PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:
2000 - 1879

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.[7]:
C 08 L 95/00

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA

ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **20.11.1998**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **20.11.1997**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **1997/974960**

(33) Země priority: **US**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **17.10.2001**
(Věstník č. 10/2001)

(86) PCT číslo: **PCT/CA98/01078**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO99/27018**

(71) Přihlašovatel:
POLYPHALT, INC., North York, CA;

(72) Původce:
Liang Zhi-Zhong, Richmond Hill, CA;

(74) Zástupce:
Všetečka Miloš JUDr., Hálkova 2, Praha 2, 12000;

(54) Název přihlášky vynálezu:

Živičné kompozice připravené v kombinaci s procesně zpracovanými vulkanizovanými kaučuky

(57) Anotace:

Stabilní kaučukované živičné koncentráty se připraví nejdříve vytvořením hmoty obsahující živici a kaučukovou drť v množství alespoň 15 hmotn., vztaženo na hmotnost uvedené hmoty, přičemž kaučuková drť zbobtná in-situ, a následnou aplikací střihových a teplotních podmínek k dosažení disociace vulkanizátové sítě kaučukových částic a zabudování digerovaného vulkanizátu do živice. Živičné kompozice obsahují živici a stabilní kaučukovaný živičný koncentrát jako modifikátor, mohou též obsahovat polymerní přísady např. polyvinylchlorid.

CZ 2000 - 1879 A3

PV 2000-1879
08.08.00

16 80025

Živičné kompozice připravené v kombinaci s procesně zpracovanými vulkanizovanými kaučuky

Oblast techniky

Vynález se týká způsobu digerování mletého kaučukového vulkanizátu v živici k vytvoření kaučukovaného živičného koncentrátu, přičemž tyto koncentráty mohou být použity jako takové nebo se mohou smísit s různými typy a kvalitativními stupni živice a s polymerními přísadami za účelem přípravy kaučukem nebo/a umělými hmotami stabilizovaných živičných kompozic pro různé asfaltové aplikace.

Dosavadní stav techniky

Je velmi dobře známo, že mnoho požadovaných charakteristk živice může být dosaženo kombinováním živice s určitými polymerními materiály, zejména elastomerními materiály. Tak například evropská patentová přihláška 317,025 popisuje živičnou kompozici použitelnou pro vytvoření vozovkového svršku a obsahující asymetrický radikálový blokový kopolymer, která má zvýšenou houževnatost a tuhost. Mezinárodní zveřejněná PCT-přihláška WO 90/02776 popisuje kaučukovanou živičnou kompozici, která byla modifikována vulkanizací in situ kopolymeru styrenu a konjugovaného dienu za použití kopulačního činidla, jakým je například síra.

Zabudování kaučukové drti pocházející z recyklovaných automobilových a jiných pneumatikových plášťů do živice nebo asfaltu je žádoucí vzhledem k tomu, že se tím dosáhne

08.06.00

zlepšených vlastností živičné kompozice a současného užitečného využití recyklované kaučukové drti.

Odpadní kaučuková drť představuje významný zdroj kaučukového vulkanizátu, který obsahuje množinu kaučukových polymerů, převážně styren-butadienový kaučuk. Odpadní kaučuková drť je obecně tvořena recyklovaným kaučukem, který byl převeden mechanickým střižným šrotováním nebo mletím do partikulární nebo mleté formy. V minulosti bylo navrženo zabudovat uvedenou odpadní kaučukovou drť do asfaltů používaných pro vytvoření vozovkového svršku. Obecně se kaučuková drť přimísí do asfaltových materiálů pro vytvoření vozovkového svršku jedním ze dvou známých postupů, zahrnujících mokrý a suchý způsob.

Při suchém způsobu se kaučuková drť přidává k zahřátému štěrku a nikoliv do asfaltového pojiva anebo do horké asfaltové směsi v průběhu produkce asfaltové směsi. Při tomto suchém způsobu je extrémně nepravděpodobné, že by bylo dosaženo příznivých chemických změn v asfaltovém pojivu, například v úrovni rovnováhy vazba-štěpení nebo stabilizace přísad.

Naopak při mokrém způsobu může být příznivých změn ve vlastnostech pojiva, jakými jsou změny popsané v rámci vynálezu, snadno dosaženo vhodným smíšením s aditivy, obvykle s polymery. Při praktickém provádění tohoto mokrého způsobu se kaučuková drť vmísí do asfaltového pojiva šaržovým smíšením, při kterém se smísí šarže kaučukové drti a asfaltu za vzniku šarže rezultující směsi, nebo kontinuálním směšováním uvedených složek v rámci kontinuálního produkčního systému anebo koncovým přimíšením k asfaltové směsi. Asfaltové pojivo,

08.08.00

které bylo takto modifikováno kaučukovou drtí se nazývá asfaltovým kaučukem.

V rámci jednoho z mokrých způsobů, při kterém se používají polymery, se horká asfaltová směs (mající teplotu asi 190 až 220 °C) amísí s přibližně 25 až 30 % hmotnosti kaučukové drti a získaná směs se potom zředí petrolejem. Při alternativním provedení tohoto mokrého způsobu se použije asi 22 % hmotnosti kaučukové drti a zředění získané smšsi se provádí za použití nastavovacího oleje. Předpokládá se, že smíšení kaučukové drti s asfaltem při zvýšené teplotě může podpořit omezené chemické vázání jednotlivých složek směsi. Nicméně tyto kompozice mají pouze krátkodobou stabilitu a proto musí být použity v krátkém časovém úseku od jejich vytvoření.

Pozdější varianta uvedeného mokrého způsobu je popsána v patentu US 4,992,492. Tato varianta používá směs asfaltu nebo sírou zpracovaného asfaltu (81 až 86 % hmotnosti), nastavovacího oleje (4 až 6 % hmotnosti) a olefinicky nenasyceného syntetického kaučuku (2 až 3 % hmotnosti) s vysokou molekulovou hmotností (vyšší než 100 000), která se mísí po dobu asi 2 hodin při teplotě 175 až 180 °C.

Tento způsob se liši od předmětu vynálezu v několika důležitých aspektech. Při uvedeném způsobu se rozemletá kaučuková drť disperguje do živice, avšak struktura vulkanizátu podstoupí omezenou anebo vůbec nepodstoupí žádnou chemickou disociaci. Takové kompozice na bázi kaučukové drti by byly nestabilní bez zabudování nárokovaného olefinicky nenasyceného syntetického kaučuku s vysokou molekulovou hmotností (vyšší nebo rovnou 100 000). Vysokomolekulární volné

08.06.00

solvátované řetězce syntetického kaučuku pravděpodobně působí tak, že minimalizují změny viskozity a teploty tuhnutí v průběhu až asi 10 dnů, přičemž stabilita směsi se podporuje přechováváním v "hermeticky uzavřené nádobě bez míchání a při teploitě 160 až 165 °C". Další varianty tohoto mokrého způsobu jsou popsané v patentových dokumentech WO 95/20623 a EP 439,232.

Při způsobu popsaném v patentovém dokumentu WO 93/17076 se mleté kaučukové částice intenzivně oxidují, zejména na povrchu částic, vzduchem vstřikovaným pod tlakem při vysoké teplotě (220 až 260 °C) způsobem ,který je obdobný se způsobem používaným obvykle pro přípravu oxidovaného "foukaného" asfaltu vhodného pro střešní krytiny. Takové zpracování jemných kaučukových částic in situ zlepšuje požadovanou dispergovatelnost a kompatibilitu kaučuku, avšak současně udílí asfaltové struktuře nežádoucí křehkost.

Podstata vynálezu

Vynález se týká způsobu digerování (nebo "odvulkanizování") mletých částic vulkanizovaného kaučuku v živici za vzniku kaučukovaného živičného koncentrátu, přičemž se vynález rovněž týká použití uvedeného koncentrátu ke smíšení s různými typy nebo kvalitativními stupni živice a s polymerními přísadami za účelem přípravy kaučukem nebo/a plastem modifikovaných živičných kompozic vhodných pro různé živičné aplikace ve formě tržních průmyslových produktů určených pro vytvoření vozovkového svršku nebo střešních krytin, nátěrů nebo izolačních pro vodu nepropustných povlaků.

Předmětem vynálezu je takto stabilní kaučukovaný živičný koncentrát obsahující živici, dissociovaný kaučukový vulkanizát tvořící alespoň 15 % hmotnosti z celkové hmotnosti uvedené kompozice a zabudovaný do živice do té míry, že kaučukové částice v kompozici nesedimentují v intencích polymerního separačního testu po zředění živicí na nižší koncentraci dissociovaného kaučukového vulkanizátu. Polymerní separační test je uveden dále.

Kaučukový vulkanizát může tvořit alespoň asi 5 % hmotnosti, výhodně alespoň asi 20 % hmotnosti z celkové hmotnosti hompozice a může dosahovat až 50 % hmotnosti nebo ještě více z celkové hmotnosti kompozice. Tento koncentrát může být zředěn živicí na nižší koncentraci dissociovaného kaučukového vulkanizátu za účelem použití směsi při mnohem nižší uvedené koncentraci.

Dalším předmětem vynálezu je živičná kompozice a koncentrát ve funkci midifikátoru živice nebo ve funkci ko-modifikátoru v kombinaci s alespoň jedním dodatečným polymerem. Takovým polymerem může být homopolymer nebo kopolymer zahrnující:

- styrenové kopolymery, jako například styren-butadienový kaučuk (SBR), styren-butadien-styrenové blokové kopolymery (SBS), styren-ethylen-butadien-styrenové blokové kopolymery (SEBS) a styren-isopren-styrenové blokové kopolymery (SIS);
- olefinické kopolymery, jako například polypropylenové kopolymery, ethylen-vinylacetátové kopolymery (EVA), ethylen-methakrylátové kopolymery (EMA) a ethylen-propylen-dienové kopolymery (EPDM); a

- ostatná polymery, jako například nitril-butadienový kaučuk (NBR), polyvinylchlorid (PVC), polyisobuten a polybutadien (PB).

Společně s uvedeným koncentrátem mohou být do živičné kompozice zabudovány směsi dvou nebo více takových polymerů.

Dalším předmětem vynálezu je stabilní živičná kompozice obsahující disperzi partikulárního polyolefinu v živici, ve které je uvedený koncentrát složkou stabilizující partikulární polyolefin proti sedimentaci.

Dalším předmětem vynálezu je způsob přípravy kaučukovaného živičného koncentrátu, jehož podstata spočívá v tom, že se A) vytvoří hmota obsahující a) živici a b) kaučukovou drť mající vulkanizátovou strukturu a tvořící ve výchozím množství alespoň asi 15 % hmotnosti z celkové hmotnosti uvedené hmoty, přičemž kaučuková drť zbobtná in situ v živici schopné dissociovat vulkanizátové částice ve vysokostřižném poli; a B) uvedená hmota se vystaví dostatečné teplotě a dostatečnému střihovému namáhání k dosažení dissociace vulkanizátové struktury kaučukových částic dostatečné k zabudování digerovaného vulkanizátu do živice v takové míře, že kaučukové částice v kompozici nesedimentují za podmínek polymerního separačního testu po zředění živice na nižší koncentraci dissociovaného kaučukového vulkanizátu.

Kaučuková drť, která je zpracována způsobem podle vynálezu může mít široké rozmezí velikosti částic, které se obecně pohybuje od asi 12,7 mm do asi 200 mesh, výhodně od asi 10 do asi 80 mesh. Za účelem podpoření zbobtnání kaučové drti

a zvýšení rozpouštěcí schopnosti živice může být použit procesní olej.

Použitím teploty a střihového namáhání může být uvedená hmota vystavena působení tepelné a mechanické energie při střihovém namáhání, které jsou alespoň dostatečné k dosažení vnitročásticového tření a střihu způsobujících rozpad vulkanizátové sítě vlivem střihového namáhání působícího na hmotu částic. Střihové namáhání a teplota výhodně působí po dobu nezbytnou k dosažení toho, že částice sazí uvolněné z kaučukových částic zůstavají v dispergovaném stavu a jsou takto odolné vůči sedimentaci.

K původně vytvořenému kaučukovému koncentrátu může být přidána alespoň jedna dodatečná dávka kaučukové drti a způsob se opakuje za účelem zabudování digerováného vulkanizátu z každé dodatečné dávky do kaučukovaného živičného koncentrátu.

Kaučukovaný živičný koncentrát produkovaný způsobem podle vynálezu může být zředěn k dosažení nižší koncentrace zabudovaných kaučukových částic za účelem použití takto získané zředěné formy při jednotlivých živičných aplikací.

Definice

Vzhledem k tomu, že vulkanizační proces je nevratný, je výraz "odvulkanizování" poněkud nevhodný. Odvulkanizování kaučukového vulkanizátu v rámci vynálezu znamená, že strukturovaná síť (nebo chemicky zestíťovaný charakter) mletého vulkanizátového kaučuku (t.j. kaučuku tvořeného automobilovými pneumatikami a dalším průmyslovým kaučukovým odpadem) je dissociována nebo rozbita a rezultující

odvulkanizovaný materiál je přímo zabudován do živice v době, kdy může být zpracovaný vulkanizát v plné míře digerován nebo stabilizován v živici a neodděluje se od živice v horké kapalné formě po dlouhou dobu v různých koncentračních hladinách. Vynález vyžaduje použití specifických složek k dosažení stabilního zabudování odvulkanizovaných kaučukových částic v živici, jak to bude detailněji popsáno níže.

V následujícím textu budou popsány prvky (popsané v níže uvedené tabulce 1) požadované pro získání kompozice podle vynálezu a použité při způsobu podle vynálezu. Těmito prvky jsou:

1) živice neboli asfalt (někdy je pro tuto složku použita zkratka "AC";

2) mletý kaučuk;

3) kaučukové částice zbobtnalé v AC nebo ve směsi AC-olej (ze složek 1) a 2));

4) minimální obsah mletého kaučuku v asfaltu alespoň rovný asi 15 %.

Kombinace prvků 1), 2), 3) a 4) je někdy označována jako "hmota". Následující tabulka poskytuje detailnější informace o uvedených prvcích.

08.06.00

Tabulka 1

Prvek	Komentář
Živice/asfalt	může pocházet z široké množiny zdrojů, zahrnujících přímý vakuový zbytek, směsi vakuového zbytku s různými ředidly, jakými jsou prací olej z vakuové kolony, parafinový destilát, ropné frakce a aromatické a naftenové oleje; rovněž mohou být použity i další asfaltové materiály, jako například minerální asfalt, přírodně se vyskytující asfalt a černouhelný dehet;
Mletý kaučuk (GR)	většina typů kaučukové drti (vulkanizátu) z celých pneumatik, pneumatikových běhounů, bočních stěn pneumatik a z jiného průmyslového/komerčního odpadu, mezi které patří odpad EPDM, opotřebené pryžové dopravníkové pásy, a podobně; velikost kaučukových částic se musí pohybovat v rozmezí od asi 12,7 mm do asi 200 mesh, výhodně od asi 10 do asi 80 mesh;
GR zbobtnalý in-situ	GR-částice v živici musí být dostatečně zbobtnalé v živici nebo v kombinaci živice a oleje při míšení za vysokého střižného namáhání;

Minimální účinný obsah GR	je nezbytné, aby GR zbobtnalý v živici byl přítomen v určité výchozí koncentraci, která je rovna asi 15 % hmotnosti; kromě toho, že GR musí být přítomen v uvedené výchozí koncentraci musí být částice GR dostatečně zbobtnalé k tomu, aby tvořily v živičném prostředí síťovitou strukturu usnadňující dissociaci vulkanizátových částic v poli s vysokým střižným namáháním; v případě, že je obsah GR příliš nízký, vulkanizátové částice sice zbobtnají, avšak nedojde v poli s vysokým střižným namáháním k jejich disociaci; optimální vyšší výchozí obsah GR bude záviset na množině faktorů, mezi které patří zdroj vulkanizátu, typ kompozice/formulace a použité přísady, a výrazně i na parametrech směšovavího zařízení.

Použití procesního oleje může být uvažováno u mnoha typů mletého kaučukového vulkanizátu, přičemž u ostatních typů může být vyžadováno v důsledku rozdílů v samotných kaučukových formulacích, zesíťujících chemikálií a v rozpustnosti kaučuku, atd.. Takové procesní oleje zahrnují aromatické a naftalenové oleje, ropné frakce a další uhlovodíkové oleje. Předpokládá se, že přídavek jakéhokoliv z uvedených olejů podporuje zbobtnání mletého kaučuku (neboli vulkanizátu) v živičném prostředí a zlepšuje rozpouštěcí schopnost živice spíše něž by tento přídavek znamenal pouze snížení viskozity finálního produktu.

Některé typy mletého kaučuku, například nitrilový kaučuk a neoprenový kaučuk, jsou velmi odolné vůči působení živice nebo uhlovodíkových olejů a tedy vůči rozpouštění v nich, v důsledku čehož odpadní vulkanizátová drť tvořená temito kaučuky nemůže být použita v rámci zpracování kaučukové drti způsobem podle vynálezu.

Sumárně lze tedy v diskuzi k tabulce I konstatovat, že pouze některé GR-typy jsou dobře asfaltem zpracovány, že některé GR-typy jsou asfaltem dobře zpracovány pouze v přítomnosti aromatického oleje usnadňujícího zbobtnání GR-částic, že některé GR-typy jsou dobře zpracovány pouze v některých specifických případech a že některé GR-typy nejsou asfaltem zpracovány za žádných podmínek.

Poskytnout základní materiály a podmínky pro realizaci vynálezu je možné pouze v případě aplikace všech čtyř výše uvedených prvků a případného použití procesních olejů. Mletý kaučuk se smísí s asfaltem při dodržení požadovaného výchozího obsahu mletého kaučuku a částice mletého kaučuku zbobtnají in situ působením uhlovodíkových olejů přítomných v asfaltu buď již in situ nebo dodatečně přidaných tím, že olej proniká do povrchové oblasti částic mletého kaučuku a takto změkčí a zbobtná strukturu uvedených částic. Rezultující "hmota" se zpracuje.

"Hmota", u které došlo k realizaci čtyř základních a případně pátého fakultativního prvku musí být potom zpracována při dostatečné teplotě a při dostatečném střihovém namáhání s cílem dosáhnout odvulkanizování kaučukových částic. Uvedená hmota se vystaví působení tepelné a mechanické energie při střihovém namáhání, které jsou dostatečné k vyvolání

vnitročásticového tření a střižných sil iniciujících narušení vulkanizovaných kaučukových částic, pravděpodobně v důsledku narušení vazeb síra-síra, vazeb síra-uhlík a zesíťujících vazeb mezi polymerními molekulami a to vlivem střihového napětí působícího na hmotu částic. Tato operace zvyšuje rozpustnost alespoň částečně disociovaného kaučukového vulkanizátu v živičné fázi a zvyšuje slučitelnost tohoto kaučuku s živičnou lázní.

Při aplikaci uvedených teplotních a střihových podmínek, kterým je "hmota" vystavena, dojde v podstatě k disociaci (nebo rozrušení) zesíťující struktury obsažené v kaučukovém vulkanizátu. Tato hmota musí být zpracována v době, ve kterém může být vulkanizát zcela digerován nebo kompletně zabudován do asfaltu za vzniku kaučukovaného asfaltového koncentrátu.

Podmínky použité pro disociaci vulkanizovaných kaučukových částic závisí na mnoha faktorech, jak o tom již byl v tomto ohledu diskutováno výše. Takto se teplota může pohybovat v rozmezí od asi 100 do asi 300 °C za současné aplikace mechanické energie na částice k dosažení vnitročásticového tření a střihového napětí, která se mohou výrazně měnit v závislosti na dalších procesních parametrech, avšak která musí být alespoň dostatečná k narušení hmoty částic. Tak například zpracování mleté kaučukové drti při nižších teplotách může vyžadovat použití vyššího vnitročásticového napětí, zatímco lze použít nižší vnitročásticové napětí při vyšších teplotách. Tepelná a mechanická energie mohou být aplikovány po časovou periodu, která se může měnit v širokém rozmezí od asi 15 minut do asi 8 hodin nebo ještě více a to v závislosti na použitých složkách,

procesních parametrech a na charakteru požadovaného produktu. Navíc je možné provádět výše uvedený způsob kontinuálně.

Obecně je způsob podle vynálezu regulován za účelem dosažení alespoň částečné disociace partikulárního kaučukového vulkanizátu řadou proměnných faktorů, mezi které patří typ uhlovodíkového oleje, výchozí koncentrace oleje v živici, použité procesní podmínky, zejména použitý typ zařízení, vnitročásticové střihové napětí, teplota a relace mezi mírou střihového namáhání, použití dodatkových devulkanizačních činidel, časový rozvrh přidání kaučukové drti, množství a rychlost přidání složek, množství a časový rozvrh přidání zesíťujícího činidla, jehož použití bude diskutováno níže a molekulová hmotnost a typ kaučuku přidaného do kompozice, jakož i funkčnost kaučuku. Použitím této kombinace uvedených parametrů může být regulována míra disociace s cílem získat různorodé produkty.

Aplikace tepla a mechanické energie na dispergované zbobtnalé částice kaučukové drti v živici se provádí při střihovém namáhání, které je alespoň dostatečné k tomu, že způsobí vnitročásticové tření a střihové napětí způsobující disociaci kaučukové vulkanizátové sítě a kontinuální zmenšování velikosti částic kaučukového vulkanizátu, přičemž míra uvedeného zmenšení velikosti závisí na době, po kterou je kompozice vystavena střihovému namáhání a na ostatních výše diskutovaných procesních parametrech.

V případě, že je uvedené zpracování kompozice prováděno po dostatečnou dobu, dosáhne se toho, že všechny kaučukové částice jsou disociovány a zabudovány do živice, takže kaučukové částice v kompozici nesedimentují při polymerním separačním testu, jehož metodika bude objasněna níže, a po

08.06.00

zředění kompozice živicí s cílem dosáhnout nižší koncentrace disociovaného kaučukového vulkanizátu v živičném produktu.

Uvedené zpracování při střihovém namáhání může být však také prováděno po dobu dostatečnou k tomu, že dojde k těžké disociaci kaučukové vulkanizátové sítě, přičemž se získá olejovitý ztekucený produkt, který může být méně žádoucí pro použití v rámci realizace vozovkového svršku nebo střešní krytiny využívající horkou směs. Takové olejovité ztekucené materiály mohou být vhodnější pro použití jako ředidlo při realizaci povlaků a izolačních vrstev na asfaltové nebo neasfaltové bázi.

Schopnost živice a případně oleje disociovat in situ kaučukový vulkanizát vede k produktu majícímu nižší viskozitu, než jakou měla výchozí směs kaučuku a živice. To zase umožňuje dodatečné zvýšení obsahu kaučukové drti v kaučukovaném asfaltovém koncentrátu. V rámci vynálezu je možné dosáhnout obsahu kaučuku v asfaltu rovném až asi 50 % hmotnosti nebo ještě vyšším právě realizací uvedené dodatečného zvýšení kaučukového obsahu. To je rozdíl od konvenčních způsobu, kdy se směs stane suchou při relativně nižším obsahu kaučuku.

Kaučovaný koncentrát, který se získá způsobem podle vynálezu je rovněž jedinečný v tom, že jeho kompozice je nevratně stabilizována proti vylučování fáze odvulkanizovaného kaučuku z živičné kompozice. Toto dramatické zlepšení stability živičné kompozice, kterého se dosáhne v rámci vynálezu ve srovnání s obdobnými kompozicemi, které nebyly připraveny za podmínek způsobu podle vynálezu, může být plně doceněno, až když jsou materiály podle vynálezy a materiály podle dosavadního stavu techniky podrobeny zkoumání při zředěných koncentracích, jaké jsou používány při finálním

použitím živičných produktů. Následné zředění kaučukovaného koncentrátu, který byl získán způsobem podle vynálezu, může být totiž provedeno na jakoukoliv nižší koncentraci kaučuku, aniž by to mělo za následek vyloučení fáze odvulkanizovaného kaučuku z asfaltové směsi.

K devulkanizované kompozici mohou být přídány i další materiály, které uvedené kompozici udělují specifické vlastnosti, a mezi které například patří přídavek sazí nebo/a přidání gilsonitu (typ asfaltu).

Kaučuková drť pocházející z pneumatikových plášťů obvykle obsahuje výrazný podíl sazí. Disociační proces použitý v rámci vynálezu má tendenci způsobovat uvolnění částic sazí z kaučukové drti. Obvykle by se takové vyloučené částice sazí oddělily z kontinuální živičné fáze sedimentací. Při způsobu podle vynálezu se stabilita uvolněných částic sazí zlepší povrchovým naroubování alespoň částečně disociované vulkanizátové sítě na částice sazí v průběhu reakce přenosu volných radikálových řetězců a takto dochází k dispergování částic sazí v kapalném vulkanizátu a nikoliv k jejich sedimentaci.

Obecně mohou být v živici dispergovány vysoce disociované materiály a tyto materiály zůstávají v kapalné fázi ve formě koloidní disperze. Nicméně k získání stabilní disperze degradovaných kaučukových částic v živici je třeba realizovat mezistupně mezi započetím disociace a tvorbou vysoce disociovaného materiálu, ve kterém zůstávají degradované kaučukové částice v dispergovaném stavu, k umožnění reakce zesíťování nenasycené kaučukové složky, která může obsahovat

vulkanizát z prvotní degradace s cílem dosáhnout stabilizace degradovaných kaučukových částic proti sedimentaci v živici.

Důležitým znakem vynálezu je možnost regulace míry disociace kaučukové vulkanizátové sítě. Materiály s určitou mírou disociace mohou být použity nezávisle nebo výhodně ve vzájemné kombinaci a to společně s dodatkovými modifikátory, které byly uvedeny výše, nebo bez těchto modifikátorů.

Vysoce disociovaná kaučuková vulkanizátová síť, která byla v živici solubilizována nebo kompatibilizována, může být následně in situ revulkanizována použitím obvyklých zesíťujících činidel. Tato revulkanizací modifikovaná živice má zlepšenou pružnost a houževnatost, přičemž zde neexistuje riziko separace fáze v důsledku nevratné chemické vazby k živici.

Takové zesítění nebo/a naroubování může být provedeno použitím libovolného vhodného zesíťovacího činidla, mezi které patří síra, donor síry, a to v přítomnosti nebo při absenci akceleračních přísad, a další iniciátory volných radikálů, mezi které patří zejména peroxid vodíku. Obecně množství použitého zesíťujícího činidla činí asi 0,05 až asi 5 % hmotnosti, výhodně asi 0,2 až asi 3 % hmotnosti, vztaženo na hmotnost živice. Toto zesíťující činidlo může být přidáno v libovolném vhodném stupni procesu.

V rámci dalšího provedení vynálezu mohou být částice vulkanizované kaučukové drti zabudovány do výše popsané vysoce disociované kaučukované asfaltové kompozice, aniž by při tom došlo k její částečné degradaci. V takových kompozicích se alespoň částečně disociovaná kačuková síť může chemicky vázat

na povrch vulkanizovaných kaučukových částic a vytvořit tak stabilní kompozici.

Dodatečné šaržovité zvýšení obsahu částic kaučukové drti může být použito s cílem dosažení velmi vysokého celkového obsahu dispergovaného stabilizovaného kaučuku v živičné kompozici, obecně obsahu dispergovaného stabilizovaného kaučuku v rozmezí od asi 15 do asi 80 % hmotnosti, výhodně v rozmezí od asi 20 do asi 50 % hmotnosti a až do asi 75 % hmotnosti. Takový koncentrovaný materiál (předsměs nebo zásobní směs) může být zředěn živicí k získání kompozice obsahující požadovanou koncentraci stabilizované kaučukové drti, obecně koncentraci v rozmezí od asi 3 do asi 40 % hmotnosti, a vhodnou pro četné asfaltové aplikace, zahrnující všechny typy silničního svršku, prefabrikovaných asfaltových cihel, střešních izolací, šindelů, těsnících hmot, těsnících spojů, zalévacích pryskyřic a ochranných nátěrů. Akternativně může být taková předsměs smíšena s plnivy nebo/a polymery a takto získaná směs může být peletizována k získání peletizované kompozice vhodné pro následné zabudování do asfaltových kompozic pro výše uvedené aplikace.

Ve zveřejněné mezinárodní patentové přihlášce WO93/07219 (tato přihláška odpovídá patentům US 5,280,064 a 5,494,966) jsou popsány stabilní asfaltové kompozice, ve kterých jsou jako dispergovaná fáze přítomny polyethylénové částice stabilizované mechanismem stérické stabilizace. Jak je zde uvedeno, představuje živice hlavní kontinuální fázi polymerem modifikovaných živičných kompozic, přičemž polymer je dispergován v živici stérickou stabilizací dosaženou první složkou ukotvenou k polymerní fázi a druhou složkou vázanou k první složce a rozpustnou v živici.

Navíc podle zveřejněné mezinárodní patentové přihlášky WO94/14896 mohou být v živičné kompozici přítomny i dodatečné homopolymerní nebo kopolymerní složky, včetně styrenových kopolymerů, olefinických kopolymerů a kaučuků typu E-P, ve formě disperzí částic, vláknových disperzí, roztoků a kombinací, ve kterých jsou dodatková homopolymerní a kopolymerní složka stabilizovány proti separaci.

K těmto živičným kompozicím může být přidán alespoň částečně disociovaný kaučukový vulkanizát získaný výše popsaným způsobem a to jako takový nebo stabilně dispergovaný v živici tak, aby reziduální částice kaučukové drti tvořily část stabilní dispergované fáze a mohly tak tvořit doplněk k polyethylenovým nebo jiným polymerním částicím nebo částečnou náhradu uvedených polyethylenových nebo jiných polymerních částic v uvedených kompozicích. Nenasycené složky alespoň částečně disociovaného kaučukového vulkanizátu a libovolný přidaný nenasycený kaučuk mohou být použity za účelem nahrazení stabilizátoru na bázi polybutadienu, a to v celém rozsahu nebo částečně, ve funkci stérického stabilizátoru. V případě, že se při produkci alespoň částečně disociovaného kaučukovaného vulkanizátu použije nenasycený kaučuk, který je funkcionalizovaný, potom může být tento nenasycený kaučuk použit za účelem nahrazení výše uvedené druhé složky, která je vázaná k první složce a ukotvena k dispergovanému polymeru, jak to bylo uvedeno výše.

Tvorba stabilních disperzí kaučukové drti v živici způsobem podle vynálezu může být kombinována se stabilizací dispergovaného polyethylenu a dalších olefinických polymerů a kopolymerů, jak to již bylo uvedeno výše. Materiály pro

realizaci silničního povrchu zpravidla obsahují kromě živičné kompozice štěrk, tvořený zejména drceným oblázkovým štěrkem, pískem a podobně. Obdobně mohou být v živičných kompozicích použity i další přísady a to podle finálního použití, ke kterému je daná živičná kompozice určena. Tak například materiál určený pro střešní krytinu může být získán přidáním vhodných plniv, jakými jsou asbest, uhličitany, silika, dřevěná vlákna, slída, sírany, hlinky, pigmenty nebo a látky zpomalující hoření, jako například chlorované vosky. V materiálech určených pro vyplnění štěrbin může být výhodně použit některý z oxidů.

Mechanismus

Mechanismus, kterým střižné síly působící na výše popsanou kompozici mohou způsobit disociaci zbobtnalé kaučukové sitě přítomné ve směsi vulkanizátu a živice mísené v konvenčním vysokostřižném mixéru za specifických procesních podmínek, není v současné době zcela pochopen. Aniž je zde snaha vázat se na nějakou určitou teorii předpokládá se, že provedení způsobu podle vynálezu má za následek narušení vazby síra-síra, vazby síra-uhlík nebo dalších zesíťujících vazeb a možná i rozbití vazeb uhlík-uhlík přítomných ve vulkanizátové zesíťované struktuře do té míry, že zpracovaný kaučukový vulkanizát může být plně digerován nebo stabilizován v živici a nevylučuje se z živice v horké kapalné formě po dlouhou časovou periodu a při různých koncentracích kaučukového podílu.

Aplikace odvulkanizovaného kaučukovaného koncentrátu

Kaučukované živičné koncentráty, které se získají způsobem podle vynálezu, mohou být použity při různých aplikacích, a to jak v neředěné formě, tak i ve formě zředěné živicí, přičemž tyto aplikace zahrnují:

1) kaučukovaný živičný koncentrát, který se získá způsobem podle vynálezu je charakterizován jako:

- zpracovatelné pojivo mající vysoký obsah asi 15 až asi 50 % hmotnosti nebo ještě více kaučuku, přičemž toto pojivo je zpracovatelné při zvýšené teplotě;
- stabilní jednotná heterogenní směs, ve které je veškerý podíl kaučukového vulkanizátu digerován.

Tento koncentrát může být použit jako finální produkt při některé z průmyslových aplikací, například jako utěsňovací činidlo, anebo může být přímo smísen s některými polymery nebo/a anorganickými plnivy. Tyto produkty jsou vhodné pro různé živičné aplikace zahrnující realizaci silničního svršku,střešních krytin, povlaků, vodotěsných izolací a průmyslových produktů. Kaučukovaný koncentrát může být použit v kombinaci s běžným AC, vzduchem-foukaným AC nebo/a polymerem-modifikovaným asfaltem;

- jako nezávislý modifikátor, v němž nedochází při různých zředěních k vylučování fáze;
- jako ko-modifikátor v kombinaci s alespoň jedním dodatkovým polymerem, kterým může být plastomer nebo elastomer, výhodně elastomerní nenasycený polymer, který může být zesíťován za účelem získání stabilizované finální směsi;
- jako stabilizátor při stabilizaci in situ polyolefinických plastových disperzí v horké kapalné živici,

přičemž v tomto případě je zpracovaný vulkanizát

09.06.00

náhradou nevulkanizované kaučukové složky používané při způsobu stérické stabilizace insitu podle dokumentu WO 93/07219.

V následující části popisu bude vynález blíže objasně pomocí příkladů jeho konkrétního provedení, přičemý tyto příklady mají pouze ilustrační charakter a nikterak neomezují rozsah vynálezu, který je jednoznačně vymezen definicí patentových nároků.

Příklady provedení vynálezu

V následujících příkladech byla stabilita živičných kompozic v průběhu přechovávání za horka (horkého skladování) vyhodnocena za použití polymerního separačního testu, při kterém se asfaltové vzorky podrobí následujícímu zpracování. Metodika uvedeného testu takto spočívá v tom, že se asi 70 g pojiva umístí do hliníkové trubky mající průměr asi 2 cm a tento vzorek pojiva se přechovává v uvedené trubce ve vertikální poloze v peci vyhřáté na 160 °C po dobu 48 hodin (2 dny). Po ukončení tohoto skladování za horka se stanoví viskozitní poměr srovnáním viskozity pojiva testovaného při teplotě 135 °C nebo 180 °C z horní sekce trubky s viskozitou pojiva v dolní sekci trubky. Viskozitní poměr v rozmezí 0,80 až 1,20 je obecně považován za přijatelný pokud jde o posouzení oddělení (vyloučení) dispergované fáze.

Obvykle v případě, kdy je viskozita polymerem modifikovaného živičného systému před horkým skladování rovna asi 3 Pa.s, je skladovací podmínka specifikovaná teplotou 160 °C a dobou 48 hodin obecně přijatelná. Avšak, jestliže v případě, kdy viskozita je vyšší v důsledku buď vysokého obsahu

polymeru v živici nebo v důsledku samotné živice (například v případě oxidované živice), potom může být oddělování polymerní fáze (v případě, že je tato fáze nestabilní) v živici relativně pomalejší v některých případech. Je tedy nezbytné buď zředit kompozici k dosažení nižšího obsahu polymeru anebo použít vyšší skladovací teplotu nebo/a delší skladovací dobu k zajištění toho, že stabilita/nestabilita polymerů zabudovaných v živičném prostředí bude jednoznačně stanovitelná.

Míšení ve všech příkladech bylo provedeno v jednolitrové směšovací nádobě za použití vysokostřižného homogenizéru typu Brinkman Polytron (model PT45/80).

Příklad 1

První řada experimentů byla provedena za použití jak konvenčního způsobu, tak i způsobu podle vynálezu s cílem získat stejné finální kompozice kaučukové drti ve stejném typu živice, aby bylo možné přímé porovnání obou kompozic. Výsledky této řady experimentů jsou uvedeny v dále zařazené tabulce 2.

V této řadě experimentů byly použity čtyři vulkanizované kaučukové drti pocházející ze tří různých továren. Tyto vulkanizované kaučukové drti pochází z boků pneumatikových plášťů a mohou být formulovány každým výrobcem různým způsobem. Velikost částic mletých kaučuků (GR) byla velmi odlišná a pohybovala se od asi 12,7 mm do 100 mesh. Tato velikost uvedená pro každý GR v tabulce 2 představuje průměrnou hodnotu.

Živice použitá při této řadě experimentů měla stejnou viskozitu (AC-5) a následující vlastnosti: penetrace při

08.06.00

teplotě 25 °C = 148 dmm, teplotu měknutí = 45 °C a Brookfieldovu viskozitu při teplotě 135 °C = 0,233 Pa.s.

Za použití konvenčních procesních stupňů popsaných v rámci dosavadního stavu techniky byly připraveny směsi čtyř odlišných kaučukových drtí a živice (AC-5) v odlišných směšovacích poměrech (5 % hmotnosti, 8 % hmotnost a 12 % hmotnosti, jak je to uvedeno v tabulce 2).

Živice byla zahřáta v mixéru na teplotu 185 °C, načež byly v živici dispergovány po dobu 2 hodin částice mletého kaučuku za podmínek vysokého střižného namáhání a při teplotě asi 200 °C. I když došlo při tomto míšení prováděném za vysokostřižného namáhání k úplnému dispergování zbobtnalých částice kaučukové drti, nedošlo k jejich narušení nebo/a digesci do živice při obsahu kaučuku nižším než 15 % hmotnosti. Výsledky získané pro všechny kompozice ukazují, že kaučuky zpracované konvenčním způsobem (t.j. podle dosavadního stavu techniky) mají tendenci k separaci fáze (nebo k usazování kaučukové drti u dna) v horké kapalné živici v průběhu skladování bez míchání. Avšak tyto výsledky rovněž ukazují určité rozdíly v rychlosti separace fáze v případě různých kaučukových drtí přítomných v živici ve stejné koncentraci a v případě stejných kaučukových drtí přítomných v živici v různých koncentracích. Všechny kaučukové podíly zabudované do živice konvenčním postupem však vedly k tomu, že kaučukový podíl nebyl v horké kapalné živici dostatečně stabilizován.

Za použití způsobu podle vynálezu u stejných kompozic byl nejdříve vytvořen kaučukovaný koncentrát, který byl potom zředěn živicí na finální testovanou kompozici, přičemž takto

08.06.00

zabudovaný kaučuk byl v živici stabilizován při libovolné nižší koncentraci kaučuku v živici.

V této řadě experimentů byly kaučukované koncentráty připraveny za použití dodatečného zvýšení obsahu kaučuku ve stejném vysokostřižném mixéru. Na počátku bylo do kapalné míchané živice o teplotě 180 °C přidáno 17 % hmotnosti kaučukové drti. Při tomto výchozím obsahu kaučuku byla získána směs s vysokou viskozitou, která byla ještě zpracovatelná ve vysokostřižném mixéru typu Polytron. Míšení bylo provedeno za použití vysokých střižných sil, teploty 200 °C a doby míšení rovné 30 minutám. Viskosita směsi počala klesat až do okamžiku, kdy bylo možné přidat dodatečnou dávku kaučukové drti k dosažení finálního obsahu kaučuku v tomto příkladu rovného 25 % hmotnosti. Tato doplněná směs byla potom vystavena působení stejného vysokostřižného namáhání. Po celkové době zpracování rovné 2 hodinám byla získána hladká kaučukovaná koncentrovaná směs, ve které byly všechny částice kaučukového vulkanizátu digerovány nebo/a zabudovány do živice. Rezultující koncentráty byly zředěny stejnou živicí k dosažení různých obsahů kaučuku ve finálních kompozicích, které byly stejné jako v případě kompozic spadajících do dosavadního stavu techniky. Všechny kompozice připravené ze čtyř zdrojů kaučukových drtí s různými obsahy kaučuku v kompozici způsobem podle vynálezu (viz tabulka 2) byly stabilní a nedošlo v nich v průběhu skladování k žádné sedimentaci kaučukového fáze.

Tabulka 2

Konvenční postup

Přísada/kód	GR-1-1	GR-1-2	GR-1-3	GR-2-1	GR-2-2	GR-2-3	GR-3-1	GR-3-2	GR-3-3	GR-4-1	GR-4-2	GR-4-3	Diluted GR-4-3
Živice (AC-5)	95	92	88	95	92	88	95	92	88	95	92	88	95
GR-1 (80 mesh)	5	8	12										
GR-2 (40 mesh)				5	8	12							
GR-3 (20 mesh)							5	8	12				
GR-4 (40 mesh)										5	8	12	5
Stabilitní údaje (2 dny, 160°C)													
Viskozita v Pa.s při 135 °C)													
v horní části	0,293	0,613	1,422	0,325	0,425	1,082	0,335	0,475	1,705	0,321	0,950	3,275	0,340
v dolní části	1,363	1,270	2,965	1,227	1,698	4,440	1,323	3,015	3,195	1,148	1,280	3,445	2,420
Stabilitní poměr	0.21	0.48	0.48	0.26	0.25	0.24	0.25	0.16	0.52	0.28	0.74	0.95	0.14
Skladovací stabilita	ne	ne	ne	ne	ne	ne	ne	ne	ne	ne	ne	ne+	ne

+) Vzorek GR-4-3 je považován za nestabilní na základě stabilitních údajů po zředění na obsah 5 %

Tabulka 2 (pokračování)

Postup podle vynálezu

Přísada/kód	DGR-1-1	DGR-1-2	DGR-1-3	DGR-2-1	DGR-2-2	DGR-2-3	DGR-3-1	DGR-3-2	DGR-3-3	DGR-4-1	DGR-4-2	DGR-4-3
Živice (AC-5)	95	92	88	95	92	88	95	92	88	95	92	88
GR-1 (25 % GR-1 v kaučukovaném koncentrátu)	5	8	12									
GR-2 (25 % GR-2 v kaučukovaném koncentrátu)				5	8	12						
GR-3 (25 % GR-3 v kaučukovaném koncentrátu)							5	8	12			
GR-4 (25 % GR-4 v kaučukovaném koncentrátu)										5	8	12
Stabilitní údaje (2 dny, 160 °C)												
Viskozita v Pa.s při 135°C												
v horní části	0,510	0,890	1,635	0,553	0,943	1,672	0,425	0,713	1,163	0,490	0,840	1,535
v dolní části	0,515	0,875	1,620	0,523	0,900	1,690	0,435	0,688	1,120	0,507	0,850	1,540
Stabilitní poměr	0.99	1.02	1.01	1.06	1.05	0.99	0.98	1.04	1.04	0.97	0.98	1.00
Skladovací stabilita	ano	ano	ano	ano	ano	ano	ano	ano	ano	ano	ano	ano

08.06.00

Příklad 2

V rámci druhé řady pokusů byl jako živice použit stejný asfalt (AC-5), jaký byl použit v příkladu 1. Pneumatikovým kaučukem byl mletý kaučuk (označený jako GR-5) získaný z opotřebených pneumatikových plášťů. Tento GR-5 měl průměrnou velikost částic rovnou asi 40 mesh a byl získán z plášťů pneumatik osobních automobilů (zbavených vláknitého pletiva a drátěné výztuhy) u firmy Baker Rubber Inc.. Použitým procesním olejem bylo hydrolenové recyklační činidlo (H-90) mající celkový obsah aromatického podílu rovný 83,6 %, celkový obsah nasycených sloučenin rovný 16,3 % a celkový podíl alfaltenů rovný 0,1 %.

Za použití konvenčního způsobu byly připraveny směsi uvedeného GR s živicí mající dva různé obsahy kaučuku (5 % a 7,5 % hmotnosti) (viz níže zařazená tabulka 3). GR-5 na rozdíl od typu vulkanizátu použitého v příkladu 1 potřeboval k tomu, aby byl dostatečně zbobtnán v živici určité množství procesního oleje. Po provedení konvenčních stupňů nebyly částice GR-5 rozrušeny nebo/a digerovány v živici, i když byly v živici velmi dobře dispergovány za použití vysokostřižného míchání při teplotě 220 až 240 °C. Byla rovněž zjištěna vyšší rychlost separace fáze při stejném obsahu kaučuku v průběhu horkého skladování ve srovnání s výsledky získanými pro odlišný typ pneumatikového kaučuku podle příkladu 1.

Rovněž byla připravena směs s GR-5 za použití stejného obsahu kaučuku (viz vzorek GR-5-3 v tabulce 3) podle instrukcí obsažených v dosavadním stavu techniky (EP 0439232). Pneumatikový kaučuk (GR-5) byl míchán při teplotě 170 °C za vysokého střižného napětí, načež byl převeden do separátní

08.06.00

nádoby a vystaven nízkostřižnému cirkulačnímu míchání při teplotě 210 °C po dobu dalších 10 hodin. I v tomto případě bylo zjištěno, že kaučuk zpracovaný za podmínek uvedených v patentovém dokumentu EP 0439232 má rovněž tendenci k separaci fáze v průběhu skladování bez míchání.

Za účelem získání stejné finální kompozice způsobem podle vynálezu byl nejdříve vytvořen kaučukovaný koncentrát a ten byl potom zředěn živicí na finální specifickou kompozice, která byla potom testována.

Kaučukovaný koncentrát s kaučukem GR-5 byl připraven za použití režimu s dodatečným zvýšením obsahu kaučuku ve stejném vysokostřižném mixéru. K horké směsi živice a procesního oleje v poměru 1:1 bylo za míchání přidáno asi 20 % hmotnosti kaučukové drti. Při tomto výchozím obsahu kaučuku byla ve vysokostřižném mixéru získána směs mající vysokou viskozitu, která byla ještě zpracovatelná, přičemž dispergované kaučukové částice vykazovaly vysokou míru zbobtnání. Potom bylo provedeno míšení za použití vysokého střižného napětí po dobu jedné a půl hodiny při teplotě 240 °C. Viskozita směsi počala klesat až do doby, kdy bylo možné přidat dodatkový obsah kaučuku, čímž bylo v tomto příklad dosaženo finálního obsahu 50 % hmotnosti (viz níže zařazená tabulka 4). Směs byla podrobena zpracování za stejných podmínek vysokého střižného namáhání, přičemž celkový procesní čas činil asi 4 hodiny. Bylo získáno jemné kaučukované koncentrátové pojivo, ve kterém byl veškerý přidaný kaučukový vulkanizát digerován nebo/a zabudován v živici. Rezultující koncentrát byl zředěn stejnou živicí k získání finální kompozice, která byla stabilní a nedocházelo v ní k sedimentaci kaučukové drti u dna nádoby v průběhu skladování (viz výsledky uvedené v tabulce 3).

Zředěný koncentrát obsahuje odvulkanizovaný kaučuk, který byl použit jako náhrada za vulkanizovaný kaučuk ve funkci jedné ze stabilizujících složek pro přípravu stabilní polyethylenové disperze ve stejné živici použité pro přípravu koncentrátu podle známého stérického stabilizačního procesu popsaného v patentovém dokumentu WO 93/07219. Výsledek získaný pro tento vzorek (DGR-5/PE-1) uvedený v tabulce 3 ukazuje, že odvulkanizovaný pneumatikový kaučuk byl slučitelný a dostatečně reaktivní s živicí, takže působí jako elastická vrstva, která může stabilizovat polyolefiovou partikulární fázi existující v rámci stérického stabilizačního procesu.

Tabulka 3

	srovnávací vzorky				vzorky podle vynálezu	
Přísada/kód	GR-5-1	GR-5-2	GR-5-3	GR-5/PE-1	DGR-5-1	DGR-5/PE-1
Živice (AC-5)	77.5	80	80	96.27	77.5	96.27
GR-5 (40 mesh)	7.5	5	5	0.38		
Procesní olej	15	15	15	0.75		
GR-5 (RC-1+ v koncentrátu)					7.5	0.38
Procesní olej (RC-1+ v koncentrátu)					15	0.75
Recyklovaný polyethylen (PE)				2		2
Anhydrid kyseliny maleinové roubovaný polyethylenem				0.3		0.3
FPB (reaktivní kaučuk Hycar)				0.2		0.2
Síra				0.1		0.1
Stabilitní údaje (2 dny, 160 °C)						
Viskosita v Pa.s při 135 °C						
v horní části	0,525	0,500	0,508	0,485	0,457	0,375
v dolní části	2,850	3,250	3,100	0, 275	0, 466	0,380
Stabilitní poměr	0.18	0.15	0.16	1.76	0.98	0.99
Skladovací stabilita	ne	ne	ne	ne	ano	ano

+) kaučukovaný koncentrát z tabulky 4

08-06-00

Tabulka 4

Přísada/kód	RC-1	RC-2
Živice (AC-5)	25	
Živice (pojivová kvalita)		25
Procesní olej	25	25
GR-5 (40 mesh)	50	
GR-6 (30 mesh)		50

08.06.00

Příklad 3

Jiným typem kaučuku (označený jako GR-6) použitý při dalším pokusu za použití metodiky popsané v příkladu 2, byl recyklovaný kaučuk získaný ze směsi pneumatik osobních a nákladních automobilů.

Kaučuk GR-6 byl zpracován za použití kombinace živičné pojivo/procesní olej a to za použití stejného postupu, jaký byl popsán pro GR-5 v příkladu 2. Kaučukovaný koncentrát ze směsi GR-6/pojivo/olej je uveden v tabulce 4. Živičné pojivo pochází od firmy Amoco Clark a je klasifikováno jako typ živice pro vzduchem foukané aplikace. Vlastnosti této živice jsou: penetrace při teplotě 25 °C = 302 dmm, teplota měknutí = 38 °C a Brookfieldova viskozita při teplotě 177 °C = 0,032 Pa.s. Oxidovanou živicí byla typická střešní živice foukaná vzduchem (nebo oxidovaná) z živičného pojiva a mající následující vlastnosti: penetrace při 25 °C = 17 dmm, teplota měknutí = 100 °C a Brookfieldova viskozita při teplotě 177 °C = 0,77 Pa.s. Vzduchem foukaná živice je obvykle považována za velmi obtížně modifikovatelnou živici vzhledem k její velmi špatné kompatibilitě s polymery. Procesní olej použitý v tomto případě je stejný jako procesní olej použitý v příkladu 2. Nicméně za použití způsobu podle vynálezu byly připravené kaučukované koncentráty zředěny vzduchem-foukanou živicí za vzniku vysoce stabilizovaného kaučukovaného živičného produktu, jak je to zřejmé z tabulky 5. Bylo navíc překvapivě zjištěno, že pneumatikový kaučuk digerovaný ve vzduchem-foukaném asfaltu byl rovněž dostatečně rozpustný a reaktivní in-situ k tomu, že působí jako elastická vrstva, která stabilizuje polyolefinovou partikulární fázi ve

08.06.00

vzduchem-foukaném asfaltu (viz výsledek získaný pro tento vzorek (DGR-6/PE1) uvedený v tabulce 4).

08.06.00

Tabulka 5

	srovnávací		podle vynálezu	
Přísada/kód	GR-6-1	GR-6/PE-1	GR-6-1	DGR-6/PE-1
Živice (oxidovaná)	80	85	80	85
Živice (pojivová kvalita)	5	3	5	3
Procesní olej	5	3		
GR-6 (30 mesh)	10	6		
Procesní olej (RC-2+ v koncentrátu)			5	3
GR-6(RC-2+ v koncentrátu)			10	6
Recyklovaný polyethylen (PE)		2		2
Anhydrid kyseliny maleinové roubovaný polyethylenem		0.5		0.5
FPB (reaktivní kaučuk Hycar)		0.3		0.3
Síra		0.2		0.2
Stabilitní údaje(5 dnů při 218 °C)				
Viskozita v Pa.s při 190 °C				
v horní části	o,665	o,545	o,375	1740
v dolní části	1000	2400	o,373	1780
Stabilitní poměr	0.67	0.23	1.01	0.98
Skladovací stabilita	ne	ne	ano	ano

+) kaučukovaný koncentrát podle tabulky 4

09.06.00

Příklad 4

Ve čtvrté řade pokusů byl opět použit mletý kaučuk (GR-1).

Tento GR-1 byl zpracován v tvrdší surové živici (AC-20) za použití stejných podmínek jaké jsou popsány v příkladu 1 pro přípravu koncentrátu s obsahem kaučuku 25 % hmotnosti.

Vlastnosti surové živice AC-20: penetrace při 25 °C = 67 dmm, teplota měknutí = 46 °C a Brookfieldova viskozita při teplotě 135 °C = 0,368 Pa.s.

Tento kaučukovaný koncentrát se zředí surovou živicí AC-20 na tři různé koncentrace kaučukové drti (6 %, 8 % a 10 % hmotnosti), načež se ve zředěných koncentrátech disperguje 1,25 % SBS při teplotě 185 °C po dobu 30 minut a následně chemicky reaguje in situ za vysokostřižných podmínek a při téže teplotě s 0,15 % hmnotnosti elementární síry po dobu dalších 90 minut.

Při srovnávacích příkladech byly procesní podmínky a finální kompozice stejné jako při příkladech podle vynálezu s výjimkou spočívající v tom, že mletý kaučuk (GR-1) byl přímo zpracován v kompozici bez předchozí přípravy kaučukovaného koncentrátu způsobem podle vynálezu. Výsledky uvedené v tabulce 6 ukazují, že finální směsi, připravené s použitím koncentrátu připraveného způsobem podle vynálezu a mající stejné složení jako kompozice v konvenčních příkladech a tři různé obsahy kaučuku byly stabilní a nedocházelo v nich k sedimentaci kaučukové drti u dna za standardních skladovacích podmínek.

Tabulka 6

Přísada/kód	Srovnávací příklady				Příklady podle vynálezu		
	GR/SBS-1	GR/SBS-2	GR/SBS-3	Diluted GR/SBS-3	DGR/SBS-1	DGR/SBS-2	DGR/SBS-3
Živice (AC-20)	92.6	90.6	88.6	92.6	92.6	90.6	88.6
GR-1 (80 mesh)	6	8	10	6			
GR-1(25 % v kaučukovaném koncentrátu)					6	8	10
SBS (Enichem 161B)	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25
Síra	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
Stabilitní údaje (2 dny při 160 °C)							
Viskozita v Pa.s při 135°C							
v horní části	1525	2045	3285	1070	1645	2163	2367
v dolní části	2295	2815	3435	1665	1560	2273	2365
Stabilitní index	0.66	0.75	0.97	0.64	1.05	0.95	1.00
Skladovací stabilita	ne	ne	ne+	ne	ano	ano	ano

+) vzorek GR/SBS-3 je považován za nestabilní na základě stabilitních údajů po zředění na 6 %

Vynález poskytuje nový kaučukovaný živičný koncentrát, kompozici obsahující tento kaučukovaný živičný koncentrát a způsob výroby uvedeného kaučukovaného živičného koncentrátu. Je samozřejmé, že všechny samozřejmé modifikovace uvedených předmětů stadají rovněž do rozsahu vynálezu.

08.05.00

JUDr. Miloš VŠETEČKA
advokát
128 00 PRAHA 2, Hálkova 2

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Stabilní kaučukovaný živičný koncentrát obsahující živici a disociovaný kaučukový vulkanizát, tvořící alespoň asi 15 % hmotnosti, vztaženo na hmotnost uvedeného koncentrátu, a zabudovaný do živice do té míry, že kaučukové částice nesedimentují při polymerním separačním testu a po zředění živicí na nižší koncentraci disociovaného kaučukového vulkanizátu.

2. Koncentrát podle nároku 1, v y z n a č e n ý t í m, že uvedený disociovaný kaučukový vulkanizát tvoří alespoň asi 20 % hmotnosti, vztaženo na hmotnost uvedeného koncentrátu.

3. Koncentrát podle nároku 1, v y z n a č e n ý t í m, že je zředěn živicí na nižší koncentraci disociovaného kaučukového vulkanizátu.

4. Živičná kompozice, v y z n a č e n á t í m, že obsahuje živici a koncentrát podle nároku 1 jako modifikátor uvedené živice.

5. Kompozice podle nároku 4, v y z n a č e n á t í m, že uvedený modifikátor je nezávislým modifikátorem živice.

6. Kompozice podle nároku 4, v y z n a č e n á t í m, že uvedený modifikátor je ko-modifikátorem živice v kombinaci s alespoň jedním polymerem.

08.06.00

7. Kompozice podle nároku 6, v y z n a č e n á t í m, že polymerem je plastomer nebo elastomer.

8. Kompozice podle nároku 6, v y z n a č e n á t í m, že polymerem je elastomerní nenasycený polymer.

9. Kompozice podle nároku 8, v y z n a č e n á t í m, že uvedený elastomerní nenasycený polymer je zesíťován.

10. Kompozice podle nároku 4, v y z n a č e n á t í m, že uvedenou živicí je vzduchem-foukaný asfalt.

11. Kompozice podle nároku 4, v y z n a č e n á t í m, že obsahuje dispergovanou kaučukovou drť.

12. Stabilní živičná kompozice, v y z n a č e n á t í m, že obsahuje disperzi partikulárního polyolefinu v živici, ve které koncentrát podle nároku 1 tvoří složku stabilizující uvedený partikulární polyolefin proti sedimentaci.

13. Způsob přípravy kaučukovaného živičného koncentrátu, v y z n a č e n ý t í m, že zahrnuje

A) vytvoření hmoty obsahující:

a) živici a

b) kaučukovou drť mající vulkanizátovou síť a obsaženou ve výchozím množství alespoň rovném 15 % hmotn., vztaženo na hmotnost uvedené hmoty, přičemž kaučuková drť zbobtná in-situ a tvoří síťovitou strukuru v živici způsobilou k disociaci vulkanizátových částic v poli s vysokými střižnými silami, a

B) vystavení uvedené hmoty střižnému namáhání a teplotě, které jsou dostatečné k tomu, aby způsobily

disociaci vulkanizátové sítě kaučukových částic k dosažení zabudování digerovaného vulkanizátu do živice do té míry, že kaučukové částice v kompozici nesedimentují při polymerním separačním testu a po zředění živicí na nižší koncentraci disociovaného kaučukového vulkanizátu.

14. Způsob podle nároku 13, v y z n a č e n ý t í m, že uvedená kaučuková drť má velikost částic od asi 12,7 mm do asi 200 mesh.

15. Způsob podle nároku 14, v y z n a č e n ý t í m, uvedená kaučuková drť má velikost částic od asi 10 do asi 80 mesh.

16. Způsob podle nároku 13, v y z n a č e n ý t í m, že uvedená hmota dále obsahuje procesní olej přidaný k podpoření bobtnání kaučukové drti a ke zvýšení rozpouštěcí schopnosti živice.

17. Způsob podle nároku 13, v y z n a č e n ý t í m, že se uvedená hmota působením střihových a teplotních podmínek vystaví tepelné a mechanické energii při střihovém namáhání, které jsou dostatečné pro způsobení vnitročásticového tření a střihového napětí k dosažení rozrušení vulkanizátové sítě vlivem střihového napětí aplikovaného na hmotu částic.

18. Způsob podle nároku 17, v y z n a č e n ý t í m, že se do kaučukovaného koncentrátu přidá alespoň jedna dodatečná šarže kaučukové drti a způsob se opakuje k dosažení zabudování digerovaného vulkanizátu z uvedené alespoň jedné šarže kaučukové drti do kaučukovaného živičného koncentrátu.

08.06.00

19. Způsob podle nároku 13, v y z n a č e n ý t í m, že se uvedený kaučukovaný živičný koncentrát zředí na nižší koncentraci zabudovaných kaučukových částic.

20. Způsob podle nároku 13, v y z n a č e n ý t í m, že uvedené teplotní a střihové podmínky se aplikují po dobu, která je nezbytná k tomu, aby částice sazí uvolněné z kaučukových částic zůstaly v dispergovaném stavu a byly odolné proti sedimentaci.

Zastupuje :