



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 97194527.6

[45] 授权公告日 2004 年 1 月 7 日

[11] 授权公告号 CN 1133700C

[22] 申请日 1997.5.16 [21] 申请号 97194527.6

[30] 优先权

[32] 1996.5.20 [33] EP [31] 96303570.4

[86] 国际申请 PCT/EP97/02706 1997.5.16

[87] 国际公布 WO97/44396 英 1997.11.27

[85] 进入国家阶段日期 1998.11.10

[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 R·班德斯 G·范古斯威林格

K·斯迪尔伯格

[56] 参考文献

GB1490183A 1977.10.26 C08L95/00

GB2041951A 1980.09.17 C08L95/00

WO9317076A2 1993.09.02 C08L95/00

WO9416019A1 1994.07.21 C08L95/00

审查员 曹玉荣

[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 王 杰

权利要求书 1 页 说明书 6 页

[54] 发明名称 制备沥青组合物的方法

[57] 摘要

本发明提供一种制备沥青组合物的方法，该方法包括在升温下将针入指数至少为 0 的氧化沥青与热塑性橡胶混合，所述热塑性橡胶含量小于总的沥青组合物重量的 5%；本发明还提供由该方法获得的沥青组合物，以及这类沥青组合物在筑路柏油混合物中的用途。

1. 一种制备沥青组合物的方法，该方法包括在 160 ~ 220℃ 的温度下将针入指数至少为 0 的氧化沥青与含量小于总的沥青组合物重量 5% 的热塑性橡胶混合，所述氧化沥青是通过在 250 ~ 300℃ 的温度下的吹制沥青工艺而得到的。

2. 根据权利要求 1 的方法，其中氧化沥青的针入指数最大为 5。

3. 根据权利要求 2 的方法，其中氧化沥青的针入指数为 0 至 2。

4. 根据权利要求 1 至 3 中任一项的方法，其中热塑性橡胶含量小于 3% (重量)。

5. 根据权利要求 4 的方法，其中热塑性橡胶含量为 0.1 至 2.5% (重量)。

6. 根据权利要求 1 至 3 中任一项的方法，其中沥青组合物含有催化吹制氧化沥青。

7. 根据权利要求 1 至 3 中任一项的方法，其中热塑性橡胶含有氢化的嵌段共聚物，所述共聚物包含至少两个封端聚(单乙烯基芳烃)嵌段和至少一个中心聚(共轭二烯)嵌段。

8. 根据权利要求 7 的方法，其中嵌段共聚物为式 $A(BA)_n$ 或 $(AB)_mX$ ，其中 A 表示主要由聚(单乙烯基芳烃)组成的嵌段，B 表示主要由聚(共轭二烯)组成的嵌段，X 表示多价偶联剂的残基，n 表示至少为 1 的整数，m 表示至少为 1 的整数。

9. 根据权利要求 8 的方法，其中嵌段 A 表示主要由聚(苯乙烯)组成的嵌段，嵌段 B 表示主要由聚(丁二烯)组成或主要由聚(异戊二烯)组成的嵌段。

10. 根据权利要求 9 的方法，其中由 A 和 B 制备的二嵌段表观分子量为 50,000 至 170,000。

11. 根据权利要求 1 至 3 中任一项的方法，其中热塑性橡胶含有未氢化的嵌段共聚物，所述共聚物包含至少两个封端聚(单乙烯基芳烃)嵌段和至少一个中心聚(共轭二烯)嵌段。

制备沥青组合物的方法

技术领域

本发明涉及制备沥青组合物的方法，由此方法获得的沥青组合物及其在用于筑路的柏油混合物中的用途。

背景技术

沥青被用作筑路柏油混合物的粘合剂，它已经历连续不断的开发以满足筑路工人日益增长的对其性能的需求。一般地，沥青在筑路柏油中起着重要作用，但是，与日俱增的沉重交通负荷会导致许多道路通过表面凹陷和开裂而过早地被破坏。开裂在筑路柏油中是一种严重的缺陷，开裂会使得水流入路表底层，造成道路的快速恶化，加速了过早修路的需求。增加柏油中的沥青含量或使用更软级的沥青可改进低温下的柏油抗开裂性能，但会增加高温下过度凹陷的危险，这是由于该混合物是一种有效的软化剂；相反，通过降低柏油混合物中沥青的含量或通过使用更硬级的沥青，可改进抗凹陷性能，但是这一改进是以损害抗开裂性能为代价的，这是由于该混合物柔韧性变差。

由此可见，非常有利的是研制一种能够满足当今抗开裂性能需求的硬沥青组合物是也就是说，既具有良好的低温性能又具有良好的高温抗凹陷性能的沥青组合物。

人们已经知道，与聚合物掺混可改进沥青的低温性能；但当将这种改性应用于硬沥青时，经常发现沥青与聚合物不相容，导致几乎不能或完全无法改进低温性能，也会导致相对不良的老化性能。

人们还知道，应用常规吹制工艺，可由沥青/聚合物混合物制备工业铺顶沥青。然而，由于其具有高软化点和相对高的针入度，这些沥青组合物似乎不能适用于筑路。

发明内容

本发明的目的在于提供一种适用于筑路的沥青组合物，所述沥青组合物具有良好的低温性能和良好的高温抗凹陷性能，以及改进的老化性能。

令人惊奇的是，本发明发现这种沥青组合物可通过将特种沥青与热塑性橡胶混合制备。

因此，本发明涉及制备沥青组合物的方法，该方法包括在 160~220℃ 的温度下将针入指数至少为 0 的氧化沥青与热塑性橡胶混合，所述热塑性橡胶含量小于总的沥青组合物重量的 5%，所述氧化沥青是通过在 250~300℃ 的温度下的吹制沥青工艺而得到的。

优选地，沥青的针入指数最多为 5，更优选地，沥青的针入指数为 0 至 2。

适当地，热塑性橡胶含量小于总的沥青组合物重量的 3%，优选为 0.1 至 2.5%。

适当地，本发明方法在 160 至 220℃ 的温度范围内进行。

优选地，本发明方法在 170 至 190℃ 的温度范围内进行。

该方法可在环境压力或加压下进行，但一般在环境压力下进行。

适当地，本发明方法在短于 6 小时的时间内进行，优选短于 2 小时。

氧化沥青可通过吹制沥青工艺而获得。优选地，氧化沥青可通过催化沥青吹制工艺而制备。可用于这种吹制工艺的适宜催化剂包括本领域公知的催化剂，如氯化铁、五氧化二磷、氯化铝、硼酸和磷酸，后者优选。催化剂一般以小于沥青重量 2.5% 的量加入到吹制沥青中。吹制工艺借助含氧气体进行，如空气或纯氧，优选使用空气。吹制工艺可在环境压力或加压下进行，但一般在环境压力下进行。

适当地，催化吹制工艺在短于 8 小时时间内进行，优选短于 4 小时。

适当地，这类吹制工艺在 200 至 350℃，优选 250 至 300℃ 下进行。

待氧化的沥青可以是原油蒸馏残留物，裂解残留物，原油提取物，由丙烷沥青、丁烷沥青、戊烷沥青或其混合物衍生的沥青。其它适宜的沥青包括上述沥青与填充剂（助溶剂）的混合物；所述填充剂有如石油提取物，如芳族提取物，蒸馏物或残留物。适当地，待氧化的沥青针入度为 50 至 400dmm，优选 100 至 300dmm，更优选 200 至 300dmm（在 25℃ 下由 ASTM 测定）；软化点为 30 至 65℃，优选 35 至 60℃（由 ASTM D 36 测定）。

氧化沥青的针入指数 (PI) 可通过本领域技术人员公知的针入度和软化点测定（参见如 The Shell Bitumen Handbook, 1991, pp 74-75）。

氧化沥青与热塑性橡胶混合。适当地，氧化沥青可与一种或多种类型

的热塑性橡胶混合。

尽管许多热塑性橡胶可适用于本发明，但优选的热塑性橡胶包括视具体情况而定氢化的嵌段共聚物，所述共聚物包含至少两个封端聚(单乙烯基芳烃)嵌段和至少一个中心聚(共轭二烯)嵌段，从而形成连续网络。

优选的嵌段共聚物组分选自式 $A(BA)_m$ 或 $(AB)_nX$ 表示的共聚物，其中 A 表示主要由聚(单乙烯基芳烃)组成的嵌段共聚物，B 表示主要由聚(共轭二烯)组成的嵌段共聚物，X 表示多价偶联剂的残基，n 表示 ≥ 1 的整数，优选 ≥ 2 ，m 表示 ≥ 1 的整数，优选 m 为 1。

更优选地，嵌段 A 表示主要由聚(苯乙烯)组成的嵌段，B 嵌段表示主要由聚(丁二烯)组成或主要由聚(异戊二烯)组成的嵌段。所使用的多价偶联剂包括本领域公知的那些偶联剂。

术语“主要”是指嵌段 A 和 B 分别主要由单乙烯基芳烃单体和共轭二烯单体衍生而得，所述单体可与其它结构相关或不相关的共聚单体混合，例如，可以单乙烯基芳烃单体为主要成分，含有少量(最多为 10%)其它单体或与异戊二烯或少量苯乙烯混合的丁二烯。

更优选地，嵌段共聚物含有纯聚(苯乙烯)、纯聚(异戊二烯)或纯聚(丁二烯)嵌段，其中聚(异戊二烯)或聚(丁二烯)可选择地氢化成残留乙烯基不饱和度最多为 20%，更优选在氢化前原始不饱和含量小于 5%。但是优选嵌段共聚物不进行选择性氢化。更优选所应用的嵌段共聚物具有结构 ABA，其中 A 的表观分子量为 3,000 至 100,000，优选 5,000 至 25,000；二嵌段 AB 的表观分子量为 50,000 至 170,000，优选 70,000 至 120,000。

说明书中所使用的术语“表观分子量”是指聚合物的分子量，该分子量是以聚(苯乙烯)为校正标准，由凝胶渗透色谱法测定。

源于与共轭二烯分子相关的 1,2-聚合反应，最初制备的聚(共轭二烯)嵌段一般含有 5 至 65% (重量) 乙烯基基团，优选 10 至 55% (重量)。

本发明所使用的完全嵌段共聚物一般含有聚合乙烯基芳烃单体 10 至 60% (重量)，优选 15 至 45% (重量)。

整个嵌段共聚物的表观分子量一般为 100,000 至 500,000，优选 250,000 至 450,000，更优选 350,000 至 400,000。

适当的纯嵌段共聚物实例包括 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)。

本发明进一步提供可由任何上述方法获得的沥青组合物。由于该组合物显示出了良好的低温性能和良好的高温抗凹陷性能,所以所述沥青组合物具有很强的吸引力。

适当地,沥青组合物的针入度为 30 至 300dmm,优选 100 至 200dmm (在 25℃下按照 ASTM D5 测定);软化点为 50 至 120℃,优选 60 至 100℃ (按照 ASTM D 36 测定)。

适当地,沥青组合物的 $G^*/\sin \delta$ -值至少为 1kPa (64℃),优选为 1 至 2kPa (64℃); m -值至少为 0.30 (-6℃),优选至少为 0.33 (-6℃) ($G^*/\sin \delta$ -值和 m -值如下述文献所定义: Superpave Series No. 1 (SP-1), Asphalt Institute, 该文献在此引作参考)。

填料如碳黑、硅石和碳酸钙、稳定剂、抗氧化剂、颜料和溶剂适用于沥青组合物,它们可以本领域公知的浓度加入到本发明沥青组合物中。

本发明还提供这里所述的沥青组合物在筑路柏油混合物中的用途。

本发明将通过下述实施例得到说明。

具体实施方式

实施例 1

利用磷酸作为催化剂,对 PI 为 -0.7 的沥青进行催化吹制工艺,可得到 PI 为 0.8 的氧化沥青,之后将所得吹制沥青与环烷烃助溶剂混合。在 180℃下、1 小时内,将所述氧化沥青与非氢化径向聚苯乙烯-聚丁二烯-聚苯乙烯嵌段共聚物混合,该嵌段共聚物含量为总沥青组合物重量的 2%。嵌段共聚物中苯乙烯含量为 30% (重量),其表观分子量为 380,000,所含聚苯乙烯-聚丁二烯二嵌段的表观分子量为 112,000。所得沥青组合

物的主要性能如表 1 上面部分所示。

然后对所得的沥青组合物进行压延薄膜烘烤试验（ Rolling Thin Film Oven Test ）（ ASTM 试验方法 D 2572 ），之后进一步将其在压力老化容器（ Pressure Ageing Vessel ）中进行老化（ AASHTO PP1 ）。老化试验后的沥青组合物的主要性能如表 1 下面部分所示。

实施例 2

根据与实施例 1 类似的方法完成本实施例，只是将 PI 为 -0.9 且没有进行氧化处理的沥青与径向聚苯乙烯-聚丁二烯-聚苯乙烯嵌段共聚物混合，该嵌段共聚物含量为总沥青组合物重量的 4%。所得非氧化沥青组合物的主要性能如表 1 上面部分所示。

然后将沥青组合物进行压延薄膜烘烤试验（ ASTM 试验方法 D 2572 ），之后进一步将其在压力老化容器中进行老化（ AASHTO PP1 ）。老化试验后的沥青组合物的主要性能如表 1 下面部分所示。

表 1

沥青组合物	实施例 1	实施例 2
<u>RTEOT/PAV 之前</u>		
25 ℃ 下的针入度 dmm	151	113
软化点（ R&B ） ℃	49.5	62.9
135 ℃ 下的粘度 Pa's	0.764	0.818
64 ℃ 下的 $G^*/\sin \delta$ kPa	1.13	1.23
<u>RTFOT 之后</u>		
64 ℃ 下的 $G^*/\sin \delta$ kPa	3.87	2.47
<u>RTFOT/PAV 之后</u>		
19 ℃ 下的 $G^*/\sin \delta$ kPa	2082	4094
-24 ℃ 下的坚度 MPa	124	278
-24 ℃ 下的 m-值	0.333	0.317

由表 1 可清楚地看出, 本发明(实施例 1) 制得的沥青组合物与不属于本发明范围的沥青组合物(实施例 2) 相比表明: i) 改进了高温抗凹陷性能(RTFOT 之后) 和 ii) 改进了低温性能(RTFOT/PAV 之后). 如果考虑到实施例 1 中使用了明显较少的嵌段共聚物这一事实的话, 则这是一个尤其令人感到意外的发现.