



(19) **RU** <sup>(11)</sup> **2 140 946** <sup>(13)</sup> **C1**  
(51) МПК<sup>6</sup> **C 08 L 95/00**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО  
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

(21), (22) Заявка: 95119820/04, 28.03.1994  
(24) Дата начала действия патента: 28.03.1994  
(30) Приоритет: 29.03.1993 GB 9306517.5  
(46) Дата публикации: 10.11.1999  
(56) Ссылки: FR 2658526 A1, 1990. Шеин В.С. и др. Обезвреживание и утилизации выбросов и отходов при производстве и переработке эластомеров. - М.: Химия, 1987, с. 146-147. EP 162561 A, 1985. WO 9307219 A1, 1993.  
(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную фазу: 29.10.95  
(86) Заявка РСТ: CA 94/00174 (28.03.94)  
(87) Публикация РСТ: WO 94/22957 (13.10.94)  
(98) Адрес для переписки: 103735, Москва, ул.Ильинка 5/2, Союзпатент, Томской Е.В.

(71) Заявитель: Полифолт Инк. (CA)  
(72) Изобретатель: Зи-зонг Лианг (CN), Раймонд Т.Вудхамс (CA), Джеймс В.Смит (CA)  
(73) Патентообладатель: Полифолт Инк. (CA)

(54) СТАБИЛИЗИРОВАННАЯ БИТУМНАЯ КОМПОЗИЦИЯ

(57) Реферат:  
Описывается новая битумная композиция, содержащая битум и полимерный материал, отличающаяся тем, что полимерный материал включает по меньшей мере один полиолефин, стерически стабилизированный в форме дисперсных частиц в битуме с помощью стерически стабилизирующей молекулы, состоящей из двух полимеров, первый полимер является битумсовместимым полимером, внутренне связанным с вторым полимером - полиолефином с функциональными группами, при этом полиолефин с функциональными группами связан с указанным полиолефином, композиция содержит по меньшей мере дополнительный эластомерный сополимер,

стабильно введенный в битум переплетением, физическим улавливанием, химическим сшиванием или комбинацией двух или более таких механизмов, при этом стерически стабилизированный в форме дисперсных частиц в битуме полиэтилен присутствует в композиции в количестве 0,5 - 20,0 мас.%, а по меньшей мере один эластомерный сополимер присутствует в композиции в количестве 0,5 - 20,0 мас. %. Изобретение дает возможность стабильно вводить в битум две или более различных форм полимерных материалов для того, чтобы расширить пригодный ряд температур битумной композиции. Композиция становится стабилизированной. 2 с. и 6 з.п.ф-лы, 3 табл.



(19) **RU** <sup>(11)</sup> **2 140 946** <sup>(13)</sup> **C1**  
(51) Int. Cl.<sup>6</sup> **C 08 L 95/00**

RUSSIAN AGENCY  
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 95119820/04, 28.03.1994  
(24) Effective date for property rights: 28.03.1994  
(30) Priority: 29.03.1993 GB 9306517.5  
(46) Date of publication: 10.11.1999  
(85) Commencement of national phase: 29.10.95  
(86) PCT application:  
CA 94/00174 (28.03.94)  
(87) PCT publication:  
WO 94/22957 (13.10.94)  
(98) Mail address:  
103735, Moskva, ul. Il'inka 5/2, Sojuzpatent,  
Tomskoj E.V.

(71) Applicant:  
Polifolt Ink. (CA)  
(72) Inventor: Zi-zong Liang (CN),  
Rajmond T.Vudkhams (CA), Dzhejms V.Smit (CA)  
(73) Proprietor:  
Polifolt Ink. (CA)

(54) **STABILIZED BITUMEN COMPOSITION**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry of polymers. SUBSTANCE: described is new bitumen composition comprising bitumen and polymeric material. Polymeric material includes at least one polyolefin sterily stabilized in the form of dispersed particles in bitumen by means of sterically stabilizing molecule consisting of two polymers. First polymer is bitumen compatible polymer internally connected with second polymer, e.g. polyolefin having functional groups, polyolefin with functional groups being connected with above-mentioned polyolefin with functional groups being connected with above-mentioned polyolefin. Composition

comprises at least additional elastomeric copolymer introduced into bitumen by interwinning, physical trapping, chemical cross-linking or combination of two or more such mechanisms. Sterically stabilized polyethylene in the form of dispersed particles is percent in composition in amount of 0.5-20 wt % and at least one elastomeric copolymer is present in composition in amount of 0.5-20 wt %. Two or more different forms of polymeric materials are introduced into bitumen so as to widen acceptable temperatures of bitumen composition. Composition becomes stabilized. EFFECT: improved properties of the bitumen composition. 9 cl, 8 ex, 3 tbl

Изобретение касается обеспечения стабильных дисперсий полимерных материалов в битуме для ряда применений, а также способов их получения.

Комбинация двух или более типов полимеров в битуме считается желательной с точки зрения улучшения свойств, которое не может быть получено при использовании отдельного модификатора. При использовании смеси двух или более типов полимеров можно достигать улучшения свойств в широком диапазоне ожидаемых эксплуатационных условий для дорожных покрытий.

И хотя эта задача очень желательна, до сих пор затруднительно получить эти результаты из-за несовместимости битума и полимерных материалов, вводимых в него. Кроме того, различные полимеры, которые при использовании независимо совместимы с битумом, в комбинации препятствуют совместимости друг с другом и/или с конечной системой.

Для улучшения совместимости битума и полимеров испытывают различные методики, например использование сополимеров низкой молекулярной массы, переработанных масел и использование специфических условий процесса для усиления химических реакций, таких как сшивание.

В международной заявке N WO 93/07219 (соответствует заявке США N 863734, поданной 6 апреля 1992) The University of Toronto Innovation Foundation, описана стабилизация диспергированного полиэтилена и других олефиновых полимеров в битуме для улучшения свойств асфальта. Полиэтилен сохраняется в диспергированном состоянии при использовании стерического стабилизатора, который прикрепляется к диспергируемым частицам и который совместим с жидкой средой. Такая структура сохраняет расположение диспергированных частиц полиэтилена в битуме относительно друг друга и ингибирует отделение фазы микрочастиц от жидкой фазы из-за прогрессирующего слипания диспергированных частиц.

В частности, стабильная дисперсия частиц полиолефина в битуме может образовываться при применении диенового каучука с функциональными группами, который ковалентно связан с полиэтиленом с функциональными группами с или без жидкого полибутадиена. Сшивание ненасыщенной структуры в цепочке молекулы бутадиена с функциональными группами образует в битуме расширенную полибутадиеновую сетчатую структуру, частично сшитую, которая прикрепляется к каждой полимерной частице с помощью совместимости полиэтилена с функциональными группами с полимерными частицами и набухает с помощью битумной фазы, для получения гелевой оболочки вокруг полимерных частиц, что предохраняет полимерные частицы от слипания.

Неожиданно найдено, что в битумные композиции, содержащие стабилизированный полиэтилен или другие полиолефины, описанные в WO 93/07219, может вводиться широкий ряд сополимеров и такие сополимеры противодействуют отделению от битума. Настоящее изобретение поэтому позволяет вводить в битум два или более

различных полимерных материалов и делать их стабильно диспергированными в битуме. Таким образом, в одном из аспектов настоящего изобретения предлагается битумная композиция, содержащая битум, по крайней мере один полиолефин, стерически стабилизированный в битуме, и по крайней мере один дополнительный полимер, стабильно введенный в композицию.

Эти стабильные новые битумные композиции позволяют улучшить характеристики и многофункциональность представленной формы, которые ранее были невозможны, хотя и предусматривается, что это композиции, из которых не отделяются полимерные компоненты.

Кроме того, найдено, что может быть достигнуто широкое разнообразие свойств независимо от используемой формы, но в зависимости от последовательности добавления полиолефина, сополимера и стабилизатора к битуму и от отклонений других параметров процесса, таких как время смешения, температура и скорость сдвига.

Согласно другому аспекту настоящего изобретения предложен метод формирования битумной композиции, который включает растворение диена с функциональными группами в растворителе, который представляет собой битум или масло, совместимое с битумом; диспергирование полиолефина с функциональными группами в растворителе; реакцию полиолефина с функциональными группами с диеном с функциональными группами так, что происходит связывание одного конца олефинового полимера с диеном; диспергирование полиолефина в расплавленной форме в растворителе; диспергирование по крайней мере одного дополнительного полимера в форме микрочастиц в растворителе для введения в битумную композицию; стерическая стабилизация полиолефина связыванием свободного конца полиолефина с функциональными группами с микрочастицами полиолефина; и стабильное введение по крайней мере одного дополнительного полимера с помощью переплетения цепей, физического улавливания, химического сшивания или при комбинации двух или более этих путей, причем растворитель является маслом, совместимым, диспергирующим образующуюся композицию в битуме.

Используемый здесь термин "битум" имеет свое обычное техническое значение и означает тип черного или темно-окрашенного (твердого, полутвердого или вязкого) цементирующего вещества, природного или полученного, состоящего главным образом из углеводородов с высокой молекулярной массой, среди которых обычными являются асфальты, деготь, смолы и асфальтиты. Используемый здесь термин "асфальт" имеет свое обычное техническое значение и означает темный от коричневого до черного, цементообразный материал, твердый или полутвердый по консистенции, преобладающими составляющими в котором является битум, который встречается как таковой в природе или получается в качестве остатка при переработке нефти. Используемый здесь битумный материал может происходить из различных источников,

включая прямой и вакуумный остаток, смеси масла, промытого на вакуумном скруббере, парафинового дистиллята и ароматического нефтяного и нафтенowego масел. Также могут использоваться и другие асфальтовые материалы, такие как горный асфальт, асфальт природного происхождения и каменноугольная смола.

Как описано выше, настоящее изобретение дает возможность стабильно вводить в битум две или более различных форм полимерных материалов для того, чтобы расширить пригодный ряд температур битумной композиции. Полимерный компонент композиции включает полиолефин, который является предпочтительно полиэтиленом, но может содержать и другие олефиновые гомополимеры и сополимеры этилена и других олефиновых мономеров. Такой полиолефин или смесь двух или более полиолефинов стабильно вводится в битум в форме фазы микрочастиц, диспергированных в битуме с помощью механизма стерической стабилизации, как подробно описано в WO 93/07219, упомянутого ранее. Как описано в нем, используется бифункциональная или бисовместимая молекула, которая содержит один компонент, соединенный с полиолефином, а другой компонент, растворенный в битуме.

Как описано в WO 93/07219, полиолефиновый компонент композиции предпочтительно включает полиэтилен. Такой полиэтилен может включать полиэтилены высокого давления, линейные высокого давления и низкого давления, а также смеси полиэтилена, полученные как гранулированный, хлопьевидный или порошкообразный рецикловый материал. Вообще, дисперсию полиолефинового компонента с битумом получают выше температуры плавления полиолефина, обычно от примерно 100°C до примерно 250 °C, предпочтительно от примерно 130°C до примерно 200°C, за время, необходимое для образования стабильной композиции, которое может составлять от примерно 0,1 до примерно 3,5 часов, обычно от примерно 0,25 до примерно 1 часа.

В такие композиции вводят один или более дополнительных полимеров. Такие полимеры обычно являются сополимерами и могут содержать остаточную ненасыщенность. Такие сополимеры часто несовместимы с битумом и, следовательно, быстро отделяются или слипаются, если прекратить перемешивание композиции. Однако согласно изобретению при введении таких сополимеров в стабилизированные полиолефиновые композиции они становятся стабилизированными и противодействуют отделению от битума. Некоторые сополимеры, которые могут использоваться, до некоторой степени совместимы с битумом или могут становиться таковыми с помощью соответствующего процесса. Присутствие диспергированной полиэтиленовой фазы в битумных композициях, содержащих такие материалы, на худой конец не дестабилизирует такие системы, а чаще всего может улучшать такую стабильность.

Способ, с помощью которого сополимеры становятся стабилизированными в композиции, зависит от природы используемого полимера и может включать

переплетение, физическое улавливание, химическое сшивание или комбинации двух или более таких механизмов.

Согласно изобретению сополимеры, которые могут вводиться в битумные композиции, включают эластомерный сополимер, включающий: стирольные сополимеры, такие как бутадиенстирольный каучук (SBP), стирол-бутадиенстирольные блок-сополимеры (SBS),

стирол-этилен-бутадиенстирольные блок-сополимеры (SEBS) и стирол-изопренстирольные блок-сополимеры (SIS); олефиновые сополимеры, такие как полипропиленовые сополимеры, этилен-винилацетатные сополимеры (EVA), этилен-метилакрилатные сополимеры (EMA) и этилен-пропилендиеновые сополимеры (EPDM); другие сополимеры, такие как нитрил-бутадиеновый каучук (NBR), поливинилхлорид (PVC), полиизобутен и полибутадиен (PB).

Смеси двух или более таких полимеров могут вводиться в битумные композиции наряду с полиолефином. Композиции согласно изобретению могут, но не обязательно, использовать компоненты, такие как технологические масла, которые придают полимерам большую совместимость с битумом.

Вообще выбор полимера, который подлежит включению в битум, зависит от следующих параметров, а также возможно и от других:

химической композиции асфальта, молекулярного веса асфальта, молекулярного веса полимера (полимеров),

силы сдвига, приложенной при смешивании компонентов,

соотношения составляющих сополимера, такого как мольное соотношение E:VA в EVA.

Полимерные материалы могут быть представлены в битумной композиции в форме дисперсий частиц, дисперсий в виде нитей, растворов и комбинаций, в которых (со)полимер(ы) стабилизирован(ы) против разделения.

Вообще, при низких нагрузках полимера битум является непрерывной фазой, в которой полимер диспергируется. Однако при высоких нагрузках полимера может происходить обращение фазы, после чего полимер становится непрерывной фазой.

Результат, наблюдаемый при использовании композиций изобретения, состоит в том, что с помощью использования таких сополимеров вместе с системой стабилизации, описанной в WO 93/07219, уменьшенное количество сополимеров обеспечивает достижение сравнимого изменения свойств битума. Например, обеспечение одинакового упругого последействия в битуме достигается при примерно 2,5 мас. % B и примерно 4 мас.% SBS с и без системы стабилизации соответственно, тем самым достигая значительной экономии стоимости сополимерного компонента.

Кроме того, как можно видеть из конкретных примеров, приведенных ниже, вязкость и другие свойства модифицированного битума могут изменяться для тех же или в основном тех же количеств тех же компонентов в зависимости от порядка

смешения компонентов при образовании битумной композиции. Композиции настоящего изобретения могут использоваться для широкого ряда применений, давая в результате разнообразие свойств, которое достигается использованием различных по составу компонентов и способом образования.

Могут использоваться различные альтернативные методики порядка смешения и составления компонентов с другими сополимерными компонентами, так же как и при исключении таких сополимерных компонентов и/или при исключении полиэтилена, например, когда стабилизируют два или более сополимеров.

Вместо того чтобы образовывать концентрат в битуме, как описано ранее, концентрат может образовываться в масле или другой среде и в этой форме вводиться в битум наряду с полимерными и/или сополимерными компонентами.

Внутри объема изобретения способ получения конечной дисперсии изменяется согласно природе сополимеров и/или гомополимеров и используемых условий способа. Количества вводимых в битум полиолефина и сополимера могут широко изменяться в зависимости от применения, для которого битумная композиция изобретения предназначена. Предпочтительно количество полиэтилена, присутствующего в композиции, может изменяться от примерно 0,5 до примерно 20 мас. %, в то время как количество сополимера, присутствующего в композиции, может изменяться от примерно 0,5 до примерно 20 мас.%. Например, для SBR и SBS сополимеров, добавляемых для ударной вязкости, используемое количество сополимера может изменяться от примерно 1 до примерно 15 мас.%.  
 Кроме таких компонентов в битумную композицию может также вводиться диспергированная фаза, содержащая диссоциированную вулканизационную сетку, в частности, полученную из крошек старой резины, такой как крошка автомобильных покрышек, как полно описано в международной заявке PCT/CA 93/00562 от 29 декабря 1993 года, совместно авторами и University of Toronto Innovations Foundation.

Стабилизированные битумные композиции настоящего изобретения могут также вводиться и в другие системы. Например, стабилизированные битумные композиции могут вводиться при получении резиновых смесей и пластиковых составов в количестве от примерно 5 до примерно 50 вес.%. Или же стабилизированные битумные композиции могут предлагаться в виде водных или органических эмульсий с непрерывной фазой. Маточные композиции, содержащие битум и стабилизированные полимеры, могут соединяться с наполнителями и/или полимерами, и составленная композиция может гранулироваться для получения гранулированного состава для последующего их введения в композиции уже для многообразного промышленного использования. Описанные здесь композиции могут использоваться для многообразных асфальтовых покрытий, включая все типы дорожных покрытий, предварительно полученные блоки дорожных покрытий, кровельный материал, кровельная драпка,

водонепроницаемые мембраны, материал для смоления, материал для герметизации и защитная отделка.

В одном воплощении изобретения для дисперсии полиэтилена, малеинизированного полиэтилена, жидкого полибутадиена (как требуется), поли(бутадиен-со-акрилонитрил) с концевыми аминогруппами или полибутадиен с концевыми аминогруппами и элементарная сера могут быть диспергированы в битуме. Для обычных горячих асфальтовых смесей для дорожных покрытий предпочтительное соотношение малеинизированного полиэтилена к битуму составляет от примерно 0,05 до примерно 10 мас.%, более предпочтительно от примерно 0,5 до примерно 2 мас. %, предпочтительное соотношение сополимера бутадиена с аминогруппами составляет от примерно 0,01 до примерно 3 мас.%, более предпочтительно от примерно 0,05 до примерно 2 мас.%. Количество жидкого бутадиена может составлять предпочтительно от примерно 0,02 до примерно 15 мас.%, более предпочтительно от примерно 0,1 до примерно 6 мас.% битума. Количество серы составляет предпочтительно между примерно 0,05% и примерно 10% от общей смеси, предпочтительно от примерно 0,1 до примерно 5 мас.%. Для других применений, например для кровельных материалов, относительные пропорции и общие количества компонентов могут изменяться.

Материалы для дорожных покрытий обычно включают комплекс материалов, таких как каменная крошка и песок, наряду с битумной композицией. Аналогично в битумной композиции могут использоваться и другие добавки, в зависимости от конечного использования, для которого битумная композиция предназначена. Например, кровельный материал может быть получен при добавлении пригодных наполнителей, таких как асбест, карбонаты, двуокись кремния, древесные волокна, слюда, сульфаты, глины, пигменты и/или антипирены, такие как хлорированный воск. В материал для заделывания трещин может быть предпочтительно добавлен оксид.

В следующих примерах оценивается стабильность полимерных модифицированных связующих систем при термостатировании при высоких температурах (i) по результатам наблюдения различий в морфологии образцов на оптическом микроскопе, снабженном термообогревом, исследуемых образцов и/или (ii) по тестированию разделения кондиционированных образцов асфальта. Методика кондиционирования включает размещение приблизительно 50 г образца полимер-асфальтовой связующей системы в 2 см (3/4") медной трубке, которую выдерживают в вертикальном положении при 160°C в термостате в течение 2-3 дней. После выдерживания при высокой температуре определяют относительную вязкость сравнением вязкости связующей системы из верхней части трубки с вязкостью связующей системы из нижней части трубки. Приемлемую стабильность обычно показывают системы со значениями в ряду от 0,80 до 1,20.

Пример 1.

Этот пример иллюстрирует введение

сополимерных материалов в битумные композиции.

Композиции получают по двухстадийной методике, согласно которой вначале образуется концентрат, который затем разбавляется асфальтом при перемешивании, после чего стабилизируется полимером. В этом примере используют асфальт Hovdminster Penetration 85/100.

Концентрат получают при диспергировании полиэтилена с функциональными группами (Fusabond E-110, M1=40, содержание ангидрида: 0,08 г моль/кг полимера) в асфальте при 170°C в течение 10 минут, затем добавляют смесь сополимера поли(бутадиен-со-акрилонитрил) с концевыми аминогруппами (жидкий, содержание акрилонитрила 10%, эквивалент амина при 1200) и полибутадиена (Ricon 134, MW=12000), перемешивают 15 минут при 180 °C, добавляют серу, перемешивают асфальт 1,5 часа при 190-200°C. Затем образующийся концентрат разбавляют тем же самым асфальтом с образованием гомогенной связующей системы, к которой добавляют полиэтилен (PE) (низкой плотности, показатель текучести = 5) для стабилизации.

Затем к результирующей композиции добавляют различные полимеры следующим способом:

SBS (S:B = 30/70, средневесовая молекулярная масса = 350000, среднечисленная молекулярная масса = 140000): SBS диспергируют в асфальтовой композиции 30 минут при 190°C и дополнительно 30 минут при 200-240°C;

EVA (Ci1 1240A, VA=12 мас.%, показатель текучести = 10): EVA диспергируют в асфальтовой композиции 30 минут при 180°C;

EPDM (Royalene 552, EP соотношение 75/25, вязкость по Муни ML 1+4 при 125 °C = 50): EPDM диспергируют в асфальтовой композиции 1 час при 200°C;

EP/PP (рецикловые отходы - PE/PP соотношение 60:40 (приходящая смесь)): EP/PP диспергируют в асфальтовой композиции 1 час при 170°C.

Перемешивание во всех примерах проводят в гомогенизаторе Brinkman Polytron homogenizer (модель PT 45/80) mixer.

Особенности композиций, полученных в серии экспериментов, приведены в таблице 1, приведенной ниже. В этих экспериментах "с" эксперименты представляют собой контрольные эксперименты, "а" эксперименты проводятся с композициями настоящего изобретения и "b" эксперименты проводятся с композициями согласно WO 93/07219.

Различные образцы подвергаются тестированию и полученные результаты представлены далее в таблице 2. Как видно из этих результатов, SBS отрабатывается в условиях, при которых он, введенный в асфальт, относительно стабилен (эксперимент 1 (с)), присутствие стабилизатора одного (эксперимент 1 (b)) и стабилизатора с полиэтиленом (эксперимент 1 (а)) не оказывает отрицательного воздействия на стабильность.

В случае EVA при отсутствии стабилизатора сополимер быстро слипается и отделяется от асфальта (эксперимент 2 (с)). При использовании стабилизатора одного

(эксперимент 2(b)) и стабилизатора с полиэтиленом (эксперимент 2 (а)) EVA стабильно вводится в композицию, при этом отсутствует тенденция к слипанию и отделению от асфальта, как очевидно при визуальном наблюдении и из относительной вязкости после кондиционирования. Для EPDM получены аналогичные результаты. EPDM более затруднен для диспергирования в асфальте, чем EVA, поэтому условия получения дисперсии слегка изменены. В случае смеси EP/PP (60: 40 с примерно 1,0% TiO<sub>2</sub>) смесь стабильно вводится в битум (эксперимент 4 (а)), в то время как при отсутствии стабилизатора диспергированные полимеры (PE и PP) быстро слипаются при остановке перемешивания.

Пример 2.

Этот пример иллюстрирует добавление полиэтилена и SBS к немодифицированному асфальту.

В 1 л колбе нагревают до 180°C 92 части асфальта (Caltex Class 170, проникаемость при 25°C = 85 дмм, вязкость при 135 °C = 0,32 Па·с, температура размягчения ободка и комка = 45°C), затем добавляют соответственно 5 частей полиэтилена (PE, низкой плотности, показатель текучести = 5) и 3 части стирол-бутадиенстирола (SBS, S: B - 30/70, средневесовая молекулярная масса = 350000, среднечисленная молекулярная масса = 140000) и диспергируют в течение 60 минут в горячем жидком асфальте, затем перемешивание останавливают, после чего капли диспергированного PE и дисперсную фазу SBS быстро соединяют с жидким горячим асфальтом. Как PS, так и SBS мигрируют в направлении поверхности жидкого асфальта при выдерживании в течение 24 часов при 180°C с образованием вязкого полимерного слоя. Эта потеря стабильности из-за относительно большого разделения фаз является типичной у полиолефиновых и стирольных сополимерных дисперсий в горячем жидком асфальте. Полиэтилен и SBS обладает способностью к слипанию без использования синергистических вспомогательных веществ для каждого для предупреждения такого разделения фаз.

Пример 3.

Этот пример включает примеры A-1, A-2 и A-3, B-1 и B-2 (таблица 3) и иллюстрирует результаты, полученные при введении SBS в асфальт при различных условиях процесса. Как видно из результатов, приведенных ниже, при эквивалентных уровнях SBS и PE могут быть получены очень различные результаты.

Пример A-1.

0,5 частей малеинизированного полиэтилена диспергируют в 18,2 частях асфальта (Caltex Class 170) при примерно 170 °C в течение 10 минут, после чего добавляют 0,7 частей полибутадиена и 0,4 части сополимера поли(бутадиен-со-акрилонитрила) с концевыми аминогруппами (ATBN), перемешивают 25 минут при 180°C, затем вносят 0,6 частей серы и перемешивают 15 минут. К смеси при перемешивании добавляют 71,7 частей асфальта для разбавления и дополнительно перемешивают 50 минут, наконец прибавляют последовательно эластомеры, полиэтилен

низкой плотности (RLDPE) и SBS, перемешивают с высоким сдвигом 35 минут при примерно 200°C (для RLDPE) и 25 минут (для SBS) соответственно, при этом образуется битумная композиция, в которой полимерные компоненты стабилизируют систему от разделения фаз. Характеристики оценены и приведены в таблице 3.

Пример A-2.

Методика примера A-2 повторяется с другой последовательностью добавления добавок к асфальту для образования того же конечного состава при контрольном времени смешения 160 минут. При использовании того же материала, что и в примере A-1, 0,5 частей малеинизированного полиэтилена, 0,7 частей полибутадиена и 0,4 части сополимера поли(бутадиен-со-акрилонитрила) с концевыми аминогруппами диспергируют в 18,2 частях асфальта в течение 35 минут, после чего добавляют 0,2 части серы, перемешивают 40 минут при примерно 190 °C, затем разбавляют в течение 5 минут 71,7 частями асфальта и наконец прибавляют 5 частей RLDPE с 0,4 частями серы и диспергируют 60 минут при 200°C с последующим внесением 3 частей SBS и перемешиванием смеси дополнительно в течение 20 минут для получения стабилизированной битумной композиции. Полученные результаты приведены в таблице 3.

Пример A-3.

При использовании тех же материалов, что и в примере A-1, 0,5 частей малеинизированного полиэтилена, 0,7 частей полибутадиена и 0,4 частей сополимера поли(бутадиен-со-акрилонитрила) с концевыми аминогруппами диспергируют в 18,2 частях асфальта в течение 35 минут, после чего вносят 74,7 частей асфальта, предварительно смешанного с 4% SBS в течение 30 минут при 180°C, асфальт используется для разбавления смеси в течение 5 минут. Затем к системе добавляют 0,6 частей серы, выдерживают в течение 70 минут при примерно 200°C, прибавляют к смеси 3 части RLDPE, перемешивают дополнительно 20 минут и получают стабилизированную полимер-битумную композицию. Характеристика этого продукта дана в таблице 3.

Пример B-1.

При использовании материалов таких же, как и в примере A-1, асфальт (92,5 мас.%) предварительно смешивают с малеинизированным полиэтиленом (2,5 мас. %), полибутадиеном (3,7% масс.) и поли(бутадиен-со-акрилонитрилом) с концевыми аминогруппами (1,3 мас.%) в течение 40 минут при 180°C. Эту смесь при перемешивании добавляют к такому же количеству асфальта, уже обработанного 3 мас.% серы, затем 20,2 части результирующей смеси разбавляют 71,8 частями асфальта в течение 10 минут. Наконец, добавляют 5 частей RLDPE и 3 части SBS, диспергируют 60 минут при 185°C и получают стабилизированную полимер-битумную композицию. Полученные результаты приведены в таблице 3.

Пример B-2.

При использовании материалов таких же, как и в примерах B-1, 10,1 частей

предварительно смешанной смеси смешивают с таким же количеством (10,1 частей) асфальта, который уже обработан 4 мас.% серы, затем смесь разбавляют и смешивают в течение 5 минут 71,8 частями асфальта. Наконец, добавляют 5 частей RLDPE с последующим внесением 3 частей SBS, диспергируют при интенсивном сдвиге в течение 120 минут при примерно 190°C для получения стабилизированной полимер-битумной композиции.

Настоящее изобретение предлагает модифицированные стабилизированные битумные композиции, в которых сополимеры и/или гомополимеры стабильно вводятся для изменения свойств битумной композиции. Изменения укладываются в область изобретения.

### Формула изобретения:

1. Битумная композиция, содержащая битум и полимерный материал, отличающаяся тем, что полимерный материал включает по меньшей мере один полиолефин, стерически стабилизированный в форме дисперсных частиц в битуме с помощью стерически стабилизирующей молекулы, состоящей из двух полимеров, первый полимер является битумсовместимым полимером, внутренне связанным с вторым полимером - полиолефином с функциональными группами, при этом полиолефин с функциональными группами связан с указанным полиолефином, композиция содержит по меньшей мере дополнительный эластомерный сополимер, стабильно введенный в битум переплетением, физическим улавливанием, химическим сшиванием или комбинацией двух или более таких механизмов, при этом стерически стабилизированный в форме дисперсных частиц в битуме полиолефин присутствует в композиции в количестве 0,5 - 20,0 мас.% и по меньшей мере один эластомерный сополимер присутствует в композиции в количестве 0,5 - 20,0 мас.%.  
2. Композиция по п.1, отличающаяся тем, что стерически стабилизированный в форме дисперсных частиц полиолефин является полиэтиленом.  
3. Композиция по п. 1, отличающаяся тем, что битумсовместимый полимер представляет собой диен с функциональными группами.  
4. Композиция по п.1, отличающаяся тем, что названный эластомерный сополимер включает стирольный или олефиновый сополимер.  
5. Композиция по п.4, отличающаяся тем, что названный стирольный сополимер является бутадиенстирольным каучуком (SBR), стирол-бутадиен-стирольным блоксополимером (SBS), стирол-этилен-бутадиен-стирольным блоксополимером (SEBS) или стирол-изопрен-стирольным блоксополимером (SIS).  
6. Композиция по п.4, отличающаяся тем, что названный олефиновый сополимер представляет собой этилен-винил-ацетатный сополимер (EVA), этилен-метакрилатный сополимер (EMA), этилен-пропилен-диеновый сополимер (EPDM) или полипропиленовый сополимер.  
7. Композиция по одному любому из пп.4 - 6, отличающаяся тем, что названный

эластомерный сополимер представляет собой стирол-бутадиен-стирольный блок-сополимер (SBS) или сополимер бутадиен-стирольного каучука, присутствующий в количестве 1 - 15 мас. %.

8. Способ получения битумной композиции, включающий растворение диена с функциональными группами в растворителе, который представляет собой битум или масло, совместимое с битумом; диспергирование полиолефина с функциональными группами в названном растворителе; реакцию названного полиолефина с функциональными группами и названного диена с функциональными группами так, что один конец названного олефинового полимера связывается с названным диеном; диспергирование полиолефина в расплавленном состоянии в

названном растворителе, причем названный растворитель представляет собой масло, совместимое с битумом, диспергирующее образующуюся композицию в битуме, отличающийся тем, что диспергируют по крайней мере один дополнительный полимер в форме частиц в названном растворителе, что обеспечивает в битумной композиции стерическую стабилизацию названного полиолефина с помощью связывания свободного конца полиолефина с функциональными группами с названными частицами полиолефина, и стабильно вводят по крайней мере один дополнительный полимер переплетением, физическим улавливанием, химическим сшиванием или комбинацией двух или более таких механизмов.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

Таблица 1

| Обозначения<br>Ингредиенты<br>(частей на 100<br>частей смеси) | SBS  |       |    | EVA   |       |    | EPDM  |       |      | Введенный |    |
|---------------------------------------------------------------|------|-------|----|-------|-------|----|-------|-------|------|-----------|----|
|                                                               | 1a   | 1b    | 1c | 2a    | 2b    | 2c | 3a    | 3b    | 3c   | 4a        | 4c |
| SBS                                                           | 2    | 2     | 2  | -     | -     | -  | -     | -     | -    |           |    |
| EVA                                                           | -    | -     | -  | 2     | 2     | 2  | -     | -     | -    |           |    |
| EPDM                                                          | -    | -     | -  | -     | -     | -  | 2     | 2     | 2    |           |    |
| PE/PP                                                         | -    | -     | -  | -     | -     | -  | -     | -     | -    | 3         | 3  |
| PE                                                            | 2    | -     | -  | 2     | -     | -  | 2     | -     | -    |           |    |
| Плойд-Минстер<br>85/100                                       | 94.4 | 86.36 | 98 | 92.80 | 94.73 | 98 | 92.80 | 94.73 | 98.0 | 94.6      | 97 |
| FPE                                                           | 0.48 | 0.49  | -  | 0.96  | 0.98  | -  | 0.96  | 0.98  | -    | 0.7       | -  |
| ATBN                                                          | 0.32 | 0.33  | -  | 0.64  | 0.65  | -  | 0.64  | 0.65  | -    | 0.5       | -  |
| LPBD                                                          | 0.64 | 0.65  | -  | 1.28  | 1.31  | -  | 1.28  | 1.31  | -    | 1.0       | -  |
| сера                                                          | 0.16 | 0.17  | -  | 0.32  | 0.33  | -  | 0.32  | 0.33  | -    | 0.2       | -  |

Таблица 2

|                     |           | Образцы перед выдерживанием   |                          |                           | Образцы после выдерживания     |                                                      |                                                     |                                                             |
|---------------------|-----------|-------------------------------|--------------------------|---------------------------|--------------------------------|------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------|
|                     |           | проницаемость<br>(dmm · 25°C) | вязкость<br>(ср · 135°C) | температура<br>застывания | время<br>выдерживания<br>(час) | вязкость<br>вверху (V <sub>t</sub> )<br>(ср · 135°C) | вязкость<br>внизу (V <sub>b</sub> )<br>(ср · 135°C) | показатель<br>вязкости<br>(V <sub>t</sub> /V <sub>b</sub> ) |
| Образцы<br>Контроль | Сополимер | 90                            | 550                      | 45                        |                                |                                                      |                                                     |                                                             |
|                     |           | 47                            | 3650                     | 63                        | 48                             | 4600                                                 | 4800                                                | 0.96                                                        |
|                     |           | 43                            | 2750                     | 65                        | 48                             | 2025                                                 | 2075                                                | 0.98                                                        |
|                     |           | 67                            | 1900                     | 59                        | 48                             | 1550                                                 | 1550                                                | 1.00                                                        |
|                     |           | 62                            | 3100                     | 58                        | 72                             | 2700                                                 | 2785                                                | 0.97                                                        |
|                     |           | 65                            | 2400                     | 56                        | 72                             | 1875                                                 | 1925                                                | 0.97                                                        |
|                     |           | 74                            | 1000                     | 52                        | 72                             | 1550                                                 | 825                                                 | 1.88                                                        |
|                     |           | 59                            | 4225                     | 59                        | 48                             | 3550                                                 | 3650                                                | 0.97                                                        |
|                     |           | 55                            | 2600                     | 52                        | 48                             | 2225                                                 | 2225                                                | 1.00                                                        |
|                     |           | 73                            | 950                      | 50                        | 48                             | 1250                                                 | 750                                                 | 1.60                                                        |
|                     |           | 70                            | 2025                     | 55                        | 48                             | 1900                                                 | 1700                                                | 1.12                                                        |
|                     |           | 65                            | 1050                     | 54                        | 48                             | 1075                                                 | 800                                                 | 1.34                                                        |

Таблица 3

| Компонент (ч. на 100 ч. смеси)      | Группа А |      |      | Группа В |         | Пример 2 |
|-------------------------------------|----------|------|------|----------|---------|----------|
|                                     | A-1      | A-2  | A-3  | B-1      | B-2     |          |
|                                     |          |      |      |          |         |          |
| Асфальт                             | 89.9     | 89.9 | 89.9 | 90.7     | 90.7    |          |
| Fusabond ES-110                     | 0.5      | 0.5  | 0.5  | 0.3      | 0.3     |          |
| LPBD                                | 0.7      | 0.7  | 0.7  | 0.4      | 0.4     |          |
| ATBN                                | 0.4      | 0.4  | 0.4  | 0.3      | 0.3     |          |
| Сера                                | 0.6      | 0.6  | 0.6  | 0.3      | 0.4     |          |
| SBS                                 | 3.0      | 3.0  | 3.0  | 3.0      | 3.0     |          |
| PE                                  | 5.0      | 5.0  | 5.0  | 5.0      | 5.0     |          |
| Характеристики                      |          |      |      |          |         |          |
| Проницаемость, дмм при 25°C         | 40       | 38   | 26   | 23       | 5       |          |
| Восстановление кручения, % при 25°C | -        | -    | -    | 9        | -*      |          |
| Вязкость, при 135°C                 | 9.4      | 7.5  | 11.4 | 3.75     | 4.4#    |          |
| Точка размягчения (R&B) (°C)        | 74       | 77   | 75   | 67.3     | 91.5    |          |
| Упругое последствие, при 60°C       | -        | -    | -    | 11.3     | 53.6    |          |
| Вязкость, при 60°C                  | -        | -    | -    | 5,055    | 181,900 |          |

\* = слишком жестко при 25°C для тестирования.

# = тестирование при 165°C