



## (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101080450 B

(45) 授权公告日 2011. 05. 25

(21) 申请号 200580043584. X

(22) 申请日 2005. 12. 20

(30) 优先权数据

0413750 2004. 12. 22 FR

(85) PCT申请进入国家阶段日

2007. 06. 18

(86) PCT申请的申请数据

PCT/FR2005/003207 2005. 12. 20

(87) PCT申请的公布数据

W02006/070104 FR 2006. 07. 06

(73) 专利权人 罗盖特公司

地址 法国莱斯特瑞姆

(72) 发明人 莱昂·曼蒂克 若埃尔·贝尔奈特

米歇尔·马兹

弗雷德里克·德尔福斯

(74) 专利代理机构 北京市金杜律师事务所

11256

代理人 徐雁漪

(51) Int. Cl.

C08K 5/101 (2006. 01)

(56) 对比文件

US 2003114635 A1, 2003. 06. 19, 说明书第 1

栏第 1 段, 实施例 1-5.

W0 9945060 A1, 1999. 09. 10, 摘要, 权利要求 1-3, 10, 11, 说明书第 2 页 17-20 行, 第 3 页 1-8 行, 18-20 行, 第 4 页 16-24 行.

US 6156113 A, 2000. 12. 05, 权利要求 1, 2, 摘要, 说明书第 1 栏 32-41 行.

US 5011620 A, 1991. 04. 30, 权利要求 1-5, 说明书第 2 栏 23-49 行.

US 6165962 A, 2000. 12. 26, 权利要求 11, 12, 说明书第 4 栏 42-59 行, 第 5 栏 4-9 行.

US 3594202 A, 1971. 07. 20, 说明书第 2 栏 20-49 行, 第 5 栏 32-57 行, 权利要求 1, 2.

审查员 田野

权利要求书 2 页 说明书 12 页

(54) 发明名称

沥青组合物的制备和处理

(57) 摘要

本发明涉及至少一种化合物在制备或处理沥青组合物中的应用, 所述化合物选自: 乙醇酸酯、乳酸酯和葡萄糖酸酯, 和戊二酸、琥珀酸和己二酸的甲酯、乙酯和异丁酯, 以及源自糖, 优选氢化糖的内部脱水产物的醚或酯。本发明还涉及用于制备或处理这种组合物的方法和所得的组合物。

1. 至少一种化合物在制备或处理沥青组合物中的应用,所述化合物选自:  
乙醇酸酯、乳酸酯和葡萄糖酸酯,和戊二酸、琥珀酸和己二酸的甲酯、乙酯和异丁酯,和源自糖的内部脱水产物的醚或酯。
2. 如权利要求 1 的应用,其特征在于,所述至少一种化合物是选自乳酸甲酯、乳酸乙酯、乳酸丁酯、乳酸异丁酯、乳酸己酯、乳酸乙基己酯、乳酸辛酯、乳酸癸基酯或乳酸十二烷基酯的一种产品,或这些产品的至少两种的混合物。
3. 如权利要求 1 所述的应用,其特征在于,所述至少一种化合物是至少两种产品的混合物,该产品选自戊二酸、琥珀酸或己二酸的甲酯、乙酯和异丁酯。
4. 如权利要求 1 所述的应用,其特征在于,所述至少一种化合物是源自糖的内部脱水产物的醚或酯,或所述糖氢化等价物的内部脱水产物的醚或酯,或者这些产物的至少两种的混合物,  
所述糖选自葡萄糖、麦芽糖、乳糖、半乳糖、蔗糖、甘露糖、木糖、核糖、果糖、异麦芽酮糖、山梨糖和艾杜糖。
5. 如权利要求 4 所述的应用,其特征在于,所述至少一种化合物是源自山梨醇、甘露醇或艾杜醇的内部脱水的产品的醚或酯,或这些产品的至少两种的混合物。
6. 如权利要求 4 或 5 所述的应用,其特征在于,所述至少一种化合物选自:异二缩山梨醇、脱水山梨醇、异二缩甘露醇和 / 或异二缩艾杜醇的乙酯、甲酯、乙酯、丁酯、异丁酯、己酯、2-乙基己酯、辛烯酯、月桂酯、棕榈酯、十八烷酯或油酯衍生物,和这些产品的至少两种的混合物。
7. 如权利要求 6 所述的应用,其特征在于,所述至少一种化合物干重的至少 50% 由异二缩山梨醇、脱水山梨醇、异二缩甘露醇和 / 或异二缩艾杜醇的二醚或二酯组成。
8. 如权利要求 7 中任一项所述的应用,其特征在于,所述至少一种化合物干重的至少 50% 由异二缩山梨醇二甲基酯组成。
9. 如权利要求 8 所述的应用,其特征在于,所述至少一种化合物干重的至少 80% 由异二缩山梨醇二甲基酯组成。
10. 如权利要求 1 所述的应用,其特征在于,所述化合物的闪点为大于 65℃ 且小于 175℃。
11. 如权利要求 1 所述的应用,其特征在于,所述化合物的分子量为 100 到 300。
12. 如权利要求 1 所述的应用,其特征在于,所述化合物用于制备或处理组合物,所述组合物选自:石油、沥青和沥青粘合剂、所述沥青的流变学类似物、以及基于至少一种天然来源的树脂或改性的天然来源的树脂的沥青粘合剂结合料的流变学类似物、涂层、筑路拌料和沥青漆。
13. 如权利要求 1 所述的应用,其特征在于,所述的沥青组合物用于建造、再建造、维护、维修和 / 或清洁交通公路、防漏样板、人行道覆层、艺术品覆层、建筑覆层、热绝缘和声绝缘、用于抗蚀或抗湿的防漏材料或覆盖材料、操作、储存或运输表面或围绕物。
14. 如权利要求 1 所述的应用,其特征在于,所述的沥青组合物进一步包含至少一种产品,选自:天然或合成弹性体、天然或改性的天然树脂、矿物、动植物油和所述油的衍生物、表面活性剂、粘合剂、流变剂、交联剂、颜料、染料和颗粒。
15. 如权利要求 1 所述的应用,用于制备建筑和民用工业材料。

16. 用于制备或处理沥青组合物的方法,其特征在于,所述组合物处于与至少一种化合物接触,所述化合物选自:

乙醇酸酯、乳酸酯和葡萄糖酸酯,和戊二酸、琥珀酸和己二酸的甲酯、乙酯和异丁酯,和源自糖的内部脱水产物的醚或酯。

17. 沥青组合物,其特征在于,该沥青组合物以 0.1wt% 到 95wt% 的比例,包含至少一种化合物,所述化合物选自:

乙醇酸酯、乳酸酯和葡萄糖酸酯,和戊二酸、琥珀酸和己二酸的甲酯、乙酯和异丁酯,和源自糖的内部脱水产物的醚或酯。

## 沥青组合物的制备和处理

### 技术领域

[0001] 本发明涉及特别的有机化合物在制备或处理沥青组合物中的用途。本发明还涉及使用这些特别的有机化合物而制得或处理得到的沥青组合物。

### 背景技术

[0002] 术语“沥青组合物”特别指：

[0003] a) 原油和沥青、源自石油的柏油和燃料油，以及基于这种产品的沥青结合剂；

[0004] b) 天然来源的沥青和柏油，以及基于这种产品的沥青结合料；

[0005] c) 通过任何分离技术，从沥青、柏油和任何来源的燃料油得到的任何部分；

[0006] d) 源自木炭高温分解的碳基化学产品；

[0007] e) 任何来源，特别是源自煤或木材的焦油，以及可以由此得到的任何部分；

[0008] f) 上述产品，特别是沥青和沥青结合料的流变学类似物，其基于天然来源的树脂（天然松香、沥青、禾木胶树脂、香液树脂、虫漆等等）；

[0009] g) 上述产品，特别是沥青和沥青结合料的流变学类似物，其基于通过任何技术，特别是一种使所述天然树脂改性的化学技术得到的任何衍生物，例如改性的松香和改性的萜烯树脂；

[0010] h) 包含上述 a) 到 g) 产品的任何一种至少 25wt%，优选至少 50wt% 的任何组合物，还可能包含，例如，至少一种其他组分，该组分选自水、矿物、动植物油和所述油的衍生物，例如甲酯、合成树脂、弹性体或天然或合成来源的（热）塑性塑料，例如橡胶、色料和颗粒（石头、砂砾、碎砾石、沙子等等）。

[0011] 首先，这些组合物可用于制备建筑和民用工业（BCI）材料，特别是公路建筑材料。

[0012] 其次，这些组合物可用于执行防漏操作，不仅用于 BCI，而且用于船用、机动车辆或航空建设领域，以及农业领域。特别地，它们可以是如下描述或参考的沥青或柏油组合物：

[0013] -Wiley-VCH Verlag GmbH & Co KGaA, Weinheim(Germany) 公司,“Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry”(2003) 的第 6 版第 4 卷,97 到 117 页,题为“Asphalt and Bitumen”的章节中,或

[0014] -John Wiley & Sons, Inc. 公司, Kirk-Othmer 的“Encyclopedia of Chemical Technology”(1992) 的第 4 版第 3 卷,689 到 724 页,题为“Asphalt”的章节中,或

[0015] -上述 Kirk-Othmer 出版物的第 4 版第 4 卷,612 到 618 页,题为“Bituminous products”的章节中,或

[0016] -下述任何专利中:FR 2 721 043、EP 900 822 B1、FR 2 785 603、US 5605 946、EP 1 466 878、EP 1 482 012 或 WO 2005/087869,

[0017] -关于沥青和沥青结合料的任何国家、欧洲或国际标准中,例如 FD T65-000、NF EN 12591 或 NF EN 12597 标准。

[0018] 特别地,它们可以是固体、糊状或流体形式的沥青或沥青结合料,包括乳液形式,特别是水性乳液,特别例如纯沥青、道路沥青、工业沥青、氧化沥青、加过助熔剂的沥青、流

化沥青、聚合物改性沥青、用于阴离子或阳离子乳液的沥青,以及阴离子或阳离子的沥青乳液。

[0019] 它们还可以是配方组合物,例如将至少一种沥青结合料和至少一种颗粒结合的沥青筑路拌料,或更精细和成形的组合物,例如用于防漏、绝缘(例如热绝缘或声绝缘)和/或用于屋顶、土工膜等等的薄膜、板或片,其结构包含至少一层沥青层。

[0020] 如前所述,根据本发明制备和/或处理的沥青组合物还可以是上述的 a) 到 e) 产品,特别是沥青或沥青结合料的流变学类似物,所述流变学类似物是基于至少一种天然来源的树脂,任选随后改性的,如以下所描述的:

[0021] - 上述出版物“Ullmann’s Encyclopedia”的第 6 版,第 31 卷,337 到 355 页,题为“Resins, Natural”的章节中,或

[0022] - 上述 Kirk-Othmer 出版物的第 4 版,291 到 302 页,题为“Resins, Natural”的章节中,或

[0023] - 专利 EP 304 767 或 EP 1 466 878 A1 中,例如,基于蒽烯萘烯的树脂,基于酚酯的改性松香或基于马来酯的松香。

[0024] 任何上述 a) 到 e) 产品,特别是沥青或沥青结合料的术语“流变学类似物”,是指根据本发明制备或处理的任何组合物,其中所述的产品,特别是纯沥青或沥青结合料,已经完全或部分地由天然来源的树脂替换,任意地改性,这是在这样的条件下进行(特别是根据引入树脂的性质和程度的选择,并且根据包含在所述组合物的最终配方中的任何其他组分),以致于所述组合物具有流变特性,特别是根据渗透、软化点和/或粘度,其与产品,特别是沥青或沥青结合料的渗透、软化点和/或粘度类似或相对接近,其被用来替换。

[0025] 特别地,它可以是如上述专利 EP 304 767 或 EP 1 466 878 所记载的植物来源的结合料的情况,其能够以沥青结合料替换,以用于制备建筑和民用工业(BCI)材料,包括人行道。

[0026] 在该部门中,更通常在常规包括沥青组合物(BCI,以及船用、机动车辆或航空建设、农业等等)或需要处理这种组合物(净化活动或结构的清洗,惰性或相反)的任何活动领域中,寻求一种理想地具有所有下列标准的方法:

[0027] a) 它在给定的某个应用中的任何功能是有用的,例如作为一种助熔剂,即作为一种试剂能够在高温下(80-200°C)降低沥青组合物的粘度,同时保证在足够迅速地冷却到室温后,它们具有所需的机械特性,特别是内聚力的足够增加,

[0028] b) 它不会劣化,或甚至可以改善任何将它引入其中的组合物的制备条件和/或使用条件,

[0029] c) 它不会劣化,或甚至可以改善所述组合物或任何含有它的材料的性能以及中间的和最终的物理性质,

[0030] d) 它是无毒的,且引起的破坏最小,特别在人类和环境保护方面的更多限制性的法规上,

[0031] e) 它源自于天然来源的材料,如有可能,所述材料是可更新的,以便参与持久发展的方法。

[0032] 在用于建筑和民用工业(BCI)部门,例如道路工业(道路(再)建设、保养和维修)的沥青组合物的具体领域中,特别寻求一种理想地具有上述标准的方法:

[0033] a) 可以有利地用作功能性的辅剂,特别是用作助熔剂,

[0034] b) 可以有利地用于结合料组合物中,该结合料组合物意欲在高温下应用,即约 80 到 200℃(即,与颗粒热混合和/或在应用该颗粒前热敷到载体上),且通常是无水的,也可以用于结合料组合物中,该结合料组合物意欲在不加热的情况下应用,即通常低于 100℃(即,与颗粒冷混合和/或在应用该颗粒前冷敷到载体上),且通常是水性乳液形式,

[0035] c) 允许所得产品,例如由所述结合料组合物得到的热筑路拌料、冷筑路拌料和覆盖物获得并保持机械和流变特性,这些特性使得它们适用于它们预定的应用,特别是用于它们的道路应用,

[0036] d) 比矿物来源(石油或煤)的辅剂,例如助熔剂在生态学上更可接受,以及特别地:

[0037] - 不包含任何有害物质,特别是现在公认的致癌或致突变的任何物质,例如芳烃,特别是苯及其衍生物、萘或蒽,

[0038] - 具有低的产生蒸汽的倾向,包括在结合料组合物的热应用过程中,

[0039] - 具有足够高的闪点,优选高于矿物来源的辅剂,通常低于 100℃,且为 50 到 90℃,

[0040] - 具有可接受的气味,即显著地比矿物来源的辅剂的气味较少令人不愉快或较少刺激,且优选是无臭的,

[0041] - 具有良好的冲洗性,即由水性溶液带走,同时保持环境无毒(没有生物体内积累)的良好能力。

[0042] 为此目的,已经建议在沥青乳液的具体领域使用菜籽油或菜籽油衍生物,选择性地与其他的植物油(特别是亚麻子油)结合,来作为沥青助熔剂,如上述专利 FR 2 721 043 所描述的。

[0043] 建议在用于公路建设的沥青结合料的具体领域,使用由向日葵油的甲基单酯(任意地异构化)组成的,或亚麻子油组成的助熔剂或流化剂,如上述专利 EP 900 822 B1 所描述的。理论上,这些甲基单酯应该是化学转变的,特别是交联或聚合,在铺展结合料之后与空气接触,以增加所述结合料的粘度,且随着时间过去,理论上确保内聚力的足够增加。

[0044] 在实践中,聚合,亦称干燥,通常是不够的,强烈建议引入金属催化剂(或干燥剂)例如钴、锰或锆的有机盐。除了它使该方法变复杂并增加其成本的事实,没有足够的效果,特别是内聚力增加方面,这种引入从环境和健康观点来看是不能解决问题的。

[0045] 此外,这种由动物或植物油得到的单酯起初以粉末形式用于沥青,为了在不加热的情况下制备筑路拌料,该筑路拌料也可在不加热的情况下铺展,如上述专利 FR 2 785 603 所描述的。

[0046] 所述文献还强调了干燥催化剂的引入。

[0047] 最后,近年来,专利 EP 1 466 878 A1 建议,以“流变学类似物”即植物来源的结合料替换沥青结合料,用于道路或民用工程建设层的制备。

[0048] 因其渗透特性而获选的请求保护的结合料不含任何天然和合成的弹性体,或不含任何热塑性聚合物,且包含 2wt% 到 98wt% 的至少一种植物来源的天然或改性的天然树脂,该树脂具有选定的软化点。特别地,它们可以是萜烯类或萜烯类的改性松香或树脂。

[0049] 得到的树脂基的组合物还包含 98wt% 到 2wt% 的植物来源的油,该油也具有选定的粘度。特别地,该油可以是亚麻子油、豆油、木油或脱水蓖麻油,或菜籽油的甲酯。

## 发明内容

[0050] 然而,以本申请人的知识,当今工业和商业规模上,在制备沥青组合物过程中,为了替代矿物来源的辅剂,特别是助熔剂,唯一有效的方法在于使用植物油的甲基单酯,特别是向日葵油或菜籽油的甲基单酯。

[0051] 然而,如先前所指出的,这些植物油的甲酯(任选地与干燥剂结合)不能满足今天所需的所有技术、经济和环境目标。

[0052] 本申请人发现,通常也源自天然和可更新来源的材料的某些其他有机化合物可以:

[0053] - 不仅替换这些矿物来源的辅剂,

[0054] - 而且,特别是对上述标准 a) 到 d) 而言,在某些方面,被证明至少和现有技术建议的植物油的甲基单酯一样有利,甚至更有利。

[0055] 这种优点更加有价值,因为已经发现,前述选定的有机化合物还可以有利地作为处理特别是清洁前述的沥青组合物的方法,特别是作为去除位于材料的表面上和/或材料的组成部分中的这种组合物的残余物、标记或瑕疵以及任何性质的物体的方法。

[0056] 更具体地说,本发明的主题是至少一种化合物用于制备或处理如上所定义的沥青组合物中的应用,所述化合物选自:

[0057] - 乙醇酸酯、乳酸酯和葡萄糖酸酯,和戊二酸、琥珀酸和己二酸的甲酯、乙酯和异丁酯,和

[0058] - 源自糖,优选氢化糖的内部脱水产物的醚或酯。

[0059] 关于上述的这类酯,它们可以是单酯和/或二酯,特别取决于考虑中的酸的 COOH 功能基的数目,其是有可能酯化的,还取决于每一种所述功能基的酯化作用的有效水平(合计或相反)。

[0060] 根据本发明的第一个实施例,该乙醇酸酯、乳酸酯或葡萄糖酸酯是每一种这些酸和一种醇的酯,所述醇含有最多 14 个碳原子,优选含有 1 到 12 个碳原子。特别地,该酯可以是乳酸甲酯、乳酸乙酯、乳酸丁酯、乳酸异丁酯、乳酸己酯、乳酸乙基己酯、乳酸辛酯、乳酸癸基酯或乳酸十二烷基酯或这些产品的至少任何两种的任何混合物。

[0061] 根据第二个实施例,该酯还可以是选自戊二酸、琥珀酸或己二酸的甲酯、乙酯和异丁酯的至少两种产品的混合物。

[0062] 根据另一个实施例,本发明用于制备或处理沥青组合物的化合物是源自糖的内部脱水产物的醚或酯,所述糖选自葡萄糖、麦芽糖、乳糖、半乳糖、蔗糖、甘露糖、木糖、核糖、果糖、异麦芽糖、山梨糖和艾杜糖,上述糖的氢化等价物和这些产品的至少两种的混合物。

[0063] 有利的,所述化合物是源自山梨醇、甘露醇或艾杜醇的内部脱水产物的醚或酯,特别是异二缩山梨醇、脱水山梨醇、异二缩甘露醇、缩甘露醇、异二缩艾杜醇或缩艾杜醇的醚或酯,或这些产品的至少两种的混合物。

[0064] 特别地,它可以是:

[0065] - 单醚,二醚或这些产品的至少一种单醚和至少一种二醚的混合物,或

[0066] - 单酯,二酯或这些产品的至少一种单酯和至少一种二酯的混合物。

[0067] 优选地,所述化合物主要由即,达其重量(干重/干重)的至少 50% 的异二缩山梨

醇、脱水山梨醇、异二缩甘露醇或异二缩艾杜醇的二醚或二酯组成。

[0068] 根据另一个实施例,所述化合物有利地选自:异二缩山梨醇、脱水山梨醇、异二缩甘露醇或异二缩艾杜醇的乙酯、甲酯、乙酰酯、丁酯、异丁酯、己酯、2-乙基己酯、辛烯酯、月桂酯、棕榈酯、十八烷酯或油酯衍生物,和这些产品的至少两种的混合物。

[0069] 在一种特别有利的方式中,所述化合物由达其重量(干重/干重)的至少50%,优选至少80%的异二缩山梨醇、脱水山梨醇、异二缩甘露醇或异二缩艾杜醇甲酯衍生物组成。

[0070] 特别地,所述化合物由达其重量(干重/干重)的至少50%,优选至少80%的异二缩山梨二甲酯(DMI)组成。有利地,所述DMI具有大于80%,优选大于90%的纯度。

[0071] 特别地,如将在以下实施例中显示的,本申请人公司发现,根据本发明选定的化合物,和首先醚化了异二缩山梨醇,最优选是DMI,以及选定的酯化了的化合物例如先前所述的异二缩山梨醇酯或乳酸酯,有可能:

[0072] - 在制备沥青组合物过程中,不仅有利地替换矿物来源的辅剂,特别是助熔剂,

[0073] - 而且有利地用作处理,特别是清洁前述沥青混合物的方法。

[0074] 特别是,已经发现,对于制备和清洁沥青混合物来说,DMI可以满足上述所有a)到e)的标准,在某些方面,和现有技术建议的植物油的甲基单酯一样有利,甚至更有利。

[0075] 30多年前在专利US 3 035 930和US 3 594 202中已经记载了二价酸酯特别是沥青组合物的用途。这些文献的化合物的非常长的列表中单独引用了某些特定的己二酸酯,但是在实施例中并没有选定。最重要的是,这些文献中设想的酯必需是非挥发性的高分子量的长脂肪链酯,而且优选由含有至少六个碳原子的醇得到。特别是,这两项专利中仅单独引用了己二酸酯,但没有作为实施例阐明,它们分别是:

[0076] - 专利US 3 035 930中提及的己二酸二(2-甲庚基)酯和己二酸二(3-乙基己基)酯,和

[0077] - 专利US 3 594 202中提及的己二酸二异辛酯和己二酸二异癸酯。

[0078] 有效阐明用途的仅有产品,(顺便提及,其引入程度始终很高(总的说来,在20%到65%/柏油)),分别是癸二酸酯或己二酸酯,更具体地说,分别是,一方面(US 3035930),癸二酸二(2-乙基己基)酯,以及另一方面(专利US 3594202),邻苯二甲酸二异辛酯和邻苯二甲酸二异癸酯。

[0079] 如所指出的,它们是非挥发性的高分子量的酯,在这种情况下,分子量大大高于350。它们是非常油的液体形式,根据这两个专利,它们被用来使得并且保持柏油高度柔韧性,并且不仅在室温而且在极端低的温度下(根据US 3035930,低于-40℃)做到。

[0080] 其结果是,根据这些专利的说明,这种酯,如上述的植物油甲酯不是助熔剂,因为其应用之后,不能如所需的那样得到柏油内聚力的良好的增加,以便替换石油衍生的助熔剂。

[0081] 还应该指出,尽管专利US 5 011 620已经建议将己二酸、琥珀酸和戊二酸的甲酯作为清洁剂,用于处理印刷电路板,所述专利的教导决不可能使人想到将前述酯用于清洁特别是被沥青混合物污染的基材。这都是真实的,因为,根据前述教导,所述酯对清洁印刷电路板并非有效,除非它们与极大量的烃基溶剂混合,所述溶剂为这些混合物的75%到95%。另外,由于专利US 5 011 620涉及完全不同于制备沥青组合物的领域,该专利决不可能由此推出上述酯在该领域中的任何优点,特别是作为助熔剂。

[0082] 此外,尽管专利 WO 99/45060 已经记载了将二失水己糖醇衍生物((酯或醚,也包括聚酯、碳酸酯、硫醚、硫酯、酰胺、(硫)尿烷、尿素、磷酸酯和膦酸酯)用作聚合物溶剂或增塑剂的用途,但所述专利的教导决不可能使人想到将包括所述酯或醚的前述衍生物用于制备或处理,特别是清洁,具体由沥青组合物构成的产品。

[0083] 所述文献的说明书和实施例中设想的聚合物以及含有该聚合物的成品与沥青组合物,例如沥青、沥青结合料或其流变学类似物既不相同也不相似。

[0084] 另外,很难从所述文献中得出明确的教导。理由是,不涉及沥青组合物领域的专利 WO 99/45060 中第 3 到 6 页的应用实施例没有明确说明二失水己糖醇衍生物已经用作“根据本发明的增塑剂”。所述衍生物对聚合物的准确的效果并不总是描述的或可推断的,因为,在许多实施例中,所述衍生物与定量的一种或多种溶剂(甲苯、乙酸异丙酯/异丙醇、乙醇/乙酸异丙酯、“矿物溶剂”/甲醇)结合。

[0085] 对它们来说,所述专利的应用实施例 6 到 8 说明了所用的增塑剂的性质,即异山梨醇或异二缩甘露醇的酯。然而,再一次,这些实施例不涉及制备沥青组合物的领域,而是制备 PVC 薄膜(实施例 6-7)或硫化橡胶(实施例 8)的领域,即,对固体成品来说,所需的是可能达到的最好的弹性、可纺性、柔软性或柔韧性。在这种情况下,由所述酯保证的该功能不同于根据本发明主要期望的那些功能,即,在应用助熔剂之后,该助熔剂的功能能够保证沥青组合物的内聚力的良好增加。

[0086] 另外,所述专利的教导决不可能使人想到将前述酯用于清洁特别是被沥青组合物污染的底物。

[0087] 作为其结果,现在有了一种新颖的方法,其可用于上述沥青组合物领域,特别是作为一种助熔剂或清洁剂。

[0088] 该方法由根据本发明选定的化合物形成,另外,其特性与上述专利 US 3 035 930 和 3 594 202 中特别优选或阐明的特定酯所具有的非挥发性和高度油状性质截然不同。

[0089] 有利地,根据本发明所使用的化合物优选具有明显低于所述酯的分子量和/或闪点,并且优选:

[0090] - 闪点为大于 65°C 且小于 175°C,优选大于 90°C 且小于 170°C,更优先大于 100°C 且小于 165°C,和/或

[0091] - 分子量为 100 到 300,优选 130 到 300,更优选 150 到 250。

[0092] 通常,根据本发明使用的化合物构成了一种方法,该方法可以特别用于制备或处理组合物,所述组合物选自:原油、燃料油、焦油、沥青和沥青结合料,特别是纯沥青、道路沥青、工业沥青、氧化沥青、加过助熔剂的沥青、流化沥青、聚合物特别是弹性体和/或热塑性聚合物改性沥青,用于阴离子或阳离子乳液的沥青和阴离子或阳离子沥青乳液,基于至少一种天然来源的树脂的所述沥青和沥青结合料的流变学类似物,其可随后任意地改性,涂层,特别是表面涂层、筑路拌料,特别是热筑路拌料和可贮藏的筑路拌料,以及沥青漆。

[0093] 这些组合物可以特别用于(再)建造、维护、维修和/或清洁交通公路(道路、小巷、自行车赛车道、飞机场跑道等等)、防漏样板、人行道覆层、艺术品覆层、建筑或住宅覆层、热绝缘和声绝缘、用于抗蚀或抗湿的防漏材料或覆盖材料、操作、储存或运输表面或围绕物,例如实验室工作台、槽、泵和水塔、或被污染的物料,例如沙子、石头或活的生物体。

[0094] 这些组合物可以有利地用于制备建筑和民用工业材料,特别是公路建设材料。

[0095] 这些组合物还可以有利地用于配制或涂敷基于矿物的材料（例如颗粒或混凝土表面或印版）或木制材料。

[0096] 特别地，它们可以包含至少一种产品，单独或作为混合物使用，选自：沥青、天然或合成弹性体，特别是聚丁二烯类、天然胶乳、橡胶、苯乙烯-丁二烯（SBR）、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯（SBS）或乙烯共聚物，例如乙烯/醋酸乙烯酯（EVA）或乙烯/醋酸丁酯（EBA）、热塑性聚合物，特别是聚烯烃、聚酰胺、聚酯、聚乳酸酯、多羟基烷酸酯或聚丁烯琥珀酸酯类、天然或改性的天然树脂、矿物、动植物油和所述油的衍生物、表面活性剂、粘合剂、流变剂、交联剂，例如用于聚合物、颜料、染料和颗粒，例如石头、砂砾、碎砾石和/或沙子。

[0097] 其中，本发明的主题是用于制备或处理沥青组合物的方法，其特征在于，所述组合物处于与至少一种化合物接触，所述化合物选自：

[0098] - 乙醇酸酯、乳酸酯和葡萄糖酸酯，和戊二酸、琥珀酸和己二酸的甲酯、乙酯和异丁酯，和

[0099] - 源自糖，优选氢化糖的内部脱水产物的醚或酯。

[0100] 更特别地，所述化合物可以选自先前提及的化合物族的一种或其他。它还可以更特别地选择，以使其闪点和/或分子量特征在先前描述的范围之内。

[0101] 该沥青组合物可以用于任何上述用途，用于道路或非道路建筑，与所述化合物一起，该沥青组合物可以包含至少上述产品（特别是天然或合成弹性体、天然或改性的天然树脂、矿物、动植物油和所述油的衍生物、表面活性剂、粘合剂、流变剂、交联剂、颜料、染料和颗粒）中的任何一种。

[0102] 本发明的发明构思还包括一种沥青组合物，其特征在于，该沥青组合物包含任何比例，优选是 0.1wt% 到 95wt% 的比例，更优选是 0.5wt% 到 50wt% 的比例的至少一种化合物，所述化合物选自：

[0103] - 乙醇酸酯、乳酸酯和葡萄糖酸酯，和戊二酸、琥珀酸和己二酸的甲酯、乙酯和异丁酯，和

[0104] - 源自糖，优选氢化糖的内部脱水产物的醚或酯。

[0105] 更特别地，所述化合物可以选自先前提及的化合物族的一种或其他。它还可以更特别地选择，以使其闪点和/或分子量特征在先前描述的范围之内。

[0106] 特别地，该沥青组合物可以包含 1wt% 到 30wt% 的至少一种上述化合物。由于这些化合物的高效果，在一种特别有利的方式中，该沥青组合物仅包含 1% 到 18wt% 的上述的化合物。

[0107] 特别在上述的比例中，用于所述沥青组合物的化合物特别地可以是异山梨醇二甲基酯（DMI）。

[0108] 该沥青组合物可以用于任何上述用途，用于道路或非道路建设，与所述化合物一起，该沥青组合物可以包含至少上述产品（特别是天然或合成弹性体、天然或改性的天然树脂、矿物、动植物油和所述油的衍生物、表面活性剂、粘合剂、流变剂、交联剂、颜料、染料和颗粒）中的任何一种。

[0109] 本发明的主题还在于至少一种化合物作为用于沥青组合物的助熔剂的用途，所述化合物选自：

[0110] - 乙醇酸酯、乳酸酯和葡萄糖酸酯，和戊二酸、琥珀酸和己二酸的甲酯、乙酯和异丁

酯,和

[0111] - 源自糖,优选氢化糖的内部脱水产物的醚或酯。

[0112] 特别地,该用于沥青组合物的新颖的助熔剂可以是异山梨醇二甲基酯 (DMI)。特别地,该化合物可以与植物油的甲酯组合,包括以预组合混合物的形式。

[0113] 特别是,本申请人公司发现,DMI 可以任何比例与植物油的甲酯混溶。其结果,现在可以将 DMI 和所述甲酯组合,特别是以预组合混合物形式,这些混合物确实可用作助熔剂。

[0114] 本发明的一个主题是至少一种化合物作为用于沥青组合物的清洁剂的用途,所述化合物选自:

[0115] - 乙醇酸酯、乳酸酯和葡糖酸酯,和戊二酸、琥珀酸和己二酸的甲酯、乙酯和异丁酯,和

[0116] - 源自糖,优选氢化糖的内部脱水产物的醚或酯。

[0117] 特别地,该用于沥青组合物的新颖的清洁剂可以是异山梨醇二甲基酯 (DMI),单独或与其他产品例如萜烯化合物组合,优选作为混合物。

[0118] 通常,有利地,根据本发明的用于沥青组合物的新颖的助熔剂或清洁剂具有:

[0119] - 闪点为大于 65°C 且小于 175°C,优选大于 90°C 且小于 170°C,更优先大于 100°C 且小于 165°C,和 / 或

[0120] - 分子量为 100 到 300,优选 130 到 300,更优选 150 到 250。

## 具体实施方式

[0121] 通过以下实施例,将更详细地描述本发明,所述实施例无论如何不是限制性的。

[0122] 实施例 1

[0123] 该试验研究了根据本发明选定的有机化合物特别是作为助熔剂在制备沥青组合物领域中的优点。

[0124] 100°C 下,将 Eurovia 公司提供的“20/30”型沥青在烘箱中软化,将软化的沥青引入 Rheomix 牌分批混合器中,加热到 135°C。

[0125] 使用该无添加剂的沥青基组合物(“沥青 T1”),通过分别引入 8wt/wt% 下列沥青,制备以下沥青组合物(沥青 T2、T3 和 T4 为非本发明的,沥青 A、B 和 C 为本发明的):

[0126] - 沥青 T2:石化来源的商品,通常用作沥青助熔剂,具有非常强烈的气味、棕色、芳香性,闪点为 60 到 65°C,蒸馏温度为约 190°C,密度接近 0.97;

[0127] - 沥青 T3:基于向日葵油的甲酯的组合物,具有生植物油的特殊气味,浅黄色,闪点约 188°C,蒸馏温度接近 350°C,密度约 0.88;

[0128] - 沥青 T4:同上述沥青 T3,除了还引入 0.15% (按沥青的重量 / 重量) 的辛酸锰作为干燥剂;

[0129] - 沥青 A:由申请人制备的无臭的异山梨醇二甲基酯 (DMI) 组合物;

[0130] - 沥青 B:特殊气味的乳酸丁酯,由 Sigma 公司出售;

[0131] - 沥青 C:基于戊二酸、琥珀酸和己二酸的二甲酯的相对无臭的“DBE<sup>®</sup> 二价酸酯”组合物,由 Invista 公司出售。

[0132] 沥青 T1 到 T4 和 A 到 C 的每一种在分批混合器里混和 30 分钟,从所述混合器中移出之后,恢复到室温。

[0133] 再加热到 100℃后,取所述沥青的每一种样品,并在新的冷却阶段期间,当其温度达到 40℃时,在 AR 2000 流变仪上测定沥青的粘度(下文称为“粘度 1”)。

[0134] 对沥青 T1 到 T4 和 A 到 C 的每一种,以同样方式测定在 40℃时的粘度,但是在每一种所述沥青在 50℃下在敞开式烧瓶里贮藏了 3 周之后。测得的该粘度(下文称为“粘度 2”)可以评估流变特性方面的改变,特别是“内聚力的增加”,其应该是考虑中的沥青在道路工业中,在老化的真实条件下应用后的特性。

[0135] 对于未加助熔剂的、非本发明的对照沥青(沥青 T1)、沥青 T2 到 T4 和本发明的沥青 A 到 C,下表比较了得到的粘度 1 和粘度 2(用 mPa. s 表示),以及等于比例粘度 2/ 粘度 1 的这些粘度的变化因数值(下文称为“V 指数”)。

| 沥青 | 粘度 1<br>(mPa. s) | 粘度 2<br>(mPa. s) | V 指数<br>(粘度 2/ 粘度 1) |
|----|------------------|------------------|----------------------|
| T1 | 79 400           | 110 000          | 1.4                  |
| T2 | 9 500            | 33 300           | 3.5                  |
| T3 | 3 200            | 5 700            | 1.8                  |
| T4 | 4 400            | 6 200            | 1.4                  |
| A  | 10 700           | 31 400           | 2.9                  |
| B  | 9 700            | 19 000           | 2.0                  |
| C  | 5 400            | 37 700           | 7.0                  |

[0136] 这些结果总体上显示：

[0137] 1) 无添加剂的沥青 T1 不仅非常粘(粘度 1 为 79400mPa. s),而且粘度在老化后有着非常明显的继续增加(粘度 2 = 110000mpa. s)；

[0138] 2) 沥青 T2 到 T4 和 A 到 C 中的每一种中所使用的添加剂能够非常明显地减少沥青的初始粘度,添加剂包括根据本发明分别用于沥青 A、B 和 C 中的 DMI、乳酸丁酯和 DBE<sup>®</sup> 二元酯组合物；

[0139] 3) 基于向日葵油甲酯的现有技术的组合物确实具有使沥青流化的效果(参见沥青 T3 和 T4)。另一方面,在目前的情况下,以及包括在与干燥剂组合的情况下(沥青 T4),它不可能得到差不多与由石化来源的标准助熔剂得到的一样的“内聚力的增加”(参见沥青 T2,粘度 1 = 9500mPa. s ;粘度 2 = 33300mPa. s)。因此,该组合物不能满足所有需要的应用目标,特别是用于重交通道路的建设；

[0140] 4) 根据本发明可以使用的化合物,首先是 DMI(沥青 A),还有二价酸酯(沥青 C),

和较少地,乳酸丁酯(沥青 B),可以得到更接近于使用所述石化来源的标准试剂所观察到的性能,特别是“内聚力的增加”。

[0141] 特别地,这里值得强调的是,作为用于沥青和/或树脂组合物的助熔剂,异山梨醇衍生物例如 DMI 的值可以因此有效地替换现有技术的辅剂,包括矿物来源的那些,并同时具有特别有利的内在特性,特别是:

[0142] - 相对高的闪点,即 120°C;

[0143] - 没有气味,或对皮肤和眼睛没有刺激作用;

[0144] - 极低的蒸气压,即 20°C 时  $10^{-5}$  帕斯卡;

[0145] - 对环境,包括水环境,没有负面影响,特别是没有生物体内积累;

[0146] - 高化学稳定性;

[0147] - 对金属没有腐蚀性;

[0148] - 任何比例均能完全溶解于水中,这给予它良好的冲洗性。

[0149] 由申请人完成的独立试验显示,异山梨醇酯或其他的乳酸酯,特别是主要基于异山梨醇的二酯,例如异山梨醇二辛酸酯,或己基、丁基或十二烷基乳酸酯,也可以用作沥青助熔剂,与植物油甲酯对比,其产生极度柔软的沥青。

[0150] 实施例 2

[0151] 本实施例评估根据本发明的化合物的优点,所述化合物可用于处理沥青组合物,更特别地,作为溶剂用于清洁表面,所述表面在本发明中是被这种组合物污染的玻璃板。

[0152] 将由 Eurovia 公司提供的熔化形式的“70/100”型沥青在玻璃板上铺展成约 0.5 到 1mm 厚的薄膜。

[0153] 由此,当该沥青在室温铺展时,在上面放置用试验溶剂化合物浸泡过的棉毛片。该棉毛被玻璃圆盖覆盖,以限制溶剂蒸发。

[0154] 每一种化合物根据两种试验评估,即:

[0155] - 试验 1:沥青和浸泡过的棉毛接触 1 小时后,去除棉毛,观察该化合物作为沥青溶剂的作用。

[0156] 该试验 1 采用以下符号:

[0157] 0:原样棉毛;

[0158] 1:该棉毛上有微量沥青;

[0159] 2:整个表面上被污染的棉毛;

[0160] 3:沥青已经被溶剂溶解,转移入棉毛;

[0161] - 试验 2:然后将棉毛在沥青上摩擦,来评估机械作用的清洁。

[0162] 该试验 2 采用以下符号:

[0163] 0:原样棉毛;

[0164] 1:该棉毛上有微量沥青;

[0165] 2:变黑的棉毛;

[0166] 3:清晰的沥青侵袭;

[0167] 4:沥青的容易去除。

[0168] 以下不同的溶剂化合物经过试验 1 和试验 2:

[0169] ● 化合物 T1:“红”型柴油,

- [0170] ●化合物 T2 :Prodasynthe 公司出售的 D- 柠檬油精,
- [0171] ●化合物 T3 :实施例 1 中描述的向日葵油甲酯组合物,
- [0172] ●化合物 A :由申请人合成的乳酸己酯,
- [0173] ●化合物 B :75wt% 的化合物 A 和 25wt% 的化合物 T3 的混合物,
- [0174] ●化合物 C :50wt% 的化合物 A 和 50wt% 的化合物 T2 的混合物,
- [0175] ●化合物 D :75wt% 的化合物 A 和 25wt% 的化合物 T2 的混合物,
- [0176] ●化合物 E :由申请人公司从山梨醇和辛酸得到的基于约 60wt% (干重 / 干重) 的异山梨醇二辛酸酯和脱水山梨醇二辛酸酯的混合物的组合物, 其中, 所述组合物还包含异山梨醇和脱水山梨醇的单辛酸酯和脱水山梨醇的三辛酸酯和四辛酸酯。
- [0177] ●化合物 F :包含 50wt% 的化合物 E 和 50wt% 的化合物 T2 的混合物,
- [0178] ●化合物 G :65wt% 的化合物 T1 和实施例 1 中所述的 35wt% 的异山梨醇二甲基酯 (DMI) 的混合物。
- [0179] 对于化合物 T1 到 T3 和 A 到 G 的每一种, 下表比较了试验 1 和试验 2 得到的符号 :

| 化合物 | 试验 1 | 试验 2 |
|-----|------|------|
| T1  | 1    | 4    |
| T2  | 2    | 4    |
| T3  | 2    | 3    |
| A   | 2    | 3    |
| B   | 2    | 3    |
| C   | 2    | 4    |
| D   | 2    | 3    |
| E   | 1    | 2    |
| F   | 2    | 3    |
| G   | 1    | 4    |

[0180] 该表总体上显示,根据本发明可使用的化合物,可以用作溶剂,包括用作共溶剂,用于处理沥青组合物,特别是用于清洁被这种组合物弄污或污染的表面或材料。

[0181] 这是一种情况,例如,对于乳酸己酯,其可以有利地完全或部分取代产品,例如柴油、D-柠檬油精或植物油的甲酯。

[0182] 还有一种情况,对于异山梨醇酯或醚,例如异山梨醇二辛酸酯和异山梨醇二甲基酯(DMI)。

[0183] 特别是,这里所作的 DMI 作为沥青溶剂的功能性观察报告,与实施例 1 中所指出的该化合物的众多特性结合,使得可以设想将该产品用于工业清洗或围绕物(例如槽)、表面(例如实验室工作台)或材料(沙子或石头)的去污,包括其作为一种用于至少部分取代矿物来源(例如柴油)的化合物的用途。

[0184] 实施例 3

[0185] 在该试验中,研究了异山梨醇二辛酸酯作为助熔剂用于沥青组合物的优点,所述沥青组合物由沥青的流变学类似物组成,并含有(重量):

[0186] -78%的基于松香的季戊四醇酯的组合物“Dertoline P2L”,由 DRT 公司出售;

[0187] -4%的 20/20EVA 型聚合物,由 Arkema 公司出售;以及

[0188] -18%的由申请人制备的异山梨醇二辛酸酯。

[0189] 对于本发明的这种沥青组合物,测定了以下特征:

[0190] -按照 NF EN 1427 标准的环-球法温度,

[0191] -按照 NF EN 1426 标准的针入度,特别是在 25°C 时,以及

[0192] -针入度指数。

[0193] 这可与下列对照组合物“T1”和“T2”进行比较:

[0194] T1:由 Eurovia 公司提供的“50/70”型的道路沥青,

[0195] T2:基于 85%的 Dertoline P2L 酯、4%的 20/20EVA 聚合物以及 11%的实施例 1 中用于沥青 3 和 4 的向日葵油甲酯的沥青组合物。

[0196] 发现根据本发明的沥青组合物具有:

[0197] -55.8°C 的环球法温度,这高于对照组合物 T1(50°C)和 T2(55.4°C)得到的环球法温度,

[0198] -以十分之一毫米表示的,25°C 时的针入度值为 59,这高于对照组合物 T1(52)和 T2(47)得到的针入度值,

[0199] -LCPC 针入度指数约为 0(-0.03),而组合物 T1 约为(-0.91),T2 约为(-0.96)。

[0200] 由此,总体上的结果是,本发明组合物的流变性质比对照组合物的流变性质更有利。特别是由于它对温度变化的较低的敏感性,这使得它可应用于更广泛的领域。