

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03805095.1

[51] Int. Cl.

C08L 95/00 (2006.01)

C08K 5/00 (2006.01)

C08K 3/00 (2006.01)

[45] 授权公告日 2009 年 6 月 3 日

[11] 授权公告号 CN 100494285C

[22] 申请日 2003.2.11 [21] 申请号 03805095.1
[30] 优先权

[32] 2002.3.8 [33] US [31] 10/092,629

[86] 国际申请 PCT/EP2003/001394 2003.2.11

[87] 国际公布 WO2003/076517 英 2003.9.18

[85] 进入国家阶段日期 2004.9.2

[73] 专利权人 波利玛利欧洲股份公司

地址 意大利布林迪西

[72] 发明人 M·C·拉驰德 E·玛佐尼

M·G·卡瓦利尔

[56] 参考文献

WO9847966A 1998.10.29

CN1287133A 2001.3.14

WO9845372A 1998.10.15

US6057390A 2000.5.2

US5221703A 1993.6.22

审查员 褚战星

[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 宁家成

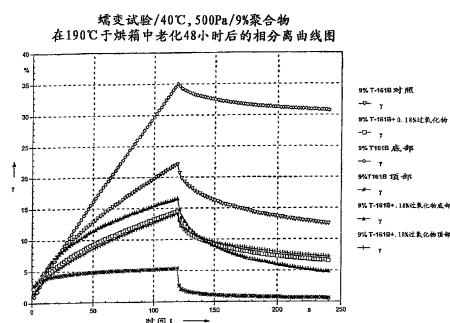
权利要求书 2 页 说明书 15 页 附图 1 页

[54] 发明名称

交联沥青组合物的方法和由其得到的产品

[57] 摘要

本发明提供了一种交联聚合物改性沥青组合物的方法，该方法使用交联引发剂、助剂和可交联的聚合物的组合，以提供一种更可靠且更加可再现的方法，并且该方法能够提供组合性能优于常规硫交联组合物的产物。



1. 一种制备交联的沥青组合物的方法，该方法包括：

-在 a)可交联的聚合物和 b)交联助剂存在下，在 250°F-430°F 的第一温度下加热沥青组合物；

-在大于 360°F 的第二温度下添加交联引发剂；和

-在 360-410°F 的温度下搅动得到的混合物，持续一段足以完成交联的时间，

其中所述交联助剂是沸点大于 212°F 的化合物，且选自二马来酰亚胺化合物和氰尿酸酯化合物，并且

其中所述交联引发剂选自有机过氧化物，

其中所述可交联的聚合物选自含苯乙烯单元和/或丁二烯单元的均聚物和共聚物。

2. 权利要求 1 所述的方法，其中所述可交联的聚合物选自含聚苯乙烯嵌段和/或聚丁二烯嵌段的聚合物。

3. 权利要求 2 所述的方法，其中所述可交联的聚合物选自丁苯橡胶、苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物和丁二烯橡胶。

4. 权利要求 3 所述的方法，其中所述可交联的聚合物是苯乙烯-丁二烯嵌段高分子量放射状聚合物。

5. 权利要求 1 所述的方法，其中所述交联助剂选自亚苯基二马来酰亚胺、三烯丙基氰尿酸酯和异氰尿酸酯。

6. 权利要求 1 所述的方法，其中所述交联引发剂选自：二(叔丁基过氧异丙基)苯、1,5-二乙基-2,5-二(叔丁基过氧)己炔、叔丁基枯基过氧化物、二枯基过氧化物、1,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧)己烷、二(2-叔丁基过氧丙基-(2))苯和 4,4-二(叔丁基过氧)-戊酸正丁酯。

7. 一种交联的沥青组合物，包含：

a) 沥青组合物；和

b) 交联的聚合物，包含具有一种或多种交联键的聚合物，所述交联

键含有一种或多种源自交联助剂的残基，还含有一种或多种源自交联引发剂的残基，

其中所述交联助剂是沸点大于 212°F 的化合物，且选自二马来酰亚胺化合物和氰尿酸酯化合物，并且

其中所述交联引发剂选自有机过氧化物，

其中所述聚合物选自含苯乙烯单元和/或丁二烯单元的均聚物和共聚物。

8. 权利要求 7 所述的组合物，其中所述聚合物选自含聚苯乙烯嵌段和/或聚丁二烯嵌段的聚合物。

9. 权利要求 8 所述的组合物，其中所述聚合物选自丁苯橡胶、苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物和丁二烯橡胶。

10. 权利要求 9 所述的组合物，其中所述可交联的聚合物是苯乙烯-丁二烯嵌段高分子量放射状聚合物。

11. 权利要求 7 所述的组合物，其中所述交联助剂选自亚苯基二马来酰亚胺、三烯丙基氰尿酸酯和异氰尿酸酯。

12. 权利要求 7 所述的组合物，其中所述交联引发剂选自：二(叔丁基过氧异丙基)苯、1,5-二乙基-2,5-二(叔丁基过氧)己炔、叔丁基枯基过氧化物、二枯基过氧化物、1,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧)己烷、二(2-叔丁基过氧丙基-(2))苯和 4,4-二(叔丁基过氧)-戊酸正丁酯。

交联沥青组合物的方法和由其得到的产品

发明背景

发明领域

本发明涉及交联沥青组合物的方法和由其得到的改善的交联产品。

背景技术

在工业上,硫作为交联沥青混合物中 SBR(苯乙烯-丁二烯橡胶)和 SBS(苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物)的试剂的应用和源于这种方法的技术优点是众所周知的。主要优点是:

a) 聚合物稳定性。

两个聚合物家族都提供了改善的聚合物稳定性,从而非常有效地防止了沥青-聚合物的相分离。

b) 混合物物理性能方面的改善。

用 SBR 得到的弱物理性能通过硫交联得到极大改善。在沥青生产中使用非交联的 SBS,可直接提供中等至强的物理性能。但是,即便是在这种特例中,使用硫交联也能对物理性能(特别是软化点和针入度)提供小至中等的改善。

c) 低温性能。

使用交联剂改善了沥青的低温性能,使得沥青在此条件下更具有弹性。得到的沥青在低温时更软、更易于变形,且更易于从外加应力下回复。同时,在高温时,沥青不会更软,能提供更好的耐变形性和更易于回复。

硫已经广泛地在 SBR 和低分子量线性 SBS 中用作交联剂,但是,它受限于高分子量放射状 SBS。使用硫作为放射状高分子量 SBS 交联剂的这种限制,主要是由于下述原因:

-高含量硫添加是不允许的。该工艺对于硫浓度是非常敏感的。每个聚合物百分数添加超过 0.025%，就会产生具有极坏后果的凝胶，使得该工艺非常易于受到硫添加错误的不良影响。

-约 0.014-0.024%的硫的中等添加量会产生不可预见的结果。由于在此浓度范围内的这种不可预见性，使用相同浓度的硫有时允许工艺良好地运转，但在其它时候，聚合物会进行过度交联并产生凝胶，这样在此中等范围内，当浓度较高时就提高了危险，但当浓度较低时也不能消除危险。

-每个聚合物百分数约 0.013%或更低硫的低硫浓度同样也是不可预见的，对于给定的百分数，有时能产生良好的结果，但在其它时候根本就不反应。

所有这些变化不可预见地发生，即使原料质量和工艺条件保持恒定。当硫用于放射状高分子量 SBS 时，这种变化据信首要地与硫交联工艺缺乏固有的可重复性有关。

为了避免这些缺点，某些生产者采用 0.009%的硫或更低的非常低的添加量，并使聚合物改性沥青在高温下储藏 3 天以上。尽管这种方法避免了过度交联，即最糟的结果，但是它仍然在得到的产物方面具有高度的可变性。低至 0.009%/聚合物的低的硫添加量和进一步高温储藏多达三天，可以降低过度交联的危险，但是仍然给出了可变的結果。

发明概述

因此，本发明的一个目的是提供一种交联聚合物改性沥青组合物的方法，该方法给出了改善的方法可靠性和改善的再现性。

本发明的另一个目的是提供一种交联聚合物改性沥青组合物的方法，它更易于控制且它能提供一种具有相似于或好于常规硫交联的沥青组合物的组合性能的产品。

本发明另一个目的是提供一种交联的聚合物改性沥青组合物，它能够容易地制得并具有相当于或甚至好于常规的硫交联的沥青组合物的性

能。

本发明的这些及其它目的，已经通过发现一种交联的沥青组合物的制备方法和由其得到的交联的沥青组合物而实现，所述方法包括：

- 在 a) 可交联的聚合物和 b) 交联助剂存在下，在 250°F(121°C)-430°F(221°C)的第一温度加热沥青组合物；

-在 360°F(182°C)-430°F(221°C)的温度下添加交联引发剂；和

-在 360°F(182°C)-410°F(210°C)温度下搅动得到的混合物，持续一段足以完成交联的时间。

附图简要说明

参考以下的详细说明并结合附图，将可以更全面地理解本发明及其许多伴随的优点，其中：

图 1 是显示本发明样品和对比的常规沥青组合物的蠕变试验结果的示意图，显示了本发明组合物的改善的储藏稳定性。

发明详述

本发明涉及一种改善聚合物改性沥青的性能的方法和由其得到的交联的沥青组合物，该方法包括：

- 在 a) 可交联的聚合物和 b) 交联助剂存在下，在 250°F(121°C)-430°F(221°C)的第一温度加热沥青组合物；

-在 360°F(182°C)-430°F(221°C)的温度下添加交联引发剂；和

-在 360°F(182°C)-410°F(210°C)温度下搅动得到的混合物，持续一段足以完成交联的时间。

本发明还涉及一种最终产品，它具有：

1. 较好的高温(高于 68°F(20°C)的温度)性能，通过较高的软化点、较高的耐变形性和较高的应力下回复性表示
2. 较好的低温(32°F(0°C)和更低)性能，通过较高的柔韧性、较高的变形性和较高的回复性表示。

3. 较好的稳定性,通过在常温和高温(270°F(132°C)和更高)储藏过程中最终沥青混合物中较低的聚合物相分离表示。

当在含有可交联的聚合物,例如 SBR、SBS 及其它具有硫化能力的聚合物的沥青混合物中使用交联剂如有机过氧化物自由基引发剂、硫或硫供体时,本发明方法能够改善交联工艺的效率。在本发明上下文中,使用的术语“硫”包括单质硫和充当硫供体的化合物。可以使用任意类型的沥青组合物,只要它是可交联的。优选的沥青组合物包括但不限于沥青 AC2.5 至 AC 40 和沥青软化油,其中 AC20 是最优选的。

代表性的沥青组合物详述在下表之中:

	在 140°F(60°C)分级的沥青膏规格粘度					
	(基于原始沥青进行分级)					
试验						
粘度级别	AC-2.5	AC-5	AC-10	AC-20	AC-30	AC-40
粘度, 140°F(60°C) P	250+-50	500+-100	1000+-200	2200+-400	3000+-600	4000+-800
粘度, 275°F(135°C), min, cSt	125	175	250	300	350	400
针入度, 77°F(25°C), 100 5 min g, s,	220	140	80	60	50	40
闪点, (克利夫兰开杯), min, °F (°C)	325(163)	350(177)	425(219)	450(232)	450(232)	450(232)
在三氯乙烯中溶解度, min, 百分数	99	99	99	99	99	99
从薄膜烘箱试验得到的残 余物的测试	1250	2500	5000	10000	15000	20000
粘度, 140°F						
(60° C), 最大, P						
延展性, 77°F(25°C), 5 cm/min, min, cm	10000	100	75	50	40	25

在本发明方法第一步，在 250°F(121°C)-430°F(221°C)的温度下，优选在 284°F(140°C)-320°F(160°C)的温度下加热沥青。还搅动所述加热的组合物，搅动优选在足以允许进行搅动的温度下开始。交联助剂或交联促进剂，或交联助剂和交联促进剂的添加，根据方便，任选地可在此第一步或步骤二中进行，优选是在此步骤中进行。

在一种实施方案中，如果交联助剂或交联促进剂的添加是在步骤一或步骤二中进行的，则它优选在 250°F(121°C)-320°F(160°C)的温度下进行，最优选在 293°F(145°C)-320°F(160°C)的温度下进行。

接着开始向沥青中添加聚合物，优选在 320°F(160°C)或更高的温度下进行。如果在较低温度下开始添加聚合物，则交联助剂或交联促进剂的添加可与聚合物同时进行。聚合物添加的最大温度优选为 392°F(200°C)。因此，聚合物添加优选在 320°F(160°C)-392°F(200°C) 的温度范围内进行。

在聚合物完全溶解之后，优选在 356°F(180°C)-392°F(200°C)的温度下，更优选在 356°F(180°C)-374°F(190°C)的温度下添加交联引发剂。

在按照下述二种选项之一的过程中，在 356°F(180°C)-392°F(200°C)的温度，优选在 374°F(190°C)-392°F(200°C)的温度维持搅动：

选项一：搅动维持足以完成交联引发剂的反应的时间，优选 30-60 分钟，更优选约 45 分钟，特别是对于过氧化物交联引发剂来说。然后结束该工艺，或者可继续进行下述子选项一。

子选项一：在交联之后可进行随后的硫添加，既可在交联后立即进行，也可在交联后最长达 90 天的时间进行。当采用这种实施方案时，在该时间内，交联的沥青组合物优选是储藏放置，以将性能维持在选项一结束时所达到的相同水平。得到的混合物优选加热到 320°F(160°C)-392°F(200°C)的温度，更优选 320°F(160°C)-356°F(180°C)的温度。然后加入硫，并保持搅动足以完成反应的时间，优选最少 45 分钟，以完成该工艺。

选项二：在这种备选实施方案中，搅动维持足以使交联反应进行的

时间, 时间范围为 20-45 分钟, 优选为 25-30 分钟, 最优选为 30 分钟。此后, 进行硫添加步骤。在添加硫之后, 在 356°F(180°C)-392°F(200°C) 的温度下, 优选在 374°F(190°C)-392°F(200°C) 的温度下, 将混合物在搅动下维持足以完成反应的时间, 优选最少 30 分钟, 以完成该工艺。

本发明使用一种选择性的交联助剂(它优选起到促进剂的作用), 它对聚合物特别是苯乙烯嵌段聚合物部分比对沥青成分具有更大的化学亲和力, 从而提高了沥青中聚合物相对整个沥青混合物的交联效率。

用于本发明的聚合物是可交联的且一旦被交联能够改善沥青性能的任意(共)聚合物。在本文中所用的术语“(共)聚合物”表示可以是均聚物或共聚物的聚合物, 所述共聚物为任意类型的共聚物, 包括但不限于无规、嵌段、梯度、放射状和星形共聚物, 及其组合。优选的(共)聚合物是具有苯乙烯和共轭二烯单元的那些共聚物, 特别是具有聚苯乙烯和聚丁二烯嵌段的共聚物。更优选的聚合物包括但不限于苯乙烯-丁二烯基共聚物如 SBR 和 SBS, 及聚丁二烯(BR)本身。最优选使用放射状高分子量 SBS。这些聚合物可采用通式结构(SB) n 表示, 其中 $n > 2$ 。重均分子量 M_w 优选为 150000 或更大, 更优选为 200000 或更大, 最优选约 240000。在本发明中, 针对 M_w 使用术语“约”表示四舍五入成最接近的 10000 的测量或报导的 M_w 值。基于总组合物重量, 聚合物的用量为 0.1-20wt%, 优选为 0.5-15wt%, 更优选为 1-12wt%。

本发明的选择性交联助剂可以是任何对聚合物比对沥青本身具有更大亲和力并提供增加的交联效率的化合物。优选地, 该助剂能够促进聚合物的交联。优选的交联助剂是那些沸点大于 212°F(100°C)的助剂。更优选地, 该沸点应该不低于 250°F(121°C), 第一步骤的较低温度允许它们在交联反应的极端加热条件下在反应混合物中停留更长时间。更优选的助剂是选自二马来酰亚胺化合物和氰尿酸酯化合物的一种或多种物质。最优选的助剂为选自亚苯基二马来酰亚胺、三烯丙基氰尿酸酯和异氰尿酸酯的一种或多种物质。交联助剂的用量应足以提高交联效率, 相对沥青混合物中存在的每 1wt% 聚合物来说, 该用量优选为 0.01-0.3wt%,

更优选为 0.02-0.025wt%，最优选为 0.020wt%，其中重量百分数是以总组合物重量为基准计算得到的。例如，如果使用 9wt% 的聚合物，并每 1wt% 聚合物选用 0.020% 的助剂，则在总组合物中助剂的总百分数将是 $0.020 \times 9 = 0.18\%$ 。

本发明使用交联助剂和交联引发剂的组合。优选的交联引发剂包括但不限于有机过氧化物、硫和硫供体化合物。

合适的过氧化物类引发剂包括但不限于二(2-叔丁基过氧异丙基)苯、1,5-二乙基-2,5-二(叔丁基过氧)己炔、叔丁基枯基过氧化物、二枯基过氧化物、1,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧)己烷、二(2-叔丁基过氧丙基)-(2))苯、4,4-二(叔丁基过氧)-戊酸正丁酯和 1-二(叔丁基过氧)-3,3,5-三甲基环己烷。合适的硫供体化合物包括但不限于 4,4'-二硫代联吗啉、硫代乙酰胺、噻唑、亚磺酰胺、二硫代氨基甲酸酯、黄原酸酯和秋兰姆。

交联引发剂，特别是过氧化物基自由基交联剂，用来引发聚合物的交联反应。交联引发剂以工业上用来交联选取的特定聚合物的常规量来使用。优选地，相对于沥青组合物中存在的每 1wt% 聚合物，引发剂的用量为 0.02-0.30wt%，更优选为 0.022-0.025wt%，最优选为 0.025wt%。例如，如果沥青组合物中存在 9wt% 的聚合物，并且每 1wt% 聚合物选用 0.025 wt % 的助剂，则引发剂总百分数将是 $0.025 \times 9 = 0.225\%$ ，以总沥青组合物为基准。

硫以足以完成交联反应的数量使用，相对于沥青组合物中存在的每 1wt% 聚合物，其用量优选为 0.01-3.0wt%，更优选为 0.012-0.025wt%，最优选为 0.013wt%。例如，如果沥青组合物中存在 9wt% 的聚合物，并且每 1wt% 聚合物选用 0.013 wt % 的硫，则硫的总百分数将是 $0.013 \times 9 = 0.117 \text{ wt } \%$ ，以总沥青混合物为基准。

助剂(或促进剂)的作用可允许使用更少的活性过氧化物自由基交联引发剂。本发明方法优选使用这样的过氧化物，它们在升高的温度下具有反应活性，更难于分解、降解，且储藏和操作更安全。由于助剂的选择性作用，即，使交联在聚合物中发生而不是在沥青组分的双键上发生，

在这种方法过程中使用硫也是更有效的。

在本发明方法中，对各种成分添加的顺序没有特别的限制。从材料操作方面考虑，优选将助剂、引发剂和聚合物添加到沥青组合物中，尽管预混合聚合物、助剂和引发剂中的一种或多种，然后将沥青组合物添加到其中也是可行的。在一个优选的实施方案中，先将沥青升高到 250°F (121°C)-430°F (221°C) 的希望的温度，之后添加可交联的聚合物。然后在 320°F (160°C) 或更低的温度下将助剂添加到该混合物中。接着将温度提高到约 360°F (182°C)，之后添加引发剂。将温度维持在 360°F (182°C)-410°F (210°C) 的范围内，同时对混合物进行搅动。该搅动可采用任意常规装置进行，例如搅拌器或桨、带有挡板的旋转反应器等。一直进行搅动，直到交联反应发生为止，优选 15-100 分钟，更优选 30-75 分钟，最优选约 45 分钟。

在另一种实施方案中，在添加聚合物之前，并且如果需要，在加热沥青组合物之前，所述助剂可存在于沥青之中。接着添加聚合物以及引发剂，优选在温度达到约 360°F (182°C) 之后进行添加。然后如上所述对混合物进行搅动。

在又一种实施方案中，过氧化物类引发剂和硫或硫供体化合物两种都使用。特别地，在使用过氧化物类引发剂进行交联反应之后，还使得到的混合物与添加的硫或硫供体进行反应。使用这种实施方案，反应可在可靠性、再现性(性能的一致性)方面得到进一步改善，并能降低形成沥青凝胶的倾向。

由本发明方法制得的产物是一种交联的沥青组合物，它含有：

a) 沥青或沥青膏组合物(在本发明上下文中，术语“沥青”意图包括沥青组合物即单纯沥青，和沥青膏组合物即沥青加适合公路使用的添加剂)，

b) 交联的聚合物，其中交联键含有源自交联助剂，优选选自二马来酰亚胺化合物和氰尿酸酯化合物的残基，还含有一种或多种源自交联引发剂的残基。

优选地, 该产物含有:

- a) 85-98wt% 沥青组合物
- b) 1-12wt% 可交联的聚合物
- c) 0.02-0.25 N,N'-间亚苯基二马来酰亚胺或 0.01-0.30wt% 氰尿酸三烯丙酯
- d) 自由基引发剂(高温类)如二(2-叔丁基过氧异丙基)苯或 0.02-3wt% 单质硫或硫供体。

本发明方法为含聚合物的沥青组合物, 特别是含 SBS 高分子量放射状聚合物如 Europrene SOL T161B(从现在开始记作 T161B)的沥青组合物提供一种更可靠、更小浓度敏感性、更加可再现的交联方法。

本发明方法对于这类体系是一种更好的交联方法, 不仅因为它更可靠, 还因为它比仅使用常规硫交联来说能够获得相似的或更好的最终性能结果, 具有更好的总体最终特性和性能。

在概括说明本发明之后, 通过参考某些特定实施例, 可对本发明获得进一步的理解, 这些实施例仅是为举例说明的目的而提供的, 不能理解为限制性的, 除非另外指出。

实施例

为了显示本发明产品和方法获得的一些显著改进, 进行下述实验:

a) 高温耐变形性(Internal EniChem 法, 在 Paar Physica Rheometer DSR 4000 SN329231 上进行, 转矩做功并采用平行平板几何结构。试验包括采用恒定负荷(500 Pa)使样品变形和在 104°F(40°C)下 240 秒后观察产生的变形)

b) 高温变形后的回复(在 a)中描述的变形步骤之后, 除去负荷, 使材料回复。该回复是在 240 秒后测量的)

c) 低温弹性(与 A 相同的方法, 但是在 41°F(5°C)进行)

d) 低温变形后的回复(与 b)相同的方法, 但是在 41°F(5°C)进行)

e) 不同温度的布鲁克菲尔德粘度(ASTM D4402-87)

f) 软化点(ASTM 36-86)

g) 针入度(ASTM D-5-86)

h) 储藏稳定性(“Tuben 试验”, 在 180°C 储藏 72 小时)。

这些试验是在下述恒定条件下进行的: 9% 聚合物浓度, SBS 聚合物 (T161B, 放射状结构, 30% 苯乙烯, 240000 道尔顿分子量); 同一批 AC20 沥青。

沥青组合物是使用下述交联引发剂和助剂以所述数量制得的:

1) 无交联剂。样品标记为“对照”, T161B 直接添加。

将沥青 AC-20 (455g) 加热到 160°C, 接着直接将 45g T161B 添加到沥青中。在搅动作用下, 在 180-200°C 的温度继续加热 45 分钟。

2) 每个聚合物百分数添加 0.014% 硫。样品标记为“硫”。这是用作参照的第二个对照, 即使该方法由于前面提及的不利之处在工业规模上是不可行的。

将沥青 AC-20 (455g) 加热到 160°C, 接着直接将 45g T161B 添加到沥青中。在搅动作用下, 在 180-200°C 的温度继续加热 45 分钟。在完成聚合物溶解之后, 在 190°C 加入 0.63g 硫。在 45 分钟时间内, 得到的混合物在搅动作用下维持在 180-200°C 的温度, 直到完成硫反应。

3) 每个聚合物百分数添加 0.014% 过氧化物。样品标记为“过氧化物”。在所有例子中, 所使用的过氧化物为 Perkadox 14-40B-pd 型(二-(叔丁基过氧异丙基)苯)。

样品采用上述程序制备。

4) 添加 0.014% 过氧化物和 0.014% 助剂。样品标记为“过氧化物+助剂”。用于此例中的助剂为 Perkalink 300 (氰尿酸三烯丙基酯)。

样品采用上述程序制备。

5) 添加 0.014% 过氧化物和 0.014% 第二助剂。样品标记为“过氧化物+助剂 2”。所用助剂为 HVA-2(N,N 间亚苯基二马来酰亚胺)。

样品采用上述程序制备。

6) 添加 0.028% 过氧化物和 0.028% 助剂。样品标记为“双倍过氧化物+

助剂”。过氧化物和助剂与例 d)相同。此实验显示了所述方法对交联引发剂和助剂的浓度变化的敏感性。

样品采用上述程序制备。

待评价的首要性能是：

- a) 高温耐变形性
- b) 高温变形后的回复
- c) 低温弹性
- d) 低温变形后的回复

这是因为理想地，人们希望这样一种材料，它具有最佳的低高温变形性、高高温和低温回复性和在低温保持弹性的平衡。

得到的结果如表 1 所示。

表 1

		对照	硫	过氧化物	过氧化物 +助剂	过氧化物 +助剂 2	双倍过氧化物+ 助剂
高温变形性	%	24	17.5	16.5	16.5	14	18
高温回复性	%	50	71	58	70	50	67
低温变形性	%	0.11	0.10	0.14	0.11	0.09	0.13
低温回复性	%	56	54	64	67	59	70

同样结果存在于下述表 2 中，每种样品按照它们在该栏的特定性质的性能顺序进行列表。在此格式中，确认提供高温性能和低温性能间最佳折衷的样品是很容易的。使用过氧化物基交联体系获得的改善是非常显著的。

表 2: 每种性能的样品等级顺序表

等级顺序	高温耐变形性	高温回复性	低温弹性	低温回复性
第一	过氧化物+助剂 2: 14%	硫: 71%	过氧化物: 0.14%	双倍过氧化物: 70%
第二	过氧化物+助剂, 过 氧化物:	过氧化物+助剂: 70%	双倍过氧化物: 0.13%	过氧化物+助剂: 67%
第三	16.5%	双倍过氧化物: 67%	对照, 过氧化物+ 助剂:	过氧化物: 64%
第四	硫: 17.5%	过氧化物: 58%	0.11%	过氧化物+助剂 2: 59%
第五	双倍过氧化物: 18%	对照, 过氧化物+ 助剂 2:	硫: 0.10%	对照: 56%
第六	对照: 24%	50%	过氧化物+助剂 2: 0.09%	硫: 54%

评价的其它性能汇总在表 3 之中:

表 3: 所得结果的汇总表

		对照	硫	过氧化物	过氧化物 +助剂	过氧化物 +助剂 2	双倍过氧化物 +助剂
软化点	°C	102	107	107	107	100	107
25°C 时的针入 度	dmm	36	36	46	42	35	42
布鲁克菲尔德 粘度@							
135°C	cP	9500	20000	16100	16700	14800	19500
160°C	cP	1950	4300	2980	3000	2870	3300
180°C	cP	1040	1850	1430	1480	1380	1500
190°C	cP	825	1400	1020	1060	1020	1040
200°C	cP	650	1120	775	850	775	800

1) 不同温度时的布鲁克菲尔德粘度

在 275°F(135°C)的低温度时,单纯沥青 AC20 的粘度为 410cps,具有 9 % T161B 的聚合物改性沥青(相同 AC20)的粘度为 9500cps.这些粘度是这类混合物的典型粘度。

硫交联后粘度提高到 20000cps。

使用上述不同过氧化物实施方案的粘度范围为 14800-19500cps。粘度从 9500 至这些水平的增量,证实化学交联过程已经发生。

320°F(160°C)的粘度数据呈三种不同水平。第一级的最低水平是直接混合(基本上不含有交联键)的粘度。第二级水平是使用过氧化物交联剂的组合物的粘度。第三级,并且是最高的粘度水平是使用硫交联剂的组合物的粘度。已发现,第二级水平的组合物(过氧化物交联)比第一级(未交联的)组合物平均高大约 67 %,比第三级组合物(硫交联)平均低大约 30 %。这表明过氧化物交联组合物的交联密度低于硫交联组合物的交联密度。

在 392°F(200°C)时,也存在三种粘度水平。第二级水平(过氧化物交联组合物)比直接混合的(非交联)组合物平均高 20 %,比硫交联组合物平均低 31 %。

在这些高温和更高温度时,聚合物改性沥青必然接近等粘平台。数据证实,过氧化物交联组合物比硫交联组合物具有更低的交联密度,同时具有比直接混合或非交联组合物更为复杂的化学键合。

2) 软化点

在 T161B 中使用硫,将软化点从在 AC20 型沥青中直接添加 9 % T161B 得到的起始 216°F(102°C)提高了 9°F(5°C)。使用过氧化物助剂以与硫相同的比例提高了软化点,只有过氧化物+助剂 2(HVA-2)的情形例外,该情形中软化点比原本(对照)的软化点低了 2°C。

3)77°F(25°C)时的针入度

硫助剂对于针入度没有影响,而过氧化物助剂倾向于增加针入度值,从直接添加 T161B 得到的 35 dmm 增加到 35-45 dmm 的值。

4) 储藏稳定性

储藏稳定性是通过测量相分离而测定的,它是通过在 40°C, 500

Pa/9%聚合物的条件下采用蠕变试验测定的。得到的相分离结果如图 1 所示。在此曲线图中，对于给定试样来说，标记为顶部和底部的样品间的差值越大，则表示越差的相分离。可以清楚地看出，本发明的聚合物改性沥青组合物(使用过氧化物交联)的稳定性非常好，并且明显好于对照样品。

5) 对 SHRP 试验的影响

硫交联助剂以及过氧化物助剂对 SHRP (Superior Highway Research Program)试验原型和 RTFO(Rolling Thin Film Oven)没有明显影响。两种交联方法对压力老化容器动态剪切粘度计(PAV DSR)结果都给出中等至低的影响。

所述改善在弯曲梁流变仪(bending beam rheometer, BBR)结果方面是非常重要的，其中直接添加通常不会通过低温梯度。硫交联助剂组合物和过氧化物交联助剂组合物在 SHRP 标尺上都给出了一个或二个低温梯度的改善。

很明显，根据上面的教导，本发明的其它改进和变化是可能的。因此应该明白，在所附权利要求书的范围之内，除了此处特别说明的之外，本发明都可实施。

图1

