

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2019-502007
(P2019-502007A)

(43) 公表日 平成31年1月24日(2019.1.24)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8L 53/02 (2006.01)	CO8L 53/02	2D051
CO8L 91/00 (2006.01)	CO8L 91/00	4J002
CO8K 5/13 (2006.01)	CO8K 5/13	
CO8K 5/524 (2006.01)	CO8K 5/524	
CO8K 5/18 (2006.01)	CO8K 5/18	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 33 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2018-534708 (P2018-534708)
 (86) (22) 出願日 平成28年12月27日 (2016.12.27)
 (85) 翻訳文提出日 平成30年8月24日 (2018.8.24)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2016/068710
 (87) 国際公開番号 WO2017/117127
 (87) 国際公開日 平成29年7月6日 (2017.7.6)
 (31) 優先権主張番号 14/984,842
 (32) 優先日 平成27年12月30日 (2015.12.30)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 510145211
 クレイトン・ポリマーズ・ユー・エス・エル・エル・シー
 アメリカ合衆国、テキサス・77084、ヒューストン、パーク・ロウ・16400
 (74) 代理人 110001173
 特許業務法人川口国際特許事務所
 (72) 発明者 プシャルスキ、セバスチャン
 アメリカ合衆国、テキサス・77084、ヒューストン、パーク・ロウ・16400
 (72) 発明者 クラッツ、ロバート・キュー
 アメリカ合衆国、テキサス・77084、ヒューストン、パーク・ロウ・16400

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アスファルト改質及び再生のためのオイルゲル

(57) 【要約】

本発明は、特定のスチレン系ブロックコポリマー、バイオ系油又はバイオ系油ブレンド及び酸化防止剤系からなる、アスファルト再生剤である。バイオ系油又はバイオ系油ブレンドは230 を超える引火点を有し、アスファルト再生剤は、6.8 / 秒の剪断速度での測定時に180 にて2000 cP未滿の最大粘度を有する。本発明の別の実施形態は、RAP及び/又はRAS、アスファルト再生剤並びに架橋剤を含む及び含まないバージョンアスファルトの、舗装組成物である。最後に、本発明は、上述のアスファルト再生剤組成物を製造し、これをRAP及び新しいアスファルトとブレンドする方法を含む。アスファルト再生剤、水及び乳化剤を含むエマルションも記載及び特許請求されている。

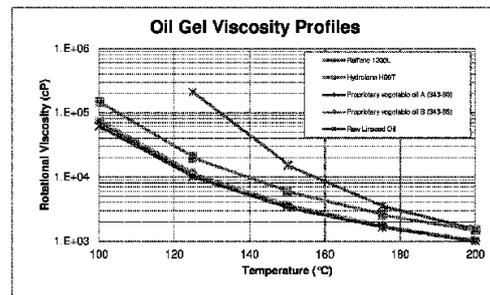


FIG. 1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

アスファルト再生剤であって、
少なくとも 40 重量%のスチレン系ブロックコポリマーを完全に溶解することができる、59～33重量%のバイオ系油

a) スチレンブタジエンジブロック並びに b) スチレンブタジエントリブロック及び/又はマルチアームブロックコポリマーの混合物を含む、40～65重量%のスチレン系ブロックコポリマー、並びに

1～2重量%の酸化防止剤系

を含み、前記バイオ系油又はバイオ系油ブレンドが、230以上の引火点を有し、前記スチレンブタジエンブロックコポリマーが、ジブロック並びにトリブロック及び/又はマルチアームスチレン系ブロックコポリマーの混合物であり、前記ジブロックとトリブロック及び/又はマルチアームブロックとの比が、1:1より大きく、180におけるアスファルト再生剤ゲルの粘度が、6.8/秒の剪断速度で測定した場合に最大2000cPである、アスファルト再生剤。

10

【請求項 2】

前記酸化防止剤系が、一次酸化防止剤と二次酸化防止剤との組合せである、請求項 1 に記載のアスファルト再生剤。

【請求項 3】

前記一次酸化防止剤が、ヒンダードフェノール又はアリールアミンであり、前記二次酸化防止剤が、ホスファイト及び/又はチオ相乗剤である、請求項 2 に記載のアスファルト再生剤。

20

【請求項 4】

前記バイオ系油が、アマニ油又はアマニ油と1種以上の他の油とのブレンドである、請求項 1 に記載のアスファルト再生剤。

【請求項 5】

前記アマニ油が、約6～約9重量%の飽和脂肪酸及び約10～約22重量%の単飽和脂肪酸を有する、請求項 4 に記載のアスファルト再生剤。

【請求項 6】

前記スチレン系ブロックコポリマーが、

(i) 1ブロックのモノアルケニルアレン及び1ブロックの共役ジエンを含むジブロックコポリマーであって、30,000から78,000のピーク分子量及び共役ジエンブロック中の繰り返しモノマー単位の数に基づいて35から80molパーセントのビニル含有率を有する、ジブロックコポリマー、並びに

30

(ii) 少なくとも2ブロックのモノアルケニルアレン及び少なくとも1ブロックの共役ジエンを含むブロックコポリマーであって、該ブロックコポリマーが、前記ジブロックコポリマーのピーク分子量の1.5から3.0倍であるピーク分子量を有する直鎖トリブロックコポリマー、前記ジブロックコポリマーのピーク分子量の1.5から9.0倍であるピーク分子量を有するマルチアーム結合ブロックコポリマー及びこれの混合物からなる群から選択される、ブロックコポリマーを含み、各ブロックコポリマーが、前記共役ジエンブロック中の繰り返しモノマー単位の数に基づいて35から80molパーセントのビニル含有率を有し、前記スチレン系ブロックコポリマーのメルトインデックスが、ASTM D-1238、condition Gによって測定して約20g/10分から約35g/10分(200、5kg荷重下)であり、前記スチレン系ブロックコポリマーにおける(i)と(ii)との比が1:1を超える、請求項 1 に記載のアスファルト再生剤。

40

【請求項 7】

アスファルト再生剤、バージンアスファルト並びにRAP及び/又はRASを含むリサイクルアスファルト舗装組成物であって、前記アスファルト再生剤が、少なくとも40重量%のスチレンブタジエンブロックコポリマーを担持することができるバイオ系油又はバ

50

イオ系油ブレンド、スチレンブタジエンブロックコポリマー及び酸化防止剤系を含み、前記スチレンブタジエンブロックコポリマーが：

(i) 1ブロックのモノアルケニルアレン及び1ブロックの共役ジエンを含むジブロックコポリマーであって、30,000から78,000のピーク分子量及び共役ジエンブロック中の繰り返しモノマー単位の数に基づいて35から80molパーセントのビニル含有率を有する、ジブロックコポリマー、並びに

(i i) 少なくとも2ブロックのモノアルケニルアレン及び少なくとも1ブロックの共役ジエンを含むブロックコポリマーであって、該ブロックコポリマーが、前記ジブロックコポリマーのピーク分子量の1.5から3.0倍であるピーク分子量を有する直鎖トリブロックコポリマー、前記ジブロックコポリマーのピーク分子量の1.5から9.0倍であるピーク分子量を有するマルチアーム結合ブロックコポリマー及びこれの混合物からなる群から選択される、ブロックコポリマーを含み、各ブロックコポリマーが、前記共役ジエンブロック中の繰り返しモノマー単位の数に基づいて35から80molパーセントのビニル含有率を有し、前記スチレンブタジエンブロックコポリマーのメルトインデックスが、ASTM D-1238、condition Gによって測定して約15g/10分から約50g/10分(200、5kg荷重下)であり、及び前記スチレンブタジエンブロックコポリマーにおける(i)と(ii)との比が1:1を超える、リサイクルアスファルト舗装組成物。

10

【請求項8】

前記酸化防止剤系が、一次酸化防止剤及び二次酸化防止剤の組合せである、請求項7に記載のリサイクルアスファルト舗装組成物。

20

【請求項9】

前記バイオ系油が、230以上の引火点を有するアマニ油又はアマニ油ブレンドである、請求項7に記載のリサイクルアスファルト舗装組成物。

【請求項10】

前記アスファルト再生剤が、6.8/秒の剪断速度で測定した場合に180にて2000cPの最大粘度を有する、請求項7に記載のリサイクルアスファルト舗装組成物。

【請求項11】

架橋剤をさらに含む、請求項7に記載のリサイクルアスファルト舗装組成物。

【請求項12】

前記架橋剤が硫黄又は硫黄系である、請求項11に記載のリサイクルアスファルト舗装組成物。

30

【請求項13】

前記アスファルト再生剤が、59～33重量%のバイオ系油又はバイオ系油ブレンド、40～65重量%のスチレンブタジエンジブロック並びにトリブロック及び/又はマルチアームブロックコポリマー、並びに1～2重量%の酸化防止剤系を含む、請求項7に記載のリサイクルアスファルト舗装組成物。

【請求項14】

再生剤を考慮に入れずに、約35～約65重量%のRAP及び/又はRAS並びに65～35重量%のバージニアスファルト(ピッチ及び砂/骨材)を含む、請求項7に記載のリサイクルアスファルト舗装組成物。

40

【請求項15】

約15～約25重量%のアスファルト再生剤が、約75～約85重量%のRAP/RAS/バージニアスファルトとブレンドされている、請求項7に記載のリサイクルアスファルト舗装組成物。

【請求項16】

リサイクルアスファルト舗装組成物を製造する方法であって、

60～35重量%のバイオ系油又はバイオ系油ブレンドであって、230以上の引火点を有し、40重量%のスチレンブタジエンブロックコポリマーを担持することができる、バイオ系油又はバイオ系油ブレンド、40～65重量%のスチレンブタジエンブロック

50

コポリマー並びに酸化防止剤系を均一にブレンドすることによってアスファルト再生剤を調製する工程であって、前記アスファルト再生剤が、180にて6.8/秒の剪断速度で測定した場合に2000cps未満の最大粘度を有し、前記スチレンブタジエンブロックコポリマーが、

(i) 1ブロックのモノアルケニルアレーン及び1ブロックの共役ジエンを含むジブロックコポリマーであって、30,000から78,000のピーク分子量及び共役ジエンブロック中の繰り返しモノマー単位の数に基づいて35から80molパーセントのビニル含有率を有する、ジブロックコポリマー、並びに

(ii) 少なくとも2ブロックのモノアルケニルアレーン及び少なくとも1ブロックの共役ジエンを含むブロックコポリマーであって、該ブロックコポリマーが、前記ジブロックコポリマーのピーク分子量の1.5から3.0倍であるピーク分子量を有する直鎖トリブロックコポリマー、前記ジブロックコポリマーのピーク分子量の1.5から9.0倍であるピーク分子量を有するマルチアーム結合ブロックコポリマー及びこれの混合物からなる群から選択される、ブロックコポリマーを含み、各ブロックコポリマーが、前記共役ジエンブロック中の繰り返しモノマー単位の数に基づいて35から80molパーセントのビニル含有率を有し、前記スチレンブタジエンブロックコポリマーのメルトインデックスが、ASTM D-1238、condition Gによって測定して約15g/10分から約50g/10分(200、5kg荷重下)であり、前記スチレンブタジエンブロックコポリマーにおける(i)と(ii)との比が1:1を超える、工程、並びに

前記アスファルト再生剤を加熱バージンアスファルト及びRAP及び/又はRASとブレンドする工程を含む方法。

【請求項17】

アスファルトの総量に対してそれぞれ、前記RAPが約1～約2重量部の範囲に及び、前記バージンアスファルトが約2～約1重量部の範囲に及び、請求項16に記載の方法。

【請求項18】

前記ブレンドする工程が、約75～約85重量部のRAP/バージンアスファルトとブレンドされた約15～約25重量部のアスファルト再生剤を含有する、請求項16に記載の方法。

【請求項19】

前記ブレンドする工程が、前記アスファルト再生剤を前記バージンアスファルトとブレンドし、次いで前記RAP及び/又はRAS中にブレンドすることを含む、請求項16に記載の方法。

【請求項20】

高温現場回収路面を使用する連続法であって、
老朽化した路面を粉砕する工程、
粉砕した老朽化路面を加熱する工程、
加熱した粉砕老朽化路面をバージン高温混合アスファルト及び請求項1に記載のアスファルト再生剤と混合する工程、並びに

加熱した粉砕老朽化路面をアスファルト再生剤と共に、1回の連続操作で道路に戻す工程を含み、前記アスファルト再生剤が、現場において1回の連続操作の間にその場で加熱した粉砕老朽化路面に混合されるか、粒度を補正するために加熱した粉砕老朽化路面に添加されたバージン高温混合アスファルトによって保持されるか、又はアスファルト再生剤エマルジョンとして直接混合される、方法。

【請求項21】

約50～約75重量%の分散成分、及び
約25～約50重量%の乳化成分
を含むエマルジョンであって、前記分散成分が、約11～約24重量%の請求項1に記載の前記アスファルト乳化剤及び約0.05～約1.0重量%の架橋剤を含有し、残りが

10

20

30

40

50

ビチューメンであり、前記分散成分が100重量%であり、及び前記乳化成分が、乳化剤成分100重量%に対して0.1重量%～約3.0重量%の乳化剤を含み、及び残りが水である、エマルジョン。

【請求項22】

前記エマルジョンをさらなる水で希釈してよい、請求項21に記載のエマルジョン。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、スチレン系ブロックコポリマー、該スチレン系ブロックコポリマーを完全に溶解可能であるバイオ系油又はバイオ系油ブレンド、並びに回収されたアスファルト舗装からのアスファルトバインダの改質及び再生に有用な酸化防止剤系を含むアスファルト再生剤（オイルゲル）である。舗装用途向けのアスファルトは、好ましくは、回収アスファルト舗装材（RAP）及び/又はリサイクルアスファルトシングル（RAS）、バージンアスファルト（ピッチ及び/又は砂/骨材）である。アスファルト再生剤は、回転粘度が非常に低いため、アスファルト再生剤を通常の処理条件にて圧送可能な状態に維持しながら、バージンアスファルト/RAP及び/又はRAS組成物中に通常より多いポリマー添加量を包含できるようにする。アスファルト再生剤は、高ビニルジブロックコポリマーと、高ビニル直鎖トリブロックコポリマー、高ビニルマルチアームブロックコポリマー又はこの混合物のいずれかとを、ジブロックコポリマーの直鎖トリブロックコポリマー、マルチアームブロックコポリマー又はこれの混合物に対する、1:1を超える比率で含有するスチレン系ブロックコポリマーであって、このコポリマーは、少なくとも1ブロックのモノアルケニルアレーン及び少なくとも1ブロックの共役ジエンを含む。アスファルト再生剤はバージンアスファルトと共に使用可能であるが、RAP及び/又はRASと比較して、バージンアスファルト混合物は経済的ではない。

【0002】

本発明の最も広い範囲は、上記スチレン系ブロックコポリマー及び後述するバイオ系油又はバイオ系油ブレンド及び酸化防止剤系からなるアスファルト再生剤である。本発明の別の実施形態は、以下に詳細に記載する架橋剤などの他の任意成分を含む、RAP及び/又はRAS、バージンアスファルト並びにアスファルト再生剤の組成物である。最後に、本発明はまた、バージンアスファルト、RAP及び/又はRAS並びに任意に架橋剤と混合されたアスファルト再生剤を含む舗装組成物の製造方法にも関する。

【背景技術】

【0003】

アスファルト再生剤の別の有用な用途は、舗装用途向けの、シーリング、コーティング及びマイクロサーフェッシングなどのエマルジョン用途向けである。エマルジョン組成物は、上記のアスファルト再生剤並びに水、架橋、及び乳化剤などの他の追加成分を有する。

【0004】

Kluttzらの、Kraton Polymers LLCに譲渡された米国特許第7,728,074号明細書は、高温混合アスファルト舗装用ビチューメンバインダと均一に混合するためのブロックコポリマーを開示している。ブロックコポリマーは、ジブロック及びトリブロックスチレン系ブロックコポリマーとの混合物であり、ジブロックとトリブロックの比は1:1を超える。この特許は参照により本明細書に組み入れられている。

【0005】

先行技術の組成物では、20～30重量%の回収アスファルトを使用することが既知である。これらの組成物は、油を用いてRAP（回収アスファルト舗装材）を再生する。Ponceletらの、Shell Oil Companyに譲渡された米国特許第8,133,316号明細書には、RAPをバージンアスファルト組成物と混合する方法が記載されている。加熱されたRAPは、最大10重量%の鉱物油又はナタネ油若しくはパー

ム油などの植物油、又は動物油と混合される。その後、混合物をバージンアスファルト組成物（アスファルト及び砂利／砂）と混合する。バイオ系油もスチレン系ブロックコポリマーも開示されていない。

【0006】

St. Clairらの、Kraton Polymers LLCに譲渡された米国特許第7,560,503号明細書は、スチレン系ブロックコポリマー1部及び油3～20部のブレンドからなるゲルを開示している。スチレン系ブロックコポリマーは、高ビニルジブロックコポリマーと高ビニルトリブロックコポリマーとの組合せであることができる。

【0007】

Kluttzらの、Kraton Polymers LLCに譲渡された米国特許第9,115,296号明細書は、ピチューメンエマルジョンに関する。スチレン系ブロックコポリマーは、ジブロックとトリブロックスチレン系ブロックコポリマーとの混合物であり、ジブロックとトリブロックの比は1：1を超える。この特許は参照により本明細書に組み入れられている。

【0008】

新しいアスファルトブレンドにおいてSBS（スチレン-ブタジエン-スチレン）を使用することは、高温での永久変形を改善し、中低温での耐クラック性を改善し、脆弱性による耐経時劣化性を改善することが既知である。それにもかかわらず、業界は、長期持続性の舗装材をもたらす、リサイクルアスファルトをポリマー及び油と共に用いるアスファルトペイメントを絶えず求めている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

【特許文献1】米国特許第7,728,074号明細書

【特許文献2】米国特許第8,133,316号明細書

【特許文献3】米国特許第7,560,503号明細書

【特許文献4】米国特許第9,115,296号明細書

【発明の概要】

【0010】

ピチューメン、タール又はピッチとしても既知であるアスファルトは、砂及び／又は骨材の砂利とブレンドされた、粘着性、黒色の高粘度液体形態又は半固体形態の石油（ピッチとして既知である。）である。ピッチは天然鉱床中で発見され得るか、又は石油塔底留分から精製した生成物であってもよい。

【0011】

RAP-回収アスファルト舗装材-は、古い路面から回収され、骨材と経時劣化したバインダ（バインダはピッチ、タール、アスファルトである。）からなる。RAS-回収アスファルト屋根用シングルは、アスファルトを含有する古く老朽化した屋根用シングル、微細な石粒及び一般にガラス繊維からなる3次元ウェブから回収される。

【0012】

アスファルト再生剤は、本明細書に記載するスチレン系ブロックコポリマー、10重量%までのバイオ系油又はバイオ系油のブレンド、好ましくは約5重量%以下、より好ましくは約3重量%未満の、以下で説明する他の油であって、少なくとも40重量%の該スチレン系ブロックコポリマーを完全に溶解する能力を有する油及び酸化防止剤系を含む、ブレンドである。バイオ系油及びバイオ系油ブレンドでは、Flash Point: AASHTO T48-06又はASTM D92-05aによって測定して、230以上の高い引火点温度が好適である。

【0013】

最も広い意味において、本発明は、上記のスチレン系ブロックコポリマー、バイオ系油（又はバイオ系油ブレンド）及び酸化防止剤系からなるとして定義される、アスファルト

10

20

30

40

50

再生剤である。

【0014】

最も広い意味において、本発明の別の実施形態は、アスファルト再生剤、バージンアスファルト（ピッチ及び／又は砂／骨材）、RAP及び／又はRAS並びに任意に架橋剤の、舗装組成物である。

【0015】

さらに、最も広い意味での本発明は、アスファルト再生剤、バージンアスファルト、RAP及び／又はRAS及び任意の架橋剤をブレンドすることを含む、舗装組成物の製造方法である。

【0016】

アスファルト再生剤には、満たさねばならない3つの要件、即ち、1)安全性と環境上の懸念から、油は高い引火点(230以上)を有する必要がある、2)さらなる強度を提供するための、より高濃度のブロックコポリマー(全オイルゲル組成物の40~65重量%)、及び3)圧送可能な状態で維持するための、酸化防止剤系を有する低粘度のアスファルト再生剤(製造時に6.8/秒の剪断速度で測定した場合、180にて最大粘度2000cP)、がある。(再生剤を含まない)舗装組成物は、約35~約75重量%のRAP及び／又はRAS並びに75~35重量%のバージンアスファルト(ピッチ及び／又は砂／骨材)を含有することが好ましい。より好ましくは、RAP及び／又はRASの量は約40~約50重量%であり、バージンアスファルトは約60~約50重量%である(合計は100重量%である。)

【0017】

最後に、本発明は、アスファルト再生剤、ピチューメン、水、架橋剤及び乳化剤を含むアスファルト再生剤エマルションにも関する。スチレン系ブロックコポリマーの量はアスファルト再生剤によって異なるが、一般に、アスファルト再生剤とピチューメンの混合物中に4~9重量%のスチレン系ブロックコポリマーを有することが望ましい。例えば、アスファルト再生剤が40重量%のスチレン系ブロックコポリマーである場合、ピチューメン/再生剤混合物中のアスファルト再生剤の量は約16重量%~約36重量%であり、残りはピチューメンである。ピチューメン/再生剤の混合は、約180~220の温度で約30分~約4時間にわたって行われる。次いで、ポリマーを架橋するために、ピチューメン/アスファルト再生剤100重量%に対して、約0.05~約1.0重量%の架橋剤を添加する。次いで、約50~66重量%の架橋ピチューメン/再生剤を50~34重量%の水/乳化剤で乳化させる。水/乳化剤は約0.2~約3.0重量%の乳化剤を含有する。

【0018】

以下の図面の説明は、本発明をさらに説明するためだけに過ぎない。

【図面の簡単な説明】

【0019】

【図1】図1は、各種のオイルゲルの粘度プロファイルを示す、温度()に対する粘度(センチポアズ)のグラフである。

【図2】図2は、酸化防止剤パッケージあり及びなしの、時間(時)に対する複素粘度の上昇(Pa.s)のグラフである。

【図3】図3は、180での高温保存の10分後及び90分後の、各種の酸化防止剤の各種の量に対する粘着性(ニュートン)のグラフである。

【図4】図4は、アスファルト再生剤あり及びなしの、2種類の代表的な舗装グレードアスファルトの有効温度()を考慮した、AASHTO Superpave(商標)性能グレード判定の効果を示すチャートである。

【図5】図5は、AASHTO T324圧縮高温混合アスファルト(HMA)のハンブルク・ホイール・トラック試験(Hamburg Wheel-Track Testing of Compacted Hot Mix Asphalt(HMA))に準拠した、車輪の通過回数に対してわだち掘れ深さ(ミリメートル)をプロットすることによ

10

20

30

40

50

って、舗装の適合性を示すチャートである。この図は本発明のいずれの特定の例を示すものではないが、リサイクルアスファルト舗装組成物が従来技術よりも改善されていることを示す試験の概念を理解する上で有用である。

【図6】図6は、4種類の組成物に関するハンブルク・ホイール試験の通過数に対する、わだち掘れ深さ（ミリメートル）を示すチャートである。

【図7】図7は、4種類の組成物の50%剛性降下のサイクル数の曲げビームチャートである。

【発明を実施するための形態】

【0020】

本明細書で記載する範囲が各範囲端の数だけでなく、範囲端の数の間の考えられる各数も含むものとするのは、これがまさに範囲の定義であるためである。

10

【0021】

本発明の上記のアスファルト再生剤で使用されるブロックコポリマー組成物は、

(i) 1ブロックのモノアルケニルアレン及び1ブロックの共役ジエンを含むジブロックコポリマーであって、約30,000から約78,000のピーク分子量及び共役ジエンブロック中の繰り返しモノマー単位の数に基づいて約35から約80molパーセントのビニル含有率を有する、ジブロックコポリマー、並びに

(ii) 少なくとも2ブロックのモノアルケニルアレン及び少なくとも1ブロックの共役ジエンを含む1種以上のブロックコポリマーであって、該ブロックコポリマーが、ジブロックコポリマー(i)のピーク分子量の約1.5から約3.0倍であるピーク分子量及び共役ジエンブロック中の繰り返しモノマー単位の数に基づいて約35から80molパーセントのビニル含有率を有する、直鎖トリブロックコポリマー、ジブロックコポリマー(i)のピーク分子量の約1.5から約9.0倍のピーク分子量及び共役ジエンブロック中の繰り返しモノマー単位数に基づいて約35から約80molパーセントのビニル含有率を有する、マルチアーム結合ブロックコポリマー並びにこれの混合物から選択されるブロックコポリマーを含み、iとiiとの比は1:1より大きい。

20

【0022】

ブロックコポリマーの水素添加は当分野で周知であるが、本発明のブロックコポリマーは、実質的に非水素添加形態である。水素添加スチレン系ブロックコポリマーは避けるべきである。

30

【0023】

本発明の好ましい一実施形態では、ジブロックコポリマーは式A-Bのジブロックコポリマーであり、直鎖トリブロックコポリマーは式A-B-Aのトリブロックコポリマーであり、マルチアーム結合ブロックコポリマーは、式(A-B)_nXのマルチアーム結合ブロックコポリマーであって、式中、Aがモノアルケニルアレンブロックであり、Bが共役ジエンブロックであり、nが2から6の整数であり、Xがカップリング剤の残基であるようなマルチアーム結合ブロックコポリマーである。式(A-B)_nXのマルチアーム結合ブロックコポリマーを利用する場合、nは好ましくは2~4の整数であり、2が最も好ましい。

【0024】

モノアルケニルアレンブロックは、ブロックコポリマーの調製での使用で知られているいずれのモノビニル芳香族炭化水素、例えばスチレン、o-メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、-メチルスチレン、ビニルナフタレン、ビニルトルエン及びビニルキシレン又はこれの混合物であってよく、本発明で使用するための最も好ましいモノビニル芳香族炭化水素はスチレンであり、スチレンは、実質的に純粋なモノマーとして、又は小さい割合の他の構造的に関連する(複数の)ビニル芳香族モノマーとの混合物中の主要成分、例えばo-メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、-メチルスチレン、ビニルナフタレン、ビニルトルエン及びビニルキシレンとして、即ち10重量%までの割合で使用される。本発明では、実質的に純粋なスチレンの使用が最も

40

50

好ましい。

【0025】

同様に、共役ジエンブロックは、ブロックコポリマーの調製に使用されることが知られたいずれの共役ジエンであってもよいが、ただし共役ジエンは、4から8個の炭素原子を有する。好ましくは、共役ジエンブロックの調製に使用する共役ジエンは、実質的に純粋なモノマーであるか、又は小さい割合の、10重量%までの構造的に関連する共役ジエン、例えば2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン及び1,3-ヘキサジエンを含有する、ブタジエンモノマー又はイソプレンモノマーである。好ましくは、実質的に純粋なブタジエン又は実質的に純粋なイソプレンが共役ジエンブロックの調製に利用され、実質的に純粋なブタジエンが最も好ましい。共役ジエンブロックはブタジエンとイソプレンのモノマーの混合物も含み得ることに留意されたい。

10

【0026】

本発明のブロックコポリマーに関して本明細書で使用する場合、用語「分子量」は、ポリマー又はコポリマーのブロックのg/molでの真の分子量を示す。本明細書及び特許請求の範囲で示す分子量は、ASTM 3536に従って行われるように、ポリスチレン較正標準を使用してゲル透過クロマトグラフィー(GPC)によって測定することができる。GPCは、ポリマーが分子サイズに従って分離される周知の方法であり、最大分子が最初に溶離する。クロマトグラフは、市販のポリスチレン分子量標準を使用して較正する。このように較正した、GPCを使用して測定したポリマーの分子量は、スチレン換算分子量である。スチレン換算分子量は、ポリマーのスチレン含有率及びジエンセグメントのビニル含有率が既知である場合、真の分子量に換算され得る。使用した検出器は、好ましくは複合紫外線及び屈折率検出器である。本明細書で表す分子量は、真の分子量に換算されたGPCトレースのピークにて測定され、一般に「ピーク分子量」と呼ばれる。

20

【0027】

各モノアルケニルアレンブロックのピーク分子量は、約10,000~約25,000、好ましくは約12,000~約20,000である。別の実施形態において、ピーク分子量は約14,000~約18,000である。

【0028】

本発明で利用される各ジブロックコポリマーは、約30,000~約78,000、好ましくは約48,000~約78,000のピーク分子量を有する。直鎖トリブロックコポリマー及び/又はマルチアーム結合ブロックコポリマー(ii)のピーク分子量は、利用されたジブロックコポリマー(i)のピーク分子量に依存する。より具体的には、トリブロックコポリマー(ii)のピーク分子量は、ジブロックコポリマー(i)のピーク分子量の約1.5~約3.0倍の範囲に及ぶ。好ましくは、ブロックコポリマー(ii)が直鎖トリブロックコポリマーであるこれらの実施形態において、直鎖トリブロックコポリマーのピーク分子量は、ジブロックコポリマー(i)のピーク分子量の約1.8~約2.5倍の範囲に及ぶ。マルチアーム結合ブロックコポリマー(ii)のピーク分子量は、ジブロックコポリマー(i)のピーク分子量の約1.5~約9.0倍の範囲に及ぶ。ブロックコポリマー(ii)がマルチアーム結合ブロックコポリマーであるこれらの実施形態において、ピーク分子量は、好ましくはジブロックコポリマー(i)のピーク分子量の約1.8~約5.0倍の範囲に及ぶ。

30

40

【0029】

用語「ビニル含有率」は、1,3-ブタジエンが1,2付加機構によって重合される場合に生成されるポリマー生成物を説明するために使用されることが認識される。結果は、ポリマー骨格に吊り下がった一置換オレフィン基、即ちビニル基である。イソプレンのアニオン重合の場合、3,4付加機構によるイソプレンの挿入によって、ポリマー骨格に吊り下がったジェミナルジアルキルC=C部分が得られる。イソプレンの3,4付加重合のブロックコポリマーの最終的な特性に対する影響は、ブタジエンの1,2付加による影響と類似している。共役ジエンモノマーとしてのブタジエンの使用についていう場合、ポリマーブロック中の縮合ブタジエン単位の約35から約80molパーセントが1,2付加

50

構造を有することが好ましい。好ましくは、縮合ブタジエン単位の約46～約70molパーセントが1,2付加構造を有するべきであり、さらにより好ましくはブタジエン単位の約50～約65molパーセントが1,2付加構造を有するべきであり、さらにより好ましくは約52～約65molパーセントのブタジエン単位が1,2付加構造を有するべきである。共役ジエンとしてのイソプレンの使用についていう場合、ブロック中の縮合イソプレン単位の約35から80molパーセントが3,4付加構造を有することも好ましい。好ましくは、ブロック中の縮合イソプレン単位の約46～約70molパーセントが3,4付加構造を有し、さらにより好ましくはイソプレン単位の約50～約65molパーセントが3,4付加構造を有するべきであり、さらにより好ましくは約52～約65molパーセントのブタジエン単位が1,2付加構造を有するべきである。

10

【0030】

ブロックコポリマーのモノアルケニルアレン含有率（本発明の場合、個々のジブロックコポリマー、直鎖トリブロックコポリマー又はマルチアーム結合ブロックコポリマーに関して）は好適には、全ブロックコポリマーに対して約10から約55重量%である。好ましくは、ポリマーのモノアルケニルアレンの含有率は、コポリマーの総重量に基づいて約15から約45重量%、より好ましくは約22から約37重量%、最も好ましくは約25から約35重量%である。

【0031】

本発明のスチレン系ブロックコポリマー組成物は、15g/10分を超えるメルトフローレート又はメルトインデックスを有する。これらの実施形態で利用されるブロックコポリマーの目的のために、「メルトインデックス」という用語は、200、荷重5kgの条件Gの下でのASTM D 1238による、ポリマーのメルトフローの尺度である。これは、10分間でオリフィスを通するポリマー溶融物のグラム単位で表される。大まかには、本発明のブロックコポリマー組成物は、15グラム/10分を超えるメルトインデックスを有する。好ましくは、メルトインデックスは、15超～約50グラム/10分、より好ましくは約16～約35グラム/10分の範囲である。

20

【0032】

上記のように、本発明で利用されるブロックコポリマー組成物は、ジブロックコポリマーと直鎖トリブロックコポリマー、マルチアーム結合ブロックコポリマー又はこれの混合物のいずれかとの混合物を含み得る。好ましくは、ジブロックコポリマーとマルチアーム結合ブロックコポリマーとの組合せが使用される。ブロックコポリマー組成物が、ジブロックコポリマーと直鎖トリブロックコポリマー、マルチアーム結合ブロックコポリマー又はこれの混合物のいずれかとの混合物を含む場合、ジブロックコポリマーの直鎖トリブロックコポリマー、マルチアーム結合ブロックコポリマー又はこれの混合物との比は、約1:1より大きく、好ましくは約3:2以上である。特に好ましい実施形態において、ジブロックコポリマーと直鎖トリブロックコポリマー、マルチアーム結合ブロックコポリマー又はこれの混合物との比は、約3:2～約10:1であり、最も好ましい比は約4:1～約7:3である。言い換えれば、本発明の最も広い意味において、ブロックコポリマー組成物がジブロックコポリマー及び直鎖トリブロックコポリマー、マルチアーム結合ブロックコポリマー又はこれの混合物のいずれかを含む場合、直鎖トリブロックコポリマー、マルチアーム結合ブロックコポリマー又はこれの混合物は、ジブロックコポリマーの量よりも少ない量で常に存在する（例えば直鎖トリブロックコポリマー、マルチアーム結合ブロックコポリマー又はこれの混合物は、ブロックコポリマー組成物中に最大49.9重量%、好ましくは最大40重量%の量で存在する。）。

30

40

【0033】

本発明のなおさらなる実施形態において、目的は、ジブロックコポリマーと直鎖トリブロックコポリマー、マルチアーム結合ブロックコポリマー又はこれの混合物との比が3:2以上であり、各コポリマーのビニル含有率が、コポリマーの共役ジエンブロック中の繰返しモノマー単位の数に対して約35molパーセントから約80molパーセントであり、ジブロック及び直鎖トリブロックコポリマー、マルチアーム結合ブロックコポリマ

50

ー又はこれの混合物のピーク分子量が、ジブロックコポリマー及び他のブロックコポリマーの加重平均分子量が100,000未満となるようなものである、ポリマーを製造することである。ジブロックコポリマー(A-B)とマルチアーム結合ブロックコポリマー((A-B)2X)を含有し、ジブロックコポリマーとマルチアーム結合ブロックコポリマーとの比が3:2である組成物を例にとる。ジブロックのピーク分子量が55,000である場合、マルチアーム結合ブロックコポリマーのピーク分子量は110,000となる。したがって、ブロックコポリマー組成物は、60%ジブロックコポリマー及び40%マルチアーム結合ブロックコポリマーを含む。したがって、55,000×0.60は33,000に等しく、110,000×0.40は44,000に等しい。33,000と44,000の和によって、ブロックコポリマー組成物の加重平均分子量が得られる。この特定の例において、加重平均分子量は77,000であり、100,000未満である。

10

20

30

40

50

【0034】

本明細書を通じて使用される用語「ジブロックコポリマー」は、適用されたブロックコポリマー組成物中に最終的に存在する遊離ジブロックの割合を示す。ブロックコポリマー組成物が完全逐次重合によって調製される場合、物質検出可能な量の未反応成分が生じないことが認識される。この状況において、最終的に所望されるジブロックの量を調整して、本発明に必要なジブロックの量を達成することができる。したがって、本発明において、ブロックコポリマー組成物がジブロックコポリマーを完全逐次重合によって生成された直鎖トリブロックコポリマーと組合せて含む場合、ブロックコポリマーの調製の最終工程で添加されるモノアルケニルアレンの量を調整して、トリブロックコポリマーの全量を制限することができるか、又は別の方法では、十分量のジブロックコポリマーを完全重合直鎖トリブロックコポリマーに添加して必要な比を達成することができる。

【0035】

ブロックコポリマーが、後に多価カップリング剤を用いてカップリングされる中間リングジブロックコポリマーの初期調製によって調製される場合、初期ジブロック含有率は、カップリング効率によって決定される。通常、大半のブロックコポリマーの調製において、80重量%~97重量%の範囲のカップリング効率が望ましい。このことは、非カップリングジブロック及び/又は未反応成分がそれぞれ20~3重量%を構成することを意味する。非カップリングジブロックが、最大の重量%を占めるため、触れたくない重大な問題であるが、以下では、この成分が少量の未反応成分を有し得ても、この成分を単に非カップリングジブロックと呼ぶ。

【0036】

本発明において、50%までのカップリング効率を有するポリマーを利用することが可能である。好ましくは、またさらに低いカップリング度(カップリング効率40%以下)がある。本発明の目的のために、「カップリング効率」という語句は、カップリングポリマーの分子数と非カップリングポリマーの分子数との和で割った、カップリングされたジブロックコポリマーの分子数を示す。例えば、カップリング効率が80重量%である場合、ポリマーは20重量%のジブロックコポリマー及び任意の未反応成分、例えばモノマー又はポリマーを含有する。このことは当業者に周知である。

【0037】

本発明で利用されるブロックコポリマー組成物は、任意に再開始と組合せた、周知の完全逐次重合法、並びにこれの全体が参照により本明細書に組み入れられている、例えば米国特許第3,231,635号明細書、米国特許第3,251,905号明細書、米国特許第3,390,207号明細書、米国特許第3,598,887号明細書、米国特許第4,219,627号明細書、欧州特許出願公開第0413294号明細書、欧州特許第0387671号明細書、欧州特許出願公開第0636654号明細書及び国際公開第94/22931号パンフレットに記載されているような、カップリング法によって製造することができる。

【0038】

したがって、ブロックポリマーは、例えば少なくとも2個のジブロックポリマー分子を共にカップリングすることによって調製され得る。カップリング剤は、当分野で既知の任意の二官能性又は多官能性カップリング剤、例えばジプロモエタン、ジエチルアジペート、ジビニルベンゼン、ジメチルジクロロシラン、メチルジクロロシラン、シリコンテトラクロリド及びアルコキシシラン（米国特許第3,244,664号明細書、米国特許第3,692,874号明細書、米国特許第4,076,915号明細書、米国特許第5,075,377号明細書、米国特許第5,272,214号明細書及び米国特許第5,681,895号明細書）、ポリエポキシド、ポリイソシアネート、ポリイミン、ポリアルデヒド、ポリケトン、ポリアンヒドリド、ポリエステル、ポリハライド（米国特許第3,281,383号明細書）、ジエステル（米国特許第3,594,452号明細書）、メトキシシラン（米国特許第3,880,954号明細書）、ジビニルベンゼン（米国特許第3,985,830号明細書）、1,3,5-ベンゼントリカルボン酸トリクロリド（米国特許第4,104,332号明細書）、グリシドキシトリメトキシシラン（米国特許第4,185,042号明細書及びオキシジプロピルビス（トリメトキシシラン）（米国特許第4,379,891号明細書）であり得る。

【0039】

一般に、本発明に有用なポリマーは、好適な溶媒中で約-150～約300の範囲内の温度にて、好ましくは約0～約100の範囲内の温度にて、1種又は複数のモノマーを有機アルカリ金属化合物と接触させることによって調製され得る。特に有効な重合開始剤は、一般式R₁Liを有する有機リチウム化合物であり、式中、Rは1～20個の炭素原子を有する脂肪族、脂環式、アルキル置換脂環式、芳香族又はアルキル置換芳香族炭化水素基であり、この中で第2級ブチルが好ましい。好適な溶媒としては、ポリマーの溶液重合に有用なものが挙げられ、脂肪族、脂環式、アルキル置換脂環式、芳香族及びアルキル置換芳香族炭化水素、エーテル及びこれの混合物が挙げられる。したがって、好適な溶媒としては、ブタン、ペンタン、ヘキサン及びヘプタンなどの脂肪族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサン及びシクロヘプタンなどの脂環式炭化水素、メチルシクロヘキサン及びメチルシクロヘプタンなどのアルキル置換脂環式炭化水素、ベンゼンなどの芳香族炭化水素並びにトルエン及びキシレンなどのアルキル置換炭化水素、並びにテトラヒドロフラン、ジエチルエーテル及びジ-n-ブチルエーテルなどのエーテル類が挙げられる。好ましい溶媒は、シクロペンタン又はシクロヘキサンである。

【0040】

共役ジエン部分のビニル含有率を向上させる技術は周知であり、エーテル、アミン及び他のルイス塩基などの極性化合物、より詳細にはグリコールのジアルキルエーテルからなる群から選択されるもの使用を含み得る。最も好ましい改質剤は、同一又は異なる末端のアルコキシ基を含有するエチレングリコールのジアルキルエーテル、及び任意でエチレン基上にアルキル置換基を有する、モノグリム、ジグリム、ジエトキシエタン、1,2-ジエトキシプロパン、1-エトキシ-2,2-tert-ジエトキシプロパンであり、そのうち1,2-ジエトキシプロパンなどから選択される。

【0041】

アスファルト再生剤は、スチレン系ブロックポリマー、上記のスチレン系ブロックポリマーの全てを担持する（完全に溶解させる）バイオ系油又は油ブレンドのブレンドを含み（少なくとも40重量%のスチレン系ブロックポリマー、約1～2重量%の酸化防止剤及び残りのバイオオイル）、下記の粘度要件及び引火点要件を満たす。バイオ系油は、例えばアマニ油、オリーブ油、ピーナッツ油、コーン油、パーム油又はキャノーラ油又は大豆油又はトール油である。好ましい油はアマニ油（さもなければフラックスシード油としても既知）又はアマニ油ブレンドであり、アマニ油ブレンドは、少なくとも約90重量%のアマニ油、より好ましくは95重量%のアマニ油及び約5～約10重量%までの他の（複数の）油である。明確にするために、アマニ油は、50重量%以上の前記オメガ3脂肪酸を、それぞれ約10～約20重量%のオメガ6脂肪酸及びオメガ9脂肪酸と共に有する。アマニ油は、約6～約9重量%の飽和脂肪酸、約10～約22重量%のモノ飽和脂

10

20

30

40

50

脂肪酸、約68～約89重量%の多価不飽和脂肪酸を含有すると理解され、ここで約56～約71重量%はオメガ3脂肪酸であり、約12～約18重量%はオメガ6脂肪酸であり、約10～約22重量%はオメガ9脂肪酸である。アマニ油の引火点は300～320の範囲に及ぶ。アマニ油と、1種以上の他のバイオ系油、例えばオリーブ油、ピーナッツ油、コーン油、パーム油又はキャノーラ油又は大豆油又はトール油とのブレンドは、本発明の範囲内にあり、このオイルのブレンドが230以上の引火点を有し、アスファルト再生剤が、ASTM D4402又はASHTO T 316によって測定して、6.8/秒の剪断速度(製造時)で測定した場合、180にて2000cPの最大粘度を有し、スチレン系ブロックコポリマーと相溶性であり、アスファルト再生剤中の油が、100重量%の再生剤に対して少なくとも約40重量%のスチレン系ブロックコポリマーを完全に溶解させる限り、本発明の範囲内である。再生剤の主な機能の1つは、RAPに由来する高度に酸化された脆弱なアスファルトを軟化させることである。再生剤自体が過度に粘性になる場合、再生剤の添加は目的が無効となる。いくつかのバイオ系油は、単独では、40～65重量%の上記のスチレン系ブロックコポリマーを担持することはできない。例えば、トウモロコシ油及び大豆油は、他のバイオ系油が用いられない場合、40重量%の上記ポリマーブレンドを担持することができない。しかし、例えば、アマニ油を混合物として使用することが好適である。

10

【0042】

酸化防止剤が検討されない場合、アスファルト再生剤は、通例、少なくとも40～約65重量%のスチレン系ブロックコポリマー及び60～約35重量%の油の範囲内にある。酸化防止剤の量はわずかに約1～2重量%であるため、アスファルト再生剤の総組成を考慮しても、これらのパーセンテージはわずかに変わるだけである。

20

【0043】

酸化防止剤系は、酸化速度を低下させるために、油とスチレン系ブロックコポリマーの混合中又は後に添加され得る。酸化防止剤系は、再生剤の特性をできる限り最初に近い状態に保つ。酸化防止剤系はまた、オイルゲルが過剰に重合するのを防止し、オイルゲルが高温で製造及び貯蔵できるようにする。酸化防止剤は、全てのアスファルト再生剤成分の全重量に対して約0.1重量%～約5重量%、好ましくは0.3～2重量%、より好ましくは1～2重量%の量で存在する。一次酸化防止剤、二次酸化防止剤及び炭素ラジカル捕捉剤は、一般に本発明において望ましい成分であるが、炭素ラジカル捕捉剤は必須ではない。大半の酸化防止剤が一次及び二次酸化防止剤のカテゴリに含まれ、異なる化学構造のために異なる機能を有する。一次酸化防止剤は通例、ヒンダードフェノール又はアリールアミンである。一次酸化防止剤は、アルコキシ基及びペルオキシ基を捕捉する。スチレン系ブロックコポリマーと相溶性である多くの一次酸化防止剤は、本発明の組成物中に包含され得る。BASFから商品名イルガノックスで販売されている一次酸化防止剤、例えば1010、1076及び1330、Albemarle Co.のエタノックス330並びにVanderbilt Chemicals LLCのパノックス1001及び1081が好適であり得る。ブチル化ヒドロキシルエン($C_{15}H_{24}O$)も許容される一級酸化防止剤である。これはEastman Chemical Co.又はCayman Chemical Co.から商品名テノックスとして市販されている。これらの一次酸化防止剤は、0.3～1.5重量%、好ましくは0.5～1重量%で用いられる。

30

40

【0044】

二次酸化防止剤も、一次酸化防止剤と共に使用され得る。二次酸化防止剤は、通例、ホスファイト及びチオ相乗剤である。二次酸化防止剤は、熱及び酸素に暴露されたポリマーの自動酸化サイクル中に発生するヒドロペルオキシドを捕捉する。商品名イルガフォスで販売されている各種の組成物が好適であり得て、同じくBASFによって製造されている。イルガフォス168などが本発明に好適である。これらの二次酸化防止剤は、0.5～2.5重量%、好ましくは0.5～2重量%で用いられる。

【0045】

炭素ラジカル捕捉剤は、第3のカテゴリの酸化防止剤であると見なされる。さらにで、

50

炭素ラジカル捕捉剤、例えば住友化学製の商品名スミライザーを使用してよい。

【0046】

バージンアスファルト（ピッチ及び／又は砂／骨材）に対するRAP及び／又はRASは、少なくとも1重量部のRAP/RAS及び2重量部のバージンアスファルト、好ましくは1重量部のバージンアスファルトに対して1重量部のRAP/RAS、さらには2.5重量部のRAP/RASに対して1重量部のバージンアスファルトである。

【0047】

RAPは粉碎及びふるい分けされて、適切な舗装粒度とされる。通例、RAPは粉碎及びふるい分けされて、AASHTO高温混合アスファルト（HMA）粒度要件（AASHTO hot mix asphalt（HMA）gradation requirements）を満たす最終混合粒度が提供される。

10

【0048】

バージンアスファルトは、ピチューメン及び骨材（粗骨材、細骨材、フィラー骨材）の混合物である。舗装組成物の場合、一般に、制定された仕様に従う混合物である。各成分の量は、供給業者及び場所、舗装組成物が供される交通量及び温度範囲並びに舗装層の厚さによって異なる。一般に、バージンアスファルトは、約4～約7重量%のピチューメン及び約96～約93重量%の骨材を含む。

【0049】

一般に、舗装組成物の骨材寸法は、公称骨材寸法によって変わる粗骨材の詳細な範囲について記載した、AASHTO M 43 - 05（2013）「Sizes of Aggregate for Road and Bridge Construction」及びピチューメン舗装材料用の細骨材を扱う、AASHTO M 29 - 12「Fine Aggregate for Bituminous Paving Mixtures」に詳述されている仕様に従う。さらに、AASHTO M 17 - 11（2015）「Mineral Filler for Bituminous Paving Mixtures」は、ピチューメン舗装混合物に使用するための別個の成分として添加される鉱物フィラーについて詳説している。

20

【0050】

これに限定されるわけではないが、リサイクルアスファルトシングル（RAS）、架橋剤、樹脂、安定剤、フィラー（タルク、炭酸カルシウム及びカーボンブラックなど）、ポリリン酸、難燃剤並びに粉碎タイヤゴムを含む他の任意の成分が、本発明の方法の間に添加され得る。このような任意の成分の添加量は、全ての成分、即ちアスファルト再生剤、バージンアスファルト、RAP及び／又はRAS及び他の任意の成分の総重量に対して0～約10重量%の範囲に及びことができる。

30

【0051】

組成物をRAPとブレンドする前に、アスファルト再生剤（スチレン系ブロックコポリマー、油及び酸化防止剤系）並びにバージンピチューメンを「硬化する」又は「架橋する」目的で、幅広い添加剤が使用されてきた。これらの添加物には、既知の硫黄架橋剤及び硫黄含有架橋剤が含まれる。硫黄は、ポリマー-ピチューメンの結合及び硬化工程を強化及び促進するために、ポリマー改質ピチューメン（アスファルト）に添加されることが長く知られている。例えば米国特許第4,145,322号明細書及び米国特許第4,242,246号明細書を参照されたい。硫黄自体は比較的安全であるが、硫黄、アスファルト再生剤及びバージンアスファルトの反応は、極めて危険な硫化水素（ H_2S ）を発生する。架橋剤が任意の成分として添加される場合、架橋剤はバージンアスファルト及び再生剤の総重量の0.005～2.0重量%、好ましくは0.05～0.15重量%に及びことができ、この間、成分（アスファルト再生剤及びバージンアスファルト）を共に約180分で約3～4時間にわたって攪拌する。硫黄は、他の架橋剤と比較して豊富に入手可能で比較的安価であるため、好ましい好適な架橋剤である。

40

【0052】

環境及び安全性の観点から、舗装組成物の硬化を補助する硫黄及び硫黄含有架橋剤を除

50

去したいという、ある要望が存在する。架橋の別の手法は、熱を長時間使用して、アスファルト再生剤中のポリマー及び油並びにバージンアスファルトを架橋することである。例えば、アスファルト再生剤とバージンアスファルトを共に約200で約10～30時間にわたって攪拌しても、バージンアスファルト及びアスファルト再生剤が架橋される。この方法は硫黄架橋剤を含まないが、アスファルト再生剤中のスチレン系ブロックコポリマーを劣化させ得る、より長い時間及びより高い温度を要する。

【0053】

再生アスファルトは一般に、地方自治体（又はこれの下請業者）が舗道の不良部分を粉碎して、新しいアスファルト又はRAP及び/若しくはRASと新しいバージンアスファルトの混合物を敷設する際に得られる、局所的生成物である。RAP/RASの組成は、地方自治体によって異なり、ピチューメンの由来（例えばタールピット由来又は石油塔底留分由来）、及び最初に用いた砂又は骨材砂利の種類によって変わる。しかし、いずれの種類もRAP/RASも本発明での使用に好適である。

10

【0054】

回収アスファルトシングル(RAS)は、一般に、スクラップ製造材料を廃棄するシングル製造業者又は古い屋根から得られた局所的生成物である。RASは、通例、硬質酸化ピッチ、ガラス繊維マット及び細骨材からなる。少量のRAS、例えばRAS/RAPの全重量の約10重量%、より好ましくはRAS/RAPの約5重量%以下が好適である。

【0055】

本発明の好適な生成物を製造するのに必要なアスファルト再生剤の量は、RAPの耐用年数及びRAPがその寿命中に暴露された温度などの条件によって変わる。太陽からの紫外線及び温度暴露によるRAPの酸化により、RAPは脆弱となり、ひび割れを生じやすい。RAP材料は、材料を迅速に及び均一に加熱するために、水分をほとんど含有しないべきである。RAP材料は、通例、組成物のバージン骨材/アスファルト部分からの熱伝達を介してバッチ式又は連続式生産において、間接的に加熱される。RAP、バージンアスファルト及び再生剤を含有する最終組成物は、適正な舗装に十分な温度、通例約150～約175に達するべきである。

20

【0056】

通常、RAPは、アスファルト再生剤でリサイクルされる前に、粉碎及びふるい分けされる。アスファルト再生剤は、ふるい分けられたRAPを再活性化させ、十分にブレンドされた均一で安定した生成物を与える。

30

【0057】

本発明の舗装組成物を調製する際には、スチレン系ブロックコポリマー、アマニ油又はアマニ油混合物及び酸化防止剤系をブレンドすることによってアスファルト再生剤を調製する。アスファルト再生剤を最初に製造し、油、スチレン系ブロックコポリマー及び酸化防止剤系を加熱バージンアスファルトに添加することによってその場で生成しないことが重要である。次いで、約15～約25重量%のアスファルト再生剤を約75～約85重量%のバージンピッチとブレンドする。通例、アスファルト再生剤の導入前、バージンアスファルトは約160～約190、より好ましくは180～200である。バージンアスファルトは加熱タンク内にあり、アスファルト再生剤は加熱タンクに導入され、よく混合される。この混合物の組成が実質的に均一になると、硫黄若しくは硫黄化合物の添加によって、又は温度を上昇させて約200で10～30時間にわたって攪拌することによって、混合物が架橋される。混合物を架橋させた後、これをバージン骨材及びRAPと混合する。次いで、舗装製造で一般に既知であるように、路面上に広げ、圧縮する。

40

【0058】

本発明はまた、1回の連続操作で、路面が粉碎、加熱され、バージン高温混合アスファルト、アスファルト再生剤と混合され、道路上に戻される、路面の高温現場再生も含む。次いで、混合物は道路上に配置された直後に圧縮される。アスファルト再生剤は、現場での連続操作の間にその場でリサイクル混合物に添加することができ、リサイクルミックスに添加して粒度を修正するためのバージン高温混合アスファルトによって保持されるか、

50

又は再生エマルションによって保持されることができる。

【0059】

本発明はまた、他の既知のビチューメンエマルションと比較して、貯蔵安定性の程度が向上したビチューメンエマルションを提供する。本発明のビチューメンエマルションは、フォグシール、再生剤シール、スクラブシール、プライムコート、タックコート、チップシール、スラリーシール、マイクロサーフェッシングを含む各種の道路及び舗装用途において、及びセントラルプラント再生又は現場再生（常温現場再生、常温セントラルプラント再生、フルデプス再生、及び高温現場再生）を含む、多種多様の道路及び舗装用途において特に有用である。本発明に関して、好ましくは、ビチューメンエマルションは、道路、ドライブウェイ、駐車場及び他のアスファルト舗装面を封止及び補修するための舗装表面処理剤として、並びにリサイクル用途において使用される。本明細書を通じて使用されるように、「ビチューメンエマルション」という語句は、ビチューメン分散液も含むものとする。

10

【0060】

本発明のビチューメンエマルションは、いずれの天然型ビチューメンであっても、石油由来であってもよいビチューメン成分を含む。さらに、クラッキング工程及びコールタールによって得られた石油ピッチは、ビチューメン成分並びに種々のビチューメン材料のブレンドとして使用することができる。適切な成分の例としては、蒸留又は「ストレートビチューメン」、沈降ビチューメン（例えばプロバンビチューメン）、ブローンビチューメン（例えば触媒ブローンビチューメン）、マルチグレード及びこれの混合物が含まれるが、これに限定されない。他の好適なビチューメン成分としては、これらのビチューメンの1種以上と、石油抽出物、例えば芳香族抽出物、留出物若しくは残留物などの増量剤（フラックス）との、又は油との混合物が挙げられるが、これに限定されない。好適なビチューメン成分（「ストレートビチューメン」又は「フラックスビチューメン」のいずれか）は、25にて約25～約400単位の範囲の針入度を有する。したがって、約60～約70単位の針入度の、非常に硬質のビチューメンが使用され得るが、一般に、約110～約250単位の針入度を有するストレート又は蒸留ビチューメンの使用が最も便利となる。

20

【0061】

本発明のエマルションに使用される水は、他の種類の水の中の鉱物がエマルション系と不利に反応する可能性があるため、好ましくは脱塩水である。

30

【0062】

ビチューメン、水及びポリマーに加えて、1種以上の乳化剤系が本発明のエマルションに添加される。本明細書で使用される「乳化剤系」という語句は、1種以上の乳化剤単独、鉱酸と組合せた1種以上の乳化剤、又は塩基と組合せた1種以上の乳化剤を含有する系を含む。所望のエマルションの種類（カチオン性、アニオン性又は非イオン性）に応じて、乳化剤は：(a)カチオン性エマルションでは、脂肪族アミンの塩、アミドアミン及びイミダゾリン（又はカチオン性エマルションについて記載された2種以上のファミリーのメンバを含む混合物若しくはカチオン性エマルションについて記載された各ファミリー内の2種以上の乳化剤の混合物）から選択され、Redicote (R) E9 (Akzo Nobelから市販)及びDinoram S（フランスの）Cecaから市販)などのアミドアミンが最も好ましく、並びに(b)アニオン性エマルションでは、脂肪酸の塩、ロジン酸、リグニンスルホネート、ベントナイト及び粘土（又はアニオン性エマルションについて記載された2種以上のファミリーのメンバを含む混合物若しくはアニオン性エマルションについて記載された各ファミリー内の2種以上の乳化剤の混合物）から選択され、オレイン酸が最も好ましい。カチオン性エマルションの場合、アミドアミンが利用されるときには、アミドアミンは鉱酸、例えば塩酸、硝酸、リン酸又は硫酸と混合して反応させて、水溶性とする必要がある。さらに、アニオン性エマルションの場合、水溶性とするために、通例、水酸化ナトリウムなどの塩基が使用される。

40

【0063】

50

本発明のビチューメンエマルションは、連続工程でコロイドミル又は高剪断ミキサーを使用することなどにより、ビチューメンエマルション製造のための当分野で公知の方法のいずれかを用いて製造することができる。本発明のエマルションは、ビチューメン成分を1種以上の乳化剤系を含有する乳化剤溶液と混合することによって調製することができる。ビチューメン成分は、ビチューメンを本発明のブロックコポリマー組成物とブレンドすることによって調製される。最終エマルションがうまく得られるかどうかは、本発明のビチューメン成分の調製に利用されるタンク（又は容器）の種類に依存しない。したがって、ビチューメン組成物の調製に利用される、いずれの既知のタンク又は容器も、攪拌（かきまぜ）手段及び加熱能力を有するならば、使用することができる。本発明の範囲内で使用される場合、「攪拌タンク」という語句は、攪拌（かきまぜ）手段及び加熱手段を有する、そのようなタンク及び容器を示す。好適な攪拌又はかきまぜには、垂直インペラ、サイドアームインペラ及びポンプ周り循環（pump around circulation）が含まれるが、これに限定されない。この工程を実施することに関して、ビチューメン成分は、通例攪拌タンクに入れられ、所望の温度まで徐々に加熱される。本発明の場合、ビチューメンは、通例、約145～約220、好ましくは約165～約185の温度まで加熱される。ビチューメン成分は、通例、この加熱段階の間に攪拌される又はかきまぜられる。空気の存在は本発明の方法にとって有害ではないが（即ち、空気と接触する混合物の表面を生じる開放容器の使用）、（空気硬化又はブローンビチューメンの場合におけるような）空気の意図的な導入は本発明の方法には不要であり、このような添加はビチューメン成分の硬化を最も生じやすいため、実際には阻止される。

10

20

【0064】

ビチューメン成分が所望の温度に達したら、均一な混合物を形成するために、アスファルト再生剤を添加し、同時にビチューメン/再生剤混合物を攪拌する。ビチューメン/再生剤の混合は、約180～220の温度で約30分～約4時間にわたって行われる。次いで、ポリマーを架橋するために、ビチューメン/アスファルト再生剤100重量%に対して、約0.05～約1.0重量%の架橋剤を添加する。約50～72重量%の架橋ビチューメン/再生剤を50～28重量%の水/乳化剤で乳化させる。水/乳化剤は、約0.1～約3重量%の乳化剤を含有する。

【0065】

乳化剤溶液は、1種以上の乳化系成分（カチオン性エマルションの場合は乳化剤及び鉱酸、アニオン性エマルションの場合は乳化剤及び塩基）を水に添加して、混合物を加熱して溶解させるだけで調製することができる。ビチューメン架橋再生剤成分及び乳化剤/水溶液が調製されたら、例えば、個別に、しかし同時にコロイドミルに供給することによって、これらを共に混合する。ビチューメン成分及び乳化剤溶液の温度は、エマルション中のビチューメンのグレード及びパーセンテージ、乳化剤の種類などに応じて変わる。一般に、添加時のビチューメン成分の温度は約120～約160、好ましくは約135～約150、さらにより好ましくは約145であるが、高レベルのポリマーが使用される場合、わずかにより高い温度を使用することが望ましい場合がある。混合物への添加時の乳化剤/水溶液の温度は、通例、約30～約60、好ましくは約45～約50である。2つの相（ビチューメン/架橋再生剤成分及び乳化剤/水溶液）は、例えばコロイドミル内で共に混合され、ミル内では強い剪断力を受けて、ビチューメンが小形小球に破碎される。次いで、個々の小球を、小滴の表面に（アニオン性又はカチオン性乳化剤の場合には）電荷を与える乳化剤でコーティングすると、得られた静電気力により小球の合体が防止される。アスファルト再生剤エマルションは、この粘度特性のために多くの用途を有するが、フォグシールなどのある用途には、スプレー可能な液体組成物が必要である。これらの用途では、通例、1:1のアスファルト再生剤エマルション-水混合物のように、水でエマルションを希釈する。本発明は、水でさらに希釈することもできる。さらに、本発明のアスファルト再生剤エマルションを、最初により大量の水を用いて製造することができる。

30

40

【0066】

50

一般に、本発明のビチューメンエマルションは、約50重量%～約75重量%、好ましくは55重量%～70重量%の分散相、即ち（架橋剤などの任意の他の添加剤を加えた）再生剤を加えたビチューメン並びに50～25重量%、好ましくは30～45重量%の水及び水相、即ち乳化剤系及び任意の他の添加剤を加えた水を含む（水相を加えた分散相の100%の全量に対する前記量）。上述のように、フォグシール用途を対象として含むために、例えば本明細書に記載されている量を超えて、水相の量を2倍にすることができる。

【0067】

エマルションの分散相は、一般に約88重量%～約75重量%、好ましくは約83重量%～約77重量%のビチューメン、約11重量%～約24重量%、好ましくは約16重量%～約22重量%のアスファルト再生剤及び約0.05～約1重量%の架橋剤、好ましくは約0.4～約0.6重量%の架橋剤を含む。

10

【0068】

エマルションの水又は水相は、約0.1重量%～3重量%、好ましくは約0.2重量%～約2.5重量%の上で定義した1種以上の乳化剤系、約0.35重量%～約0.6重量%、好ましくは約0.45重量%～約0.55重量%の鉱酸又は塩基、及び残りの水（約96.4重量%～約99.5重量%の水、乳化剤系、鉱酸又は塩基及び水の100%の全量に対する前記量）を含む。

【0069】

架橋ポリマー/ビチューメン組成物を製造するために使用される硫黄供与体架橋剤は、元素硫黄、ヒドロカルビルポリスルフィド、硫黄供与体加硫促進剤又はこれらの生成物の相互の混合物及び/若しくはこれらの生成物と硫黄供与体ではない加硫促進剤との混合物からなる群から選択される生成物から構成することができる。特に、硫黄供与体カップリング剤は、0%～100%の、1種以上の硫黄供与体加硫促進剤からなる成分CA及び100%～0%の、硫黄元素及びヒドロカルビルポリスルフィドから選択される1種以上の加硫剤からなる成分CBを含む、生成物M、並びに硫黄供与体ではない1種以上の加硫促進剤からなる成分CC及び生成物Mを、0.01～1、好ましくは0.05～0.5の範囲に及び成分CCの生成物Mに対する重量比で含む、生成物Nから選択される。

20

【0070】

カップリング剤の一部又は全部を構成するために用いることができる元素硫黄は、有利には華型の硫黄であり、好ましくは斜方晶型の結晶で、アルファ硫黄の名で知られる硫黄である。

30

【0071】

カップリング剤が硫黄供与体加硫促進剤を含む場合、硫黄供与体加硫促進剤は特にチウラムポリスルフィドから選択することができる。このような加硫促進剤の例は、化合物：ジペンタメチレンチウラムジスルフィド、ジペンタメチレンチウラムテトラスルフィド、ジペンタメチレンチウラムヘキサスルフィド、テトラブチルチウラムジスルフィド、テトラエチルチウラムジスルフィド及びテトラメチルチウラムジスルフィドである。

【0072】

上記のスチレン系ブロックコポリマーの重量の0.05重量%～20重量%、好ましくは0.1重量%～10重量%に相当する遊離硫黄の量は、硫黄カップリング剤によって架橋されたポリマー/ビチューメン組成物の調製に使用される。

40

【実施例】

【0073】

[実施例1]

粘度プロファイル

図1は、60重量%の各種の油及び40重量%の本明細書に記載したスチレン系ブロックコポリマーから生成した相溶性オイルゲル配合物の粘度プロファイルを表す。配合物は、約1時間の期間にわたって180にて低剪断モードで調製した。

【0074】

50

石油系油

Hydrolene油及びRaffene油は、どちらも石油に由来する。Raffeneオイルゲルは、温度に対する感受性がHydroleneオイルゲルよりも高いことが示されている。この結果は、Raffeneがナフテン系油であり、Hydroleneがパラフィン系油であることから予想された。ナフテン系油は粘度指数が低いため、温度変化に対してより感受性が高くなっている。これらは本発明に適した油ではない。

【0075】

バイオ系油

オイルゲル配合物をコーン油、ダイズ油、生アマニ油及び2種の独自の植物油を用いて試みた。本明細書に記載する40重量%のスチレン系ブロックコポリマーを、各種のバイオ系油(60重量%)に完全に溶解させるように試みた。

10

【0076】

生アマニ油と2種の独自の植物油のみが、40%のポリマー添加量のスチレン系ブロックコポリマーとの均質で相溶性の配合物を生成した油であった。コーン油及び大豆油はどちらも40%にて非相溶性であった。コーン油はまた、20%のポリマー添加量で試験を行い、非相溶性配合物を生じた。

【0077】

図1は、試験した各種のアスファルト再生剤(オイルゲル)を示す、温度()に対する粘度(センチポアズ)のグラフである。

【0078】

20

[実施例2]

油中の40重量%のスチレン系ブロックコポリマーは、好適な粘度及び容易な調製に基づく最適な濃度であることが確認されている。これは最小量である。

【0079】

オイルゲルは、ポリマーを高温(約180)で油にブレンドすることによって調製される。さらにオイルゲルは、この液体状態で出荷され得る及び/又はアスファルト中に導入され得るが、このためには材料を高温で保持する必要がある。したがって、長期間にわたって液体形態で維持される場合のオイルゲルの挙動を知っておくことが必要である。

【0080】

生アマニ油などのバイオ系油が相当量の不飽和炭素二重結合を含むことは周知である。バイオ系油を長期間にわたって高温に暴露すると、油の固化及び後続の重合が起こる。

30

【0081】

バイオ系油の重合は、オイルゲルの熱貯蔵安定性の負の効果をも有する。以下の例は、高温貯蔵オイルゲルの回転粘度に対する酸化防止剤パッケージの正の効果を示す。

【0082】

酸化防止剤パッケージの導入

(酸化防止剤を含まないアスファルト組成物を有する)表1を、酸化防止剤を含有する表2の組成物と比較した。両方の組成物の同じスチレン系ブロックコポリマーは、本明細書に記載されたものであった。オイルゲル中のポリマー又は油の酸化を遅らせるために、2種類の酸化防止剤を、それぞれ2重量%の油アマニ油に代えて、オイルゲルの総重量の1%ずつ導入した(表2参照)

40

・イルガフオス168

・エタノックス330。

【0083】

ポリマーをアマニ油に180 で2時間にわたって低剪断ブレンドすることにより、ブレンドを調製した。

【0084】

【表 1】

表 1

(酸化防止剤パッケージなし)	重量%
ADM アマニ油	60%
スチレン系ブロックコポリマー	40%
イルガフオス 168	0%
エタノックス 330	0%
合計	100 重量%

10

【 0 0 8 5 】

【表 2】

表 2

(酸化防止剤パッケージ)	重量%
ADM アマニ油	58%
スチレン系ブロックコポリマー	40%
イルガフオス 168	1%
エタノックス 330	1%
合計	100 重量%

20

30

【 0 0 8 6 】

オイルゲルのレオロジーに対する、オイルゲルを高温で維持する効果

表 1 と表 2 のブレンドは 2 時間後に完全に均質であった。この時点で、ブレンドをさらに 180 にて 13 時間ブレンドした。図 2 を参照されたい。選択した時間に、ブレンドをサンプリングして、複素粘度変化を測定した。

【 0 0 8 7 】

得られたデータは、酸化防止剤パッケージによって複素粘度の蓄積がうまく遅延され、したがって溶融形態の材料の寿命が延長されたことを示している。

40

【 0 0 8 8 】

酸化防止剤パッケージによって、複素粘度のクリープが減速されたことに加えて、オイルゲルの黄変が防止された。

【 0 0 8 9 】

続いて、オイルゲル酸化防止剤パッケージを最適化した。酸化防止剤パッケージの効果は、高温貯蔵オイルゲルサンプルの表面上の重合を遅延させる能力によって定量化できることが見出された。オイルゲル用のエージング容器として、小形の缶蓋を使用した。各蓋には、異なる酸化防止剤パッケージを含有する 1 種のオイルゲル約 4 グラムを充填した。各オイルゲルには 3 種類のサンプルがあった。次に、表面上に皮膜が生成する期間を把握

50

するために、これらのサンプルを 180 の高温オーブン内に 10、40 及び 60 分間配置した。

【0090】

40 分間のエージング後に、全てのサンプル上で皮膜の蓄積が目視できた。サンプル 409 - 64 は、最大の皮膜の蓄積及び最大の変色を特徴とし、409 - 62 及び 409 - 63 が続いた。このパターンを、60 分間調整したサンプルで反復した。皮膜形成の量は、触覚で感知される粘着性の消失と強く関連していることが明らかとなった。

【0091】

次いでプロブタックテスター PT - 1000 を使用して、各種のエージング時間にて皮膜形成の粘着性を測定した。

【0092】

さらなる酸化防止剤パッケージの最適化によって、試料に対する粘着性の保持に、したがってエージングの遅延に最も効果的であるような、一次及び二次酸化防止剤の以下の組合せを得た。図 3 を参照されたい。粘着性値が高いほど、様々な調整時間にてエージングを遅延させるパッケージがより効果的であった。試験に基づいて、最も有効な一次酸化防止剤は、エタノックス 330、パノックス 1081 及びイルガノックス 1010 であった。最も有効な二次酸化防止剤はイルガフォス 168 であった。

【0093】

[実施例 3]

ビチューメン中へのオイルゲルの導入

続いて、酸化防止剤パッケージを有するオイルゲルを PG64 - 22 ビチューメンにブレンドして、本明細書に記載の 7.5% スチレン系ブロックコポリマーとのブレンドを得た。オイルゲルは、総ブレンド重量で 18.75% 添加した。下記の表 3 を参照のこと。オイルゲルの立方体 (約 1.5 インチ × 1.5 インチ × 1.5 インチ) は、180 にて溶解するのに約 10 分を要した。次いで、ポリマーを 180 にて 4 時間にわたって 0.1% 硫黄を用いて硬化させた。

【0094】

表 3 は、硫黄を除くブレンド中の成分の内訳を示す。

【0095】

【表 3】

表 3

実施例 2	パーセンテージ(%)
PG64-22	81.25%
スチレン系ブロックコポリマー	7.50%
油	10.87%
酸化防止剤パッケージ	0.37%
合計	100%

【0096】

ビチューメン改質のレオロジー的影響

オイルゲル改質 PG64 - 22 は、図 4 に示す、以下のようなグレードとされた (以下、オイルゲル改質 PG64 - 22 を PG64 - 40 と呼ぶことに留意されたい。) :

PG64 - 22 の実際のグレード : PG64 . 9 - 24 . 7

PG64-40(343-111)の実際のグレード: PG68.6-42.5
 高温グレードは、指数データフィットを用いて推定し、低温PGグレードは、m値制限して、線形データフィットを用いて推定した。

【0097】

評価したオイルゲルによって、

- ・この製造及び後続のバインダ改質を可能にするために十分に安定であること
- ・PG64-22系バインダの低温PGグレードを3グレード下げること
- ・高温PGグレードを保持し、わずかに向上させること
- ・異常な物理的な硬化作用は起こさないこと

が示された。

10

【0098】

[実施例4]

アスファルト再生剤の適合性を判定するために、3種類の試験、即ち: 1) 50 で実施したハンブルク・ホイール・トラッキング試験、2) 25 及び15 で実施した曲げ疲労試験並びに3) マイナス18 で実施した円板コンパクトテンション試験を用いて、これの利点を証明した。これらの試験に合格した組成物は、高温及び低温ペイメント条件にて特性のバランスをとるようになる。

【0099】

AASHTO T 324 圧縮高温混合アスファルト(HMA)のハンブルク・ホイール・トラッキング試験

20

ドイツで開発されたハンブルク・ホイール・トラッキング・デバイス(HWTD)を使用して、わだち掘れ性と剥離可能性を評価することができる。図5を参照されたい。HWTDは、装填された鋼鉄製ホイールをHMAサンプル上で直接前後に追跡する。試験は、(SGC圧縮サンプルを使用するように試験を変更することができるが)通例、線形混練圧縮機を用いて7%の気泡まで圧縮した、10.2 x 12.6 x 1.6インチ(260 x 320 x 40 mm)のスラブで実施する。最も一般的には、幅1.85インチ(47 mm)のホイールは、158ポンド(705 N)の荷重を使用して、浸水(水中)サンプルを20,000サイクル(又は20 mmの変形が発生するまで)追跡する。図6を参照されたい。わだち掘れ深さは、サンプル上で一連の線形可変差動トランスLVDTを用いて連続的に測定する。

30

【0100】

AASHTO T 321: 反復曲げ屈曲に供した圧縮高温混合アスファルト(HMA)の疲労寿命の決定(Determining the Fatigue Life of Compacted Hot-Mix Asphalt(HMA) Subjected to Repeated Flexural Bending)

小形HMAビーム(15 x 2 x 2.5インチ(380 x 50 x 63 mm))を作製し、4点負荷装置に配置して、ビームに繰り返し負荷を加えた。試験は、一定の歪みレベル又は一定の応力レベルで実施できる。試験時間は、試験で選択した歪みレベルによって変わる。高ひずみ(400~800マイクロひずみ)は、数時間で完了し得る。低ひずみ試験(200~400マイクロひずみ)では、数日かかる可能性がある。より低いひずみレベル(50~100マイクロひずみ)でさえ、1ヵ月超かかる可能性がある。通例、8~10個のサンプルを使用して任意のミックスの結果を得る。したがって、所与の混合物の分析を可能にするのに十分な疲労データを得るには、数日から数週間かかり得る。ビームを試験温度(通例68°F(20°C))にて2時間調整する。初期の剛性が50%以下に低下する前におよそ10,000回の負荷サイクルを与える歪みレベルを選択する。ビームの剛性が50%低下したら、試験を終了すべきである。図7を参照されたい。

40

【0101】

円板コンパクトテンション試験

円板形状コンパクトテンション試験(Disk Shaped Compact Tension Test)(DCT)は、イリノイ大学(University of I

50

Illinois)で開発された。この試験は、アスファルト - 骨材混合物の破壊エネルギー (Gf) を求める。試験形状は、引張時に負荷を加えた片側切欠きを有する円形試験片である。破壊エネルギーは、アスファルトコンクリートの破壊耐性を説明するためのパラメータとして利用することができ、高いGf値がより望ましい。DC T試験片は、150mmのジャイレトリー締固めサンプル又はフィールドコアから作製できる。サンプルの作製には、ソーイング及びコアリング操作が含まれる。最初に、水冷式石工用ソーを使用して、50mm幅の試験片の平坦な円形の面を生成する。次いで、マーキングテンプレートを使用して、穿孔される1インチの載荷穴の位置を示し、水冷式穿孔装置を使用して載荷穴を作る。次に、石工用テーブルソーを使用して、最終的な2つのカット、即ち、CMODゲージを配置しやすくする平坦面及び真の破壊力学に基づく試験の必要な特徴である、切欠きを作る。この形状は、4.75 ~ 19mmの公称最大骨材寸法を有するアスファルト混合物について良好な結果をもたらすことが判明している。DC T試験は、1mm/分の速度にて、ひび割れ肩口開口変位 (CMOD) 制御モードで行う。この迅速な載荷速度は、本質的に試験中の混合物のクリープ挙動を除去する。通例、約5分間の試験時間の後、1 ~ 6mmのCMOD移動の範囲で試験片が完全に破壊される。破壊エネルギーは、本質的に負荷対CMOD曲線下の面積であり、高いGfは熱分解に対する耐性がより大きいことを示す。

10

【0102】

[実施例 5]

次の特性を有するアスファルト再生剤組成物であるVirgin/RAPを調製した：AASHTO高温混合アスファルト (HMA) 粒度要件を満たす最終混合粒度を有する骨材。ある道路タイプにはいくつかの基準がある。例えば、州間道路の基準は、交通量の少ない道路の基準とは異なる。この例では、骨材粒度を表4に示す。

20

【0103】

【表4】

表4

ふるい サイズ (mm)	通過% 重量に よる
19	100
12.5	94
9.5	86
4.75	62
2.36	35
1.18	25.5
0.6	17.5
0.3	10.9
0.15	7.2
0.075	4

30

40

【0104】

組成物は、およそ6重量%のバージンアスファルト及びRAPアスファルト並びに約9

50

4重量%の骨材を含有していた。代表的な基準は、PG52-34(対照)を有する組成物向けであり、本発明の好ましい組成物は、PG64-40(64 ~ - 40 で機能するようにグレード付けされていることを意味する。)である。一部の州の基準ではRAPの量を100%で計算し、他の州ではRAPの量を70%で計算する。これはバージニアスファルト及びRAPアスファルトの50-50混合物が組成物の5重量%であり、RAPアスファルトを100%又は70%のいずれかで見なすことを意味する。もちろんバージニアスファルトは常に100%と見なす。したがって、RAPアスファルトが100%となる場合、これは組成物の2.5重量%であり、バージニアスファルトは組成物の2.5重量%であり、骨材は95重量%である。RAPアスファルトを70%と見なすと、実際には2.5重量%の0.7倍、即ち1.75重量%と見なされるため、バージニアスファルトは組成物の5重量%、即ち3.25重量%を得るためにこの差を補う必要がある。したがって、PG52-34(対照)及びPG64-40の両方を100%及び70%で試験した。

10

【0105】

ハンブルク・ホイール試験の結果を図6に示す。認められ得るように、PG64-40は100%及び70%の両方において、約2mm以下の優れた平均わだち掘れ深さを有した。試験は、両方のPGグレードの十分範囲内である50の温度で実施した。優れた結果は、PG64-40グレードにのみ存在していたアスファルト再生剤組成物に由来している。

【0106】

曲げビーム試験では、上記と同じPG52-34及びPG64-40組成物を使用した。両方の組成物を25及び15で試験した。結果を表5~7に示し、表5及び6は25のデータを含み、表7は15のデータを含む。

20

【0107】

【表 5】

表 5

64-40 100%						
試験片番号	50%までのサイクル回数	AASHTO	R2	ASTM	R2	気泡
1	780,760	1,424,918	0.48	575,232	0.67	8.69
2	98,700	230,129	0.24	149,364	0.30	8.71
3	175,720	288,126	0.62	173,184	0.82	7.36
平均	351,727	647,724	0.45	299,260	0.59	

10

64-40 70%						
試験片番号	50%までのサイクル回数	AASHTO	R2	ASTM	R2	気泡
1	792,520	1,583,573	0.36	805,571	0.66	6.57
2	878,040	1,375,753	0.52	762,707	0.83	5.81
3	622,320	958,888	0.63	809,262	0.87	5.86
4	858,260		0.35	349,732	0.77	5.43
平均	787,785	1,306,071	0.47	681,818	0.78	

20

【 0 1 0 8 】

30

【表 6】

表 6

52-34 100%						
試験片番号	50%までのサイクル回数	AASHTO	R2	ASTM	R2	気泡
1	284,160	377,838	0.73	743,644	0.68	8.23
2	475,580	671,466	0.54	363,291	0.71	7.17
平均	379,870	524,652	0.63	553,467	0.69	

10

52-34 70%						
試験片番号	50%までのサイクル回数	AASHTO	R2	ASTM	R2	気泡
1	185,950	319,629	0.74	431,543	0.76	5.22
2	236,090	414,964	0.63	225,281	0.83	6.11
3	391,290	433,445	0.70	584,652	0.68	4.98
平均	271,110	389,346	0.69	413,825	0.76	

20

【 0 1 0 9 】

【表 7】

表 7

64-40 100%						
試験片番号	50%までのサイクル回数	AASHTO	R2	ASTM	R2	気泡
1	108,840	140,142	0.78	92,580	0.94	8.26
2	225,790	279,252	0.81	218,824	0.95	7.37
3	110,960	150,863	0.70	76,239	0.89	8.4
4	224,060	289,746	0.68	133,746	0.89	8.02
平均	167,413	215,000	0.74	130,348	0.92	

10

52-34 100%						
試験片番号	50%までのサイクル回数	AASHTO	R2	ASTM	R2	気泡
1	44,810	53,093	0.90	41,977	0.94	8.11
2	78,030	93,714	0.88	65,365	0.95	7.38
3	72,040	85,396	0.90	73,864	0.99	8.6
平均	64,960	77,401	0.89	60,402	0.96	

20

【 0 1 1 0 】

円板コンパクトテンション試験（ - 1 8 で試験 ） については、データを表 8 に示す。
 P G 6 4 - 4 0 グレードが P G 5 2 - 3 4 対照より優れていたことに留意されたい。対照
 及び P G 6 4 - 4 0 グレードの両方において、7 0 % の数値は 1 0 0 % の数値を超えて最
 良の結果をもたらした。

30

【 0 1 1 1 】

【表 8】

表 8

ID	64-40 100%		64-40 70%		52-34 100%		52-34 70%	
	気泡	エネルギー	気泡	エネルギー	気泡	エネルギー	気泡	エネルギー
I 1-1	8.08	721.84	7.86	792.72	7.96	624.58	6.99	634.43
I 1-2	7.38	866.09	7.54	708.52	7.98	494.30	7.80	568.79
I 2-1	7.12	707.53	7.86	703.44	7.76	440.80		
I 2-2	7.34	746.34	7.29	561.35	8.17	595.86		
II 1-1	8.08	547.78	7.86	706.45	8.17	489.74	7.37	562.20
II 1-2	7.89	650.97	7.28	624.70	8.35	498.49	7.46	437.65
II 2-1	7.84	462.08	7.93	795.74	8.70	465.11	7.50	658.33
II 2-2	7.81	533.42	7.60	737.19	8.12	470.38	7.57	733.31
平均	7.69	654.51	7.65	703.76	8.15	509.91	7.45	599.12

10

20

【 0 1 1 2 】

要約すると、ハンブルク・ホイール試験及び円板コンパクトテンション試験の両方の試験片によって、両方の PG 64 - 40 グレードが対照よりも優れ、PG 64 - 40 の全体の 70% の数値が特性の最良のバランスを与えたことが示されている。表 9 を参照のこと。

30

【 0 1 1 3 】

【表 9】

表 9

試料	ハンブルク	DCT
64-40 100%	0.51	654.51
64-40 70%	2.29	703.76
52-34 100%	6.45	509.91
52-34 70%	20	599.12

40

【 0 1 1 4 】

[実施例 6]

50

以下の表10は、81.25%のPG58-28+18.75%の再生剤の組合せの粘度データを示す。このような組合せは7.5%のポリマーを含有し、低粘度により、業界標準のビチューメン乳化法を用いて容易に乳化することができる。

【0115】

【表10】

表10

粘度 [cP]	トルク %	剪断速度 [1/秒]	温度 [°C]
80	1.2	7.0	200
100	1.5	7.0	190
131	2.0	7.0	180
173	2.6	7.0	170
239	3.6	7.0	160
365	5.5	7.0	150
518	7.8	7.0	140
848	12.8	7.0	130
1534	23.1	7.0	120
2997	45.1	7.0	110
6797	102.4	7.0	100

10

20

30

【0116】

このため、本発明により、上述した目的、意図及び利点を完全に満足する、RAPと共に使用するオイルゲル再生剤を製造するための組成物及び再生剤を含むRAP組成物が提供されていることが明らかである。さらに、ビチューメン、架橋剤、水及び乳化剤を含有するアスファルト再生剤エマルションも本発明の一部である。本発明は、具体的な実施形態と併せて記載されているが、上述の説明に照らして多くの改変、修正及び変形が当業者に明らかとなる。したがって、本発明は、添付の特許請求の範囲の精神及び広い範囲に含まれるこのような改変、修正及び変動は全て、含まれることを企図する。

【 図 1 】

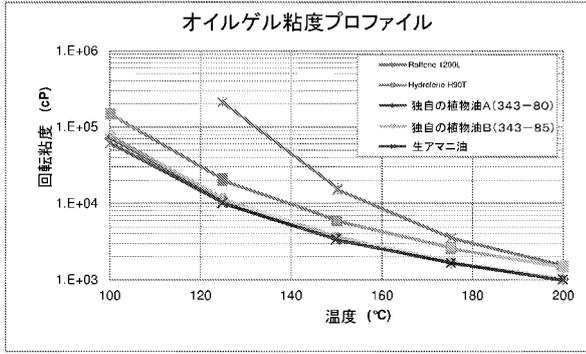


FIG. 1

【 図 2 】

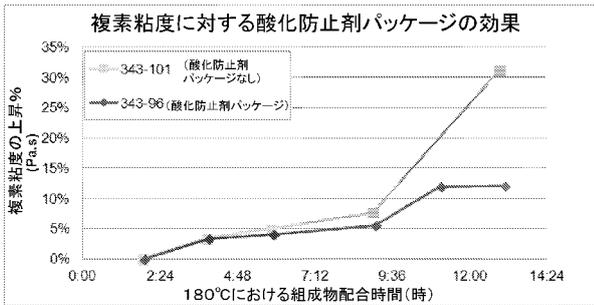


FIG. 2

【 図 3 】

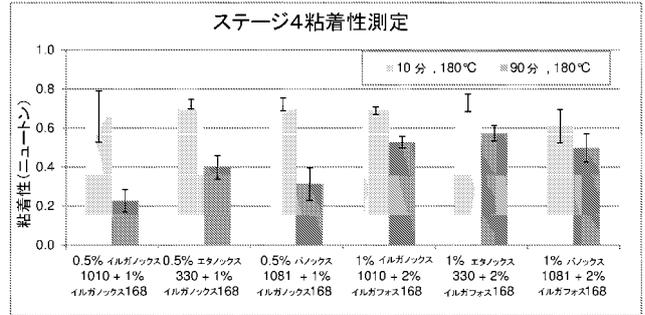


FIG. 3

【 図 4 】

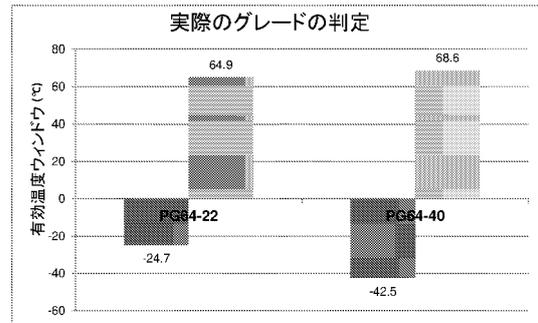


FIG. 4

【 図 5 】

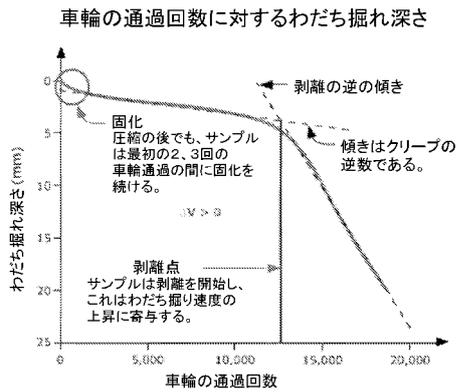


FIG. 5

【 図 6 】

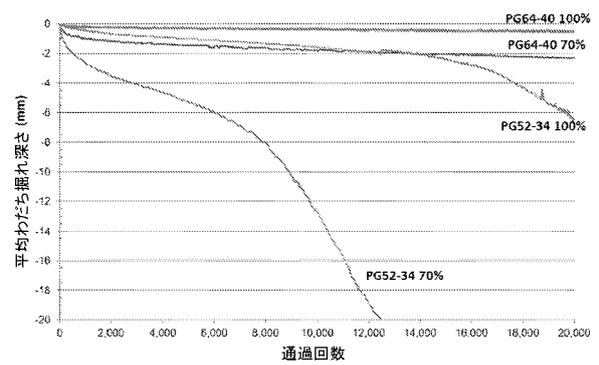


FIG. 6

【 図 7 】

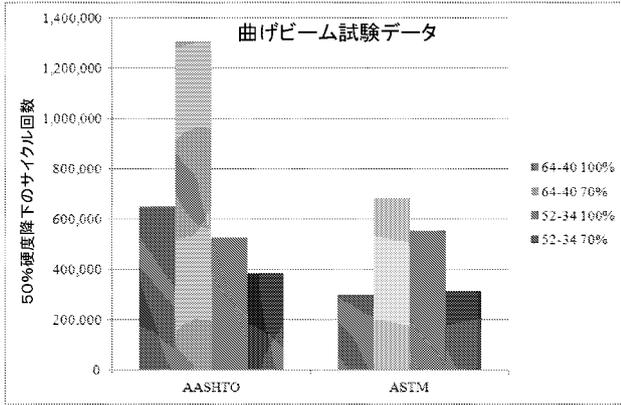


FIG. 7

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/US16/68710

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC - C08L 53/02, 95/00; C09D 195/00 (2017.01) CPC - C08F 297/044; C08G 16/0237, 16/0293; C08L 53/02, 95/00; C09D 195/00		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) See Search History document		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched See Search History document		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) See Search History document		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 2009/0299010 A1 (KLUTTZ, RQ et al.) 3 December 2009; paragraphs [0002], [0039], [0047], [0056], claims 1, 3; table 8	7-12, 14
Y	WO 2015/070180 A1 (WARNER, JC et al.) 14 May 2015; paragraphs [0005], [0040], [0054]-[0056], [0098], [00100], [00101]	7-12, 14
Y	US 2008/0210126 A1 (APEAGYEI, AK) 4 September 2008; paragraphs [0018]-[0019]	8
A	US 7,811,372 B2 (NIGEN-CHAIDRON, S et al.) 12 October 2010; abstract; claim 3	1-6, 13, 16-22
A	CN 104927369 A (DIQING) 23 September 2015; abstract	1-6, 13, 16-22
A	US 2015/0240081 A1 (ARIZONA CHEMICAL COMPANY, LLC) 27 August 2015; claims 1-2	15
A	US 2012/0167802 A1 (HUH, JD) 05 July 2012; paragraphs [0019]-[0020]	15
A	US 5,755,865 A (LUKENS, LA) 26 May 1998; column 15, lines 39-44	15
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
Date of the actual completion of the international search 13 February 2017 (13.02.2017)	Date of mailing of the international search report 13 MAR 2017	
Name and mailing address of the ISA/ Mail Stop PCT, Attn: ISA/US, Commissioner for Patents P.O. Box 1450, Alexandria, Virginia 22313-1450 Facsimile No. 571-273-8300	Authorized officer Shane Thomas PCT Helpdesk: 571-272-4300 PCT OSP: 571-272-7774	

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (January 2015)

フロントページの続き

(51) Int. Cl. F I テーマコード (参考)
E 0 1 C 7/18 (2006.01) E 0 1 C 7/18

(81) 指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ

(72) 発明者 ルッベルス, クリストファー・エム

アメリカ合衆国、テキサス・77084、ヒューストン、パーク・ロウ・16400

Fターム(参考) 2D051 AG01 AG04 AG11 AH02

4J002 AE05X BP01W EJ026 EJ046 EJ066 EW067 FD076 FD077 GL00