

(19) Országkód:

HU



**MAGYAR
KÖZTÁRSASÁG**

**ORSZÁGOS
TALÁLMÁNYI
HIVATAL**

SZABADALMI LEÍRÁS

(11) Lajstromszám:

211 092 B

(21) A bejelentés ügyszáma: P 92 00214

(22) A bejelentés napja: 1992. 01. 23.

(30) Elsőbbségi adatok:
MI 00169/91 1991. 01. 24. IT

(51) Int. Cl.⁶

C 08 L 95/00

C 10 C 3/02

(40) A közzététel napja: 1993. 11. 29.

(45) A megadás meghirdetésének dátuma a Szabadalmi
Közlönyben: 1995. 10. 30.

(72) Feltaláló:

Mancini, Giuseppe, Melegnano (IT)

(73) Szabadalmaz:

EURON S.p.A., San Donato Milanese (IT)

(74) Képviselő:

S.B.G. & K. Budapesti Nemzetközi Szabadalmi
Iroda, Budapest

(54)

Eljárás bitumen-polimer kompozíciók előállítására

(57) KIVONAT

A találmány tárgya eljárás tárolás-stabil, bitumenből és egy vagy több vinil-aromás blokkot tartalmazó és konjugált dién egységek blokkjait tartalmazó blokk-kopolimerből álló kompozíciók előállítására.

A találmány szerinti eljárás lényege, hogy bitumen-polimer keveréket 0,25–20 t%, előnyösen 2–12 t% mennyiségű telítetlen alifás dikarbonsavval vagy a megfelelő anhidriddel, inert atmoszférában,

190–240 °C hőmérsékleten 2–6 óra hosszat reagáltatnak, és blokk-kopolimerként hőre lágyuló elasztomer használnak, amely polisztirol blokkokból és polimerizált telítetlen dién, előnyösen butadién blokkokból áll, a polisztirol blokkok mennyisége 20–40 t%, célszerűen 25–35 t%; és a blokk-kopolimer molekulatömege 50 000–1 000 000 között van, míg a polimert 2–20 t%, előnyösen 4–15 t% mennyiségben adagolják.

A találmány tárgya eljárás tárolás-stabil, bitumenből és egy vagy több, vinil-aromás blokkokat tartalmazó és konjugált dién egységek blokkjait tartalmazó blokk-kopolimerekből álló kompozíciók előállítására. A találmány szerinti eljárással kapott keverékek javított tárolási stabilitása, és az eddigieknél kedvezőbb tulajdonságai vannak.

A bitumen polimerekkel, konkrétan hőre lágyuló polimerekkel való modifikálása széles körben használt eljárás a bitumen alkalmazási tulajdonságainak tökéletesítésére, ezen belül a rugalmasság, alacsony hőmérsékleten mért elasztikus tulajdonságok, a magas hőmérsékleten való deformálódással szembeni ellenállás, adhézió, kohézió és tartósság javítására.

Például a 4 217 259 számú USA-beli szabadalmi leírás leírja a diénből és aromás vinilblokkokból álló szimmetrikus gyűrűs (radiális) kopolimerek használatát; a 4 585 816 számú USA-beli szabadalmi leírás ismerteti a monoalkenil-aromás és konjugált diolefinből álló blokk-kopolimerek alkalmazását; a 3 915 914 számú USA szabadalmi leírásból az 1-butén homopolimerek és kopolimerek felhasználása ismerhető meg, a 3 615 830 számú USA szabadalmi leírás pedig az izoolefinek, homopolimerek, konkrétan a polizobutén alkalmazására vonatkozik.

Az 1 508 420 egyesült királyságbeli szabadalmi leírás bitumenkeverékekre irányul, amelyek karboxil- és/vagy anhidridcsoportokat, és a) azonos funkcionális csoportokat tartalmazó (1) kopolimert, és/vagy b) legalább két, nem-karboxil funkcionális csoportot tartalmazó (2) kopolimert tartalmaznak. A kapcsolt keverékeket a modifikált bitumen és (1) kopolimer fémvegyülettel való reakciójával, vagy a modifikált bitumen és a (2) kopolimer reakciójával állítják elő.

A modifikált bitumen és (1) kopolimer keveréke könnyen előállítható maleinsavanhidrid, nem-modifikált bitumen és nem-modifikált kopolimer reakciójával.

A leghatékonyabb polimer adalékanyagok a sztirol-diolefin blokk-kopolimerek, ezen belül a sztirol-butadién és sztirol/izoprén. A 115 354/81 számú közzétett japán szabadalmi leírás olyan bitumenes készítményeket ír le, amelyeket dikarbonsavval vagy annak származékával módosított blokk-kopolimerrel kezelnek. Az így kapott bitumen-polimer keverékeknek jobb a tulajdonságaik, mint a kiindulási bitumenekéi, de hátrányuk, hogy fizikai tulajdonságaik rosszabbak. Ez abban nyilvánul meg, hogy rossz az ilyen bitumen-polimer keverékek tárolhatósága, idővel kétfázisú rendszer alakul ki, amelyben a felső fázis polimerben, az alsó pedig bitumenben dús.

A 2 265 823 sz. francia szabadalmi leírás olyan eljárást ír le, amely szerint úgy a polimert, mint a bitument külön-külön kezelik maleinsavanhidriddel, és ezeket egyszerűen összekeverik. Ilyen módon a tárolási stabilitás javítása nem valósítható meg.

Ezek a hátrányok eddig akadályozták a polimerek használatát a bitumenek készítésében, mivel a komponensek fázisátválása, ami a 120–180 °C-on való tárolás során gyorsan bekövetkezik, lehetetlenné teszi az

ilyen keverékek használatát, ha az nem közvetlenül az előállítás után történik.

Azt is tapasztaltuk, hogy tárolásálló bitumen-polimer kompozíciók állíthatók elő hőre lágyuló polimert, konkrétan vinilaromás diolefin blokk-kopolimert tartalmazó bitumenes keverékeknek alifás dikarbonsavval vagy annak anhidridjével való reagáltatásával, speciális reakciófeltételek, ezen belül különösen a speciálisan megválasztott reakció hőmérséklet mellett.

Ennek megfelelően, a találmány eljárás olyan bitumen hőre lágyuló polimer kompozíció előállítására, amely stabilan tárolható és ugyanakkor jobb az általános tulajdonságai. A találmány szerinti eljárás értelmében a bitumen-polimer keverékeket telítetlen alifás dikarbonsavval vagy annak anhidridjével, inert atmoszférában, 190–240 °C hőmérsékleten, 2–6 óra hosszat reagáltatjuk; így stabil kompozíciókat nyerünk.

Az ily módon kapott stabil kompozíciókat az eddiginél jobb általános tulajdonságok és oxidációs stabilitás jellemzik; felhasználhatók ilyen formában, vagy további friss bitumennel hígítva még előnyösebb tulajdonságú keverékként, amelynek kicsi az adalékanyag-tartalma, de ugyanolyan jól tárolható.

A reakció keverék három komponense (bitumen, polimer, telítetlen sav vagy anhidrid) lényegében egyidejűleg összekeverhető, vagy a keverés egymást követő adagolással is megvalósítható.

A találmány egyik gyakori megvalósításában a savat (vagy a megfelelő anhidridet) hozzáadjuk a bitumenhez, majd hozzátesszük a hőre lágyuló polimert.

A találmány egy további megvalósításában a polimert hozzáadjuk a bitumenhez, majd bizonyos idő múlva a savat (vagy a megfelelő anhidridet) is.

Nem kapunk kielégítő eredményt, ha a hőre lágyuló polimert előzőleg kezeljük ugyanazzal a telítetlen alifás dikarbonsavval vagy annak anhidridjével, és így adjuk a bitumenhez. Amint említettük, a találmány szerinti eljárást 190 °C és 240 °C között folytatjuk le, az optimális hőmérséklet függ a bitumen folyékonyságától is.

A polimer, bitumen és sav (vagy megfelelő anhidrid) közötti reakció időtartama, mely 2–6 óra, függ a reakció választott hőmérsékletétől is.

Mind a kiindulási bitumen, mind az, amelyet hígítás céljából adagolunk be, útépitésre használt típusok, és lehetnek ugyanazok vagy különbözőek, a választás a megfelelő alkalmazási kritériumok alapján történik. Előállíthatók különböző bitumenek, vagy bitumen és egyéb, kőolaj vagy nem-kőolaj eredetű termékek összekeverésével.

A találmány szerinti eljárásban a bitumenhez adandó polimer a hőre lágyuló elasztomerek osztályából való, és olyan blokk-kopolimer, amely vinil-aromás monomer egység és konjugált dién monomer egység blokkból áll, a polimer leggyakrabban olyan blokk-kopolimer, amely polisztirol blokkból és polimerizált telítetlen dién blokkból, leggyakrabban polibutadiénből áll, a polisztirol blokkok aránya 20–40 t%, többnyire 25–25 t%.

A blokk-kopolimer molekulatömege rendszerint

50 000–1 000 000 között van, leggyakrabban 100 000–800 000. A beadagolandó hasznos polimer mennyiség 2–20 t%, előnyösen 4–15 t%. A 15 t% mennyiségnél nagyobb mennyiség beadagolása nem tanácsos, mert az elfogadhatatlan értékre növeli a rendszer viszkozitását; természetesen ki lehet indulni azonban nagyobb koncentrációkból is, majd csökkenteni lehet a rendszer viszkozitását folyékonyabb bitumenek vagy fluidizáló szerek használatával, amelyeket a különböző ipari bitumengyártási módszerekből ismerünk.

A találmány megvalósításában a telítetlen alifás dikarbonsav (vagy a megfelelő anhidrid) gyakran a maleinsav vagy maleinsavanhidrid, melynek mennyisége 0,5–20 t%, előnyös mennyisége pedig 2–12 t%. A telítetlen anhidrid (vagy a megfelelő telítetlen dikarbonsav) valószínűleg növeli a kompatibilitást, elősegítve a keverék komponensei közötti kölcsönhatást. Mindenesetre a kezelés megszünteti a szétválásért felelős összeférhetetlenséget, és az eredmény egy jól tárolható keverék, amelynek jobbak a reológiai tulajdonságai és oxidációs stabilitása.

A savas (vagy a megfelelő anhidrides) kezeléssel kapott stabil bitumen-polimer kompozíció a végső felhasználástól függően más adalékanyagokat is tartalmazhat. Ha pl. a bitumenes készítményt bevonatként használjuk, töltőanyagot, pigmentet, gyulladásgátlót stb. adagolunk hozzá.

A találmány szerinti stabil bitumen-polimer kompozíció a leghatékonyabb útbevonatként, ez a fő felhasználási területe. Ilyen felhasználás esetén a bitumen-polimer keveréket megfelelő részecskeméretű ásványi aggregátumokkal keverjük.

A következő példák a találmány részletesebb bemutatására szolgálnak.

1. példa

Nagy polimertartalmú kompozíciók

Nagy polimertartalmú stabil bitumen-polimer kompozíciókat leggyakrabban a következő eljárással állítunk elő. A reagenst és a polimert hozzáadjuk a forró bitumenhez. A keveréket 190–200 °C-on tartjuk, nitrogénatmoszférában, 190–200 °C-on, 2–5 órán át. Az alifás dikarbonsav (vagy a megfelelő anhidrid) mennyisége 2–10 t%, és a polimermennyiség 4–15 t%. Az eljárás kissé módosított változatában a polimert előzőleg diszpergáljuk a bitumenben, kb. 15 perc alatt, és ezután adagoljuk be az anhidridet (vagy a megfelelő savat). Az így kapott keveréket 4 órán át kb. 190–200 °C-on keverjük.

A végső kompozíciónak a következő tulajdonságait határoztuk meg: penetráció 25 °C-on ASTM D5 módszerrel, gyűrű-golyós módszerrel mért lágyuláspont °C-ban, ASTM D36 módszerrel, és esetenként Fraass töréspont az I. P. No 80 szerint. A kompozíciók tárolási stabilitását úgy határozzuk meg, hogy a vizsgált keveréket hengeres tartályokba töltjük, és szabályozott hőmérsékleten inert atmoszférában tároljuk őket. Bizonyos idő múlva mérjük a felső és az alsó rétegek lágyuláspontját. Minél homogénebb a keverék, annál közelebb van egymáshoz a két lágyuláspont.

A kompozíciók előállítását bemutató példákban a %-os értékek t%-ot jelentenek, amennyiben nem adunk meg mást.

A „részek” alatt tömegrészeket értünk.

5

„A” kompozíció

9% 230 000 átlagos molekulatömegű, 30% polisztirol blokkot és 70% polibutadién blokkot tartalmazó SBS (sztirol/butadién/sztirol) blokk-kopolimert és 7% maleinsavanhidridet adunk 180/200-as bitumenhez. A kompozíció hőmérsékletét 190 °C-on tartjuk 15 percig turbinakeverővel való keverés közben. Ezután nitrogén alatt két órán át normál keverést alkalmazunk.

10

A termék penetrációja 55 mm. 72 óra tárolás után mérjük a felső és alsó lágyuláspontot, ezek értéke 133 és 132 °C, ami azt mutatja, hogy a keverék stabil, vagyis nem ment végbe szétválás vagy ülepedés.

15

„B” kompozíció

Az 1. példában szereplő SBS blokk-kopolimerből 9%-ot és 7% maleinsavanhidridet adunk 180/200-as bitumenhez. A keveréket 190 °C-on tartjuk 15 percig, turbinakeverés mellett. Egy órán át normál keverés következik, 190 °C-on, miközben nitrogént buborékoltatunk át a maleinsavanhidrid-felesleg eltávolítására. Ezután még egy órán át 190 °C-on tartjuk az anyagot nitrogénatmoszférában.

20

A bitumen kompozíció jellemző adatai:

– penetráció: 70 mm;

25

– Fraass töréspont: –25 °C;

– lágyuláspont 72 óra után 170 °C-on: felső 120 °C, alsó 118 °C.

A lágyuláspontok közötti elhanyagolható különbség ismét a kompozíció stabilitását bizonyítja tárolás közben.

30

„C” kompozíció

9% SBS-t és 3% maleinsavat adunk 180/1200-as bitumenhez.

35

A keveréket 4 órán át 200 °C-on keverjük statikus nitrogénatmoszférában és 1 órán át 200 °C-on nitrogénáramban. A kompozíció penetrációja 62 mm. A 72 óra múlva 170 °C-on mért lágyuláspont 104 °C a felső és alsó rétegben egyaránt.

40

„D” kompozíció

A „C” kompozíciónál leírt eljárás szerint megy, de 6% maleinsavanhidrid és 6% SBS hozzáadásával. A végső kompozíció jellemző adatai:

– penetráció: 75 mm;

45

– Fraass töréspont: –20 °C;

– lágyuláspont 72 óra múlva 170 °C-on: felső 118 °C, alsó 118 °C.

50

„D2” kompozíció

200 g 180/200-as bitumént 13,6 g SBS-sel és 14,2 g maleinsavanhidriddel reagáltatunk 200 °C-on 4 órán át nitrogénatmoszférában és 1 órán át nitrogén átbuborékolatással. A kapott termék jellemző tulajdonságai:

55

– penetráció: 71 mm;

60

- golyó-gyűrű: 119;
- penetrációs index: 9,24;
- lágyuláspont 72 óra múlva 170 °C-on: felső 120 °C, alsó 123,8 °C.

A lágyuláspontok jelentéktelen eltérése arra utal, hogy a komponensek nem válnak szét. 5

2. példa

Kis polimertartalmú kompozíciók

Ezeket a termékeket a következő módon állítjuk elő. A bitument felmelegítjük, a polimert és maleinsavanhidridet (vagy maleinsavat) hozzáadjuk, a keveréket kb. 4–6 órán át reagáltatjuk 190–200 °C-on. A maleinsavanhidrid (vagy maleinsav) mennyisége kb. 4–6%, a polimeré 8–12% a végső kompozícióban. A termék így is használható, mivel tulajdonságai kitűnőek, vagy különböző mennyiségű friss bitumennel hígítható, amint a következő példákban látható. 10

Igen előnyös modifikálás a polimer hozzáadása a bitumenhez, amelyet nitrogénatmoszférában 200–240 °C-ra melegítünk, majd 30 percen át keverünk a polimer teljes homogenizálásáig. Ezután kb. 5 perc alatt beadagoljuk az anhidridet (vagy a megfelelő savat), kb. 2 órán át reagáltatjuk, a kapott keveréket friss bitumennel hígítjuk, és további 15 percig kevertetjük. 15

„E” kompozíció

6% maleinsavanhidridet és 9% SBS-t adunk a 180/200-as bitumenhez.

A keveréket 4 órán át 200 °C-on nitrogénatmoszférában kevertetjük és további 2 órán át nitrogénáramban.

További 50 rész 180/200-as bitument adunk 100 rész kapott kompozícióhoz. A végterméket néhány perces keveréssel homogenizáljuk.

A végső jellemző tulajdonságok:

- penetráció: 78 mm;
- lágyuláspont: 112 °C;
- penetrációs index: +8,98;
- Fraass töréspont: -22 °C;
- lágyuláspont 72 óra múlva 170 °C-on: felső 113 °C, alsó 112 °C.

„F” kompozíció

További 50 rész 180/200-as bitument adunk 200 rész „E” keverékhez. Az új terméket néhány percig forrón keverve homogenizáljuk.

A végső jellemző tulajdonságok:

- penetráció: 92 mm;
- lágyuláspont: 96 °C;
- penetrációs index: +8,05;
- lágyuláspont 72 óra múlva 170 °C-on: felső 96 °C, alsó 96 °C.

„G” kompozíció

50 rész 180/200-as bitument és 50 rész 80/100-as bitument adunk 200 rész „E” kompozícióhoz. Az új terméket néhány perc alatt homogenizáljuk.

A végtermék jellemző tulajdonságai:

- penetráció: 95 mm;

- lágyuláspont: 91,5 °C;
- penetrációs index: +7,69;
- lágyuláspont 72 óra tárolás után 170 °C-on: felső 92 °C, alsó 91 °C.

„H” kompozíció

4% maleinsavanhidridet és 9% SBS-t adunk a 180/200-as bitumenhez. A keveréket turbinakeverővel 15 percig 190 °C-on, nitrogénatmoszférában keverjük. További 2 órán át 200 °C-on nitrogénáramban. A kapott terméket 1/1 arányban további 180/200-as bitumennel hígítjuk.

A jellemző tulajdonságok:

- penetráció: 110 mm;
- lágyuláspont: 100 °C;
- penetrációs index: +9,05;
- lágyuláspont 72 óra tárolás után 170 °C-on: felső 98 °C, alsó 97 °C.

„I” kompozíció

A „H” kompozíciónál leírt módon járunk el. A stabil bitumen-polimer terméket azután két rész 180/200-as bitumennel hígítjuk.

A jellemző tulajdonságok:

- penetráció: 134 mm;
- lágyuláspont 5 nap tárolás után 170 °C-on: felső 62 °C, alsó 61 °C.

„L” kompozíció

A „H” kompozíciónál leírt módon járunk el. A stabil bitumen-polimer terméket egy rész 80/100-as és egy rész 180/200-as bitumennel hígítjuk. A végtermék SBS tartalma 3%, maleinsavanhidrid tartalma 1,3%.

A jellemző tulajdonságok:

- penetráció: 102 mm;
- lágyuláspont: 86 °C;
- Fraass töréspont: -18 °C;
- penetrációs index: 7,31;
- lágyuláspont 5 nap tárolás után 170 °C-on: felső 88,5 °C, alsó 87,5 °C.

„M” kompozíció

(8,1 tömegrész) SBS-t (88,3 tömegrész) 180/200-as bitumenhez adunk és a keveréket 22 °C-on nitrogénatmoszférában keverjük, amíg a polimer teljesen homogenizálódik.

Ezután (3,6 tömegrész) maleinsavanhidridet adunk a termékhez és 2 órán át 225 °C-on reagáltatjuk nitrogénatmoszférában. A kapott termékből egy részt 3,5 rész 80/100-as bitumennel hígítunk, 20 percen át 170 °C-on kevertetve.

A kapott bitumen jellemző tulajdonságai:

- penetráció 25 °C: 86 mm;
- lágyuláspont: 53 °C;
- penetrációs index: 1,0;
- Fraass töréspont: -15 °C;
- 15 nap tárolás után 170 °C-on a lágyuláspont a felső rétegben 51,9 °C, alul 51,6 °C.

A kapott termék a következő adatok szerint az oxidációval szemben stabil: 60

- viszkozitás 60 °C-on: 3170×10^{-1} Pa·s;
- viszkozitás 60 °C-on vékonyrétegben való érlelés után (ASTM D 2872): 4640×10^{-1} Pa·s;
- viszkozitásnövekedés: 46%.

Ugyanez a bitumen adalék nélkül a következő tulajdonságokkal rendelkezik:

- viszkozitás a teszt előtt: 1350×10^{-1} Pa·s;
- viszkozitás a teszt után: 2560×10^{-1} Pa·s;
- viszkozitásnövekedés: 90%.

3. példa (összehasonlítás)

Az előző példákban használt SBS polimerből 9%-ot adunk a 180/200-as bitumenhez, és turbinakeverővel 180 °C-on diszpergáljuk. Azután a keveréket 2 órán át 200 °C-on keverjük.

24 óra múlva megfigyelhető a fázisok szétválása, a lágyuláspont a felső rétegben 115 °C, az alsóban 96 °C.

120 óra 170 °C-on való tárolás után a fázisszétválás megállapítható, a felső réteg lágyuláspontja 117 °C, az alsóé 60 °C.

4. példa (összehasonlítás)

Az előző példákban használt polimert 7 maleinsavanhidriddel keverjük. A módosított polimert 6% mennyiségben 180/200-as bitumenek keverékéhez adjuk. A keveréket turbinakeverővel 190 °C-on 30 percig keverjük.

A kapott termék jellemző tulajdonságai:

- penetráció: 83 mm;
- golyó-gyűrű: 45,8 °C;
- penetrációs index: 1,08;
- 24 óra tárolás után 170 °C-on a lágyuláspont a felső rétegben 88 °C, alul 45 °C.

5. példa (összehasonlítás)

Egy 80/100-as bitumént 250 °C-on 90 percig nitrogén alatt keverünk az előző tesztekben szerepelt 4% SBS polimerrel. A kapott termék jellemző tulajdonságai:

- penetráció: 75 mm;
- golyó-gyűrű: 58 °C;
- penetrációs index: 1,73;
- Fraass töréspont: -17 °C.

5.2 példa (összehasonlítás)

65% 80/100-as bitumenből és 35% 180/200-as bi-

tumenből álló 95,7 rész keveréket 4,3 rész előzőekben használt SBS polimerrel 75 percig 250 °C-on nitrogénatmoszférában keverünk

A kapott kompozíció jellemző tulajdonságai

- penetráció: 85 mm;
- golyó-gyűrű: 95 °C;
- penetrációs index: 2,34.

Az 5. és 5.2 példák adatait összevetjük az „L” kompozícióéval. Látjuk, hogy a bitumen és SBS keverékét maleinsavanhidriddel keverve, majd friss bitumennel hígítva olyan bitumeneket állíthatunk elő, amelyek jól tárolhatók és határozottan jobb tulajdonságúak, mint a csak SBS polimerrel kezelték.

SZABADALMI IGÉNYPONTOK

1. Eljárás tárolás-stabil, bitumenből és egy vagy több vinil-aromás blokkot tartalmazó és konjugált dién egységek blokkjait tartalmazó blokk kopolimerből álló kompozíciók előállítására, *azzal jellemezve*, hogy bitumenpolimer keveréket 0,25–20 t%, előnyösen 2–12 t% mennyiségű telítetlen alifás dikarbonsavval vagy a megfelelő anhidriddel, inert atmoszférában, 190–240 °C hőmérsékleten 2–6 óra hosszat reagáltatunk, és blokk-kopolimerként hőre lágyuló elasztomert használunk, amely polisztirol blokkokból és polimerizált telítetlen dién, előnyösen polibutadién blokkokból áll, a polisztirol blokkok mennyisége 20–40 t%, előnyösen 25–35 t%; és a blokk-kopolimer molekulatömege 50 000–1 000 000 között van, míg a polimert 2–20 t%, előnyösen 4–15 t% mennyiségben adagoljuk.

2. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy mind a kiindulási bitumen, mind az adott esetben hígításhoz használt bitumen – amely lehet azonos, vagy különböző – az útpítéshez használatos szokásos típus, amelyeket különböző bitumenek vagy bitumenek és kőolaj vagy nem-kőolaj eredetű termékek keverésével, ismert módon képezünk.

3. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy telítetlen alifás dikarbonsavként vagy anhidridként maleinsavat vagy maleinsavanhidridet használunk.