



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2004122923/04, 11.02.2003

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
11.02.2003

(30) Конвенционный приоритет:
08.03.2002 US 10/092,629

(43) Дата публикации заявки: 27.06.2005

(45) Опубликовано: 27.03.2007 Бюл. № 9

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: US 6057390 A, 02.05.2000. WO 9845372
A1, 15.10.1998. WO 9847966 A1, 29.10.1998. RU
2162475 C2, 27.01.2001. RU 2140946 C1,
10.11.1999.

(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную фазу:
08.10.2004

(86) Заявка РСТ:
EP 03/01394 (11.02.2003)

(87) Публикация РСТ:
WO 03/076517 (18.09.2003)

Адрес для переписки:
191036, Санкт-Петербург, а/я 24, НЕВИНПАТ,
пат.пов. А.В.Поликарпову

(72) Автор(ы):

РЭЧЕД Мойзес Циснерос (US),
МАЦЦОУН Эдвард (US),
КАВАЛЬЕРЕ Мария Грация (IT)

(73) Патентообладатель(и):

Полимери Эуропа С.п.А. (IT)

(54) СПОСОБ СШИВАНИЯ БИТУМНЫХ КОМПОЗИЦИЙ И ПОЛУЧАЕМЫЙ ПРИ ЭТОМ ПРОДУКТ

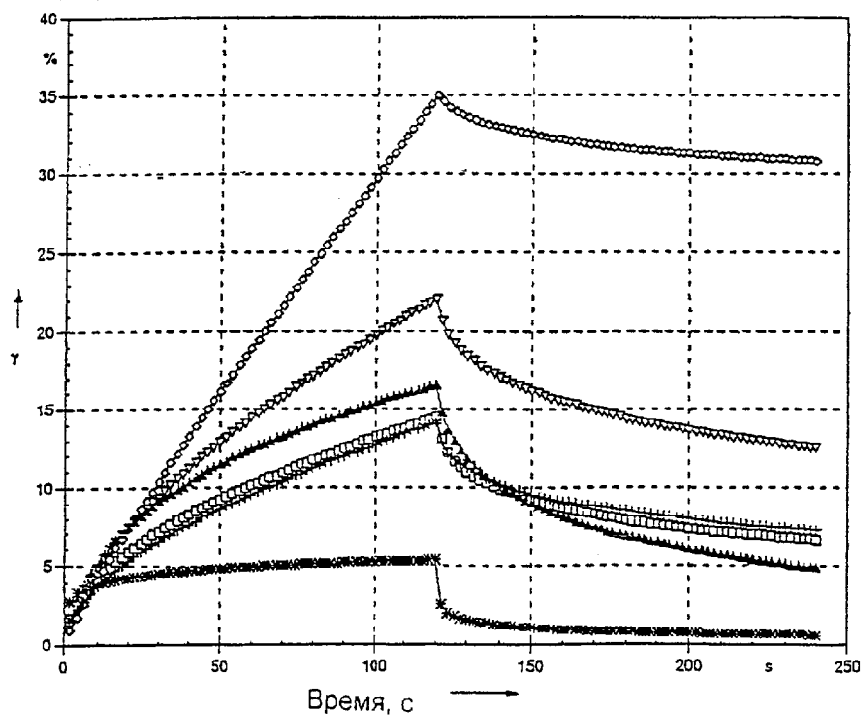
(57) Реферат:

Использование: изобретение относится к способу сшивания модифицированных полимером битумных композиций и получаемому при этом продукту и может быть использовано в нефтехимической, строительной и других областях промышленности. Сущность: битумную композицию нагревают при температуре от 121°C до 221°C в присутствии способного к сшиванию полимера и дополнительного агента сшивания. Затем добавляют инициатор сшивания выше 182 °C и

перемешивают получаемую смесь при температуре от 182°C до 210°C в течение времени, достаточного для завершения сшивания. В качестве дополнительного агента сшивания используют соединение с температурой кипения выше 100°C, выбранный из группы, состоящей из дималеимидных соединений и циануратных соединений, инициатор сшивания выбран из группы органических пероксидов. Технический результат: упрощение процесса, повышение качества целевого продукта. 2 н. и 12 з.п. ф-лы, 4 табл., 1 ил.

Испытания на ползучесть / при 40°C, 500 Па/ 9% полимера

График разделения фаз после старения в печи при 190°C, 48 ч.





FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21), (22) Application: **2004122923/04**, **11.02.2003**

(24) Effective date for property rights: **11.02.2003**

(30) Priority:
08.03.2002 US 10/092,629

(43) Application published: **27.06.2005**

(45) Date of publication: **27.03.2007 Bull. 9**

(85) Commencement of national phase: **08.10.2004**

(86) PCT application:
EP 03/01394 (11.02.2003)

(87) PCT publication:
WO 03/076517 (18.09.2003)

Mail address:
**191036, Sankt-Peterburg, a/ja 24, NEVINPAT,
pat.pov. A.V.Polikarpovu**

(72) Inventor(s):
**REhChED Mojzes Tsisneros (US),
MATsTsOUN Ehdvard (US),
KAVAL'ERE Marija Gratsija (IT)**

(73) Proprietor(s):
Polimeri Ehuropa S.p.A. (IT)

(54) BITUMEN COMPOSITION CROSS-LINKING PROCESS AND PRODUCT OBTAINED THEREFROM

(57) Abstract:

FIELD: petrochemical processes.

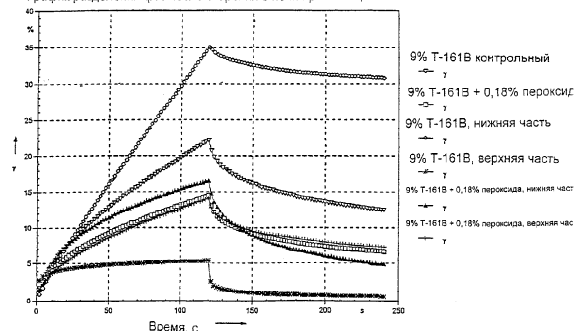
SUBSTANCE: bitumen composition is heated at 121 to 221°C in presence of cross-linkable polymer and additional cross-linking agent. Thereafter, cross-linking initiator is added at temperature above 182°C and resulting mixture is stirred at 182-210°C over a period of time long enough to complete cross-linking reaction. Additional cross-linking agent is a compound with boiling temperature above 100°C selected from dimaleimide and cyanurate compounds and cross-linking initiator belongs to organic peroxide type.

EFFECT: simplified process and improved

property of target product.

14 cl, 1 dwg, 4 tbl

Испытания на ползучесть / при 40°C, 500 Па/ 9% полимера
График разделения фаз после старения в печи при 190°C, 48 ч.



Область техники

Данное изобретение относится к способам сшивания битумных композиций и к получающимся в результате этого усовершенствованным сшитым материалам.

Уровень техники

5 В промышленности широко известно использование серы в качестве агента для сшивания БСК (бутадиен-стирольный каучук) и СБС (стирол-бутадиен-стирольные блоксополимеры) в битумных смесях и технические преимущества, получаемые от этого процесса. Основными преимуществами являются:

а) Стабильность полимера.

10 Оба семейства полимеров обеспечивают повышение стабильности полимеров, таким образом очень эффективно предотвращая разделение фаз битум-полимер.

б) Улучшение физических свойств смеси.

Низкие значения физических свойств, полученных для БСК, намного улучшаются при сшивании серой. Использование несшитых СБС в производстве битума сразу обеспечивает 15 средние или высокие значения физических свойств. Однако даже в этом конкретном случае использование серы для сшивания вносит небольшой или умеренный вклад в улучшение физических свойств (особенно в части температуры размягчения и пенетрации).

в) Низкотемпературные характеристики.

Использование сшивающих агентов изменяет низкотемпературные характеристики 20 битума, придавая битуму более высокую эластичность при низких температурах. Получающийся битум мягче, легче деформируется и лучше восстанавливается после приложенных напряжений при низких температурах. В то же время при высоких температурах битум не становится мягче, обеспечивает лучшее сопротивление деформации и легче восстанавливается.

25 Сера широко используется в качестве сшивающего агента для БСК и линейных СБС с низкой молекулярной массой, но ее использование ограничено в случае радиального высокомолекулярного СБС. Это ограничение на использование серы в качестве сшивающего агента для радиального высокомолекулярного СБС главным образом обусловлено следующим.

30 - Не допускается высокое содержание добавки серы. Процесс очень чувствителен к концентрации серы. Добавление более 0,025% на каждый процент полимера приводит к образованию гелей с неблагоприятными последствиями, что делает процесс слишком чувствительным к ошибке в добавлении серы.

35 - Средняя величина добавки серы порядка 0,014-0,024% дает непрогнозируемые результаты. Вследствие такой непредсказуемости в этой области концентраций использование одной и той же концентрации серы иногда обеспечивает хорошее проведение процесса, в то время как в других случаях полимер претерпевает чрезмерное сшивание и образует гели, таким образом, увеличивая риск чрезмерного сшивания при более высоких концентрациях, но не уменьшая риска возникновения данной ситуации при 40 более низких концентрациях указанного среднего диапазона.

- Низкая концентрация серы, порядка 0,013% или ниже на каждый процент полимера, также дает непредсказуемые результаты, иногда обеспечивая при данных процентах хорошие результаты, в то время как в других случаях вообще не наблюдается никакой реакции.

45 Все эти изменения могут происходить непредсказуемо, даже если качество сырья и условия процесса остаются постоянными. Предполагается, что изменения главным образом связаны с отсутствием повторяемости, присущим процессу сшивания серой при ее использовании с радиальным высокомолекулярным СБС.

50 Для устранения этих недостатков некоторые производители используют очень низкие добавки серы, 0,009% или ниже, и помещают модифицированный полимером битум на хранение при высокой температуре на срок более чем 3 дня. Хотя эта операция предотвращает чрезмерное сшивание - наиболее неблагоприятное последствие, это все еще дает высокую степень изменчивости получаемого продукта. Низкие добавки серы,

такие как 0,009% на один процент полимера, и дополнительное хранение до трех дней при высокой температуре могут понизить риск чрезмерного сшивания, но все же пока дают переменные результаты.

Раскрытие изобретения

5 Задачей настоящего изобретения является способ сшивания модифицированных полимером битумных композиций, который является более надежным и более воспроизводимым.

10 Задачей настоящего изобретения также является способ сшивания модифицированных полимером битумных композиций, который легче контролировать и который дает продукт, имеющий сочетание свойств, аналогичных или превышающих таковые у традиционных, сшитых серой битумных композиций.

15 Кроме того, задачей настоящего изобретения является сшитая модифицированная полимером битумная композиция, которую можно легко получить и которая имеет свойства, сравнимые со свойствами традиционно сшитых серой битумных композиций или превосходящие их.

Указанная задача настоящего изобретения достигнута благодаря предлагаемому способу получения сшитых битумных композиций, включающему:

20 - нагревание битумной композиции при первой температуре от 250°F (121°C) до 430°F (221°C), в присутствии а) способного к сшиванию полимера и б) дополнительного агента сшивания;

- добавление инициатора сшивания при температуре от 360°F (182°C) до 430°F (221°C);

и

- перемешивание получаемой смеси при температуре от 360°F (182°C) до 410°F (210°C) в течение времени, достаточного для завершения сшивания;

25 а также благодаря полученным в результате указанного способа сшитым битумным композициям.

Краткое описание чертежа

30 Более полное понимание изобретения и сопутствующие ему преимущества становятся яснее из последующего подробного описания изобретения со ссылкой на приложенный чертеж. На чертеже графически представлены сравнительные результаты испытаний на ползучесть для образцов, сделанных по настоящему изобретению, и для традиционных битумных композиций, откуда видно, что композиции, выполненные согласно настоящему изобретению, имеют более высокую стабильность при хранении.

Осуществление изобретения

35 Настоящее изобретение относится к способу улучшения характеристик модифицированного полимером битума, включающему:

40 - нагревание битумной композиции при первой температуре от 250°F (121°C) до 430°F (221°C), в присутствии а) способного к сшиванию полимера и б) дополнительного агента сшивания;

- добавление инициатора сшивания при температуре от 360°F (182°C) до 430°F (221°C);

и

- перемешивание получаемой смеси при температуре от 360°F (182°C) до 410°F (210°C) в течение времени, достаточного для завершения сшивания,

45 а также к сшитым битумным композициям, получаемым в результате осуществления этого способа.

Кроме того, настоящее изобретение относится к конечному продукту, который имеет:

50 1. Улучшенные свойства при высоких температурах (при температурах выше 68°F (20°C)), представленные более высокой температурой размягчения, более высоким сопротивлением деформации и лучшим восстановлением под нагрузкой.

2. Улучшенные характеристики при низких температурах (32°F (0°C) и ниже), представленные более высокой эластичностью, более высокой деформацией и лучшим восстановлением.

3. Улучшенной стабильностью, представленной пониженным отделением полимерной фазы в конечной битумной смеси во время хранения при нормальной и высоких температурах (270°F (132°C) и выше).

Способ согласно настоящему изобретению обеспечивает повышение эффективности процесса сшивания при использовании агентов сшивания, таких как органический пероксидный свободнорадикальный инициатор, сера или доноры серы, в битумных смесях со способными к сшивке полимерами, такими как БСК, СБС и другие полимеры, обладающие способностью к вулканизации. В рамках настоящего изобретения использование термина «сера» означает, что имеется в виду сера как элемент, а также соединения, которые действуют как доноры серы. Можно использовать любой тип битумных композиций, если они обладают сшиваемостью. Предпочтительные битумные композиции включают, но не ограничены этим, битумы от АС-2,5 до АС-40, а также битумный плавень, при этом АС-20 является наиболее предпочтительной.

Представленные битумные композиции подробно перечислены в следующей таблице:

Испытания	Технические требования к вязкости битума, классифицированного при 140°F (60 °C) (Классификация основана на исходном битуме)					
	АС-2,5	АС-5	АС-10	АС-20	АС-30	АС-40
Вязкость, 140°F (60°C), пз	250±50	500±100	1000±200	2200±400	3000±600	4000±800
Вязкость, 275°F (135°C), сСт, не менее	125	175	250	300	350	400
Пенетрация, 77°F (25°C), 100 г, 5 с, не менее	220	140	80	60	50	40
Температура вспышки, (открытая чашка Кливленда), °F (°C), не менее	325	350	425	450	450	450
	(163)	(177)	(219)	(232)	(232)	(232)
Растворимость в трихлорэтилене, %, не менее	99	99	99	99	99	99
Тесты остатка от испытания на тонкопленочное старение	1250	2500	5000	10000	15000	20000
Вязкость, 140°F (60°C), пз, не более						
Дуктильность, 77°F (25°C), 5 см/мин, см, не менее	10000	100	75	50	40	25

На первой стадии способа согласно настоящему изобретению битум нагревают в интервале температур от 250° F (121°C) до 430° F (221 °C), предпочтительно от 284° F (140°C) до 320° F (160°C). Нагреваемые композиции также перемешивают, при этом перемешивание предпочтительно начинают при температуре, достаточной для того, чтобы могло происходить перемешивание. Добавление дополнительного агента сшивания (соагента) или ускорителя сшивания или их обоих можно осуществлять, по выбору, во время этой первой стадии или на второй стадии, как это удобнее, предпочтительно во время данной стадии.

В любом варианте выполнения, если на первой или второй стадии добавляют дополнительный агент сшивания (соагент) или ускоритель сшивания, предпочтительно это делать при температуре в интервале от 250°F (121°C) до 320°F (160°C), наиболее предпочтительно - в интервале от 293°F (145°C) до 320°F (160°C).

Затем полимер начинают добавлять в битум, предпочтительно при температуре 320°F (160°C) или выше. Если добавление полимера начинают при более низкой температуре, добавление соагента сшивания или ускорителя сшивания можно осуществлять одновременно с добавлением полимера. Добавление полимера предпочтительно выполняют при температуре, не превышающей 392°F (200°C). Соответственно, добавление полимера предпочтительно выполняют в интервале температур от 320°F (160°C) до 392°F (200°C).

После полного растворения полимера добавляют инициатор сшивания, предпочтительно при температуре от 356°F (180°C) до 392°F (200°C), более предпочтительно от 356°F (180°C) до 374°F (190°C).

Перемешивание поддерживают при температуре от 356°F (180°C) до 392°F (200°C), более предпочтительно от 374°F (190°C) до 392°F (200°C) при выполнении одного из двух следующих вариантов:

Вариант первый. Перемешивание выполняют в течение времени, достаточного для завершения реакции инициатора сшивания, предпочтительно 30-60 мин, наиболее

предпочтительно в течение около 45 минут, в частности, с пероксидными инициаторами сшивания. Затем процесс завершается или может быть продолжен со следующим подвариантом.

Подвариант первый. Последующее добавление серы можно осуществить после сшивания, либо немедленно после сшивания, либо через некоторое время, вплоть до 90 дней после сшивания. При использовании этого варианта выполнения сшитую битумную композицию в течение этого времени предпочтительно помещают на хранение для поддержания свойств на том же уровне, который достигнут по окончании выполнения первого варианта. Получаемую смесь предпочтительно нагревают до температуры от 320°F (160°C) до 392°F (200°C), более предпочтительно от 320°F (160°C) до 356°F (180°C). Затем добавляют серу, и перемешивание выполняют в течение времени, достаточного для завершения реакции, предпочтительно не менее 45 мин для завершения процесса.

Вариант второй. В этом альтернативном варианте выполнения перемешивание продолжают в течение времени, достаточного для того, чтобы обеспечить прохождение реакции сшивания, в интервале от 20 мин до 45 мин, предпочтительно от 25 до 30 мин, наиболее предпочтительно 30 мин. После этого добавляют серу. Затем смесь выдерживают при перемешивании в течение времени, достаточного для завершения реакции, предпочтительно не менее 30 мин после добавления серы, при температуре от 356°F (180°C) до 392°F (200°C), предпочтительно от 374°F (190°C) до 392°F (200°C) для завершения процесса.

В настоящем изобретении используют селективный дополнительный агент сшивания, соагент (который предпочтительно действует как ускоритель), который обладает более высоким химическим сродством к полимерам, в частности к группе стирольных блоксополимеров, чем к компонентам битума, таким образом увеличивая эффективность сшивания полимера в битуме по сравнению со всей битумной смесью.

Полимеры, используемые в настоящем изобретении, представляют собой любые (со)полимеры, которые способны к сшиванию и обеспечивают улучшение свойств битума после сшивки. Здесь термин «(со)полимер» означает, что полимер может быть гомополимером или сополимером, причем сополимер является любым типом сополимера, включающим, не ограничиваясь этим, статистический, блочный, ступенчатый, радиальный и звездообразный сополимеры, а также их сочетания. Предпочтительными (со)полимерами являются такие, которые имеют звенья стирола и сопряженного диена, в частности полистирольные и полибутадиеновые блоки. Более предпочтительные полимеры включают, но не ограничиваются этим, сополимеры на основе стирола и бутадиена, такие как БСК и СБС, а также собственно полибутадиен (бутадиеновый каучук, БК). Наиболее предпочтительным является использование радиального высокомолекулярного СБС. Эти полимеры могут быть описаны общей структурой $(SB)_n$ при $n > 2$. Среднемассовая молекулярная масса, M_w , предпочтительно составляет 150000 или более, предпочтительнее 200000 или более, наиболее предпочтительно около 240000. В рамках настоящего изобретения использование термина «около» по отношению к M_w означает измеренную или сообщаемую величину M_w , округленную до 10000. Полимеры используют в количестве от 0,1 до 20 мас.%, предпочтительно от 0,5 до 15 мас.%, более предпочтительно от 1 до 12 мас.% в расчете на общую массу композиции.

Селективный соагент сшивания согласно настоящему изобретению может представлять собой любое соединение, имеющее большее сродство к полимеру, чем к самому битуму, и обеспечивающее увеличение эффективности сшивания. Предпочтительно дополнительный агент сшивания обеспечивает ускорение сшивания полимеров. Предпочтительно дополнительные агенты сшивания являются такими агентами, которые имеют температуру кипения выше 212°F (100°C). Более предпочтительно, чтобы эта температура кипения не была ниже, чем 250°F (121°C), которая является нижней температурой первой стадии, что позволяет им дольше оставаться в реакционной смеси при экстремальных условиях нагревания для проведения реакции сшивания. Более предпочтительными дополнительными агентами являются одно или более веществ, выбранных из группы,

состоящей из дималеимидных соединений (бисмалеимидов) и циануратных соединений. Наиболее предпочтительными соагентами являются одно или более веществ, выбранных из группы, состоящей из фенилендималеимида, триаллилцианурата и изоцианурата.

Дополнительный агент сшивания используют в количестве, достаточном для увеличения эффективности сшивания, предпочтительно от 0,01 до 0,3 мас.%, более предпочтительно от 0,02 до 0,025 мас.%, наиболее предпочтительно 0,020 мас.% на каждый мас.% полимера, присутствующего в битумной или асфальтовой композиции, где массовые проценты рассчитывают на основе общей массы композиции. Например, если используют 9 мас.% полимера и выбирают 0,020% дополнительного агента на 1% масс. полимера, общее процентное содержание дополнительного агента в композиции должно составить $0,020 \cdot 9 = 0,18\%$.

В настоящем изобретении используют сочетание дополнительного агента сшивания и инициатора сшивания. Предпочтительные инициаторы сшивания включают, не ограничиваясь этим, органические пероксиды, серу и соединения - доноры серы.

Подходящие инициаторы пероксидного типа включают, не ограничиваясь этим, ди(2-трет-бутилпероксиизопропил)бензол, 1,5-диэтил-2,5-ди-(трет-бутилперокси)-гексин, трет-бутилкумилпероксид, дикумилпероксид, 1,5-диметил-2,5-ди(трет-бутилперокси)гексан, ди-(2-трет-бутилпероксипропил-(2))-бензол, н-бутил-4,4-ди-(трет-бутилперокси)-валерат и 1-ди(трет-бутилперокси)-3,3,5-триметилциклогексан. Подходящие соединения-доноры серы включают, не ограничиваясь этим, 4,4'-дитиодиморфоллин, тиацетамид, тиазол, сульфенамид, дитиокарбаматы, ксантаты и тиурамы.

Инициатор сшивания, в частности свободнорадикальные сшивающие агенты на основе пероксидов, используют для иницирования реакции сшивания полимеров. Инициатор сшивания используют в количествах, обычно принятых в производстве для сшивания конкретного выбранного полимера. Предпочтительно инициатор используют в количестве от 0,02 до 0,30 мас.%, более предпочтительно от 0,022% до 0,025%, наиболее предпочтительно 0,025% на каждый 1 мас.% полимера, присутствующего в битумной композиции. Например, если в битумной композиции присутствует 9 мас.% полимера и выбирают 0,025 мас.% инициатора на 1 мас.% полимера, общее процентное содержание инициатора должно составить $0,025 \cdot 9 = 0,225\%$ в расчете на общее количество битумной композиции.

Серу используют в количестве, достаточном для завершения реакции сшивания, предпочтительно от 0,01 до 3,0 мас.%, более предпочтительно от 0,012 до 0,025 мас.%, наиболее предпочтительно 0,013 мас.% на каждый 1% полимера, присутствующего в битумной композиции. Например, если 9 мас.% полимера присутствует в битумной композиции и выбирают 0,013 мас.% серы на 1 мас.% полимера, суммарное содержание серы должно составить $0,013 \cdot 9 = 0,117\%$ в расчете на общее количество битумной смеси.

Действие дополнительного агента (или ускорителя) позволяет использовать менее реакционноспособный пероксидный свободнорадикальный инициатор сшивания. В настоящем способе предпочтительно используют пероксиды, которые являются реакционноспособными при повышенных температурах, более стойкими к разложению, деструкции и более безопасными при хранении и работе. Использование серы также более эффективно при этом способе вследствие селективного воздействия дополнительного агента, способствующего протеканию процесса сшивания полимера в большей степени, чем по двойным связям компонентов битума.

В способе согласно настоящему изобретению порядок добавления ингредиентов особенно не ограничен. С точки зрения обращения с материалами предпочтительно добавлять дополнительный агент, инициатор и полимер в битумную композицию, хотя возможно заранее готовить смесь одного или более из веществ, включающих полимер, дополнительный агент и инициатор, а затем к этой смеси добавлять битумную композицию. В предпочтительном варианте выполнения битум доводят до желаемой температуры от 250°F (121°C) до 430°F (221°C), после чего добавляют способный к сшиванию полимер. Затем в смесь добавляют дополнительный агент при температуре 320°F (160°C) или

менее. Затем температуру повышают до примерно 360°F (182°C), после чего добавляют инициатор. Затем температуру поддерживают в интервале от 360°F (182°C) до 410°F (210°C), в то время как смесь перемешивают. Перемешивание можно выполнять любыми традиционными средствами, такими как мешалка, лопастная мешалка, вращающийся реактор с перегородками и т.д. Перемешивание проводят до тех пор, пока протекает реакция сшивания, предпочтительно в течение 15-100 мин, более предпочтительно 30-75 мин, наиболее предпочтительно около 45 мин.

В еще одном варианте выполнения дополнительный агент может присутствовать в битуме до добавления полимера, и если желательно, до нагревания битумной композиции. Затем добавляют полимер вместе с инициатором, предпочтительно после того, как температура достигает около 360°F (182°C). Затем смесь перемешивают, как описано выше.

В дополнительном варианте выполнения используют как инициатор пероксидного типа, так и соединения - доноры серы. В частности, после реакции сшивания с использованием инициатора пероксидного типа получаемая смесь может реагировать с добавленной серой или донором серы. При использовании этого варианта выполнения дополнительно улучшается надежность осуществления реакции, воспроизводимость (устойчивость характеристик) и понижается тенденция образования битумных гелей.

Продуктом, получаемым способом согласно настоящему изобретению, является сшитая битумная композиция, включающая:

а) битумную композицию или композицию битумного вяжущего вещества (в контексте настоящего изобретения термин «битум» включает битумные композиции, т.е. чистый битум и композиции битумного вяжущего вещества, т.е. битум плюс добавки, готовый для использования на дороге).

б) сшитый полимер, в котором поперечные связи содержат остатки от дополнительного агента сшивания, предпочтительно выбранного из дималеимидных соединений и циануратных соединений, и дополнительно содержат один или более остатков от инициатора сшивания.

Предпочтительно продукт содержит:

а) от 85 до 98 мас.% битумной композиции

б) от 1 до 12 мас.% способного к сшиванию полимера

в) от 0,02 до 0,25% N,N'-м-фенилендималеимида или от 0,01 до 0,30 мас.%

триаллилцианурата

г) свободнорадикальный инициатор (действующий при повышенных температурах), такой как ди(2-трет-бутилпероксиизопропил)бензол, или от 0,02 до 3 мас.% элементарной серы или донора серы.

Способ согласно настоящему изобретению обеспечивает более надежный, менее чувствительный к концентрации, более воспроизводимый процесс сшивания для полимерсодержащих битумных композиций, в частности для битумных композиций, содержащих высокомолекулярные радиальные СБС полимеры, такие как Europrene SOL T161B, в дальнейшем называемый T161B.

Настоящий способ является лучшим способом сшивания для системы этого типа не только потому, что он является более надежным, но также потому, что он дает аналогичные или лучшие результаты в отношении конечных свойств, с лучшими общими свойствами и характеристиками, чем при использовании традиционного сшивания только с помощью серы.

После того, как данное изобретение описано в целом, дальнейшее понимание можно обеспечить при рассмотрении некоторых конкретных примеров, которые приведены здесь только с целью иллюстрации и не являются ограничивающими, если это специально не указано.

Примеры

Чтобы показать некоторые существенные улучшения, получаемые в продуктах и способе согласно настоящему изобретению, были выполнены следующие эксперименты.

а) Стойкость к деформации при высоких температурах (Внутренний метод фирмы EpiChem, выполненный на Paar Physica Rheometer DSR 400 SN329321, работающем при кручении и использующем геометрию параллельной пластины. Тест включает деформирование образца с постоянной нагрузкой (500 Па) и исследование окончательной деформации через 240 с при температуре 104°F (40°C)).

б) Восстановление после высокотемпературной деформации. (После стадии деформации, описанной в операции (а), нагрузку снимают, и материал восстанавливается. Восстановление измеряют через 240 с).

в) Эластичность при низкой температуре. (Тот же метод, что в (а), но при температуре 41°F (5°C)).

г) Восстановление после деформации при низкой температуре. (Тот же метод, что в (б), но при температуре 41°F (5°C)).

д) Вязкость по Брукфильду при различных температурах (ASTM D4402-87).

е) Температура размягчения (ASTM 36-86).

ж) Определение подвижности смеси погружением (пенетрацией) конуса (ASTM D-5-86).

з) Стабильность при хранении (тест Тьюбена ("Tuben test"), 72 ч при 180°C).

Испытания были проведены при следующих постоянных условиях:

концентрация полимера 9%, СБС полимер (Т161В, радиальная структура, 30% стирола, молекулярная масса 240000 дальтонов), та же партия битума АС-20.

Битумные композиции были приготовлены с использованием следующих инициаторов сшивания и дополнительных агентов, в указанных количествах:

1) Без сшивающего агента. Образец обозначен как «Контроль», непосредственное добавление Т161В.

Битум АС-20 (455 г) нагревали до 160°C, после чего добавляли 45 г Т161В непосредственно в битум. Нагревание продолжали при перемешивании в течение 45 мин при температуре между 180 и 200°C.

2) Добавление 0,014% серы на каждый процент полимера. Образец обозначен как «Сера». Это второй контрольный образец, используемый в качестве сравнительного, даже если способ нежизнеспособен в коммерческом плане вследствие описанных ранее неудобств.

Битум АС-20 (455 г) нагревали до 160°C, после чего добавляли 45 г Т161В непосредственно в битум. Нагревание продолжали при перемешивании в течение 45 мин при температуре между 180-200°C. После полного растворения полимера добавляли 0,63 г серы при температуре 190°C. Получаемую смесь перемешивали при температуре от 180 до 200°C в течение 45 мин, до завершения реакции серы.

3) Добавление 0,014% пероксида на каждый процент полимера. Образец обозначен как "Пероксид". Во всех случаях использовали пероксид типа Perkadox 14-40В-pd (ди-(трет-бутил-пероксиизопрропил)бензол).

Образец приготовили с использованием вышеописанного способа.

4) Добавление 0,014% пероксида и 0,014% дополнительного агента (соагента). Образец обозначен как "Пероксид+Соагент". Используемым в этом случае дополнительным агентом являлся Perkalink 300 (триаллилцианурат).

Образец приготовили с использованием вышеописанного способа.

5) Добавление 0,014% пероксида и 0,014% второго дополнительного агента. Образец обозначается как "Пероксид+Соагент2". Используемым дополнительным агентом являлся НВА-2 (N,N'-м-фенилендималеимид).

Образец приготовили с использованием вышеописанного способа.

6) Добавление 0,028% пероксида и 0,028% дополнительного агента. Образец обозначен как "Двойной пероксид+Соагент". Пероксид и дополнительный агент были такими же, как в случае (г). Этот эксперимент показывает чувствительность способа к изменениям концентраций инициатора сшивания и соагента.

Образец приготовили с использованием вышеописанного способа. В первую очередь

должны быть оценены следующие свойства:

- а) Стойкость при высокотемпературной деформации.
- б) Восстановление после высокотемпературной деформации.
- в) Эластичность при низких температурах.

- 5 г) Восстановление после деформации при низких температурах, так как в идеале желателен материал, который имеет наилучший баланс малой деформации при высокой температуре, высокой способности к восстановлению как при низкой, так и при высокой температуре, и остается эластичным при низкой температуре.

Полученные результаты представлены в таблице 1.

10

Таблица 1							
		контроль	сера	пероксид	пероксид+соагент	пероксид +соагент	двойной пероксид+соагент
Высокотемпературная деформация	%	24	17,5	16,5	16,5	14	18
Высокотемпературное восстановление	%	50	71	58	70	50	67
Низкотемпературная деформация	%	0,11	0,10	0,14	0,11	0,09	0,13
Низкотемпературное восстановление	%	56	54	64	67	59	70

15 Такие же результаты представлены ниже в таблице 2, где образцы расположены в порядке убывания их характеристик по конкретному свойству этого столбца. В этом формате проще определить свойства, дающие лучший компромисс между низко- и высокотемпературными характеристиками. Улучшение, получаемое при использовании сшивающих систем на основе пероксида, становится более выраженным.

1) Вязкость по Брукфильду при различных температурах.

При низкой температуре 275°F (135°C) вязкость чистого битума AC-20 составляет 410 сП, вязкость модифицированного полимером битума (того же AC-20) с 9% T161 составляет 9500 сП. Эти вязкости являются типичными для этого вида смеси.

25 После сшивания серой вязкость возрастает до 20000 сП.

Вязкость при использовании различных вариантов выполнения с пероксидом, приведенных выше, составляла от 14800 до 19500 сП.

Увеличение вязкости от 9500 до этих уровней является признаком того, что произошел процесс сшивания.

30

Таблица классификации образцов для каждого свойства.					Таблица 2	
Ранг	Сопротивление деформации при высоких температурах	Восстановление после высоких температур	Эластичность при низких температурах	Восстановление после низких температур		
1	пероксид+соагент2: 14%	сера: 71%	пероксид: 0,14%	двойной пероксид: 70%		
2	пероксид+соагент, пероксид: 16,5%	пероксид+соагент: 70%	двойной пероксид: 0,13%	пероксид+соагент: 67%		
3		двойной пероксид: 67%	контроль, пероксид+соагент: 0,11%	пероксид: 64%		
4	сера: 17,5%	пероксид: 58%		пероксид+соагент2: 59%		
5	двойной пероксид: 18%	контроль, пероксид+соагент2: 50%	сера: 0,10%	контроль: 56%		
6	контроль: 24%		пероксид+соагент2: 0,09%	сера: 54%		

Другие определяемые свойства представлены в таблице 3.

40

Таблица 3							
Сводная таблица полученных результатов							
		контроль	сера	пероксид	пероксид+соагент	пероксид+соагент2	двойной пероксид+соагент
Температура размягчения	°C	102	107	107	107	100	107
Пенетрация при 25°C	dmm (мм/10)	36	36	46	42	35	42
Вязкость по Брукфильду							
135°C	сП	9500	20000	16100	16700	14800	19500
160°C	сП	1950	4300	2980	3000	2870	3300
180°C	сП	1040	1850	1430	1480	1380	1500
190°C	сП	825	1400	1020	1060	1020	1040
200°C	сП	650	1120	775	850	775	800

50 Данные по вязкости при температуре 320°F (160°C) находятся на трех различных уровнях. Первый, нижний, уровень соответствует прямой (непосредственной) смеси (по существу не содержащей поперечных связей). Второй уровень соответствует композициям,

в которых использовали пероксидный сшивающий агент. Третий и наиболее высокий уровень вязкости соответствует композициям, в которых в качестве сшивающего агента использовали серу. Было обнаружено, что композиции второго уровня (с пероксидными поперечными связями) имеют вязкость в среднем приблизительно на 67% выше, чем композиции первого уровня (несшитые) и в среднем приблизительно на 30% ниже, чем композиции третьего уровня (сшитые серой). Это указывает, что плотность сшивания композиций, сшитых пероксидом, была ниже, чем эта величина для сшитых серой композиций.

При температуре 392°F (200°C) также существует три уровня вязкости. Второй уровень (композиции, сшитые пероксидом) был в среднем на 20% выше, чем уровень композиций, полученных непосредственным смешиванием (несшитых), и на 31% ниже, чем сшитые серой композиции.

При таких высоких и еще более высоких температурах модифицированный полимером битум должен находиться вблизи плато постоянной вязкости. Экспериментальные данные подтверждают, что сшитые пероксидом композиции имеют более низкую плотность сшивания, чем композиции, сшитые серой, и в то же время имеют более сложные химические связи, чем непосредственно смешиваемые или несшитые композиции.

2) Температура размягчения.

Использование серы в T161B повышает температуру размягчения на 9°F (5°C) по сравнению с исходной 216°F (102°C), полученной прямым добавлением 9% T161B в битум типа AC-20. Использование пероксидного дополнительного агента повышает температуру размягчения в той же пропорции, что и сера, кроме случая пероксид + соагент 2 (HVA-2), когда температура размягчения была на два градуса Цельсия ниже исходной ("контроль").

3) Погружение конуса при 77°F (25°C).

Серосодержащий дополнительный агент не оказывает влияние на пенетрацию, в то время как пероксидный дополнительный агент имеет тенденцию к увеличению величин пенетрации от 35 dmm (3,5 мм) для прямого добавления T161 B к величинам от 35 до 45 dmm (3,5-4,5 мм).

4) Стабильность при хранении.

Стабильность при хранении оценивали по разделению фаз, которое определяли с помощью испытания на ползучесть при 40°C, 500 Па/9% полимера. Полученное разделение фаз показано на чертеже. На графике более высокая разница между пробами, отмеченными как верхняя и нижняя для данного образца, показывает наиболее сильное разделение фаз. Как можно ясно видеть, стабильность битумной композиции, модифицированной полимером согласно настоящему изобретению (с использованием сшивания пероксидом), была очень хорошей и существенно лучше, чем для контрольного образца.

5) Влияние на испытания SHRP

Серосодержащий сшивающий дополнительный агент, так же, как и пероксидный сшивающий агент, не оказывает значительного влияния на исходные испытания SHRP (программа усовершенствования дорожных покрытий - Superior Highway Research Program) и RTFO (печь прокатки тонких пленок - Rolling Thin Film Oven). Оба способа сшивания оказывают умеренное или низкое воздействие на результаты испытаний при старении в сосуде под давлением в реометре динамического сдвига (PAV DSR).

Улучшение является действительно существенным при испытании в реометре с изгибающимся лучом (BBR), где обычно прямое добавление не проходит низкотемпературной градации. Как сшитые композиции с дополнительным агентом - серой, так и сшитые композиции с дополнительным агентом - пероксидом давали улучшения на одну или две низкотемпературных градации по шкале SHRP.

Очевидно, что дополнительные модификации и варианты настоящего изобретения возможны в свете вышеизложенного. Следовательно, должно быть понятно, что в объеме представленных пунктов формулы изобретение может осуществляться иным способом,

чем конкретно описано выше.

Формула изобретения

1. Способ получения сшитой битумной композиции, включающий нагревание битумной
5 композиции при первой температуре, составляющей от 250F (121°C) до 430F (221°C), в
присутствии а) способного к сшиванию полимера и б) дополнительного агента сшивания;
добавление инициатора сшивания при второй температуре, выше 360F (182°C), и
перемешивание получаемой смеси при температуре от 360F до 410F (от 182°C до 210°C)
10 в течение времени, достаточного для завершения сшивания; в котором указанный
дополнительный агент сшивания является соединением с температурой кипения выше
212F (100°C), выбранным из группы, состоящей из дималеимидных соединений и
циануратных соединений, и в котором указанный инициатор сшивания выбран из группы
органических пероксидов.
2. Способ по п.1, в котором указанный способный к сшиванию полимер выбран из
15 группы, состоящей из (со)полимеров, содержащих стирольные звенья и/или бутадиеновые
звенья.
3. Способ по п.2, в котором указанный способный к сшиванию полимер выбран из
группы, состоящей из полимеров, содержащих полистирольные блоки и/или
полибутадиеновые блоки.
- 20 4. Способ по п.3, в котором указанный полимер, способный к сшиванию, выбран из
группы, состоящей из БСК, СБС и БК.
5. Способ по п.4, в котором указанный полимер, способный к сшиванию, является
радиальным высокомолекулярным СБС полимером.
- 25 6. Способ по п.1, в котором указанный дополнительный агент сшивания выбран из
группы, состоящей из фенилендималеимида, триаллилцианурата и изоцианурата.
7. Способ по п.1, в котором указанный инициатор сшивания выбран из группы,
состоящей из ди(трет-бутилпероксиизопропил)бензола, 1,5-диэтил-2,5-ди(трет-
бутилперокси)гексина, трет-бутилкумилпероксида, дикумилпероксида, 1,5-диметил-2,5-
ди(трет-бутилперокси)гексана, ди-(2-трет-бутилпероксипропил-(2))-бензола и н-бутил-
30 4,4-ди(трет-бутилперокси)валерата.
8. Сшитая битумная композиция, включающая а) битумную композицию и б) сшитый
полимер, включающий полимер с одной или более поперечными связями, которые
содержат один или более остаток дополнительных агентов сшивания, и дополнительно
содержащий один или более остаток инициатора сшивания, в которой указанный
35 дополнительный агент сшивания является соединением с температурой кипения выше
212F (100°C), выбранным из группы, состоящей из дималеимидных соединений и
циануратных соединений, и в которой указанный инициатор сшивания выбран из группы
органических пероксидов.
9. Композиция по п.8, в которой указанный полимер выбран из группы, состоящей из
40 (со)полимеров, содержащих стирольные звенья и/или бутадиеновые звенья.
10. Композиция по п.9, в которой указанный полимер выбран из группы, состоящей из
полимеров, содержащих полистирольные блоки и/или бутадиеновые блоки.
11. Композиция по п.10, в которой указанный полимер выбран из группы, состоящей из
БСК, СБС и БК.
- 45 12. Композиция по п.11, в которой указанный способный к сшиванию полимер является
радиальным высокомолекулярным СБС полимером.
13. Композиция по п.8, в которой указанный дополнительный агент сшивания выбран из
группы, состоящей из фенилендималеимида, триаллилцианурата и изоцианурата.
- 50 14. Композиция по п.8, в которой указанный инициатор сшивания выбран из группы,
состоящей из ди(трет-бутилпероксиизопропил)бензола, 1,5-диэтил-2,5-ди(трет-
бутилперокси)гексина, трет-бутилкумилпероксида, дикумилпероксида, 1,5-диметил-2,5-
ди(трет-бутилперокси)гексана, ди-(2-трет-бутилпероксипропил-(2))-бензола и н-бутил-
4,4-ди(трет-бутилперокси)валерата.