

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08L 95/00

C09D195/00



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 97190694.7

[45] 授权公告日 2004 年 6 月 2 日

[11] 授权公告号 CN 1152090C

[22] 申请日 1997.5.6 [21] 申请号 97190694.7

[30] 优先权

[32] 1996.5.10 [33] FR [31] 96/05827

[86] 国际申请 PCT/FR1997/000811 1997.5.6

[87] 国际公布 WO1997/043341 法 1997.11.20

[85] 进入国家阶段日期 1998.2.11

[71] 专利权人 埃尔弗安塔法国公司

地址 法国库伯瓦

[72] 发明人 J·P·普兰彻 C·拉库尔

P·图里罗

审查员 李 娟

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

代理人 任宗华

权利要求书 6 页 说明书 12 页

[54] 发明名称 具有改进的稳定性的沥青/聚合物组
合物及其在生产面层方面的用途

[57] 摘要

本发明公开了沥青/聚合物组合物，该组合物含有沥青或沥青混合物，占沥青重量的 0.3 - 20% 的至少一种选自某些弹性体和塑性体的主要聚合物，和占沥青重量的 0.01 - 12% 的至少一种带有环氧基或 COOH 基的烯烃聚合物。所述组合物可以直接用于或在稀释后用于形成沥青/聚合物粘合剂，该粘合剂可用于进行路面修整、用作涂覆材料或防水涂料。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1、 具有改进的稳定性的沥青/聚合物组合物，该组合物含有沥青或沥青混和物以及占沥青或沥青混和物重量的 0.3 - 20% 的一种主要聚合物，该主要聚合物选自：聚丁二烯，聚异戊二烯，氯丁橡胶，丁二烯/异戊二烯共聚物，聚降冰片烯，聚异丁烯，丁基橡胶，高密度聚乙烯、低密度聚乙烯、聚丙烯、聚丁烯、无规乙烯/丙烯共聚物、无规乙烯/丙烯/二烯三元共聚物、乙烯/醋酸乙烯酯共聚物、乙烯/苯乙烯共聚物和乙烯/丁烯/苯乙烯共聚物，所述组合物的特征在于还含有占沥青或沥青混和物重量的 0.01 - 12% 的带有环氧官能团或 COOH 官能团的烯烃聚合物，所述烯烃聚合物选自下述共聚物，

(a) 乙烯与单体 B 的无规共聚物，单体 B 选自丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸或其酐、丙烯酸缩水甘油酯和甲基丙烯酸缩水甘油酯，该无规共聚物含有 80 - 99.7 重量% 的乙烯；

(b) 乙烯、单体 A、和单体 B 的无规三元共聚物，单体 A 选自醋酸乙烯酯和带有 $C_1 - C_6$ 烷基的丙烯酸烷基酯或甲基丙烯酸烷基酯，单体 B 选自丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸或其酐、丙烯酸缩水甘油酯和甲基丙烯酸缩水甘油酯，该无规三元共聚物含有 0.5 - 40 重量% 的由单体 A 产生的单元和 0.5 - 15% 的由单体 B 产生的单元，其余部分由乙烯产生的单元形成；和

(c) 由单体 B 接枝在一种基本结构上所产生的共聚物，单体 B 选自丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸或其酐、丙烯酸缩水甘油酯和甲基丙烯酸缩水甘油酯，所述基本结构由聚合物构成，该聚合物选自聚乙烯、聚丙烯，以及乙烯与醋酸乙烯酯的、或是乙烯与带有 $C_1 - C_6$ 烷基的丙烯酸烷基酯或甲基丙烯酸烷基酯的无规共聚物，该无规共聚物含有 40 - 99.7 重量% 的乙烯，所述接枝共聚物含有 0.5 - 15 重量% 的由单体 B 产生的接枝单元。

2、 权利要求 1 的组合物，其特征在于主要聚合物的含量占沥青或沥青混合物重量的 0.5 - 10%。

3、 权利要求 1 或 2 的组合物, 其特征在于含有环氧官能团或 COOH 官能团的烯烃聚合物的含量占沥青或沥青混合物重量的 0.1-5%。

4、 权利要求 1 的组合物, 其特征在于(a)中所述无规共聚物含有 85-99.5 重量%的乙烯; (b)中单体 A 和(c)中所述的丙烯酸烷基酯或甲基丙烯酸烷基酯中的烷基为甲基、乙基、丙基、丁基或己基; (c)中所述基本结构由低密度聚乙烯构成; 和(c)中无规共聚物含有 50-99 重量%的乙烯。

5、 权利要求 1 或 4 的组合物, 其特征在于含有环氧基或 COOH 基的烯烃聚合物选自:

(i) 乙烯、带有 C_1-C_6 烷基的丙烯酸烷基酯或甲基丙烯酸烷基酯、和马来酐的无规三元共聚物, 该无规三元共聚物含有 0.5-40 重量%的由丙烯酸烷基酯或甲基丙烯酸烷基酯产生的单元, 以及 0.5-15%的由马来酐产生的单元, 其余部分由乙烯产生的单元形成;

(ii) 乙烯、带有 C_1-C_6 烷基的丙烯酸烷基酯或甲基丙烯酸烷基酯、和丙烯酸缩水甘油酯或甲基丙烯酸缩水甘油酯的无规三元共聚物, 该无规三元共聚物含有 0.5-40 重量%的由丙烯酸烷基酯或甲基丙烯酸烷基酯产生的单元, 以及 0.5-15%的由丙烯酸缩水甘油酯或甲基丙烯酸缩水甘油酯产生的单元, 其余部分由乙烯产生的单元形成;

(iii) 用马来酐接枝的低密度聚乙烯和用马来酐接枝的聚丙烯, 这种接枝聚合物含有 0.5-15 重量%的由马来酐产生的接枝单元; 和

(iv) 用丙烯酸缩水甘油酯或甲基丙烯酸缩水甘油酯接枝的低密度聚乙烯和用丙烯酸缩水甘油酯或甲基丙烯酸缩水甘油酯接枝的聚丙烯, 这种接枝聚合物含有 0.5-15 重量%的由缩水甘油基衍生物产生的接枝单元。

6、 权利要求 5 的组合物, 其特征在于(i)和(ii)中所述 C_1-C_6 烷基为甲基、乙基或丁基。

7、 权利要求 1 的组合物, 其特征在于带有环氧基或 COOH 基的烯烃聚合物

的熔体流动指数介于 0.3 和 3000 之间, 该熔体流动指数是按照 ASTM Standard D 1238 测定的, 其值用克/10 分钟表示。

8、 权利要求 7 的组合物, 其特征在于所述熔体流动指数介于 0.5 和 900 之间。

9、 权利要求 1 的组合物, 其特征在于沥青或沥青混合物选自在 100℃ 时的运动粘度为 $0.5 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$ - $3 \times 10^{-2} \text{ m}^2/\text{s}$ 的沥青。

10、 权利要求 9 的组合物, 其特征在于沥青或沥青混合物选自在 100℃ 时的运动粘度为 $1 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$ - $2 \times 10^{-2} \text{ m}^2/\text{s}$ 的沥青。

11、 权利要求 9 或 10 的组合物, 其特征在于沥青或沥青混合物在 25℃ 时的贯穿性介于 5 - 800 之间, 该贯穿性是由 NF Standard T 66004 所定义的。

12、 权利要求 11 的组合物, 其特征在于沥青或沥青混合物在 25℃ 时的贯穿性介于 10 - 400 之间。

13、 权利要求 1 的组合物, 其特征在于主要聚合物选自聚丁二烯, 聚异戊二烯, 氯丁橡胶, 丁二烯/异戊二烯共聚物, 聚降冰片烯, 聚异丁烯, 丁基橡胶, 高密度聚乙烯, 低密度聚乙烯, 聚丙烯, 聚丁烯, 乙烯/丙烯无规共聚物, 乙烯/丙烯/二烯无规三元共聚物, 乙烯/醋酸乙烯酯共聚物, 乙烯/丙烯酸 $\text{C}_1 - \text{C}_6$ 烷基酯共聚物、乙烯/甲基丙烯酸 $\text{C}_1 - \text{C}_6$ 烷基酯共聚物、乙烯/苯乙烯共聚物, 和乙烯/丁烯/苯乙烯共聚物。

14、 权利要求 13 的组合物, 其特征在于所述乙烯/丙烯酸 $\text{C}_1 - \text{C}_6$ 烷基酯共聚物选自乙烯/丙烯酸甲酯共聚物和乙烯/丙烯酸丁酯共聚物以及所述乙烯/甲基丙烯酸 $\text{C}_1 - \text{C}_6$ 烷基酯共聚物选自乙烯/甲基丙烯酸乙酯共聚物和乙烯/甲基丙烯酸丁酯共聚物。

15、制备权利要求1的组合物的方法，其特征在于该组合物是这样获得的：按照选定比例，使主要聚合物和带有环氧基或COOH基的烯烃聚合物与沥青或沥青混合物接触，该操作在100-230℃的温度下并在搅拌状态下进行至少10分钟，以形成一种构成沥青/聚合物组合物的均匀物质。

16、权利要求15的方法，其特征在于所述操作在120-190℃的温度下在搅拌状态下进行10分钟至8小时。

17、权利要求15或16的方法，其特征在于所述操作在搅拌状态下进行10分钟至5小时。

18、权利要求15的方法，其特征在于所述组合物中还含有占沥青或沥青混合物重量的1-40%的融合剂。

19、权利要求18的方法，其特征在于所述组合物中还含有占沥青或沥青混合物重量2-30%的融合剂。

20、权利要求18或19的方法，其特征在于融合剂由常压馏程表现为100-600℃的烃油组成，该常压馏程根据ASTM Standard D 86-67测定。

21、根据权利要求20的方法，其特征在于融合剂由常压馏程表现为150-400℃的烃油组成。

22、权利要求20的方法，其特征在于烃油选自芳族类石油馏分、环烷-芳族类石油馏分、环烷-链烷类石油馏分、链烷类石油馏分、煤馏油和源于植物的油。

23、权利要求20的方法，其特征在于所述组合物可以这样制成：将带有

环氧基或COOH基的烯烃聚合物和主要聚合物以母液形式加入到沥青或沥青混合物中,所述的母液形式即这些聚合物在构成融合剂的烃油中的溶液。

24、 权利要求 23 的方法,其特征在于以烃油的重量计,母液含有 1-20%的带有环氧基或COOH基的烯烃聚合物和 5-30%的主要聚合物。

25、 权利要求 23 或 24 的方法,其特征在于该组合物是通过将母液与沥青或沥青混合物混合而得到的,该操作在 100-230℃的温度下以及搅拌状态下进行,然后将所得混合物在 100-230℃的温度下搅拌至少 10 分钟以产生一种构成沥青/聚合物组合物的反应产物。

26、 权利要求 25 的方法,其特征在于该操作在 120-190℃的温度下以及搅拌状态下进行,然后将所得混合物在 120-190℃的温度下搅拌 10 分钟至 2 小时以产生一种构成沥青/聚合物组合物的反应产物。

27、 权利要求 15 的方法,其特征在于所述组合物含有一种或多种能与烯烃聚合物所带的环氧基或COOH基反应的非聚合物添加剂,所述的反应性添加剂尤其可以是伯胺或仲胺、醇、酸、或是金属盐。

28、 权利要求 27 的方法,其特征在于所述的反应性添加剂是多胺、多醇、多酸或是元素周期表第 I、II、III 和 VIII 族金属的化合物。

29、 权利要求 27 或 28 的方法,其特征在于该组合物所含的反应性添加剂的量占沥青重量的 0.01-10%。

30、 权利要求 29 的方法,其特征在于该组合物所含的反应性添加剂的量占沥青重量的 0.05-5%。

31、 权利要求 1 的沥青/聚合物组合物在制备沥青/聚合物粘合剂方面的

用途, 所述粘合剂由所述组合物本身构成, 或是由经稀释的所述沥青/聚合物组合物构成, 所用的稀释剂是沥青或沥青混合物, 或者是主要聚合物和带有环氧基或 COOH 基的烯烃聚合物的总含量较低的权利要求 1 的沥青/聚合物组合物。

32、 权利要求 31 的用途, 其特征在于所述沥青/聚合物粘合剂可直接用于或在转化成水乳液后用于生产表面、用于生产靠加热或冷却法安置就位的沥青混合物、或者用于生产不透水面层。

33、 权利要求 32 的用途, 其特征在于所述沥青/聚合物粘合剂可直接用于或在转化成水乳液后用于生产表面涂层型的路面。

具有改进的稳定性的沥青/聚合物组合物
及其在生产面层方面的用途

5

本发明涉及具有改进的稳定性的沥青/聚合物组合物，该组合物尤其表现出非常好的热储存性以及优异的机械性能。还涉及将所述组合物用于生产面层尤其是路面、用于生产沥青混合物或者用于生产不透水面层的用途。

10

用沥青组合物作为各种表面涂料、尤其是作为路面涂料是已知的，只要这些组合物具备一定量的基本机械性能。

这些机械性能实际上是通过用标准化试验测定一系列的机械性能而评定的，采用最广泛的机械性能是以下的这些：

15 - 软化温度（缩写为 RBT），用℃表示，通过 NF Standard T 66008 所规定的环球法试验进行测定，

- 脆点或 Fraass 点，用℃表示，根据 IP Standard 80/53 进行测定，
- 贯穿性，用 mm 的 1/10 表示，根据 NF Standard T 66004 进行测定，
- 拉伸流变性，根据 NF Standard T 46002 进行测定，且包括以下参数：

20

- 屈服应力 σ_y ，用巴表示，
- 屈服应力伸长 ε_y ，用%表示，
- 断裂应力 σ_b ，用巴表示，
- 断裂应力伸长 ε_b ，用%表示。

25

通常，普通沥青不能同时表现出所有所需性能，并且长期以来已经认识到，向这些普通沥青中加入各种聚合物能显著改进所述沥青的机械性能，并能产生机械性能相对于那些单独的沥青而言有所改进的沥青/聚合物组合物。

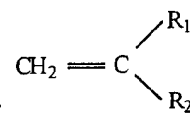
适合于加入到沥青中的聚合物可以是弹性体，如聚异丁烯、聚异戊二烯、聚丁二烯、氯丁橡胶、丁基橡胶、乙烯/丙烯（EP）无规共聚物、乙

烯/丙烯/二烯 (EPDM) 无规三元共聚物、或聚降冰片烯；或者是塑性体，如聚丙烯、聚乙烯、乙烯/醋酸乙烯酯共聚物、乙烯/丙烯酸甲酯共聚物、或乙烯/丙烯酸丁酯共聚物。

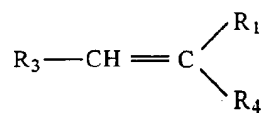
- 5 基于沥青或沥青混和物以及一种或多种上述类型聚合物的沥青/聚合物组合物具有有限的储存稳定性。沥青相与聚合物相之间很快发生相分离，结果是在较短的储存期后所述组合物的物理机械性能有所下降。

10 现已发现，向由沥青或沥青混和物以及一种或多种诸如上述聚合物组成的沥青/聚合物组合物中掺入带有环氧官能团或 COOH 官能团的烯烃聚合物显著地改进了所述组合物的储存稳定性，而且，由于同样原因，维持了甚至改进了所述组合物的物理机械性能。

本发明的主题是具有改进的稳定性的沥青/聚合物组合物，该组合物含有沥青或沥青混和物以及占沥青或沥青混和物重量的 0.3 - 20 %、更特别是 0.5 - 10 % 的至少一种主要聚合物，该主要聚合物选自：共轭二烯的均聚物，共轭二烯相互之间的共聚物，聚降冰片烯，聚异丁烯，丁基橡胶，
15 C₂ - C₄ 烯烃的均聚物，乙烯与丙烯的共聚物，乙烯、丙烯和 C₄ - C₁₂ 二烯或 α - 烯烃的三元共聚物，以及乙烯与至少一种通式为



20 的单体 A 的共聚物，其中 R₁ 代表 H、CH₃ 或 C₂H₅；R₂ 代表 -COOR₅、-OR₅、-OOCR₆ 或苯基，其中 R₅ 代表 C₁ - C₁₀ 烷基且优选为 C₁ - C₆ 烷基，R₆ 代表 H 或 C₁ - C₃ 烷基。所述组合物的特征在于还含有占沥青或沥青混和物重量的 0.01 - 12 %、优选 0.1 - 5 % 的带有环氧官能团或 COOH 官能团的烯烃聚合物，所述烯烃聚合物选自下述共聚物，该共聚物含有 (重量) x % 的由乙烯或丙烯产生的单元、y % 的由一种或多种上述单体 A 产生的



25 单元、z % 的由至少一种通式为

以及 v % 的由一种或多种不同于单体 A 和 B 的单体 C 产生的单元，通式中，R₁ 代表 H、CH₃ 或 C₂H₅；R₃ 代表 H、COOH 或 COOR₅；R₄ 代表-

COOH、
 $\text{—COO—CH}_2\text{—CH—CH}_2$ 或 $\text{—O—CH}_2\text{—CH—CH}_2$
 $\quad \quad \quad \diagdown \quad \diagup \quad \quad \quad \diagdown \quad \diagup$
 $\quad \quad \quad \text{O} \quad \quad \quad \text{O}$
 基；R₅ 是 C₁ -

C_{10} 烷基且优选为 $C_1 - C_6$ 烷基; x 、 y 、 z 和 v 是满足以下条件的数:

$40 \leq x \leq 99.9$ 、 $0 \leq y \leq 50$ 、 $0.1 \leq z \leq 20$ 、 $0 \leq v \leq 15$ 且 $x+y+z+v=100$ 。例外的是下述沥青/聚合物组合物, 以沥青或沥青混和物的重量计, 该组合物含有

(i) 0.1 - 10 % 的带有环氧基的烯烃共聚物, 同时含有 0.1 - 10 % 的乙烯

5 与通式为 $\text{CH}_2=\text{C} \begin{matrix} \text{R}_1 \\ \text{COOR}_5 \end{matrix}$ 的单体的共聚物作为主要聚合物, R_1 和 R_5 具有以上给出的定义, 还含有 0 - 10 % 的热塑性弹性体 D, 以及 0 - 10 % 的 EVA 共聚物;

或者以上沥青/聚合物组合物含有

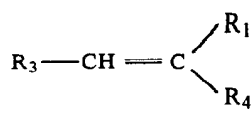
10 (ii) 0.5 - 4 % 的带有环氧基的烯烃共聚物, 同时含有 2 - 6 % 的热塑性弹性体 D 作为共同使用的主要聚合物, 还含有 0.5 - 5 % 的 EVA 共聚物, 弹性体 D 选自聚丁烯、聚丁二烯、聚异戊二烯、乙烯/丙烯共聚物、乙烯/丁烯共聚物、和乙烯/二烯共聚物。

优选地, 在上述共聚物中, x 、 y 、 z 和 v 满足以下条件: $50 \leq x \leq 99.5$ 、 $0 \leq y \leq 40$ 、 $0.5 \leq z \leq 15$ 、 $0 \leq v \leq 10$ 且 $x+y+z+v=100$ 。

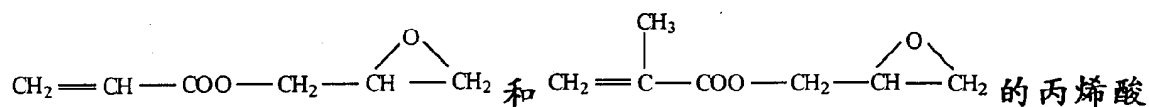
15 为共聚物提供了 $\left[\text{CH}_2 - \text{C} \begin{matrix} \text{R}_1 \\ \text{R}_2 \end{matrix} \right]$ 单体的通式为 $\text{CH}_2=\text{C} \begin{matrix} \text{R}_1 \\ \text{R}_2 \end{matrix}$ 的单体 A 尤其可选自甲酸乙烯酯、醋酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、丁酸乙烯酯、通式为 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{R}_5$ 的乙烯基醚, 其中 R_5 是 $C_1 - C_{10}$ 烷基且优选为 $C_1 - C_6$ 烷基, 如甲基、乙基、丙基、丁基、戊基或己基, 或者是通式分别为

20 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOR}_5$ 和 $\text{CH}_2=\text{C} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{COOR}_5 \end{matrix}$ 的丙烯酸烷基酯和甲基丙烯酸烷基酯, 其中 R_5 具有以上给出的定义。

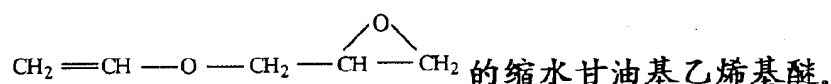
为官能化的烯烃共聚物提供了 $\left[\text{C} \begin{matrix} \text{H} \\ \text{R}_3 \end{matrix} - \text{C} \begin{matrix} \text{R}_1 \\ \text{R}_4 \end{matrix} \right]$ 单体的通式为



的单体 B 尤其可选自马来酸及其酐, 丙烯酸, 甲基丙烯酸, 通式为 $HOOC-CH=CH-COOR_7$ 的马来酸烷基氢酯, 其中 R_7 是诸如甲基、乙基、丙基或丁基的 $C_1 - C_6$ 烷基, 通式分别为



5 缩水甘油酯和甲基丙烯酸缩水甘油酯, 乙烯基醇, 以及通式为



单体 C 在烯烃共聚物中是任意存在的, 这种单体可以通过不同于单体 A 和 B 的基本合成路线进行聚合, 例如是 CO 、 SO_2 和丙烯腈。

特别地, 带有环氧官能团或 $COOH$ 官能团的烯烃共聚物选自:

10 (a) 乙烯与单体 B 的无规共聚物, 单体 B 选自丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸或其酐、丙烯酸缩水甘油酯和甲基丙烯酸缩水甘油酯。该无规共聚物含有 (重量) 80 - 99.7 % 的、优选 85 - 99.5 % 的乙烯;

(b) 乙烯、单体 A、和单体 B 的无规三元共聚物。单体 A 选自醋酸乙酯和带有 $C_1 - C_6$ 烷基 (如甲基、乙基、丙基、丁基或己基) 的丙烯酸烷基酯或甲基丙烯酸烷基酯。单体 B 选自丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸或其酐、丙烯酸缩水甘油酯和甲基丙烯酸缩水甘油酯。该无规三元共聚物含有 (重量) 0.5 - 40 % 的由单体 A 产生的单元和 0.5 - 15 % 的由单体 B 产生的单元, 其余部分由乙烯产生的单元形成; 和

20 (c) 由单体 B 接枝在一种基本结构上所产生的共聚物。单体 B 选自丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸或其酐、丙烯酸缩水甘油酯和甲基丙烯酸缩水甘油酯。所述基本结构由聚合物构成, 该聚合物选自聚乙烯、尤其是低密度聚乙烯, 聚丙烯, 以及乙烯与醋酸乙烯酯的、或是乙烯与带有 $C_1 - C_6$ 烷基 (如甲基、乙基、丙基、丁基或己基) 的丙烯酸烷基酯或甲基丙烯酸烷基酯的无规共聚物, 该无规共聚物含有 (重量) 40 - 99.7 % 的、优选 50 - 99 % 的乙烯。所述接枝共聚物含有 (重量) 0.5 - 15 % 的由单体 B 产生的接枝单元。

特别优选的是含有环氧官能团或 COOH 官能团的烯烃共聚物选自：

(i) 乙烯、带有 $C_1 - C_6$ 烷基（如甲基、乙基或丁基）的丙烯酸烷基酯或甲基丙烯酸烷基酯、和马来酐的无规三元共聚物。该无规三元共聚物含有（重量）0.5 - 40 % 的由丙烯酸烷基酯或甲基丙烯酸烷基酯产生的单元，
5 以及 0.5 - 15 % 的由马来酐产生的单元，其余部分由乙烯产生的单元形成；

(ii) 乙烯、带有 $C_1 - C_6$ 烷基（如甲基、乙基或丁基）的丙烯酸烷基酯或甲基丙烯酸烷基酯、和丙烯酸缩水甘油酯或甲基丙烯酸缩水甘油酯的无规三元共聚物。该无规三元共聚物含有（重量）0.5 - 40 % 的由丙烯酸烷基酯或甲基丙烯酸烷基酯产生的单元，以及 0.5 - 15 % 的由丙烯酸缩水甘油酯或甲基丙烯酸缩水甘油酯产生的单元，
10 其余部分由乙烯产生的单元形成；

(iii) 用马来酐接枝的低密度聚乙烯和用马来酐接枝的聚丙烯。这种接枝聚合物含有（重量）0.5 - 15 % 的由马来酐产生的接枝单元；

(iv) 用丙烯酸缩水甘油酯或甲基丙烯酸缩水甘油酯接枝的低密度聚乙烯和用丙烯酸缩水甘油酯或甲基丙烯酸缩水甘油酯接枝的聚丙烯。这种接枝聚合物含有（重量）0.5 - 15 % 的由上述缩水甘油基衍生物产生的接枝单元。
15

有益的是，用于产生沥青/聚合物组合物的带有环氧官能团或 COOH 官能团的烯烃共聚物所具有的分子量能使所述共聚物的熔体流动指数介于 0.3 和 3000 之间，优选介于 0.5 和 900 之间，上述熔体流动指数是按照 ASTM Standard D 1238（该试验在 190 °C 和 2.16Kg 的载荷下进行）测定的，其值用克/10 分钟表示。
20

有益的是，用于执行本发明方法的沥青或沥青混合物选自在 100 °C 时的运动粘度为 $0.5 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s} - 3 \times 10^{-2} \text{ m}^2/\text{s}$ 、优选为 $1 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s} - 2 \times 10^{-2} \text{ m}^2/\text{s}$ 的各种沥青。这些沥青可以是直接蒸馏沥青或真空蒸馏沥青，或者是吹制沥青或半吹制沥青，丙烷脱沥青残基或戊烷脱沥青残基，减粘裂化残基，甚至是一些石油馏分，或沥青与真空蒸馏沥青的混合物，或者至少两种上面才列出的产物的混合物。除了运动粘度包括在上述范围内以外，有益的是，用于本发明方法的沥青或沥青混合物在 25 °C 时的贯穿性介于 5 - 800 之间，且优选介于 10 - 400 之间，该贯穿性是按 NF
25
30

Standard T 66004 所定义的。

主要聚合物尤其可以是聚丁二烯、聚异戊二烯、氯丁橡胶、丁二烯/异戊二烯共聚物、聚降冰片烯、聚异丁烯、丁基橡胶、高密度聚乙烯、低密度聚乙烯、聚丙烯、聚丁烯、乙烯/丙烯 (EP) 无规共聚物、乙烯/丙烯/二烯 (EPDM) 无规三元共聚物、乙烯/醋酸乙烯酯共聚物 (EVA)、乙烯/丙烯酸 $C_1 - C_6$ 烷基酯共聚物 (特别是乙烯/丙烯酸甲酯共聚物和乙烯/丙烯酸丁酯共聚物)、乙烯/甲基丙烯酸 $C_1 - C_6$ 烷基酯共聚物 (特别是乙烯/甲基丙烯酸乙酯共聚物和乙烯/甲基丙烯酸丁酯共聚物)、乙烯/苯乙烯共聚物、或乙烯/丁烯/苯乙烯共聚物。

如果合适, 该主要聚合物中的至少一部分可由研磨碎了的所述聚合物的废料组成。

沥青/聚合物组合物是这样制备的: 按照在以上规定的范围内所选择的比例, 使主要聚合物或带有环氧基或 $COOH$ 基的官能化烯烃聚合物与沥青或沥青混合物接触, 该操作在 $100 - 230^\circ C$ 的温度下、更特别地在 $120 - 190^\circ C$ 的温度下并在搅拌状态下进行至少 10 分钟, 通常约为数十分钟至数小时, 例如 10 分钟至 8 小时, 更特别地是 10 分钟至 5 小时, 从而形成一种构成沥青/聚合物组合物的均匀物质。主要聚合物可以先于或晚于带有环氧基或 $COOH$ 基的烯烃聚合物而被加入到沥青或沥青混合物中, 将它们同时加入也是可行的。

在沥青/聚合物组合物的形成过程中, 还可以向这些沥青/聚合物组合物中加入占沥青重量的 $1 - 40\%$ 、更特别地是 $2 - 30\%$ 的融合剂, 该融合剂尤其可由常压馏程 (根据 ASTM Standard D 86-67 测定) 表现为 $100 - 600^\circ C$ 、更特别地为 $150 - 400^\circ C$ 的烃油组成。这种烃油尤其可以是芳族类石油馏分、环烷-芳族类石油馏分、环烷-链烷类石油馏分、链烷类石油馏分、煤馏油或是源于植物的油。这种烃油足够“重”, 从而限制其在被加入到沥青中时挥发; 同时, 还足够“轻”, 从而在涂布了含有这种烃油的沥青/聚合物组合物后使烃油能被尽可能多地除去, 以便使其机械性能恢复到与不采用任何融合剂而制成的沥青/聚合物组合物在热涂布后所表现出的机械性能相同。可以在上述由沥青、硫-可交联弹性体和给硫体偶联剂形成的反应混合物的形成过程中的任何时间, 向该反应混合物中加入融合

剂, 融合剂的量在以上规定的范围内选择, 以便与其在施工现场的最终用途相适应。

这种产生沥青/聚合物组合物的, 基于沥青或沥青混合物、主要聚合物、带有环氧基或 COOH 基的烯烃聚合物、以及任意基于融合剂的混合物, 还可以含有一种或多种能与官能化的烯烃聚合物中的环氧基或 COOH 基反应的非聚合物添加剂。这些反应性添加剂尤其可以是伯胺或仲胺、特别是多胺, 醇、特别是多醇, 酸、特别是多酸, 或是金属盐。

胺类反应性添加剂例如为芳族二胺, 如 1,4-二氨基苯、2,4-二氨基甲苯、二氨基萘、双(4-氨基苯基)砒、双(4-氨基苯基)醚、或双(4-氨基苯基)甲烷; 脂族或环脂族二胺, 如通式为 $H_2N-R_{13}-NH_2$ 的那些, 其中 R_{13} 代表 $C_2 - C_{12}$ 亚烷基或 $C_6 - C_{12}$ 环亚烷基, 例如 1,2-乙二胺、二氨基丙烷、二氨基丁烷、二氨基己烷、二氨基辛烷、二氨基癸烷、二氨基十二烷、二氨基环己烷、二氨基环辛烷、或二氨基环十二烷; 多亚乙基多胺或多亚丙基多胺, 如二亚乙基三胺、三亚乙基四胺、四亚乙基五胺、或二亚丙基三胺; 或者是脂肪族的胺或多胺, 即氨基的氮原子上连接有 $C_{12} - C_{18}$ 烷基或链烯基的胺或多胺。

醇类反应性添加剂尤其可以是多醇, 如二醇或三醇, 特别是通式为 $HO-R_{14}-OH$ 的二醇, 其中 R_{14} 代表烃基, 特别是 $C_2 - C_{18}$ 的亚烷基、 $C_6 - C_8$ 的亚芳基和 $C_6 - C_8$ 的环亚烷基; 以及通式为 $HO-[C_qH_{2q}O]_r-H$ 的聚醚二醇, 其中 q 是 2 - 6 的数, 特别是等于 2 或 3, r 是至少等于 2 的数, 例如为 2 - 20。这类多元醇的实例是乙二醇、丙二醇、丁二醇、二甘醇、三甘醇、四甘醇、己二醇或辛二醇。

酸类反应性添加剂尤其可以是通式为 $HOOC-R_{14}-COOH$ 的多酸, 其中 R_{14} 具有以上给出的定义。这类多酸的实例是邻苯二甲酸、对苯二甲酸、丙二酸、琥珀酸、己二酸和戊二酸。

金属盐类反应性添加剂尤其可以是诸如金属的氢氧化物、氧化物、醇盐、羧基化物, 例如金属的甲酸盐和乙酸盐、甲醇盐、乙醇盐、亚硝酸盐、碳酸盐和碳酸氢盐等化合物。所述金属选自元素周期表第 I、II、III 和第 VIII 族, 特别是 Na、K、Li、Mg、Ca、Cd、Zn、Ba、Al 或 Fe。

产生沥青/聚合物组合物的反应混合物中, 反应性添加剂的加入量可以

占所述反应混合物中沥青存在重量的 0.01 - 10 %，更特别地是 0.05 - 5 %。

除了反应性添加剂和融合剂外，还可以在沥青/聚合物组合物形成过程中的任何阶段，向该沥青/聚合物组合物中加入常用于沥青/聚合物组合物中的添加剂，如沥青/聚合物组合物与无机物表面的粘结促进剂，或者是填料，如滑石、碳黑或粉碎成细粉的旧轮胎。

当沥青/聚合物组合物中含有上述由烃油组成的融合剂时，该沥青/聚合物组合物可以这样制成：将带有环氧基或 COOH 基的烯烃聚合物和主要聚合物以母液的形式（即这些聚合物在构成融合剂的烃油中的溶液）加入到沥青或沥青混合物中。

母液是这样制备的：在搅拌状态下，在 10 - 170 °C、更特别地是在 40 - 120 °C 的温度下，使构成母液的成分互相接触足够长的时间，例如 10 分钟至 2 小时，从而使各成分完全溶解在烃油中。上述的构成母液的成分即作为溶剂的烃油、带有环氧基或 COOH 基的烯烃聚合物和/或主要聚合物以及反应性添加剂（如果合适）。

在母液中，各种成分的相应浓度，尤其是带有环氧基或 COOH 基的烯烃聚合物、主要聚合物和反应性添加剂（如果合适）的相应浓度可以完全取决于溶解所述成分所用烃油的性质而在很宽范围内改变。因此，有益的是，官能化的烯烃聚合物和主要聚合物的相应量分别占烃油重量的 1 - 20 % 和 5 - 30 %。

为了采取母液法来制备沥青/聚合物组合物，应将含有官能化烯烃聚合物、主要聚合物和反应性添加剂（如果合适）的母液与沥青或沥青混合物混合，该操作在 100 - 230 °C 的温度下、更特别地在 120 - 190 °C 的温度下以及搅拌状态下进行。例如该操作可以这样进行：将母液加入到保持在 100 - 230 °C 的温度下、更特别地在 120 - 190 °C 的温度下并保持在搅拌状态下的沥青或沥青混合物中，然后将所得混合物在 100 - 230 °C 的温度下、更特别地在 120 - 190 °C 的温度下、例如在母液与沥青进行混合时所用的温度下搅拌至少 10 分钟，通常是 10 分钟至 2 小时，从而产生一种构成沥青/聚合物组合物的反应产物。

与沥青或沥青混合物混合的母液的用量应选择得能达到相对于沥青而

言的希望用量的带有环氧基或 COOH 基的烯烃聚合物和主要聚合物, 所述的用量应在以上规定的范围内。

本发明的具有改进稳定性的沥青/聚合物组合物可以直接使用, 或者用不同比例的沥青或沥青混合物、或性质不同的其它本发明组合物稀释后使用, 从而形成沥青/聚合物粘合剂, 该粘合剂具有经选择的聚合物含量, 该含量可以等于 (未稀释的组合物) 或者低于 (经稀释的组合物) 相应的初始沥青/聚合物组合物中聚合物的含量。当实际上需要立刻使用所得的沥青/聚合物粘合剂时, 用沥青或沥青混合物、或性质不同的其它本发明组合物对本发明沥青/聚合物组合物进行稀释的步骤可以在制成所述组合物后直接进行; 或者当预计到将延迟使用所得的沥青/聚合物粘合剂时, 上述稀释步骤在一段或长或短的储存期后进行。用来稀释本发明沥青/聚合物组合物的沥青或沥青混合物可以选自以上所规定的适于制备沥青/聚合物组合物的沥青。

为了形成具有经选择的聚合物含量 (该含量低于待稀释沥青/聚合物组合物中的聚合物含量) 的沥青/聚合物粘合剂, 用沥青或沥青混合物、或用聚合物含量较低的另一种本发明组合物对沥青/聚合物组合物进行稀释的步骤通常是这样进行的: 在搅拌状态下并在 100 - 230 °C 的温度下、更特别地在 120 - 190 °C 的温度下, 使适当比例的待稀释沥青/聚合物组合物与沥青或沥青混合物、或与另一种本发明的沥青/聚合物组合物互相接触。

由本发明的沥青/聚合物组合物构成的沥青/聚合物粘合剂, 或用沥青或沥青混合物或者另一种本发明的沥青/聚合物组合物稀释所述组合物所得到的、在粘合剂中聚合物的含量达到理想程度的沥青/聚合物粘合剂, 可以直接用于或在转化成水乳液后用于生产表面涂层型的路面、用于生产靠加热或冷却法安置就位的沥青混合物、或者用于生产不透水面层。

本发明将通过以下实施例加以说明, 所给出的实施例不意味着起限定作用。

在这些实施例中, 除了另作说明的以外, 用量和百分数都以重量表示。

此外, 所述实施例中提到的沥青或沥青/聚合物组合物的流变性和机械性能, 即贯穿性和环球软化点, 是指以上所定义的那些。

实施例 1 - 6

制备沥青/聚合物对比组合物（实施例 1、2 和 3），并制备本发明的沥青/聚合物组合物（实施例 4、5 和 6），以便评价并对比它们的物理机械性能。

5 制备过程在以下条件下进行：

实施例 1（对比）

在搅拌状态下，将 965 份贯穿性（按照 NF Standard T 66004 的条件测定）在 50/70 范围内的沥青，和 35 份熔体流动指数（根据 ASTM Standard D 1238 测定）为 150 克/10 分钟的乙烯/醋酸乙烯酯无规共聚物（含有 18 %
10 的醋酸乙烯酯）加入到一个保持在 175 °C 的反应器中。随后将反应器内的物质在 175 °C 并在搅拌状态下保持 2.5 小时，从而制成沥青/聚合物组合物。

实施例 2（对比）

按照实施例 1 中所述的方法进行制备，但是用 20 份分子量大于 2×10^6 的聚降冰片烯（购自 Elf Atochem 的 Norsorex 聚降冰片烯）代替乙烯/醋酸
15 乙烯酯共聚物，且使用了 980 份沥青。

实施例 3（对比）

按照实施例 1 中所述的方法进行制备，但是用熔体流动指数（用实施例 1 中说明的方法测定）为 1.2 克/10 分钟的低密度聚乙烯代替乙烯/醋酸乙烯酯共聚物。

20 实施例 4（本发明）

在搅拌状态下，将 950 份实施例 1 中所用的沥青，以及 35 份实施例 1 中所用的乙烯/醋酸乙烯酯共聚物、和 15 份熔体流动指数（ASTM Standard D 1238）为 6 克/10 分钟的乙烯/丙烯酸甲酯/甲基丙烯酸缩水甘油酯三元共聚物（含有 24 % 的丙烯酸甲酯和 8 % 的甲基丙烯酸缩水甘油酯）
25 加入到一个保持在 175 °C 的反应器中。随后将反应器内的物质在 175 °C 并在搅拌状态下保持 2.5 小时，从而制成本发明的沥青/聚合物组合物。

实施例 5（本发明）

按照实施例 4 中所述的方法进行制备，但是用 20 份实施例 2 中所用的聚降冰片烯代替乙烯/醋酸乙烯酯共聚物，且使用了 972.5 份沥青和 7.5 份乙
30 烯/丙烯酸甲酯/甲基丙烯酸缩水甘油酯三元共聚物。

实施例 6 (本发明)

按照实施例 4 中所述的方法进行制备, 但是用实施例 3 中所用的低密度聚乙烯代替乙烯/醋酸乙烯酯共聚物。

测定实施例 1 - 6 中所获得的每种组合物在 25 °C 时的贯穿性 (Pen) 和环球软化温度 (RBT)。

此外, 对所得的每种沥青/聚合物组合物进行储存稳定性的试验(在 180 °C 下储存 3 天)。该试验的要点在于, 将待测组合物填入一个“牙膏管”状的铝管中, 并将含有组合物的管在 180 °C 下保持一段经选择的储存时间, 即 3 天。这段时间结束时, 将管冷却, 然后切成长度基本相同的三段。然后在管的上端(靠上的三分之一)和下端(靠下的三分之一)测量组合物在 25 °C 时的贯穿性和软化温度。管的上、下端之间的指标 X 值之差 (ΔX) 代表了沥青/聚合物组合物的稳定性。差值“ ΔX ”越小, 组合物越稳定。

所得的结果总结在下表中。

该表中, 缩写 BT、EVA、PNB、LDPE 和 TPO 具有以下含义:

- BT: 各实施例中所用的贯穿性在 50/70 范围内的未改性沥青;
- EVA: 实施例 1 和 4 中所用的乙烯/醋酸乙烯酯无规共聚物;
- PNB: 实施例 2 和 5 中所用的聚降冰片烯;
- LDPE: 实施例 3 和 6 中所用的低密度聚乙烯。
- TPO: 实施例 4、5 和 6 中所用的乙烯/丙烯酸甲酯/甲基丙烯酸缩水甘油酯三元共聚物。

组合物中 EVA、PNB、LDPE 和 TPO 的含量用它们在沥青和聚合物的总量中所占的重量百分数表示。

表

实施例	BT	1	2	3	4	5	6
EVA (%)		3.5			3.5		
PNB (%)			2			2	
LDPE (%)				3.5			3.5
TPO (%)					1.5	0.75	1.5
Pen (1/10mm)	68	48	45	50	54	50	53
RBT (°C)	49	56	62	59	59	70	63
在 180 °C 储存 3 天							
上端 Pen (1/10mm)	68	83	70	100	54	52	52
下端 Pen (1/10mm)	68	42	30	30	53	50	50
Δ Pen (1/10mm)	0	41	40	70	1	2	2
上端 RBT (°C)	49	59	65	62	57	71	63
下端 RBT (°C)	49	55	56	50	58	69	61
Δ RBT (°C)	0	4	9	12	-1	2	2

从该表中所列的结果来看，显然的是：

- 基料沥青是稳定的，正如所预计的那样；
- 5 - 在储存过程中，基于沥青和主要聚合物的沥青/聚合物组合物（实施例 1 - 3）都是不稳定的，含有聚乙烯的沥青/聚合物组合物（实施例 3）是最不稳定的；
- 基于沥青、主要聚合物和官能化（这里是指被环氧基官能化）烯烃聚合物的本发明沥青/聚合物组合物（实施例 4 - 6）显著地比对比沥青/
- 10 聚合物组合物（实施例 1 - 3）稳定。