

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

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



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200580035330.3

[43] 公开日 2007 年 9 月 19 日

[11] 公开号 CN 101040007A

[22] 申请日 2005.8.10

[21] 申请号 200580035330.3

[30] 优先权

[32] 2004.10.2 [33] US [31] 60/615,438

[86] 国际申请 PCT/US2005/028343 2005.8.10

[87] 国际公布 WO2006/041560 英 2006.4.20

[85] 进入国家阶段日期 2007.4.16

[71] 申请人 费尔斯通聚合物有限责任公司

地址 美国俄亥俄

[72] 发明人 D·格雷夫斯 P·博尔纳

[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 陈季壮

权利要求书 2 页 说明书 15 页

[54] 发明名称

聚合物及其在沥青组合物和沥青混凝土中的
用途

[57] 摘要

提出了一种含环烷沥青和高乙烯基嵌段共聚物的改性沥青组合物。通过结合环烷沥青和高乙烯基的嵌段共聚物制备改性沥青组合物。此外，提出了一种沥青混凝土，这种混凝土包括沥青、官能化嵌段共聚物和含硅聚集体。提出了一种二嵌段共聚物，这种共聚物包括含共轭乙烯基芳族单元的乙烯基嵌段，含共轭二烯烃单元且在乙烯基嵌段和二烯烃嵌段之间基本上不含递变嵌段部分的二烯烃嵌段，其中该二嵌段共聚物包括至少约 20% 的乙烯基含量，和至少约 50,000 的分子量。

1. 一种改性沥青组合物，它包括：

环烷沥青；和

高乙烯基的嵌段共聚物。

2. 权利要求 1 的组合物，其中高乙烯基的嵌段共聚物包括二嵌段共聚物，所述二嵌段共聚物包括一个含乙烯基芳族单元的嵌段和一个含二烯烃单元的嵌段。

3. 权利要求 2 的组合物，其中嵌段共聚物基本上不含递变嵌段部分。

4. 权利要求 1 的组合物，其中高乙烯基的嵌段共聚物进一步包括固化剂。

5. 权利要求 4 的高乙烯基嵌段共聚物，其中所述固化剂包括硫、ZnO 和硬脂酸中的一种成分或其混合物。

6. 一种沥青混凝土，它包括：

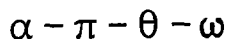
沥青；

官能化嵌段共聚物；和

含硅聚集体。

7. 权利要求 6 的沥青混凝土，其中官能化嵌段共聚物包括至少一个二烯烃嵌段，至少一个乙烯基芳族嵌段和至少一个端基官能团。

8. 权利要求 6 或 7 的沥青混凝土，其中用下式定义官能化嵌段共聚物：



其中 α 包括氢原子或官能团， π 包括二烯烃嵌段， θ 包括乙烯基芳族嵌段，和 ω 包括氢原子或官能团，其中 α 或 ω 中的至少一个包括官能团。

9. 权利要求 8 的沥青混凝土，其中至少一个官能团包括含硅基团。

10. 一种二嵌段共聚物，它包括：

含共轭乙烯基芳族单元的乙烯基芳族嵌段；

含共轭二烯烃单元且在乙烯基芳族嵌段和二烯烃嵌段之间基本上不含递变嵌段部分的二烯烃嵌段，其中该二嵌段共聚物包括至少约 15 % 的乙烯基含量，和至少约 50,000 的分子量。

11. 权利要求 10 的二嵌段共聚物，其中二嵌段共聚物的分子量分布小于约 1.2。

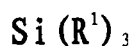
12. 制备二嵌段共聚物的方法，该方法包括：

在乙烯基改性剂存在下，阴离子聚合二烯烃单体和官能化引发剂的第一投料，以形成具有乙烯基含量的聚合物，从而所述聚合包括消耗基本上所有的所述二烯烃单体；和

在所述聚合物存在下，聚合乙烯基芳族单体的第二投料，以形成含二烯烃嵌段和乙烯基嵌段的二嵌段共聚物，其中所述二嵌段共聚物包括至少约 20 % 的乙烯基含量，和至少约 50,000 的分子量。

13. 权利要求 12 的方法，其中所述二烯烃单体的消耗占第一聚合的单体的至少 90 %。

14. 权利要求 12 的方法，进一步包括官能化该共聚物与下式的含硅官能团：



其中每一 R^1 包括烷基、取代烷基和烷氧基之一。

聚合物及其在沥青组合物和沥青混凝土中的用途

本申请要求2004年10月2日提交的临时申请No. 60/615438的优先权。这一参考的临时申请的全部公开内容在此通过参考引入。

发明领域

[01]本发明涉及聚合物及其在沥青组合物和沥青混凝土中的用途。

发明背景

[02]已知结合沥青(bitumen)组合物,尤其沥青(asphalt)组合物与聚集体,以形成在制备路面中有用的组合物。沥青与聚集体的混合物可称为沥青混凝土。沥青起到聚集体用粘合剂的作用。在粘合剂和聚集体之间的相互作用因此是所需的。

[03]沥青本身可用聚合物增强或者改性。该聚合物可改进沥青的许多性能,例如针入度、软化点、韧性(toughness)、韧度(tenacity)和耐热性。已知的聚合物或聚合物添加剂包括含具有二烯烃聚合物嵌段和乙烯基芳族聚合物嵌段的臂的对称径向嵌段共聚物;单链烯基芳烃单体和共轭二烯烃的嵌段共聚物;烯烃均聚物和共聚物,尤其1-丁烯均聚物和共聚物;和异烯烃均聚物。

[04]尽管沥青混凝土证明可用于制备路面,但故障是不可避免的。通常因渗漏、膨胀、龟裂和碎片损失而发生故障。故障之前的时间随着数个因素,例如交通的数量和重量以及各种气候因素,例如温度和雨水而变化。遗憾的是,在比所期望的要短的时间间隔处频繁地发生故障。

[05]因此,继续需要改进沥青组合物和沥青混凝土。

发明概述

[06]一般地,本发明提供一种改性的沥青组合物,它包括环烷沥青和高乙烯基的嵌段共聚物。

[07]本发明进一步提供改性的沥青组合物，它包括结合环烷沥青和高乙烯基的嵌段共聚物的产物。

[08]本发明仍进一步提供制备改性沥青组合物的方法，该方法包括结合环烷沥青和高乙烯基的嵌段共聚物。

[09]本发明进一步包括沥青混凝土，它包括沥青、官能化嵌段共聚物和含硅聚集体。

[10]本发明还包括沥青混凝土，它包括结合沥青、官能化嵌段共聚物和含硅聚集体的产物。

[11]本发明进一步包括二嵌段共聚物，它包括含共轭乙烯基芳族单元的乙烯基嵌段，含共轭二烯烃单元的二烯烃嵌段，且在乙烯基嵌段和二烯烃嵌段之间基本上不含递变嵌段部分，其中该二嵌段共聚物包括至少约 20% 的乙烯基含量，和至少约 50,000 的分子量。

[12]本发明仍进一步包括制备二嵌段共聚物的方法，该方法包括在乙烯基改性剂存在下，阴离子聚合二烯烃单体与官能化引发剂的第一投料，以形成具有乙烯基含量的聚合物，由此所述聚合包括消耗基本上所有的所述二烯烃单体，并在所述聚合物存在下，聚合乙烯基芳族单体的第二投料，从而形成含二烯烃嵌段和乙烯基嵌段的二嵌段共聚物，其中所述二嵌段共聚物包括至少约 20% 的乙烯基含量，和至少约 50,000 的分子量。

例举实施方案的详细说明

[13]在第一个实施方案中，本发明提供改性的沥青组合物，它包括环烷沥青和高乙烯基嵌段共聚物。这一改性的沥青组合物可用于制备沥青混凝土，所述沥青混凝土特别地可用于使用常规工序铺设路面、高速公路、出口坡道、街道、公路、停车场、机场跑道或机场出租车停车场。

[14]意外发现，环烷沥青和高乙烯基嵌段共聚物的混合物或结合物克服了与改性环烷沥青有关的一些缺点。特别地，当这些组合物进行软化点分离试验(它在 Superpave System of the Strategic Highway Research Program 中是优选的)时，与用常规的嵌段共聚物改性的沥

青相比，观察到令人惊奇地良好的结果。认为高乙烯基的嵌段共聚物和环烷沥青协同相互作用，提供这些有利的结果。这是特别有利的，因为从战略上看，环烷沥青原料分布在全球，且证明常规的嵌段共聚物与这些环烷沥青高度分离。

[15] 沥青包括自然界存在或者在石油加工中获得的沥青。沥青典型地含有非常高分子量的烃(称为沥青质)，所述沥青质在二硫化碳、吡啶、芳烃、氯化烃和 THF 中可溶。沥青或者沥青材料典型地为固体、半固体或者液体，且对于稠度或者粘度来说，典型地使用针入度试验。在这一分类中，固体材料是在 25℃ 下，在施加 5 秒 100g 的负载下，针入度不大于 10 丝米(1 毫米)的那些。半固体是在 25℃ 下，在施加 5 秒 100g 的负载下，针入度大于 10 丝米(1 毫米)且在 25℃ 下，在施加 1 秒 50g 的负载下，针入度不大于 35 毫米的那些。

[16] 环烷沥青或者沥青的特征通常在于包括净过量的酸化合物。优选地，酸值(mg KOH/g)为约 1.5 - 约 5。环烷沥青的碱值(mg KOH/g)为约 0 - 约 1。

[17] 环烷沥青的一种尤其有用的原料获自中国及其沿海地区。环烷沥青的其它来源包括获自美国南部和中部的某些。

[18] 高乙烯基的嵌段共聚物优选是包括含乙烯基芳族单元的一个嵌段和含二烯烃单元的一个嵌段的二嵌段共聚物。乙烯基芳族嵌段优选包括衍生于乙烯基芳族单体的乙烯基芳族单元。有用的乙烯基芳烃包括具有 8 - 约 20 个碳原子的那些，例如苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯、乙烯基蒽和乙烯基萘；苯乙烯是优选的乙烯基芳烃。二烯烃嵌段优选包括衍生于共轭二烯烃的二烯烃单元。合适的共轭二烯烃包括具有约 4 - 约 12 个碳原子的那些，例如 1,3-丁二烯、1,3-环己二烯、异戊二烯、1,3-戊二烯、1,3-己二烯、2,3-二甲基-1,3-丁二烯、2-乙基-1,3-丁二烯、2-甲基-1,3-戊二烯、3-甲基-1,3-戊二烯、4-甲基-1,3-戊二烯和 2,4-己二烯；1,3-丁二烯是优选的共轭二烯烃。嵌段共聚物可包括递变嵌段部分，所述递变嵌段部分包括苯乙烯和丁二烯这两个单元。在优选的实施方案中，最小化递变嵌段部分；

换句话说,嵌段共聚物包括小于 5wt%,更优选小于 3wt%,和甚至更优选小于 1wt%的递变嵌段部分。在一个实施方案中,嵌段共聚物不含递变嵌段部分。

[19]高乙烯基嵌段共聚物的特征通常在于重均分子量为至少 50kg/mol,优选至少约 75kg/mol,更优选至少约 100kg/mol,和甚至更优选至少约 125kg/mol;此外,嵌段共聚物的重均分子量为小于或等于 500kg/mol,优选小于或等于 250kg/mol,更优选小于或等于 200kg/mol,和更优选小于或等于 150kg/mol,这通过 GPC,使用聚苯乙烯标准物来测定。

[20]该嵌段共聚物的特征还通常在于分子量分布小于约 2,优选小于约 1.5,更优选小于约 1.2,和甚至更优选小于约 1.05。

[21]在一个实施方案中,高乙烯基的嵌段共聚物包括大于 10wt%,在另一实施方案中,高乙烯基的嵌段共聚物包括大于 15wt%,和在另一实施方案中,大于 20wt%,和在再一实施方案中,大于 23wt%的乙烯基芳族单元;此外,在一个实施方案中,嵌段共聚物包括小于 50wt%,和在另一实施方案中,小于 35wt%,和在另一实施方案中,小于 30wt%,和在再一实施方案中,小于 27wt%的乙烯基芳族单元。共聚物中的其余部分优选包括二烯烃嵌段。

[22]二烯烃嵌段优选特征在于基于嵌段共聚物中的二烯烃含量(即二烯烃嵌段)的重量,包括优选至少约 15wt%的乙烯基含量(即,1,2-微结构),更优选至少约 20wt%,更优选至少 23wt%,甚至更优选至少约 25wt%,和仍更优选至少约 27wt%。此外,在另一特别的实施方案中,这一二烯烃嵌段的特征在于可在于基于嵌段共聚物中的二烯烃含量的重量,乙烯基含量优选小于或等于 34wt%,更优选小于或等于 33wt%,更优选小于或等于 32wt%,和仍更优选小于或等于 31wt%。

[23]嵌段共聚物的特征通常还在于凝胶含量小于约 1.5wt%,优选小于约 1.2wt%,更优选小于约 1.0wt%,和仍更优选小于约 0.7wt%,这通过当在室温下,将样品溶解在甲苯内时不溶材料的含量来测定。

[24]优选通过阴离子活性聚合技术来制备高乙烯基的嵌段共聚

物。通过使阴离子引发剂与一些不饱和单体反应，使聚合物结构增长，从而形成阴离子聚合的活性聚合物。在聚合物的形成和增长过程中，聚合物结构是阴离子和“活性”的。随后加入到反应中的新的一批单体可增加到已有链的活性端基上，并增加聚合度。因此，活性聚合物是具有活性或者反应性端基的聚合物片断。在 George Odian, *Principles of Polymerization*, 第 5 章(第 3 版, 1991)或者 Panek, 94 *J. Am. Chem. Soc.*, 8768 (1972) 中公开了阴离子聚合，在此通过参考将其引入。

[25] 在这一实施方案中使用的制备技术优选包括聚合第一嵌段，接着按序聚合第二嵌段。本领域的技术人员要理解，这一按序聚合包括引入将得到第一嵌段的引发剂和单体，和一旦得到第一嵌段的单体被消耗(或者消耗到所需程度)时，可随后引入将得到第二嵌段的单体。

[26] 二烯烃嵌段可以是合成的第一嵌段或者乙烯基芳族嵌段可以是合成的第一嵌段。在任何一种情况下，在一个实施方案中，优选为合成第一嵌段而引入或者提供的单体被消耗到使得如上定义地限制递变嵌段的程度。在优选的实施方案中，在引入或者提供合成第二嵌段用的单体之前，至少 90%，更优选至少 95%，甚至更优选至少 98%，和仍更优选至少 99% 可获得或者引入到反应器内以供合成第一嵌段的单体被消耗。

[27] 可使用任何阴离子引发剂引发活性聚合物形成和增长。有用的引发剂包括官能化引发剂以及非官能化引发剂，其中官能化引发剂的残渣将赋予聚合物头官能团。例举的阴离子引发剂包括，但不限于，烷基锂引发剂，例如正丁基锂、芳基锂引发剂、芳基钠引发剂、*i*V-锂二烃酰胺、氨烷基锂和烷基锡锂。其它有用的引发剂包括六亚甲基亚胺锂、JV-六亚甲基酰亚胺锂、N-吡咯烷锂和 iNT-十二亚烷基酰亚胺锂以及有机锂取代的酮亚胺，和取代仲胺的 JV-锂盐。在下述美国专利中还公开了例举的引发剂：5332810、5329005、5578542、5393721、5698646、5491230、5521309、5496940、5574109、5786441 和国际公布 No. W02004/020475，在此通过参考将其引入，

[28]取决于所需的聚合物特征，在进行阴离子聚合中所使用的引发剂的用量可宽泛地变化。在一个实施方案中，优选使用约 0.1 - 约 100，和更优选约 0.33 - 约 10mmol 锂/100g 单体。

[29]可在极性溶剂，例如四氢呋喃 (THF) 或非极性烃，例如各种环状和无环的己烷、庚烷、辛烷、戊烷、其烷化衍生物及其混合物以及苯中进行阴离子聚合。

[30]在一个实施方案中，为了控制在弹性片断内的乙烯基含量，乙烯基改性剂可加入到聚合成分中。用量范围为 0 至 90 或者更多的当量/当量锂。用量取决于所需的乙烯基含量、所使用的苯乙烯含量和聚合温度，以及所使用的特定的乙烯基改性剂(改性剂)的性质，合适的聚合改性剂包括例如，醚或胺，以提供所需的微结构并使共聚单体单元无规化。在一个实施方案中，约 30% 的聚合物链具有胺。

[31]可用作乙烯基改性剂的化合物包括具有氧或氮原子以及非键合的电子对的那些。实例包括单和低聚亚烷基二醇的二烷基醚；“冠”醚；叔胺，例如四甲基乙二胺 (TMEDA)；直链 THF 低聚物；和类似物。用作乙烯基改性剂的化合物的具体实例包括四氢呋喃 (THF)、直链和环状低聚 oxolanyl 烷烃，例如 2,2-双(2'-四氢呋喃基)丙烷、二哌啶基乙烷、二哌啶基甲烷、六甲基磷酰胺、2V-2V'-二甲基哌嗪、二氮杂双环辛烷、二甲醚、二乙醚、三丁胺和类似物。在美国专利 No. 4429091 中公开了直链和环状低聚 oxolanyl 烷烃改性剂 (OOP)，在此通过参考引入。

[32]优选在乙烯基改性剂存在下，合成二烯烃嵌段，尤其通过聚合 1,3-丁二烯合成聚丁二烯嵌段。尽管当以特定用量使用时，一些改性剂可使共聚物无规化，但在一个实施方案中，所使用的乙烯基改性剂的含量不足以使该共聚物无规化。有用的乙烯基改性剂包括 OOP。本领域的技术人员能容易地选择实现以上列出的所需性能中有用的乙烯基改性剂的含量。例如，当使用 OOP 乙烯基改性剂时，基于引入到反应器内的锂用量，在聚合中存在的用量通常为约 0.001 - 约 1.0。

[33]可通过或者间歇或者连续的方法制备阴离子聚合的活性聚合

物。间歇聚合优选始于引入单体和溶剂到合适的反应容器中，接着添加乙烯基改性剂(若始于的话)和引发剂化合物。乙烯基改性剂或乙烯基可按照任何一种顺序添加到反应容器内的单体中。优选加热反应物到约 20 - 约 130℃ 的温度，并使聚合进行约 0.1 - 约 24 小时。这一反应优选产生具有反应性或者活性端基的反应性聚合物。优选地，至少约 30% 的聚合物分子含有活性端基。更优选至少约 50% 的聚合物分子含有活性端基。甚至更优选至少约 80% 含有活性端基。

[34]在优选的实施方案中，将封端剂或者猝灭化合物加入到聚合介质中，以便使聚合反应终止。一般地，添加这些试剂或化合物将中和活性聚合物的阴离子性质。在一个实施方案中，通过添加可质子化活性聚合物的质子供体来猝灭聚合。例举的质子供体包括异丙醇。这些质子供体典型地包括非官能化的封端或者猝灭剂，所述非官能化的封端或者猝灭剂简单地提供具有氢原子的聚合物端基。在其它实施方案中，使用官能化的封端剂。这些封端剂典型地通过加成到聚合物的端基上，中和活性聚合物的阴离子特性，并在端基处留下官能团。许多封端剂是已知的，且本发明实施方案的实践不受限于任何特定封端剂的选择。

[35]在形成嵌段共聚物之后，加工助剂或者其它任选的添加剂，例如油可加入到聚合物胶粘剂(cement)中。在一个特别的实施方案中，聚合物是增量油。在另一特别的实施方案中，聚合物被增量到约 10 - 20%。增量聚合物的油是有利的，因为在随后的制造工艺过程中，它增加聚合物的溶解度，并在随后的制造工艺，例如混合聚合物和固化剂与沥青的过程中加速聚合物溶解时的速度。然后，分离嵌段共聚物和其它任选的成分，与溶剂，并优选干燥。可使用常规的脱溶剂和干燥工序。在一个实施方案中，可通过蒸汽脱溶剂或者热水凝固溶剂，接着过滤，从而分离嵌段共聚物与溶剂。可通过使用常规的干燥技术，例如烘干或者转鼓式干燥，除去残留的溶剂。或者，可直接转鼓式干燥水泥。

[36]可将固化剂加入到这一实施方案的改性的沥青组合物中。在

沥青组合物中常用的固化剂包括酚树脂和元素硫。一种优选的固化剂是双马来酰亚胺固化剂，它公开于美国专利 No. 6486236 中，在此通过参考将其引入。可在本发明的实践中使用常规的用量。

[37] 在一个实施方案中，预混物包括在没有充分地固化聚合物的情况下，加入到嵌段共聚物中的固化剂。当聚合物固化时，聚合物的凝胶含量增加。可通过测量在室温下在甲苯内不溶的聚合物的相对重量，从而指示凝胶含量。在一个实施方案中，在没有显著增加聚合物凝胶含量的情况下，添加固化剂。在另一实施方案中，在加完封端剂之后，在具有己烷的溶液内，将固化剂加入到完全聚合的反应中。在大约 200°F 下混合聚合物和固化剂约 5.5 分钟。在一个特别的实施方案中，在除去溶剂并干燥聚合物之前聚合物是增量油。在一个特别的实施方案中，聚合物被增量到约 10 - 20%。在这一实施方案中，可在增量聚合物的过程中存在固化剂。增量油是有利的，因为在随后的制造工艺过程中，它增加聚合物的溶解度，并在随后的制造工艺，例如混合聚合物和固化剂与沥青的过程中加速聚合物溶解时的速度。

[38] 合适的固化剂包括硫，Santocure(获自 Flexsys, of Akron, Ohio)、ZnO、硬脂酸、HVA-2(获自 DuPont of Delaware)、Vanax PY(获自 R.T. Vanderbilt of Connecticut)、Slufasan(获自 Flexsys, of Akron, Ohio)和 PAXL(获自 ATOFINA of Philadelphia, PA)。在一个实施方案中，固化剂的用量小于约 2%。在另一实施方案中，小于约 1%，在进一步的实施方案中，小于约 0.5%，和在再一实施方案中，为约 0.2%。

[39] 预混物比一起混合固化剂和 PMA 中的其它组分更加理想，这是因为与混合聚合物、沥青和固化剂所要求的时间相比，要求较少的时间来混合预混物与沥青。另一优势是，与若固化剂、沥青和聚合物作为独立的组分添加时相比，在预混物中要求较少的固化剂。典型地，若将固化剂和聚合物作为独立的组分加入到沥青中，则沥青的最终使用者要混合至少沥青、聚合物和固化剂。预混物的另一优势是最终使用者需要添加少一种组分，从而导致混合错误的几率较少。

[40]这一实施方案的改性沥青组合物也可包括在工业中常用的其它成分或者组分。例如，组合物可包括防滑化合物、纤维、剥离剂和填料。可使用的添加剂的一些具体实例包括高岭土粘土、碳酸钙、膨润土粘土、砂粒级金刚石和纤维素纤维。

[41]可通过使用常规技术制备这一实施方案的改性沥青组合物。这典型地包括在所需的温度下共混沥青与所需量的嵌段共聚物。可在添加固化剂或者其它添加剂之前或者同时，发生这一混合步骤。在一个实施方案中，在大于约 120℃ 的温度下，嵌段共聚物溶解在熔融沥青中。优选在约 145 - 约 205℃ 的温度下(优选在约 160 - 约 193℃ 的温度下)继续混合约 25 - 约 400 分钟。优选获得均匀的混合物。

[42]以每 100 重量份沥青计，这一实施方案的沥青组合物包括至少约 0.1 - 约 10 重量份(pbw)，在另一实施方案中，沥青组合物包括约 0.3 - 约 5pbw，和在另一实施方案中，约 3 - 约 6pbw 的嵌段共聚物。

[43]可使用这一实施方案的改性沥青组合物，制备包括改性沥青和聚集体的沥青混凝土组合物。在铺路工业中使用的常规聚集体可用于这一实施方案的实践中。聚集体典型地包括岩石、石头、碎石、卵石、砂子、二氧化硅或其中的一种或更多种的混合物。聚集体的具体实例包括大理石、石灰石、玄武岩、白云石、砂石、花岗岩和石英岩。

[44]聚集体典型地具有范围从粉尘到高尔夫球尺寸的宽的粒度分布。最好的粒度分布随各种应用不同而变化。在一些实施方案中，有利的是根据美国专利 No. 5262240 的教导(在此通过参考将其引入)，可用胶乳涂布聚集体，以改进通过水汽提的抗性。

[45]可通过使用标准的设备和工序，制备通过混合改性沥青与聚集体制备的沥青混凝土。在一个或更多个实施方案中，混合聚集体和沥青，实现基本上均匀的沥青混凝土。例如，可在标准的混合器内，连续混合聚集体与沥青，产生沥青混凝土。

[46]当制备沥青混凝土时，通常混合约 1wt% - 约 10wt% 的改性沥青和约 90wt% - 约 99wt% 的聚集体(基于沥青混凝土的总重量)。优选地，沥青混凝土含有约 3wt% - 约 8wt% 的改性沥青水泥和约 92wt% - 约

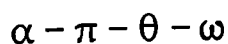
97wt%的聚集体。更优选，沥青混凝土含有约4wt% - 约7wt%的改性沥青水泥和约93wt% - 约96wt%的聚集体。

[47]在第二个实施方案中，本发明提供沥青混凝土组合物，它包括沥青、官能化嵌段共聚物和含硅聚集体。这一沥青混凝土特别地可用于使用常规工序，铺设道路、高速公路、出口坡道、街道、公路、停车场、机场跑道或机场出租车停车场。

[48]意外发现，使用官能化嵌段共聚物可减少在制备沥青混凝土中与使用含硅聚集体有关的一些缺点。特别地，令人惊奇的是，与使用含硅聚集体和官能化嵌段共聚物和未官能化嵌段共聚物分类路面相比，所得路面的特征在于较少的龟裂和破碎。认为含硅聚集体与官能化嵌段共聚物协同相互作用，提供这些有利的结果。这些优点可证明是显著的，因为可在地球上找到许多来源的含硅聚集体，且可证明使用含硅聚集体在技术上是有益的。

[49]官能化嵌段共聚物包括至少一种二烯烃嵌段，至少一种乙烯基芳族嵌段和至少一种封端官能团。该官能团可位于嵌段共聚物的头或尾处，且可连接到或者二烯烃嵌段或者乙烯基芳族嵌段上。在一个实施方案中，官能化嵌段共聚物包括位于共聚物相对端基上的两个端基官能团。尽管嵌段共聚物可包括各种分子结构，其中包括三嵌段，但优选的官能化嵌段共聚物包括含一个弹性体嵌段和一个热塑性嵌段的二嵌段。

[50]在一个实施方案中，可用式I定义官能化嵌段共聚物：



其中 α 是氢原子或官能团， π 是二烯烃嵌段， θ 是乙烯基芳族嵌段，和 ω 是氢原子或官能团，条件是 α 或 ω 中的至少一个是官能团。

[51]乙烯基芳族嵌段优选包括衍生于乙烯基芳族单体的乙烯基芳族单元。有用的乙烯基芳烃包括具有8 - 约20个碳原子的那些，例如苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯、乙烯基蒽和乙烯基萘；苯乙烯是优选的乙烯基芳烃。二烯烃嵌段优选包括衍生于共轭二烯烃的二烯烃单元。合适的共轭二烯烃包括具有约4 - 约12个碳原子的那些，

例如 1,3-丁二烯、1,3-环己二烯、异戊二烯、1,3-戊二烯、1,3-己二烯、2,3-二甲基-1,3-丁二烯、2-乙基-1,3-丁二烯、2-甲基-1,3-戊二烯、3-甲基-1,3-戊二烯、4-甲基-1,3-戊二烯和 2,4-己二烯；1,3-丁二烯是优选的共轭二烯烃。嵌段共聚物可包括递变嵌段部分，所述递变嵌段部分包括苯乙烯和丁二烯这两个单元。在优选的实施方案中，最小化递变嵌段部分；换句话说，嵌段共聚物包括小于 5wt%，更优选小于 3wt%，和甚至更优选小于 1wt%的递变嵌段部分。在一个实施方案中，嵌段共聚物不含递变嵌段部分。

[52] 官能化嵌段共聚物的特征通常在于重均分子量为至少 50kg/mol，优选至少约 75kg/mol，更优选至少约 100kg/mol，和甚至更优选至少约 125kg/mol；此外，嵌段共聚物的重均分子量为小于或等于 500kg/mol，优选小于或等于 250kg/mol，更优选小于或等于 200kg/mol，和更优选小于或等于 150kg/mol，这通过 GPC，使用聚苯乙烯标准物来测定。

[53] 该嵌段共聚物的特征还通常在于分子量分布小于约 2，优选小于约 1.5，更优选小于约 1.2，和甚至更优选小于约 1.05。

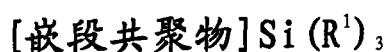
[54] 在一个实施方案中，乙烯基嵌段共聚物包括大于 5wt%，和在一个实施方案中，大于 10wt%，在另一实施方案中，大于 20wt%，和在再一实施方案种，大于 23wt%的乙烯基芳族单元；此外，在一个实施方案中，嵌段共聚物包括小于 45wt%，在另一实施方案中，小于 35wt%，和在另一实施方案中，小于 30wt%，和在再一实施方案中，小于 27wt%的乙烯基芳族单元。共聚物中的其余部分优选包括二烯烃嵌段。

[55] 在一个实施方案中，基于官能化嵌段共聚物的总重量，二烯烃嵌段包括至少约 15wt%的乙烯基含量(即，1,2-微结构)，在另一实施方案中，至少约 20wt%，和在另一实施方案中，至少约 23wt%，和在另一实施方案中，至少约 25wt%，和在再一实施方案中，至少约 27wt%。此外，这一二烯烃嵌段的特征在于，在一个实施方案中，基于二烯烃嵌段的总重量，乙烯基含量占小于或等于 34wt%，和在另一实施方案中，小于或等于 33wt%，和在另一实施方案中，小于或等于 32wt%，在

在再一实施方案中，小于或等于 31wt%。

[56]嵌段共聚物的特征通常还在于凝胶含量小于约 1.5wt%，优选小于约 1.2wt%，更优选小于约 1.0wt%，和仍更优选小于约 0.7wt%，这通过当在室温下，将样品溶解在甲苯内时不溶材料的含量来测定。

[57]在一个或多个实施方案中，官能团 α 或 ω 包括可与含硅聚集体反应或者相互作用的那些基团或取代基。在一个实施方案中，这些基团或取代基的特征在于能与含硅聚集体化学键合。优选的官能团包括含硅的官能团。因此，可用式 II 定义优选的官能化嵌段共聚物：



其中每一 R^1 独立地选自烷基、取代烷基或烷氧基。优选地，至少一个 R^1 是烷氧基。在优选的实施方案中，官能团 α 或 ω 包括与弹性体嵌段(优选聚丁二烯嵌段)相连的甲硅烷基。

[58]烷基或取代烷基包括，但不限于，烷基、环烷基、取代环烷基、链烯基、环烯基、取代环烯基、芳基、烯丙基、取代芳基、芳烷基、烷芳基和炔基，其中每一基团优选含有 1 个碳原子或者合适的最小数量的碳原子，以形成最多 20 个碳原子的基团。这些烷基可含有杂原子，例如但不限于，氮、硼、氧、硅、硫和磷原子。

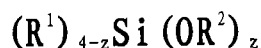
[59]可用式 OR 定义烷氧基，其中 R 是单价有机基团，所述单价有机基团优选是烷基或取代烷基。

[60]列举的含硅基团包括三甲氧基甲硅烷基、三乙氧基甲硅烷基、三丙氧基甲硅烷基、三叔丁氧基甲硅烷基、二甲氧基甲基甲硅烷基、二乙氧基乙基甲硅烷基、二丙氧基丙基甲硅烷基、三叔丁氧基端基甲硅烷基和三苯氧基甲硅烷基；优选的官能团包括三乙氧基甲硅烷基。

[61]优选通过使用以上所述的阴离子活性聚合技术制备官能化弹性体嵌段共聚物。官能团可通过使用官能化引发剂连接到共聚物头上，通过使用官能封端剂连接到共聚物尾上，或者通过使用官能引发剂和官能化封端剂这二者连接到共聚物头和尾二者上。优选使用官能化封端剂，将官能团连接到活性聚合物的尾部或者端基上。优选在用于单体的第二投料(即，得到第二嵌段的原料)实现峰值聚合温度之后，添

加封端剂。在优选的实施方案中，在因单体的第二次进料导致的峰值聚合温度的30分钟内，更优选在15分钟内，和甚至更优选在7.5分钟内，将封端剂加入到聚合介质中。

[62]有用的封端剂包括，但不限于用下式表示的那些：



其中 R^1 独立地为卤素或烷基或者取代烷基，每一 R^2 独立地为烷基或取代烷基，和 z 是整数1-4。硅氧烷封端剂的合适实例包括四烷氧基硅烷、烷基烷氧基硅烷、芳基烷氧基硅烷、链烯基烷氧基硅烷和卤代烷氧基硅烷。

[63]四烷氧基硅烷化合物的实例包括原硅酸四甲酯、原硅酸四乙酯、原硅酸四丙酯、原硅酸四丁酯、原硅酸四(2-乙基己酯)、原硅酸四苯酯、四甲苯基氧基硅烷和类似物。

[64]烷基烷氧基硅烷的实例包括甲基三甲氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷、甲基三正丙氧基硅烷、甲基三正丁氧基硅烷、甲基三苯氧基硅烷、乙基三甲氧基硅烷、乙基三乙氧基硅烷、乙基三正丙氧基硅烷、乙基三正丁氧基硅烷、乙基三苯氧基硅烷、二甲基二甲氧基硅烷、二甲基二乙氧基硅烷、二甲基二正丙氧基硅烷、二甲基二正丁氧基硅烷、二甲基二苯氧基硅烷、二乙基二甲氧基硅烷、二苯基二甲氧基硅烷、3-环氧丙氧丙基三甲氧基硅烷(GPMOS)、 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷和类似物。

[65]芳基烷氧基硅烷化合物的实例包括苯基三甲氧基硅烷、苯基三乙氧基硅烷、苯基三正丙氧基硅烷、苯基三正丁氧基硅烷、苯基三苯氧基硅烷和类似物。

[66]链烯基烷氧基硅烷化合物的实例包括乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基三正丙氧基硅烷、乙烯基三正丁氧基硅烷、乙烯基三苯氧基硅烷、烯丙基三甲氧基硅烷、辛烯基三甲氧基硅烷、二乙烯基二甲氧基硅烷和类似物。

[67]卤代烷氧基硅烷化合物的实例包括三甲氧基氯代硅烷、三乙氧基氯代硅烷、三正丙氧基氯代硅烷、三正丁氧基氯代硅烷、三苯氧基

基氯代硅烷、二甲氧基二氯硅烷、二乙氧基二氯硅烷、二正丙氧基二氯硅烷、二苯氧基二氯硅烷、甲氧基三氯硅烷、乙氧基三氯硅烷、正丙氧基三氯硅烷、苯氧基三氯硅烷、三甲氧基溴代硅烷、三乙氧基溴代硅烷、三正丙氧基溴代硅烷、三苯氧基溴代硅烷、二甲氧基二溴硅烷、二乙氧基二溴硅烷、二正丙氧基二溴硅烷、二苯氧基二溴硅烷、甲氧基三溴硅烷、乙氧基三溴硅烷、正丙氧基三溴硅烷、苯氧基三溴硅烷、三甲氧基碘代硅烷、三乙氧基碘代硅烷、三正丙氧基碘代硅烷、三苯氧基碘代硅烷、二甲氧基二碘硅烷、二正丙氧基二碘硅烷、二苯氧基二碘硅烷、甲氧基三碘硅烷、乙氧基三碘硅烷、正丙氧基三碘硅烷、苯氧基三碘硅烷和类似物。

[68]其它用于的硅烷包括双(三甲氧基硅烷)醚、3-巯丙基三乙氧基硅烷、3-巯丙基三甲氧基硅烷、3,3'-双(三乙氧基甲硅烷基丙基)二硫醚、Si-69(双(3-三乙氧基甲硅烷基丙基))四硫醚;和类似物。

[69]优选的羟基烷氧基硅烷封端剂包括原硅酸四乙酯。

[70]在一个实施方案中,含硅聚集体的特征通常在于包括至少30wt%,在另一实施方案中,至少40wt%,在再一实施方案中,至少50wt%,在再一实施方案中,至少60wt%,在再一实施方案中,至少70wt%,在再一实施方案中,至少80wt%,在再一实施方案中,至少90wt%的二氧化硅(即二氧化硅)。例举的含硅聚集体包括砂石、花岗岩、石英岩、燧石和硅藻土。

[71]除了使用官能化嵌段共聚物和含硅聚集体以外,这一实施方案的另一混凝土还可用常规的方式来制备。因此,在一个实施方案中,将官能化嵌段共聚物加入到沥青中,以便制备改性沥青组合物。可在制造这一实施方案的改性沥青中使用实际上任何类型的沥青。以上一般地公开了沥青;在美国专利 Nos. 4145322、5955537 和 5986010 和美国公布 Nos. 2003/0191212A1 中也一般地公开了沥青,在此将这些全部通过参考引入。

[72]然后结合这一改性沥青(它包括官能化嵌段共聚物)与含硅聚集体,形成这一实施方案的沥青混凝土。本领域常规的是,改性沥青

和/或沥青混凝土可包括本领域常用的其它添加剂，其中包括，但不限于固化剂和类似物。

[73]制备或者改性沥青或者沥青混凝土所使用的方法包括本领域常规的那些工序，因此关于这些技术的说明依赖于以上相对于第一实施方案的公开内容。

[74]所使用的官能化嵌段共聚物的用量可以变化。在一个实施方案中，并参考改性沥青组合物的制备，改性沥青可基于改性沥青组合物的全部重量，包括至少约 0.001wt%，更优选至少约 1.0wt%，和甚至更优选至少约 3.0wt%的官能化嵌段共聚物；另一方面，改性沥青组合物优选包括基于改性沥青的全部重量，小于约 10wt%，更优选小于约 8wt%，和甚至更优选小于约 6wt%的官能化嵌段共聚物。

[75]也可参考沥青混凝土描述官能化嵌段共聚物的用量。在一个实施方案中，沥青混凝土优选包括基于沥青混凝土的全部重量，至少约 0.001wt%，更优选至少约 1.0wt%，和甚至更优选至少约 3.0wt%的官能化嵌段共聚物；另一方面，沥青混凝土优选包括基于沥青混凝土的全部重量，小于约 10wt%，更优选小于约 8wt%，和甚至更优选小于约 6wt%的官能化嵌段共聚物。

[76]沥青混凝土优选包括基于沥青混凝土的全部重量，至少约 57wt%，更优选至少约 75wt%，和甚至更优选至少约 90wt%含硅聚集体；另一方面，沥青混凝土优选包括基于沥青混凝土的全部重量，小于约 99wt%，更优选小于约 95wt%，和甚至更优选小于约 93wt%的含硅聚集体。

[77]这一实施方案的实践通常没有改变在制备改性沥青或者沥青混凝土中所使用的其它成分的用量。例如，沥青混凝土可包括常规用量的沥青(它是本领域已知且以上通常相对于第一实施方案所描述的)。沥青混凝土也可包括本领域已知的其它聚集体，其中包括此处所述的那些。

[78]没有脱离本发明的精神和范围的各种改性和改变对于本领域的技术人员来说是显而易见的。本发明没有过度地限于此处列出的例举实施方案。