



[B] (11) **KUULUTUSJULKAISU**
UTLÄGGNINGSSKRIFT 61908

c (45) Patentti myönnetty 11 10 1982
Patent meddelat

(51) Kv.lk.³/Int.Cl.³ C 08 L 95/00

SUOMI—FINLAND
(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(21) Patenttihakemus — Patentansökning	1584/74
(22) Hakemispäivä — Ansökningsdag	23.05.74
(23) Aikupäivä — Giltighetsdag	23.05.74
(41) Tullut julkiseksi — Blivit offentlig	25.11.74
(44) Nähtäväksiapanon ja kuuljulkaisun pvm. — Ansökan utlagd och utskriften publicerad	30.06.82
(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus — Begärd prioritet	24.05.73
Ranska-Frankrike(FR) 7318842	

(71) Société Nationale Elf Aquitaine (Production), Tour Aquitaine, F-92
Courbevoie, Ranska-Frankrike(FR)

(72) Claude Garrigues, Noisy-le-Grand, Jean Baptiste Signouret, Billere,
Claude Chamby, Billere, Ranska-Frankrike(FR)

(74) Berggren Oy Ab

(54) Rikin ja hiilivetypitoisen aineen seos - Komposition av svavel och ett
kolvätematerial

Esillä oleva keksintö koskee rikin ja hiilivetypitoisen aineen,
kuten bitumin, asfaltin tai tervan seosta, joka mahdollisesti
lisäksi sisältää täyteainetta.

Rikin sisällyttäminen bitumeihin, asfaltteihin, tervoihin ja pi-
kiin on kauan ollut käytännössä, ja kirjallisuudessa on selitet-
ty monenlaisia rikkiä sisältäviä hiilipitoisia massaseoksia. Eräs
niiden pääkäyttötarkoituksista on teiden päällystys, jossa rikin
mukanaolo voi parantaa seosten ominaisuuksia. Puheenaolevat seok-
set ovat yleisesti kolmea tyyppiä: seokset, joita on modifioitu
rikin kemiallisella vaikutuksella voimakkaasti lämmittäen; toi-
seksi seokset, jotka sisältävät hiilivetypitoiseen massaan liuo-
tettuja ja/tai dispergoituja rikkihiukkasia; ja kolmanneksi, sil-
loin kun rikkipitoisuus on huomattavasti suurempi kuin asfaltti-
pitoisuus, on kyseessä karkea hiilivetypitoisen aineen ja rikin
dispersio. Parhaat mekaaniset ja reologiset ominaisuudet saavu-
tetaan silloin kun rikkipitoisuus - kirjallisuuden mukaan - on
suuruusluokkaa noin 10 ja 400 % välillä, laskettuna hiilivety-
pitoisen aineen painosta. Esimerkiksi ranskalaisessa patentti-
julkaisussa 1 444 629 esiintyy viitteitä, joiden mukaan tien pääl-

lysteen kantokyky paranee huomattavasti, kun rikin ja bitumin painosuhte saavuttaa arvon 2,2; samankaltaisia tuloksia ilmenee ranskalaisessa patenttijulkaisussa 71 35808; sensijaan US-patenttijulkaisussa 2 182 837 suositellaan etenkin välillä 33-100 % bitumista olevia rikkipitoisuuksia.

Tutkimustyössään hakija on tullut siihen tulokseen, että ennestään tunnetun tekniikan erilaisten tulosten väliset ristiriidat ja esitettyjen mekaanisten ja reologisten ominaisuuksien hajonta johtuu suureksi osaksi tähän mennessä käytettyjen seosten heterogeenisudesta. On itse asiassa todettu, että bitumimassassa, joka on valmistettu käyttäen enemmän kuin 15 % rikkiä, edistetään ajanmittaan tämän alkuaineen saostumista massan sisään, mikä johtaa päällysteen mekaanisten ominaisuuksien huononemiseen. Noin 15 paino-% rikkiä pysyy liuenneena hiilivetypitoiseen aineeseen, mutta tätä suurempi määrä tätä alkuainetta ei voi esiintyä muussa tilassa kuin dispergoituna tai mahdollisesti ylikyllästettynä; jos rikki sisällytetään hiilivetypitoiseen aineeseen kylmässä, niin rikille, joka on ylikyllästettynä tai enemmän tai vähemmän epätäydellisesti dispergoituna, tapahtuu jäähtymisen aikana fysikaalisia muutoksia, ja tämä selittää ne epäedulliset modifikaatiot, joita kehittyy ennestään tunnetun tekniikan mukaisten seosten vanhentuessa. Juuri tästä syystä bitumiin ja rikkiin pohjautuvat päällysteet, joissa rikkipitoisuus on suuri, eivät anna tyydyttäviä tuloksia.

Esillä olevan keksinnön mukainen rikin ja hiilivetypitoisen aineen, kuten bitumin, asfaltin tai tervan seos on tunnettu siitä, että rikki on hiukkasten muodossa, joiden koko ei ylitä 10 μ m ja jotka ovat dispergoituina hiilivetypitoiseen aineeseen, ja että rikin määrä on 15-100 paino-osaa, sopivimmin 20-45 paino-osaa 100 paino-osaa kohti hiilivetypitoista ainetta. Täten saadaan aikaan nimenomaan nestemäisen rikin todellinen hieno emulsio nestemäisessä tai tahnamaisessa hiilivetypitoisessa aineessa.

Kun edellä mainittuja ehtoja noudatetaan, saadut massat ovat hyvin homogeenisia ja niillä on yllättävän hyvä stabiliteetti aikaan nähdessä ja laajalla lämpötila-alueella, päinvastoin kuin ennestään tunnetun tekniikan mukaisten tuotteiden suhteen on laita. Niinpä voidaan todeta, että keksinnön mukaan valmistetut tuotteet voidaan jähmettää, jäädyttää ja sitten uudelleen lämmittää ja sulattaa useita kertoja

ilman että ne lainkaan muuttuvat; niitä voidaan käsitellä 150°C :ssa ilman että niistä lähtee rikkivetyä, so. ilman että rikki poistaa bitumista vetyä. Näiden tuotteiden ominaisuudet ovat siis toistettavia niin kuin rikittömän bitumin.

Toisaalta keksinnön mukaisilla emulsioilla on se etu, että niiden viskositeetti on pienempi kuin puhtaan bitumin noin 140°C :ssa, mikä tekee ne helpommin käsiteltäviksi. Päinvastoin kuin ennemmään tunnetuissa tuotteissa, keksinnön mukaisissa dispersioissa ei kiinteässä tilassa tapahdu lainkaan rikin erottumista kolmenkaan vuoden jälkeen.

Toinen näiden uusien seosten erittäin tärkeä etu on niiden parantunut kyky vastustaa rakoutumista, verrattuna bitumibetoniin, jolla on sama hiukkaskokojakauma. Keksinnön mukaiset emulsiot sopivat myös erityisen hyvin bitumipäälysteiden valmistukseen; lisäksi niillä voidaan saada aikaan erinomaisia päälysteitä pehmeitä bitumeja käyttäen (penetraatio esimerkiksi 80-100, 100-120 tai 180-200), so. käyttäen bitumeita, jotka ovat liian juoksevia lukuksiintavanomaisiin käyttötarkoituksiin; niinpä keksinnön mukaan tällaisia bitumeja, joiden penetraatio on korkea, voidaan käyttää jähmeiden bitumibetonien valmistukseen joilla on samat ominaisuudet kuin tavanomaisilla betoneilla, jotka on tehty bitumeista, joiden penetraatioluku on alhainen (20-30); huomattakoon, että viimeksi mainittujen tavalliset kerrostusolosuhteet ovat paljon vaikeammat (200°C) kuin keksinnön mukaisten uusien tuotteiden, jotka on tehty bitumeista, joiden penetraatioluku on korkea (140°C). Niin kuin näkyy, keksinnön mukaisten tuotteiden nämä edut johtuvat siitä, että nämä uudet tuotteet ovat kylmänä juoksevampia kuin tavalliset bitumit, joiden penetraatioluku on alhainen, mutta kylmänä kovempia.

Niin kuin edellä on mainittu, dispergoidun rikin hiukkasten keskikoon on oltava yhtä suuri tai pienempi kuin $10\text{ }\mu\text{m}$: hiukkasten on mieluummin oltava niin pieniä kuin mahdollista, mutta käytännössä riittää kunhan niiden koko on $0,5$ ja $5\text{ }\mu\text{m}$:n välillä.

Rikin emulgoimiseksi hiilivetypitoiseen aineeseen kuten bitumiin, asfalttiin jne. sulan rikin ja kyseessäolevan hiilivetypitoisen aineen seokselle suoritetaan dispergoiva hämmennys. Jotta rikki olisi nestemäistä, on toimittava tietenkin yli 120°C lämpötilassa, mutta lämpötilan ylärajan määrää hiilivetypitoisen aineen luonne ja se siirtymälämpötila, jossa nestemäinen rikki tulee kovin viskoottiseksi (γ -riikki). Siinä käytännön tapauksessa, että kyseessä on rikkidispersio tienpäällystys-bitumissa, emulgointi voidaan suorittaa 125 ja 200°C välillä, jolloin keskilämpötila mieluummin on välillä noin 130 - 170°C ja vielä mieluummin 150 - 160°C .

Keksinnön mukaan välttämättömän korkean dispersioasteen saavuttamiseksi voidaan käyttää sopivia nesteiden emulgointilaitteita. On kuitenkin todettu, että keksinnön puitteissa tällaisen emulgoinnin suorittaminen on varsin vaikeata; se on pystytty saamaan aikaan klassisen turbiinin avulla vain sillä ehdolla, että tämä on modifioitu tietyllä erityisellä tavalla.

Keksinnön erään tärkeän tunnusmerkin mukaan rikin emulgointi bitumiin suoritetaan johtamalla rikin ja bitumin seos turpiiniin, jonka vällys on $0,1$ ja $2,25$ mm välillä, etenkin $0,4$ ja $1,15$ mm välillä. Lisäksi mahdollisimman hyvän tuloksen saavuttamiseksi välystä on voitava säätää rikin ja bitumin välisen suhteen funktiona.

Yleensä vällys valitaan sitä suuremmaksi, mitä suurempi dispergoitavan rikin suhteellinen määrä on. Sopivaa on säätää toisaalta turpiinin pyörintänopeutta ja toisaalta vällyksen suuruutta siten, että puristus vällyksessä ei nouse niin suureksi, että rikki muuttuu γ -riikiksi. Toisin sanoen pienemmillä vällyksillä on käytettävä pienempiä nopeuksia ja päinvastoin.

Niinpä erinomaisia tuloksia on saavutettu BF-tyyppisellä Moritz-tyyppisellä turpiinilla, jonka vällys on säädettävissä, jauhatuskartion nopeudella 7400 kierr/min; näin on pystytty saamaan erittäin stabiileja emulsioita käyttämällä $13,25$ osaa rikkiä 100 bitumiosaa kohti (penetraatioluku 80 - 100) $0,3$ - $0,5$ mm vällyksin.

Keksinnön erään narannetun sovellutusmuodon mukaan valmistetaan ensin rikki-bitumiseos laitteessa, jolla syntyy hyvä dispersio, esimerkiksi turboemulgaattorissa, ja näin saatua dispersiota käsitellään turpii-

nissa, jonka vällys on sopivasti säädettävissä; turpiinin toiminta helpottuu täten. Jos se on tarpeen, voidaan tietenkin ajaa emulsio useita kertoja turpiinin läpi, halutun dispersioasteen, so. rikki- ja bitumien pienenä saavuttamiseksi. Tätä varten keksinnön mukainen menetelmä voidaan suorittaa useiden turpiinien muodostamassa yhdistelmässä tai sarjaan kytketyissä turpiineissa tai turboemulgaattoreissa.

Jäljempänä selitettävissä keksintöä rajoittamattomissa esimerkeissä on käytetty joko BF 50 V-tyyppistä Moritz turpiinia, jonka vällys on säädettävä, jonka vetoisuus on 3 litraa ja käyttömoottori 1,75 hv; jauhatuskartion nopeus oli säädettävissä välillä 7000-13000 kierrosta minuutissa. Bitumi ja rikki lisättiin halutussa suhteessa yhtä aikaa turpiiniin tämän pyöriessä. Lämpötila turpiinin tulopuolella oli korkeiden mukaan 140-190°C, kun taas poistuvan tuotteen lämpötila oli 110-140°C; sisääntulolämpötilan ja lähtölämpötilan keskiarvoa pidetään edellämääritettynä työlämpötilana. Poistuva tuote palautettiin kiertoan turpiinin tulopuolelle, niin että se tuli olemaan emulgointivaikutuksen alaisena 3 minuutin ajan.

Toisissa esimerkeissä edellä mainittuun turpiiniin syötettiin rikkiä ja bitumia, joita sitä ennen oli emulgoitu Moritz-turboemulgaattorissa 3 minuuttia; tässä tapauksessa ei käytetty takaisinkiertäytystä, vaan tavara ajettiin vain kerran BF 50 V-turpiinin läpi. Seuraavassa rikkiä on merkitty kirjaimella S ja bitumia B.

Esimerkki 1. Bitumi-rikkiseosten vaihtelut.

Valmistettiin sarja näytteitä (I-IV) S-emulsioista bitumista, jonka penetraatioluku oli 80-100, edellä selitetyssä Moritz-turpiinissa, käyttäen 0,56 mm välystä ja 160-120°C lämpötilaa.

Toisaalta bitumia (VI) ajettiin turpiinin läpi samoissa olosuhteissa. Saaduista tuotteista suoritettiin viskositeettimääritykset, ja samoin vertailuseoksesta (V), joka valmistettiin yksinkertaisesti hämmen-tämällä 33,3 osaa sulaa S 100 osan kanssa samaa bitumia 120 ja 160°C välisessä lämpötilassa.

Tulokset, ilmaistuna sentipoiseviskositeettien logaritmeina, on esitetty seuraavassa taulukossa 1.

Taulukko 1

		S/100B	80°C	120°C	160°C
I	Emulsio	11	3,45	2,66	1,90
II	"	25	4,04	2,76	1,78
III	"	33,3	4,32	2,83	1,86
IV	"	43	4,65	2,90	1,92
V	Klassinen seos*	33,3	3,62	2,97	2,29
VI	Pelkkä bitumi	0	3,93	2,91	2,33

*seos on heterogeeninen

On kiintoisaa todeta, että keksinnön mukaisten emulsioiden I-IV viskositeetit vaihtelevat paljon enemmän lämpötilan funktiona kuin pelkän bitumin ja kuin tavanomaisen bitumi-rikkiseoksen viskositeetti. Itse asiassa todetaan, että emulsioiden II-IV, so. niiden, joissa on enemmän kuin 11 osaa rikkiä 100 bitumiosaa kohti, kohdalla seos on paljon kiinteämpää kylmänä (viskositeetti 80°C:ssa paljon korkeampi) kuin sekä tavanomaisella V että pelkällä bitumilla IV. Sensijaan korkeissa lämpötiloissa, etenkin noin 160°C kohdalla, joissa bitumiseosten muovaus tapahtuu, keksinnön mukaisten emulsioiden I-IV viskositeetti on paljon alhaisempi kuin tavanomaisen seoksen ja pelkän bitumin viskositeetti. Tästä seuraa, että työskentely kuumassa on paljon helpompaa, ja silti saavutetaan parempi kiinteys kylmänä.

Tuotteilla, jotka olivat muuten esimerkin 1 tuotteiden kaltaisia paitsi että niitä oli käsitelty ensin Moritz-turboemulgaattorissa, 3 minuuttia ja sen jälkeen ajettu BF 50 V turpiinin läpi, tulokset olivat samaa suuruusluokkaa kuin taulukossa 1, ja 80 ja 160°C välillä oli vielä selvempi ero keksinnön mukaisilla emulsioilla.

Esimerkki 2. Rikki-bitumiseosten kiinnevoima.

Sarjasta emulsionäytteitä, jotka oli valmistettu keksinnön mukaan niin kuin esimerkissä 1, paitsi käyttäen 0,4 mm välystä, määritettiin kiinnevoima yksiköissä kp/cm^2 .

Taulukossa 2 esitetään kiinnevoiman arvot -30°C, +5°C ja +55°C.

Taulukko 2

S/100B	-33°C	+5°C	+55°C
0	0,28	1,58	2,25
5,25	0,32	1,25	2,64
11,0	0,46	1,23	6,12
17,7	1,24	2,00	6,32
25,0	0,68	1,86	5,72
33,3	0,92	2,56	4,42
43,0	1,10	1,99	5,67
"klassinen seos"	0,43	1,73	4,26

Niin kuin näkyy, keksinnön mukaisten seosten koossapysyvyys on huomattavasti parempi kuin rikittömän bitumin ja kuin tavanomaisen seoksen koossapysyvyys; tämä paremmuus on merkitsevä etenkin niissä seoksissa, joissa S-pitoisuus on yli 11 % bitumista laskettuna. Tämä etu on hyvin tärkeä hyvin alhaisissa lämpötiloissa (-33°C) samoin kuin kesälämpötiloissa, jotka ovat suunnilleen suuruusluokkaa 55°C, ja joissa tiepäällysteet usein joutuvat olemaan.

Esimerkki 3. Kiinnevoima funktiona turpiinin välyksen suuruudesta. Lämpötilassa -33°C keksinnön mukaisilla emulsioilla suoritettut kokeet, joiden tulokset on esitetty taulukossa 2, toistettiin emulsionäytteillä, jotka oli valmistettu vaihtelevia välyksiä käyttäen samassa turpiinissa. Saadut kiinnevoimat on esitetty seuraavassa taulukossa:

Taulukko 3

Välys

S/100B	0,15 mm	0,4 mm	1,15 mm
11	0,27	0,46	0,56
17,7	0,77	1,24	0,90
33,3	0,85	0,92	0,90
43,0	0,39	1,10	0,63

Niin kuin näkyy, emulsioilla, jotka sisältävät 17-43 osaa rikkiä 100 bitumiosaa kohti, maksimikiinnevoima osuu 0,4 mm välyksen kohdalle. Sen sijaan kun rikkiä on 11 osaa, 1,15 mm on se välyskoko, joka näyttää olevan edullisin. Ilmeistä on, että välyksen sopiva säätömahdollisuus muodostaa tietyllä emulsiolla tärkeän tekijän keksinnön mukaan.

Patenttivaatimukset

1. Rikin ja jonkin hiilivetypitoisen aineen kuten bitumin, asfaltin tai tervan seos, joka mahdollisesti lisäksi sisältää täyteainetta, t u n n e t t u siitä, että rikki on hiukkasten muodossa, joiden koko ei ylitä 10 μ m ja jotka ovat dispergoituina hiilivetypitoiseen aineeseen, ja että rikin määrä on 15-100 paino-osaa, sopivimmin 20-45 paino-osaa 100 paino-osaa kohti hiilivetypitoista ainetta.
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen seos, t u n n e t t u siitä, että rikkihiukkasten keskikoko on noin 0,5 ja 5 μ m:n välillä.
3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen seos, erityisesti käytettäväksi tiepäällysteisiin, t u n n e t t u siitä, että hiilivetypitoinen aine on bitumia, jonka penetraatio on 80-100.

Patentkrav

1. Blandning av svavel och ett kolvätematerial, såsom bitumen, asfalt eller tjära, som eventuellt ytterligare innehåller ett fyllnadsmaterial, k ä n n e t e c k n a d av att svavlet föreligger i form av partiklar, vilkas storlek ej överstiger 10 μ m och vilka är dispergerade i kolvätematerialet, och att andelen svavel uppgår till 15-100 viktdelar, företrädesvis 20-45 viktdelar per 100 viktdelar kolvätematerial.
2. Blandning enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a d av att svavelpartiklarnas genomsnittstorlek är mellan ca 0,5 och 5 μ m.
3. Blandning enligt patentkrav 1 eller 2 avsedd särskilt att användas som vägbeläggning, k ä n n e t e c k n a d av att kolvätematerialet utgöres av bitumen med en penetration av 80-100.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Kuulutusjulkaisuja:-Utläggningsskrifter: Saksan Liittotasavalta-Förbundsrepubliken Tyskland(DE) 1 805 767 (C 08 h 13/00), 2 016 568 (C 08 h 13/00).
Patenttijulkaisuja:-Patentskrifter: Iso-Britannia-Storbritannien(GB) 1 057 973 (C 08 h 13/00), 1 076 866 (C 08 h 13/00).