

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C08L 95/00 (2006.01)



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200480022590.2

[43] 公开日 2006 年 9 月 13 日

[11] 公开号 CN 1833006A

[22] 申请日 2004.6.2

[21] 申请号 200480022590.2

[30] 优先权

[32] 2003.6.6 [33] US [31] 60/476,873

[86] 国际申请 PCT/US2004/017587 2004.6.2

[87] 国际公布 WO2004/111130 英 2004.12.23

[85] 进入国家阶段日期 2006.2.6

[71] 申请人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州

[72] 发明人 D·M·迪恩

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 王景朝

权利要求书 2 页 说明书 16 页

[54] 发明名称

与聚合物结合的沥青组合物

[57] 摘要

本发明公开了一种热塑性的与聚合物结合的沥青组合物和一种制备热塑性的与聚合物结合的沥青的方法。更具体地说,本发明涉及含环氧的聚合物和含酸酐的聚合物的组合物结合到沥青上的反应和所得的结合产物,其中所述反应会形成具有较高软化点的与聚合物结合的沥青组合物。该改进的与聚合物结合的沥青产物主要用于屋顶。

1. 一种与聚合物结合的沥青组合物，所述组合物通过用含环氧的乙烯共聚物反应物和聚苯乙烯-马来酸酐共聚物反应物处理沥青得到，其中所述与聚合物结合的沥青组合物的聚合物总含量占聚合物和沥青总重量的 0.05 至 20% 重量。

2. 权利要求 1 的组合物，其中所述含环氧的乙烯共聚物反应物为含缩水甘油基的聚合物。

3. 权利要求 2 的组合物，其中所述含缩水甘油基的乙烯共聚物反应物为由式 E/X/Y/Z 代表的共聚物，其中 E 为衍生自乙烯的共聚物单元-(CH₂CH₂)-；X 为共聚物单元-(CH₂CR¹R²)-，其中 R¹ 为氢、甲基或乙基，R² 为 1-10 个碳原子的烷氧羰基、酰氧基或烷氧基，X 如可衍生自丙烯酸烷基酯、甲基丙烯酸烷基酯、乙烯酯和烷基乙烯基醚；Y 为共聚物单元-(CH₂CR³R⁴)-，其中 R³ 为氢或甲基，R⁴ 为环氧丙氧基羰基或环氧丙氧基，Y 如可衍生自丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯或缩水甘油基乙烯基醚；Z 为衍生自包括一氧化碳、二氧化硫、丙烯腈或其它单体的共聚单体。

4. 权利要求 3 的组合物，其中 X 占所述 E/X/Y/Z 共聚物的 0 至 50% 重量，Y 占所述 E/X/Y/Z 共聚物的 0.5 至 15% 重量，Z 占所述 E/X/Y/Z 共聚物的 0 至 15% 重量，其余为 E。

5. 权利要求 2 的组合物，其中所述含缩水甘油基乙烯共聚物反应物为由乙烯、丙烯酸正丁酯和甲基丙烯酸缩水甘油酯共聚得的 E/X/Y 共聚物。

6. 权利要求 1 的组合物，其中所述聚苯乙烯-马来酸酐共聚物反应物含 0.5 至 40% 重量的马来酸酐。

7. 权利要求 6 的组合物，其中所述聚苯乙烯-马来酸酐共聚物反应物含 3 至 20% 重量的马来酸酐。

8. 权利要求 7 的组合物, 其中所述聚苯乙烯-马来酸酐共聚物反应物含 5 至 15%重量的马来酸酐。

9. 权利要求 1 的组合物, 其中所述含环氧的乙烯共聚物反应物占所述反应混合物的 1 至 4%重量, 所述聚苯乙烯-马来酸酐共聚物反应物占所述反应混合物的 1 至 4%重量。

10. 权利要求 1 的组合物, 其中所述含环氧的乙烯共聚物反应物为通过乙烯、丙烯酸正丁酯和甲基丙烯酸缩水甘油酯共聚得到 E/X/Y 共聚物, 占所述反应混合物的 3%, 所述聚苯乙烯-马来酸酐共聚物反应物占所述反应混合物的 2 至 3%。

与聚合物结合的沥青组合物

5

技术领域

本发明涉及沥青与聚合物的反应，这种反应可用于生产改进的与聚合物结合的沥青产品。更具体地说，本发明涉及含环氧的聚合物与含酸酐的聚合物的组合与沥青的反应和所产生的结合产物，其中所述反应形成了具有独特性能的与聚合物结合的沥青组合物。这种改进的与聚合物结合的沥青产品特别可用于屋顶应用。

10

背景技术

使用聚合物作为沥青(柏油)的添加剂在本领域广为人知。参见如美国专利 4,650,820 和 4,451,598，其中将衍生自乙烯、丙烯酸烷基酯和马来酸酐的三元共聚物与沥青混合。也可参见如美国专利 5,306,750 和 6,117,926，其中将环氧官能化的，具体地说，含缩水甘油基的乙烯三元共聚物反应物与柏油混合并反应，优选(如美国专利 6,117,926 中所教导)用催化剂来加快反应速率并降低改性体系的成本。

15

20

ORKEM 公司在其商务手册中也公开了由乙烯、丙烯酸烷基酯和马来酸酐或甲基丙烯酸缩水甘油酯制得的三元共聚物作为柏油和焦油的改性添加剂的用途。

25

美国专利 4,301,051 公开了一种化学改性沥青，这种改性沥青通过首先使沥青与(1)可聚合的乙烯基芳族单体和(2)橡胶状聚合物反应，然后使得到产物与交联剂反应制得。公开的交联剂包括有机聚异氰酸酯、分子量为 140(RD4)至 420(Araldite 508)的聚环氧化物单体和有机多元羧酸或酸酐。

PCT 专利申请公开号 WO03/002671 描述了与聚合物结合的沥青组合物，其中聚合物改性剂包括反应物乙烯/丙烯酸烷基酯/甲基丙

烯酸缩水甘油酯的三元共聚物和高密度聚乙烯(HDPE)/马来酸酐接枝共聚物。

5 尽管采用这些参考文献中描述的方法可制备有用的聚合物改性沥青，但仍需在环境温度和低温下都具有改善的耐高温性和改善的弹性的聚合物改性沥青。同样还需提供韧性好、强度高的聚合物改性沥青。

10 沥青主要用于各种防水和屋顶应用中。沥青屋顶材料的一个重要性能是高温下的软化点。高的软化点提供了更为机械耐用的表面(如对屋面上负荷导致的穿透或变形的抵抗力)，特别是当材料在高温下时为其提供所述相应的性能。

同时，各种建筑和屋顶从业人员不断地追求新的性能标准，促进了改进的沥青产品的发展。

发明概述

15 本发明的一个目的是提供含改进的沥青的产品，该产品具有改善的使用性能，特别在低聚合物浓度的情况下同样具有相同的改善的使用性能。具体地说，采用具有高的玻璃化转变温度(Tg)的活性共聚物、活性共聚单体和含缩水甘油基的乙烯共聚物反应物可制备具有较高软化点(如 85℃以上)的含沥青产品。

20 通过阅读本说明书，本发明的其它目的对本领域技术人员而言将变得显而易见。

为此，本发明提供了一种与聚合物结合的沥青组合物，这种沥青组合物通过用含环氧的乙烯共聚物反应物和聚苯乙烯-马来酸酐共聚物反应物处理沥青获得，其中所述与聚合物结合的沥青组合物的聚合物总含量占组合物总重量的 0.05 至 20%重量。

25

发明详述

用某些活性聚合物处理沥青使其与沥青反应并与沥青结合已有描述。得到的反应产物是相对未改性沥青而言具有优异性能的与聚合物结合的沥青。本文所用的术语“与聚合物结合的沥青”是指聚合物和沥青的组合物，其中所述聚合物通过一个或多个共价键共价结合到沥青上；而本文所用的术语“用含环氧的乙烯共聚物反应物和聚苯乙烯-马来酸酐共聚物反应物处理沥青”是指形成共价键的反应。本发明的与聚合物结合的沥青产物具有许多重要的性能特征，包括降低了高温下由机械压力导致的变形和劣化的趋势。

下面对沥青和聚合物反应物、反应条件和得到的与聚合物结合的沥青产物进行描述。

沥青反应物

所有类型的沥青(柏油)，不管是天然的还是合成的都可用于本发明。具有代表性的沥青包括天然岩沥青、湖沥青、石油沥青、氧化沥青、裂化沥青或残余沥青。可用含有较大范围的沥青质的沥青，包括含有超过 7%重量且一般超过 10%重量沥青质的沥青。

通常，用于本发明的沥青含有少于 5%重量的含氧化合物且通常少于 1%重量的含氧化合物。同时，用于本发明的沥青可溶于经常用来溶解沥青的有机溶剂中。

优选的沥青的粘度范围(在 60℃下测定)为 100 至 20,000 泊，优选 200 至 10,000 泊，更优选 300 至 4000 泊且更优选 400 至 1500 泊。

含环氧的聚合物反应物

用于本发明的含环氧的聚合物反应物含有与沥青反应的环氧部分(环氧乙烷)。所述环氧部分包括由两个饱和碳原子和一个氧原子组成的环状结构。根据 ASTM D1238-65T，在条件 E 下测试，用于本发明的含环氧的聚合物反应物的熔融流动指数通常为 0.1 至 200(分子

量为 1,000,000 至 10,000), 优选 0.5 至 500(分子量为 650,000 至 25,000) 且更优选 1 至 100 (分子量为 400,000 至 40,000)。聚合物反应物通常含有占聚合物反应物总重量的 0.01%重量或更多的环氧部分且优选含有超过 0.04%重量的环氧部分。更优选聚合物反应物含有占聚合物反应物总重量的 0.05 至 10%重量的环氧部分且更优选含有 0.1 至 5%重量的环氧部分。

聚合物反应物可为衍生自两种或多种单体的共聚物(如四元共聚物), 优选衍生自三种单体(三元共聚物)或两种单体(二元共聚物)。

其它含环氧的聚合物反应物包括环氧化丙烯酸酯橡胶(如用甲基丙烯酸缩水甘油酯官能化的丙烯酸乙酯或丙烯酸丁酯共聚物)、环氧化氯丁橡胶、环氧化聚异戊二烯、环氧化油(如大豆油)、环氧化苯丁橡胶、环氧化丁二烯树脂、环氧化三元共聚物(如 EPDM)、环氧化聚降冰片烯和环氧化丁腈橡胶。

用于本发明的一组优选的含环氧的聚合物反应物是含缩水甘油基的聚合物(也就是含衍生自 2,3-环氧-1-丙醇的部分的聚合物)。用于本发明的含缩水甘油基的乙烯共聚物和改性共聚物在聚合物领域广为人知, 可容易地按照美国专利 4,070,532 通过单体的并发反应制得。通常可用的含缩水甘油基的聚合物反应物含有占其总重量的 0.02%重量或更多的缩水甘油基部分且更优选 0.08%重量或更多的缩水甘油基部分。更优选聚合物反应物含有占其总重量的 0.1 至 20%重量的缩水甘油基部分且更优选 0.2 至 10%重量的缩水甘油基部分。

用于本发明的更优选的共聚物反应物可用式 E/X/Y/Z 表示, 其中 E 是衍生自乙烯的共聚物单元 $-(CH_2CH_2)-$; X 是共聚物单元 $-(CH_2CR^1R^2)-$, 其中 R^1 是氢、甲基或乙基, R^2 是 1-10 个碳原子的烷氧羰基、酰氧基或烷氧基(X 如可衍生自丙烯酸烷基酯、甲基丙烯酸烷基酯、乙烯酯和烷基乙烯基醚); Y 是共聚物单元 $-(CH_2CR^3R^4)-$, 其中 R^3 是氢或甲基, R^4 是环氧丙氧基羰基(carboglycidoxo)或环氧丙氧基(Y 如衍生自丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯或缩水

甘油基乙烯基醚)。另外的共聚物单元 Z 衍生自包括一氧化碳、二氧化硫、丙烯腈或其它单体的共聚单体。

可用于本发明的优选实施方案中的 E/X/Y/Z 共聚物为其中 X 占所述 E/X/Y/Z 共聚物的 0 至 50 %重量、Y 占所述 E/X/Y/Z 共聚物的 0.5 至 15 %重量、Z 占所述 E/X/Y/Z 共聚物的 0 至 15%重量、其余为 E 的共聚物。

值得提及的共聚物反应物是 E/X/Y 共聚物,其中 X 占所述 E/X/Y 共聚物的 0 至 40%重量、Y 占所述 E/X/Y 共聚物的 1 至 10%重量、其余为 E。

同样值得提及的共聚物是 E/Y 共聚物,其中 Y 占共聚物的 1 到 10%重量,其余为 E。

同样优选通过单体的并发反应将含环氧的单体,且更优选含缩水甘油基的单体结合至聚合物反应物中而不是通过接枝聚合反应接枝到其上。

特别优选的含环氧的聚合物为由乙烯、丙烯酸烷基酯和甲基丙烯酸缩水甘油酯共聚制得的三元共聚物。用于此三元共聚物的优选的丙烯酸烷基酯为丙烯酸正丁酯。因此,特别优选的含缩水甘油基的乙烯共聚物反应物为通过乙烯(E)、丙烯酸正丁酯(nBA)和甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)共聚得到的 E/X/Y 共聚物。

聚苯乙烯/马来酸酐共聚物反应物

聚苯乙烯(PS)/马来酸酐(MAH)共聚物在聚合物领域广为人知。值得提及的是含有 0.5 至 40%重量 MAH,或 3 至 20%重量 MAH,或 5 至 15%重量 MAH 的共聚物。这些共聚物按照 ASTM D1238,在 230℃、负荷为 2.16kg 下测定的熔融指数(MI)为 0.1 至 10,000 且平均分子量(Mw)为约 4,000 至约 1,000,000。需要特别提及的是 Mw 为 224,000、MI 为 1.7 的含 7%重量 MAH 的 PS/MAH。这种共聚物可得自 Aldrich, Milwaukee, WI 公司,其目录号为 42,694-6。

反应条件

5 沥青和聚合物反应物在适合引起聚合物反应物与沥青反应并结合到其上的条件下混合。适合的条件根据所选的具体的沥青和聚合物反应物及与聚合物结合的沥青产物所需性能的不同而异。发生反应的条件，也就是时间、温度、每种反应物的类型和数量可根据经验来确定。

10 发现仅将聚合物反应物和沥青混合所引起的反应程度并不足以显著提高所得沥青混合物的使用性能。需要较高的温度、足够的时间和/或添加的催化材料来使得聚合物反应物和沥青发生反应。这与许多现有技术的聚合物改性沥青不同，在现有技术中，某些聚合物仅是作为添加剂与沥青进行混合，其基本上不与沥青反应。在本发明中，与聚合物结合的沥青产物通过含环氧的聚合物反应物和聚苯乙烯-马来酸酐共聚物反应物与沥青的共价反应制得。

15 一般要求反应温度高于 100℃且通常高于 135℃，同时反应时间超过 1 小时且通常超过 3 小时。一般反应温度在 125 至 250℃范围内、反应时间在 2 至 300 小时范围内。优选反应温度在 150 至 230℃范围内、反应时间在 3 至 48 小时范围内。更优选反应温度在 180 至 220℃范围内、反应时间在 4 至 24 小时范围内。

20 反应一般在大气压下进行。可以采用更高或更低的压力但这样通常较不经济。同样反应物一般在反应过程中连续混合。

25 按聚合物反应物占反应混合物 0.05 至 20%重量的量将聚合物反应物与沥青反应物混合。优选聚合物反应物占反应混合物的 1 至 10%重量且更优选 1 至 7%重量。值得提及的本发明的与聚合物结合的沥青组合物中含环氧的乙烯共聚物反应物占反应混合物的 1 至 4%重量，优选占反应混合物的 2 至 3%重量。同样值得提及的本发明的与聚合物结合的沥青组合物中聚苯乙烯-马来酸酐共聚物反应物占反应混合物的 1 至 4%重量，优选占反应混合物的 2 至 3%重量。

发现聚合物反应物的量和聚合物反应物中环氧和/或酸酐的含量在上述范围内对获得与聚合物结合的沥青的理想的流变性能和避免与聚合物结合的沥青的凝胶化相当关键。优选选择使得基本上所有环氧部分和基本上所有酸酐部分都已反应并构成与聚合物结合的沥青产物的一部分的反应物和反应条件。

同样希望含环氧的聚合物和沥青的反应在水包油乳液中进行。换句话说,当反应在乳化粒子中完成时可形成理想的与聚合物结合的沥青。在 20℃至 100℃的常规乳液储存温度下,通常采用反应加速催化剂来加速反应。

乳化聚合物和沥青反应物混合物的一个优点是在未反应状态下更容易完成乳化。乳化较低粘度未反应聚合物/沥青混合物比乳化较高粘度已反应的聚合物/沥青混合物容易。第二个优点是由于聚合物/沥青可在乳化沥青粒子中进行反应,从而可使用比常规屋顶和铺路用沥青中的含量更高的聚合物反应物。这是因为水包油型乳液的粘度不依赖于油相(如与聚合物结合的沥青相)的粘度。较低粘度乳液也使得沥青更容易在表面上铺开,形成更好、更均匀的覆盖(单位体积乳液的面积更大)。

沥青乳液在屋顶和铺路领域中广为人知。本发明的实施方案中的乳液包括水、沥青、聚合物反应物和表面活性剂。通常沥青和聚合物反应物在临乳化和发生任何明显反应前进行混合。聚合物反应物和沥青的反应在乳液的油相中进行。

一般乳液包括:

- (a) 35 至 80%重量的沥青(优选 60 至 75%重量);
- (b) 0.05 至 20%重量的聚合物反应物(优选 0.5 至 5%重量);
- (c) 0.5 至 5.0%重量的表面活性剂(优选 0.5 至 2.0%重量); 和
- (d) 水,添加至总量为 100%重量。

或者,在聚合物和沥青反应后用水和表面活性剂乳化与聚合物结合的沥青来制备乳液。

一般乳液包括:

(a) 35 至 85%重量, 优选 60 至 75%重量且更优选 65 至 70%重量的与聚合物结合的沥青; 其中与聚合物结合的沥青含有 0.05 至 20 % 重量的聚合物反应物;

5 (b) 0.05 至 5.0%重量, 优选 0.1 至 4.0%重量且更优选 0.2 至 2.0%重量的表面活性剂; 和

(d) 水, 添加至总量为 100%重量。

用于上述乳液的表面活性剂可为任何用于屋顶领域的广为人知的离子型和非离子型乳化剂。参见如美国专利 4,822,427。脂肪酸或
10 胺的盐是广为人知的离子型乳化剂。特别广为人知的乳化剂是二元胺的盐和妥尔油。优选乳液配混物中包含催化剂, 以在常规乳液储存温度下加速与聚合物结合的沥青的反应。可用于乳液中的其它添加剂在本领域中广为人知, 如石油溶剂等(0.5 至 15%重量)和乳液粘度调节剂。

15 在如本文所述的聚合物和沥青反应制得的聚合物改性乳液最好是稳定的且粒度分布较窄。优选乳液的平均粒度小于 30 微米, 优选小于 20 微米且更优选小于 10 微米。

与聚合物结合的沥青反应产物

20 本发明的反应产物是一种新型的热塑性与聚合物结合的沥青。术语“与聚合物结合的沥青”是指一种聚合物和沥青的组合物, 其中聚合物通过沥青与最初存在于聚合物反应物中的一个或多个环氧和/或酸酐部分反应形成的一个或多个共价键而基本上都键合在沥青上。术语“热塑性”是指所述与聚合物结合的沥青产物受热软化, 冷却时基
25 本上恢复到初始状况。

得到改进的与聚合物结合的沥青产物的聚合物反应物与沥青的结合的确切机理还不为人所知, 但理解本发明不需掌握此机理。然而不受理论限制, 认为环氧和酸酐部分与沥青中亲核部位(如羧酸、

吡咯或酚官能团)反应来共价键合(结合)聚合物和沥青。此外,环氧部分和亲核部位反应,又产生了亲核羟基部分,该亲核羟基部分可与聚苯乙烯/马来酸酐两种聚合物的酸酐部分反应,使得沥青和两种聚合物改性剂之间产生大量的交联。将聚合物简单混合到沥青中可通过聚合物分子在沥青中的分子缠绕而引入一种弹性结构,但是,正如本发明所述,使聚合物与沥青中已经存在的分子反应,可更有效地利用聚合物并显著提高沥青软化点。

本发明的与聚合物结合的沥青组合物的形成可通过沥青反应物粘度的提高来表征。

本发明的有效的与聚合物结合的沥青产物的第二个指标为基本储存稳定粘度。“储存稳定粘度”是指反应时间结束后没有胶凝迹象且产物在 163℃下储存 10 天后,粘度不会升高至原来粘度的 4 倍或以上。优选在 163℃下储存 10 天后粘度不会升高至原来粘度的 2 倍或以上。更优选在 163℃下储存 10 天后粘度升高小于 25%。

不希望在沥青储存时粘度大幅度地提高,因为这样难以在销售和使用处理产品、达到和保持产物规格。

除了储存稳定粘度,本发明的有效的与聚合物结合的沥青产物的另一个指标是均匀性。与聚合物结合的沥青产物的均匀性通过在反应时间结束后,在 177℃(350°F)下一般储存 72 至 96 小时后在样品中没有观察到相分离或形成表面“结皮”来验证。

其它添加剂和改性

反应控制剂,如催化剂和猝灭剂,可用来加速、减速或终止反应混合物中的环氧和/或酸酐部分的反应。

许多催化剂可用来加速聚合物/沥青反应物的反应速率。代表性的催化剂在“Handbook of Epoxy Resins”, H. Lee and K. Neville, McGraw-Hill Book Company, Inc., New York 1967 和“Epoxy Resins”,

H. Lee and K. Neville, McGraw-Hill Book Company, Inc., New York 1957 中公开。

碱性或酸性催化剂可用来加速聚合物反应物和沥青之间的反应。碱性催化剂包括如氢氧化钠。酸性催化剂包括各种磷酸，特别包括本领域已知的所谓的“多磷酸”(PPA)和“过磷酸
5 (superpolyphosphoric acid)"(SPA), 它们的 H_3PO_4 当量浓度通常为 105% 和更高。

用于加速聚合物反应物和沥青的反应, 特别在低温下(如 20 至 100 $^{\circ}\text{C}$)加速反应的其它适合的催化剂包括有机金属化合物和叔胺化合物。有机金属催化剂的实例包括辛酸铅、环烷酸铅、钛酸四仲丁酯、
10 提供催化阳离子(如 Al^{3+} 、 Cd^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Fe^{2+} 、 In^{3+} 、 Mn^{2+} 、 Sb^{3+} 、 Sn^{2+} 和 Zn^{2+})的烃类一元、二元或多元羧酸金属盐, 如辛酸亚锡, 硬酯酸锌和二月桂酸二丁锡。叔胺化合物的实例包括 α -甲基苄基二甲胺、三甲胺、三乙胺、苄基二甲胺、二甲胺基甲基苯酚(DMP-10)、
15 三乙醇胺、三(羟甲基)氨基甲烷、均三嗪、间二乙胺基苯酚、苄基二甲胺(BDMA)、氰尿酸三烯丙酯、三(二甲氨基甲基)苯酚(DMP-30)、聚(乙烯/甲基丙烯酸二甲氨基乙酯)、氢氧化苄基三甲铵、三(二甲氨基甲基)苯酚的三(2-乙基己酸)盐。

其它加速剂包括亚磷酸三苯酯、亚硫酸乙烯酯和有机磷(如三环己基磷)。
20

除了用于本发明的聚合物反应物外, 不含环氧或酸酐官能团的聚合物也可加入沥青中。这些添加的聚合物可包括但不限于具有 E/X/Z 组成的聚合物, 其中 E 衍生自乙烯; X 衍生自丙烯酸烷基酯、甲基丙烯酸烷基酯、乙烯酯或烷基乙烯基醚; 任选 Z 可为共聚物的一部分, 其中 Z 衍生自一氧化碳、二氧化硫或丙烯腈。这些共聚物没有与沥青反应的官能团, 其 E/X/Z 组分的重量比为 X 占总共聚物的 5%至 50%、Z 占总共聚物的 0 至 15%、其余为 E。优选的比例为 X 占总共聚物的 15%至 40%、Z 占总共聚物的 0 至 10%、其余为 E。
25

这些不反应的稀释聚合物可与本发明的共聚物反应物一起结合到沥青中，使得它们占最终与聚合物结合的沥青组合物的 0%至 18%，优选 0%至 15%且更优选 0%至 10%。

5 用于本发明的优选的 E/X/Y/Z 共聚物反应物可作为与沥青反应的主反应物使用或和一种附加的聚合物共反应物一起使用。在这种情况下，优选的共聚物反应物用以将另一种共聚物间接地结合到沥青上。如使 E/X/Y/Z 与沥青反应一小时，再加入聚合物共反应物 E/X/N/Z。在另一个实施例中，在少量的聚合物反应物/沥青反应发生后，使含环氧和/或含酸酐的聚合物和聚合物共反应物相互反应可制得有用的产物。这种产物可特别用于屋顶用组合物。这些聚合物共反应物优选具有能与 E/X/Y/Z 的环氧或缩水甘油基部分反应的亲核官能团。这种亲核官能团包括酸、醇、胺和硫醇。优选的聚合物共反应物 E/X/N/Z 包括其中 N 衍生自烷基丙烯酸、丙烯酸、烷基酸酐 (alkyl anhydride) 或马来酸单烷基酯的组合物。使用 E/X/N/Z 作为共反
10 应物可提高 E/X/Y/Z 沥青混合物的效力。

用作 E/X/Y/Z 共聚物的共反应物的 E/X/N/Z 共聚物的优选重量比率是 X 为 0 至 50%、N 为 0.5%至 25%、Z 为 0 至 15%、其余为 E。

如上所述，其中聚合物改性剂包括乙烯/丙烯酸烷基酯/甲基丙烯酸缩水甘油酯的三元共聚物反应物和高密度聚乙烯(HDPE)/马来酸酐 (MAH)接枝共聚物反应物的与聚合物结合的沥青组合物广为人知。
20 这些组合物可通过乙烯/丙烯酸正丁酯/甲基丙烯酸缩水甘油酯 (EnBAGMA)的共聚物与沥青反应，再将 HDPE-g-MAH 共聚物共价结合到沥青组合物上制得。依赖于 HDPE-g-MAH 共聚物的熔点(T_m)来提高沥青的软化点。将该熔点限定为接近 HDPE 均聚物的熔点(T_m 为 120℃)的某个值。相反，本发明的与聚合物结合的沥青组合物的
25 软化温度的提高来源于苯乙烯/MAH 共聚物的玻璃化转变温度(T_g)(T_g 为 128℃)。表 A 显示了含马来酸酐的聚合物的性能对比。按照 ASTM D648 测定热差温度(HDT)。

表 A

共聚物	Tg	Tm	66psi 下的 HDT
HDPE-MAH	低于室温	<120℃	88℃
苯乙烯-MAH	128℃	xx	109℃

通过 Frontier 58-22(一种沥青等级标示法,表明温度范围为 58℃至 -22℃)的沥青与反应物乙烯/丙烯酸烷基酯/甲基丙烯酸缩水甘油酯的三元共聚物、高密度聚乙烯(HDPE)/马来酸酐(MAH)接枝共聚物和
5 催化剂(PPA)反应制得的与聚合物结合的沥青组合物的实施例记录在表 B 中。

乙烯/丙烯酸烷基酯/甲基丙烯酸缩水甘油酯的三元共聚物包含作为共聚单体的丙烯酸正丁酯(nBA)。这些 E/nBA/GMA 共聚物材料指定为:

- 10 EnBAGMA-1 为 1.4%重量 GMA, 26%重量 nBA, MI = 3
EnBAGMA-5 为 5.25%重量 GMA, 28%重量 nBA, MI = 12
EnBAGMA-9 为 9%重量 GMA, 25%重量 nBA, MI = 8

用 ASTM D3461 测定软化点,用 ASTM D5 确定针入度(单位为丝米),将结果记录在表 B 中。

15

表 B

MAH-g-PE	EnBAGMA	PPA	软化点	针入度
% 重量	% 重量	% 重量	℃	dmm
3	EnBAGMA-1/2%	0.1	86.2	55.5
3	EnBAGMA-1/3%	0	86.1	36.1
3	EnBAGMA-5/2%	0.1	81.3	未测
2	EnBAGMA-1/2%	0.2	59	71.3

与聚合物结合的沥青反应产物的用途

本发明的热塑性的与聚合物结合的沥青组合物可用于包括防水和屋顶用等在内的各种沥青应用中。反应产物可以纯物质形式或以

乳液形式使用。沥青乳液在屋顶领域中广为人知，包括水、沥青(包括本发明的与聚合物结合的沥青)和表面活性剂。

5 屋顶应用包括将本发明的热塑性的与聚合物结合的沥青组合物用于墙面板、热擦屋顶表面、薄膜及作为与其他玻璃纤维、聚酯或纸层结合的沥青层用于组合屋顶。

通过下面实施例的描述，本发明的优点将变得显而易见。应该理解的是这些实施例只是用于说明和比较，并非作为本发明范围的限定。

10 实施例 1 至 3

用基础沥青材料(Frontier 58-22)制备沥青组合物。使用 Mw 为 224,000、MI 为 1.7 的含 7%重量的马来酸酐的聚苯乙烯/马来酸酐共聚物(目录号 42,694-6，得自 Aldrich, Milwaukee, WI)。

15 在混合前用 Hotpack 炉(Hotpack Corp., Philadelphia, PA)加热沥青使之软化。在混合过程中用带 Omega 温度控制器的加热罩(Glas-Col®，TM614 型(115V，431W)，产自 Glas-Col, Terre Haute, IN)保持沥青的温度。在高剪切混合机(L1-6464 型，产自 Gifford-Wood Co., Hudson, NY)中将沥青和含缩水甘油基的乙烯共聚物(如上所述 EnBAGMA)，Mw 为 224,000、MI 为 1.7 的含 7%重量的马来酸酐的聚苯乙烯/马来酸酐共聚物和催化剂混合 15 分钟得到表 1 所示的实施例 1 至 3 的产物。对比实施例 1 是没有聚合物改性剂的基础沥青而对比实施例 2 是用含缩水甘油基的乙烯共聚物(EnBAGMA)改性的基础沥青。用由 Mettler FP80 Control Processor 控制的 Mettler FP83 Dropping Point Cell 测定组合物的软化点并将结果也记录在表 1 中。

20

表 1

组合物	EnBAGMA (%重量)	PS/MAH (%重量)	催化剂(%重量)	软化点(℃)
实施例 1	EnBAGMA-9 3%	2	0.2 NaOH	106
实施例 2	EnBAGMA-9 3%	2	0.2 PPA	88.0
实施例 3	EnBAGMA-9 3%	3	0.2 PPA	89.2
对比例 1	0	0	0	45.1
对比例 2	EnBAGMA-9 2%	0	0.2 PPA	57.3

实施例 4 至 17

混合条件 A: 采用高剪切混合机(L1-6464 型, 产自 Gifford-Wood Co., Hudson, NY), 搅拌 Asphalt AC10(粘度约为 1000 厘泊的屋顶级沥青, 产自 Frontier)和 EnBAGMA 直到 EnBAGMA 分散(约 15 分钟)并进行反应 1 至 2 小时。加入催化剂并继续反应 30 至 60 分钟。加入苯乙烯-MAH 聚合物, 将混合温度提高到 220℃并搅拌反应混合物 1 小时。

混合条件 B: 采用高剪切混合机(L1-6464 型, 产自 Gifford-Wood Co., Hudson, NY), 将 Asphalt AC10 加热到 220℃并加入 Mw 为 224,000、MI 为 1.7 的含 7%重量的马来酸酐的苯乙烯/马来酸酐共聚物, 搅拌混合物 1 小时, 加入 EnBAGMA 并搅拌混合物直到 EnBAGMA 分散(约 15 分钟), 继续反应 1 至 2 小时。加入基础催化剂并继续反应 30 至 60 分钟。

实施例 4 至 15 采用 0.2%重量的多磷酸(PPA)作为催化剂。实施例 16 至 17 采用 0.15%重量 NaOH(纯度为 97%的 NaOH 颗粒, 产自 Aldrich)作为催化剂。

表 2

实施例	EnBAGMA-9 %重量	PS/MAH %重量	混合方法	在 160℃保持 整夜	外观	软化点 ℃	在 25℃的针入度 dmm
4	3	2	A	好	灰暗、光滑	88.4	67
5	3	3	A	好	灰暗、光滑	88.7	66.3
6	2	3	A	好	灰暗、光滑	73.3	62.2
7	2	2	A	好	灰暗、光滑	71.2	69.4
8	1	4	A	好	光滑	58.6	91.9
9	4	1	A		加入 PPA 后凝胶化		
10	3	2	B	非常粘	灰暗、光滑	91.4	70.2
11	3	3	B	非常粘	灰暗、光滑	90.1	68
12	2	3	B	好	光滑	69.4	78.8
13	2	2	B	好	光滑	72.7	73.9
14	1	4	B	好	光滑	55.4	73.2
15	4	1	B		加入 SPA 后凝胶化		
16	3	2	A	凝胶化	光滑	92.8	93.6
17	3	2	B	凝胶化	光滑	93.1	85.2

值得提及的是软化点为 85℃以上(更特别是 87℃以上)的与聚合物结合的沥青组合物, 其中含环氧的乙烯共聚物反应物为通过乙烯、丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯(EnBAGMA)共聚得到 E/X/Y 共聚物且占反应混合物的 3%, 聚苯乙烯-马来酸酐共聚物反应物占反应混合物的 2 至 3%(实施例 1、2、3、4、5、10、11、16 和 17)。