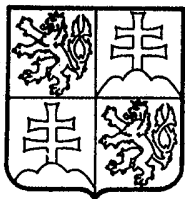


ČESKÁ A SLOVENSKÁ
FEDERATIVNÍ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

ZVEŘEJNĚNÁ PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

(12)

(21) 01445-91.S

(13) A3

5(51) C 08 L 95/00
//(C 08 L 95/00,
53:02)

(22) 16.05.91

(32) 18.05.90

(31) 90/20376

(33) IT

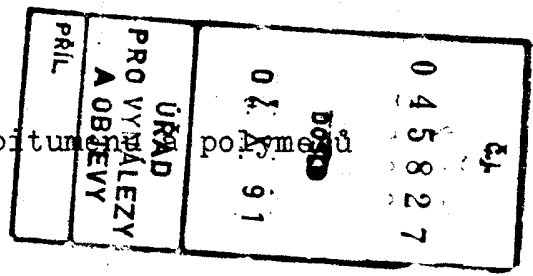
(40) 19.02.92

(71) EURON S.p.A., San Donato Milanese, IT

(72) Mancini Giuseppe, Melegnano, IT
Italia Paolo ing., Milan, IT

(54) Způsob přípravy stabilních směsí bitumenů a polymerů

(57) Způsob přípravy stabilních směsí bitumenů a polymerů, spočívající v udržování složek směsi ve vzájemném kontaktu při teplotě v rozmezí od přibližně 200 ° C do přibližně 250 ° C po dobu, pohybující se v rozmezí od 45 minut do 15 hodin. Po takovémto způsobu zpracování je získaná směs bitumenu a polymeru stabilizována a za podmínek, při nichž je kapalná, tj. takových jako nastávají například během vysokoteplotního skladování, nedochází k separování systému do dvou fází a není to pozorováno ani po dlouhé době.



Způsob přípravy stabilních směsí bitumu a polymerů

Oblast techniky

Předložený vynález se týká způsobu přípravy stabilních směsí bitumenu a polymerů, spočívajícím v podrobení dvou složek vysokoteplotnímu zpracování po dostatečně dlouhou dobu.

Dosavadní stav techniky

Modifikování bitumenu s polymery a zvláště s termoplastickými kaučuky je způsob, který byl poprvé proveden kolem roku 1970 a jehož účelem bylo zvýšit aplikační vlastnosti bitumenu a zvláště jeho flexibilitu (pružnost), elastické vlastnosti při nízké teplotě, odolnost vůči vysokoteplotní deformaci, adhezní (přilnavé) a kohezní (soudržné) vlastnosti a jeho životnost. Takové směsi se připraví vzájemným smícháním dvou složek při teplotě, která musí na jedné straně být dostatečná, aby byla zajištěna fluidita směsi, ale na druhé straně musí být nejnižší možná, aby nepodporovala začátek degradačních procesů v polymeru. Ze stejného důvodu je doba zpracování pouze minimální potřebná pro získání homogenní disperze. Směsi bitumenu s polymerem získané tímto způsobem mají mnohem lepší vlastnosti než bitumen jako takový, ale na rozdíl od něj mají nevýhodu v určité fyzikální nesoudržnosti mezi oběma složkami, kterou samovolně prokazují za podmínek dostatečné fluidace, jako za podmínek vysokoteplotního skladování (uložení), jehož výsledkem je utvoření dvoufázového systému, v němž je utvořená vrchní vrstva bohatá na polymer a spodní vrstva je bohatá na bitumen.

Podstata vynálezu

Tento problém nelze řešit použitím konvenčních dispergačních prostředků, ale částečného zlepšení lze dosáhnout použitím polymerů s nízkou molekulovou hmotností. Avšak k získání stejného účinku jako má polymer s vysokou molekulovou hmotností je nutno použít mnohem vyšší procento elastomeru s nízkou molekulovou hmotností, a to je velmi nevýhodné vzhledem k následně vyplývajícím ztrátám. Ve WO 86/06736 bylo objeveno, že směs o složení bitu-

men-elastomer má vlastnost tlumit vibrace, pokud obsahuje 70 až 95 hmotn. % bitumenu s indexem penetrace mezi hodnotou +1 až +7 a 5 až 30 hmotn. % elastomeru, tj. elastomerního blokového kopolymeru. Toto složení se získá rozpuštěním nebo dispergováním polymeru v bitumenu při teplotě s výhodou blízkou 200 °C, aby nedošlo ke zhoršení vlastností složení (kompozice), kolísá doba míchání mezi 1 a 3 hodinami; výhodná je doba míchání 2 hodiny. Je tedy objeven způsob pro přípravu stabilních směsí bitumenu a polymerů, ve kterých je jako polymer použit blokový kopolymer s vysokou molekulovou hmotností utvořený z monomerů styrenu a butadienu, který zahrnuje překvapivě prodlužování doby míchání těchto dvou složek za vysoké teploty, která je značně delší, než je doba, která podle známého způsobu pokud přesáhne určitou hranici, zvyšuje nebezpečí degradace polymeru.

Směsi bitumenu a polymeru, získané podle přeloženého způsobu zpracování, jsou stabilizované a proto za fluidních podmínek, jaké se aplikují při vysokoteplotním skladování (uložení) nedochází k usazování vrstev (stratifikaci) nebo ke tvorbě vodorovných heterogenních zón ani po dlouhé době skladování.

Tyto stabilizované směsi bitumenu a polymeru jsou flexibilní (pružné), elastické, tažné, tvárné, mají teplotu tečení a dlouhou životnost jako mají směsi připravené dobře známými způsoby a lze je vhodně použít jako pojiva pro silniční konglomeráty.

Bylo dále zjištěno, že je možné dosáhnout téhož výsledku a tedy získat stabilní směsi bitumenu a polymeru s krátkými dobami pro míchání, jestliže se míchání provádí při tak vysokých teplotách, při kterých (použije-li se již popsany známý způsob) se zvyšuje nebezpečí degradace polymeru.

Jinými slovy tedy bylo podle předloženého vynálezu, ^{zjištěno} že existuje minimální doba ohřevu, odpovídající každé teplotě ohřevu směsi bitumenu a blokového polymeru, při níž tato směs získává žádané vlastnosti.

Předložený vynález tedy poskytuje způsob pro získání směsí bitumenu a polymeru, které jsou stabilní za fluidních (kapalných) podmínek, užitečných pro použití na silnice. Tento způsob sestává z míchání uvedených směsí při teplotě v rozmezí od přibližně 200 °C do přibližně 250 °C po dobu, závisející na teplotě a pohybující se v rozmezí mezi 15ti hodinami a 45ti minutami; tato

směs se skládá z:

- 85 až 98 hmotn. % bitumenu, majícího hodnotu penetrace v rozmezí od 30 do 220 dmm, bod měknutí mezi 35 °C a 55 °C a index penetrace mezi hodnotou -1,5 a +1,5

- 2 až 15 hmotn. % blokového kopolymeru styren-butadien-styren, který má hvězdicovou nebo lineární strukturu.

Zvláště při stabilizaci tepelným zpracováním při teplotě 200 °C se toto zpracování musí prodloužit na přibližně 11 až 15 hodin, kdežto za použití vyšší teploty je použité zpracování v důsledku toho kratší. Například tedy zpracování směsi bitumenu a polymeru při 240 °C vyžaduje k získání stabilizace přibližně 110 až 130 minut, zatímco zpracování při teplotě 230 °C vyžaduje přibližně 240 až 260 minut.

Výhodné bitumeny, použité v předloženém vynálezu, jsou konvenčního typu, například obsahující asfaltény, které mohou být sráženy heptanem, asfaltény, které mohou být sráženy pentanem a frakce pryskyřic, aromatických sloučenin a nasycených uhlovodíků, které lze separovat podle metody ASTM 2007. Tyto bitumeny jsou charakterizovány hodnotou penetrace mezi 30 a 220 dmm a výhodná je hodnota penetrace mezi 60 a 200 dmm; dále jsou charakterizovány hodnotou bodu měknutí mezi 35 °C a 55 °C a výhodná je hodnota mezi 40 °C a 50 °C a dále jsou charakterizovány hodnotou indexu penetrace mezi -1,5 a +1,5 a výhodná je hodnota mezi -1 a +1. Nicméně lze použít také tavné bitumeny, bitumeny, získané při mírném termickém krakování ropných zbytků a bitumeny získané smícháním různých látek obecně pocházejících z ropy. Do posledně uvedeného příkladu patří bitumen, obsahující asfalt, srážený propanem ze zbytků po vakuové destilaci surové ropy a aromatické sloučeniny extrahované rozpouštědlem při rafinačním zpracování.

Kopolymery styren-butadien-styren, velmi vhodné pro způsob podle předloženého vynálezu, mají průměrnou molární hmotnost M_w přibližně v rozmezí od 100 000 do přibližně 250 000. Při výhodném provedení způsobu mají tyto kopolymery hmotnostní poměr styren-butadien 30/70.

Výhodné směsi podle tohoto vynálezu obsahují bitumen v množství, které se pohybuje v rozmezí od 92 hmotn. % do 97 hmotn. % a množství kopolymeru styren-butadien-styren se pohybuje v rozmezí od 3 hmotn. % do 8 hmotn. %.

Jak již bylo zde uvedeno, existuje vždy minimální doba ohřívání, odpovídající každému temperování směsí bitumenu s kopolymerem uvnitř uvažovaného intervalu, při níž se dosáhne požadované stability této směsi.

Typické hodnoty teploty a odpovídajících hodnot minimální doby ohřívání jsou uvedeny v následující tabulce:

Teplota (°C)	Čas (min)
200	680
210	500
220	340
230	220
240	120
250	50

Korelaci čas/teplota lze ukázat na diagramu, kde se na souřadnici (vodorovnou osu) vynášejí hodnoty teploty ohřevu (°C) směsi a na osu pořadnic (svislou osu) se vynášejí hodnoty odpovídající minimální doby ohřívání, požadované pro zajištění potřebné stability této směsi.

Uvedená korelace mezi časem a teplotou může být také reprezentována následujícím vztahem:

$$T = 0,000\ 07\ t^2 - 0,126\ 16\ t + 255,127\ 4$$

kde T znamená teplotu (°C) a t znamená čas (min).

V praxi se používají hodnoty doby ohřívání vyšší než je zde výše uvedená ve vztahu minimální hodnota, jak je evidentní v experimentálních příkladech a to z důvodů opatrnosti (bezpečnosti).

Ve výše uvedené korelaci čas/teplota může docházet k malým změnám, které jsou přiměřené aktuálnímu (konkrétnímu) bitumenu a aktuálnímu (konkrétnímu) polymeru, které se v daném případě použijí.

Způsob stabilizace směsi bitumenu a polymeru podle předloženého vynálezu se provádí přidáváním polymeru, například ve formě prášku nebo granulí, k bitumenu a nepřetržitým mícháním výsledné směsi při zvolené teplotě a po zvolenou dobu, s výhodou v inertní atmosféře, například pod dusíkem.

Jestliže je třeba, může aktuálnímu stupni stabilizace předcházet počáteční míchání složky a míchání v homogenizačním stupni

se provádět při teplotě v rozmezí mezi 160 °C a 190 °C a s rychlým dokonalým mícháním, například pomocí turbíny.

Stabilita směsi bitumenu a polymeru se zvýší skladováním (uložením) vzorku směsi po určitou požadovanou dobu ve válcové trubce při teplotě v rozmezí od 165 °C do 170 °C, poté se oddělí směs z koncové části válce (koncové produkty) a po jejich ochlazení se změří rozdíl v bodech měknutí u vzorků, odebíraných na koncích.

Vhodné provedení způsobu předloženého vynálezu zahrnuje míchání bitumenu s polymerem v množství mezi 8 hmotn. % a 20 hmotn. % a ve druhém stupni zředění získané směsi bitumenu a polymeru samotným bitumenem, bez aditiv, do takové míry, aby se dosáhlo požadované koncentrace polymeru. Směs bitumenu a polymeru, získaná tímto způsobem, má stejnou stabilitu při skladování jako získaná temperováním bitumenu a polymeru přímo v hmotnostním poměru pro finální směs. V tomto provedení může být způsob vhodný k použití pro přípravu koncentrované směsi roztaveného bitumenu s frakcemi z rafinérie, jako jsou extrahované aromatické sloučeniny.

Po zkoncentrování směsi, která byla podrobena stabilizačnímu zpracování, se může tato směs v případě potřeby zředit bitumenem, odlišným od bitumenu, použitého pro přípravu koncentrované směsi.

Tento způsob pracovního postupu, při kterém se zpracování provádí pouze na menším objemu bitumenových směsí, má za následek značnou úsporu energie.

Způsob podle předloženého vynálezu lze také aplikovat na směsi bitumenu a polymeru, které obsahují také jiné typy aditiv, jako jsou antioxidanty. Způsob ilustrují dále uvedené příklady.

Příklady provedení vynálezu

Příklad 1

V tomto příkladu je použitý bitumen, který má následující vlastnosti:

penetrace při 25 °C	197 dmm
bod měknutí (b. m.)	41 °C
index penetrace	0,34

Fraassův bod	- 18 °C
viskozita při 60 °C (dynamická)	53,5 Pa s
složení (ASTM 2007 modifikované)	
nerozpustný v heptanu	6,5 %
nerozpustný v pentanu	7,8 %
pryskyřice	70,1 %
aromatické sloučeniny	8,4 %
nasyčené látky	7,2 %

Směs, sestávající z 94 % tohoto bitumenu a ze 6 % polymeru se intenzívně promíchává pomocí turbíny po dobu asi 20 minut při teplotě 190 °C. Použitý polymer je typu SBS a má poměr styrenu ku butadienu 30/70 a průměrnou molární hmotnost M_w má 230 000. 400 g takto získané disperze se převede do baňky o objemu 500 ml vyba-vené míchadlem a míchá se při teplotě 210 °C po dobu 10 hodin pod malým proudem dusíku. Po ukončení tohoto zpracování měla směs bi-tumenu následující vlastnosti:

penetrace při 25 °C	100 dmm
bod měknutí	100 °C
index penetrace	8,7

Tato směs byla pak podrobena testu skladování (uložení) ve válcovém zásobníku při teplotě 170 °C po dobu 1, 5 a 10 dnů pod dusíkem. Na konci tohoto období se změří body měknutí vrstev ve vrchní části a ve spodní části zásobníku; výsledky byly následu-jící:

	den (v pořadí)		
	1.	5.	10.
Bod měknutí (°C)			
vrchní vrstva	97	95	99
dnová vrstva	97	95	98

Dále se určí následující hodnoty vlastností u vzorku směsi, která se podrobí nejdelšímu skladování (uložení):

penetrace při 25 °C	104 dmm
index penetrace	8,8
Fraassův bod	-24 °C

Příklad 2

Bitumen a polymer, které byly použity v Příkladu 1, se smíchají dohromady za vzniku směsi, obsahující 12 % elastomeru.

Tato směs se míchá při teplotě 180 °C po dobu 30 minut pro dostatečnou homogenizaci polymeru v bitumenu a pak se zahřívá na 250 °C po dobu 90 minut, takže se získá skladovací stabilita. Po zpracování čerstvého bitumenu 80/100 penetrace se přidá v takovém množství, aby se upravila koncentrace SBS na 6 % a pak se tato směs míchá při 150 °C po dobu 30 minut. Výsledná směs má následující vlastnosti:

penetrace při 25 °C	94 dmm
bod měknutí	96 °C
index penetrace	8,1
Fraassův bod	- 20 °C

Směs se pak skladuje ve válcovém zásobníku při teplotě 170 °C pod dusíkem. Po době 5 a 10 dní se změří body měknutí ve vrchní a spodní části zásobníku; následují naměřené hodnoty:

	den (v pořadí)	
	5.	10.
Bod měknutí (°C)		
vrchní vrstva	95	98
dnová vrstva	96	97

Je tedy možné stabilizovat koncentrovanou směs bitumenu a polymeru a pak přidat bitumen k této směsi, takže se získá více zředěná směs která je velmi stabilní.

Příklad 3

Polymer SBS podobný polymeru použitému v Příkladu 1 se přidá k bitumenu se sníženou viskozitou, který se získává při mírném termickém krakování ropných zbytků, obsahující 95,8 % 180/200 bitumenu (vlastnosti: penetrace při 25 °C = 212 dmm; bod měknutí = 39 °C; index penetrace = - 0,20) a 4,2 % 80/100 bitumenu (vlastnosti: penetrace při 25 °C = 90 dmm; bod měknutí = 46 °C; index penetrace = - 0,73) a získá se tak směs, obsahující 6 % elastomeru.

Tato směs se poté podrobí termickému zpracování při teplotě 250 °C po dobu 90 minut.

Na konci zpracování se prokázala penetrace při 25 °C hodnotou 98 dmm. Bod měknutí směsi se měří :

- a) po jednom dni skladování (uložení) při teplotě 170 °C,
- b) po pěti dnech (za stejných podmínek),
- c) po patnácti dnech (za stejných podmínek).

Získané výsledky ukazuje následující tabulka:

Bod měknutí (°C)	a	b	c
vrchní vrstva	78	76	74
spodní vrstva	77	76	74

Skutečnost, že body měknutí jsou zde nižší než v předcházejícím případě, se přisuzuje nižší kvalitě použitého bitumenu; nicméně i v tomto případě je směs po termickém zpracování, tvořená bitumenem a polymerem, stabilní.

Příklad 4

Bitumen, použitý v Příkladu 1, se míchá za přidání 6 % polymeru SBS při teplotě 190 °C po dobu 15 minut. Směs získaná tímto způsobem, se nejprve zpracovává při teplotě 250 °C po dobu 90 minut a pak se skladuje při teplotě 170 °C. Na konci období skladování byly získány měření následující hodnoty:

Bod měknutí (°C)	den (v pořadí)	
	1.	10.
vrchní vrstva	91	91
dnová vrstva	91	91

Příklad 5 (srovnávací)

6 % polymeru SBS s poměrem styren/butadien v hodnotě 30/70 a hodnotou M_w 230 000 se přidá k bitumenu typu, jaký byl použit v Příkladu 1, směs se míchá při teplotě 180 °C turbínovým mí-

chadlem po dobu 30 minut a pak se skladuje při teplotě 170 °C po dobu 8 dní. Pak se vyhodnotí stabilita výsledného produktu a získané výsledky jsou v následující tabulce:

Bod měknutí (°C)

vrchní vrstva	113
dnová vrstva	55

Tento produkt, který nebyl zpracován za podmínek nebo po dobu tak jak je popsáno v předloženém způsobu tohoto vnálezu, není při skladování stabilní a po osmi dnech se prakticky rozdělí na dvě složky, jak je patrné z hodnot bodů měknutí, které byly naměřeny ve vrchní a dnové vrstvě.

Příklad 6

V tomto příkladu je použitým polymerem blokový kopolymer styren-butadien-styren lineárního typu, který má průměrnou molární hmotnost M_w přibližně 100 000 a poměr styren/butadien 30/70.

Směs, sestávající z 5,5 hmotnostních % tohoto kopolymeru se připraví z bitumenu, obsahujícího směs dvou bitumenů v poměru 1/1 a to 80/100, (vlastnosti: penetrace při 25 °C = 90 dmm; bod měknutí = 44,5 °C; index penetrace = - 1,26) a 180/200 (vlastnosti: penetrace při 25 °C = 196 dmm; bod měknutí = 38 °C; index penetrace = -1,04) bitumenu.

Kopolymer se intenzívně míchá turbínovým míchadlem při teplotě 190 °C (pozn.: není udána doba míchání) a získaná disperze má tyto následující vlastnosti:

penetrace při 25 °C	72 dmm
viskozita při 60 °C (dynamická)	277,7 Pa s
Fraassův bod	-19 °C

Body měknutí směsi, naměřené po době 22 hodin skladování, při teplotě 165 °C, měly následující hodnoty:

Bod měknutí (°C)

vrchní vrstva	93,6
dnová vrstva	61

Tatáž směs se podrobí termické stabilizaci při teplotě zpracování 250 °C po dobu 90 minut. Po pěti dnech skladování při teplotě 165 °C byly zjištěny následující hodnoty bodů měknutí:

Bod měknutí (°C)

vrchní vrstva	76,1
dnová vrstva	76

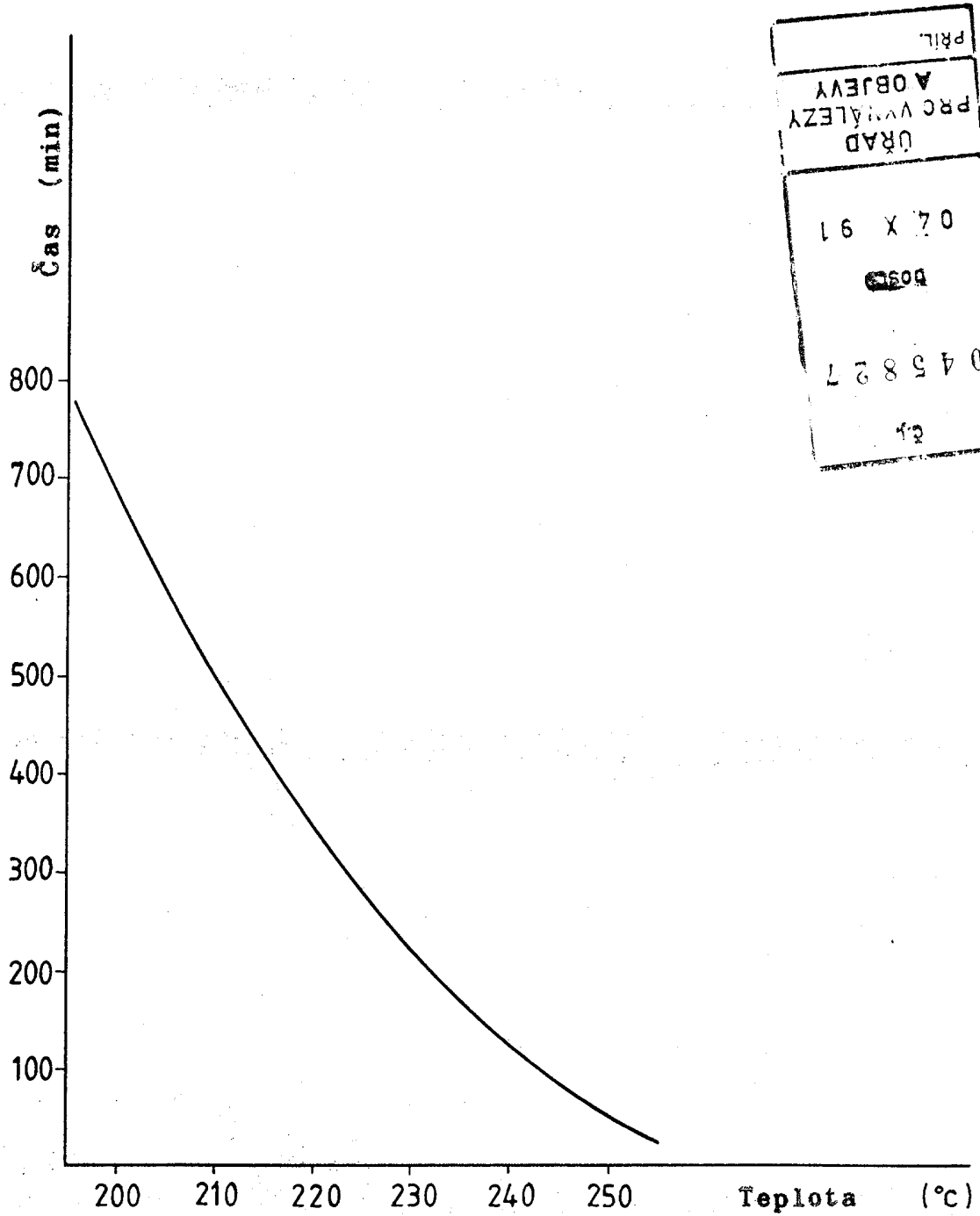
Průmyslová využitelnost

Stabilní směsi bitumenu a polymerů připravené způsobem podle vynálezu jsou použitelné například jako pojiva pro silniční konglomeráty.

PRIL	ÚŘAD PRO VYHÁŘEŽKY A OBJEVY	07. X. 91	045827
------	-----------------------------------	-----------	--------

1. Způsob pro získávání směsí bitumenu a polymeru, které jsou stabilní také za podmínek, kdy jsou kapalné (fluidní), užitečné pro silniční konglomeráty, spočívající v míchání při teplotě od přibližně kolem 200 °C do přibližně 250 °C po dobu, závisující na teplotě a pohybující se mezi 15ti hodinami a 45ti minutami, přičemž směs sestává z:
 - 85 hmotn. % až 98 hmotn. % bitumenu, majícího hodnotu penetrace v rozmezí od 30 do 220 dmm, bod měknutí v rozmezí od 35 °C do 55 °C a index penetrace v rozmezí od - 1,5 do + 1,5 a
 - 15 hmotn. % až 2 hmotn. % blokového kopolymeru styren-butadien-styren, který má hvězdicovou nebo lineární strukturu.
2. Způsob podle bodu 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že bitumen se zvolí ze skupiny bitumenů, které mají hodnotu penetrace mezi 60 a 200 dmm, hodnotu bodu měknutí mezi 40 °C a 50 °C a hodnotu indexu penetrace mezi - 1 a + 1.
3. Způsob podle bodu 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že kopolymer styren-butadien-styren má průměrnou molární hmotnost M_w v rozmezí přibližně od 100 000 do přibližně 250 000 a s výhodou je hmotnostní poměr styren/butadien 30/70.
4. Způsob podle bodu 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že zpracovávaná směs sestává z 92 hmotn. % až 97 hmotn. % bitumenu a ze 3 hmotn. % až 8 hmotn. % kopolymeru styren-butadien-styren.
5. Způsob podle bodu 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že teplota se pohybuje v rozmezí přibližně od 200 °C do přibližně 250 °C po minimální dobu podle vztahu:
$$T = 0,00007 t^2 - 0,12616 t + 255,1274$$
kde t znamená čas (min) a T znamená teplotu (°C).
6. Způsob podle bodu 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že způsob procesu se provádí pod inertní atmosférou.

8457
1445-91



PRIL
PRC VVALZKY
URAD
0 7 X 9 1
BOSCH
0 4 5 8 2 7
cf

PATENTNÍ ÚŘAD
PRO
Novakova