

(19) DANMARK



(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT

(11) 165596 B

Patentdirektoratet
TAASTRUP

(21) Patentansøgning nr.: 0892/79

(51) Int.Cl.5

C 08 F 299/00

(22) Indleveringsdag: 02 mar 1979

C 08 L 95/00

(41) Alm. tilgængelig: 04 sep 1979

C 10 C 3/02

(44) Fremlagt: 21 dec 1992

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 03 mar 1978 FR 7806160

(71) Ansøger: *ELF FRANCE; 137, Rue de l'Université; 75007 Paris, FR

(72) Opfinder: Fredj *Fitoussi; FR, Paul *Maldonado; FR

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

(54) Fremgangsmåde til fremstilling af et bitumenprodukt modificeret ved podning og polymer-modificerede bitumenprodukter opnået ved fremgangsmåden

(56) Fremdragne publikationer

(57) Sammendrag:

892-79

Et bitumenprodukt modificeres ved podning af en bitumen med en α,ω -dihalogen-polybutadien, især i nærværelse af zinkoxyd. α,ω -Dihalogen-polybutadien er i stand til at binde sekventerede blokpolymere og elastomere, som kan co-vulkaniseres med den podede bitumen, f.eks. sekventerede, lineære eller radiale polystyren-polybutadien-blokkopolymere eller vulkaniserbar polynorbornen-kautsjuk.

Det podede bitumenprodukt kan også vulkaniseres som sådan i nærværelse af svovl og en vulkaniseringsaccelerator.

Produkterne kan anvendes til vejbelægninger og som industrielle bitumenprodukter.

Den foreliggende opfindelse angår en fremgangsmåde til fremstilling af et bitumenprodukt modificeret ved podning, hvilken fremgangsmåde er ejendommelig ved det i krav 1's kendetegnende del angivne, samt polymermodificerede bitumenprodukter opnået ved fremgangsmåden. Nærmere bestemt angår opfindelsen en fremgangsmåde til fremstilling af bitumenprodukter, der er modificeret ved podning med en α - ω -dihalogen-polybutadien-polymer, hvis struktur muliggør, at den kan tage imod andre polymerer.

Bitumen må, for at kunne anvendes til forskellige formål, især til overtræk eller vejbelægninger eller som industrielt bitumen, udvise et vist antal essentielle mekaniske egenskaber. Disse egenskaber bestemmes ved forskellige normerede prøvemethoder, blandt hvilke man kan nævne:

Blødgøringspunkt - kugle og ring efter normen NFT 66008.

Brudpunkt (efter Fraass) målt efter normen IP 80/53.

Penetration målt efter normen NFT 66004.

De rheologiske egenskaber ved træk, nærmere bestemt flydegrænsespændingen σ_s (i bar)
flydegrænseforlængelsen ϵ_s (i %)
brudspændingen σ_r (i bar)
brudforlængelsen ϵ_r (i %)
bestemt efter normen NFT 46002.

Fremstillingen af industrielle bitumenprodukter ud fra bitumen med en penetration på 80 til 100 nødvendiggør inkorporering af mindst 10 dele polymer med en gennemsnitlig molekylvægt på mellem 150 000 og 500 000, eller 1 til 3 dele polymer med høj molekylvægt (mellem 1×10^6 og 2×10^6). I disse mængder er de anvendte polymerer ofte uforenelige med den anvendte bitumen.

Denne vanskelighed kan afværges ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen, ved hvilken den anvendte bitumen podes med en α - ω -dihalogen-polybutadien-polymer med lav molekylvægt. Denne polymer indeholder reaktive grupper i sin kæde, hvilket gør det muligt at iblande en uforenelig polymer, idet denne bringes til at reagere kemisk med de reaktive grupper på den podede kæde. Podning af en bitumen med en α - ω -dihalogen-polybutadien-polymer, såsom α - ω -dibrompolybutadien, i nærværelse af en katalysator muliggør således co-vulkanisering af elastomerer. Sådanne elastomerer kan eksempelvis være polychloropren og polynorbornen med en molvægt på 2×10^6 , di- eller tri-sekventerede copolymerer og specielt en polystyren-polybutadien-copolymer med en gennemsnitlig molekylvægt på mellem 75 000 og 150 000.

En anden fordel ved de omhandlede produkter er, at deres fysiske og mekaniske egenskaber yderligere kan forbedres ved, at man gennemfører en co-vulkaniseringsreaktion imellem den podede polymer og den iblandede polymer ved hjælp af svovl og vulkaniserings-acceleratorer.

Disse forbedrede egenskaber muliggør fremstilling af produkter, der er særdeles anvendelige inden for vejbelægnings-teknikken, specielt til anvendelse som overtræk eller belægning. Produkterne kan ligeledes anvendes i industrien som uigennemtrængelige belægninger i overensstemmelse med de krævede normer for sådanne anvendelser.

Den direkte podning af asfaltbitumen med α - ω -dihalogen-polybutadiener, specielt α - ω -dibrompolybutadien, gennemføres i nærværelse af en katalysator, såsom zinkoxid, ved 180 °C i 3 timer under omrøring. Det foretrækkes, at man blander 5 til 10 dele α - ω -dibrompolybutadien med en molekylvægt på under 100 000 (f.eks. et produkt, der markedsføres under navnet POLYSAR RVT) med 100 dele bitumen. Den nødvendige mængde katalysator til denne podning kan va-

riere imellem 0,1 og 0,8 dele zinkoxid. Den foretrukne mængde er 0,5 dele katalysator.

5 Det podede produkt kan vulkaniseres i nærværelse af 0,1 til 3 dele svovl for hver 100 dele modificeret bitumen.

Vulkaniseringen, som forgår ved en temperatur på mellem 140 og 200 °C, fortrinsvis mellem 140 og 160 °C, kræver desuden tilstedeværelse af en vulkaniserings-accelerator
10 valgt blandt stearinsyre, mercaptobenzothiazoler og di-o-tolylguanidiner. Til det ved podning modificerede bitumenprodukt, som eventuelt er vulkaniseret, kan man ligeledes sætte 2 til 10 dele af en elastomer eller en di-
15 eller trisekventeret copolymer for hver 100 dele modificeret bitumen. Tilsætningen af og/eller co-vulkaniseringen med den podede bitumen gennemføres ved opvarmning til 200 °C i 4 timer.

Opfindelsen illustreres nærmere ved de følgende eksempler.
20

EKSEMPEL 1

100 dele SAFANIYA-bitumen (A) med en penetration ved 25
25 °C på 88 målt i tiendedele mm efter normen NFT 66004 (hvilket placerer denne bitumen i klassen 80-100) blandes med 10 dele α - ω -dibrompolybutadien (molekylvægt mindre end 100 000), og blandingen opvarmes under omrøring til 180 °C i 3 timer i nærværelse af 0,5 dele zinkoxid, som
30 virker katalytisk på podningsreaktionen. Man opnår et produkt (B), i hvilket blødgøringspunktet (kugle og ring) målt i °C ifølge normen NFT 66008 og brudpunktet (efter Fraass) målt i °C ifølge normen IP 80/53 begge er væsentligt forbedrede i forhold til de tilsvarende værdier for
35 udgangsmaterialet (A). Denne forbedring fremgår af den efterfølgende tabel I.

EKSEMPEL 2

Man går frem på samme måde som beskrevet i eksempel 1, idet man undlader at tilsætte zinkoxid. Herved opnår man et produkt (C), hvis fysiske egenskaber, som er anført i tabel I, er dårligere end egenskaberne af produktet (B).

EKSEMPEL 3

Man går frem som beskrevet i eksempel 1, idet man undlader at tilsætte polymeren. Herved opnår man et produkt (D), hvis fysiske egenskaber, som er anført i tabel I, er dårligere end egenskaberne af produktet B.

EKSEMPEL 4

Til 100 dele modificeret bitumen (B) sættes 0,2 dele svovl. Reaktionsblandingen opvarmes til 160 °C i 1 time i nærværelse af en vulkaniserings-accelerator såsom stearinsyre, 2-mercaptobenzothiazol eller di-o-tolylguanidin. Herved opnås et produkt (E), hvis fysiske egenskaber er anført i tabel I. Det ses, at værdien af blødgøringspunktet er forbedret i forhold til produktet B.

EKSEMPEL 5

Til 100 dele modificeret bitumen (B) sættes 2 dele polynorbornen (findelt produkt af mærket NORSOREX forhandlet af C.D.F. Chimie). Blandingen opvarmes til 200 °C i 4 timer under omrøring. Der opnås et produkt (F), der udmærker sig ved en god homogenitet og et plasticitetsinterval, der er væsentligt forbedret i forhold til produktet B, hvilket fremgår af tabel I.

EKSEMPEL 6

100 dele modificeret bitumen (E) behandles som beskrevet
i eksempel 5. Herved opnås et produkt (G), som har et væ-
sentligt højere blødgøringspunkt end produktet E (se
5 tabel I).

EKSEMPEL 7

10 100 dele modificeret bitumen (F) behandles som beskrevet
i eksempel 4. Herved opnås et produkt (H), som har et hø-
jere blødgøringspunkt end produktet F (se tabel I).

15

20

25

30

35

TABEL I

Produkt	Fysiske egenskaber	Blødgøringspunkt °C	Brudpunkt (efter Fraass) °C	Penetration ved 25 °C i 1/10 mm
(A)		48	-18	88
(B)		60	-29	69
(C)		52	-20	80
(D)		52	-20	60
(E)		68	-29	60
(F)		99	-29	39
(G)		111	-29	40
(H)		112	-22	34

EKSEMPEL 8

Til 100 dele modificeret bitumen (E) sættes 1,5 dele α - ω -
dodecandisyre. Man konstaterer en forhøjelse af blødgøringspunktet, uden at brudpunktet ændres, hvilket fremgår
5 af den efterfølgende tabel II. Plasticitetsintervallet (forskellen imellem brudpunktet og blødgøringspunktet) er således forøget.

10 EKSEMPEL 9

Til 100 dele modificeret bitumen (B) sættes 5 dele trisekventeret lineær polystyren-polybutadien-polystyren-copolymer (CARIFLEX TR 1101) med en molekylvægt på 150 000.
15 Blandingen opvarmes til 200 °C i 4 timer i nærværelse af 0,2 dele svovl og en vulkaniserings-accelerator. Som det fremgår af tabel II, påvirker vulkaniseringen ikke Fraass-punktet, og blandingen har egenskaber som et industrielt bitumenprodukt.

20

EKSEMPEL 10

Til 100 dele modificeret bitumen (B) sættes 10 dele polystyren-polybutadien-blokcopolymer (forhandles af Phillips
25 Petroleum under navnet SOLPRENE 411), og man sammenligner egenskaberne af produktet med og uden vulkanisering. Resultaterne fremgår af tabel II.

EKSEMPEL 11

30

Til 100 dele modificeret bitumen (B) sættes 2 dele vulkaniserbar polynorbornen-kautsjuk med en molekylvægt på 2 000 000 (forhandles under navnet NORSOREX af CDF Chimie).

35

TABEL II

Eksempel	Blanding	Fysiske egenskaber	Blødgøringspunkt °C	Brudpunkt (efter Fraass) °C	Penetration ved 25 °C i 1/10 mm
8	Bitumen podet med dibrompoly- butadien		68	-29	60
	Bitumen podet med dibrompoly- butadien + 1,5 dele α - ω -dode- candisyre		83	<-32	41
9	Modificeret bitumen (100 dele) Cariflex TR 1101 (5 dele)		78	-28	47
	Samme blanding co-vulkaniseret		97	-26	40
10	Modificeret bitumen (100 dele) Solprene 411 (10 dele)		98	-28	-
	Samme blanding vulkaniseret		125	-	30
11	Modificeret bitumen (100 dele) Norsorex (2 dele)		99	-29	-
	Samme blanding vulkaniseret		112	-22	34

P a t e n t k r a v:

1. Fremgangsmåde til fremstilling af et bitumenprodukt
5 modificeret ved podning, k e n d e t e g n e t ved, at
en blanding af 100 dele bitumen med 5-10 dele α - ω -dihalo-
gen-polybutadien opvarmes til en temperatur på 180 °C i 3
timer under omrøring i nærværelse af en katalysator,
hvorefter det podede bitumenprodukt, eventuelt iblandet
10 2-10 dele trisekventeret, lineær eller radial blokpoly-
mer, eventuelt vulkaniseres.
2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t
ved, at α - ω -dihalogen-polybutadien-polymeren er en α - ω -
15 dibrompolybutadien med en molekylvægt på under 100 000.
3. Fremgangsmåde ifølge krav 1 eller 2, k e n d e t e g-
n e t ved, at podningen gennemføres i nærværelse af 5
til 10 dele α - ω -dibrompolybutadien for hver 100 dele bi-
tumen efter tørring, at der opvarmes til 180 °C i 3 timer
20 under omrøring, og at podningen gennemføres i nærværelse
af 0,1 til 0,8, fortrinsvis 0,5 dele zinkoxid, der virker
som katalysator.
4. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t
25 ved, at den podede bitumen vulkaniseres i nærværelse af
0,1 til 3 dele svovl for hver 100 dele bitumen.
5. Fremgangsmåde ifølge krav 1 eller 4, k e n d e t e g-
30 n e t ved, at den podede bitumen vulkaniseres i nærvæ-
relse af en vulkaniserings-accelerator valgt blandt stea-
rinsyre, mercaptobenzothiazoler og di-o-tolylguanidiner.
6. Fremgangsmåde ifølge ethvert af kravene 1, 4 og 5,
35 k e n d e t e g n e t ved, at den podede bitumen vulka-
niseres ved en temperatur på mellem 140 og 200 °C, for-
trinsvis mellem 140 og 160 °C.

7. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at man til 100 dele podet bitumen sætter 2 til 10 dele trisekventeret, lineær eller radial blokcopolymer med en molekylvægt på mellem 100 000 og 300 000, og at
5 man co-vulkaniserer denne blanding i nærværelse af 0,1 til 3 dele svovl og en vulkaniserings-accelerator i 4 timer ved 200 °C.

8. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at man til 100 dele podet bitumen sætter 2 til 10
10 dele af en elastomer såsom polynorbornen med molekylvægt 2 000 000, og at man co-vulkaniserer blandingen i nærværelse af 0,1 til 3 dele svovl og en vulkaniserings-accelerator i 4 timer ved 200 °C.

9. Polymermodificerede bitumenprodukter, k e n d e t e g n e t ved, at det er fremstillet ved fremgangsmåden ifølge ethvert af kravene 1 til 3.
15

20

25

30

35