

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

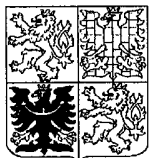
zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

3748-98

(19)

ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **16. 05. 97**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **20.05.96**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **96/96303569**

(33) Země priority: **EP**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **15. 12. 99**
(Věstník č. 12/99)

(86) PCT číslo: **PCT/EP97/02707**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO 97/44397**

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.⁶:

C 08 L 95/00

(71) Přihlášovatel:

SHELL INTERNATIONALE RESEARCH
MAATSCHAPPIJ B. V., Hague, NL;

(72) Původce:

Hendriks Henricus Engelbertus Johannes,
Amsterdam, NL;
Steernberg Koen, Amsterdam, NL;
Terlouw Teunis, Amsterdam, NL;
Vonk Willem Cornelis, Amsterdam, NL;

(74) Zástupce:

Zelený Pavel JUDr., Hálkova 2, Praha 2,
12000;

(54) Název přihlášky vynálezu:

Bitumenná kompozice a způsob její výroby

(57) Anotace:

Bitumenná kompozice obsahuje živičnou složku, termoplastický kaučuk v množství menším než 8 % hmotnostních a ethylen-vinylacetátový kopolymer v množství menším než 5 % hmotnostních, vztaženo na celý živičný prostředek, kde ethylen-vinylacetátový kopolymer má obsah vinylacetátu v rozmezí od 20 do 25 % hmotnostních, vztaženo na kopolymer. Způsob její výroby spočívá ve smíchání živice při zvýšené teplotě s termoplastickým kaučukem a ethylen-vinylacetátovým kopolymerem ve výše uvedených poměrech.

CZ 3748-98 A3

28.01.99

Bitumenová kompozice a způsob její výroby

Oblast techniky

Tento vynález se týká způsobu přípravy živičných prostředků, živičných prostředků získatelných tímto způsobem a jejich použití v asfaltových směsích pro silniční aplikace.

Dosavadní stav techniky

Živice se používá jako pojivo v silničních asfaltových směsích a je průběžně vyvíjena, aby vyhovovala stále vzrůstajícím požadavkům na provedení od stavebních konstruktérů silnic. Obecně se živice v silničním asfaltu dobře uplatňuje, ale stále větší těžká doprava nákladů vede k předčasnému poškození mnoha silnic rozježděním a rozlámáním povrchu. Rozlámání je vážné poškození silničního asfaltu, protože umožňuje vodě dosáhnout hlubších vrstev silničního povrchu, kde způsobuje rychlé poškození a urychluje potřebu předčasných oprav. Zvýšení živičného obsahu asfaltu nebo použití měkčího typu živice zlepšuje odolnost asfaltu proti lámání při nižších teplotách, ale zvyšuje riziko nadměrného rozježdění při vyšších teplotách, protože je směs účinně měkčí. Naopak odolnost proti rozježdění se může zlepšit snížením množství živice v asfaltové směsi nebo použitím tvrdšího typu živice, na úkor odolnosti proti lámání, protože se směs stává méně pružnou.

Mnoho úsilí je tudíž dnes směřováno do vývoje tvrdého živičného prostředku splňujícího dnešní požadavek na odolnost proti lámání, tj. živičného prostředku majícího jak dobrý výkon při nízkých teplotách, tak dobrou odolnost proti

28.01.99

rozježdění při vysokých teplotách.

Jiný požadavek, který musí živičné prostředky často splňovat je odolnost proti rozpouštění ropnými produkty, jako palivy (např. benzín a petrolej) a oleji, jako mazacími oleji. Tato odolnost proti rozpouštění je důležitá v místech kde jsou asfaltové směsi pravidelně vystavovány únikům paliv a olejů. Taková místa zahrnují například letiště, skládkové plochy, benzínová čerpadla a místa se zásobními nádržemi. Pokud je asfaltová směs vystavena únikům paliva nebo oleje, živice bude vyloužena z asfaltové směsi, což případně vyústí ve ztrátu drsných částic z povrchu silnice, tzv. odírání silničního povrchu.

Vzhledem k výše napsanému je zřejmé, že by bylo výhodné vyvinout tvrdý živičný prostředek splňující dnešní požadavky na odolnost proti lámání a který by navíc vykazoval zlepšenou odolnost proti rozpouštění ropnými produkty.

S překvapením se nyní objevilo, že takový živičný prostředek se může připravit přidáním termoplastického kaučuku a navíc určitého ethylen-vinylacetátového kopolymeru do živičné složky.

Podstata vynálezu

Tento vynález tedy poskytuje živičný prostředek obsahující živičnou složku, termoplastický kaučuk v množství menším než 8 % hmotnostních a ethylen-vinylacetátový kopolymer v množství menším než 5 % hmotnostních, obojí vztaženo na celý živičný prostředek, kde ethylen-vinylacetátový kopolymer má obsah vinylacetátu v rozmezí od 20 do 35 % hmotnostních, vztaženo na kopolymer.

28.01.99

Ačkoli je použití ethylen-vinylacetátového kopolymeru v živičném prostředí obsahujícím termoplastický kaučuk známo jako obecné termíny, viz například EB-B1-0 337 282 a EP-B1-0 340 210, mohlo by se poznamenat, že zdokonalené použití ethylen-vinylacetátového kopolymeru majícího určitý obsah vinylacetátu, jak je zde nárokováno, nebylo dosud ukázáno.

Výhodně má ethylen-vinylacetátový kopolymer použitý v souladu s tímto vynálezem obsah vinylacetátu v rozmezí od 25 do 35 % hmotnostních, výhodněji v rozmezí od 30 do 35 % hmotnostních, vztaženo na kopolymer.

Ethylen-vinylacetátový kopolymer použitý v souladu s tímto vynálezem je výhodně přítomen v množství menším než 3 % hmotnostní, vztaženo na celý živičný prostředek. Výhodněji je ethylen-vinylacetátový kopolymer přítomen v rozmezí od 0,5 do 3 % hmotnostních, vztaženo na celý živičný prostředek.

Termoplastický kaučuk je výhodně přítomen v množství menším než 6 % hmotnostních, vztaženo na celý živičný prostředek.

Živičný prostředek obsahuje termoplastický kaučuk. Živičný prostředek může vhodně obsahovat jeden nebo více rozdílných typů termoplastických kaučuků.

Ačkoli se ve shodě s tímto vynálezem může vhodně používat široký rozsah termoplastických kaučuků, výhodné termoplastické kaučuky obsahují případně hydrogenované blokové kopolyмеры, které obsahují alespoň dva

28.01.99

poly(monovinyларomatické uhlovodíkové) bloky a alespoň jeden centrální blok poly(konjugovaného dienu), tvořící spojitou síť.

Výhodné složky blokových kopolymerů jsou vybrány ze skupiny složené z blokových kopolymerů obecných vzorců



kde

A představuje blokový kopolymer převážně poly(monovinyларomatického uhlovodíku),

B představuje blok převážně poly(konjugovaného dienu),

X představuje zbytek vícevazného kopulačního činidla,

n představuje celé číslo ≥ 1 , výhodně ≥ 2 a

m představuje celé číslo ≥ 1 , výhodně m je 1.

Výhodné bloky A představují převážně polystyrenové bloky a bloky B představují převážně polybutadienové bloky nebo převážně polyisoprenové bloky. Používaná vícevazná kopulační činidla zahrnují činidla běžně známá v technice.

Termínem "převážně" se míní, že příslušné bloky A a B jsou odvozeny hlavně od monomerů monovinyларomatických uhlovodíků a monomerů konjugovaných dienů, přičemž tyto monomery mohou být míchány s jinými strukturně příbuznými nebo nepříbuznými komonomery, např. monomery monovinyларomatického uhlovodíku jako hlavní složky a malými

množstvími (do 10 %) jiných monomerů nebo butadienem smíchaným s isoprenem nebo malými množstvími styrenu.

Výhodněji obsahují blokové kopolymery čisté polystyrenové, čisté polyisoprenové nebo čisté polybutadienové bloky, z nichž polyisoprenové nebo polybutadienové bloky mohou být selektivně hydrogenovány na nejvýše zbytkovou ethylenovou nenasycenost 20 %, výhodněji méně než 5 % jejich původního obsahu nenasycenosti před hydrogenací. Avšak blokové kopolymery výhodně nejsou selektivně hydrogenovány. Výhodněji mají používané blokové kopolymery strukturu ABA, kde A má zdánlivou relativní molekulovou hmotnost od 3000 do 100 000, výhodně od 5000 do 25 000 a dvoubloky AB mají zdánlivou relativní molekulovou hmotnost v rozsahu od 50 000 do 170 000. Dvoublok AB má výhodně zdánlivou relativní molekulovou hmotnost v rozsahu od 70 000 do 120 000.

Termínem "zdánlivá relativní molekulová hmotnost", jak je použit v popisu, se míní molekulová hmotnost polymeru změřená gelovou permeační chromatografií (GPC) za použití polystyrenových kalibračních standardů (podle podle normy ASTM 3536).

Původně připravené bloky poly(konjugovaných dienů) obvykle obsahují od 5 do 65 % hmotnostních vinylových skupin, pocházejících z 1,2-polykondenzace vzhledem k molekulám konjugovaných dienů a výhodně obsah vinylu od 10 do 55 % hmotnostních.

Hotový blokový kopolymer pro použití podle tohoto vynálezu obvykle obsahuje polymerované vinylaromatické uhlovodíkové monomery v množství od 10 do 60 % hmotnostních

a výhodně od 15 do 45 % hmotnostních.

Zdánlivá relativní molekulová hmotnost celého blokového kopolymeru bude obvykle v rozsahu od 100 000 do 500 000 a výhodně v rozsahu od 150 000 do 200 000.

Jako příklady vhodných čistých blokových kopolymerů mohou být zmíněny KRATON G-1651, KRATON G-1654, KRATON G-1657, KRATON G-1650, KRATON G-1701, KRATON D-1101, KRATON D-1102, KRATON G-1107, KRATON D-1111, KRATON D-1116, KRATON D-1117, KRATON D-1118, KRATON D-1122, KRATON D-1135X, KRATON D-1184, KRATON D-1144X, KRATON D-1300X, KRATON D-4141 a KRATON D-4158 (KRATON je ochranná známka).

Živice pro oxidaci může být zbytkem z destilace ropy, zbytkem z krakování, extrakt z ropy, živice odvozená od propanové živice, butanové živice, pentanové živice nebo jejich směsí. Jiné vhodné živice zahrnují směsi výše uvedených živic s plnidly (tavidly), jako ropnými extrakty, např. aromatickými extrakty, destiláty nebo zbytky. Prostředek je vhodně vyroben ze živičné složky, která nebyla podrobena oxidačnímu zpracování. Živice má vhodně penetraci v rozmezí od 50 do 400 dmm, výhodně od 60 do 200 dmm (měřeno podle normy ASTM D 5 při 25 °C) a teplotu měknutí v rozmezí od 30 do 60 °C, výhodně od 35 do 50 °C (měřeno podle normy ASTM D 36).

Plnidla, jako saze, oxid křemičitý a uhličitán vápenatý, stabilizátory, antioxidanty, pigmenty a rozpouštědla jsou známa pro použití v živičných prostředcích a mohou být začleněna v živičných prostředcích podle tohoto vynálezu v koncentracích známých v technice.

Tento vynález se dále týká způsobu přípravy kteréhokoli uvedeného živičného prostředku, zahrnujícího smíchání živice za zvýšené teploty s méně než 8 % hmotnostními termoplastického kaučuku a méně než 5 % hmotnostními ethylen-vinylacetátového kopolymeru, obojí vztaženo na celý živičný prostředek.

Tento způsob je vhodně prováděn při teplotě v rozmezí od 160 do 220 °C.

Výhodně je tento způsob podle tohoto vynálezu prováděn při teplotě v rozsahu od 170 do 190 °C.

Způsob se může provádět při atmosférickém tlaku nebo při zvýšeném tlaku. Normálně se však bude provádět při atmosférickém tlaku.

Tento způsob se vhodně provádí po dobu kratší než 6 hodin, výhodně méně než 2 hodiny.

Tento vynález ještě dále poskytuje použití živičného prostředku jak je zde výše popsán, v asfaltových směsích pro aplikace na silnicích.

Tento vynález bude nyní objasněn prostřednictvím následujících příkladů.

Příklady provedení vynálezu

Příklad 1

Živičný prostředek v souladu s tímto vynálezem byl připraven následovně. Živice mající penetraci 88 dmm (měřeno

podle normy ASTM D 5 při 25 °C) a teplotu měknutí 47,5 °C (měřeno podle normy ASTM D 36) byla při teplotě 180 °C po dobu 1 hodiny míchána s 4 % hmotnostními lineárního nehydrogenovaného polystyren-polybutadien-polystyrenového blokového kopolymeru a 2 % hmotnostními ethylen-vinylacetátového kopolymeru, obojí vztaženo na celý živičný prostředek. Ethylen-vinylacetátový kopolymer měl obsah vinylacetátu 33 % hmotnostních, vztaženo na kopolymer. Blokový kopolymer měl obsah styrenu 31 % hmotnostních, zdánlivou relativní molekulovou hmotnost 170 000 a v něm obsažené polystyren-polybutadienové dvoubloky měly zdánlivou relativní molekulovou hmotnost 90 000. Asfaltová směs byla poté připravena smícháním takto získaného živičného prostředku se štěrkem. Následně vzorek asfaltu byl připraven Marshallovou metodou RAW 57. Vzorek asfaltu byl potom uchováván pod Jetfuel A1 po dobu 24 hodin. Poté byl roztok dekantován a byla stanovena hmota vzorku asfaltu po 24-hodinovém sušení při teplotě okolí. Odolnost proti petroleji, vyjádřená jako procenta hmoty původního vzorku asfaltu, byla určena 0,8.

Příklad 2

Živičný prostředek v souladu s tímto vynálezem byl připraven podobným způsobem, jaký je popsán v příkladu 1, s tím rozdílem, že bylo použito 5 % hmotnostních blokového kopolymeru, vztaženo na celý živičný prostředek. Dodatečně byl z takto získaného živičného prostředku připraven vzorek asfaltu podobným způsobem jako v příkladu 1. Vzorek asfaltu vykazoval odolnost proti petroleji 0,6 %.

Příklad 3

Z důvodů srovnávacích byl podobným způsobem, jaký je

popsán v příkladu 1, připraven živičný prostředek, s tím rozdílem, že nebyl použit žádný blokový kopolymer a bylo použito 5,5 % hmotnostních ethylen-vinylacetátového kopolymeru s obsahem vinylacetátu 18 % hmotnostních, vztaženo na kopolymer. Dodatečně byl z takto získaného živičného prostředku připraven vzorek asfaltu podobným způsobem, jako v příkladu 1. Vzorek asfaltu vykazoval odolnost proti petroleji 2,3 %.

Příklad 4

Z důvodů srovnávacích byl podobným způsobem, jaký je popsán v příkladu 1, připraven živičný prostředek, s tím rozdílem, že použitý ethylen-vinylacetátový kopolymer měl obsah vinylacetátu 18 % hmotnostních, vztaženo na kopolymer. Dodatečně byl z takto získaného živičného prostředku připraven vzorek asfaltu podobným způsobem, jaký je popsán v příkladu 1. Vzorek asfaltu vykazoval odolnost proti petroleji 3,1 %.

Příklad 5

Z důvodů srovnávacích byl podobným způsobem, jaký je popsán v příkladu 2, připraven živičný prostředek, s tím rozdílem, že použitý ethylen-vinylacetátový kopolymer měl obsah vinylacetátu 40 % hmotnostních, vztaženo na kopolymer. Dodatečně byl z takto získaného živičného prostředku připraven vzorek asfaltu podobným způsobem, jaký je popsán v příkladu 1. Vzorek asfaltu vykazoval odolnost proti petroleji 3,0 %.

Z výše napsaného bude zřejmé, že tento vynález poskytuje tvrdé živičné prostředky, mající zlepšenou odolnost

28.01.99

proti petroleji (příklady 1 a 2) ve srovnání s živичnými
prostředky spadajícími mimo rozsah tohoto vynálezu (příklady
3 až 5).

28.01.99

- 11 -

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Živičný prostředek, obsahující živičnou složku, termoplastický kaučuk v množství méně než 8 % hmotnostních a ethylen-vinylacetátový kopolymer v množství méně než 5 % hmotnostních, vztaženo na celý živičný prostředek, v y z n a č u j í c í s e t í m, že ethylen-vinylacetátový kopolymer má obsah vinylacetátu v rozmezí od 20 do 35 % hmotnostních, vztaženo na kopolymer.

2. Prostředek podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že obsah vinylacetátu je v rozmezí od 25 do 35 % hmotnostních, vztaženo na kopolymer.

3. Prostředek podle nároku 2, v y z n a č u j í c í s e t í m, že obsah vinylacetátu je v rozmezí od 30 do 35 % hmotnostních, vztaženo na kopolymer.

4. Prostředek podle kteréhokoli nároku od 1 do 3, v y z n a č u j í c í s e t í m, že ethylen-vinylacetátový kopolymer je přítomen v množství menším, než 3 % hmotnostní, vztaženo na celý živičný prostředek.

5. Prostředek podle kteréhokoli nároku od 1 do 4, v y z n a č u j í c í s e t í m, že termoplastický kopolymer je přítomen v množství méně než 6 % hmotnostních, vztaženo na celý živičný prostředek.

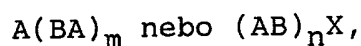
6. Prostředek podle kteréhokoli nároku od 1 do 5, v y z n a č u j í c í s e t í m, že živice má penetraci v rozmezí od 50 do 400 dmm, měřeno podle normy ASTM D 5 při 25 °C, a teplotu měknutí v rozmezí od 30 do 60 °C, měřeno

28.01.99

podle normy ASTM D 36.

7. Prostředek podle kteréhokoli nároku od 1 do 6, v y z n a č u j í c í s e t í m, že termoplastický kaučuk obsahuje případně hydrogenovaný blokový kopolymer, který obsahuje alespoň dva koncové bloky poly(monovinylaromatického uhlovodíku) a alespoň jeden centrální blok poly(konjugovaného dienu).

8. Prostředek podle nároku 7, v y z n a č u j í c í s e t í m, že blokový kopolymer má obecný vzorec



kde

A představuje blokový kopolymer převážně poly(monovinylaromatického uhlovodíku),

B představuje převážně blok poly(konjugovaného dienu),

X představuje zbytek vícevazného kopulačního činidla,

n představuje celé číslo alespoň 1 a

m představuje celé číslo alespoň 1.

9. Prostředek podle nároku 8, v y z n a č u j í c í s e t í m, že bloky A představují převážně polystyrenové bloky a bloky B představují převážně polybutadienové bloky nebo převážně polyisoprenové bloky.

10. Prostředek podle nároku 8 nebo 9, v y z n a č u -

28.01.99

- 13 -

j í c í s e t í m, že dvoubloky připravené z A a B mají zdánlivou relativní molekulovou hmotnost v rozmezí od 50 000 do 170 000.

11. Způsob přípravy živičného prostředku jak je definován v kterémkoli nároku od 1 do 10, zahrnující smíchání živice při zvýšené teplotě s méně než 8 % hmotnostními termoplastického kaučuku a méně než 5 % hmotnostními ethylen-vinylacetátového kopolymeru, obojí vztaženo na celý živičný prostředek, v y z n a č u j í c í s e t í m, že ethylen-vinylacetátový kopolymer má obsah vinylacetátu v rozmezí od 20 do 35 % hmotnostních, vztaženo na kopolymer.

12. Použití živičného prostředku, jak je definován v kterémkoli nároku od 1 do 10, v asfaltové směsi pro aplikaci na silnicích.