

發明專利說明書 200424264

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：92136276

※申請日期：92年12月19日

※IPC分類：C08L95/00

壹、發明名稱：

(中) 替代性硫醇加速劑在瀝青中使橡膠交聯上之用途

(外) Use of alternate thiol accelerators for crosslinking rubber in asphalt

貳、申請人：(共 1 人)

1. 姓 名：(中) 芬娜工業技術股份有限公司

(英) FINA TECHNOLOGY, INC.

代表人：(中) 1. 羅伯特 啓派屈克

(英) 1. KILPATRICK, ROBERT D.

地 址：(中) 美國德州休士頓第六七四四一二號郵政信箱

(英) P.O. Box 674412, Houston, TX 77267-4412, U.S.A.

國籍：(中英) 美國 U.S.A.

參、發明人：(共 2 人)

1. 姓 名：(中) 詹姆士 布特勒

(英) BUTLER, JAMES R.

地 址：(中) 美國德州韋伯斯特葛威斯頓路一五九〇二號公寓一六一六號

(英) 15902 Galveston Road, Apt.#1616, Webster, TX 77598, USA

2. 姓 名：(中) 比爾 李

(英) LEE, BILL

地 址：(中) 美國德州恆伯爾第十二號公路八〇一五號

(英) 8015 Twelfth Fairway Lane, Humble, TX 77536, U.S.A.

肆、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家(地區)申請專利 ☐ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家(地區)；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 美國 ; 2002/12/20 ; 10/327,404 ☒ 有主張優先權

發明專利說明書 200424264

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：92136276

※申請日期：92年12月19日

※IPC分類：C08C95/00

壹、發明名稱：

(中) 替代性硫醇加速劑在瀝青中使橡膠交聯上之用途

(外) Use of alternate thiol accelerators for crosslinking rubber in asphalt

貳、申請人：(共 1 人)

1. 姓 名：(中) 芬娜工業技術股份有限公司

(英) FINA TECHNOLOGY, INC.

代表人：(中) 1. 羅伯特 啓派屈克

(英) 1. KILPATRICK, ROBERT D.

地 址：(中) 美國德州休士頓第六七四四一二號郵政信箱

(英) P.O. Box 674412, Houston, TX 77267-4412, U.S.A.

國籍：(中英) 美國 U.S.A.

參、發明人：(共 2 人)

1. 姓 名：(中) 詹姆士 布特勒

(英) BUTLER, JAMES R.

地 址：(中) 美國德州韋伯斯特葛威斯頓路一五九〇二號公寓一六一六號

(英) 15902 Galveston Road, Apt.#1616, Webster, TX 77598, USA

2. 姓 名：(中) 比爾 李

(英) LEE, BILL

地 址：(中) 美國德州恆伯爾第十二號公路八〇一五號

(英) 8015 Twelfth Fairway Lane, Humble, TX 77536, U.S.A.

肆、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家(地區)申請專利 ☐ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家(地區)；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 美國 ; 2002/12/20 ; 10/327,404 ☒ 有主張優先權

(1)

玖、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於以烴為基底之黏合劑，例如瀝青，柏油以及焦油，經彈性體改質，且包括一硫化階段，其特別可用為工業塗料與道路瀝青，或其類似物。更特別的是，本發明係關於得到基於使用加速劑的瀝青與苯乙烯/丁二烯共聚物之硫化組成物之方法。

【先前技術】

瀝青（柏油）組成物對於製可用為鋪路材料的粒料組成物（包括，但非只限於，瀝青與岩石）之用途因至少3項因素而變得複雜，每項都對提供可接受產品提出嚴重挑戰。第一，瀝青組成物必須符合某些成效標準或規格才能被認定可用於鋪路。例如，為確保具可接受的成效，美國各州與聯邦發佈針對各種瀝青應用之規範，包括用於鋪路之規範。目前美國聯邦高速公路管理局（Federal Highway Administration）的規範要求瀝青（柏油）產品要符合有關性質例如黏度，堅韌性，韌度，及延性之界定參數。每一此等參數界定瀝青組成物之重要特性，且不符合一或更多項此等參數之組成物會使該重物被判定為不能用為鋪路材料。

習用的瀝青組成物常無法同時符合一特殊規範之所有要求且，若不符合此等規範，可能造成所得道路損壞，包括，但不一定限定於，永久變形，熱誘導破裂，以及撓曲

(2)

疲乏。此種損壞會大幅減短所鋪道路的有效壽命。

就這一點而言，長期以來都認為傳統瀝青組成物之性質可藉由添加其他物質，例如聚合物，加以修改。有廣多種聚合物已用在瀝青組成物中作為添加劑。例如，衍生自苯乙烯與共軛二烯，如丁二烯或異戊二烯，之共聚物特別有用，係因為該等共聚物在瀝青中具優良的可溶性，且所得之改質瀝青組成物具優良的流變性質之故。

也為知悉者，藉由添加交聯劑，例如硫，常為元素硫形式，可增加聚合物-瀝青組成物之穩定性。咸信該硫透過硫鍵及/或多硫鍵可將聚合物與瀝青化學耦合。添加外部硫以改善穩定性是必需的，即使瀝青自身含有變異量的天然硫也一樣。

因此，1979年3月20日發給Maldonado等人之美國專利第4,145,322號揭示一種製備瀝青-聚合物組成物之方法，其中包括於266-446°F（130-230°C）下將瀝青與2到20重量%之嵌段共聚物混合，該嵌段共聚物具30,000到300,000之間的平均分子量，理論化學式為 S_x-B_y ，其中S對應於苯乙烯結構基，且B對應於共軛二烯結構基，且x和y皆為整數。將所得混合物至少攪拌2小時，然後添加相對於瀝青為0.1到3重量%之硫，並攪動混合物至少20分。此專利提及所添加的硫量為相對於瀝青的0.1到1.5重量%。所得瀝青-共聚物組成物用於鋪路，工業塗料，或其他工業應用。

類似地，1978年12月9日發給Gagle等人之美國專

(3)

利第 4,130,516 號揭示一種柏油（瀝青）聚合物組成物，其係經由將柏油與 3 到 7 重量 % 元素硫與 0.5 到 1.5 重量 % 之天然或合成橡膠，於一具體實例中，為線性無規丁二烯 / 苯乙烯共聚物，熱-摻合而得。1974 年 4 月 9 日發給 Petrossi 之美國專利第 3,803,066 號也揭示一種製備橡膠改質瀝青之方法，係於 293-365 °F (145-185 °C)，將天然或合成的橡膠，例如苯乙烯 / 丁二烯橡膠，其量為達瀝青之 10 重量 %，與瀝青混合，然後調整溫度至 257-320 °F (125-160 °C)，且密切地混入硫，硫的量為使硫對橡膠之比例在 0.3 至 0.9 之間。然後添加一催化量的自由基硫化-加速劑以促成硫化作用。此專利詳述對橡膠的比例之重要本質，且教導至少 0.3 的硫對橡膠重量比可改變不良品質之瀝青。

儘管經聚合物改質之瀝青組成物係已知者，但是此等先前述及之組成物不一定可用於鋪路應用上。例如，將具有於 140°F (60°C) 下初始黏度為 682 泊 (poise) 之 North West 鋪路柏油與 3.6 重量 % 之 North West 鋪路柏油與 3.6 重量 % 之 Kraton®-4141 (市售苯乙烯-丁二烯 3-嵌段共聚物，含 29 重量 % 增塑劑油) 和 0.25% 硫混合可得一經柏油改質之組成物，其於 140° (60°C) 之黏度為 15,000 泊。不過，此黏度大幅超過美國聯邦高速公路管理局規定的瀝青組成物黏度可接受範圍：於 140°F (60°C) 下為 1600-2400 泊。因此，以美國專利第 4,145,322 號的方法用 Kraton®-4141 製造之改質瀝青組成物用來鋪路係

(4)

係不被此等規範所接受的。

第 2 項使瀝青組成物之用途複雜之因素涉及該等組成物在儲存條件下之黏度穩定性。就這一點而言，瀝青組成物經常在使用前儲存達 7 天或更久且，在某些情況中，組成物之黏度會增加太多以至瀝青組成物無法用於預定的目的。另一方面，儲存穩定性瀝青應提供最小之黏度增加，且，因此，在儲存後其仍可用於其預期目的。

第 3 項使瀝青組成物之用途複雜的因素涉及在該等組成物中用到揮發性溶劑。具體言之，雖然此類溶劑到目前為止係作為能使包含相對少量之硫瀝青-聚合物組成物流體化之手段，該等組成物係經設計成塗料（Maldonado 等人，美國專利第 4,242,246 號），不過環保上的考慮限制了揮發溶劑在此類組成物中之用途。再者，大量揮發性溶劑於瀝青組成物中的使用會降低所得組成物之黏度，以至於無法符合對鋪路應用所定之規範。除了揮發性成分，應用瀝青時減少其他排放物成為一目標。例如，有必要減少應用瀝青時排放的硫化合物之量。

瀝青混凝土，通常包括柏油與粒料（aggregate），重鋪瀝青混凝土所用之柏油組成物，以及類似的柏油組成物，必須展現出某些種特定機械性質以使彼等可用於不同的應用領域，特別是當以瀝青為表面塗料（鋪路面）用之黏合劑，為瀝青乳液，或於工業應用中之時。（在此所用“柏油”一詞與“瀝青”相同。柏油混凝土係以柏油為黏合劑，加上適量粒料，通常用來鋪路）。若該等黏合劑具備

(5)

必要性質，例如合意水平的彈性與塑性，可增強柏油或柏油乳液黏合劑，在作為表面塗料或為一很薄的瀝青混料之維持飾邊，或在瀝青混凝土中作為較厚之瀝青混料結構層等之用途。

如所提及者，已有多種聚合物經添加於柏油中來改善物理與機械效能性質。聚合物改質之柏油（PMAs）係例常用於道路建築/維護及屋頂業之中者。傳統柏油經常在使用時無法保持足夠的彈性，而且對於許多種現代應用，例如道路建築之中，展現出太窄的彈性範圍。已知者，可藉由加入彈性體型聚合物大幅改善道路柏油及類似物之特性，該等彈性型聚合物可為例如丁基橡膠、聚丁二烯、聚異戊二烯或聚異丁烯橡膠、乙烯/乙酸乙烯基酯共聚物、聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯、聚氯丁二烯、聚原冰片烯、乙烯/丙烯/二烯（EPDM）三元共聚物及有利者，苯乙烯與共軛二烯之無規或嵌段共聚物。如此所得改質瀝青常為各種瀝青/聚合物黏合劑或柏油/聚合物混料。與未改質柏油與柏油乳液比較，改質柏油與柏油乳液通常是利用以苯乙烯與丁二烯為基底之聚合物製成的，且一般具有增高的軟化點，增加的黏彈性，加強的應變力，加強的應變恢復率，及改善的低溫應變特性。

瀝青黏合劑，即使為目前在道路應用中採用的瀝青/聚合物類型，經常不在有夠低的聚合物濃度下具最佳特性以一致地符合對道路結構及其建築所施加之遞增結構與操作性要求。為了達成給定之改質柏油效能水準，乃以某種

(6)

預設濃度添加不同的聚合物。

目前實作上是加入合意含量之單一聚合物，有時也加入可促進聚合物分子交聯之反應物直到符合合意的柏油性質為止。此反應物典型地為呈適於反應形式之硫。此類現行方法有在多份專利中討論到，例如美國專利第 4,145,322 號 (Maldonado)；第 5,371,121 號 (Bellomy)；及第 5,382,612 號 (Chaverot)，彼等均以引用方式併入本文。

無論如何，加入聚合物之成本顯著地增加所得柏油 / 聚合物混料之整體成本。因此，成本因素要與能符合上面對不同瀝青混料所述準則之能力一起衡量。此外，在聚合物濃度水平遞增時，柏油混料之操作黏度變成過度地大且可能發生柏油與聚合物之分離。

於聚合物改質柏油之製備中，一般包括活化劑與加速劑使交聯反應加快進行。氧化鋅 (ZnO) 為一種習用活化劑，而氫硫基苯并噻唑 (MBT) 為一種習用交聯加速劑。ZnO 有時也用來控制聚合物膠凝之傾向。氫硫基苯并噻唑之鋅鹽 (ZMBT) 結合兩習用添加劑之特性。ZnO 為相當貴之成分。

有鑑於上述說明，同時符合鋪路所需之性能標準且可用為替代氫硫基苯并噻唑 (MBT) 的加速劑之瀝青組成物是有助益的。因為所有柏油都不一樣，所以有替代性交聯促進添加劑可用時是有幫助的，係因有一或更多替代性選擇時特別可改善或最優化聚合物改質柏油之故 (PMA)。

(7)

此外，有多種活化劑可用於瀝青組成物時可使提供多樣化。於製備組成物之中，需要顯著混合以確保聚合物與任何交聯劑，加速劑或活化劑之均勻添加。交聯劑與其他劑常以乾燥粉末的形式加入且與柏油組成物混合。

由上述可知，本技藝有許多方法可改善柏油與聚合物組成物之混合。任何可成功商業化之方法所需之要素包括使程序儘可能地簡單，降低成分成本，及利用來自精鍊廠不需混入更多有價值餾份之柏油餾份。此外，所得柏油組成物必需符合上述政府規定之物理性質與環保要件。因此，減少加到瀝青中的聚合物與交聯劑之成本而不犧牲任何其他要素為工業目標之一。

【發明內容】

為實現本發明該等及其他目標，以一形式提供一製備柏油與聚合物之組成物的方法，其包括將瀝青加熱，添加一聚合物於瀝青中，添加交聯劑於該聚合物中，添加一活化劑於該聚合物中，其中該活化劑之含量足以改善交聯，及添加一量足以改善交聯之加速劑，其中該加速劑為一含氮硫醇，具官能基 $-N=C(SH)-$ ，無 MBT。於許多情況中， ZnO 為一合適之活化劑。

於本發明另一具體實例中，為一種製備瀝青與聚合物組成物之方法，包括將瀝青加熱；添加一聚合物於瀝青中；添加一交聯劑於該聚合物中；添加一活化劑於該聚合物中；及添加一加速劑，其量足以改善交聯，其中該加速

(8)

劑為 2-氫硫基苯并噁唑 (MBO)，2-氫硫基-5-甲基-1,3,4-噻二唑 (MMTD)，2-氫硫基苯并咪唑，硫脲，2-氫硫基噻唑啉，氫硫基苯并噻唑 (MBT)，及彼等之組合，其中包括至少 MMTD 或 MBO 作為加速劑。加速劑，交聯劑，活化劑與加速劑之添加次序或順序不具關鍵性或重要性。

於本發明另一具體實例中，提供由上述方法製成之瀝青與聚合物之組成物。

【實施方式】

經意外地發現，在有 ZnO 活化劑存在中，某些含氮硫醇可替代 MBT 而成功地將橡膠與瀝青相容化。該等替代含氮硫醇提供另一組材料用來增強橡膠在難相處的瀝青中之使用。如所提及者，瀝青之化學本質會因來源不同而大為變異，且因此可用到多種交聯添加劑以最終提供可使橡膠與任何瀝青相容化之添加劑系統或基質是需要且合宜者。

更特別的是，本發明含氮硫醇為具官能基 -N=C(SH)-之化合物。氫硫基苯并噻唑 (MBT) 剛好包含此官能基，但是其為一已知加速劑且其唯一用途不在本發明範圍之內。本發明含氮硫醇之例子包括，但不限定於，2-氫硫基苯并噁唑 (MBO)，2-氫硫基-5-甲基-1,3,4-噻二唑 (MMTD)，2-氫硫基苯并咪唑，硫脲，2-氫硫基噻唑啉，及類似物與彼等之混合物。不過，應瞭解在某些應用

(9)

中，可能宜於或需要用到多加速劑的摻合物且本發明加速劑與 MBT 一起之摻合物經認為係在本發明申請專利範圍之某些範圍之內。

本發明加速劑可以用不同形式添加，例如乾燥成分，油分散液或水乳液。該乳液或懸浮液可具約 50% 或更多的交聯化學品含量且於運輸與儲存時為穩定的。在一非限定性具體實例中，該分散液為一包括約 40% 活性成分之油分散液。在另一非限定性之具體實例中，該分散液包括一油分散液，其中該油具一約 450°F (252°C) 以上之閃點且室溫時為液體。用於一非限定性含氮硫醇加速劑之具體實例中的交聯劑：ZnO (氧化鋅)：S (硫) 重量比為 1：2：8。在本發明另一非限定性具體實例中，該含氮硫醇加速劑之含量為以瀝青為基準的從約 0.005 重量%到約 0.3 重量%，或者從約 0.06 重量%至 0.2 重量%。

本發明加速劑促進交聯之效用可因活化劑例如 ZnO 所增強。活化劑係與加速劑一起作用以導引反應且使硫化反應更加快速。加速劑為活化劑起作用所需者。活化劑之含量範圍為以瀝青為基準的從約 0.01 到約 0.3 重量%。技藝中已知有數類其他加速劑包括，但不必然限定於，噻唑衍生物，秋蘭姆 (thurams)，二硫代-胺基甲酸酯 (dithio-carbamate)，及彼等之組合。

交聯劑，活化劑，及/或加速劑以任何特定順序加入都無關緊要，換言之，可用任一次序加入。

在此所用之“瀝青”(有時稱為“柏油”)係指所有類型

(10)

之瀝青，包括天然發生者及石油加工得到者。瀝青之選定基本上取決於所得瀝青組成物之特定應用。合適的瀝青，取決於合意瀝青之品級，具有於 140°F (60°C) 下為 600 至 3000 泊之初始黏度。當共聚物-瀝青組成物的預期用途為鋪路之時，基礎瀝青之穿透距離 (ASTM D5) 於 77°F (25°C) 為 50 到 320 dmm，其中另一穿透距離為 75 到 150 dmm。不含任何共聚物，硫等之瀝青在此有時以“基礎瀝青”稱之。

在此所用“揮發性溶劑”一詞係指具有等於或小於 350 °C 的蒸餾點或範圍之烴溶劑。此類溶劑已知在周遭情況下可蒸發至某一程度且因而會造成與烴排放有關之環保問題。“大體無揮發性溶劑”一詞意指該完成之（最終的）瀝青組成物包含小於約 3.5 重量%之揮發性溶劑。在本發明一非限定性之具體實例中，該瀝青組成物包含小於約 2 重量%之揮發性溶劑，且或者該瀝青組成物包含小於約 1 重量%之揮發性溶劑。

“彈性體聚合物”為天然或合成橡膠且包括，但不限定於，丁基橡膠，聚丁二烯，聚異戊二烯或聚異烯丁橡膠，乙烯/醋酸乙烯酯共聚物，聚丙烯酸酯，聚甲基丙烯酸酯，聚氯丁二烯，聚原冰片烯，乙烯/丙烯/二烯 (EPDM) 三元共聚物且有利者為苯乙烯與共軛二烯之無規或嵌段共聚物。在本發明一非限定性之具體實例中，係使用苯乙烯/共軛二烯嵌段共聚物，其為線性，分支，或多分支者。具平均分子量在 30,000 到 300,000 間之苯乙

(11)

烯/丁二烯與苯乙烯/異戊二烯共聚物經發現在本發明中特別有用。

“共軛二烯”係指具 2 或更多不飽和部位之烯化合物，其中第二不飽和部位與第一不飽和部位共軛，即第二不飽和部位之第一個碳原子為相對於第一不飽和部位之第一個碳原子呈 γ （在第 3 個碳原子）位置。共軛二烯包括，非限定性例子的，丁二烯，異戊二烯，1,3-戊二烯，及類似物。

“苯乙烯與共軛二烯之嵌段共聚物”係指具一線性或徑向，由苯乙烯-共軛二烯-苯乙烯嵌段單位組成之 3 嵌段結構之苯乙烯與共軛二烯之共聚物，其化學式如下：



其中 D 為共軛二烯，S 為苯乙烯，且 x、y 與 z 皆為整數，使得該共聚物之數平均分子量為約 30,000 至約 300,000。該等共聚物為熟諳此藝者所熟知者，且為市上有售或可用技藝中已知方法製成者。此類 3-嵌段共聚物可衍生自苯乙烯與共軛二烯，其中共軛二烯為丁二烯或異戊二烯。此類共聚物可含 15 到 50 重量%由苯乙烯衍生之共聚物單位，或者可包含 18 到 35 重量%由苯乙烯衍生之共聚物單位，且在本發明另一非限定性之具體實例中，可包含 20 到 21 重量%由苯乙烯衍生之共聚物單位，其餘皆為衍生自共軛二烯。該等共聚物可具有 50,000 至 200,000 之間的數平均分子量的範圍為，且或者具有 80,000 至 180,000 之間得的平均分子量的範圍為。該共聚物可用最

(12)

少量之烴溶劑以利於處理。合適溶劑之實例包括增塑劑溶劑，係一種非揮發性芳族油。不過，當該烴溶劑為一揮發性溶劑（如上文所定義者），應注意以確保最終瀝青組成物內所含之溶劑量小於約 3.5 重量%。

在此定義之“硫”為任何物理形式之元素硫或任何能授予硫之化合物。能授予硫之化合物為技藝所熟知且包括在本發明混合或製備情形下會產生硫的各種有機組成物或化合物。在一非限定性具體實例中，元素硫係呈粉末狀習稱硫粉。可用來與本發明金屬氧化物混合之其他硫種類包括，但不必然限定於，氫硫基苯并噻唑（MBT），秋蘭姆，及類似物，及彼等之混合物。在本發明另一非限定性具體實例中，硫之含量為以瀝青為基準的從約 0.06 到約 0.3 重量%，或者其含量為從約 0.1 到約 0.2 重量%。

“合意的流變性質”係指熟化前於 140°F（60°C）具有從 1600 至 4000 泊之黏度的瀝青組成物。

“儲存穩定黏度”係指該瀝青組成物在 325±0.5°F（163±2.8°C）儲存 7 天中沒有顯示出剝皮，沈降，膠寧，粒狀等跡象，且組成物黏度不會增加 4 倍或以上。在本發明一非限定性具體實例中，在儲存於 325°F（163°C）7 天中，組成物黏度不會增加 2 倍或以上。或者，在儲存於 325°F（163°C）7 天中組成物之黏度的增加小於百分之 50。儲存時瀝青組成物黏度之實質增加是不合意的，因為組成物會難以處理且在出售與使用時無法符合產品規範。

(13)

“粒料”係指加到瀝青組成物中之岩石及類似材料以提供適於鋪路之粒料組成物。典型地，所用粒料為生產瀝青當地之岩石。合適之粒料包括花崗岩，玄武岩，石灰石，及類似物。

在此所用之“瀝青水泥”一詞係指任何各樣於室溫下實質未發泡或未氧化之固體或半固體材料，其經加熱會逐漸液化者。其主要組成分為瀝青，其可為天然的或精鍊加工之殘留物。瀝青水泥一般特徵為於 25℃ 下小於 400 之穿透度（PEN，以毫米之十分之一度量，dmm），且典型穿透度範圍是在 40 到 300 之間（ASTM 標準，D-5 法）。瀝青水泥在 60 °C 之黏度為超過 65 泊。瀝青水泥通常是用 American Association of State Highway Transportation Officials（AASHTO）AR 黏度系統所定義的。

在此所用之諸瀝青術語皆為熟諳此藝者所熟知。對於該等術語之解釋，可參考小冊“SUPERPAVE Series No. 1（SP-1），1997 年印製，為 the Asphalt Institute（Research Park Drive, P.O. Box 14052, Lexington, KY 40512-4052）”所發行，在此以引用方式併入本文。例如，其第 2 章解釋檢驗設備，條件與目的。旋轉薄膜爐（RTFO）與壓力熟化容器（PAV）係用來模擬黏合劑熟化（硫化）特性。動態剪力電流計（DSR）係用來測量在高溫與中溫時黏合劑之性質。此亦用來預測永久變形或車轍（rutting）與疲乏破裂。彎曲束電流計（BBRs）係用來測量低溫下的黏合劑性質。這些數值可預測熱或低溫破

(14)

裂。此等檢驗之程序也述於上引 SUPERPAVE 小冊子之中。

瀝青評等係依據上引 Asphalt Institute 小冊所討論之工業認可標準給定的。例如小冊第 62-65 頁包括一表，標題為 “Performance Graded Asphalt Binder Specifications”。瀝青組成物係經給定性能等級例如 PG 64-22。第 1 個數，64，表平均 7 天最高鋪路設計溫度，以攝氏度表出。第 2 個數，-22，表最低鋪路設計溫度，以攝氏度表出。每一等級之其他要求都列於此表中。例如，PG 64-22 之 PAV-DSR 檢驗（℃）之最大值為 25℃。

工業中將橡膠與瀝青之相容性度量或程度標準化所常用的方法之一係稱為“相容性檢驗”。該檢驗包括將橡膠與瀝青與所有可用之添加劑，例如交聯劑予以混合。將該混合物置入管中，該管常是以鋁或類似材料製成，稱之為“雪茄管或牙膏管”。該等管直徑約 1 英吋且約 50 公分深。將該混合物置入爐中加熱至約 162℃（320°F）之溫度。此溫度為最常用的瀝青儲存溫度之代表。經過一段合意時間，通常為 24 小時，之後，將管由爐轉到冷藏器冷卻到固體化。保持各管垂直。冷卻後，將各管切為三份；3 相等段。將上面三分之一部份之軟化點與底部段的軟化點比較。此檢驗給出瀝青內橡膠之分離性或相容性之指標。橡膠會有與上段分離之傾向。上段與下段之間軟化點的差異越小，橡膠與瀝青之相容性越高。在現今之環境中，在美國大部份州都要求 4°F（2℃）或更小的差異來

(15)

認定瀝青/橡膠組成物之相容性。很少標準允許更大的差異。24 小時檢驗為常用的比較點。

在本發明一非限定性具體實例中，瀝青組成物之製備係藉由添加瀝青或柏油於一具攪拌工具之混合桶內。加入瀝青並在加溫下攪拌。攪拌溫度取決於瀝青黏度且可高達 500°F (260°C)。產自精鍊作業之瀝青為技藝中所熟知者。例如，此法常用之瀝青係得自可製成合意黏度之底部產品之原油之深度真空蒸餾，或得自溶劑去瀝青程序以產生去金屬油，樹脂部份與瀝青烯部份者。有些精鍊廠單元沒有樹脂部份。閃點大於 450°F (232°C) 之此等材料或其他相容油類可經摻合以製得有合意黏度之瀝青。

適用於此應用之橡膠，彈性體聚合物或熱塑性彈性體皆為技藝中所熟知者，如上所述。例如，可得自 Atofina Petrochemicals Inc 之 FINAPRENE® 產品即為適合本發明所用。此例子不限定於本發明技術，而可應用於任何類似的彈性體產品，特別是以苯乙烯與丁二烯製成者。

瀝青應用所用之各種交聯劑係以下面表 I 所示檢驗。在一非限定性具體實例中，係使用元素硫，含氮硫醇加速劑與氧化鋅等化合物。該等交聯劑常以粉末或薄片形式出售。

表 I 諸實施例之實驗程序包括調配具有所示量之瀝青與所示量之 FINAPRENE 502 的摻合物，用所示量之 ZnO/加速劑/硫系統交聯。對該等摻合物檢驗 48 小時橡膠相容性與 SUPERPAVE SP-1 PG76-22 規範。

(16)

將瀝青樣本以低剪力混合加熱至 350°F (177°C) 。
改為高剪力混合並加入聚合物。於 350°F (177°C) 下繼續高剪力混合 1 小時。然後將混合降低為低剪力。加入交聯劑且於 350°F (177°C) 下以低剪力繼續混合 1 小時。
於爐中 325°F (163°C) 下將混合物固化。於指定時間取出樣本並檢驗。24 小時以後，取出剩餘樣本並檢驗 48 小時相容性與 SUPERPAVE SP-1 PG76-22 規範。

(17)

表 I
替代性加速劑在瀝青交聯系統中之評估

混合物	單位	純淨 的	1	1A	1B	2	2A	2B	3	3A	3B
瀝青 A	%	100	96.5	96.5	96.5	96.5	96.5	96.5	96.5	96.5	96.5
FINAPRENE 502	%		3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5
ZnO	%		0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	
MBT	%		0.06								
MMTD						0.06					
MBO									0.06		
硫	%		0.12			0.12			0.12		
固化時間			6	12	24	6	12	24	6	12	24
Comp. Top #	°F (°C)		N/A	N/A	170.7 (77)	N/A	N/A	172.6 (78)	N/A	N/A	168.9 (76)
Delta T	°F (°C)		N/A	N/A	-0.7 (-0.4)	N/A	N/A	2.0 (1.1)	N/A	N/A	1.9 (1.0)
黏合劑 DSR	°C	68.4	83.1	83.4	84.2	82.6	84.1	85.2	81.5	82.9	84.5
RTFO DSR	°C	69.4	79.9	80.2	79.8	79.2	79.1	80.8	80.8	79.9	80.7
PAV DSR	°C	26.4	—	—	24.9	—	—	26.3	—	—	24.9
M-值	°C	-10.38	—	—	-14.03	—	—	-13.91	—	—	-13.83
S-值	°C	-14.44	—	—	-16.07	—	—	-15.66	—	—	-15.60
相容性					0.7			2.0			1.9
範圍					93.8			94.7			94.5
橡膠反應	°C/%				3.26			3.54			3.51

所有的 % 皆為重量 %。所有的摻合物看起來非常平滑且熟化後薄膜沒有問題。可以看出由本發明第 2 與 3 實施例所得結果優於實施例 1 之比較用，傳統系統。

所有摻合物均可相容。最終固化 PMA 摻合物（24 小時）符合 PG76-22 PMA（SP-1）之最低規範。對照摻合物（Ex. 1B）之橡膠反應為 3.26°C 每 % Finaprene 502。這是在瀝青 A 之正常範圍內。對於兩替代性硫醇加速劑之每一橡膠反應相對於對照摻合物均增加。橡膠反應之增量約為 0.25°C 每 % 橡膠於每一替代性加速劑。橡膠反應之增加不是由於整個範圍移至較高溫度，而大部份是由於高低（溫度）範圍的實質增加所致，大部份增加是來自高溫反應。特定言之，MBO 交聯摻合物（Ex. 2B）之範圍增加 0.9°C ，其於範圍內計算達 0.26°C 每 % 橡膠增量。MBO 交聯摻合物之整個橡膠反應增加 0.28°C 每 % 橡膠。MMTD 交聯摻合物（Ex. 3B）之範圍增加 0.7°C ，於範圍內計算達 0.20°C 每 % 橡膠增量；對 MMTD 交聯摻合物之整個橡膠反應增加 0.25°C 每 % 橡膠。

所有的實施例中，在未熟化黏合劑與 RTFO DSR 溫度之間的間隙 / 分離，於 24 小時熟化後大於 6 小時熟化後。在所有的情況中，在完整 24 小時的固化時間後，未熟化黏合劑 DSR 溫度達到最大。因此，這顯示 RTFO DSR 溫度反應不全然取決於固化時間，且不取決於完成的聚合物交聯，如未熟化黏合劑 DSR 反應一般。於不希望限定於任何特定理論之下，因此假設 RTFO DSR 反應（測量）比

(19)

未熟化黏合劑 DSR 溫度更依賴於瀝青之氧化性硬化。以 BBR m-值與 S-值溫度所測量之低溫性質顯示少統計變化。

對作為 MBT 的替代性交聯加速劑之兩種化合物，2-氫硫基噻唑啉與 2-氫硫基苯并咪唑，檢驗在 PMA 調配物中之活性。基礎儲料為 SP-1 級。調配及評等一 PMA 對照摻合物與分別有每一替代性加速劑之 PMA 摻合物。PMA 檢驗之結果列示於表 II 之中。

表 II

與替代性加速劑交聯之 PMA

	<u>單位</u>	<u>4</u>	<u>5</u>	<u>6</u>	<u>7</u>
瀝青 A	重量 %	100	96.0	96.0	96.0
FINAPRENE 502	重量 %		4.0	4.0	4.0
ZnO	重量 %		0.075	0.075	0.075
MBT	重量 %		0.075		
硫	重量 %		0.15	0.15	0.15
2-氫硫基噻唑啉	重量 %			0.075	
2-氫硫基苯并咪唑	重量 %				0.075
黏合劑 DSR	°C	68.4	85.0	85.9	85.4
RTFO DSR	°C	69.4	79.5	80.3	82.2
PAV DSR	°C	26.4	21.9	21.5	22.6
m-值	°C	-12.5	-14.6	-15.4	-15.5
S-值	°C	-13.6	-16.3	-16.7	-16.3
相容性	°F		0.0	1.1	0.5
135°C 黏度	泊 * 秒		2.13	2.27	2.20
橡膠反應	°C / %		2.78	2.98	3.45

所有摻合物均相容且符合 SP-1 PG76-22 規範之最低目標。ODSR (原始或黏合劑 DSR) 失效溫度在所有摻合物中保持相當固定。不過，用 2-氫硫基苯并咪唑交聯的 PMA 摻合物 (摻合物 #7, 表 II) 中限制 RTFO DSR 溫度

(21)

有顯著改善/增加。結果為，摻合物 #7 的橡膠反應改善到 3.45℃ 每 % FINAPRENE 502，相較於對照摻合物 (Blend #5，表 II) 為 2.78℃ /% FINAPRENE 502 之橡膠反應。用 2-氫硫基噻唑啉交聯的摻合物 #6 之 RTFO DSR 失效溫度係輕度改善，但是落在檢驗之 $\pm 1^{\circ}\text{C}$ 變異內。

在上述之規範中，已參照本發明特定具體實例而說明過本發明，且證明使用 MBT 以外的加速劑可以有效地提供製備瀝青與聚合物組成物之方法。不過，顯然地可以對其作出多種修改與改變而不偏離後附申請專利範圍所宣示的本發明更廣旨意與範圍。因此，本說明書要視為只是用來示範說明而沒有限定的意思。例如，在所宣示的參數內，而沒有在特定 PMA 系統內特別認定或嘗試之瀝青，聚合物，交聯劑，活化劑，加速劑，與其他成分的特定組合與量，應了解且預期係在本發明範圍之內者。此外，本發明方法也預料可在本文所例舉者以外的其他條件，特別是溫度，壓力與比例等條件下作用。

伍、中文發明摘要

發明之名稱：替代性硫醇加速劑在瀝青中使橡膠交聯上之用途

頃發現除了氫硫基苯并噻唑 (MBT) 之外，某些含氮硫醇在製備瀝青聚合物組成物中同樣可以作為加速劑。典型者，此等組成物中之交聯劑為硫。含有至少一官能基 -N=(SH)- 之含氮硫醇業經發現可與活化劑，例如氧化鋅，一起用為替代性加速劑。特別的含氮硫醇包括，但不必然限定於，2-氫硫基苯并噁唑 (MBO)、2-氫硫基-5-甲基-1,3,4-噻二唑 (MMTD)，及彼等之組合。

陸、英文發明摘要

發明之名稱：

USE OF ALTERNATE THIOL ACCELERATORS FOR CROSSLINKING RUBBER IN ASPHALT

Abstract of the Disclosure

It has been discovered that certain nitrogen-containing thiols other than mercaptobenzothiazole (MBT) perform equivalently as accelerators in preparing asphalt polymer compositions. Typically, the crosslinker in these compositions is sulfur. Nitrogen-containing thiols containing at least one functional group -N=(SH)- have been found to be useful alternate accelerators along with activators such as zinc oxides. Particular nitrogen-containing thiols include, but are not necessarily limited to, 2-mercaptobenzoxazole (MBO), 2-mercapto-5-methyl-1,3,4-thiadiazole (MMTD), and combinations thereof.

(1)

拾、申請專利範圍

1. 一種製備瀝青與聚合物的組成物之方法，其包括：

加熱一瀝青；

添加一聚合物於該瀝青中；

添加一交聯劑於該聚合物中；

添加一活化劑於該聚合物中；及

於無氫硫基苯并噻唑（MBT）的存在下，添加一加速劑，其量足以改善交聯，此處該加速劑為一含氮硫醇，具官能基 $-N=C(SH)-$ 。

2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中在添加該聚合物中，該聚合物係一熱塑性彈性體。

3. 如申請專利範圍第 2 項之方法，其中該熱塑彈性體係一苯乙烯-丁二烯共聚物。

4. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中在添加該交聯劑中，該交聯劑包括硫。

5. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中在添加該加速劑中，該加速劑係選自下列所組成之群組之中者：2-氫硫基苯并噻唑（MBO），2-氫硫基-5-甲基-1,3,4-噻二唑（MMTD），硫脲，2-氫硫基苯并咪唑，2-氫硫基噻唑啉，及彼等之混合物。

6. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中在添加該加速劑中，該加速劑之含量為以瀝青為基準之從約 0.005 至約 0.3 重量 %。

(2)

7. 一種製備瀝青與聚合物的組成物之方法，其包括：加熱一瀝青；

添加一聚合物於該瀝青中；

添加一交聯劑於該聚合物中；

添加一活化劑於該聚合物中；及

添加一加速劑，其量足以改善交聯，其中該加速劑係選自下列所組成之群組之中者：2-氫硫基苯并噁唑（MBO），2-氫硫基-5-甲基-1,3,4-噻二唑（MMTD），2-氫硫基苯并咪唑，硫脲，2-氫硫基噻唑啉，氫硫基苯并噻唑（MBT），及彼等之組合，其中包括至少 MMTD 或 MBO 作為加速劑。

8. 如申請專利範圍第 7 項之方法，其中在添加該聚合物中，該聚合物係一熱塑彈性體。

9. 如申請專利範圍第 8 項之方法，其中該熱塑性彈性體係一苯乙烯-丁二烯共聚物。

10. 如申請專利範圍第 7 項之方法，其中在添加該交聯劑中，該交聯劑係硫。

11. 如申請專利範圍第 7 項之方法，其中在添加該加速劑中，該加速劑之含量為以瀝青為基準之從約 0.005 至約 0.3 重量%。

12. 一種瀝青與聚合物組成物，其係藉由包括下列諸步驟的方法製備而成者：

加熱一瀝青；

添加一聚合物於該瀝青中；

(3)

添加一交聯劑於該聚合物中；

添加一活化劑於該聚合物中；及

於無氫硫基苯并噻唑（MBT）的存在下，添加一加速劑，其量足以改善交聯，其中該加速劑為一具官能基- $N=C(SH)$ -之含氮硫醇。

13. 如申請專利範圍第 12 項之組成物，其中在添加該聚合物中，該聚合物係一熱塑性彈性體。

14. 如申請專利範圍第 13 項之組成物，其中該熱塑性彈性體係一苯乙烯-丁二烯共聚物。

15. 如申請專利範圍第 12 項之組成物，其中在添加該交聯劑中，該交聯劑係硫。

16. 如申請專利範圍第 12 項之組成物，其中在添加該加速劑中，該加速劑係選自下列所組成之群組之中者：2-氫硫基苯并噻唑（MBO），2-氫硫基-5-甲基-1,3,4-噻二唑（MMTD），硫脲，2-氫硫基苯并咪唑，2-氫硫基噻唑啉，及彼等之混合物。

17. 如申請專利範圍第 12 項之組成物，其中在添加該加速劑中，該加速劑之含量為以瀝青為基準之從約 0.005 至 0.3 重量%。

18. 一種瀝青與聚合物之組成物，其係藉由包括下列諸步驟的方法製備而成者：

加熱一瀝青；

添加一聚合物於該瀝青中；

添加一交聯劑於該聚合物中；

柒、(一)、本案指定代表圖為：第_____圖

(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：

無

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

本案指定代表化學式為：第_____化學式

無