импульса: 2,904 с.

Число проходов: 64 раза.

Ширина импульса: 45° .

Температура измерения: 26°C .

Определение содержания (TS) винилароматического мономерного звена (стирола) в блок-сополимере.

Заданное количество блок-сополимера растворяют в хлороформе. Интенсивность пика длины волны поглощения (262 нм), приписываемой компоненту винилароматического соединения (стиролу) в растворе растворителя, измеряют с использованием ультрафиолетового спектрофотометра (производства компании Shimadzu Corporation, UV-2450). Содержание (TS) винилароматического мономерного звена (стирола) в блок-сополимере рассчитывают из полученного пика интенсивности, используя калибровочную кривую.

Определение содержания (BS) полимерного блока, содержащего винилароматическое звено в качестве основного компонента, в блок-сополимере.

Содержание (BS) полимерного блока, содержащего винилароматическое мономерное звено в качестве основного компонента, в блок-сополимере измеряют с использованием описанного ниже раствора для деструкции полимера на основе метода кислотной деструкции под действием тетраоксида осмия, описанного в публикации I.M. Kolthoff, et al., J. Polym. Sci., 1946, Vol. 1, p. 429.

Образец для измерения: блок-сополимер, отобранный до гидрирования.

Раствор для деструкции полимера: раствор, полученный путем растворения 0,1 г кислого тетраоксида осмия в 125 мл трет-бутанола.

Метод определения содержания непрерывных винилароматических мономерных звеньев.

Описанный выше образец для измерения BS анализируют с помощью ГПХ. Условия анализа соответствуют описанным ниже условиям (измерение средневесовой молекулярной массы (Mw) и молекулярно-массового распределения (Mw/Mn) блок-сополимера). Содержание непрерывных винилароматических мономерных звеньев определяют из полученного молекулярно-массового распределения.

Определение распределения степени гидрирования N частично гидрированного блок-сополимера.

Кислород, содержащий озон (O_3) в концентрации 1,5%, пропускают через раствор гидрированного блок-сополимера в дихлорметане со скоростью 150 мл/мин, чтобы провести окислительную деструкцию, и полученный озонит восстанавливают путем добавления его по каплям в диэтиловый эфир, смешанный с литийалюминийгидридом. Затем компонент, содержащий винилароматический углеводород и сопряженный диеновый углеводород, получают путем добавления по каплям чистой воды, чтобы гидролизовать смесь, затем проводят высаливание путем добавления карбоната калия и полученный продукт отфильтровывают. Дифференциальное молекулярно-массовое распределение (B) получают путем измерения такого компонента с помощью гелипроникающей хроматографии (здесь и далее обозначается "ГПХ" ("GPC"); прибор производства компании Waters), а затем, используя калибровочную кривую, полученную при измерении коммерчески доступного стандартного полистирола (калибровочную кривую получают с использованием пика молекулярной массы стандартного полистирола). Значение N получают по максимальной высоте пика в области молекулярной массы от 800 до 3000 в таком дифференциальном молекулярно-массовом распределении (B). Другими словами, чем выше N, тем уже распределение степени гидрирования, и чем меньше N, тем шире распределение степени гидрирования в области молекулярной массы от 800 до 3000.

ГПХ: Waters 2695 (производства компании Waters Corporation).

Детектор: УФ.

Шаг отбора образцов: 1000 мс.

Колонка: 3 колонки Shodex K-803L, K801, K801 (производства компании SHOWA DENKO K.K.).

Растворитель: хлороформ.

Расход: 1 мл/мин.

Концентрация: 20 мг/мл.

Температура колонки: 40°C .

Количество вводимой пробы: 50 мкл.

Определение распределения степени гидрирования H_2 частично гидрированного блок-сополимера.

Дифференциальное молекулярно-массовое распределение (C) получают путем обработки гидрированного блок-сополимера в соответствии с описанным выше способом деструкции под действием кисло-

го тетраоксида осмия и измерения полученного винилароматического мономерного блока с помощью ГПХ.

Значение H_2 получают по максимальной высоте пика из расчета на суммарную площадь в области молекулярной массы от 200 или больше и 1000000 или меньше молекулярно-массового распределения (D), которое заново получают путем проведения $\{(B)-(C)\}$ для (B) и (C). Другими словами, чем больше H_2 , тем уже распределение степени гидрирования, и чем меньше H_2 , тем шире распределение степени гидрирования для молекулярной массы 200 или больше и 1000000 или меньше.

Определение соотношения L_2/L_1 .

Величина L_1 представляет собой длину перпендикуляра L , прочерченного к основной линии от вершины пика компонента с максимальной молекулярной массой из пиков в дифференциальном молекулярно-массовом распределении (A) полученного частично гидрированного блок-сополимера, и величина L_2 представляет собой расстояние на перпендикуляре L между базовой линией и пересечением, где дифференциальное молекулярно-массовое распределение (B) пересекает перпендикуляр L , когда дифференциальное молекулярно-массовое распределение (B) продукта деструкции частично гидрированного блок-сополимера, полученного методом деструкции под действием озона, накладывают на дифференциальное молекулярно-массовое распределение (A).

Дифференциальное молекулярно-массовое распределение (B) рассчитывают с использованием метода анализа, описанного выше. Кроме того, дифференциальное молекулярно-массовое распределение (A) рассчитывают таким же образом, как и дифференциальное молекулярно-массовое распределение (A), используя описанное ниже устройство для анализа.

ГПХ: HLC-8320 GPC (производства компании Tosoh Corporation).

Детектор: УФ.

Чувствительность детектора: 3 мВ/мин.

Шаг отбора образцов: 600 мс.

Колонка: четыре колонки TSKgel super HZM-N (6 мм вн.д.×15 см) (производства компании Tosoh Corporation).

Растворитель: ТГФ.

Расход: 0,6 мм/мин.

Концентрация: 0,5 мг/мл.

Температура колонки: 40°C.

Количество вводимого образца: 20 мкл.

Определение средневесовой молекулярной массы (M_w) и молекулярно-массового распределения (M_w/M_n) блок-сополимера.

Средневесовую молекулярную массу (M_w) блок-сополимера определяют на основе молекулярной массы хроматографического пика с использованием калибровочной кривой, полученной при измерении коммерчески доступного стандартного полистирола (калибровочную кривую получают с использованием пика молекулярной массы стандартного полистирола). В качестве программного обеспечения для измерений используют HLC-8320 EcoSEC collection, и в качестве программного обеспечения для анализа используют HLC-8320 analysis. Кроме того, молекулярно-массовое распределение (M_w/M_n) блок-сополимера определяют из отношения средневесовой молекулярной массы (M_w) в пересчете на полистирол к среднечисленной молекулярной массе (M_n). Условия измерений показаны ниже.

ГПХ: HLC-8320 GPC (производства компании Tosoh Corporation).

Детектор: ИК.

Чувствительность детектора: 3 мВ/мин.

Шаг отбора образцов: 600 мс.

Колонка: четыре колонки TSKgel super HZM-N (6 мм вн.д.×15 см) (производства компании Tosoh Corporation).

Растворитель: ТГФ.

Расход: 0,6 мм/мин.

Концентрация: 0,5 мг/мл.

Температура колонки: 40°C.

Количество вводимого образца: 20 мкл.

Клейкая адгезивная композиция.

Получение катализатора гидрирования.

В продутый азотом реактор загружают 1 л высушенного и очищенного циклогексана. Добавляют 100 ммоль дихлорида бис(циклопентадиенил)титана и при тщательном перемешивании добавляют н-гексановый раствор, содержащий 200 ммоль триметилалюминия. Полученная смесь реагирует 3 дня при комнатной температуре, получают катализатор гидрирования.

Частично гидрированный блок-сополимер (P-1).

Стадия 1.

В реактор загружают 43,6 кг циклогексана и температуру доводят до 60°C. Затем циклогексановый

раствор, содержащий 1980 г стирола в качестве мономера (концентрация мономера: 22 мас.%), добавляют в течение приблизительно 3 мин и добавляют 77 мл н-бутиллития и 8,15 мл N,N,N',N'-тетраметилэтилендиамин (здесь и далее называемого ТМЭДА (TMEDA)), чтобы запустить реакцию.

Стадия 2.

Затем через 3 мин после того, как температура в реакторе покажет максимальное значение, циклогексановый раствор, содержащий 5560 г бутадиена (концентрация мономера: 22 мас.%), непрерывно подают в реактор при постоянной скорости в течение 6 мин. Затем по истечении 0,5 мин 5560 г бутадиена, содержащего 4,09 мл ТМЭДА, непрерывно подают в реактор при постоянной скорости за 22 мин и вводят в реакцию. Затем через 3 мин после того как температура в реакторе достигнет максимального значения, добавляют в качестве сочетающего агента тетраэтоксисилан при мольном соотношении 0,1 из расчета на общее число молей н-бутиллития и проводят реакцию сочетания в течение 10 мин с получением конденсационного полимера.

Содержание (TS) винилароматического мономерного звена (стирольного мономерного звена) и содержание (BS) блока (полистирольного блока), содержащего винилароматическое мономерное звено в качестве основного компонента, в полученном конденсационном полимере составляет 15 мас.%, а содержание винила в мономерном звене сопряженного диена (содержание винила в бутадиене) составляет 34 мол.%.

Затем, используя описанный выше катализатор гидрирования, полученный конденсационный полимер непрерывно гидрируют при 80°C, получая частично гидрированный блок-сополимер (P-1). При этом 80 мас.% от всего блок-сополимера непрерывно подают из верхней части реактора, 20 мас.% от всего блок-сополимера непрерывно подают из средней части реактора и весь полимер непрерывно выводят из нижней части реактора. Кроме того, водород непрерывно подают из нижней части реактора, которая отличается от отверстия для выведения блок-сополимера. Давление водорода в реакторе гидрирования и полимеризации составляет 0,8 МПа, а среднее время пребывания равно 30 мин. По окончании реакции добавляют стабилизатор (октадецил-3-(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксифенил)пропионат) в количестве 0,25 мас.ч. из расчета на 100 мас.ч. частично гидрированного блок-сополимера (P-1). Степень гидрирования частично гидрированного блок-сополимера (P-1) составляет 40 мол.% и степень гидрирования Н равна 0,150. Кроме того, значение Н₂ составляет 0,001 и соотношение L₂/L₁ равно 0,000365. ПТР (200°C, 5 кгс) равен 2,0 г/10 мин.

Структура и состав частично гидрированного блок-сополимера (P-1) имеют следующий вид:

(S-B): 65 мас.%, Mw 90000,

(S-B)₂-X: 4 мас.%, Mw 180000,

(S-B)₃-X: 8 мас.%, Mw 270000,

(S-B)₄-X: 23 мас.%, Mw 360000,

где S означает стирольный блок, B означает бутадиеновый блок, а X означает остаток сочетающего агента (здесь и далее то же самое).

Производство частично гидрированного блок-сополимера (P-2).

Частично гидрированный блок-сополимер (P-2) получают таким же способом, как и частично гидрированный блок-сополимер (P-1), за исключением того, что способ гидрирования заменяют на периодический способ. В периодическом способе гидрирования реакцию гидрирования начинают при 80°C от состояния, при котором весь блок-сополимер подан в реактор, давление водорода в реакторе гидрирования и полимеризации составляет 0,8 МПа и время реакции равно 30 мин. Содержание винилароматического мономерного звена, включенного в частично гидрированный блок-сополимер (P-2), составляет 15 мас.ч., содержание полимерного блока, содержащего винилароматическое мономерное звено в качестве основного компонента, составляет 15 мас.ч., степень гидрирования частично гидрированного блок-сополимера В равна 40 мол.%, а распределение степени гидрирования Н соответствует 0,59.

Кроме того, величина Н₂ равна 0,1, а соотношение L₂/L₁ равно 0,00015. ПТР (200°C, 5 кгс) равен 2,0 г/10 мин.

Структура и состав частично гидрированного блок-сополимера (P-2) имеют следующий вид:

(S-B): 65 мас.%, Mw 90000,

(S-B)₂-X: 4 мас.%, Mw 180000,

(S-B)₃-X: 8 мас.%, Mw 270000,

(S-B)₄-X: 23 масс%, Mw 360000.

Другие материалы.

Помимо описанных выше частично гидрированных блок-сополимеров (P-1) и (P-2) используют следующие блок-сополимеры (SBS) и (SIS), придающие клейкость агенты (b-1) и (b-2), масла (c-1) и (c-2) и антиоксидант.

Блок-сополимер (SBS): D1102 (негидрированный блок-сополимер производства компании Kraton Corporation, содержание полистирольного блока: 29 мас.%, содержание диблока: 17 мас.%).

Блок-сополимер (SIS): Quintac 3433N (производства компании Zeon Corporation, содержание полистирольного блока: 16 мас.%, содержание диблока: 56 мас.%).

Придающая клейкость смола (b-1): Quintone R100 (производства компании Zeon Corporation; поли-

мер, имеющий углеводородную фракцию C4-C5: 99% или больше; температура размягчения: 96°C, алифатический придающий клейкость агент).

Придающая клейкость смола (b-2): Arkon M100 (производства компании ARAKAWA CHEMICAL INDUSTRIES, LTD; температура размягчения: 100°C, частично гидрированный ароматический придающий клейкость агент).

Масло (c-1): Diana Process Oil PW-90 (производства компании Idemitsu Kosan Co., Ltd., парафиновое масло).

Масло (c-2): Diana Process Oil NS-90S (производства компании Idemitsu Kosan Co., Ltd., нефтяное масло).

Антиоксидант: Irganox 1010 (производства компании BASF, фенольный антиоксидант).

Примеры производства клеевой адгезивной композиции.

Клеевые адгезивные композиции примеров 1-6 и сравнительных примеров 1 и 2 производят смешением частично гидрированного блок-сополимера, придающего клейкость агента, масла и антиоксиданта в соответствии с композицией, показанной в табл. 1, с помощью пропеллерной мешалки при одновременном нагревании до 170°C.

Примеры производства клеевой адгезивной ленты.

Клеевые адгезивные ленты производят в соответствии с приведенным ниже способом, используя клеевые адгезивные композиции примеров 1-6 и сравнительных примеров 1 и 2. Расплавленные клеевые адгезивные композиции охлаждают до комнатной температуры, растворяют в толуоле и затем наносят в виде покрытия с использованием устройства для нанесения покрытий на прозрачную полиэтилентерефталатную (ПЭТ (PET)) пленку толщиной 50 мкм в качестве основы. Покрытые пленки затем оставляют на 30 мин при комнатной температуре и на 7 мин в печи при 70°C, чтобы полностью удалить толуол, в результате получают клеевые адгезивные ленты, имеющие в качестве основы прозрачную ПЭТ пленку толщиной 30 мкм.

Методы оценки.

Клеевые адгезивные композиции и клеевые адгезивные ленты примеров 1-6 и сравнительных примеров 1 и 2 оценивают на основании следующих методов.

Устойчивость к изменению цвета при нагревании клеевой адгезивной композиции.

Каждую из вязких адгезивных композиций, полученных в разделе "Примеры производства клеевой адгезивной композиции", описанном выше, подвергают прямому прессованию в лист толщиной 2 мм и нагревают в печи Гира при 180°C в течение 30 мин. Значение b каждого листа до и после нагревания измеряют с использованием дифференциального калориметра (ZE-2000, производства компании NIPPON DENSHOKU INDUSTRIES Co., Ltd).

Более высокая разница (значение Δb) между значением b до нагревания и значением b после нагревания указывает на более сильный желтый цветовой оттенок полимера, указывая, таким образом, на бледный цветовой оттенок после нагревания.

Клеевые адгезивные композиции оценивают от лучшей до худшей с помощью обозначений \bigcirc , Δ или \times по их цветовому оттенку в соответствии со следующими критериями оценки.

Критерии оценки:

\bigcirc : значение Δb меньше чем 3,

Δ : значение Δb 3 или больше и меньше чем 15,

\times : значение Δb 15 или больше.

Клейкость.

Клейкость оценивают в соответствии с испытанием клейкости методом катящегося шарика, описанным в публикации J. Dow [Proc. Inst. Rub. Ind., 1.105 (1954)]. Клейкую адгезивную ленту, нарезанную длиной 10 см, прикрепляют на наклонную поверхность из стеклянной пластины, имеющей угол наклона 30°, с поверхностью клейкого адгезивного слоя, обращенной вверх. От позиции 10 см вверх от верхнего конца клеевой адгезивной ленты на наклонной поверхности 32 шарикам из нержавеющей стали, имеющим разные размеры и имеющим диаметры от 1/32 до 1 дюйма (0,079-2,54 см), дают скатываться при начальной скорости 0. Определяют размер шарика, имеющего самый большой диаметр, который останавливается на адгезивной ленте. Клейкость скатывающегося шарика оценивают на основании размера шарика в соответствии со следующими критериями оценки. Оценку проводят, определяя, что, если размер шарика, имеющего самый большой диаметр, который останавливается на клеевой адгезивной ленте, равен больше чем 7/32 дюйма (0,56 см), то такая клеевая адгезивная лента может быть использована в качестве клеевой адгезивной композиции на практике без всяких проблем, и, следовательно, ее оценивают критерием " \bigcirc ". Если размер шарика, имеющего самый большой диаметр, который останавливается на клеевой адгезивной ленте, составляет больше чем 4/32 дюйма (0,32 см) и меньше чем 7/32 дюйма (0,56 см), клеевую адгезивную ленту оценивают по критерию " Δ ". Если размер шарика, имеющего самый большой диаметр, который останавливается на клеевой адгезивной ленте, равен 4/32 дюйма (0,32 см) или меньше, клеевую адгезивную ленту оценивают по критерию " \times ".

7/32 дюйма < размер шарика: \bigcirc ,

4/32 дюйма < размер шарика ≤ 7/32 дюйма: Δ ,
 размер шарика ≤ 5/32 дюйма: \times .

Оценка конфекционной клейкости клейкой адгезивной композиции.

Конфекционную клейкость измеряют в соответствии с методом измерения конфекционной клейкости при отслаивании, метод 1 стандарта JIS Z0237: метод измерения конфекционной клейкости при отслаивании при 180° относительно пластины для испытаний. Вначале клейкие адгезивные ленты, полученные в разделе "Примеры производства клейкой адгезивной ленты", описанном выше, нарезают шириной 25 мм с получением образцов клейкой адгезивной ленты шириной 25 мм. Образцы клейкой адгезивной ленты прикрепляют к пластине из нержавеющей стали и измеряют 180° прочность при отслаивании при скорости 300 мм/мин. Конфекционную клейкость вязких адгезивных композиций оценивают от лучшей до худшей по критериям \odot , \circ , Δ или \times на основании их прочности при отслаивании в соответствии со следующими критериями оценки.

Оценка Δ или лучше указывает на то, что клейкая адгезивная композиция может быть без проблем использована на практике.

Прочность при отслаивании (Н/10 мм)

6 или больше: \circ ,

5 или больше и меньше чем 6: Δ ,

меньше чем 5: \times .

Оценка удерживающей силы клейкости клейкой адгезивной композиции.

Клейкие адгезивные ленты, полученные в разделе "Примеры производства клейкой адгезивной ленты", описанном выше, нарезают на образцы клейкой адгезивной ленты длиной 25 мм и шириной 15 мм. Образцы клейкой адгезивной ленты прикрепляют к пластине из нержавеющей стали, пластину из нержавеющей стали переворачивают вертикально, прикладывают нагрузку 1 кг в вертикальном нисходящем направлении при 50°C и замеряют время, которое потребуется, чтобы клейкая адгезивная лента сползла. Удерживающую силу клейкости вязких адгезивных композиций оценивают от лучшей до худшей по критериям \circ , Δ или \times в соответствии со следующими критериями оценки. Оценка Δ или лучше указывает на то, что клейкая адгезивная композиция без проблем может быть использована на практике.

Удерживающая сила клейкости (мин)

10 мин или больше: \circ ,

5 мин или больше и меньше чем 10 мин: Δ ,

меньше чем 5 мин: \times .

Таблица 1

| Соотношение смешения (масс.ч.) | | Пример 1 | Пример 2 | Пример 3 | Пример 4 | Пример 5 | Пример 6 | Сравн. пример 1 | Сравн. пример 2 |
|---------------------------------------|---|--------------|----------|----------|----------|----------|----------|-----------------|-----------------|
| Частично гидрированный блок-сополимер | P-1 | 100 | 75 | 50 | 100 | 70 | 70 | 25 | |
| | P-2 | | 25 | 50 | | | | 75 | 100 |
| SBS | | | | | | | 30 | | |
| SIS | | | | | | 30 | | | |
| Придающая клейкость смола | b-1 | | | | 200 | | | | |
| | b-2 | 200 | 200 | 200 | | 200 | 200 | 200 | 200 |
| Масло | c-1 | 100 | 100 | 100 | 50 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| | c-2 | | | | 50 | | | | |
| Антиоксидант | | Irganox 1010 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| Оценка клейкой адгезивной композиции | Устойчивость к изменению цвета при нагревании | \circ | \circ | \circ | \circ | Δ | \circ | \times | \circ |
| | Клейкость | \circ | \circ | Δ | \circ | \circ | \circ | \times | \times |
| | Конфекционная клейкость | \circ | Δ | Δ | \circ | \circ | \circ | \circ | \circ |
| | Удерживающая сила клейкости | \circ | \circ | \circ | \circ | \circ | \circ | \circ | \times |

Модифицированная асфальтовая композиция и композиция связующего для дорожного покрытия.
 Производство катализатора гидрирования.

В реактор, продуваемый азотом, загружают 1 л высушенного и очищенного циклогексана. Добавляют 100 ммоль дихлорида бис(циклопентадиенил)титана и при тщательном перемешивании добавляют н-гексановый раствор, содержащий 200 ммоль триметилалюминия. Полученная смесь реагирует приблизительно 3 дня при комнатной температуре, получают катализатор гидрирования.

Производство частично гидрированного блок-сополимера (Q-1).

Полимеризацию проводят на основе приведенного ниже способа с использованием емкостного реактора, имеющего внутренний объем 100 л и оборудованного перемешивающим устройством и рубашкой.

Стадия 1.

В реактор загружают 43,6 кг циклогексана и температуру доводят до 60°C. Затем циклогексановый раствор, содержащий 990 г стирола в качестве мономера (концентрация мономера: 22 мас.%), добавляют приблизительно за 3 мин и добавляют 38,5 мл н-бутиллития и 4,09 мл N,N,N',N'-тетраметилэтилендиамина (здесь и далее называемого ТМЭДА (TMEDA)), чтобы запустить реакцию.

Стадия 2.

Затем через 3 мин после того, как температура в реакторе покажет максимальное значение, циклогексановый раствор, содержащий 2700 г стирола (концентрация мономера: 22 мас.%), непрерывно подают в реактор при постоянной скорости в течение 2 мин. Затем циклогексановый раствор, содержащий 5360 г бутадиена (концентрация мономера: 22 мас.%), непрерывно подают в реактор при постоянной скорости в течение 6 мин. Затем по прошествии 0,5 мин 5360 г бутадиена, содержащего 4,09 мл ТМЭДА, подают непрерывно в реактор при постоянной скорости в течение 22 мин, чтобы запустить реакцию.

Стадия 3.

Затем через 5 мин после того, как температура в реакторе достигнет максимальной температуры, циклогексановый раствор, содержащий 810 г стирола в качестве мономера (концентрация мономера: 22 мас.%), добавляют в течение приблизительно 1 мин и полученную смесь выдерживают 5 мин. Затем после окончания реакции добавляют 3,5 мл метанола, получают блок-сополимер.

Стадия гидрирования.

Затем, используя приготовленный выше катализатор гидрирования, полученный блок-сополимер непрерывно гидрируют при 80°C, получают частично гидрированный блок-сополимер (Q-1). При этом 80 мас.% от всего блок-сополимера непрерывно подают из верхней части реактора, 20 мас.% от всего блок-сополимера непрерывно подают из средней части реактора и весь полимер непрерывно выводят из нижней части реактора. Кроме того, водород непрерывно подают из нижней части реактора, которая отличается от отверстия для выведения блок-сополимера. Давление в сосуде для гидрирования и полимеризации составляет 1,2 МПа, а среднее время пребывания равно 60 мин.

По окончании стадии гидрирования добавляют стабилизатор (октадецил-3-(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксифенил)пропионат) в количестве 0,25 мас.ч. из расчета на 100 мас.ч. частично гидрированного блок-сополимера (Q-1).

В частично гидрированном блок-сополимере (Q-1) содержание винилароматического мономерного звена равно 45 мас.%, содержание полимерного блока, содержащего винилароматическое мономерное звено в качестве основного компонента, составляет 30 мас.%, среднее содержание винила в предварительно гидрированном мономерном звене сопряженного диена составляет 25 мол.%, степень гидрирования равна 90 мол.% и распределение степени гидрирования N равно 0,186. Кроме того, величина N_2 составляет 0,001, а соотношение L_2/L_1 равно 0,000365. Молекулярно-массовое распределение, измеренное для определения N и соотношения L_2/L_1 , показано на фиг. 1 и 2. На этих фигурах дифференциальное молекулярно-массовое распределение (A) до деструкции под действием озона показано пунктирной линией, а дифференциальное молекулярно-массовое распределение (B) после деструкции под действием озона показано сплошной линией. Температура пика тангенса угла потерь ($\tan \delta$), полученная путем измерения динамических вязкоупругих свойств, частично гидрированного блок-сополимера (Q-1), равна -14°C, высота пика $\tan \delta$ равна 1,7, а средневесовая молекулярная масса (M_w) составляет 200000. Следует отметить, что температуру пика и высоту пика тангенса угла потерь ($\tan \delta$) определяют следующим методом.

Температура пика и высота пика тангенса угла потерь ($\tan \delta$).

Измеряют спектр динамических вязкоупругих свойств для получения температуры пика и высоты пика тангенса угла потерь ($\tan \delta$). Измерение проводят с использованием прибора ARES (торговое наименование, производства компании TA Instruments) при геометрии вращающегося типа в условиях: образец толщиной 2 мм, шириной 10 мм, длиной 20 мм, деформация (начальная деформация) 0,5%, частота 1 Гц, интервал измерений от -100°C до 100°C и скорость повышения температуры 3°C/мин.

Производство частично гидрированного блок-сополимера (Q-2).

Частично гидрированный блок-сополимер (Q-2) получают таким же образом, как и в случае производства частично гидрированного блок-сополимера (Q-1), за исключением того, что способ гидрирования меняют на периодический способ. В периодическом способе реакцию гидрирования начинают при 80°C от состояния, при котором весь блок-сополимер подан в реактор, давление водорода в реакторе

гидрирования и полимеризации составляет 1,2 МПа, а время реакции равно 60 мин. В частично гидрированном блок-сополимере (Q-2) содержание винилароматического мономерного звена равно 45 мас.%, содержание полимерного блока, содержащего винилароматическое мономерное звено в качестве основного компонента, составляет 30 мас.%, среднее содержание винила в предварительно гидрированном мономерном звене сопряженного диена составляет 25 мол.%, степень гидрирования равна 89 мол.% и распределение степени гидрирования Н составляет 0,562. Значение Н₂ равно 0,01, а соотношение L₂/L₁ равно 0,00015. Молекулярно-массовое распределение, измеренное с целью определения Н и соотношения L₂/L₁, показано на фиг. 3. На этой фигуре дифференциальное молекулярно-массовое распределение (А) до деструкции под действием озона показано пунктирной линией, и дифференциальное молекулярно-массовое распределение (В) после деструкции под действием озона показано сплошной линией.

Температура пика тангенса угла потерь ($\tan \delta$), полученная путем измерения динамических вязкоупругих свойств частично гидрированного блок-сополимера (Q-2), равна -14°C, высота пика $\tan \delta$ равна 1,7, а средневесовая молекулярная масса составляет 200000.

Примеры 7-11 и сравнительные примеры 3 и 4.

Приготовление модифицированной асфальтовой композиции.

В металлическую банку объемом 750 мл загружают 500 г асфальта (чистый асфальт 60-80 (производства компании Nirron Oil Corporation)), и металлическую банку погружают глубоко в масляную баню с температурой 180°C. Затем частично гидрированные блок-сополимеры, SBS и SIS, каждый, постепенно загружают в соотношениях, показанных в табл. 2, в расплавленный асфальт при одновременном перемешивании. После полной загрузки каждого из материалов модифицированную асфальтовую композицию готовят путем перемешивания 60 мин при скорости 3000 об/мин. Смешанные композиции и результаты оценки модифицированных асфальтовых композиций представлены в табл. 2.

Следует отметить, что приведенные ниже блок-сополимеры используют в качестве SBS и SIS.

Блок-сополимер (SBS): D1102 (негидрированный блок-сополимер, производства компании Kraton Corporation, содержание полистирольного блока: 29 мас.%, содержание диблока: 17 мас.%).

Блок-сополимер (SIS): Quintac 3433N (производства компании Zeon Corporation, содержание полистирольного блока: 16 мас.%, содержание диблока: 56 мас.%).

Примеры 12-14 и сравнительные примеры 5 и 6.

Приготовление композиции цветного дорожного покрытия.

В металлическую банку объемом 750 мл загружают 160 г придающей клейкость смолы (торговое наименование Aimabu P-125, производства компании Idemitsu Kosan Co., Ltd., температура размягчения 125°C, гидрированная нефтяная смола на основе (ДЦПД (DCPD))/ароматический сополимер) и 208 г масла (минеральное тяжелое масло, имеющее содержание полициклического ароматического углеводорода 1,9 мас.%, содержание ароматического компонента 9%, кинематическую вязкость при 40°C 480 мм²/с и температуру вспышки 310°C), металлическую банку погружают глубоко в масляную баню с температурой 180°C. Затем частично гидрированные блок-сополимеры, каждый, постепенно загружают в соотношениях, показанных в табл. 3, в смесь расплавленной придающей клейкость смолы и масла при одновременном перемешивании. После полной загрузки материалов композицию связующего для дорожного покрытия готовят путем перемешивания 60 мин при скорости 3000 об/мин. Смешанные композиции и результаты оценки композиций связующего для дорожного покрытия показаны в табл. 3.

Примеры 15-17 и сравнительные примеры 7 и 8.

Приготовление композиции для асфальтового водонепроницаемого листа.

В металлическую банку объемом 750 мл загружают 400 г асфальта (чистый асфальт 100-150 (производства компании Nirron Oil Corporation)) и металлическую банку погружают глубоко в масляную баню с температурой 180°C. Затем частично гидрированные блок-сополимеры и нефтяное масло (минеральное тяжелое масло, имеющее содержание полициклического ароматического углеводорода 1,9 мас.%, содержание ароматического компонента 9%, кинематическую вязкость при 40°C 480 мм²/с и температуру вспышки 310°C, Diana Process Oil NS90S) загружают постепенно в соотношениях, показанных в табл. 4, в расплавленный асфальт при перемешивании. После полной загрузки каждого из материалов композицию для асфальтового водонепроницаемого листа готовят путем перемешивания 90 мин при скорости 3000 об/мин. Смешанные композиции и результаты оценки композиций для асфальтового водонепроницаемого листа показаны в табл. 4.

Методы оценки.

Модифицированные асфальтовые композиции и композиции связующего для дорожного покрытия оценивают следующим образом.

Температура размягчения модифицированной асфальтовой композиции и композиции связующего для дорожного покрытия (метод "кольца с шаром").

Температуру размягчения модифицированных асфальтовых композиций и композиций связующего для дорожного покрытия измеряют в соответствии со стандартом JIS-K2207. Образцом заполняют определенное кольцо. Кольцо удерживают горизонтально в глицериновом растворе. На центр образца помещают шар массой 3,5 г. Температуру раствора повышают со скоростью 5°C/мин. Когда образец касается

нижней пластины кольцевого держателя под действием массы шара, измеряют температуру.

- 80°C или больше: ☉,
- 70°C или больше и меньше чем 80°C: ○,
- 60°C или больше и меньше чем 70°C: △,
- 50°C или больше и меньше чем 60°C: ✕,
- меньше чем 50°C: ✕✕.

Если измеренное значение составляет 60°C или больше (△ или лучше), модифицированная асфальтовая композиция и композиция связующего для дорожного покрытия могут быть без проблем использованы на практике.

Растяжимость при низкой температуре модифицированной асфальтовой композиции и композиции связующего для дорожного покрытия.

Растяжимость при низкой температуре определяют в соответствии со стандартом JIS-K2207. Образец выливают в рамку, чтобы приготовить образец, имеющий заданную конфигурацию. Пока образец удерживают при 15°C в термостатированной водяной бане, образец тянут при скорости 5 см/мин до тех пор, пока образец не разрушится, и измеряют отрезок удлинения образца в этот момент.

- 100 см или больше: ☉,
- 75 см или больше и меньше чем 100 см: ○,
- 50 см или больше и меньше чем 75 см: △,
- 30 см или больше и меньше чем 50 см: ✕,
- меньше чем 30 см: ✕✕.

Когда измеренное значение составляет 50 см или больше (△ или лучше), модифицированная асфальтовая композиция и композиция связующего для дорожного покрытия без проблем могут быть использованы на практике.

Вязкость расплава модифицированной асфальтовой композиции и композиции связующего для дорожного покрытия.

Вязкость расплава измеряют при температуре измерения 180°C с помощью вискозиметра Брукфильда:

- меньше чем 200 мПа·с: ☉,
- 200 мПа·с или больше и 300 мПа·с или меньше: ○,
- 300 мПа·с или больше и меньше чем 400 мПа·с: △,
- 400 мПа·с или больше и меньше чем 500 мПа·с: ✕,
- 500 мПа·с или больше: ✕✕.

Когда измеренное значение составляет меньше чем 400 мПа·с (△ или лучше), модифицированная асфальтовая композиция и композиция связующего для дорожного покрытия без проблем могут быть использованы на практике.

Устойчивость к колееобразованию модифицированной асфальтовой композиции и композиции связующего для дорожного покрытия: $G^*/\sin \delta$.

С использованием динамического сдвигового реометра определяют динамические вязкоупругие свойства. На основании полученного суммарного модуля и $\sin \delta$ определяют отношение $G^*/(\sin \delta$ в качестве показателя оценки для устойчивости к колееобразованию модифицированной асфальтовой композиции и композиции связующего для дорожного покрытия. Следует отметить, что используют указанные ниже измерительный прибор и условия измерения.

Измерительный прибор: ARES, производства компании Rheometric Scientific.

Условия измерения:

- температура измерения: 60°C,
- угловая скорость: 10 рад/с,
- режим измерений: параллельные пластины (диаметр 50 мм),
- количество образца: 2 г.

Критерии оценки - $G^*/\sin \delta$:

- 5000 Па или больше: ☉,
- 4000 Па или больше и меньше чем 5000 Па: ○,
- 3000 Па или больше и меньше чем 4000 Па: △,
- 2000 Па или больше и меньше чем 3000 Па: ✕,
- меньше чем 2000 Па: ✕✕.

Когда отношение $G^*/\sin \delta$ составляет 3000 мПа·с или больше (△ или лучше), модифицированная асфальтовая композиция и композиция связующего для дорожного покрытия без проблем могут быть использованы на практике.

Теплостойкость во время хранения модифицированной асфальтовой композиции и композиции связующего для дорожного покрытия: характеристики расслоения).

Сразу же после производства модифицированную асфальтовую композицию выливают в алюминиевую банку, имеющую внутренний диаметр 50 мм и высоту 130 мм, вплоть до верха алюминиевой

банки. Алюминиевую банку нагревают в печи с температурой 180°C в течение 24 ч. Затем алюминиевую банку извлекают из печи и дают ей остыть естественным образом. Затем отбирают образец на расстоянии 4 см от нижнего края и 4 см от верхнего края модифицированной асфальтовой композиции, которая остыла до комнатной температуры. Измеряют температуру размягчения порции верхнего слоя и порции нижнего слоя. Разность таких температур размягчения используют в качестве показателя устойчивости при хранении при высокой температуре. Чем меньше разница температур размягчения между порцией нижнего слоя и порцией верхнего слоя, тем лучше теплостойкость во время хранения. Композицию связующего для дорожного покрытия также оценивают таким способом.

Разница температур размягчения между порцией верхнего слоя и порцией нижнего слоя:

меньше чем 2°C: ☉,

2°C или больше и меньше чем 5°C: ○,

5°C или больше и меньше чем 10°C: △,

10°C или больше и меньше чем 20°C: ✕,

20°C или больше: ✕✕.

Когда разница температур размягчения между порцией верхнего слоя и порцией нижнего слоя составляет меньше чем 10°C (△ или лучше), модифицированная асфальтовая композиция и композиция связующего для дорожного покрытия без проблем могут быть использованы на практике.

Устойчивость к изменению цвета при нагревании композиции связующего для дорожного покрытия.

Цвет после смешения клейкой адгезивной композиции измеряют с использованием прибора EZ-2000 (производства компании NIPPON DENSHOKU INDUSTRIES Co., Ltd.) и оценивают следующим образом.

Значение b (значение b после смешения клейкой адгезивной композиции), полученное с использованием дифференциального калориметра

в пределах 2: ☉,

2 или больше и меньше чем 5: ○,

5 или больше и меньше чем 8: △,

8 или больше и меньше чем 10: ✕,

10 или больше: ✕✕.

Когда значение b составляет меньше чем 5 (○ или лучше),

композиция связующего для дорожного покрытия без проблем может быть использована на практике.

Температура размягчения композиции для асфальтового водонепроницаемого листа (метод "кольца с шаром").

Температуру размягчения композиции измеряют в соответствии со стандартом JIS-K2207. Образцом заполняют определенное кольцо. Кольцо удерживают горизонтально в глицериновом растворе. На центр образца помещают шар массой 3,5 г. Температуру раствора поднимают со скоростью 5°C/мин. Когда образец касается нижней пластины кольцевого держателя под действием массы шара, измеряют температуру:

130°C или больше: ☉,

120°C или больше и меньше чем 130°C: ○,

110°C или больше и меньше чем 120°C: △,

100°C или больше и меньше чем 110°C: ✕,

меньше чем 100°C: ✕✕.

Когда измеренное значение составляет 110°C или больше (△ или лучше), композиция для асфальтового водонепроницаемого листа без проблем может быть использована на практике.

Вязкость расплава композиции для асфальтового водонепроницаемого листа.

Вязкость расплава измеряют при температуре измерения 180°C с помощью вискозиметра Брукфильда:

меньше чем 1000 мПа·с: ☉,

1000 мПа·с или больше и 1500 мПа·с или меньше: ○,

1500 мПа·с или больше и меньше чем 2000 мПа·с: △,

2000 мПа·с или больше и меньше чем 2500 мПа·с: ✕,

2500 мПа·с или больше: ✕✕.

Когда измеренное значение составляет меньше чем 2000 мПа·с (△ или лучше), композиция для асфальтового водонепроницаемого листа без проблем может быть использована на практике.

Характеристики при изгибе при низкой температуре композиции для асфальтового водонепроницаемого листа.

Композицию для асфальтового водонепроницаемого листа прессуют при 150°C в лист толщиной 2 мм. Лист разрезают до размеров 20×100 мм, погружают на 10 мин или больше в терморегулируемый раствор (сухой лед)-этанол и затем извлекают. Сразу же после извлечения лист заворачивают в продольном

направлении листа вокруг металлического стержня, имеющего диаметр 20 мм, и наблюдают визуально за любым растрескиванием и расслоением листа. Измеряют минимальную температуру раствора (сухой лед)-этанол, при которой не происходит растрескивание и расслоение листа:

- 25°C или меньше: ⊙,
- 20°C или меньше и больше чем -25°C: ○,
- 15°C или меньше и больше чем -20°C: △,
- 10°C или меньше и больше -15°C: ×,
- больше чем -10°C: ××.

Когда температура, при которой не происходит растрескивание и расслоение листа, составляет -15°C или меньше (△ или лучше), композиция для асфальтового водонепроницаемого листа без проблем может быть использована на практике.

Таблица 2

| Соотношение смешения (масс. ч.) | | Пример 7 | Пример 8 | Пример 9 | Пример 10 | Пример 11 | Сравн. пример 3 | Сравн. пример 4 |
|--|---|----------|----------|----------|-----------|-----------|-----------------|-----------------|
| Частично гидрированный блок-сополимер | Q-1 | 3,5 | 3,0 | 3,0 | 2,0 | 1,75 | 0,9 | |
| | Q-2 | | | | 1,5 | 1,75 | 2,6 | 3,5 |
| SBS | | | 1 | | | | | |
| SIS | | | | 1 | | | | |
| Асфальт | | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| Оценка модифицированной асфальтовой композиции | Температуру размягчения | ○ | ⊙ | ⊙ | ○ | △ | △ | △ |
| | Растяжимость при низкой температуре | ⊙ | ⊙ | ○ | ⊙ | ⊙ | ○ | ○ |
| | Вязкость расплава | ○ | △ | △ | ⊙ | ⊙ | ⊙ | ⊙ |
| | Устойчивость к колебанию | ○ | ⊙ | ○ | ○ | ○ | × | × |
| | Устойчивость при хранении при высокой температуре | ⊙ | △ | △ | ⊙ | ○ | △ | × |

Таблица 3

| Соотношение смешения (масс. ч.) | | Пример 12 | Пример 13 | Пример 14 | Сравн. пример 5 | Сравн. пример 6 |
|---|---|-----------|-----------|-----------|-----------------|-----------------|
| Частично гидрированный блок-сополимер | Q-1 | 8 | 6 | 4 | 1,5 | |
| | Q-2 | | 2 | 4 | 7,5 | 8 |
| Придающая клейкость смола | | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 |
| Масло | | 52 | 52 | 52 | 52 | 52 |
| Оценка композиции связующего для дорожного покрытия | Температуру размягчения | ○ | ○ | △ | △ | △ |
| | Растяжимость при низкой температуре | ⊙ | ⊙ | ⊙ | ○ | ○ |
| | Вязкость расплава | ○ | ⊙ | ⊙ | ⊙ | ⊙ |
| | Устойчивость к колебанию | ○ | ○ | ○ | △ | × |
| | Теплостойкость | ⊙ | ⊙ | ○ | × | × |
| | Устойчивость к изменению цвета при нагревании | △ | ○ | ○ | ○ | ○ |

| Соотношение смешения (масс.ч.) | | Пример 15 | Пример 16 | Пример 17 | Сравн. пример 7 | Сравн. пример 8 |
|---|---|--------------|--------------|--------------|-----------------------|-----------------------|
| Частично гидрированный блок- сополимер | Q-1 | 8 | 6 | 4 | 0,8 | |
| | Q-2 | | 2 | 4 | 7,2 | 8 |
| Асфальт | | 89,5 | 89,5 | 89,5 | 89,5 | 89,5 |
| Масло | | 2,5 | 2,5 | 2,5 | 2,5 | 2,5 |
| Оценка композиции для асфальтового водонепроница емого листа | Температура размягчения | ○ | ○ | △ | △ | × |
| | Вязкость расплава | ○ | ○ | ◎ | ◎ | ◎ |
| | Характеристики при изгибе при низкой температуре | ◎ | ○ | △ | × | × |

Настоящая заявка основана на заявке на патент Японии (заявка на патент Японии № 2015-142436), направленной на рассмотрение 16 июля 2015 г., содержание которой включено в настоящий документ посредством ссылки.

Промышленная применимость

Частично гидрированный блок-сополимер по настоящему изобретению может быть использован в областях промышленного применения, включающих, но без ограничения ими, клейкую адгезивную композицию, модифицированную асфальтовую композицию и композицию связующего для дорожного покрытия.

Клейкая адгезивная композиция по настоящему изобретению может быть использована в областях промышленного применения, включающих, но без ограничения ими, различные типы клейких адгезивных лент и этикеток, чувствительные к давлению тонкослойные тонкие панели, чувствительные к давлению листы, защищающие поверхности листы и пленки, поддерживающие адгезивы для прикрепления легких пластиковых формованных изделий, поддерживающие адгезивы для фиксации верхнего покрытия, поддерживающие адгезивы для фиксации керамических облицовочных плит, адгезивы, герметики, маскирующие агенты, используемые во время перекрашивания, санитарно-гигиенические изделия и т.д.

Модифицированная асфальтовая композиция по настоящему изобретению может быть использована в областях промышленного применения, включающих, но без ограничения ими, дорожное покрытие, кровельный материал, асфальтовый водонепроницаемый лист, герметики и т.д. В частности, модифицированная асфальтовая композиция может быть соответствующим образом использована в области дорожного покрытия.

Композиция связующего для дорожного покрытия по настоящему изобретению может быть использована в промышленном масштабе в областях применения цветного дорожного покрытия.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Частично гидрированный блок-сополимер, содержащий полимерный блок (А), содержащий винилароматические мономерные звенья в качестве основного компонента; и полимерный блок (В), содержащий мономерные звенья сопряженного диена,

где в дифференциальном молекулярно-массовом распределении (В) продукта деструкции частично гидрированного блок-сополимера, полученного путём деструкции под действием озона, распределение степени гидрирования Н, которое устанавливается по высоте максимального пика в области молекулярной массы 800 или больше и 3000 или меньше, составляет от 0,01 до 0,5,

и частично гидрированный блок-сополимер имеет степень гидрирования от 20 до 95 мол.% из расчета на общее число молей мономерных звеньев сопряженного диена,

в котором соотношение L2/L1 составляет меньше чем 0,02, где L1 представляет собой длину перпендикуляра L, прочерченного к базовой линии от вершины пика, который представляет собой пик в дифференциальном молекулярно-массовом распределении (А) частично гидрированного блок-сополимера и который соответствует компоненту с максимальной молекулярной массой, а

L2 представляет собой расстояние на перпендикуляре L между базовой линией и пересечением, где дифференциальное молекулярно-массовое распределение (В) пересекает перпендикуляр L, когда дифференциальное молекулярно-массовое распределение (В) накладывают на дифференциальное молекулярно-массовое распределение (А).

2. Частично гидрированный блок-сополимер по п.1, где дифференциальное молекулярно-массовое распределение (D), полученное путем вычитания из дифференциального молекулярно-массового распределения (В) дифференциального молекулярно-массового распределения (С) продукта деструкции частично гидрированного блок-сополимера, полученного путём деструкции под действием осмиевой кислоты, распределение степени гидрирования Н2, которое устанавливается по высоте максимального пика из

расчета на общую площадь в области молекулярной массы 200 или больше и 1000000 или меньше, составляет от 0,001 до 0,007.

3. Частично гидрированный блок-сополимер по любому из пп.1, 2, который имеет содержание винилароматических мономерных звеньев от 10 до 60 мас. %.

4. Частично гидрированный блок-сополимер по любому из пп.1-3, который содержит частично гидрированный блок-сополимер (d1), содержащий один полимерный блок (A1), содержащий винилароматические мономерные звенья в качестве основного компонента; и один полимерный блок (B1), содержащий мономерные звенья сопряженного диена в качестве основного компонента.

5. Частично гидрированный блок-сополимер по п.4, в котором содержание блок-сополимера (d1) составляет от 20 до 80 мас. % из расчета на 100 мас. % частично гидрированного блок-сополимера.

6. Частично гидрированный блок-сополимер по п.4 или 5, который содержит частично гидрированный блок-сополимер (r1), имеющий радиальную структуру.

7. Частично гидрированный блок-сополимер по пп.1-3, содержащий частично гидрированный блок-сополимер (d2), содержащий полимерный блок (A), содержащий винилароматические мономерные звенья в качестве основного компонента; и сополимерный блок (B2), содержащий мономерные звенья сопряженного диена и винилароматические мономерные звенья.

8. Частично гидрированный блок-сополимер по п.7, который имеет средневесовую молекулярную массу (M_w) от 100000 до 500000.

9. Частично гидрированный блок-сополимер по п.7 или 8, имеющий температуру пика тангенса угла потерь ($\tan \delta$), полученную путем измерения динамических вязкоупругих свойств, -50°C или больше и -5°C или меньше.

10. Частично гидрированный блок-сополимер по любому из пп.7-9, имеющий температуру пика тангенса угла потерь ($\tan \delta$), полученную путем измерения динамических вязкоупругих свойств, -50°C или больше и -5°C или меньше, и величина высоты пика составляет больше чем 0,7 и 1,6 или меньше.

11. Клейкая адгезивная композиция, содержащая 100 мас.ч. частично гидрированного блок-сополимера по любому из пп.1-6 и от 20 до 400 мас.ч. повышающей клейкость смолы.

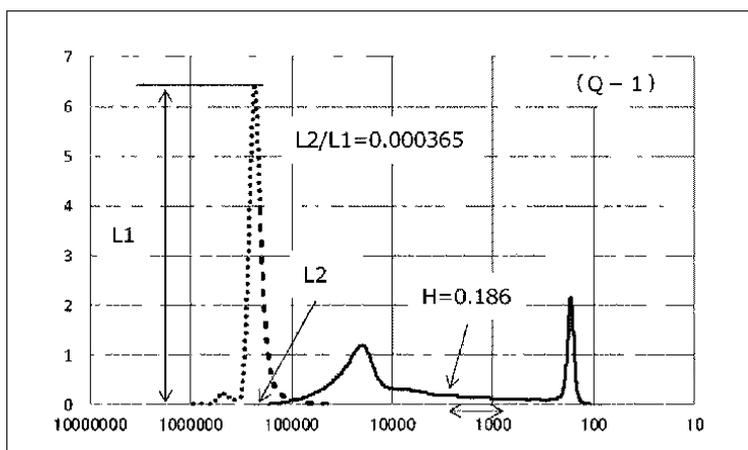
12. Клейкая адгезивная лента, содержащая клейкую адгезивную композицию по п.11.

13. Этикетка, содержащая клейкую адгезивную композицию по п.11.

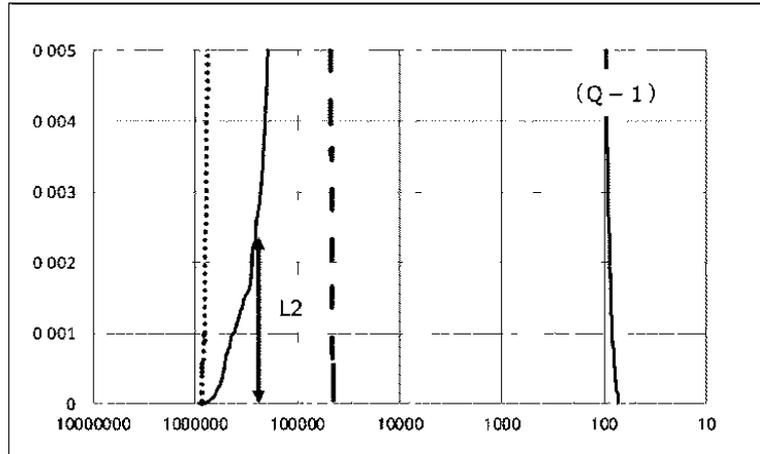
14. Модифицированная асфальтовая композиция, содержащая 1 мас.ч. или больше и 20 мас.ч. или меньше частично гидрированного блок-сополимера по любому из пп.1-10 из расчета на 100 мас.ч. асфальта.

15. Модифицированная асфальтовая смесь, содержащая модифицированную асфальтовую композицию по п.14 и наполнитель.

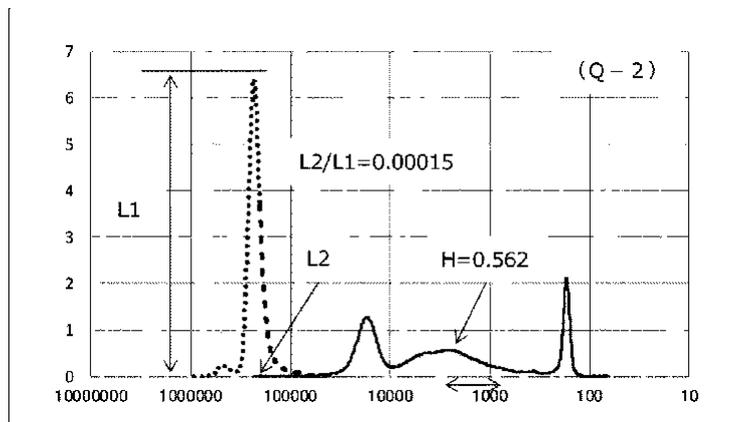
16. Композиция связующего для дорожного покрытия, содержащая от 20 до 70 мас. % придающей клейкость смолы; от 20 до 70 мас. % масла и от 2 до 15 мас. % частично гидрированного блок-сополимера по любому из пп.1-10.



Фиг. 1



Фиг. 2



Фиг. 3

