ČESKOSLOVENSKÁ SOCIALISTICKÁ REPUBLIKA
(19)

ÚŘAD PRO VYNÁLEZY A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

263180
(11) (B1)

(51) Int. Cl.[4]
C 08 L 95/00

(22) Prihlásené 09 10 86
(21) PV 7314-86.I

(40) Zverejnené 16 09 88
(45) Vydané 14 07 89

(75)
Autor vynálezu RUNA ALFRED ing., MASARYKOVÁ MARGITA ing., BRATISLAVA

(54) Modifikovaný asfalt na báze polyolefínu

Riešenie sa týka nového modifikovaného asfaltu na báze polyolefínu, polyetylénu s ohraničenou molekulovou hmotnosťou. Modifikovaný asfalt sa skladá z 2 % hmot. až 15 % hmot. vysokotlakového polyetylénu s molekulovou hmotnosťou v rozmedzí 11 000 až 14 000 a 98 % hmot. až 85 % hmot. ropného asfaltu s penetráciou 25 °C 60 až 150 penetračných jednotiek. Modifikovaný asfalt sa môže výhodne použiť ako spojivo pri stavbe mimoriadne zaťažených cestných úsekov, či už vo forme asfaltových betónov, liatych asfaltov alebo mastixov a tiež v hydroizolačnom staviteľstve.

Vynález sa týka nového modifikovaného asfaltu na báze polyolefínu s využitím najmä v cestnom staviteľstve pri výrobe asfaltových spojív s vyššou odolnosťou voči plastickým deformáciám.

Bežné typy komerčne vyrábaných druhov polyetylénov s aplikačným určením pre priemysel plastických hmôt, zvyšujú pri modifikácii asfaltov tvrdosť, /meranú bodom mäknutia podľa Wilhelmiho /W/ v ^{o}C, prípadne metódou krúžok-guľička, kde 1 ^{o}C W ≙ 7 až 10 ^{o}KG/ pri obsahu 4,0 % hmot. na asfalt o 5 ^{o}C až 7 ^{o}C a pri obsahu 8,0 % hmot. na asfalt o 14 ^{o}C až 17 ^{o}C /Zenke-Hastenbek: Literaturauswertung "Verbesserung des Verformingswiderstandes durch Polymer-modifiziertes Bitumen" 1982 str. 15 a str. 16/. Doterajší svetový stav techniky pozná použitie polyetylénu na prípravu modifikovaných asfaltov najmä v kombinácii s inými druhmi plastomérov a elastomérov. Modifikovaný asfalt pripravený iba s polyetylénom molekulovej hmotnosti 11 000 až 14 000 nebol doteraz publikovaný. Asfaltová kompozícia, podľa Mitsubischi Chem. In. JP č. 9 138 263 z 8.8.84 obsahuje nízkomolekulárny polyetylén v kombináci s ďalšími zložkami, je určená ako zmes odolná voči pôsobeniu vody. Veľká časť literatúry i patentovej je venovaná technologickým podmienkam prípravy modifikovaných asfaltov s použitím polyetylénu /NSR 2 363 733, NSR 1 694 052, Francúzsko 232 488, Preil-Scholze: Untersuchungen an thermoplastcompoundierten Bitumen die Strasse č. 12/76 str. 511 a č. 4/77 str. 162/.

Komerčné typy polyetylénov majú molekulovú hmotnosť nad 20 000. So zvyšujúcim obsahom polyetylénu ako i so zvyšujúcou sa molekulovou hmotnosťou vzrastá úmerne tvrdosť modifikovaného asfaltu, ale súčasne aj viskozita. Pretože obecne vykazujú modifikované asfalty viskozity niekedy o 200 % až 300 % vyššie hodnoty ako bežne používané komerčné asfalty, vznikajú často pri pokladaní a hutnení v praxi ťažkosti, ktoré v extrémnom prípade môžu spôsobiť až nespracovateľnosť modifikovanej asfaltovej zmesi. V snahe vylepšenia spracovateľnosti asfaltových modifikovaných zmesí sa preto často zvyšuje teplota asfaltového spojiva, čo vyžaduje vyššiu spotrebu energie a zvyšuje nebezpečie tepelného znehodnotenia produktu.

Obecne so zvyšovaním prídavku polyetylénu klesá pozvoľne aj penetrácia /25 ^{o}C, ťažnosť/-duktilita/, bod lámavosti modifikovaného asfaltu. Molekulová hmotnosť použitého polyetylénu nemá na zmenu uvedených ukazateľov taký vplyv ako množstvo pridaného polyméru. Výsledné vlastnosti modifikovaného asfaltu su v porovnaní s klasickými asfaltami tej istej penetračnej triedy podstatne vyššej kvalitatívnej úrovni, čo sa prejavuje najmä zvýšenou odolnosťou voči tepelnému namáhaniu, vylepšenej adhézii ku kamenivu, vysokou odolnosťou voči rozpúšťaciemu účinku organických rozpúšťadiel, vylepšenými nízkoteplotnými vlastnosťami a najmä získaním elasticity.

Horeuvedené nedostatky komerčných typov vysokotlakových polyetylénov odstraňuje využitie vynálezu.

Podstatou vynálezu je modifikovaný asfalt, ktorý sa skladá z 98 % hmot. až 85 % hmot. asfaltu s penetráciou /25 ^{o}C v rozmedzí 60 až 150 pen. jednotiek a z 2 % hmot. až 15 % hmot. vysokotlakového polyetylénu, vyznačujúci sa tým, že molekulová hmotnosť vysokotlakového polyetylénu sa pohybuje v rozmedzí 11 000 až 14 000. Vysoký účinok zvyšovania tvrdosti/ vyjadrený bodom mäknutia ^{o}C/ po prídavku 4,0 % hmot. na asfalt je 13 ^{o}C a po prídavku 8,0 % hmot. je 23 ^{o}C. V dôsledku zvýšeného účinku je možno pre dosiahnutie určitej konštantnej tvrdosti modifikovaného asfaltu použiť nižší obsah vysokotlakého polyetylénu. Ďalšia jeho výhoda spočíva v nižšej viskozite výsledného modifikovaného produktu a to nielen z dôvodu zníženého obsahu polymérnej prísady, ale i v dôsledku viskozity samotného produktu v porovnaní s bežne vyrábanými typmi polyetylénov. Konečne prídavok vysokotlakového polyetylénu o molekulovej hmotnosti 11 000 až 14 000 sa prejaví i v skrátení doby rozpúšťania prísady v asfalte. Tento vyšší účinok pri modifikácii asfaltov možno vysvetliť optimálnou chemickou štruktúrou polyetylénu, hlavne dĺžkou bočných retazcov ako i stupňom rozvetvenia.

Vynález je ďalej podrobnejšie objasnený v nasledujúcich príkladoch.

P r í k l a d 1

Do východzieho asfaltu gradácie A-P 65 /bod mäknutia KG 49 °C a penetrácie/ 25 °C 63 pen. jednotiek sa postupne pridávalo pri teplote 160 °C až 170 °C za stáleho miešania 4,0 % hmot., 6,0 % hmot. a 8,0 % hmot. rôznych typov vysokotlakových polyetylénov, ktoré sa odlišovali molekulovou hmotnosťou. Vlastnosti vyrobených modifikovaných asfaltov sú uvedené v tabuľke č. 1 v stĺpcoch 1 až 6. V snahe zvýraznenia rozdielneho účinku je v stĺpci 1 uvedený účinok nízkomolekulárneho polyetylénu, v stĺpci 2 a 3 účinok nekomerčného s optimálnou chemickou štruktúrou a v stĺpcoch 4, 5 a 6 bežne vyrábané druhy polyetylénov. Porovnaním tvrdosti vyrobených modifikovaných asfaltov vidíme, že polyetylén s molekulovou hmotnosťou 11 000 až 14 000 zvyšuje tvrdosť modifikovaného asfaltu podstatne viac ako ostatné druhy. Podobne výsledky s nízkomolekulárnym polyetylénom v stĺpci 1 poukazujú na skutočnosť, že tento druh je vzhľadom na tepelnú odolnosť nevhodný na modifikáciu asfaltov.

T a b u ľ k a č. 1

Vplyv molekulovej hmotnosti vysokotlakového polyetylénu na vlastnosti modifikovaného asfaltu pripraveného z asfaltu A-P 65

Stĺpec	1			2			3		
molek. hmotnosť PE	7 420			11 570			13 687		
množstvo % hmot.	4	6	10	4	6	8	4	6	8
Bod mäknutia W °C	45	46	53,5	52	57	62,5	52,5	57	61
penetrácia /40 °C	342	287	186	157	102	84	126	95	81
/25 °C	81	69	60	44	38	35	40	35	30
/ 2 °C	5	7	11	6	8	8	8	6	5
duktilita /40 °C cm	+100	+100	31,5	89	34	30	58	30	27
/25 °C cm	+100	+100	26	46,5	9	7,5	33,5	15	6,5
/ 2 °C cm	6	5	4	5	2	2,5	5	2,5	2
bod lámavosti °C	-10	-14	-8	-10	-12	-14	-12	-10	-12
Tepelná stálosť (163 °C, 8 h)									
hmotnostný úbytok % hmot.	0	0	0	0	0	0	0	0	0
bod mäknutia W °C	49	51	55	53	59	62,5	54	57	63
penetrácia /25 °C	52	49	42	40	34	32	36	34	27
duktilita /25 °C cm	100	89	19	70	7	7	25,5	10	5
bod lámavosti °C	-10	-12	-6	-8	-9	-8	-12	-12	-10
zníženie penetrácie %	35,8	29	30	9,1	10,5	8,6	10	3	10
zvýšenie b. mäknutia °C	4	5	1,5	1	2	0	1,5	0	2

Stĺpec	4			5			6		
molek. hmotnosť PE	14 153			26 437			40 670		
množstvo % hmot.	4	6	8	4	6	8	4	6	8
Bod mäknutia W °C	47	49	52	48	49	53	50,5	54	56
penetrácia /40 °C	165	98	86	140	96	81	166	106	83
/25 °C	42	35	32	44	36	32	43	39	34
/ 2 °C	6	6	6	7	6	6	5	4	2
duktilita /40 °C cm	+100	47	23	+100	40	34	45,5	38	30,5
/25 °C cm	58	9,5	8,5	76	22,5	10,5	29,5	18	4,5
/ 2 °C cm	4,5	3	2	5	3	2	3,5	3	1,5
bod lámavosti °C	-10	-8	-6	-8	-8	-7	-10	-10	-8
Tepelná stálosť (163 °C, 8 h)									
hmotnostný úbytok % hmot.	0	0	0	0	0	0	0	0	0
bod mäknutia W °C	49	51,5	53	50	50	55	52	56	57
penetrácia /25 °C	38	31	27	40	33	30	38	34	32

T a b u l k a č. 1 pokračovaní

Stĺpec	4			5			6		
molek. hmotnosť PE	14 153			26 437			40 670		
množstvo % hmot.	4	6	8	4	6	8	4	6	8
duktilita /25 °C cm	47	5	5	62	16	7	23	12	3,5
bod lámavosti °C	-8	-8	-5	-8	-6	-6	-10	-8	-7
zníženie penetrácie %	9,5	11,4	15,6	9	8,3	6,3	11,6	12,8	6
zvýšenie b. mäknutia °C	2	2,5	1	2	1	2	1,5	2	1

Pozitívny vplyv využitia vynálezu na spracovateľnosť modifikovaných asfaltov je zrejmý z údajov uvedených v tabuľke č. 2. V prehľade sú uvedené viskozitné údaje modifikovaných asfaltov, vyrobených z asfaltu A-P 65 a 8,0 % hmot. rôznych typov polyetylénov, ktoré sa líšia molekulovou hmotnosťou. Tieto viskozitné údaje sa ďalej porovnávajú s viskozitami klasických druhov asfaltov A-P 25 a Bx 15 pri spracovateľských teplotách využívaných pri výrobe liatych asfaltov.

Nameraná tvrdosť klasických asfaltov vyjadrená ako bod mäknutia KG °C asfaltu A-P 25 bola 65 °C, Bx 15 bola 74 °C.

T a b u ľ k a č. 2

Teplota °C	200			220		
Zloženie	Viskozita Pa.s	% A-P 25	% Bx 15	Viskozita Pa.s	% A-P 25	% Bx 15
klasický asfalt A-P 25	0,085 8	100	-	0,053 6	100	-
klasický asfalt Bx 15	0,16	-	100	0,080	-	100
A-P 65 + 8,0 % hmot. PE Mv 40 670	0,295	343	184	0,174	324	217
A-P 65 + 8,0 % hmot. PE Mv 26 434	0,123	143	77	0,085	158	100
A-P 65 + 8,0 % hmot. PE Mv 13 670	0,101	118	63	0,075	140	94
A-P 65 + 8,0 % hmot. PE Mv 13 670	0,080 5	94	50	0,05	93	62,5

Porovnaním tvrdostí modifikovaných asfaltov z tab. č. 1 s viskozitnými údajmi tab. č. 2 je zrejmé, že využitím polyetylénu podľa vynálezu sa pri výrobe modifikovaných asfaltov rovnakej tvrdosti dosahuje pri zníženom obsahu modifikátora spracovateľnosť obdobná ako u klasického asfaltu A-P 25, prípadne lepšia ako u tvrdšieho asfaltu Bx 15.

Z tabuľky č. 3, v ktorej je uvedená časová závislosť rozpúšťania rôznych druhov vysokotlakých polyetylénov v závislosti na ich molekulovej hmotnosti v množstve 8,0 % hmot. v asfalte A-P 65 pri t = 170 °C vyplýva, že využitím vynálzu sa homogenizuje navrhovaný polyetylén v asfalte za veľmi krátku dobu.

T a b u ľ k a č. 3

Molekulová hmotnosť polyetylénu	Čas (min.)	%
40 670	120	100
14 153	55	46
13 687	30	25
11 570	30	25
7 420	15	12,5

Vylepšenie odolnosti modifikovaných asfaltov voči plastickým deformaciám v závislosti na množstve pridávaného polyetylénu v asfalte gradácie A-P 65 a počte zaťažení meranej na prístroji trvalých deformácii pri 40 °C vyplýva z tabuľky č. 4.

T a b u ľ k a č. 4

Počet prejazdov	Spojivo/deformácia mm			
	A-P 65	Bx 15	A-P 65 + 6 % PE	A-P 65 + 8 % PE
465	1,8	0,8	0,5	0,3
930	2,6	1,2	0,7	0,5
1 860	3,9	1,5	1,2	0,7
3 720	-	2,0	1,5	1,3
5 580	-	3,3	1,8	1,7

Asfalty modifikované vysokotlakovým polyetylénom sa využívajú prednostne pri stavbe mimoriadne zaťažených cestných úsekov, či už vo forme asfaltových betónov, asfaltových mastixov alebo liatych asfaltov ako napr. pri výstavbe mestských riadených križovatkách, parkoviskách alebo autobusových zástavkách. Ďalej sa tieto asfaltové výrobky využívajú v hydroizolačnom staviteľstve, najmä v kombinácii so syntetickými kaučukmi, prípadne pri výrobe asfaltových hmôt pre špeciálne druhy aplikácii v stavebníctve.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

Modifikovaný asfalt, ktorý sa skladá z 98 % až 85 % hmot. asfaltu s penertáciou /25 °C v rozmedzí 60 až 150 pen. jednotiek a z 2 % až 15 % hmot. vysokotlakového polyetylénu vyznačujúci sa tým, že molekulová hmotnosť vysokotlakového polyetylénu sa pohybuje v rozmedzí 11 000 až 14 000.