

[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl⁶

C08L 95/00

C08J 9/30



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 96198621.2

[43]公开日 1998 年 12 月 23 日

[11] 公开号 CN 1202919A

[22]申请日 96.11.27

[30]优先权

[32]95.11.28[33]EP[31]95308549.5

[32]95.12.11[33]EP[31]95402790.0

[86]国际申请 PCT/EP96/05366 96.11.27

[87]国际公布 WO97/19981 英 97.6.5

[85]进入国家阶段日期 98.5.28

[71]申请人 国际壳牌研究有限公司

地址 荷兰海牙

[72]发明人 J·施奥恩

M-F·穆里苏

[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 黄泽雄

权利要求书 1 页 说明书 7 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 沥青组合物及其制备方法

[57]摘要

本发明提供一种制备沥青组合物的方法，包括用一种含有氧气的气体吹制混合物，该混合物含有针入度至少为 300dmm（25℃ 下按 ASTM D5 测试）的沥青，以及基于全部混合物的量，含量小于 1 重量%的热塑性橡胶；以及通过这种方法获得的沥青组合物；和这种沥青组合物在工业领域中的应用。

权 利 要 求 书

1. 一种制备沥青组合物的方法, 包括用一种含有氧气的气体吹制混合物, 该混合物含有针入度至少为 300dmm (25 °C 下按 ASTM D 5 测试) 的沥青, 以及基于全部混合物的量, 含量小于 1 重量% 的热塑性橡胶。
2. 权利要求 1 的方法, 其中基于全部混合物的量, 热塑性橡胶的量为 0.1 ~ 0.5 重量%。
3. 权利要求 1 或 2 的方法, 其中混合物用空气吹制。
4. 权利要求 1 至 3 任一项的方法, 其中热塑性橡胶包括选择性氢化的嵌段共聚物, 该共聚物含有至少两个端聚单乙烯基芳烃嵌段和至少一个中间聚共轭二烯嵌段。
5. 权利要求 4 的方法, 其中嵌段共聚物的通式为 $A(BA)_n$ 或 $(AB)_mX$, 其中 A 表示基本上为聚单乙烯基芳烃的嵌段, B 表示基本上为聚共轭二烯的嵌段, X 表示多价偶联剂的残基, n 表示大于等于 1 的整数, m 表示大于等于 1 的整数。
6. 权利要求 5 的方法, 其中 A 嵌段基本上为聚苯乙烯嵌段, B 嵌段基本上为聚丁二烯或聚异戊二烯嵌段。
7. 权利要求 1 至 6 任一项的方法, 其中 100 °C 下沥青的粘度为 0.1 ~ 1Pa·s (按 ASTM D 2171 的方法测定)。
8. 权利要求 1 至 7 任一项的方法, 其中该方法是在沥青吹制催化剂的存在下进行的。
9. 权利要求 8 的方法, 其中基于全部混合物的量, 沥青吹制催化剂的用量为小于 1 重量%。
10. 权利要求 1 至 9 任一项的方法, 其中的沥青催化剂包括磷酸。
11. 通过权利要求 1 至 10 任一项的方法所获得的沥青组合物。
12. 权利要求 11 的沥青组合物在工业用沥青中的应用。

沥青组合物及其制备方法

本发明涉及沥青组合物，它们的制备方法，以及它们在工业用沥青中的应用，特别是屋顶施工用沥青中的应用。

人们一直发展沥青以适应不断增长的建筑施工人员对其性能的要求。建筑技术的进步使得发展高性能的屋顶油毡体系成为必需。这类屋顶油毡体系需要在任何使用温度下有足够的柔韧性、弹性和抗永久变形性，允许其移动而不丧失其防水性能。

一种提高沥青性能的公知工艺包括，通过在其中并用入大量的热塑性橡胶而对沥青进行改性。通过这种方法可以使其获得高度的弹性和改进的耐久性。

另一种公知的技术包括，任选地在沥青吹制(blowing)催化剂的存在下，对沥青进行所谓的吹制处理，通过该方法使沥青的温敏性降低。上述工艺的结合例如公开于 US 5342866 中，其中吹制是在温和的条件下进行的。

在实际中，沥青需要任选地在沥青吹制催化剂的存在下，用含有氧气的气体进行吹制一段时间，以使沥青达到预先设定的软化点或针入度。

由于吹制方法需要精密地控制以保护沥青制品，防止热的散失、自燃、爆炸或起火，因此非常需要发展一种吹制方法，它可在短时间内进行并可达到预先设定的软化点或针入度。

现在惊喜地发现，当要被吹制的沥青还含有少量的热塑性橡胶，以及任选地少量的沥青吹制催化剂时，与通常的吹制方法相比，相对软的沥青的吹制可在较短的时间内，或在较低的温度下进行。

据此，本发明涉及一种制备沥青组合物的方法，包括用一种含有氧气的气体吹制混合物，该混合物含有针入度至少为 300dmm (25 °C 下按 ASTM D 5 测试)的沥青，以及基于全部混合物的量，含量小于 1 重量%的热塑性橡胶。

优选地，基于全部混合物的量，热塑性橡胶的量为 0.1 ~ 0.5 重量 %。

非常需要指出的是，按本发明所使用的少量的热塑性橡胶，确实对吹制过程的反应动力学有显著的影响，然而如前所述的，该量不足以对沥青进行该性。

优选地，该方法在沥青吹制催化剂的存在下进行。

另一惊喜的效果是，发现少量热塑性橡胶的使用可使沥青吹制催化剂的用量非常小。适宜地，基于全部混合物的量，所用的沥青吹制催化剂的量为小于 1 重量 %。

更优选地，基于全部混合物的量，所用的沥青吹制催化剂的量为小于 0.7 重量 %，最优选地，其用量为 0.3 ~ 0.5 重量 %。

适宜的沥青吹制催化剂为所有本领域公知的那些，包括氯化铁，五氧化二磷，氯化铝，硼酸和磷酸。优选使用磷酸。

吹制是用含有氧气的气体进行的，如空气或纯的氧气。优选使用空气。

适宜地，按照本发明的方法在 190 ~ 310 °C 的温度下进行。

按照本发明的方法可在环境压力或高压下进行。然而通常，它在环境压力下进行。

适宜地，本发明方法进行的时间大于 1 小时，优选大于 2 小时。通常，该方法进行的时间不多于 6 小时。

该混合物中含有一种热塑性橡胶。该混合物中也可以含有一种或多种不同类型的热塑性橡胶。

尽管按照本发明可适宜使用的热塑性橡胶有很多，但优选的热塑性橡胶包括选择性氢化的嵌段共聚物，其中含有至少两个端聚单乙烯基芳烃嵌段，和至少一个中间聚共轭二烯嵌段。

优选的嵌段共聚物构成选自通式为 $A(BA)_n$ 或 $(AB)_mX$ 的那些，其中 A 表示基本上为聚单乙烯基芳烃的嵌段，B 表示基本上为聚共轭二烯的嵌段，X 表示多价偶联剂的残基，n 表示大于等于 1，优选大于等于 2 的整数，m 表示大于等于 1 的整数，优选 m 为 1。

更优选地，嵌段 A 表示基本上为聚苯乙烯的嵌段，B 表示基本上

为聚丁二烯或聚异戊二烯的嵌段。多价偶联剂包括那些本领域常用的偶联剂。

术语“基本上”是指嵌段 A 和 B 分别地主要源自单乙烯基芳烃单体和共轭二烯单体，这些单体可以混有结构上相近或不相近的其它共聚单体，例如单乙烯基芳烃单体作为主要组份，以及还含有少量的其它单体(至多 10 %)，或丁二烯混有异戊二烯，或混有少量的苯乙烯。

更优选地，这些共聚物含有纯的聚苯乙烯，纯的聚异戊二烯或纯的聚丁二烯嵌段，其中聚异戊二烯或聚丁二烯嵌段可被选择性氢化至残余的烯属不饱和度至多为 20 %，最优选小于 5 %。最优选地，所用的嵌段共聚物的结构为 ABA，其中 A 的表观分子量为 3000 至 100000，优选 5000 至 40000，B 的表观分子量为 10000 至 250000，优选 40000 至 200000。初始制备的聚共轭二烯嵌段通常含有 5 ~ 50 摩尔%的乙烯基，该乙烯基源自共轭二烯分子的 1,2-聚合，优选乙烯基含量为 10 ~ 25 %。

按本发明所使用的全部嵌段共聚物，通常含有的聚合的单乙烯基芳烃单体为 10 ~ 60 重量%，优选 15 ~ 45 重量%。

整个嵌段共聚物的表观分子量通常为 15000 至 350000，优选 40000 至 250000。

作为适宜的纯的嵌段共聚物的例子，可提及的有 KRATON G-1651，KRATON G-1654，KRATON G-1657，KRATON G-1650，KRATON G-1701，KRATON D-1101，KRATON D-1102，KRATON D-1107，KRATON D-1111，KRATON D-1116，KRATON D-1117，KRATON D-1118，KRATON D-1122，KRATON D-1135X，KRATON D-1184，KRATON D-1144X，KRATON D-1300X，KRATON D-4141，和 KRATON D-4158 (KRATON 为商标)。

沥青可以是原油蒸馏的残余物，裂解残余物，由原油或原油蒸馏残余物或原油提取物放料(blow)所得的残余物，来自丙烷沥青、丁烷沥青、戊烷沥青或其混合物的沥青。适宜地，沥青包括上述沥青与增量油(沥青稀释油)如石油提取物，例如芳香族提取物、蒸馏产物或残余物的混合物。适宜地，基于全部沥青的量，沥青含有不超过 50 重量%，优选不超过 45 重量%的增量油。

用于本发明方法的沥青的针入度至少为 300dmm (25 °C 下按 ASTM D 5 测试)。然而, 本领域技术人员通常不以该针入度的值区分沥青, 而是以其 100 °C 下的粘度(按 ASTM D 2171 的方法测定)来区分。针入度为 300dmm (25 °C) 对应于粘度(100 °C) 为约 1.5Pa·s。优选地, 如上述的沥青的粘度为至少 0.05Pa·s, 特别是 0.1 ~ 1Pa·s。

适宜地, 所得的沥青组合物的针入度为小于 100dmm, 优选小于 50dmm (25 °C 下按 ASTM D 5 测试), 其软化点为 60 ~ 140 °C, 优选为 80 ~ 120 °C (按 ASTM D 36 的方法测定), 并且基于全部沥青组合物的量, 它含有小于 1 重量%, 优选 0.1 ~ 0.5 重量% 的任一上述的热塑性橡胶。

沥青组合物中所使用的填料如炭黑, 二氧化硅和碳酸钙, 稳定剂, 抗氧剂, 颜料和溶剂是公知的, 它们在本发明组合物中的并用浓度也是本领域公知的。

如同本领域技术人员所能理解的那样, 沥青和热塑性橡胶的混合物在进行吹制之前, 先进行预加热。沥青和热塑性橡胶的混合物通常是这样预加热的, 即使得初始混合物的温度为 160 ~ 220 °C。然后将预加热的混合物在 240 ~ 290 °C 的温度下进行吹制。

本发明还提供一种可由上述任一方法获得的沥青组合物。该沥青组合物具有十分引人注意的氧化性能。

本发明还进一步涉及如上所述的沥青组合物在工业领域, 如屋顶施工中的应用。

以下通过实施例进一步对本发明进行详述。

实施例 1

由 65 重量% 的非环烷短链残余物和 35 重量% 的链烷蒸馏产物的混合物制备一种沥青。该沥青的粘度为 0.17Pa·s (100 °C 下, 按 ASTM D 2171 的方法测定)。基于全部混合物的量, 向该沥青中加入 0.3 重量% 的嵌段共聚物和 0.7 重量% 的磷酸。所用的嵌段共聚物为氢化的聚苯乙烯-聚丁二烯-聚苯乙烯嵌段共聚物, 其苯乙烯含量为 30 重量%, 以聚苯乙烯为标准物, 由 GPC 测得其数均分子量为 103000。该聚合物的烯属不饱和度已通过氢化降至小于其初始不饱和度的 1 %。

首先，将沥青和嵌段共聚物在 180 °C 下进行混合。随后，在吹制容器中，于 200 °C 将所得的预加热混合物用空气吹制 2 小时。在吹制过程的开始，向预加热混合物中引入磷酸。所得的吹制沥青组合物的主要性能列于表 1 中。

实施例 2

以如实施例 1 所述的类似方式进行吹制，不同的是预加热的混合物含有 0.5 重量 % 的磷酸。所得的吹制沥青组合物的主要性能列于表 1 中。

实施例 3

以如实施例 1 所述的类似方式进行吹制，不同的是预加热的混合物不含磷酸。所得的吹制沥青组合物的主要性能列于表 1 中。

实施例 4

以如实施例 1 所述的类似方式进行对比吹制，不同的是预加热的沥青既不含嵌段共聚物，也不含磷酸。所得的吹制沥青组合物的主要性能列于表 1 中。

实施例 5

以如实施例 2 所述的类似方式进行吹制，不同的是沥青是由 58 重量 % 的非环烷短链残余物和 42 重量 % 的链烷蒸馏产物的混合物制备的，吹制的温度为 255 °C，时间为 4 小时 20 分钟。该沥青的粘度为 0.14Pa·s (100 °C 下，按 ASTM D 2171 的方法测定)。

实施例 6

以如实施例 4 所述的类似方式进行对比吹制，不同的是沥青是由 48 重量 % 的非环烷短链残余物和 52 重量 % 的链烷蒸馏产物的混合物制备的，吹制的温度为 265 °C，时间为 4 小时 20 分钟。该沥青的粘度为 0.08Pa·s (100 °C 下，按 ASTM D 2171 的方法测定)。

由表 1 所示的结果可以清楚地看出，与通常的吹制方法(实施例 4)相比，按照本发明的方法(实施例 1、2 和 3)，可在短得多的时间内制备出渗透指数为 3 至 8 的沥青组合物。在这些实施例中，取决于所用的吹制催化剂的量，得到渗透指数为 4 所节省的时间为 25 ~ 45 %。

由表 2 所示的结果可以清楚地看出，与通常的吹制方法(实施例 6)

相比,按照本发明的方法(实施例 5),可在较低的温度下制备出渗透指数为 3 至 8 的沥青组合物。

表 1

实施例	1	2	3	4
组成				
热塑性橡胶(重量%)	0.3	0.3	0.3	0
磷酸(重量%)	0.7	0.5	0	0
吹制 4 小时后的性能				
针入度 25 ℃	148	179		
软化点 环和球	54	49.5		
渗透指数	3.2	2.9		
吹制 6 小时后的性能				
针入度 25 ℃	60	65	51	103
软化点 环和球	109	88	78	58
渗透指数	8.0	6.1	4.1	2.8
吹制 8 小时后的性能				
针入度 25 ℃		37	26	51
软化点 环和球		133	120	79
渗透指数		8.5	6.8	4.2

表 2

实施例	5	6
组成		
热塑性橡胶(重量 %)	0.3	0
磷酸(重量%)	0.5	0
吹制时间	4 小时 25 分钟	4 小时 20 分钟
温度℃	255	268
吹制后的性能		
针入度 25 ℃	37	35
软化点 环和球	95	98
渗透指数	5.4	5.6