



## (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102276995 B

(45) 授权公告日 2014. 04. 09

(21) 申请号 201110179414. 1

(22) 申请日 2006. 12. 22

(30) 优先权数据

60/755, 666 2005. 12. 29 US

60/755, 670 2005. 12. 29 US

60/755, 668 2005. 12. 29 US

60/755, 667 2005. 12. 29 US

60/813, 950 2006. 06. 15 US

(62) 分案原申请数据

200680053604. 6 2006. 12. 22

(73) 专利权人 费尔斯通聚合物有限责任公司

地址 美国俄亥俄州

专利权人 遗产研究组

(72) 发明人 蒂莫西·里斯 克里斯汀·雷德麦彻

丹尼尔·格雷夫斯 彼得·波尔纳

赫伯特·威斯尔 威廉·赫根洛泽

(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事

务所(普通合伙) 11277

代理人 刘新宇 李茂家

(51) Int. Cl.

C08L 95/00 (2006. 01)

C08L 53/02 (2006. 01)

C08L 23/16 (2006. 01)

C08L 23/08 (2006. 01)

C08L 9/00 (2006. 01)

C08K 3/32 (2006. 01)

C04B 26/26 (2006. 01)

(56) 对比文件

US 3275586 A, 1966. 09. 27,

US 3703393 A, 1972. 11. 21,

CN 1161989 A, 1997. 10. 15,

CN 1420913 A, 2003. 05. 28,

US 3464156 A, 1969. 09. 02,

审查员 丛丽晓

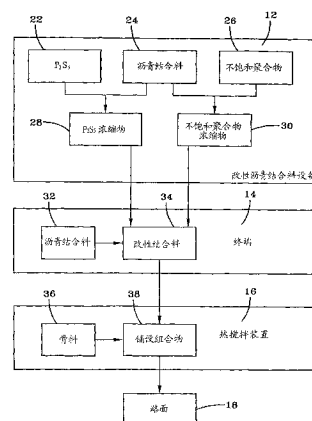
权利要求书2页 说明书20页 附图1页

(54) 发明名称

改性沥青结合料和沥青铺设组合物

(57) 摘要

一种用于制备改性沥青结合料组合物的方法, 该方法包括混合沥青、不饱和聚合物和五硫化二磷, 从而形成改性沥青组合物。



1. 一种用于形成改性沥青结合料组合物的方法,该方法包含:

通过引入和混合五硫化二磷和沥青结合料制备五硫化二磷-结合料浓缩物,其中该五硫化二磷-结合料浓缩物包括大于 0.5 重量份的五硫化二磷,基于每 100 重量份沥青;

通过引入和混合聚合物和沥青结合料制备聚合物-结合料浓缩物,其中该聚合物-结合料浓缩物包括大于 5 重量份的聚合物,基于每 100 重量份沥青;和

引入和混合该五硫化二磷-结合料浓缩物与该聚合物-结合料浓缩物,从而形成改性沥青结合料组合物;

其中所述改性沥青结合料组合物中的聚合物与五硫化二磷的重量比为至少 0.5:1 至小于 8:1;

其中所述聚合物为不饱和聚合物。

2. 根据权利要求 1 所述的方法,其中该五硫化二磷-结合料浓缩物基于每 100 重量份沥青结合料包含大于 2.0 重量份的五硫化二磷和该聚合物-结合料浓缩物基于每 100 重量份沥青结合料包含大于 10 重量份的聚合物。

3. 根据权利要求 2 所述的方法,其中该五硫化二磷-结合料浓缩物基于每 100 重量份沥青结合料包含大于 5.0 重量份的五硫化二磷和该聚合物-结合料浓缩物基于每 100 重量份沥青结合料包含大于 15 重量份的聚合物。

4. 根据权利要求 2 所述的方法,其中该五硫化二磷-结合料浓缩物基于每 100 重量份沥青结合料包含大于 8.0 重量份的五硫化二磷和该聚合物-结合料浓缩物基于每 100 重量份沥青结合料包含大于 18 重量份的聚合物。

5. 根据权利要求 1 所述的方法,其中在一个或多个设备中制备该五硫化二磷-结合料浓缩物和该聚合物-结合料浓缩物,和其中所述引入和混合该五硫化二磷浓缩物和该聚合物-结合料浓缩物的步骤在与制备该五硫化二磷-结合料和聚合物-结合料浓缩物的一个或多个设备不同的设备中进行。

6. 根据权利要求 1 所述的方法,其中在所述引入步骤之前输送该五硫化二磷-结合料浓缩物和该聚合物-结合料浓缩物。

7. 根据权利要求 5 所述的方法,其中将该改性沥青结合料组合物与骨料一起引入,从而形成铺设组合物。

8. 根据权利要求 1 所述的方法,其中该聚合物为基于在该聚合物中的每 100 个碳原子包含至少 5 个非共轭双键的不饱和聚合物。

9. 根据权利要求 8 所述的方法,其中该聚合物为基于在该聚合物中的每 100 个碳原子包含至少 7 个非共轭双键的不饱和聚合物。

10. 根据权利要求 9 所述的方法,其中该聚合物为基于在该聚合物中的每 100 个碳原子包含至少 12 个非共轭双键的不饱和聚合物。

11. 根据权利要求 1 所述的方法,其中在所述引入和混合步骤之前,使用另外的沥青稀释该五硫化二磷-结合料浓缩物和该聚合物-结合料浓缩物。

12. 根据权利要求 1 所述的方法,其中在所述引入和混合步骤之后,使用另外的沥青稀释该改性沥青结合料组合物。

13. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述改性沥青结合料组合物中的聚合物与五硫化二磷的重量比为至少 1.3:1 至小于 8:1。

14. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述改性沥青结合料组合物中的聚合物与五硫化二磷的重量比为至少 1.5:1 至小于 8:1。

## 改性沥青结合料和沥青铺设组合物

[0001] 本申请是中国专利申请 200680053604.6 的分案申请,原申请 200680053604.6 的申请日为 2006 年 12 月 22 日,其名称为“改性沥青结合料和沥青铺设组合物”。

[0002] 本申请要求 2005 年 12 月 29 日提交的美国临时申请 60/755,666、60/755,670、60/755,668、60/755,667 和 2006 年 6 月 15 日提交的美国临时申请 60/813,950 的权益。

### 技术领域

[0003] 本发明的一个或多个实施方案涉及通过使用五硫化二磷和聚合物制备的改性沥青结合料组合物,以及使用这些结合料组合物制备的沥青铺设组合物。

### 背景技术

[0004] 包含沥青结合料和骨料的混合物的沥青铺设组合物,已长期用于路面的铺装。对于这些路面长期存在的技术挑战是它们在极端温度下的行为。即,在高温下,路面变软;和在低温下,路面变脆。

[0005] 几十年来,已使用添加剂来缓解极端温度下存在的问题。例如,已将聚合物加入到沥青结合料组合物中。美国专利 No. 4,145,322 教导聚合物改性的沥青组合物,该组合物包括可使用弹性体(如,聚异戊二烯、丁基橡胶、SBR 橡胶)以改进沥青的机械性能,特别是弹性性能。并且,在这些沥青组合物中使用特定的苯乙烯和二烯单体的嵌段共聚物提供即使在低温下也具有期望的机械性能的组合物。

[0006] 以相似的方式,JP51-149312(1976)教导改性沥青组合物,其包含磷化合物如五氧化二磷、多磷酸或五硫化二磷。表明这些磷化合物能够改性沥青,这是因为它们与沥青中的沥青质键合从而进一步加强凝胶结构。为了克服与这些磷化合物相关的分散性和加工问题,将该磷化合物与石油组合物混合,然后将混合物加入到沥青组合物中。石油组合物的特征在于燃点为 150℃ 以上且包含 0.5-40% 的沥青质。可将磷化合物以 0.5 至 50 重量%的量包含在石油组合物中,并且加入到要改性的沥青中的磷化合物的量可为 0.2 至 5.0 重量%。

[0007] 美国专利 No. 6,569,351 教导聚合物改性沥青组合物,该聚合物改性沥青组合物通过将促进剂-凝胶添加剂与聚合物和沥青组合,并在 200 °F 和 500 °F 之间的温度下固化该聚合物改性沥青制备。该促进剂-凝胶添加剂包括 2-75% 的促进剂、25-88% 的加工油和 0.5-10% 的粘土。该促进剂可以包括硫、4,4'-二硫代双吗啉(4,4'-dithiodimorpholine)、噻唑衍生物、二硫代氨基甲酸盐(dithiocarbamates)、五硫化二磷、五氧化二磷、硬脂酸锌、硬脂酸铵、氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化钙、氧化铝、或这些的组合或其它硫化剂或促进剂。可将该促进剂-凝胶添加剂在大约 1-25% 聚合物之间加入到浓缩物中。

[0008] 美国专利 No. 5,990,206 教导用于沥青组合物的聚合物和磷化合物(改性剂组合物)的混合物。聚合物可以包括橡胶类聚合物(改性剂)和/或树脂类聚合物(改性剂)。磷化合物可以包括磷酸酐( $P_2O_5$ )、多磷酸、正磷酸、三氯氧磷( $POCl_3$ )、三氯化磷( $PCl_3$ )和五硫化二磷( $P_2S_5$ )。混合物可以含有约 0.1 至约 10 重量%的磷化合物,并且可以制备含有 0.1 至 30 重量%的聚合物/磷化合物共混物(改性剂组合物)的沥青组合物。认为无机磷化

合物起到作为橡胶类和 / 或树脂类改性剂与沥青中高度有序的网络结构（沥青质）之间的交联剂作用，并且对于加强沥青中的凝胶结构是有用的。

## 发明内容

[0009] 本发明的一个或多个实施方案提供用于制备改性沥青结合料组合物的方法，该方法包括混合沥青、不饱和聚合物和五硫化二磷，从而形成改性沥青组合物。

[0010] 本发明的一个或多个实施方案还提供用于制备改性沥青结合料组合物的方法，该方法包含混合沥青结合料、聚合物和五硫化二磷，从而形成改性沥青组合物，其中聚合物与五硫化二磷的重量比为至少 0.5 : 1 并且小于 8 : 1。

[0011] 本发明的一个或多个实施方案进一步提供用于制备改性沥青结合料组合物的方法，该方法包含将聚合物引入到沥青结合料中，并将五硫化二磷引入到沥青结合料中，其中所述将五硫化二磷引入到沥青中的步骤包括加入包含少于 5 重量%的烃原料的五硫化二磷组合物。

[0012] 本发明的一个或多个实施方案再进一步提供用于形成改性沥青结合料组合物的方法，该方法包含通过引入和混合五硫化二磷和沥青结合料制备五硫化二磷 - 结合料浓缩物 (concentrate)，其中五硫化二磷 - 结合料浓缩物每 100 重量份沥青包含大于 0.5 重量份的五硫化二磷，通过引入和混合聚合物和沥青结合料制备聚合物 - 结合料浓缩物，其中该聚合物 - 结合料浓缩物每 100 重量份沥青包含大于 5 重量份的聚合物，以及引入和混合五硫化二磷 - 结合料浓缩物与聚合物 - 结合料浓缩物，从而形成改性沥青结合料组合物。

[0013] 本发明的一个或多个实施方案还提供包含沥青、五硫化二磷和不饱和聚合物的组合或反应产物的改性沥青结合料组合物。

[0014] 本发明的一个或多个实施方案还提供通过包括引入和混合沥青、五硫化二磷和聚合物的方法制备的改性沥青结合料组合物，其中聚合物与五硫化二磷的重量比为至少 0.5 : 1 至小于 8 : 1。

[0015] 本发明的一个或多个实施方案进一步提供了包含沥青、不饱和聚合物、磷源和硫源的反应产物的沥青组合物，其中所述磷源和硫源在沥青和不饱和聚合物的组分之间形成反应性的交联键。

## 附图说明

[0016] 图 1 为示出本发明具体的实施方案的流程图。

## 具体实施方式

[0017] 本发明的一个或多个实施方案提供了用于形成可用于制备沥青铺设组合物的改性沥青结合料组合物的方法。在一个或多个实施方案中，可通过引入和混合沥青结合料、聚合物和五硫化二磷形成改性沥青结合料组合物。可将改性沥青结合料组合物与骨料组合以形成沥青铺设组合物。在具体的实施方案中，沥青铺设组合物能够形成路面。

[0018] 术语“沥青结合料”如本领域熟练技术人员理解的那样使用并和 AASHTO M320 提供的意义一致。在已将沥青结合料与骨料组合的情况下，使用术语“沥青铺设组合物”。如本说明书中使用的，术语“沥青”和“沥青结合料”可以同义使用。沥青结合料材料可以来源于

任何沥青源,如天然沥青、由沥青砂生产的岩沥青或在精炼石油过程中得到的石油沥青。沥青结合料可以选自通常经 AASHTO M320 和 ASTM D-6373 分级的那些,包括性能分级的沥青结合料。在其它实施方案中,沥青结合料可以包括不满足任何具体等级规范的各种沥青的共混物。这包括氧化沥青、真空蒸馏沥青、蒸汽蒸馏沥青、稀释沥青或建筑沥青。作为选择,可以选择单独或与石油沥青混合使用的天然或合成的硬沥青 (gilsonite)。例如在美国专利 No. 4, 437, 896 中描述了适用于本发明的合成的沥青混合物。在一个或多个实施方案中,沥青包括得自石油的沥青和沥青残渣。这些组合物可以包括沥青质、树脂、环状化合物和饱和烃。在全部沥青结合料组合物中这些组分的百分比可以基于沥青来源变化。

[0019] 沥青质包括除碳和氢之外还含有一些氮、硫和氧的黑色非晶态固体。痕量元素如镍和钒也可存在。沥青质一般被视为数均分子量为约 2000 至约 5000g/mol 的高极性芳烃材料,并且可以组成沥青重量的约 5 至约 25%。

[0020] 树脂 (极性芳烃) 包括存在于软沥青中的相对高分子量的暗色的固体和半固体的非常粘的馏分。它们可以包括用于沥青质胶溶剂的分散剂,树脂与沥青质比例一定程度上控制沥青的溶胶型或凝胶型特性。从沥青中分离的树脂可以具有约 0.8 至约 2kg/ 摩尔的数均分子量,但具有宽的分子量分布。该组分可以组成沥青重量的约 15 至约 25%。

[0021] 环状化合物 (环烷属芳烃) 包括沥青中最低分子量的化合物并代表用于胶溶沥青质的分散介质的主要部分。它们可组成总沥青结合料的约 45 至约 60 重量%,并可为暗色粘性液体。它们可包括具有存在侧链成分的芳烃和环烷芳烃 (naphthenic aromatic) 核的化合物,并且可具有 0.5 至约 9kg/ 摩尔的分子量。

[0022] 饱和烃主要包括存在于沥青中的直链和支链脂肪烃,以及烷基环烷烃和一些烷基芳烃。平均分子量范围可以与环状化合物的平均分子量范围相似,以及组分可以包括蜡状的和非蜡状的饱和烃。这部分可以为沥青重量的约 5 至约 20%。

[0023] 在这些或其它实施方案中,沥青结合料可包括天然存在的沥青或在石油加工中得到的沥青。沥青可以含有称为沥青质的非常高分子量的烃,其可溶于二硫化碳、吡啶、芳烃、氯化烃和 THF。沥青材料可以是固体、半固体或液体。

[0024] 在一个或多个实施方案中,在改性之前 (即在与不饱和聚合物或  $P_2S_5$  组合之前) 的沥青结合料其特征可以是 PG 等级至少为 PG64-22,在另一些实施方案中至少为 PG52-28,以及在其它实施方案中至少为 PG52-34。应注意:这些示例性的沥青结合料的每一种具有 86℃ 的温度性能范围。而这些沥青结合料的选择有利地是理想的,并且本发明实践的某些实施方案有利于使得在较低温范围内使用基础沥青结合料,这是因为该低温范围能够通过本发明的实践提升。例如,可将 PG64-16、PG58-22 或 PG52-28 改性以增加它的温度范围。如本领域的技术人员所期望的那样,PG 等级是指通过 Association of American Highway and Transportation Officials(AASHTO M320) 资助研究在美国制定的高性能沥青路面 (高性能路面) 性能等级 (PG) 结合料规范。

[0025] 在一个或多个实施方案中,聚合物的特征在于通过使用 DSC 分析测量的玻璃化转变温度 ( $T_g$ ) 小于 20℃,在另一些实施方案中小于 0℃,在另一些实施方案中小于 -20℃,在另一些实施方案中小于 -35℃,以及在其它实施方案中约 -90℃ 至约 -20℃。

[0026] 在一个或多个实施方案中,使用的聚合物为不饱和聚合物。在一个或多个实施方案中,不饱和聚合物包括具有可基于在聚合物中总碳原子数 (包含侧链的碳原子) 的双键

数（主链或侧链的非共轭双键）将其量化的不饱和度或量的烃类聚合物。例如，在一个或多个实施方案中，该不饱和聚合物包括至少 5 个双键，在另一些实施方案中至少 7 个双键，在另一些实施方案中至少 12 个双键，以及在其它实施方案中至少 16 个双键，基于聚合物中每 100 个碳原子。在这些或其它的实施方案中，不饱和聚合物包括约 7 个至约 25 个双键，在另一些实施方案中约 10 个至约 20 个双键，以及在其它实施方案中约 12 个至约 18 个双键，基于每 100 个碳原子。

[0027] 不饱和聚合物包括含主链、侧链、或主链和侧链不饱和度（即，非共轭双键）的那些聚合物。例如，来自 1,3-丁二烯的 1,2-聚合机理的链节单元，或来自异戊二烯的 3,4-聚合机理的链节单元为侧链（pendant）乙烯基单元。侧链非共轭双键的量可基于含有不饱和度的链节单元的乙烯基百分比而定量。例如，具有 30% 乙烯基含量的聚合物是指 30% 的不饱和链节单元为侧链非共轭双键的聚合物。在一个或多个实施方案中，在实施本发明时使用的不饱和聚合物包括零或可以忽略的乙烯基含量。在另一些实施方案中，不饱和聚合物包括低乙烯基含量（例如，1 至约 10%）；在另一些实施方案中，它们包括中等的乙烯基含量（例如，11 至 40%）；以及在其它实施方案中，它们包括高乙烯基含量（例如，大于 40%）。

[0028] 在一个或多个实施方案中，不饱和聚合物还可以包括不包含非共轭双键的链节单元。例如，来自共聚单体例如苯乙烯的聚合的链节单元不包含非共轭双键。在一个或多个实施方案中，不饱和聚合物可以包括约 0% 至约 55% 链节单元（即，基于摩尔），在另一些实施方案中约 3 至约 50% 链节单元，以及在其它实施方案中约 10 至约 45% 链节单元，所述链节单元衍生自不提供非共轭双键的单体（例如，苯乙烯）。

[0029] 在一个或多个实施方案中，不饱和聚合物的特征在于熔融指数（ASTM D-1238；2.16kg 负载量 @190℃）小于 1,000dg/min，在另一些实施方案中小于 500dg/min，在另一些实施方案中小于 50dg/min，在另一些实施方案中小于 20dg/min，在另一些实施方案中小于 10dg/min，以及在其它实施方案中小于 1dg/min。在这些或其它实施方案中，该不饱和聚合物可以具有 3 至 15dg/min 之间的熔融指数，在其它实施方案中具有 4 至 12dg/min 之间的融熔指数。

[0030] 在一个或多个实施方案中，该不饱和聚合物的特征在于数均分子量 ( $M_n$ ) 为约 10 至约 1,000kg/摩尔，在另一些实施方案中约 40 至约 500kg/摩尔，以及在其它实施方案中约 80 至约 200kg/摩尔。在这些或其它实施方案中，不饱和聚合物的特征在于重均分子量 ( $M_w$ ) 为约 10 至约 4,000kg/摩尔，在另一些实施方案中约 40 至约 2,000kg/摩尔，以及在其它实施方案中约 80 至约 800kg/摩尔。在一个或多个实施方案中，不饱和聚合物的特征在于分子量分布为约 1.1 至约 5，在另一些实施方案中约 1.5 至约 4.5，以及在其它实施方案中约 1.8 至约 4.0。可以通过采用聚苯乙烯标准试样校准并对于正讨论的聚合物调整 Mark-Houwink 常数的凝胶渗透色谱 (GPC) 确定分子量。

[0031] 烃类不饱和聚合物可以是线性、支化或偶联的聚合物。烃聚合物的类型可以包括天然和合成的聚合物。有用的合成聚合物可以包括聚二烯烃或与非二烯共聚单体（例如，苯乙烯）的聚二烯烃共聚物。共聚物可以包括嵌段共聚物和无规共聚物。偶联聚合物可以包括线性偶联聚合物（例如二偶联聚合物）或星形 (radially) 偶联聚合物（例如三偶联或四偶联、五偶联、六偶联等等）。示例性的聚二烯烃包括聚丁二烯和聚异戊二烯。示例性的共

聚物可以包括无规苯乙烯-丁二烯橡胶、苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物、无规苯乙烯-异戊二烯、苯乙烯-异戊二烯嵌段共聚物、苯乙烯-异戊二烯-丁二烯嵌段共聚物、无规苯乙烯-异戊二烯-丁二烯、苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物和氯丁二烯橡胶。在一个或多个实施方案中,聚合物可以包括在国际申请 No. PCT/US2005/028343 中描述的高乙烯基嵌段共聚物。在一个或多个实施方案中,不饱和聚合物包括线性或星形嵌段共聚物,其中嵌段共聚物包括末端苯乙烯嵌段。例如,在星形三偶联聚合物中,聚合物的三个星形臂的每一个将包括末端苯乙烯嵌段。在这些或其它实施方案中,星形臂的内部链段包括聚二烯烃嵌段例如聚丁二烯嵌段。在这些或其它实施方案中,这些嵌段共聚物的苯乙烯含量可为 10% 至 50 重量%,在另一些实施方案中为 15% 至 45 重量%,以及在其它实施方案中为 20% 至 40 重量%。

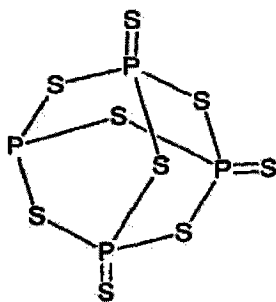
[0032] 在一个或多个实施方案中,聚合物可包括阴离子聚合的聚合物。在其它实施方案中,聚合物可以通过配位催化例如通过使用钴基、镍基或钨系基配位体系生产。

[0033] 在一个或多个实施方案中,聚合物可以包括包含极性基团的聚二烯烃和 / 或聚二烯烃共聚物。可将这些极性基团放置在聚合物主链的侧链和 / 或聚合物主链的末端。在一个或多个实施方案中,极性基团可包括羰基例如羧酸基或酸酐基、羟基、氨基、酰胺基、氨基甲酸酯基、含硅基团、含金属基团、含磷基团等。

[0034] 在一个或多个实施方案中,可以以几种形式将聚合物引入到沥青组合物。例如,以碎屑状、粉末状 (ground) 聚合物、丸状、熔融聚合物或液状聚合物的形式加入该聚合物。

[0035] 在一个或多个实施方案中,五硫化二磷包括由经验公式  $P_2S_5$  或  $P_4S_{10}$  定义的那些化合物,本领域的熟练技术人员将二者同义使用。在一个或多个实施方案中,五硫化二磷化合物包括由下式定义的那些或其富磷衍生物:

[0036]



[0037] 认为这些富磷衍生物是在当与磷原子双键合的硫原子失去时产生的。在一个或多个实施方案中,五硫化二磷组合物的磷浓度为至少 27.85 重量%,在另一些实施方案中约 27.87. 至约 28.3 重量%,以及在其它实施方案中约 28.90 至约 29.00 重量%。五硫化二磷由来源如 ICL Performance Products, L.P 商购可得。

[0038] 在一个或多个实施方案中,本发明中使用的五硫化二磷以其固体形式例如固体微粒使用。在一个实施方案中,五硫化二磷的特征在于具有粒径 (即平均直径) 小于 20mm,在另一些实施方案中小于 2mm,在另一些实施方案中小于 0.2mm,以及在另一些实施方案中小于 0.02mm;在这些或其它实施方案中,粒径可为大于 0.001mm,在另一些实施方案中大于 0.009mm,以及在其它实施方案中大于 0.01mm。在这些或其它实施方案,五硫化二磷的中等粒径可为约 0.03 至约 1.00mm,在另一些实施方案中约 0.05 至约 0.95mm,在另一些实施方案中为约 0.06 至约 0.90mm,以及在其它实施方案中为约 0.07 至约 0.085mm。在这些或另一

些实施方案中至少 30%，在另一些实施方案中至少 50%，以及在其它实施方案中至少 70% 的五硫化二磷颗粒落入约 0.03 至约 1.00mm，在另一些实施方案中约 0.05 至约 0.95mm，在另一些实施方案中约 0.06 至约 0.90mm，以及在其它实施方案中约 0.07 至约 0.085mm 的范围内。

[0039] 本发明中使用的五硫化二磷可以是相对纯的。在一个或多个实施方案中，五硫化二磷包括小于 10 重量%，在另一些实施方案中小于 5 重量%，在另一些实施方案中小于 2 重量%，以及在其它实施方案中小于 0.5 重量%的杂质。同样，在一个或多个实施方案中，五硫化二磷在将其引入到沥青中以及与之混合时是以其纯净物形式。在一个或多个实施方案中，纯净物形式的五硫化二磷是指含有小于 5 重量%，在另一些实施方案中小于 2 重量%，在另一些实施方案中小于 0.5 重量%，在另一些实施方案中小于 0.1 重量%，以及在其它实施方案中小于 0.05 重量%有机或烃物质或杂质的固体微粒。

[0040] 在一个或多个实施方案中，可将五硫化二磷不经改性使用。在其它实施方案中，五硫化二磷包括没有反应或没有进行任何反应或预反应以改性五硫化二磷在沥青组合物内的溶解性的那些材料。例如，已有利的发现可在未使其与具有能够和五硫化二磷键合的羟基的化合物反应下使用五硫化二磷。在一个或多个实施方案中，可在未将五硫化二磷与聚环氧烷预反应下使用五硫化二磷。

[0041] 本发明的改性沥青结合料组合物还可包括在工业中通常使用的那些其它成分或组分。例如，该组合物可以包括抗剥离化合物。

[0042] 在其它实施方案中，可将固化剂任选地加入到这个实施方案的改性沥青结合料组合物中。固化剂可以包括酚醛树脂和元素硫。一个实例为双马来酰亚胺固化剂。在实施本发明时使用常规的量。在一个或多个实施方案中，消除了对固化剂特别是硫的需求。换言之，可以制备本发明的沥青结合料组合物而不添加固化剂和 / 或除了五硫化二磷之外的含硫的固化剂。

[0043] 本发明的沥青结合料组合物可包括约 0.1 至约 10 重量份，在另一些实施方案中约 0.2 至约 6 重量份，以及在其它实施方案中约 0.5 至约 4 重量份的聚合物，基于每 100 重量份沥青结合料。在这些或其它实施方案中，本发明的沥青结合料组合物可包括少于 5 重量份，在另一些实施方案中小于 4 重量份，在另一些实施方案中小于 3 重量份，在另一些实施方案中小于 2.5 重量份，在另一些实施方案中小于 2 重量份，在另一些实施方案中小于 1.8 重量份，在其它实施方案中小于 1.5 重量份的聚合物，基于每 100 重量份沥青结合料。在这些或其它实施方案中，沥青结合料组合物包括至少 0.1 重量份，在另一些实施方案中至少 0.5 重量份，在另一些实施方案中至少 0.7 重量份，在另一些实施方案中至少 1.0 重量份，以及在其它实施方案中至少 1.2 重量份的聚合物，基于每 100 重量份沥青结合料。

[0044] 本发明的沥青结合料组合物可包括约 0.001 至约 10，在另一些实施方案中约 0.05 至约 5，以及在其它实施方案中约 0.01 至约 1 重量份的五硫化二磷，基于每 100 重量份沥青结合料。

[0045] 在一个或多个实施方案中，在改性沥青结合料组合物内不饱和聚合物与五硫化二磷的重量比可为至少 0.5 : 1，在另一些实施方案中至少 0.7 : 1，在另一些实施方案中至少 1 : 1，在另一些实施方案中至少 1.3 : 1，在另一些实施方案中至少 1.5 : 1，在另一些实施方案中至少 1.8 : 1，以及在其它实施方案中至少 2.0 : 1。在这些或其它实施方案中，

不饱和聚合物与五硫化二磷的重量比小于 8 : 1, 在另一些实施方案中小于 7 : 1, 在另一些实施方案中小于 6 : 1, 在其它实施方案中小于 5 : 1, 在其它实施方案中小于 4 : 1, 以及在其它实施方案中小于 3 : 1。

[0046] 在使用固化剂的那些实施方案中, 本发明的沥青组合物可包括约 0.1 至约 10, 在另一些实施方案中约 0.2 至约 6, 以及在其它实施方案中约 0.5 至约 4 重量份的固化剂, 基于每 100 重量份沥青。在这些或其它实施方案中, 本发明的沥青结合料组合物的形成可使用小于 3 份, 在另一些实施方案中小于 1 份, 在另一些实施方案中小于 0.5 份, 在另一些实施方案中小于 0.25 份, 在另一些实施方案中小于 0.1 份, 以及在其它实施方案中小于 0.01 重量份固化剂 (例如, 游离硫或元素硫), 基于每 100 重量份沥青结合料。

[0047] 在一个或多个实施方案中, 在实施本发明时能够使用五硫化二磷而不使用多磷酸或其衍生物。在实施本发明时使用: 在某些实施方案中小于 1 重量份, 在另一些实施方案中小于 0.1 重量份, 在另一些实施方案中小于 0.05 重量份, 以及在其它实施方案中小于 0.01 重量份的多磷酸或其衍生物, 基于每 100 重量份沥青。在一个或多个实施方案中, 不使用多磷酸或将其加入到沥青组合物中。在一个或多个实施方案中, 本发明的沥青组合物无多磷酸或其与一种或多种沥青组合物的组分的反应产物。

[0048] 在一个或多个实施方案中, 本发明的沥青组合物可包括小于 1%, 在另一些实施方案中小于 0.5%, 在另一些实施方案中小于 0.1%, 以及在其它实施方案中小于 0.05 重量% 的有机磷化合物。在这些或其它实施方案, 本发明的沥青组合物基本无有机磷化合物, 其中基本无指有机磷化合物的该量以下对组合物没有明显的影响。有机磷化合物包括在美国专利 5,990,206 和 6,024,788 公开的那些, 将其在此引入以作参考。

[0049] 在一个或多个实施方案中, 能够通过所需的温度下在沥青结合料中引入所需量的聚合物 (例如, 不饱和聚合物) 和五硫化二磷来制备本发明的改性沥青结合料组合物。在一个实施方案中, 在高于约 120°C 温度下, 或在其它实施方案中在约 140°C 至约 210°C 温度下将聚合物和五硫化二磷添加到熔融沥青结合料中。在一个或多个实施方案中, 可将五硫化二磷、聚合物和沥青在将其引入之后或引入期间混合或共混。然后, 混合在约 145°C 至约 205°C 温度下 (或在其它实施方案中在约 160°C 至约 193°C 的温度下) 保持约 25 至约 400 分钟。在一个或多个实施方案中, 可将沥青结合料、聚合物和五硫化二磷的混合物剪切, 以将聚合物迅速分散到沥青中。例如, 在如 Siefert 生产的高速剪切磨 (high shear mill) 内完成剪切。在其它实施方案中, 在时间较不重要的情况下可以使用简单的低速剪切混合。在一个或多个实施方案中, 所得的组合物改性沥青结合料是均匀混合物, 其为通过 ASTM D-7173 确定的在 2°C 下沥青中分离小于 1 重量% 的聚合物的混合物。

[0050] 在一个或多个实施方案中, 可将五硫化二磷与聚合物一起 (即, 同时) 有利地加入到沥青结合料组合物中。换言之, 在添加聚合物之前不需要将五硫化二磷预混入沥青结合料中。同样地, 在加入五硫化二磷之前也不需要将聚合物预混到沥青结合料组合物中。

[0051] 在一个或多个实施方案中, 可将五硫化二磷和聚合物直接加入到沥青结合料 (例如, 熔融沥青结合料) 中而不将五硫化二磷和不饱和聚合物一起预共混。可将五硫化二磷和聚合物同时或依次加入到沥青结合料中。在一个或多个实施方案中, 其中将五硫化二磷和聚合物加入到同样的结合料组合物中, 可先加入五硫化二磷, 接着加入聚合物。在其它实施方案中, 可先将聚合物加入到沥青结合料中, 接着加入五硫化二磷。

[0052] 在又一实施方案中,可将五硫化二磷和不饱和聚合物分别引入到单独的沥青结合料组合物中并与其混合,然后将各自的结合料组合物依次引入并共混。例如,可将五硫化二磷加入到第一沥青结合料组合物中以形成第一母料结合料组合物。同样,可将聚合物添加到第二沥青结合料组合物中以形成第二母料结合料组合物。然后将第一和第二母料组合物引入并互相混合,以形成根据本发明的改性沥青结合料组合物。

[0053] 在一个或多个实施方案中,本发明提供了一种方法从而将五硫化二磷和沥青结合料的浓缩物引入并与聚合物和沥青结合料的浓缩物共混。这种方法有利于使五硫化二磷组合物和 / 或聚合物沥青结合料组合物有效输送和 / 或贮存。换言之,已有利地发现:通过不引入和组合聚合物、五硫化二磷和沥青结合料,能够得到在沥青结合料组合物内更高浓度的五硫化二磷和 / 或聚合物,只要将五硫化二磷和不饱和聚合物引入并混合入单独的结合料浓缩物中即可。有利地,能够将该浓缩物运输到更多的区域位置,在所述区域位置能够引入它们并互相共混,和 / 或能够在所述区域位置有利地使用另外的沥青结合料稀释它们。

[0054] 在一个或多个实施方案中,五硫化二磷-结合料浓缩物可包括大于 0.5 重量份,在另一些实施方案中大于 2.0 重量份,在另一些实施方案中大于 5.0 重量份,以及在其它实施方案中大于 8.0 重量份的五硫化二磷,基于每 100 重量份沥青。在这些或其它实施方案中,五硫化二磷-结合料浓缩物可包括高达 10 重量份,以及在其它实施方案中高达 12 重量份的五硫化二磷,基于每 100 重量份沥青结合料。本领域的熟练技术人员意识到加工和处理沥青的能力(例如,通过 AASHTO T316 的可泵性(pumpability))可以指示能够加入到沥青结合料的五硫化二磷的上限。

[0055] 相似的,聚合物-结合料浓缩物能够包括大于 5 重量份,在另一些实施方案中大于 10 重量份,在另一些实施方案中大于 15 重量份,以及在其它实施方案中大于 18 重量份的聚合物,基于每 100 重量份沥青。在这些或其它实施方案中,聚合物-结合料浓缩物能够包括高达 20 重量份,在另一些实施方案中高达 25 重量份,以及在其它实施方案中高达 30 重量份的聚合物,基于每 100 重量份沥青结合料。本领域的熟练技术人员意识到加工和处理沥青的能力(例如,通过 AASHTO T316 的可泵性)可以指示能够加入到沥青结合料的聚合物的上限。可以影响聚合物浓度的上限的其它因素包括聚合物分子量、聚合物宏观结构和沥青的性质。

[0056] 在一个或多个实施方案中,用于制备五硫化二磷-结合料浓缩物的沥青与用于制造聚合物-结合料浓缩物的沥青相比可以具有不同的性质。例如,在一个实施方案中,用于制备聚合物-结合料浓缩物的沥青可以是比用于制备五硫化二磷-结合料浓缩物的沥青更软的沥青。这是有利的,因为可将更多的聚合物用量加入到软沥青中,从而提供用较少的沥青输送和 / 或贮存更多聚合物的能力。同样,通过制备具有不同沥青的五硫化二磷-结合料浓缩物和聚合物-结合料浓缩物,通过共混可以得到所需的性质。例如,可以使用相对硬的沥青制备五硫化二磷-结合料浓缩物,当其与使用相对软的沥青制备的聚合物-结合料浓缩物共混时,可以得到用于制备浓缩物的沥青结合料之间的硬度。

[0057] 根据本发明方法的一个特别的实施方案示于图 1 中。将五硫化二磷 22 的贮存容器、沥青结合料 24 的贮存容器以及不饱和聚合物 26 的贮存容器设置于改性沥青结合料设备 12 中。通过引入和共混五硫化二磷和沥青结合料形成五硫化二磷-结合料浓缩物 28。通过将颗粒状的五硫化二磷加入到保持在约 120℃至约 205℃温度下的沥青结合料组合物

中来实现引入和共混步骤。同样,不饱和聚合物-结合料浓缩物 30 通过将不饱和聚合物引入并与沥青结合料混合而制备。不饱和聚合物和结合料的引入和混合通过将不饱和聚合物的珠粒加入到保持在约 120℃至约 205℃温度下的熔融沥青结合料组合物中来实现。然后,可将各自的沥青结合料浓缩物(即,浓缩物 28 和浓缩物 30)运送到终端 14。通过加热或绝热的运货工具实现浓缩物输送。有利地,可将这些浓缩物通过绝热的运货工具输送到位于距改性沥青结合料设备 12 远至 1000 英里以上的终端 14。

[0058] 在终端的位置 14,可将五硫化二磷-结合料浓缩物和不饱和聚合物-结合料的浓缩物引入和共混。这种引入和共混可在约 145℃至约 170℃温度下进行。同样,在它们引入和共混之前或之后,可用另外的沥青结合料稀释浓缩物,该沥青结合料可贮存在终端 14 处的容器 32 内。然后可将此处提供的稀释到五硫化二磷和/或不饱和聚合物的期望水平的改性结合料 34 输送到热搅拌装置 16。这种改性沥青结合料组合物的输送在加热或绝热的货箱内进行,并且可运送到远至 300 英里之外的热搅拌装置 16。

[0059] 在热搅拌装置 16,可将改性结合料组合物引入并与骨料 36 混合从而形成铺设组合物 38。在本领域内已知引入并混合骨料和改性结合料组合物的方法,包括间歇混合和连续混合。在一个或多个实施方案中,通过先将改性沥青结合料预热到约 120℃至约 200℃的温度下将骨料和改性沥青结合料引入并混合。一旦铺设组合物 38 已制备,就可将该铺设组合物运送到铺装路面的工作地点(例如,路基)。在加热或绝热运货工具内进行铺设组合物的输送。

[0060] 可使用根据本发明制备的改性沥青结合料组合物制备沥青铺设组合物。这些铺设组合物可以包括改性沥青结合料、骨料和本领域已知的可加入铺设组合物中的其它可选择的组分。用于铺设工业的常规的骨料可用于实施本发明。骨料可以包括岩石、石头、矿渣、碎石、沙砾、沙子、硅石或其一种以上的混合物。骨料的具体实例包括大理石、石灰石、玄武石、白云石、砂岩、花岗岩、石英岩、钢渣及其两种以上的混合物。

[0061] 骨料典型地具有广泛的颗粒尺寸分布,范围从亚微米颗粒(例如灰尘)到 63mm 直径大小的高尔夫球尺寸块体。最佳的颗粒尺寸分布随不同应用而变化。

[0062] 除骨料和改性沥青结合料以外,本发明的铺设组合物还包括可用于制备沥青铺设组合物的其它组分或成分。这些另外的组分或成分可包括纤维、脱模剂和填料。其它实例包括氢氧化钙、打磨粉尘(sanders dust)、纤维素纤维、丙烯类纤维及其两种以上的混合物。

[0063] 可通过使用标准设备和工序制备本发明的沥青铺设组合物。在一个或多个实施方案中,将骨料与改性沥青结合料混合从而得到基本均质的沥青路面。例如,可将骨料与改性沥青结合料混合以使用标准混合机连续生产沥青铺设组合物。在一个或多个实施方案中,本发明的实施有利于消除在沥青混凝土形成之前对骨料处理的要求。

[0064] 当制备沥青铺设组合物时,混合一般约 1 重量%至约 10 重量%的改性沥青和约 90 重量%至约 99 重量%的骨料(基于沥青铺设组合物的总重量)。在其它实施方案中,铺设组合物包括从约 2 至约 8 重量%的改性沥青。

[0065] 根据本发明制备的沥青结合料组合物以及沥青铺设组合物证明具有几点有利性质。在一个或多个实施方案中,组合物可有利地在升温下贮存而不对聚合物和沥青结合料的分离点产生不良影响。

[0066] 根据本发明制备的沥青铺设组合物特别有利于铺装路面。这些路面可包括,但并

不限于,道路、机场跑道、人行道、小巷、高尔夫车道、池塘线、填土覆盖层和桥面。同样,本发明的改性沥青结合料组合物除了路面组合物之外还有利于制备其它组合物。例如,该改性沥青组合物可以用于屋顶涂布。

[0067] 为了证明本发明的实施,制备并试验了以下实例。然而不应将该实施例视为限制本发明的范围。权利要求书将用于限定本发明。

[0068] 实施例

[0069] 样品 1-7

[0070] 通过使用以下方法制备沥青结合料组合物。向一夸脱罐容器中加入 500 克预热到 163°C 的沥青结合料。沥青结合料得自 BP (Whiting, IN), 并具有 PG 等级 64-22, 基于每 AASHTO M320。使用一夸脱罐加热器, 将沥青结合料加热到 190°C 并在 Silverson 高速剪切混合机上旋转, 此时加入通过将颗粒直接加入到沥青结合料中的粒状五硫化二磷以及通过将团粒直接加入到沥青结合料中的不饱和聚合物团粒。在容器内的样品剪切保持 30 分钟。将盖子松松地放在容器上, 并将容器放置在 163°C 的烘箱中保持 18 小时。在从烘箱中取出容器并取下盖子时, 将出现的任何浮渣层 (skim layer) 移去。然后将该样品搅拌并倒入 20 目筛子, 并将过筛的材料用于制备测试样品。

[0071] 加入到各样品中的改性剂 (例如五硫化二磷和不饱和聚合物) 的量如表 I 所示。将各个样品的一部分取出并制备成用于使用各个标准试验所要求的不同的试验样品。将全部这些实施例中使用的试验方法提供在表 I 中。

[0072] 在这组样品中使用的不饱和聚合物为星形聚合物, 特征在于约 16.5% 乙烯基, 其为 90% 四偶联的, 包含约 30% 嵌段苯乙烯, 具有基峰分子量 (Mp) 为约 53kg/ 摩尔, 以及偶联后的 Mp 为约 228kg/ 摩尔; 在商品名 161-B™ (LCY; 中国) 下得到这种聚合物。

[0073] 将不饱和聚合物和五硫化二磷的量以基于每 100 重量份沥青 (pha) 的重量份的形式提供在表 I 中。

[0074]

表 I

| 样品                 | 试验方法             | 1     | 2     | 3     | 4     | 5     | 6     |
|--------------------|------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 改性剂(份, 基于 100 份沥青) |                  |       |       |       |       |       |       |
| 不饱和聚合物             |                  | ---   | 1.25  | ---   | 1.25  | 1.25  | 1.25  |
| 五硫化二磷              |                  | ---   | ---   | 0.5   | ---   | ---   | 0.5   |
| 多磷酸                |                  | ---   | ---   | ---   | ---   | 0.5   | ---   |
| 硫                  |                  | ---   | ---   | ---   | 0.1   | ---   | ---   |
| 性能分析               |                  |       |       |       |       |       |       |
| 初始 DSR 失效温度 (°C)   | AASHTO T315      | 65.5  | 69.0  | 70.6  | 71.6  | 72.5  | 78.7  |
| RTFO DSR 失效温度 (°C) | AASHTO T240/T315 | 65.6  | 69.0  | 69.6  | 71.5  | 73.1  | 77.2  |
| 相角 @76°C           | AASHTO T315      | 89.0  | 87.4  | 87.5  | 79.4  | 85.1  | 69.7  |
| 硬度 (MPa)           | AASHTO T313      | 210   | 228   | 205   | 195   | 210   | 166   |
| m-值                | AASHTO T313      | 0.329 | 0.304 | 0.326 | 0.332 | 0.309 | 0.345 |
| PG 结合料等级 (°C)      | AASHTO M320      | 64-22 | 64-22 | 64-22 | 70-22 | 70-22 | 76-22 |
| 评价的实际等级 (°C)       | n/a              | 65-24 | 69-22 | 69-24 | 71-25 | 72-22 | 77-26 |
| PG 扩展 (°C)         | n/a              | 89    | 91    | 93    | 96    | 94    | 103   |
| 弹性回复率 @25°C(%)     | AASHTO T301      | 24.0  | 44.0  | 34.0  | 72.5  | 48.5  | 87.5  |
| 分离 (°C)            | ASTM D-7173      | 0.3   | 0.5   | 0.3   | 0.3   | 1.6   | 0.8   |
| 软化点 (°C)           | AASHTO T53       | 48.1  | 52.2  | 54.7  | 55.3  | 55.6  | 65.8  |

[0075] PG 评价的实际等级为沥青结合料性能温度范围的温度扩展量度。将数值加在一起给出 PG 温度扩展量度。数值越大, 沥青结合料表现的性能温度范围越大。

[0076] 样品 1 的沥青结合料为纯的沥青结合料, 表现超过 89°C 的范围。样品 2 包括饱和的聚合物, 其显示从 89°C 至 91°C 的 2°C 增量。样品 3 包括五硫化二磷, 其显示比基础沥青少量提高 4°C 的 PG 温度扩展。样品 4 包括不饱和聚合物和硫, 其显示比纯结合料提高 7°C 而

达到 96℃。样品 5 包括不饱和聚合物和多磷酸,其示出了提高 5℃。表示本发明的样品 6 意外地显示比基础沥青提高 14℃温度,以产生 103℃的 PG 温度扩展。此外,样品 6 的弹性回复率(也称拉伸回复率)为 87.5%,是非常高的,这表明仅在较高聚合物用量下传统地达到的高弹性聚合物沥青结合料。软化点以及 PG 高温评价 77℃,表明对于改性沥青结合料具有技术上有利的高温。最后,样品 6 的相角为 69.7,其表明在沥青结合料中形成高弹性结构。

[0077] 样品 8-13

[0078] 除了样品通过使用用于比较样品(样品 11、12 和 13)的饱和聚合物制备之外,以与前述样品所述的那些同样的方法制备另外的改性沥青组合物。表 II 提供了用于各个样品中的改性剂的量以及对于各个样品进行性能分析的结果。

[0079] 用于样品 8 中的不饱和聚合物为星形聚合物,该聚合物的特征在于约 16.5%乙烯基,其为 90%四偶联的,包含约 30%嵌段苯乙烯,具有基峰分子量(Mp)为约 53kg/摩尔,以及偶联后的 Mp 为约 228kg/摩尔;该聚合物在商品名 161-B™(LCY;中国)下得到;将这种聚合物作为星形聚合物在表中示出。

[0080] 用于样品 9 中的不饱和聚合物是线性的、二偶联聚合物,其特征在于约 13%乙烯基,其为 92%二偶联的,包含约 30%嵌段苯乙烯,具有基峰分子量(Mp)为约 60kg/摩尔,以及偶联后的 Mp 为约 106kg/摩尔;该聚合物在商品名 6302™(LCY;中国)下得到;将这种聚合物作为高分子量聚合物在表中示出。

[0081] 用于样品 10 中的不饱和聚合物为线性的、二偶联聚合物,其特征在于约 13%乙烯基,其为 25%二偶联的,包含约 30%嵌段苯乙烯,具有基峰分子量(Mp)为约 50kg/摩尔,以及偶联后的 Mp 为约 90kg/摩尔;该聚合物在商品名 6320™(LCY;中国)下得到;将这种聚合物作为中等分子量聚合物在表中示出。

[0082] 用于样品 11 中的饱和聚合物为在商品名 KRATON™ G1652 下得到的氢化苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物(S-E/B-S)。

[0083] 用于样品 12 中的饱和聚合物为在商品名 EP35(JSR;日本)下得到的乙丙三元橡胶(EPDM),其特征为:Tg 为约 -51℃,0%结晶度,门尼粘度(ML 1+4@10℃)为 91.6 和 Mn 为约 72kg/摩尔,Mw 为约 214kg/摩尔,MWD 为约 2.94,乙烯含量为 52%和二烯含量为约 5.9%;注意到这种聚合物是不完全饱和。

[0084] 用于样品 13 中的饱和聚合物为在商品名 ELVAX™460(DuPont)下得到的乙烯-乙酸乙烯酯聚合物(EVA)。

[0085] 表 II

[0086]

| 样品                 | 7    | 8    | 9    | 10   | 11   | 12   | 13   |
|--------------------|------|------|------|------|------|------|------|
| 改性剂(份, 基于 100 份沥青) |      |      |      |      |      |      |      |
| 五硫化二磷              | ---  | 0.5  | 0.5  | 0.5  | 0.5  | 0.5  | 0.5  |
| 不饱和聚合物             |      |      |      |      |      |      |      |
| 星形聚合物              | ---  | 1.5  | ---  | ---  | ---  | ---  | ---  |
| 高分子量               | ---  | ---  | 1.5  | ---  | ---  | ---  | ---  |
| 中等分子量              | ---  | ---  | ---  | 1.5  | ---  | ---  | ---  |
| 饱和聚合物              |      |      |      |      |      |      |      |
| S-E/B-S            | ---  | ---  | ---  | ---  | 1.5  | ---  | ---  |
| EPDM               | ---  | ---  | ---  | ---  | ---  | 1.5  | ---  |
| EVA                | ---  | ---  | ---  | ---  | ---  | ---  | 1.5  |
| 性能分析               |      |      |      |      |      |      |      |
| 初始 DSR 失效温度 (°C)   | 65.5 | 80.6 | 77.8 | 75.1 | 74.1 | 73.3 | 74.0 |
| RTFODSR 失效温度 (°C)  | 65.6 | 77.6 | 77.7 | 76.3 | 73.9 | 73.6 | 74.4 |
| 相角 @76°C           | 89.0 | 67.3 | 71.6 | 81.0 | 86.4 | 86.7 | 84.0 |
| 弹性回复率 @25°C(%)     | 24.0 | 87.5 | 87.5 | 83.5 | 52.0 | 38.5 | 41.5 |
| 分离 (°C)            | 0.3  | 0.5  | 0.3  | 0.3  | 1.1  | 0.3  | 0.4  |
| 软化点 (°C)           | 48.1 | 69.4 | 64.2 | 57.5 | 55.8 | 56.1 | 56.9 |

[0087] 表 II 中的样品 7 是与用于表 I 的样品 1 中一样的纯净的沥青结合料。样品 8-10 包括不饱和聚合物, 并且从测量这些改性沥青结合料得到的数据显示: 这些不饱和聚合物产生比对于那些聚合物用量所预期的更有弹性(相角和弹性回复率)的结合料。这意想不到的地表明不饱和聚合物和五硫化二磷的组合产生高弹性的沥青结合料。此外, 对于 RTFO DSR 失效温度(老化), 包含不饱和聚合物的样品显示在高温性能方面比纯沥青结合料增加 10.7°C 至 12°C。此外, 样品 8、9 和 10 产生高的弹性回复率; 确实, 每一个都超过 80%。另一方面, 饱和聚合物(或具有较低水平的不饱和度的聚合物)的使用显示比纯沥青中很小的弹性提高(在高温刚度方面有 8.3°C -8.8°C 的少许提高)。总之, 表 II 中的数据表明五硫化二磷、不饱和聚合物和沥青结合料的协同作用, 其意想不到的产生改进的弹性沥青结合料。

#### [0088] 样品 14-23

[0089] 除了将不饱和聚合物和五硫化二磷的重量比在全部样品中变化, 同时保持聚合物是基于每 100 重量份沥青为 1.25 重量份之外, 以与用于上述样品的那些相同的使用方法制备几种改性沥青组合物。使用的不饱和聚合物为星形聚合物, 该聚合物的特征在于约 16.5% 乙烯基, 其为 90% 四偶联的, 包含约 30% 嵌段苯乙烯, 具有基峰分子量 (Mp) 为约 53kg/ 摩尔, 以及偶联后的 Mp 为约 228kg/ 摩尔; 该聚合物在商品名 161-B™ (LCY; 中国) 下得到。表 III 提供聚合物与五硫化二磷之间的重量比, 以及关于各样品的试验结果。

[0090]

表 III

| 样品                | 14     | 15   | 16   | 17    | 18    | 19    | 20    | 21    | 22   | 23   |
|-------------------|--------|------|------|-------|-------|-------|-------|-------|------|------|
| 改性剂(份, 基于100份沥青)  |        |      |      |       |       |       |       |       |      |      |
| 聚合物: 五硫化二磷        | 12.5:1 | 9:1  | 5:1  | 3.1:1 | 2.5:1 | 2.1:1 | 1.8:1 | 1.6:1 | 1:1  | 1:2  |
| 性能分析              |        |      |      |       |       |       |       |       |      |      |
| 初始 DSR 失效温度 (°C)  | 70.6   | 72.7 | 73.0 | 76.7  | 78.7  | 81.0  | 83.1  | 83.5  | 79.8 | 86.5 |
| RTF0DSR 失效温度 (°C) | 71.2   | 71.9 | 72.3 | 74.8  | 77.2  | 78.8  | 80.4  | 80.8  | 77.2 | 84.3 |
| 相角 @76°C          | 81.8   | 78.4 | 75.3 | 71.6  | 69.7  | 66.5  | 65.6  | 65.9  | 81.2 | 76.6 |
| 弹性回复率 @25°C(%)    | 69.0   | 72.5 | 78.0 | 83.5  | 87.5  | 89.0  | 88.0  | 88.0  | 38.5 | 41.5 |
| 软化点 (°C)          | 53.9   | 56.7 | 57.5 | 61.9  | 65.8  | 69.7  | 72.5  | 72.2  | 60.8 | 67.8 |
| 分离 (°C)           | 0.3    | 0.3  | 0.5  | 0.5   | 0.8   | 0.5   | 0.5   | 0.5   | 0.8  | 0.3  |

[0091] 表 III 中的数据显示改变聚合物与五硫化二磷的比例的意想不到的效果。当该比例降低时, 改性结合料的弹性回复率增加, 峰值在 1.8 : 1 左右。当该比例继续下降时, 弹性回复率接着开始下降。另外, 相角稳定地降低至 1.8 : 1 的比例, 然后在低于该比例下增

加。

[0092] 样品 24-33

[0093] 以与样品 14-23 相似的方式,制备另外的改性沥青组合物,并改变不饱和聚合物和五硫化二磷的重量比同时保持该聚合物为 1.25 重量份,基于每 100 重量份沥青。这些样品不同于基于使用不饱和聚合物的样品 14-23,其为线性的、二偶联的聚合物,其特征在于约 13%乙烯基,其为 25%二偶联的,包含约 30%嵌段苯乙烯,具有基峰分子量 (Mp) 为约 50kg/ 摩尔,以及偶联后的 Mp 为约 90kg/ 摩尔 ;该聚合物在商品名 6320<sup>TM</sup>(LCY ;中国 ) 下得到。

[0094] 表 IV 提供聚合物与五硫化二磷之间的重量比,以及关于各个样品的试验结果。

[0095]

表 IV

| 样品                | 24     | 25   | 26   | 27    | 28    | 29    | 30    | 31    | 32   | 33   |
|-------------------|--------|------|------|-------|-------|-------|-------|-------|------|------|
| 改性剂(份, 基于100份沥青)  |        |      |      |       |       |       |       |       |      |      |
| 聚合物: 五硫化二磷        | 12-5:1 | 9:1  | 5:1  | 3.1:1 | 2.5:1 | 2.1:1 | 1.8:1 | 1.6:1 | 1:1  | 1:2  |
| 性能分析              |        |      |      |       |       |       |       |       |      |      |
| 初始 DSR 失效温度 (°C)  | 69.4   | 69.9 | 70.9 | 73.3  | 74.7  | 77.2  | 78.4  | 80.2  | 81.7 | 87.2 |
| RTFODSR 失效温度 (°C) | 69.4   | 69.4 | 70.7 | 73.0  | 73.2  | 76.1  | 78.2  | 78.8  | 80.3 | 85.7 |
| 相角 @76°C          | 86.3   | 86.0 | 85.5 | 83.7  | 81.7  | 78.0  | 75.5  | 73.1  | 76.7 | 73.8 |
| 弹性回复率 @25°C(%)    | 64.0   | 66.5 | 71.5 | 74.5  | 81.5  | 83.5  | 84.5  | 83.0  | 45.0 | 40.5 |
| 软化点 (°C)          | 52.5   | 53.6 | 55.0 | 56.7  | 57.2  | 60.8  | 61.7  | 62.8  | 64.4 | 68.9 |
| 分离 (°C)           | 0.5    | 0.3  | 0.3  | 0.3   | 0.5   | 0.3   | 0.3   | 0.3   | 0.3  | 0.5  |

[0096] 和表 III 中的数据一样, 表 IV 中的数据示出随着该比例的降低, 弹性回复率增加, 峰值在 1.8 : 1。相似的, 在低于这个比例时弹性回复率开始意想不到地降低。相角遵循在使该比例降低直至 1.6 : 1 的情况下降低, 然后增加的模式。

[0097] 样品 34-45

[0098] 除了将五硫化二磷的功效与其它化合物比较之外, 使用与用于上述样品的那些相

同的方法制备另外的改性沥青组合物。将各种化合物的性质与关于各个样品的测量结果一起示于表 V 中。

[0099] 使用的不饱和聚合物为星形聚合物,其特征在于约 16.5% 乙烯基,其为 90% 四偶联的,包含约 30% 嵌段苯乙烯,具有基峰分子量 (Mp) 为约 53kg/ 摩尔,以及偶联后的 Mp 为约 228kg/ 摩尔;该聚合物在商品名 161-B™(LCY;中国)下得到。

[0100]

表 V

| 样品                             | 34   | 35   | 36   | 37   | 38   | 39   | 40   | 41   | 42   | 43   | 44   | 45   |
|--------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| 改性剂(份,基于100份沥青)                |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
| 聚合物                            | 1.5  | 1.5  | 1.5  | 1.5  | 1.5  | 1.5  | 1.5  | 1.5  | 1.5  | 1.5  | 1.5  | 1.5  |
| 添加剂                            |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
| P <sub>2</sub> S <sub>5</sub>  | 0.5  | ---  | ---  | ---  | ---  | ---  | ---  | ---  | ---  | ---  | ---  | ---  |
| ZnS                            | ---  | 0.5  | ---  | ---  | ---  | ---  | ---  | ---  | ---  | ---  | ---  | ---  |
| Al <sub>2</sub> S <sub>3</sub> | ---  | ---  | 0.5  | ---  | ---  | ---  | ---  | ---  | ---  | ---  | ---  | ---  |
| FeS                            | ---  | ---  | ---  | 0.5  | ---  | ---  | ---  | ---  | ---  | ---  | ---  | ---  |
| Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> | ---  | ---  | ---  | ---  | 0.5  | ---  | ---  | ---  | ---  | ---  | ---  | ---  |
| MoS <sub>2</sub>               | ---  | ---  | ---  | ---  | ---  | 0.5  | ---  | ---  | ---  | ---  | ---  | ---  |
| Sb <sub>2</sub> S <sub>5</sub> | ---  | ---  | ---  | ---  | ---  | ---  | 0.5  | ---  | ---  | ---  | ---  | ---  |
| SeS <sub>2</sub>               | ---  | ---  | ---  | ---  | ---  | ---  | ---  | 0.5  | ---  | ---  | ---  | ---  |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | ---  | ---  | ---  | ---  | ---  | ---  | ---  | ---  | 0.5  | ---  | ---  | ---  |
| H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> | ---  | ---  | ---  | ---  | ---  | ---  | ---  | ---  | ---  | 0.5  | ---  | ---  |
| PCl <sub>3</sub>               | ---  | ---  | ---  | ---  | ---  | ---  | ---  | ---  | ---  | ---  | 0.5  | ---  |
| POCl <sub>3</sub>              | ---  | ---  | ---  | ---  | ---  | ---  | ---  | ---  | ---  | ---  | ---  | 0.5  |
| 性能分析                           |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
| RTFOT DSR 失效温度 (°C)            | 78.1 | 70.6 | 70.6 | 70.9 | 70.6 | 69.0 | 71.6 | 71.8 | 73.6 | 74.1 | 70.6 | 70.5 |
| 弹性回复率 @25°C(%)                 | 87.5 | 49.0 | 65.0 | 49.5 | 50.5 | 45.0 | 67.0 | 44.0 | 56.0 | 62.0 | 51.0 | 51.0 |
| 软化点 (°C)                       | 63.3 | 51.9 | 53.3 | 51.9 | 52.2 | 51.7 | 53.3 | 51.1 | 56.9 | 55.6 | 55.8 | 56.4 |

[0101] 表 V 中的数据显示:将许多其它化合物与五硫化二磷比较时,意想不到的结果是在 RTFOT DSR 失效后温度测量时,五硫化二磷一直具有最高的刚度。此外,五硫化二磷产生

显著高的弹性回复率。最后,五硫化二磷产生最高的总软化点。

[0102] 样品 46-51

[0103] 使用与上述提供的那些类似的技术制备另外的样品。在这个系列样品中,基于每 100 重量份沥青的聚合物用量变化。各个样品中聚合物的量与进行测试的结果示于表 VI 中。

[0104] 在样品 46 和 49 中,该不饱和聚合物为星形聚合物,其特征不在于约 16.5%乙烯基,其为 90%四偶联的,包含约 30%嵌段苯乙烯,具有基峰分子量 (Mp) 为约 53kg/ 摩尔,以及偶联后的 Mp 为约 228kg/ 摩尔;该聚合物在商品名 161-B™(LCY ;中国) 下得到,并且指定为星形聚合物。

[0105] 在样品 47 和 50 中,不饱和聚合物为线性的、二偶联的聚合物,其特征不在于约 13%乙烯基,其为 92%二偶联的,包括约 30%嵌段苯乙烯,具有基峰分子量 (Mp) 为约 60kg/ 摩尔,以及偶联后的 Mp 为约 106kg/ 摩尔;该聚合物在商品名 6302™(LCY ;中国) 下得到;该聚合物已在表中指定为高分子量聚合物。

[0106] 在样品 48 和 51 中,不饱和聚合物为线性的、二偶联聚合物,其特征不在于约 13%乙烯基,其为 25%二偶联的,包含约 30%嵌段苯乙烯,具有基峰分子量 (Mp) 为约 50kg/ 摩尔,以及偶联后的 Mp 为约 90kg/ 摩尔;该聚合物在商品名 6320™(LCY ;中国) 下得到;该聚合物已在表中指定为中等分子量聚合物。

[0107]

表 VI

| 样品                 | 46   | 47   | 48   | 49   | 50   | 51   |
|--------------------|------|------|------|------|------|------|
| 改性剂(份, 基于 100 份沥青) |      |      |      |      |      |      |
| 聚合物                |      |      |      |      |      |      |
| 星形聚合物              | 4    | ---  | ---  | 1.5  | ---  | ---  |
| 高分子量聚合物            | ---  | 4    | ---  | ---  | 1.5  | ---  |
| 中等分子量聚合物           | ---  | ---  | 4    | ---  | ---  | 1.5  |
| 五硫化二磷              | ---  | ---  | ---  | 0.5  | 0.5  | 0.5  |
| 硫                  | 0.1  | 0.1  | 0.1  | ---  | ---  | ---  |
| 性能分析               |      |      |      |      |      |      |
| 初始 DSR 失效温度 (°C)   | 81.6 | 80.7 | 76.4 | 80.6 | 77.8 | 75.1 |
| RTFODSR 失效温度 (°C)  | 77.2 | 76.6 | 74.0 | 77.6 | 77.7 | 76.3 |
| 相角 @76°C           | 64.7 | 66.3 | 72.2 | 67.3 | 71.6 | 81.0 |
| 弹性回复率 @25°C(%)     | 91.0 | 88.5 | 84.5 | 87.5 | 87.5 | 83.5 |

[0108] 表 VI 示出基于每 100 重量份沥青的 4 份聚合物与作为促进剂的硫一起给出与使用基于每 100 重量份沥青的 1.5 重量份聚合物和五硫化二磷非常相似的结果。明显的, 在各个性能指标中相关样品之间达到的结果是基本相似的。这是有利的, 因为本发明在非常低聚合物用量时得到相当的性能。

[0109] 不希望束缚于任何的特定理论或反应机理, 认为本发明的一个或多个实施方案的

改性沥青结合料组合物可包括沥青结合料组分与不饱和聚合物之间的反应性的交联键。可推测这些反应性的交联键可以包括在沥青结合料例如沥青质中烃类组分和 / 或聚合物链之间桥接的磷和硫原子。在一个或多个实施方案中,反应性的交联键可以包括与沥青结合料组分和 / 或聚合物的碳原子连接的磷-硫基团。在这些或其它实施方案,该交联键可以包括与沥青结合料组分和 / 或聚合物的碳原子连接的磷-硫-磷基团。例如,反应性的交联键可包括由碳-磷-硫-磷-碳表示的桥,其中该碳原子为沥青结合料和 / 或聚合物内各自组分的一部分。认为磷-硫键为反应性的,其意指它们易于受其它反应性种类例如亲核体进攻。因为亲核体容易出现在沥青结合料中,认为动态情况存在于本发明的改性沥青结合料内,从而可进攻反应性的交联键以形成磷和硫与沥青结合料内各种组分或者可能甚至不饱和聚合物的连接。认为通过在特定的分子排列中提供硫源和磷源的化合物可以获得磷-硫交联键。能够提供这些来源的一种这样的化合物为五硫化二磷,并且已发现其与聚合物一起意想不到地提供了独特的改性沥青结合料组合物。

[0110] 在本发明的一个或多个实施方案中,意想不到地获得的优点是在基于沥青结合料的重量相对低的聚合物用量下获得技术上有用的改性沥青结合料组合物的能力。例如,在一个或多个实施方案中,使用五硫化二磷和小于 2.5 重量份,在另一些实施方案中小于 2.0 重量份,在另一些实施方案中小于 1.8 重量份,以及在其它实施方案中为小于 1.5 重量份的聚合物制备的改性沥青结合料组合物,证明根据 AASHTO T315 确定的在 76°C 的相角小于 80°,在另一些实施方案中小于 77°,在另一些实施方案中小于 75°,在另一些实施方案中小于 72°,以及在其它实施方案中小于 70°。同样的,在一个或多个实施方案中,使用五硫化二磷和小于 2.5 重量份,在另一些实施方案中小于 2.0 重量份,在另一些实施方案中小于 1.8 重量份,以及在其它实施方案中小于 1.5 重量份的聚合物制备的改性沥青结合料组合物,证明在 25°C 根据 AASHTO T301 确定的拉伸回复(也称弹性回复率)大于 75%,在另一些实施方案中大于 77%,在另一些实施方案中大于 80%,在另一些实施方案中大于 83%,以及在其它实施方案中大于 85%。

[0111] 不脱离本发明的范围和精神的各种改进和改变对于本领域熟练技术人员是显而易见的。本发明并不过度限制于此处所述的说明性的实施方案。

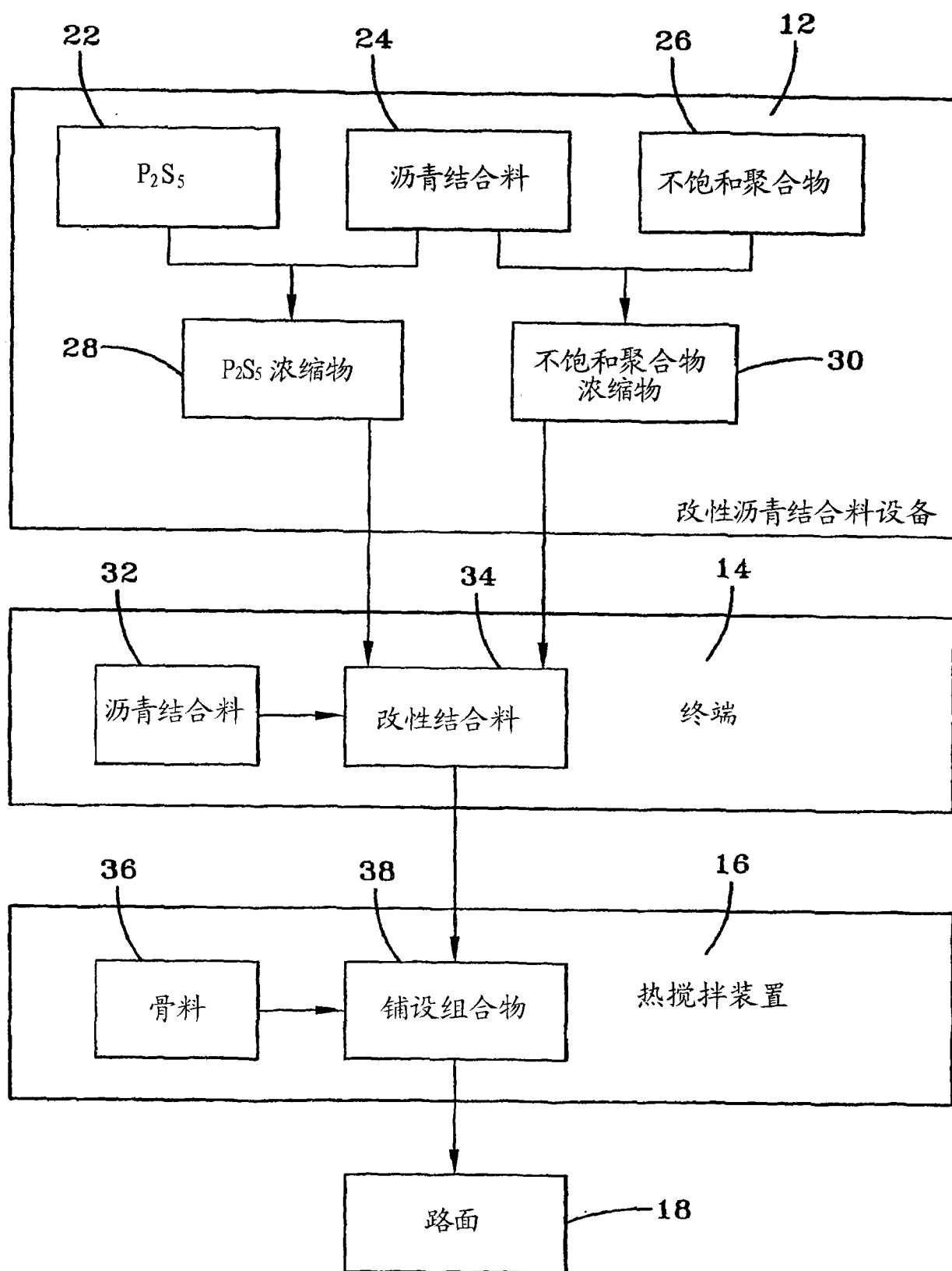


图 1