RZECZPOSPOLITA POLSKA

Urząd Patentowy Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **238323**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **422188**

(22) Data zgłoszenia: **11.07.2017**

(51) Int.Cl.
***C08L 95/00 (2006.01)***
***C08L 75/04 (2006.01)***
***E01C 7/26 (2006.01)***
***C10C 3/02 (2006.01)***

(54) **Asfalt modyfikowany elastycznymi kompozycjami poliuretanowo-gumowymi i sposób otrzymywania asfaltu modyfikowanego elastycznymi kompozycjami poliuretanowo-gumowymi**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
**14.01.2019 BUP 02/19**

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
**09.08.2021 WUP 19/21**

(73) Uprawniony z patentu:
**POLITECHNIKA GDAŃSKA, Gdańsk, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:
**MACIEJ SIENKIEWICZ, Gdańsk, PL**
**MOHAMED SULYMAN, Gdańsk, PL**
**JÓZEF HAPONIUK, Gdańsk, PL**
**ANDRZEJ STELMASIK, Gdynia, PL**

(74) Pełnomocnik:
**rzecz. pat. Justyna Pawłowska**

PL 238323 B1

## Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest stabilny w warunkach przechowywania w podwyższonej temperaturze polimeroasfalt czyli asfalt modyfikowany elastycznymi kompozycjami poliuretanowo-gumowymi i sposób jego otrzymywania w wyniku modyfikacji asfaltu za pomocą przetworzonej metodą wytłaczania kompozycji poliuretanowo-gumowej otrzymywanej z elastycznej pianki poliuretanowej oraz z granulatu gumowego, uzyskiwanego w procesie rozdrabniania poużytkowych opon samochodowych. Jako piankę poliuretanową szczególnie wykorzystuje się odpady polimerowe w postaci granulatu elastycznej pianki poliuretanowej, pozyskiwanego w procesach recyklingu zwłaszcza mebli, materiałów budowlanych i foteli samochodowych.

Zastosowanie homopolimerów i kopolimerów do modyfikacji właściwości asfaltu prowadzone jest już od wielu lat, zarówno w skali laboratoryjnej jak i wielkoprzemysłowej. Wysokie koszty polimerów wykorzystywanych na szeroką skalę w modyfikacji asfaltów sprawiły, że w ostatnich latach producenci asfaltów drogowych i wykonawcy dróg asfaltowych coraz większą uwagę zwracają się na potrzebę obniżania materiałowych kosztów wytwarzania asfaltu modyfikowanego polimerami: polimeroasfaltów. Znane jest użycie w tym celu, w roli modyfikatorów asfaltów, produktów recyklingu wyrobów polimerowych, a głównym rodzajem odpadu polimerowego używanego obecnie do modyfikacji asfaltów jest granulat gumowy otrzymywany przede wszystkim w wyniku rozdrabniania poużytkowych opon samochodowych. Ponadto wykorzystywanie odpadów polimerowych do modyfikacji asfaltów pozwala na zagospodarowywanie znacznej ilości tego typu odpadów. W opisie wynalazku US20130217809 opisano sposób modyfikowania asfaltów odpadami gumowymi w procesie wytłaczania mieszaniny złożonej z asfaltu użytego w ilości do 99% mas. i granulatu gumowego zastosowanego w ilości od 1 do 99% mas., a także dodatków wprowadzanych do mieszaniny w ilości do 80% mas. Otrzymane sposobem według wynalazku zmodyfikowane asfalty mogą być stosowane, jako materiał na nawierzchnie chodników oraz materiał do produkcji izolacji dachowych, uszczelek, klejów asfaltowych i emulsji asfaltowych.

Z opisu wynalazku US4430464 znany jest sposób otrzymywania asfaltów modyfikowanych odpadami gumowymi przeznaczonych do wytwarzania przy ich udziale nawierzchni drogowych.

Z opisu wynalazku US5334641 i US5525653 znany jest sposób otrzymywania polimeroasfaltów, uzyskanych poprzez modyfikację asfaltu drogowego za pomocą drobno zmielonej gumy o wielkości cząstek poniżej 300 μm. Sposób ten prowadzi się w czasie krótszym niż 25 minut i w temperaturze co najmniej 190°C.

Użycie rozdrobnionych odpadów gumowych, w tym szczególnie granulatu i miału gumowego otrzymywanego w procesach rozdrabniania poużytkowych opon do modyfikacji asfaltu znacząco poprawia właściwości asfaltu, co przedstawiono w literaturze: [Lo Presti D., Recycled Tyre Rubber Modified Bitumens for road asphalt mixtures A literature review, Construction and Building Materials, 49, (2013), 863–881; Ibrahim M.R., Katman H.Y., Karim M.R., Koting S., Mashaan N.S., A Review on the Effect of Crumb Rubber Addition to the Rheology of Crumb Rubber Modified Bitumen, Advances in Materials Science and Engineering, (2013), 1–8; Chojnacka M., Zastosowanie kopolimerów blokowych i recyklatów gumowych do modyfikacji asfaltów, Elastomery, tom 16, nr 3, (2012), 24–29]. W pracach tych wykazano, że asfalty modyfikowane granulatem i miałem gumowym charakteryzują się wysoką elastycznością, odpornością na działanie wysokich temperatur, obniżoną wrażliwością na temperaturę, zmniejszoną tendencją do trwałego odkształcenia – koleinowania. Ponadto zwiększenie trwałości nawierzchni gumowo-asfaltowych wpływa na możliwość zmniejszenia grubości nanoszonej warstwy, a tym samym skrócenie czasu jej wykonywania. Wykazano również, że modyfikacja asfaltu gumą wpływa na utrzymanie czarnej barwy nawierzchni asfaltowej przez długi okres czasu, a tym samym zwiększa trwałość utrzymania kontrastu oznakowania nawierzchni, a przez to poprawia bezpieczeństwo w ruchu kołowym. Użycie do budowy nawierzchni asfaltów zmodyfikowanych gumą pozwala poprawić ich odporność na koleinowanie przy wysokich temperaturach, na wzrost jej odporności na pękanie zmęczeniowe, kraking termiczny oraz trwałe odkształcenia. Pod wpływem gumy następuje również poprawa właściwości reologicznych asfaltu oraz wzrost jego wytrzymałości na rozciąganie.

Niedogodnością asfaltów modyfikowanych odpadami gumowymi jest ich brak stabilności podczas ich składowania i transportowania w podwyższonej temperaturze, co wynika ze znacznych różnic w gęstości gumy i asfaltu. Powoduje to, że podczas magazynowania lub transportu tak zmodyfikowanych asfaltów dochodzi do separacji gumy z asfaltu, która opadając na dno zbiornika magazynowego lub transportowego może zablokować i uszkodzić instalacje służące do przepompowywania zmodyfikowanego asfaltu. Z tego powodu asfalty zmodyfikowane rozdrobnionymi odpadami gumowymi muszą

być podczas magazynowania lub transportu nieustannie mieszane, co znacznie podnosi koszty ich produkcji i wykorzystania w budowie nawierzchni drogowych. Ponadto polimeroasfalty modyfikowane granulatem lub miałem gumowym użytym w ilości przekraczającej 10% mas. polimeroasfaltu charakteryzują bardzo wysoką lepkością, co znacznie utrudnia proces ich sporządzania, mieszania i przepompowywania do zbiorników lub cystern transportowych, a także wytwarzania nawierzchni drogowych.

Z tego względu poszukuje się nowych sposobów modyfikacji asfaltu oraz nowych modyfikatorów asfaltu, które pozwolą na usprawnianie i zwiększenie wydajności produkcji polimeroasfaltów, oraz umożliwią otrzymanie modyfikowanych asfaltów o pożądanych właściwościach fizyko-mechanicznych i reologicznych oraz jednocześnie wysokiej stabilności podczas magazynowania i transportowania.

Z opisu wynalazku CN1341685 znany jest sposób otrzymania asfaltu o dużej twardości, który polega na modyfikacji asfaltu spienionym poliuretanem, przy czym pianka poliuretanowa jest syntetyzowana w środowisku asfaltu. Zgodnie z wynalazkiem, spieniony poliuretanem asfalt może zostać użyty do pokrywania stalowych materiałów zwiększając ich odporność na korozję oraz oddziaływanie warunków atmosferycznych. Ponadto, uzyskana kompozycja może znaleźć zastosowanie jako materiał izolacyjny w budownictwie oraz izolacja rur ciepłowniczych, poza tym jako materiał powlekający wnętrze rurociągu naftowego, a także jako materiał wodoodporny oraz wygłuszający hałas. Niedogodnością tego rozwiązania jest prowadzenie modyfikacji asfaltu za pomocą wieloskładnikowych piankowych systemów poliuretanowych, co znacznie utrudnia prawidłowe przeprowadzenie procesu modyfikacji, ponieważ wiąże się to z potrzebą ścisłego przestrzegania stechiometrii reakcji syntezy pianki poliuretanowej w asfalcie. Ponadto po zmieszaniu wszystkich komponentów, wykorzystywanych do syntezy pianek poliuretanowych, z asfaltem następuje stopniowy wzrost lepkości otrzymywanych mieszanin, aż do osiągnięcia pełnego utwardzenia pianki w asfalcie. Zastosowanie asfaltu zmodyfikowanego pianką poliuretanową musi nastąpić natychmiast po zmieszaniu wszystkich komponentów użytych do otrzymania polimeroasfaltu, sposobem według wynalazku.

Z opisu wynalazku US5308898 znany jest sposób otrzymania lepiszczy polimerowo-asfaltowych, uzyskanych w wyniku zmodyfikowania asfaltu rozdrobnionymi odpadami polimerowymi, uzyskiwanymi w procesach recyklingu elementów polimerowych z samochodów, zawierającymi polimery termoplastyczne (poli(chlorek winylu), poliolefiny) oraz co najmniej 4% mas. odpadowej pianki poliuretanowej oraz co najmniej 2% mas. żywic termoutwardzalnych i poliestrowych i epoksydowych. Proces modyfikacji polega na zmieszaniu uprzednio zmielonych odpadów polimerów, o wielkość ziaren poniżej 10 mm ze stopionym asfaltem lub innym materiałem bitumicznym, w temperaturze pomiędzy 150°C, a 300°C. Według opisu zastosowanie drobno zmielonego granulatu pianki poliuretanowej i żywicy termoutwardzalnej, pomaga zwiększyć szybkość homogenizacji fazy polimerowej w asfalcie. Ponadto opisano zastosowanie w sposobie modyfikacji asfaltu dodatku kwasów Lewisa lub Broensteda, w roli katalizatora, który wywołuje w zastosowanej temperaturze modyfikacji reakcje sprzęgania między polimerami, a niektórymi składnikami asfaltu, co pozwala na znaczną poprawę właściwości lepiszcza, takich jak stabilność, wrażliwość cieplna oraz odporność na wibracje i ścieranie. Z kolei wprowadzenie do lepiszcza substancji alkalicznych i wodorotlenków, tlenków metali – pozwala zneutralizować chlorowodór i kwas solny powstający w lepiszczach podczas rozkładu polichlorku winylu. Niedogodnością tej metody modyfikacji asfaltu jest ograniczona powtarzalność właściwości użytych modyfikatorów wynikająca z niepowtarzalnego składu mieszaniny polimerów, uzyskanej w wyniku recyklingu wyrobów polimerowych obecnych w poddawanych utylizacji samochodach. Powtarzalność ta może zostać poprawiona poprzez zastosowanie selektywnego odseparowywania każdego rodzaju polimeru, jednak podnosi to znacznie materiałowe koszty wytwarzania tego typu polimeroasfaltów. Ponadto dodatek modyfikatorów sposobem według wynalazku pozwala uzyskać polimeroasfalty charakteryzujące się wysoką temperaturą mięknienia tj. powyżej 80°C, co znacznie utrudni wytwarzanie przy ich udziale mieszanek mineralno-asfaltowych – wymagane jest utrzymywanie wysokiej temperatury komponentów mieszanki podczas jej sporządzania, a także spowoduje problemy w ich aplikacji na nawierzchnię drogową – utrudnione zagęszczanie.

Z opisu patentowego US7732510 znany jest sposób otrzymywania sieciowanych wilgocią z powietrza polimeroasfaltów, uzyskiwanych w wyniku zmodyfikowania asfaltu za pomocą elastomerów takich jak kauczuk butadienowo-styrenowy SBR lub kopolimer SBS lub granulat gumowy, żywicy fenolowo-formaldehydowej użytej w roli aktywatora, oleju mineralnego lub sojowego oraz prepolimeru uretanowego, zawierającego w swojej strukturze niezwiązane grupy izocyjanianowe. Proces sieciowania tego typu kompozycji przeprowadza się za pośrednictwem reakcji zachodzących pomiędzy wodą, zawartą w powietrzu, a grupami izocyjanianowymi obecnymi w prepolimerze uretanowym. Po utwardzeniu

uzyskana kompozycja polimeroasfaltowa charakteryzuje się wysokim stopniem usieciowania oraz wysoką odpornością na pęcznienie i rozpuszczanie pod wpływem paliw i rozpuszczalników aromatycznych. Z tego względu materiał ten przeznaczony jest do wytwarzania nawierzchni asfaltowych stacji benzynowych oraz magazynów paliw. Niedogodnością tego rozwiązania jest wysoka wrażliwość tego typu polimeroasfaltów na wilgoć, co wymaga zastosowania szczególnych warunków ich przechowywania i transportowania. Ponadto przechowywanie polimeroasfaltu w stanie ciekłym wymaga jego ogrzewania do temperatury powyżej 160°C, co wiąże się z możliwością zajścia wtórnych reakcji sieciujących, w wyniku dimeryzacji, trimeryzacji i polimeryzacji składników posiadających w swojej strukturze niezwiązane grupy izocyjanianowe. Dlatego aplikacja polimeroasfaltu musi nastąpić natychmiast po zmieszaniu wszystkich komponentów użytych do otrzymania polimeroasfaltu.

W prezentacji pt. „Utilization of recycled polyurethane foam and ground tire rubber for asphalt modifications:Basic and rheological properties", która została przedstawiona podczas kongresu: World Congress and Expo on Recycling w dniach 25–27 lipca 2016 w Berlinie, ujawniono sposób modyfikowania asfaltów za pomocą pianki poliuretanowej w postaci mikroporowatych elastomerów uretanowych, uzyskanych z podeszew poużytkowego obuwia oraz granulatu gumowego, wytworzonego ze zużytych opon. Ujawniony sposób polega na wprowadzeniu do stopionego asfaltu kolejno granulatu gumowego, a następnie granulatu mikroporowatego elastomeru uretanowego i poddaniu otrzymanej tym sposobem kompozycji mieszaniu przy wykorzystaniu szybkoobrotowego homogenizatora. Aby uzyskać lepiszcze charakteryzujące się dobrym rozdyspergowaniem fazy poliuretanowej i gumowej w asfalcie, proces mieszania musi być prowadzony przy bardzo wysokiej prędkości obrotowej homogenizatora, wynoszącej około 6000 obrotów na minutę w wysokiej temperaturze w czasie ponad 90 minut. Warunki temperaturowe oraz długi czas modyfikacji jest niezbędny do częściowego zdegradowania usieciowanej struktury zarówno modyfikatora gumowego, jak i poliuretanowego. Otrzymany asfalt modyfikowany poliuretanami charakteryzuje się wysoką stabilnością w warunkach ich przechowywania w podwyższonej temperaturze. Niedogodnością tej metody jest jednakże stosowana wysoka temperatura oraz parametry mieszania, które wpływają na wysokie koszty wytwarzania modyfikowanych asfaltów. Z tego względu wciąż poszukuje się nowych metod modyfikacji asfaltu.

Asfalt modyfikowany elastycznymi kompozycjami poliuretanowo-gumowymi zawierający asfalt oraz modyfikator asfaltu w postaci kompozycji poliuretanowo-gumowej, charakteryzuje się według wynalazku tym, że zawiera od 75% mas. do 97% mas. asfaltu oraz od 3% mas. do 25% mas. modyfikatora asfaltu w postaci przetworzonej metodą wytłaczania kompozycji poliuretanowo-gumowej zawierającej piankę poliuretanową i rozdrobnione odpady gumowe w postaci granulatu gumowego. Zawartość pianki poliuretanowej w kompozycji poliuretanowo-gumowej wynosi od 25% mas. do 50% mas. kompozycji natomiast granulatu gumowego od 50% mas. do 75% mas. kompozycji.

Korzystnie, asfalt zawiera elastyczną piankę poliuretanową o gęstości od 10 kg/m$^3$ do 600 kg/m$^3$.

Korzystnie, asfalt zawiera odpadową piankę poliuretanową, korzystnie pochodzącą z procesu recyklingu mebli i/lub materiałów budowlanych i/lub foteli samochodowych.

Korzystnie, asfalt zawiera rozdrobnione odpady gumowe w postaci granulatu gumowego, uzyskiwane z recyklingu poużytkowych opon samochodowych.

Sposób otrzymywania asfaltu modyfikowanego elastycznymi kompozycjami poliuretanowo-gumowymi polegający na zmieszaniu modyfikatora asfaltu w postaci elastycznej kompozycji poliuretanowo-gumowej z roztopionym asfaltem w podwyższonej temperaturze, według wynalazku, przeprowadza się w trzech etapach. W pierwszym etapie piankę poliuretanową mieli się na granulat, korzystnie o wielkości ziaren do 10 mm, a następnie otrzymany granulat miesza się z rozdrobnionymi odpadami gumowymi w postaci granulatu gumowego, przy czym ilość granulatu pianki poliuretanowej w mieszaninie wynosi od 25% mas. do 50% mas., natomiast rozdrobnionych odpadów gumowych w formie granulatu gumowego w mieszaninie od 50% mas. do 75% mas. W drugim etapie otrzymaną mieszaninę w postaci kompozycji poliuretanowo-gumowej zawierającą granulat pianki poliuretanowej i granulat gumowy poddaje się przetworzeniu w procesie wytłaczania znanym sposobem przy użyciu wytłaczarki, przy czym wytłaczanie prowadzi się w temperaturze w zakresie od 140°C do 250°C, korzystnie od 160°C do 180°C, a otrzymaną w tym procesie wytłoczynę przetworzonej kompozycji poliuretanowo-gumowej, w postaci drobnego proszku, chłodzi się uzyskując gotowy modyfikator asfaltu. W trzecim etapie uzyskany modyfikator asfaltu w ilości od 3% mas. do 25% mas. miesza się przy zastosowaniu znanych urządzeń mieszających z asfaltem użytym w ilości od 75% mas. do 97% mas., w temperaturze w zakresie od 160°C do 250°C, korzystnie w temperaturze od 160°C do 180°C.

Korzystnie, w pierwszym etapie granulat pianki poliuretanowej poddaje się mieszaniu z granulatem gumowym przy użyciu znanych mieszalników mechanicznych.

Korzystnie, odpadową piankę poliuretanową uzyskuje się z recyklingu mebli i/lub materiałów budowlanych i/lub foteli samochodowych.

Korzystnie, stosuje się elastyczną piankę poliuretanową o gęstości od 10 kg/m$^3$ do 600 kg/m$^3$.

Korzystnie, rozdrobnione odpady gumowe w postaci granulatu gumowego uzyskuje się z recyklingu poużytkowych opon samochodowych.

Korzystnie, stosuje się odpadowy granulat gumowy o rozmiarach ziaren nie większych niż 2 mm, korzystnie nie większych niż 1 mm.

Korzystnie, w drugim etapie mieszaninę granulatu pianki poliuretanowej i granulatu gumowego poddaje się przetworzeniu w procesie wytłaczania przy użyciu wytłaczarki jednoślimakowej lub dwuślimakowej, przy utrzymywaniu temperatury głowicy i strefy uplastyczniania w zakresie od 140°C do 250°C, korzystnie od 160°C do 180°C.

Korzystnie, w drugim etapie wytłoczynę chłodzi się powietrzem do temperatury pokojowej.

Korzystnie, wytłaczanie prowadzi się tak aby uzyskać modyfikator asfaltu w postaci drobnego proszku o wielkości ziaren nie większych niż 1 mm.

Korzystnie, trzeci etap prowadzi się przez co najmniej 60 minut przy zachowaniu prędkości mieszania na poziomie co najmniej 2000 obr/min, korzystnie 2000–3000 obr/min.

Korzystnie, w trzecim etapie przeprowadza się mieszanie przy użyciu urządzenia mieszającego w postaci homogenizatora.

Sposób według wynalazku umożliwia modyfikację asfaltu za pomocą przetworzonych w procesie wytłaczania kompozycji elastycznej pianki poliuretanowej z granulatem gumowym w warunkach zapewniających zmniejszenie kosztów ich produkcji, poprzez skrócenie czasu procesu modyfikacji oraz obniżenie temperatury i prędkości mieszania komponentów polimeroasfaltów, w porównaniu do znanych sposobów modyfikacji asfaltów odpadami polimerowymi.

Istotą wynalazku jest zastosowanie w roli modyfikatora asfaltu elastycznej kompozycji poliuretanowo-gumowej w postaci przetworzonej metodą wytłaczania mieszaniny złożonej z pianki poliuretanowej i granulatu gumowego, w której pianka poliuretanowa pełni rolę składnika wpływającego na modyfikację właściwości reologicznych asfaltu i tym samym poprawę stabilności otrzymanego sposobem według wynalazku polimeroasfaltu, podczas jego składowania i transportowania w podwyższonej temperaturze tj. temperaturze 160–180°C, co umożliwia wyeliminowanie ze zbiorników magazynowych i transportowych kosztownych mieszadeł i pomp cyrkulacyjnych oraz wyeliminowanie użycia kompatybilizatorów, stosowanych w klasycznych lepiszczach gumowo-asfaltowych, dla poprawy ich stabilności podczas przechowywania.

Sposób według wynalazku charakteryzuje się wysoką wydajnością produkcji polimeroasfaltów. Warunki sposobu umożliwiają również obniżenie emisji gazów wydzielanych podczas rozkładu pianki poliuretanowej w czasie jej mieszania z asfaltem.

Dzięki zastosowaniu procesu wytłaczania dla otrzymania kompozycji poliuretanowo-gumowej uzyskuje się wysoką kompatybilność pomiędzy granulatem gumowym oraz pianką poliuretanową, w stosunku do konwencjonalnych metod mieszania, w tym mieszania ręcznego, jak również, uzyskuje się korzystną formę modyfikatora asfaltu w postaci drobnego proszku. Wynika to z tego, że przetworzenie kompozycji poliuretanowo-gumowej w procesie wytłaczania i uzyskanie w ten sposób modyfikatora asfaltu, powoduje częściowe zniszczenie usieciowanej struktury jego komponentów, w wyniku termomechanicznej degradacji węzłów sieciujących, obecnych zarówno w gumie jak i piance poliuretanowej, co umożliwia lepszą mieszalność z asfaltem, w porównaniu do modyfikatorów nieprzetworzonych w procesie wytłaczania.

Korzyści z przetwarzania metodą wytłaczania kompozycji złożonych z pianki poliuretanowej oraz granulatu gumowego wynikają również z możliwości znacznej redukcji objętości samej pianki poliuretanowej, która jest wysoka, ze względu na niską gęstość pozorną pianki mieszczącą się w zakresie 10–600 kg/m$^3$. Dzieje się to pod wpływem wysokich sił ścinających, wysokiej temperatury i wysokiego ciśnienia podczas wytłaczania, które to umożliwiają rozerwanie węzłów międzykomórkowych pianki i pozwalają na zagęszczenie rozdrobnionej pianki, dzięki czemu jej objętość ulega znacznie większej redukcji, niż w przypadku zastosowania mielenia lub cięcia, w których to procesach większość węzłów międzykomórkowych w piance pozostaje nienaruszona.

Polimeroasfalt czyli asfalt modyfikowany elastycznymi kompozycjami poliuretanowo-gumowymi według wynalazku charakteryzuje się pożądanymi właściwościami, w tym niską lepkością, wysoką elastycznością, odpornością na działanie wysokich temperatur, obniżoną wrażliwością na temperaturę, zmniejszoną tendencją do trwałego odkształcenia. Polimeroasfalt według wynalazku stanowi dobry materiał, z którego łatwo można uzyskać nawierzchnię drogową o dużej trwałości oraz można go wykorzystać do otrzymywania pokryć dachowych, uszczelnień oraz materiałów izolacyjnych.

Wynalazek został bliżej przedstawiony w przykładach wykonania oraz na rysunku, gdzie przedstawiono schemat trójetapowego sposobu modyfikacji asfaltu według wynalazku.

Zastosowano następujące oznaczenia na rysunku:

1 – pianka poliuretanowa
2 – granulat
3 – granulat gumowy
4 – mieszanina
5 – wytłaczarka
6 – drobny proszek
7 – asfalt
8 – urządzenie mieszające np. homogenizator lub rotor mieszający,
9 – polimeroasfalt.

W pierwszym etapie piankę poliuretanową 1, korzystnie uzyskaną z odzysku i o gęstości od 10–600 kg/m$^3$ mieli się przy wykorzystaniu młynów nożowych na granulat 2, korzystnie o wielkości ziaren do 10 mm, zwłaszcza od 1 mm do 10 mm, zwłaszcza poniżej 4 mm. Otrzymany granulat 2 poddaje się mieszaniu z rozdrobnionymi odpadami gumowymi do postaci granulatu gumowego 3, korzystnie o wielkości ziaren co najwyżej 1 mm. Ilość granulatu pianki poliuretanowej 1 w mieszaninie wynosi od 25% mas. do 50% mas., natomiast granulatu gumowego 3 w mieszaninie od 50% mas. do 75% mas.

W drugim etapie otrzymaną mieszaninę 4 złożoną z granulatu pianki poliuretanowej 1 i granulatu gumowego 3 poddaje się przetworzeniu w procesie wytłaczania, znanym sposobem, przy użyciu wytłaczarki 5, korzystnie jednoślimakowej lub dwuślimakowej, przy utrzymywaniu temperatury głowicy i strefy uplastyczniania w zakresie od 140°C do 250°C, korzystnie od 160°C do 180°C. Otrzymaną wytłoczynę przetworzonej kompozycji poliuretanowo-gumowej w postaci drobnego proszku 6, korzystnie o wielkości ziaren co najwyżej 1 mm, chłodzi się powietrzem do temperatury pokojowej, uzyskując gotowy modyfikator asfaltu.

W trzecim etapie otrzymany modyfikator asfaltu czyli kompozycję poliuretanowo-gumową miesza się z asfaltem 7 – tj. asfaltem naftowym, stosując od 3% mas. do 25% mas. modyfikatora oraz od 75 do 97% mas. asfaltu. Mieszanie przeprowadza się przy wykorzystaniu klasycznych urządzeń mieszających 8 używanych w modyfikacji asfaltu, korzystnie homogenizatora, w temperaturze w zakresie od 160°C do 250°C, korzystnie w temperaturze 180°C. Mieszanie przeprowadza się korzystnie przy zachowaniu prędkości mieszania na poziomie 2000–3000 obr/min i czasu mieszania wynoszącego, co najmniej 60 minut. Końcowym produktem otrzymywanym w trzecim etapie jest zmodyfikowany asfalt czyli polimeroasfalt 9 zmodyfikowany przetworzoną metodą wytłaczania kompozycją poliuretanowo-gumową.

Sposób przeprowadza się przy wykorzystaniu znanych urządzeń stosowanych w przemyśle do recyklingu polimerów oraz modyfikacji asfaltów.

W opisie zamiennie stosuje się jako urządzenie mieszające 8 – również homogenizator lub rotor mieszający jako szczególny rodzaj urządzenia mieszającego 8.

P r z y k ł a d 1

Do otrzymania polimeroasfaltów modyfikowanych kompozycjami poliuretanowo-gumowymi stosuje się: asfalt 7 – naftowy 70/100, którego penetracja w 25°C (1/10 mm) zawiera się w przedziale 70–100 [0,1 mm], np. producenta LOTOS Asfalt Sp. z o. o., elastyczną piankę poliuretanową 1 o gęstości w zakresie 10–600 kg/m$^3$, granulat gumowy 3, uzyskiwany w procesie rozdrabniania poużytkowych wyrobów gumowych, w tym szczególnie opon samochodowych, o wielkości ziaren poniżej 1 mm, np. producenta Gumeko Sp. z o.o.

Polimeroasfalty 9 otrzymuje się w trójetapowym procesie.

W pierwszym etapie dokonuje się rozdrobnienia elastycznej pianki poliuretanowej 1, przy wykorzystaniu klasycznego młyna nożowego, stosowanego do rozdrabniania odpadów z tworzyw sztucznych. Warunki rozdrobnienia dobiera się tak aby w wyniku rozdrobnienia uzyskać granulat 2 pianki poliuretanowej 1 o rozmiarach ziaren w zakresie od 1,0 mm do 10 mm. Następnie tak otrzymany granulat

2 pianki poliuretanowej 1 miesza się przy użyciu klasycznego mieszalnika mechanicznego np. łopatowego z granulatem gumowym 3 o rozmiarach ziaren nie większych niż 1 mm, przy czym ilość granulatu 2 elastycznej pianki poliuretanowej 1 w mieszaninie 4 wynosi 50% mas., natomiast granulatu gumowego 3 w mieszaninie wynosi 50% mas.

W drugim etapie otrzymaną mieszaninę 4 złożoną w 50% mas. z granulatu 2 pianki poliuretanowej 1 i w 50% mas. z granulatu gumowego 3 dozuje się do leja zasypowego wytłaczarki 5 jednoślimakowej np. Brabender-Duisburg, o stosunku L/D równym 8 i dokonuje się wytłaczania z wydajnością 120 g/min, utrzymując stałą temperaturę w strefie grzejnej układu uplastyczniającego i głowicy wytłaczarki 5 na poziomie 180°C. Uzyskaną w tym procesie przetworzoną kompozycję poliuretanowo-gumową, w postaci drobnego proszku 6 o wielkości ziaren co najwyżej 1 mm, po opuszczeniu głowicy wytłaczarki, chłodzi się powietrzem do temperatury pokojowej. Otrzymuje się w ten sposób modyfikator asfaltu.

W trzecim etapie przetworzoną metodą wytłaczania kompozycję poliuretanowo-gumową stanowiącą modyfikator asfaltu wykorzystano do zmodyfikowania asfaltu 7 o penetracji w zakresie 70–100 [0,1 mm]. W tym celu 400 g asfaltu 7 stanowiącego 97% mas. umieszcza się w stalowej puszcze o objętości 1 $dm^3$ i ogrzewa się do temperatury 180°C. Następnie do płynnego asfaltu 7 dodaje się 12,37 g uzyskanej metodą wytłaczania kompozycji poliuretanowo-gumowej, co stanowi 3% mas. uzyskiwanego polimeroasfaltu 9. Kompozycję dodaje się do asfaltu 7 porcjami ok. 5 g, w warunkach ciągłego mieszania asfaltu za pomocą znanego homogenizatora laboratoryjnego np. IKA T50 basic ULTRA-TURRAX wyposażonego w specjalne urządzenie mieszające 8 w postaci rotora mieszającego (M1 np. typ S 50 N – G 45 M), dalej opisanego jako rotor mieszający, którego prędkość obrotową utrzymywano na poziomie ok. 2000 obr/min. Po wprowadzeniu całej ilości przetworzonej kompozycji poliuretanowo-gumowej, prędkość obrotową rotora mieszającego, zwiększa się do 3000 obr/min i w temperaturze 180°C prowadzi się proces modyfikacji asfaltu w czasie przynajmniej 60 minut otrzymując po tym czasie gotowy polimeroasfalt 9. Uzyskany produkt można wykorzystać w procesie wytwarzania mieszanek mineralno-asfaltowych na nawierzchnie drogowe lub użyć do otrzymania pokryć dachowych, uszczelnień oraz materiałów izolacyjnych. Otrzymany według przykładu polimeroasfalt 9 poddano badaniom penetracji według normy PN-EN 1426, temperatury mięknienia według normy PN-EN 1427, badaniom stabilności według normy PN-EN 13399, badaniom lepkości w temperaturze 160°C, a uzyskane wyniki przedstawiono w tabeli nr 1.

P r z y k ł a d 2

Sposób otrzymywania polimeroasfaltów 9 przeprowadza się w ten sam sposób jak opisano w przykładzie 1, z tym, że jako modyfikator asfaltu stosuje się kompozycję poliuretanowo-gumową otrzymaną z granulatu gumowego 3 i granulatu 2 odpadowej pianki poliuretanowej 1 pozyskiwanej w procesach recyklingu mebli, materiałów budowlanych i foteli samochodowych o gęstości w przedziale 10–600 kg/$m^3$, użytych w tych samych proporcjach masowych tj. 50% mas. odpadowej pianki poliuretanowej 1, 50% mas. granulatu gumowego 3. Do zmodyfikowania 400 g asfaltu 7 co stanowi 90% mas. wykorzystano 44,44 g uzyskanej metodą wytłaczania kompozycji poliuretanowo-gumowej, co stanowi 10% mas. otrzymywanego polimeroasfaltu 9. Właściwości otrzymanego według przykładu nr 2 polimeroasfaltu 9 zostały scharakteryzowane w oparciu o badania jego penetracji według normy PN-EN 1426, temperatury mięknienia według normy PN-EN 1427, stabilności według normy PN-EN 13399 oraz lepkości dynamicznej w temperaturze 160°C, a uzyskane wyniki przedstawiono w tabeli nr 1.

P r z y k ł a d 3

Sposób otrzymywania polimeroasfaltów 9 przeprowadza się jak opisano w przykładzie 1 lub 2, z tym, że do zmodyfikowania 400 g asfaltu 7 co stanowi 80% mas. wykorzystano 100 g uzyskanej metodą wytłaczania kompozycji poliuretanowo-gumowej, co stanowi 20% mas. otrzymywanego polimeroasfaltu 9. Właściwości otrzymanego według przykładu nr 3 polimeroasfaltu 9 zostały scharakteryzowane w oparciu o badania jego penetracji według normy PN-EN 1426, temperatury mięknienia według normy PN-EN 1427, stabilności według normy PN-EN 13399 oraz lepkości dynamicznej w temperaturze 160°C, a uzyskane wyniki przedstawiono w tabeli nr 1.

P r z y k ł a d 4

Sposób otrzymywania polimeroasfaltów 9 przeprowadza się jak opisano w przykładzie 1 lub 2 z tym, że do zmodyfikowania 400 g asfaltu 7 co stanowi 75% mas. wykorzystano 133,33 g uzyskanej metodą wytłaczania kompozycji poliuretanowo-gumowej, co stanowi 25% mas. otrzymywanego polimeroasfaltu 9. Właściwości otrzymanego według przykładu nr 4 polimeroasfaltu 9 zostały scharakteryzowane w oparciu o badania jego penetracji według normy PN-EN 1426, temperatury mięknienia według

normy PN-EN 1427, stabilności według normy PN-EN 13399 oraz lepkości dynamicznej w temperaturze 160°C, a uzyskane wyniki przedstawiono w tabeli nr 1.

P r z y k ł a d 5

Sposób otrzymywania polimeroasfaltów 9 przeprowadza się jak opisano w przykładzie 1 albo 2, przy wykorzystaniu kompozycji poliuretanowo-gumowej przy czym ilość granulatu 2 elastycznej pianki poliuretanowej 1 w kompozycji wynosi 25% mas., a granulatu gumowego 3 w kompozycji 75% mas. Do zmodyfikowania 400 g asfaltu 7, co stanowi 85% mas., wykorzystano 70,59 g uzyskanej metodą wytłaczania kompozycji poliuretanowo-gumowej, co stanowi 15% mas. otrzymywanego polimeroasfaltu 9. Właściwości otrzymanego według przykładu nr 5 polimeroasfaltu 9 zostały scharakteryzowane w oparciu o badania jego penetracji według normy PN-EN 1426, temperatury mięknienia według normy PN-EN 1427, stabilności według normy PN-EN 13399 oraz lepkości dynamicznej w temperaturze 160°C, a uzyskane wyniki przedstawiono w tabeli nr 1.

P r z y k ł a d 6

Sposób otrzymywania polimeroasfaltów 9 przeprowadza się jak opisano w przykładzie 1 albo 2, przy wykorzystaniu kompozycji poliuretanowo-gumowej przy czym ilość granulatu 2 elastycznej pianki poliuretanowej 1 w kompozycji wynosi 25% mas., a granulatu gumowego 3 w kompozycji 75% mas. Do zmodyfikowania 400 g asfaltu 7 co stanowi 80% mas. wykorzystano 100 g uzyskanej metodą wytłaczania kompozycji poliuretanowo-gumowej, co stanowi 20% mas. otrzymywanego polimeroasfaltu 9. Właściwości otrzymanego według przykładu nr 6 polimeroasfaltu 9 zostały scharakteryzowane w oparciu o badania jego penetracji według normy PN-EN 1426, temperatury mięknienia według normy PN-EN 1427, stabilności według normy PN-EN 13399 oraz lepkości dynamicznej w temperaturze 160°C, a uzyskane wyniki przedstawiono w tabeli nr 1.

T a b e l a 1. Charakterystyka właściwości asfaltu 7 – naftowego 70/100, asfaltu zmodyfikowanego tylko granulatem gumowym 3 oraz polimeroasfaltów 9 otrzymanych sposobem według wynalazku.

| Typ materiału | Skład polimeroasfaltu [%mas.] | | | | Penetracja | Temperatura mięknienia | Lepkość w 160°C | Różnica w temp. mięknienia po teście tubowym | Różnica w penetracji po teście tubowym |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Asfalt 70/100 | Modyfikator | | | | | | | |
| | | Ilość modyfikatora w polimero-asfalcie | Skład modyfikatora [% mas.] | | | | | | |
| | | | Pianka poliuretanowa | Granulat gumowy | [0,1 mm] | [°C] | [Pas] | [°C] | [0,1 mm] |
| Asfalt naftowy | 100 | - | - | - | 85 | 46 | 0,04 | 0 | 0 |
| Asfalt zmodyfikowany granulatem gumowym* | 90 | 10 | 0 | 100 | 49 | 56 | 0,5 | 10,3 | 20,3 |
| Asfalt zmodyfikowany granulatem gumowym* | 85 | 15 | 0 | 100 | 45 | 59 | 1,20 | 13,1 | 25,7 |
| Polimeroasfalt z przykładu 1 | 97 | 3 | 50 | 50 | 72 | 49 | 0,09 | 1,0 | 1,0 |

cd. tabeli 1

| | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Polimeroasfalt z przykładu 2 | 90 | 10 | 50 | 50 | 51 | 53 | 0,29 | 1,0 | 2,0 |
| Polimeroasfalt z przykładu 3 | 80 | 20 | 50 | 50 | 43 | 59 | 0,80 | 2,0 | 1,0 |
| Polimeroasfalt z przykładu 4 | 75 | 25 | 50 | 50 | 41 | 62 | 1,10 | 3,7 | 3,0 |
| Polimeroasfalt z przykładu 5 | 85 | 15 | 25 | 75 | 43 | 59 | 0,48 | 4,7 | 3,0 |
| Polimeroasfalt z przykładu 6 | 80 | 20 | 25 | 75 | 40 | 64 | 1,40 | 6,5 | 4,0 |

* asfalty zmodyfikowane nieprzetworzonym granulatem gumowym, proces modyfikacji wykonano w ten sam sposób i w takich samych warunkach jak w przypadku polimeroasfaltów z przykładu 1–6

Przestawione w tabeli 1 wyniki badań polimeroasfaltów otrzymanych sposobem według przykładów 1–6 wskazują, że polimeroasfalty otrzymane przy wykorzystaniu przetworzonych metodą wytłaczania kompozycji poliuretanowo-gumowych użytych w ilości 3–25% mas. charakteryzują się znacznie wyższą temperaturą mięknienia oraz niższą penetracją w stosunku do asfaltu 7 – 70/100 niemodyfikowanego.

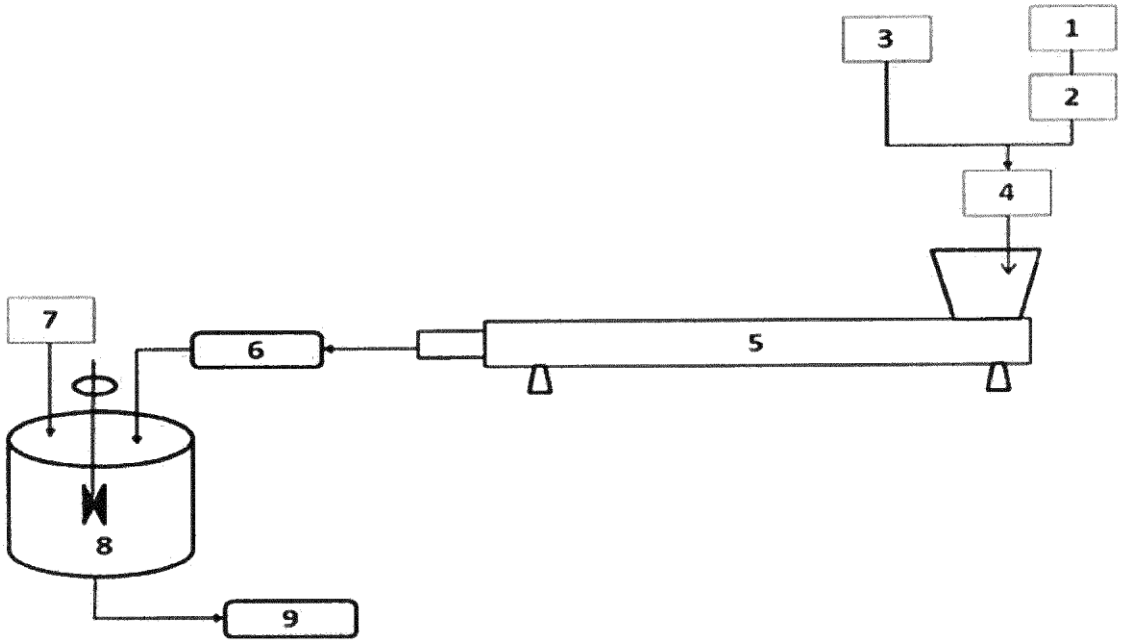
Dowodzi to na istotny wpływ tych materiałów na poprawę właściwości asfaltu. Użyte do otrzymania polimeroasfaltów modyfikatory spowodowały jednak podwyższenie ich lepkości, w porównaniu do asfaltu niemodyfikowanego, ale jej wartość jest na poziomie umożliwiającym bezproblemowe przepompowywanie i transportowanie polimeroasfaltu rurociągami. Natomiast zwiększenie udziału granulatu gumowego 3 w kompozycji poliuretanowo-gumowej użytej do otrzymania polimeroasfaltu 9 według przykładów 5–6, do ilości 75% mas., powoduje znaczne obniżenie ich penetracji oraz podwyższenie ich temperatury mięknienia i lepkości, w porównaniu do polimeroasfaltów zmodyfikowanych kompozycjami zawierającymi jednakową ilość pianki poliuretanowej 1 i granulatu gumowego 3 według przykładu 1–4. Należy również wskazać, że polimeroasfalty zmodyfikowane kompozycjami poliuretanowo-gumowymi użytymi w ilości 10–15% mas. sposobem według wynalazku charakteryzują się porównywalną penetracją i temperaturą mięknienia w odniesieniu do asfaltów zmodyfikowanych za pomocą takiej samej ilości granulatu gumowego. Jednak ich lepkość jest znacznie niższa.

Polimeroasfalty 9 z przykładów 1–3 charakteryzują się stabilnością według wytycznych TWT-PAD 2003 (Tymczasowe Wytyczne Techniczne – Polimeroasfalty Drogowe), co oznacza, że materiały te po wygrzewaniu przez 72 godziny w temperaturze 180°C nie wykazują separacji fazowej, ponieważ różnica w temperaturze mięknienia i penetracji pomiędzy górną i dolną częścią próbki po teście tubowym nie przekracza odpowiednio 2°C i 5 [0,1 mm]. Wskazuje to na, fakt, że lepiszcze mogą być przechowywane i transportowane bez obawy zmiany ich właściwości i rozdzielenia się fazy polimerowej od fazy asfaltowej. Z kolei polimeroasfalty 9 z przykładu 5 i przykładu 6 są niestabilne według wytycznych TWT-PAD 2003, jednak odnotowane dla tych materiałów różnice w penetracji i temperaturze mięknienia po teście tubowym są znacznie niższe niż w przypadku asfaltów zmodyfikowanych za pomocą 10–15% mas. granulatu gumowego 3. Dowodzi to, że pianka poliuretanowa 1 użyta do otrzymania modyfikatora asfaltu w postaci kompozycji poliuretanowo-gumowej ma wpływ na znaczne poprawienie stabilności polimeroasfaltów 9, otrzymywanych sposobem według wynalazku.

## Zastrzeżenia patentowe

1. Asfalt modyfikowany elastycznymi kompozycjami poliuretanowo-gumowymi zawierający asfalt oraz modyfikator asfaltu w postaci kompozycji poliuretanowo-gumowej, **znamienny tym**, że zawiera od 75% mas. do 97% mas. asfaltu 7 oraz od 3% mas. do 25% mas. modyfikatora asfaltu w postaci przetworzonej metodą wytłaczania kompozycji poliuretanowo-gumowej zawierającej piankę poliuretanową 1 i rozdrobnione odpady gumowe w postaci granulatu gumowego 3, przy czym zawartość pianki poliuretanowej 1 w kompozycji poliuretanowo-gumowej

wynosi od 25% mas. do 50% mas. kompozycji natomiast granulatu gumowego 3 od 50% mas. do 75% mas. kompozycji.

2. Asfalt według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zawiera elastyczną piankę poliuretanową 1 o gęstości od 10 kg/m$^3$ do 600 kg/m$^3$.
3. Asfalt według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zawiera odpadową piankę poliuretanową 1, korzystnie pochodzącą z procesu recyklingu mebli i/lub materiałów budowlanych i/lub foteli samochodowych.
4. Asfalt według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zawiera rozdrobnione odpady gumowe w postaci rozdrobnionego granulatu gumowego 3 uzyskiwane z recyklingu poużytkowych opon samochodowych.
5. Sposób otrzymywania asfaltu modyfikowanego elastycznymi kompozycjami poliuretanowo-gumowymi polegający na zmieszaniu modyfikatora asfaltu w postaci elastycznej kompozycji poliuretanowo-gumowej z roztopionym asfaltem w podwyższonej temperaturze, **znamienny tym**, że sposób przeprowadza się w trzech etapach, gdzie:
   - w pierwszym etapie piankę poliuretanową 1 mieli się na granulat 2, korzystnie o wielkości ziaren do 10 mm, a następnie otrzymany granulat 2 miesza się z rozdrobnionymi odpadami gumowymi do postaci granulatu gumowego 3, przy czym ilość granulatu 2 pianki poliuretanowej 1 w mieszaninie 4 wynosi od 25% mas. do 50% mas., natomiast rozdrobnionych odpadów gumowych w formie granulatu gumowego 3 w mieszaninie 4 od 50% mas. do 75% mas.,
   - w drugim etapie otrzymaną mieszaninę 4 w postaci kompozycji poliuretanowo-gumowej zawierającą granulat 2 pianki poliuretanowej 1 i granulat gumowy 3 poddaje się przetworzeniu w procesie wytłaczania znanym sposobem przy użyciu wytłaczarki 5, przy czym wytłaczanie prowadzi się w temperaturze w zakresie od 140°C do 250°C, korzystnie od 160°C do 180°C, a otrzymaną w tym procesie wytłoczynę przetworzonej kompozycji poliuretanowo-gumowej, w postaci drobnego proszku 6, chłodzi się uzyskując gotowy modyfikator asfaltu,
   - w trzecim etapie uzyskany modyfikator asfaltu w ilości od 3% mas. do 25% mas. miesza się przy zastosowaniu znanych urządzeń mieszających 8 z asfaltem 7 użytym w ilości od 75% mas. do 97% mas., w temperaturze w zakresie od 160°C do 250°C, korzystnie w temperaturze od 160°C do 180°C.
6. Sposób według zastrz. 5, **znamienny tym**, że w pierwszym etapie granulat 2 pianki poliuretanowej 1 poddaje się mieszaniu z granulatem gumowym 3 przy użyciu znanych mieszalników mechanicznych.
7. Sposób według zastrz. 5, **znamienny tym**, że odpadową piankę poliuretanową 1 uzyskuje się z recyklingu mebli i/lub materiałów budowlanych i/lub foteli samochodowych.
8. Sposób według któregokolwiek z zastrz. 5 albo 7, **znamienny tym**, że stosuje się elastyczną piankę poliuretanową 1 o gęstości od 10 kg/m$^3$ do 600 kg/m$^3$.
9. Sposób według zastrz. 5, **znamienny tym**, że rozdrobnione odpady gumowe w postaci rozdrobnionego granulatu gumowego 3 uzyskuje się z recyklingu poużytkowych opon samochodowych.
10. Sposób według zastrz. 5 albo 9, **znamienny tym**, że stosuje się odpadowy granulat gumowy 3 o rozmiarach ziaren nie większych niż 2 mm, korzystnie nie większych niż 1 mm.
11. Sposób według zastrz. 5, **znamienny tym**, że w drugim etapie mieszaninę granulatu 2 pianki poliuretanowej 1 i granulatu gumowego 3 poddaje się przetworzeniu w procesie wytłaczania przy użyciu wytłaczarki 5 jednoślimakowej lub dwuślimakowej, przy utrzymywaniu temperatury głowicy i strefy uplastyczniania w zakresie od 140°C do 250°C, korzystnie od 160°C do 180°C.
12. Sposób według zastrz. 5, **znamienny tym**, że w drugim etapie wytłoczynę chłodzi się powietrzem do temperatury pokojowej.
13. Sposób według zastrz. 5, **znamienny tym**, że wytłaczanie prowadzi się tak aby uzyskać modyfikator asfaltu w postaci drobnego proszku 6 o wielkości ziaren nie większych niż 1 mm.
14. Sposób według zastrz. 5, **znamienny tym**, że trzeci etap prowadzi się przez co najmniej 60 minut przy zachowaniu prędkości mieszania na poziomie co najmniej 2000 obr/min, korzystnie 2000–3000 obr/min.
15. Sposób według zastrz. 5 albo 14, **znamienny tym**, że w trzecim etapie przeprowadza się mieszanie przy użyciu urządzenia mieszającego 8 w postaci homogenizatora.

# Rysunek