

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局



PCT



(10) 国际公布号

WO 2011/109956 A1

(43) 国际公布日
2011 年 9 月 15 日 (15.09.2011)

- (51) 国际专利分类号:
C08L 95/00 (2006.01) C08G 59/42 (2006.01)
C08L 63/00 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2010/073045
- (22) 国际申请日: 2010 年 5 月 21 日 (21.05.2010)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201010120405.0 2010 年 3 月 9 日 (09.03.2010) CN
- (71) 申请人 (对除美国外的所有指定国): 东南大学 (SOUTHEAST UNIVERSITY) [CN/CN]; 中国江苏省南京市玄武区四牌楼 2 号, Jiangsu 210096 (CN)。句容市宁武化工有限公司 (JURONG CITY NINGWU CHEMICAL CO., LTD.) [CN/CN]; 中国江苏省句容市边城镇 1 号, Jiangsu 212405 (CN)。
- (72) 发明人: 及
- (75) 发明人/申请人 (仅对美国): 陈志明 (CHEN, Zhiming) [CN/CN]; 中国江苏省南京市玄武区四牌楼 2 号, Jiangsu 210096 (CN)。亢阳 (KANG, Yang) [CN/CN]; 中国江苏省南京市玄武区四牌楼 2 号, Jiangsu 210096 (CN)。王飞 (WANG, Fei) [CN/CN]; 中国江苏省南京市玄武区四牌楼 2 号, Jiangsu 210096 (CN)。焦真 (JIAO, Zhen) [CN/CN]; 中国江苏省南京市玄武区四牌楼 2 号, Jiangsu 210096 (CN)。邵利 (SHAO, Li) [CN/CN]; 中国江苏省南京市玄武区四牌楼 2 号, Jiangsu 210096 (CN)。应珏 (YING, Jue) [CN/CN]; 中国江苏省句容市边城镇 1 号, Jiangsu 212405 (CN)。翟洪金 (ZHAI, Hongjin) [CN/CN]; 中国江苏省句容市边城镇 1 号, Jiangsu 212405 (CN)。应军 (YING, Jun) [CN/CN]; 中国江苏省句容市边城镇 1 号, Jiangsu 212405 (CN)。
- (74) 代理人: 南京经纬专利商标代理有限公司 (NANJING JINGWEI PATENT & TRADEMARK AGEN-

[见续页]

(54) Title: THERMOSETTING EPOXY ASPHALT MATERIAL WITH WIDE TEMPERATURE REGION AND HIGH PERFORMANCE AND PREPARATION METHOD THEREOF

(54) 发明名称: 宽温度域高性能热固性环氧沥青材料及其制备方法

(57) Abstract: A thermosetting epoxy asphalt material with wide temperature region and high performance is composed of portion A and portion B. Portion A comprises 30-76 weight parts of modified asphalt with carboxyl or acid anhydride, 2-20 weight parts of monohydric alcohol, polyhydric alcohol or benzene ring type plasticizer, 11-55 weight parts of aliphatic dicarboxylic acid, dimer acid or alkyd resin, 10-25 weight parts of fatty acid anhydride and 0.05-0.65 weight parts of curing accelerator. Portion B is epoxy resin. The weight ratio of portion A to portion B is 2.2:1-10:1. The method for preparing the asphalt material is also provided. The asphalt material has high strength, good flexibility, outstanding high temperature and low temperature performance, and is environment-friendly. The asphalt material can be used as surfacing material for roads and bridges, waterproof material for roof, sealant and materials used for high speed railway which is elastic, shock absorbed and noise reduced.

[见续页]

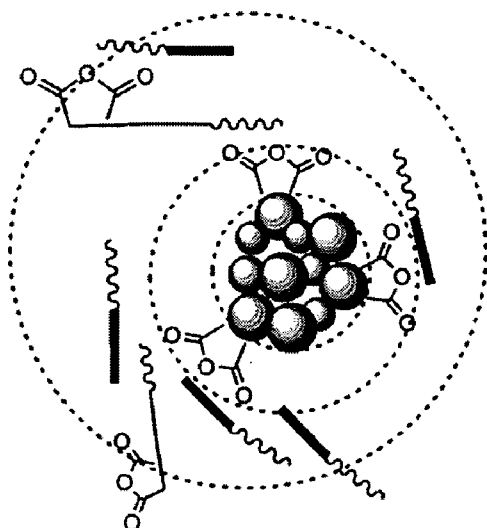


图 3 / FIG. 3



CY CO., LTD); 中国江苏省南京市鼓楼区中山路 179 号 12 楼 B 座, Jiangsu 210005 (CN)。

- (81) **指定国** (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

- (84) **指定国** (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

- 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。

(57) 摘要:

一种宽温度域高性能热固性环氧沥青材料由 A 部分和 B 部分组成。A 部分包括 30~76 重量份的带羧基或酸酐基的改性沥青、2~20 重量份的一元醇或多元醇或苯环类增塑剂、11~55 重量份的脂肪族二元酸、二聚酸或醇酸树脂、10~25 重量份的脂肪酸酐和 0.05~0.65 重量份的固化促进剂。B 部分为环氧树脂。A 部分与 B 部分的质量比为 2.2:1~10:1。还提供了该沥青材料的制备方法。该沥青材料具有高强度、良好的柔韧性、突出的高温和低温性能, 并且环境友好。该沥青材料可以用作道路和桥梁铺面材料、屋面防水材料、密封剂和高速铁路用弹性减震降噪材料。

宽温度域高性能热固性环氧沥青材料及其制备方法

技术领域

本发明涉及一种化学改性沥青，确切的说是一种低温性能和高温性能均优异的宽温度域高性能热固性环氧沥青材料及其制备方法。

背景技术

沥青有着很好的黏着性和防水性，使用工艺简单，造价低廉，在道路铺装、屋面防水、密封和胶黏以及减震和降噪等方面有着广泛的应用。它本质上属于一种热塑性的物质。这种特性表现在用沥青铺设的路面上往往是，在夏天高温季节，重载荷作用下路面易出现车辙，在冬天寒冷季节，易出现温缩裂缝，随着公路等级的提高和大跨度钢箱梁结构桥梁的普遍采用，对铺装材料的强度、变形稳定性和疲劳耐久性等提出了很高的要求，同时在使用性能上又提出了高黏结性和不透水等特殊要求。作为桥梁车系的重要组成部分，桥面铺装的好坏直接影响到行车的安全性、舒适性、桥梁耐久性及投资经济效益。再者，沥青如果作为防水、胶黏或者减震降噪等材料时，同样面临着冬天易脆裂，夏天易熔化的缺陷。

此外，随着我国高速铁路的快速发展，无碴轨道以其轨道稳定性、刚度均匀性和耐久性好、平顺度高、维修工作量显著减少等突出优点得到了广泛的应用。然而，由于高速列车的动力响应特性，轨道的弹性已经成为必须优先考虑的关键因素，否则由于高速运行的列车在通过变了形的轨道时产生的瞬时减载和横向力加大，会导致脱轨系数的增大；加上温度应力的影响，将对无缝道路的横向稳定性十分不利，同时动力和轨道变形发展还会形成恶性循环，将会对高速铁路必需确保的安全性、舒适和少维修三大主要目标构成严重威胁。同时，刚度大的无碴轨道结构如果在减振降噪方面不采取必要措施，将产生难以忍受的振动和噪声。据调查，列车速度在 300km/h 以下时，主要噪声为轮轨噪声，振动来源于轨道的不平顺，钢轨与运行中的车轮相互作用，激起钢轨和轨下基础的振动，钢轨即向外辐射噪声，振动随轨下基础向周围传递，或引起振动，或造成结构二次噪声；列车在 300km/h 以上速度运行时轮轨噪音和气动噪音同时得到增强。可见，轨道的弹性、高速铁路的减振降噪问题是发展高速铁路必须解决的问题。目前的解决办法主要是，在路基基础和混凝土轨道板之间设置弹性调整层，同时在道轨下加铺弹性垫层。当前无碴高速铁路使用的弹性调整层为水泥沥青（CA）砂浆。然而，水泥沥

青（CA）砂浆是日本在七十年前建造新干线时采用的技术，在使用过程中暴露出固化收缩严重、为轨道板提供的弹性不够等问题，已经成为影响高速铁路更加高速化和环保化的关键问题。也因此，沥青混凝土类弹性基床的研究在美、德、荷兰、西班牙等国也在积极推进中。

显然，对普通沥青进行改性，降低它的温度敏感性，提高它的耐疲劳性能是提高沥青使用性能，扩展沥青适用范围，满足各种极端应用的必要手段。

沥青改性的方法较多，在 USP5348994 中给出了含有磺酸盐或磺酸基团的沥青、丁基橡胶、SBS 和磺化的三元乙丙橡胶以及+1~+3 价的阳离子中和剂来制备的改性沥青，铺设此种材料的路面具有改进的粘弹性，软化点升高，储存稳定性改善；USP64114056 给出了用多磷酸和超磷酸处理的耦联组分来改性沥青获得高的使用温度；USP6399680 给出了用改性沥青总量的 0.02-3% 的硫酸、磷酸、冰醋酸或硝酸作促进剂，含有改性沥青总量的 0.2-15% 的环氧基的共聚物制成的改性沥青；USP5574095 给出了用含有环氧基团的共聚物和多胺改性的沥青组分；USP5604274 给出了总量 4-30% 含有环氧基团的聚合物改性的沥青作 A 组分，B 组分是用胺、酸酐、醇、羧酸和硫脲改性的沥青，A 和 B 混合作为铺装材料，其中 A 组分 80-95%，B 组分 5-20%，含有环氧基团的聚合物在沥青中形成连续相，由此得到具有热固性能的沥青；USP4162998 中给出了用多胺和环氧树脂改性沥青的方法；USP5576363 给出了用含有环氧基团的共聚物及羧酸等改性来制备双组分改性沥青材料的方法。在 CN1364823 中给出了用有机接枝材料和/或交联组分生产橡胶改性沥青材料；CN1415663A 中给出了用富芳贫蜡组分与热塑性橡胶制成富含聚合物的母体，用该母体与基础沥青制成分散均匀的沥青组合物，并且加入占沥青总量 0.1-0.5% 的复合添加剂，制成聚合物改性的道路沥青产品；CN1106597 给出了一种用环氧树脂及其合适的固化剂改性沥青制备的高速公路及高性能的具有高强度、高延展性的环氧沥青。CN200610039988.8 提出首先对沥青本身进行功能化改性，然后配合环氧树脂的合适的固化剂来制备双组份的硬弹性的环氧沥青材料，而且可以通过促进剂和固化剂的配合使用有效的控制适用期。

总的来说，国内外都是用聚合物改性沥青的。国内主要通过填料和交联材料改性沥青，对提高沥青的使用温度和弹性是有帮助的；但是，本质上都是热塑性的改性，并不能从根本上改变沥青的粘弹性本质，难以满足大跨度桥梁的铺装要求。同时，聚合物和沥青的相容性往往不好，因此在使用过程中很容易产生离析现象或者储存过程中间就会发生相分离，从而导致使用性

能大大的降低。国外采用环氧树脂来改性沥青的专利亦较多，从趋势看，是用与沥青相容性较好的单体与含有环氧基团的单体共聚得到与沥青具有较好相容性的环氧树脂，同时对沥青改性和采用多胺类固化剂；这类专利制备的热固性沥青往往偏向于用作涂料或屋面防水材料，所以没有考虑到在路桥工程实践中的适用期问题，也没有考虑载荷作用下的低温问题；而且这些环氧树脂改性沥青材料同样因为相容性问题未能很好的解决，使得环氧沥青材料的超耐疲劳性能得不到发挥，其应用受到了很大的限制。近几年，国内关于环氧沥青的研究已经取得巨大进展，在满足最终路用性能的情况下，适用期控制等铺装过程中的关键问题也已经解决。

相对于热固性材料本身优异的高温性能，它的低温性能较差；虽然环氧沥青本身由于其低温破坏强度很高而能够应对-10℃的低温，但更低的温度下（比如我国东北地区等）就容易被破坏掉，所以低温优化是一个目前尚没有解决的重要课题。而且，在国产环氧沥青的生产中由于引入了旨在对沥青本身进行功能化改性的小分子化合物，从而不可避免的产生了一些环境问题。比如，顺丁烯二酸酐易升华，甲基丙烯酸易挥发等。由于沥青的功能化反应没能将这些小分子化合物完全消耗掉，所以在道桥铺装过程中，残余的小分子化合物会释放出刺激性气味并可能对施工人员健康造成损害；且他们本身也是环氧树脂的固化剂，他们的逃逸还会影响产品质量的稳定性。

发明内容

本发明的目的是提供一种低温性能和高温性能均优异的宽温度域高性能热固性环氧沥青材料及其制备方法，该环氧沥青材料具有高强度、高延伸率和耐疲劳性能优异、能提供合适的操作时间、高低温性能均十分突出且环境友好的可以用于大跨度桥梁及高速公路等要求较高的场合，也可用于城市干道、公共汽车停靠站及机场道面等路段，或者作为防水材料、密封剂或者减震降噪材料使用。

本发明的目的是通过以下技术方案来实现的：

一种宽温度域高性能热固性环氧沥青材料，其特征在于：该环氧沥青材料包括 A 部分和 B 部分，其中，A 部分与 B 部分的质量比为 2.2:1~10:1；

A 部分的质量组成为：

带羧基或酸酐基的改性沥青	30~76 份
有机一元醇或多元醇或苯环类增塑剂	2~20 份

脂肪族二元酸、二聚酸或醇酸树脂	11~55 份
脂肪酸酐	10~25 份
固化促进剂	0.05~0.65 份

B 部分为环氧树脂。

本发明所述的带羧基或酸酐基的改性沥青是由带羧基或酸酐基的 Diels - Alder 反应的亲双烯体与普通沥青反应制得。所述的普通沥青可以是石油沥青、氧化沥青、煤沥青或湖沥青。

所述的有机一元醇或有机多元醇可以是脂肪族一元或多元醇，也可以是脂环族一元或多元醇，还可以是醇羟基硅氧烷。最好是一元或二元醇；醇羟基硅氧烷最好。比如：聚醚多元醇，聚酯多元醇，端羟基丁腈橡胶及醇羟基（聚）硅氧烷。

所述的有机一元醇或有机多元醇可以取其中单一的一种，或者两种或三种的混合物。

所述的苯环类增塑剂，可以是邻苯类增塑剂如，邻苯二甲酸酯（邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二辛酯、邻苯二甲酸二异癸酯等），还可以是苯多酸酯如，1，2，4—偏苯三酸三异辛酯等。

所述的脂肪族二元酸、二聚酸或醇酸树脂可以取其中单一的一种，或者两种或三种的混合物。

所述的脂肪族二元酸可以是乙二酸、丁二酸、丙二酸、己二酸或液体端羧基丁腈橡胶。

所述的脂肪族二元酸可以是单一的一种脂肪族二元酸，也可以是两种或两种以上的脂肪族二元酸的混合物。

所述的脂肪酸酐可以是聚异丁烯丁二酸酐、甲基纳迪克酸酐（甲基内亚甲基四氢邻苯二甲酸酐）、改性甲基纳迪克酸酐、十二烯基琥珀酸酐、桐油酸酐、聚壬二酸酐、聚戊二酸酐、聚乙二酸酐或水解聚马来酸酐。

所述的脂肪酸酐可以是单一的一种脂肪酸酐，也可以是两种或两种以上的脂肪酸酐的混合物。

本发明可以通过调整 A 部分的各组分的比例改变环氧沥青材料的性能以满足不同条件下的不同要求。

本发明所述的宽温度域高性能热固性环氧沥青材料制备方法有以下两种：

第一种为：按配方的质量，将升温到 90-140℃的脱水后的基质沥青加入反应器，加入沥青质量的 2~20%的顺酐或烯酸，升温到 140-160℃，保持 10-60

分钟，待压力稳定后，通入 N_2 ，使总的压力保持在 0.25-1MPa，反应 3-6 小时后，缓慢泄压至 0.1MPa；而后将得到的带羧基或酸酐基的改性沥青 30~76 逐渐降温到 100~110℃加入 2~20 份的有机醇，有机醇为一元醇或多元醇或苯环类增塑剂，升温到 130~140℃反应 1~3 小时；然后再加入预先升温至 90-140℃预混合完全的 A 部分的其它组分，A 部分的其它组分为脂肪族二元酸、二聚酸或醇酸树脂 11~55 份；脂肪酸酐 10~25 份；固化促进剂 0.05~0.65 份；最后再通过胶体磨等高速分散机械分散得到 A 部分，将升温到要求温度的 A、B 两部分按要求比例混合均匀，A 部分和 B 部分的质量比为 2.2:1~10:1，即得本发明的宽温度域高性能热固性环氧沥青材料。

使用时可在一定时间内喷洒在路面或钢板上作为环氧沥青粘结层材料；若再按照一定的油石比（一般高性能热固性环氧沥青材料与石料的比为 4.0:100~9.3:100，）拌入集料，即可在一定时间内铺装在路面上并压实。

第二种为：按配方的质量，将升温到 90-140℃的基质沥青加入反应器，加入沥青质量的 2~20%的顺酐或烯酸，升温到 160-240℃回流反应 3-6 小时，从加入顺酐或烯酸时起，回流冷凝器开始用 60-100℃冷凝水回流，直至反应结束；后将得到的带羧基或酸酐基的改性沥青 30~76 逐渐降温到 100~110℃加入 2~20 份的有机醇，有机醇为一元醇或多元醇或苯环类增塑剂，升温到 130~140℃反应 1~3 小时；然后加入预先升温至 90-140℃的预混合完全的 A 部分的其它组分，A 部分的其它组分为脂肪族二元酸、二聚酸或醇酸树脂 11~55 份；脂肪酸酐 10~25 份；固化促进剂 0.05~0.65 份；最后再通过胶体磨等高速分散机械分散就得到 A 部分；将升温到要求温度的 A、B 两部分按要求比例混合均匀，A 部分和 B 部分的质量比为 2.2:1~10:1，即得本发明的宽温度域高性能热固性环氧沥青材料。

使用时可在一定时间内喷洒在路面或钢板上作为环氧沥青粘结层材料；若再按照一定的油石比拌入集料，即可在一定时间内铺装在路面上并压实。

本发明首先将基质沥青进行功能化改性，见图 1 和图 2，使其本身成为一种环氧树脂的固化剂；然后加入适量的有机醇类大分子或聚合物对未反应残余的功能化剂进行中和，待中和结束后再加入其它的环氧树脂固化剂及固化促进剂并混合均匀，得到环氧树脂的综合固化体系 A 部分，这样多种固化剂和固化促进剂的配合使用使得固化速度可控、固化产物性能可调，可以满足各种不同条件下的不同要求，同时有效保护环境，保证施工人员的身体健康不受损害，最终提供稳定可靠的高低温性能均十分优异的高性能环氧沥青材料。

本发明也可以首先将基质沥青进行功能化改性，如图 1 和图 2 所示，使其本身成为一种环氧树脂的固化剂；再加入其它的环氧树脂固化剂及固化促进剂并混合均匀，后按照一定的流量和速率对混合物氮气吹扫一段时间后加入增塑剂搅拌均匀后得到环氧树脂的综合固化体系 A 部分，见图 3，图 3 是环氧沥青 A 组分的微观结构模型，最内层沥青，中间层顺酐化沥青，外层树脂连续相。这样增塑剂、多种固化剂和固化促进剂的配合使用使得固化速度可控、固化产物性能可调，可以满足各种不同条件下的不同要求，同时有效保护环境，保证施工人员的身体健康不受损害，最终提供稳定可靠的高低温性能均十分优异的高性能环氧沥青材料。

环氧沥青在固化反应后形成了一种三维立体的网络结构；由于其中含有的多种固化剂同环氧树脂的反应活性不尽相同，导致反应交错进行，从而形成了一种互穿网络结构。而且这种网络具有一种“整体交联密度低，局部交联密度高”的双模网络结构特征。正是这种三维立体双模网络为它的高强度、高弹性提供了理论依据。在第一种制备方法中，大分子有机醇类的加入将残留的对沥青功能化的小分子改性剂基本中和完全，生成的分子大小适中的脂类大分子成为一种内增塑剂，大大提高了整个固化物体系强度和柔性的可调范围，同时固化物的玻璃化转变温度更低，低温性能有了极大的改善。在第二种制备方法中，用鼓氮气的方法先出去其中未反应的小分子沥青功能化改性剂，而后加入增塑剂来提高产品的固化物体系的强度和柔性的可调范围，同时改善低温性能。

本发明的宽温度域高性能热固性环氧沥青材料既有高的强度，又有好的柔韧性，还可以根据不同的要求提供相应的操作时间；同时环境友好，还可随意调整满足不同性能要求，储存稳定性好，相应的环氧沥青混凝土耐疲劳性能优异，而且在保持高温性能优异的同时大大提高了低温性能，适用于高速公路及道桥等要求较高的场合，也可用于城市干道、公共汽车停靠站及机场道面。而且，也可以作为防水材料、密封剂或者高速铁路用的减震降噪材料。

附图说明

图 1 是酸酐化改性沥青的机理示意图；

图 2 是羧酸化改性沥青的机理示意图；

图 3 是本发明中 A 组分的微观结构模型，最内层沥青，中间层顺酐化沥青，外层树脂连续相；

图 4 是相应配方下的中和前后环氧沥青材料的玻璃化转变温度图。

具体实施例：

下面通过具体的实施例对本发明进一步说明，但是实施例均不是对本发明的限制。

实施例 1

将升温到 90-140℃的石油沥青（产地：单家寺）57 份（质量，下同）加入反应器，加入顺酐 1.14 份，升温到 150-155℃，待压力稳定后，通入 N₂，使总的压力保持在 0.25MPa，反应 4 小时后，缓慢泄压至 0.1MPa。而后逐渐降温到 100~110℃，加入聚乙二醇 10 份（DC-4110，江苏省句容市宁武化工厂；以中和完全残留的功能化沥青改性小分子化合物为基准计算得出的质量份数；下同），液体端羟基聚硅氧烷 1.2 份（107 硅橡胶，3000cP，上海硅山高分子材料有限公司）后升温到 130~140℃反应 1~3 小时。然后加入预先升温至 90-140℃的乙二酸 17.16 份、聚异丁烯丁二酸酐（平均分子量：5100，常州光辉高科技化工有限公司）5 份、聚乙二酸酐（平均分子量：1500，常州光辉高科技化工有限公司）17.6 份、三乙胺 0.24 份，预混合 30 分钟；然后再通过胶体磨高速分散得到 A 部分，最后按 2.2:1 比例加入 B 部分环氧树脂(E-51，无锡树脂厂)混合均匀。得到宽温度域高性能热固性环氧沥青材料。

此材料可以作为铺装的粘结层使用，也可以用作防水材料，密封材料或者高速铁路用的减震降噪材料；具体性能见表 1。

实施例 2

将升温到 90-140℃的石油沥青（美国壳牌）57.3 份加入反应器，加入顺酐 11.4 份，升温到 155-160℃待，待压力稳定后，通入 N₂，使总的压力保持在 0.45MPa，反应 5 小时后，缓慢泄压至 0.1MPa。而后逐渐降温到 100~110℃，加入聚丙二醇 2 份（DC-403，江苏省句容市宁武化工厂）后，程序升温到 130~140℃反应 1~3 小时。然后加入预先升温至 90-140℃的二聚酸（浙江永在化工厂）15.13 份、己二酸 10 份、聚异丁烯丁二酸酐（平均分子量 2400，常州光辉高科技化工有限公司）3 份、聚壬二酸酐（平均分子量 1200，常州光辉高科技化工有限公司）10 份、三乙胺 0.57 份，预混合 30 分钟，通过胶体磨高速分散得到 A 部分，使用时将 A 部分和 B 部分（环氧树脂 E-51）升温至 120℃，并按 5.8:1 比例混合均匀，得到宽温度域高性能热固性环氧沥青材料。

此材料可以作为铺装的粘结层使用，也可以用作防水材料，密封材料或者高速铁路用的减震降噪材料；具体的性能见表 1。

实施例 3

将升温到 90-140℃ 的石油沥青（美国壳牌）68 份加入反应器，加入顺酐 8.2 份，升温到 230℃ 反应，同时用 80℃ 温水回流，反应 6 小时后，而后逐渐降温到 100~110℃，加入液体端羟基聚硅氧烷 3.2 份（107 硅橡胶，3000cP，上海硅山高分子材料有限公司）后，程序升温到 130~140℃ 反应 1~3 小时。将醇酸树脂（牌号 3370A，江苏三木集团有限公司）14.4 份、甲基纳迪克酸酐（常州光辉高科技化工有限公司）5 份、聚戊二酸酐（平均分子量 1200，常州光辉高科技化工有限公司）7 份、和二乙烯三胺 0.6 份加入到反应器中，搅拌混合反应 1h，最后将混合料胶体磨中高速分散得到 A 部分；使用时，将 A 部分与 B 部分（环氧树脂 E-44）升温至 120℃，按 5:1 比例混合，得到宽温度域高性能热固性环氧沥青材料。

此材料可以作为铺装的粘结层使用，也可以用作防水材料，密封材料或者高速铁路用的减震降噪材料；具体的性能见表 1。

实施例 4

将升温到 90-140℃ 的石油沥青（美国壳牌）64 份加入反应器，加入甲基丙烯酸 7.68 份，升温到 230℃，反应 6 小时后，将醇酸树脂（牌号 3880，江苏三木集团）20.85 份、改性甲基纳迪克酸酐（常州光辉高科技化工有限公司）10 份、二乙烯三胺 0.65 份、搅拌混合反应 1h 并氮气吹扫 15min，加入邻苯二甲酸二辛酯（按中和法计算得出的使用量，下同；中浓化工）5.6 份后再将混合料胶体磨中高速分散得到 A 部分；使用时，将 A 部分与 B 部分（乙烯-苯乙烯-甲基丙烯酸环氧丙酯 1: 1: 1，分子量：2000，常州光辉高科技化工有限公司）升温至 120℃，按 10:1 比例混合，得到宽温度域高性能热固性环氧沥青材料。

此材料可以作为铺装的粘结层使用，也可以用作防水材料，密封材料或者高速铁路用的减震降噪材料；具体的性能见表 1。

实施例 5

将升温到 90-140℃ 的石油沥青（美国壳牌）37 份加入反应器，加入顺酐 3 份，升温到 150-155℃，保持 20 分钟，待压力稳定后，通入 N₂，使总的压力保持在 0.25MPa；反应 4 小时后，缓慢泄压至 0.1MPa。而后逐渐降温到 100~110℃，加入正庚醇 20 份（上海昆山精细化工有限公司）后，程序升温到 130~

140℃反应 1~3 小时。然后加入预先升温至 90-140℃的丁二酸 10.45 份、二聚酸 25 份、聚异丁烯丁二酸酐（平均分子量：3700，常州光辉高科技化工有限公司）5 份、聚乙二酸酐（平均分子量：1500）19.5 份和三乙胺 0.05 份，预混合 30 分钟，完成后在 0.05MPa 的真空下抽 30 分钟；然后再通过胶体磨高速分散得到 A 部分，按 2.2: 1 比例将 A 部分与 B 部分环氧树脂（E-44）混合，再按 5-8%的油石比拌入集料，保温 50 分钟，进行道路铺装。材料本身性能及相应的环氧沥青混凝土性能见表 2。

实施例 6

将升温到 90-140℃的煤沥青（山西恒德化工有限公司）59.8 份加入反应器，加入顺酐 6 份，升温到 155-160℃，保持 30 分钟，待压力稳定后，通入 N₂，使总的压力保持在 0.45MPa；反应 5 小时后，缓慢泄压至 0.1MPa。而后逐渐降温到 100~110℃，加入聚醚三元醇 12.2 份（R-200，江苏省句容市宁武化工厂）后，程序升温到 130~140℃反应 1~3 小时。然后加入预先升温至 90-140℃的二聚酸 22.88 份、桐油酸酐 3 份、聚壬二酸酐（平均分子量：1700，常州光辉高科技化工有限公司）10 份和三乙胺 0.32 份预混合 30 分钟；然后再通过胶体磨高速分散得到 A 部分，使用时将 A 部分和 B 部分升温至 120℃并按 6.2: 1 比例将 A 部分与 B 部分环氧树脂（乙烯-苯乙烯-甲基丙烯酸环氧丙脂 1: 1: 1）混合，再按 5-8%的油石比拌入集料，保温 50 分钟，进行道路铺装。材料本身性能及相应的环氧沥青混凝土性能见表 2。

实施例 7

将升温到 90-140℃的氧化沥青（国营中捷友谊农场六分场氧化沥青厂）71 份加入反应器，加入顺酐 5 份，升温到 230℃回流反应，回流冷却水用 80℃温水，反应 6 小时后，而后逐渐降温到 100~110℃，加入液体端羟基聚二甲基二苯基硅氧烷 2.4 份（上海树脂厂）后，程序升温到 130~140℃反应 1~3 小时。将己二酸 11.7 份、十二烯基琥珀酸酐 5 份、聚戊二酸酐（平均分子量 1200，常州光辉高科技化工有限公司）7 份和二乙烯三胺 0.3 份加入反应器中并搅拌混合反应 1h，最后将混合料在胶体磨中高速分散得到 A 部分；使用时，将 A 部分与 B 部分环氧树脂（E-51）升温至 120℃，按 5.4:1 比例混合，再按 5-8%的油石比拌入集料，保温 50 分钟，进行道路铺装。材料本身性能及相应的环氧沥青混凝土性能见表 2。此材料可以作为铺装的粘结层使用，具体的性能见表 2。

实施例 8

将升温到 90-140℃的特力尼达湖沥青（美国壳牌）64 份加入反应器，加入顺丁烯二酸 4.5 份，升温到 230℃回流反应，回流冷却水用 80℃温水，反应 6 小时后，而后逐渐降温到 100~110℃，将醇酸树脂 21.45 份、改性甲基纳迪克酸酐 5 份、水解聚马来酸酐 5 份和二乙烯三胺 0.05 份加入到反应器中，搅拌混合反应 1h 并氮气吹扫 20min，再加入“新型增塑剂”（中濮化工）8.9 份，最后将混合料在胶体磨中高速分散得到 A 部分；使用时，将 A 部分与 B 部分环氧树脂（E-51）升温至 120℃，按 9.8:1 比例混合，再按 5-8%的油石比拌入集料，保温 50 分钟，进行道路铺装。材料本身性能及相应的环氧沥青混凝土性能见表 2。

对比试验 1~8:

为了比较低温优化前后所制备的环氧沥青的低温性能，根据 GB/T 19466.1—2004 规定的 DSC 方法测定了本文中的 8 个实施例样品低温优化前后两种情况下的玻璃化转变温度，见图 4， 每组样品配方分别对应，区别仅在于是否对残留在 A 组份中的未反应的对沥青功能化的的小分子化合物进行中和。玻璃化转变温度是指材料的链段从运动到冻结（或相反过程）的转变温度。对于环氧类热固性材料而言，在玻璃化转变温度以下时，材料的宏观表现通常是弹性消失，材料变脆。通常热固性材料的可使用温度都在它的玻璃化转变温度以下 10~20℃，但是玻璃化转变温度依然可以从很大程度上反映材料的低温性能。同时，混合料的低温弯曲试验从使用的角度再度验证了本文环氧沥青的低温性能优异。试验结果分别在表 1 和表 2 中给出。从图 4 中可以看出，中和之后的环氧沥青的玻璃化转变温度显著降低，尤其是加入端羟基（聚）硅氧烷的效果更为明显。

实施例 9

将升温到 90-140℃的石油沥青（单家寺）67 份加入反应器，加入顺丁烯二酸 4 份，升温到 150-155℃，待压力稳定后，冲入氮气保持总压在 0.25MPa；反应 4 小时，降压到 0.1MPa，而后逐渐降温到 100~110℃，将聚乙二醇（DC-4110，宁武化工，江苏句容）2.8 份、端羟基聚硅氧烷 1.2 份(107 硅橡胶，3000cP，硅山高分子材料有限公司，上海)加热到 130~140℃反应 1~3 小时。加入草酸 4.4 份、水解聚马来酸酐 17.6 份和二乙烯三胺 2 份加入到反应器中，搅拌混合反应 1h 并氮气吹扫 20min，再加入“新型增塑剂”（中濮化工）5 份，最后将混合料在胶体磨中高速分散得到 A 部分；使用时，将 A 部分与 B 部分环氧树脂（E-51）升温至 120℃，按 2.6:1 比例混合。该产品可

以作为防水材料、密封材料使用。具体性能见表 3。

实施例 10

将升温到 90-140℃的石油沥青（美国壳牌）67.3 份加入反应器，加入顺酐 5 份，升温到 155-160℃，待压力稳定后，通入 N₂，使总的压力保持在 0.45MPa，反应 5 小时后，缓慢泄压至 0.1MPa。而后逐渐降温到 100~110℃，加入聚丙二醇 5 份（DC-403，江苏省句容市宁武化工厂）后，程序升温到 130~140℃反应 1~3 小时。然后加入预先升温至 90-140℃的二聚酸（浙江永在化工厂）9.7 份、己二酸 10 份、聚异丁烯丁二酸酐（平均分子量 2400，常州光辉高科技化工有限公司）10 份、聚壬二酸酐（平均分子量 1200，常州光辉高科技化工有限公司）3 份、三乙胺 5 份，预混合 30 分钟，通过胶体磨高速分散得到 A 部分，使用时将 A 部分和 B 部分（环氧树脂 E-51）升温至 120℃，并按 6.2:1 比例混合均匀。此材料可以作为铺装的粘结层使用，也可以用作防水材料，密封材料或者高速铁路用的减震降噪材料；具体的性能见表 3。

实施例 11

将升温到 90-140℃的石油沥青（美国壳牌）78 份加入反应器，加入顺酐 5.5 份，升温到 230℃反应，同时用 80℃温水回流，反应 6 小时后，而后逐渐降温到 100~110℃，加入液体端羟基聚硅氧烷 6 份（107 硅橡胶，3000cP，上海硅山高分子材料有限公司）后，程序升温到 130~140℃反应 1~3 小时。将醇酸树脂（牌号 3370A，江苏三木集团有限公司）1.5 份、甲基纳迪克酸酐（常州光辉高科技化工有限公司）4 份、聚戊二酸酐（平均分子量 1200，常州光辉高科技化工有限公司）5 份、和二乙烯三胺 6 份加入到反应器中，搅拌混合反应 1h，最后将混合料胶体磨中高速分散得到 A 部分；使用时，将 A 部分与 B 部分（环氧树脂 E-44）升温至 120℃，按 6.4:1 比例混合，此材料可以作为铺装的粘结层使用，也可以用作防水材料，密封材料或者高速铁路用的减震降噪材料；具体的性能见表 3。

实施例 12

将升温到 90-140℃的石油沥青（美国壳牌）74 份加入反应器，加入甲基丙烯酸 5 份，升温到 230℃，反应 6 小时后，将醇酸树脂（牌号 3880，江苏三木集团）5 份、改性甲基纳迪克酸酐（常州光辉高科技化工有限公司）4 份、二乙烯三胺 7 份、搅拌混合反应 1h 并氮气吹扫 15min，加入邻苯二甲酸二辛酯（按中和法计算得出的使用量，下同；中濮化工）5.6 份后再将混合料胶体磨中高速分散得到 A 部分；使用时，将 A 部分与 B 部分（乙烯-苯乙烯-甲基

丙烯酸环氧丙酯 1: 1: 1, 分子量: 2000, 常州光辉高科技化工有限公司) 升温至 120°C, 按 9.8:1 比例混合, 此材料可以作为铺装的粘结层使用, 也可以用作防水材料, 密封材料或者高速铁路用的减震降噪材料; 具体的性能见表 3。

本发明试验中采用的试验方法如下:

<适用期>

通过采用 Brookfield viscometer (DV-II, 29# rotor, 100rpm) 进行流变学测试, 并确定适用期。试验程序如下, 首先分别把 A 和 B 组份加热到 120° C, 然后根据计算的配比分别称量对应的 120° C 的 A 和 B 组份, 在一个铁质的容器内, 快速混合搅拌均匀 (大约 1 分钟)。开始测量并记录粘度变化。适用期就是材料从 A 和 B 组份混合开始到粘度增长到 1000cP 所经历的时间。

<固化情况>

A 和 B 组份按照上述方法混合剪切后, 倒入 120° C 的 3.5 mm 厚的夹板钢模中, 保温固化 4 小时。如何在 4 小时内固化, 我们就认为这个样品是满足要求的, 否则就不能满足要求。

<固化环氧沥青的拉伸性能>

按照上述程序固化 4 小时后的环氧沥青材料, 等冷却至室温后 (通常从脱模到冷至室温需要 24 小时以上), 按照 ASTM D 638 标准制备成哑铃型的试样 F。采用 WDW-20 万能试验机 (长春科新) 50 mm/min (20°C) 开始测试直至断裂来测试拉伸强度(Tsb)和断裂伸长率(Eb)。当拉伸强度分别处于下列区间 $Tsb > 7.0 \text{ MPa}$, $4.0 \text{ MPa} < Tsb < 7.0 \text{ MPa}$, $1.5 \text{ MPa} < Tsb < 4.0 \text{ MPa}$, $Tsb < 1.5 \text{ MPa}$ 时, 我们分别给与他们“++,” “+,” “A” and “B”的评价。当断裂伸长率分别处于下列区间 $Eb > 250\%$, $200\% < Eb < 250\%$, $Eb < 100\%$ 时, 我们分别给与他们 “+,” “A” 和 “B” 的评价。

同时, 拉伸测试 (-30° C @1.0mm/min) 根据 AASHTO T313-04 标准进行来检验研制材料的低温性能。当断裂伸长率分别处于下列区间 $Eb > 2\%$, $1\% < Eb < 2\%$, $Eb < 1\%$ 时, 我们分别给与他们 “++,” “+” 和 “-” 的评价。

<热固性检验>

把固化后的环氧沥青 A 放在 300 °C 的铁板上, 在 300 °C 下保温 10 分钟。如果样品没有熔化就是优, 否则就是差。

<储存稳定性>

热固性沥青的 A 组份在 120°C 下储存 15 天, 通过<固化环氧沥青的拉伸性能>测试来检验它的储存稳定性。如果样品的力学性能在 15 天高温储存之

后没有变化, 就是 A; 如果 7 天之内没有变化就是 B; 否则就是 C。

<耐候性测试>

固化后的环氧沥青材料切片置于 1 mm 厚的铝板上, 然后放入日光模拟试验箱中(上海 Richfull Instruments Co., Ltd.)来模拟耐候性。样品在观测 1500 小时没有出现降解, 就是 A, 在 1000 小时没有出现降解就是 B, 1000 小时内出现了降解为 C。

<冻融试验>

固化后的环氧沥青材料切片置于 1 mm 厚的铝板上, 置于冻融试验箱内(Humboldt H-3185.5F) 根据 GBJ82-85 来评价它的抗冻融性能。

<热老化试验>

固化后的环氧沥青材料切片置于 1 mm 厚的铝板上, 置于热老化试验箱内(上海 Richfull Instruments Co., Ltd.) 评价材料的热老化性能。按照上述的方法来测试拉伸性能; 当拉伸性能损失超过 5%时结束试验并记录试验所经历的时间。

<粘结强度>

在涂有无机硅酸锌或者环氧富锌漆的钢板上或者干净的水泥基质材料上面涂上环氧沥青 A 和 B 组份按比例配置的混合物, 在 120°C 下固化 4 小时。然后通过拉拔试验来观察破坏情况。并给出评价。

<剪切强度>

在涂有无机硅酸锌或者环氧富锌漆的钢板上或者干净的水泥基质材料上面涂上环氧沥青 A 和 B 组份按比例配置的混合物, 在 120°C 下固化 4 小时。然后通过剪切试验来观察破坏情况。如果剪切强度 $>1.5\text{ MPa}$, $0.5.0\text{ MPa}$ $<$ 剪切强度 $<1.5\text{ MPa}$, 剪切强度 $<0.5\text{ MPa}$, 那么分别给与“+++,” “++,” “+”和“-”的评价。

<马歇尔试验>

组份 A 和组份 B 按照上面的程序加热、混合并搅拌均匀后, 按照规定的级配加入相应的集料, 经过适用期之后, 该环氧沥青被制成马歇尔试验磨具。经过双面 50 次击实后, 制成了未经固化的马歇尔样品。同时, 另外一个马歇尔样品放在 120° C 的烘箱里面 4 小时, 制成固化后的马歇尔试件。然后按照 JTJ052-2000 进行马歇尔试验。马歇尔强度 $>60\text{ kN}$, 50 kN $<$ 马歇尔强度 $<60\text{ kN}$, 40 kN $<$ 马歇尔强度 $<50\text{ kN}$, 马歇尔强度 $<40\text{ kN}$ 的样品分别给予“+++,” “++,” “+”和“-”的评价。

<车辙试验>

环氧沥青混凝土根据上述的<马歇尔试验>程序制备，然后车辙试验(60° C 动稳定性)根据 JTJ052-2000 进行。

<复合梁疲劳试验>

复合梁就是铺装了环氧沥青材料的钢板，通过 MTS® 810 液压伺服试验机进行，采用 10 Hz, 5 KN 的正弦波加载。试验用的复合梁的参数如下，总厚度 56mm，宽 10.8mm，钢板厚度 12.5mm。复合梁准备好后在 120° C 下保温 4 小时，然后进行复合梁疲劳试验，记录加载次数。

<玻璃化转变温度>

固化后环氧沥青的玻璃化转变温度(Tg)按照 GB/T 19466.1—2004 通过 DSC 试验确定。样品的 Tg< -15° C, -15° C <Tg< -2° C ,Tg> -2° C 分别给与 “++,” “+,” 和 “-”的评价。

<气味>

在热固性环氧沥青的使用过程中，如果没有难闻的气味或者烟产生就认为是好，后则就是差。

表 1 是环氧沥青粘结层材料或者环氧沥青桥面防水材料的测试结果，表 2 环氧沥青混凝土或者高速铁路减震降噪用环氧沥青的测试结果，表 3 环氧沥青密封材料和防水材料试验结果。列表如下。

表 1

样品	1	2	3	4	C1	C2	C3	C4
20° C 拉伸强度	+	++	++	++	+	+	+	+
-30° C 断裂伸长率	++	+	+	++	+	-	-	+
20° C 断裂伸长率	+	+	+	A	+	A	+	A
120° C 适用期(min)	28	24	20	14	25	21	18	9
20° C 剪切强度	+	++	++	++	+	++	++	++
防锈漆类型或者水泥表面	A	B	A	B	A	B	A	B
20° C 粘结强度	+	++	+	++	+	++	+	++
能否固化	good							
耐候性测试	A							
热固性测试	good							
120° C 储存稳定性	B	B	B	B	A	A	A	A
玻璃化转变温度 Tg	+	+	++	++	-	-	-	-
气味	good				poor			

A: 无机锌硅漆, B: 环氧富锌漆

表 2

样品		5	6	7	8	C5	C6	C7	C8
20° C 拉伸强度		+	++	++	++	+	+	+	+
-30° C 断裂延伸率		++	+	+	++	+	-	-	+
20° C 断裂延伸率		+	+	+	A	+	A	+	A
120° C 适用期(min)		85	78	50	38	75	67	43	32
能否固化		good							
耐候性		A							
热固性测试		good							
120° C 储存稳定性		B	B	B	B	A	A	A	A
冻融试验	合格次数	>85							
	质量损失(%)	2.8	2.4	2.3	2.9	2.9	2.7	2.6	2.0
玻璃化转变温度 Tg		+	+	++	++	-	-	-	-
气味		good				poor			
60° C 动稳定度 (times/mm)		>10000							
马歇尔稳定度		+++	++	++	+++	+++	+++	+++	++
流值 (mm)		3.19	3.92	4.01	3.28	3.31	3.47	3.58	3.19
空隙率 (%)		2.5	2.8	2.2	2.6	2.6	2.4	2.5	2.9
耐疲劳性能		超过 12,000,000 次加载无破坏							

表 3

样品	9		10		11		12	
20° C 拉伸强度	+		++		++		++	
-30° C 断裂伸长率	++		+		+		++	
20° C 断裂伸长率	+		+		+		A	
120° C 适用期 (min)	7		5		4		3	
20° C 剪切强度	+		++		++		++	
水泥表面	A	B	A	B	A	B	A	B
20° C 粘结强度	+	++	+	++	+	++	+	++
能否固化	good							
耐候性	A							
热固性试验	good							
120° C 储存稳定性	B		B		B		B	
116° C 热老化试验 (h)	>670							
玻璃化转变温度 Tg	+		+		++		++	
气味	good							

权 利 要 求 书

1、一种宽温度域高性能热固性环氧沥青材料，其特征在于：该环氧沥青材料包括 A 部分和 B 部分，其中，A 部分与 B 部分的质量比为 2.2:1~10:1；

A 部分的质量组成为：

带羧基或酸酐基的改性沥青	30~76 份
一元醇或多元醇或苯环类增塑剂	2~20 份
脂肪族二元酸、二聚酸或醇酸树脂	11~55 份
脂肪酸酐	10~25 份
固化促进剂	0.05~0.65 份

B 部分为环氧树脂。

2、根据权利要求 1 所述的宽温度域高性能热固性环氧沥青材料，其特征在于：所述的带羧基或酸酐基的改性沥青是由带羧基或酸酐基的 Diels – Alder 反应的亲双烯体与普通沥青反应制得。

3、根据权利要求 2 所述的宽温度域高性能热固性环氧沥青材料，其特征在于：所述的普通沥青是石油沥青、氧化沥青、煤沥青或湖沥青。

4、根据权利要求 1 所述的宽温度域高性能热固性环氧沥青材料，其特征在于：所述的一元醇或多元醇是脂肪族一元或多元醇，或是脂环族一元或多元醇，或是醇羟基硅氧烷。

5、根据权利要求 1 所述的宽温度域高性能热固性环氧沥青材料，其特征在于：所述的苯类增塑剂是邻苯类增塑剂或是苯多酸酯。

6、根据权利要求 5 所述的宽温度域高性能热固性环氧沥青材料，其特征在于：所述的邻苯类增塑剂是邻苯二甲酸酯，为邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二辛酯、或邻苯二甲酸二异癸酯；所述苯多酸酯是 1, 2, 4—偏苯三酸三异辛酯。

7、根据权利要求 1 所述的宽温度域高性能热固性环氧沥青材料，其特征在于：所述的脂肪族二元酸、二聚酸或醇酸树脂取其中单一的一种，或者两种或三种的混合物；所述的脂肪族二元酸是乙二酸、丁二酸、丙二酸、己二酸或端羧基丁腈橡胶。

8、根据权利要求 1 所述的宽温度域高性能热固性环氧沥青材料，其特征在于：所述的脂肪酸酐是聚异丁烯丁二酸酐、甲基纳迪克酸酐、改性甲基纳迪克酸酐、十二烯基琥珀酸酐、桐油酸酐、聚壬二酸酐、聚戊二酸酐、聚乙

二酐和水解聚马来酐中的任意一种或两种或两种以上的混合物。

9、一种权利要求 1 所述的宽温度域高性能热固性环氧沥青材料的制备方法，其特征在于该方法包括以下步骤：

1) 将升温到 90-140℃的普通沥青加入反应器中，加入沥青质量的 2~20% 的酐或烯酸，升温到 140-160℃，保持 10-60 分钟，待压力稳定后，通入 N₂，使总的压力保持在 0.25-1MPa，反应 3-6 小时后，缓慢泄压至 0.1MPa，得到带羧基或酐基的改性沥青；

2) 将得到的带羧基或酐基的改性沥青 30~76 份逐渐降温到 100~110℃，加入 2~20 份的一元醇或多元醇或苯环类增塑剂后升温到 130~140℃反应 1~3 小时；

3) 然后加入预先升温至 90-140℃的 A 部分的其它组分，A 部分的其它组分为脂肪族二元酸、二聚酸或醇酸树脂 11~55 份；脂肪酸酐 10~25 份；固化促进剂 0.05~0.65 份；进行预混合，混合完成后在 0.02~0.09MPa 的真空下抽 10~60 分钟，最后再通过胶体磨高速分散机械分散得到 A 部分；

4) 将升温到 105~170℃的 A 部分和 B 部分按质量比为 2.2:1~10:1 比例混合均匀，B 部分为环氧树脂，即得低温性能和高温性能均优异的宽温度域高性能热固性环氧沥青材料。

10、一种权利要求 1 所述的低温性能优异的高性能热固性环氧沥青材料的制备方法，其特征在于该方法包括以下步骤：

1) 将升温到 90-140℃的基质沥青加入反应器，加入沥青质量的 2~20% 的酐或烯酸，升温到 160-240℃回流反应 3-6 小时，从加入酐或烯酸时起，回流冷凝器开始用 60-100℃冷凝水回流，直至反应结束；

2) 将得到的带羧基或酐基的改性沥青 30~76 份逐渐降温到 100~110℃，加入 2~20 份的一元醇或多元醇或苯环类增塑剂后升温到 130~140℃反应 1~3 小时；

3) 然后加入预先升温至 90-140℃的 A 部分的其它组分，A 部分的其它组分为脂肪族二元酸、二聚酸或醇酸树脂 11~55 份；脂肪酸酐 10~25 份；固化促进剂 0.05~0.65 份；进行预混合，最后再通过胶体磨高速分散机械分散就得到 A 部分；

4) 将升温到 105~170℃的 A 部分和 B 部分按质量比为 2.2:1~10:1 比例混合均匀，B 部分为环氧树脂，即得低温性能和高温性能均优异的宽温度域高性能热固性环氧沥青材料。

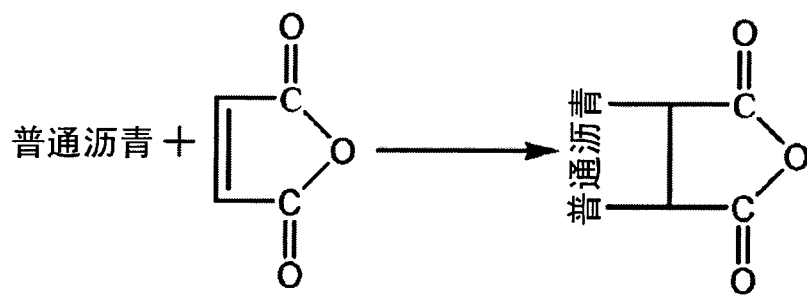


图 1

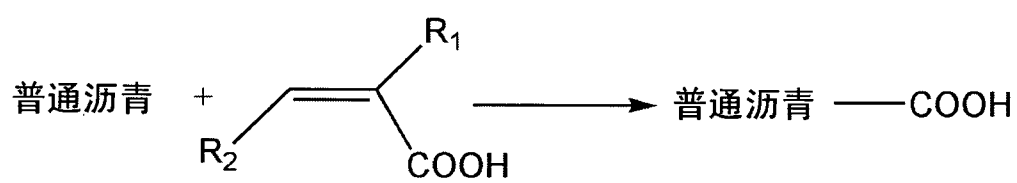


图 2

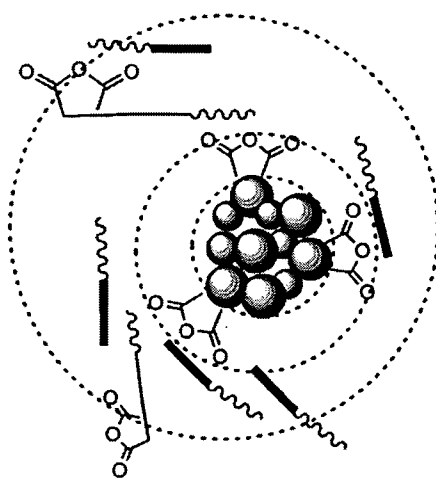


图 3

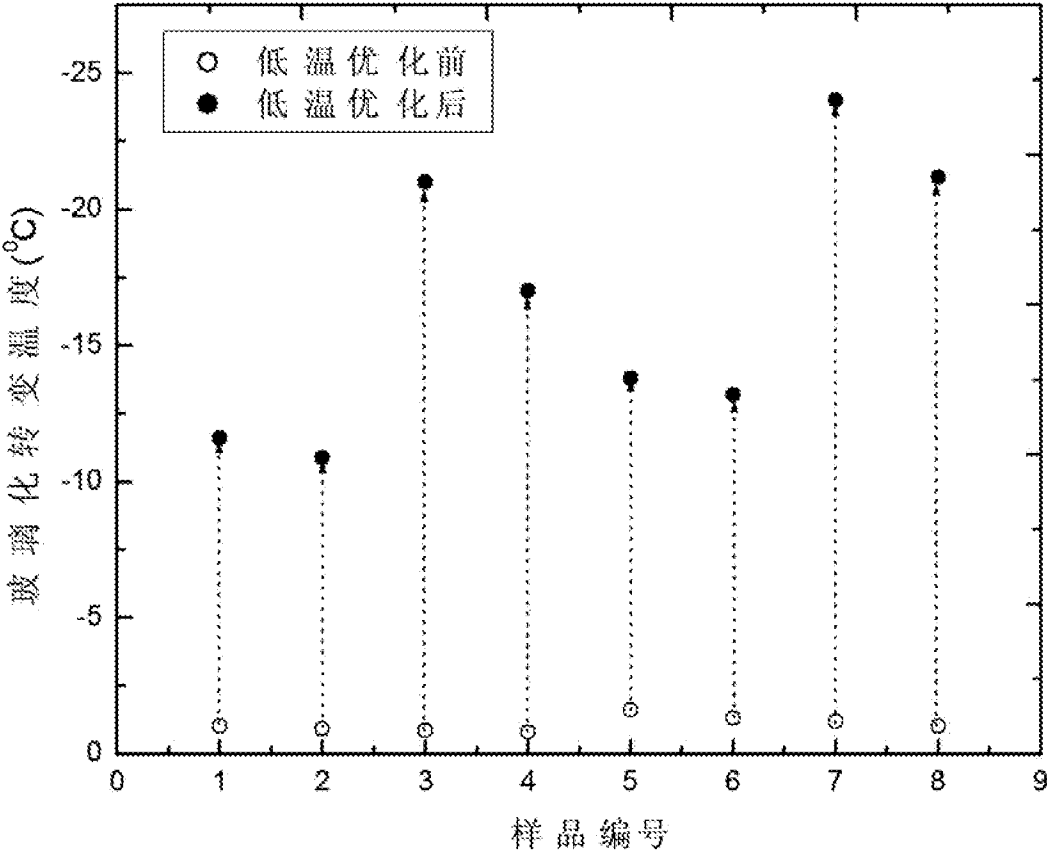


图 4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2010/073045

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

See extra sheet

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC: C08L, C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CPRS, CNKI, WPI, EPODOC: asphalt+, pitch, carboxyl, anhydride, alcohol, benzene, plasticizer, dicarboxylic acid, binary acid, dimer acid, epoxy resin

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN101255276A (UNIV SOUTHEAST) 03 Sep. 2008 (03.09.2008) claims 1-10	1-10
X	CN1837290A (HUANG, Wei et al.) 27 Sep. 2006 (27.09.2006) claims 1-10	1-10
A	CN101003688A (UNIV NANJING) 25 Jul. 2007 (25.07.2007) the whole document	1-10
A	US5604274A (OWENS-CORNING FIBERGLAS TECHNOLOGY INC.) 18 Feb. 1997 (18.02.1997) the whole document	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date	“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
“L” document which may throw doubts on priority claim (S) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	“&” document member of the same patent family
“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 09 Nov. 2010 (09.11.2010)	Date of mailing of the international search report 16 Dec. 2010 (16.12.2010)
Name and mailing address of the ISA/CN The State Intellectual Property Office, the P.R.China 6 Xitucheng Rd., Jimen Bridge, Haidian District, Beijing, China 100088 Facsimile No. 86-10-62019451	Authorized officer ZHAO, Shuang Telephone No. (86-10)62084690

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2010/073045

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN101255276A	03.09.2008	NONE	
CN1837290A	27.09.2006	CN100348668C	14.11.2007
CN101003688A	25.07.2007	CN100564457C	02.12.2009
US5604274A	18.02.1997	WO962025A	04.07.1996
		AU4518096A	19.07.1996
		US5576363A	19.11.1996

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2010/073045

Continuation of: A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L95/00 (2006.01)i

C08L63/00 (2006.01)n

C08G59/42 (2006.01)n

A. 主题的分类

参见附加页

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

IPC: C08L, C08G

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

CPRS, CNKI, WPI, EPODOC: 沥青, 羧基, 酸酐, 醇, 苯, 增塑剂, 二元酸, 二聚酸, 环氧树脂, asphalt+, pitch, carboxyl, anhydride, alcohol, benzene, plasticizer, dicarboxylic acid, binary acid, dimer acid, epoxy resin

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
X	CN101255276A (东南大学) 03.9 月 2008 (03.09.2008) 权利要求 1-10	1-10
X	CN1837290A (黄卫等) 27.9 月 2006 (27.09.2006) 权利要求 1-10	1-10
A	CN101003688A (南京大学) 25.7 月 2007 (25.07.2007) 全文	1-10
A	US5604274A (欧文斯-康宁玻璃纤维技术公司) 18.2 月 1997 (18.02.1997) 全文	1-10



其余文件在 C 栏的续页中列出。



见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的)

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

09.11 月 2010 (09.11.2010)

国际检索报告邮寄日期

16.12 月 2010 (16.12.2010)

ISA/CN 的名称和邮寄地址:

中华人民共和国国家知识产权局

中国北京市海淀区蓟门桥西土城路 6 号 100088

传真号: (86-10)62019451

授权官员

赵爽

电话号码: (86-10) 62084690

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2010/073045

检索报告中引用的 专利文件	公布日期	同族专利	公布日期
CN101255276A	03.09.2008	无	
CN1837290A	27.09.2006	CN100348668C	14.11.2007
CN101003688A	25.07.2007	CN100564457C	02.12.2009
US5604274A	18.02.1997	WO962025A	04.07.1996
		AU4518096A	19.07.1996
		US5576363A	19.11.1996

续: A. 主题的分类

C08L95/00 (2006.01) i

C08L63/00 (2006.01) n

C08G59/42 (2006.01) n