



(19) **RU** <sup>(11)</sup> **2 103 290** <sup>(13)</sup> **C1**  
(51) МПК<sup>6</sup> **C 08 L 95/00//C 08 L 95/00,**  
**53:02)**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО  
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

(21), (22) Заявка: 4895394/04, 17.05.1991  
(30) Приоритет: 18.05.1990 IT 20376/A/90  
(46) Дата публикации: 27.01.1998  
(56) Ссылки: Модификация свойств битумов полимерными добавками. - М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1988, с.18 - 42. DE, заявка, 2758452, кл. C 08 L 95/00, 1977.

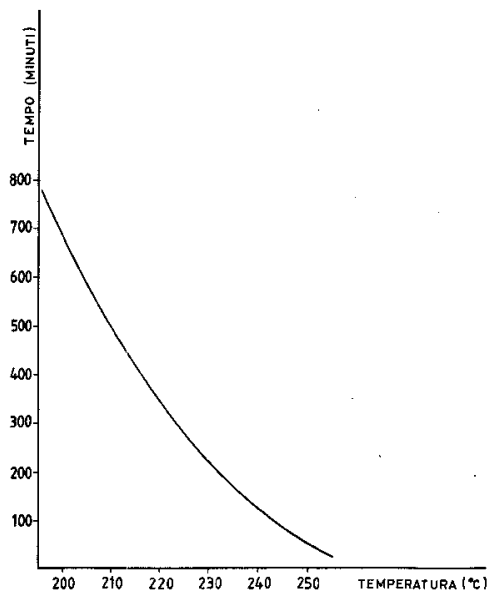
(71) Заявитель:  
Эурон С.п.А. (ИТ)  
(72) Изобретатель: Джузеппе Манчини[ИТ],  
Паоло Италия[ИТ]  
(73) Патентообладатель:  
Эурон С.п.А. (ИТ)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ БИТУМ-ПОЛИМЕРНЫХ СМЕСЕЙ, УСТОЙЧИВЫХ В УСЛОВИЯХ ТЕКУЧЕСТИ, ИСПОЛЗУЕМЫХ В ДОРОЖНЫХ РАБОТАХ

(57) Реферат:

Описывается способ приготовления устойчивых битум-полимерных смесей, заключающийся в контактировании смеси компонентов при температуре > 230-250°C в течение времени в интервале от 15 ч до 45 мин. После такой обработки смесь битума и полимера стабилизируется и в условиях текучести, которые имеют место, например, при горячем хранении, не наблюдается разделения системы на две фазы даже после длительного периода времени. Смешение осуществляют в течение по крайней мере минимального времени, рассчитываемого по уравнению:  $T=0,00007t^2 - 0,12616t + 255,1274$ , где T - температура, равная > 230-250°C, t - время в минутах. Битум имеет величину пенетрации 30-220 дмм, точку размягчения 35-55 °С, индекс пенетрации между -1,5 и +1,5. Полимер является стирол-бутадиен-стирольным блоксополимером звездчатой или линейной структуры с мол. м.  $M_w=100000-250000$ . Битум-полимерную смесь получают смешением 85-98 мас. % битума и 2-15 мас.

% блоксополимера. Процесс может быть осуществлен в инертной атмосфере. 4 з. п. ф-лы, 1 ил., 5 табл.



RU 2 103 290 C1

RU 2 103 290 C1



(19) **RU** <sup>(11)</sup> **2 103 290** <sup>(13)</sup> **C1**  
 (51) Int. Cl.<sup>6</sup> **C 08 L 95/00//C 08 L 95/00,**  
**53:02)**

RUSSIAN AGENCY  
 FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 4895394/04, 17.05.1991  
 (30) Priority: 18.05.1990 IT 20376/A/90  
 (46) Date of publication: 27.01.1998

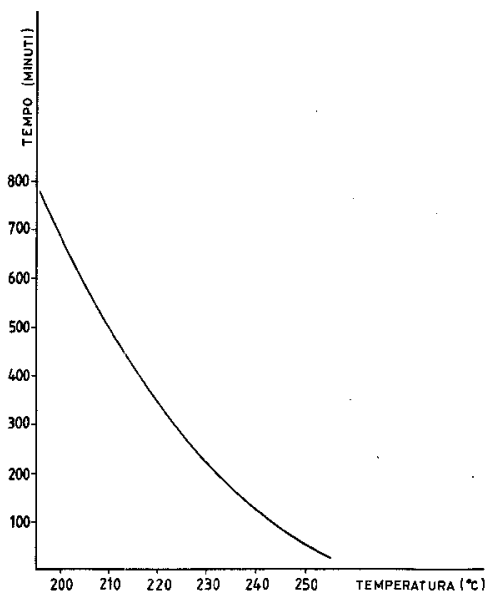
(71) Applicant:  
 Ehuron S.p.A. (IT)  
 (72) Inventor: Dzhuzeppe Manchini[IT],  
 Paolo Italia[IT]  
 (73) Proprietor:  
 Ehuron S.p.A. (IT)

(54) **METHOD OF PREPARING STABLE BITUMEN-POLYMERIC MIXES STABLE UNDER FLUIDITY CONDITIONS AND USED IN ROAD BUILDING**

(57) Abstract:

FIELD: road building. SUBSTANCE: claimed method comprises contacting mixture of components at temperature higher than 230-250 C for period ranging from 1 h to 45 min. After such treatment operation, mix of bitumen and polymer is stabilized, and under fluidity conditions that arise during hot storage, the system does not appear to be separated into two phases after prolonged period of time. Mixing is carried out for at least minimum period of time calculated according to equation:  $T = 0,00007t^2 - 0,12616t + 255,1274$  wherein T is temperature higher than 230-250 C, t is time in minutes. Bitumen has penetration value of 30-220 dnm, softening point of 35-55 C and penetration index from - 1.5 and +1.5. Polymer is styrene-butadiene-styrene block copolymer having/or linear structure with molecular weight from 100,000 to 250,000. Bitumen polymeric mix is prepared by mixing 85-98 wt % bitumen and 2-15 wt % block copolymer. Process is carried out in inert atmosphere. EFFECT: more efficient

preparation method. 5 cl, 1 dwg 5 tbl



RU 2 103 290 C1

RU 2 103 290 C1

Изобретение относится к способу приготовления устойчивых битум-полимерных смесей, заключающемуся в тепловой обработке двух указанных компонентов в течение достаточно длительного времени.

Модификация битума полимерами и, главным образом, термопластичными каучуками впервые была осуществлена в 1970 году с целью улучшения функциональных характеристик битума, главным образом, его гибкости, эластичных свойств при низкой температуре, сопротивления высокотемпературной деформации, адгезионных и когезионных свойств и срока службы. Такие смеси готовят смешиванием указанных компонентов при такой температуре, которая с одной стороны должна обеспечивать достаточную текучесть смеси, а с другой стороны должна быть максимально низкой, чтобы не создавать благоприятных условий для протекания процессов деградации полимера. По этим же причинам длительность такой обработки должна быть минимальной и обеспечивающей лишь получение гомогенной дисперсии. Полученные таким образом битум-полимерные смеси обладают улучшенными характеристиками по сравнению с одним битумом, но их недостаток состоит в некоторой физической несовместимости между двумя компонентами, которая проявляется в условиях достаточной текучести, которые имеют место при горячем хранении в результате чего образуется двухфазная система, верхняя фаза которой обогащена полимером, а нижняя - битумом.

Такая проблема не может быть разрешена с использованием традиционных диспергентов, однако частичное улучшение может быть достигнуто при использовании низко-молекулярных полимеров. Однако, для получения того же эффекта, что и при использовании высокомолекулярного полимера следует использовать значительно большее количество низкомолекулярного эластомера, с соответствующим повышением стоимости изделия. В заявке WO 86/06736 раскрывается битум-эластомерная композиция с вибрационно-затухающими характеристиками, содержащая 70-95 вес.% битума с индексом пенетрации в интервале от +1 до +7 и 5-30 вес.% эластомера, т.е. эластомерного блок-сополимера. Такую композицию получают растворением или диспергированием полимера в битуме при температуре, предпочтительно, около 200°C с тем, чтобы избежать ухудшения характеристик композиции, при изменении времени смешивания в интервале 1-3 ч, причем предпочтительная длительность составляет 2 ч. Ближайшим аналогом изобретения является заявка ФРГ DE-A-2758452, которая относится к способу получения композиций на основе битума и полимера.

В указанной заявке решается проблема улучшения механических свойств композиций.

Ее решают при помощи способа, по которому проводят смешение сополимера и битума при температуре между 130-230°C в течение 2-5 ч, предпочтительно, 3 ч и к указанной гомогенной смеси добавляют серу в количестве между 0,1-3 вес.% в расчете на битум. Хотя заявлен широкий интервал температур, в заявке практически в примерах

представлены температуры 170°C (примеры 1-5) и 190°C (пример 6), не представлены какие-либо данные относительно стабильности при хранении полученных композиций.

Изобретение касается получения смесей битума и полимера, стабильных в жидких условиях.

Изобретение направлено на получение смеси битум/полимер, которые в условиях горячего хранения невозможно разделить на две фазы, одна из которых богата полимером, а другая богата битумом. В соответствии с настоящим изобретением такой результат получают путем смешения битума, имеющего индекс пенетрации между -1,5 и +1,5, с сополимером SBS при высоких температурах 230-250°C и в течение подходящего времени, рассчитанного при помощи уравнения:

$$T = 0,00007t^2 - 0,12616t + 255,1274,$$

где T - температура больше 230-250°C, t - время в минутах.

Разработан способ получения стабильных битум-полимерных смесей, в которых полимер представляет собой высокомолекулярный блок-сополимер сформированный из стирольного и бутадиенового мономеров, причем такой способ предусматривает неожиданно длительное время горячего перемешивания двух компонентов, которое существенно превышает времена обработки, превышение которых, согласно известным способам, создает опасность деградации полимера.

Битум-полимерные смеси полученные в результате обработки, согласно изобретению, являются стабилизированными в связи с чем в таких условиях текучести, которые создаются при горячем хранении, не реализуется напластования и не образуются гетерогенные зоны даже после длительных периодов хранения.

Такие стабилизированные смеси обладают гибкостью, эластичностью, тягучестью, температурой застывания и сроком службы характерными для смесей полученных известными методами и могут с успехом использоваться в качестве связующих агентов для дорожных конгломератов.

Также обнаружили, что существует возможность достижения того же результата и получения стабильных битум-полимерных смесей при более коротких временах смешивания при условии, что смешивание осуществляют при значительно более высокой температуре, чем те температуры, превышение которых, согласно известным способам, создает опасность деградации полимера.

Другими словами, согласно изобретению, было установлено, что существует минимальное время нагревания соответствующее каждой температуре нагревания смеси битума с блок-полимером, что обеспечивает желаемые характеристики смеси. В связи с этим настоящее изобретение предусматривает способ получения битум-полимерных смесей стабильных в условиях текучести, применимых для дорожных работ, который заключается в смешивании при температуре больше 230-250°C и в течение времени, которое в зависимости от температуры, лежит в

интервале от 45 мин до 15 ч, смеси включающей:

85-98 вес. % битума со значением пенетрации 30-220 дмм, температурой размягчения 35-55 °С и индексом пенетрации от -1,5 до +1,5; и 15-2 вес.% стирол-бутадиен-стирольного блок-сополимера имеющего звездчатую или линейную структуру. Для достижения стабилизации при термической обработке при температуре 200 °С такая обработка должна продолжаться в течение 11-15 ч, тогда как при использовании более высоких температур длительность обработки соответственно уменьшается. Так например, если битум-полимерная смесь обрабатывается при 240 °С в течение 110-130 мин с целью достижения стабилизации, то при температуре 230 °С требуется время обработки 240-260 мин. Предпочтительные битумы используемые в настоящем изобретении относятся к традиционным типам, например, содержат асфальтены, которые могут быть осаждены n-гептаном, асфальтены, которые могут быть осаждены n-пентаном, а также фракции смол, ароматики и насыщенных углеводородов, которые могут быть разделены согласно методу ASTM 2007. Такие битумы характеризуются значением пенетрации 30-220 дмм, предпочтительно, 60-200 дмм; точкой размягчения 35-55 °С, предпочтительно, 40-50 °С и коэффициентом пенетрации от -1,5 до +1,5, предпочтительно, от -1 до +1. Однако могут также использоваться сжиженные битумы, битумы легкого крекинга и битумы полученные смешиванием различных компонентов обычно нефтяного происхождения. Примером битума последнего типа может служить битум содержащий асфальт, осажденный пропаном из вакуумных остатков сырой нефти и ароматику экстрагированную растворителем в процессах очистки.

Стирол-бутадиен-стирольные сополимеры предназначенные для способа настоящего изобретения обычно имеют средневесовой молекулярный вес MW в интервале 100000-250000. Согласно предпочтительному воплощению такие сополимеры имеют соотношение стирол бутадиен 30/70 вес.

Предпочтительные смеси согласно изобретению содержат битум в количестве 92-97 вес.% и стирол-бутадиен-стирольный сополимер в количестве 3-8 вес.%.

Как отмечалось выше, имеется минимальное время нагревания соответствующее каждой температуре обработки битум-сополимерных смесей внутри определенного интервала значений, требуемое для придания указанным смесям стабильности.

В следующей ниже таблице приведены типичные значения температур и соответствующие минимальные времена обработки:

Температура (°С) - Время (мин)
200 - 680
210 - 500
220 - 340
230 - 220
240 - 120
250 - 50

Корреляция время/температура приведена на приложенной диаграмме, где по

абсциссе отложены температуры нагревания (°С) смеси, а по ординате - соответствующие минимальные времена нагревания (мин), требуемые для придания смеси необходимой стабильности.

5 Указанная корреляция между временем и температурой может быть также представлена следующим выражением:

$$T = 0,00007t^2 - 0,12616t + 255,1274 \text{ где}$$

$$T = \text{температура (°С); } t = \text{время (мин).}$$

10 На практике, в целях предосторожности, как это следует из экспериментальных примеров, используют значения времени нагрева более высокие, чем указанные выше минимальные значения.

15 Приведенная выше корреляция время/температура может подвергаться небольшим изменениям связанным с природой используемого битума и полимеров. Процесс стабилизации битум-полимерной смеси согласно настоящему изобретению осуществляют путем добавления полимера, например, в виде порошка или гранул, к битуму и перемешивания полученной в результате смеси при выбранной температуре и в течение выбранного времени, предпочтительно, в инертной атмосфере, например, в атмосфере азота.

25 Если желательно, то стадия стабилизации может проводиться после первоначального перемешивания компонентов и стадии гомогенизации смеси, которые проводят при 160-190 °С и при очень быстром перемешивании, например, с помощью турбины.

30 Стабильность битум-полимерной смеси оценивали путем хранения образца смеси в течение желательного времени в цилиндрической трубке при 165-170 °С, отделения концов цилиндра после охлаждения и последующего измерения разности между точками размягчения образцов взятых с этих концов.

35 Традиционное воплощение изобретения включает перемешивание битума с полимером взятом в количестве 8-20 вес.% и на второй стадии, разбавление полученной битум-полимерной смеси одним битумом, без присадок, до достижения желаемой концентрации полимера. Полученная таким образом битум-полимерная смесь имеет такую же стабильность при хранении, что и смесь полученная термической обработкой битума и полимера взятых в весовом соотношении желаемом для конечной смеси.

40 Согласно конкретному воплощению удобно использовать для получения концентрированной смеси битум зафлюксованный с очистными фракциями такими, как ароматические экстракты.

45 После стабилизационной обработки концентрированной смеси она если это желательно, может быть подвергнута разбавлению битумом отличным от того, что использовали для приготовления концентрированной смеси.

50 Такой способ, в котором обработку проводят на небольшом объеме битуминозной смеси обеспечивает значительную экономию энергии.

55 Способ изобретения может также применяться для битум-полимерных смесей, которые также содержат другие типы присадок, например, антиоксиданты.

Пример 1. В этом примере использовали

битум со следующими характеристиками:

пенетрация при 25 °С - 197 дмм  
 точка размягчения (P.A.) - 41 °С  
 индекс пенетрации - 0,34  
 точка Фраасса - -18 °С  
 вязкость при 60 °С - 535 ...  
 состав (ASTM 2007 модифиц.)  
 нерастворимые в н-гептане - 6,5%  
 нерастворимые в н-пентане - 7,8%  
 смолы - 70,1%  
 ароматика - 8,4%  
 насыщенные соединения - 7,2%

Смесь содержащую 94% такого битума и 6% полимера перемешивали с помощью турбины в течение 20 мин при 190 °С. В качестве полимера использовали полимер типа SBS, который имел соотношение стирол/бутадиен равное 30/70 и средний молекулярный вес MW 230000. 400 г полученной таким образом дисперсии переносили в колбу емкостью 500 мл, снабженную мешалкой, и выдерживали в течение 10 ч при 210 °С в слабом токе азота. После окончания такой обработки битуминозная смесь имела следующие характеристики:

пенетрация при 25 °С - 100 дмм  
 точка размягчения - 100 °С  
 индекс пенетрации - 8,7

Затем такую смесь подвергали испытанию на хранение в цилиндрическом контейнере при 170 °С в течение 1,5 и 10 дн в атмосфере азота. После истечения указанных периодов времени измеряли точку текучести верхнего и донного слоев с получением следующих результатов (см. табл. 1).

Кроме этого, были определены следующие характеристики образца смеси подвергнутого хранению в течение длительного периода времени

пенетрация при 25 °С - 104 дмм  
 индекс пенетрации - 8,8  
 точка Фраасса (°С) - -24

Пример 2. Битум и полимер используемые в примере 1 смешивали друг с другом с получением смеси, содержащей 12% эластомера.

Такую смесь выдерживали в течение 30 мин при 180 °С с целью гомогенного распределения полимера в битуме и затем нагревали до 250 °С в течение 90 мин для обеспечения стабильности при хранении. После обработки добавляли свежий битум с пенетрацией 80/100 в количестве обеспечивающем концентрацию SBS равную 6%, после чего смесь перемешивали в течение 30 мин при 150 °С. Полученная в результате смесь имела следующие характеристики:

пенетрация при 25 °С (дмм) - 94  
 точка размягчения (°С) - 96  
 индекс пенетрации - 8,1  
 точка Фраасса (°С) - -20

Затем смесь хранили в цилиндрическом контейнере при 170 °С в атмосфере азота. Через 5 и 10 дн измеряли точки размягчения верхнего и нижнего слоев (см. табл. 2)

Таким образом, имеется возможность стабилизации концентрированной битум-полимерной смеси с последующим добавлением к такой смеси битума с целью получения более разбавленной смеси, которая в равной степени стабилизирована.

Пример 3. SBS - полимер аналогичный используемому в примере 1 добавляли к битуму легкого крекинга содержащему 95,8% вещества с соотношением 180/200, пенетрация при 25 °С 212 дмм; точка размягчения 39 °С; индекс пенетрации -0,20 и 4,2% битума с соотношением 80/100, пенетрация при 25 °С 90 дмм; точка размягчения 46 °С; индекс пенетрации -0,73, с получением смеси содержащей 6% эластомера.

Смесь подвергали термической обработке при 250 °С в течение 90 мин.

После окончания такой обработки эта смесь имела пенетрацию при 25 °С равную 98 дмм. Затем измеряли точку размягчения смеси: а) через один день хранения при 170 °С, б) через 5 дн и с) через 15 дн. Полученные результаты представлены в табл. 3.

Тот факт, что точки размягчения имеют более низкие значения, чем в предыдущих случаях были отнесены к худшему качеству используемого битума; однако, даже в этом случае термическая обработка обеспечивала стабильность битум-полимерной смеси.

Пример 4. Битум используемый в примере 1, к которому добавляли 6% SBS, перемешивали в течение 15 мин при 190 °С. Полученную таким образом смесь вначале обрабатывали в течение 90 мин при 250 °С и затем хранили при температуре 170 °С. После окончания периода хранения получали следующие результаты (см. табл. 4)

Пример 5 (сравнительный). 6% полимера SBS с соотношением стирол/бутадиен 30/70 и MW 230000 добавляли к битуму того типа, что использовали в примере 1, смесь перемешивали с помощью турбинной мешалки в течение 30 мин при 180 °С и затем хранили в течение 8 дн при 170 °С. Затем оценивали стабильность полученного в результате продукта с получением следующих результатов:

Точка размягчения (°С):  
 верх - 113  
 низ - 55

Такой продукт не обработанный при условиях и в течение времени описанных в настоящем изобретении нестабилен при хранении и через 8 дней практически полностью диссоциирует на два компонента, о чем свидетельствуют точки размягчения верхнего и нижнего слоев.

Пример 6. Используемый в этом примере полимер представляет собой стирол-бутадиен-стирольный блок сополимер линейного типа, имеющий средний молекулярный вес MW 100000 и соотношение стирол-бутадиен 30/70. Смесь содержащую 5,5 вес.% такого сополимера готовили из битума содержащего смесь, в соотношении 1/1, битума 80/100 (пенетрация при 25 °С 90 дмм; точка размягчения 44,5 °С; индекс пенетрации -1,26) и битума 180/200 (пенетрация при 25 °С 196 дмм; точка размягчения 38 °С; индекс пенетрации -1,04).

Такой сополимер перемешивали турбинной мешалкой при 190 °С и полученная в результате дисперсия имела следующие характеристики:

пенетрация при 25 °С - 72 дмм

точка Фрасса -  $-19^{\circ}\text{C}$   
 вязкость при  $60^{\circ}\text{C}$  - 277 7Р  
 Точки размягчения смеси через 22 ч хранения при  $165^{\circ}\text{C}$  были следующими:  
 верх -  $93,6^{\circ}\text{C}$   
 низ -  $61^{\circ}\text{C}$   
 Эту же смесь подвергли стабилизационной обработке при  $250^{\circ}\text{C}$  в течение 90 мин. Через 5 дн хранения при  $165^{\circ}\text{C}$  точки размягчения были следующими:  
 верх -  $76,1^{\circ}\text{C}$   
 низ -  $76^{\circ}\text{C}$   
 В табл. 5 показаны результаты, полученные при температуре между  $200^{\circ}\text{C}$  и  $250^{\circ}\text{C}$  в течение минимального времени смешения, в виде стабильности при хранении. Сравнительный пример 12. К битуму, имеющему следующие характеристики:  
 пенетрация при  $25^{\circ}\text{C}$  - 179 дмм  
 индекс пенетрации - 2,3  
 добавляют 8% стирол-бутадиен-стирольного блоксополимера, имеющего звездчатую структуру.  
 Смесь выдерживают при  $200^{\circ}\text{C}$  в течение 2 ч. Полученную таким образом смесь подвергают тесту хранения в трубке при  $165^{\circ}\text{C}$  в течение 23 ч.  
 В конце измеряют точку размягчения первоначального и конечного слоев и разница оказалась равной  $43,1^{\circ}\text{C}$ .  
 Это означает, что смесь разделилась на два компонента.  
 Таким образом, становится ясно, что только путем выбора для каждой величины температур подходящего минимального времени смешения как заявлено в настоящем

изобретении, возможно получить битумно-полимерные смеси, имеющие неожиданные свойства стабильности при обычных условиях хранения во времени.

#### Формула изобретения:

- 5 1. Способ получения битум-полимерных смесей, устойчивых в условиях текучести, используемых в дорожных работах, смешением 85 95 мас. битума и 2 15 мас. стирол-бутадиен-стирол блоксополимера,  
 10 имеющего звездчатую или линейную структуру, отличающийся тем, что битум имеет величину пенетрации 30 - 220 дмм, точку размягчения  $35\ 55^{\circ}\text{C}$ , индекс пенетрации между (-1,5) и (+1,5) и смешение осуществляют в течение по крайней мере минимального времени, рассчитываемого по уравнению  
 15 
$$T = 0,00007 t^2 + 0,12616 t + 255,1274,$$
 где Т температура  $> 230\ 250^{\circ}\text{C}$ ;  
 t время, мин.  
 20 2. Способ по п.1, отличающийся тем, что битум, используемый для смешения, имеет величину пенетраций 60 200 дмм, точки размягчения  $40\ 50^{\circ}\text{C}$ , индекс пенетрации (-1) (+1).  
 25 3. Способ по п. 1, отличающийся тем, что используют стирол-бутадиен-стирольный сополимер с мол.м. 100000 250000 и соотношение блоков стирола и бутадиена 30 70 по массе соответственно.  
 4. Способ по п.1, отличающийся тем, что термообработанная смесь включает 92 97 мас. битума и 3 8 мас. стирол-бутадиен-стирольного сополимера.  
 30 5. Способ по п.1, отличающийся тем, что процесс осуществляют в инертной атмосфере.

35

40

45

50

55

60

-6-

Таблица 1

		Дни		
		1	5	10
Точка размягчения (°С):	верх	97	95	99
	низ	97	95	98

Таблица 2

		Дни	
		5	10
Точка размягчения (°С):	верх	95	98
	низ	96	97

Таблица 3

Точка размягчения (°С):		а	б	с
	верх	78	76	74
	низ	77	76	74

Таблица 4

Точка размягчения (°С):		1 день	10 дней
		верх	91
	низ	91	91

Таблица 5

Пример	7	8	9	19	11
Температура	200°С	210°С	230°С	240°С	250°С
Исходный битум	180/200	180/200	180/200	180/200	180/200
%SBS	6%	6%	9%	6%	9%
Пенетрация (25°С)	99 дмм	100 дмм	70 дмм	99 дмм	70 дмм
Шаровое кольцо	105°С	103°С	118°С	109°С	118°С
T/F	97/97	99/98	109/109	107/106	107/106
	30 дн	10 дн	15 дн	10 дн	10 дн
Время (ч)	12,4	8,2	3,8	2	40 (мин)