(19) DANMARK

(12) **PATENTSKRIFT** (11) **169260 B1**

Patentdirektoratet
TAASTRUP

(21) Patentansøgning nr.: **2574/79** (51) Int.Cl.5 **C 08 L 95/00**

(22) Indleveringsdag: **20 jun 1979**

(41) Alm. tilgængelig: **22 dec 1979**

(45) Patentets meddelelse bkg. den: **26 sep 1994**

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: **21 jun 1978 FR 7818534**

(73) Patenthaver: ***ELF FRANCE; 137, Rue de l'Universite; 75007 Paris, FR**

(72) Opfinder: **Paul *Maldonado; FR, Henri *Dayre; FR, Germain *Hagenbach; FR**

(74) Fuldmægtig: **Hofman-Bang & Boutard A/S**

(54) Fremgangsmåde til fremstilling af en flydende bitumen-polymerblanding

(56) Fremdragne publikationer

DK P-anssøgning nr. 5807/77 (156582)

(57) Sammendrag:

2574-79

Flydende, polymerholdige bitumenprodukter fremstilles ved, at man ved en temperatur på mellem 130 og 230°C bringer 85 - 95 vægt-% af et bitumenprodukt med en penetration på 20 - 220 i kontakt med 5 - 15 vægt-% af en stamopløsning, der består af en polystyren-polydien-blokcopolymer med mindst to sekvenser og en gennemsnits-molekylvægt på 30.000 - 300.000, en jordoliefraktion og svovl, og at man holder den opnåede blanding under omrøring i mindst 15 minutter.

Stamopløsningen kan fremstilles ved, at man ved en temperatur på 80 - 120°C blander 75-80 vægt-% af en jordoliefraktion, der har et destillationsinterval på 160 - 230°C, med 20 - 25 vægt-% af en sekvensblokcopolymer, og som har en molekylvægt på mellem 30.000 og 300.000, og med 0,5 - 1,5 vægt-% svovl på ikke-kemisk bundet form, f.eks. krystallinsk svovl.

De opnåede flydende bitumenprodukter kan, på grund af deres gode viskositetsegenskaber, umiddelbart anvendes i almindeligt materiel til udhældning ved påføring af vejbelægninger.

DK 169260 B1

Den foreliggende opfindelse angår en fremgangsmåde til fremstilling af en flydende bitumen-polymerblanding indeholdende et bitumen med en penetration i området 20-220, en diblok- eller triblok-copolymer af styren og en konjugeret dien samt elementært svovl, og fremgangsmåden ifølge opfindelsen er ejendommelig ved, at man ved en temperatur på mellem 130 og 230 °C bringer 85-95 vægt-% af bitumenet i kontakt med 5-15 vægt-% af en udgangsopløsning, som er dannet ved sammenblanding af blok-copolymeren, svovlet og en jordoliefraktion med et destillationsområde fra 150 til 250 °C, hvorefter man omrører den opnåede blanding i mindst 15 minutter under opretholdelse af temperaturen.

Fremgangsmåden ifølge opfindelsen fører til forbedrede bitumenprodukter, hvis samlede egenskaber er forenelige med deres ønskede anvendelse som bindemidler til overfladebelægninger på vejanlæg. Et bindemiddel til dette formål består af et bitumenprodukt, som kan være rent, eller som kan indeholde polymerer. Til bitumenproduktet sætter man et fluidiseringsmiddel, der skal gøre blandingen flydende, f.eks. en jordoliefraktion eller en carbontjæreolie, hvis destillationsområde almindeligvis ligger mellem 100 og 350 °C. Formålet med at gøre blandingen flydende ved tilsætning af et fluidiseringsmiddel er at gøre bitumenproduktet eller det modificerede bitumenprodukt egnet til varm udhældning ved hjælp af et udhældningsapparatur af den type, der er velkendt fra offentlige vejbygningsarbejder.

Det er velkendt, at de bituminøse bindemidlers mekaniske egenskaber forbedres ved tilsætning af elastomerer. Som eksempler på elastomerer, der kan anvendes i bitumenprodukter, kan anføres polyisopren, butylgummi, polyisobutener, ethylen-vinylacetat-copolymerer, polymethacrylater, polychloroprener, statistiske styren-butadiengummi-copolymerer og sekventerede styren-butadien-copolymerer.

Blandt disse elastomerer vides især di- eller multi-sekventerede blok-copolymerer på basis af styren og butadien at have en god nyttevirkning. Dette skyldes, at de er opløselige i bitumenproduktet, som de giver særdeles gode mekaniske egenskaber, i særdeleshed med hensyn til elasticiteten.

Det er kendt, at man kan forbedre disse blandingers stabilitet og udvide deres anvendelsesområde ved en kemisk koblingsreaktion imellem bitumenet og polymererne. Imidlertid kan man kun opnå en god homogenitet, hvis dette i det hele taget er muligt ved den direkte solubilisering af elastomeren i bitumenet, ved at anvende særdeles effektive omrørings- og blandingsanordninger samt høje temperaturer, i almindelighed 180 til 200 °C. Ved denne direkte solubilisering optræder således to væsentlige parametre, tid og energi, og disse to parametre har mærkbar indvirkning på produktets fabrikationspris. Det skal desuden bemærkes, at selv om de opnåede produkter har interessante mekaniske egenskaber, har de samtidig høje viskositeter, som gør det vanskeligt at sprede produkterne ved hjælp af de konventionelle faldrender, som benyttes i spredningsudstyret. For at anvende bitumen, som indeholder direkte solubiliserede polymerer, er det endvidere nødvendigt:

a) at modificere spredningsudstyret, idet man f.eks. kan forsyne faldrenden med et system, hvori der kan cirkulere opvarmet olie, og således gøre brug af et mere avanceret udstyr, der er tilpasset den nye produkttype,

b) at bestemme de betingelser, hvorunder produktet er emulgerbart, og derefter udsprede produktet i form af en vandig emulsion (hvilket vanskeliggøres af, at sådanne betingelser kan være forskellige fra produkt til produkt og derfor vil være vanskelige at bestemme),

eller

c) at reducere produktets viskositet ved hjælp af et opløsningsmiddel.

Dette sidste nødvendiggør et ekstra procestrin og en vanskelig indstilling af mængdeforholdet imellem det viskose produkt og opløsningsmidlet i blandingsapparaturet.

Formålet med den foreliggende opfindelse er at overvinde vanskelighederne og manglerne ved de tidligere kendte metoder ved at tilvejebringe en fremgangsmåde til fremstilling af hidtil ukendte flydende blandinger af bitumen, der er kemisk koblet med polymerer, hvilke blandinger direkte kan anvendes i sædvanligt udspredningsudstyr.

Dette opnås ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen, der er ejendommelig ved det i krav 1's kendetegnende del anførte.

Fra DK patentansøgning nr. 5807/77, nu patentskrift nr. 156 582, kendes en fremgangsmåde til fremstilling af et polymerholdigt bitumenprodukt, hvorved man ved en temperatur på 130-230 °C bringer 80-98 vægt-% af et bitumen med en penetration på 30-220 i kontakt med 2-20 vægt-% af en sekvens-blok-copolymer (di- eller poly-sekventeret) bestående af enheder af styren og konjugeret dien, idet man holder blandingen under omrøring i mindst 2 timer, hvorefter man tilsætter svovl og omrører den resulterende blanding i mindst 20 minutter.

I forhold hertil er fremgangsmåden ifølge opfindelsen en forenklet fremgangsmåde, der fører til forbedrede produkter.

Man kan anvende ethvert naturligt eller syntetisk bitumen med en penetration på 20-220, der eventuelt er gennem-

blæst med luft eller vanddamp, til fremstilling af den flydende bitumen-polymerblanding ifølge opfindelsen.

Udgangsopløsningen, som opnås ved at blande blok-copolymeren, jordoliefraktionen og svovlet, fremstilles på en sådan måde, at der opnås en i det væsentlige homogen blanding.

Temperaturen holdes generelt mellem 80 og 160 °C, fortrinsvis mellem 80 og 120 °C. Det skal understreges, at opløsningen af polymeren i jordoliefraktionen er væsentlig hurtigere og lettere at udføre end at opløse den samme polymer direkte i bitumenet.

Ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen kræves langt mindre tid og energi i forhold til de homogeniseringsoperationer, hvor man direkte indfører elastomeren i bitumenet. Den efterfølgende behandling af det polymerholdige bitumen kan udelades, da man opnår en flydende formulering, som tilfredsstiller de krav med hensyn til viskositet, som er nødvendige for at opnå gode spredningsegenskaber.

Ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen kan man ved fremstilling af udgangsopløsningen anvende såvel statistiske copolymerer med di- eller trisekvens som blok-copolymerer. Disse copolymerer er velkendte for fagmanden, og i visse tilfælde er de kommercielt tilgængelige. Det skønnes derfor ikke nødvendigt i den foreliggende beskrivelse at give en mere detaljeret omtale af disse polymerer. Dog kan det præciseres, at de anvendte di- eller trisekventerede copolymerer på basis af styren og butadien almindeligvis har et indhold af butadien på mellem 60 og 85 vægt-% og et indhold af styren på mellem 40 og 15 vægt-%.

Svovlet, som anvendes i udgangsopløsningen, kan være svovlblomme eller orthorombisk krystalliseret svovl, som kendes under navnet α-svovl. Det foretrækkes at anvende

det krystallinske α-svovl fremfor svovlblomme, da man har konstateret, at solubiliseringen af α-svovl i jordoliefraktionen finder sted ved en væsentligt lavere temperatur end solubiliseringen af svovlblomme. Svovlet tilsættes i en temmelig ringe mængde, der ligger mellem 0,5 og 1,5 vægt-% i forhold til opløsningsmidlet.

Den anvendte jordoliefraktion eller carbontjæreolie har et destillationsinterval ved atmosfæretryk mellem 150 og 250 °C, fortrinsvis mellem 160 og 230 °C, således at opløsningsmidlet er tilstrækkeligt "tungt" til at begrænse fordampningen i det øjeblik, hvor opløsningen indeholdende oliefraktion, polymer og svovl sættes til bitumenet, og tilstrækkeligt "let" til at kunne fjernes efter spredning af bindemidlet på en sådan måde, at man hurtigt genvinder de mekaniske egenskaber, som kendetegner det polymerholdige bitumen-bindemiddel, før dette gøres flydende.

Efter tilsætningen af opløsningen indeholdende oliefraktion, polymer og svovl til bitumenet opretholdes en omrøring af blandingen i et tidsrum, der er tilstrækkeligt til, at den kemiske podning af polymeren på bitumenet ved hjælp af svovlet kan foregå. Svovlet spiller en dobbeltrolle som formidler af bindingen mellem polymeren og bitumenet og som brodannende middel imellem de enkelte polymerkæder. Svovlets virkning kan aktiveres i nærværelse af en vulkaniseringsaccelerator af typen 2-mercaptobenzothiazol eller o-tolylguanidin, eller i nærværelse af et aktiveringsmiddel såsom zinkstearat. Fremgangsmåden ifølge opfindelsen giver imidlertid så gode resultater, at det ikke er nødvendigt at inkorporere sådanne acceleratorer. Denne mulighed frembyder blot en yderligere fordel ved fremgangsmåden, som på denne måde yderligere kan forenkles.

Opfindelsen illustreres nærmere ved de følgende eksempler.

EKSEMPEL 1

Fremstilling af udgangsopløsning

I en reaktionsbeholder af rustfrit stål med volumen 500 liter, forsynet med omrøring og en dobbelt varmekappe, anbringes 230 kg af en paraffinisk naphthen-jordoliefraktion, der har en begyndende destillationstemperatur (ASTM) på 162 °C og en afsluttende destillationstemperatur (ASTM) på 233 °C målt efter normen ASTM D 8667. Denne jordoliefraktion er yderligere karakteriseret ved et flammepunkt på 58 °C målt efter normen Luchaire NF T 60 103 og ved en massefylde ved 15 °C på 0,785 målt efter normen ASTM D 1657-64.

Oliefraktionen opvarmes under omrøring indtil en temperatur på 100 ± 5 °C.

Ved denne temperatur tilsættes 2,4 kg orthorombisk krystallinsk svovl og derefter 62 kg af en disekventeret styren-butadien-copolymer på pulverform konditioneret ved tilsætning af 2% siliciumoxid som anti-agglomereringsmiddel. Copolymeren har en gennemsnitlig molekylvægt på 75 000, og vægtforholdet mellem butadien og styren er 75:25.

Efter en times omrøring ved samme temperatur opnår man en opløsning, der er homogen og flydende ved omgivelsestemperatur. Denne opløsning har en kinematisk viskositet ved 50 °C på 1207 cSt og en kinematisk viskositet ved 100 °C på 292 cSt (målt efter normen NFT 60 100). Denne opløsning udgør den udgangsopløsning, som under passende betingelser anvendes til modifikation af et givet bitumenprodukt.

EKSEMPEL 2

Fremstilling af en fluidiseret formulering af bitumen-polymerer

Til en beholder med volumen 2,5 m^3, forsynet med omrøring og opvarmet til 170 °C ved hjælp af damp, pumpes 2160 kg af et direkte destilleret bitumen, som har følgende fysiske egenskaber:

Et blødgøringspunkt (kugle og ring) på 48 °C målt efter normen NFT 66 008,

et brudpunkt (Fraass-punkt) på -18,5 °C målt efter normen IP 80/53,

en penetration målt i 1/10 mm på 82 ved 25 °C efter normen NFT 66 004, og

en viskositet på 170 cSt ved 160 °C målt efter normen NFT 60 100.

Derefter tilsættes under omrøring og ved fastholdt temperatur 324,5 kg af den i eksempel 1 fremstillede blanding. Efter 30 minutters omrøring ved en fastholdt temperatur på 170 °C opnås et flydende, polymert bitumen, som har en viskositet på 97 cSt målt ved 160 °C, som kan sammenlignes med viskositeten for bitumen i klassen 180-220, og som direkte kan spredes ved hjælp af et velkendt apparatur til udhældning under tryk.

En anden fordel ved det flydende, polymerholdige bitumen ifølge opfindelsen er, at man, når produktet er udhældt og fluidiseringsmidlet er bortdampet, opnår fysiske og rheologiske egenskaber, der langt overstiger egenskaberne af det bitumen, der anvendes som udgangsmateriale, og egenskaberne svarer til de egenskaber, der karakteriserer

et tilsvarende bitumen uden fluidiseringsmiddel, men med et tilsvarende indhold af polymer. Et sådant bitumen uden fluidiseringsmiddel kræver, for at være ækvivalent med det i eksemplet beskrevne bitumen efter bortdampning af opløsningsmidlet, en homogenisering på mindst 3 timer ved 190 °C, hvis der anvendes samme anordning til omrøring som beskrevet i eksemplet. Hertil kan tilføjes, at produktets viskositet ved 160 °C er mindst 360 cSt, hvilket er ensbetydende med, at produktet ifølge opfindelsen er væsentlig lettere at udhælde.

De forbedrede egenskaber ved den flydende bitumen-polymerblanding ifølge opfindelsen kan, efter bortdampning af opløsningsmidlet i 15 dage ved 50 °C, sammenlignes med egenskaber af et tilsvarende bitumenprodukt uden indhold af fluidiseringsmiddel. En sådan sammenligning er vist i den efterfølgende tabel I.

TABEL I

Egenskaber / Formulering	Penetration ved 25 °C 1/10 mm	Brudpunkt i °C	Blødgørings-punkt i °C	Trækprøver + 20 °C 500 mm/min			
				σs bar	σr bar	εs %	εy %
Bitumenudgangsmateriale 80-100 fluidiseret efter 15 dage ved 50 °C	50	-8	53	2,36	0,1	30	800
Polymerholdigt bitumen-produkt ikke-fluidiseret efter 15 dage ved 50 °C	30	-13	69	2,72	1,64	30	800
Polymerholdigt bitumen-produkt fluidiseret efter bortdampning af opløsningsmidlet i 15 dage ved 50 °C	45	-14	64	3,5	1,38	30	800

σs: flydegrænsespænding (i bar)
σr: brudspænding (i bar)
εs: flydegrænseforlængelse (i %)
εr: brudforlængelse (i %)

DK 169260 B1

P a t e n t k r a v :

1. Fremgangsmåde til fremstilling af en flydende bitumen-polymerblanding indeholdende et bitumen med en penetration i området 20-220, en diblok- eller triblok-copolymer af styren og en konjugeret dien samt elementært svovl, k e n d e t e g n e t ved, at man ved en temperatur på mellem 130 og 230 °C bringer 85-95 vægt-% af bitumenet i kontakt med 5-15 vægt-% af en udgangsopløsning, som er dannet ved sammenblanding af blok-copolymeren, svovlet og en jordoliefraktion med et destillationsområde fra 150-250 °C, hvorefter man omrører den opnåede blanding i mindst 15 minutter under opretholdelse af temperaturen.

2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at udgangsopløsningen er fremstillet ved, at man ved en temperatur på mellem 80 og 160 °C, fortrinsvis mellem 80 og 120 °C, blander 75-85 vægt-% af jordoliefraktionen, 20-25 vægt-% af blok-copolymeren og 0,5-1,5 vægt-% svovl.

3. Fremgangsmåde ifølge krav 1 eller 2, k e n d e t e g n e t ved, at jordoliefraktionen, der benyttes i udgangsopløsningen, er en paraffinisk naphthen-fraktion.

4. Fremgangsmåde ifølge krav 1 eller 2, k e n d e t e g n e t ved, at polymeren, der benyttes i udgangsopløsningen, er en disekventeret polystyren-polybutadien-diblok-copolymer med en molekylvægt på mellem 70.000 og 200.000.

5. Fremgangsmåde ifølge krav 1 eller 2, k e n d e t e g n e t ved, at man anvender α-svovl, der krystalliserer i orthorombisk form.

6. Fremgangsmåde ifølge krav 1 eller 2, k e n d e t e g n e t ved, at det benyttede bitumen kan være direkte destilleret eller helt eller delvis oxideret, og at det

har en begyndende penetration på mellem 20 og 220.

7. Fremgangsmåde ifølge ethvert af kravene 1-6, k e n - d e t e g n e t ved, at svovlet indgår i reaktionen i nærværelse af en vulkaniseringsaccelerator valgt blandt mercaptobenzothiazoler eller di-orthotolylguanidiner, eller i nærværelse af aktivatorer valgt blandt metalstearater såsom zinkstearat.