

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C08L 95/00 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 01135414.3

[45] 授权公告日 2008年8月6日

[11] 授权公告号 CN 100408638C

[22] 申请日 2001.10.12 [21] 申请号 01135414.3

[30] 优先权

[32] 2000.10.13 [33] JP [31] 314038/2000

[73] 专利权人 JSR 株式会社

地址 日本东京

[72] 发明人 铃木银平 大久保幸浩

[56] 参考文献

US4578429A 1986.5.25

CN1228454A 1999.9.15

CN1092788A 1994.9.28

CN1238795A 1999.12.15

审查员 白玉

[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 杨宏军

权利要求书1页 说明书18页

[54] 发明名称

改性沥青组合物

[57] 摘要

本发明提供一种机械稳定性和在沥青中的分散一溶解性优良的沥青改性剂以及配合有该改性剂的改性沥青组合物。本发明的沥青改性剂是一种用于含有较多在室温下呈油状成分的沥青的改性剂，它由(A)共轭二烯单元(1,3-丁二烯单元等)55~99.9重量%、(B)不饱和羧酸碱金属盐单元(丙烯酸钠单元等)0.1~5重量%、(C)不饱和羧酸单元(丙烯酸单元等)0~4.9重量%(但是,(B)和(C)的合计量为0.1~5重量%)、(D)芳香族乙烯基化合物单元(苯乙烯单元等)0~44.9重量%和(E)其他单体单元((甲基)丙烯酸酯类单元等)0~20重量%构成的共轭二烯类共聚物为主成分。

1. 一种改性沥青组合物，在改性沥青组合物中，

沥青改性剂分散-溶解在含有油状成分的沥青中，所述沥青改性剂是以由(A)共轭二烯单元 55~99.9 重量%、(B)不饱和羧酸碱金属盐单元和/或(C)不饱和羧酸单元 0.1~5 重量%、(D)芳香族乙烯基化合物单元 0~44.9 重量%和(E)其他单体单元 0~20 重量%形成的共轭二烯类共聚物作为主要成分，所述(E)其他单体单元由(甲基)丙烯酸酯类、不饱和酰胺、不饱和酰亚胺类和丙烯腈化合物中的至少1种单体形成，该共轭二烯类共聚物中的凝胶含量为 0.1~80 重量%，而且该共轭二烯类共聚物的门尼粘度为 50~200，

其特征在于，相对于该含有油状成分的沥青，上述沥青改性剂的含量按固态成分计为 0.2~20 重量%。

2. 如权利要求 1 所述的改性沥青组合物，其中，上述含有油状成分的沥青是，在用薄层色谱法进行分离，然后用氢火焰电离检测器进行定量分析时，其中含有饱和成分 7~25%和/或芳香族成分 65~80%的沥青。

改性沥青组合物

背景技术

本发明涉及一种沥青改性剂及配合有该沥青改性剂的组合物，该沥青改性剂以一种含有不饱和羧酸碱金属单元的共轭二烯类共聚物作为主成分，当将其添加到那些含有较多在室温下呈油状的饱和成分或芳香族成分的沥青中时，可以改善该沥青在高温下的耐流动性和在低温下的可弯曲性，并且该沥青改性剂的机械稳定性和在沥青中的分散—溶解性均优良。

沥青、焦油等的沥青材料具有防水性和防腐蚀性，在很早以前就已被作为道路的铺装材料、盖屋顶的材料和覆盖材料等使用。特别是沥青，虽然它通常可以与适量的骨料、填充材料等混合，作为沥青混合料的形式使用，但是在将这样的沥青混合料直接应用于各种各样的用途中时，存在温度敏感性高，粘合性、耐磨性和耐冲击性低以及低温性能差的缺点。与此相对照，如果在沥青中配合加入作为改性剂的 SBR（苯乙烯—丁二烯的共聚物胶乳）或 CR（氯丁二烯橡胶胶乳）等橡胶成分或 SBS 嵌段共聚物等的热塑性弹性体，就能获得降低温度敏感性、增大与骨料的粘附性及其耐磨性，并且提高其挠性的效果，结果便能获得高温特性和低温特性均显著提高的改性沥青混合物。已经得知，在使用由中东原油制造的沥青时很容易获得这些改性效果，在对这类沥青用薄层色谱法分离，然后用氢火焰电离检测器进行定量分析时表明，在室温下为油状的饱和成分一般占 4~6%，芳香族成分一般占 60~64%。

然而，对于用中国、印度、俄罗斯等国家生产的原油制造的沥青来说，一般都含有较多在室温下为油状的饱和成分或芳香族成分，因此，即使添加 SBR 或 SBS 等改性剂，也难以获得高温耐

流动性和低温可弯曲性。

发明概要

本发明是为了解决上述现有技术的问题而进行深入研究后完成的发明，本发明的目的是为了改善那些含有较多在室温下为油状的饱和成分或芳香族成分的沥青的高温耐流动性和低温可弯曲特性，提供一种机械稳定性优良并且在沥青中的分散—溶解性均优良的沥青改性剂以及配合有这种改性剂的沥青组合物。

本发明的内容如下。

1. 一种沥青改性剂，它是用于那些含有油状成分的沥青的改性剂，其特征在于，它以下述(A)-(E)成分构成的共轭二烯类共聚物为主成分(A)共轭二烯单元 55~99.9 重量%、(B)不饱和羧酸碱金属盐单元和/或(C)不饱和羧酸单元 0.1~5 重量%、(D)芳香族乙烯基化合物单元 0~44.9 重量%和(E)其他单体单元 0~20 重量%。

2. 如上述1所述的沥青改性剂，其中，上述(B)不饱和羧酸碱金属盐单元为 0.1~5 重量%，上述(C)不饱和羧酸单元为 0~4.9 重量%。

3. 如上述1所述的沥青改性剂，其中，用于形成上述(A)共轭二烯单元的单体为选自1,3-丁二烯、异戊二烯和1,3-戊二烯中的至少一种；用于形成上述(C)不饱和羧酸单元的单体为选自丙烯酸、甲基丙烯酸和马来酸中的至少一种；用于形成上述(B)不饱和羧酸碱金属盐单元的单体为选自丙烯酸、甲基丙烯酸和马来酸中的至少一种，并且该碱金属是锂、钠或钾；用于形成上述(D)芳香族乙烯基化合物单元的单体为苯乙烯和/或 α -甲基苯乙烯；用于形成上述(E)其他单体单元的单体为选自(甲基)丙烯酸酯类、不饱和酰胺、不饱和酰亚胺类和氰酸乙烯酯化合物中的至少一种。

4. 如上述1所述的沥青改性剂，其中，含有油状成分的沥青是一种在用薄层色谱法进行分离，然后用氢火焰电离检测器进行

定量分析时，其中含有饱和成分 7~25%和/或芳香族成分 65~80%的沥青。

5. 一种改性沥青组合物，其特征在于，含有在上述 1 中所述的沥青改性剂和含有油状成分的沥青，相对于该含有油状成分的沥青，上述沥青改性剂的含量按固态成分计为 0.2~20 重量%。

6. 如上述 5 所述的改性沥青组合物，其中，用于形成上述(A)共轭二烯单元的单体为选自 1, 3-丁二烯、异戊二烯和 1, 3-戊二烯中的至少一种；用于形成上述(C)不饱和羧酸单元的单体为选自丙烯酸、甲基丙烯酸和马来酸中的至少一种；用于形成上述(B)不饱和羧酸碱金属盐单元的单体为选自丙烯酸、甲基丙烯酸和马来酸中的至少一种，并且该碱金属是锂、钠或钾；用于形成上述(D)芳香族乙烯基化合物单元的单体为苯乙烯和/或 α -甲基苯乙烯；用于形成上述(E)其他单体单元的单体为选自(甲基)丙烯酸酯类、不饱和酰胺、不饱和酰亚胺类和氰酸乙烯酯化合物中的至少一种。

7. 如上述 5 所述的改性沥青组合物，其中，上述含有油状成分的沥青是一种在用薄层色谱法进行分离，然后用氢火焰电离检测器进行定量分析时，其中含有饱和成分 7~25%和/或芳香族成分 65~80%的沥青。

本发明的沥青改性剂在胶乳状态下具有低粘度和良好的操作性，而且其机械稳定性以及在沥青中的分散-溶解性均优良，当将其添加到那些含有较多在室温下为油状的饱和成分或芳香族成分的沥青中，制成改性沥青组合物时，所获组合物具有大的粘韧性(toughness)和韧性(tenacity)，在 60℃时的粘度高并且对温度的敏感性低，而且在其制成改性沥青混合料时，所获混合料的动稳定度高，耐流动性优良，并且在低温下的可弯曲性能也优良。

因此，对于那些含有较多在室温下为油状的饱和成分或芳香族成分的沥青来说，过去难以获得优良的高温特性或低温特性，

而本发明的沥青改性剂能够有效地对这类沥青进行改性，使其在作为沥青类道路铺装材料使用时能够有效地防止“车辙”和“裂缝”的产生，这种特性满足了近年来对沥青道路的要求，同时，本发明的沥青改性剂有助于扩展沥青组合物的新用途，提高生产率和降低成本。

对发明的详细说明

下面详细地描述本发明。

在下文中，所谓“改性沥青组合物”是指由沥青改性剂和沥青拌合而成的组合物，另外，所谓“改性沥青混合料”是指由沥青改性剂和沥青与骨料等一起拌合而成的混合料。

在构成本发明的沥青改性剂主成分的“共轭二烯类共聚物”中，作为(A)共轭二烯的例子，可以举出：1, 3-丁二烯、异戊二烯、2, 3-二甲基-1, 3-丁二烯、1, 3-戊二烯、2-甲基-1, 3-戊二烯、1, 3-己二烯、1, 3-庚二烯、1, 3-辛二烯、4, 5-二乙基-1, 3-辛二烯、3-丁基-1, 3-辛二烯、氯丁二烯等。

在这些共轭二烯中，从能够容易地在工业上获取以及能够获得优良的沥青改性剂的观点考虑，优选是1, 3-丁二烯、异戊二烯和1, 3-戊二烯，特别优选是1, 3-丁二烯。上述的共轭二烯可以单独地或者两种以上混合使用。

在本发明的共轭二烯类共聚物中，共轭二烯的含有率为55~99.9重量%，优选为60~80重量%。

在此情况下，共轭二烯的含有率如果不足55重量%，则改性沥青组合物的可挠性降低，而且其韧性和低温延伸度等受损，另一方面，如果超过99.9重量%，则共轭二烯类共聚物胶乳的机械稳定性及其在沥青中的分散-溶解性，以及改性沥青组合物的粘韧性、改性沥青混合料的动稳定度等皆降低。

另外，作为(C)不饱和羧酸的例子，可以举出：丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸、 α -氯丙烯酸、马来酸、富马酸、衣康酸、柠康酸、中康酸等。在这些不饱和羧酸中，特别优选的是丙烯酸、

甲基丙烯酸、马来酸。上述不饱和羧酸可以单独地或两种以上混合使用。

另外，在(B)不饱和羧酸碱金属盐中，作为碱金属的例子，可以举出锂、钠、钾等。这些不饱和羧酸碱金属盐可以单独地或两种以上混合使用。

在本发明的共轭二烯类共聚物中，不饱和羧酸碱金属盐的含有率一般为0.1~5重量%，优选为0.3~3重量%，另外，不饱和羧酸的含有率一般为0~4.9重量%，优选为0~3重量%。但是，不饱和羧酸碱金属盐与不饱和羧酸的合计含有率为0.1~5重量%。

在此情况下，不饱和羧酸碱金属盐的含有率如果不足0.1重量%，则共轭二烯类共聚物胶乳的机械稳定性及其在沥青中的分散-溶解性、改性沥青组合物的粘韧性和韧性、改性沥青混合料的动稳定度等皆降低，另一方面，如果超过5重量%，则共轭二烯类共聚物胶乳的粘度增高，而且它在沥青中的分散-溶解性、改性沥青组合物的粘韧性和韧性、改性沥青混合物的动态稳定度等皆降低。

但是，如果不饱和羧酸的含有率超过4.9重量%，共轭二烯类共聚物胶乳的粘度增高，在沥青中的分散-溶解性、改性沥青组合物的粘韧性和韧性以及改性沥青混合物的动稳定度皆降低。

另外，作为(D)芳香族乙烯基化合物的例子，可以举出：苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、乙烯基甲苯、乙烯基二甲苯、乙基苯乙烯、对叔丁基苯乙烯、一氯苯乙烯、二氯苯乙烯、一溴苯乙烯、二溴苯乙烯、1,1-二苯基苯乙烯、N,N-二甲基对氨基苯乙烯、N,N-二乙基对氨基苯乙烯、N,N-二甲基对氨基乙基苯乙烯、N,N-二乙基对氨基乙基苯乙烯、二乙烯基苯、乙烯基萘、乙烯基吡啶等。在这些芳香族乙烯基化合物中，特别优选的是苯乙烯、 α -甲基苯乙烯。另外，上述芳香族乙烯基化合物可以单独使用或两种以上混合使用。

在本发明的共轭二烯类共聚物中，芳香族乙烯基化合物的含

有率一般为 0~44.9 重量%，优选为 15~40 重量%。在此情况下，芳香族乙烯基化合物的含有率如果超过 44.9 重量%，则改性沥青组合物的可挠性降低，其韧性、低温延伸度等皆受损，而且改性沥青混合料的动稳定度等也降低。

并且，在本发明的共轭二烯类共聚物中，除了上述共轭二烯、不饱和羧酸碱金属盐、不饱和羧酸和芳香族乙烯基化合物之外，还可以根据需要，使其与 (E) 所包括的单体中一种以上的单体进行共聚，所说的 (E) 是指能够与上述单体进行共聚的其他不饱和单体，例如：(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯、(甲基)丙烯酸正己酯、(甲基)丙烯酸 2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸 2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酸 2-羟基丙酯、(甲基)丙烯酸 3-羟基丙酯、(甲基)丙烯酸 N,N-二甲氨基乙酯、(甲基)丙烯酸 N,N-二乙氨基乙酯、(甲基)丙烯酸缩水甘油酯等的 (甲基)丙烯酸酯类；(甲基)丙烯酰胺、N-羟甲基(甲基)丙烯酰胺、马来酰亚胺等的不饱和酰胺或不饱和酰亚胺类；(甲基)丙烯腈、氰酸亚乙烯酯等的氰酸乙烯基化合物等。上述的其他不饱和单体的使用比例，相对于全部单体成分，通常在 20 重量%以下，优选在 15 重量%以下，更优选为 0.5~10 重量%。在本发明中，当共轭二烯类共聚物含有上述其他不饱和单体的情况下，上述 (A)、(B)、(C)、(D) 和 (E) 的各单元的含有率皆是指以 (A)~(E) 各单元的合计含有率为 100 重量%时的含有率。

本发明中的共轭二烯类共聚物以分散于水中的胶乳状态的使用为最佳。

作为上述共轭二烯类共聚物胶乳的制造方法，优选使用下述的方法①：分别将预定量的共轭二烯和不饱和羧酸，根据情况与不饱和羧酸碱金属盐和/或芳香族乙烯基化合物或其他的不饱和单体一起，按公知的乳液聚合法进行共聚，在聚合过程中和/或在聚合结束后用苛性碱将共聚物胶乳中的羧基中和以便将 pH 值调

节至 6 以上，从而制得所需的共轭二烯类共聚物胶乳。在此情况下，如果 pH 值不足 6，则在所获的共轭二烯类共聚物中所含的不饱和羧酸碱金属盐不能达到规定的量，因此导致共轭二烯类共聚物胶乳的机械稳定性及其在沥青中的分散—溶解性不够充分，而且改性沥青组合物的粘韧性和韧性以及改性沥青混合料的动稳定度等皆降低。

另外，本发明的共轭二烯类共聚物胶乳也可以根据需要按照下述的方法②制得，即：分别将预定量的共轭二烯和不饱和羧酸碱金属盐，根据情况与不饱和羧酸和/或芳香族乙烯基化合物或其他的不饱和单体一起，按公知的乳液聚合法进行共聚。

对于在上述乳液聚合法中使用的乳化剂、聚合引发剂、链转移剂等没有特殊限定，但是，作为乳化剂的例子，可以举出：油酸的磺酸钠、十二烷基苯磺酸钠、十二烷基硫酸钠、二苯基醚二磺酸钠、琥珀酸二烷基酯磺酸钠等的阴离子型乳化剂，或氟类表面活性剂等。按照本发明，使用油酸的磺酸钠作为乳化剂可以达到特别优异的效果。

相对于全部单体成分，乳化剂的使用量通常为 0.5~10 重量%，优选为 1~8 重量%。在此情况下，乳化剂的使用量如果不足 0.5 重量%，则会导致凝聚物的产生等，从而使胶乳的聚合稳定性降低，并因此给共轭二烯类共聚物胶乳的制造带来不利影响，另一方面，如果超过 10 重量%，则改性沥青组合物的粘韧性和韧性有降低的倾向。

作为聚合引发剂的例子，可以举出：过硫酸钾、过硫酸钠、过硫酸铵等的无机类聚合引发剂；氢过氧化苯、氢过氧化对孟烷、氢过氧化枯烯、叔丁基过氧化氢等的氢过氧化物类；以及，偶氮异丁腈、偶氮异戊腈等的偶氮化合物等的有机系聚合引发剂等。这些聚合引发剂可以单独使用或两种以上混合使用。

相对于全部单体成分，聚合引发剂的使用量通常为 0.03~2 重量%，优选为 0.05~1 重量%。

另外，为了促进乳液聚合，除了使用上述聚合引发剂之外，还可以合并使用焦亚硫酸氢钠、亚硫酸钠、亚硫酸氢钠、硫酸亚铁、葡萄糖、甲醛合次硫酸钠、L-抗坏血酸及其盐等的还原剂和甘氨酸、丙氨酸、乙二胺四乙酸钠等的螯合剂。

作为链转移剂的例子，可以举出： α -苯乙烯二聚物，优选是含有60重量%以上2,4-二苯基-4-甲基-1-戊烯成分的 α -苯乙烯二聚物、萘品油烯、 α -萘品烯、 γ -萘品烯、二聚戊烯、正辛基硫醇、正十二烷基硫醇、叔十二烷基硫醇、正十六烷基硫醇、二硫化二甲基 xanthogen、二硫化二乙基 xanthogen、二硫化二异丙基 xanthogen、二硫化四甲基秋兰姆、二硫化四乙基秋兰姆、二硫化四丁基秋兰姆、二硫化双亚戊基秋兰姆等。这些链转移剂可以单独地或两种以上混合使用。

相对于全部单体成分，链转移剂的使用量通常为0.01~5重量%，优选为0.03~1重量%。

在进行乳液聚合时，除了使用上述的乳化剂、聚合引发剂、链转移剂之外，还可以根据需要，合并使用各种电解质、pH调节剂等；相对于上述单体成分的合计量100重量份，水的使用量例如通常为100~300重量份；聚合温度通常为10~80℃，优选为30~60℃；聚合时间通常为15~40小时。

关于乳液聚合时各单体的添加方法，可以是一次添加方式、分批添加方式和连续添加方式中的任何一种方式，另外，也可以将这些单体成分中的一部分或全部预先进行乳化，然后再添加，或者，也可以将这些添加方式组合起来。

按上述方法制得的共轭二烯类共聚物胶乳，其粘度通常为10~1,000Pa·秒，优选为20~500Pa·秒，另外，其固态成分通常为40~70重量%，优选为45~60重量%。

上述共轭二烯类共聚物胶乳的平均粒径通常为60~300nm，优选为80~200nm。在此情况下，平均粒径如果不足60nm，则共轭二烯类共聚物胶乳的粘度上升，操作变得困难，另外，其在沥青

中的分散—溶解性也有降低的倾向，另一方面，如果超过 300nm，则在沥青中的分散—溶解性有降低的倾向。应予说明，此处所说的平均粒径是指按下述测定法算出的值。

共轭二烯类共聚物胶乳的平均粒径可以通过适当调整乳化聚合时的水、乳化剂或聚合引发剂的使用量和聚合温度等条件，很容易地使其达到目标值。

上述共轭二烯类共聚物胶乳中的凝胶含量通常为 0.1~80 重量%，优选为 0.1~50 重量%，更优选为 0.1~30 重量%。在此情况下，凝胶含量如果不足 0.1 重量%，则改性沥青组合物的粘韧性和韧性有降低的倾向，另一方面，如果超过 80 重量%，则其在沥青中的分散—溶解性有降低的倾向。应予说明，此处所说的凝胶含量是指按下述测定法求出的在甲苯中不溶解的成分。

共轭二烯类共聚物胶乳中的凝胶含量可以通过适当地选定在乳液聚合时起分子量调节剂作用的链转移剂的种类和用量，很容易地将其调整到目标值，另外，也可以通过选定乳液聚合时的聚合引发剂的用量和聚合温度等来将其调整到目标值，但是，优选是将这些条件适当地结合起来。

本发明的共轭二烯类共聚物在作为固态橡胶时的门尼粘度（ ML_{1+4} ，100℃，下同）通常为 50~200，优选为 80~180。在此情况下，门尼粘度如果不足 50，则改性沥青组合物的粘韧性和韧性有降低的倾向，另一方面，如果超过 200，则其在沥青中的分散—溶解性有降低的倾向。

共轭二烯类共聚物的门尼粘度可以通过将乳液聚合时的链转移剂的种类和用量、聚合引发剂的用量等条件适当地组合起来，很容易地调整到目标值。

本发明的“沥青改性剂”可以与许多种的共轭二烯类共聚物混合使用。

对于本发明的沥青改性剂来说，在不损害其作为目标的改性

沥青组合物或改性沥青混合料或沥青改性剂本身的性能的范围
内，可以与其他例如 SBR 胶乳、CR 胶乳、SBS 乳液等改性剂混
合使用。

作为本发明沥青改性剂主成分的共轭二烯类共聚物优选使用
于通过上述乳化聚合制得的胶乳中，但是，根据情况，也可以通
过例如盐析凝固作用使共轭二烯类共聚物从该胶乳中析出并加以
回收，然后将其作为易碎形状或粉末状固态橡胶的形式使用。

也可以根据需要，向本发明的沥青改性剂中添加进分散剂、
稳定剂、抗老化剂、紫外线吸收剂、抗剥离剂、防腐剂、消泡剂等，
或者添加进聚丙烯酸钠、聚乙烯醇、酪蛋白、明胶、羧甲基纤维
素、羟乙基纤维素等的保护胶体。

本发明的沥青改性剂可以作为与下述特定的沥青拌合而成的
改性沥青组合物使用，或者，进而与骨料混合，并根据情况再与
填充材料、补强材料等混合，作为改性沥青混合料使用。

作为适用本发明沥青改性剂的“沥青”，没有特殊限定，例
如可以举出：石油沥青、天然沥青、再生沥青、或在石油沥青中
混合进天然沥青或再生沥青而形成的混合沥青等。

作为上述石油沥青的例子，可以举出：由原油蒸馏获得的具
有各种针入度规格的沥青、通过向这些沥青中在催化剂的存在或
不存在下吹入空气而制成的氧化沥青或半氧化沥青、通过从含有
沥青质的石油馏分中分离出丙烷、丁烷等的溶剂后而获得的脱溶
剂沥青等。这些石油沥青可以单独使用或两种以上混合使用。

作为上述天然沥青的例子，可以举出：硬沥青、辉沥青、脆
沥青、特里尼达湖沥青等。这些天然沥青可以单独使用或两种以
上混合使用。

另外，上述的再生沥青可以是例如从使用过的沥青系道路铺
装材料等回收的沥青。当使用这样的再生沥青时，可以将本发明的
沥青改性剂连同再生用添加剂例如芳烃系油、环烷烃系油、链

烷烃系油等中的一种或两种以上合并用于该再生沥青中。

在这些沥青中，最好的是直馏沥青，特别优选是在 25℃ 时的针入度为 40~150 (1/10mm)，优选在 60~120 (1/10mm) 范围内的直馏沥青。

作为上述的沥青，可以举出那些含有较多在室温下为油状成分的石油沥青，当用薄层色谱法将上述的沥青分离，然后用氢火焰电离检测器进行定量分析时，表明在石油沥青中含有 7~25% 的饱和成分和/或 65~80% 的芳香族成分；或者是那些在上述成分范围内由天然沥青和再生沥青混合而成的混合沥青。作为利用薄层色谱法将沥青分离并利用氢火焰电离检测器对其进行定量分析的装置，可以使用 Yatron 公司制造的 IATROSCAN MK-5 等。

本发明的沥青改性剂在与沥青混合时的使用量根据所得到的改性沥青组合物或改性沥青混合料的使用目的而变化，例如，在道路铺装材料的情况下，相对于沥青 100 重量份，按固态成分通常为 0.2~20 重量份，优选为 1~10 重量份。

在使用本发明的沥青改性剂配制改性沥青组合物或改性沥青混合料时，可以使用适当的设备，例如道路铺装用沥青拌合设备，根据情况，向已混合有骨料、填充材料等的沥青中添加适量的沥青改性剂，然后将其充分搅拌。

在此情况下，例如：

(a) 将沥青改性剂、沥青和骨料等拌和，然后向其中添加煤油等溶剂，即可获得道路铺装用的常温改性沥青混合料。

(b) 将沥青和骨料等加热至较低的温度，例如使骨料温度为 80~120℃，向所获的沥青混合料中添加沥青改性剂并根据需要添加发泡剂，然后将此沥青和骨料等进行拌和，如此即可获得道路铺装用的半加热改性沥青混合料。

(c) 与一般的加热沥青混合料同样在温度为 120℃ 以上的混合有骨料的沥青混合料中添加沥青改性剂，将其拌和，如此即可获得道路铺装用的加热改性沥青混合料。

不论使用上述的任何一种方法，皆能充分呈现本发明的效果，但是其中特别优选的是(c)的加热搅拌法，使用该方法可以最好地达到本发明的效果。

本发明的沥青改性剂的机械稳定度(下文称为 Malon's 稳定度)优选在 0.003%以下，更优选在 0.002%以下。

另外，本发明的改性沥青组合物的粘韧性优选在 8N·m 以上，更优选在 9N·m 以上，特别优选在 10N·m 以上。其韧性优选在 5N·m 以上，更优选在 6N·m 以上，特别优选在 7N·m 以上。其延伸度(7℃)优选在 50cm 以上，更优选在 60cm 以上，特别优选在 70cm 以上。其 60℃的粘度优选在 500Pa·s 以上，更优选在 600Pa·s 以上，特别优选在 700Pa·s 以上。另外，其 60℃的动态稳定度优选在 3000 次/mm 以上，更优选在 4000 次/mm 以上，特别优选在 5000 次/mm 以上。其-10℃的弯曲破坏劲度(bending stiffness)优选在 2900Mpa 以下，更优选在 2800Mpa 以下，特别优选在 2700Mpa 以下。

使用本发明的沥青改性剂制成的改性沥青组合物或改性沥青混合料，除了可作为道路铺装材料使用之外，还可以作为盖屋顶的材料、覆盖材料、防水和止水材料、密封材料、抗震材料等使用。

(实施例)

下面举出实施例来具体地描述本发明的实施方案。但是本发明不受这些实施例的任何限制。

应予说明，在实施例和比较例中的份和%，如无特别注明，皆是以重量为基准。

实施例 1~9 和比较例 1~7

(基质沥青)

使用 Yatron 公司制的 IATROSCAN MK-5 测定在实施例 1~9 和比较例 1~7 中使用的直馏沥青(AS-1 至 AS-5 和标准 AS) 的组成后, 结果示于表 1 中。应予说明, 作为标准沥青, 使用的是日石三菱(株)制的针入度为 60~80 的沥青。

表 1

	AS-1	AS-2	AS-3	AS-4	AS-5	标准 AS
饱和成分%	7.6	16.8	22.4	4.1	5.0	5.3
芳香族成分%	56.4	43.8	28.1	72.6	67.7	61.7
树脂成分%	22.1	20.8	26.6	12.6	18.9	18.9
沥青质成分%	13.9	18.6	22.9	10.6	8.4	14.1

(共聚物胶乳)

各种单体的组成示于表 2 (实施例 1~9) 和表 3 (比较例 1~5) 中, 使用一个容积为 100 升的高压锅, 按照乳化聚合法制造各种共聚物胶乳。应予说明, 对于各个胶乳的 pH 值都是使用氢氧化钠水溶液将其调节成表 2 和表 3 所示的 pH 值。

所获各种共聚物胶乳的特性按照下述方法测定和评价。

(a) 平均粒径:

使用大塚电子(株)制的激光粒径分析系统 LPA-3100 测定各种共聚物胶乳的平均粒径。

(b) 凝胶含量:

把由各种共聚物胶乳形成的干燥薄膜 (a mg) 置于 50℃ 的甲苯 100ml 中, 在搅拌下浸渍 2 小时, 然后用 120 目的金属筛网过滤。然后从该滤液中准确地吸取一部分 (c ml) 蒸发至干, 称量所获的残留固态成分 (b mg), 然后通过下式测定凝胶含量。

$$\text{凝胶含量}\% = \{ [(a-b) \times (100/c)] / a \} \times 100$$

(c) 门尼粘度:

从各共聚物胶乳中回收共聚物，然后按照 JIS K6387 的方法测定其门尼粘度。

(d) 机械稳定度：

使用 Malon's 式试验机按照 JIS K6387 的方法进行评价。

(e) SBS 嵌段共聚物：

表 3(比较例 6、7)的 SBS 是使用了 JSR(株)制的 TR2601C, SBS 的添加量为沥青量的 4%。

表 2

	实施例								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
共聚物组成 (%)									
丁二烯	69.0					64.0		73.0	58.0
丙烯酸	1.0	同左	同左	同左	同左	1.0	同左	3.0	3.0
苯乙烯	30.0					35.0		24.0	39.0
共聚物胶乳性状									
pH	10.0					10.0		9.7	9.7
粘度 (mPa·s) *1	50					40		180	200
平均粒径 (nm)	130	同左	同左	同左	同左	120	同左	130	110
凝胶含量 (%)	5					3		12	9
门尼粘度 (ML ₄₊₁₀₀) °C	100					70		60	70
机械稳定度 (%) *2	0.001					0.002		0.001	0.002
评价用沥青	AS-1	AS-2	AS-3	AS-4	AS-5	AS-2	AS-5	AS-2	AS-5
改性沥青组合物的特性									
分散、溶解性	0	0	0	0	0	0	0	0	0
针入度 (1/10mm)	80	70	82	73	65	75	70	79	74
软化点 (°C)	56.0	55.0	55.0	55.5	56.5	53.5	54.0	52.5	53.5
粘韧性 (N·m)	12.0	14.1	10.3	17.2	18.7	10.3	15.3	9.2	9.5
韧性 (N·m)	7.5	11.3	7.0	14.5	14.3	7.6	10.9	7.0	6.3
延度 (7°C) (cm)	60	82	>100	>100	65	>100	65	80	58
(15°C) (cm)	>100	>100	>100	>100	>100	>100	>100	>100	>100
60°C 粘度 (Pa·s)	530	780	720	810	1500	630	1000	600	650
改性沥青混合料的性能									
60°C 的动稳定度 (次/mm)	4,500	6,000	5,500	7,000	8,000	4,000	4,500	3,500	4,000
-10°C 的弯曲破坏度 (MPa)	2,500	2,700	2,300	2,400	2,300	2,800	2,900	2,700	2,900

表 3

	比较例							参考例
	1	2	3	4	5	6	7	1
共聚物组成 (%)								
丁二烯	75.0					70.0		64.0
丙烯酸	-	同左	同左	同左	同左	-	同左	1.0
苯乙烯	25.0					30.0		35.0
共聚物胶乳特性								
pH	10.0							10.0
粘度 (mPa·s) *1	150							40
平均粒径 (nm)	100	同左	同左	同左	同左			120
凝胶含量 (%)	0							3
门尼粘度 (ML ₁₊₄ 100) °C	50							70
机械稳定度 (%) *2	0.056							0.002
评价用沥青	AS-1	AS-2	AS-3	AS-4	AS-5	AS-2	AS-5	标准AS
改性沥青组合物的特性								
分散、溶解性	0	0	0	0	0	0	0	0
针入度 (1/10mm)	95	82	88	79	73	60	56	53
软化点 (°C)	51.0	50.5	50.0	50.5	51.5	52.0	53.5	59.5
粘韧性 (N·m)	5.3	6.7	4.8	6.3	6.9	4.6	5.3	14.5
韧性 (N·m)	2.0	3.1	2.0	2.7	3.4	1.8	2.0	9.3
延度 (7°C) (cm)	44	65	87	91	36	53	7	51
(15°C) (cm)	>100	>100	>100	>100	>100	74	50	>100
60°C粘度 (Pa·s)	190	250	290	370	400	310	430	900
改性沥青混合料的性能								
60°C的动稳定度 (次/mm)	1,500	2,500	2,000	2,500	2,500	2,000	2,500	7,000
-10°C的弯曲破坏强度 (MPa)	3,100	3,000	3,200	3,000	3,200	3,000	3,100	2,500

(改性沥青组合物)

使用表 2 (实施例 1~9) 和表 3 (比较例 1~5、参考例) 所示的配方, 将改性剂按固态成分为 4% 的比例添加到各个沥青样品中, 使用带有 4 片搅拌浆叶的搅拌机在 170°C 和旋转速度 400~500rpm 的条件下拌合, 配制成各种改性沥青组合物。

使用表 3 (比较例 6、7) 所示的配方, 用高速搅拌机 (特殊机化工业株式会社制) 将各个沥青样品 300g 在 170°C 和旋转速度 3000rpm 的条件下进行搅拌的同时加入易碎状的 SBS 拌和, 制成各种改性沥青组合物。

对所获的各种改性沥青组合物用目测观察其拌和后的外观, 并按下述的 3 个阶段评价各种共聚物胶乳在沥青中的分散-溶解

性。

优 (O)：在 30 分钟内均匀地分散或溶解。

普通 (Δ)：在 30 分钟至 1 小时以内均匀地分散或溶解。

差 (X)：即使混合时间超过 1 小时，仍可观察到“颗粒”状物。

另外，上述分散—溶解性以外的物性，可按照《铺装试验法便览》（昭和 63 年 11 月 10 日，（社）日本道路协会发行）记载的方法进行评价。

评价时使用的基质沥青的特性示于表 4 中。

将以上的结果汇总示于表 2（实施例 1~9）和表 3（比较例 1~7、参考例）中。

（改性沥青混合料）

根据《沥青铺装纲要》（平成 6 年 6 月 20 日，第 6 版，（社）日本道路协会发行）中规定的密粒度沥青混合料（20），使用由 5 号碎石 21%、6 号碎石 25%、7 号碎石 13%、筛屑（Screening）6%、粗砂 19%、细砂 12%、石粉 4% 构成的骨料配合物，并加入该骨料配合物 5.6% 的改性沥青组合物然后在 170~180℃ 下混合，制成各种改性沥青混合料。其中改性沥青组合物由向各种沥青 AS-1~AS-5 中添加固体成分为 4% 的改性剂（实施例 1 使用的共聚物胶乳）而制成。

将所获的各种改性沥青混合料用碾压机压实，制成试样，然后按照《铺装试验法便览》（昭和 63 年 11 月 10 日，（社）日本道路协会发行）中记载的车辙试验方法和弯曲试验方法评价其高温的动稳定性（耐流动性）和低温弯曲特性。

所用的基质沥青混合物的性能示于表 4 中。

表 4

	基质沥青参考值					
	AS-1	AS-2	AS-3	AS-4	AS-5	AS 标准
沥青组合物的特性						
针入度 (1/10mm)	107	92	98	88	85	70
软化点 (°C)	43.0	45.5	45.0	44.5	47.0	49.0
粘韧性 (N·m)	2.6	2.2	2.4	2.3	2.1	4.9
韧性 (N·m)	0.8	0.4	0.5	0.4	0.3	1.1
延度 (7°C) (cm)	0	12	10	5	3	7
(15°C) (cm)	>100	>100	>100	>100	>100	>100
60°C 粘度 (Pa·s)	87	120	120	130	100	230
改性沥青混合料的性能						×
60°C 的动稳定度 (次/mm)	500.0	700.0	600.0	700.0	600.0	800.0
-10°C 的弯曲破坏劲度 (MPa)	3,300	3,500	3,100	3,200	3,300	3,100

(评价结果)

由本发明的共轭二烯类共聚物制成的沥青改性剂（实施例 1~9），作为胶乳的机械稳定度（0.001~0.002%）和在沥青中的分散—溶解性高，并且即使对于那些在室温下含有较多油状饱和成分或芳香族成分的沥青，制成改性沥青组合物的粘韧性和韧性、低温延度及其 60°C 的粘度均优良，而且该改性沥青混合物的高温动稳定度（60°C 的动态稳定度：3,500~8,000 次/mm）和低温弯曲特性（-10°C 的弯曲破坏劲度：2,300~2,900Mpa）也均优良。由此可以看出，这些数据所表示的性能与使用容易改善特性的标准 AS 时（参考例）同样优良。

特别是对于含有饱和成分 7% 以下（具体地为 4.1~5.0%）和芳香族成分 65~80%（具体地为 67.7~72.6%）的沥青（AS-4、AS-5、实施例 4、5），其 60°C 的动稳定度很大，达到 7,000~8,000 次/mm，其 -10°C 的弯曲破坏劲度很小，只有 2300~2400Mpa，由此看出这些性能都十分优异。

与此相反，如比较例 1~5，其机械稳定度很差，为 0.056%，其改性沥青组合物的粘韧性和韧性很差，60°C 的粘度很低，而且其改性沥青混合料的 60°C 动态稳定度（1,500~2,500 次/mm）和低温弯曲特性（-10°C 的弯曲破坏劲度：3,000~3,200Mpa）皆低劣。

对于比较例 6、7, 其改性沥青组合物的粘韧性和韧性皆低劣, 60℃的粘度很低, 而且其改性沥青混合料的 60℃动态稳定度 (2,000~2,500 次/mm) 和低温弯曲特性 (-10℃的弯曲破坏劲度: 3,000~3,100Mpa) 皆低劣。