PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

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

(21) Číslo dokumentu:

2003-1690

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.[7] :
C 08 L 95/00
E 01 C 7/26

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA

ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **19.12.2001**
(32) Datum podání prioritní přihlášky: **19.12.2000**
(31) Číslo prioritní přihlášky: **2000/0016604**
(33) Země priority: **FR**
(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu:
(Věstník č: 4/2004)
(86) PCT číslo: **PCT/FR2001/004082**
(87) PCT číslo zveřejnění: **WO 2002/050188**

(71) Přihlašovatel:
COLAS, Boulogne Bilancourt Cedex, FR

(72) Původce:
Delgado-Bertrand Gabriella, Boulogne-Billancourt, FR
Durand Graziella, Chevreuse, FR
Gall Jean-Francois, Montigny-le-Bretonneux, FR

(74) Zástupce:
Matějka Jan JUDr., Národní 32, Praha, 11000

(54) Název přihlášky vynálezu:
Způsob zvýšení odolnosti asfaltového materiálu vůči chemikáliím

(57) Anotace:
Řešení se týká způsobu zesílení odolnosti asfaltových obalovaných materiálů, určených pro podkládku silničního povrchu, obsahujících asfaltové pojivo a granuláty vůči působení agresivních chemikálií. Tento způsob sestává z přidání 1 až 5 % hmotn., výhodně 1 až 2 % hmotn., alespoň jednoho polyolefinu, vztaženo ke hmotnosti granulátu, do asfaltového obalovaného materiálu, které poskytne modifikovaný asfaltovaný obalovaný materiál, mající poměr hutnosti 97 % nebo vyšší.

CZ 2003 - 1690 A3

PV 2003 - 1690

24.11.03

01-1319-03-Ma

Způsob zvýšení odolnosti asfaltového materiálu vůči chemikáliím

Oblast techniky

Vynález se týká způsobu zesílení odolnosti asfaltových materiálů určených pro stavbu různých vrstev vozovky vůči chemické agresi, zejména se týká způsobů zesílení odolnosti asfaltových materiálů určených pro vytvoření silničního koberce, a to zejména na přistávacích dráhách nebo na jiných vozovkách, které jsou vystaveny chemické agresi.

Dosavadní stav techniky

V důsledku agresivního účinku dopravního provozu a v důsledku špatného počasí má povrch a tělo vozovek tendenci podléhat degradaci. Stav vozovek rovněž vážně ovlivňují i další okolní podmínky, jiné než jakými jsou dopravní provoz a klimatické podmínky. Jedná se zejména o znečištění vozovek. Zejména ropné kapaliny vytékající nebo rozlité na vozovku mohou vozovku poškodit, protože jsou schopny rozpouštět asfalt. Je známo, že zvláště agresivně působí vůči tomuto typu materiálu chemikálie typu petrochemického rozpouštědla nebo tavidla.

Určitého zlepšení se dosáhlo tím, že se pro stavbu vozovek začaly používat materiály na bázi dehtu, o kterých je známo, že jsou schopny odolávat působení agresivních chemikálií. Nicméně nedostatkem těchto obalovaných materiálů je kromě jejich toxicity rovněž určitý obsah karcinogenních látek.

Vynález se tedy týká způsobu zesílení odolnosti asfaltových materiálů vůči působení agresivních chemikálií, zejména vůči působení rozlitých nebo vytékajících ropných tekutin, a to způsobu, který by poskytoval netoxické materiály prosté karcinogenních látek.

Odborníkům v daném oboru je známo použití aditiv polymerního typu pro zesílení mechanických vlastností asfaltových pojiv nebo asfaltových potahovaných materiálů. Francouzská patentová přihláška FR-2753210 tedy popisuje asfaltový potahovaný materiál pro pokládku silničních koberců na bázi polymerem modifikovaného asfaltu, do kterého se přidává polyethylen. Díky tomuto potahovanému materiálu je možné zlepšit manipulovatelnost ve vodě a za mrazu, odolnost proti vytlačování a vyjíždění kolejí, tuhost a únavovou pevnost.

Evropský patent EP-0605377 dále popisuje asfaltové kompozice pro výrobu drenážních potahových materiálů, které obsahují první modifikátor zvolený ze styrenbutadienových nebo styrenisoprenových kopolymerů, jejich směsí a recyklovaných pneumatik, a druhý modifikátor zvolený z polyolefinů, tereftalátpolyethylenu a jejich směsí. Tato aditiva umožňují zvýšit únavovou pevnost, odolnost proti trvalé deformaci, a stejně tak adhezívní a kohezívní vlastnosti.

Za dokumenty ilustrující dosavadní stav techniky lze rovněž označit „French standard NF EN 12591" a dokument „Guide Technique: emploi des liants modifiés, des bitumes spéciaux and des bitumes avec additifs en techniques routières" (Technický průvodce: použití modifikovaných pojiv, speciálních asfaltů s aditivy při stavbě silnic), publikovaný Laboratoire Central des Ponts et Chaussées LCPC

(ISSN 1151 - 1516 ISBN 2-7208-7140-4), označený níže jako „odkaz 1".

Podle uvedeného dokumentu lze tyto asfalty modifikovat terpolymery, například sloučeninou s ethylenovým řetězcem a butylakrylátovými a methylakrylátglycidylovými funkčními skupinami, které dodávají asfaltovo/polymerním směsím dobrou stabilitu. Stejně tak elastomery a plastomery umožňují významné zlepšení odolnosti vůči vzniku trhlin a puklin a významné zlepšení únavové pevnosti.

Kromě výše zmíněných polymerů a polymerů uvedených ve výše uvedeném odkazu 1 „Guide Technique: emploi des liants modifiés, des bitumes spéciaux and des bitumes avec additifs en techniques routières" (Technický průvodce: použití modifikovaných pojiv, speciálních asfaltů s aditivy při stavbě silnic) lze asfalty rovněž modifikovat přidáním polyvinylchloridu (PVC), dalších kopolymerů na bázi styrenu nebo butadienu nebo kopolymerů na bázi ethylenu a vinylacetátu (EVA).

Nyní byla prokázána možnost zvýšení odolnosti asfaltových obalovaných materiálů proti působení agresivních chemikálií bez jakéhokoliv rizika souvisejícího se znečištěním životního prostředí. Tohoto zvýšení odolnosti lze dosáhnout přidáním předem stanoveného množství polyolefinů do asfaltových obalovaných materiálů.

Podstata vynálezu

Cílem vynálezu je tedy poskytnutí způsobu zesílení odolnosti asfaltových obalovaných materiálů určených pro pokládku silničního povrchu, který obsahuje asfaltové

pojivo a granuláty, vůči působení agresivních chemikálií, přičemž uvedený způsob je charakteristický tím, že sestává z přidání 1 % hmotn. až 5 % hmotn., výhodně 1 % hmotn. až 2 % hmotn., alespoň jednoho polyolefinu, vztaženo ke hmotnosti granulátu, do asfaltového obalovaného materiálu, které poskytne modifikovaný asfaltovaný obalovaný materiál s poměrem hutnosti 97% nebo vyšším.

Zvláště agresivně působí proti asfaltovým potahovaným materiálům chemikálie typu petrochemického rozpouštědla nebo tavidla. Výraz „anti-kerosen" nebo „anti-K" označuje schopnost potahovaného materiálu odolávat takovému agresivnímu působení. Anti-K charakter bude více či méně významný, v závislosti na složení uvedeného potahovaného materiálu.

Asfaltem kompozice podle vynálezu je obecně asfalt modifikovaný polymery, přičemž asfalty modifikované polymery jsou definovány v již uvedeném dokumentu „Guide Technique: emploi des liants modifiés, des bitumes spéciaux and des bitumes avec additifs en techniques routières" (Technický průvodce: použití modifikovaných pojiv, speciálních asfaltů s aditivy při stavbě silnic) a polymery se výhodně zvolí z kopolymerů styrenbutadienu nebo styrenisoprenu a jejich směsí nebo z terpolymerů.

Výhodně asfaltový potahovaný materiál obsahuje 3 % hmotn. až 11 % hmotn., výhodně 5 % hmotn. až 11 % hmotn. asfaltového pojiva, vztaženo ke hmotnosti granulátu.

Podle dalšího znaku vynálezu se granulometrie granulátu zvolí v rozmezí 0/Dmax, přičemž Dmax je maximální

průměr granulátu definovaný podle French standard XP P 18-540 a tento rozsah se pohybuje od 4 mm do 25 mm.

Polyolefinem je výhodně polyethylen, polypropylen nebo jejich směs. Polyolefin může být čistý, tj. přímo získaný z průmyslové výroby, nebo recyklovaný, tj. získaný recyklací použitých předmětů nebo odpadního materiálu z výroby, který obsahuje polyolefiny.

U jednoho konkrétního provedení se polyolefin, asfaltové pojivo a granuláty hnětou za vzniku modifikovaného asfaltového potahovaného materiálu.

Hnětení se výhodně provádí při teplotě 140 °C až 190 °C a ještě výhodněji při teplotě 160 °C až 190 °C.

Asfaltové potahované materiály získané podle vynálezu mají poměr Rc uhlovodík$_{18\ °C}$/Rc vzduch$_{18\ °C}$ 0,70 nebo vyšší, přičemž Rc uhlovodík$_{18\ °C}$ označuje odolnost proti stlačení při 18 °C po ponoření do lázně uhlovodíku po dobu 1 týdne a Rc vzduch$_{18\ °C}$ označuje odolnost proti stlačení při 18 °C ve vzduchu.

Poměr hutnosti asfaltových potahovaných materiálů podle vynálezu nebo dále modifikovaných asfaltovaných potahovaných materiálů, měřeno podle French standard MF P 98 250-6, odpovídá 97% nebo vyšší hodnotě.

Asfaltový potahovaný materiál vyrobený způsobem podle vynálezu lze použít na stavbu silnic, u kterých je vysoké riziko, že budou vystaveny neúmyslnému rozlití uhlovodíků, tj. silnic s vysokým provozem, přistávacích drah, tankodromů a silnic ve vojenských objektech, a rovněž ropných plošin, průmyslových silnic a autobusových tramvajových pásů a zastávek.

Hlavní výhodou je lepší odolnost vůči působení agresivních chemikálií, zejména proti působení ropných kapalin (typ petrochemického rozpouštědla nebo tavidla).

Následující příklady provedení vynálezu mají pouze ilustrativní charakter a nikterak neomezují rozsah vynálezu, který je jednoznačně vymezen přiloženými patentovými nároky.

Příklady provedení vynálezu

1. Surové materiály

Příprava vzorků

Pojiva na bázi asfaltových potahovaných materiálů

- asfalt 50/70 nebo
- asfalt 70/100 nebo
- asfalt 180/220

Pojiva na bázi dehtových potahovaných materiálů (pojivo dosavadního stavu techniky)

- dehet STAVOJET

Granuláty

- granuláty z oblasti La Noubleau zvolené tak, aby se získala následující granulometrická rekonstrukce:
- třída 0/2: od 40 dílů do 46 dílů
- třída 2/4: od 10 dílů do 15 dílů
- třída 4/6: od 15 dílů do 25 dílů
- třída 6/10: od 15 dílů do 25 dílů
- vápenaté plnivo: od 1 dílu do 3 dílů

Polyolefin

nízkohustotní polyethylen dodaný ve formě čoček 0/4 mm

Uhlovodíková lázeň

Ropný produkt Exxsol D80 od společnosti EXXON

2. Způsoby měření

Odolnost vůči stlačení ve vzduchu

Odolnost vůči stlačení ve vzduchu se stanoví tak, že se provedou lisovací testy podle French standard DURIEZ NF P 98-251-1:

- ve vzduchu po 7 dnech při 18 °C a 50% relativní vlhkosti: Rc $vzduch_{18\ °C}$
- ve vzduchu po 7 dnech při 50 °C a 50% relativní vlhkosti: Rc $vzduch_{50\ °C}$

Odolnost vůči stlačení po ponoření do uhlovodíkové lázně při 18 °C

Odolnost vůči stlačení po ponoření do lázně ropného produktu Exxsol D80 při 18 °C, označené jako Rc $uhlovodík_{18\ °C}$, se rovněž stanoví za použití lisovacích testů prováděných podle French standard NF P 98-251-1. Před tímto stanovením se testované vzorky DURIEZ zcela ponořily na týden do lázně ropného produktu, jejíž teplota dosahovala 18 °C.

Na základě hodnot odolnosti vůči stlačení Rc $vzduch_{18\ °C}$ a Rc $uhlovodík_{18\ °C}$ se vypočetl poměr Rc $uhlovodík_{18\ °C}$/Rc $vzduch_{18\ °C}$, čímž se zjistil konzervační

stupeň odolnosti vůči stlačení u testovaného asfaltového potahovaného materiálu po úplném ponoření do agresivního činidla, jakým je například ropný produkt Exxsol D80.

Poměr Rc uhlovodík$_{18\ °C}$/Rc vzduch$_{18\ °C}$ reprezentuje anti-K charakter asfaltového potahovaného materiálu. Čím bližší je tento poměr k 1, tím významnější anti-K charakter potahovaný materiál má, neboli tím vyšší je odolnost vůči agresivnímu působení způsobenému ropným produktem.

Hutnost

Hutnost se měří podle French standard NF P 98 250-6. Jedná se o měření sypké hustoty testovaného vzorku hydrostatickým vážením.

V příkladech jsou všechna množství, není-li stanoveno jinak, vyjádřena v dílech hmotn. na 100 dílů hmotn. granulátu.

Příklady

První asfaltový potahovaný materiál se připravil způsobem podle vynálezu (EB1), a to konkrétně smísením 100 dílů granulátu, 6 dílů asfaltu 70/100, přičemž mísení probíhalo 4 min při 180 °C. Potom se do získaného potahovaného materiálu přidalo 1,5 dílů polyethylenu a vše se 8 min hnětlo až do dosažení úplné homogenity.

Druhý asfaltový potahovaný materiál se připravil způsobem podle vynálezu (EB2), a to konkrétně smísením 100 dílů granulátu, 6 dílů asfaltu 180/220, přičemž mísení

probíhalo 4 min při 150 °C. Potom se do získaného potahovaného materiálu přidalo 1,2 díly polyethylenu a vše se 8 min hnětlo až do dosažení úplné homogenity.

Třetí asfaltový potahovaný materiál se připravil způsobem podle vynálezu (EB3), a to konkrétně smísením 100 dílů granulátu, 6 dílů modifikovaného asfaltu 50/70 na bázi polymerů nebo terpolymerů a 1,5 dílů polyethylenu ve formě vosku a vše se hnětlo 4 min při 180 °C až do dosažení úplné homogenity.

Pro kontrolní účely se rovněž připravily asfaltové potahované materiály T1 a T2, které neobsahovaly ani polyethylen ani polymery:

- asfaltový potahovaný materiál T1 se získal přidáním 6 dílů hmotn. asfaltu 50/70 do 100 dílů hmotn. granulátu a následným 4min hnětením při 150 °C;
- asfaltový potahovaný materiál T2 se získal přidáním 7,5 dílů hmotn. dehtu STAVOJET do 100 dílů hmotn. granulátu a následným 4min hnětením při 150 °C.

U jednotlivých asfaltových betonů, tj. T1 a T2 na jedné straně a EB1 až EB3 na straně druhé se měřily následující vlastnosti:

- odolnost vůči stlačení ve vzduchu při 18 °°C [Rc vzduch$_{18\ °C}$] na první části vzorků;
- odolnost vůči stlačení ve vzduchu při 50 °°C [Rc vzduch$_{50\ °C}$] na druhé části vzorků;
- odolnost vůči stlačení po ponoření v lázni ropného produktu Exxsol D80 [Rc uhlovodík$_{18\ °C}$] na zbývající části vzorků;
- hydrostatická hutnost měřená hydrostatickou metodou popsanou ve French standards NF P 98-251-1 a NF P 98-250-6.

Výsledky jsou shrnuty v níže uvedené tabulce 1.

Tabulka 1

	T1	T2	EB1	EB2	EB3
Obsah pojiva (%)	6	7,5	6	6	6
Rc vzduch$_{18\ °C}$ [MPa]	10,6	33,8	16,9	8,3	9,3
Rc vzduch$_{50\ °C}$ [MPa]	1,7	1,7	4,4	-	-
Rc uhlovodík$_{18\ °C}$ [MPa]	1,9	30,3	13,1	6,2	7,2
Rc uhlovodík$_{18\ °C}$/Rc vzduch$_{18\ °C}$	0,18	0,9	0,78	0,75	0,77
Hydrostatická hutnost [%]	94,1	-	98,3	97,6	98,3

Mechanické výkony asfaltových potahovaných materiálů vyrobených za použití způsobu podle vynálezu (EB1, EB2 a EB3) a vystavených agresivnímu působení chemikálií jsou lepší než mechanické výkony potahovaného materiálu T1, který neobsahoval polyethylen ani polymery.

Ve skutečnosti si asfaltové potahované materiály EB1, EB2 a EB3 zachovávají více než 75 % své mechanické pevnosti při stlačení potom, co byly po dobu 1 týdne zcela ponořeny do lázně ropného produktu (Exxsol D 80), zatímco asfaltový potahovaný materiál T1 si zachoval pouze 18 % své pevnosti.

Mechanické výkony Rc vzduch$_{18\ °C}$ a Rc ulovodík$_{18\ °C}$ potahovaných materiálů EB1 až EB3 jsou nižší než v případě potahovaného materiálu T2, u kterého je jako pojivo použit dehet, ale řádově jsou stejné hodnoty jako T1. Hodnoty Rc uhlovodík$_{18\ °C}$/Rc vzduch$_{18\ °C}$ ukazují, že asfaltové potahované materiály EB1, EB2 a EB3 mají anti-K charakter relativně blízký charakteru potahovaného materiálu T2 s velmi výrazným zlepšením odolnosti při 50 °C ve vzduchu.

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Způsob zesílení odolnosti asfaltových obalovaných materiálů určených pro pokládku silničního povrchu obsahujících asfaltové pojivo a granuláty vůči působení agresivních chemikálií, **vyznačující se tím**, že sestává z přidání 1 % hmotn. až 5 % hmotn. a výhodně 1 % hmotn. až 2 % hmotn. alespoň jednoho polyolefinu, vztaženo ke hmotnosti granulátu, do asfaltového obalovaného materiálu, které poskytne modifikovaný asfaltovaný obalovaný materiál, přičemž tento modifikovaný asfaltový potahovaný materiál vykazuje poměr hutnosti 97% nebo vyšší a poměr Rc uhlovodík$_{18\ °C}$/Rc vzduch$_{18\ °C}$ 0,70 nebo vyšší, přičemž:

- Rc uhlovodík$_{18\ °C}$ znamená odolnost vůči stlačení po ponoření po dobu 7 dnů do lázně uhlovodíku při 18 °C;
- Rc vzduch$_{18\ °C}$ znamená odolnost vůči stlačení ve vzduchu při 18 °C.

2. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že polyolefinem je čistý nebo recyklovaný polyethylen, polypropylen nebo jejich směs.

3. Způsob podle kteréhokoliv z předcházejících nároků, **vyznačující se tím**, že asfaltovým pojivem je asfalt modifikovaný polymery definovaný podle „French standard NF EN 12591" a dokumentu „Guide Technique: emploi des liants modifiés, des bitumes spéciaux and des bitumes avec additifs en techniques routières" (Technický průvodce: použití modifikovaných pojiv, speciálních asfaltů s aditivy

při stavbě silnic), publikovaný Laboratoire Central des Ponts et Chaussées LCPC (ISSN 1151 - 1516 ISBN 2-7208-7140-4).

4. Způsob podle nároku 3, **vyznačující se tím**, že se polymery zvolí z kopolymerů styrenbutadienu nebo styrenisoprenu, terpolymerů a jejich směsí.

5. Způsob podle kteréhokoliv z předcházejících nároků, **vyznačující se tím**, že asfaltový potahovaný materiál obsahuje 3 % hmotn. až 11 % hmotn., výhodně 5 % hmotn. až 11 % hmotn. asfaltového pojiva, vztaženo ke hmotnosti granulátů.

6. Způsob podle kteréhokoliv z předcházejících nároků, **vyznačující se tím**, že se hnětení provádí při teplotě 140 °C až 190 °C a výhodně při teplotě 160 °C až 190 °C.