



(12) BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẢNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ

(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN)  
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ

(11)



1-0027000

(51)<sup>7</sup> C08L 95/00; C04B 111/20; C04B 111/27; C04B 26/26; C04B 40/00; C08L 65/00; E01C 7/26; C08L 91/00; C08L 93/00; C09D 195/00; C09J 195/00; C04B 111/00; C08L 9/06 (13) B

(21) 1-2016-03019

(22) 21/01/2015

(86) PCT/FR2015/050142 21/01/2015

(87) WO 2015/110754 30/07/2015

(30) 1450448 21/01/2014 FR

(45) 25/01/2021 394

(43) 26/12/2016 345A

(73) EIFFAGE INFRASTRUCTURES (FR)

3-7 Place de l'Europe, 78140 Velizy Villacoublay, France

(72) LOUP, Frédéric (FR).

(74) Công ty TNHH Tầm nhìn và Liên danh (VISION & ASSOCIATES CO.LTD.)

(54) HỖN HỢP CƠ SỞ ĐỂ ĐIỀU CHẾ CHẾ PHẨM BITUM-POLYME, PHƯƠNG PHÁP ĐIỀU CHẾ CHẾ PHẨM BITUM-POLYME VÀ SẢN PHẨM THU ĐƯỢC TỪ HỖN HỢP CƠ SỞ NÀY

(57) Sáng chế đề cập đến hỗn hợp cơ sở có thể được dùng để điều chế polyme bitum với chi phí thấp. Vì mục đích này, hỗn hợp cơ sở theo sáng chế chứa: (a) ít nhất 25% khối lượng, tốt hơn là 25 đến 80% khối lượng polyme, (b) ít nhất một loại nhựa kết dính dẻo nhiệt có khối lượng phân tử trung bình nằm trong khoảng từ 100 đến 3000 g/mol, (c) và/hoặc một hoặc nhiều mono-alkyl - tốt hơn là metyl - este của axit béo C16-C18, cụ thể là dầu hướng dương, dầu hạt lanh, dầu hạt cải, dầu đậu nành, và/hoặc dầu hướng dương tùy ý được đồng phân hóa; este (c) cần có khi nhựa kết dính (b) có trị số axit được đo theo chuẩn NF EN ISO 660 không nhỏ hơn 50mg KOH/g. Sáng chế cũng đề cập đến bitum polyme, nhũ tương và sản phẩm được phủ/lớp phủ thu được từ hỗn hợp cơ sở này, cũng như phương pháp điều chế chúng.

### **Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập**

Sáng chế đề cập đến chất gắn kết bitum hoặc nhũ tương của chất gắn kết bitum, cụ thể là bitum được biến đổi bởi ít nhất một polyme, sau đây còn được gọi là chất gắn kết bitum-polyme hoặc bitum biến đổi. Các chất gắn kết này có thể được dùng để tạo ra mặt đường hoặc trong các ứng dụng công nghiệp (cách nhiệt-chống thấm-hàn). Cụ thể, sáng chế đề cập đến hỗn hợp cơ sở được trộn với bitum để điều chế chất gắn kết được biến đổi bởi polyme, và tùy ý thứ hai là nhũ tương bitum-polyme. Sáng chế cũng đề cập đến phương pháp điều chế sản phẩm này.

### **Tình trạng kỹ thuật của sáng chế**

Chất gắn kết bitum có thể là chất gắn kết bitum khan hoặc nhũ tương bitum. Nhũ tương bitum được điều chế bằng cách phân tán chất gắn kết bitum khan trong pha nước, trong điều kiện có mặt chất nhũ hóa.

Chất gắn kết bitum-polyme có thể được liên kết ngang, thông thường là bằng lưu huỳnh hoặc dẫn xuất của nó.

Chất gắn kết bitum làm “đường” thực hiện chức năng gắn kết của nó trong:

“vật liệu được phủ nóng” thu được bởi việc trộn nóng chất gắn kết bitum khan với cốt liệu, sau đó các hỗn hợp này được rải lên lòng đường để tạo thành mặt đường;

“lớp phủ bề mặt có chất gắn kết khan” thu được bằng cách rải nóng trước tiên là nhũ tương của chất gắn kết bitum và cốt liệu hỗn hợp lên lòng đường;

“vật liệu được phủ nguội” thu được bằng việc trộn nguội nhũ tương bitum với cốt liệu, sau đó các hỗn hợp này được rải lên lòng đường để tạo thành mặt đường;

hoặc “vật liệu được phủ bề mặt bằng nhũ tương bitum” thu được bằng cách rải nguội trước tiên là nhũ tương bitum và cốt liệu hỗn hợp lên lòng đường.

Các vật liệu được phủ hoặc lớp phủ này trước hết phải tạo thành hỗn hợp đồng nhất bao gồm nền bitum và cốt liệu được phân tán trong nền này. Tính lưu biến của hỗn hợp phải phù hợp với việc rải lên lòng đường để tạo mặt đường.

Khi được dùng, các vật liệu được phủ hoặc lớp phủ này phải tăng độ kết dính để được biến đổi thành mặt đường với các tính chất cơ học bền như mong đợi.

Việc gia nhiệt, đặt vào nhũ tương và/hoặc thêm chất trợ dung (hoặc hóa lỏng) bằng dung môi bitum (chất trợ dung) là phương thức thường được dùng để thu được độ sệt phù hợp cho việc sử dụng.

Việc gia nhiệt và sử dụng chất trợ dung có nguồn gốc dầu mỏ chứa hợp chất hữu cơ dễ bay hơi (volatile organic compounds - VOC) có ảnh hưởng xấu đến môi trường.

Việc cải tiến đã được thực hiện đối với sự hóa lỏng bằng cách thêm chất trợ dung thông qua tài liệu EP 900822 B1, tài liệu này đề xuất chất trợ dung dùng cho chất gắn kết bitum gồm một hoặc nhiều metyl monoeste của axit béo C16-C18, cụ thể là dầu hướng dương, dầu hạt lanh và/hoặc dầu hướng dương được đồng phân hóa.

Mục đích biến đổi bitum bằng polyme cụ thể là để cải thiện tính chịu nhiệt, độ dính kết, khả năng kéo dài, đặc tính đàn hồi nhớt và độ bền dính thụ động (khả năng chống tách lớp phủ trên lòng đường tốt hơn) của bề mặt bitum đã hóa cứng. Bitum-polyme này được dùng cho cả vật liệu phủ/lớp phủ khan và cho vật liệu được phủ/lớp phủ chứa nhũ tương.

Do đó, việc biến đổi bitum bằng polyme hiện nay là không thể tránh khỏi, nhưng không phải là không gặp vấn đề về mặt sản xuất. Điều này là do chất gắn kết bitum-polyme thu được bằng cách thêm dần dần polyme vào bitum, nóng, trong máy phân tán/máy nghiền cơ học. Hoạt động này với mục đích phân tán polyme trong bitum là khó thực hiện. Nó cần sử dụng máy phân tán/máy nghiền đặc thù, năng suất cao và rất đắt. Ngoài ra còn cần thời gian nghiền/phân tán kéo dài, ví dụ 1 đến 3 giờ.

Để tạo thuận lợi cho hoạt động này và để thu được sự phân tán tốt hơn, việc sử dụng dầu tính như dầu có nguồn gốc dầu mỏ, dầu thực vật hoặc dầu khoáng, ví dụ ở tỷ lệ 3% đến 7% khối lượng so với bitum, là đã biết.

Do đó, việc sản xuất bitum-polyme cần một cơ sở hạ tầng mà không chỉ là vấn đề về khía cạnh kinh tế mà còn có tác động đến môi trường.

Do không thể tăng số lượng các cơ sở hạ tầng và chú ý đến vấn đề chi phí vận chuyển các chế phẩm bitum-polyme, hỗn hợp cơ sở bitum-polyme với sự tập trung

polyme đã được phát triển.

Do đó, tài liệu FR 2951188 B1 bộc lộ dung dịch cái bitum-polyme không chứa dầu có nguồn gốc dầu mỏ không mong muốn mà chứa ít nhất một dầu có nguồn gốc thực vật và/hoặc động vật, ít nhất 20% khối lượng polyme so với khối lượng của dung dịch cái, có hoặc không có ít nhất một chất liên kết ngang. Dầu có nguồn gốc thực vật và/hoặc động vật này có tính axit và trị số axit của nó được đo theo NF EN ISO 660 là nằm trong khoảng từ 50 đến 300 mg KOH/g, ví dụ từ 140 đến 196 mg. Nó được chọn trong số các axit béo của dầu gỗ thông hoặc dầu hạt cải, dùng riêng lẻ hoặc trong hỗn hợp.

Theo FR 2951188 B1, dung dịch cái có nồng độ polyme rất cao. Ngược lại, tuy nhiên FR 2951188 B1 lại chỉ ra rằng “dung dịch cái theo sáng chế tốt hơn là chứa ít nhất 50% khối lượng polyme”, và trong các đoạn sau đây nồng độ này của polyme “tốt hơn là từ 20% đến 50% khối lượng polyme so với khối lượng của dung dịch cái, tốt hơn là từ 25% đến 45%, tốt hơn nữa là từ 30% đến 40%, còn tốt hơn nữa là từ 32% đến 35%, và không có hiện tượng bất kỳ về sự gel hóa trong khi điều chế và/hoặc bảo quản chúng”. Do đó, với lần lượt 25% và 40% khối lượng polyme, các ví dụ trong FR 2951188 B1, một mặt là SM<sub>5</sub> SM<sub>5bis</sub> và mặt khác là SM<sub>6</sub> SM<sub>6bis</sub> được đặt vào “sự ưu tiên” thứ hai.

Do đó, mục đích của FR 2951188 B1 nhằm thu được dung dịch cái bitum-polyme có nồng độ polyme rất cao, có vẻ là không thực sự đạt được.

WO 02/10285 mô tả dịch lỏng cô đặc khô nhằm được trộn với bitum và chứa hạt cao su (55%-95%) và dầu gỗ thông (45%-5%).

Hỗn hợp polyme/dầu thực vật của các tài liệu trong tình trạng kỹ thuật có thể được cải thiện, cụ thể về mặt sử dụng và tác động đến các tính chất hóa học và vật lý của bitum-polyme trong đó chúng được kết hợp.

### **Bản chất kỹ thuật của sáng chế**

Mục đích của sáng chế là nhằm cải tiến hỗn hợp polyme/dầu thực vật đã bộc lộ trước đây và cụ thể là để thỏa mãn ít nhất một trong các mục đích sau:

- đề xuất hỗn hợp cơ sở mới có chi phí thấp hơn, hữu dụng để điều chế bitum-polyme;

- đề xuất hỗn hợp cơ sở mới có chi phí thấp hơn hữu dụng để điều chế bitum-polyme có nồng độ polyme cao;

- đề xuất hỗn hợp cơ sở mới có chi phí thấp hơn hữu dụng để điều chế bitum-polyme ổn định khi bảo quản (không có sự tái kết tụ);

- đề xuất hỗn hợp cơ sở mới có chi phí thấp hơn hữu dụng để điều chế bitum-polyme, có thể dễ dàng kết hợp trong bitum, nghĩa là, ví dụ, nhanh chóng và không cần thiết bị trộn tinh vi và đắt đỏ;

- đề xuất hỗn hợp cơ sở mới có chi phí thấp hơn hữu dụng để điều chế bitum-polyme, làm cho có thể thu được chế phẩm bitum/polyme có đặc tính độ sệt tốt ở trạng thái nhớt (tính thấm, nhiệt độ bi và vòng và độ nhạy thấp), và các tính chất cơ học tốt ở trạng thái rắn/hóa cứng (phục hồi đàn hồi, sự kết dính và độ bền kéo);

- đề xuất bitum-polyme mới thu được dễ dàng và với chi phí thấp từ hỗn hợp cơ sở như được xác định trong các mục đích nêu trên đây;

- đề xuất nhũ tương mới được điều chế dễ dàng và với chi phí thấp từ bitum-polyme như được xác định trong các mục đích nêu trên đây;

- đề xuất hỗn hợp phủ hoặc lớp phủ đường đi mới thu được dễ dàng và với chi phí thấp từ chất gắn kết bitum hoặc nhũ tương như được xác định trong các mục đích nêu trên đây;

- đề xuất phương pháp đơn giản và kinh tế để điều chế sản phẩm mới như được xác định trong các mục đích nêu trên đây.

### **Mô tả chi tiết sáng chế**

Do đó, theo khía cạnh thứ nhất, sáng chế đề xuất hỗn hợp cơ sở hữu dụng để điều chế chế phẩm bitum/polyme, hỗn hợp này bao gồm:

(a) ít nhất 25% khối lượng, tốt hơn là từ 25% đến 80% khối lượng polyme,

(b) ít nhất một loại nhựa kết dính dẻo nhiệt với khối lượng phân tử trung bình từ 100 đến 3000 g/mol,

(c) và/hoặc một hoặc nhiều alkyl - tốt hơn là metyl - (mono)este của axit béo C16-C18, cụ thể là dầu hướng dương, dầu hạt lanh, dầu hạt cải, dầu đậu nành, và/hoặc dầu hướng dương được đồng phân hóa hoặc không;

este (c) cần phải có mặt khi nhựa kết dính (b) có trị số axit được đo theo NF EN ISO 660 không nhỏ hơn 50mg KOH/g.

Hỗn hợp cơ sở này có nồng độ polyme cao, và ổn định khi bảo quản, dễ thao tác và chuẩn bị, và tuân thủ các đặc điểm kỹ thuật cần thiết đối với bitum-polyme làm cho chúng có thể dễ dàng thu được bằng cách trộn với bitum. Hỗn hợp cơ sở này nhờ vậy là vật liệu chính thuận lợi để tạo ra bitum-polyme, cụ thể là nó làm giảm chi phí vận chuyển và hậu cần, do hỗn hợp cơ sở này có thể được bảo quản và vận chuyển mà không bị phân hủy ở nhiệt độ môi trường xung quanh, và do đó dễ dàng pha loãng trong bitum sau đó, ở khu vực sản xuất chế phẩm bitum-polyme.

Tùy ý, este (c) có thể cần phải có mặt trong hỗn hợp cơ sở, trong trường hợp trong đó hỗn hợp (a)-(b) chứa từ 55% đến 95% khối lượng polyme (a) và từ 45% đến 5% khối lượng dầu gỗ thông, đối với nhựa (b).

Hỗn hợp cơ sở có thể là khối lớn/dịch nhão không được định hình, hoặc, theo dấu hiệu có lợi của sáng chế, được đặt ở dạng các đơn vị rời rạc như hạt nhỏ, khối hoặc thỏi, việc tạo hình này tốt hơn là được thực hiện sau khi ép đùn.

Ở dạng rời rạc này, sản phẩm dễ dàng thao tác, bảo quản và vận chuyển.

Chúng cũng hỗ trợ việc phân tán hỗn hợp cơ sở trong bitum để xử lý bitum-polyme.

Theo khía cạnh thứ nhất, hỗn hợp cơ sở theo sáng chế chứa các thành phần (a) và (b) ở các tỷ lệ sau, tính theo phần trăm khối lượng:

(a) từ 25 đến 55; tốt hơn là từ 30 đến 50; và

(b) từ 75 đến 45; tốt hơn là từ 70 đến 50.

Theo phương án thứ hai, hỗn hợp cơ sở theo sáng chế chứa các thành phần (a) và (c) ở các tỷ lệ sau, tính theo phần trăm khối lượng:

(a) từ 25 đến 80; tốt hơn là từ 30 đến 70; và

(c) từ 75 đến 20; tốt hơn là từ 70 đến 30.

Theo phương án thứ ba, hỗn hợp cơ sở theo sáng chế chứa các thành phần (a), (b) và (c) ở các tỷ lệ sau, tính theo phần trăm khối lượng:

(a) từ 25 đến 80; tốt hơn là từ 30 đến 70;

(b) từ 15 đến 70; tốt hơn là từ 25 đến 55; và

(c) từ 5 đến 20; tốt hơn là từ 5 đến 15.

#### Polyme (a)

Polyme (a) của hỗn hợp cơ sở là polyme bitum-polyme thông thường, cụ thể là các copolyme hoặc polyme đồng nhất sau, ví dụ: các polyme sinh học có nguồn gốc thực vật, động vật và protein, polybutadien, polyisopren, cao su butyl, polyacrylat, polymetacrylat, polyclopren, polynorbornen, polybuten, polyisobuten, polyetylen, copolyme của etylen và vinylaxetat, copolyme của etylen và metyl acrylat, copolyme của etylen và butyl acrylat, copolyme của etylen và maleic anhydrit, copolyme của etylen và glycidyl metacrylat, copolyme của etylen và glycidyl acrylat, copolyme của etylen và propen, etylen/propen/dien terpolyme (EPDM), acrylonitril/butadien/styren (ABS) terpolyme, etylen/acrylat hoặc alkyl metacrylat/glycidyl acrylat hoặc metacrylat terpolyme và cụ thể là etylen/metylacrylat/glycidyl metacrylat terpolyme và etylen/alkyl acrylat hoặc metacrylat/maleic anhydrit terpolyme và cụ thể là etylen/butylacrylat/maleic anhydrit terpolyme.

Polyme (a) được dùng tốt hơn là copolyme styren và butadien với cấu trúc phân tử hình sao hoặc mạch thẳng, có tỷ lệ các đơn vị styren nằm trong khoảng từ 5% đến 50% khối lượng so với tổng khối lượng của các đơn vị butadien, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 10% đến 40%, tốt hơn nữa là từ 15% đến 30%, còn tốt hơn nữa là từ 20% đến 30%. Khối lượng phân tử trung bình  $M_w$  của nó có thể có lợi nếu là từ 50.000 đến 800.000 Dalton, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 60.000 đến 700.000, tốt hơn nữa là từ 80.000 đến 500.000, thậm chí tốt hơn nữa nếu từ 100.000 và 400.000, thậm chí tốt hơn nữa nếu từ 110.000 đến 300.000. Khối lượng phân tử của copolyme được đo bằng sắc ký GPC với chất chuẩn polystyren theo ASTM D3536.

Hỗn hợp cơ sở có thể, theo cách đã biết về bản chất, chứa polyme (a) chất liên kết ngang. Thông thường, chất liên kết ngang được chọn theo loại hoặc các loại của polyme chứa trong hỗn hợp cơ sở theo sáng chế, ví dụ:

- lưu huỳnh (hoa lưu huỳnh hoặc lưu huỳnh kết tinh alpha);
- hydrocarbyl đa lưu huỳnh, một mình hoặc trong hỗn hợp, tùy ý có mặt chất tăng tốc lưu hóa, chất cho lưu huỳnh hoặc không, một mình hoặc trong hỗn hợp;

➤ hợp chất có công thức tổng quát HS-R-SH, trong đó R là nhóm hydrocacbon, no hoặc không no, mạch thẳng hoặc mạch nhánh, có từ 2 đến 40 nguyên tử cacbon, tùy ý chứa một hoặc nhiều nguyên tử khác loại, như oxy.

#### Nhựa kết dính (b)

Để hoàn thiện hỗn hợp cơ sở, các tác giả sáng chế đã tách:

➤ nhóm nhựa kết dính đặc biệt thích hợp thứ nhất (b), cụ thể là chất có trị số axit AV được đo theo NF EN ISO 660 không nhỏ hơn 50 mg KOH/g, tốt hơn là nhỏ hơn, theo thứ tự ưu tiên tăng dần: 40; 30; 20; 10; 5; 4; 3; 2;

➤ nhóm nhựa kết dính đặc biệt thích hợp thứ hai (b), cụ thể là nhựa hydrocacbon;

➤ nhóm nhựa kết dính đặc biệt thích hợp thứ ba (b), cụ thể là nhựa terpen phenolic;

➤ nhóm nhựa kết dính thích hợp cụ thể thứ tư (b), cụ thể là nhựa có độ nhớt ở trạng thái nóng chảy được đo ở 160°C nằm trong khoảng từ 100 đến 5000 mPa.s, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 300 đến 3000 mPa.s;

nhựa (b) này có thể thuộc ít nhất một trong bốn nhóm nói trên.

Nhựa kết dính (b) được ưu tiên theo sáng chế, cụ thể là:

- nhựa terpen-phenol (Dertophene® T) có trị số axit nằm trong khoảng từ 0,5 đến 1,5; với Mw nằm trong khoảng từ 500 đến 1000 Dalton, và độ hòa tan thơm của nó được xác định bởi “điểm methylcyclohexan-anilin hỗn hợp (MMAp)” nằm trong khoảng từ 10 đến 50,

- Nhựa béo C5 (Piccotac® 1095N) có AV nằm trong khoảng từ 0,5 đến 1,5; Mw nằm trong khoảng 1000 đến 2500 Dalton, và độ hòa tan thơm của nó được xác định bởi “điểm methylcyclohexan-anilin hỗn hợp (MMAp)” nằm trong khoảng từ 80 đến 150,

- Nhựa béo C5 được biến đổi bởi các nhóm thơm (Piccotac® 7590N) có trị số axit nằm trong khoảng từ 0,5 đến 1,5 và Mw nằm trong khoảng từ 1000 đến 2500 Dalton, và độ hòa tan thơm của nó được xác định bởi “điểm methylcyclohexan-anilin hỗn hợp (MMAp)” nằm trong khoảng từ 50 đến 150,

- nhựa béo (Escorez® 1310 LC) có trị số axit nằm trong khoảng từ  $10^{-3}$  đến 0,1; có WCP nằm trong khoảng từ 60°C đến 90°C (79°C) và Mw nằm trong khoảng từ 500 đến 2500 Dalton,

- nhựa béo (Escorez 1310 LC) có WCP nằm trong khoảng từ 100°C đến 200°C, và Mw nằm trong khoảng từ 500 đến 2500 Dalton,

và hỗn hợp của chúng.

#### Thành phần (c)

Thành phần (c) là, trong thực tế và tốt hơn là, dầu hoặc hỗn hợp của dầu chứa axit béo được (chuyển hóa) este hóa ít nhất một phần, với ít nhất một rượu, ví dụ alkanol, như metanol, etanol, propanol hoặc butanol. Tất cả hoặc một vài trong số các axit béo của este (c) có lợi nếu là C16-C18. Dầu hoặc các dầu của thành phần (c) tốt hơn là có nguồn gốc thực vật (hướng dương, đậu nành, hạt lanh, v.v.). Một ví dụ về este (c) là sản phẩm chuyển hóa este của dầu hướng dương, dầu đậu nành và/hoặc dầu hạt lanh, bằng metanol.

#### Độ phân tán D của hỗn hợp cơ sở

Do mục đích của nó, hỗn hợp cơ sở theo sáng chế có thể được xác định thông qua độ phân tán D trong bitum, được đo bằng phương pháp Md và được biểu hiện bằng thời gian tính theo phút mà sau thời gian này sẽ không còn bất cứ phần còn lại của hỗn hợp cơ sở nổi trên bề mặt có thể phát hiện được bằng mắt, trên bề mặt của bitum, trên thành của bình chứa, sau khi ngừng khuấy (cuộn xoáy):

$$D \leq 60$$

tốt hơn là  $D \leq 40$ .

Phương pháp Md được xác định theo các ví dụ sau.

Được thể hiện theo cách khác, hỗn hợp cơ sở theo sáng chế có lợi nếu có độ phân tán D trong bitum đủ cao để có thể được đưa trực tiếp vào thiết bị có khuấy và điều chỉnh nhiệt, mà không cần sử dụng các thiết bị phân tán/nghiền và không làm xáo trộn.

Ở đây “xáo trộn” nghĩa là, ví dụ hạt của polyme nổi lên bề mặt, sự có mặt phần còn lại của hỗn hợp cơ sở không được phân tán tốt, hoặc tính không đồng nhất của hỗn

hợp cuối cùng, mà đồng nghĩa với việc giảm tính năng cơ nhiệt của bitum được biến đổi polyme.

Phương pháp thu được hỗn hợp cơ sở

Theo một khía cạnh, sáng chế đề cập đến phương pháp thu hỗn hợp cơ sở hữu dụng để điều chế chế phẩm bitum/polyme, hỗn hợp cơ sở này cụ thể là hỗn hợp được xác định ở trên. Phương pháp này, đặc trưng ở chỗ, nó về cơ bản gồm bước ép đùn/trộn:

(a) ít nhất một polyme,

(b) ít nhất một nhựa kết dính,

(c) và/hoặc một hoặc nhiều dầu, ít nhất được chuyển hóa este một phần hoặc không.

(a); (b); (c) tốt hơn là các thành phần được xác định ở trên.

Theo sáng chế, ép đùn là phương pháp được ưu tiên để trộn hoặc đồng nhất hóa, trong số các phương pháp khác.

Phương pháp thu hỗn hợp cơ sở bằng cách ép đùn được ưu tiên cụ thể có thể được thực hiện trên máy ép đùn vít kép, được mô tả chi tiết hơn trong các ví dụ sau.

Bitum-polyme được tạo ra từ hỗn hợp cơ sở theo sáng chế và phương pháp điều chế bitum-polyme này

Theo một khía cạnh khác, sáng chế đề cập đến bitum-polyme được điều chế từ hỗn hợp cơ sở như được xác định ở trên.

Theo một khía cạnh khác, sáng chế đề cập đến phương pháp điều chế bitum-polyme như được xác định ở trên, phương pháp này khác biệt ở chỗ, nó về cơ bản bao gồm bước trộn ít nhất một bitum với ít nhất một hỗn hợp cơ sở như được xác định ở trên.

Trong các máy trộn có thể được sử dụng, các máy trộn đơn giản như các máy trộn được dùng trong các nhà máy sản xuất bitum-polyme biến đổi hoặc tương tự, hoặc máy ép đùn.

Bitum có thể được chọn từ bitum có nguồn gốc tự nhiên, như bitum có trong lớp trầm tích bitum tự nhiên, atphan tự nhiên hoặc cát bitum. Bitum có thể được sử

dụng theo sáng chế cũng có thể là bitum hoặc hỗn hợp của bitum có được từ việc tinh luyện dầu thô như bitum chưng cất trực tiếp hoặc bitum được chưng cất dưới áp suất giảm hoặc bitum được thổi khí hoặc tinh luyện khí, các cặn propan hoặc pentan khử atphan hoặc cặn giảm độ nhớt, các pha trộn khác nhau này có thể là một mình hoặc trong hỗn hợp. Bitum có thể được sử dụng là bitum lỏng bằng cách thêm dung môi dễ bay hơi, chất trợ dung có nguồn gốc dầu mỏ, chất trợ dung cacbon hóa học và/hoặc chất trợ dung có nguồn gốc thực vật. Cũng có thể sử dụng bitum tổng hợp, mà còn được gọi là bitum trong có thể tạo màu hoặc nhuộm màu. Bitum có thể là bitum có nguồn gốc naphten hoặc parafin, hoặc hỗn hợp của hai bitum này. Ví dụ, bitum là bitum 160/220.

#### Nhũ tương

Theo một khía cạnh khác, sáng chế đề cập đến nhũ tương được điều chế từ bitum-polyme được xác định ở trên.

Trong thực tiễn, phương pháp và thiết bị để xử lý nhũ tương là thông thường. Phương pháp và các điều kiện chung được ưu tiên mô tả trong các ví dụ sau.

#### Lớp mặt

Theo một khía cạnh khác, sáng chế đề cập đến việc tạo mặt đường (ví dụ lớp phủ hoặc vật liệu được phủ), thu được từ bitum-polyme hoặc từ nhũ tương như được xác định ở trên.

#### **Ví dụ thực hiện sáng chế**

Sáng chế được hiểu rõ hơn dựa vào các ví dụ sau.

##### I- Phương pháp Md để đo độ phân tán D của hỗn hợp cơ sở trong bitum

Cho 6,7 gam hỗn hợp cơ sở vào 93,3 gam bitum 160/220 được duy trì ở nhiệt độ từ 160°C đến 170°C dưới điều kiện khuấy cơ học đơn giản bằng máy khuấy cánh quạt.

Thùng đựng là thùng kim loại có dung tích 2 lít.

Bitum 160/220 lấy từ nhà máy hóa dầu Esso ở Port Jérôme-Gravenchon (Seine-Maritime).

Công cụ duy trì nhiệt độ gồm đĩa nóng IKA-MAG HP10 kết hợp với cảm biến nhiệt độ IKA ETS D5.

Các máy khuấy cánh quạt là loại IKA RW20.

Tiến hành khuấy đơn giản ở tốc độ 700 vòng/phút.

Thực hiện đo khoảng thời gian D theo phút mà sau thời gian đó không còn dư dịch nổi hỗn hợp cơ sở phát hiện được bằng mắt trên bề mặt của bitum, hoặc trên thành của bình chứa. Thời gian t<sub>0</sub> để đo D tương ứng với sự kết thúc của việc đưa hỗn hợp cơ sở vào trong bitum.

## II- Dụng cụ và phương pháp

1. Sản xuất “hỗn hợp cơ sở”, nghĩa là không có bitum,

- Sử dụng máy ép đùn vít kép 50 D
- Công suất = 4 kg/h
- Tốc độ quay = 200 đến 500 vòng/phút
- Profin nhiệt độ:

i. Vùng 1 (đưa nhựa và/hoặc metyl este của dầu thực vật vào) = 40°C đến 160°C;

ii. Vùng 2 (đưa polyme vào) = 120°C đến 160°C;

iii. Vùng 3 và 4 (trộn/hòa các thành phần) = 120°C đến 160°C.

2. Sản xuất “bitum-polyme” [thí nghiệm 1 đến 4 (Bảng 1)], sử dụng phương pháp M<sub>d</sub> được mô tả ở trên.

3. Sản xuất “nhũ tương từ bitum-polyme” [thí nghiệm 5 đến 9 (Bảng 2)]:

- Máy nghiền/máy phân tán Moritz BF50 được sử dụng;
- Nhiệt độ sản xuất là 160°C đến 180°C;
- Áp suất để tạo nhũ tương là khoảng 1 bar.

## III- Vật liệu thô:

(a) Polyme sử dụng cho nghiên cứu này là SBS ICO (thẳng) ở dạng bột, 30% đến 33% hàm lượng styren. Độ kéo dài lớn hơn hoặc bằng 7%, độ cứng Shore A từ 70 đến 80, độ bền gãy ( $\text{kg/m}^2$ ) lớn hơn hoặc bằng 200, Mw từ 150.000 đến 250.000 g/mol.

(b) Nhựa kết dính

ESCOREZ 1102 (được sản xuất bởi Exxon Mobil)

ESCOREZ 1310 (được sản xuất bởi Exxon Mobil)

DERTOPHENE T (được sản xuất bởi DRT)

PICCOTAC 1095 (được sản xuất bởi Eastman)

PICCOTAC 7590 (được sản xuất bởi Eastman).

(c) Thành phần (c): Metyl este của dầu thực vật, ví dụ Oleoflux® 18

(d) Bitum nhũ tương được biến đổi bằng polyme (a)

Vật liệu thô:

Đối với pha bitum, chất gắn kết bitum-polyme được sản xuất ban đầu chứa 4% SBS sẽ được sử dụng, có được từ việc hòa tan hỗn hợp cơ sở trong bitum 160/220.

Đối với pha nước, nguyên liệu bao gồm:

- 29,32% nước
- 0,25% emulsamin [60 (chất hoạt tính bề mặt)
- 0,21% của HCl thương mại 33%
- 0,2%  $\text{CaCl}_2$
- 0,02% Coatex (Viscodis 174) (chất độn)
- Lượng đủ metyl este của dầu thực vật

IV- Phương pháp đo:

IV.1- Bitum 160/220 được thêm vào hỗn hợp cơ sở

1. Nhiệt độ làm mềm bi và vòng (EN 1427)
2. Đo điểm giòn gãy FRAASS (EN 12593)
3. Kiểm tra tính thấm ở 25°C (EN 1426)

4. Đo sự phục hồi độ đàn hồi (EN 13398)

5. Độ nhớt Brookfield (EN 13702)

#### IV.2- Nhũ tương

- Trên nhũ tương (pha bitum và pha nước) thí nghiệm 5 đến 9 (Bảng 2)
- Hàm lượng nước (XPT60-080)
- Độ pH của nhũ tương và của pha nước (EN 12850)
- Chỉ số phá vỡ của nhũ tương cation (EN 13075-1)
- Phần cặn dư trên sàng (EN 1429)
- Độ nhớt giả STV (EN 12846-2)
- Độ ổn định khi bảo quản trong 7 ngày
- Độ bền kết dính trên mảnh khô (EN 13614)
- Đường kính trung bình của nhũ tương Mastersizer LASER
- Trên chất kết dính thu hồi sau khi làm bay hơi của các thí nghiệm pha nước 5 đến 9 (Bảng 2) → phần thứ 2 của bảng
- Tính thấm ở 25°C (EN 1426)
- Nhiệt độ làm mềm bi-vòng TBA (EN 1427)
- Sự phục hồi độ đàn hồi (EN 13398)
- Nhiệt độ FRAASS (EN 12593)
- Lực kết dính “tác động va chạm con lắc (Pendulum ram impact)” (EN 13588)

#### V- Thí nghiệm và kết quả:

Thí nghiệm từ 1 đến 4 được thực hiện trên hỗn hợp cơ sở: Bảng 1 (tham khảo 1 đến 4).

Thí nghiệm 5 đến 9 được thực hiện trên nhũ tương: Bảng 2 (tham khảo từ 5 đến 9).

Các Bảng 1 và 2 dưới đây đưa ra các điều kiện thí nghiệm và các kết quả thu được đối với thí nghiệm từ 1 đến 9.

Bảng 1

| Thí nghiệm                                                 | Nhựa (b)        |                 | Polyme (a)    |                 | Metyl este (c) |                 | Độ phân tán<br>D (phút) của<br>hỗn hợp cơ<br>sở trong<br>bítum<br>160/220 | Kết quả của thử nghiệm |                              |                           |                    |                       |
|------------------------------------------------------------|-----------------|-----------------|---------------|-----------------|----------------|-----------------|---------------------------------------------------------------------------|------------------------|------------------------------|---------------------------|--------------------|-----------------------|
|                                                            | Vật liệu 1      | % Vật<br>liệu 1 | Vật<br>liệu 2 | % Vật<br>liệu 2 | Vật liệu<br>3  | % Vật<br>liệu 3 |                                                                           | Tính<br>thấm ở<br>25°C | Nhiệt<br>độ bi<br>và<br>vòng | Phục<br>hồi độ<br>đàn hồi | Nhiệt độ<br>FRAASS | Độ<br>nhớt ở<br>120°C |
| 1                                                          | Dertophen       | 50              | SBS           | 50              |                |                 | 1 giờ                                                                     | 97                     | 55                           | 70                        | -12                | 8,2                   |
| 2                                                          | -               | -               | SBS           | 60              | Oleoflux       | 40              | 15 phút                                                                   | 284                    | 42                           | 85                        | -21                | 4,8                   |
| 3                                                          | Escorez<br>1310 | 65              | SBS           | 30              | Oleoflux       | 5               | 40 phút                                                                   | 103                    | 50                           | 82                        | -12                | 8,8                   |
| 4                                                          | Dertophen       | 35              | SBS           | 50              | Oleoflux       | 15              | 40 phút                                                                   | 137                    | 62                           | 90                        | -15                | 7,2                   |
| Tham chiếu<br>= bítum<br>160/220 +<br>4% SBS ở<br>dạng bột |                 |                 |               |                 |                |                 |                                                                           | 111                    | 58                           | 85                        | -13                | 8                     |

Bảng 2

| Bảng kết quả                                                                     |                         |                                 |                                     |                                                           |                                                              |
|----------------------------------------------------------------------------------|-------------------------|---------------------------------|-------------------------------------|-----------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------|
| Hỗn hợp số                                                                       | 5                       | 6                               | 7                                   | 8                                                         | 9                                                            |
| Sản phẩm:<br>Tham chiếu:                                                         | Nhũ tương tham<br>chiếu | Metyl este (40%)<br>+ SBS (60%) | Dertophen T<br>(50%) + SBS<br>(50%) | Dertophen T<br>(45%) + methyl<br>este (5%) + SBS<br>(50%) | Piccotac 1095<br>(65%) + methyl<br>este (15%) +<br>SBS (30%) |
| Tỷ lệ phân tán của hỗn hợp cơ sở trong bitum                                     | 2 giờ                   | 15 phút                         | 1 h                                 | 40 phút                                                   | 40 phút                                                      |
| Kết quả thí nghiệm                                                               |                         |                                 |                                     |                                                           |                                                              |
| Phần còn lại trên rây 0,50 mm (%)                                                | 0,14                    | 0,00                            | 0,00                                | 0,01                                                      | 0,01                                                         |
| Các hạt từ 0,5 mm đến 0,16 mm (%)                                                | 11,73                   | 0,37                            | 0,09                                | 0,54                                                      | 0,67                                                         |
| Đường kính trung bình Mastersizer Laser 2000<br>( $\mu\text{m}$ )                | 9,5                     | 4,3                             | 4,0                                 | 5,3                                                       | 3,6                                                          |
| Chỉ số phá vỡ                                                                    |                         |                                 |                                     |                                                           |                                                              |
| * được đo bằng SikaSol hạt mịn (0,25 đến<br>0,45 g/s hạt mịn, 25 +/- 1°C, 1 r/s) | 97                      | 58                              | 57                                  | 75                                                        | 69                                                           |

|                                                        |    |      |      |      |      |
|--------------------------------------------------------|----|------|------|------|------|
| Độ nhớt giả STV 40°C 4 mm (s)                          | 13 | 42   | 26   | 27   | 24   |
| Độ ổn định bảo quản trong 7 ngày bằng rây (rây 0,5 mm) | -  | 0,00 | 0,00 | 0,02 | 0,00 |
| Độ bền dính chống lại việc tách lớp phủ do nước (%)    | 90 | 90   | 100  | 90   | 90   |

## YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Hỗn hợp cơ sở để điều chế chế phẩm bitum-polyme, hỗn hợp này bao gồm:

(a) copolyme styren và butadien có cấu trúc phân tử mạch thẳng hoặc hình sao, có tỷ lệ đơn vị styren nằm trong khoảng từ 5% đến 50% khối lượng so với tổng khối lượng của đơn vị butadien,

và ít nhất một chất được chọn từ nhóm bao gồm:

(b) ít nhất một nhựa kết dính dẻo nhiệt với khối lượng phân tử trung bình nằm trong khoảng từ 100 đến 3000 g/mol, và

(c) ít nhất một metyl-(mono)este của axit béo C16-C18 được tạo ra từ sản phẩm của quá trình chuyển hóa este của dầu hướng dương, dầu đậu nành và/hoặc dầu hạt lanh bằng metanol;

trong đó (c) cần có mặt khi nhựa kết dính (b) có trị số axit đo được theo NF EN ISO 660 nhỏ hơn 50 mg KOH/g;

trong đó (a) nằm trong khoảng từ 30 đến 50% hoặc từ 30 đến 70% trọng lượng khi hỗn hợp chứa (a) và (b) hoặc (a) và (b) và (c); và

trong đó (a) nằm trong khoảng từ 60 đến 70% khối lượng khi hỗn hợp chứa (a) và (c).

2. Hỗn hợp cơ sở theo điểm 1, trong đó hỗn hợp này chứa các thành phần (a) và (b) ở các tỷ lệ sau, tính theo phần trăm khối lượng:

(a) từ 30 đến 50; và

(b) từ 70 đến 50.

3. Hỗn hợp cơ sở theo điểm 1, trong đó hỗn hợp này chứa các thành phần (a) và (c) ở các tỷ lệ sau, tính theo phần trăm khối lượng:

(a) từ 60 đến 70; và

(c) từ 40 đến 30.

4. Hỗn hợp cơ sở theo điểm 1, trong đó hỗn hợp này chứa các thành phần (a), (b) và (c) ở các tỷ lệ sau, tính theo phần trăm khối lượng:

(a) từ 30 đến 70;

(b) từ 25 đến 55; và

(c) từ 5 đến 15.

5. Hỗn hợp cơ sở theo điểm 1, trong đó nhựa kết dính (b) có trị số axit đo được theo NF EN ISO 660 nhỏ hơn 50 mg KOH/g.

6. Hỗn hợp cơ sở theo điểm 1, trong đó nhựa kết dính (b) được chọn từ nhóm gồm nhựa hydrocacbon, nhựa terpen phenolic và kết hợp của các nhựa này.

7. Hỗn hợp cơ sở theo điểm 1, trong đó hỗn hợp này có độ phân tán D trong bitum, được đo bằng phương pháp Md và được biểu diễn bằng khoảng thời gian tính theo phút mà quá khoảng này sẽ không còn phần dư của hỗn hợp cơ sở nổi trên bề mặt mà có thể phát hiện được bằng mắt, trên bề mặt của bitum, hoặc trên thành của bình chứa, với  $D \leq 60$  phút.

8. Hỗn hợp cơ sở theo điểm 7, trong đó hỗn hợp này có thể được đưa trực tiếp vào bitum ở điều kiện có khuấy trong thiết bị điều chỉnh nhiệt.

9. Phương pháp thu hỗn hợp cơ sở theo điểm 1, phương pháp này về cơ bản bao gồm bước trộn thành phần (a) với ít nhất một thành phần được chọn từ nhóm bao gồm thành phần (b) và (c).

10. Phương pháp điều chế chế phẩm bitum-polyme, phương pháp này về cơ bản bao gồm bước trộn ít nhất một bitum với ít nhất một hỗn hợp cơ sở theo điểm 1.

11. Chế phẩm bitum-polyme được điều chế bằng phương pháp theo điểm 10.

12. Nhũ tương bao gồm chế phẩm bitum-polyme theo điểm 11.

13. Chế phẩm lớp mặt đường bao gồm chế phẩm bitum-polyme theo điểm 11.

14. Nhũ tương bao gồm bitum và hỗn hợp cơ sở theo điểm 1.

15. Chế phẩm lớp mặt đường bao gồm nhũ tương theo điểm 12.