

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2019 年 12 月 26 日 (26.12.2019)



(10) 国际公布号
WO 2019/242556 A1

(51) 国际专利分类号:

C08L 95/00 (2006.01) *C08L 23/06* (2006.01)
C08L 91/00 (2006.01) *C08K 3/04* (2006.01)
C08L 21/00 (2006.01) *C08K 7/00* (2006.01)
C08L 55/02 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2019/091060

(22) 国际申请日: 2019 年 6 月 13 日 (13.06.2019)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:

201810637994.6 2018年6月20日 (20.06.2018) CN

(71) 申请人: 广西大学(GUANGXI UNIVERSITY) [CN/CN]; 中国广西壮族自治区南宁市西乡塘区大学东路 100 号, Guangxi 530004 (CN)。 广西正通工程技术有限公司 (GUANGXI ZHENG TONG ENGINEERING AND TECHNOLOGY CO. LTD) [CN/CN]; 中国广西壮族自治区南宁市青秀区仙葫大道中 41 号, Guangxi 530299 (CN)。

(72) 发明人: 田植群(TIAN, Zhiquan); 中国广西壮族自治区南宁市西乡塘区大学东路 100 号, Guangxi 530004 (CN)。 沈培康(SHEN, Peikang); 中国广西壮族自治区南宁市西乡塘区大学东路 100 号, Guangxi 530004 (CN)。 翁晓娜(WENG, Xiaona); 中国广西壮族自治区南宁市青秀区仙葫大道中 41 号, Guangxi 530299 (CN)。 归立发(GUI, Lifa); 中国广西壮族自治区南宁市青秀区仙葫大道中 41 号, Guangxi 530299 (CN)。 梁立喆(LIANG, Lizhe); 中国广西壮族自治区南宁市西乡塘区大学东路 100 号, Guangxi 530004 (CN)。 李卫庆(LI, Weiqing); 中国广西壮族自治区南宁市青秀区仙葫大道中 41 号, Guangxi 530299 (CN)。 尹诗斌

(YIN, Shibin); 中国广西壮族自治区南宁市西乡塘区大学东路 100 号, Guangxi 530004 (CN)。

(74) 代理人: 北京中誉威圣知识产权代理有限公司 (GENUINEWAYS INC.); 中国北京市东城区建国门北大街 5 号 4 层, Beijing 100005 (CN)。

(81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。

(54) Title: GRAPHENE COMPOSITE RUBBER ASPHALT MODIFIER AND PREPARATION METHOD THEREFOR AND USE THEREOF

(54) 发明名称: 石墨烯复合橡胶沥青改性剂及其制备方法和应用

(57) Abstract: Disclosed are a graphene composite rubber asphalt modifier and a preparation method therefor and the use thereof, wherein the graphene composite rubber asphalt modifier comprises the following components in parts by weight: 0.00005-0.01 part of a graphene powder, 3-23 parts of a dispersion medium, 78-92 parts of a rubber powder, and 0.05-6 parts of an additive. The preparation method comprises the following steps: (1) mixing the graphene powder and the dispersion medium and mechanically stirring same, and then dispersing same at a high speed so as to obtain a graphene dispersion solution; and (2) banburying the graphene dispersion solution with the rubber powder and the additive, to prepare the graphene composite rubber asphalt modifier.

(57) 摘要: 一种石墨烯复合橡胶沥青改性剂及其制备方法和应用, 该石墨烯复合橡胶沥青改性剂包括以下重量份的组分: 石墨烯粉体 0.00005-0.01 份, 分散介质 3-23 份, 橡胶粉 78-92 份, 和添加剂 0.05-6 份; 制备方法包括以下步骤: (1) 将石墨烯粉体和分散介质进行混合, 机械搅拌, 进而通过高速分散后得到石墨烯分散液; 和(2)将所述石墨烯分散液与橡胶粉和添加剂进行密炼, 制成上述石墨烯复合橡胶沥青改性剂。

WO 2019/242556 A1

石墨烯复合橡胶沥青改性剂及其制备方法和应用

技术领域

本发明是关于沥青改性剂领域，特别是关于一种石墨烯复合橡胶沥青改性剂及制备方法和应用。

背景技术

沥青路面具有行车舒适、安静、维修便捷等特点，目前全世界 95% 以上道路铺设的是沥青路面，沥青路面的重要材料组成从最初的渣油、经历了普通沥青、重交沥青到现今使用量超过 50% 的改性沥青，随着经济的高速发展交通荷载的快速增加，普通沥青或重交沥青修筑的沥青路面已出现各种问题，如高温性能不足会出现龟裂、车辙、变形，在低温性能不足导致路面开裂等诸多问题，已无法满足现实使用要求。橡胶沥青是由废旧轮胎加工而成橡胶粉粒，再按一定比例与基质沥青充分融合后形成的沥青胶结材料。废橡胶改性沥青混合料的高温稳定性、抗车辙性能和抗疲劳性能等同或稍优于 SBS 改性沥青，但更符合环保要求，已经越来越引起各界重视。然而在橡胶粉改性沥青的实际应用中，还存在一些技术问题亟待解决，橡胶和基质沥青的相容性不足，导致改性后沥青的储存稳定性不佳，加工过程需要高温、并且伴随而来的严重的气味与粉尘的二次污染等问题，进而影响橡胶沥青的大规模应用。

石墨烯是一种新型功能材料，其结构中的碳原子之间通过较强的 σ 键连接，使石墨烯片有极优异的力学性能。目前，制备二维石墨烯的方法可分为两种：一种是自上而下的方法，就是从比石墨烯更高结构的石墨或者碳纳米管分解得到石墨烯，如机械剥离法、插层剥离法、溶剂液相剥离法和氧化还原法等；另外一种是自下而上的方法，就是利用比石墨烯更低结构的碳源（甲烷、CO、酒精等小分子）通过 CVD、电弧放电、溶剂热法等制备石墨烯。石墨烯的在具体应用中的性能与制备方法有着息息相关。

目前石墨烯沥青方面，大部分采用氧化石墨烯，将氧化石墨烯作为添加剂，SBS 作为改性剂，与基质沥青，含硫促进剂进行混合，得到石墨烯改性沥青；或者是将基质沥青和改性剂混合，再加入羧基改性氧化石墨烯，得到基于羧基改性氧化石墨烯的聚乙烯改性沥青；另外，还有将氧化石墨烯与乙醇按一定比例超声分散，配制成氧化

石墨烯溶胶，与中温煤沥青均匀混合搅拌，直至沥青中的溶剂挥发完为止，即得到最终产品。现有技术表明：石墨烯的添加可以提高沥青的粘附性，力学性能，高低温稳定性，高温抗车辙性等。

但由于氧化石墨烯有亲水性，与沥青的相容性差，尽管对其进行官能化，氧化石墨烯仍为二维片层结构，要将其在沥青中直接充分分散，技术上具有一定的难度；现有技术中采用氮或硫掺杂的石墨烯来提高石墨烯和沥青的交联度，但含硫物质不够环保，施工中若有有害物质释放，会危害健康。

目前石墨烯沥青方面采用的工艺大致如下：将石墨烯进行功能化，再将石墨烯、沥青和改性剂进行混合共融，这种共融的混合方式，使三者的界面性能差，相容性不佳，导致石墨烯在沥青中的分散程度不高，稳定性无法得到保障。

因此，采用共融的混合方式使石墨烯在沥青中直接分散就需要比较高的添加量才能增强效果，在现有技术中，石墨烯添加量占沥青总质量的 0.1%~5%之间，有的甚至高达 10%以上。这就大大提高了石墨烯改性沥青的成本，不利于推广使用。

公开于该背景技术部分的信息仅仅旨在增加对本发明的总体背景的理解，而不应被视为承认或以任何形式暗示该信息构成已为本领域一般技术人员所公知的现有技术。

发明内容

本发明的目的在于提供一种石墨烯复合橡胶沥青改性剂及其制备方法和应用，该石墨烯复合橡胶沥青改性剂能够大幅提高橡胶粉在沥青中的相容性和稳定度，可提高改性沥青与砂石的粘结性能、高低温稳定性能，同时降低路面的温度和延长路面使用寿命。

为实现上述目的，本发明提供了一种石墨烯复合橡胶沥青改性剂，包括以下重量份的组分：石墨烯粉体 0.00005-0.01 份，分散介质 3-23 份，橡胶粉 78-92 份，和添加剂 0.05-6 份；优选的，所述石墨烯复合橡胶沥青改性剂包括以下重量份的组分：石墨烯粉体 0.0001-0.005 份，分散介质 5-20 份，橡胶粉 80-90 份，和添加剂 0.1-5 份；进一步优选的，所述石墨烯复合橡胶沥青改性剂包括以下重量份的组分：石墨烯粉体 0.003 份，分散介质 13 份，橡胶粉 85 份，和添加剂 2.5 份。

在一优选的实施方式中，所述石墨烯粉体选自石墨烯微片、还原氧化石墨烯和立体构造石墨烯中的至少一种；优选的，所述石墨烯粉体为立体构造石墨烯；进一步优选的，所述石墨烯粉体的比表面积 $\geq 300\text{m}^2/\text{g}$ ；其中，石墨烯微片（Graphene Nanoplatelets）是指碳

层数少于 10 层、横向维度在 100 纳米至 1000 微米范围内的超薄的石墨烯层状堆积体；还原氧化石墨烯是将石墨首先氧化为氧化石墨，再通过剥离作用转化为氧化石墨烯，最后可通过各种还原方法（得到电化学、光化学等性能优异的石墨烯；立体构造石墨烯是由二维石墨烯片构成的具有类蜂窝状结构的粉体材料，其结构基本特征符合技术标准 DB 45/T 1421-2016 和 DB 45/T 1425-2016 的要求。

在一优选的实施方式中，所述分散介质选自链烷烃橡胶油、芳香基橡胶油、环烷基橡胶油和多环芳香烃橡胶油中的至少一种；优选的，所述分散介质选自链烷烃橡胶油、芳香基橡胶油和环烷基橡胶油中的至少一种；进一步优选的，所述分散介质为环烷基橡胶油。

在一优选的实施方式中，所述橡胶粉的粉末粒度为 20-200 目；优选的，所述橡胶粉的粉末粒度为 30-150 目；进一步优选的，所述橡胶粉的粉末粒度为 40-80 目。

在一优选的实施方式中，所述添加剂选自丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物、聚乙烯、乙撑双硬脂酸酰胺，C9 石油树脂、C12 石油树脂、硅烷偶联剂 KH-580、硅烷偶联剂 KH550、硅烷偶联剂 KH792、十二烷基三甲氧基硅烷、十六烷基三甲氧基硅烷、分散剂 KC163、分散剂 BYK110、分散剂 BYK164 中的至少一种；优选的，所述添加剂选自丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物、聚乙烯和乙撑双硬脂酸酰胺中的至少一种；进一步优选的，所述添加剂为丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物。此添加剂为增加石墨烯稀与橡胶粉的界面相互作用和稳定分散石墨烯的作用。

本发明还提供了一种石墨烯复合橡胶沥青改性剂的制备方法，包括以下步骤：（1）将石墨烯粉体和分散介质进行混合，机械搅拌，进而通过高速分散后得到石墨烯分散液；（2）将所述石墨烯分散液与橡胶粉和添加剂进行密炼，制成上述石墨烯复合橡胶沥青改性剂。

在一优选的实施方式中，步骤（1）中，所述石墨烯粉体与分散介质进行混合的质量比为（0.00005-0.01）：（3-23）；优选的，所述石墨烯粉体与分散介质进行混合的质量比为（0.0001-0.005）：（5-20）；进一步优选的，所述石墨烯粉体与分散介质进行混合的质量比为 0.003：13。

在一优选的实施方式中，步骤（1）中，高速分散是通过高速剪切机在 60-120℃条件下对石墨烯粉体和分散介质混合后的液体进行分散 10-60min，冷却后得到石墨烯分散液，所述石墨烯分散液中石墨烯的片径分布为 100-2000 纳米；优选的，高速剪切机是在 70℃条件下对石墨烯和分散介质混合后的液体进行分散 20-50min；进一步优选的，高速剪切机是在 70℃条件下对石墨烯粉体和分散介质混合后的液体进行分散 35min；进一步优选的，

所述石墨烯分散液中石墨烯的片径分布为 500-1000 纳米。

在一优选的实施方式中，步骤（2）中，将石墨烯分散液、橡胶粉和添加剂以（3-23）：（78-92）：（0.05-6）的质量比在 200~260℃进行密炼揉搓 10-60min，冷却后，制成石墨烯复合橡胶沥青改性剂；优选的，步骤（2）中，将石墨烯分散液、橡胶粉和添加剂以（5-20）：（80-90）：（0.1-5）的质量比在 220-240℃进行密炼揉搓 20-50min；进一步优选的，步骤（2）中，将石墨烯分散液、橡胶粉和添加剂以 13：85：2.5 的质量比在 230℃进行密炼揉搓 35min。

本发明还提供了上述石墨烯复合橡胶沥青改性剂或其制备方法在沥青改性剂方面的应用。

与现有技术相比，本发明具有如下有益效果：

（1）本发明所涉及的石墨烯复合橡胶沥青改性剂选自石墨烯微片、还原氧化石墨烯和立体构造石墨烯中的至少一种，其分散性比氧化石墨烯好；

（2）本发明所涉及的石墨烯复合橡胶沥青改性剂的制备方法，采用高温密炼的工艺，使石墨烯与橡胶粉充分混合，提高石墨烯的改性效果，避免石墨烯直接和基质沥青混合造成分散不充分；

（3）本发明采用的石墨烯粉体和高温密炼工艺相结合，在沥青中使用 0.01% 以下的石墨烯粉体就能起到较好的效果，大大降低石墨烯改性沥青的成本，该石墨烯复合橡胶沥青改性剂可大幅提高橡胶粉在沥青中的相容性和稳定度，可提高改性沥青与砂石的粘结性能、高低温稳定性能，同时降低路面的温度和延长路面使用寿命。

具体实施方式

下面对本发明的具体实施方式进行详细描述，但应当理解本发明的保护范围并不受具体实施方式的限制。

除非另有其它明确表示，否则在整个说明书和权利要求书中，术语“包括”或其变换如“包含”或“包括有”等等将被理解为包括所陈述的元件或组成部分，而并未排除其它元件或其它组成部分。

下述实施例中所使用的实验方法如无特殊说明，均为常规方法。

下述实施例中所用的材料、试剂等，如无特殊说明，均可从商业途径可购得。

实施例 1 石墨烯复合橡胶沥青改性剂的组分及制备方法

石墨烯复合橡胶沥青改性剂组分如下所示（按重量份计）

立体构造石墨烯	0.003 份
环烷基橡胶油	13 份
橡胶粉	85 份
丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物	2.5 份

上述立体构造石墨烯的比表面积为 500m²/g, 橡胶粉的粉末粒度为 60 目。

上述石墨烯复合橡胶沥青改性剂的制备方法如下:

(1) 将立体构造石墨烯和环烷基橡胶油按质量比 0.003: 13 混合, 机械搅拌, 90℃条件下, 利用高速剪切机分散 35 分钟, 冷却后得到石墨烯分散液;

(2) 将上述制备的石墨烯分散液与橡胶粉和丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物按质量比 13: 85: 2.5 加入密炼机中, 在 230℃进行高温密炼揉搓 35 分钟, 冷却后, 制成石墨烯复合橡胶沥青改性剂。

实施例 2 石墨烯复合橡胶沥青改性剂的组分及制备方法

石墨烯复合橡胶沥青改性剂组分如下所示 (按重量份计)

还原氧化石墨烯	0.0001 份
芳香基橡胶油	5 份
橡胶粉	80 份
聚乙烯	0.1 份

上述还原氧化石墨烯的比表面积为 400m²/g, 橡胶粉的粉末粒度为 40 目。

上述石墨烯复合橡胶沥青改性剂的制备方法如下:

(1) 将还原氧化石墨烯和芳香基橡胶油按质量比 0.0001: 5 混合, 机械搅拌, 60℃条件下, 利用高速剪切机分散 20 分钟, 冷却后得到石墨烯分散液;

(2) 将上述制备的石墨烯分散液与橡胶粉和聚乙烯按质量比 5: 80: 0.1 加入密炼机中, 在 220℃进行高温密炼揉搓 20 分钟, 冷却后, 制成石墨烯复合橡胶沥青改性剂。

实施例 3 石墨烯复合橡胶沥青改性剂的组分及制备方法

石墨烯复合橡胶沥青改性剂组分如下所示 (按重量份计)

石墨烯微片	0.005 份
链烷烃橡胶油	20 份
橡胶粉	90 份

乙撑双硬脂酸酰胺 5 份

上述石墨烯微片的比表面积为 600m2/g，橡胶粉的粉末粒度为 80 目。

上述石墨烯复合橡胶沥青改性剂的制备方法如下：

(1) 将石墨烯微片和链烷烃橡胶油按质量比 0.005：20 混合，机械搅拌，120℃条件下，利用高速剪切机分散 50 分钟，冷却后得到石墨烯分散液。

(2) 将上述制备的石墨烯分散液与橡胶粉和乙撑双硬脂酸酰胺按质量比 20：90：5 加入密炼机中，在 240℃进行高温密炼揉搓 50 分钟，冷却后，制成石墨烯复合橡胶沥青改性剂。

实施例 4 无石墨烯橡胶沥青改性剂

无石墨烯橡胶沥青改性剂的组分如下所示（按重量份计）

环烷基橡胶油 12 份
橡胶粉 87 份
丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物 1 份

除了没有添加石墨烯粉体以外，该无石墨烯橡胶沥青改性剂的制备方法同实施例 1。

对比例

将实施例 1-3 中的石墨烯复合橡胶沥青改性剂与实施例 4 中的无石墨烯橡胶沥青改性剂分别对 70#基质沥青进行改性，其中实施例 1-3 中所涉及的石墨烯复合橡胶沥青改性剂改性剂与基质沥青重量比均为 20：80，实施例 4 所涉及的无石墨烯橡胶沥青改性剂与基质沥青重量比为 20：80，测试采用相关技术标准规范进行，其中，石墨烯橡胶沥青改性剂产品技术指标详见表 1，石墨烯橡胶沥青混合料（即将改性剂加入到沥青后）的指标详见表 2。

表 1 产品技术指标

序号	指标	单位	实施例 4：无 石墨烯橡胶 沥青改性剂	实施例 1：石 墨烯复合橡 胶沥青改性 剂	实施例 2：石 墨烯复合橡 胶沥青改性 剂	实施例 3：石 墨烯复合橡 胶沥青改性 剂
1	改性软化点	° C	64.4	67.6	66.6	65.2
2	改性针入度	0.1mm	61	45	46	47
3	10° C 延度	cm	12.33	22.5	21.2	21.5
旋转薄膜烘箱试验（RTFOT）后						

4	质量损失	%	0.3	0.4	0.4	0.5
5	针入度比	%	71	91	88	90

表 2 石墨烯橡胶沥青混合料 (AC-16C) 指标

序号	混合料性能指标	单位	实施例 4 无 石墨烯橡胶 沥青改性剂	实施例 1 石 墨烯复合橡 胶沥青改性 剂	实施例 2 石 墨烯复合橡 胶沥青改性 剂	实施例 3 石 墨烯复合橡 胶沥青改性 剂
1	马歇尔稳定度	KN	11.3	11.9	11.2	11.5
	流值	0.1mm	33.5	31.2	32.5	33.2
2	60°C、0.7Mpa 动稳定度	次/mm	4588	7191	6523	6735
3	浸水马歇尔残 留稳定度	%	89%	93%	90%	91%
4	冻融劈裂试验 残留强度比	%	90%	91%	90.5%	90.7%
低温小梁, -10°C						
5	低温破坏弯拉 强度	Mpa	3.67	5.18	4.5	4.7
6	劲度模量	Mpa	3145	3465	3356	3455

通过上述表 1 可得, 实施例 1-3 中的石墨烯复合橡胶沥青改性剂无论在改性软化点还是在 10°C 延度方面均高于实施例 4 中的无石墨烯橡胶沥青改性剂, 并且在将实施例 1-4 中所涉及的改性剂加入到沥青后, 通过表 2 可得, 在 60°C、0.7Mpa 动稳定度, 浸水马歇尔残留稳定度, 低温破坏弯拉强度以及劲度模量方面, 混合有实施例 1-3 所涉及的石墨烯复合橡胶沥青改性剂的石墨烯橡胶沥青混合料要远超前于混合有实施例 4 所涉及的无石墨烯橡胶沥青改性剂的石墨烯橡胶沥青混合料, 从而, 进一步印证了本发明所涉及的石墨烯复合橡胶沥青改性剂可大幅提高橡胶粉在沥青中的相容性和稳定度。

前述对本发明的具体示例性实施方案的描述是为了说明和例证的目的。这些描述并非想将本发明限定为所公开的精确形式, 并且很显然, 根据上述教导, 可以进行很多改变和变化。对示例性实施例进行选择 and 描述的目的在于解释本发明的特定原理及其实际应用, 从而使得本领域的技术人员能够实现并利用本发明的各种不同的示例性实施方案以及各种不同的选择和改变。本发明的范围意在由权利要求书及其等同形式所限定。

权利要求书

1、一种石墨烯复合橡胶沥青改性剂，其特征在于，包括以下重量份的组分：石墨烯粉体 0.00005-0.01 份，分散介质 3-23 份，橡胶粉 78-92 份，和添加剂 0.05-6 份。

2、如权利要求 1 所述的石墨烯复合橡胶沥青改性剂，其特征在于，包括以下重量份的组分：石墨烯粉体 0.0001-0.005 份，分散介质 5-20 份，橡胶粉 80-90 份，和添加剂 0.1-5 份。

3、如权利要求 1 所述的石墨烯复合橡胶沥青改性剂，其特征在于，所述石墨烯粉体选自石墨烯微片、还原氧化石墨烯和立体构造石墨烯中的至少一种。

4、如权利要求 3 所述的石墨烯复合橡胶沥青改性剂，其特征在于，所述石墨烯粉体为立体构造石墨烯。

5、如权利要求 1 所述的石墨烯复合橡胶沥青改性剂，其特征在于，所述石墨烯粉体的比表面积 $\geq 300\text{m}^2/\text{g}$ 。

6、如权利要求 1 所述的石墨烯复合橡胶沥青改性剂，其特征在于，所述分散介质选自链烷烃橡胶油、芳香基橡胶油、环烷基橡胶油和多环芳香烃橡胶油中的至少一种。

7、如权利要求 6 所述的石墨烯复合橡胶沥青改性剂，其特征在于，所述分散介质选自链烷烃橡胶油、芳香基橡胶油和环烷基橡胶油中的至少一种。

8、如权利要求 1 所述的石墨烯复合橡胶沥青改性剂，其特征在于，所述橡胶粉的粉末粒度为 20-200 目。

9、如权利要求 8 所述的石墨烯复合橡胶沥青改性剂，其特征在于，所述橡胶粉的粉末粒度为 30-150 目。

10、如权利要求 1 所述的石墨烯复合橡胶沥青改性剂，其特征在于，所述添加剂选自丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物、聚乙烯、乙撑双硬脂酸酰胺，C9 石油树脂、C12 石油树脂、硅烷偶联剂 KH-580、硅烷偶联剂 KH550、硅烷偶联剂 KH792、十二烷基

三甲氧基硅烷、十六烷基三甲氧基硅烷、分散剂 KC163、分散剂 BYK110、分散剂 BYK164 中的至少一种。

11、如权利要求 10 所述的石墨烯复合橡胶沥青改性剂，其特征在于，所述添加剂选自丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物、聚乙烯和乙撑双硬脂酸酰胺中的至少一种。

12、一种石墨烯复合橡胶沥青改性剂的制备方法，其特征在于，包括以下步骤：

(1) 将石墨烯粉体和分散介质进行混合，机械搅拌，进而通过高速分散后得到石墨烯分散液；

(2) 将所述石墨烯分散液与橡胶粉和添加剂进行密炼，制成权利要求 1 所述的石墨烯复合橡胶沥青改性剂。

13、如权利要求 12 所述的制备方法，其特征在于，步骤 (1) 中，所述石墨烯粉体与分散介质进行混合的质量比为 (0.00005-0.01) : (3-23)。

14、如权利要求 13 所述的制备方法，其特征在于，步骤 (1) 中，所述石墨烯粉体与分散介质进行混合的质量比为 (0.0001-0.005) : (5-20)。

15、如权利要求 12 所述的制备方法，其特征在于，步骤 (1) 中，高速分散是通过高速剪切机在 60-120℃条件下对石墨烯粉体和分散介质混合后的液体进行分散 10-60min，冷却后得到石墨烯分散液，所述石墨烯分散液中石墨烯的片径分布为 100-2000 纳米。

16、如权利要求 15 所述的制备方法，其特征在于，步骤 (1) 中，高速剪切机是在 70℃条件下对石墨烯和分散介质混合后的液体进行分散 20-50min。

17、如权利要求 15 所述的制备方法，其特征在于，步骤 (1) 中，所述石墨烯分散液中石墨烯的片径分布为 500-1000 纳米。

18、如权利要求 12 所述的制备方法，其特征在于，步骤 (2) 中，将石墨烯分散液、橡胶粉和添加剂以 (3-23) : (78-92) : (0.05-6) 的质量比在 200~260℃进行密炼揉搓 10-60min，冷却后，制成石墨烯复合橡胶沥青改性剂。

19、如权利要求 18 所述的制备方法，其特征在于，步骤（2）中，将石墨烯分散液、橡胶粉和添加剂以（5-20）：（80-90）：（0.1-5）的质量比在 220-240℃进行密炼揉搓 20-50min。

20、权利要求 1-11 任一项所述的石墨烯复合橡胶沥青改性剂或权利要求 12-19 任一项所述的制备方法在沥青改性剂方面的应用。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2019/091060

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L 95/00(2006.01)i; C08L 91/00(2006.01)i; C08L 21/00(2006.01)i; C08L 55/02(2006.01)i; C08L 23/06(2006.01)i;
C08K 3/04(2006.01)i; C08K 7/00(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08L 95/-; C08L 91/-; C08L 21/-; C08L 55/-; C08L 23/-; C08K 3/-; C08K 7/-

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNPAT, CNKI, EPODOC, WPI, Google: 石墨烯, 橡胶, 沥青, 改性, asphalt, Graphene, latex, rubber, modif+

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 104559259 A (WUJIANG HUAWEI EXTRAORDINARY OIL CO., LTD.) 29 April 2015 (2015-04-29) description, paragraph [0005]	1-20
PX	CN 108690360 A (GUANGXI UNIVERSITY; GUANGXI ZHENGTONG ENGINEERING TECHNOLOGY CO., LTD.) 23 October 2018 (2018-10-23) description, paragraphs [0009]-[0023]	1-20

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

07 August 2019

Date of mailing of the international search report

27 August 2019

Name and mailing address of the ISA/CN

**China National Intellectual Property Administration (ISA/
CN)
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing
100088
China**

Facsimile No. (86-10)62019451

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2019/091060

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)		Publication date (day/month/year)	
CN	104559259	A	29 April 2015	CN	104559259	B	12 October 2016
CN	108690360	A	23 October 2018	None			

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2019/091060

A. 主题的分类

C08L 95/00(2006.01)i; C08L 91/00(2006.01)i; C08L 21/00(2006.01)i; C08L 55/02(2006.01)i; C08L 23/06(2006.01)i; C08K 3/04(2006.01)i; C08K 7/00(2006.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

C08L 95/-; C08L 91/-; C08L 21/-; C08L 55/-; C08L 23/-; C08K 3/-; C08K 7/-

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

CNPAT, CNKI, EPDOC, WPI, Google: 石墨烯, 橡胶, 沥青, 改性, asphalt, Graphene, latex, rubber, modif+

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
X	CN 104559259 A (吴江华威特种油有限公司) 2015年 4月 29日 (2015 - 04 - 29) 说明书第5段	1-20
PX	CN 108690360 A (广西大学 广西正通工程技术有限公司) 2018年 10月 23日 (2018 - 10 - 23) 说明书9-23段	1-20

☐ 其余文件在C栏的续页中列出。

☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的)

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

2019年 8月 7日

国际检索报告邮寄日期

2019年 8月 27日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中国国家知识产权局(ISA/CN)

中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088

传真号 (86-10)62019451

受权官员

陈春淳

电话号码 86-(010)-53962329

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2019/091060

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利	公布日 (年/月/日)
CN	104559259	A	2015年 4月 29日	CN	104559259 B 2016年 10月 12日
CN	108690360	A	2018年 10月 23日	无	