



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **100380** (13) **C2**

(51) МПК (2012.01)
C08L 9/06 (2006.01)
C08L 95/00
C08K 5/01 (2006.01)
C08L 25/10 (2006.01)
C08L 91/00
C08K 5/3462 (2006.01)
C08K 3/06 (2006.01)
C09D 195/00
C04B 24/26 (2006.01)
C04B 24/36 (2006.01)
E01C 7/18 (2006.01)
E04B 1/66 (2006.01)

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД

(21) Номер заявки: а 2009 13605	(72) Винахідник(и): Готьє Жиль (FR), Дюляк Гійом (FR)
(22) Дата подання заявки: 25.06.2008	(73) Власник(и): ТОТАЛЬ РАФФІНАЖЬ МАРКЕТИНГ, 24, Cours Michelet, F-92800 Puteaux, France (FR)
(24) Дата, з якої є чинними права на винахід: 25.12.2012	(74) Представник: Пахаренко Антоніна Павлівна, реєстр. №4
(31) Номер попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції: 0704564	(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою: JP 58 204203 A, 28.11.1983 EP 0 020 203 A, 10.12.1980 EP 0 409 683 A, 23.01.1991 GB 414 336 A, 02.08.1934
(32) Дата подання попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції: 26.06.2007	
(33) Код держави-учасниці Паризької конвенції, до якої подано попередню заявку: FR	
(41) Публікація відомостей про заявку: 25.02.2010, Бюл.№ 4	
(46) Публікація відомостей про видачу патенту: 25.12.2012, Бюл.№ 24	
(86) Номер та дата подання міжнародної заявки, поданої відповідно до Договору РСТ: PCT/FR2008/000896, 25.06.2008	

(54) НЕЗГУЩУВАНИЙ І ПРИДАТНИЙ ДЛЯ ПРОКАЧУВАННЯ КОНЦЕНТРОВАНИЙ ЗВ'ЯЗУВАЛЬНИЙ АГЕНТ ДЛЯ БІТУМУ/ПОЛІМЕРУ

(57) Реферат:

Представлений винахід стосується концентрованого зв'язувального агента, що має високий вміст полімеру і включає м'яку ароматичну нафтову основу, необов'язково бітумну основу і, принаймні, один полімер, де вміст полімеру в концентрованому зв'язувальному агенті вище ніж або еквівалентний 20 мас. %, переважно вище ніж або еквівалентний 25 мас. % і його застосування при одержанні розведених бітум/полімерних зв'язувальних агентів для галузі

UA 100380 C2

шляхобудування, особливо, для одержання зв'язувальних агентів для поверхонь доріг, і промислового застосування.

Галузь винаходу

Представлений винахід стосується галузі бітум/полімери. Більш особливо, він стосується концентрованих зв'язувальних агентів для бітум/полімерів з дуже високим вмістом полімеру.

Винахід також стосується способу одержання цих полімер-концентрованих зв'язувальних агентів. Винахід також стосується застосування цих концентрованих зв'язувальних агентів для одержання розведених бітумних зв'язувальних агентів призначених для застосування в галузі шляхобудування, особливо, для одержання зв'язувальних агентів для поверхонь доріг, і промислового застосування.

Передумови створення винаходу/рівень техніки

Перехресне зшивання, наприклад, використовуючи сірку, полімерів включаючи ненасичені, особливо співполімери стиролу і кон'югованого дієну, такого як бутадієн в бітумі, приводить до бітум/полімерних композицій, що мають поліпшену стабільність і відмінні фізико-механічні властивості. Ці бітум/полімерні композиції можуть бути використані для одержання поверхонь, що мають удосконалені характеристики порівняно з тими, що одержані тільки з бітумів.

Одержання бітум/полімерних композицій згаданого вище типу, в яких полімер здатен перехресно зшиватись використовуючи, наприклад, сірку, і є співполімером стиролу і кон'югованого дієну, описується в FR2376188, FR2528439, EP0360656 і EP0299820.

Бітум/полімерні композиції з яких, після розведення, одержують бітум/полімер зв'язувальні агенти також називаються "бітум/полімерними концентратами". Ці бітум/полімерні концентрати є більш економічно вигідними з точки хору одержання і транспортування, ніж розведені бітум/полімерні композиції, що мають нижчий вміст полімеру (менша кількість транспортних засобів при меншій вартості транспортування) Такий концентрат може бути розведений перед застосуванням, додаючи бітум, одержуючи бітум/полімерні зв'язувальні агенти, що мають нижчий вміст полімеру, ніж зазвичай використовується для одержання покриттів. Бітум/полімерні концентрати одержують із вмістом полімеру нижче деякої межі, яка може змінюватись від приблизно 3 до 6 мас. % бітуму. Насправді, коли вміст полімеру бітум/полімерних концентратів перевищує вищу межу, з'являється значний ризик гелеутворення бітум/полімерних концентратів в ході їх одержання або їх зберігання. На практиці досить складно одержати бітум/полімерні концентрати, які не утворюють гелі і мають високий вміст полімеру. Крім того, бітум/полімерні концентрати є більш в'язкими і відповідно важко прокачуваними.

Цілі винаходу

З огляду на вищевикладене, ціль представленого винаходу полягає в одержанні концентрованих зв'язувальних агентів, що мають дуже високий вміст полімеру.

Іншою ціллю винаходу є одержання концентрованих зв'язувальних агентів з дуже високим вмістом полімеру і з уповільненим гелеутворенням.

Наступною ціллю винаходу є одержання концентрованих зв'язувальних агентів з дуже високим вмістом полімеру, які є стабільними при зберіганні.

Наступною ціллю винаходу є одержання концентрованих зв'язувальних агентів з дуже високим вмістом полімеру, які мають зменшену в'язкість і які відповідно придатні для прокачування використовуючи звичайні насоси.

Наступною ціллю винаходу є одержання концентрованих зв'язувальних агентів, що мають дуже високий вміст полімеру, що зменшує вартість транспортування і логістичні витрати.

Наступною ціллю винаходу є одержання концентрованих зв'язувальних агентів, що мають дуже високим вміст полімеру, які можуть бути легко розведені, якщо необхідно, використовуючи бітуми, одержуючи розведені бітум/полімерні зв'язувальні агенти, що зазвичай використовуються для одержання поверхонь покриттів і особливо дорожніх покриттів.

Наступною ціллю винаходу є одержання концентрованих зв'язувальних агентів з дуже високим вмістом полімеру, які, коли розводяться бітумами, відповідають встановленим умовам.

Наступні цілі і переваги винаходу будуть зрозумілі з опису, який приведений далі.

Короткий опис суті винаходу

По-перше, представлений винахід стосується полімер-концентрованого зв'язувального агента, що містить м'яку ароматичну нафтову основу, необов'язково, бітумну основу і, принаймні, один полімер, де концентрований зв'язувальний агент має вміст полімеру вище ніж або еквівалентний 20 мас. %, переважно вище ніж або еквівалентний 25 мас. %.

Переважно, концентрований зв'язувальний агент містить, принаймні, 50 мас. %, переважно принаймні 70 мас. % м'якої ароматичної основи, переважно від 50 до 90 мас. %

Переважно, концентрований зв'язувальний агент містить від 0 до 30 мас % бітумної основи, переважно від 1 % до 25 мас. %.

Переважно, концентрований зв'язувальний агент додатково містить від 0 до 2 мас. %, переважно від 0,1 до 0,5 % агента, що попереджає гелеутворення.

Переважно, концентрований зв'язувальний агент додатково містить від 0 до 2 мас. % зшиваючого агента, переважно від 0,1 до 0,5 %.

5 Переважно, концентрований зв'язувальний агент додатково містить від 0 до 20 мас. % воску, переважно від 1 до 10 %.

Переважно, полімер містить один або декілька співполімерів на основі кон'югованих дієнів і ароматичних моновінілових вуглеводнів.

10 Переважно, кон'югований дієн вибирають з дієнів, що мають від 4 до 8 атомів вуглецю в мономері, наприклад, бутадієн, 2-метил-1,3-бутадієн (ізопрен), 2,3-диметил-1,3-бутадієн, 1,3-пентадієн і 1,2-гексадієн, хлоропрен, карбоксильований бутадієн, карбоксильований ізопрен, зокрема, бутадієн і ізопрен, і їх суміші.

Переважно, ароматичний моновініловий вуглеводень вибирають з групи, що містить стирол, о-метилстирол, п-метилстирол, п-трет-бутилстирол, 2,3-диметилстирол, α -метилстирол, 15 вінілнафталін, вінілтолуол, вінілксилен і аналоги і їх суміші, зокрема, стирол.

Переважно, полімером є співполімер на основі бутадієну і стиролу.

Переважно, масовий відсоток стиролу в полімері є від 5 до 50 %, переважно від 20 до 50 %.

Переважно, масовий вміст бутадієну в полімері є від 50 до 95 %.

Переважно, масовий вміст 1-2 бутадієну в полімері є від 5 до 70 %.

20 Переважно, м'яка ароматична нафтова основа містить одну або декілька ароматичних нафтових фракцій одержаних деароматизацією нафтових фракцій одержаних рафінуванням неочищеної нафти, зокрема, нафтових фракцій одержаних вакуумною перегонкою неочищеної нафти і/або одержаних деароматизацією масляних основ.

Переважно, ароматична нафтова фракція має вміст ароматики вище ніж 50 мас % 25 переважно вище ніж 65 мас % і переважно від 50 % до 80 мас %.

Переважно, ароматична нафтова фракція має кінематичну в'язкість вище ніж 5 мм²/с при 100 °С, переважно вище ніж 20 мм²/с, переважно вище ніж 50 мм²/с, переважно від 50 до 85 мм²/с.

30 Переважно, ароматична нафтова фракція має точку спалаху по Клівленду вище ніж 170 °С, переважно вище ніж 200 °С, переважно від 170 °С до 250 °С.

Переважно, бітумну основу вибирають серед бітумів природного походження, бітумів синтетичного походження і/або бітумів одержаних рафінуванням неочищеної нафти.

Переважно, віск має температуру плавлення вище ніж 90 °С, переважно вище ніж 100 °С, переважно від 90 до 150 °С.

35 Переважно, віск вибирають з групи, що містить парафіни і аміни жирних кислот.

Переважно, воском є віск поліметилену або поліетилену.

Переважно, віск походить із способу Фішера-Тропша і містить від 30 до 100 атомів вуглецю.

Переважно, воском є етилен-біс(стеарамід) формули $C_{17}H_{35}-CONH-CH_2-CH_2-NHCO-C_{17}H_{35}$.

40 Переважно, агент, що попереджає гелеутворення, вибирають з азотистих сполук (CAZ) або солей металів

Переважно, агент, що попереджає гелеутворення, вибирають з CAZ, що мають молекулярну масу вище ніж 90, продукт реакції між карбоновими кислотами, такими як мурашина кислота, і жирними поліалкіленполіамінами загальної формули (I):(I) $R-NH-[(CH_2)_n-NH]_m-H$, в якій R є лінійним насиченим і ненасиченим вуглеводневим ланцюгом що має від 8 до 22 атомів вуглецю, 45 n є цілим числом 1-5 і m є цілим числом 1-5.

Переважно, агентом, що попереджає гелеутворення, є N-таллоуаміно-3-пропіл-1-тетрагідро-1,4,5,6-піримідин.

50 Переважно, зшиваючий агент вибирають з групи, що містить (i) сіркодонорні зв'язувальні агенти, (ii) функціоналізуювальні агенти, що вибирають з карбонових кислот або естерів, що мають тіольну або дисульфідну групи і (iii) пероксидів, що генерують вільні радикали.

Переважно, сіркодонорний зв'язувальний агент вибирають з групи що містить елементарну сірку і гідрокарбільні полісульфіди, сіркодонорні прискорювачі вулканізації суміші таких продуктів між собою і/або з несіркодонорними прискорювачами вулканізації.

55 Переважно, полімер-концентрований зв'язувальний агент має динамічну в'язкість при 180 °С менше ніж 3000 мПа.с, переважно від 800 до 1500 мПа.с.

По-друге, винахід забезпечує спосіб одержання концентрованих зв'язувальних агентів як визначено тут вище, що включає стадії:

а) м'яку ароматичну основу і, необов'язково, бітумну основу вводять у резервуар споряджений мішалкою і доводять суміш до температури в інтервалі від 140 до 200 °С,

60 б) вводять, принаймні, 10 мас. % полімеру і від 0 до 20 мас. % воску,

с) нагрівають композицію до температури від 140 до 200 °С, при перемішуванні, до одержання гомогенної композиції,

д) вводять від 0 до 2 мас. % агента, що попереджає гелеутворення, і від 0 до 2 мас. % зшиваючого агента,

5 е) нагрівають композицію до температури від 140 до 200 °С, при перемішуванні, до одержання гомогенного концентрованого зв'язувального агента.

Винахід також стосується застосування концентрованого зв'язувального агента згідно з винаходом для одержання розведеного бітум/полімерного зв'язувального агента, що одержують розведенням полімер-концентрованого зв'язувального агента винаходу бітумом.

10 Винахід нарешті стосується застосування концентрованого зв'язувального агента, як визначено вище, для одержання розведеного бітум/полімерного зв'язувального агента, що включає розведення згаданого полімер-концентрованого зв'язувального агента бітумом.

15 Переважно, застосовують розведений бітум/полімерний зв'язувальний агент безпосередньо або після його емульсифікації для одержання покриттів, особливо дорожніх покриттів поверхневого шару зносу покриття дороги, для одержання холодних і гарячих сумішей бітумних покриттів або для одержання ґрунтових покриттів.

20 Переважно, розведений бітум/полімерний зв'язувальний агент, змішаний з гранулятом, використовують для одержання поверхневого шару зносу покриття дороги, холодної або гарячої суміші бітумного покриття, покриття холодної заливки, гравієвої емульсії або поверхневого шару.

Переважно, застосовують розведений бітум/полімерний зв'язувальний агент для одержання ґрунтового покриття, плівкового або первинного покриття.

Детальний опис винаходу

25 Винахід стосується полімер-концентрованих зв'язувальних агентів. Полімерами використовуваними згідно з винаходом є полімери звичайно придатні в бітум/полімерній галузі, такі як, наприклад, полібутадієни, поліізопрени, бутилові каучуки, поліакрилати, поліметакрилати, поліхлоропрени, полінонборнени, полібутени, поліізобутени, поліетилени, співполімери етилену і вінілацетату, співполімери етилену і метилакрилату, співполімери етилену і бутилакрилату, співполімери етилену і малеїнового ангідриду, співполімери етилену і гліцидилметакрилату, співполімери етилену і гліцидилакрилату, співполімери етилену і пропену, 30 терполімери етилену/пропену/дієну (EPDM), терполімери акрилонітрилу/бутадієну/стиролу (ABS), терполімери етилену/акрилату або алкілметакрилату/акрилату або гліцидилметакрилату і особливо терполімери етилену/метилакрилату/гліцидилметакрилату і терполімери етилену/акрилату або алкілметакрилату/малеїнового ангідриду і особливо терполімери 35 етилену/бутилакрилату/малеїнового ангідриду.

Полімерами також можуть бути полімери описані в патентах EP1572807, EP0837909 і EP1576058 заявника.

40 Переважними полімерами є співполімери на основі кон'югованих дієнів і ароматичних моновінілових вуглеводнів. Полімери винаходу включають один або декілька співполімерів на основі кон'югованих дієнів і ароматичних моновінілових вуглеводнів.

Кон'югований дієн вибирають з дієнів, що включають від 4 до 8 атомів вуглецю на мономер, наприклад, бутадієн, 2-метил-1,3-бутадієн (ізопрен), 2,3-диметил-1,3-бутадієн, 1,3-пентадієн і 1,2-гексадієн, хлоропрен, карбоксильований бутадієн, карбоксильований ізопрен, зокрема, бутадієн і ізопрен і їх суміші.

45 Ароматичний моновініловий вуглеводень вибирають серед стиролу, о-метилстиролу, п-метилстиролу, п-трет-бутилстиролу, 2,3-диметилстиролу, α-метилстиролу, вінілнафталіну, вінілтолуолу, вінілксилену і аналогів або їх сумішей, зокрема стиролу.

50 Більш особливо, полімер містить один або декілька співполімерів, що вибирають серед послідовних співполімерів стиролу і бутадієну, стиролу і ізопрену, стиролу і хлоропрену, стиролу і карбоксильованого бутадієну або, ще, стиролу і карбоксильованого ізопрену. Зокрема, полімером є співполімер на основі бутадієну і стиролу.

Співполімер стиролу і кон'югованого дієну, зокрема співполімер стиролу і бутадієну переважно має масовий вміст стиролу в інтервалі від 5 до 50 %, переважно від 20 до 50 %.

55 Співполімер стиролу і кон'югованого дієну, зокрема, співполімер стиролу і бутадієну переважно має масовий вміст бутадієну (1-2 і 1-4) в інтервалі від 50 до 95 %.

Співполімер стиролу і кон'югованого дієну, зокрема, співполімер стиролу і бутадієну переважно має масовий вміст бутадієну 1-2 в інтервалі від 5 до 70 %. 1-2 бутадієни є залишками, що утворюються при 1-2 поліп'єднанні бутадієнів.

Середня молекулярна маса співполімеру стиролу і кон'югованого дієну і, особливо, співполімеру стиролу і бутадієну може, наприклад, складати від 10000 до 500000, переважно від 50000 до 200000 і більш переважно від 50000 до 150000 дальтон.

Концентрований зв'язувальний агент згідно з винаходом містить, принаймні, 20 мас. % полімеру, переважно принаймні 25 мас. %.

Переважно, концентрований зв'язувальний агент містить від 20 до 40 мас % полімеру, більш переважно від 25 до 35 мас. % або ще від 20 до 30 мас. % полімеру

Концентрований зв'язувальний агент згідно з винаходом також включає ароматичну м'яку нафтову основу, яка є необхідною для одержання полімер-концентрованих зв'язувальних агентів згідно з винаходом. Ароматична м'яка нафтова основа містить одну або декілька ароматичних нафтових фракцій взятих окремо або як суміші. Ці ароматичні нафтові фракції є ароматичними продуктами одержаними деароматизацією (або екстракцією розчинником ароматичних сполук або продуктів) нафтових фракцій одержуваних рафінуванням неочищеної нафти зокрема нафтових фракцій одержаних вакуумною перегонкою неочищених і/або одержаних деароматизацією (або екстракцією розчинником ароматичних сполук або продуктів) масляних основ. Таку екстракцію ароматичних сполук проводять використовуючи розчинник, такий як фурфураль.

Ароматичні нафтові фракції, що містять ароматичну м'яку основу, збагачені ароматичними сполуками. Ароматичні нафтові фракції мають вміст ароматичних сполук або ароматичних циклів вище ніж 50 мас. %, переважно вище ніж 65 мас. %. Високий вміст ароматичних сполук робить їх особливо придатними для забезпечення сумісності полімеру в ароматичній м'якій основі.

Крім того, кінематична в'язкість ароматичних нафтових фракцій, що містять ароматичну м'яку основу, вище ніж $5 \text{ мм}^2/\text{с}$ при 100°C , переважно вище ніж $20 \text{ мм}^2/\text{с}$ переважно вище ніж $50 \text{ мм}^2/\text{с}$, переважно від 50 до $85 \text{ мм}^2/\text{с}$. Ці в'язкості є досить низькими, що робить м'яку ароматичну основу відносно рідкою.

Точка спалаху по Клівленду ароматичних нафтових фракцій вище ніж 170°C , переважно вище ніж 200°C , переважно від 170°C до 250°C .

Концентрований зв'язувальний агент згідно з винаходом містить, принаймні, 50 мас. %, переважно принаймні 70 мас. % м'якої ароматичної основи, переважно від 50 до 90 мас. %

Концентрований зв'язувальний агент згідно з винаходом може необов'язково містити бітумну основу. Остання не є необхідною для одержання гомогенних і стабільних концентрованих зв'язувальних агентів. Бітум або суміш бітумів згідно з винаходом переважно вибирають з різних бітумів, що мають проникність від 0 до $500 \text{ л}/10 \text{ мм}$. Зв'язувальні агенти згідно з винаходом можуть містити бітуми одержані з різних джерел. Перш за все, ми можемо згадати бітуми природного походження, ті що містяться в природних відкладеннях бітуму, природні асфальти або бітумні піски. Бітумами згідно з винаходом також є бітуми одержані рафінуванням неочищеної нафти. Бітуми одержані атмосферною і/або вакуумною перегонкою нафти. Такі бітуми також можуть бути необов'язково газовані, для зменшення в'язкості і/або де асфальтування. Нарешті, бітумами винаходу також можуть бути так звані "синтетичні" бітуми, наприклад, синтетичні прозорі зв'язувальні агенти, що можуть бути забарвлені після додавання пігментів. Вони можуть, наприклад, включати нафтові смоли або в інден-кумаронових смолах змішаних з ароматичними і/або парафіновими вуглеводнями. Концентрований вуглеводневий зв'язувальний агент згідно з винаходом містить від 0 до 30 мас. % бітумної основи, переважно від 1 % до 25 мас. %.

Концентрований зв'язувальний агент згідно з винаходом також може включати воски. Воски приймають участь в армуванні розведеного зв'язувального агента при низьких температурах і в розріджуванні розведеного зв'язувального агента при високій температурі. Восками використовуваними в винаході є воски з температурою плавлення вище 90°C , переважно вище 100°C . Воски можуть бути нафтового, тваринного або рослинного походження або бути продуктами хімічної галузі. Переважними восками є парафіни або амідні жирних кислот.

Парафіни особливо вибирають серед поліалкіленів. Переважно, винахід буде використовувати полі-метиленапарафіни і поліетиленпарафіни. Переважно, парафіни мають довжини ланцюгів від 40 до 100 атомів вуглецю. В одному з переважних втілень винаходу, використовуваними парафінами є синтетичні парафіни одержані з біомаси і/або перетворення природного газу.

В переважному втіленні винаходу, парафінами є парафіни полі-метилену, зокрема синтетичні парафіни полі-метилену, зокрема одержані при перетворенні синтез-газу за допомогою способу Фішера-Тропша.

В іншому переважному втіленні винаходу, використовуваними восками є аміди, біс-аміди або поліаміди жирних кислот. Амідами жирних кислот є аміди жирних кислот з кількістю атомів вуглецю вище ніж або еквівалентною 18, особливо, що вибирають з стеарамідів, олеамідів, ерукамідів, пальмітамідів. Переважним є етилен-біс(стеарамід) формули $C_{17}H_{35}-CONH-CH_2-CH_2-NHCO-C_{17}H_{35}$.

Концентрований зв'язувальний агент згідно з винаходом містить від 0 до 20 мас. % воску, переважно від 1 до 10 % або більш переважно від 2 до 5 мас. %.

Концентрований зв'язувальний агент згідно з винаходом необов'язково включає агент, що попереджає гелеутворення. Агентами, що попереджають гелеутворення, і які можуть бути використані у винаході, можуть бути азотисті сполуки або солі металів. Ці агенти, що попереджають гелеутворення, не є обов'язковими для одержання гомогенних і стабільних концентрованих зв'язувальних агентів згідно з винаходом. Однак вони можуть бути додані як добавка, для незначного зменшення гелеутворення.

Азотисті сполуки мають молекулярну масу вище ніж 90 і вибирають серед продуктів реакції карбонових кислот, таких як мурашина кислота, і поліалкіленполіамінів, що мають жирний ланцюг(и) загальної формули (I):



де R є лінійним, насиченим або ненасиченим вуглеводнем, що має від 8 до 22 атомів вуглецю, n є цілим числом від 1 до 5 і m є цілим числом від 1 до 5.

Одержання азотистих сполук описується у французькому патенті FR2259824.

Переважно, азотистою сполукою є складна суміш продуктів, що можуть включати немодифіковані аміногрупи і/або амідні групи і/або елементи циклічної формамідинової структури тетрагідропіримідинового типу одержані, по перше, з карбоксильної групи мурашиної кислоти і, по-друге, з термінальної первинної аміногрупи і вторинної аміногрупи, що є завершальною, та надається згаданим вище жирним ланцюгом поліалкіленполіамінів формули (I).

Як приклади таких азотистих сполук, ми можемо згадати, без якого не будь обмеження, деценіл-9-амін, додеценіл-9-амін, гексадеценіл-9-амін, октадеценіл-6-амін, олеїламін або октадеценіл-9-амін, декатрієніл-2,4,6-амін, октадека-трієніл-9,12,15-амін, пропілендіамінталлоу гідрохлорид, пропілен-триамінталлоу гідрохлорид, N,N-диметилолеїламід, N,N-діетилолеїламід, олеїл-2-(гідрокси-2-етил)-1-імідазолін, амінталлоу, амін копри, пропілентриамінталлоу.

Однією з переважних азотистих сполук N-таллоуаміно-3-пропіл-1-тетрагідро-1,4,5,6 піримідин, доступний на ринку як Polyram L200® від компанії CECA.

Агент, що попереджає гелеутворення, також може містити солі металів. Метали солей металів згідно з винаходом вибирають з цинку, кадмію, ртуті, міді, срібла, нікелю, платини, заліза, магнію, кальцію і їх суміші. Серед солей придатних для винаходу, ми можемо згадати карбонилати, нітрати, карбонати, гідрати, галоїди, фосфати, перхлорати, сульфати, сульфонати, оксиди, стеарати, нафтенати, цитрати і їх суміші.

Ми можемо наприклад згадати оксид цинку, оксид кальцію, оксид магнію, оксиди заліза, оксиди міді, стеарат цинку, пальмітат кальцію, цитрат магнію.

Концентрований вуглеводневий зв'язувальний агент згідно з винаходом містить від 0 до 2 мас. % агента, що попереджає гелеутворення, переважно від 0,1 до 0,5 %.

Коли полімер винаходу вибирають з перехресно зшитих полімерів, зшиваючий агент використовують для гарантування і/або полегшення перехресного зшивання. Цей зшиваючий агент може бути різної природи і вибиратись за призначенням типу або типів полімеру(ів), що містяться в концентрованому зв'язувальному агенті згідно з винаходом.

Зшиваючий агент вибирають з групи, що містить (i) сіркодонорні зв'язувальні агенти, (ii) функціоналізуючі агенти, що вибирають з карбонових кислот або естерів, що мають тіольну або дісульфідні групи і (iii) пероксидів, що генерують вільний радикал.

Сіркодонорний зв'язувальний агент, що використовується для одержання перехресно зшитого концентрованого зв'язувального агента, може містити продукт, який вибирають з групи, що містить елементарну сірку, гідрокарбильні полісульфіди, сіркодонорні прискорювачі вулканізації, суміші згаданих вище один з одним і/або з несіркодонорними прискорювачами вулканізації.

Сіркодонорний зв'язуючий агент, елементарна сірка, гідрокарбильні полісульфіди, сіркодонорні прискорювачі вулканізації і прискорювачі вулканізації, які не є донорами сірки, що придатні для використання, описуються в патенті EP797629 в параграфах [14] - [24]. Вміст цих параграфів включений сюди як посилання.

Функціоналізуювальний агент використовується для одержання концентрованого зв'язувального агента описується в Європейському патенті EP0907686 на сторінці 3, рядок 33 - сторінці 11, рядок 28. Вміст цих рядків включений сюди як посилання.

Пероксиди придатні для використання описуються в Європейському патенті EP907686 на сторінці 11, рядок 29 - сторінці 12, рядок 2. Вміст цих рядків включений сюди як посилання.

Концентрований зв'язувальний агент згідно з винаходом містить від 0 до 2 мас. % зшиваючого агента, переважно від 0,1 до 0,5 %.

Склад концентрованого зв'язувального агента згідно з винаходом дозволяє концентрованому зв'язувальному агенту проявляти сповільнене гелеутворення, а також бути перекачуваним, оскільки він має динамічну в'язкість при 180 °C менше ніж 3000 мПа.с, переважно від 500 до 2000 мПа.с або ще від 800 до 1500 мПа.с.

ПРИКЛАДИ

Контрольні концентровані зв'язувальні агенти, також як і концентровані зв'язувальні агенти згідно з винаходом одержували для того щоб оцінити вплив кожного з компонентів на фізико-механічні характеристики полімер-концентрованих зв'язувальних агентів.

Складові і вміст різних складових концентрованих зв'язувальних агентів 1-5 приведений в Таблиці 1, нижче, вміст виражали у відсотках:

Таблиця 1:

Зв'язувальний агент	1	2	3	4	5
М'яка ароматична основа	62	0	69,4	62,2	51
Бітум	17,4	79,4	0	17,5	23,4
Полімер	20	20	30	20	20
Віск	0	0	0	0	5
Агент, що попереджає гелеутворення	0,3	0,3	0,3	0	0,3
Зшиваючий агент	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3

М'якою ароматичною основою є м'яка основа, що має кінематичну в'язкість при 100 °C 70мм²/с і температуру спалаху по Клівленду вище 230 °C.

Бітумом є бітум з проникністю еквівалентною 45 згідно із стандартом EN1426.

Полімером є невпорядкований співполімер стиролу і бутадієну, такий як Dynasol 540.

Воском є етилен-біс(стеарамід).

Агентом, що попереджає гелеутворення, є Polyram L200®.

Зшиваючим агентом є сірка.

Використовували наступні умови проведення операцій:

М'яку ароматичну основу і бітум вводять в реактор з температурою 185 °C при перемішуванні. Суміш м'якої ароматичної основи/бітум перемішують одну годину, після чого додають полімер і віск. Вміст реактору витримують при 185 °C при перемішуванні 15 години до утворення гомогенної маси. Після цього, додають агент, що попереджає гелеутворення, і потім сірку. Реакційне середовище одержане таким чином витримують при 185 °C 6 годин одержуючи концентровані зв'язувальні агенти 1-5.

Результати

Таблиця 2:

Зв'язувальний агент	1	2	3	4	5
Проникність (0,1 мм) (а)	88	30	72	80	50
ТВА (°C) (б)	75	> 130	82,2	> 130	125
IP (в)	5,31	> 10	5,67	>10	8,7
Динамічна в'язкість при 180 °C(мПа.с)(г)	1318	Не вимірюється, гель	2257	1206	1052
Гелеутворення (д)	S3 через 14 днів	S4 на виході з ректора	S3 через 14 днів	S3 через 8 днів	S3 через 5 днів

(а) Згідно із стандартом EN 1426

(б) Кульова і кільцева температура згідно із стандартом EN1427

(в) Індекс проникності Пфейффера розрахований наступним чином:

$$IP = \frac{1952 - 500 \times \log(P_{25}) - 20 \times TBA}{50 \times \log(P_{25}) - TBA - 120}$$

5 (г) Згідно із стандартом ASTM D2171

(д) Тест гелеутворення полягає у витримуванні 1 кг банки зв'язувального агента при 180 °С. В кожний момент експерименту, дерев'яну тріску занурювали в банку і досліджували стікання зв'язувального агента. Шкала від 0 до 4 дозволяє описати стан зв'язувального агента.

S0: Зв'язувальний агент текучий: тече крапля за краплею.

10 S1: Зв'язувальний агент рідкий: тече утворюючи тонку безперервну цівку.

S2: Зв'язувальний агент в'язкий: тече утворюючи широку безперервну цівку.

S3: Зв'язувальний агент високов'язкий: тече утворюючи безперервну смужку.

S4: Зв'язувальний агент твердий.

15 Ми розглядаємо, що зв'язувальний агент желатинізується (утворює гель), коли він досягає значення S3. Значення може вимірюватись після часу зберігання необхідного для досягнення цього значення.

Концентровані зв'язувальні агенти 1 і 2 є обидва концентрованими із вмістом полімеру 20 %. Концентрований зв'язувальний агент 1 є стабільним протягом декількох днів. Концентрований зв'язувальний агент 1 тільки стає високов'язким через 14 днів тому гелеутворення є уповільненим. Крім того, концентрований зв'язувальний агент 1 має в'язкість, що дозволяє його перекачування при температурі нижче 180 °С (1318 мПа.с). Концентрований зв'язувальний агент 2 негайно желатинізується, коли залишає реактор і його в'язкість не була виміряна. Концентрований зв'язувальний агент 2 желатинізувався дуже швидко і не перекачувався. Для одержання стабільного концентрованого зв'язувального агента, ці два приклади демонструють, необхідною є присутність м'якої ароматичної основи згідно з винаходом. Без цієї м'якої ароматичної основи неможливо одержати концентровані зв'язувальні агенти із вмістом полімеру 20 %.

Однак, як показано в прикладі 3, бітумна основа не є необхідною. Можна одержати концентрований зв'язувальний агент 3 із вмістом полімеру 30 %, який є стабільним протягом декількох днів. Концентрований зв'язувальний агент 3 тільки стає високов'язким через 14 днів і має в'язкість, що дозволяє перекачування при температурі нижче 180° С (2257 мПа.с).

30 Якщо ми поглянемо на приклад 4, нема необхідності додавати агент що попереджає гелеутворення, для одержання концентрованих зв'язувальних агентів що є стабільними протягом декількох днів і перекачуваними. Цей агент, що попереджає гелеутворення, може тим не менше додаватись до концентрованих зв'язувальних агентів для уповільнення феномена желатинізації.

40 Для перевірки, коли концентровані зв'язувальні агенти винаходу можуть давати розведенні бітумні зв'язувальні агенти, що відповідають умовам, концентровані зв'язувальні агенти 1 і 5 розводили 35/50 бітумом одержуючи два бітумні зв'язувальні агенти, А і Б, і одержуючи вміст полімеру 3 %.

Таблиця 3:

Зв'язувальний агент	А	Б
Проникність (0,1 мм) (а)	67	39
ТВА (°С) (б)	56	56
IP (в)	0,96	-0,25
Відновлення еластичності (%) (е)	91	61
Динамічна в'язкість при 180 °С (мПа.с) (г)	190	42
Максимальне подовження при 5 °С (%) (є)	>700	500
Стабільність при зберіганні ΔТВА (°С) (ж)	0,2	0,4
Гелеутворення (д)	SO через 14 днів	SO через 14 днів

(а) Згідно із стандартом EN 1426

(б) Кулькова і кільцева температура згідно із стандартом EN1427

45 (в) Індекс проникності Пфейффера розрахований наступним чином:

$$IP = \frac{1952 - 500 \times \log(P_{25}) - 20 \times TBA}{50 \times \log(P_{25}) - TBA - 120}$$

(г) Згідно із стандартом ASTM D2171

(д) Тест гелеутворення полягає у витримуванні 1 кг банки зв'язувального агента при 180 °С.

5 В кожний момент експерименту, дерев'яну тріску занурювали в банку і досліджували стікання зв'язувального агента. Шкала від 0 до 4 дозволяє описати стан зв'язувального агента.

S0: Зв'язувальний агент текучий: тече крапля за краплею.

S1: Зв'язувальний агент рідкий: тече утворюючи тонку безперервну цівку.

S2: Зв'язувальний агент в'язкий: тече утворюючи широку безперервну цівку.

10 S3: Зв'язувальний агент високов'язкий: тече утворюючи безперервну смужку.

S4: Зв'язувальний агент твердий.

Ми розглядаємо, що зв'язувальний агент желатинізується, коли він досягає значення S3. Значення може вимірюватись після часу зберігання необхідного для досягнення цього значення.

15 (е) Згідно із стандартом NF T66-040

(є) Тягове навантаження при 5 °С, із швидкістю розтягнення 500 мм/хв згідно із стандартом NF EN 13587.

(ж) Тест триває 3 дні при 180 °С згідно із стандартом NF EN 13399.

20 Приклади А і В демонструють, що розведені зв'язувальні агенти одержані з концентрованих зв'язувальних агентів згідно з винаходом, мають задовільні характеристики, що узгоджуються із звичайними вимогами до бітум-полімерних сумішей. Зокрема, розведені зв'язувальні агенти А і В мають задовільну еластичність.

25 Приклад В показує, що можна додати парафіни до зв'язувальних агентів згідно з винаходом, для того щоб армувати розведений зв'язувальний агент при низькій температурі і підтримати текучість розведеного зв'язувального агента при високій температурі.

ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

30 1. Полімер-концентрований зв'язувальний агент, що містить м'яку ароматичну нафтову основу і принаймні один полімер, який **відрізняється** тим, що концентрований зв'язувальний агент має вміст полімеру вище ніж або еквівалентний 20 мас. %, переважно вище ніж або еквівалентний 25 мас. %, і згадана м'яка ароматична нафтова основа містить одну або більше ароматичних нафтових фракцій, одержаних деароматизацією нафтових фракцій, що одержані рафінуванням неочищеної нафти, зокрема нафтових фракцій, одержаних вакуумною перегонкою неочищеної нафти і/або одержаних деароматизацією масляних основ.

35 2. Полімер-концентрований зв'язувальний агент за п. 1, який **відрізняється** тим, що концентрований зв'язувальний агент містить принаймні 50 мас. %, переважно принаймні 70 мас. % м'якої ароматичної основи, переважно від 50 до 90 мас. %.

40 3. Полімер-концентрований зв'язувальний агент за п. 1 або 2, який **відрізняється** тим, що концентрований зв'язувальний агент додатково містить від 0 до 30 мас. % бітумної основи, переважно від 1% до 25 мас. %.

4. Полімер-концентрований зв'язувальний агент за будь-яким з пп. 1-3, який **відрізняється** тим, що концентрований зв'язувальний агент додатково містить від 0 до 2 мас. %, переважно від 0,1 до 0,5 % агента, що попереджає гелеутворення.

45 5. Полімер-концентрований зв'язувальний агент за будь-яким з пп. 1-4, який **відрізняється** тим, що концентрований зв'язувальний агент додатково містить від 0 до 2 мас. % зшиваючого агента, переважно від 0,1 до 0,5 %.

6. Полімер-концентрований зв'язувальний агент за будь-яким з пп. 1-5, який **відрізняється** тим, що концентрований зв'язувальний агент додатково містить від 0 до 20 мас. % воску, переважно від 1 до 10 %.

50 7. Полімер-концентрований зв'язувальний агент за будь-яким з пп. 1-6, який **відрізняється** тим, що полімер включає один або декілька співполімерів на основі кон'югованих дієнів і ароматичних моновінілових вуглеводнів.

8. Полімер-концентрований зв'язувальний агент за будь-яким з пп. 1-7, який **відрізняється** тим, що ароматичні нафтові фракції мають вміст циклічної ароматики вище ніж 50 мас. %, переважно вище ніж 65 мас. % і переважно від 50 % до 80 мас. %.

9. Полімер-концентрований зв'язувальний агент за п. 6, який **відрізняється** тим, що віск вибирають з парафінів або амідів жирних кислот.

10. Полімер-концентрований зв'язувальний агент за п. 5, який **відрізняється** тим, що зшиваючий агент вибирають з групи, що містить (i) сіркодонорні зшиваючі агенти, (ii) функціоналізуючі агенти, що вибирають з карбонових кислот або естерів, які мають тіольні або дисульфідні групи, і (iii) пероксиди, що генерують вільні радикали.
- 5 11. Спосіб одержання полімер-концентрованих зв'язувальних агентів за будь-яким з пп. 1-10, який **відрізняється** тим, що:
- а) м'яку ароматичну основу вводять у резервуар, споряджений мішалкою, і доводять суміш до температури в інтервалі від 140 до 200 °С,
- б) вводять принаймні 20 мас. % полімеру,
- 10 в) нагрівають композицію до температури від 140 до 200 °С, при перемішуванні, до одержання гомогенної композиції.
12. Застосування концентрованого зв'язувального агента за будь-яким з пп. 1-10 для одержання розведеного бітум/полімерного зв'язувального агента, що містить згаданий полімер-концентрований зв'язувальний агент з бітумом.
- 15 13. Застосування за п. 12 розведеного бітум/полімер зв'язувального агента безпосередньо або після його емульсифікації, для одержання поверхонь, особливо поверхонь доріг, а саме поверхневого шару зносу покриття дороги, для одержання холодних і гарячих сумішей бітумних покриттів або для одержання ґрунтових покриттів.
14. Застосування за п. 12 розведеного бітум/полімер зв'язувального агента, змішаного з гранулятом, для одержання поверхневого шару зносу покриття дороги, холодної або гарячої суміші бітумного покриття, покриття холодної заливки, гравієвої емульсії або поверхневого шару.
- 20 15. Спосіб за п. 11, який **відрізняється** тим, що:
- а) м'яку ароматичну основу і бітумну основу вводять у резервуар, споряджений мішалкою, і доводять суміш до температури в інтервалі від 140 до 200 °С,
- 25 б) вводять принаймні 20 мас. % полімеру і від 0 до 20 мас. % воску,
- в) нагрівають композицію до температури від 140 до 200 °С, при перемішуванні, до одержання гомогенної композиції,
- д) вводять до 2 мас. % агента, що попереджає гелеутворення, і до 2 мас. % зшиваючого агента,
- 30 е) нагрівають композицію до температури від 140 до 200 °С, при перемішуванні, до одержання гомогенного концентрованого зв'язувального агента.

Комп'ютерна верстка М. Мацело

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Урицького, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

ДП "Український інститут промислової власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601