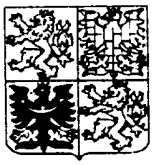
PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:
283 507

(19)
ČESKÁ REPUBLIKA



ÚŘAD PRŮMYSLOVÉHO VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **1445-91**
(22) Přihlášeno: **16. 05. 91**
(30) Právo přednosti:
18. 05. 90 IT 90/20376
(40) Zveřejněno: **19. 02. 92**
(Věstník č. 2/92)
(47) Uděleno: **25. 02. 98**
(24) Oznámeno udělení ve Věstníku: **15. 04. 98**
(Věstník č. 4/98)

(13) Druh dokumentu: **B6**
(51) Int. Cl.[6]:
C 08 L 95/00

(73) Majitel patentu:
EURON S.p.A., San Donato Milanese, IT;

(72) Původce vynálezu:
Mancini Giuseppe, Melegnano, IT;
Italia Paolo ing., Milan, IT;

(74) Zástupce:
PATENTSERVIS Praha, Jívenská 1/1273, Praha 4, 14021;

(54) Název vynálezu:
Způsob přípravy stabilních směsí bitumenu a polymeru

(57) Anotace:
Způsob přípravy stabilních směsí bitumenů a polymerů, spočívající v udržování složek směsi ve vzájemném kontaktu při teplotě v rozmezí od 200 °C do 250 °C po dobu, pohybující se v rozmezí od 45 minut do 15 hodin. Po takovémto způsobu zpracování je získaná směs bitumenu a polymeru stabilizována a za podmínek, při nichž je kapalná, tj. takových, jako nastávají například během vysokoteplotního skladování, nedochází k separování systému do dvou fází a není to pozorováno ani po dlouhé době.

CZ 283 507 B6

Způsob přípravy stabilních směsí bitumenu a polymeru

Oblast techniky

Předložený vynález se týká způsobu přípravy stabilních směsí bitumenu a polymerů, spočívajícím v podrobení dvou složek vysokoteplotnímu zpracování po dostatečně dlouhou dobu.

Dosavadní stav techniky

Modifikování bitumenu s polymery a zvláště s termoplastickými kaučuky je způsob, který byl poprvé proveden kolem roku 1970 a jehož účelem bylo zvýšit aplikační vlastnosti bitumenu a zvlášť jeho flexibilitu (pružnost), elastické vlastnosti při nízké teplotě, odolnost vůči vysokoteplotní deformaci, adhezní (přilnavé) a kohezní (soudržné) vlastnosti a jeho životnost. Takové směsi se připraví vzájemným smícháním dvou složek při teplotě, která musí na jedné straně být dostatečná, aby byla zajištěna fluidita směsi, ale na druhé straně musí být nejnižší možná, aby nepodporovala začátek degradačních procesů v polymeru. Ze stejného důvodu je doba zpracování pouze minimální potřebná pro získání homogenní disperze. Směsi bitumenu s polymerem, získané tímto způsobem, mají mnohem lepší vlastnosti než bitumen jako takový, ale na rozdíl od něj mají nevýhodu v určité fyzikální nesoudržnosti mezi oběma složkami, kterou samovolně prokazují za podmínek dostatečné fluidace, jako za podmínek vysokoteplotního skladování (uložení), jehož výsledkem je utvoření dvoufázového systému, v němž je utvořená vrchní vrstva bohatá na polymer a spodní vrstva je bohatá na bitumen.

Tento problém nelze řešit použitím konvenčních dispergačních prostředků, ale částečného zlepšení lze dosáhnout použitím polymerů s nízkou molekulovou hmotností. Avšak k získání stejného účinku, jako má polymer s vysokou molekulovou hmotností, je nutno použít mnohem vyšší procento elastomeru s nízkou molekulovou hmotností, a to je velmi nevýhodné vzhledem k následně vyplývajícím ztrátám. Ve WO 86/06736 bylo objeveno, že směs o složení bitumen-elastomer má vlastnost tlumit vibrace, pokud obsahuje 70 až 95 hmotn. % bitumenu s indexem penetrace mezi hodnotou +1 až +7, a 5 až 30 hmotn. % elastomeru, tj. elastomerního blokového kopolymeru. Toto složení se získá rozpuštěním nebo dispergováním polymeru v bitumenu při teplotě s výhodou blízkou 200 °C. Aby nedošlo ke zhoršení vlastností složení (kompozice), kolísá doba míchání mezi 1 a 3 hodinami, výhodná je doba míchání 2 hodiny.

Podstata vynálezu

Nyní jsme objevili způsob přípravy stabilních směsi bitumenu a polymerů, ve kterých je jako polymer použit blokový kopolymer s vysokou molekulovou hmotností, utvořený z monomerů styrenu a butadienu, který zahrnuje překvapivě prodlužování doby míchání těchto dvou složek za vysoké teploty, která je značně delší, než je doba, která podle známého způsobu pokud přesáhne určitou hranici, zvyšuje nebezpečí degradace polymeru.

Směsi bitumenu a polymeru, získané podle přeloženého způsobu zpracování, jsou stabilizované a proto za fluidních podmínek, jaké se aplikují při vysokoteplotním skladování (uložení), nedochází k usazování vrstev (stratifikaci) nebo ke tvorbě vodorovných heterogenních zón ani po dlouhé době skladování.

Tyto stabilizované směsi bitumenu a polymeru jsou flexibilní (pružné), elastické, tažné, tvárné, mají teplotu tečení a dlouhou životnost, jako mají směsi, připravené dobře známými způsoby, a lze je vhodně použít jako pojiva pro silniční konglomeráty.

Bylo dále zjištěno, že je možné dosáhnout téhož výsledku a tedy získat stabilní směsi bitumenu a polymeru s krátkými dobami pro míchání, jestliže se míchání provádí při tak vysokých teplotách, při kterých (použije-li se již popsaný známý způsob) se zvyšuje nebezpečí degradace polymeru.

Jinými slovy tedy bylo podle předloženého vynálezu zjištěno, že existuje minimální doba ohřevu, odpovídající každé teplotě ohřevu směsi bitumenu a blokového polymeru, při níž tato směs získává žádané vlastnosti.

Předložený vynález tedy poskytuje způsob pro získání směsí bitumenu a polymeru, které jsou stabilní za fluidních (kapalných) podmínek, užitečných pro použití na silnice. Tento způsob sestává z míchání uvedených směsí při teplotě v rozmezí od přibližně 200 °C do přibližně 250 °C po dobu, závisející na teplotě a pohybující se v rozmezí mezi 15ti hodinami a 45ti minutami, tato směs se skládá z:

- 85 až 98 hmotn. % bitumenu, majícího hodnotu penetrace v rozmezí 30 až 220 penetračních jednotek, teplotu měknutí 35 až 55 °C a index penetrace -1,5 až +1,5.

- 2 až 15 hmotn. % blokového kopolymeru styren-butadien-styren, který má hvězdicovou nebo lineární strukturu.

Pro vysvětlení technického výrazu penetrační jednotka uvádíme, že představuje průnik zkušební jehly do hloubky 0,1 mm a tedy 1 penetrační jednotka = 0,1 mm.

Zvláště při stabilizaci tepelným zpracováním při teplotě 200 °C se toto zpracování musí prodloužit na přibližně 11 až 15 hodin, kdežto za použití vyšší teploty je použité zpracování v důsledku toho kratší. Například tedy zpracovávání směsi bitumenu a polymeru při 240 °C vyžaduje k získání stabilizace přibližně 110 až 130 minut, zatímco zpracovávání při teplotě 230 °C vyžaduje přibližně 240 až 260 minut.

Výhodné bitumeny, použité v předloženém vynálezu, jsou konvenčního typu, například obsahující asfaltény, které mohou být sráženy heptanem, asfaltény, které mohou být sráženy pentanem, a frakce pryskyřic, aromatických sloučenin a nasycených uhlovodíků, které lze separovat podle metody ASTM 2007. Tyto bitumeny jsou charakterizovány hodnotou penetrace 30 až 220 penetračních jednotek a výhodná je hodnota penetrace 60 až 200 penetračních jednotek. Dále jsou charakterizovány hodnotou teploty měknuti mezi 35 až 55 °C, výhodně 40 až 50 °C, a dále jsou charakterizovány hodnotou indexu penetrace -1, 5 až +1, 5, výhodně -1 až +1.

Nicméně lze použít také tavné bitumeny, bitumeny, získané při mírném termickém krakování ropných zbytků, a bitumeny, získané smícháním různých látek, obecně pocházejících z ropy. Do posledně uvedeného příkladu patří bitumen, obsahující asfalt, srážený propanem ze zbytků po vakuové destilaci surové ropy, a aromatické sloučeniny, extrahované rozpouštědlem při rafinačním zpracování.

Kopolymery styren-butadien-styren, velmi vhodné pro způsob podle předloženého vynálezu, mají průměrnou molární hmotnost M_W přibližně v rozmezí od 100 000 do přibližně 250 000. Při výhodném provedení způsobu mají tyto kopolymery hmotnostní poměr styren butadien 30/70.

Výhodné směsi podle tohoto vynálezu obsahují bitumen v množství, které se pohybuje v rozmezí od 92 hmotn. % do 97 hmotn. % a množství kopolymeru styren-butadien-styren se pohybuje v rozmezí od 3 hmotn. % do 8 hmotn. %.

Jak již bylo zde uvedeno, existuje vždy minimální doba ohřívání, odpovídající každému temperování směsí bitumenu s kopolymery uvnitř uvažovaného intervalu, při níž se dosáhne požadované stability této směsi.

Typické hodnoty teploty a odpovídajících hodnot minimální doby ohřívání jsou uvedeny v následující tabulce.

Teplota (°C)	Čas (min)
200	680
210	500
220	340
230	220
240	120
250	50

Korelaci čas/teplota lze ukázat na diagramu, kde se na souřadnici (vodorovnou osu) vynášejí hodnoty teploty ohřevu (°C) směsi a na osu pořadnic (svislou osu) se vynášejí hodnoty, odpovídající minimální doby ohřívání, požadované pro zajištění potřebné stability této směsi.

Uvedená korelace mezi časem a teplotou může být také reprezentována následujícím vztahem:

$$T = 0{,}000\,07\,t^2 - 0{,}126\,16\,t + 255{,}1274$$

kde T znamená teplotu (°C) a t znamená čas (min).

V praxi se používají hodnoty doby ohřívání vyšší než je zde výše uvedená ve vztahu minimální hodnota, jak je evidentní v experimentálních příkladech, a to z důvodů opatrnosti (bezpečnosti).

Ve výše uvedené korelaci čas/teplota může docházet k malým změnám, které jsou přiměřené aktuálnímu (konkrétnímu) bitumenu a aktuálnímu (konkrétnímu) polymeru, které se v daném případě použijí.

Způsob stabilizace směsi bitumenu a polymeru podle předloženého vynálezu se provádí přidáváním polymeru, například ve formě prášku nebo granulí, k bitumenu a nepřetržitým mícháním výsledné směsi při zvolené teplotě a po zvolenou dobu, s výhodou v inertní atmosféře, například pod dusíkem.

Jestliže je třeba, může aktuálnímu stupni stabilizace předcházet počáteční míchání složky a míchání v homogenizačním stupni se provádět při teplotě v rozmezí mezi 160 °C a 190 °C a s rychlým dokonalým mícháním, například pomocí turbíny.

Stabilita směsi bitumenu a polymeru se zvýší skladováním (uložením) vzorku směsi po určitou požadovanou dobu ve válcové trubce při teplotě v rozmezí od 165 °C do 170 °C, poté se oddělí směs z koncové části válce (koncové produkty) a po jejich ochlazení se změří rozdíl v teplotách měknutí u vzorků, odebíraných na koncích.

Vhodné provedení způsobu předloženého vynálezu zahrnuje míchání bitumenu s polymerem v množství mezi 8 hmotn. % a 20 hmotn. % a ve druhém stupni zředění získané směsi bitumenu a polymeru samotným bitumenem, bez aditiv, do takové míry, aby se dosáhlo požadované koncentrace polymeru. Směs bitumenu a polymeru, získaná tímto způsobem, má stejnou stabilitu při skladování, jako získaná temperováním bitumenu a polymeru přímo v hmotnostním poměru pro finální směs. V tomto provedení může být způsob vhodný k použití pro přípravu koncentro-

vané směsi roztaveného bitumenu s frakcemi z rafinérie, jako jsou extrahované aromatické sloučeniny.

Po zkoncentrování směsi, která byla podrobena stabilizačnímu zpracování, se může tato směs v případě potřeby zředit bitymenem, odlišným od bitumenu, použitého pro přípravu koncentrované směsi.

Tento způsob pracovního postupu, při kterém se zpracování provádí pouze na menším objemu bitumenových směsí, má za následek značnou úsporu energie.

Způsob podle předloženého vynálezu lze také aplikovat na směsi bitumenu a polymeru, které obsahují také jiné typy aditiv, jako jsou antioxidanty. Způsob ilustrují dále uvedené příklady.

Příklady provedení vynálezu

Příklad 1

V tomto příkladu je použitý bitumen, který má následující vlastnosti:

penetrace při 25 °C	197 pen. jednotek
teplota měknutí (t.m.)	41 °C
index penetrace	0,34
Fraassův bod	- 18 °C
viskozita při 60 °C (dynamická)	53,5 Pa s
složení (ASTM 2007 modifikované)	
nerozpustný v heptanu	6,5 %
nerozpustný v pentanu	7,8 %
pryskyřice	70,1 %
aromatické sloučeniny	8,4 %
nasycené látky	7,2 %

Směs, sestávající z 94 % tohoto bitumenu a ze 6 % polymeru, se intenzivně promíchává pomocí turbíny po dobu asi 20 minut při teplotě 190 °C. Použitý polymer je typu SBS a má poměr styrenu ku butadienu 30/70 a průměrnou molární hmotnost M_w má 230 000, 400 g takto získané disperze se převede do baňky o objemu 500 ml, vybavené míchadlem, a míchá se při teplotě 210 °C po dobu 10 hodin pod malým proudem dusíku. Po ukončení tohoto zpracování měla směs bitumenu následující vlastnosti:

penetrace při 25 °C	100 pen. jednotek
teplota měknutí	100 °C
index penetrace	8,7

Tato směs byla pak podrobena testu skladování (uložení) ve válcovém zásobníku při teplotě 170 °C po dobu 1,5 a 10 dnů pod dusíkem. Na konci tohoto období se změří teploty měknutí vrstev ve vrchní části a ve spodní části zásobníku, výsledky byly následující:

		den (v pořadí)		
		1.	5.	10.
teplota měknutí (°C)				
	vrchní vrstva	97	95	99
	dnová vrstva	97	95	98

Dále se určí následující hodnoty vlastností u vzorku směsi, která se podrobí nejdelšímu skladování (uložení) :

penetrace při 25 °C	104 pen. jednotek
index penetrace	8,8
Fraassův bod	-24 °C

Příklad 2

Bitumen a polymer, které byly použity v příkladu 1, se smíchají dohromady za vzniku směsi, obsahující 12 % elastomeru.

Tato směs se míchá při teplotě 180 °C po dobu 30 minut pro dostatečnou homogenizaci polymeru v bitumenu a pak se zahřívá na 250 °C po dobu 90 minut, takže se získá skladovací stabilita. Po zpracování čerstvého bitumenu 80/100 penetrace se tento přidá v takovém množství, aby se upravila koncentrace SBS na 6 %,a pak se tato směs míchá při 150 °C po dobu 30 minut. Výsledná směs má následující vlastnosti:

penetrace při 25 °C	94 pen. jednotek
teplota měknutí	96 °C
index penetrace	8,1
Fraassův bod	- 20 °C

Směs se pak skladuje ve válcovém zásobníku při teplotě 170 °C pod dusíkem. Po době 5 a 10 dní se změří teploty měknutí ve vrchní a spodní části zásobníku, následují naměřené hodnoty;

		den (v pořadí) 5.	10.
teplota měknutí (°C)			
	vrchní vrstva	95	98
	dnová vrstva	96	97

Je tedy možné stabilizovat koncentrovanou směs bitumenu a polymeru a pak přidat bitumen k této směsi, takže se získá více zředěná směs, která je velmi stabilní.

Příklad 3

Polymer SBS, podobný polymeru, použitému v příkladu 1, se přidá k bitumenu se sníženou viskozitou, který se získává při mírném termickém krakování ropných zbytků, obsahujícímu 95,8 % 180/200 bitumenu (vlastnosti, penetrace pří 25 °C = 212 penetračních jednotek, teplota měknutí = 39 °C, index penetrace = -0,20) a 4,2 % 80/100 bitumenu (vlastnosti: penetrace při 25 °C = 90 penetračních jednotek, teplota měknutí = 46 °C, index penetrace = -0,73)

Tato směs se poté podrobí termickému zpracování při teplotě 250 °C po dobu 90 minut.

Na konci zpracování se prokázala penetrace při 25 °C hodnotou 98 penetračních jednotek. Teplota měknutí směsi se měří:

a) po jednom dni skladování (uložení) při teplotě 170 °C,
b) po pěti dnech (za stejných podmínek),
c) po patnácti dnech (za stejných podmínek).

Získané výsledky ukazuje následující tabulka:

Teplota měknutí (°C)	a	b	c
vrchní vrstva	78	76	74
spodní vrstva	77	76	74

Skutečnost, že teploty měknutí jsou zde nižší než v předcházejícím případě, se přisuzuje nižší kvalitě použitého bitumenu, nicméně i v tomto případě je směs po termickém zpracování, tvořená bitumenem a polymerem, stabilní.

Příklad 4

Bitumen, použitý v příkladu 1, se míchá za přidání 6 % polymeru SBS při teplotě 190 °C po dobu 15 minut. Směs, získaná tímto způsobem, se nejprve zpracovává při teplotě 250 °C po dobu 90 minut a pak se skladuje při teplotě 170 °C. Na konci období skladování byly získány měřením následující hodnoty:

	den (v pořadí)	
	1.	10.
Teplota měknutí (°C)		
vrchní vrstva	91	91
spodní vrstva	91	91

Příklad 5(srovnávací)

6 % polymeru SBS s poměrem styren/butadien v hodnotě 30/70 a hodnotou M_w 230 000 se přidá k bitumenu typu, jaký byl použit v příkladu 1, směs se míchá při teplotě 180 °C turbínovým míchadlem po dobu 30 minut a pak se skladuje při teplotě 170 °C po dobu 8 dní. Pak se vyhodnotí stabilita výsledného produktu a získané výsledky jsou v následující tabulce:

Teplota měknutí (°C)	
vrchní vrstva	113
spodní vrstva	55

Tento produkt, který nebyl zpracován za podmínek nebo po dobu tak, jak je popsáno v předloženém způsobu tohoto vynálezu, není při skladování stabilní a po osmi dnech se prakticky rozdělí na dvě složky, jak je patrné z hodnot teplot měknutí, které byly naměřeny ve vrchní a spodní vrstvě.

Příklad 6

V tomto příkladu je použitým polymerem blokový kopolymer styren-butadien-styren lineárního typu, který má průměrnou molární hmotnost M_w přibližně 100 000 a poměr styren/butadien 30/70.

Směs, sestávající z 5,5 hmotnostních % tohoto kopolymeru, se připraví z bitumenu, obsahujícího směs dvou bitumenů v poměru 1/1, a to 80/100 bitumenu (vlastností: penetrace při 25 °C = 90 penetračních jednotek, teplota měknutí = 44,5 °C, index penetrace = -1,26) a 180/200 bitumenu

(vlastnosti: penetrace při 25 °C = 196 penetračních jednotek, teplota měknutí = 38 °C, index penetrace -1,04.)

Kopolymer se intenzivně míchá turbínovým míchadlem při teplotě 190 °C (pozn.: není udána doba míchání) a získaná disperze má tyto následující vlastnosti:

penetrace při 25 °C	72 pen. jednotek
viskozita při 60 °C (dynamická)	277,7 Pa s
Fraassův bod	-19 °C

Teploty měknutí směsi, naměřené po době 22 hodin skladování při teplotě 165 °C, měly následující hodnoty:

Teplota měknutí	
vrchní vrstva	93,6
spodní vrstva	61

Tatáž směs se podrobí termické stabilizaci při teplotě zpracování 250 °C po dobu 90 minut. Po pěti dnech skladování při teplotě 165 °C byly zjištěny následující hodnoty teploty měknutí:

Teplota měknutí (°C)	
vrchní vrstva	76,1
spodní vrstva	76

Průmyslová využitelnost

Stabilní směsi bitumenu a polymerů, připravené způsobem podle vynálezu, jsou použitelné například jako pojiva pro silniční konglomeráty.

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Způsob přípravy stabilních směsí bitumenu a polymeru, které jsou stabilní také za podmínek, kdy jsou kapalné, vhodných pro silniční konglomeráty, **vyznačující se tím**, že se směs

85 až 98 % hmotnostních bitumenu, majícího hodnotu penetrace při 25 °C 30 až 220 penetračních jednotek, teplotu měknutí 35 až 55 °C a index penetrace -1,5 až méně než 1, a

2 až 15 % hmotnostních blokového kopolymeru styren-butadien-styren, který má hvězdicovou nebo lineární strukturu,

míchá při teplotě 200 až 250 °C po dobu, závisející na teplotě a pohybující se v rozmezí 45 minut až 15 hodin, přičemž minimální doba je dána vztahem

$$T = 0{,}000\,07t^2 - 0{,}126\,16t + 255{,}1274$$

kde t znamená čas v minutách a T znamená teplotu ve stupních Celsia.

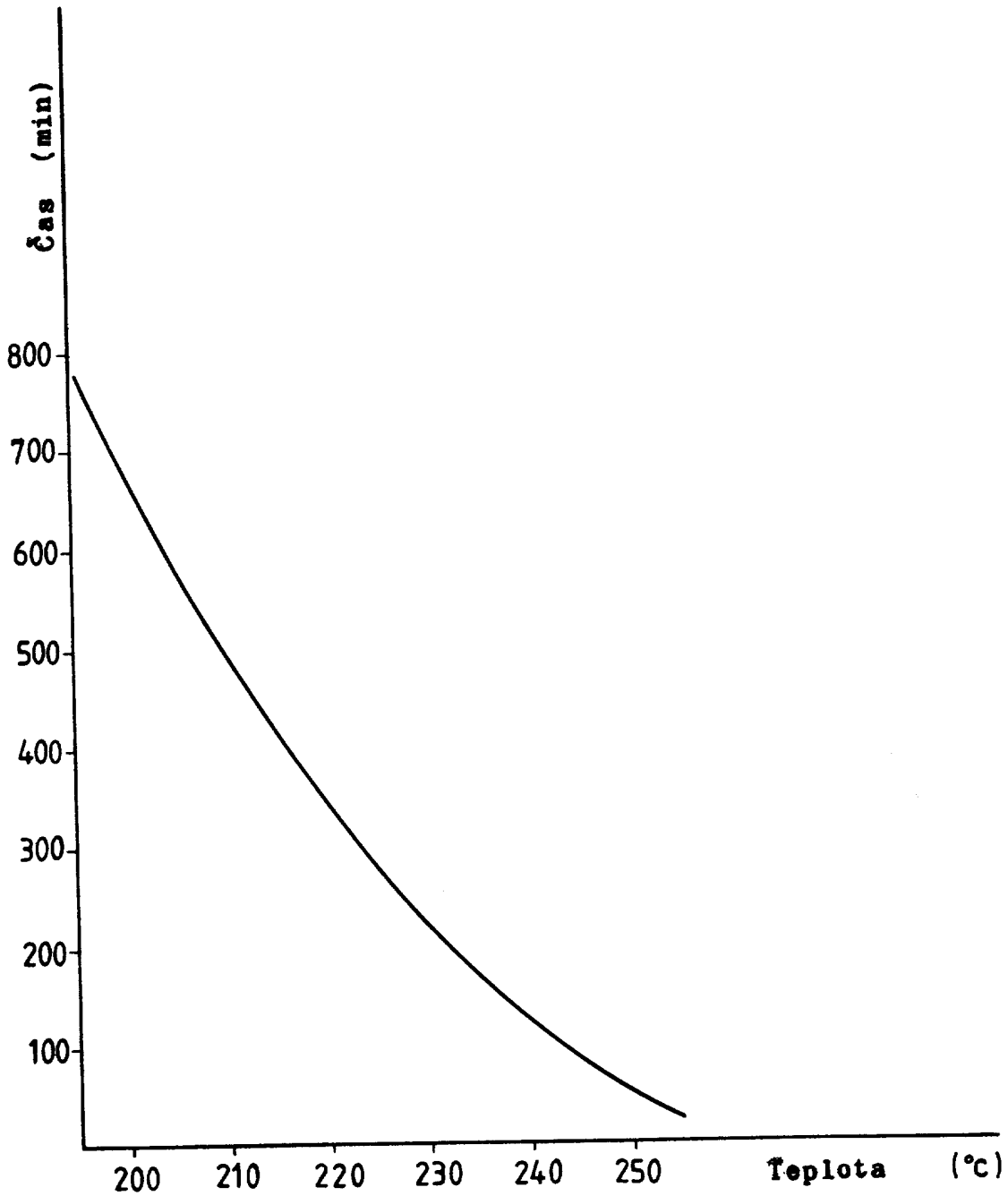
2. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že se použije bitumen, vybraný ze skupiny bitumenů, majících při 25 °C hodnotu penetrace 60 až 200 penetračních jednotek, teplotu měknutí 40 až 50 °C a hodnotu indexu penetrace -1 až méně než 1.

3. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že se použije kopolymer styren-butadien-styren s průměrnou molární hmotností M_w v rozmezí 100 000 až 250 000 a výhodně s hmotnostním poměrem styren/butadien 30/70.

4. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že se použije směs, sestávající z 92 až 97 % hmotnostních bitumenu, a 3 až 8 % hmotnostních kopolymeru styren-butadien-styren.

5. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že se provádí pod inertní atmosférou.

1 výkres



Konec dokumentu