



(19) REPUBLIKA HRVATSKA
DRŽAVNI ZAVOD ZA
INTELEKTUALNO VLASNIŠTVO



(10) Identifikator
dokumenta:

HR P921349 A2

HR P921349 A2

(12) PRIJAVA PATENTA

(51) MKP⁶: **C 08 L 95/00**

(21) Broj prijave:

P921349

(22) Datum podnošenja prijave patenta:

25.11.1992.

(43) Datum objave prijave patenta:

28.02.1995.

(31) Broj prve prijave: 20376 A/90

(32) Datum podnošenja prve prijave: 18.05.1990.

(33) Država ili organizacija podnošenja prve prijave: IT

(60) Podaci iz bivšeg SZP-a:

(²¹)P-860/91; (²²)16.05.1991.

(62) Broj i datum prvobitne prijave u slučaju podjele patenta:

(71) Podnositelj prijave:

Euron S. p. A., Via Maritano 26, San Donato, Milanese (Milano), IT

(72) Izumitelj:

Giuseppe Mancini, Via Degli Olmi 1, Melegnano (Milano), IT

Paolo Italia, Via Paolo Giovio 11, Milano, IT

(74) Zastupnik:

CPZ - CENTAR ZA PATENTE d.o.o., Zagreb, HR

(54) Naziv izuma:

POSTUPAK ZA IZRADU STABILNIH SMJESA BITUMEN-POLIMERA

(57) Sažetak: Opisuje se postupak za izradu stabilnih smjesa bitumen-polimera, koji se sastoji od održavanja komponenata smjesa u uzajamnom dodiru na temperaturi od oko 200°C do oko 250°C za period vremena od između 15 sati i 45 minuta. Poslije takve obrade smjesa bitumen-polimera se stabilizira i, pod uvjetima fluiditeta kao takvih koji se javljaju na primjer u toku skladištenja, ne zapaža se odvajanje sistema u dvije faze čak i poslije dugih vremenskih perioda.

HR P921349 A2

Ovaj izum se odnosi na postupak za izradu stabilnih smjesa bitumen-polimera koji se sastoji u podvrgavanju dviju komponenata vrućoj obradi u toku dovoljno dugog vremena.

5 Modificiranje bitumena pomoću polimera i naročito pomoću termoplastičnih guma je postupak koji se najprije napravio u toku 1970-tih za svrhu poboljšanja aplikacionih karakteristika bitumena i naročito njegove savitljivosti, njegovih elastičnih svojstava na niskoj temperaturi, njegovog otpora prema deformaciji na visokoj temperaturi, njegovih karakteristika adhezije i kohezije i njegove upotrebe. Takve smjese se izrađuju mješanjem zajedno dviju komponenata na temperaturi koja s jedne strane mora da bude takva da osigura dovoljnu fluidnost smjese, ali s druge strane mora da bude najmanje moguće da ne bi pogodovala započinjanju postupaka degradacije polimera. Zbog istog razloga obrada se proteže samo za najmanje vrijeme koje je potrebno da se dobije homogena disperzija. Smjese bitumen-polimera koje se dobivaju na taj način imaju bolje karakteristike od bitumena kao takvih, ali naprotiv imaju nedostatak izvjesne fizičke inkompatibilnosti između dviju komponenata koja se sama ispoljava pod uvjetima dovoljnog fluiditeta, takvog kao u toku toplog skladištenja, što ima za rezultat stvaranje dvofaznog sistema, u kojem je gornja faza bogata u polimeru, a donja je bogata u bitumenu.

Ovaj problem ne može da se riješi upotrebom uobičajenih dispergirajućih agenasa, ali djelomično poboljšanje može da se dobije upotrebom polimera niske molekularne mase. Ipak da se dobije isti efekt kao sa polimerom visoke molekularne mase treba da se upotrebi mnogo viši postotak elastomera niske molekularne mase, sa pratećom nepovoljnošću troškova. WO 86/06736 otkriva sastav bitumen-elastomer koji ima karakteristike prigušivanja vibracija, koji sadrži 70-95 mas.-% bitumena sa indeksom penetracije između +1 i +7, i 5-30 mas.% elastomera, tj. elastomernog blok kopolimera. Sastav se dobiva otapanjem ili dispergiranjem polimera u bitumen na temperaturi prvenstveno blizu 200°C, da bi se izbjeglo pogoršanje karakteristika sastava, mijenjajući vrijeme mješanja od između 1 do 3 sata i prvenstveno 2 sata. Sada smo otkrili postupak za izradu stabilnih smjesa bitumen-polimera u kojima je polimer blok kopolimer visoke molekularne mase koji je izrađen od monomera stirena i butadiena, koji se iznenađujuće sastoji od produženja vremena toplog miješanja dviju komponenata mnogo iza vremena koja prema poznatoj tehnologiji, ako se savladaju uzrokuju opasnost degradacije polimera.

Smjese bitumen-polimera koje su dobivene obradom prema ovom izumu su stabilizirane i stoga kada su pod uvjetima fluidnosti takvih kao oni koji se određuju u toku toplog skladištenja ne nastaje razdvajanja u slojeve ili stvaranje heterogenih zona čak poslije dugih perioda skladištenja.

Ove stabilizirane smjese posjeduju savitljivost, elastičnost, duktilnost, točku curenja i karakteristike dugog trajanja smjese izrađenih postupcima poznatim u tehnologiji, i mogu podesno da se upotrebe kao veziva za putne konglomerate.

Također smo otkrili da je također moguće da se postigne isti rezultat i na taj način dobiju stabilne smjese bitumen-polimera uz kraća vremena miješanja, pod uvjetom da se miješanje izvodi na mnogo višim temperaturama, nego onim koje prema poznatoj tehnologiji, ako se savladaju, uzrokuju opasnost degradacije polimera.

40 Drugim riječima otkriveno je, prema ovom izumu, da postoji najmanje vrijeme grijanja koje odgovara svakoj temperaturi grijanja smjese bitumen blok polimera, koje je potrebno da istoj smjesi da željene karakteristike.

Ovaj izum prema tome daje postupak za dobivanje smjesa bitumen-polimera koje su stabilne pod uvjetima fluidnosti, korisne za cestovne upotrebe, koji se sastoji od mješanja na temperaturi od oko 200°C i za vrijeme, u zavisnosti od temperature, od između 15 sati i 45 minuta, smjese koja se sastoji od:

- 85-98% masenih bitumena koji ima penetracijsku vrijednost od između 30 i 220 dmm, točku omekšavanja od između 35 i 55°C i indeks penetracije od između -1.5 i +1.5; i
- 15-2% masena blok kopolimera stiren-butadien-stirena koji ima zvjezdastu ili linearnu strukturu. Posebno, da se dobije stabiliziranje pomoću toplinske obrade na 200°C ova obrada mora da se produži za oko 11-15 sati, dok ako se upotrebi viša temperatura dužina obrade je vremenski manja. Ponovna posebno, na primjer ako se smjesa bitumen-polimera obrađuje na 240°C oko 110-130 minuta su potrebni da se dobije stabiliziranje, dok su na 230°C potrebni oko 240-260 minuta. Bitumeni koji se pretpostavljaju, koji se upotrebljavaju u ovom izumu, su uobičajenog tipa, tj. koji sadrže asfalte koji mogu da se talože pomoću n-heptana, asfaltne koji mogu da se talože pomoću n-pentana, i frakcije smola, aromata, zasićenih spojeva koji mogu da se odvajaju prema postupku ASTM 2007. Ove bitumene karakterizira penetracijska vrijednost od između 60 i 200 dmm; točka omekšavanja od između 35 i 55°C i prvenstveno od između 40 i 50°C i indeks penetracije od između -15 i +1.5 i prvenstveno od između -1 i +1. Međutim, mogu da se upotrebe također i tekući bitumeni, bitumeni iz krekovanja i bitumeni koji se dobivaju mješanjem različitih komponenata uopće uzevši naftnog porijekla. Primjer ovog posljednjeg je bitumen koji sadrži asfalt taložen pomoću propana iz vakuum ostataka sirove nafte i aromata ekstrahiranih pomoću otapala u postupcima prečišćavanja.

Korisni kopolimeri stiren-butadien-stirena za postupak ovog izuma, imaju uopće uzevši prosječnu molekularnu masu M_m od oko 100,00 do oko 250,000. U ostvarenju koje se pretpostavlja ovi kopolimeri imaju odnos stiren-butadien od 30/70 masenih.

- 5 Smjese koje se pretpostavljaju, prema ovom izumu, sadrže količinu bitumena koja je između 92 i 97% masenih i količinu kopolimera stiren-butadiena-stirena između 8 i 3% masena.

Kako je spomenuto gore, postoji najmanje vrijeme zagrijavanja, koje odgovara svakoj temperaturi obrade smjesa bitumen-kopolimera, unutar promatranog intervala, koje je potrebno da se da stabilnost istim smjesama.

10

Vrijednosti tipične temperature i odgovarajućih najmanjih vremena obrade su navedene u slijedećoj tabeli:

Temperatura (°C)	Vrijeme (minuta)
200	680
210	500
220	340
230	220
240	120
250	50

- 15 Odnos vrijeme/temperatura je prikazan na priloženom dijagramu gdje abscise predstavlja temperaturu zagrijavanja (°C) smjese, a ordinata predstavlja odgovarajuće najmanje vrijeme zagrijavanja (minute), potrebno da se da potrebna stabilnost istoj smjesi.

Navedeni odnos između vremena i temperature može da se predstavi također i slijedećim odnosom:

20
$$T = 0.00007t^2 - 0.12616t + 255.1274$$

gdje je

25
$$T = \text{temperatura (°C)}$$

$$t = \text{vrijeme (minute)}.$$

U izvođenju, vrijednosti vremena zagrijavanja viših od najmanje vrijednosti pokazane gore, su upotrebljene kao očevidne u eksperimentalnim primjerima, zbog razboritih razloga.

- 30 Gore navedeni uzajamni odnos vrijeme/temperatura može da podlijegne malim promjenama zbog danog bitumena i zbog danih polimera koji su upotrebljeni. Postupak stabiliziranja smjese bitumen-polimera prema ovom izumu se izvodi dodavanjem polimera, na primjer u obliku praha ili granulata, u bitumen i držanjem nastale smjese koja se miješa na odabranoj temperaturi i za odabrano vrijeme, prvenstveno u inertnoj atmosferi, na primjer pod dušikom.

- 35 Ako se želi danom stupnju stabiliziranja može da prethodi početno miješanje komponente i stupanj homogeniziranja smjese se izvodi na temperaturi od između 160 i 190°C i pomoću vrlo brzog miješanja, na primjer pomoću turbine.

- 40 Stabilnost smjese bitumen-polimera se procjenjuje skladištenjem uzorka smjese u toku željenog vremena u cilindričnoj cijevi koja se održava na temperaturi od 165-170°C, odvajaju krajevi cilindra, potom ohladi i zatim mjeri razlika između točaka omekšavanja uzoraka izvučenih na krajevima.

- 45 Podesno ostvarenje ovog izuma se sastoji od miješanja bitumena sa količinom od između 8 i 20% masena polimera, i u drugom stupnju razblaživanja dobivene smjese bitumen-polimera pomoću samog bitumena, bez aditiva, dok se ne dobije željena koncentracija polimera. Smjesa bitumen-polimera dobijena na taj način ima istu stabilnost pod skladištenjem kao ona dobijena pomoću toplinske obrade bitumena i polimera direktno u željenom masenom odnosu za krajnju smjesu. U ovom posebnom ostvarenju može da bude podesno da se upotrebi za izradu koncentrirane smjese mekog bitumena sa frakcijama prečišćavanja, takvim kao ekstrakti aromata.

- 50 Pošto je koncentrirana smjesa izložena obradi stabiliziranja može ako se želi da se razrijedi pomoću bitumena koji se razlikuje od bitumena upotrebljenog da se izradi koncentrirana smjesa. Ovaj postupak rada, u kojem se obrada izvodi na manjoj zapremnini bituminozne smjese, ima za rezultat znatnu uštedu energije.

Postupak prema ovom izumu može da se primjeni također i na smjese bitumen-polimera koje sadrže također i druge tipove aditiva, kao što su antioksidansi.

Primjer 1

U ovom primjeru upotrebljava se bitumen koji ima slijedeće karakteristike:

5

penetracija na 25°C	197 dmm
točka omekšavanja (T.O.)	41°C
indeks penetracije	0.34
Fraass točka	-18°C
viskozitet na 60°C	535 poaza
sastav (ASTM 2007 modif.)	
neotopljeni u n-heptanu	6.5%
neotopljeni u n-pentanu	7.8%
smole	70.1%
aromati	8.4%
zasićeni spojevi	7.2%

Smjesa koja se sastoji od 94% ovog bitumena i 6% polimera se miješa pomoću turbina koja miješa oko 20 minuta na 190°C. Upotrebljeni polimer je SBS tipa i ima odnos stiren/butadinea od 30/70 i prosječnu molekularnu masu Mm od 230,000.

10

400 g tako dobivene disperzije se prebaci u posudu od 500 ml koja je opskrbljena sa mješalicom i drži se na 210°C u toku 10 sati pod blagim protjecanjem dušika. Po završetku ove obrade bituminozna smjesa je imala slijedeće karakteristike:

penetracija na 25°C	100 dmm
točka omekšavanja	100°C
indeks penetracije	8.7

15

Ova smjesa se zatim podvrgava skladišnom ogledu u cilindričnoj posudi na 170°C u toku 1, 5 i 10 dana pod dušikom. Na kraju ovih perioda točke omekšavanja na gornjim i donjim slojevima su mjereni, sa slijedećim rezultatima:

Točka omekšavanja (°C)	dana		
	1	5	10
gore	97	95	99
dolje	97	95	98

20 Uz to, određivane su slijedeće karakteristike na uzorku smjese koji je bio izložen najdužem skladištenju:

prodiranje na 25°C	104 dmm
indeks penetracije	8.8
Fraass točka (°C)	-24

Primjer 2

25 Bitumen i polimer koji su upotrebljeni u Primjeru 1 su izmješani da se dobije smjesa koja sadrži 12% elastomera.

Ova smjesa se održava na 180°C koja se miješa u toku 30 minuta da se homogenizira raspodjela polimera u bitumenu, i zatim se zagrijava na 250°C u toku 90 minuta da se dobije skladišna stabilnost. Poslije obrade dodaje se svježi bitumen 80/100 penetracije u količini tako da se podesi SBS koncentracija na 6%, poslije čega se smjesa miješa na 150°C u toku 30 minuta. Nastala smjesa je imala slijedeće karakteristike:

30

penetracija na 25°C (dmm)	94
točka omekšavanja (°C)	96
indeks penetracije	8.1
fraass točka (°C)	-20

Smjesa se potom skladišti u cilindričnoj posudi na 170°C pod dušikom. Poslije 5 i 10 dana mjerila se točka omekšavanja na gornjim i donjim slojevima.

35

Točka omekšavanja (°C)	dana	
	5	10
gore	95	98
dolje	96	97

Prema tome moguće je da se stabilizira koncentrirana smjesa bitumen-polimera i zatim dodaje u ovu smjesu baš bitumen da se dobije razblaženija smjesa koja je isto tako stabilna.

5 **Primjer 3**

SBS polimer sličan polimeru upotrebljenom u Primjeru 1 dodaje se u kidani bitumen koji sadrži 95.8% 180/200 (penetracija na 25°C: 212 dmm; točka omekšavanja: 39°C; indeks penetracije: -0.20) bitumena i 4.2% 80/100 (penetracija na 25°C: 90 dmm; točka omekšavanja: 46°C; indeks penetracije: -0.73) bitumena, da se dobije smjesa koja sadrži 6% elastomera.

Smjesa se podvrgava toplinskoj obradi na 250°C u toku 90 minuta.

Po završetku obrade pokazuje penetraciju na 25°C od 98 dmm.

Zatim se mjeri točka omekšavanja smjese s) poslije jednog dana skladištenja na 170°C, b) poslije 5 dana i c) poslije 15 dana. Dobiveni rezultati su pokazani na slijedećoj tabeli.

Točka omekšavanja (°C):	a	b	c
gore	78	76	74
dolje	77	76	74

Činjenica da su točke omekšavanja manje nego u prethodnim slučajevima treba da se pripiše lošijem kvalitetu upotrebljenog bitumena; međutim čak i u ovom slučaju toplinska obrada je dala stabilnost smjese bitumen-polimera.

Primjer 4

Bitumen upotrebljen u Primjeru 1 sa 6% SBS koji je dodan se miješa u toku 15 minuta na 190°C. Dobivena smjesa na ovaj način se najprije obrađuje u toku 90 minuta na 250°C i zatim skladišti na temperaturi od 170°C. Po završetku perioda skladištenja dobiveni su slijedeći rezultati:

Točka omekšavanja (°C)	1 dan	10 dana
	gore	91
dolje	91	97

30 **Primjer 5** (usporedba)

6% SBS sa odnosom stiren/butadiena od 30/70 i Mm od 230,000 dodaje se u bitumen tipa koji je upotrebljen u Primjeru 1, smjesa miješa pomoću turbinske mješalice u toku 30 minuta na 180°C i zatim skladišti na 170°C u toku 8 dana. Stabilnost nastalog proizvoda se zatim procjenjuje, pri čemu su dobiveni slijedeći rezultati.

Točka omekšavanja (°C):	
gore	113
dolje	55

Ovaj proizvod, koji nije obrađivan pod uvjetima ili za vrijeme opisano u ovom izumu nije stabilan pri skladištenju i poslije 8 dana se djelomično razložio u dvije komponente, kako je moglo da se vidi iz točaka omekšavanja gornjih i donjih slojeva.

Primjer 6

U ovom primjeru upotrebljeni polimer je blok kopolimer stiren-butadien-stirena linearnog tipa, koji ima prosječnu molekularnu masu Mm od oko 100,000 i odnos stiren-butadiena od 30/70.

Smjesa koja sadrži 5.5% masena ovog kopolimera se izrađuje iz bitumena koji sadrži 1/1 smjesu 80/100 (prodiranje na 25°C: 90 dmm; točka omekšavanja: 44.5°C; indeks prodiranja: -1.26) i 180/200 (prodiranje na 25°C: 196 dmm; točka omekšavanja: 38°C; indeks prodiranja: -1.04) bitumena.

- 5 Kopolimer se miješa pomoću turbinske mješalice na 190°C i tako dobivena disperzija ima slijedeće karakteristike:

prodiranje na 25°C (dmm)	72 dmm
fraass točka (°C)	-19
viskozitet na 60°C	2777 P

Točke omekšavanja smjese poslije 22 sata skladištenja na 165°C, su slijedeće:

gore	93.6°C
dolje	61°C

10

Ista smjesa se podvrgava obradi stabiliziranja na 250°C u toku 90 minuta. Poslije 5 dana skladištenja na 165°C, točke omekšavanja su slijedeće:

gore	76.1°C
dolje	76°C

15

PATENTNI ZAHTJEVI

- Postupak za dobijanje smjesa bitumen-polimera koje se stabilne također i pod uvjetima fluidnosti, korisne putne upotrebe, **naznačen time**, što se miješa na temperaturi od oko 200°C do oko 250°C i za vrijeme, u zavisnosti od temperature, od između 15 sati i 45 minuta, smjesa koja se sastoji od:
 - 85-98% masenih bitumena koji ima vrijednost penetracije od između 30 i 220 dmm, i točku omekšavanja od između 35 i 55°C i indeks penetracije od između -1.5 i +1.5; i
 - 15-2% masena postotka blok kopolimera stiro-butadien-stirola koji ima zvjezdastu ili linearnu strukturu.
- Postupak prema zahtjevu 1, **naznačen time**, što se bitumen bira iz bitumena koji imaju vrijednost penetracije od između 60 i 200 dmm; točku omekšavanja od između 40 i 50°C i indeks penetracije od između -1 i +1.
- Postupak prema zahtjevu 1, **naznačen time**, što stiro-butadien-stirol kopolimer ima prosječnu masu molekularne mase Mm od oko 100,000 do oko 250,000 i prvenstveno odnos stirola-butadiena od 30/70 masenih.
- Postupak prema zahtjevu 1, **naznačen time**, što obrađivana smjesa sadrži 92-97% masenih bitumena i 8-3% masena kopolimera stiro-butadien-stirola.
- Postupak prema zahtjevu 1, **naznačen time**, što je temperatura od oko 200°C do oko 250°C, za najmanje vrijeme prema odnosu:

$$T = 0.00007t^2 - 0.12616t + 255.1274$$
 gdje je T = temperatura (°C)
t = vrijeme (minute)
- Postupak prema zahtjevu 1, **naznačen time**, što se postupak izvodi u inertnoj atmosferi.

35

SAŽETAK

- 40 Opisuje se postupak za izradu stabilnih smjesa bitumen-polimera, koji se sastoji od održavanja komponenata smjesa u uzajamnom dodiru na temperaturi od oko 200°C do oko 250°C za period vremena od između 15 sati i 45 minuta. Poslije takve obrade smjesa bitumen-polimera se stabilizira i, pod uvjetima fluiditeta kao takvih koji se javljaju na primjer u toku skladištenja, ne zapaža se odvajanje sistema u dvije faze čak i poslije dugih vremenskih perioda.