



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **98-00720**

(22) Data de depozit: 11.09.1996

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: 30.03.2005

BOPI nr. 3/2005

(30) Prioritate:

13.09.1995 EP 95306463.1

(86) Cerere internațională PCT:

Nr. EP 96/03992 11.09.1996

(87) Publicare internațională:

Nr. WO 97/10304 20.03.1997

(73) Titular:

• SHELL INTERNATIONALE RESEARCH
MAATSCHAPPIJ B.V., CAREL VAN
BYLANDTLAAN 30, HAGA, NL

(72) Inventatori:

• KORENSTRAN JAN, BADHUISWEG NR. 3,
AMSTERDAM, NL;
• VONK WILLEM CORNELIS,
BADHUISWEG NR. 3, AMSTERDAM, NL;
• VAN WESTRENNEN JEROEN,
BADHUISWEG NR. 3, AMSTERDAM, NL

(74) Mandatar:

ROMINVENT S.A., STR. ERMIL
PANGRATTI NR.35, SECTOR 1,
BUCUREȘTI, RO

(56) Documente din stadiul tehnicii:

US 4530652, 5234999

(54) COMPOZIȚIE BITUMINOASĂ

(57) Rezumat:

Invenția se referă la o compoziție bituminoasă, conținând un component bituminos și un blocopolimer multicomponent, constituit din cel puțin un copolimer din grupa formată de triblocopolimeri lineari, blocopolimeri cu mai multe brațe și diblocopolimeri, blocopolimerul cuprinzând cel puțin un bloc de hidrocarbură monovinil-aromatică A și cel puțin un bloc de dienă conjugată B, utilizată în acoperiri, pentru șosele. Compoziția conform invenției constă în aceea că blocopolimerul este prezent într-o cantitate exprimată în procente, în greutate și raportate la compoziția bitumi-

noasă totală, cuprinsă în intervalul 1...10%, fără a se atinge valoarea maximă de 10%, conținutul de vinil fiind de cel puțin 25%, în greutate, raportat la conținutul total de dienă și orice diblocopolimer AB are o masă moleculară aparentă de 60000...100000 și un conținut de până la 25% în greutate. În vederea creșterii duratei de folosință, blocopolimerii intră în calitate de elastomeri, în componența unui amestec de asfalt, pentru drumuri.

Revendicări: 4



Invenția se referă la o compoziție bituminoasă care se poate prelucra ușor și care prezintă proprietăți avantajoase la temperatură înaltă și joasă, care se menține în timpul stocării la temperatură ridicată, având o durată de exploatare îmbunătățită la utilizarea în aplicațiile pentru șosele.

Homopolimerii butadienei cu conținut înalt de vinil, determinat prin infraroșu conform "The Analysis of Natural and Synthetic Rubbers by Infrared Spectroscopy" H.L. Dinsmore și D.C. Smith în *Naval Research Laboratory Report nr. P-2861*, august 20, 1964, sunt cunoscuți din brevetul **US 3301840** și se obțin prin polimerizare într-un solvent hidrocarbonat cum ar fi tetrahidrofuranul.

Descrierea brevetului **US 4129541** prezintă, ca polimer de comparație, un bloc copolimer care are un conținut de vinil de 47% în greutate, determinat, de asemenea, prin tehnici de infraroșu, IR, care poate fi obținut prin folosirea tetrahidrofuranului într-un procedeu ca cel descris în brevetul **US 3639521**. Autorii brevetului **US 4129541** cercetează o compoziție care conține un asfalt, cunoscut și ca bitum, care este folosită la acoperirea conductelor în medii cu temperaturi scăzute ale instalațiilor conductelor de uscat, să asigure o durată de exploatare mai lungă prin îmbunătățirea rezistenței la formarea crăpăturilor. Rezultatele obținute arată că, la temperaturi de 0°C, are loc, în general, o descreștere treptată a îmbunătățirii timpului de formare a crăpăturilor pe măsură ce nivelul de dienă conjugată crește, indiferent de metoda de preparare a polimerului, dar în cazul polimerilor - cum este polimerul cu conținut ridicat de vinil A, timpul de formare a crăpăturilor este practic micșorat, adică mai scăzut decât al compoziției care nu conține deloc polimer.

Utilizarea bloc copolimerilor dienă conjugată cu conținut de vinil înalt/monovinil aromat ca modificatori ai materialelor impermeabile sau pentru acoperiri din asfalt modificat cu cauciuc este descrisă în brevetul **US 4530652**. Asemenea bloc copolimeri au un conținut de vinil de cel puțin 25%, de exemplu 33, 40 și 45%, raportat la conținutul total de dienă, și s-a constatat că îmbunătățesc cel puțin una dintre proprietățile următoare: dispersabilitate în asfalt, viscozitate măsurată la 177°C, rezistența la curgere la temperatură ridicată și rezistența la rupere la temperatură scăzută.

S-a găsit în mod surprinzător că proprietăți atractive la temperatură joasă și înaltă pot fi obținute cu un bitum modificat cu bloc copolimer cu conținut înalt de vinil pentru șosele și, mai mult, aceste proprietăți pot fi menținute în timp, comparativ cu amestecurile de bitum care conțin bloc copolimeri convenționali.

Compoziția bituminoasă, conform invenției, conținând un component bituminos și un bloccopolimer multicomponent, constituit din cel puțin un copolimer din grupa formată de tribloccopolimeri lineari, bloccopolimeri cu mai multe brațe și dibloccopolimeri, bloccopolimerul cuprinzând cel puțin un bloc de hidrocarbură monovinil-aromatică A și cel puțin un bloc de dienă conjugată B, constă în aceea că bloccopolimerul este prezent într-o cantitate exprimată în procente în greutate și raportate la compoziția bituminoasă totală, cuprinsă în intervalul 1...10%, fără a se atinge valoarea maximă de 10%, conținutul de vinil fiind de cel puțin 25% în greutate raportat la conținutul total de dienă și orice dibloccopolimer AB prezent are o masă moleculară aparentă de 60000...100000 și un conținut de până la 25% în greutate.

Bloccopolimerul are un conținut de vinil de 35...65%, de preferință 45...55% în greutate.

Dibloccopolimerul are o masă moleculară aparentă de 65000...95000, de preferință de 70000...90000.

În vederea creșterii duratei de folosință, bloccopolimerii intră în calitate de elastomeri în componența unui amestec de asfalt pentru drumuri.

Proprietățile superioare ale amestecurilor polimer-bitum, conform invenției, în ceea ce privește viscozitatea redusă la temperatură ridicată și proprietățile superioare de retenție pe durata stocărilor prelungite la temperatură ridicată, determină ca aceste amestecuri să prezinte

o importanță semnificativă în utilizările la drumuri. Ca atare, este adecvată utilizarea compoziției bituminoase conform invenției, în amestecurile asfaltice pentru drumuri. Viscositatea scăzută la temperatură ridicată înseamnă că amestecul asfaltic poate fi produs, aplicat și compactat la temperaturi mai scăzute decât cu lianții bazați pe bitumuri și bloccopolimeri convenționali, ce ies din sfera prezentei invenții.

Ca urmare, invenția se referă la o compoziție de bitum care conține un component bituminos și o compoziție de bloc copolimer care cuprinde cel puțin unul din grupa formată de copolimerii tribloc lineari, bloccopolimeri cu multe brațe și dibloccopolimeri, care bloccopolimeri cuprind cel puțin un bloc de dienă conjugată și cel puțin un bloc de hidrocarbură monovinil aromatică, în care compoziția bloc copolimerului care este prezentă într-o cantitate cuprinsă în intervalul de la 1 la 10% în greutate, dar neincluzând 10% în greutate, raportat la compoziția bituminoasă totală, are un conținut de vinil de cel puțin 25% în greutate, raportat la conținutul total de dienă, și orice dibloc copolimer prezent are o masă moleculară aparentă în intervalul de la 60000 la 100000.

Compoziția bituminoasă conform invenției prezintă un interes deosebit, deoarece are o viscozitate scăzută la temperatură ridicată și un punct de înmuiere mai înalt comparativ cu amestecurile de bitum care conțin bloccopolimeri convenționali.

Termenul "masă moleculară aparentă", folosit în prezenta descriere se referă la masa moleculară a unui polimer măsurată prin cromatografie prin permeație de gel GPC, folosind standarde de calibrare de polistiren, conform ASTM D 3536.

Când se folosește un agent de cuplare, conținutul de dibloc este, în mod adecvat, mai mic de 25% în greutate, de preferință mai mic de 15% în greutate și, de preferință, mai mic de 10% în greutate.

Prin "conținut de dibloc" trebuie să se înțeleagă cantitatea de dibloc copolimer necuplată, care este prezentă în final la prepararea compoziției bloccopolimerului. Când compoziția de bloccopolimer se prepară prin metoda secvențială, practic, se formează numai tribloccopolimeri cu o masă moleculară aparentă în intervalul de la 120000 la 200000.

Cum s-a arătat deja mai sus, bloc copolimerul poate fi linear sau radial; se obțin rezultate bune cu ambele tipuri de copolimeri.

Constituenții bloc copolimerului includ tribloccopolimeri lineari ABA, bloccopolimeri cu multe brațe $AB)_nX$ și dibloccopolimeri AB, în care A reprezintă un bloc polimer al unei hidrocarburi aromatice, B reprezintă un bloc polimer de dienă conjugată, n fiind un număr întreg 2 sau mai mare, de preferință între 2 și 6 și X reprezintă restul agentului de cuplare. Agentul de cuplare poate fi orice agent de cuplare *di-* sau poli-funcțional cunoscut în domeniu, de exemplu, dibrometan, tetraclorură de siliciu, dietil adipat, divinilbenzen, dimetildiclorosilan, metil diclorosilan. În această cale de sinteză, este preferată în mod deosebit folosirea agenților de cuplare fără halogen, de exemplu *gamma*-glicioxipropiltrimetoxisilan Epon 825, și diglicidileterul bisfenolului A.

Bloccopolimerii, care sunt folositori ca modificatori în compoziția bituminoasă conform invenției, pot fi preparați prin orice metodă cunoscută în domeniu, incluzând metoda de polimerizare secvențială cunoscută, eventual în combinație cu reinițierea și metoda de cuplare, așa cum s-a descris în brevetele **US 3231635; 3251905; 3/390207; 3598887 și 4219627 și EP 0413294 A2, 0387671 B1, 06366654 A1, WO 04/22931.**

De aceea, bloccopolimerul poate, de exemplu, să fie preparat prin cuplarea a cel puțin două molecule AB de dibloccopolimeri.

Tehnicile de a mări conținutul de vinil, al porțiunii de dienă conjugată sunt bine cunoscute și implică folosirea compușilor polari cum ar fi eteri, amine și alte baze Lewis, și în special cele alese din grupul format din dialchileterii glicolilor. Cei mai preferați modificatori sunt aleși

dintre dialchil eterul etilen glicolului care conține grupe alcoxi terminale identice sau diferite și care are eventual un substituent alchil în radicalul etilen, cum ar fi monoglima, diglima, dietoxi-etanol, 1,2-dietoxi-propanul, 1-etoxi-2,2-*terț*-butoxi-etanol, dintre care cel mai preferat este 1,2-dietoxipropanul.

Masa moleculară aparentă a dibloc copolimerului (AB) este în intervalul de la 60000 la 100000, în mod adecvat, numitul dibloc copolimer are o masă moleculară în intervalul de la 65000 la 95000, de preferință de la 70000 la 90000, mai preferat de la 75000 la 85000.

Conținutul de hidrocarbură monovinil aromatică în bloc copolimerul final este, în mod adecvat, în intervalul de la 10 la 55% în greutate, de preferință în intervalul de la 20 la 45, și mai preferat de la 25 la 40% în greutate, raportat la bloc copolimerul total.

Hidrocarburi monovinil aromatice adecvate includ stiren, *o*-metilstiren, *p*-metilstiren, *p-terț*-butilstiren, 2,4-dimetilstiren, α -metilstiren, vinilnaftalină, vinitoluen și vinilxilen, sau amestecuri ale acestora, cel mai preferat fiind stirenul.

Conținutul total de vinil al bloc copolimerului este de cel puțin 25% în greutate. Conținutul de vinil adecvat este în intervalul de la 30 la 80, de preferință de la 35 la 65% în greutate, mai preferat de la 45 la 55% în greutate și cel mai preferat de la 50 la 55% în greutate, în special mai mare de 50% în greutate.

Dienele conjugate adecvate sunt cele care au de la 4 la 8 atomi de carbon, de exemplu 1,3-butadiena, 2-metil-1,3-butadiena (izoprenul), 2,3-dimetil-1,3-butadiena, 1,3-pentadiena și 1,3-hexadiena. Se pot folosi și amestecuri ale acestor diene. Dienele conjugate preferate sunt 1,3-butadiena și izoprenul, cea mai preferată fiind 1,3-butadiena.

Se poate aprecia că termenul "conținut de vinil" se referă la aceea că diena conjugată este polimerizată prin adiție 1,2. Deși o grupă "vinil" pură se formează numai în cazul polimerizării prin adiție 1,2 a 1,3-butadienei, efectele polimerizării prin adiție 1,2 ale altor diene conjugate asupra proprietăților finale ale bloc copolimerului și ale amestecurilor lui cu bitum sunt aceleași.

Componentul bituminos prezent în compoziția bituminoasă conform invenției poate fi un bitum de proveniență naturală sau cel derivat dintr-un ulei mineral. Drept componentă bituminoasă se poate folosi și păcura din petrol obținută dintr-un proces de cracare și gudronul din cărbune, precum și amestecuri de diferite materiale bituminoase. Exemple de componente adecvate sunt bitumurile de distilare sau "bitumuri de distilare primară", bitumuri de precipitare, de exemplu bitumurile propan, bitumurile expandate, de exemplu bitumurile expandate catalitic și amestecuri ale acestora. Alte componente bituminoase adecvate includ amestecurile dintre unul sau mai mulți componenți bituminoși menționați cu agenți de extindere (fluxuri) cum ar fi extractele de petrol, ca de exemplu extractele aromatice, distilatele sau reziduurile sau cu uleiuri. Componente bituminoase adecvate (fie "bitumuri de distilare primară" sau "bitumuri de flux") sunt cele care au o penetrație în intervalul de la 50 la 250 dmm (determinat conform ASTM D 5). În mod adecvat, se folosesc bitumurile cu o penetrație în intervalul de la 60 la 170 dmm. Se pot folosi atât bitumuri compatibile, cât și bitumuri incompatibile.

Modificatorul polimeric este prezent în compoziția bituminoasă într-o cantitate în intervalul de la 1 până la 10% în greutate, de preferință de la 2 până la 8% în greutate, raportat la compoziția bituminoasă totală.

Compoziția bituminoasă poate, de asemenea, să conțină, eventual și alți ingredienți în funcție de utilizarea finală. Desigur că, dacă este necesar, în compoziția bituminoasă conform invenției pot fi de asemenea introduși și alți modificatori polimerici.

Se dau în continuare trei exemple de realizare a invenției.

Exemplul 1. Primul bloc copolimer al invenției, polimer 1, se prepară, după procedeul de polimerizare secvențială completă care urmează:	1
La 6 l ciclohexan la temperatura de 50°C, se adăugă 90 g stiren, după care se introduc 5,65 mmoli sec-butil litu. După 40 min reacția e terminată. În continuare, se adăugă 1,46 ml dietoxipropan, urmate de introducerea pe durata a 10 min de 400 g butadienă. Temperatura amestecului de reacție se ridică la 60°C. Polimerizarea se mai conduce 85 min la această temperatură. În continuare, se adăugă, pe parcursul unui minut, o a doua porțiune de 90 g stiren. Se continuă 15 min polimerizarea la temperatură de 60°C, înainte de a adăuga, pentru stoparea reacției, 0,5 ml etanol. După răcirea amestecului de polimerizare, se adăugă pentru stabilizare 0,6% în greutate IONOL, raportat la greutatea polimerului. Produsul se separă prin desolventare obținându-se particule de polimer.	3 5 7 9 11
Caracteristicile polimerului rezultat sunt prezentate în tabelul 1	
Exemplul 2. Cel de-al doilea bloc copolimer al invenției, polimer 2 se prepară după procedeul următor:	13
La 6 l ciclohexan la 50°C, se adăugă 180 g stiren, după care se introduc 11,25 mmoli sec-butil litu. După 40 min reacția este terminată. În continuare, se adăugă 1,46 ml dietoxipropan; se introduc apoi, pe durata a 10 min, 400 g butadienă. Temperatura amestecului de reacție se ridică la 60°C. Polimerizarea se conduce 85 min la această temperatură. În acest moment al polimerizării se ia o probă de polimerizat și se analizează prin GPC conform ASTM D 3536. În continuare, se adăugă agentul de cuplare (γ-glicidoxi-propiltrimetoxi-silan). Cantitatea molară de agent de cuplare este de 0,25 ori față de numărul de mmoli de sec-butil litu folosit pentru polimer.	15 17 19 21
Amestecul de reacție se lasă 30 min la temperatura de 60°C. După răcirea amestecului de polimerizare, se adăugă pentru stabilizare 0,6% în greutate IONOL, raportat la greutatea polimerului. Produsul se separă prin desolventare, obținându-se particule de polimer. Caracteristicile polimerului sunt prezentate în tabelul 1, împreună cu cele ale polimerului comercializat Kraton D1101CS, polimer 3, care au fost incluse pentru comparație.	23 25 27
Un amestec de 7% în greutate polimer în bitum se prepară pentru fiecare dintre polimerii 1 la 3, urmând procedeul în care se folosește un amestecător cu forfecare înaltă Silverson L4R:	29
Bitumul se încălzește la 160°C și apoi se adăugă polimerul. În timpul adăugării polimerului, temperatura se ridică la 180°C, prin puterea energetică a amestecătorului. Se menține constantă temperatura la 180°C, prin comutarea amestecătorului de forfecare înaltă pe poziția închis/deschis. Amestecarea se continuă până la obținerea unui amestec omogen ceea ce se urmărește prin microscopie de fluorescență. Timpul de amestecare e de aproximativ 60 min.	31 33
Gradul bitumului folosit pentru acest exemplu este un bitum compatibil, denumit PX-100 și care are o penetrare de 100 dmm (măsurată prin ASTM D 5).	35
Amestecurile polimer-bitum se testează apoi din punct de vedere al aplicabilității acestora pentru șosele. Evaluările performanțelor amestecurilor de polimer, la temperaturi ridicate și joase, inițiale și la timpi de îmbătrânire de 6, 24, 48 și 72 h, sunt prezentate în tabelele 1...3. Metodele de testare folosite au fost următoarele:	37 39
Viscozitatea: s-a evaluat la 120°C, 150°C și 180°C, folosind un rotoviscozimetru Haake.	41
Punctul de înmuiere (Inel. și Bilă) conform ASTM D 36.	
Penetrare conform ASTM D 5.	43
Revenirea elastică conform TImOB German (1992).	
Testul Fraass conform IP 80.	45
Din tabelele 2...4 se poate vedea în mod clar că pentru compoziții bituminoase realizate conform invenției (tabelele 2 și 3), punctul de înmuiere și revenirile elastice sunt mai bine menținute decât pentru o compoziție bituminoasă care conține un polimer (tabelul 4), dar ies din	47

sfera de protecție a prezentei invenții, indicând o mai bună stabilitate a polimerului. Viscositățile inițiale, ale compozițiilor bituminoase realizate conform invenției, sunt mai scăzute, în timp ce punctele de înmuiere sunt mai înalte decât cele ale bitumului care conține bloc copolimer convențional.

Tabelul 1

Polimerul conform exemplului nr.	Polistiren (%) ⁽¹⁾	Vinil (%) ⁽²⁾	Dibloc (Mw) kg/mol ⁽³⁾	Final (Mw) kg/mol ⁽³⁾	Eficiența de cuplare (%) ⁽⁴⁾
1	32,6	48,4	-	172,8	Secvența completă
2	31,0	52,7	85,3	305,6	86
D 1101 ⁵	31	8	87,5	171	80

(1) - ASTM D 3314

(2) - conform determinării prin spectroscopie IR, descrisă în general în ASTM D 3 677

(3) - ASTM D 3 53 6 conform detectării prin absorbție UV

(4) - Raportul gravimetric dintre cantitatea de material format prin cuplare și cantitatea totală de dibloc "viu" prezentă înainte de cuplare.

(5) - Produs accesibil sub denumirea comercială KRATON D

1101CS: tribloccopolimer cuplat liniar cu parametri de MW prezentați în tabelul 1.

Tabelul 2

Polimerul din exemplul 1	0 h	6 h	24 h	48 h	72 h
Penetrația la 25°C, dmm	60	59	60	58	51
Punctul de înmuiere R & B, °C	103	99	94	93	95
Viscozitatea dinamică la 120°C, mPas	4530		6270	6280	12980
la 150°C, mPas	980	972	1097	1157	1910
la 180°C, mPas	325	331	368	385	597
Ductilitatea determinată la 13°C, 20 cm alungire, %	99,8	99,2	98,6	98,5	92,0
Punctul de rupere Fraass, °C	-25	-27	-24	-20	-17

Tabelul 3

Polimerul din exemplul 2	0 h	6 h	24 h	48 h	72 h
Penetrația la 25°C, dmm	64	62	62	51	47
Punctul de înmuiere R & B, °C	103,5	101,5	97,5	93,5	94,5
Viscozitatea dinamică la 120°C, mPas	5080	5235	5956	8807	14200
la 150°C, mPas	970	1048	1205	1570	2497
la 180°C, mPas	345	346	397	501	701
Ductilitatea determinată la 13°C, 20 cm alungire, %	99,0	97,5	94,0	92,0	93,0
Punctul de rupere Fraass, °C	-30	-26	-22	-21	-21

Tabelul 4

D 1101	0 h	6 h	24 h	48 h	72 h
Penetrația la 25°C, dmm	64	62	68	66	29
Punctul de înmuiere R & B, °C	98	96	87	79	80
Viscozitatea dinamică la 120°C, mPas	4000	4750	3400	4750	n.a.
la 150°C, mPas	1130	1250	980	1000	1620
la 180°C, mPas	450	450	350	345	490
Ductilitatea determinată la 13°C, 20 cm alungire, %	98	96	90	87	(*)
Punctul de rupere Fraass, °C	-30	-32	-30	-20	-22

(*) Ductilitatea a eșuat după alungire de 12 cm (revenire 74%) n.a. neanalizată

Revendicări

1. Compoziție bituminoasă conținând un component bituminos și un bloccopolimer multi-component, constituit din cel puțin un copolimer din grupa formată de tribloccopolimeri lineari, bloccopolimeri cu mai multe brațe și dibloccopolimeri, bloccopolimerul cuprinzând cel puțin un bloc de hidrocarbură monovinil-aromatică A și cel puțin un bloc de dienă conjugată B, **caracterizată prin aceea că** bloccopolimerul este prezent într-o cantitate exprimată în procente în greutate și raportate la compoziția bituminoasă totală, cuprinsă în intervalul 1...10%, fără a se atinge valoarea maximă de 10%, conținutul de vinil fiind de cel puțin 25% în greutate raportat la conținutul total de dienă și orice dibloccopolimer AB prezent are o masă moleculară aparentă de 60000...100000 și un conținut de până la 25% în greutate.

2. Compoziție conform revendicării 1, **caracterizată prin aceea că** bloccopolimerul are un conținut de vinil de 35...65%, de preferință 45...55% în greutate.

3. Compoziție conform revendicării 1, **caracterizată prin aceea că** dibloccopolimerul are o masă moleculară aparentă de 65000...95000, de preferință de 70000...90000.

4. Compoziție conform revendicărilor 1...3, **caracterizată prin aceea că**, în vederea creșterii duratei de folosință, bloccopolimerii intră în calitate de elastomeri în componența unui amestec de asfalt pentru drumuri.

