

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

C08L 95/00

C08J 9/30



# [12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 96198622.0

[45] 授权公告日 2004 年 1 月 14 日

[11] 授权公告号 CN 1134510C

[22] 申请日 1996. 11. 27 [21] 申请号 96198622.0

[30] 优先权

[32] 1995. 11. 28 [33] EP [31] 95308548.7

[32] 1995. 12. 11 [33] EP [31] 95402789.2

[86] 国际申请 PCT/EP96/05365 1996. 11. 27

[87] 国际公布 WO97/19997 英 1997. 6. 5

[85] 进入国家阶段日期 1998. 5. 28

[71] 专利权人 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

审查员 王珍仙

[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 6 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小于 300dmm(25℃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 5 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道路施工用柏油混合物中的应用。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种制备用于道路施工用柏油混合物的沥青组合物的方法，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小于 300dmm (25℃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 5 重量% 的热塑性橡胶。
2. 权利要求 1 的方法，其中混合物用空气吹制。
3. 权利要求 1 或 2 的方法，其中所用的温度为 210 ~ 260℃。
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 表示聚单乙烯基芳烃和最多 10% 共聚单体的嵌段，B 表示聚共轭二烯和最多 10% 其它共聚单体的嵌段，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 嵌段为聚苯乙烯和最多 10% 其它共聚单体的嵌段，B 嵌段为聚丁二烯或聚异戊二烯和最多 10% 其它共聚单体的嵌段。
7. 通过权利要求 1 至 6 任一项的方法所获得的沥青组合物。
8. 权利要求 7 的沥青组合物在道路施工用柏油混合物中的应用。

## 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，以及它们在道路施工用柏油(asphalt)混合物中的应用。

沥青在道路柏油混合物中用作粘合剂，并且不断地在发展着，以适应日益增长的道路建筑用的性能要求。在道路柏油中，通常沥青的性能是良好的，但是不断增加的重型交通负荷导致了道路过早破损，表现为辙印和表面的开裂。开裂是在柏油道路上的一个严重缺陷，因为它使得水进入路表面的底层，导致底层的迅速腐化，并加速了过早的维修。增加柏油中沥青的含量或使用较软级别的沥青，可提高低温下沥青的抗开裂性，但因为混合物相对较软，所以在高温下易于产生辙印。相反地，通过降低柏油中沥青的使用量或使用较硬级别的沥青，可改善抗辙印性，但代价是要损失抗开裂性，因为混合物的柔韧性降低。

综上所述，可以看出，非常需要发展一种硬质沥青组合物以适应现今抗开裂性的需要，即沥青组合物应具有良好的低温性能，同时又要有良好的高温抗辙印性。

通过混入聚合物可改善沥青的低温性能是公知的。然而当将这种改性应用于硬质沥青时，通常观察到沥青和聚合物间的不相容行为，导致很难或无法改善低温性能，并导致相对较差的耐老化性能。

由W094/16019进一步公知的是，通过使沥青/聚合物混合物进行通常的吹制，可制备工业用以及屋顶施工用级别的沥青。然而，这些沥青组合物似乎不适于道路应用，原因是它们的软化点高，针入度相对较高。

本发明的目的是提供一种适合于道路应用的沥青组合物，该沥青组合物既具有良好的低温性能，同时又具有良好的高温抗辙印性，此外还具有改进的耐老化性能。

现已惊奇地发现，通过使特定的沥青混合物进行吹制(blow)，可制备这种沥青组合物。

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为小于 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 5 重量% 的热塑性橡胶。

适宜地, 基于全部混合物的量, 热塑性橡胶的量为小于 3 重量%, 优选为 1 ~ 3 重量%。

用于本发明方法的沥青的针入度为小于 300dmm (25 °C 下按 ASTM D 5 测试)。

适宜地, 沥青的针入度为小于 250dmm, 优选小于 200dmm (25 °C 下按 ASTM D 5 测试)。

吹制是用含有氧气的气体, 如空气或纯的氧气进行的。优选使用空气。

适宜地, 本发明的方法在 200 ~ 280 °C 的温度范围内进行。

优选地, 本发明的方法在 210 ~ 260 °C 下进行, 更优选 230 ~ 250 °C。

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, 本发明的方法在小于 4 小时, 优选小于 3 小时, 更优选小于 2.5 小时的时间范围内进行。

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。然而优选地, 仅使用一种类型的热塑性橡胶。

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  $A(BA)_m$  或  $(AB)_nX$  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嵌段共聚物，通常含有的聚合的乙烯基芳烃单体为 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。其它适宜的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，所用的沥青的软化点为 35 ~ 65 °C，优选 42 ~ 58 °C (按

ASTM D 36 的方法测定)。

本发明的一个十分令人惊奇并且具有优势的方面是，可无需使用沥青吹制催化剂，而在温和的条件下制备非常吸引人的沥青组合物。因此，按照本发明的方法，适宜地，在无沥青吹制催化剂下进行。

上述的热塑性橡胶，优选为非硫化的热塑性橡胶。按照本发明，使用非硫化热塑性橡胶的优点是，可无需使用硫化剂而制得十分吸引人的沥青组合物。因此，本发明的方法可适宜在无硫化剂的存在下进行。

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。

另外，本发明还提供可由上述任一方法获得的沥青组合物。适宜地，该沥青组合物的针入度为小于 100dmm，优选小于 75dmm (25 °C 下按 ASTM D 5 测试)，其软化点为 60 ~ 90 °C，优选 65 ~ 75 °C (按 ASTM D 36 的方法测定)，并且基于全部沥青组合物的量，该组合物含有小于 5 重量%，优选小于 3 重量%，更优选为 1 ~ 3 重量%的任一种上述的热塑性橡胶。这种沥青组合物是十分吸引人的，因为它既具有良好的低温性能，同时又具有良好的高温抗辙印性能。

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，抗氧化剂，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。

本发明还进一步涉及上述的沥青组合物在道路施工用柏油混合物中的应用。

下面将通过实施例对本发明进行进一步说明。

### 实施例 1

基于一种针入度为 100 (25 °C 下按 ASTM D 5 测试) 的沥青，和一种工业上由原油经蒸馏制得的非环烷沥青，制备一种混合物。该沥青的渗透指数为 0.5，软化点为 44 °C (按 ASTM D 36 的方法测定)。基于全部混合物的量，向该沥青中加入 2 重量%的一种嵌段共聚物。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%。

该混合物是通过180℃下共混沥青和嵌段共聚物制备的。随后，在吹制容器中，于220℃将所得的预加热混合物用空气吹制2小时。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对比吹制，不同的是沥青中没有加入热塑性橡胶。所得吹制沥青的主要性能列于表1中。

将所得的沥青组合物进行辊压薄膜烘箱测试(ASTM测试方法D 2572)。该老化测试后的沥青组合物的主要性能列于表1的底部。

#### 实施例3

以如实施例1所述的类似方式进行对比吹制，不同的是在沥青吹制后，向沥青中加入嵌段共聚物。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吹制，不同的是基于全部混合物的量，沥青中加入的嵌段共聚物为1重量%。所得的吹制沥青组合物的主要性能列于表1中。

在进行了RTFOT老化测试后的沥青组合物的主要性能列于表1的底部。

由表1所示的结果可以清楚地看出，按照本发明的方法(实施例1和4)，可以制备具有十分吸引人的低温弹性的硬质沥青组合物，如通过弗拉斯沥青破裂点(通过IP 80测定)所示，而按照本发明范围之外的方法(实施例2和3)进行吹制，则得到的硬质沥青制品就不那么吸引人。而且，由实施例2和4可清楚地看出，本发明的沥青组合物对热氧化更稳定。

实施例	1	2	3	4
组成				
热塑性橡胶(重量%)	2	0	2	1
220℃吹制2小时后的性能				
针入度 25℃(0.1mm)	24	20	16	25
软化点 环和球(℃)	67.5	65	81	63
渗透指数(-)	0.7	0.0	1.9	0.1
弗拉斯沥青破裂点(℃)	-13	-5	-2	-10
RTFOT老化测试后的性能				
针入度 25℃(0.1mm)		16		21
保留的针入度(%)		80		84
软化点 环和球(℃)		72		65.5
软化点增加(℃)		7		2.5
渗透指数(-)		0.7		0.2
弗拉斯沥青破裂点(℃)		-3		-7