



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101790543 B

(45) 授权公告日 2013. 10. 23

(21) 申请号 200880100413. X *C08C 19/22* (2006. 01)
(22) 申请日 2008. 07. 17 *C08C 19/24* (2006. 01)
(30) 优先权数据 *C08F 8/06* (2006. 01)
0705367 2007. 07. 24 FR *C08F 8/32* (2006. 01)
(85) PCT申请进入国家阶段日 *C08F 8/34* (2006. 01)
2010. 01. 25 *C08C 19/04* (2006. 01)
(86) PCT申请的申请数据 *C08L 95/00* (2006. 01)
PCT/FR2008/001052 2008. 07. 17 *C08L 53/02* (2006. 01)

审查员 章园园

(87) PCT申请的公布数据
W02009/030840 FR 2009. 03. 12
(73) 专利权人 道达尔炼油与销售部
地址 法国皮托
专利权人 国家科学研究中心 CNRS

(72) 发明人 P·法弗罗 C·戈迪沃 L·莱布勒
I·伊利奥普洛斯 A·K·利奇

(74) 专利代理机构 北京润平知识产权代理有限公司 11283
代理人 周建秋 王凤桐

(51) Int. Cl.
C08C 19/20 (2006. 01)

权利要求书3页 说明书10页

(54) 发明名称
热致可逆交联的沥青 / 聚合物组合物

(57) 摘要

本发明涉及一种沥青 / 聚合物组合物, 该沥青 / 聚合物组合物含有至少一种沥青和至少一种接枝聚合物, 所述接枝物能使所述沥青 / 聚合物组合物热致可逆交联。本发明还涉及所述沥青 / 聚合物组合物在与道路相关的应用领域 (特别是沥青结合料的生产) 和工业应用领域中的用途。本发明还涉及生产所述热致可逆交联的沥青 / 聚合物组合物的方法。

1. 沥青 / 聚合物组合物, 该沥青 / 聚合物组合物含有至少一种沥青和至少一种接枝聚合物 GP, 所述接枝聚合物 GP 含有:

聚合物 P 主链, 所述聚合物 P 主链得自丁二烯单元与苯乙烯单元的共聚; 和

至少一个与所述聚合物 P 主链相连的侧接枝物 G, 所述侧接枝物 G 包括具有至少 18 个碳原子的支化的或线型的饱和烃链,

其中, 所述接枝聚合物 GP 是通过聚合物 P 的至少一个双键与侧接枝物 G 的硫醇官能团之间的反应而制得的。

2. 根据权利要求 1 所述的沥青 / 聚合物组合物, 其中, 所述聚合物 P 的聚合物主链含有源自丁二烯单元的 1-2 加成的悬挂的乙烯基双键。

3. 根据权利要求 2 所述的沥青 / 聚合物组合物, 其中, 所述聚合物 P 中源自丁二烯的 1-2 加成的悬挂的乙烯基双键单元的含量为 5-50 重量 %。

4. 根据权利要求 1-3 中任意一项所述的沥青 / 聚合物组合物, 其中, 所述侧接枝物 G 的通式为 $C_nH_{2n+1}-XH$, 其中, X 表示硫原子, 且 n 表示 18-110 的整数。

5. 根据权利要求 1-3 中任意一项所述的沥青 / 聚合物组合物, 其中, 所述侧接枝物 G 的通式为 $C_nH_{2n+1}-(OCH_2CH_2)_m-XH$, 其中, X 表示硫原子, n 表示 18-110 的整数, 且 m 表示 1-20 的整数。

6. 根据权利要求 1-3 中任意一项所述的沥青 / 聚合物组合物, 其中, 所述双键是源自聚合物 P 的丁二烯单元的 1-2 加成的悬挂的乙烯基双键。

7. 根据权利要求 1-3 中任意一项所述的沥青 / 聚合物组合物, 其中, 所述接枝聚合物 GP 中, 平均每个聚合物主链含有至少两个接枝物。

8. 根据权利要求 1-3 中任意一项所述的沥青 / 聚合物组合物, 其中, 相对于沥青, 所述接枝聚合物 GP 的含量为 0.1-30 重量 %。

9. 根据权利要求 8 所述的沥青 / 聚合物组合物, 其中, 相对于沥青, 所述接枝聚合物 GP 的含量为 1-10 重量 %。

10. 根据权利要求 1-3 中任意一项所述的沥青 / 聚合物组合物, 其中, 所述沥青 / 聚合物组合物还含有至少一种稀释剂。

11. 离位制备沥青 / 聚合物组合物的方法, 该沥青 / 聚合物组合物含有至少一种沥青和至少一种接枝聚合物 GP, 所述接枝聚合物 GP 含有:

聚合物 P 主链, 所述聚合物 P 主链得自丁二烯单元与苯乙烯单元的共聚; 和

至少一个与所述聚合物 P 主链相连的侧接枝物 G, 所述侧接枝物 G 包括具有至少 18 个碳原子的支化的或线型的饱和烃链,

其中, 所述接枝聚合物 GP 是通过聚合物 P 的至少一个双键与侧接枝物 G 的硫醇官能团之间的反应而制得的,

其特征在于:

a) 将沥青引入配备有混合装置的接收容器, 并使所述沥青的温度处于 90-220°C 之间,

b) 相对于所述沥青的质量, 引入 0.1-30 质量 % 的接枝聚合物 GP,

c) 搅拌下, 将组合物在 90-220°C 的温度下加热, 直至制得均匀的最终的沥青 / 聚合物组合物。

12. 根据权利要求 11 所述的离位制备沥青 / 聚合物组合物的方法, 其中, 所述聚合物 P

的聚合物主链含有源自丁二烯单元的 1-2 加成的悬挂的乙烯基双键。

13. 根据权利要求 12 所述的离位制备沥青 / 聚合物组合物的方法, 其中, 所述聚合物 P 中源自丁二烯的 1-2 加成的悬挂的乙烯基双键单元的含量为 5-50 重量 %。

14. 根据权利要求 11-13 中任意一项所述的离位制备沥青 / 聚合物组合物的方法, 其中, 所述侧接枝物 G 的通式为 $C_nH_{2n+1}-XH$, 其中, X 表示硫原子, 且 n 表示 18-110 的整数。

15. 根据权利要求 11-13 中任意一项所述的离位制备沥青 / 聚合物组合物的方法, 其中, 所述侧接枝物 G 的通式为 $C_nH_{2n+1}-(OCH_2CH_2)_m-XH$, 其中, X 表示硫原子, n 表示 18-110 的整数, 且 m 表示 1-20 的整数。

16. 根据权利要求 11-13 中任意一项所述的离位制备沥青 / 聚合物组合物的方法, 其中, 所述双键是源自聚合物 P 的丁二烯单元的 1-2 加成的悬挂的乙烯基双键。

17. 根据权利要求 11-13 中任意一项所述的离位制备沥青 / 聚合物组合物的方法, 其中, 所述接枝聚合物 GP 中, 平均每个聚合物主链含有至少两个接枝物。

18. 根据权利要求 11 所述的离位制备沥青 / 聚合物组合物的方法, 其中, a) 将沥青引入配备有混合装置的接收容器, 并使所述沥青的温度处于 140-180°C 之间。

19. 根据权利要求 11 所述的离位制备沥青 / 聚合物组合物的方法, 其中, b) 相对于所述沥青的质量, 引入 0.1-10 质量 % 的接枝聚合物 GP。

20. 根据权利要求 11 所述的离位制备沥青 / 聚合物组合物的方法, 其中, c) 搅拌下, 将组合物在 140-180°C 的温度下加热, 直至制得均匀的最终的沥青 / 聚合物组合物。

21. 原位制备沥青 / 聚合物组合物的方法, 该沥青 / 聚合物组合物含有至少一种沥青和至少一种接枝聚合物 GP, 所述接枝聚合物 GP 含有:

聚合物 P 主链, 所述聚合物 P 主链得自丁二烯单元与苯乙烯单元的共聚; 和

至少一个与所述聚合物 P 主链相连的侧接枝物 G, 所述侧接枝物 G 包括具有至少 18 个碳原子的支化的或线型的饱和烃链,

其中, 所述接枝聚合物 GP 是通过聚合物 P 的至少一个双键与侧接枝物 G 的硫醇官能团之间的反应而制得的,

其特征在于:

a) 将沥青引入配备有混合装置的接收容器, 并使所述沥青的温度处于 90-220°C 之间,

b) 相对于所述沥青的质量, 引入 0.1-30 质量 % 的聚合物 P 以及 0.1-30 质量 % 的侧接枝物 G,

c) 搅拌下, 将组合物在 90-220°C 的温度下加热, 直至制得均匀的最终的沥青 / 聚合物组合物。

22. 根据权利要求 21 所述的原位制备沥青 / 聚合物组合物的方法, 其中, 所述聚合物 P 的聚合物主链含有源自丁二烯单元的 1-2 加成的悬挂的乙烯基双键。

23. 根据权利要求 22 所述的原位制备沥青 / 聚合物组合物的方法, 其中, 所述聚合物 P 中源自丁二烯的 1-2 加成的悬挂的乙烯基双键单元的含量为 5-50 重量 %。

24. 根据权利要求 21-23 中任意一项所述的原位制备沥青 / 聚合物组合物的方法, 其中, 所述侧接枝物 G 的通式为 $C_nH_{2n+1}-XH$, 其中, X 表示硫原子, 且 n 表示 18-110 的整数。

25. 根据权利要求 21-23 中任意一项所述的原位制备沥青 / 聚合物组合物的方法, 其中, 所述侧接枝物 G 的通式为 $C_nH_{2n+1}-(OCH_2CH_2)_m-XH$, 其中, X 表示硫原子, n 表示 18-110 的

整数,且 m 表示 1-20 的整数。

26. 根据权利要求 21-23 中任意一项所述的原位制备沥青 / 聚合物组合物的方法,其中,所述双键是源自聚合物 P 的丁二烯单元的 1-2 加成的悬挂的乙烯基双键。

27. 根据权利要求 21-23 中任意一项所述的原位制备沥青 / 聚合物组合物的方法,其中,所述接枝聚合物 GP 中,平均每个聚合物主链含有至少两个接枝物。

28. 根据权利要求 21 所述的原位制备沥青 / 聚合物组合物的方法,其中, a) 将沥青引入配备有混合装置的接收容器,并使所述沥青的温度处于 140-180℃ 之间。

29. 根据权利要求 21 所述的原位制备沥青 / 聚合物组合物的方法,其中, b) 相对于所述沥青的质量,引入 0.1-10 质量 % 的聚合物 P 以及 0.1-10 质量 % 的侧接枝物 G。

30. 根据权利要求 21 所述的原位制备沥青 / 聚合物组合物的方法,其中, c) 搅拌下,将组合物在 140-180℃ 的温度下加热,直至制得均匀的最终的沥青 / 聚合物组合物。

31. 权利要求 1-10 中任意一项所述的沥青 / 聚合物组合物在生产沥青结合料中的用途,所述沥青结合料是无水形式、乳液形式或稀释沥青形式的沥青结合料。

32. 权利要求 1-10 中任意一项所述的沥青 / 聚合物组合物在生产表面处治物、热混合物、冷混合物、冷铸混合物或乳液砂砾中的用途。

热致可逆交联的沥青 / 聚合物组合物

技术领域

[0001] 本发明属于沥青 / 聚合物领域。更具体地, 本发明涉及热致可逆交联的 (thermoreversibly crosslinked) 沥青 / 聚合物组合物。

[0002] 本发明还涉及上述沥青 / 聚合物组合物在公路应用领域 (特别是在道路结合料 (road binder) 的生产) 以及在工业应用领域中的用途。本发明还涉及制备上述热致可逆交联的沥青 / 聚合物组合物的方法。

背景技术

[0003] 认识到沥青在生产用于公路和工业应用的材料中的用途由来已久: 沥青为用于道路建设或市政工程领域的主要的烃类结合料。为了能在这些不同的应用中用作结合料, 沥青必须具有某些机械性能, 特别是弹性或粘结性。由于沥青本身通常没有足够的弹性或粘结性, 因此加入任选可交联的聚合物。这些聚合物无论是否交联, 均为沥青 / 聚合物组合物提供改进的弹性和粘结性。通常, 交联是不可逆的; 一旦进行交联, 不可能返回存在于交联反应之前的初始状态。因此, 交联的沥青 / 聚合物组合物具有良好的机械性能, 但是, 其粘度非常高。实际上, “机械性能” 和 “流动性” 是矛盾的两个特性。长的链长促进机械性能 (弹性和粘结性), 因此, 聚合物链的交联促进机械性能 (弹性和粘接性)。短的链长促进流动性, 因此, 不存在交联的聚合物链或低交联的聚合物链促进流动性。根据预期的应用, 需要通过调节交联的速率或性质, 在机械性能与流动性之间找到令人满意的折衷。

[0004] 现有技术的交联基于在聚合物链之间形成共价键, 通常为不可逆的交联。因此, 最常用于沥青领域的一种交联为硫交联 (sulphur crosslinking) 或硫化。在硫交联中, 或多或少的短硫链 (通常具有 8-2 个硫原子) 与聚合物链共价结合。通过改变硫给体和 / 或聚合物的化学性质、温度、聚合物和 / 或硫给体的浓度, 本申请人由此开发了大量交联的沥青 / 聚合物组合物并取得了专利权, 相对于不含聚合物的沥青以及非交联的沥青 / 聚合物物理混合物, 所述沥青 / 聚合物组合物具有明显改进的性能。在本申请人的专利中, 可特别提及以下参考文献: FR 2376188、FR 7818534、EP 0799280、EP 0690892。

[0005] 最近开发出了新型热致可逆交联的聚合物。大多数热致可逆交联是使用热致可逆的共价键而进行的。还存在通过配位键或离子键进行的热致可逆交联。

[0006] 因此, JP 11106578 描述了通过酸酐对聚烯烃进行的改性, 所述酸酐在醇存在下进行反应形成热致可逆的酯键。

[0007] EP 870793 描述了具有至少两个酸官能团的第一聚合物与具有至少两个胺官能团的第二聚合物的混合物, 该混合物在低温下形成稳定的酰胺基, 该酰胺基在高温下可解离。

[0008] FR 2558845 描述了二乙烯基醚与具有酸官能团的共聚物之间的反应。得到的酰基在低温下是稳定的, 而当温度升高时分解。

[0009] 其他热致可逆交联的聚合物包括含有与金属可逆键合的羧酸单元的聚合物 (JP 50139135、JP 51019035、JP 56014573)。

[0010] 其他热致可逆交联的聚合物还包括酸基与胺基之间的不稳定离子键

(JP52065549、JP 57158275)。

发明内容

[0011] 在这样的情况下,本发明涉及制得热致可逆交联的沥青 / 聚合物组合物。

[0012] 本发明的另一目的为提出在工作温度下具有不可逆交联的沥青 / 聚合物组合物的性能 (特别是弹性和 / 或粘结性),而在加工温度下具有降低的粘度的沥青 / 聚合物组合物。

[0013] 本发明的另一目的为提出一种制备热致可逆交联的沥青 / 聚合物组合物的简便方法。

[0014] 本申请人公司已开发出新型热致可逆交联的沥青 / 聚合物组合物。获得的沥青 / 聚合物组合物在工作温度下具有常规交联的沥青 / 聚合物组合物的性能,而在加工温度下具有非交联的沥青 / 聚合物组合物的性能。

[0015] 首先,本发明涉及一种沥青 / 聚合物组合物,该沥青 / 聚合物组合物含有至少一种沥青和至少一种接枝聚合物 GP,所述接枝聚合物 GP 含有聚合物主链 P 和至少一个与所述聚合物主链键合的侧接枝物 G,所述接枝物包括具有至少 18 个碳原子的支化的、线型的或饱和的烃链。

[0016] 优选地,接枝的具有至少 18 个碳原子的支化的、线型的或饱和的所述烃链的通式为 C_nH_{2n+1} ,其中, n 表示大于或等于 18 的整数,优选为 18-110 的整数。

[0017] 所述接枝聚合物 GP 得自聚合物 P 的至少一个反应性官能团与接枝物 G 的反应性官能团之间的反应,所述聚合物 P 和接枝物 G 的反应性官能团选自双键、环氧化物、酸酐、羧酸、酯、酰胺、硫醇、醇和胺。

[0018] 所述聚合物 P 得自含有反应性官能团的单元的聚合,所述反应性官能团选自双键、环氧化物、酸酐、羧酸、酯、酰胺、硫醇、醇和胺,特别是双键。

[0019] 所述聚合物 P 特别得自二烯单元的共聚,所述二烯单元优选共轭二烯。

[0020] 优选地,所述聚合物 P 得自共轭二烯单元与芳族单乙烯基烃单元的共聚。

[0021] 所述共轭二烯单元选自每个单体含有 4-8 个碳原子的共轭二烯单元,例如:丁二烯、2-甲基-1,3-丁二烯(异戊二烯)、2,3-二甲基-1,3-丁二烯、1,3-戊二烯和 1,3-己二烯、氯丁二烯、及其混合物,特别是丁二烯。

[0022] 所述芳族单乙烯基烃单元选自苯乙烯、邻甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯、对叔丁基苯乙烯、2,3-二甲基苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、乙烯基萘、乙烯基甲苯、乙烯基二甲苯、及其类似物或混合物,特别是苯乙烯。

[0023] 优选地,所述聚合物 P 的聚合物主链含有双键,特别是源自共轭二烯单元、特别是丁二烯单元的 1-2 加成的悬挂的(pendant)乙烯基双键。

[0024] 优选地,所述聚合物 P 的苯乙烯含量为 5-50 重量%。

[0025] 优选地,所述聚合物 P 的丁二烯含量为 50-95 重量%。

[0026] 优选地,所述聚合物 P 中源自丁二烯的 1-2 加成的悬挂的乙烯基双键单元的含量为 5-50 重量%。

[0027] 根据本发明的一种变体(variant),所述接枝物 G 的通式为 $C_nH_{2n+1}-XH$,其中, X 表示硫原子、氧原子或 NH 基,且 n 表示 18-110 的整数。

[0028] 在另一种实施方式中,所述接枝物 G 的通式为 $C_nH_{2n+1}-(OCH_2CH_2)_m-XH$, 其中, X 表示硫原子、氧原子或 NH 基, n 表示 18-110 的整数, 且 m 表示 1-20 的整数。

[0029] 优选地,所述接枝聚合物 GP 是通过聚合物 P 的至少一个双键与接枝物 G 的反应性官能团之间的反应而制得的,所述双键特别是源自聚合物 P 的共轭二烯单元的 1-2 加成的悬挂的乙烯基双键,所述反应性官能团选自硫醇、醇或胺官能团。

[0030] 优选地,所述接枝聚合物 GP 是通过聚合物 P 的至少一个双键与接枝物 G 的硫醇官能团之间的反应而制得的,所述双键特别是源自聚合物 P 的丁二烯单元的 1-2 加成的悬挂的乙烯基双键,所述硫醇官能团优选末端硫醇。

[0031] 优选地,所述接枝聚合物 GP 是通过聚合物 P 的至少一个双键与通式为 $C_nH_{2n+1}-XH$ 的接枝物 G 之间的反应而制得的,其中, X 表示硫原子、氧原子或 NH 基, 且 n 表示 18-110 的整数,所述双键特别是源自聚合物 P 的丁二烯单元的 1-2 加成的悬挂的乙烯基双键。

[0032] 优选地,所述接枝聚合物 GP 中,平均每个聚合物主链含有至少两个接枝物。

[0033] 优选地,相对于沥青,所述接枝聚合物 GP 的含量为 0.1-30 重量%,优选为 1-10 重量%。

[0034] 所述沥青 / 聚合物组合物还含有至少一种稀释剂 (flux) (稀释剂 (fluxing agent))。

[0035] 所述沥青选自常压蒸馏残余物、真空蒸馏残余物、减粘裂化残余物、吹制残余物 (blown residues)、脱沥青残余物 (de-asphalting residues)、及其混合物和组合。

[0036] 本发明还涉及一种制备所述热致可逆交联的沥青 / 聚合物组合物的方法。研究了两种制备方法。在所谓的“离位”方法 (“ex-situ” process) 中,将所述接枝聚合物 GP 引入所述沥青中。在所谓的“原位”方法 (“in-situ” process) 中,将所述聚合物 P 和所述接枝物 G 引入所述沥青中,在所述沥青中发生接枝反应。

[0037] 优选地,离位制备方法为:

[0038] a) 将沥青引入配备有混合装置的接收容器中,并使所述沥青的温度处于 90-220°C 之间,优选处于 140-180°C 之间,

[0039] b) 相对于所述沥青的质量,引入 0.1-30 质量%、优选 0.1-10 质量%的接枝聚合物 GP,

[0040] c) 搅拌下,将所述组合物在 90-220°C、优选 140-180°C 的温度下加热,直至制得均匀的最终的沥青 / 聚合物组合物。

[0041] 优选地,原位制备方法为:

[0042] a) 将沥青引入配备有混合装置的接收容器中,并使所述沥青的温度处于 90-220°C 之间,优选处于 140-180°C 之间,

[0043] b) 相对于所述沥青的质量,引入 0.1-30 质量%、优选 0.1-10 质量%的聚合物 P 和 0.1-30 质量%、优选 0.1-10 质量%的接枝物 G,

[0044] c) 搅拌下,将所述组合物在 90-220°C、优选 140-180°C 的温度下加热,直至制得均匀的最终的沥青 / 聚合物组合物。

[0045] 最后,本发明涉及本发明的沥青 / 聚合物组合物在生产沥青结合料中的用途,所述沥青结合料能够以无水形式、乳液形式或稀释沥青 (fluxed bitumen) 的形式使用。所述沥青结合料随后能够与集料 (aggregate) 组合成混合物,以便生产表面处治物 (surface

dressings)、热混合物、冷混合物、冷铸混合物 (cold-cast mix)、砂砾乳液 (gravel emulsion)。本发明的沥青 / 聚合物组合物能用于公路应用或工业应用,以便生产面层 (wearing course)、密封膜、膜或浸渍层。

具体实施方式

[0046] 所述沥青 / 聚合物组合物含有接枝聚合物 GP。所述接枝聚合物是指含有聚合物主链以及与该链键合的侧接枝物的聚合物。所述接枝物与所述聚合物的主链直接键合。所述聚合物主链是通过几种单体的聚合而制得的。在聚合物主链聚合后,接着通过化学反应将所述接枝物接枝到所述聚合物主链上。结果是在所述接枝物与聚合物主链之间形成共价键。因此,本发明的接枝聚合物是通过聚合随后接枝所述接枝物而制得的,不是通过使已经含有接枝物的单体聚合而制得的。

[0047] 本发明的接枝聚合物 GP 得自聚合物 P 的至少一个反应性官能团与接枝物 G 的反应性官能团之间的反应。

[0048] 存在于所述聚合物 P 和 / 或所述接枝物 G 上的反应性官能团选自双键、环氧化物、酸酐、羧酸、酯、酰胺、硫醇、醇和胺。

[0049] 具体地,存在于所述聚合物上的反应性官能团选自双键。优选地,存在于所述接枝物 G 上的反应性官能团选自环氧化物、酸酐、羧酸、酯、酰胺、硫醇、醇和胺,优选硫醇、醇和胺,优选硫醇。

[0050] 沿所述聚合物 P 的链设置存在于该聚合物 P 上的反应性官能团,而所述接枝物 G 的反应性官能团优选为末端官能团,即位于该分子的末端。优选地,所述接枝物 G 仅具有一个末端反应性官能团,而所述聚合物 P 具有多个反应性官能团。通过所述接枝物与聚合物的反应性官能团之间的反应,该接枝物通过共价键直接键合到所述聚合物主链上。

[0051] 本发明的聚合物得自含有反应性官能团的单元 (或单体) 的聚合 (均聚、共聚、三元共聚 (terpolymerization) 等),所述反应性官能团选自双键、环氧化物、酸酐、羧酸、酯、酰胺、硫醇、醇和胺,特别是双键。

[0052] 在可用于本发明的聚合物中,可提及的聚合物例如:聚丁二烯、聚异戊二烯、丁基橡胶 (butyl rubber)、聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯、聚氯丁二烯、聚降冰片烯、乙烯和乙酸乙烯酯的共聚物、乙烯和丙烯酸甲酯的共聚物、乙烯和丙烯酸丁酯的共聚物、乙烯和马来酐的共聚物、乙烯和甲基丙烯酸缩水甘油酯的共聚物、乙烯和丙烯酸缩水甘油酯的共聚物、乙烯 / 丙烯 / 二烯 (EPDM) 三元共聚物、丙烯腈 / 丁二烯 / 苯乙烯 (ABS) 三元共聚物、乙烯 / 丙烯酸烷基酯或甲基丙烯酸烷基酯 / 丙烯酸缩水甘油酯或甲基丙烯酸缩水甘油酯三元共聚物 (特别是乙烯 / 丙烯酸甲酯 / 甲基丙烯酸缩水甘油酯三元共聚物) 和乙烯 / 丙烯酸烷基酯或甲基丙烯酸烷基酯 / 马来酐三元共聚物 (特别是乙烯 / 丙烯酸丁酯 / 马来酐三元共聚物)。

[0053] 所述聚合物 P 也可为本申请人的专利 EP 1572807、EP 0837909 和 EP1576058 中所描述的聚合物。

[0054] 优选的聚合物 P 也可为特别是得自二烯单元 (优选共轭二烯) 的聚合的聚合物。因此,所述聚合物由至少一种二烯单元 (或单体) (优选共轭二烯) 制得。在本发明的一种变体中,所述聚合物可以仅得自二烯单元 (优选共轭二烯) 的均聚。在所述聚合物中,沿

聚合物链,存在多个得自二烯单元(优选共轭二烯)的均聚的双键。这样的聚合物例如:聚丁二烯、聚异戊二烯、聚异丁烯、聚氯丁二烯、以及通过异丁烯和异戊二烯共聚物的耦合(concatenation)而获得的丁基橡胶。还存在由二烯单元制得的共聚物或三元共聚物,所述二烯单元例如:丁二烯、异戊二烯、异丁烯、2,3-二甲基-1,3-丁二烯、1,3-戊二烯、1,3-己二烯、氯丁二烯单元。

[0055] 在本发明的另一变体中,所述聚合物还可以得自二烯单元(优选共轭二烯)与含有其他反应性官能团的其他单元的共聚或三元共聚。所述反应性官能团例如选自双键、环氧化物、酸酐、羧酸、酯、酰胺、硫醇、醇和胺,特别是双键。

[0056] 因此,所述聚合物可以由二烯单元(优选共轭二烯单元)以及例如乙酸乙烯酯、丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯、马来酐、甲基丙烯酸缩水甘油酯、丙烯酸缩水甘油酯、降冰片烯单元的单元制得。所述聚合物还可由二烯单元(优选共轭二烯)以及含有双键的单元制得。

[0057] 可以使用例如乙烯/丙烯/二烯(EPDM)三元共聚物、丙烯腈/丁二烯/苯乙烯(ABS)三元共聚物的聚合物。

[0058] 在聚合后,可以将由至少一种二烯单元(或单体)(优选共轭二烯)制得的本发明的聚合物氢化或部分氢化。

[0059] 优选的聚合物P为沿其主链具有双键的聚合物。可提及的例如有如聚丁二烯或聚异戊二烯的均聚物。优选的聚合物还有专门得自共轭二烯单元与芳族单乙烯基烃单元的共聚的聚合物。

[0060] 在所述共轭二烯单元中,可提及的例如有每个单体含有4-8个碳原子的共轭二烯单元,例如:丁二烯、2-甲基-1,3-丁二烯(异戊二烯)、2,3-二甲基-1,3-丁二烯、1,3-戊二烯和1,2-己二烯、氯丁二烯。优选的共轭二烯单元为丁二烯单元。

[0061] 在所述芳族单乙烯基烃单元中,可提及的例如有:苯乙烯、邻甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯、对叔丁基苯乙烯、2,3-二甲基-苯乙烯, α -甲基苯乙烯、乙烯基萘、乙烯基甲苯、乙烯基二甲苯。优选的芳族单乙烯基烃单元为苯乙烯单元。

[0062] 优选的聚合物为得自丁二烯单元与苯乙烯单元的共聚的聚合物。

[0063] 聚合反应后存在于所述聚合物P上的反应性官能团优选为双键。根据共轭二烯单元的聚合类型(1-2加成或1-4加成),聚合物P的反应性双键有两种类型。

[0064] 第一种类型得自所述共轭二烯的1-4加成,而第二种类型得自所述共轭二烯的1-2加成。

[0065] 源自所述共轭二烯的1-2加成的双键为悬挂的乙烯基双键。聚合反应后存在于所述聚合物P上的反应性官能团优选为源自共轭二烯单元的1-2加成的悬挂的乙烯基双键。

[0066] 具体地,聚合反应后存在于所述聚合物P上的反应性官能团为源自丁二烯单元的1-2加成的悬挂的乙烯基双键。

[0067] 优选的聚合物P为苯乙烯和丁二烯系的嵌段共聚物。有利地,所述聚合物P的苯乙烯含量在5-50重量%的范围内,丁二烯含量在50-95重量%的范围内。有利地,所述聚合物P中源自丁二烯的1-2加成的悬挂的乙烯基双键单元的含量处于5-50重量%的范围内。所述聚合物P的重均分子量例如在10,000-600,000道尔顿之间,优选处于30,000-400,000道尔顿之间。

[0068] 所述接枝物G包括具有至少18个碳原子、优选至少22个碳原子、优选至少30个

碳原子的支化的、线型的或饱和的烃链。优选地,所述接枝物的饱和烃链为线型的。所述接枝物的饱和烃链的通式为 C_nH_{2n+1} , 其中, n 表示大于或等于 18 的整数, 优选为 18-110 的整数, 优选为 18-90 的整数, 优选为 18-50 的整数, 优选为 20-40 的整数, 优选为 25-30 的整数。优选地, 所述接枝物 G 的通式为 $C_nH_{2n+1}-XH$, 其中, X 表示硫原子、氧原子或 NH 基, 且 n 表示 18-110 的整数, 优选为 18-90 的整数, 优选为 18-50 的整数, 优选为 20-40 的整数, 优选为 25-30 的整数。

[0069] 当 X 为硫原子时, 所述接枝物 G 的通式为 $C_nH_{2n+1}-SH$, 且 n 为 18-110, 优选为 18-90, 优选为 18-50, 优选为 20-40, 优选为 25-30。

[0070] 当 X 为氧原子时, 所述接枝物 G 的通式为 $C_nH_{2n+1}-OH$, 且 n 为 18-110, 优选为 18-90, 优选为 18-50, 优选为 20-40, 优选为 25-30。

[0071] 当 X 为 NH 基时, 所述接枝物 G 的通式为 $C_nH_{2n+1}-NH_2$, 且 n 为 18-110, 优选为 18-90, 优选为 18-50, 优选为 20-40, 优选为 25-30。

[0072] 优选地, 通式为 $C_nH_{2n+1}-XH$ 的接枝物 G 例如选自以下硫醇: $C_{18}H_{37}-SH$ 、 $C_{40}H_{81}-SH$ 、 $C_{70}H_{141}-SH$ 和 / 或 $C_{90}H_{181}-SH$ 。

[0073] 所述接枝物 G 还可以具有以下通式: $C_nH_{2n+1}-(OCH_2CH_2)_m-XH$, 其中, X 表示硫原子、氧原子或 NH 基, n 表示 18-110 的整数, 且 m 表示 1-20 的整数, 优选地, n 表示 18-90 的整数, 优选为 18-50 的整数, 优选为 20-40 的整数, 优选为 25-30 的整数。

[0074] 优选地, 通式为 $C_nH_{2n+1}-(OCH_2CH_2)_m-XH$ 的接枝物 G 为醇 ($X = O$), 例如选自以下的醇:

[0075] $-CH_3-(CH_2)_{32}-(OCH_2CH_2)_3-OH$,

[0076] $-CH_3-(CH_2)_{49}-(OCH_2CH_2)_4-OH$,

[0077] $-CH_3-(CH_2)_{32}-(OCH_2CH_2)_{11}-OH$,

[0078] $-CH_3-(CH_2)_{49}-(OCH_2CH_2)_{16}-OH$ 。

[0079] 根据本发明的一种优选的实施方式, 所述接枝聚合物 GP 是通过聚合物 P 的至少一个双键与所述接枝物 G 的官能团之间的反应而制得的, 所述双键特别是源自聚合物 P 的共轭二烯的 1-2 加成的悬挂的乙烯基双键, 所述接枝物 G 的官能团选自硫醇、醇或胺官能团。

[0080] 具体地, 所述接枝聚合物 GP 是通过源自聚合物 P 的共轭二烯单元的 1-2 加成的至少一个悬挂的乙烯基双键与接枝物 G 的硫醇官能团 (优选末端硫醇官能团) 之间的反应而制得的。

[0081] 具体地, 所述接枝聚合物 GP 是通过源自聚合物 P 的丁二烯单元的 1-2 加成的至少一个悬挂的乙烯基双键与接枝物 G 的硫醇官能团 (优选末端硫醇官能团) 之间的反应而制得的。

[0082] 更优选地, 所述接枝聚合物 GP 是通过源自聚合物 P 的丁二烯单元的 1-2 加成的至少一个悬挂的乙烯基双键与通式为 $C_nH_{2n+1}-XH$ 的接枝物 G 之间的反应而制得的, 其中, X 表示硫原子、氧原子或 NH 基, 且 n 表示 18-110 的整数, 优选为 18-90 的整数, 优选为 18-50 的整数, 优选为 20-40 的整数, 优选为 25-30 的整数。

[0083] 更优选地, 所述接枝聚合物 GP 是通过源自聚合物 P 的丁二烯单元的 1-2 加成的至少一个悬挂的乙烯基双键与接枝物 G 之间的反应而制得的, 所述接枝物 G 选自以下硫醇: $C_{18}H_{37}-SH$ 、 $C_{40}H_{81}-SH$ 、 $C_{70}H_{141}-SH$ 和 / 或 $C_{90}H_{181}-SH$ 。

[0084] 根据本发明的另一种优选的实施方式,所述接枝聚合物 GP 是通过聚合物 P 的至少一个双键与接枝物 G 的醇官能团之间的反应而制得的,所述双键特别是源自所述聚合物 P 的共轭二烯的 1-2 加成的悬挂的乙烯基双键,所述醇官能团优选末端醇官能团。

[0085] 更优选地,所述接枝聚合物 GP 是通过源自聚合物 P 的丁二烯单元的 1-2 加成的至少一个悬挂的乙烯基双键与通式为 $C_nH_{2n+1}-(OCH_2CH_2)_m-OH$ 的接枝物 G 之间的反应而制得的,其中, n 表示 18-110 的整数,且 m 表示 1-20 的整数,优选地, n 表示 18-90 的整数,优选为 18-50 的整数,优选为 20-40 的整数,优选为 25-30 的整数。

[0086] 更优选地,所述接枝聚合物 GP 是通过源自聚合物 P 的丁二烯单元的 1-2 加成的至少一个悬挂的乙烯基双键与接枝物 G 之间的反应而制得的,所述接枝物 G 选自以下的醇:

[0087] $-CH_3-(CH_2)_{32}-(OCH_2CH_2)_3-OH$,

[0088] $-CH_3-(CH_2)_{49}-(OCH_2CH_2)_4-OH$,

[0089] $-CH_3-(CH_2)_{32}-(OCH_2CH_2)_{11}-OH$,

[0090] $-CH_3-(CH_2)_{49}-(OCH_2CH_2)_{16}-OH$ 。

[0091] 当所述聚合物 P 首先与含有官能团的反应性物质反应,且仅在随后与本发明限定的接枝物 G 反应时,并不超出本发明的范围,所述官能团选自烯、二烯、环氧化物、酸酐、羧酸、酯、羧酸、硫醇、醇和 / 或伯胺。

[0092] 根据本发明,所述聚合物 GP 含有至少一个侧接枝物。平均每个聚合物主链上的接枝物的个数优选大于 2。

[0093] 优选地,所述聚合物 GP 含有 3-55 摩尔%、优选 5-35 摩尔%、更优选 10-20 摩尔%的接枝物 G。优选地,所述聚合物 GP 含有 10-55 质量%、优选 15-35 质量%、更优选 10-20 质量%的接枝物 G。

[0094] 当所述聚合物 GP 为具有高重量含量的源自丁二烯的 1-2 加成的悬挂的乙烯基双键单元的聚合物时(例如,具有 30 质量%的量级(而非 10 质量%的量级)的源自丁二烯的 1-2 加成的悬挂的乙烯基双键单元的聚合物 GP 为具有高重量含量的源自丁二烯的 1-2 加成的悬挂的乙烯基双键单元的聚合物),接枝率更高,且所述聚合物 GP 含有更多的接枝物 G。

[0095] 所述接枝聚合物 GP 内的接枝物可以具有相同的化学结构或具有不同的化学结构。因此,具有不同链长的接枝物可以共存于同一个聚合物主链中。因此,例如,所述接枝聚合物 GP 可以含有至少一个含有 $C_{18}H_{37}$ -侧链的接枝物和至少一个含有 $C_{70}H_{141}$ -侧链的接枝物。

[0096] 不被以下理论所束缚,所述接枝物 G 实现了热致可逆交联。交联是通过接枝物 G(更精确地讲,是通过接枝物 G 的烃链)来组装所述接枝聚合物 GP 而产生的。该组装使得晶区(crystalline area)被限定在所述接枝聚合物 GP 的接枝物 G 之间。所述晶区在低温下是稳定的。当温度升高时,所述晶区熔融,当温度下降时,则重结晶。在低温下,所述接枝物 G 的晶区的相互作用将所述接枝聚合物 GP 的链集合在一起,进而将所述聚合物 GP 交联。当所述接枝物的晶区熔融时,所述接枝聚合物 GP 的链迁移开来,不再交联。

[0097] 因此,当含有本发明的接枝聚合物 GP 的沥青用作添加剂时,制得可逆(更具体地,热致可逆)交联的沥青/聚合物组合物。

[0098] 本发明的沥青/聚合物组合物的热致可逆交联是指由以下现象证明的交联:

[0099] - 在低温下(例如:在工作温度下),共接枝聚合物 GP 的接枝物 G 结合在一起,并

形成交联点。形成的聚合物网络赋予沥青 / 聚合物组合物良好的机械性能,特别是柔韧性和粘结性。

[0100] - 当温度高时,温度升高导致交联点断裂,结果是聚合物链离解。聚合物网络消失,而所述沥青 / 聚合物组合物回归低粘度,并因此具有良好的流动性。

[0101] - 温度的降低使得交联点重新形成。该现象是热致可逆的。

[0102] 本发明的沥青 / 聚合物组合物由至少一种沥青和至少一种接枝聚合物 GP 构成。

[0103] 引入沥青中的接枝聚合物 GP 在先前已经进行了描述。

[0104] 相对于沥青,所述接枝聚合物 GP 占 0.1-30 重量%。根据一种优选的实施方式,相对于沥青,所述接枝聚合物 GP 占 1-10 重量%,优选地,相对于沥青,所述接枝聚合物 GP 占 1-5 重量%。

[0105] 本发明的沥青 / 聚合物组合物可以含有不同来源的沥青。首先可以提及的是天然来源的沥青、包含于天然沥青的沉积物中的沥青、天然沥青或沥青砂。

[0106] 本发明的沥青还可以为源自原油精炼的沥青。所述沥青源自石油的常压蒸馏和 / 或真空蒸馏。上述沥青能任选地被吹制、减粘裂化和 / 或脱沥青。所述沥青可以为硬质或软质沥青。通过精炼方法制得的不同沥青可以互相组合,以便获得最佳的技术折衷。

[0107] 所使用的沥青也可以为通过加入挥发性溶剂、源自石油的稀释剂、碳化学(carbochemical) 稀释剂和 / 或植物来源的稀释剂而稀释的沥青。所使用的稀释剂可以包括与烃馏分(hydrocarbon cut) 相结合的酸、酯或酰胺形式的 C_6-C_{24} 的脂肪酸。

[0108] 本发明涉及一种制备热致可逆交联的沥青 / 聚合物组合物的方法。研究了两种方法:所谓的离位方法和所谓的原位方法。

[0109] 离位方法是指不在沥青内进行将接枝物 G 接枝到聚合物 P 上的接枝,不在所述沥青内制得聚合物 GP 的方法。

[0110] 制得根据所谓的离位方法改性的沥青包括以下基本步骤:

[0111] a) 将沥青引入配备有混合装置的接收容器中,并使所述沥青的温度处于 90-220°C 之间,优选处于 140-180°C 之间,

[0112] b) 相对于所述沥青的质量,引入 0.1-30 质量%、优选 0.1-10 质量%的本发明的接枝聚合物 GP,

[0113] c) 在整个方法中,搅拌下,将组合物在 90-220°C、优选 140-180°C 的温度下加热,直至制得均匀的最终的沥青 / 聚合物组合物。

[0114] 根据所谓的原位方法也可以制得改性沥青,其中,本发明的接枝共聚物 GP 的形成在沥青中进行。所谓的原位方法包括以下基本步骤:

[0115] a) 将沥青引入配备有混合装置的接收容器中,使所述沥青的温度处于 90-220°C 之间,优选处于 140-180°C 之间,

[0116] b) 引入 0.1-30 质量%、优选 0.1-10 质量%的聚合物 P,随后引入 0.1-30 质量%、优选 0.1-10 质量%的接枝物 G。

[0117] 在整个方法中,搅拌下,将组合物在 90-220°C、优选 140-180°C 的温度下加热,直至制得均匀的最终的沥青 / 聚合物组合物。

[0118] 研究了根据本发明制得的沥青 / 聚合物组合物的各种用途,特别是用于制备沥青结合料,该沥青结合料反过来可用于制备含有集料(特别是道路集料)的混合物。本发明

的另一方面为沥青组合物在各种工业应用中的用途,特别是用于制备密封膜、膜或浸渍层。

[0119] 关于公路应用,本发明特别涉及作为道路地基及其路面的建设和维护材料、以及进行所有道路作业材料的沥青混合物。因此,本发明涉及例如:表面处治物、热混合物、冷混合物、冷铸混合物、砂砾乳液、地基(base)、结合料、结合层和面层、以及沥青结合料与具有特定性能的公路集料的其他组合,所述公路集料例如抗车辙层(anti-rutting courses)、排水混合物或浇注式沥青(cast asphalt)(沥青结合料与沙质集料(sand-type aggregate)的混合物)。

[0120] 关于沥青组合物的工业应用,可提及的有生产密封膜、抗噪音膜、绝缘膜、表面涂层、毡瓦(carpet tiles)、浸渍层(impregnation layer)等。

[0121] 实施例

[0122] — 聚合物 GP 的制备

[0123] 由聚合物 P 制备三种本发明的聚合物 GP,该聚合物 P 为具有 25 重量%的苯乙烯和 75 重量%的丁二烯的苯乙烯 / 丁二烯嵌段共聚物。该共聚物的重均分子量 M_w 为 128,000 道尔顿,多分散指数 M_w/M_n 为 1.11,相对于丁二烯单元的集合,源自丁二烯的 1-2 加成的悬挂的乙烯基双键单元的含量为 10 质量%。

[0124] 将 50mL 甲苯和 2g 上述聚合物 P 引入保持为氮气气氛的反应器中。随后将 1.5g 接枝物 G 和 10mg AIBN(偶氮二异丁腈)引入该反应器中;搅拌下,将混合物逐步加热至约 90°C。

[0125] 使用三种接枝物: $C_{18}H_{37}-SH(G_1)$ 、 $C_{40}H_{81}-SH(G_2)$ 、 $C_{70}H_{141}-SH(G_3)$ 。

[0126] 3-4 小时后,将溶液冷却至环境温度,并使用甲醇和丙酮沉淀共聚物 GP。

[0127] 分别由接枝物 G_1 、 G_2 和 G_3 制得接枝聚合物 PG_1 、 PG_2 和 PG_3 。

[0128] — 沥青

[0129] 沥青为针入度等级 (penetration grade) 为 50 1/10mm 的沥青,该沥青的性质符合标准 NF EN 12591 的特性。

[0130] — 本发明的沥青 / 聚合物组合物 C_1 、 C_2 和 C_3

[0131] 由接枝聚合物 PG_1 、 PG_2 和 PG_3 以及上述沥青制备了三种本发明的沥青 / 聚合物组合物 (离位方法)。

[0132] 将 35g 沥青引入保持在 180°C 且配备有机械搅拌系统的反应器中。将沥青于 185°C 下加热并搅拌约 60 分钟。随后加入 1.8g 以上制得的接枝聚合物 PG_1 、 PG_2 或 PG_3 。搅拌下,在 4 小时内形成混合物。

[0133] 分别由接枝聚合物 PG_1 、 PG_2 和 PG_3 制得沥青 / 聚合物组合物 C_1 、 C_2 和 C_3 。

[0134] — 原位制备本发明的聚合物 GP 和沥青 / 聚合物组合物 C_4 、 C_5 和 C_6

[0135] 由原位制备方法再制备三种本发明的沥青 / 聚合物组合物。

[0136] 将 35g 上述沥青引入在 185°C 下加热并搅拌的反应器中。将沥青加热并搅拌约 60 分钟。随后,加入 1.8g 聚合物 P (上述苯乙烯 - 丁二烯二嵌段共聚物,该苯乙烯 - 丁二烯二嵌段共聚物具有 25 重量%的苯乙烯和 75 重量%的丁二烯) 和 1.8g 接枝物 G。

[0137] 使用三种接枝物: $C_{18}H_{37}-SH(G_1)$ 、 $C_{40}H_{81}-SH(G_2)$ 、 $C_{70}H_{141}-SH(G_3)$ 。

[0138] 将混合物搅拌约 4 小时。

[0139] 分别由接枝物 G_1 、 G_2 和 G_3 制得组合物 C_4 、 C_5 和 C_6 。

[0140] 对照的沥青 / 聚合物组合物 T_1

[0141] 如下所示,还制备了不可逆交联的沥青 / 聚合物组合物:

[0142] 将 35g 如上所述的沥青引入反应器中。将沥青在 185℃ 加热并搅拌约 60 分钟。随后加入 1.8g 如上所述的苯乙烯-丁二烯二嵌段共聚物,该苯乙烯-丁二烯二嵌段共聚物具有 25 重量%的苯乙烯和 75 重量%的丁二烯。将混合物在 185℃ 搅拌并加热约 4 小时。随后加入 50mg 硫。将混合物在 185℃ 搅拌并加热 1 小时 30 分钟。

[0143] 下表表示出了本发明的组合物和对照组合物的物理性能。

[0144] 结果

[0145]

	C_1	C_2	C_3	T_1
针入度 (0.1 mm) (1)	52	37	32	43
RBT (°C) (2)	51.8	74.2	83.8	61.6
80°C 下的粘度	35.0	38.2	58.10	59.00
100°C 下的粘度	6.10	5.50	11.40	14.94
120°C 下的粘度	1.60	1.10	2.82	4.27
140°C 下的粘度	0.59	0.41	0.97	1.48
160°C 下的粘度	0.26	0.18	0.42	0.63
180°C 下的粘度	0.14	0.10	0.22	0.37
200°C 下的粘度	0.08	0.05	0.12	0.18
5°C 下的最大伸长率 (%) (3)	701	520	150	697
应力 (daN/cm ²) (3)	1.0	1.3	1.3	1.3

[0146] (1) 根据标准 EN 1426

[0147] (2) 环球温度,根据标准 EN 1427

[0148] (3) 5°C 下的牵引试验,根据标准 NF T 66-038,拉伸速率为 500mm/min。

[0149] 该表的结果表明,本发明的沥青 / 聚合物组合物在 80-200°C 下的粘度始终低于对照组合物 T_1 的粘度。因此,从 80°C 起,本发明的沥青 / 聚合物组合物的粘性就比硫交联的沥青 / 聚合物组合物的粘性低。因此,使用本发明的沥青 / 聚合物组合物,在加工温度下实现了低粘度。

[0150] 此外,注意到,本发明的沥青 / 聚合物组合物的弹性性能依赖于接枝在聚合物上的接枝物的链长。组合物 C_1 和 C_2 获得了最佳的弹性 / 粘度折衷,其中,弹性性能与硫交联的沥青 / 聚合物组合物为同一数量级 (在牵引和应力下, C_1 、 C_2 与 T_1 的最大伸长率相同)。因此,本发明的沥青 / 聚合物组合物 (特别是 C_1 和 C_2) 在工作温度下具有弹性,同时在加工温度下具有降低的粘度。

[0151] 类似地,注意到,本发明的沥青 / 聚合物组合物的环球温度依赖于接枝在聚合物上的接枝物的链长。对于组合物 C_2 和 C_3 ,这些值甚至大于硫交联的对照组合物 T_1 的值。