

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL**

(11) **240496**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **427347**

(22) Data zgłoszenia: **08.10.2018**

(51) Int.Cl.

C08L 95/00 (2006.01)

C08G 18/36 (2006.01)

C08G 18/64 (2006.01)

C08G 18/76 (2006.01)

C08L 17/00 (2006.01)

C08L 75/04 (2006.01)

(54)

**Polimeroasfalt modyfikowany odpadami gumowymi,
sposób otrzymywania polimeroasfaltów**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

20.04.2020 BUP 09/20

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

19.04.2022 WUP 16/22

(73) Uprawniony z patentu:

POLITECHNIKA GDAŃSKA, Gdańsk, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:

MACIEJ SIENKIEWICZ, Gdańsk, PL

HELENA JANIĆ, Gdańsk, PL

KAJA BORZĘDOWSKA-LABUDA, Gdynia, PL

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Justyna Pawłowska

PL 240496 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest stabilny w warunkach przechowywania i magazynowania w podwyższonej temperaturze polimeroasfalt i sposób otrzymywania w dwóch odmianach wynalazku.

Najszerzej stosowaną metodą polepszania właściwości jakościowych i użytkowych asfaltów jest ich modyfikacja za pomocą środka modyfikującego asfaltów – polimerów. Spośród modyfikatorów polimerowych wykorzystywanych obecnie w skali przemysłowej wyróżnić można modyfikatory chemiczne (żywice epoksydowe lub związki zawierające reaktywne grupy izocyjanianowe, obecne w diizocyjanianach, wieloizocyjanianach i prepolimerach uretanowych) oraz modyfikatory fizyczne, głównie kopolimer styren-butadien-styren (SBS) oraz kopolimer etylen-octan winylu (EVA). Z przyczyn ekonomicznych producenci asfaltów do modyfikacji jego właściwości wykorzystują również odpady polimerowe pochodzące z procesu recyklingu. Są to głównie odpady gumowe pochodzące z procesu recyklingu opon samochodowych.

Z dokumentów US4069182, US4021393, US4085078, US3919148 oraz US3844668 znane są polimeroasfalty otrzymywane w wyniku zmieszania asfaltu, rozgrzanego do temperatury mieszczącej się w zakresie 150–260°C, z różnymi typami granulatów gumowych wytwarzanych w wyniku rozdrabniania opon samochodowych, zastosowanymi w ilości zmienianej w przedziale 2–15% mas. Nawierzchnie asfaltowe wytworzone z polimeroasfaltów otrzymywanych tym sposobem charakteryzują się polepszonymi właściwościami fizyko-mechanicznymi, zwiększoną elastycznością, odpornością na ścieranie, koleinowanie oraz pękanie w niskich temperaturach, w stosunku do nawierzchni wytwarzanych z asfaltów niemodyfikowanych. Wadą tych lepiszczy jest ich wysoka lepkość, która przy zawartości odpadu gumowego powyżej 15% mas. (przekracza 1 Pas w 180°C) oraz brak stabilności w podwyższonej temperaturze (powyżej 180°C).

W dokumencie WO2007068990 przedstawiono natomiast sposób modyfikacji asfaltu rozdrobnionymi odpadami gumowymi umożliwiającą uzyskanie lepiszczy gumowo-asfaltowych, charakteryzujących się obniżoną lepkością i stabilnością w warunkach magazynowania. Sposób otrzymywania stabilnych lepiszczy asfaltowych modyfikowanych granulatem gumowym według wynalazku polega na tym, że do asfaltu o temperaturze 70–230°C dodawane są w ilości 0,03–4,0% mas. wielkocząsteczkowe poliolefiny, poddane uprzednio przemianą chemiczną i zawierające wysoce polarne grupy (akceptory protonów). Związki te pełnią rolę środków dyspergujących, które umożliwiają rozpuszczenie asfaltenów, żywic i składników parafinowych asfaltu, a ze względu na obecność w ich strukturze siarki, pod ich wpływem następuje wytworzenie wiązań chemicznych pomiędzy składnikami grupowymi asfaltu i granulatu gumowego. Do asfaltu dodaje się również od 0,01% mas. do 4,0% mas. mieszaniny zawierającej średnicząsteczkowe poliolefiny i parafiny oraz kopolimery funkcjonalizowane grupami karboksylowymi, które mają za zadanie obniżyć lepkość lepiszcza asfaltowego i spowodować jego usieciowanie. Ponadto lepiszcze asfaltowe otrzymywane sposobem według wynalazku może zawierać nie mniej niż 2% mas. antyutleniaaczy oraz środków antykorozyjnych. Po wymieszaniu tych związków z asfaltem dodaje się do niego od 3% mas. do 40% mas. granulatu gumowego o wielkości ziaren w przedziale 1–4 mm po czym uzyskaną kompozycję miesza się przez 0,5–8 godzin w wysokiej temperaturze wynoszącej 190–270°C, w celu przeprowadzenia procesu degradacji gumy. Następnie uzyskaną kompozycję chłodzi się do temperatury 160–190°C i miesza się za pomocą mieszadła ścinającego przez czas ok. 0,25–4 godzin i po tym czasie rozcieńcza się ją za pomocą czystego asfaltu, tak aby ilość granulatu gumowego w kompozycji wynosiła od 2% mas. do 30% mas. W końcowym etapie uzyskany polimeroasfalt homogenizuje się przez kolejne 0,25–2 godziny. Niedogodnością tego rozwiązania jest wymóg otrzymania modyfikatorów poliolefinowych w bardzo złożonym i wysokotemperaturowym procesie. Ponadto uzyskanie stabilnego polimeroasfaltu wymaga długiego czasu modyfikacji (co najmniej kilku godzin) oraz zastosowania bardzo wysokiej temperatury, wynoszącej ponad 200°C.

Sposób wytwarzania dewulkanizatorów gumowych przy użyciu wylączarki i innych urządzeń mieszających takich jak mieszalniki zetowe, młyny kulowe przedstawiono również w dokumencie WO2009019684. W ujawnionym rozwiązaniu, w roli środka spęczniającego, uplastyczniającego i wspomagającego dewulkanizację gumy użyto odpadowych olejów mineralnych (silnikowych) oraz odpadów z przetwórstwa olejów roślinnych i zwierzęcych, głównie w postaci kwasów tłuszczowych uzyskiwanych w procesach hydrolizy tych olejów. Proces dewulkanizacji sposobem według wynalazku prowadzi się również w obecności inhibitorów reakcji rodnikowych (bis-fenoli) oraz tlenków metali, użytych w celu

neutralizacji siarki uwalnianej w procesie dewulkanizacji gumy. Zgodnie z danymi przedstawionymi w opisie patentowym uzyskane tym sposobem dewulkanizaty gumowe można wykorzystać w roli modyfikatorów asfaltu, nie ujawniono jednak ich wpływu na właściwości asfaltu.

W opisie PL408012 ujawniono metodę „łagodnej” dewulkanizacji granulatu gumowego, która przebiega w sposób kontrolowany, i wykorzystanie tak otrzymanego dewulkanizatu gumowego w procesie modyfikacji asfaltu. Opisana w patencie „łagodna” dewulkanizacja odpadów gumowych polega na zmieszaniu granulatu gumowego o rozmiarze ziaren od 1,0 do 1,5 mm w ilości 15–18% mas z olejem rzepakowym w ilości 0,5–5% mas. (podane ilości przeliczone zostały na masę lepiszcza gumowo-asfaltowego), otrzymując w ten sposób środek modyfikujący. Tak otrzymaną mieszaninę gumowo-olejową pozostawia się na 18–26 h w temperaturze 15–30°C w celu spęcznienia gumy użytym olejem, po czym dodaje się ją do asfaltu użytego w ilości 70–90 % mas., o temperaturze 180–200°C i całość miesza się w tej temperaturze przez 1 h. Uzyskane tym sposobem lepiszcza asfaltowe charakteryzują się niższą penetracją oraz wyższą temperaturą mięknięcia, w stosunku do asfaltu niemodyfikowanego, a także niską lepkością, która wynika z użycia do modyfikacji asfaltu gumy spęcznionej olejem roślinnym. W opisie patentowym brak jest informacji na temat stabilności tego typu lepiszczy gumowo-asfaltowych.

Zastosowanie dewulkanizatów gumowych w modyfikacji asfaltów ujawnione zostało również w dokumencie WO1994014896 i EP2987820. Opisano kompozycje złożone z asfaltu oraz dewulkanizatu gumowego, otrzymywanego podczas termomechanicznej dewulkanizacji rozdrobnionych odpadów oponowych w wyłaczarce dwuślimakowej. W skład tych kompozycji mogą wchodzić również elastomery termoplastyczne (kopolimery polistyrenu, głównie kopolimer SBS) oraz plastomery (poliolefiny i kopolimery etylenowo-akrylanowe lub etylenu i polio(catnu winylu)), a także zmiękczacze i plastyfikatory w postaci olejów (mineralnych, syntetycznych, naturalnych). W wyniku zmieszania tych modyfikatorów z asfaltem otrzymywane są kompozycje asfaltowe charakteryzujące się odpornością na pękanie w niskiej temperaturze (odporność do ok -40°C) oraz wysoką temperaturą mięknięcia (do 130°C) i wysoka lepkością (5,2–22,0 Pas, w 185°C), co pozwala na ich zastosowanie w produkcji papy dachowej, uszczelniaczy, hydroizolacji oraz mas zalewowych i naprawczych. Niedogodnością tego sposobu modyfikacji asfaltu jest bardzo wysoka lepkość uzyskiwanych kompozycji gumowo-asfaltowych, która praktycznie uniemożliwia ich wykorzystanie w budowie nawierzchni dróg i mostów.

Z dokumentu US6271305 znane są chemoutwardzalne elastomerowe kompozycje poliuretanowo-bitumiczne w postaci wzajemnie przenikających się sieci bituminu (asfaltu naftowego, smoły węglowej i asfaltów modyfikowanych odpadami gumowymi, polietylenem, polipropylenem, polistyrenem lub kauczukami) oraz poliuretanu, syntezowanego in situ w materiale bitumicznym. W wymienionym patencie zastrzeżono sposób otrzymywania szeregu kompozycji poliuretanowo-bitumicznych, które otrzymywane są m.in. z bituminu o penetracji od 16 do 195 [0,1 mm], który w temperaturze 90–180°C mieszany jest z polimerycznym 4,4'-diizocyjanianem difenylometanu (PMDI) oraz różnego rodzaju mieszaninami złożonymi z aminowych małowcząsteczkowych przedłużaczy łańcucha oraz oligooksypropylenodiolu (PPG), oligooksyetylenodiolu (POE), oligooksytetrametylenodiolu (PTMG), hydroksytelechelicznych oligobutanodiolów lub oligodiolu zsyntezowanego z oleju rycynowego i innych olejów roślinnych. Należy jednak podkreślić, że olej rycynowy w tym wynalazku stanowi komponent służący do syntezy oligodiolu, który w kolejnym etapie wykorzystywany jest do syntezy prepolimeru uretanowego, pełniącego rolę modyfikatora asfaltu. W przypadku asfaltów modyfikowanych poliuretanami i rozdrobnionymi odpadami gumowymi ich sposób wytwarzania według wynalazku polega w pierwszym etapie na wytworzeniu reaktywnej mieszaniny złożonej ze składnika B zawierającego wybrane oligodiole przedłużacze łańcuchów i katalizatory oraz składnika C stanowiącego polimeryczny wieloizocyjanian polimetylofenylowy (PMDI). Tak otrzymane reaktywne mieszaniny dodawane są do składnika A zawierającego asfalt oraz rozdrobnione odpady gumowe w postaci granulatu gumowego i natychmiast aplikowane na dach lub ściany budynków, na których następuje utwardzenie (sieciovanie) kompozycji poliuretanowo-bitumicznych. Zgodnie ze wskazaniem autorów patentu układem charakteryzującym się najlepszymi właściwościami przetwórczymi i użytkowymi oraz najkrótszym czasem żelowania i utwardzania, wynoszącym 50 sekund jest kompozycja sporządzona z 50% mas. asfaltu modyfikowanego granulatem gumowym (Bitumer Inc), 30% mas. polimerycznego PMDI (BASF) oraz 36% mas. oligooksypropylenodiolu (BASF) zmieszanego z 0,07% mas. dilaurylianudibutylocyny (Air Products). Jako środka sieciującego te lepiszcza użyto 4% mas. równomolowej mieszaniny 3,5-dimetylotio-2,4-toluenodiaminy i 3,5-dimetylotio-2,6-toluenodiaminy (Albemarle Corporation). Do zalet tak otrzymywanych materiałów można zaliczyć możliwość ich szerokiego wykorzystania w postaci elastomerowo-bitumicznych pokryć dachowych lub materiałów impregnujących ściany i fundamenty budynków. Proces modyfikacji asfaltów następuje

pod wpływem użycia środka modyfikującego w postaci wieloskładnikowych układów polimerowych i gumowo-asfaltowych, które muszą być zmieszane bezpośrednio przed aplikacją, w ściśle określonych proporcjach wagowych, co w skali przemysłowej wymaga użycia skomplikowanych, kosztownych i mobilnych urządzeń mieszająco-dozujących oraz fachowej ich obsługi. Uzyskanie lepiszcza o założonych właściwościach fizyko-mechanicznych wymaga również dodatkowego użycia aminowych środków sieciujących prepolimery uretanowe, które są żrące i stanowią zagrożenie dla środowiska naturalnego. Kolejną niedogodnością jest uzyskanie w wyniku mieszania wszystkich komponentów usieciowanego lepiszcza, które ma krótki czas aplikacji (żelowanie i wstępne utwardzenie następuje po czasie ok. 50 sekund od mieszania komponentów). W związku z tym lepiszcze poliuretanowo-bitumiczne po zmieszaniu wszystkich komponentów i wymieszaniu go z kruszywem mineralnym ma bardzo krótki czas użytkowania. Całkowicie wyklucza to jego użycie w budowie nawierzchni drogowych, za wyjątkiem wykonywania drobnych napraw ubytków w nawierzchniach asfaltowych, przy wykorzystaniu mobilnych agregatów dozująco-mieszających. Ponadto należy wskazać, że zawartość poliuretanu w lepiszczach o najlepszych właściwościach musi osiągnąć 50% jego masy, co znacznie podnosi koszty jego wytwarzania, w stosunku do innych znanych lepiszczy polimerowo-asfaltowych, w których w roli modyfikatorów wykorzystuje się granulaty gumowy i np. inne typy polimerów (SBS, EVA). W wynalazku tym, w roli modyfikatora asfaltu wykorzystywany jest również nieprzetworzony granulaty gumowy, co znacznie ogranicza jego dokładne wymieszanie z asfaltem. Nieprzetworzony (niezdewulkanizowany) granulaty gumowy jest odpowiedzialny również za wysoką lepkość otrzymywanych tym sposobem lepiszczy, co znacznie ogranicza zakres jego zastosowania i możliwość magazynowania oraz transportu.

Z kolei w dokumencie US7732510 ujawniono sposób otrzymywania sieciowanych wilgocią lepiszczy polimerowo-asfaltowych, uzyskiwanych w wyniku zmodyfikowania asfaltu za pomocą elastomeru w postaci kauczuku butadienowo-styrenowego SBR lub kopolimeru SBS, lub granulatu gumowego, a następnie zmieszaniu zmodyfikowanego lepiszcza z żywicą fenolowo-formaldehydową (użyta w roli aktywatora), olejem mineralnym lub sojowym (użyty w roli nośnika aktywatora i środka obniżającego lepkość) oraz środkiem sieciującym, w postaci utwardzanego wilgocią z powietrza prepolimeru poliuretanowego zawierającego 4,4'-diizocyjanian difenylometanu. Zgodnie z ujawnionym sposobem proces modyfikacji polega w pierwszym etapie na zmieszaniu asfaltu zmodyfikowanego za pomocą elastomeru (SBR, SBS lub granulatu gumowego) z aktywatorem. Następnie do tak przygotowanego lepiszcza o temperaturze w zakresie 25–220°C przy ciągłym mieszaniu wprowadza się związki zawierające w swojej strukturze niezwiązane grupy izocyjanianowe (NCO). Otrzymane w ten sposób lepiszcza po zmieszaniu z kruszywem mineralnym i aplikacji na nawierzchnie drogową poddawane są sieciowaniu za pomocą wilgoci pochodzącej z powietrza. Dzięki temu, tak wytworzony materiał asfaltowy odznacza się wysokim stopniem utwardzenia oraz wysoką odpornością na działanie paliw i rozpuszczalników aromatycznych. W związku z tym lepiszcze to dedykowane jest do budowy nawierzchni stacji benzynowych czy magazynów paliwa. Należy podkreślić, że istotą wynalazku jest sposób otrzymywania lepiszczy polimerowo-asfaltowych o wysokim stopniu usieciowania, który przekłada się na ich wysoką odporność na paliwa. Natomiast użycie odpadów gumowych w roli modyfikatora lepiszczy jest opcjonalne, a co najważniejsze są one stosowane w postaci nieprzetworzonego granulatu gumowego, który znacznie podwyższa lepkość lepiszczy i powoduje to, że lepiszcza tego typu nie są stabilne w warunkach ich przechowywania i transportu, w temperaturze powyżej 160°C. Ponadto w lepiszczach otrzymanych sposobem według wynalazku w roli aktywatora użyte są żywice fenolowo-formaldehadowe, które reagują ze związkami zawierającymi grupy NCO. Proces sieciowania takich lepiszczy rozpoczyna się, więc już na etapie ich sporządzania, a struktura aktywatora sprzyja formowaniu gęstej sieci polimerowej w środowisku asfaltu i przekłada się na wzrost jego lepkości. Ponadto przechowywanie i transportowanie tego lepiszcza w temperaturze normalnej wymaga jego ochrony przed wilgocią. Natomiast przechowywanie zmodyfikowanego lepiszcza w temperaturze podwyższonej (ok. 160–200°C) jest bardzo trudne, ze względu na możliwość niekontrolowanego wzrostu jego lepkości pod wpływem reakcji sieciowania, zachodzących pomiędzy związkami zawierającymi grupy NCO, a aktywatorem fenolowo-formaldehydowym. W związku z tym aplikacja lepiszcza otrzymanego sposobem według wynalazku musi nastąpić od razu po jego wytworzeniu.

Znane są polimeroasfalty modyfikowane rozdrobnionymi odpadami gumowymi, w tym również regeneratami gumowymi otrzymywanymi w wyniku termicznej lub termomechanicznej dewulkanizacji odpadów gumowych. Modyfikacja asfaltu granulatem gumowym wiąże się z uzyskaniem lepiszcza charakteryzującego się, co prawda poprawionymi właściwościami elasto-sprężystymi jednak lepiszcza te

są niestabilne i wykazują wysoką lepkość. Z kolei modyfikacja asfaltu regeneratami gumowymi lub regeneratami, które uplastyczniono dodatkowo olejami aromatycznymi, naftenowymi lub naturalnymi pozwala na uzyskanie polimeroasfaltów o niskiej lepkości, które wykazują stabilność podczas ich magazynowania i transportu w podwyższonej temperaturze (powyżej 160°C), jednak tego typu modyfikacja asfaltu powoduje niewielką poprawę jego właściwości lub wręcz ich pogorszenie np. podwyższenie penetracji, obniżenie temperatury mięknięcia, pogorszenie właściwości elastosprężystych i reologicznych). Wynika to z rozluźnienia usieciowanej struktury gumy w procesie dewulkanizacji, co w konsekwencji powoduje utratę jej właściwości elastosprężystych. W prezentowanym sposobie modyfikacji asfaltu według wynalazku właściwości fizyko-mechaniczne, elastosprężyste i reologiczne asfaltu modyfikowanego kompozycjami gumowo-olejowymi ulegają poprawie, w wyniku zastosowania podczas modyfikacji dodatkowego procesu sieciowania pod wpływem związków zawierających w swojej strukturze grupy izocyjanianowe, które ulegają reakcji z reaktywnymi grupami NH₂, NH, OH, SH i COOH obecnymi w składnikach grupowych asfaltu, a także reaktywnymi grupami obecnymi w odpadzie gumowym oraz z grupami hydroksylowymi obecnymi w oleju rycynowym, użytym w procesie otrzymywania kompozycji gumowo-olejowych.

W wynalazku zastosowano modyfikator, czyli kompozycja gumowo-olejowa, jak i związek z grupami NCO, który dodawany jest bezpośrednio do asfaltu celem usieciowania kompozycji i związania jej chemicznie z asfaltem. Modyfikator to układ trójskładnikowy złożony z : 1. olej rycynowy 2. granulatu gumowym w postaci kompozycji gumowo-olejowej, którą przygotowuje się jako mieszaninę dodawaną do asfaltu. 3. trzecim składnikiem jest diizocyjanian lub prepolimer uretanowy – to związki sieciujące, które posiadają w strukturze grupy NCO, i tych związków nie miesza się z kompozycją gumowo-olejową bezpośrednio, ale dopiero w środowisku asfaltu. Każdy z tych składników modyfikuje wybrane właściwości asfaltu, a ponadto środek sieciujący za pośrednictwem grup uretanowych, mocznikowych i izocyjanurowych łączy wszystkie składniki polimeroasfaltu, tworząc jednorodną sieć asfalt-izocyjanian-olej-guma, dzięki czemu osiągnięta jest stabilność składowania polimeroasfaltu otrzymywanego tym sposobem. Modyfikacja przebiega łącznie z procesem sieciowania in situ w czasie przygotowania polimeroasfaltu. Kompozycję można dodać do asfaltu w pierwszym etapie przed dodatkiem środka sieciującego, zawierającego grupy NCO, albo w innym wariantcie najpierw dodaje się do asfaltu środek sieciujący zawierającego grupy NCO, a potem kompozycję gumowo-olejową.

W związku z powyższym polimeroasfalt modyfikowany na drodze fizycznej i chemicznej, charakteryzuje się według wynalazku tym, że wytworzony jest z asfaltu i kompozycji gumowo-olejowej wytworzonej w tym celu z rozdrobnionych odpadów gumowych zmieszanych z olejem rycynowym, oraz jest wytworzony ponadto ze związku sieciującego posiadającego w swojej strukturze reaktywne grupy izocyjanianowe NCO. Wytworzony jest w wyniku zmieszania rozdrobnionych odpadów gumowych z olejem rycynowym przy czym zawartość rozdrobnionych odpadów gumowych w kompozycji w przeliczeniu na jej masę wynosi od 80% mas. do 95% mas., natomiast oleju rycynowego od 5% mas. do 20% mas., a następnie polimeroasfalt otrzymywany jest w wyniku reakcji asfaltu w ilości w przeliczeniu na masę polimeroasfaltu od 77% mas. do 95% mas. z od 4% mas. do 20% mas. kompozycji gumowo-olejowej. Uzyskaną mieszaninę miesza się z od 0,25% mas. do 3% mas. środka sieciującego w postaci związku zawierającego niezwiązane grupy izocyjanianowe (NCO) w postaci 4,4'-diizocyjanianu difenylometanu modyfikowanego karbodiimidem lub w postaci prepolimeru uretanowego o zawartości niezwiązanych grup izocyjanianowych (NCO) równej lub większej 10% mas.

Korzystnie, zawiera rozdrobnione odpady gumowe, uzyskiwane z recyklingu użytkowych opon samochodowych.

Korzystnie, zawiera rozdrobnione odpady gumowe, w postaci granulatu gumowego o rozmiarach ziaren nie większych niż 1 mm.

Wynalazek dotyczy również sposobu otrzymywania polimeroasfaltu modyfikowanego odpadami gumowymi. Sposób według wynalazku przeprowadza się w trzech etapach: Otrzymuje się modyfikator asfaltu w postaci kompozycji gumowo-olejowej w ten sposób, że miesza się olej rycynowy z rozdrobnionymi odpadami gumowymi o wielkości ziaren nie większych niż 1 mm, przy czym ilość odpadu gumowego w mieszaninie wynosi od 80% mas. do 95% mas., natomiast oleju rycynowego w mieszaninie od 5% mas. do 20% mas. Następnie uzyskaną kompozycję gumowo-olejową w ilości od 4% mas. do 20% mas. w przeliczeniu na masę polimeroasfaltu, miesza się przy zastosowaniu znanych urządzeń mieszających z asfaltem użytym w ilości od 77% mas. do 95% mas. w przeliczeniu na masę polimeroasfaltu, w temperaturze 175–185°C. W ostatnim etapie otrzymaną mieszaninę asfaltu i modyfikatora gumowo-olejowego w ilości od 97% mas. do 99,75% mas. w przeliczeniu na masę polimeroasfaltu miesza się przy zastosowaniu znanych urządzeń mieszających ze środkiem sieciującym zawierającym

w swojej strukturze niezwiązane grupy izocyjanianowe w postaci 4,4'-diizocyjanianu difenylometanu modyfikowanego karbodiimidem użytym w ilości od 0,25% mas. do 3% mas. w przeliczeniu na masę polimeroasfaltu, lub w postaci prepolimeru uretanowego w ilości od 0,25% mas. do 3% mas. w przeliczeniu na masę polimeroasfaltu o zawartości niezwiązanych grup izocyjanianowych (NCO) równej lub większej 10% mas.

Korzystnie, uzyskaną mieszaninę gumowo-olejową poddaje się przemianie termicznej lub termomechanicznej w temperaturze 160–200°C, otrzymując kompozycję gumowo-olejową w postaci uplastycznionej masy, którą korzystnie chłodzi się, uzyskując gotowy modyfikator do asfaltu.

Korzystnie, mieszaninę gumowo-olejową poddaje się przetworzeniu metodą okresową, korzystnie przy wykorzystaniu ogrzewanego olejowo mieszalnika-gniotownika żelowego, przy prędkości obrotowej rotorów mieszających w zakresie od 140–150 obr/min i utrzymywaniu w komorze mieszania temperatury wynoszącej 175–185°C, zaś czas mieszania wynosi w tej metodzie od 10 do 60 minut, korzystnie 30 minut.

Korzystnie, mieszaninę gumowo-olejową poddaje się przetworzeniu metodą ciągłą, w procesie wytłaczania przy użyciu wytłaczarki jednoślindakowej lub dwuślindakowej, przy utrzymywaniu temperatury głowicy i strefy uplastyczniania w zakresie od 160°C do 200°C. Korzystnie, mieszaninę gumowo-olejową poddaje się przetworzeniu metodą okresową statyczną, w procesie jej wygrzewania w czasie nie dłuższym niż 60 minut, w temperaturze nie wyższej niż 180°C.

Korzystnie, uzyskaną kompozycję gumowo-olejową chłodzi się, korzystnie do temperatury pokojowej.

Korzystnie, mieszanie asfaltu z kompozycją gumowo-olejową lub środkiem sieciującym przeprowadza się przy użyciu homogenizatora, umożliwiającego mieszanie ścinające na poziomie co najwyżej 4000 obr/min, korzystnie 2000–4000 obr/min.

Korzystnie, asfalt miesza się z kompozycją gumowo-olejową przez co najmniej 5 minut, korzystnie do 15 minut.

Korzystnie, mieszanie asfaltu z kompozycją gumowo-olejową miesza się ze środkiem sieciującym przez co najwyżej 55 minut, korzystnie aby całkowity czas modyfikacji asfaltu nie przekroczył 60 minut, przy zachowaniu prędkości mieszania na poziomie co najwyżej 4000 obr/min, korzystnie 2000–4000 obr/min.

Kolejnym wynalazkiem jest sposób otrzymywania polimeroasfaltu modyfikowanego odpadami gumowymi, który również przeprowadza się w trzech etapach. Otrzymuje się modyfikator asfaltu w postaci kompozycji gumowo-olejowej w ten sposób, że miesza się olej rycynowy z rozdrobnionymi odpadami gumowymi o wielkości ziaren nie większych niż 1 mm, przy czym ilość odpadu gumowego w mieszaninie wynosi 90% mas., natomiast oleju rycynowego w mieszaninie 10% mas. Następnie, asfalt w ilości od 77% mas. do 90% mas. miesza się ze środkiem sieciującym zawierającym w swojej strukturze niezwiązane grupy izocyjanianowe w postaci 4,4'-diizocyjanianu difenylometanu modyfikowanego karbodiimidem użytym w ilości od 1,0% mas. do 3% mas. w przeliczeniu na masę polimeroasfaltu, przy zastosowaniu znanych urządzeń mieszających, korzystnie w temperaturze $180 \pm 5^\circ\text{C}$. W ostatnim etapie uzyskaną kompozycję gumowo-olejową w ilości od 9% mas. do 20% mas. w przeliczeniu na masę polimeroasfaltu, miesza się przy zastosowaniu znanych urządzeń mieszających z mieszaniną asfaltu i środka sieciującego w postaci 4,4'-diizocyjanianu difenylometanu modyfikowanego karbodiimidem w ilości od 80% mas. do 90% mas. w przeliczeniu na masę polimeroasfaltu, korzystnie w temperaturze $180 \pm 5^\circ\text{C}$.

Korzystnie, uzyskaną mieszaninę gumowo-olejową poddaje się przemianie termicznej lub termomechanicznej w temperaturze 160–200°C, otrzymując kompozycję gumowo-olejową w postaci uplastycznionej masy, którą korzystnie chłodzi się, uzyskując gotowy modyfikator do asfaltu.

Korzystnie, mieszaninę gumowo-olejową poddaje się przetworzeniu metodą okresową, korzystnie przy wykorzystaniu ogrzewanego olejowo mieszalnika-gniotownika żelowego, przy prędkości obrotowej rotorów mieszających w zakresie od 140–150 obr/min i utrzymywaniu w komorze mieszania temperatury wynoszącej 175–185°C, zaś czas mieszania wynosi w tej metodzie od 10 do 60 minut, korzystnie 30 minut.

Korzystnie, uzyskaną kompozycję gumowo-olejową chłodzi się, korzystnie do temperatury pokojowej.

Korzystnie, mieszanie asfaltu z kompozycją gumowo-olejową lub środkiem sieciującym przeprowadza się przy użyciu homogenizatora, umożliwiającego mieszanie ścinające na poziomie co najwyżej 4000 obr/min, korzystnie 2000–4000 obr/min.

Korzystnie, asfalt miesza się środkiem sieciującym przez co najwyżej 5 minut.

Korzystnie, mieszanie asfaltu ze środkiem sieciującym miesza się z kompozycją gumowo-olejową przez co najwyżej 55 minut, korzystnie aby całkowity czas modyfikacji asfaltu nie przekroczył 60 minut, przy zachowaniu prędkości mieszania na poziomie co najwyżej 4000 obr/min, korzystnie 2000–4000 obr/min.

Sposób otrzymywania stabilnego i charakteryzującego się niską lepkością polimeroasfaltu modyfikowanego odpadami gumowymi według wynalazku składa się z trzech etapów. Pierwszy etap polega na otrzymaniu kompozycji gumowo-olejowej w wyniku mieszania w czasie od 5 do 60 minut oleju rycynowego użytego w ilości 2–20% mas. z rozdrobnionymi odpadami gumowymi użytymi w ilości od 80% mas. do 98% mas., w tym szczególnie odpadów pozyskiwanych w wyniku rozdrabniania poużytkowych opon samochodowych o rozmiarach ziaren nie większych niż 1 mm.

Sam sposób mieszania granulatu gumowego z olejem rycynowym w etapie sporządzania kompozycji gumowo-olejowej prowadzony jest znanymi metodami i może być prowadzony na trzy sposoby:

- metodą okresową, przy wykorzystaniu ogrzewanego olejowo mieszalnika-gniotownika zetowego, przy prędkości obrotowej rotorów mieszających w zakresie od 50 do 150 obr/min i utrzymywaniu temperatury w komorze mieszania na poziomie 180°C, czas mieszania wynosi w tej metodzie od 10 do 60 min,
- metodą ciągłą, przy użyciu wylączarki ogrzewanej do temperatury w zakresie 160–200°C, korzystnie do temperatury 180°C +/- 5, przy prędkości obrotowej ślimaka w zakresie od 50 do 150 obr/min,
- metodą okresową statyczną, która polega na mieszaniu oleju rycynowego z granulatem gumowym przy wykorzystaniu mieszalnika łopatkowego przez ok. 5–10 minut, aż do osiągnięcia całkowitego zwilżenia olejem ziaren granulatu gumowego i wygrzewaniu tak uzyskanej mieszaniny w czasie nie dłuższym niż 60 minut, w temperaturze nie wyższej niż 180°C.

W drugim etapie, który według innego wariantu wynalazku stanowi trzeci etap modyfikacji asfaltu, otrzymane w etapie pierwszym kompozycje gumowo-olejowe użyte w ilości 10–20% mas. mieszane są w temperaturze $180 \pm 5^\circ\text{C}$ z asfaltem użytym w ilości 80–90% mas. Proces mieszania asfaltu z kompozycjami gumowo-olejowymi prowadzony jest przy wykorzystaniu szybkoobrotowych urządzeń mieszających, o prędkości obrotowej głowicy mieszającej w zakresie 500–10000 obr/min generujących wysokie siły ścinające podczas mieszania asfaltu z modyfikatorem np. homogenizatorów lub młynów koloidalnych. Czas mieszania kompozycji gumowo-olejowych z asfaltem wynosi nie dłużej niż 60 minut od momentu dodania modyfikatora do asfaltu, co jest korzystne ze względu na to, że modyfikacja asfaltu nieprzetworzonym granulatem gumowym prowadzona jest w praktyce przemysłowej nie krócej niż 120 minut.

W trzecim etapie, który w innym wariantcie wynalazku stanowi drugi etap modyfikacji asfaltu sposobem według wynalazku, do mieszaniny asfaltu i kompozycji gumowo-olejowej dodawany jest trzeci komponent środka sieciującego w postaci związków zawierających w swojej strukturze niezwiązane grupy izocyjanianowe (diizocyjaniany, wieloizocyjaniany lub prepolimery uretanowe). Związki te zdolne są do wytworzenia w asfalcie sieci polimerowej na drodze ich reakcji z reaktywnymi grupami NH_2 , NH , OH , SH i COOH obecnymi w składnikach grupowych asfaltu, a także reaktywnymi grupami obecnymi w granulacie gumowym oraz grupami hydroksylowymi obecnymi w oleju rycynowym. Ponadto izocyjanianowe związki sieciujące po ich wprowadzeniu do asfaltu mają za zadanie regulowanie lepkości lepiszcza, a dzięki wytworzeniu przy ich udziale sieci polimerowej związanej ze strukturą asfaltu zapewniają stabilność lepiszczy gumowo-asfaltowych, w warunkach ich magazynowania, w temperaturze nie wyższej niż 185°C. Związki sieciujące zawierające grupy izocyjanianowe dodawane są do asfaltu po 5 minutach od momentu dodania do asfaltu kompozycji gumowo-olejowej lub w korzystnej odmianie sposobu według wynalazku związki sieciujące dodawane są do asfaltu jako pierwsze, a po ich zadozowaniu do asfaltu dodawana jest kompozycja gumowo-olejowa. Proces sieciowania asfaltu modyfikowanego kompozycjami gumowo-olejowymi prowadzony jest przy użyciu diizocyjanianów, wieloizocyjanianów i prepolimerów uretanowych, korzystnie stabilnym w temperaturze modyfikacji ciekłym 4,4'-diizocyjanianem difenylometanu modyfikowanym karbodiimidem (liquid-MDI, nazwa handlowa Ongronat 3800, producent Borsodchem) użytym w ilości nie większej niż 3% mas., w przeliczeniu na całkowitą masę lepiszcza gumowo-asfaltowego. Proces mieszania związku sieciującego z asfaltem i z kompozycjami gumowo-olejowymi prowadzony jest przy wykorzystaniu mieszadeł szybkoobrotowych o prędkości obrotowej w zakresie 500–8000 obr/min generujących wysokie siły ścinające podczas mieszania asfaltu z modyfikatorem np. homogenizatorów lub młynów koloidalnych. Całkowity czas mieszania asfaltu z kompozycjami gumowo-olejowymi i związkami zawierającymi grupy izocyjanianowe nie jest dłuższy, niż 60 minut. W korzystnej odmianie wynalazku w roli środka sieciującego można zastosować również prepolimer estrouretanowy lub eterouretanowy o zawartości niezwiązanych grup izocyjanianowych powyżej 10% mas.

Istotą wynalazku jest zastosowanie do modyfikacji asfaltu starannie wyselekcjonowanego środka modyfikującego – modyfikatora w postaci kompozycji gumowo-olejowej oraz środka sieciującego zawierającego grupy NCO, które oddziałują ze sobą w asfalcie chemicznie, i które mają ściśle określone zadanie: kompozycje gumowo-olejowe, mają za zadanie nadać asfaltowi właściwości elasto-sprężyste, a ponieważ są otrzymywane w wyniku termicznej i/lub mechanicznej dewulkanizacji odpadów gumowych zmieszanych olejem rycynowym, charakteryzują się one lepszą mieszalnością z asfaltem, w stosunku do klasycznego granulatu gumowego i nie powodują gwałtownego wzrostu lepkości lepiszcza, w miarę zwiększania ilości odpadu gumowego w asfalcie, dzięki temu do modyfikacji asfaltu możliwe jest zastosowanie odpadów gumowych w ilości przekraczającej 15% mas. uzyskiwanego lepiszcza.

Olej rycynowy sam w sobie użyty jest w celu uplastycznienia granulatu gumowego i obniżenia lepkości asfaltu w etapie jego mieszania z kompozycjami gumowo-olejowymi, ponadto ze względu na obecność w jego strukturze grup hydroksylowych, reaktywnych względem grup izocyjanianowych jest on chemicznie wiązany z środkiem sieciującym, zawierającym w swojej strukturze grupy izocyjanianowe (NCO).

Związki sieciujące zawierające w swojej strukturze niezwiązane grupy izocyjanianowe (diizocyjaniany, wieloizocyjaniany, prepolimery uretanowe), które ze względu na wysoką reaktywność grup NCO zdolne są do wytworzenia w asfalcie sieci polimerowej na drodze ich reakcji z reaktywnymi grupami NH_2 , NH , OH , SH i COOH obecnymi w składnikach grupowych asfaltu, a także reaktywnymi grupami obecnymi w modyfikatorze gumowym oraz grupami hydroksylowymi obecnymi w oleju rycynowym, ponadto izocyjanianowe związki sieciujące mają za zadanie regulowanie lepkości lepiszcza, a dzięki wytworzeniu przy ich udziale sieci polimerowej związanej ze strukturą asfaltu zapewniają stabilność lepiszczy gumowo-asfaltowych, w warunkach ich magazynowania w temperaturze nie wyższej niż 180°C . Istotne jest zastosowanie w roli związków sieciujących diizocyjanianów, wieloizocyjanianów i prepolimerów uretanowych stabilnych w temperaturze modyfikacji asfaltu tj. 180°C .

Według wynalazku, modyfikacja asfaltu odpadami gumowymi polega na wytworzeniu in situ w procesie modyfikacji asfaltu sieci polimerowej łączącej ze sobą składniki grupowe asfaltu z opadami gumowymi. Chemiczne związanie spęcznionych olejem rycynowym odpadów gumowych z asfaltem sposobem według wynalazku następuje za pośrednictwem niezwykle reaktywnych grup izocyjanianowych, zawartych w takich związkach jak diizocyjaniany, wieloizocyjaniany, prepolimery uretanowe, które ulegają reakcjom z grupami aminowymi (NH_2 , NH), tiolowymi (SH), karboksylowymi (COOH) i hydroksylowymi (OH) obecnymi w składnikach grupowych asfaltu, a także reaktywnymi grupami obecnymi w odpadzie gumowym (NH_2 , NH , SH i COOH) oraz grupami hydroksylowymi ($-\text{OH}$) obecnymi w oleju rycynowym.

Polimeroasfalty otrzymywane w wyniku modyfikacji asfaltu modyfikatorem – kompozycjami gumowo-olejowymi i sieciowane diizocyjanianem, według wynalazku, charakteryzują się polepszonymi właściwościami, w stosunku do asfaltu niemodyfikowanego oraz asfaltu modyfikowanego nieprzetworzonym granulatem gumowym, w tym niską lepkością, wysoką elastycznością, odpornością na działanie wysokich temperatur, obniżoną wrażliwością na temperaturę, zmniejszoną tendencją do trwałego odkształcenia i co najważniejsze stabilnością podczas przechowywania w temperaturze 180°C , polepszonymi właściwościami fizyko-mechanicznymi, reologicznymi i użytkowymi, w stosunku do znanych polimeroasfaltów modyfikowanych rozdrobnionymi odpadami gumowymi oraz regeneratami gumowymi. Polimeroasfalt otrzymany sposobem według wynalazku można wykorzystać w roli lepiszcza mieszanek mineralno-asfaltowych przeznaczonych do budowy nawierzchni drogowych o dużej trwałości i elastyczności oraz może być wykorzystany do otrzymywania pokryć dachowych, uszczelnień oraz materiałów izolacyjnych.

Wynalazek został bliżej przedstawiony w opisanych poniżej przykładach wykonania:

P r z y k ł a d 1

Polimeroasfalt modyfikowany kompozycją gumowo-olejową i sieciowany diizocyjanianem w przykładzie 1 otrzymano przy wykorzystaniu:

- asfaltu 70/100, którego penetracja w 25°C zawiera się w przedziale 70–100 [0,1 mm], producent np. LOTOS Asphalt Sp. z o. o.,
- granulatu gumowego, uzyskiwanego w procesie rozdrabniania poużytkowych wyrobów gumowych, w tym szczególnie opon samochodowych, o wielkości ziaren nie większych niż 1 mm, np. producent Gumeko Sp. z o.o.,
- oleju rycynowego charakteryzujący się lepkością w 20°C w przedziale 950–1100 mPas, liczbą kwasową równą 1,23 mgKOH/g, liczbą hydroksylową równą 163,9 mgKOH/g, liczbą jodową równą 85,7 g I₂/100g, Producent Brenntag Polska Sp. z o.o.

- ciekłego w temperaturze pokojowej 4,4'-diizocyjanianu difenylometanu modyfikowanego karbodiimidem (liquid-MDI), np. o nazwie handlowej Ongronat 3800, producent Borsodchem, zawierającego niezwiązane grupy izocyjanianowe w ilości 27–28% mas.

Sposób otrzymywania polimeroasfaltu modyfikowanego kompozycją gumowo-olejową, otrzymywaną metodą okresową i sieciowanego diizocyjanianem według przykładu 1 składał się z trzech etapów:

W pierwszym etapie otrzymuje się pierwszy element modyfikatora do asfaltu. Metodą okresową otrzymano 250 g kompozycji gumowo-olejowej przy użyciu mieszalnika-gniotownika żetowego Brabender o pojemności komory mieszania ok. 200 cm³. W celu otrzymania tej kompozycji przy użyciu klasycznego mieszalnika mechanicznego np. łopatego sporządzono w pierwszej kolejności mieszaninę składającą się z 225 g granulatu gumowego, co stanowiło 90% mas. mieszaniny i 25 g oleju rycynowego, co stanowiło 10% mas. mieszaniny. Proces mieszania granulatu z olejem prowadzono, aż do całkowitego zwilżenia ziaren granulatu olejem, co trwało nie dłużej niż 10 minut. Następnie tak otrzymaną mieszaninę zadozowano do komory mieszania ogrzewanego olejowo mieszalnika-gniotownika żelowego Brabender i całość mieszano przy prędkości obrotowej rotorów mieszających w zakresie od 140 do 150 obr/min i utrzymywaniu temperatury w komorze mieszania na poziomie 180 ± 5°C, czas mieszania wynosił 30 min. Uzyskana w tym etapie kompozycja gumowo-olejowa miała postać plastycznej masy i charakteryzowała się gęstością wynoszącą 1,03 g/cm³ oraz zawartością części nierozpuszczalnych w toluenie wynoszącą 70% mas.

W drugim etapie otrzymaną kompozycją gumowo-olejową w ilości 49,5 g, stanowiącą 9,9% mas. wytworzonego polimeroasfaltu wymieszano z rozgrzanym do temperatury 180°C ciekłym asfaltem użytym w ilości 445,5 g, co stanowiło 89,1% końcowej masy polimeroasfaltu. Proces mieszania asfaltu z kompozycją gumowo-olejową prowadzony był w temperaturze 180 ± 5°C przy wykorzystaniu laboratoryjnego homogenizatora, umożliwiającego mieszanie ścinające np. IKA T50 basic ULTRA-TURRAX, wyposażonego w rotor mieszający typu M1 (S 50 N - G 45 M). Czas mieszania kompozycji gumowo-olejowych z asfaltem w drugim etapie wynosił nie dłużej niż 5 minut, od momentu dodania modyfikatora do asfaltu, przy prędkości obrotowej rotora mieszającego wynoszącej 4000 obr/min.

W trzecim etapie modyfikacji asfaltu sposobem według wynalazku do mieszaniny asfaltu i kompozycji gumowo-olejowej rozgrzanej do temperatury 180 ± 5°C dodawany był trzeci składnik modyfikatora w postaci środka sieciującego (liquid MDI) czyli 4,4'-diizocyjanian difenylometanu modyfikowany karbodiimidem np. Ongronat 3800. Diizocyjanian dodawany był do asfaltu w ilości 5 g, co stanowiło 1,0% mas. otrzymanego polimeroasfaltu, po 5 minutach od momentu dodania do asfaltu kompozycji gumowo-olejowej. Dodawanie środka sieciującego do asfaltu odbywało się przy intensywnym mieszanym prowadzonym w temperaturze 180 ± 5°C przy wykorzystaniu laboratoryjnego homogenizatora umożliwiającego mieszanie ścinające np. IKA T50 basic ULTRA-TURRAX, wyposażonego w rotor mieszający typu M1 (S 50 N - G 45 M), przy prędkości obrotowej rotora mieszającego wynoszącej 4000 obr/min. Mieszanie prowadzone było przez kolejne 55 minut, dzięki temu całkowity czas modyfikacji asfaltu kompozycjami gumowo-olejowymi i diizocyjanianem nie przekraczał 60 minut. Uzyskany tym sposobem produkt asfaltowy można wykorzystać w procesie wytwarzania mieszanek mineralno-asfaltowych na nawierzchnie drogowe lub użyć do otrzymania pokryć dachowych, uszczelnień oraz materiałów izolacyjnych. Właściwości uzyskanego w przykładzie 5 polimeroasfaltu oraz wyniki badań jego stabilności składowania przedstawiono w tabeli 1.

Przykład 2

Sposób otrzymywania polimeroasfaltu według przykładu 2 przeprowadza się w ten sam sposób, w trzech etapach i przy wykorzystaniu tych samych materiałów, jak opisano w przykładzie 1 z tym, że czas mieszania oleju rycynowego z granuletem gumowym w mieszalniku-gniotowniku Brabendera wynosi 60 minut. Natomiast w drugim etapie modyfikacji asfaltu kompozycją gumowo-olejową z przykładu 1 użyto w ilości 74 g, co stanowiło 14,8% masy polimeroasfaltu. Kompozycją tą wymieszano w drugim etapie z rozgrzanym do temperatury 180 ± 5°C ciekłym asfaltem użytym w ilości 420 g, co stanowiło 84,0% masy polimeroasfaltu. Z kolei proces modyfikacji w trzecim etapie prowadzony był tak samo, jak w przykładzie 1, z tym, że do mieszaniny asfaltu i kompozycji gumowo-olejowej dodano 6,0 g 4,4'-diizocyjanianu difenylometanu modyfikowanego karbodiimidem (Ongronat 3800), co stanowiło 1,2% masy polimeroasfaltu. Proces mieszania asfaltu z kompozycją gumowo-olejową i diizocyjanianem prowadzony był w ten sam sposób, w tej samej temperaturze i czasie oraz przy wykorzystaniu tego samego urządzenia mieszającego jak w przykładzie 1. Właściwości uzyskanego w przykładzie 2 polimeroasfaltu oraz wyniki badań jego stabilności składowania przedstawiono w tabeli 1.

Przykład 3

Sposób otrzymywania polimeroasfaltu według przykładu 3 przeprowadza się w ten sam sposób, w trzech etapach i przy wykorzystaniu tych samych materiałów, jak opisano w przykładzie 1 z tym, że czas mieszania oleju rycynowego z granulatem gumowym w mieszalniku-gniotowniku Brabendera wynosił 10 minut w temperaturze $180 \pm 5^\circ\text{C}$. Natomiast w drugim etapie modyfikacji asfaltu kompozycję gumowo-olejową z przykładu 1 użyto w ilości 98,5 g, co stanowiło 19,7% mas. polimeroasfaltu. Kompozycję tą wymieszano w drugim etapie z rozgrzanym do temperatury $180 \pm 5^\circ\text{C}$ ciekłym asfaltem użytym w ilości 393,5 g, co stanowiło 78,7% mas. polimeroasfaltu. Z kolei proces modyfikacji w trzecim etapie prowadzony był tak samo, jak w przykładzie 1, z tym, że do mieszaniny asfaltu i kompozycji gumowo-olejowej dodano 8,0 g 4,4'-diizocyjanianu difenylometanu modyfikowanego karbodiimidem (Ongronat 3800), co stanowiło 1,6% mas. polimeroasfaltu. Proces mieszania asfaltu z kompozycją gumowo-olejową i diizocyjanianem prowadzony był w ten sam sposób, w tej samej temperaturze i czasie oraz przy wykorzystaniu tego samego urządzenia mieszającego jak w przykładzie 1. Właściwości uzyskanego w przykładzie 3 polimeroasfaltu oraz wyniki badań jego stabilności składowania przedstawiono w tabeli 1.

Przykład 4

Sposób otrzymywania polimeroasfaltu według przykładu 4 przeprowadza się w ten sam sposób, w trzech etapach i przy wykorzystaniu tych samych materiałów, jak opisano w przykładzie 1 z tym, że w drugim etapie modyfikacji asfaltu kompozycję gumowo-olejową z przykładu 1 użyto w ilości 97,0 g, co stanowiło 19,4% mas. polimeroasfaltu. Kompozycję tą wymieszano w drugim etapie z rozgrzanym do temperatury $180 \pm 5^\circ\text{C}$ ciekłym asfaltem użytym w ilości 388,5 g, co stanowiło 77,7% mas. polimeroasfaltu. Natomiast proces modyfikacji w trzecim etapie prowadzony był tak samo, jak w przykładzie 1, z tym, że do mieszaniny asfaltu i kompozycji gumowo-olejowej dodano 14,5 g 4,4'-diizocyjanianu difenylometanu modyfikowanego karbodiimidem (Ongronat 3800), co stanowiło 2,9% mas. polimeroasfaltu. Proces mieszania asfaltu z kompozycją gumowo-olejową i diizocyjanianem prowadzony był w ten sam sposób, w tej samej temperaturze i czasie oraz przy wykorzystaniu tego samego urządzenia mieszającego jak w przykładzie 1. Właściwości uzyskanego w przykładzie 4 polimeroasfaltu oraz wyniki badań jego stabilności składowania przedstawiono w tabeli 1.

Przykład 5

Do otrzymania polimeroasfaltu modyfikowanego kompozycjami gumowo-olejowymi i sieciawanego diizocyjanianem w przykładzie 5 wykorzystano te same materiały jak w przykładzie 1, jednak sposób ich otrzymywania w etapie drugim i trzecim był odmienny. Proces otrzymywania polimeroasfaltów według przykładu 5 składał się z trzech etapów:

W pierwszym etapie, tak jak w przykładzie 1 metodą okresową otrzymano kompozycję gumowo-olejową.

W drugim etapie do ciekłego asfaltu użytego w ilości 445,5 g, co stanowiło 89,1% końcowej masy polimeroasfaltu rozgrzanego do temperatury $180 \pm 5^\circ\text{C}$ dodano środek sieciujący (liquid-MDI) np. o nazwie handlowej Ongronat 3800 (Borsodchem) w ilości 5,0 g, co stanowiło 1,0% całkowitej masy polimeroasfaltu. Dodawanie środka sieciującego do asfaltu odbywało się przy intensywnym mieszaniu prowadzonym przy wykorzystaniu laboratoryjnego homogenizatora, umożliwiającego mieszanie ścinające np. IKA T50 basic ULTRA-TURRAX, wyposażonego w rotor mieszający typu M1 (S 50 N - G 45 M). Mieszanie asfaltu z ciekłym środkiem sieciującym (liquid-MDI) prowadzono w temperaturze $180 \pm 5^\circ\text{C}$ nie dłużej niż 5 minut, od momentu dodania środka sieciującego do asfaltu, przy prędkości obrotowej rotora mieszającego wynoszącej 4000 obr/min.

W trzecim etapie modyfikacji asfaltu według przykładu 5 do mieszaniny asfaltu i środka sieciującego (liquid-MDI) o temperaturze $180 \pm 5^\circ\text{C}$ dodawana była kompozycja gumowo-olejowa w ilości 49,5 g, co stanowiło 9,9% mas. polimeroasfaltu. Modyfikator gumowo-olejowy dodawany był do asfaltu po 5 minutach od momentu dodania do asfaltu środka sieciującego (liquid-MDI). Dodawanie kompozycji gumowo-olejowej do asfaltu odbywało się przy intensywnym mieszaniu prowadzonym w temperaturze $180 \pm 5^\circ\text{C}$ przy wykorzystaniu laboratoryjnego homogenizatora, umożliwiającego mieszanie ścinające np. IKA T50 basic ULTRA-TURRAX, wyposażonego w rotor mieszający typu M1 (S 50 N - G 45 M). Mieszanie to prowadzone było przy prędkości obrotowej rotora mieszającego wynoszącej 4000 obr/min przez kolejne 55 minut, dzięki temu całkowity czas modyfikacji asfaltu kompozycjami gumowo-olejowymi i diizocyjanianem nie przekraczał 60 minut. Właściwości uzyskanego w przykładzie 5 polimeroasfaltu oraz wyniki badań jego stabilności składowania przedstawiono w tabeli 1.

Przykład 6

Sposób otrzymywania polimeroasfaltu według przykładu 6 przeprowadza się w ten sam sposób w trzech etapach i przy wykorzystaniu tych samych materiałów jak opisano w przykładzie 5 z tym, że w drugim etapie modyfikacji do rozgrzanego do temperatury $180 \pm 5^\circ\text{C}$ ciekłego asfaltu, użytego w ilości 420 g, co stanowiło 84,0% mas. polimeroasfaltu, dodano środka sieciującego (liquid-MDI) o nazwie handlowej Ongronat 3800 (Borsodchem) w ilości 6,0 g, co stanowiło 1,2% mas. polimeroasfaltu i całość poddano procesowi homogenizacji w ten sam sposób, w tej samej temperaturze i czasie oraz przy wykorzystaniu tego samego urządzenia mieszającego jak w przykładzie 5. Natomiast proces modyfikacji w trzecim etapie prowadzony był tak samo, jak w przykładzie 5, z tym, że do mieszaniny asfaltu i środka sieciującego dodano 74,0 g kompozycji gumowo-olejowej, co stanowiło 14,8% mas. polimeroasfaltu. Właściwości uzyskanego w przykładzie 6 polimeroasfaltu oraz wyniki badań jego stabilności składowania przedstawiono w tabeli 1.

Przykład 7

Sposób otrzymywania polimeroasfaltu według przykładu 7 przeprowadza się w ten sam sposób w trzech etapach i przy wykorzystaniu tych samych materiałów jak opisano w przykładzie 5 z tym, że w drugim etapie modyfikacji do rozgrzanego do temperatury $180 \pm 5^\circ\text{C}$ ciekłego asfaltu, użytego w ilości 394,5 g, stanowiącej 78,9% końcowej masy polimeroasfaltu, dodano środka sieciującego (liquid-MDI) o nazwie handlowej Ongronat 3800 (Borsodchem) w ilości 7,0 g, co stanowiło 1,4% mas. polimeroasfaltu i całość poddano procesowi homogenizacji w ten sam sposób, w tej samej temperaturze i czasie oraz przy wykorzystaniu tego samego urządzenia mieszającego jak w przykładzie 5. Natomiast proces modyfikacji w trzecim etapie prowadzony był tak samo, jak w przykładzie 5, z tym, że do mieszaniny asfaltu i środka sieciującego dodano 98,5 g kompozycji gumowo-olejowej, co stanowiło 19,7% mas. polimeroasfaltu. Właściwości uzyskanego w przykładzie 7 polimeroasfaltu oraz wyniki badań jego stabilności składowania przedstawiono w tabeli 1.

Przykład 8

Sposób otrzymywania polimeroasfaltu według przykładu 8 przeprowadza się w ten sam sposób w trzech etapach i przy wykorzystaniu tych samych materiałów jak opisano w przykładzie 5 z tym, że w drugim etapie modyfikacji do rozgrzanego do temperatury $180 \pm 5^\circ\text{C}$ ciekłego asfaltu, użytego w ilości 388,5 g, stanowiącej 77,7% mas. końcowej masy polimeroasfaltu, dodano środka sieciującego (liquid-MDI) np. o nazwie handlowej Ongronat 3800 (Borsodchem) w ilości 14,5 g, co stanowiło 2,9% mas. polimeroasfaltu i całość poddano procesowi homogenizacji w ten sam sposób, w tej samej temperaturze i czasie oraz przy wykorzystaniu tego samego urządzenia mieszającego jak w przykładzie 5. Natomiast proces modyfikacji w trzecim etapie prowadzony był tak samo, jak w przykładzie 5, z tym, że do mieszaniny asfaltu i środka sieciującego dodano 97 g kompozycji gumowo-olejowej, co stanowiło 19,4% mas. polimeroasfaltu. Właściwości uzyskanego w przykładzie 8 polimeroasfaltu oraz wyniki badań jego stabilności składowania przedstawiono w tabeli 1.

Przykład 9

Badanie właściwości asfaltów otrzymywanych według przykładów 1–8.

Otrzymane według przykładu 1–8 polimeroasfalty poddano badaniom ich penetracji według normy PN-EN 1426, temperatury mięknięcia według normy PN-EN 1427, badaniom stabilności według normy PN-EN 13399 oraz badaniom lepkości w temperaturze 180°C , a uzyskane wyniki przedstawiono w tabeli nr 1 (dla celów porównawczych w tabeli zamieszczono również wyniki badań dla asfaltu niemodyfikowanego (asfalt 70/100), asfaltu modyfikowanego nieprzetworzonym granulatem gumowym (polimeroasfalt typu Asphalt/CR) oraz asfaltu modyfikowanego wyłącznie kompozycją gumowo-olejową bez dodatku środka sieciującego (Polimeroasfalt typu Asphalt/KG-O). Na podstawie otrzymanych danych ustalono, że uzyskane w przykładach 1–8 produkty można wykorzystać w procesie wytwarzania mieszanek mineralno-asfaltowych na nawierzchnie drogowe lub użyć do otrzymania pokryć dachowych, uszczelnień oraz materiałów izolacyjnych.

Przestawione w tabeli 1 wyniki badań polimeroasfaltów otrzymanych według przykładów 1–8 wskazują, że charakteryzują się one znacznie wyższą temperaturą mięknięcia oraz niższą penetracją w stosunku do asfaltu 70/100 niemodyfikowanego. Widoczny jest, więc istotny wpływ zastosowanych modyfikatorów na zmianę właściwości asfaltu. Użyte do otrzymania polimeroasfaltów modyfikatory spowodowały jednak podwyższenie lepkości asfaltu, w odniesieniu do asfaltu niemodyfikowanego,

ale jej wartość jest dla większości polimeroasfaltów na poziomie umożliwiającym bezproblemowe przepompowywanie i transportowanie polimeroasfaltu rurociągami. Istotny wpływ na poprawę właściwości i stabilności polimeroasfaltów ma również zastosowanie środka sieciującego w postaci ciekłego MDI. W porównaniu do asfaltów zmodyfikowanych wyłącznie kompozycją gumowo-olejową (polimeroasfalt typu Asfalt/KG-O) polimeroasfaltu otrzymane według przykładu 1–8, charakteryzują się znacznie wyższą temperaturą mięknięcia oraz znacznie niższą penetracją, co wskazuje na fakt wytworzenia w strukturze asfaltu sieci polimerowej.

Tabela 1 Charakterystyka właściwości asfaltu naftowego 70/100 (użytego do modyfikacji), asfaltu zmodyfikowanego tylko granulatem gumowym (Asfalt/CR), asfaltu zmodyfikowanym kompozycją gumowo-olejową otrzymaną metodą okresową (asfalt/K-GO) oraz polimeroasfaltów otrzymanych według przykładów 1–8.

Typ materiału	Skład [% mas.]				Lepkość w 180°C [Pa s]	Temperatura mięknięcia [°C]	Penetracja [mm]	Stabilność składowania - różnica mięknięcia [°C]	Stabilność składowania - różnica w penetracji [mm]
	Asfalt	Kompozycja gumowo-olejowa		Diizocyjanian (liquid-MDI)					
		Granulat gumowy (CR)	Olej Rycynowy						
Asfalt 70/100	100,0	0	0	0	0,01	45,7	75	0,1	0,1
Asfalt/CR	95	5	0	0	0,09	51,5	63	2,7	10,3
	90,0	10,0	0	0	0,19	52,4	58	7,8	11,7
	85,0	15,0	0	0	0,90	59,4	51	9,6	13,0
	80,0	20,0	0	0	4,43	73,7	41	6,2	16,0
Polimeroasfalt typu Asfalt/KG-O (KG-O metoda okresowa)	90,0	9,0	1,0	0	0,10	48,9	86	6,4	1
	85,0	13,5	1,5	0	0,09	48,4	102	3,7	4
	80,0	18,0	2,0	0	0,17	49,2	107	2,2	6
Polimeroasfalt z przykładu 1	89,1	8,91	0,99	1,0	0,16	52,6	67	5,0	6
Polimeroasfalt z przykładu 2	84,0	13,32	1,48	1,2	0,25	54,2	68	3,7	3
Polimeroasfalt z przykładu 3	78,7	17,73	1,97	1,6	0,56	60,0	55	1,7	6
Polimeroasfalt z przykładu 4	77,7	17,46	1,94	2,9	6,80	82,1	x	x	x
Polimeroasfalt z przykładu 5	89,1	8,91	0,99	1,0	0,15	50,4	72	4,4	6,7
Polimeroasfalt z przykładu 6	84,0	13,32	1,48	1,2	0,18	55,0	69	5,8	6,3
Polimeroasfalt z przykładu 7	78,9	17,73	1,97	1,4	0,37	61,2	59	0,6	9,1
Polimeroasfalt z przykładu 8	77,7	17,46	1,94	2,9	1,20	62,0	45	3,4	9,7

x - próbka niestabilna, brak możliwości wyznaczenia parametru stabilności składowania

Polimeroasfalty z przykładów 1–4 charakteryzują się stabilnością składowania według PN-EN 13399 (wyjątek stanowią jedynie polimeroasfalty sieciowane za pomocą 2,9% mas. ciekłego MDI), co oznacza, że materiały te po wygrzewaniu przez 72 godziny w temperaturze 180°C nie wykazują separacji fazowej, ponieważ różnica w temperaturze mięknięcia i penetracji pomiędzy górną i dolną częścią próbki po teście tubowym nie przekracza odpowiednio 5°C i 9 [0,1 mm]. Dowodzi to, że lepiszczka te mogą być przechowywane i transportowane bez obawy zmiany ich właściwości i rozdzielenia się fazy polimerowej od fazy asfaltowej.

Z kolei polimeroasfalty z przykładów 5–8 są stabilne tylko w przypadku użycia do ich otrzymania kompozycji gumowo-olejowej w ilości nie przekraczającej 9,9% mas., w przeliczeniu na całkowitą masę polimeroasfaltu. Wskazuje to na fakt, że kolejność dodawania kompozycji gumowo-olejowej i diizocyjanianu ma istotny wpływ na stabilność składowania otrzymywanych sposobem według wynalazku polimeroasfaltów.

Przykład 10

Do otrzymania polimeroasfaltu modyfikowanego kompozycjami gumowo-olejowymi uzyskiwanymi metodą ciągłą i sieciowanego diizocyjanianem w przykładzie 10 wykorzystano te same materiały jak w przykładach 1–8. Sposób jego otrzymywania składał się z trzech etapów:

W pierwszym etapie metodą ciągłą otrzymano kompozycję gumowo-olejową, przy wykorzystaniu wylączarki. W celu otrzymania tej kompozycji przy użyciu klasycznego mieszalnika mechanicznego np. łopатовego sporządzono mieszaninę składającą się z 950 g z granulatu gumowego, co stanowiło 95% mas. mieszaniny i z 50 g. oleju rycynowego, co stanowiło 5% mas. kompozycji. Proces mieszania granulatu z olejem prowadzono, aż do całkowitego zwilżenia ziaren granulatu olejem, co trwało 5 minut. Następnie tak otrzymaną mieszaninę zadozowano do leja zasypowego wylączarki jednoślindakowej np. Brabender-Duisburg, o średnicy ślimaka 20 mm i stosunku L/D równym 8, a w kolejnym kroku dokonano jej wytłoczenia z wydajnością 120 g/min, utrzymując stałą temperaturę w strefie grzejnej układu uplastyczniającego i głowicy wylączarki na poziomie 180°C. Uzyskaną w tym procesie przetworzoną kompozycję gumowo-olejową, w postaci plastycznej wylączarki po opuszczeniu głowicy wylączarki, ochłodzono do temperatury pokojowej i rozdrobniono do postaci granulatu o wielkości ziaren, co najwyżej 1 mm. Otrzymana tym sposobem kompozycja gumowo-olejowa charakteryzowała się gęstością wynoszącą 1,08 g cm³ i zawartością części nierozpuszczalnych w toluenie wynoszącą 78% mas.

W drugim etapie otrzymaną w etapie pierwszym kompozycję gumowo-olejową w ilości 25 g, co stanowiło 5,0% mas. polimeroasfaltu wymieszano z rozgrzany do temperatury 180 ± 5°C ciekłym asfaltem użytym w ilości 473,75 g, co stanowiło 94,75% mas. polimeroasfaltu. Proces mieszania asfaltu z kompozycją gumowo-olejową prowadzony był w temperaturze 180 ± 5°C przy wykorzystaniu laboratoryjnego homogenizatora, umożliwiającego mieszanie ścinające np. IKA T50 basic ULTRA-TURRAX, wyposażonego w rotor mieszający typu M1 (S 50 N - G 45 M). Czas mieszania kompozycji gumowo-olejowych z asfaltem w drugim etapie wynosił nie dłużej niż 15 minut, od momentu dodania modyfikatora do asfaltu, a prędkość obrotowa rotora mieszającego wynosiła 4000 obr/min.

W trzecim etapie modyfikacji asfaltu do mieszaniny asfaltu i kompozycji gumowo-olejowej rozgrzanej do temperatury 180 ± 5°C dodawany był środek sieciujący (liquid MDI) czyli 4,4'-diizocyjanian difenylometanu modyfikowany karbodiimidem np. Ongronat 3800). Diizocyjanian zastosowano w ilości 1,25g, co stanowiło 0,25% mas. polimeroasfaltu i dodawano go do asfaltu po 15 minutach od momentu dodania do asfaltu kompozycji gumowo-olejowej. Dodawanie środka sieciującego do asfaltu odbywało się przy intensywnym mieszaniu prowadzonym w temperaturze 180 ± 5°C przy wykorzystaniu laboratoryjnego homogenizatora umożliwiającego mieszanie ścinające np. IKA T50 basic ULTRA-TURRAX, wyposażonego w rotor mieszający typu M1 (S 50 N - G 45 M), przy prędkości obrotowej rotora mieszającego wynoszącej 4000 obr/min. Mieszanie prowadzone było przez kolejne 45 minut, dzięki temu całkowity czas modyfikacji asfaltu kompozycjami gumowo-olejowymi i diizocyjanianem nie przekraczał 60 minut. Uzyskany tym sposobem produkt asfaltowy można wykorzystać w procesie wytwarzania mieszanek mineralno-asfaltowych na nawierzchnie drogowe lub użyć do otrzymania pokryć dachowych, uszczelnień oraz materiałów izolacyjnych. Właściwości uzyskanego w przykładzie 10 polimeroasfaltu oraz wyniki badań jego stabilności składowania przedstawiono w tabeli 2.

Przykład 11

Sposób otrzymywania polimeroasfaltu według przykładu 11 przeprowadza się w ten sam sposób, w trzech etapach i przy wykorzystaniu tych samych materiałów, jak opisano w przykładzie 10 z tym, że w pierwszym etapie modyfikacji temperaturę w strefie grzejnej układu uplastyczniającego i głowicy

wyłączarki utrzymywano na poziomie 200°C. Natomiast w drugim etapie modyfikacji asfaltu kompozycję gumowo-olejową z przykładu 10 użyto w ilości 24,75 g, co stanowiło 4,95% mas. polimeroasfaltu. Kompozycję tą wymieszano w drugim etapie z rozgrzanym do temperatury 180°C ciekłym asfaltem użytym w ilości 470,25 g, co stanowiło 94,05% mas. polimeroasfaltu. Z kolei proces modyfikacji w trzecim etapie prowadzony był tak samo, jak w przykładzie 10, z tym, że do mieszaniny asfaltu i kompozycji gumowo-olejowej dodano 5,0 g 4,4'-diizocyjanianu difenylometanu modyfikowanego karbodiimidem (Ongronat 3800), co stanowiło 1,0% mas. polimeroasfaltu. Proces mieszania asfaltu z kompozycją gumowo-olejową i diizocyjanianem prowadzony był w ten sam sposób, w tej samej temperaturze i czasie oraz przy wykorzystaniu tego samego urządzenia mieszającego jak w przykładzie 10. Właściwości uzyskanego w przykładzie 11 polimeroasfaltu oraz wyniki badań jego stabilności składowania przedstawiono w tabeli 2.

P r z y k ł a d 12

Sposób otrzymywania polimeroasfaltu według przykładu 12 przeprowadza się w ten sam sposób, w trzech etapach i przy wykorzystaniu tych samych materiałów, jak opisano w przykładzie 10 z tym, że w drugim etapie modyfikacji asfaltu kompozycję gumowo-olejową z przykładu 10 wytworzono przy użyciu wyłączarki w temperaturze 160°C i użyto w ilości 50,0 g, co stanowiło 10,0% mas. polimeroasfaltu. Kompozycję tą wymieszano w drugim etapie z rozgrzanym do temperatury 180°C ciekłym asfaltem użytym w ilości 448,75 g, co stanowiło 89,75% mas. polimeroasfaltu. Natomiast proces modyfikacji w trzecim etapie prowadzony był tak samo, jak w przykładzie 10, z tym, że do mieszaniny asfaltu i kompozycji gumowo-olejowej dodano 1,25 g 4,4'-diizocyjanianu difenylometanu modyfikowanego karbodiimidem (Ongronat 3800), co stanowiło 0,25% mas. polimeroasfaltu. Proces mieszania asfaltu z kompozycją gumowo-olejową i diizocyjanianem prowadzony był w ten sam sposób, w tej samej temperaturze i czasie oraz przy wykorzystaniu tego samego urządzenia mieszającego jak w przykładzie 10. Właściwości uzyskanego w przykładzie 12 polimeroasfaltu oraz wyniki badań jego stabilności składowania przedstawiono w tabeli 2.

P r z y k ł a d 13

Sposób otrzymywania polimeroasfaltu według przykładu 13 przeprowadza się w ten sam sposób, w trzech etapach i przy wykorzystaniu tych samych materiałów, jak opisano w przykładzie 10 z tym, że w drugim etapie modyfikacji asfaltu kompozycję gumowo-olejową z przykładu 10 użyto w ilości 49,5 g, co stanowiło 9,9% mas. polimeroasfaltu. Kompozycję tą wymieszano w drugim etapie z rozgrzanym do temperatury 180°C ciekłym asfaltem użytym w ilości 445,5 g, co stanowiło 89,10% mas. polimeroasfaltu. Natomiast proces modyfikacji w trzecim etapie prowadzony był tak samo, jak w przykładzie 10, z tym, że do mieszaniny asfaltu i kompozycji gumowo-olejowej dodano 5,0 g 4,4'-diizocyjanianu difenylometanu modyfikowanego karbodiimidem (Ongronat 3800), co stanowiło 1,0% mas. polimeroasfaltu. Proces mieszania asfaltu z kompozycją gumowo-olejową i diizocyjanianem prowadzony był w ten sam sposób, w tej samej temperaturze i czasie oraz przy wykorzystaniu tego samego urządzenia mieszającego jak w przykładzie 10. Właściwości uzyskanego w przykładzie 13 polimeroasfaltu oraz wyniki badań jego stabilności składowania przedstawiono w tabeli 2.

P r z y k ł a d 14

Badanie właściwości polimeroasfaltów otrzymywanych według przykładów 10–13.

Otrzymane według przykładów 10–13 polimeroasfalty poddano badaniom ich penetracji według normy PN-EN 1426, temperatury mięknięcia według normy PN-EN 1427, badaniom stabilności według normy PN-EN 13399 oraz badaniom lepkości w temperaturze 180°C, a uzyskane wyniki przedstawiono w tabeli nr 2 (dla celów porównawczych w tabeli zamieszczono również wyniki badań dla asfaltu niemodyfikowanego (asfalt 70/100), asfaltu modyfikowanego nieprzetworzonym granulatem gumowym (polimeroasfalt typu Asphalt/CR) oraz asfaltu modyfikowanego wyłącznie kompozycją gumowo-olejową otrzymaną metodą ciągłą bez dodatku środka sieciującego (Polimeroasfalt typu Asphalt/KG-O). Na podstawie otrzymanych danych ustalono, że uzyskane sposobem otrzymywania z przykładów 10–13 polimeroasfalty charakteryzują się poprawioną stabilnością względem polimeroasfaltów modyfikowanych nieprzetworzonym granulatem gumowym oraz kompozycjami gumowo-olejowymi otrzymywanymi metodą ciągłą i właściwościami fizyko-mechanicznymi oraz reologicznymi wskazującymi na możliwość wykorzystania ich w procesie wytwarzania mieszanek mineralno-asfaltowych na nawierzchnie drogowe lub użycie do otrzymania pokryć dachowych, uszczelnień oraz materiałów izolacyjnych.

Tabela 2 Charakterystyka właściwości asfaltu naftowego 70/100 (użytego do modyfikacji), asfaltu zmodyfikowanego tylko granulatem gumowym, asfaltu zmodyfikowanego kompozycją gumowo-olejową otrzymaną metodą ciągłą oraz polimeroasfaltów otrzymanych według przykładów 10–13.

Typ materiału	Skład [% mas.]				Lepkość w 180°C [Pa·s]	Temperatura mięknienia [°C]	Penetracja [mm]	Stabilność składowania - różnica mięknięcia [°C]	Stabilność składowania - różnica w penetracji [mm]
	Asfalt	Kompozycja gumowo- olejowa		Diizocyjanian (liquid-MDI)					
		Granulat gumowy (CR)	Olej Rycynowy						
Asfalt 70/100	100,0	0	0	0	0,01	45,7	75	0,1	0,1
Asfalt/CR	95,0	5,0	0	0	0,09	48,3	63	0,6	20,0
	90,0	10,0	0	0	0,21	53,8	54	10,3	25,7
	85,0	15,0	0	0	1,80	60,2	47	13,1	20,3
	80,0	20,0	0	0	4,43	73,7	41	6,2	16
Polimeroasfalt typu Asfalt/KG-O (KG-O metoda ciągła)	95,00	4,75	0,25	0,00	0,08	48,6	62	3,2	9
	90,00	9,50	0,50	0,00	0,40	52,1	62	10,1	10
	85,00	14,25	0,75	0,00	1,00	53,2	61	11,0	4
	80,00	19,00	1,00	0,00	2,50	61,2	53	10,7	1
Polimeroasfalt z przykładu 10	94,75	4,75	0,25	0,25	0,08	49,5	69	3,3	9
Polimeroasfalt z przykładu 11	94,05	4,70	0,25	1,00	1,90	63,8	55	0,1	2
Polimeroasfalt z przykładu 12	89,75	9,50	0,50	0,25	0,40	52,1	67	8,4	7
Polimeroasfalt z przykładu 13	89,10	9,405	0,495	1,00	1,20	57,3	49	8,8	3

Przykład 15

Do otrzymania polimeroasfaltu według przykładu 15, modyfikowanego kompozycją gumowo-olejową uzyskiwaną metodą ciągłą i sieciowanych prepolimerem uretanowym wykorzystano:

- asfalt 70/100, którego penetracja w 25°C zawiera się w przedziale 70–100 [0,1 mm], producent np. LOTOS Asfalt Sp. z o.o.,
- granulat gumowy, uzyskiwany w procesie rozdrabniania poużytkowych opon samochodowych, o wielkości ziaren poniżej 1 mm, producent Orzeł Sp. z o.o.,
- olej rycynowy charakteryzujący się lepkością w 20°C w przedziale 950–1100 mPas, liczbą kwasową równą 1,23 mgKOH/g, liczbą hydroksylową równą 163,9 mgKOH/g, liczbą jodową równą 85,7 g I₂/100 g, producent np. Brenntag Polska Sp. z o.o.
- ciekły w temperaturze pokojowej 4,4'-diizocyjanian difenylometanu modyfikowany karbodiimidem (liquid-MDI), np. o nazwie handlowej Ongronat 3800, producent Borsodchem, zawierający niezwiązane grupy izocyjanianowe w ilości 27–28% mas, który wykazuje stabilność termiczną w temperaturze modyfikacji asfaltu (180°C).
- prepolimer uretanowy (PRE) o zawartości niezwiązanych grup izocyjanianowych (NCO) wynoszącej 10% mas., zsyntezowany przy użyciu 4,4'-diizocyjanianu difenylometanu (Ongronat 3800,

producent Borsodchem) oraz α,ω -dihydroksy[oligo(oksyterametyleny)] np. PolyTHF2000 Polyether, producent BASF) o masie cząsteczkowej 2000 Da.

Sposób otrzymywania polimeroasfaltu według przykładu 15 składał się z trzech etapów:

W pierwszym etapie, tak jak w przykładzie 10 metodą ciągłą otrzymano kompozycję gumowo-olejową.

W drugim etapie otrzymaną w etapie pierwszym kompozycję gumowo-olejową w ilości 49,75 g, co stanowiło 9,95% końcowej masy polimeroasfaltu wymieszano z rozgrzanym do temperatury 180°C ciekłym asfaltem użytym w ilości 447,75 g, co stanowiło 89,55% mas. polimeroasfaltu. Proces mieszania asfaltu z kompozycją gumowo-olejową prowadzony był w temperaturze $180 \pm 5^\circ\text{C}$ przy wykorzystaniu laboratoryjnego homogenizatora umożliwiającego mieszanie ścinające np. IKA T50 basic ULTRA-TURRAX, wyposażonego w rotor mieszający typu M1 (S 50 N - G 45 M). Czas mieszania kompozycji gumowo-olejowych z asfaltem w drugim etapie wynosił nie dłużej niż 15 minut, od momentu dodania modyfikatora do asfaltu, przy prędkości obrotowej rotora mieszającego wynoszącej 4000 obr/min.

W trzecim etapie modyfikacji asfaltu do mieszanki asfaltu i kompozycji gumowo-olejowej rozgrzanej do temperatury $180 \pm 5^\circ\text{C}$ dodawany był środek sieciujący w postaci prepolimeru metanowego. Prepolimer zastosowano w ilości 2,5 g, co stanowiło 0,5% mas. polimeroasfaltu i dodawano go do asfaltu po 15 minutach od momentu dodania do asfaltu kompozycji gumowo-olejowej. Dodawanie środka sieciującego do asfaltu odbywało się przy intensywnym mieszaniu prowadzonym w temperaturze $180 \pm 5^\circ\text{C}$ przy wykorzystaniu laboratoryjnego homogenizatora, umożliwiającego mieszanie ścinające np. IKA T50 basic ULTRA-TURRAX, wyposażonego w rotor mieszający typu M1 (S 50 N - G 45 M), przy prędkości obrotowej rotora mieszającego wynoszącej 4000 obr/min. Mieszanie prowadzone było przez kolejne 45 minut, dzięki temu całkowity czas modyfikacji asfaltu kompozycjami gumowo-olejowymi i prepolimerem nie przekraczał 60 minut. Uzyskany tym sposobem produkt asfaltowy można wykorzystać w procesie wytwarzania mieszanek mineralno-asfaltowych na nawierzchnie drogowe lub użyć do otrzymania pokryć dachowych, uszczelnień oraz materiałów izolacyjnych. Właściwości uzyskanego w przykładzie 15 polimeroasfaltu oraz wyniki badań jego stabilności składowania przedstawiono w tabeli 3.

Przykład 16

Sposób otrzymywania polimeroasfaltu według przykładu 16 przeprowadza się w ten sam sposób, w trzech etapach i przy wykorzystaniu tych samych materiałów, jak opisano w przykładzie 15 z tym, że w drugim etapie modyfikacji asfaltu kompozycję gumowo-olejową z przykładu 15 użyto w ilości 49,5 g, co stanowiło 9,9% mas. polimeroasfaltu. Kompozycję tą wymieszano w drugim etapie z rozgrzanym do temperatury 180°C ciekłym asfaltem użytym w ilości 445,5 g, co stanowiło 89,1% mas. polimeroasfaltu. Natomiast proces modyfikacji w trzecim etapie prowadzony był tak samo, jak w przykładzie 15, z tym, że do mieszanki asfaltu i kompozycji gumowo-olejowej dodano 5,0 g prepolimeru uretanowego, co stanowiło 1,0% mas. polimeroasfaltu. Proces mieszania asfaltu z kompozycją gumowo-olejową i prepolimerem prowadzony był w ten sam sposób, w tej samej temperaturze i czasie oraz przy wykorzystaniu tego samego urządzenia mieszającego jak w przykładzie 15. Właściwości uzyskanego w przykładzie 16 polimeroasfaltu oraz wyniki badań jego stabilności składowania przedstawiono w tabeli 3.

Przykład 17

Sposób otrzymywania polimeroasfaltu według przykładu 17 przeprowadza się w ten sam sposób, w trzech etapach i przy wykorzystaniu tych samych materiałów, jak opisano w przykładzie 15 z tym, że w drugim etapie modyfikacji asfaltu kompozycję gumowo-olejową z przykładu 15 użyto w ilości 49,0 g, co stanowiło 9,80% mas. polimeroasfaltu. Kompozycję tą wymieszano w drugim etapie z rozgrzanym do temperatury $180 \pm 5^\circ\text{C}$ ciekłym asfaltem użytym w ilości 441,0 g, co stanowiło 88,2% mas. polimeroasfaltu. Natomiast proces modyfikacji w trzecim etapie prowadzony był tak samo, jak w przykładzie 15, z tym że do mieszanki asfaltu i kompozycji gumowo-olejowej dodano 10,0 g prepolimeru uretanowego, co stanowiło 2,0% mas. polimeroasfaltu. Proces mieszania asfaltu z kompozycją gumowo-olejową i prepolimerem prowadzony był w ten sam sposób, w tej samej temperaturze i czasie oraz przy wykorzystaniu tego samego urządzenia mieszającego jak w przykładzie 15. Właściwości uzyskanego w przykładzie 17 polimeroasfaltu oraz wyniki badań jego stabilności składowania przedstawiono w tabeli 3.

Przykład 18

Badanie właściwości polimeroasfaltów otrzymywanych według przykładów 15–17.

Otrzymane według przykładów 15–17 polimeroasfalty poddano badaniom ich penetracji według normy PN-EN 1426, temperatury mięknięcia według normy PN-EN 1427, badaniom stabilności według normy PN-EN 13399 oraz badaniom lepkości w temperaturze 180°C, a uzyskane wyniki przedstawiono w tabeli nr 3. Na podstawie otrzymanych danych ustalono, że uzyskany w przykładach 15–17 produkty można wykorzystać w procesie wytwarzania mieszanek mineralno-asfaltowych na nawierzchnie drogowe lub użyć do otrzymania pokryć dachowych, uszczelnień oraz materiałów izolacyjnych.

Tabela 3 Charakterystyka właściwości polimeroasfaltów otrzymanych według przykładów 15–17.

Typ materiału	Skład [% mas.]				Lepkość w 180°C [Pas]	Temperatura mięknięcia [°C]	Penetracja [0,1 mm]	Stabilność składowania - różnica mięknięcia [°C]	Stabilność składowania - różnica w penetracji [0,1 mm]
	Asfalt	Kompozycja gumowo-olejowa		Prepolimer uretanowy					
		Granulat gumowy (CR)	Olej Rycynowy						
Polimeroasfalt z przykładu 15	89,55	9,45	0,50	0,50	0,16	51,2	67	9,3	3
Polimeroasfalt z przykładu 16	89,10	9,405	0,495	1,00	0,90	53,7	65	9,2	1
Polimeroasfalt z przykładu 17	88,20	9,31	0,49	2,00	1,70	57,4	61	3,2	1

Na podstawie danych z tabeli 3 można stwierdzić, że polimeroasfalty uzyskane sposobem otrzymywania z przykładów 15–17 charakteryzuje się poprawioną stabilnością względem polimeroasfaltów modyfikowanych nieprzetworzonym granulatem gumowym (tabela 1) oraz kompozycjami gumowo-olejowymi otrzymywanymi metodą ciągłą (tabela 2) i właściwościami fizyko-mechanicznymi oraz reologicznymi wskazującymi na możliwość wykorzystania ich w procesie wytwarzania mieszanek mineralno-asfaltowych na nawierzchnie drogowe lub użyć do otrzymania pokryć dachowych, uszczelnień oraz materiałów izolacyjnych.

Przykład 19

Do otrzymania polimeroasfaltu modyfikowanego kompozycją gumowo-olejową uzyskaną metodą okresową statyczną i sieciowanego diizocyjanianem w przykładzie 19 wykorzystano te same materiały jak w przykładach 1–8. Sposób otrzymywania tego polimeroasfaltu składał się z trzech etapów:

W pierwszym etapie metodą okresową statyczną otrzymano kompozycję gumowo-olejową. W tym celu, przy użyciu klasycznego łopatego mieszalnika mechanicznego w pojemnikach stalowych o pojemności 2 dm³ sporządzono mieszaninę złożoną z granulatu gumowego użytego w ilości 950,0 g, co stanowiło 95% mas. mieszaniny oraz z oleju rycynowego zastosowanego w ilości 50 g, co stanowiło 5% mas. mieszaniny. Proces mieszania granulatu z olejem prowadzono, aż do całkowitego zwilżenia ziaren granulatu olejem, co trwało ok. 5 minut. Następnie tak przygotowane mieszaniny wygrzewano w temperaturze 180°C przez okres 60 minut, przy zastosowaniu mieszania przez okres ok. 1 minuty w odstępach 10 minutowych. Mieszanie prowadzono za pomocą mieszalnika łopatego, przy prędkości obrotowej mieszadła 20–100 obr/min. Otrzymana tym sposobem kompozycja gumowo-olejowa miała postać zmieszanej olejem granulatu.

W drugim etapie otrzymaną kompozycję gumowo-olejową w ilości 74,5 g, stanowiącą 14,9% mas. polimeroasfaltu wymieszano z rozgrzanym do temperatury $180 \pm 5^\circ\text{C}$ ciekłym asfaltem użytym w ilości 423,5 g, co stanowiło 84,7% mas. końcowej masy polimeroasfaltu. Proces mieszania asfaltu z kompozycją gumowo-olejową prowadzony był w temperaturze $180 \pm 5^\circ\text{C}$ przy wykorzystaniu laboratoryjnego homogenizatora, umożliwiającego mieszanie ścinające np. IKA T50 basic ULTRA-TURRAX, wyposażonego w rotor mieszający typu M1 (S 50 N - G 45 M). Czas mieszania kompozycji gumowo-olejowych z asfaltem w drugim etapie wynosił nie dłużej niż 15 minut, od momentu dodania modyfikatora do asfaltu, przy prędkości obrotowej rotora mieszającego wynoszącej 4000 obr/min.

W trzecim etapie modyfikacji asfaltu według przykładu 16 do mieszaniny asfaltu i kompozycji gumowo-olejowej rozgrzanej do temperatury $180 \pm 5^\circ\text{C}$ dodawany był środek sieciujący (liquid MDI) czyli 4,4'-diizocyjanian difenylometanu modyfikowany karbodiimidem (Ongronat 3800). Diizocyjanian dodawany był do asfaltu w ilości 2,0 g, co stanowiło 0,4% mas. polimeroasfaltu, po 15 minutach od momentu dodania do asfaltu kompozycji gumowo-olejowej. Dodawanie środka sieciującego do asfaltu odbywało się przy intensywnym mieszanym prowadzonym w temperaturze $180 \pm 5^\circ\text{C}$ przy wykorzystaniu laboratoryjnego homogenizatora umożliwiającego mieszanie ścinające np. IKA T50 basic ULTRA-TURRAX, wyposażonego w rotor mieszający typu M1 (S 50 N - G 45 M) przy prędkości obrotowej rotora mieszającego wynoszącej 4000 obr/min. Mieszanie prowadzone było przez kolejne 45 minut, dzięki temu całkowity czas modyfikacji asfaltu kompozycjami gumowo-olejowymi i diizocyjanianem nie przekraczał 60 minut. Uzyskany tym sposobem produkt asfaltowy można wykorzystać w procesie wytwarzania mieszanek mineralno-asfaltowych na nawierzchnie drogowe lub użyć do otrzymania pokryć dachowych, uszczelnień oraz materiałów izolacyjnych. Właściwości uzyskanego w przykładzie 19 polimeroasfaltu oraz wyniki badań jego stabilności składowania przedstawiono w tabeli 4.

P r z y k ł a d 20

Sposób otrzymywania polimeroasfaltu według przykładu 20 przeprowadza się w ten sam sposób, w trzech etapach i przy wykorzystaniu tych samych materiałów, jak opisano w przykładzie 19 z tym, że w drugim etapie modyfikacji asfaltu kompozycję gumowo-olejową z przykładu 19 użyto w ilości 74,0 g, co stanowiło 14,8% mas. polimeroasfaltu. Kompozycję tą wymieszano w drugim etapie z rozgrzanym do temperatury 180°C ciekłym asfaltem użytym w ilości 420,5 g, co stanowiło 84,1% mas. polimeroasfaltu. Natomiast proces modyfikacji w trzecim etapie prowadzony był tak samo, jak w przykładzie 19, z tym, że do mieszaniny asfaltu i kompozycji gumowo-olejowej dodano 5,5 g 4,4'-diizocyjanianu difenylometanu modyfikowanego karbodiimidem (Ongronat 3800), co stanowiło 1,1% mas. polimeroasfaltu. Proces mieszania asfaltu z kompozycją gumowo-olejową i diizocyjanianem prowadzony był w ten sam sposób, w tej samej temperaturze i czasie oraz przy wykorzystaniu tego samego urządzenia mieszającego jak w przykładzie 16. Właściwości uzyskanego w przykładzie 20 polimeroasfaltu oraz wyniki badań jego stabilności składowania przedstawiono w tabeli 4.

P r z y k ł a d 21

Sposób otrzymywania polimeroasfaltu według przykładu 21 przeprowadza się w ten sam sposób, w trzech etapach i przy wykorzystaniu tych samych materiałów, jak opisano w przykładzie 19 z tym, że w pierwszym etapie modyfikacji kompozycję gumowo-olejową sporządzono z mieszaniny złożonej z 100 g oleju rycynowego i 900 g granulatu gumowego, co stanowiło odpowiednio 10% mas. i 90% mas. kompozycji. Z kolei w drugim etapie modyfikacji asfaltu kompozycję gumowo-olejową użyto w ilości 74,5 g, co stanowiło 14,9% mas. polimeroasfaltu. Kompozycję tę wymieszano w drugim etapie z rozgrzanym do temperatury $180 \pm 5^\circ\text{C}$ ciekłym asfaltem użytym w ilości 422,0 g, co stanowiło 84,4% mas. polimeroasfaltu. Natomiast proces modyfikacji w trzecim etapie prowadzony był tak samo, jak w przykładzie 19, z tym, że do mieszaniny asfaltu i kompozycji gumowo-olejowej dodano 3,5 g 4,4'-diizocyjanianu difenylometanu modyfikowanego karbodiimidem (Ongronat 3800), co stanowiło 0,7% mas. polimeroasfaltu. Proces przygotowania kompozycji gumowo-olejowej, mieszania asfaltu z kompozycją gumowo-olejową i diizocyjanianem prowadzony był w ten sam sposób, w tej samej temperaturze i czasie oraz przy wykorzystaniu tego samych urządzeń mieszających jak w przykładzie 19. Właściwości uzyskanego w przykładzie 21 polimeroasfaltu oraz wyniki badań jego stabilności składowania przedstawiono w tabeli 4.

Przykład 22

Sposób otrzymywania polimeroasfaltu według przykładu 22 przeprowadza się w ten sam sposób, w trzech etapach i przy wykorzystaniu tych samych materiałów, jak opisano w przykładzie 19 z tym, że w drugim etapie modyfikacji asfaltu kompozycję gumowo-olejową z przykładu 19 użyto w ilości 74,0 g, co stanowiło 14,8% mas. polimeroasfaltu. Kompozycję tą wymieszano w drugim etapie z rozgrzanym do temperatury $180 \pm 5^\circ\text{C}$ ciekłym asfaltem użytym w ilości 419,5 g, co stanowiło 83,9% mas. polimeroasfaltu. Natomiast proces modyfikacji w trzecim etapie prowadzony był tak samo, jak w przykładzie 19, z tym, że do mieszaniny asfaltu i kompozycji gumowo-olejowej dodano 6,5 g 4,4'-diizocyjanianu difenylometanu modyfikowanego karbodiimidem (Ongronat 3800), co stanowiło 1,3% mas. polimeroasfaltu. Proces mieszania asfaltu z kompozycją gumowo-olejową i diizocyjanianem prowadzony był w ten sam sposób, w tej samej temperaturze i czasie oraz przy wykorzystaniu tego samego urządzenia mieszającego jak w przykładzie 19. Właściwości uzyskanego w przykładzie 22 polimeroasfaltu oraz wyniki badań jego stabilności składowania przedstawiono w tabeli 4.

Przykład 23

Sposób otrzymywania polimeroasfaltu według przykładu 23 przeprowadza się w ten sam sposób, w trzech etapach i przy wykorzystaniu tych samych materiałów, jak opisano w przykładzie 19 z tym, że w pierwszym etapie modyfikacji kompozycję gumowo-olejową sporządzono z mieszaniny złożonej z 150 g oleju rycynowego i 850 g granulatu gumowego, co stanowiło odpowiednio 15% mas. i 85% mas. kompozycji. Z kolei w drugim etapie modyfikacji asfaltu kompozycję gumowo-olejową użyto w ilości 74,0 g, co stanowiło 14,8% mas. polimeroasfaltu. Kompozycję tą wymieszano w drugim etapie z rozgrzanym do temperatury $180 \pm 5^\circ\text{C}$ ciekłym asfaltem użytym w ilości 421,0 g, co stanowiło 84,2% mas. polimeroasfaltu. Natomiast proces modyfikacji w trzecim etapie prowadzony był tak samo, jak w przykładzie 19, z tym, że do mieszaniny asfaltu i kompozycji gumowo-olejowej dodano 5,0 g 4,4'-diizocyjanianu difenylometanu modyfikowanego karbodiimidem (Ongronat 3800), co stanowiło 1,0% mas. polimeroasfaltu. Proces przygotowania kompozycji gumowo-olejowej, mieszania asfaltu z kompozycją gumowo-olejową i diizocyjanianem prowadzony był w ten sam sposób, w tej samej temperaturze i czasie oraz przy wykorzystaniu tego samych urządzeń mieszających jak w przykładzie 16. Właściwości uzyskanego w przykładzie 20 polimeroasfaltu oraz wyniki badań jego stabilności składowania przedstawiono w tabeli 4.

Przykład 24

Sposób otrzymywania polimeroasfaltu według przykładu 24 przeprowadza się w ten sam sposób, w trzech etapach i przy wykorzystaniu tych samych materiałów, jak opisano w przykładzie 19 z tym, że w pierwszym etapie modyfikacji kompozycję gumowo-olejową sporządzono z mieszaniny złożonej z 200 g oleju rycynowego i 800 g granulatu gumowego, co stanowiło odpowiednio 20% mas. i 80% mas. kompozycji. Z kolei w drugim etapie modyfikacji asfaltu kompozycję gumowo-olejową użyto w ilości 74 g, co stanowiło 14,8% mas. polimeroasfaltu. Kompozycję tą wymieszano w drugim etapie z rozgrzanym do temperatury $180 \pm 5^\circ\text{C}$ ciekłym asfaltem użytym w ilości 419,5 g, co stanowiło 83,9% mas. polimeroasfaltu. Natomiast proces modyfikacji w trzecim etapie prowadzony był tak samo, jak w przykładzie 19, z tym, że do mieszaniny asfaltu i kompozycji gumowo-olejowej dodano 5,0 g 4,4'-diizocyjanianu difenylometanu modyfikowanego karbodiimidem (Ongronat 3800), co stanowiło 1,3% mas. polimeroasfaltu. Proces przygotowania kompozycji gumowo-olejowej, mieszania asfaltu z kompozycją gumowo-olejową i diizocyjanianem prowadzony był w ten sam sposób, w tej samej temperaturze i czasie oraz przy wykorzystaniu tego samych urządzeń mieszających jak w przykładzie 19. Właściwości uzyskanego w przykładzie 24 polimeroasfaltu oraz wyniki badań jego stabilności składowania przedstawiono w tabeli 4.

Przykład 25

Badanie właściwości polimeroasfaltów otrzymanych według przykładów 19–24.

Otrzymane według przykładów 19–24 polimeroasfalty poddano badaniom ich penetracji według normy PN-EN 1426, temperatury mięknięcia według normy PN-EN 1427, badaniom stabilności według normy PN-EN 13399 oraz badaniom lepkości w temperaturze 180°C , a uzyskane wyniki przedstawiono w tabeli nr 4. Na podstawie otrzymanych danych ustalono, że uzyskany w przykładach 19–24 produkty można wykorzystać w procesie wytwarzania mieszanek mineralno-asfaltowych na nawierzchnie drogowe lub użyć do otrzymania pokryć dachowych, uszczelnień oraz materiałów izolacyjnych.

Tabela 4 Charakterystyka właściwości asfaltu naftowego 70/100 (użytego do modyfikacji), asfaltu zmodyfikowanego tylko granulatem gumowym (Asfalt/CR), asfaltu zmodyfikowanym kompozycją gumowo-olejową otrzymaną metodą okresową statyczną (asfalt/K-GO) oraz polimeroasfaltów otrzymanych według przykładów 16–21

Typ materiału	Skład [% mas.]				Lepkość w 180°C [Pas]	Temperatura mięknięcia [°C]	Penetracja [0,1 mm]	Stabilność składowania - różnica mięknięcia [°C]	Stabilność składowania - różnica w penetracji [0,1 mm]
	Asfalt	Kompozycja gumowo-olejowa		Diizocyjanian (liquid-MDI)					
		Granulat gumowy (CR)	Olej Rycynowy						
Asfalt 70/100	100,0	0	0	0	0,01	45,7	75	0,1	0,1
Asfalt/CR	95,0	5,0	0	0	0,09	51,5	63	2,7	10,3
	90,0	10,0	0	0	0,19	52,4	58	7,8	11,7
	85,0	15,0	0	0	0,90	59,4	51	9,6	13,0
	80,0	20,0	0	0	4,43	73,7	41	6,2	16,0
Polimeroasfalt typu Asfalt/KG-O-metoda statyczna	85,0	15,00	0,00	0	0,80	62,2	47	12,4	2,7
	85,0	14,25	0,75	0	0,50	58,7	52	9,5	3,7
	85,0	13,50	1,50	0	0,40	54,4	61	7,7	3,0
	85,0	12,75	2,25	0	0,23	53,3	68	9,5	4,7
	85,0	12,00	3,00	0	0,21	49,9	90	6,8	5,0
Polimeroasfalt z przykładu 19	84,7	14,155	0,745	0,4	0,10	59,0	55	7,3	4
Polimeroasfalt z przykładu 20	84,1	14,060	0,740	1,1	0,42	62,2	43	1,4	2
Polimeroasfalt z przykładu 21	84,4	13,410	1,490	0,7	0,56	61,4	56	4,7	1
Polimeroasfalt z przykładu 22	83,9	13,320	1,480	1,3	0,89	66,2	47	3,6	2
Polimeroasfalt z przykładu 23	84,2	12,580	2,220	1,0	0,84	63,5	55	1,7	5
Polimeroasfalt z przykładu 24	83,9	11,840	2,960	1,3	1,90	65,1	54	1,4	5

Polimeroasfalty uzyskane sposobem otrzymywania z przykładów 19–24 charakteryzują się lepkością w zakresie 0,1 – 1,9 Pas, w temperaturze 180°C, stabilnością względem polimeroasfaltów modyfikowanych nieprzetworzonym granulatem gumowym (Asfalt CR) oraz względem polimeroasfaltów modyfikowanych wyłącznie kompozycjami gumowo-olejowymi otrzymywanymi metodą statyczną (Asfalt KGO-metoda statyczna) i właściwościami fizyko-mechanicznymi oraz reologicznymi wskazującymi na możliwość wykorzystania ich w procesie wytwarzania mieszanek mineralno-asfaltowych na nawierzchnie drogowe lub użycia ich do otrzymania pokryć dachowych, uszczelnień oraz materiałów izolacyjnych.

Zastrzeżenia patentowe

1. Polimeroasfalt modyfikowany na drodze fizycznej i chemicznej, **znamienny tym**, że wytworzony jest z asfaltu i kompozycji gumowo-olejowej wytworzonej w tym celu z rozdrobnionych odpadów gumowych zmieszanych z olejem rycynowym, oraz jest wytworzony ponadto ze związku sieciującego posiadającego w swojej strukturze reaktywne grupy izocyjanianowe NCO, przy czym

- wytworzony jest w wyniku zmieszania rozdrobnionych odpadów gumowych z olejem rycynowym, przy czym zawartość rozdrobnionych odpadów gumowych w kompozycji w przeliczeniu na jej masę wynosi od 80% mas. do 95% mas., natomiast oleju rycynowego od 5% mas. do 20% mas., a następnie polimeroasfalt otrzymywany jest w wyniku reakcji asfaltu w ilości w przeliczeniu na masę polimeroasfaltu od 77% mas. do 95% mas. z od 4% mas. do 20% mas. kompozycji gumowo-olejowej, a uzyskaną mieszaninę miesza się z od 0,25% mas. do 3% mas. środka sieciującego w postaci związku zawierającego niezwiązane grupy izocyjanianowe (NCO) w postaci 4,4'-diizocyjanianu difenylometanu modyfikowanego karbodiimidem lub w postaci prepolimeru uretanowego o zawartości niezwiązanych grup izocyjanianowych (NCO) równej lub większej 10% mas.
2. Polimeroasfalt według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zawiera rozdrobnione odpady gumowe, uzyskiwane z recyklingu poużytkowych opon samochodowych.
 3. Polimeroasfalt według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zawiera rozdrobnione odpady gumowe, w postaci granulatu gumowego o rozmiarach ziaren nie większych niż 1 mm.
 4. Sposób otrzymywania polimeroasfaltu modyfikowanego odpadami gumowymi polegający na zmieszaniu asfaltu z modyfikatorem asfaltu w podwyższonej temperaturze, **znamienny tym**, że sposób przeprowadza się w trzech etapach:
 - otrzymuje się modyfikator asfaltu w postaci kompozycji gumowo-olejowej w ten sposób, że miesza się olej rycynowy z rozdrobnionymi odpadami gumowymi o wielkości ziaren nie większych niż 1 mm, przy czym ilość odpadu gumowego w mieszaninie wynosi od 80% mas. do 95% mas., natomiast oleju rycynowego w mieszaninie od 5% mas. do 20% mas,
 - uzyskaną kompozycję gumowo-olejową w ilości od 4% mas. do 20% mas. w przeliczeniu na masę polimeroasfaltu, miesza się przy zastosowaniu znanych urządzeń mieszających z asfaltem użytym w ilości od 77% mas. do 95% mas. w przeliczeniu na masę polimeroasfaltu, w temperaturze 175–185°C,
 - w ostatnim etapie otrzymaną mieszaninę asfaltu i modyfikatora gumowo-olejowego w ilości od 97% mas. do 99,75% mas. w przeliczeniu na masę polimeroasfaltu miesza się przy zastosowaniu znanych urządzeń mieszających ze środkiem sieciującym zawierającym w swojej strukturze niezwiązane grupy izocyjanianowe w postaci 4,4'-diizocyjanianu difenylometanu modyfikowanego karbodiimidem użytym w ilości od 0,25% mas. do 3% mas. w przeliczeniu na masę polimeroasfaltu, lub w postaci prepolimeru uretanowego w ilości od 0,25% mas. do 3% mas. w przeliczeniu na masę polimeroasfaltu o zawartości niezwiązanych grup izocyjanianowych (NCO) równej lub większej 10% mas.
 5. Sposób według zastrz. 4, **znamienny tym**, że uzyskaną mieszaninę gumowo-olejową poddaje się przemianie termicznej lub termomechanicznej w temperaturze 160–200°C, otrzymując kompozycję gumowo-olejową w postaci uplastycznionej masy, którą korzystnie chłodzi się, uzyskując gotowy modyfikator do asfaltu.
 6. Sposób według zastrz. 4, **znamienny tym**, że mieszaninę gumowo-olejową poddaje się przetworzeniu metodą okresową, korzystnie przy wykorzystaniu ogrzewanego olejowo mieszalnika-gniotownika zetowego, przy prędkości obrotowej rotorów mieszających w zakresie od 140–150 obr/min i utrzymywaniu w komorze mieszania temperatury wynoszącej 175–185°C, zaś czas mieszania wynosi w tej metodzie od 10 do 60 minut, korzystnie 30 minut.
 7. Sposób według zastrz. 4, **znamienny tym**, że mieszaninę gumowo-olejową poddaje się przetworzeniu metodą ciągłą, w procesie wytłaczania przy użyciu wytłaczarki jednoślismakowej lub dwuślismakowej, przy utrzymywaniu temperatury głowicy i strefy uplastyczniania w zakresie od 160°C do 200°C.
 8. Sposób według zastrz. 4, **znamienny tym**, że mieszaninę gumowo-olejową poddaje się przetworzeniu metodą okresową statyczną, w procesie jej wygrzewania w czasie nie dłuższym niż 60 minut, w temperaturze nie wyższej niż 180°C.
 9. Sposób według zastrz. 4, **znamienny tym**, że uzyskaną kompozycję gumowo-olejową chłodzi się, korzystnie do temperatury pokojowej.
 10. Sposób według zastrz. 4, **znamienny tym**, że mieszanie asfaltu z kompozycją gumowo-olejową lub środkiem sieciującym przeprowadza się przy użyciu homogenizatora, umożliwiającego mieszanie ścinające na poziomie co najwyżej 4000 obr/min, korzystnie 2000–4000 obr/min.
 11. Sposób według zastrz. 4, **znamienny tym**, że asfalt miesza się z kompozycją gumowo-olejową przez co najmniej 5 minut, korzystnie do 15 minut.

12. Sposób według zastrz. 4, **znamienny tym**, że mieszaninę asfaltu z kompozycją gumowo-olejową miesza się ze środkiem sieciującym przez co najwyżej 55 minut, korzystnie aby całkowity czas modyfikacji asfaltu nie przekroczył 60 minut, przy zachowaniu prędkości mieszania na poziomie co najwyżej 4000 obr/min, korzystnie 2000–4000 obr/min.
13. Sposób otrzymywania polimeroasfaltu modyfikowanego odpadami gumowymi polegający na zmieszaniu asfaltu z modyfikatorem asfaltu w podwyższonej temperaturze, **znamienny tym**, że sposób przeprowadza się w trzech etapach:
 - otrzymuje się modyfikator asfaltu w postaci kompozycji gumowo-olejowej w ten sposób, że miesza się olej rycynowy z rozdrobnionymi odpadami gumowymi o wielkości ziaren nie większych niż 1 mm, przy czym ilość odpadu gumowego w mieszaninie wynosi 90% mas., natomiast oleju rycynowego w mieszaninie 10% mas.,
 - asfalt w ilości od 77% mas. do 90% mas. miesza się ze środkiem sieciującym zawierającym w swojej strukturze niezwiązane grupy izocyjanianowe w postaci 4,4'-diizocyjanianu difenylometanu modyfikowanego karbodiimidem użytym w ilości od 1,0% mas. do 3% mas. w przeliczeniu na masę polimeroasfaltu, przy zastosowaniu znanych urządzeń mieszających, korzystnie w temperaturze $180 \pm 5^{\circ}\text{C}$,
 - w ostatnim etapie uzyskaną kompozycję gumowo-olejową w ilości od 9% mas. do 20% mas. w przeliczeniu na masę polimeroasfaltu, miesza się przy zastosowaniu znanych urządzeń mieszających z mieszaniną asfaltu i środka sieciującego w postaci 4,4'-diizocyjanianu difenylometanu modyfikowanego karbodiimidem w ilości od 80% mas. do 90% mas, w przeliczeniu na masę polimeroasfaltu, korzystnie w temperaturze $180 \pm 5^{\circ}\text{C}$.
14. Sposób według zastrz. 13, **znamienny tym**, że uzyskaną mieszaninę gumowo-olejową poddaje się przemianie termicznej lub termomechanicznej w temperaturze $160\text{--}200^{\circ}\text{C}$, otrzymując kompozycję gumowo-olejową w postaci uplastycznionej masy, którą korzystnie chłodzi się, uzyskując gotowy modyfikator do asfaltu.
15. Sposób według zastrz. 13, **znamienny tym**, że mieszaninę gumowo-olejową poddaje się przetworzeniu metodą okresową, korzystnie przy wykorzystaniu ogrzewanego olejowo mieszalnika-gniotownika zetowego, przy prędkości obrotowej rotorów mieszających w zakresie od 140–150 obr/min i utrzymywaniu w komorze mieszania temperatury wynoszącej $175\text{--}185^{\circ}\text{C}$, zaś czas mieszania wynosi w tej metodzie od 10 do 60 minut, korzystnie 30 minut.
16. Sposób według zastrz. 13, **znamienny tym**, że uzyskaną kompozycję gumowo-olejową chłodzi się, korzystnie do temperatury pokojowej.
17. Sposób, według zastrz. 13, **znamienny tym**, że mieszanie asfaltu z kompozycją gumowo-olejową lub środkiem sieciującym przeprowadza się przy użyciu homogenizatora, umożliwiającego mieszanie ścinające na poziomie co najwyżej 4000 obr/min, korzystnie 2000–4000 obr/min.
18. Sposób według zastrz. 13, **znamienny tym**, że asfalt miesza się środkiem sieciującym przez co najwyżej 5 minut.
19. Sposób według zastrz. 13, **znamienny tym**, że mieszaninę asfaltu ze środkiem sieciującym miesza się z kompozycją gumowo-olejową przez co najwyżej 55 minut, korzystnie aby całkowity czas modyfikacji asfaltu nie przekroczył 60 minut, przy zachowaniu prędkości mieszania na poziomie co najwyżej 4000 obr/min, korzystnie 2000–4000 obr/min.