

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08L 95/00

C08K 3/24 C08K 3/06

//(C08L95/00,53:02)

(C08L95/00,

9:06)



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 96191466.1

[45] 授权公告日 2003 年 10 月 22 日

[11] 授权公告号 CN 1125140C

[22] 申请日 1996.10.15 [21] 申请号 96191466.1

[30] 优先权

[32] 1995.10.16 [33] FR [31] 95/12086

[86] 国际申请 PCT/FR96/01605 1996.10.15

[87] 国际公布 WO97/14753 法 1997.4.24

[85] 进入国家阶段日期 1997.7.16

[71] 专利权人 埃尔弗安塔法国公司

地址 法国库伯瓦

[72] 发明人 J-P·普兰奇 P·图雷洛

[56] 参考文献

BE879006A 1983.10.03 C08L95/00

FR2703063A1 1994.09.30 C08L95/00

FR2703064A1 1994.09.30 C08L95/00

US5070123A 1991.12.03 C08L95/00

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 王杰

权利要求书 4 页 说明书 14 页

[54] 发明名称 具备增强多级特性的沥青/聚合物组
合物的制备方法

[57] 摘要

借助下列方法制备具有宽塑性范围的沥青聚合物组合物；使沥青或沥青混合物与硫交联弹性体和给硫体偶联剂在 100 - 230℃ 和搅拌下接触，得到交联沥青/聚合物组合物，随后向被保持在 100 - 230℃ 与搅拌下的组合物中加入选自多磷酸，式 R - (COO)_t - SO₃H 所示，其中 t=0 或 1、R 为 C₁₋₁₂ 一价烃基的酸以及这两种酸分别地或共同地与硫酸形成的混合物的酸性添加剂，在 100 - 230℃ 和搅拌下保持至少 10 分钟。可以直接或以稀释状态使用所述沥青/聚合物组合物以得到用于制备路面、被涂敷材料或密封涂层的沥青粘合剂。

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

1. 制备具有增强多级特性的沥青/聚合物组合物的方法，其中在 100 - 230℃ 和搅拌下使沥青或沥青混合物与如下物质接触至少 10 分钟，这些物质是相对于沥青或沥青混合物的重量为 0.5 ~ 20% 的硫交联弹性体和给硫体偶联剂，该给硫体偶联剂的数量能够提供数量为在成分沥青或沥青混合物、弹性体和偶联剂组成的反应混合物中的硫交联弹性体重量的 0.1-20% 的游离硫，以便得到硫交联组合物，随后向被保持在 100 - 230℃ 和搅拌下的经过用硫交联形成的反应混合物中加入占沥青或沥青混合物重量 0.005-5% 的酸性助剂，含酸性助剂的反应混合物在 100 - 230℃ 与搅拌下被保持至少 10 分钟，该方法的特征在于酸性助剂选自其中 $t=0$ 或 1、R 为单价 C_{1-12} 烃基的式 $R-(COO)t-SO_3H$ 所示酸、多磷酸、至少一种多磷酸与硫酸的混合物、至少一种多磷酸与至少一种所述酸 $R-(COO)t-SO_3H$ 的混合物、硫酸与至少一种酸 $R-(COO)t-SO_3H$ 形成的混合物以及硫酸与至少一种多磷酸和至少一种酸 $R-(COO)t-SO_3H$ 形成的混合物。

2. 按照权利要求 1 的方法，其特征在于酸性助剂由 5 ~ 100% (重) 的至少一种多磷酸与 95% ~ 0% 的至少一种选自硫酸与所述酸 $R-(COO)t-SO_3H$ 的化合物组成。

3. 按照权利要求 1 的方法，其特征在于该酸性助剂由 20 - 95% 的至少一种多磷酸与 80 - 5% 的至少一种选自硫酸和甲磺酸的物质组成。

4. 按照权利要求 1 的方法，其特征在于多磷酸为其经验式为 $P_qH_rO_s$ 的化合物，其中 q 、 r 与 s 为正数且 $q \geq 2$ 、而且 $5q + r - 2s = 0$ 。

5. 按照权利要求 1 的方法，其特征在于酸 $R-(COO)t-SO_3H$ 中的 R 为直链或支链 C_{1-12} 烷基， C_{4-12} 环烷基和单价 C_{6-12} 芳基。

6. 按照权利要求 1 的方法，其特征在于被加至通过与硫交联产生的反应混合物中的酸性助剂总量占沥青或沥青混合物重量的 0.01-2.5% (重)。

7. 按照权利要求 1 的方法, 其特征在于沥青或沥青混合物的 100℃ 运动粘度为 $0.5 \times 10^{-4} \sim 3 \times 10^{-2} \text{m}^2/\text{s}$.

8. 按照权利要求 1 的方法, 其特征在于沥青或沥青混合物的针入度按照 NF 标准 T66004 为 5 - 800.

9. 按照权利要求 1 的方法, 其特征在于硫交联弹性体选自苯乙烯与共轭二烯的无规或嵌段共聚物.

10. 按照权利要求 9 的方法, 其特征在于苯乙烯与共轭二烯共聚物含有 5 - 50% (重) 苯乙烯.

11. 按照权利要求 9 的方法, 其特征在于苯乙烯与共轭二烯共聚物的重均分子量为 10000 ~ 600000 道尔顿.

12. 按照权利要求 1 的方法, 其特征在于硫交联弹性体的用量占沥青或沥青混合物重量的 0.7-15%.

13. 按照权利要求 1 的方法, 其特征在于选择给硫体偶联剂的数量以便得到数量占硫交联弹性体重量 0.5-10% 的游离硫.

14. 按照权利要求 1 的方法, 其特征在于给硫体偶联剂选自元素硫、烃基多硫化物、硫给体硫化促进剂或这些产物彼此之间形成的混合物和这些产物与非硫给体硫化促进剂形成的混合物.

15. 按照权利要求 1 的方法, 其特征在于包括: 使可以硫交联的弹性体与沥青或沥青混合物在 100 - 230℃ 下搅拌接触为几十分钟 ~ 8 小时的足够长的时间, 以便形成均匀混合物, 随后在该混合物中加入给硫体偶联剂并且在与用于混合弹性体与沥青或沥青混合物的温度相同或不同的温度下将混合物整体在搅拌下保持在 100 - 230℃, 历时至少 10 分钟 ~ 5 小时, 以便形成构成交联沥青/聚合物组合物的反应产物, 最后, 向被保持在 100 - 230℃ 的反应产物中边搅拌边加入所需数量的酸性助剂, 并且通过搅拌将含有酸性助剂的反应混合物在 100 - 230℃ 保持 10 分钟 - 5 小时, 以便制成具有宽塑性范围的沥青/聚合物组合物.

16. 按照权利要求 1 的方法, 其特征在于由沥青或沥青混合物、可硫交联的弹性体与给硫体偶联剂形成的反应混合物可以得到交联沥青/聚合物组合物, 该组合物随后与酸性助剂发生反应, 还可以在其构

成过程的任何时刻向其中加入占沥青或沥青混合物重量1~40%（重）的稀释剂。

17. 按照权利要求16的方法，其特征在于所述稀释剂由按照ASTM标准D86-67确定的常压馏程为100-600℃的烃油组成。

18. 按照权利要求17的方法，其特征在于所述烃油选自具有芳香特性的石油馏分、环烷-芳香性石油馏分、环烷-链烷性石油馏分、链烷性石油馏分、煤馏油或植物油。

19. 按照权利要求17的方法，其特征在于硫交联弹性体与偶联剂以这些产物在烃油中的母液的形式被加入沥青之中。

20. 按照权利要求19的方法，其特征在于通过使构成母液的组分在搅拌下于10-170℃下接触来制备母液。

21. 按照权利要求19的方法，其特征在于母液含有占烃油重量5-40%的硫交联弹性体和0.02-15%的给硫体偶联剂。

22. 按照权利要求19的方法，其特征在于使80-90%（重）的沥青或沥青混合物在100-230℃和搅拌下与20~5%（重）含有相对于作为溶剂的烃油重量10-35%的硫交联弹性体和0.1~5%的偶联剂的母液接触，随后在100-230℃和搅拌下保持至少10分钟，以便形成交联沥青/聚合物组合物，随后使其与酸性助剂相互作用。

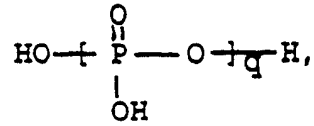
23. 制备沥青/聚合物粘合剂的方法，其包括用沥青或沥青混合物稀释权利要求1的组合物，然后该沥青/聚合物粘合剂可以被直接地或在转化为含水乳液之后被应用于涂料、应用于通过加热或冷却被使用的沥青配合料或防渗面层的制备中。

24. 按照权利要求1的方法，其特征在于酸性助剂由20-100%的至少一种多磷酸和80-0%的至少一种选自硫酸与所述酸R-(COO)t-SO₃H的化合物组成。

25. 按照权利要求1的方法，其特征在于酸性助剂由40-90%的至少一种多磷酸和60-10%的至少一种选自硫酸和甲磺酸的物质组成。

26. 按照权利要求4的方法，其特征在于q为3-20。

27. 按照权利要求 4 的方法, 其特征在于所述多磷酸具有如下经验式:



28. 按照权利要求 27 的方法, 其特征在于在所述经验式中 q 为 3 - 20.

29. 按照权利要求 1 的方法, 其特征在于酸 R-(COO)t-SO₃H 中的 R 为直链 C₁₋₈ 烷基, C₆₋₈ 环烷基和单价 C₆₋₈ 芳基.

30. 按照权利要求 7 的方法, 其特征在于沥青或沥青混合物的 100 °C 运动粘度为 $1 \times 10^{-4} \sim 2 \times 10^{-2} \text{m}^2/\text{s}$.

31. 按照权利要求 8 的方法, 其特征在于针入度为 10 - 400.

32. 按照权利要求 9 的方法, 其特征在于共轭二烯选自丁二烯、异戊二烯、氯丁二烯、羧化丁二烯和羧化异戊二烯.

33. 按照权利要求 11 的方法, 其特征在于重均分子量为 30000 - 400000 道尔顿.

34. 按照权利要求 16 的方法, 其特征在于稀释剂的量占沥青或沥青混合物重量的 2 - 30% (重).

35. 按照权利要求 17 的方法, 其特征在于所述馏程为 150 - 400 °C.

36. 按照权利要求 20 的方法, 其特征在于母液在 40 - 120 °C 的温度下制备.

37. 按照权利要求 21 的方法, 其特征在于母液含有占烃油重量 10 - 35% 的硫交联弹性体和 0.1-5% 的给硫体偶联剂.

38. 按照权利要求 23 的方法, 其特征在于涂料为表面涂料型路面层.

具备增强多级特性的沥青/聚合物组合物的制备方法

本发明涉及具备增强多级特性的沥青/聚合物组合物的制备方法,还涉及所获得的该组合物在生产用于涂层、尤其是用于路面或防渗面层的沥青/聚合物粘合剂的过程中的应用。

按照本发明,具有增强多级特性的沥青/聚合物组合物是指呈现宽塑性范围的沥青/聚合物组合物。所述范围被定义为用以表明粘合剂或沥青/聚合物组合物热性质的环球软化点(其缩写为RBT)与用以表明沥青/聚合物组合物冷性质的 Fraass 脆裂点之间的差异。包含和/或基于沥青/聚合物组合物的沥青质粘合剂随着其塑性范围加宽其对热应力与冷应力的耐性增大。

上述环球软化点(RBT)与 Fraass 脆裂点数值通过下述标准化步骤确定:

按照 NF 标准 T66008 确定球球软化点(°C);

按照 NF 标准 T66026 确定 Fraass 脆裂点(°C)。

本申请人的法国专利申请 No. 9404577(1994年4月18日)描述了具有增强多级特性的沥青/聚合物组合物的制备方法。该法包括使沥青或沥青混合物与相对于沥青或沥青混合物的重量为 0.5~20%、优选 0.7~15% 硫交联弹性体和其数量能够使游离硫的数量为由沥青或沥青混合物、弹性体、硫给体偶联剂组成的反应混合物中 0.1—20%, 优选 0.5—10%(重)硫交联弹性体的硫给体偶联剂相接触,该操作在 100—230°C 下进行,搅拌时间至少为 10 分钟,以便得到硫交联组合物,随后向被保持在 100—230°C 和搅拌下的经过用硫硫化形成的反应混合物中加入占沥青重量 0.005—5%, 优选 0.1~2.5%(重)的含有至少一种选自磷酸、硼酸、硫酸、这些酸的酐和氯磺酸的化合物的酸性助剂,在 100—230°C 和搅拌下将含有该酸性助剂的反应混合物至少保持 20 分钟。可被用于法国专利申请 9404577

所述方法的酸性助剂具体地可以包括一种或多种选自 H_3PO_4 、 P_2O_5 、 H_3BO_3 、 B_2O_3 、 H_2SO_4 、 SO_3 和 HSO_3Cl 的化合物。

在其后续研究过程中，申请人表明上述专利申请的方法同样能够被有效地应用并且甚至能够通过使用未在该专利申请中披露的作为酸性助剂的特定酸性组分而获得改进的特性。

因此，本发明的主题是制备具有增强多级特性的沥青/聚合物组合物的方法，其中该法包括在 $100 - 230^\circ\text{C}$ 的温度和搅拌下使沥青或沥青混合物与如下物质接触至少 10 分钟，这些物质是相对于沥青或沥青混合物重量为 0.5-20% 和优选为 0.7-15% 的硫交联弹性体、给硫体偶联剂，该给硫体偶联剂的数量能提供数量为在由成分沥青或沥青混合物、弹性体和偶联剂形成的反应混合物中的硫交联弹性体重量的 0.1-20% 和优选 0.5-10% 的游离硫，以得到硫交联组合物；随后向被保持在 $100 - 230^\circ\text{C}$ 和搅拌下的经过用硫交联形成的反应混合物中加入为沥青或沥青混合物重量的 0.005-5%，优选 0.01 - 2.5%（重）的酸性助剂，并且将含酸性助剂的反应混合物在 $100 - 230^\circ\text{C}$ 与搅拌下保持至少 10 分钟，该方法的特征在于酸性助剂选自多磷酸、式 $\text{R}-(\text{COO})_t-\text{SO}_3\text{H}$ 所示的酸（其中 $t=0$ 或 1、 R 为 C_{1-12} 烷基）、至少一种多磷酸与硫酸的混合物、至少一种多磷酸与至少一种所述酸 $\text{R}-(\text{COO})_t-\text{SO}_3\text{H}$ 的混合物、硫酸与至少一种所述酸 $\text{R}-(\text{COO})_t-\text{SO}_3\text{H}$ 的混合物以及硫酸与至少一种多磷酸和至少一种所述酸 $\text{R}-(\text{COO})_t-\text{SO}_3\text{H}$ 的混合物。

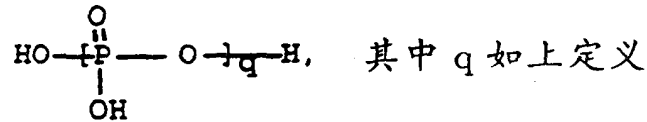
酸性助剂有利地由 5 - 100%（重）、更具体地 20 - 100% 一种或多种多磷酸与 95% - 0%、更具体地 80 - 0% 至少一种选自硫酸与酸 $\text{R}-(\text{COO})_t-\text{SO}_3\text{H}$ 的化合物组成。该酸性助剂尤其是由 20 - 95%、更具体地 40 - 90% 一种或多种多磷酸与 80 - 5%、更具体地 60 - 10% 硫酸和/或甲磺酸组成。

当酸性助剂由多个酸性化合物如多磷酸与硫酸的组合形式构成时，该化合物可以作为混合物或顺次地被加入通过与硫交联而成的反应混合物中。

可被用于本发明方法的多磷酸为其经验式为 $\text{P}_q\text{H}_r\text{O}_s$ ，其中 q ， r 与 s 为正数且 $q \geq 2$ 、尤其是 3 - 20 或更大而且 $5q + r - 2s = 0$ 的化合

物。

具体地,所述多磷酸可以是经验式为 $P_qH_{q+2}O_{3q+1}$ 的线型化合物,它对应于展开式



或可以是具有 2 维结构、甚至 3 维结构的产物。所有这些多磷酸均可以被视作通过加热含水偏磷酸形成的缩聚产物。

式 $R-(\text{COO})_t-\text{SO}_3\text{H}$ 所示酸可以是其中 $t=0$ 的磺酸 $R-\text{SO}_3\text{H}$ 或其中 $t=1$ 的酸 $R-\text{COO}-\text{SO}_3\text{H}$ 。酸 $R-\text{COOSO}_3\text{H}$ 可被视作单羧酸 $R-\text{COOH}$ 与 SO_3 的加成物或单羧酸 $R-\text{COOH}$ 与硫酸的混合酐。在这些酸 $R-(\text{COO})_t-\text{SO}_3\text{H}$ 中,基团 R 为 C_{1-12} 、更特别地 C_{1-8} 烷基。基团 R 尤其是直链或支链 C_{1-12} 、更特别地 C_{1-8} 烷基,具体地为甲基、乙基、丙基、丁基、己基或辛基, C_{4-12} 、更特别地 C_{6-8} 环烷基或单价 C_{6-12} 、更特别地 C_{6-8} 芳基,尤其是苯基或甲苯基,以及环己基、环戊基或环庚基。可被用于本发明方法的式 $R-\text{SO}_3\text{H}$ 所示磺酸的实例有如甲磺酸、乙磺酸、丙磺酸、苯磺酸与甲苯磺酸,非常特别地为甲磺酸与乙磺酸。作为酸 $R-\text{COO}-\text{SO}_3\text{H}$ 可以提及的是作为 SO_3 分别与乙酸和丙酸形成的加合物的酸 $\text{CH}_3\text{COO}-\text{SO}_3\text{H}$ 与 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOSO}_3\text{H}$ 。

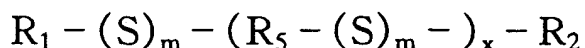
被用于实施本发明方法的沥青或其混合物有利地选自其 100°C 的运动粘度为 $0.5 \times 10^{-4} \text{m}^2/\text{s} \sim 3 \times 10^{-3} \text{m}^2/\text{s}$ 、优选 $1 \times 10^{-4} \text{m}^2/\text{s} - 2 \times 10^{-2} \text{m}^2/\text{s}$ 的各类沥青。这些沥青可以是直接蒸馏或减压蒸馏沥青或吹制沥青或半吹气沥青,丙烷或戊烷脱沥青残渣、减粘裂化残渣、甚至是某些石油馏分或由沥青与真空馏出物形成的混合物或者由至少 2 种上述产物形成的混合物。除上述范围的运动粘度以外,用于本发明方法的沥青或沥青混合物的 25°C 针入度按照 NF 标准 T66004 限定为 5—800,以 10—400 为佳。

用于本发明方法的弹性体可以由一种或多种弹性聚合物如聚异戊二烯、聚降冰片烯、聚丁二烯、丁基橡胶、无规乙烯/丙烯(EP)共聚物或乙烯/丙烯/二烯(EPDM)三元无规共聚物组成。所述弹性体有利地部分地由下述共聚物构成,其余部分则同上述一种或多种聚合物或其它聚合物构成,或者全部地由一种或多种由苯乙烯与共轭二烯如丁二烯、异戊二烯、氯丁二烯、羧化丁二烯或羧化异戊二烯形成的无规或嵌段共聚物以及更具体地由一种或多种选自带有或不带有无规绞链的由苯乙烯与氯丁二烯、由苯乙烯与丁二烯、由苯乙烯与异戊二烯、由苯乙烯与羧化丁二烯或由苯乙烯与羧化异戊二烯形成的共聚物组成。苯乙烯与共轭二烯的共聚物、尤其是每一种上述共聚物中苯乙烯的含量范围有利地为5—50%(重)。苯乙烯与共轭二烯的共聚物、尤其是上述共聚物的重均分子量可以是例如10,000—600,000道尔顿、以30,000—400000道尔顿为佳。苯乙烯与共轭二烯的共聚物优选自由苯乙烯与丁二烯、苯乙烯与异戊二烯、苯乙烯与羧化丁二烯或苯乙烯与羧化异戊二烯形成的其中苯乙烯含量与重均分子量处在上述范围内的二或三嵌段共聚物。

用于制备本发明沥青/聚合物组合物的给硫体偶联剂可以由选自通过单质硫、烃基多硫化物、给硫体硫化促进剂形成的产物或这些产物彼此之间形成的混合物和/或这些产物与非给硫体硫化促进剂形成的混合物所构成。具体地,给硫体偶联剂选自产物M,其中含有0—100%(重)由一种或多种给硫硫化促进剂构成的组分A和100—0%由一种或多种选自单质硫与烃基多硫化物的硫化剂构成的组分B;该偶联剂还含有产物N,其中含有由一种或多种非给硫体硫化促进剂构成的组分C和产物M,C/M重量比为0.01—1,以0.05—0.5为佳。

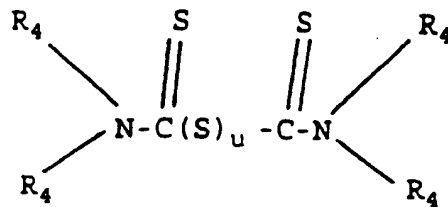
能被用于部分地或全部地组成偶联剂的单质硫有利地为硫粉并且优选呈正交晶状、被称作 α -硫的硫。

能被用于形成偶联剂一部分或全部的烃基多硫化物可以选自对比文献FRA2528439中限定的对应于下式的物质,



式中 R_1 与 R_2 分别表示饱和或不饱和 C_{1-20} 一价烃基或彼此连接形成能够与式中其它基团或原子成环的饱和或不饱和 C_{1-20} 二价烃基; R_5 为饱和或不饱和 C_{1-20} 二价烃基; $-(S)_m-$ 代表由 m 个硫原子形成的二价基团, 这些基团中的数值 m 彼此不同并且代表整数 1-6, 至少其中之一等于或大于 2; x 为整数 0-10。优选的多硫化物对应于式 $R_3-(S)_p-R_3$, 其中 R_3 代表 C_{6-16} 烷基, 例如己基、辛基、十二烷基, 叔十二烷基、十六烷基、壬基或癸基, $-(S)_p-$ 代表由 p 个硫原子的链段形成的二价基团, p 为整数 2-5。

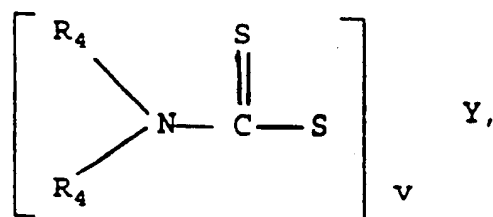
当偶联剂含有给硫体硫化促进剂时, 具体地说后者可以选自下式所示的多硫化四烷基秋兰姆:



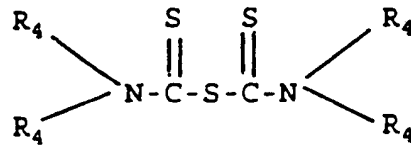
式中 R_4 可以相同或不同, 分别代表 C_{1-12} 、优选 C_{1-8} 烃基, 尤其是烷基、环烷基或芳基, 或者 2 个连接在同一氮原子上的 R_4 彼此结合形成 C_{2-8} 二价烃基, $u=2-8$ 。作为这种硫化促进剂的实例, 尤其可以提及的是二硫化双亚戊基秋兰姆、四硫化双亚戊基秋兰姆、六硫化双亚戊基秋兰姆、二硫化四丁基秋兰姆、二硫化四乙基秋兰姆与二硫化四甲基秋兰姆。

作为给硫体硫化促进剂的其它实例, 还可以提及二硫化烷基苯酚与二硫化物如二硫化吗啉与 N, N' -二硫化己内酰胺。

并非属给硫体并且可被用于形成产物 N 类偶联剂中组分 C 的硫化促进剂可以是尤其选自巯基苯并噻唑及其衍生物、尤其是苯并噻唑金属硫醇盐以及苯并噻唑亚磺酰胺、下式所示二硫代氨基甲酸盐类的硫化合物



式中 R_4 可以相同或不同, 如上限定, Y 代表金属, V 代表 Y 的化合价, 和下式所示一硫化四烷基秋兰姆。



式中 R_4 如上限定。

巯基苯并噻唑类硫化促进剂的实例有如巯基苯并噻唑、苯并噻唑金属如锌、钠或铜的硫酸盐、苯并噻唑硫醚、2-苯并噻唑亚戊基亚磺酰胺、2-苯并噻唑硫代亚磺酰胺、其中烷基为乙基、异丙基、叔丁基或环己基的2-苯并噻唑二烷基亚磺酰胺以及N-氧代二亚乙基-2-苯并噻唑亚磺酰胺。

在上式所示二硫代氨基甲酸盐类硫化促进剂中, 可被提及的化合物为金属如铜、锌、铅、铋与硒的二甲基二硫代氨基甲酸盐, 金属如镉与锌的二乙基二硫代氨基甲酸盐、金属如镉、锌与铅的二戊基二硫代氨基甲酸盐以及亚戊基二硫代氨基甲酸铅或锌。

作为上式所示一硫化四烷基秋兰姆的实例, 可被提及的化合物有如一硫化双亚戊基秋兰姆, 一硫化四甲基秋兰姆、一硫化四乙基秋兰姆和一硫化四丁基秋兰姆。

还可以采用作为非给硫体并且不属于上述种类的其它硫化促进剂。这类硫化促进剂可以有如1,3-二苯胍、二邻甲苯胍与氧化锌, 后一种化合物可以视需要而定在硬脂酸、月桂酸或乙基己酸类脂肪酸存在下被采用。

有关给硫体硫化促进剂与可被用于构成偶联剂的非给硫体物质的详细情况可参见其内容结合在此供参考的 EP A0360656、EPA0409683 和 FRA2528439。

如上所述, 偶联剂可呈单组分型或多组分型, 多组分型偶联剂可以在其被使用之前形成或在其必须存在于其中的混合物中就地生成。预先制成的多组分型或单组分型偶联剂或就地形成的多组分型

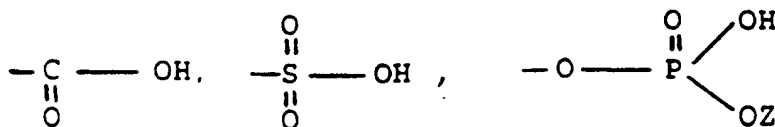
偶联剂组分可以其原有的状态例如熔融态或作为例如与诸如烃化合物之类稀释剂形成的混合物如溶液或悬浮液的形式被使用。

本发明沥青/聚合物组合物的制备方法有利地通过下列方式被采用:首先使可以硫交联的弹性体与沥青或沥青混合物以如上所选用的弹性体与沥青或沥青混合物之间的比例在 100-230°C、更具体地 120-190°C 下搅拌接触足够长的时间、通常约为几十分钟~几小时,例如约 1~8 小时以便形成均匀混合物,随后在该混合物中加入选自上述范围适宜数量的给硫体偶联剂并且在与用于混合弹性体与沥青或沥青混合物的温度相同或不同的温度下将混合物整体在搅拌下保持在 100-230°C、更具体地 120-190°C,历时至少 10 分钟,通常为 10 分钟~5 小时,更具体地 30 分钟~180 分钟,以便形成构成交联沥青/聚合物组合物的反应产物,最后,向被保持在 100~230°C、更具体地 120~190°C 的反应产物中边搅拌边加入选自上述范围的所需数量的酸性助剂,并且通过搅拌将含有酸助剂的反应混合物在 100-230°C、更具体地 120-190°C 保持 10 分钟-5 小时,更具体地 30 分钟-4 小时,以便制成具有宽塑性范围的沥青/聚合物组合物。

由沥青或沥青混合物、可硫交联弹性体与给硫体偶联剂形成的反应混合物可以得到交联沥青/聚合物组合物,该组合物随后与酸性助剂发生反应,还可以向其中加入占沥青重量 1~40%、更具体地 2-30%(重)由具体说来烃油组成的稀释剂,按照 ASTM 标准 D86-67 确定的该烃油的常压馏程为 100-600°C,尤其是 150-400°C。这种烃油尤其可以是具有芳香特性的石油馏分、环烷-芳香性石油馏分、环烷-链烷性石油馏分、链烷性石油馏分、煤馏油或植物油,它们“重”得足以限制在其被加入沥青中时蒸发并且“轻”得足以在其沥青/聚合物组合物已被涂铺之后最大限度地被脱除,以便重新得到在未使用任何稀释剂的条件下制得的沥青/聚合物组合物于热涂铺之后呈现出的相同的力学特性。可以向由沥青、硫交联弹性体与给硫体偶联剂形成的反应混合物中加入稀释剂,可以在所述反应混合物的构成过程中的任意时刻进行添加,稀释剂的加入量可以选自上述

范围以便符合操作现场的目的应用。

还可以向由沥青或沥青混合物、硫交联弹性体、给硫体偶联剂与视需要而存在的稀释剂组成的反应混合物中在构成该反应混合物的任何时刻加入作为目的沥青/聚合物组合物与无机表面粘合促进剂各类添加剂,尤其是胺或酰胺类氮化合物如 EP-4-0409683 所述种类,由该反应混合物生成的交联沥青/聚合物组合物随后用酸性助剂进行处理,所述氮化合物优选在向该反应混合物中加入给硫体偶联剂之前被加入所述反应混合物中以便使这些氮化合物被接枝到目的沥青/聚合物组合物中的交联弹性体上。构成随后受到酸性助剂作用的交联沥青/聚合物组合物且由沥青或沥青混合物、硫交联弹性体、给硫体偶联剂与视需要存在的稀释剂组成的混合物还含有以沥青或沥青混合物重量为基准计 0.1~5%、优选 0.2—3% 有利地在加入给硫体偶联剂之前被加入所述混合物之中的抗胶凝剂,该抗胶凝剂对应于式 R_6-x , 其中 R_6 为饱和或不饱和 C_{2-50} 、更具体地 C_{2-40} 一价烃基,例如烷基、链烯基、烷芳基、链二烯基或链三烯基或含有稠环的多环类基团, x 代表官能团:



式中 Z 代表氢原子或基团 R_6 。抗胶凝剂尤其是可以选自含饱和或不饱和脂肪链的羧酸,具体地为壬酸、月桂酸、硬脂酸、棕榈酸或油酸,其环上带有一个或两个饱和或不饱和脂肪链的烷基芳烃磺酸尤其是壬基苯磺酸、十二烷基苯磺酸或双十二烷基苯磺酸,含有稠环的多环酸尤其是枞酸及其衍生的树脂酸,磷酸的单烃基酯和二烃基酯,同时被称作单烃基磷酸与二烃基磷酸,尤其是一烷基磷酸与二烷基磷酸,其中烷基为 C_{2-18} 烷基例如乙基、2-乙基己基、辛基、壬基、癸基、十二烷基、十六烷基或十八烷基,含脂肪链的羧酸混合物与枞酸或树脂酸和含脂肪链的羧酸的混合物。

在使用上述烃油作为稀释剂的本发明方法实施方案中,将硫交联弹性体与给硫体偶联剂以其处在构成稀释剂的烃油中形成的母液

形式加入沥青或沥青混合物中。

通过使构成母液的组分即作为溶剂的炔油、弹性体与偶联剂在搅拌下于 10—170°C、更具体地 40—120°C 接触足够长的时间例如约 30—90 分钟以便使弹性体与偶联剂完全溶解在炔油中来制备母液。

母液中弹性体与偶联剂的浓度分别可在宽范围内尤其是随着用于溶解弹性体与偶联剂的炔油的性质不同而发生变化。因此弹性体与偶联剂的用量有利地占炔油重量的 5—40% 和 0.02—15%。优选的母液含有相对于用作溶剂的炔油的重量 10—35% 弹性体和 0.1—5% 偶联剂。

为了通过借助母液工艺生产随后受到酸性助剂作用的硫交联沥青/聚合物组合物来制备本发明的沥青/聚合物组合物,弹性体与偶联剂的母液在搅拌下于 100—230°C 与沥青或沥青混合物混合,举例来说,这通过将母液加至被保持在 100—230°C 被搅拌的沥青或沥青混合物中来完成,随后将所得到的混合物在搅拌下保持在 100—230°C 例如被保持在用于使母液与沥青或沥青混合物混合的温度下至少 10 分钟,一般为 10—90 分钟,以便形成构成交联沥青/聚合物组合物的反应产物,最后,以选自上述范围的所需用量将酸性助剂加至在搅拌下被保持在 100—230°C,更具体地 120—190°C 的所述反应产物中,将含有酸性助剂的反应混合物在搅拌下保持在 100—230°C、更具体地 120—190°C,历时 10 分—5 小时,更具体地 30 分钟—4 小时,以便得到具有宽塑性范围的沥青/聚合物组合物。

选择与沥青或沥青混合物混合的母液数量以便得到相对于沥青或沥青混合物所需数量的弹性体与偶联剂,该数量处在上述范围内。

用于借助母液工艺制备随后经过酸性助剂作用的硫交联沥青/聚合物组合物的特别优选实施方案包括使 80—95% (重) 沥青或沥青混合物在 100—230°C 和搅拌下与 20—5% (重) 含有相对于作为溶剂的炔油重量 10—35% 弹性体和 0.1—5% 偶联剂的母液接触,随后在 100—230°C,优选在用于使沥青或沥青混合物与母液接触的温度下和搅拌下保持至少 10 分钟,优选 10—60 分钟。

本发明方法获得的具有增强多级特性即具有宽塑性范围的沥青

/聚合物组合物可以其原有状态被使用或者被可变比例的沥青或沥青混合物或具有不同特征的本发明组合物稀释,以便构成其中交联弹性体的选定含量可以等于(未被稀释组合物)或低于(被稀释组合物)相应的初始沥青/聚合物组合物中交联弹性体含量的沥青/聚合物粘合剂。用沥青或沥青混合物或具有不同特征的本发明组合物稀释本发明沥青/聚合物组合物的过程在需要立即使用所得到的沥青/聚合物粘合剂之时可以在制成该组合物之后直接进行或在期望延迟使用所得到的沥青/聚合物粘合剂之时可以在将该沥青/聚合物组合物贮存或长或短一段时间之后进行。用于稀释本发明沥青/聚合物组合物的沥青或沥青混合物可以选自上述适用于制备沥青/聚合物组合物的沥青。在适宜情况下,用于稀释的沥青或沥青混合物可以用本发明的酸性助剂进行预处理。

用沥青或沥青混合物或用具有低含量交联弹性体的本发明第二种组合物稀释本发明沥青/聚合物以便形成具有所需的低于待稀释沥青/聚合物组合物的交联弹性体含量的沥青/聚合物粘合剂,该稀释过程通常通过在搅拌下于100-230°C、更具体地120-190°C使比例适当的待稀释的沥青/聚合物组合物与沥青或沥青混合物或第二种本发明的沥青/聚合物组合物彼此接触来完成,举例来说,选择的沥青或沥青混合物或第二沥青/聚合物组合物的稀释用量以便使稀释得到的沥青/聚合物粘合剂相对于沥青重量含有0.5~5%、更具体地0.7~3%(重)交联弹性体,该含量低于待稀释的本发明沥青/聚合物组合物中交联弹性体的含量。

由本发明沥青/聚合物组合物构成的或借助沥青或沥青混合物或本发明另一种沥青/聚合物组合物稀释该组合物而成的沥青/聚合物粘合剂由于其中含有所需数量的交联弹性体可以被直接地或在转化为含水乳液之后被应用于表面涂料型路面层的制备、应用于通过加热或冷却被使用的沥青混合物的生产过程或防渗面层的制备。

本发明在不含任何限制的条件下通过下例实施例得到描述。

在这些实施例中,除非另有说明数量与百分比均以重量表示。

此外,这些实施例中沥青或沥青/聚合物组合物的流变与力学特

性如下所示:

针入度,以0.1mm表示,依照NF标准T66004确定,

环球软化点,以℃表示,依照NF标准T66008限定的环球试验确定;

拉伸流变特性:依照NF标准T46002确定,包括下列数量:

断裂伸长 ϵ_b , %,

断裂应力 σ_b , daN/cm²,

Pfeiffer数(PN),其计算式为

$$PN = \frac{20 - 500A}{1 + 50A}, \quad A = \frac{\log_{10}800 - \log_{10}pen}{RBT - 25}$$

其中 pen 与 RBT 分别代表上述针入度与环球温度,该数表明组合物对温度的敏感性。

实施例1~10。

制备沥青/聚合物组合物(实施例1,2,6与7)对照物与本发明沥青/聚合物组合物(实施例3~5与8-10)以便估评与对比其物理力学特性。

在下列条件下进行制备过程。

实施例1(对比):制备未经酸性助剂处理的硫交联沥青/聚合物组合物

在175℃与搅拌下,向反应器中加入964份其针入度按照NF标准T66004的条件确定为82的沥青、35份重均分子量为100,000道尔顿且含有25%苯乙烯的苯乙烯/丁二烯嵌段共聚物。在175℃下搅拌2小时后,得到均相物料。

随后向被保持在175℃的上述均相物料中加入1份硫晶体,在该温度下将合并的混合物搅拌3小时,以便得到交联沥青/聚合物组合物。

实施例2(对比):制备后续用H₂SO₄处理的硫交联沥青/聚合物组合物

按照实施例1制备沥青/聚合物组合物,一旦完成硫交联反应,向反应器物料中加入10份90%硫酸,随后在搅拌下将如此形成的反应混合物在175℃下保持2小时。

实施例3(本发明):制备后续用多磷酸处理的硫交联沥青/聚合物组合物

按照实施例1制备沥青/聚合物组合物,一旦完成硫交联反应,向反应器物料中加入10份多磷酸,随后在搅拌下将如此形成的反应混合物在175℃下保持2小时。所用的多磷酸对应于式 $P_nH_{n+2}O_{3n+1}$,n约为3。

实施例4(本发明):制备后续用多磷酸与 H_2SO_4 处理的硫交联沥青/聚合物组合物

按照实施例3进行制备,不同的是用6份含85%多磷酸与15%硫酸的混合物替代10份多磷酸,该混合物在被加入反应器物料之前形成。

实施例5(本发明):制备后续用多磷酸与 H_2SO_4 处理的硫交联沥青/聚合物组合物

按照实施例1制备沥青/聚合物组合物,一旦完成硫交联反应,向反应器物料中加入5份实施例3使用的多磷酸,随后加入1份90%硫酸,在搅拌下将如此形成的反应混合物在175℃下保持2小时。

实施例6-10:制备稀释的沥青/聚合物组合物对照物与本发明的稀释沥青/聚合物组合物

用实施例1中限定的沥青稀释对比实施例1和2与本发明实施例3-5制备的沥青/聚合物组合物直至稀释后的组合物中聚合物的最终含量为1.5%为止。稀释操作边搅拌边在175℃下进行,于添加稀释沥青终止时形成的每一种稀释组合物均在搅拌下于175℃被保持1小时,以便完成均化过程。实施例6-10的释释沥青/聚合物组合物分别通过稀释实施例1-5的沥青/聚合物组合物而得到。

对于实施例1-10中得到的沥青/聚合物组合物,分别测定下列特性:

针入度25℃ (Pen.25),

环球软化点 (RBT),

Fraass点(Fraass),

Pffeiffer 数(PN),

张力流变特性,即

断裂应力(σ_b)

断裂伸长(ϵ_b)

所得结果如下表所示

实施例	添加 次序	pen.25 0.1mm)	RBT ($^{\circ}\text{C}$)	Fraass ($^{\circ}\text{C}$)	PN	张力 20 $^{\circ}\text{C}$		张力 5 $^{\circ}\text{C}$	
						速率 = 500 mm/min		速率 = 500 mm/min	
						$\sigma(b)$	eb (%)	$\sigma(b)$	eb (%)
1	B+P+R	68	56	-24	1	0.98	>700	6.7	>700
2	B+P+R+SA	47	69	-26	2.5	1.7	>700	7.5	>700
3	B+P+R+PA	48	68	-25	2.4	1.6	>700	7.3	>700
4	B+P+R+(PA+SA)	55	69	-30	2.9	1.8	>700	7.6	>700
5	B+P+R+PA+SA	54	71	-32	3.2	1.9	>700		>700
6	B+P+R+B	69	50	-15	-0.4	0.24	>700	3.0	>700
7	B+P+R+SA+B	65	55	-22	0.6	0.6	>700	3.2	>700
8	B+P+R+PA+B	64	54	-17	0.4	0.55	>700	3.1	>700
9	B+P+R+(PA+SA)+B	68	56	-25	1	0.7	>700	3.3	>700
10	B+P+R+PA+SA+B	68	57	-26	1.2	0.8	>700	3.5	>700

·添加次序:沥青/聚合物组合物中各组分的添加次序

B = 沥青; P = 嵌段共聚物; R = 偶联剂(硫);

PA = 多磷酸; SA = 硫酸

· $\sigma(b)$ 以 daN/cm^2 表示

由表中所示特征可以看出:

—经过酸性助剂处理而获得的沥青/聚合物组合物呈现出相对于未经酸性助剂处理的相应的沥青/聚合物组合物得到明显改进的特性、尤其是通过 Pffeiffer 数评估的温度敏感性;

—使用多磷酸类酸性助剂导致生成具有宽塑性范围的未经稀释或稀释过的沥青/聚合物组合物,该组合物具有与使用 H_2SO_4 作为酸性助剂制成的未经稀释或经过稀释的相应的沥青/聚合物组合物相媲美的物理力学特性;

—使用由多磷酸与硫酸通过预混合或顺次加入反应混合物中组合而成的酸性助剂与仅仅使用多磷酸或硫酸相比在所制得的沥青/聚合

物组合物的物理力学特性方面对于较低的整体含量来说更为有效。