



NORGE

[NO]

**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

[B] (11) UTLEGNINGSSKRIFT Nr. 147386

(51) Int. Cl.³ C 08 L 95/00, C 10 C 3/02

(21) Patentsøknad nr. 773198
(22) Inngitt 16.09.77
(24) Løpedag 16.09.77

(41) Alment tilgjengelig fra 20.03.78
(44) Søknaden utlagt, utlegningsskrift utgitt 20.12.82

(30) Prioritet begjært 17.09.76, Frankrike, nr. 7627937

(54) Oppfinnelsens benevnelse Fremgangsmåte for fremstilling av forbedrete bitumer/polymerblandinger.

(71)(73) Søker/Patenthaver ELF FRANCE,
137, Rue de l'Université,
F-75007 Paris,
Frankrike.

(72) Oppfinner PAUL MALDONADO, Saint-Symphorien-D'Ozon,
ROBERT LEGER, Grigny,
Frankrike.

(74) Fullmektig A/S Oslo Patentkontor Dr. ing. K. O. Berg, Oslo.

(56) Anførte publikasjoner Ingen.

Foreliggende oppfinnelse vedrører nye blandinger inneholdende bitumenbaserte polymerer med høy molekylvekt.

Bitumina må utvise visse spesifikke mekaniske egenskaper som følge av deres varierte anvendelse, spesielt når bitumina anvendes som bindemiddel for belegg eller for vegdekke. Disse egenskaper er definert ved hjelp av forskjellige prøvemetoder hvorav de følgende kan nevnes:

bestemmelse av mykningspunktet (den såkalte "Ring and Ball test") i henhold til fransk standard NF T 66 008,

bestemmelse av brudd eller Fraasspunkt i henhold til standard IP 80/53,

bestemmelse av adhesjonsstyrke, som måles ved å bestemme adhesjonsstyrken for bitumen i nærvær av vann, i henhold til en fremgangsmåte definert av French Laboratoire Central des Ponts et Chaussées betegnet som "Test for determining the behaviour of a binder in the presence of water, bitumens, fluidified bitumens, fluxed bitumens, tars, composite tars (June 1971)",

bestemmelse av de bruddreologiske egenskaper, dvs. bruddstyrkegrense (bar), grenseforlengelse (%), bruddstyrke (bar) og bruddforlengelse (%) i henhold til fransk standard NF T 46 002, samt

bestemmelse av penetreringsverdien i henhold til fransk standard NF T 66 004.

Konvensjonelle bitumina vil generelt ikke tilfredsstille de spesifikke krav som kan bestemmes ved de ovenfornevnte prøvemeter, og det er gjort forsøk på å tilsette produkter eller bestanddeler, spesielt polymerer i den hensikt å forbedre egenskapene for bitumina. De tilsatte polymerer eller kopolymerer er i de fleste tilfeller elastomerer med en molekylvekt høyere enn 100 000. Disse elastomerer vil forbedre de mekaniske egenskaper for bitumina, men i de fleste tilfeller forårsaker de oppløselighetsproblemer som fører til separasjonsfenomener når en slik bitumenblanding lagres.

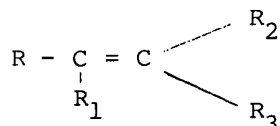
Det er en hensikt med foreliggende oppfinnelse å unngå disse ulemper, mere spesielt er det en hensikt med oppfinnelsen å tilveiebringe en fremgangsmåte for fremstilling av polymerbitumenblandinger som er oppløselige og stabile. For å oppnå denne hensikt er det nødvendig å modifisere bitumen og således tilpasse denne polymeren som tilveiebringer de nødvendige visko-elastiske egenskaper.

Fremgangsmåten i henhold til foreliggende oppfinnelse for fremstilling av bitumenbaserte blandinger omfatter trinnene å addere til en bitumen, med en penetreringsverdi i området 30 - 220, en olefinisk umettet organisk forbindelse med en molekylvekt i området 300 - 30 000 og tilsette det således erholdte produkt en termoplastisk elastomer med en molekylvekt i området 100 000 - 2000 000.

Under det første trinn av denne fremgangsmåte adderes en organisk forbindelse med en relativt lav molekylvekt først til reaktive steder i bitumen, og den organiske forbindelse vil forbedre stabiliteten av blandingen som deretter erholdes ved iblanding av polymeren med høy molekylvekt (termoplastisk elastomer).

En hvilken som helst kjent teknikk for addering av den organiske forbindelse på bitumen kan anvendes for å oppnå det ovenfornevnte første trinn.

Imidlertid er det foretrukket, i henhold til foreliggende oppfinnelse, å addere til bitumen en olefinisk umettet organisk forbindelse med den følgende generelle formel:



hvor i gruppene R_1 , R_2 og R_3 enten er hydrogen eller metyl, idet minst en av disse grupper er metyl, mens R er en hydrokarbongruppe som kan inneholde cykliske og funksjonelle grupper såsom karboksylgrupper, og hvor R er slik at molekylvekten for den olefiniske umettede forbindelse er i området 300 - 30000.

Ifølge en utførelsesform av oppfinnelsen kan den organiske forbindelse adderes til bitumen ved at denne bringes i kontakt med den olefiniske organiske forbindelse som skal adderes i nærvær av svovel.

Bestanddelene blandes ved en temperatur i området $140-230^{\circ}\text{C}$ og bestanddelene holdes i kontakt med hverandre i en tilstrekkelig tid til å tillate at alt av den olefiniske organiske forbindelse adderes tilfredsstillende til bitumen, dvs. i minst 10 timer.

Ved slutten av dette første trinn i henhold til fremgangsmåten ifølge foreliggende oppfinnelse kan det erholdte produkt, som allerede utviser forbedrede mekaniske egenskaper sammenlignet med den opprinnelige bitumen, motta under utmerkede oppløselighetsbetingelser en polymer med en høy molekylvekt (termoplastisk elastomer) eksempelvis i en mengde på 1 - 5 vekt-%.

Under det andre trinn ifølge foreliggende fremgangsmåte tilsettes en termoplastisk elastomer med en molekylvekt i området 100000 - 2000000 ved forhøyet temperatur, eksempelvis ved $140 - 230^{\circ}\text{C}$, til produktet erholdt i henhold til det første, ovenfor beskrevne trinn, i et tidsrom tilstrekkelig til å tilveiebringe en homogen blanding.

De følgende elastomerer kan anvendes ved fremgangsmåten ifølge foreliggende oppfinnelse:

- polyisobutener.
- styren-butadien-gummi (SBR),
- polyklorprener (Neoprene)
- isobuten-isopren-kopolymerer, halogenert eller ikke-halogenert (butyl-gummi),
- etylen-propylen-dien-terpolymerer (EPDM),
- etylen-cyklopentadien-kopolymerer,
- polybutadiener,
- polynorbornener

De forskjellige ovenfornevnte polymerer kan naturligvis modifieres ved podning, (eksempelvis med akrylsyre, metakrylsyre, eller tioglykolsyre) eller ved bromering, klorering eller epoksydering.

Den olefiniske umettede organiske forbindelse som anvendes ved det første trinn ifølge foreliggende fremgangsmåte for å danne den mottagende struktur for elastomeren kan være en polymer eller kopolymer med en lav molekylvekt (oligomer), dvs. med en molekylvekt i området 300 - 30000. Blant de mange polymerer som kan anvendes kan eksempelvis nevnes polymerer med en struktur tilsvarende de ovenfor angitte elastomerer (dvs. polyisobuten, polyetylen, polybutadien, polyisopren, polynorbornen, etc.).

Det er også mulig å anvende kopolymerer eksempelvis inneholdende C_5 -petroleum-fraksjonsharpikser, isopren, piperylen og cyklopentadien, eller metylstyren eller vinyltoluenoligomerer, såsom C_9 -petroleum-fraksjonsharpikser.

Den olefiniske umettede organiske forbindelse kan også utgjøres av et stort, ikke-polymert molekyl, hvori gruppen R i den ovenfor viste generelle formel representerer en lineær eller cyklisk struktur som ytterligere kan inneholde en funksjonell gruppe, eksempelvis en karboksylgruppe. Som eksempel på slike grupper kan eksempelvis nevnes: estere av høyere fett-

syrrer (dvs. fettsyrer inneholdende 14 - 18 karbonatomer pr. molekyl, såsom oleinsyre, palmitinsyre, stearinsyre, etc.) og høyere alkoholder, (såsom lanosterol, kolesterol, isokolesterol, etc.). Slike grupper finnes spesielt i lanolin.

Den organiske forbindelse som anvendes i henhold til foreliggende oppfinnelse er ofte blandinger av nær beslektede forbindelser, i dette tilfellet kan molekylvekten betraktes å være den midlere molekylvekt av blandingen. Dette gjelder også for elastomerer som innføres under det andre trinn ifølge foreliggende fremgangsmåte, dvs. at kun den midlere molekylvekt tas i betraktning.

For at bitumenblandingen erholdt i henhold til foreliggende oppfinnelse skal oppnå optimale mekaniske egenskaper er det nødvendig å velge den organiske forbindelse som anvendes under første trinn ifølge fremgangsmåten, som ovenfor definert, under hensyntagen til elastomertypen som skal innføres i det andre trinn ifølge fremgangsmåten. Imidlertid, er det foretrukket at disse bestanddeler skal ha like eller også identiske strukturer. F.eks. hvis elastomeren i det vesentlige er en lineær polymer såsom polyetylen, polybutadien, polyisobuten, etc., er det foretrukket å anvende som en organiske forbindelse, en oligomer med en tilsvarende struktur, eksempelvis polyisobuten. På den annen side, hvis elastomeren innbefatter cykliske grupper er det foretrukket å anvende organiske forbindelser som også inneholder cykliske grupper.

Andelen av elastomeren som tilsettes den modifiserte bitumen er avhengig av de visko-elastiske egenskaper som den endelige bitumenblanding er forventet å utvise. Denne andel varierer generelt i området 1 - 5 vekt-%.

Under det første trinn ifølge foreliggende fremgangsmåte adderes en organisk forbindelse, tilsvarende den ovenforviste generelle formel, til bitumen og den erholdte blanding bør inneholde 5 - 30 vekt-% av den olefiniske organiske forbindelse, i forhold til bitumen, og 0,2 - 4 vekt-% svovel i forhold til den totale mengde av de to bestanddeler.

Når fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen skal utføres kan det anvendes en hvilken som helst naturlig eller syntetisk asfalt eller bitumen, som eventuelt på forhånd er luft-eller/damp-blåst. Generelt ligger penetreringsverdien for en slik ovenfornevnt bitumen i området 30 - 220.

Den olefinisk umettede organiske forbindelse har en molekylvekt i området 300 - 30000, fortrinnsvis i området 400 - 2000.

Når svovel anvendes i det første trinn ifølge foreliggende fremgangsmåte så tilsettes svovel i form av svovelblomme, svovelpulver, smeltet svovel etc.. Under det første trinn virker svovelet som en "katalysator" med hensyn til addering av den organiske forbindelse på bitumenet. Svovelet vil ikke forbli i blandingen, men vil i realiteten bli frigjort i form av hydrogensulfid. Adderingsmekanismen er trolig av radikal natur og det er viktig under denne reaksjon at svovel tilsettes i en aktiv form (dvs. ikke kjemisk bundet).

Det første trinn ifølge foreliggende fremgangsmåte forløper i løpet av 10 - 20 h. Fortrinnsvis utføres dette trinn i nærvær av en inert gass.

I en utførelsesform av foreliggende oppfinnelse kan de to trinn ifølge foreliggende fremgangsmåte utføres samtidig ved opprinnelig å blande bestanddelene av blandingen, dvs. bitumen, oligomer, svovel og elastomer i det ønskede forhold.

Eksempel 1

13,4 deler polyisobuten med en midlere molekylvekt på 1015 og 3,7 deler svovelblomme ble tilsatt 100 deler "Safaniah 80 - 100 (A)" bitumen med en penetreringsverdi på 80 - 100. Blandingen ble deretter oppvarmet under omrøring i 13 h ved 166°C, mens nitrogenet ble boblet gjennom blandingen.

Etter avslutning av det første trinn ble det erholdt en bitumen (B) som ble tilsatt en del isobuten-butadien-kopolymer med en molekylvekt på ca. 250000, og den erholdte blandingen ble oppvarmet i ytterligere 4 timer ved den ovenfornevnte temperatur.

Ved slutten av det andre trinn ble det erholdt en bitumen (C). De mekaniske egenskaper for de nevnte bitumina er vist i den etterfølgende tabell I.

Eksempel 2

13,4 deler av et "normalt fett" hvis sammensetning er angitt i det etterfølgende og 3,7 deler svovelblomme ble tilsatt 100 deler bitumen (A). Blandingen ble oppvarmet under omrøring i en inert nitrogenatmosfære ved 166°C i 13 timer. Etter avslutning av det første trinn ble to deler av en etylencyklopentadien-kopolymer, hvis egenskaper er angitt i det etterfølgende, tilsatt til den erholdte bitumen (D). Oppvarming til 166°C og omrøring ble utført i ytterligere 4 timer, og det ble erholdt en bitumen (E). De mekaniske egenskaper for bitumen (D) og (E) er vist i den etterfølgende tabell I.

Det "normale fett" var en blanding av fettsyreestere (oleinsyre, palmitinsyre, stearinsyre og høyere alkoholer såsom lanosterol, kolesterol, isokolesterol) erholdt fra et nøytral-ekstrakt av saueull.

Det normale fett hadde følgende karakteristika:

en midlere molekylvekt på 680,
et fuktighetsinnhold lavere enn 1% (målt ved tørking ved 105°C i 4 timer),
et syretall i området 4 - 6% (målt som antall mg KOH nødvendig for å nøytralisere frie syregrupper i 1 g fett),
en forsåpningsindeks på 90 - 100%, (90 - 100%),
et askeinnhold på 0,2 - 0,4%,
et kolesterolinnhold på 10 - 13% (målt kromatografisk i sterolene inneholdt i den ikke-forsåpbare del).

Etylen-cyklopentadien-kopolymeren utviste de følgende karakteristika:

molekylvekt: 2000000,
en annen grads glassovergangstemperatur på 35°C,
et askeinnhold mindre enn 0,2%,
innhold av flyktige bestanddeler mindre enn 0,5%.

Eksempel 3

To deler etylen-cyklopentadien-kopolymeren ifølge eksempel 2 ble satt til 100 deler av bitumen (B) erholdt i eksempel 1. Blandingen ble oppvarmet og omrørt ved 166°C i 4 timer og det ble erholdt en bitumen (F) (se tabell I).

Det vil fremgå av resultatene vist i tabell I at bitumenblandingene, i henhold til oppfinnelsen, (bitumina C og E) klart utviser forbedrede egenskaper sammenlignet med de av den opprinnelige bitumen og i forhold til de mellomliggende forbindelser (B og D). Egenskapene for bitumen F, selv om den er av utmerket kvalitet, er imidlertid mindre tilfredsstillende enn egenskapene for bitumen E. Det er således vist at det er foretrukket å anvende forbindelser med tilsvarende strukturer når man utfører de to trinn ifølge foreliggende fremgangsmåte.

Eksempelene 4 - 7

I disse eksempler ble det første trinn utført i henhold til eksempel 1 og forskjellige polymerer ble tilsatt ved forhøyet

molekylvekt til den således erholdte bitumen B. Polymerene ble tilsatt i henhold til fremgangsmåten vist i eksempel 1.

Bitumen G ble erholdt ved å tilsette til bitumen B 1% styren-butadien-styren-kopolymer med en molekylvekt på 150000, 0,5 % dodekandionsyre og 5% av et tungt "Safanyah"-destillat.

Bitumen H ble erholdt ved å tilsette 3% av en blanding av polybiten-polyisobutenpolymerer med en midlere molekylvekt på 282000 til bitumen B.

Bitumen I ble erholdt ved å tilsette til bitumen B: 3% av en blanding av bromert butylgummi (1,2%) og en EPDM-terpolymer (1,8%) hvor den midlere molekylvekt av blandingen var 500000.

Bitumen J ble fremstilt på samme måte som bitumen I, men den var ytterligere tilsatt 0,5 % dedekandionsyre.

De mekaniske egenskaper for disse forskjellige bitumina er angitt i den etterfølgende tabell II.

Med "grense" er ment overgangspunktet fra elastisk til viskøs tilstand.

147386

Tabell I

Bitumen Egenskaper	A	B	C	D	E	F
Mykningspunkt °C	48	57	74	51,5	61	59
Bruddpunkt °C	-18	-28	-28	-28,5	-23,5	-34,5
Penetrering ved 25°C 1/10 mm	88	42	38			
Klebrighet %	50	25	100	75	75	25
Bruddforlengelse %		250	230	700	630	220
Grensebruddstyrke ved 20°C (500 mm/mn) bar	0,6	2	28	1,42	2,03	1,76

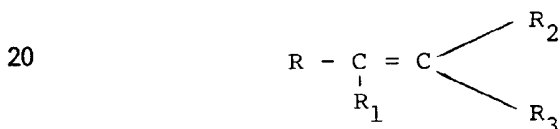
Tabell II

Bitumen Egenskaper	F	G	H	I	J
Mykningspunkt °C	57	70	73	80	75
Bruddpunkt °C	-28	-35	-24	-19	-29
Klebrighet %	25	80	90	75	100
Grensebruddstyrke ved 20°C 500 mm/mn (bar)	2	2,2	6,6	4,4	2,8
Bruddstyrke ved 20°C 500 mm/mn bar	0	0,3	0,93	1,29	0,2
Bruddforlengelse ved 20°C, 500 mm/mn (%)	250	320	80	140	230

P A T E N T K R A V

5 1. Fremgangsmåte for fremstilling av forbedrete bitumen/
polymer-blandiger k a r a k t e r i s e r t v e d at
man i et første trinn adderer en olefinisk umettet organisk
forbindelse med en molekylvekt i området 300 - 30000 til
en bitumen med en penetreringsverdi i området 30 - 220 og
10 holder blandingen ved 140-230°C i mer enn 10 timer og ved
denne temperaturen i et andre trinn tilsetter en termo-
plastisk elastomer med en molekylvekt i området 100 000 -
2 000 000 til produktet erholdt i det første trinn.

15 2. Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i -
s e r t v e d at det til bitumen adderes en forbindelse
inneholdende minst en olefinisk dobbeltbinding og som er
representert med den følgende formel:



25 hvori gruppene R_1 , R_2 og R_3 betyr hydrogen eller metyl, idet
minst en av disse grupper er metyl, R er en hydrokarbongruppe
som kan inneholde cykliske eller funksjonelle grupper så som
en karboksylgruppe, og hvor gruppen er valgt slik at mole-
kylvekten av den olefinisk umettede forbindelse ligger i
30 området 300 - 30 000.

3. Fremgangsmåte ifølge krav 2, k a r a k t e r i -
s e r t v e d at adderingstrinnet omfatter å blande bi-
tumen, den olefinisk umettede forbindelse og svovel.

35 4. Fremgangsmåte ifølge kravene 2 og 3, k a r a k -
t e r i s e r t v e d at det som olefinisk umettet for-
bindelse tilsettes en olefinisk oligomer med en molekylvekt
i området 400 - 2 000.

147386

12

5. Fremgangsmåte ifølge kravene 2 og 3, k a r a k -
t e r i s e r t v e d at det som olefinisk umettet for-
bindelse anvendes en blanding av estere av fettsyrer og
høyere alkoholer.

5

6. Fremgangsmåte ifølge kravene 1 - 5, k a r a k -
t e r i s e r t v e d at det anvendes en olefinisk
umettet organisk forbindelse som er en lineær olefinisk
lavere polymer med en molekylvekt i området 300 - 30 000,
og at polymeren som tilsettes i det andre trinn er den
samme lineære olefinisk umettet polymer med en molekylvekt
i området 100 000 - 2 000 000.

10

15

20

25

30

35