

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4472993号
(P4472993)

(45) 発行日 平成22年6月2日(2010.6.2)

(24) 登録日 平成22年3月12日(2010.3.12)

(51) Int.Cl.

F I

C O 8 L 95/00 (2006.01)

C O 8 L 95/00

C O 8 K 3/30 (2006.01)

C O 8 K 3/30

C O 8 K 5/14 (2006.01)

C O 8 K 5/14

C O 8 K 5/3415 (2006.01)

C O 8 K 5/3415

C O 8 K 5/3477 (2006.01)

C O 8 K 5/3477

請求項の数 7 (全 13 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2003-574729 (P2003-574729)
 (86) (22) 出願日 平成15年2月11日(2003.2.11)
 (65) 公表番号 特表2005-519181 (P2005-519181A)
 (43) 公表日 平成17年6月30日(2005.6.30)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2003/001394
 (87) 国際公開番号 W02003/076517
 (87) 国際公開日 平成15年9月18日(2003.9.18)
 審査請求日 平成18年2月13日(2006.2.13)
 (31) 優先権主張番号 10/092,629
 (32) 優先日 平成14年3月8日(2002.3.8)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 502198696
 ポリマーリ エウローパ ソシエタ ペル
 アチオニ
 POLIMERI EUROPA S. P
 . A.
 イタリア国 ブリンディシ イー7210
 O ビア・エ・フェルミ 4
 VIA E. FERMI 4, I-72
 100 BRINDISI, ITALY
 (74) 代理人 100082005
 弁理士 熊倉 禎男
 (74) 代理人 100084009
 弁理士 小川 信夫
 (74) 代理人 100084663
 弁理士 箱田 篤

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アスファルト組成物の架橋方法及びそれから得られる生成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

架橋アスファルト組成物の製造方法であって、

・アスファルト組成物を 121 (250 °F) ~ 221 (430 °F) の第1温度で、
 a) 架橋性ポリマーと b) 架橋助剤の存在下で加熱する工程；
 ・架橋開始剤を、182 (360 °F) を超える第2温度で添加する工程、及び得られ
 た混合物を 182 ~ 210 (360 °F ~ 410 °F) の温度で、完全な架橋を行う
 のに十分な時間攪拌する工程、

を含み、

前記架橋助剤が、100 (212 °F) 以上の沸点を有する化合物であり、前記架橋助
 剤が、ジマレイミド化合物及びシアヌレート化合物から成る群から選ばれるものであり、
 及び、

前記架橋開始剤が、有機過酸化物から成る群から選ばれるものである、
 ことを特徴とする方法。

【請求項 2】

前記架橋性ポリマーが、スチレン単位及び/又はブタジエン単位を含む(コ)ポリマーか
 ら成る群から選ばれるものである、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記架橋性ポリマーが、ポリスチレンブロック及び/又はポリブタジエンブロックを含む
 ポリマーから成る群から選ばれるものである、請求項 2 に記載の方法。

10

20

【請求項 4】

前記架橋性ポリマーが、SBR、SBS及びBRから成る群から選ばれるものである、請求項 3 に記載の方法。

【請求項 5】

前記架橋性ポリマーが、SBSのラジアルポリマーである、請求項 4 に記載の方法。

【請求項 6】

前記架橋助剤が、フェニレンジマレイミド、トリアリルシアヌレート及びイソシアヌレートから成る群から選ばれるものである、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 7】

前記架橋開始剤が、ジ - (t - ブチル - ペルオキシイソプロピル) ベンゼン、1, 5 - ジエチル - 2, 5 - ジ - (t - ブチル - ペルオキシ) - ヘキシン、t - ブチルクミルペルオキシド、ジクミルペルオキシド、1, 5 - ジメチル - 2, 5 - ジ - (t - ブチル - ペルオキシ) - ヘキサン、ジ - (2 - t - ブチルペルオキシプロピル - (2)) - ベンゼン、n - ブチル - 4, 4 - ジ (t - ブチルペルオキシ) - バレレートから成る群から選ばれるものである、請求項 1 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、アスファルト組成物の架橋方法及びそれから得られる改善された架橋生成物に関する。

【背景技術】**【0002】**

アスファルトブレンド中のSBR（スチレン - ブタジエンゴム）及びSBS（スチレン - ブタジエン - スチレンブロックコポリマー）の架橋剤としての硫黄の使用及びこの方法によってもたらされる利点は当該工業では公知である。その主たる利点は、

a) ポリマーの安定性

二つのポリマーファミリーはポリマーの安定性において改善を与え、それによって極めて効果的にアスファルト - ポリマーの相分離を防ぐ。

b) ブレンドの物性の改善

SBRで得られる弱い物性が、硫黄架橋によって大いに改善される。アスファルトの製造において非架橋SBSの使用は、直ちに、強力な物性に対して中程度のものを与える。然しながら、この特殊な場合においても、硫黄架橋の使用は、物性（特に、軟化点及び貫入）の中程度の改善に対してほんの少しの改善を生み出す。

c) 低温性能

架橋剤の使用は、アスファルトの低温性能を変性して、この条件でアスファルトを更に可塑性にする。得られるアスファルトは柔らかく、変形が容易であり、低温で適用される応力を更に容易に回復する。同時に、高温では、このアスファルトは柔軟ではなく、変形に対して良好な抵抗性を与え、一層簡単に回復する。

【0003】

硫黄は、SBR及び低分子量の線状SBSの架橋剤として広く使用されているが、高分子量のラジアルSBSでは制限される。高分子量のラジアルSBSに対する架橋剤としての硫黄の使用のこの制限は、主に、以下の点に原因がある。

1) 高水準の硫黄添加が許されない。この方法は硫黄の濃度に対して極めて敏感である。各ポリマー当たり0.025%以上の添加は、惨憺たる結果のゲルを生成し、硫黄添加の失敗の場合にこの方法を更に脆弱なものとする。

2) 0.014 ~ 0.024%程度の硫黄の中程度の添加は、予測不可能な結果をもたらす。この濃度範囲でのこの予測不可能性により、同じ濃度の硫黄の使用は、或時はこの方法を十分に実施可能にするが、別の時には、ポリマーは過剰の架橋を受けてゲルを生成し、従って、この中程度の範囲においては、濃度が高い時には危険が増大し、濃度が低い時には危険を取除けない。

10

20

30

40

50

【 0 0 0 4 】

3) ポリマーのそれぞれの割合当り 0 . 0 1 3 % 以下の程度の低い硫黄濃度は、決められた割合で、或時は良好な結果をもたらすが、別の時には、全く反応せず、同様に予測不可能である。

これら全ての変化は、原材料の品質及び処理条件を一定に維持したとしても予測不可能に起こる。この変化は、硫黄架橋処理がラジアルの高分子量 S B S に使用される際の、硫黄架橋処理の再現性の欠如に主に関係するものと考えられる。

これらの欠点を避ける為に、或製造業者は、0 . 0 0 9 % 以下の硫黄の極めて低い添加を使用し、ポリマー変性アスファルトを3日を超える間、高温で貯蔵させた。この方法は過剰の架橋、即ち最も悲惨な結果を避けるが、未だ、得られる生成物において高い程度の変動性を与える。ポリマーの%当り 0 . 0 0 9 % と言う低い硫黄の添加と高温で3日間の更なる貯蔵は、過剰架橋の危険性を減少させるが、尚、変動し得る結果を生む。

10

【 発明の開示 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 5 】

従って、本発明の一つの目的は、方法に対する改善された信頼性と改善された再現性を与えるポリマー変性アスファルト組成物を架橋する方法を提供することである。

【 0 0 0 6 】

本発明の更なる目的は、調節が容易で且つ従来の硫黄架橋アスファルト組成物と同等又はそれよりも優れた性質の組合せを有する生成物を与える、ポリマー変性アスファルト組成物の架橋方法を提供することである。

20

本発明の更なる目的は、簡単に製造ができ、従来の硫黄架橋アスファルト組成物と同等又はそれよりも優れた性質を有する架橋ポリマー変性アスファルト組成物を提供することである。

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 0 7 】

本発明のこれらの目的及びその他の目的は、アスファルト組成物を 1 2 1 (2 5 0 ° F) ~ 2 2 1 (4 3 0 ° F) の第1温度で、a) 架橋性ポリマーと b) 架橋助剤の存在下で加熱する工程、架橋開始剤を、1 8 2 (3 6 0 ° F) を超える第2温度で添加する工程、及び得られた混合物を 1 8 2 ~ 2 1 0 (3 6 0 ° F ~ 4 1 0 ° F) の温度で、完全な架橋を行うのに十分な時間攪拌する工程を含む、架橋アスファルト組成物の製造方法及びそれから得られる架橋アスファルト組成物の発見によって達成された。

30

本発明の更に完全な評価並びにそれに付随する利点の多くは、添付の図面を斟酌して以下の詳細な記述の参照によってそれらが良く理解できる様に、容易に得られるであろう。

本発明は、アスファルト組成物を 1 2 1 (2 5 0 ° F) ~ 2 2 1 (4 3 0 ° F) の第1温度で、a) 架橋性ポリマーと b) 架橋助剤の存在下で加熱する工程、架橋開始剤を、1 8 2 (3 6 0 ° F) を超える第2温度で添加する工程、及び得られた混合物を 1 8 2 ~ 2 1 0 (3 6 0 ° F ~ 4 1 0 ° F) の温度で、完全な架橋を行うのに十分な時間攪拌する工程を含む、架橋アスファルト組成物の製造方法及びそれから得られる架橋アスファルト組成物に関する。

40

【 0 0 0 8 】

本発明は、更に、

- 1 . 高い軟化点、高い変形抵抗性及び応力下での高い回復によって表される良好な高温特性 (2 0 (6 8 ° F) より高い温度で)、
 - 2 . 高い可撓性、高い変形及び高い回復によって表される良好な低温性能 (0 (3 2 ° F))、
 - 3 . 常温及び高温 (1 3 2 (2 7 0 ° F)) 及びそれ以上での貯蔵中の、最終アスファルト混合物中での低いポリマー相分離によって表される良好な安定性、
- を有する最終生成物に関する。

本発明方法は、架橋性ポリマー、例えば、S B R、S B S 及び加硫能力を持つその他の

50

ポリマーとのアスファルト混合物において、架橋剤、例えば、有機過酸化化物遊離基開始剤、硫黄又は硫黄ドナーを使用する架橋方法の効率改善を用意するものである。本発明の記述において、「硫黄」という用語の使用は、元素硫黄並びに硫黄ドナーとして作用する化合物の両方を含む事を意図するものである。アスファルト組成物が架橋性である限り如何なるタイプのアスファルト組成物も使用できる。好ましいアスファルト組成物としては、AC 2.5 ~ AC 40のアスファルト及びアスファルトフラックスが挙げられるがこれらに限定されない。AC 20が最も好ましい。一般的なアスファルト組成物は以下の表で詳細に示される。

10

【 0 0 0 9 】

60℃ (140° F) で評価されるアスファルトセメントの規格粘度 (オリジナルのアスファルトを基準として評価)						
テスト						
粘度等級	AC - 2.5	AC - 5	AC - 10	AC - 20	AC - 30	AC - 40
粘度、60℃ (140° F) P	250± 50	500±1 00	1000± 200	2200± 400	3000± 600	4000± 800
粘度、135℃ (275° F) 、分、cSt	125	175	250	300	350	400
浸透、25℃ (77° F)、	220	140	80	60	50	40
フラッシュポイント、(クリーブランドオープンカップ)、分、℃ (° F)	163 (325)	177 (350)	219 (425)	232 (450)	232 (450)	232 (450)
トリクロロエチレン中での安定性、分、(%)	99	99	99	99	99	99
薄いフィルムでの残基テスト (オープンテスト) 粘度、60℃ (140° F)、 max、P	1250	2500	5000	10000	15000	20000
延性、25℃ (77° F)、5 cm/分、分、 cm	10000	100	75	50	40	25

20

30

40

【発明を実施するための最良の形態】

【 0 0 1 0 】

50

本発明方法の第1工程では、アスファルトは121 (250 °F) ~ 221 (430 °F)、好ましくは140 (284 °F) ~ 160 (320 °F)の温度範囲で加熱される。加熱されたアスファルトは、又、攪拌され、この攪拌は、好ましくは、攪拌を可能とするのに十分な温度で開始する。架橋助剤又は架橋促進剤、又は両方の添加は、任意に、この第1工程中に、又は、便利な様に、好ましくはこの工程で二つの工程で行う事ができる。

いずれの実施態様においても、架橋助剤又は架橋促進剤の添加が一工程で又は二工程で行われる場合は、好ましくは、121 (250 °F) ~ 160 (320 °F)、最も好ましくは145 (293 °F) ~ 160 (320 °F)の範囲の温度で行われる。

次いで、アスファルトへのポリマーの添加が、好ましくは160 (320 °F)以上の温度で開始される。ポリマーの添加が低温で開始される場合は、架橋助剤又は架橋促進剤の添加はポリマーと一緒に同時に行っても良い。ポリマーの添加は、好ましくは200 (392 °F)の最大温度で行われる。従って、ポリマーの添加は、好ましくは、160 (320 °F) ~ 200 (392 °F)の温度範囲で行われる。

【0011】

ポリマーの完全な溶解後に、架橋開始剤が、好ましくは、180 (356 °F) ~ 200 (392 °F)、更に好ましくは180 (356 °F) ~ 190 (374 °F)の温度で添加される。

攪拌は、以下の二つの選択の内の一つの間中、180 (356 °F) ~ 200 (392 °F)、好ましくは190 (374 °F) ~ 200 (392 °F)の温度で維持される。

選択1：攪拌は、架橋開始剤の反応を完結させるのに十分な期間、好ましくは、30 ~ 60分間、更に好ましくは、特に過酸化剤架橋開始剤では約45分間維持される。次いで、この工程は完了となるか、或いは、次の二次選択と共に継続する事ができる。

二次選択：その後の硫黄の添加は、架橋後に、架橋の直後、又は、架橋後90日までの時間で行う事ができる。この実施態様を使用する時は、この時間中、架橋されたアスファルト組成物は、好ましくは、選択1の最後で達成されたその水準の性質を維持する為に貯槽の中に置かれる。得られた混合物は、好ましくは、160 (320 °F) ~ 200 (392 °F)、更に好ましくは160 (320 °F) ~ 180 (356 °F)の温度に加熱される。次いで、硫黄が添加され、攪拌が、この反応を完結するのに十分な時間、好ましくはこの工程を完結する為に、最少45分間維持される。

【0012】

選択2：この実施態様では、攪拌は、20分 ~ 45分、好ましくは25分 ~ 30分、最も好ましくは30分の範囲において、架橋反応を進めさせるのに十分な時間続けられる。この後に、硫黄の添加が行われる。次いで、混合物は、この工程を完結させる為に、180 (356 °F) ~ 200 (392 °F)、好ましくは190 (374 °F) ~ 200 (392 °F)の温度で、反応を完結するのに十分な時間、好ましくは硫黄の添加後最少30分間の攪拌下に維持される。

本発明は、アスファルト組成物よりもポリマー、特にスチレンブロックポリマー部分を持つポリマーに対してより化学的親和力を有する選択的架橋助剤（好ましくは促進剤として作用する）を使用する事によって、アスファルト対全体のアスファルト混合物におけるポリマーの架橋の効率を増加させる。

【0013】

本発明で使用されるポリマーは架橋性であって、一旦架橋されるとアスファルトの性質に改善をもたらす任意の(コ)ポリマーである。ここで使用される「(コ)ポリマー」という用語は、ポリマーがホモポリマー又はコポリマーであり、コポリマーが、ランダム、ブロック、傾斜、ラジアル及びスターコポリマー及びそれらの組合せを含むがこれらに限定されない任意のタイプのコポリマーである事を意味する。好ましい(コ)ポリマーは、スチレンと共役ジエン単位、特に、ポリスチレンブロック及びポリブタジエンブロックを有するものである。更に好ましいポリマーとしては、スチレン - ブタジエンベースのコポ

10

20

30

40

50

リマー、例えば、SBR及びSBS並びにポリブタジエン(BR)それ自身が挙げられるがこれらに限定されない。ラジアルの高分子量SBSの使用が最も好ましい。これらのポリマーは、一般的構造式： $(SB)_n$ （ここで、 $n > 2$ ）で記述する事ができる。重量平均分子量(Mw)は、好ましくは、150,000以上、好ましくは200,000以上、最も好ましくは約240,000である。本発明の内で、Mwに関する「約」という用語は、最も近い10000に四捨五入して測定された或いは報告されたMwを示すものである。ポリマーは、全組成物質量を基準として、0.1~20質量%、好ましくは0.5~15質量%、更に好ましくは1~12質量%の量で使用される。

【0014】

本発明の選択的架橋助剤は、アスファルトそれ自身よりもポリマーに対して大きな親和力を有し且つ架橋効率の増加を与える化合物である。好ましくは、この助剤はポリマーの架橋促進を用意するものである。好ましい架橋助剤は、100（212°F）以上の沸点を有する助剤である。更に好ましくは、この沸点は、架橋反応の極端な加熱条件下で反応混合物を長く滞留させることになる第1工程の低い温度である121（250°F）より低くあってはならない。更に好ましい助剤は、ジマレイミド化合物とシアヌレート化合物から成る群から選ばれる1種以上のものである。最も好ましい助剤は、フェニレンジマレイミド、トリアリルシアヌレート及びイソシアヌレートから成る群から選ばれる1種以上のものである。架橋助剤は、架橋効率を増加させるのに十分な量で、好ましくは、アスファルト混合物中に存在するポリマーの各1質量%当り、0.01~0.3質量%、更に好ましくは0.02~0.025質量%、最も好ましくは0.020質量%の量で使用される。この質量%は、全組成物質量を基準として計算される。例えば、9質量%のポリマーが使用され、ポリマーの1質量%当り0.020%の助剤が使用されたとした場合、全組成物における助剤の割合は $0.020 \times 9 = 0.18\%$ となる。

【0015】

本発明は、架橋助剤と架橋開始剤の組合せを用いる。好ましい架橋開始剤としては、有機過酸化物、硫黄及び硫黄ドナー化合物が挙げられるがこれらに限定されない。

適当な過酸化物タイプの開始剤としては、ジ-(t-ブチル-ペルオキシイソプロピル)-ベンゼン、1,5-ジエチル-2,5-ジ-(t-ブチル-ペルオキシ)-ヘキシン、t-ブチル-クミルペルオキシド、ジクミルペルオキシド、1,5-ジメチル-2,5-ジ-(t-ブチル-ペルオキシ)-ヘキサン、ジ-(2-t-ブチル-ペルオキシプロピル-(2))-ベンゼン、n-ブチル-4,4-ジ-(t-ブチル-ペルオキシ)-バレレート及び1-ジ-(t-ブチル-ペルオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサンが挙げられるがこれらに限定されない。適当な硫黄ドナー化合物としては、4,4-ジチオジモルホリン、チオアセトアミド、チアゾール、スルフェンアミド、ジチオカルバメート、キサンテート及びチウラムが挙げられるがこれらに限定されない。

【0016】

架橋開始剤、特に過酸化物ベースの遊離基架橋剤は、ポリマーの架橋反応を開始する為に使用される。架橋開始剤は、選ばれた特定のポリマーを架橋する為の工業において通常の量で使用される。好ましくは、開始剤は、アスファルト組成物中に存在するポリマーの各1質量%当り、0.02~0.30質量%、更に好ましくは0.022~0.025質量%、最も好ましくは0.025質量%の量で使用される。例えば、9質量%のポリマーがアスファルト組成物中に存在し、ポリマーの1質量%当り0.025質量%の開始剤が使用されたとした場合、全アスファルト組成物を基準として、開始剤の全割合は $0.025 \times 9 = 0.225\%$ となる。

硫黄は、架橋反応を完結するのに十分な量で、アスファルト組成物中に存在するポリマーの各1質量%当り、好ましくは0.01~3.0質量%、更に好ましくは0.012~0.025質量%、最も好ましくは0.013質量%で使用される。例えば、9質量%のポリマーがアスファルト組成物中に存在し、ポリマーの1質量%当り0.013質量%の硫黄が使用されたとした場合、全アスファルト組成物を基準として、硫黄の全割合は $0.013 \times 9 = 0.117\%$ となる。

10

20

30

40

50

【 0 0 1 7 】

助剤（又は促進剤）の作用は、少量の反応性過酸化物遊離基架橋開始剤の使用を可能とする。本発明方法は、好ましくは、高温で反応性であり、分解、劣化に対して更に抵抗性があり貯蔵及び取扱いにおいて安全な過酸化物を使用する。又、硫黄の使用は、架橋方法をアスファルト組成物の二重結合よりもポリマーで生起させることを手助けする助剤の選択効果により、この方法においては一層効果的である。

本発明方法では、成分の添加順序は特に制限されない。材料の取扱いの観点から、アスファルト組成物に対して助剤、開始剤及びポリマーを添加する事が好ましいが、1種以上のポリマー、助剤及び開始剤を予備混合し、次いで、それをアスファルト組成物に添加する事も可能である。好ましい実施態様では、アスファルトは121（250°F）～221（430°F）の所望の温度まで加熱され、次いで、架橋性ポリマーの添加が行われる。次いで、助剤が、160（320°F）以下の温度でこの混合物に添加される。次いで、温度は約182（360°F）まで上昇され、次いで、開始剤の添加が行われる。次いで、温度は182（360°F）～210（410°F）の範囲で維持されながら、混合物が攪拌される。この攪拌は、通常的手段、例えば、攪拌機又はパドル、邪魔板付き回転反応器等で行う事ができる。攪拌は、架橋反応が起こるまで、好ましくは15～100分、更に好ましくは30～75分、最も好ましくは約45分続けられる。

【 0 0 1 8 】

更なる実施態様では、助剤は、ポリマーの添加前に、そして、所望ならば、アスファルト組成物の加熱前にアスファルトに存在する事ができる。次いで、ポリマーは、開始剤と一緒に、好ましくは、温度が約182（360°F）に達した後に添加される。次いで、混合物は上記の様に攪拌される。

更なる実施態様においては、過酸化物タイプの開始剤と硫黄又は硫黄ドナー化合物の両方が使用される。特に、過酸化物タイプの開始剤を使用する架橋反応に従えば、得られる混合物は、更に、添加された硫黄又は硫黄ドナー化合物と反応する事ができる。この実施態様を使用すれば、反応は、更に、信頼性、再現性（実行の一貫性）において改善され、アスファルトゲルを形成する傾向を減少させる。

【 0 0 1 9 】

本発明方法で製造される生成物は、

a) アスファルト又はアスファルトセメント組成物（本発明の明細書内では、「アスファルト」という用語は、アスファルト組成物、即ち、ニートアスファルト、及びアスファルトセメント組成物、即ち、道路で利用できる状態にあるアスファルト+添加剤を含めて使用される）、

b) 架橋ポリマー（ここで、この架橋ポリマーは、架橋助剤、好ましくは、ジマレイミド化合物及びシアヌレート化合物から選ばれる架橋助剤の残基を含み、更に、架橋開始剤の1種以上の残基を含んでいる）

を含む架橋アスファルト組成物である。

好ましくは、この生成物は、

a) 85～98質量%のアスファルト組成物、

b) 1～12質量%の架橋性ポリマー、

c) 0.02～0.25質量%のN,N-m-フェニレンジマレイミド又は0.01～0.30質量%のトリアリルシアヌレート、

d) 遊離基開始剤（高温タイプ）、例えば、ジ(2-t-ブチル-ペルオキシイソプロピル)ベンゼン、又は、0.02～3質量%の元素硫黄又は硫黄ドナー、を含む。

【 0 0 2 0 】

本発明方法は、より信頼性があり、濃度感応性が低く、更に再現性のある、ポリマー、特に、ユーロブレンSOL T161B、今はT161Bとして報告されるSBSの高分子量ラジアルポリマー含有アスファルト組成物の架橋方法を提供するものである。

本発明方法は、より信頼性があるばかりでなく、通常の硫黄だけの架橋を使用するより

10

20

30

40

50

も良好な全体の最終の性質と機能を伴う最終の性質において同じか更に良好な結果を作り出すのでこのタイプの系にとって良好な架橋方法である。

本発明を一般的に記述したが、更なる理解は、例示のみの目的であって、特に特定されない限り限定を意図するものではない、ここに用意されたいくつかの特定の実施例の参照によって得る事ができる。

【実施例】

【0021】

本発明の生成物並びに方法で得られた顕著な改善の幾つかを示す為に、以下の実験が行われた。

a) 高温変形抵抗 (Paar Physical Rheometer DSR 4000 SN329231で行われる内部エニケム法)、ねじれで動作し、平行板形状を採用する。このテストは、一定の荷重 (500 Pa) でサンプルを変形させ、得られた変形を40 (104 °F) で240秒後まで続ける事から成る。

b) 高温変形後の回復 (a) で述べた変形工程後に、荷重は除去され、材料は回復する。この回復が240秒後に測定される)

c) 低温弾性率 (a) と同じ方法であるが、5 (41 °F) で)

d) 低温変形後の回復 (b) と同じ方法であるが、5 (41 °F) で)

e) 異なる温度におけるブルックフィールド粘度 (ASTM D4402 - 87)

f) 軟化点 (ASTM 36 - 86)

g) 円錐貫入 (ASTM D - 5 - 86)

h) 貯蔵安定性 ("Tuben test", 180 で72時間)

【0022】

このテストは次の一定条件下で行われた: 9%のポリマー濃度、SBSポリマー (T161B、ラジアル構造、スチレン30%、240,000ダルトン分子量)、同じAC20アスファルトのロット。

アスファルト組成物は、次の架橋開始剤と架橋助剤を、記述された量で使用して調製された。

1) 架橋剤無し。「対照」とされるサンプル。T161Bを直接添加。

アスファルトAC-20 (455 g) を160 まで加熱し、45 g のT161Bをアスファルトに直接添加した。180 ~ 200 の温度で45分間攪拌しながら加熱した。

2) 各ポリマーパーセント当り0.014%の硫黄を添加。「硫黄」とされるサンプル。これは、この方法が前述の不都合により商業規模では実行不可能であるけれども参考として使用される第2の対照である。

アスファルトAC-20 (455 g) を160 まで加熱し、45 g のT161Bをアスファルトに直接添加した。180 ~ 200 の温度で45分間攪拌しながら加熱した。ポリマーの溶解を完結後、0.63 g の硫黄が190 で添加された。得られた混合物を、45分間、180 ~ 200 の温度で攪拌下に維持して硫黄反応を完結させた。

3) 各ポリマーパーセント当り0.014%の過酸化物を添加。「過酸化物」とされるサンプル。使用された過酸化物は、全ての場合でPerkadoxタイプ14-40B-pd (ジ(t-ブチル-ペルオキシイソプロピル)ベンゼン) が使用された。サンプルは上述の手順を使用して調製された。

【0023】

4) 0.014%の過酸化物と0.014%の助剤の添加。「過酸化物+助剤」とされるサンプル。この場合に使用された助剤はPerkalink 300 (トリアリルシアヌレート) であった。サンプルは上述の手順を使用して調製された。

5) 0.014%の過酸化物と0.014%の第2助剤の添加。「過酸化物+第2助剤」とされるサンプル。使用された助剤は、HVA-2 (N, N-m-フェニレンジマレイミド) であった。サンプルは上述の手順を使用して調製された。

6) 0.028%の過酸化物と0.028%の助剤の添加。「ダブル過酸化物+助剤」と

10

20

30

40

50

されるサンプル。過酸化物和助剤は、４）の場合と同じであった。この実験は、濃度に対するこの方法の感応性が、架橋開始剤と助剤で変化する事を示すものである。サンプルは上述の手順を使用して調製された。

【 0 0 2 4 】

理想的には、高温での小さな変形、高温及び低温の両方における高い回復及び低温での弾性の維持の最善のバランスを有する材料が望まれるので、評価されるべき最初の性質は、

- a) 高温変形抵抗、
- b) 高温変形後の回復
- c) 低温弾性率
- d) 低温変形後の回復

であった。

得られた結果は表 1 に報告される。

【 0 0 2 5 】

表 1

		対照	硫黄	過酸化物	過酸化物 ＋助剤	過酸化物 ＋第 2 助 剤	ダブル過 酸化物＋ 助剤
高温変形	%	2 4	1 7 . 5	1 6 . 5	1 6 . 5	1 4	1 8
高温回復	%	5 0	7 1	5 8	7 0	5 0	6 7
低温変形	%	0 . 1 1	0 . 1 0	0 . 1 4	0 . 1 1	0 . 0 9	0 . 1 3
低温回復	%	5 6	5 4	6 4	6 7	5 9	7 0

そのカラムの特定の性質についてのそれらの性能の順に列挙されたそれぞれのサンプルについて、同様の結果が以下の表 2 に示される。

【 0 0 2 6 】

表 2

順位	高温変形抵抗	高温回復	低温弾性率	低温回復
1	過酸化物＋第 2 助剤： 1 4 %	硫黄： 7 1 %	過酸化物： 0 . 1 4 %	ダブル過酸化物＋助剤： 7 0 %
2	過酸化物＋助剤、過酸化物： 1 6 . 5 %	過酸化物＋助剤： 7 0 %	ダブル過酸化物＋助剤： 0 . 1 3 %	過酸化物＋助剤： 6 7 %
3		ダブル過酸化物＋助剤： 6 7 %	対照、過酸化物＋助剤： 0 . 1 1 %	過酸化物： 6 4 %
4	硫黄： 1 7 . 5 %	過酸化物： 5 8 %		過酸化物＋第 2 助剤： 5 9 %
5	ダブル過酸化物＋助剤： 1 8 %	対照、過酸化物＋第 2 助剤： 5 0 %	硫黄： 0 . 1 0 %	対照： 5 6 %
6	対照： 2 4 %		過酸化物＋第 2 助剤： 0 . 0 9 %	硫黄： 5 4 %

【 0 0 2 7 】

評価されたその他の性質は表 3 に纏められる。

10

20

30

40

50

10

表 3 - 得られた結果の総括表

		対照	硫黄	過酸化 物	過酸化 物+助 剤	過酸化 物+第 2助剤	ダブル過 酸化物+ 助剤
軟化点	℃	102	107	107	107	100	107
貫入 (25℃)	d m m	36	36	46	42	35	42
ブルックフィー ルド粘度@							
135℃	c P	9500	20000	16100	16700	14800	19500
160℃	c P	1950	4300	2980	3000	2870	3300
180℃	c P	1040	1850	1430	1480	1380	1500
190℃	c P	825	1400	1020	1060	1020	1040
200℃	c P	650	1120	775	850	775	800

20

【0028】

1) 異なる温度でのブルックフィールド粘度

135 (275°F) の低温では、ニートアスファルト AC20 の粘度は 410 c p s であり、9% の T161B のポリマー変性アスファルト (同じ AC20) の粘度は 9500 c p s である。これらの粘度は、このタイプのブレンドの一般的なものである。

30

硫黄架橋後の粘度は 20000 c p s まで上昇した。上記の異なる過酸化物の実施態様を使用する粘度範囲は 14800 ~ 19500 c p s であった。9500 からこれらの値への粘度の増加は、化学的架橋プロセスが起きた事の証拠である。

160 (320°F) での粘度データは、三つの異なる水準にある。第1は、最も低い水準の、直接混合に対するものである (本質的に架橋を含まない)。第2の水準は、過酸化物架橋剤を使用する組成物に対するものである。第3及び最も高い粘度水準は硫黄架橋剤を使用する組成物に対するものであった。第2水準の組成物 (過酸化物架橋) は、平均して第1組成物 (架橋されていない) よりも凡そ 67% 高く、平均で第3組成物 (硫黄架橋) よりも凡そ 30% 低い事が分かった。これは、過酸化物架橋組成物の架橋密度が硫黄架橋組成物の架橋密度よりも低いことを示すものである。

40

【0029】

200 (392°F) では、又三つの粘度水準が存在する。第2水準 (過酸化物架橋組成物) は、直接混合組成物 (非架橋) よりも平均で 20% 高く、硫黄架橋組成物よりも平均で 31% 低かった。

これらの高温及びそれ以上では、ポリマー変性アスファルトは、等粘度水平域に近いものを有する。データは、過酸化物架橋組成物が硫黄架橋組成物よりも低い架橋密度を有するが、直接混合又は非架橋組成物よりもより複雑な化学結合を有する事を支持するものである。

50

【 0 0 3 0 】

2) 軟化点

T 1 6 1 Bでの硫黄の使用は、アスファルトタイプ A C 2 0での9%のT 1 6 1 Bの直接添加によって、最初の1 0 2 (2 1 6 ° F)から5 (9 ° F)まで改善された。過酸化物助剤の使用は、過酸化物 + 第2助剤 (H V A - 2) の場合 (軟化点はオリジナル (対照) よりも2 低かった) を除いて硫黄と同じ割合で軟化点を改善した。

3) 2 5 (7 7 ° F)での円錐貫入

硫黄助剤は貫入には効果を持たなかったが、過酸化物助剤は貫入値を、直接T 1 6 1 B添加で得られた3 5 d m mから、3 5 ~ 4 5 d m mの値まで増加した。

4) 貯蔵安定性

貯蔵安定性は、4 0 で、5 0 0 P a / 9 %ポリマーでのクリープテストを使用して決められる相分離を測定する事によって決められた。得られた相分離は図1で示される。図において、特定の試料に対してトップとボトムに標識化されたサンプル間の差が大きい程、最も悪い相分離を表す。図から明らかな様に、本発明のポリマー変性アスファルト組成物 (過酸化物架橋を使用) の安定性は極めて良好で、対照サンプルよりも著しく良好である。

【 0 0 3 1 】

5) S H R Pテストについての効果

硫黄架橋助剤及び過酸化物助剤は、オリジナルのS H R P (Superior Highway Research Program)テスト及びR T F O (Rolling Thin Film Oven)については顕著な効果を持たない。両方の架橋方法は、加圧老化容器動的剪断レオメーター (pressure aging vessel dynamic shear rheometer (PAVDSR)) の結果において中程度の低温衝撃を与えた。

この改善は、通常、直接添加が低温の漸次変化には合格しないブレンドビームレオメーター (blending beam rheometer) の結果においては実際に重要である。

明らかに、本発明の更なる変更及び変化は上記の教示に照らして可能である。従って、添付の特許請求の範囲内で、本発明はここで特に開示された以外の方法で実施されても良い。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 3 2 】

【 図 1 】 従来のアスファルト組成物と比較して、本発明のサンプルについて行ったクリープテストの結果を示すグラフで、本発明組成物の改善された貯蔵安定性を示すものである。

。

10

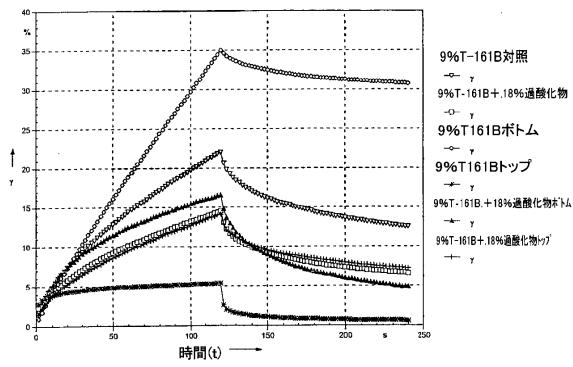
20

30

【図 1】

Fig.1

クリープテスト/40°C、500Pa/9%ポリマー
 190°C、48時間でオープン中で養生後の相分離グラフ



フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

C 0 8 L 9/00 (2006.01)

C 0 8 L 9/00

C 0 8 L 53/02 (2006.01)

C 0 8 L 53/02

C 0 8 J 3/24 (2006.01)

C 0 8 J 3/24

Z

(74)代理人 100093300

弁理士 浅井 賢治

(74)代理人 100114007

弁理士 平山 孝二

(72)発明者 ラチェッド マイゼイズ シズネロズ

アメリカ合衆国 テキサス州 7 7 0 5 8 ヒューストン キングス ピーケー イン 5 1 2
1 7 8 1 5

(72)発明者 マツォーネ エドワード

アメリカ合衆国 テキサス州 7 7 5 3 9 ディックソン ウィンディング ブルック ドライヴ
5 4 0 0

(72)発明者 キャバリエール マリア グラッツィア

イタリア イ - 2 0 0 9 7 サン ドナート ミラネーゼ ピアッツァ ボルドリーニ 1

審査官 村上 騎見高

(56)参考文献 特開 2 0 0 0 - 2 3 9 4 5 0 (J P , A)

特開平 0 7 - 1 2 6 4 4 3 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

IPC C08L 1/00-101/16

E01C 1/00- 23/24