

NORGE



**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

Utlegningskrift nr. 122602

Int. Cl. C 09 d 1/00	Kl. 22g-1/00
E 01 f 9/08	19e ⁷ 9/08
C 08 f 27/06	39b ¹ -27/06
C 04 b 19/06	80b-1/04

Patentsøknad nr. 167.175 Inngitt 8.III 1967

Løpedag -

Søknaden alment tilgjengelig fra 1.VII 1968

Søknaden utlagt og utlegningsskrift utgitt 19.VII 1971

Prioritet begjært fra: 11.III 1966 Frankrike,
nr. 53.146

Société Nationale des Pétroles d'Aquitaine,
16, Cours Albert 1er, Paris, Frankrike.

Oppfinner: Jean- Baptiste Signouret,
Rue J.P. Toulet - 64 Billiere, Frankrike.

Fullmektig: Siv.ing. Karsten B. Halvorsen.

Fremgangsmåte for fremstilling av klebende veioppmerkingsmasser
på basis av myknet svovel.

Foreliggende oppfinnelse angår en fremgangsmåte for fremstilling
av et nytt plastisk material basert på myknet svovel og organiske
forbindelser.

Plastiske blandinger, som dannes ved oppvarming av svovel med
polytiometylenalkanoler og etylen-hydrokarboner, er til stor nytte
for forskjellige formål, særlig for overflatebehandling av betong
eller asfalt.

Disse blandinger er for eksempel beskrevet i norsk patentskrift 112.859. Den foreliggende oppfinnelse fremskaffer en forbedring i forhold til disse og til tidligere kjente blandinger, jfr. for eksempel innholdet av det franske patentskrift nr. 1.418.067, særlig ved at den tillater oppnåelse av utmerkete klebeegenskaper, ikke bare på betong, murverk eller asfalt, men også på metaller, som f.eks. stål, støpejern, aluminium etc., og på glass, plastmaterialer og trevirke.

Frengangsmåten i henhold til oppfinnelsen går således ut på en frengangsmåte for fremstilling av veioppmerkingsmasser på basis av myknet svovel, ved sammensmelting og varmebehandling under omrøring ved inntil 200°C av en blanding som omfatter:

- a) 50-95 vektdeler svovel
- b) 2-25 vektdeler polytiometylenalkanol,

og det særegne ved frengangsmåten i henhold til oppfinnelsen er at blandingen på et passende tidspunkt tilsettes:

- c) en olefinpolymer i en andel av inntil 2 ganger vekten av komponent b), samt fortrinnsvis
- d) et etylenumettet hydrokarbon, også i en andel av inntil 2 ganger vekten av komponent b)

idet blandingens samlede vekt ikke skal overstige 100 vektdeler.

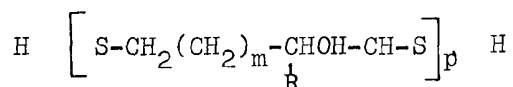
Andre trekk ved frengangsmåten i henhold til oppfinnelsen fremgår av patentkravene.

Blandingens som underkastes oppvarmingen omfatter som nevnt 50-95% elementært svovel, idet resten utgjøres av de nevnte tilsetningsmidler, idet det sees bort fra fyllstoffer, pigmenter, fargestoffer og andre lignende materialer som kan tilsettes etter ønske.

De polytiometylenalkanoler som kan anvendes ved utførelse av frengangsmåten, er i seg selv vanligvis mer eller mindre harpiksaktige

eller voksaktige substanser. I den følgende del av fremstillingen betegnes de som "R_s"-harpikser. Disse substanser dannes på kjent måte når et halogenepoksyalkan bringes til samtidig omsetning med hydrogensulfid og en vandig løsning av et polysulfid av et alkali- eller jordalkali-metall. Halogenepoksyalkanet kan f.eks. være 1-klor-5,6-epoksyheksan, 2-klor-5,6-epoksyheksan, 1-klor-4,5-epoksyntentan, 1-klor-3,4-epoksybutan, 2-brom-3,4-epoksybutan, 1-klor-2,4-epoksybutan, 1-klor-2,3-epoksypropan, etc., idet det er mulig for halogenet å ha en annen stilling enn den som er angitt ved disse eksempler. Den siste av de substanser som er nevnt ovenfor, er kjent under navnet epiklorhydrin og er et meget alminnelig kjemisk produkt som kan fås billig i store mengder, og er følgelig av særlig praktisk interesse. Den polytiometylenalkanol som særlig er gunstig som additiv innenfor rammen for fremgangsmåten, er den som fås ved kondensering av 1,5 til 2 mol epiklorhydrin og minst 1 mol H₂S med 1 mol alkali- eller jordalkali-polysulfid i vandig løsning, ved en temperatur mellom romtemperatur og 100°C.

"R_s"-harpiksene kan illustreres ved summeformelen



hvor m er et tall fra 0 til 17 og vanligvis 0 til 3, R er et hydrogenatom eller en alkylgruppe hvor antallet av karbonatomer vanligvis ikke overstiger 16 og oftest er fra 1 til 3. Indeksen p er minst 2 og kan anta ganske høye verdier, f.eks. omtrent 40, men p er fortrinnsvis fra 4 til 24.

I det spesielle tilfelle hvor "R_s"-harpiksen er et epiklorhydrin-derivat, kan den representeres ved formelen $\text{H} \left[\text{S}-\text{CH}_2-\text{CHOH}-\text{CH}_2-\text{S} \right]_p \text{H}$ hvor p er 4 til 24, idet molekylvekten av harpiksen vanligvis er 500 til 3000.

De "R_s"-harpikser som anvendes er fortrinnsvis løselige i dioksan, tetrahydrofuran og i dimetylformamid. De oppløses i smeltet svovel ved omtrent 150°C.

De polyolefiner som innføres i svovelet samtidig med R_s -harpiksen, er polymerer og/eller sampolymerer av etylen, propylen, buten, isobuten, pentener, heksener, heptener, octener, etc. Særlig gunstige resultater oppnås med polybutener og polyisobutener.

Disse polymerer eller sampolymerer er flytende, voksaktige eller faste ved romtemperatur. Deres molekylvekt er fortrinnsvis 200 til 20.000 eller foretrukket 400 til 11.000.

Polyolefinet eller polyolefinene kan tilsettes svovelet før, etter eller samtidig med tilsetningen av R_s -harpiksen. R_s -harpiksen kan også først blandes under oppvarming med det valgte polyolefin.

Det foregår en omsetning og ikke bare en enkel blanding mellom olefinpolymeren og svovelet. I virkeligheten følges innføringen av polyolefinet i blandingen av svovel og R_s -harpiks av en utvikling av hydrogensulfid, og der skjer følgende en dehydrogenering og påfølgende omsetning med svovel.

Fra det som er kjent angående omsetningen mellom svovel og olefiner, fremmes disse omsetninger ved nærværet av polysulfider eller tioler. I det foreliggende tilfelle fremmer R_s -harpiksen, som er et ditiolpolysulfid, omsetningen mellom svovel og olefinpolymeren. Hvis et forsøk gjøres på å bevirke en direkte omsetning mellom svovelet og olefinpolymeren vil omsetningen ta mye lenger tid (8 til 12 timer), og det produkt som oppnås har ikke de plastiske egenskaper som det myknede svovel som oppnås ved bruk av R_s -harpiksen. Anvendelsen av R_s -harpiksen er således nødvendig for omsetningen med olefinpolymeren, og eventuelt et monomert etylenumettet hydrokarbon.

De reologiske egenskaper av plastmaterialet som fremstilles ved fremgangsmåten i henhold til oppfinnelsen kan modifiseres, i retning av større mykhet, ved tilsetning av et etylenumettet hydrokarbon til systemet av svovel, R_s -harpiks og polyolefin. Forskjellige etylenforbindelser kan anvendes for dette formål, som f.eks. alifatiske olefinhydrokarboner, særlig isobuten, diisobuten, triisobuten, etc., videre cykloalkener som cyklopenten,

cykloheksen, etc., videre terpenener som pinen, campen, allocimen, myrcen, videre aralkener som styren, α -metylstyren, klorstyren, inden, videre diener som allen, butadien, isopren, kloropren, heksadi-1,5-en, diallyl, dimetallyl, heptadi-1,6-en, cyklopentadien, eller umettede hydrokarboner som vinylcyklopentadien, vinylcykloheksan, divinylacetylen, divinylbenzen, trivenylbenzen, heksatrien, etc.

Anvendelsen av styren eller direkte derivater av styren, som α -metylstyren, såvel som anvendelse av olefiner med 4 til 12 karbonatomer, og særlig isobuten, diisobuten og triisobuten, har særlig fordel i praksis.

Den generelle arbeidsforskrift for fremstilling av de nye masser består i henhold til oppfinnelsen i oppvarming av minst 50 vektdeler svovel med inntil 50 vektdeler av en blanding omfattende "R_s"-harpiksen, olefinpolymeren som angitt ovenfor, og eventuelt den etylenumettede forbindelse.

Vektforholdet mellom "R_s"-harpiksen og olefinpolymeren kan være mellom 0,5 og 99, og fortrinnsvis mellom 0,5 og 5.

Når det anvendes mer enn en etylenumettet forbindelse er vekten opptil 2 vektdeler og fortrinnsvis 0,5 til 2 vektdeler for 1 vektdel "R_s"-harpiks.

Massene kan også fremstilles ved separat eller samtidig tilsetning av "R_s"-harpiksen, polyolefinet og eventuelt av en eller flere etylenumettede forbindelser til smeltet svovel, med påfølgende oppvarming.

På den annen side kan fremgangsmåten utføres med en plastisk masse fremstilt på forhånd, ved å oppvarme svovelet med "R_s"-harpiksen i samsvar med den kjente metode, med påfølgende tilsetning av et polyolefin og eventuelt et etylenumettet hydrokarbon, med oppvarming av den erholdte smeltede blanding.

En annen arbeidsmetode består i å modifisere en "R_s"-harpiks ved innvirkning av en etylenumettet forbindelse, på kjent måte, og så anvende denne samtidig med tilsetning av et polyolefin for innblanding og oppvarming med smeltet svovel.

Det er også mulig å anvende en svovelblanding myknet med "R_s"-harpiksen og med en etylenumettet forbindelse, i henhold til den tidligere kjente teknikk, og å oppløse et eller flere polyolefiner i denne blanding, når denne er bragt til smeltet tilstand.

Fremgangsmåten i henhold til oppfinnelsen utføres ved en temperatur fra 100 til 200°C, særlig mellom 110° og 160°C og fortrinnsvis mellom 140 og 150°C, ved atmosfæretrykk eller om ønskes under trykk hvis dette behøves (av hensyn til den eventuelt tilsatte etylenumettede forbindelse damptrykk).

Varigheten av omsetningen mellom det elementære svovel og olefinpolymeren i nærvær av "R_s"-harpiksen, enten modifisert eller ikke, varierer fra 1 til 8 timer, og er fortrinnsvis mellom 1 og 4 timer, avhengig av prosentandelen av polymer.

De nevnte betingelser har til følge at den plastiske blanding som oppnås, er løselig i det smeltede svovel, dvs. at etter oppvarming i 1 time ved 150°C blir blandingen homogen og gir en homogen film etter avkjøling.

En av anvendelsene for de nye plastiske masser er påføringen av trafikkstreker på asfalt- eller betong-veier. Materialet kleber på en utmerket måte. Trafikkstrekene forblir intakte i 1 år eller mer uten noen avkalling, til tross for tung trafikk. For dette bruk kan produktet anvendes alene eller med spesielle glasskuler for å øke refleksjonsevnen. Plastkuler eller kuler av natur- eller syntetisk gummi kan også tilsettes til blandingene ved å strøs ut derpå når linjene eller stripene trekkes opp med en spesialmaskin. Ved tilsetning av gummikuler blir kjøreegenskapene tydelig forbedret, likeledes friksjonskoeffisienten.

Materialet kan også anvendes som et dekke for bygninger, og det kan også anvendes ved fremstilling av maling, alene eller i blanding med passende fargestoffer.

Produktene kan også anvendes som et dekke på jord idet de kan helles ut enten direkte eller etter tilblending av sand eller grus, med hvilke de danner en ekte sement. Dette material kan også anvendes som et pakningsmiddel, idet det er fullstendig vanntett.

De utførelseseksempler som følger illustrerer noen av fremgangsmåtene for fremstilling av plastblandinger og anvendelse av disse.

Eksempel 1 refererer den kjente metode for fremstilling av en "R_s"-harpiks.

Eksempel 1.

Fremstilling av polytiometylenalkanol ("R_s"-harpiks).

I en passende reaktor inneholdende 8 kg vann tilsettes 8,4 kg 48 vektprosent natriumhydroksydøsning og 1,6 kg pulverisert svovel. Blandingen røres ved å føre inn gassformet hydrogensulfid. Når mengden av H₂S innført går opp i 2 kg, tilsettes 9 kg epiklorhydrin ved 85 ± 5°C under røring, og blandingen røres i 1 time ved 85°C uten ytterligere tilførsel av hydrogensulfid.

Etter dekantering ved omtrent 75°C vaskes tre ganger med 8 kg kaldt vann, etterfulgt av tørring ved 110°C under røring, idet dette gir omtrent 10 kg myk harpiks. Denne harpiks blir flytende ved omtrent 80°C, og den er løselig i tetrahydrofuran, dioksan, dimetylformamid, dimetylsulfoksid og i smeltet svovel. Det siste myknes når det inneholder den angjeldende harpiks. Analyse av harpiksen gir:

$$S = 50\%$$

$$SH = 12\%$$

Eksempel 2.

90 kg svovel blandes ved 145°C med 5 kg "R_s"-harpiks, og samtidig tilsettes 5 kg polybuten med molekylvekt 840, røring foretas i 1 time ved 145°C etter fullført tilsetning av R_s og polybuten. Det

oppnås en homogen blanding som kleber meget godt til stål, glass, aluminium, betong og asfalt.

Eksempel 3.

83 kg flytende svovel blandes med 5 kg "R_s"-harpiks ved 145°C og med 5 kg polybuten med molekylvekt 840 etter 1 time ved 145°C under røring. Blandingen avkjøles og det tilsettes 7 kg styren ved 115°C. Røring finner sted i 1 time ved 115°C. En homogen blanding oppnås som kan tjene til oppmerking av trafikklinjeler eller streker på betong eller bitumen. Linjene eller strekene var fullt brukbare etter 1 år uten noen avskalling, til tross for tung trafikk.

Eksempel 4.

Fremgangsmåten i eksempel 3 gjentas men det tilsettes 1,75 kg mineralpigment og 0,05 kg organisk fargestoff kjent som "Jaune Orasol", ved 145°C. Den termoplastiske blanding som oppnås, smeltes på nytt og påføres ved hjelp av en spesialmaskin, forsynt med en oppvarmet forstøvningspistol for opptrekking av trafikklinjeler direkte på asfalt- og betongflater. I begge tilfeller observeres en utmerket klebing og også en meget god motstand overfor slitasje fra bildekk. Linjene eller strekene var brukbare etter 1 år uten noen avskalling.

Eksempel 5.

Etter avkjøling smeltes en blanding i likhet med den i eksempel 2 på nytt og påføres en betongvegg, og gir derved et beskyttende lag med meget god motstand overfor værets innflytelse og også overfor svoveldioksyd.

Eksempel 6.

Trinnene i eksempel 2 gjentas, men polybutenet erstattes med 5 kg polyetylen med molekylvekt 7000. Plastblandingen som oppnås kleber til de samme materialer som i eksempel 2.

Eksempel 7.

Det fremstilles en termoplastisk blanding identisk med den i eksempel 2, og det tilsettes 200 kg sand. Bestanddelene blandes ved 120°C og helles ut på grunnen og det oppnås et overtrekk med utmerket kvalitet.

Eksempel 8.

10 kg "R_s"-harpiks og 10 kg polybuten med molekylvekt 840 bringes til samtidig reaksjon med 70 kg flytende svovel ved 145°C. Produktet får stå i 2 timer ved 145°C. Etter avkjøling til 115°C tilsettes 10 kg styren og temperaturen holdes i 1 time ved 115°C. Det oppnås en meget plastisk og homogen blanding som har meget god klebeevne, særlig til bitumen og betong.

Eksempel 9.

Til 82 kg flytende svovel ved 145°C tilsettes 8 kg "R_s"-harpiks og 2 kg polyisobutylen med molekylvekt 2000. Etter oppvarming i 2 timer ved 145°C avkjøles blandingen til 115°C og 8 kg styren tilsettes. Det røres i 1 time ved 115°C. Det oppnås en termoplastblanding som kleber meget godt til glass, bitumen, murverk, betong, stål og aluminium.

Eksempel 10.

I eksempel 9 erstattes polymeren med 2 kg polyisobutylen med molekylvekt 11.000. En meget viskos og meget klebende masse oppnås, etter påføring på samme materialer som i eksempel 9.

Eksempel 11.

Først oppvarmes 8 kg "R_s"-harpiks med 6 kg α-metylstyren ved 120°C i 1 time. Harpiksen modifisert på denne måte tilsettes til 83 kg smeltet svovel ved 130°C, samtidig som 3 kg etylen-propylensam-polymer med molekylvekt 4400 og inneholdende 55 mol-% etylen tilsettes. Blandingen oppvarmes på nytt under røring i 3 timer, etterhvert fra 130 til 150°C.

122602

Plastblandingen som oppnås ligner den i eksempel 9.

Eksempel 12.

I eksempel 2 erstattes polybutenet med 5 kg ataktisk polypropylen med molekylvekt 3800. Blandingen som oppnås ligner blandingen i eksempel 2.

Eksempel 13.

Etter oppvarming i 1 time ved 145°C , ved fremstilling tilsvarende eksempel 12, senkes temperaturen til 120°C og 1 kg kloropren tilsettes, hvorefter denne temperatur opprettholdes i $1\frac{1}{2}$ time. Blandingen som oppnås er lik den i eksempel 12, men er mer smidig.

PATENTKRAV.

1. Fremgangsmåte for fremstilling av veioppmerkingsmasser på basis av myknet svovel, ved sammensmelting og varmebehandling under omrøring ved inntil 200°C av en blanding som omfatter:

- a) 50-95 vektdeler svovel
- b) 2 -25 vektdeler polytiometylenalkanol

k a r a k t e r i s e r t v e d at blandingen på et passende tidspunkt tilsettes:

- c) en olefinpolymer i en andel av inntil 2 ganger vekten av komponent b), samt fortrinnsvis
- d) et etylenumettet hydrokarbon, også i en andel av inntil 2 ganger vekten av komponent b)

idet blandingens samlede vekt ikke skal overstige 100 vektdeler.

2. Fremgangsmåte som angitt i krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at det som komponent d) tilsettes styren eller α -metylstyren.

3. Fremgangsmåte som angitt i krav 1, k a r a k t e r i s e r t
v e d at det som komponent c) tilsettes polybutener eller poly-
isobutener.

Anførte publikasjoner:

Norsk patent nr. 111.984 (19e-9/08), 112.858 og 112.859 (begge
39b-22/10)
Alment tilgjengelige norske søknader nr. 158.241 (22g-1/00)
Fransk patent nr. 1.418.067 (80bc 8d)