

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **030194**(13) **B1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2018.07.31

(21) Номер заявки
201590895

(22) Дата подачи заявки
2013.12.03

(51) Int. Cl. *C08J 3/20* (2006.01)
C08J 3/00 (2006.01)
C08J 3/12 (2006.01)
C08J 3/22 (2006.01)
C08F 220/06 (2006.01)

(54) БИТУМНАЯ КОМПОЗИЦИЯ В ФОРМЕ ГРАНУЛ И СПОСОБ ЕЕ ПОЛУЧЕНИЯ

(31) **12/03304**

(32) **2012.12.05**

(33) **FR**

(43) **2015.08.31**

(86) **PCT/FR2013/052922**

(87) **WO 2014/087091 2014.06.12**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
ЭФФАЖ ИНФРАСТРУКТЮР (FR)

(72) Изобретатель:
Крафт Серж, Луп Фредерик (FR)

(74) Представитель:
Носырева Е.Л. (RU)

(56) WO-A2-2006107179
US-A1-2011269876
US-A1-2008153945
FR-A1-2918066
US-A1-2011257308
US-A-5078905
US-A1-2010273915
BE-A3-1002939
FR-A1-2958302
FR-A1-2875808
US-A1-2005101701
US-A-4081502
US-A-4837252
US-A-5256712
FR-A1-2871804
DE-A1-102010035071
CN-A-102020859

(57) Изобретение направлено на битумную композицию в форме гранул, причем каждая гранула содержит ядро и оболочку и характеризуется массой в пересчете приблизительно на 100 частиц в диапазоне от 0,5 до 2 г, при этом ядро содержит от 40 до 60 вес.% связующей матрицы; от 30 до 40 вес.% полимера; от 4 до 6 вес.% средства, улучшающего совместимость, и от 2 до 15 вес.% антиадгезионного наполнителя; и при этом оболочка содержит средство, препятствующее слипанию. Изобретение также направлено на способ получения указанной композиции, а также на ее применение на заводах по переработке битумов.

030194 B1

030194 B1

Изобретение относится к битумной композиции в форме гранул, содержащих ядро и оболочку. Изобретение также относится к способу получения указанной композиции.

Битумные композиции, содержащие связующую матрицу, сегодня традиционно используются для изготовления безводных связующих. Такие композиции также используются в эмульсии для нанесения дорожных покрытий. Для улучшения физико-химических характеристик битумные композиции, содержащие связующую матрицу, в том числе могут содержать полимеры, диспергированные в ней.

Как правило, получение таких композиций является длительным, и его осуществляют в специализированных установках, содержащих смесительные емкости, выполненные с возможностью получения различных компонентов и добавок, образующих композицию. Емкости могут содержать приспособления для перемешивания, дробления, диспергирования, нарезания или другие элементы, способствующие созреванию композиции. Используют устройства экструдерного типа, и при этом они обладают преимуществом обеспечения способа непрерывного получения в течение более короткого времени. Однако применение экструдеров иногда сопровождается недостатками, обсуждаемыми ниже.

В соответствии с требуемой композицией приспособления для получения могут содержать системы, позволяющие добавление вещества, образующего поперечные связи. Условия, при которых происходит образование поперечных связей или диспергирование, при необходимости могут варьироваться в соответствии с конечной требуемой композицией. Это может влиять на скорости получения и/или затраты на получение.

Кроме того, применение некоторых добавок может оказывать значительное воздействие на окружающую среду. Более того, используемые исходные материалы и их физико-химические свойства оказывают большое влияние на физико-химические свойства (в том числе термомеханические характеристики) конечной композиции. Существует постоянная необходимость в контроле и стандартизации используемых исходных материалов. Такой контроль представляет собой трудоемкий и дорогостоящий процесс.

В способе получения композиций количества энергии являются весьма значительными, а особенно в отношении нагревания смесительных емкостей, которые иногда могут содержать значительное количество компонентов. Собственно нагревание также следует контролировать с целью недопущения ухудшения термомеханических характеристик конечной композиции.

Также для битумных композиций очень важным является проявление надлежащих характеристик (а именно гомогенности) для хранения.

В документе FR 2871804 предлагают способ получения смеси, содержащей битум и по меньшей мере один полимер, в экструдере при переменной температуре.

Было продемонстрировано, что гранулометрический состав полимера играет принципиальную роль в получении битумных композиций. Действительно, чем тоньше гранулометрический состав полимера, тем выше скорость диспергирования в битуме. При этом доведение до кондиции полимеров в форме порошка является настолько дорогостоящим, насколько малым является размер частиц указанного порошка. Кроме того, такое доведение до кондиции предусматривает некоторые риски и требует установки дорогостоящих средств по обеспечению безопасности.

Кроме того, была предпринята попытка смешивать полимер в форме жидкости со связующей матрицей битумной композиции, что приводит к очень короткому времени смешивания и чуть ли не к мгновенному смешиванию. Однако энергия, необходимая для расплавления полимера, является весьма значительной, а требуемое время является длительным. Также данную стадию осуществляют при температурах, при которых возможна индукция разложения полимера.

В целом применение экструдеров для получения композиций на основе связующей матрицы требует очень точных эксплуатационных условий. Таким образом, существует постоянная необходимость в улучшении способов получения с целью устранения вышеприведенных недостатков. Особенно существует необходимость в ограничении затрат, в получении свободы выбора исходного материала и, самое главное, в получении композиции. Под устойчивостью с течением времени, в частности, подразумевают возможность хранения в течение продолжительных сроков и при температуре окружающей среды.

Настоящее изобретение улучшает данную ситуацию.

С этой целью настоящее изобретение предлагает способ получения гранул из композиции на основе связующей матрицы, включающий следующие стадии:

- а) обеспечение от 40 до 60 вес.% связующей матрицы, от 30 до 40 вес.% полимера, от 4 до 6 вес.% средства, улучшающего совместимость, и от 3 до 15 вес.% антиадгезионного наполнителя;
- б) микронизация полимера в присутствии средства, улучшающего совместимость, с образованием препарата на основе микронизированного полимера, содержащего частицы полимера с диаметром в диапазоне от 250 до 1000 мкм, предпочтительно от 400 до 600 мкм;
- с) добавление связующей матрицы в указанный препарат на основе микронизированного полимера, полученный на стадии б, с образованием смеси на основе связующей матрицы;
- д) добавление антиадгезионного наполнителя в указанную смесь на основе связующей матрицы, полученную на стадии с, с образованием ядра;
- е) составление ядра, полученного на стадии д), в предварительно гранулированный продукт;

f) высушивание предварительно гранулированного продукта;
 g) покрытие предварительно гранулированного продукта оболочкой со средством, препятствующим слипанию;

при этом стадию b) осуществляют при температуре менее или равной 60°C, стадии c) и d) осуществляют при температуре в диапазоне от 130 до 200°C.

Согласно одному варианту осуществления стадия e. предусматривает создание давления в диапазоне от 2000 до 7000 кПа.

Полимер предпочтительно представляет собой стирол-бутадиен-стирольный сополимер (SBS).

Стадия d) может дополнительно включать добавление от 1 до 5 вес.% сшивающего средства. Согласно одному варианту осуществления настоящего изобретения стадия d) может дополнительно включать добавление от 1 до 5 вес.% сшивающего средства *Rétiflex*.

Средство, улучшающее совместимость, предпочтительно выбирают из группы, включающей воск на основе смеси производных жирных кислот, парафиновый воск, воск растительного происхождения, воск животного происхождения или их смесь.

Связующая матрица может быть выбрана из группы, включающей битум класса 35/50, битум класса 50/70, битум класса 70/100, битум класса 160/220, смолу таллового масла или ее производные, смесь жирных кислот или их производных, масло растительного происхождения, масло животного происхождения, производное канифоли, сложный метиловый эфир растительного масла или их смесь.

Антиадгезионный наполнитель может быть выбран из группы, включающей тальк, стеарат цинка, стеарат кальция, стеарат магния, порошок полиэтилена, полиэтиленовый воск, измельченный диоксид кремния, сажу или их смесь.

Стадия e может включать разрезание посредством срезания вышеуказанного ядра таким образом, чтобы получить предварительно гранулированный продукт, образованный из частиц. В данном варианте осуществления полученные частицы характеризуются массой в пересчете на приблизительно сто частиц в диапазоне от 0,4 до 0,9 г.

Полимер, полученный на стадии a, может находиться в форме зерен с размером в диапазоне от 1 до 10 мм. Полимер, полученный на стадии a, предпочтительно находится в форме зерен с размером в диапазоне от 1 до 5 мм.

Настоящее изобретение также предусматривает битумную композицию в форме гранул, при этом каждая гранула содержит ядро и оболочку и характеризуется массой в пересчете на приблизительно сто частиц в диапазоне от 0,6 до 1,0 г, при этом ядро содержит

от 40 до 60 вес.% связующей матрицы;

от 30 до 40 вес.% полимера;

от 4 до 6 вес.% средства, улучшающего совместимость, и

от 3 до 15 вес.% антиадгезионного наполнителя; и при этом оболочка содержит средство, препятствующее слипанию.

В еще одном варианте осуществления настоящее изобретение предусматривает композицию на основе связующей матрицы в форме гранул, при этом каждая гранула содержит ядро и оболочку и характеризуется массой в пересчете на приблизительно сто частиц в диапазоне от 0,5 до 2 г, при этом ядро содержит

от 40 до 60 вес.% связующей матрицы;

от 30 до 40 вес.% полимера;

от 4 до 6 вес.% средства, улучшающего совместимость; и

от 2 до 15 вес.% антиадгезионного наполнителя; и при этом оболочка содержит средство, препятствующее слипанию.

В данной композиции связующая матрица может быть выбрана из группы, включающей битум класса 35/50, битум класса 50/70, битум класса 70/100, битум класса 160/220, смолу таллового масла или ее производные, смесь жирных кислот или их производных, масло растительного происхождения, масло животного происхождения, производное канифоли, сложный метиловый эфир растительного масла или их смесь. Полимер может представлять собой стирол-бутадиен-стирольный сополимер (SBS). Средство, улучшающее совместимость, предпочтительно выбирают из группы, включающей воск на основе смеси производных жирных кислот, парафиновый воск, воск растительного происхождения, воск животного происхождения или их смесь. Смеси жирных кислот являются особенно предпочтительными в композиции по настоящему изобретению. Антиадгезионный наполнитель может быть выбран из группы, включающей тальк, стеарат цинка, стеарат кальция, стеарат магния, порошок полиэтилена, полиэтиленовый воск, измельченный диоксид кремния, сажу или их смесь. Средство, препятствующее слипанию оболочки, может быть выбрано из группы, включающей тальк, стеарат цинка, стеарат кальция, стеарат магния и порошок полиэтилена.

Ядро из композиции по настоящему изобретению может дополнительно содержать от 1 до 5 вес.% сшивающего средства.

Настоящее изобретение, кроме того, предусматривает применение битумной композиции, описанной выше, при нанесении дорожных покрытий, с одной стороны, и для изготовления битумной смеси,

содержащей мелкие щебни, с другой стороны.

Композиция в соответствии с настоящим изобретением может быть введена непосредственно в смесители растворосмесительных установок. Если композиция содержит сшивающее средство, она, как правило, подлежит смешиванию с битумом в установке для изготовления модифицированных полимерами связующих. Настоящее изобретение предусматривает применение композиции по настоящему изобретению в установке для производства связующих.

Наконец, настоящее изобретение также предусматривает устройство, содержащее двухшнековый экструдер, содержащий секцию ввода, промежуточную секцию и выходную секцию, причем указанная секция ввода выполнена с возможностью принятия, по меньшей мере, элементов из группы, включающей полимер и средство, улучшающее совместимость, указанная промежуточная секция выполнена с возможностью принятия, по меньшей мере, связующей матрицы, и указанная выходная секция выполнена с возможностью принятия, по меньшей мере, антиадгезионного наполнителя и при необходимости сшивающего средства; инструмент для микронизации, расположенный в секции ввода, предназначенный для микронизации указанного полимера в присутствии средства, улучшающего совместимость, и образования препарата на основе микронизированного полимера, содержащего частицы полимера с диаметром, менее или равным 500 мкм; смесительный инструмент, расположенный в каждой секции для смешивания элементов, принимаемых соответственно посредством секции ввода, промежуточной секции и выходной секции, а также для образования ядра в выходной секции; регулятор температуры, взаимодействующий с каждой секцией, предназначенный для поддержания температуры менее или равной 60°C в указанной секции ввода и для поддержания температуры в диапазоне от 130 до 200°C в указанных промежуточной и конечной секциях; компрессор, взаимодействующий, по меньшей мере, с выходной секцией экструдера, предназначенный для повышения давления в данной секции до давления в диапазоне от 2000 до 7000 кПа; грануляционную камеру, содержащую инструмент для срезания, расположенный смежно с указанной выходной секцией, выполненный с возможностью отрезания указанного ядра таким образом, чтобы получить предварительно гранулированный продукт, образованный из частиц, характеризующихся массой в пересчете на приблизительно сто частиц в диапазоне от 0,4 до 0,9 г; инструмент для высушивания, предназначенный для высушивания указанного предварительно гранулированного продукта; и камеру для покрытия оболочкой, предназначенную для покрытия указанного предварительно гранулированного продукта оболочкой со средством, препятствующим слипанию, и, таким образом, образования гранулированной композиции, содержащей гранулы, характеризующиеся массой в пересчете на приблизительно сто частиц в диапазоне от 0,5 до 1 г.

Другие преимущества и характеристики настоящего изобретения будут ясны при дальнейшем прочтении подробного описания и из приложенного графического материала, где на фигуре представлена схема устройства в соответствии с настоящим изобретением, а также стадии способа получения гранул из композиции на основе связующей матрицы.

Графический материал и описание далее включают, главным образом, элементы определенного характера. Они образуют неотъемлемую часть описания и могут, таким образом, не только служить для лучшего понимания настоящего изобретения, но также способствовать его определению при необходимости.

Получение гранул из композиции на основе связующей матрицы, такой как модифицированная полимерами битумо-минеральная смесь, может осуществляться в устройствах экструдерного типа.

Настоящее изобретение, в частности, предусматривает способ получения гранул из композиции на основе связующей матрицы. Конечная композиция содержит, помимо прочего, связующую матрицу (битум) и по меньшей мере один полимер. Способ осуществляют в устройстве экструдерного типа.

Устройства экструдерного типа предполагают обработку, обеспечивающую срезание пастообразной массы и ее перемещение через одно или несколько отверстий, предназначенных для получения конечного продукта в форме гранул. Работа экструдера сопровождается стадиями дробления, смешивания и перемещения материала, которые обеспечивают гомогенизацию смеси между связующей матрицей, полимером и остальными компонентами, образующими конечный продукт, которые традиционно вводят в экструдер по отдельности. Для достижения перемешивания экструдер содержит перемешивающее приспособление, которое может быть образовано одним или несколькими шнеками по типу винта Архимеда.

Существуют экструдеры, называемые двухшнековыми экструдерами, содержащие по меньшей мере два шнека. Такие шнеки в данном случае могут вращаться в одном направлении или в противоположных направлениях. Современные экструдеры, следовательно, позволяют формировать смесь за несколько десятков секунд. Для оптимизации операций смешивания (эффективности перемешивания/смешивания и т.д.) возможны варьирование и адаптация профилей шнека, температуры, скорости вращения, расходов компонентов.

Применение экструдера обеспечивает множество преимуществ, а именно возможность варьирования рабочей температуры вдоль корпуса, в котором расположен шнек экструдера. Действительно, в соответствии с химическими компонентами, вводимыми в экструдер, возможность регуляции и варьирования температуры в различных секциях экструдера играет важную роль при определении физико-химических характеристик конечного продукта. Таким образом, продолжительность диспергирования

полимера может быть уменьшена до нескольких секунд, посредством чего ограничивают воздействие на него повышенных температур и предотвращают, таким образом, ухудшение его характеристик.

Например, было обнаружено, что рабочая температура выше 160°C может быть предпочтительной при использовании в качестве полимера стирол-бутадиен-стирольного триблок-сополимера (SBS) с целью подтверждения размягчения последнего, его хорошего диспергирования и его набухания в маслах и смолах на основе битума. Поэтому такую температуру применяют по отношению к секциям для выбранного отношения перемешивание/смешивание экструдера. В других секциях снижение температуры может способствовать охлаждению до температуры окружающей среды при хранении конечного продукта.

Экструдеры позволяют формировать маточную смесь. Такая смесь может включать различные химические компоненты, которые при необходимости обладают совершенно различными физико-химическими свойствами. Регуляция температуры, таким образом, является важным и существенным фактором при получении продуктов, предназначенных для конкретных применений.

Другим преимуществом является то, что экструдер содержит совокупность элементов, выполненных с возможностью работы во взаимодействии друг с другом, и что такие элементы могут быть адаптированы в соответствии с необходимыми потребностями. Следовательно, в экструдере могут быть предусмотрены конкретные шнеки, оснащенные формующими инструментами, например, отдельными мешалками/смесителями.

Из уровня техники известно, что чем тоньше диспергирован полимер, тем меньше продолжительность размешивания. Из уровня техники также известно, что результатом применения полимера в форме жидкости является очень короткое время перемешивания/смешивания.

Но затраты на упаковку полимеров в форме порошка настолько высоки, насколько малым является размер частиц указанного порошка; при этом энергия, необходимая для расплавления полимера, является весьма значительной, а необходимое время является длительным.

Более того, полимеры в форме порошка обуславливают проблемы со здоровьем у обслуживающего персонала (вдыхание тонких частиц, риск самовоспламенения или взрыва и т.д.). Заявитель проанализировал полимеры в жидком состоянии и смог идентифицировать недостатки, которые, как правило, обуславливают непригодность. Среди таких недостатков, в частности, следует отметить повышенную жесткость, связанную с потенциальным окислением в результате воздействия на них повышенных температур (близких к 200°C).

Заявитель разработал способ и инструмент для микронизации, оптимизирующие физико-химические характеристики конечного продукта. Осуществление способа и инструмент для микронизации ограничивают недостатки предшествующего уровня техники, связанные с применением порошка полимера или полимера в форме жидкости. Более того, заявитель определил рабочие температуры и протокол изготовления посредством экструзии, обеспечивающие

улучшение физико-химических характеристик конечного продукта (а именно в отношении устойчивости при хранении);

микронизацию полимера SBS в гранулах в экструдере;

оптимизацию диспергирования и набухания полимера SBS в связующей матрице;

получение гранул (маточной смеси) с возможностью хранения при температуре окружающей среды.

Это привело к композиции на основе связующей матрицы с физико-химическими характеристиками, оптимизированными по сравнению с таковыми, известными из уровня техники. Более того, способ по настоящему изобретению является более экономичным в отношении затрат и энергии, чем известные способы.

Преимущество настоящего изобретения, в частности, заключается в возможности добавления полимера в необработанной форме, в такой как форма зерен. Полимер в такой форме является широко распространенным с коммерческой точки зрения, экономичным, простым для хранения и не требует какой-либо предварительной обработки.

Поскольку инструмент для микронизации расположен в начале экструдера, возможно осуществление микронизации необработанного полимера до частиц с диаметром в диапазоне от 250 до 1000 мкм, предпочтительно от 400 до 600 мкм. Микронизацию осуществляют в присутствии средства, улучшающего совместимость. Присутствие средства, улучшающего совместимость, снижает энергию трения при микронизации и ограничивает, таким образом, самопроизвольный нагрев полимера. Предпочтительно температуру в ходе микронизации устанавливают на уровне температуры менее или равной 60°C. Следовательно, предотвращается разрушение полимера (а именно посредством окисления) и улучшаются, таким образом, физико-химические характеристики конечного продукта.

В других вариантах осуществления полимер может быть микронизирован перед его введением в экструдер.

Другой особенностью настоящего изобретения является комбинация в конечном продукте антиадгезионного наполнителя и средства, препятствующего слипанию. Антиадгезионный наполнитель содержится в ядре конечного продукта, при этом средство, препятствующее слипанию, покрывает данное ядро. За счет синергического действия между двумя компонентами, в частности, повышается устойчивость

при хранении конечного продукта.

С другой стороны, заявитель неожиданно обнаружил, что повышение давления в экструдере посредством активной регуляции позволяет контролировать массу и диаметр частиц, образующих конечный продукт.

Инструмент для разрезания (или срезания), расположенный в выходной секции экструдера, теоретически позволяет гранулировать пастообразную композицию на частицы с выбранным размером. Однако перемещение пастообразной композиции через инструмент для срезания не всегда является равномерным, в частности, из-за возможных изменений вязкости или воздушных полостей внутри пастообразной композиции. Повышение давления позволяет активно контролировать перемещение и, таким образом, контролировать и обеспечивать единообразное разрезание пастообразной композиции посредством инструмента для срезания.

Следовательно, согласно одному варианту осуществления изобретения стадии b)-d) способа по настоящему изобретению, описанного выше, можно осуществлять в экструдере под давлением в диапазоне от 2000 до 7000 кПа и предпочтительно от 3000 до 6000 кПа. Согласно конкретному варианту осуществления диапазона давления составляет от 5500 до 5700 кПа. Соответственно, частицы конечного продукта характеризуются массой в пересчете на приблизительно сто частиц в диапазоне от 0,4 до 0,9 г.

На фигуре показано устройство 10 по настоящему изобретению. Устройство 10 содержит экструдер 500 двухшнекового типа, грануляционную камеру 26 воздушного типа или мокрого типа, инструмент 20 для высушивания и камеру 22 для покрытия оболочкой.

Наряду с устройством 10 на фигуре показаны операции способа по настоящему изобретению согласно одному конкретному варианту осуществления.

Экструдер 500 представлен секцией 100 ввода, промежуточной секцией 200 и выходной секцией 300. Каждая секция 100, 200, 300 выполнена с возможностью принятия компонентов, образующих композицию на основе связующих матриц в соответствии с настоящим изобретением.

Перед введением в экструдер различных химических компонентов композиции на основе связующей матрицы по настоящему изобретению способ по настоящему изобретению предусматривает предоставление данных компонентов. В варианте осуществления, описанном в данном документе, такое предоставление осуществляют посредством операции А, которая заключается в обеспечении от 40 до 60 вес.% связующей матрицы, от 30 до 40 вес.% полимера, от 4 до 6 вес.% средства, улучшающего совместимость, и от 3 до 15 вес.% антиадгезионного наполнителя (и при необходимости от 1 до 5 вес.% сшивающего средства).

Полимер предпочтительно представляет собой стирол-бутадиен-стирольный сополимер (SBS).

Средство, улучшающего совместимость, предпочтительно выбирают из группы, включающей воск на основе смеси производных жирных кислот, парафиновый воск, воск растительного происхождения, воск животного происхождения или их смесь.

Связующая матрица может быть выбрана из группы, включающей битум класса 35/50, битум класса 50/70, битум класса 70/100, битум класса 160/220, смолу таллового масла или ее производные, смесь жирных кислот или их производных, масло растительного происхождения, масло животного происхождения, производное канифоли, сложный метиловый эфир растительного масла или их смесь.

Антиадгезионный наполнитель может быть выбран из группы, включающей тальк, стеарат цинка, стеарат кальция, стеарат магния, порошок полиэтилена, полиэтиленовый воск, измельченный диоксид кремния, сажу или их смесь.

Секция 100 ввода может принимать, по меньшей мере, полимер и средство, улучшающее совместимость. Промежуточная секция 200 может принимать, по меньшей мере, связующую матрицу, а выходная секция 300 может принимать, по меньшей мере, антиадгезионный наполнитель и при необходимости сшивающее средство.

На фигуре также показан смесительный инструмент 12, расположенный в каждой секции экструдера 500. В данном варианте осуществления смесительный инструмент 12 предусматривает двойной шнек. В секции 100 ввода смесительный инструмент 12 находится во взаимодействии с инструментом 14 для микронизации. Данный инструмент для микронизации обеспечивает в секции 100 ввода микронизацию зерен полимера, введенных в необработанном состоянии в экструдер. Таковую микронизацию осуществляют в присутствии средства, улучшающего совместимость, и при контроле температуры, как описано ниже.

Следовательно, способ по настоящему изобретению предусматривает операцию В, которая в данном документе предусматривает микронизацию полимера в присутствии средства, улучшающего совместимость, с образованием препарата на основе микронизированного полимера, содержащего частицы полимера с диаметром, меньшим или равным 500 мкм.

Применение инструмента 14 для микронизации обеспечивает возможность введения полимера непосредственно в необработанной форме, а именно в форме зерен. Как описано выше, в уровне техники предусматривают по меньшей мере одну дополнительную стадию, предназначенную для доведения до кондиции полимера перед введением в экструдер. По сути, речь идет о преобразовании полимера в порошок, при этом настоящее изобретение позволяет обойти данную стадию доведения до кондиции, при-

чем благодаря инструменту 14 для микронизации, расположенному в секции ввода экструдера 500.

Для содействия микронизации полимера настоящее изобретение предусматривает параллельное введение средства, улучшающего совместимость. Микронизация полимера в присутствии средства, улучшающего совместимость, может осуществляться при контролируемой температуре, температуре, составляющей менее или равной 60°C. Это предотвращает разрушение полимера (например, его окисление) и повышает качество конечного продукта. Средство, улучшающее совместимость, способствует регуляции температуры при микронизации полимера. По сути, речь идет о снижении энергии трения, которая возникает при указанной микронизации. Более того, проведение операции при температуре менее или равной 60°C, позволяет сохранить эластомерные свойства полимера SBS. Все это приводит в результате к конечному продукту, обладающему хорошими физико-химическими характеристиками.

Для лучшего контроля температуры внутри устройства 10 по настоящему изобретению последнее содержит регулятор 16 температуры. Данный регулятор 16 температуры выполнен с возможностью оказания действия по отношению к каждой части устройства 10 по настоящему изобретению. В варианте осуществления на фигуре показана непосредственная связь между регулятором 16 температуры и экструдером 500. Однако следует понимать, что регулятор может оказывать действие по отношению к каждой части устройства, в частности, на температуру воздуха или воды в грануляционной камере 26.

Регулятор 16 температуры обеспечивает непрерывный контроль температуры на всей протяженности экструдера 500. Каждая стадия способа получения по настоящему изобретению, таким образом, является оптимизированной при точно выбранной температуре. Следовательно, температура, установленная в секции 100 ввода, может отличаться от температуры, установленной в промежуточной секции 200, в свою очередь отличается от температуры, установленной в выходной секции 300. Регулятор 16 температуры может состоять из нагревательных резисторов, с одной стороны, и системы циркуляции воды, с другой стороны. Посредством датчиков, расположенных в устройстве 10, обеспечивают повышение температуры и в случае необходимости ее регуляцию вверх или вниз с помощью регулятора 16 температуры. Например, при риске превышения предварительно заданного предельного значения температуры (такого как температура 60°C при осуществлении операции В) посредством регулятора 16 охлаждают систему.

Следует отметить, что сочетание введения средства, улучшающего совместимость, вместе с полимером и поддержание при температуре, выбранной посредством регулятора 16 температуры, позволяет в конечном счете получить однородный полимер, что способствует диспергированию связующей матрицы, добавляемой на последующей стадии. Это в результате приводит к устойчивости и однородности конечного продукта.

Таким образом, необходимо помнить, что микронизация полимера внутри устройства 10 контролируется посредством параллельного добавления средства, улучшающего совместимость, с одной стороны, и посредством регуляции температуры, с другой стороны.

После получения препарата на основе микронизированного полимера, содержащего частицы полимера с диаметром, меньшим или равным 500 мкм, посредством операции В микронизации следует операция С, которая заключается в добавлении связующей матрицы в указанный препарат на основе микронизированного полимера. Таким образом, формируют смесь на основе связующей матрицы. Операцию С предпочтительно осуществляют при температуре 180°C.

После данной операции С добавления связующей матрицы следует операция D, которая заключается в добавлении антиадгезионного наполнителя в смесь на основе связующей матрицы. Таким образом формируют ядро. Следует понимать, что ядро в данном случае находится в форме пастообразной композиции. Затем в ходе осуществления способа ядро доводят до кондиции в предварительно гранулированный продукт, как описано ниже. Операцию D предпочтительно осуществляют при температуре 140°C.

Необязательно операция D может включать операцию D1, которая заключается в добавлении дополнительно от 1 до 5 вес.% сшивающего средства.

Операции добавления С, D и D1 осуществляют традиционным способом. Речь идет о добавлении химических компонентов в экструдер 500. Каждое добавление можно осуществлять в выбранную секцию (секцию 100 ввода, промежуточную секцию 200 или выходную секцию 300 экструдера 500).

Следующая операция Е заключается в составлении указанного ядра (еще в форме пастообразной композиции) в предварительно гранулированный продукт. Речь идет о грануляции.

Вблизи с выходной секцией 300 расположена фильера 28, затем грануляционная камера 26. В других вариантах осуществления, не представленных в данном документе, грануляционная камера 26 может быть расположена в экструдере 500.

Фильера 28 позволяет преобразовывать композицию в форме пасты в композицию в форме волокон или прутьев.

Грануляционная камера 26 содержит инструмент для срезания (или инструмент для разрезания), обеспечивающий грануляцию пастообразной композиции (ядра) в частицы с выбранной массой и/или размером.

Для контроля операции Е грануляции внутри устройства 10 по настоящему изобретению последнее содержит компрессор 18. Данный компрессор 18 выполнен с возможностью оказания действия по отно-

шению к каждой части устройства 10 по настоящему изобретению. В варианте осуществления на фигуре показана непосредственная связь между регулятором 16 температуры и экструдером 500. Однако следует понимать, что компрессор 18 может оказывать действие по отношению к каждой части устройства, в частности на фильере 28, которая позволяет преобразовывать битумную композицию в ровные волокна или пруты при постоянных значениях вязкости.

Компрессор 18 обеспечивает активный контроль перемещения пастообразной композиции на всей протяженности экструдера 500, в частности в фильере 28, затем в грануляционной камере 26. Согласно одному предпочтительному варианту осуществления давление в фильере устанавливают на уровне от приблизительно 5000 до 6000 кПа. Инструмент для срезания, таким образом, может функционировать с определенной точностью для обеспечения равномерного разрезания пастообразной композиции и получения частиц, имеющих массу в пересчете на приблизительно сто частиц в диапазоне от 0,4 до 0,9 г. Частицы образуют предварительно гранулированный продукт.

Иными словами, операцию E можно рассматривать как составление посредством контролируемой грануляции.

В грануляционной камере 26, как правило, предусматривают впускное отверстие для охлаждающей воды с целью охлаждения свежерезанных частиц. Соответственно, предварительно гранулированный продукт следует высушивать перед конечным покрытием оболочкой. Высушивание осуществляют посредством инструмента 24 для высушивания, который, как правило, представляет собой воздуходувку с регуляцией температуры воздуха.

Таким образом, на фигуре представлен инструмент 24 для высушивания, предназначенный для осуществления операции F, заключающейся в высушивании предварительно гранулированного продукта, полученного в ходе операции E.

После высушивания способ по настоящему изобретению включает операцию G, которая заключается в покрытии предварительно гранулированного продукта оболочкой на основе средства, препятствующего слипанию. С этой целью в устройстве 10 по настоящему изобретению предусмотрена камера 22 для покрытия оболочкой.

Согласно одному варианту осуществления настоящего изобретения средство, препятствующее слипанию, выбирают из группы, включающей тальк, стеарат цинка, стеарат кальция, стеарат магния и порошок полиэтилена.

Следует отметить, что антиадгезионный наполнитель, содержащийся в ядре, и средство, препятствующее слипанию, покрывающее ядро, могут быть практически идентичными по химической природе. Однако в соответствии с настоящим изобретением их конечная функция отличается. Таким образом, заявитель неожиданно обнаружил, что сочетание антиадгезионного наполнителя и средства, препятствующего слипанию, демонстрирует синергетический эффект, который в результате приводит к высокой устойчивости конечного продукта.

Действительно, после покрытия предварительно гранулированного продукта оболочкой на основе средства, препятствующего слипанию, при условиях, описанных в данном описании, получают гранулы из композиции на основе связующей матрицы в соответствии с настоящим изобретением. Гранулы из композиции на основе связующей матрицы по настоящему изобретению имеют хорошие физико-химические характеристики и демонстрируют высокую устойчивость при хранении с течением времени при температурах до 60°C.

Следует понимать, что регулятор 16 температуры и компрессор 18 могут быть выполнены с возможностью оказания действия по отношению ко всему устройству 10. Следовательно, настоящее изобретение обеспечивает точный контроль каждой операции. В соответствии с настоящим изобретением регулятор температуры способствует поддержанию в секции 100 ввода температуры, составляющей менее или равной 60°C, а также способствует поддержанию в промежуточной секции 200 и конечной секции 300 температуры в диапазоне от 130 до 200°C. Компрессор 18 регулируют с целью повышения давления в каждой секции экструдера 10 до давления в диапазоне от 300 до 7000 кПа. В частности, контролируемое давление обеспечивается в фильере перед разрезанием пастообразной композиции посредством инструмента для грануляции с целью составления указанной пастообразной композиции в предварительно гранулированный продукт. Контролируемое давление позволяет получить гранулы с предварительно определенными массой и размером.

Профиль смесительного инструмента 12, т.е., например, профиль шнека в секции 100 ввода, выбирают особым образом в соответствии с применением. Следовательно, профиль шнека может образовывать инструмент 14 для микронизации. В других секциях экструдера оператор может приспосабливать профиль шнека или объединять другие элементы в зависимости от потребностей и в соответствии с применением в данной области.

Изобретение далее будет описано с помощью примеров осуществления, приведенных без ограничения.

Примеры осуществления

В примерах значения процентного содержания выражены в значениях процентного содержания по весу.

Заявитель получал различные варианты гранул из композиции на основе связующей матрицы в соответствии с настоящим изобретением. Каждое получение осуществляли с помощью способа согласно настоящему изобретению и при условиях, описанных в общем описании выше.

В табл. 1-6 приведены композиции ядер в соответствии с настоящим изобретением. В табл. 4-6 представлены варианты осуществления, в которых каждое ядро содержит сшивающее средство, т.е. Rétiflex.

Таблица 1

Композиция 1 ядра гранул из композиции на основе связующей матрицы

Продукты	Содержания по весу
Связующая матрица: битум 70/100	45%
Полимер: SBS	40%
Средство, улучшающее совместимость	5%
Антиадгезионный наполнитель: тальк	10%

Таблица 2

Композиция 2 ядра гранул из композиции на основе связующей матрицы

Продукты	Содержания по весу
Связующая матрица: 70/100	57%
Полимер: SBS	35%
Средство, улучшающее совместимость	5%
Антиадгезионный наполнитель: стеарат цинка	3%

Таблица 3

Композиция 3 ядра гранул из композиции на основе связующей матрицы

Продукты	Содержания по весу
Связующая матрица: битум 70/100	55%
Полимер: SBS	30%
Средство, обеспечивающее совместимость	5%
Антиадгезионный наполнитель: тальк	10%

Таблица 4

Композиция 4 ядра гранул из композиции на основе связующей матрицы

Продукты	Содержания по весу
Связующая матрица: битум 70/100	50,4%
Полимер: SBS	40%
Средство, улучшающее совместимость	5%
Антиадгезионный наполнитель: стеарат цинка	3%
Сшивающее/вулканизирующее средство	1,6%

Таблица 5

Композиция 5 ядра гранул из композиции на основе связующей матрицы

Продукты	Весовые содержания
Связующая матрица: битум 70/100	43,4%
Полимер: SBS	40%
Средство, улучшающее совместимость	5%
Антиадгезионный наполнитель: тальк	10%
Сшивающее/вулканизирующее средство	1,6%

Таблица 6

Композиция 6 ядра гранул из композиции
на основе связующей матрицы

Продукты	Весовые содержания
Связующая матрица: битум 70/100	42%
Полимер: SBS	40%
Средство, улучшающее совместимость	5%
Антиадгезионный наполнитель: тальк	10%
Сшивающее/вулканизирующее средство	3%

Каждую композицию ядра покрывали средством, препятствующим слипанию, при условиях, описанных применительно к операции G.

Средство, улучшающее совместимость, представляет собой смесь производных жирных кислот, т.е. воск Licomont (зарегистрированная торговая марка) BS 100.

В примерах композиции используют битум 70/100 и звездчатый SBS, реализуемый компанией VERSALIS под наименованием SOL T 6205 G.

Сшивающее/вулканизирующее средство получают от компании Eiffage Travux Publics под наименованием Rétiflex.

Сравнительный пример 1.

В табл. 7 показан сравнительный пример битума 70/100, смешанного в гранулы по настоящему изобретению, и битума 70/100 (ядро из композиции 4; см. табл. 4 выше), изготовленного традиционным способом, отвечающего необходимым техническим требованиям. В табл. 7 также изложены результаты испытаний в соответствии с выбранными нормами.

Таблица 7

Сравнительный пример 1

	Битум-полимер, модифицированный гранулами в соответствии с композицией 4	Битум-полимер, изготовленный на заводе традиционным способом (порошок полимера, диспергированный в битуме), отвечающий необходимым техническим требованиям
Битум 70/100	90%	95,4%
Гранулы в соответствии с композицией 4 (см. таблицу 4)	10%	
Полимер: SBS	-	4%
Сшивающее средство	-	0,6%
Продолжительность изготовления с достижением полного диспергирования полимера и его сшивания	1 ч. 30 мин.	2 ч. 00 мин.
Результаты		
Проницаемость при 25°C (1/10° мм) (согласно NF EN 1427)	59	от 40 до 70
Температура по методу "кольца и шара" (°C) (согласно NF EN 1426)	82	>65
Вязкость по Брукфилду в цилиндре В 160°C (мПа.с) (нестандартизированный метод)	358	приблизительно 550
Упругая деформация (%) (согласно NF EN 13 398)	98	>85
Точка хрупкости по Фраасу (°C) (согласно NF EN 12 593)	-12	приблизительно -15
Количественный анализ SBS с помощью инфракрасной спектроскопии (нестандартизированный метод)	4,2	4
Сохраняемость через 3 дня при 180°C (согласно NF EN13 399)	100	>90
Деформация растяжения при 0°C и 100 мм (согласно NF EN 13 589)		
Предельная величина относительного удлинения (%)	9	8
Напряжение (МПа)	3,3	2,7
Относительное удлинение при разрыве (%)	739	>440
Напряжение (МПа)	1,6	1,4
Энергия (Дж/см2)	25	>15

Битум, модифицированный гранулами в соответствии с композицией 4, отвечает необходимым техническим требованиям.

Сравнительный пример 2.

В табл. 8 показан сравнительный пример битумоминеральной смеси, полученной из битум/полимерной композиции, изготовленной традиционным способом в лаборатории (смесь 1), и битумоминеральной смеси, полученной из битум/полимерной композиции, содержащей гранулы, полученные из композиции 1 (смесь 2) в соответствии с настоящим изобретением (ядро из композиции 1; см. табл. 1 выше). В табл. 8 также изложены результаты испытаний в соответствии с выбранными нормами.

Смесь 1 из табл. 8 получали посредством добавления в грануляты и заполнитель (также называемого мелкие частицы для добавления), предварительно нагретые до 180°C, битум/полимерной композиции с до 5% несшитого полимера SBS, диспергированного в битуме типа 70/100 (изготовленном традиционным способом в лаборатории). Битум/полимерную композицию доводили до температуры 180°C перед ее введением в грануляты.

Смесь 2 получали посредством добавления гранул в соответствии с композицией 1 (введение при температуре окружающей среды) в грануляты, предварительно нагретые до 180°C. Битум (битум для добавления) типа 70/100, предварительно нагретый до 140°C, затем добавляли таким образом, чтобы получить битумоминеральную смесь со значениями содержания по связующему и по полимеру, идентичными смеси 1.

Таблица 8

Сравнительный пример 2

	Смесь 1	Смесь 2
Мелкие щебни 10/14	18,63%	18,63%
Мелкие щебни 6/10	20,00%	20,00%
Мелкие щебни 2/6	18,00%	18,00%
Песок 0/2	17,00%	17,00%
Известковый заполнитель	2,30%	2,30%
Агрегаты на основе регенерированного асфальтобетона 0/10	20,00%	20,00%
Битум-полимер (стандартное изготовление в лаборатории)	4,07%	-
Битум 70/100 для добавления	-	3,41%
Гранулы согласно композиции 1	-	0,66%
Общее содержание битум-полимера	5,00%	5,00%
Модуль содержания по весу К	3,29	3,28
Максимальная плотность - объемный метод (согласно NF EN 12 697-5)		
P_{mv} (мг/м ³)	2,501	2,498
Испытание на сжатие в конусной дробилке (согласно NF EN 12 697-31)		
V(%) при 10 вращательных движениях	16,0	14,3
V(%) при 80 вращательных движениях	7,8	6,1
V(%) при 200 вращательных движениях	4,8	3,3
Угол наклона прямой	-3,686	-3,611
Испытание на чувствительность к воде (согласно NF EN 12 697-12)		
Содержание пустот (%)	6,1	5,7
C_d (кПа)	10600	10700
C_w (кПа)	10100	9800
i/C	95	92
Испытание на образование борозд (согласно EN 12 697-22+A1)		
Содержание пустот (%)	5,8%	5,0%
Толщина образцов для испытаний	10,4 см	10,2 см
Температура испытания	60,6°C	60,0°C
Глубина борозды при:		
1000 циклов	1,6%	1,9%
3000 циклов	1,9%	2,2%
10000 циклов	2,1%	2,5%
30000 циклов	2,3%	2,7%
Модуль жесткости при простом растяжении (согласно NF EN 12 697-26)		
Содержание пустот (%)	5,6	5,2
Модуль жесткости при 15°C и 0,02 с (МПа)	9900	10700

Смесь, изготовленная с использованием битума, модифицированного полимером SBS, на основе гранул в соответствии с композицией 1, отвечает необходимым техническим требованиям.

Сравнительный пример 3.

Восемь композиций гранул с различными долями битума, полимера SBS и антиадгезионных наполнителей оценивали в отношении устойчивости при хранении. Набор гранул, за исключением композиции, указанной для контрольного образца 2, после грануляции и высушивания покрывали тальком на уровне 5 мас. %.

Набор композиций гранул после изготовления упаковывали либо в обычные мешки большого размера (вместимостью приблизительно 600 кг), так называемые мягкие контейнеры биг-бэг, либо в обычные пластиковые мешки небольшого размера (вместимостью 10 кг), упакованные на поддоне по 600 кг. Устойчивость при хранении оценивали в течение 9 месяцев. В течение этих 9 месяцев температуры варьировали от -10 до +60°C.

Результаты наблюдений, зафиксированные во время хранения, представлены в табл. 9.

Таблица 9

Устойчивость при хранении

Композиция	Наблюдения через 9 месяцев хранения
<u>Контрольный образец 1 (с оболочкой):</u> - 40% SBS - 0% антиадгезионного наполнителя - 5% средства, улучшающего совместимость - 55% битума 70/100	Полное и мгновенное уплотнение с момента начала кондиционирования
<u>Контрольный образец 2 (без оболочки):</u> - 40% SBS - 10% талька - 5% средства, улучшающего совместимость - 45% битума 70/100	Частичное уплотнение гранул через 4 месяца после кондиционирования
<u>Находящаяся на хранении композиция А (с оболочкой):</u> - 25% SBS - 10% CaCO ₃ - 5% средства, улучшающего совместимость - 60% битума 70/100	Полное уплотнение гранул через 2 недели после изготовления
<u>Находящаяся на хранении композиция В (с оболочкой):</u> - 25% SBS - 5% CaCO ₃ - 5% средства, улучшающего совместимость - 65% битума 70/100	Полное уплотнение гранул через 1 месяц после изготовления
<u>Находящаяся на хранении композиция С (с оболочкой):</u> - 35% SBS - 3% стеарата цинка - 5% средства, улучшающего совместимость - 57% битума 70/100	Отсутствие уплотнения в мешках
<u>Находящаяся на хранении композиция D (с оболочкой):</u> - 30% SBS - 10% талька - 5% средства, улучшающего совместимость - 55% битума 70/100	
<u>Находящаяся на хранении композиция Е (с оболочкой):</u> - 40% SBS - 3% стеарата цинка - 5% средства, улучшающего совместимость - 52% битума 70/100	
<u>Находящаяся на хранении композиция F (с оболочкой):</u> - 40% SBS - 10% талька - 5% средства, улучшающего совместимость - 45% битума 70/100	

Необходимо отметить, что композиции в соответствии с настоящим изобретением (с долей полимера по меньшей мере 30%, т.е. находящиеся на хранении композиция С, D, Е и F) демонстрируют хоро-

шую устойчивость при хранении.

Изобретение обеспечивает изготовление смесей на основе битумов, модифицированных полимерами SBS, непосредственно в смесителях растворо-смесительных установок. Характеристики являются, по меньшей мере, идентичными таковым для смесей, изготовленных на основе битумов/полимеров SBS, обычно произведенных в установках для производства связующих. Более того, продукты, изготовленные на основе настоящего изобретения, обеспечивают легкость хранения (и, таким образом, легкость перемещения и т.д.). Соответственно, затраты на хранение и на перемещение сокращаются по сравнению с продуктами на основе битумов/полимера из уровня техники (продуктами, требующими хранения при высокой температуре в форме жидкости). Все это непосредственно приводит к уменьшению потребления энергии. Устойчивость продукта дополнительно обеспечивает простоту экспорта продукта.

Композиция по изобретению, таким образом, может служить основой для изготовления битумной смеси, содержащей природные или искусственные грануляты, наполнитель и вторичные материалы.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения гранул из композиции на основе связующей матрицы, включающий следующие стадии:

а) обеспечение от 40 до 60 вес.% связующей матрицы, от 30 до 40 вес.% полимера, от 4 до 6 вес.% средства, улучшающего совместимость, и от 3 до 15 вес.% антиадгезионного наполнителя;

б) микронизация полимера в присутствии средства, улучшающего совместимость, с образованием препарата на основе микронизированного полимера, содержащего частицы полимера с диаметром в диапазоне от 250 до 1000 мкм;

с) добавление связующей матрицы в указанный препарат на основе микронизированного полимера, полученный на стадии б), с образованием смеси на основе связующей матрицы;

д) добавление антиадгезионного наполнителя в указанную смесь на основе связующей матрицы, полученную на стадии с), с образованием пастообразной композиции ядра;

е) формирование предварительно гранулированного продукта из пастообразной композиции ядра, полученной на стадии д);

ф) высушивание предварительно гранулированного продукта;

г) покрытие предварительно гранулированного продукта оболочкой со средством, препятствующим слипанию,

при этом стадию б) осуществляют при температуре менее или равной 60°C, стадии с) и д) осуществляют при температуре в диапазоне от 130 до 200°C.

2. Способ по п.1, при котором диаметр частиц полимера составляет в диапазоне от 400 до 600 мкм.

3. Способ по п.1, при котором стадия е предусматривает создание давления в диапазоне от 2000 до 7000 кПа.

4. Способ по любому из предыдущих пунктов, при котором полимер представляет собой стирол-бутадиен-стирольный сополимер (SBS).

5. Способ по любому из предыдущих пунктов, при котором стадия д) дополнительно включает добавление от 1 до 5 вес.% сшивающего средства.

6. Способ по любому из предыдущих пунктов, при котором средство, улучшающее совместимость, выбирают из группы, включающей воск на основе смеси производных жирных кислот, парафиновый воск, воск растительного происхождения, воск животного происхождения или их смесь.

7. Способ по любому из предыдущих пунктов, при котором связующую матрицу выбирают из группы, включающей битум класса 35/50, битум класса 50/70, битум класса 70/100, битум класса 160/220, смолу таллового масла, смесь жирных кислот, масло растительного происхождения, масло животного происхождения, сложный метиловый эфир растительного масла или их смесь.

8. Способ по любому из предыдущих пунктов, при котором антиадгезионный наполнитель выбирают из группы, включающей тальк, стеарат цинка, стеарат кальция, стеарат магния, порошок полиэтилена, полиэтиленовый воск, измельченный диоксид кремния, сажу или их смесь.

9. Способ по любому из предыдущих пунктов, при котором стадия е) включает разрезание пастообразной композиции ядра таким образом, чтобы получить предварительно гранулированный продукт, образованный из частиц, причем указанные частицы характеризуются массой в пересчете на приблизительно сто частиц в диапазоне от 0,6 до 0,8 г.

10. Способ по любому из предыдущих пунктов, характеризующийся тем, что полимер, полученный на стадии а, находится в форме зерен с размером в диапазоне от 1 и 10 мм.

11. Композиция на основе связующей матрицы в форме гранул, при этом каждая гранула содержит ядро и оболочку и характеризуется массой в пересчете на приблизительно сто частиц в диапазоне от 0,5 до 2 г, при этом ядро содержит

от 40 до 60 вес.% связующей матрицы;

от 30 до 40 вес.% полимера;

от 4 до 6 вес.% средства, улучшающего совместимость; и

от 2 до 15 вес.% антиадгезионного наполнителя;
и при этом оболочка содержит средство, препятствующее слипанию.

12. Композиция по п.11, в которой ядро дополнительно содержит от 1 до 5 вес.% сшивающего средства.

13. Применение композиции по п.11 или 12 для изготовления битумной смеси в растворосмесительной установке.

14. Применение композиции по п.12 для изготовления модифицированных полимерами связующих в установке для производства связующих.

