



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2012 00534**

(22) Data de depozit: **16.07.2012**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **29.05.2015** BOPI nr. **5/2015**

(41) Data publicării cererii:
29.03.2013 BOPI nr. **3/2013**

(73) Titular:
• **BOMBOȘ DORIN, CALEA CRÂNGAȘI
NR.9, BL.6, SC.1, ET.6, AP.30, SECTOR 6,
BUCUREȘTI, B, RO**

(72) Inventatori:
• **BOMBOȘ DORIN, CALEA CRÂNGAȘI
NR.9, BL.6, SC.1, ET.6, AP.30, SECTOR 6,
BUCUREȘTI, B, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
WO 2004/033547 A2; RO a 2007 00452 A2

(54) **NANOCOMPOZIT ASFALTIC ȘI PROCEDEU DE OBȚINERE A
ACESTUIA**



RO 128213 B1

1 Invenția se referă la un nanocompozit asfaltic și la un procedeu de obținere a acestuia.
2 Utilizarea nanopulberilor ca fază dispersată în medii fluide, pentru consolidarea
3 structurilor dense, și ca materie primă pentru formarea de filme și depuneri de straturi, s-a extins
4 în domenii diverse. Aplicarea nanocompozitelor în domeniul rutier favorizează îmbunătățirea
5 unor proprietăți importante, precum duritatea și rezistența la uzură și la traficul greu, măbind
6 durata de utilizare a căilor rutiere.

7 Procedeele utilizate la fabricarea compozitelor rutiere constau în contactarea bitumului
8 cu diverse nanopulberi, eventual în prezența unor diverse tipuri de compuși chimici (polimeri,
9 elastomeri etc.).

10 Astfel, în brevetul **US 6.695.902** se propune o metodă pentru producerea unui compozit
11 pe bază de asfalt, care presupune amestecarea bitumului cu o umplutură de cenușă care
12 prezintă o distribuție trimodală a mărimii particulelor. Amestecul de umplutură poate fi folosit în
13 cantități mai mari de 45% în volum sau mai mari de 70% în greutate, pentru a îmbunătăți
14 proprietățile mecanice ale compozitelor asfalt.

15 Într-un alt procedeu, prezentat în brevetul **US 7.582.155**, este propusă obținerea
16 nanocompozitelor de asfalt, pe bază de particule minerale de argilă stratificată, acestea
17 adăugându-se într-o proporție variind de la aproximativ 1% g la aproximativ 15% g.

18 Un compozit de asfalt îmbunătățit utilizează un amestec de asfalt și un material granulat,
19 ce prezintă pierderi reduse la absorbția microundelor, și este dispersat omogen în întreaga
20 matrice de asfalt. Utilizarea unui material ce absoarbe microunde, în special unul ce are o
21 temperatură Curie în intervalul de aproximativ 100°C, favorizează recondiționarea și reformarea
22 asfaltului în timpul operațiunilor de reparații care se realizează prin încălzirea cu radiații de tip
23 microunde. [**US 4.849.020**]

24 Brevetul **US 7.063.808** propune o metodă de preparare a unui material conductor pe
25 bază de carbon de tip compozit asfalt-sulfonat-polianilină, prin polimerizarea anilinei în prezența
26 materialului conductor de carbon și a asfaltului sulfonat.

27 În brevetul **US 6.692.669** se propune o metodă de valorificare a resturilor de asfalt, ce
28 presupune prelucrarea într-un material relativ grosier, ce conține particule de dimensiuni
29 prestabilite. Acestea sunt prelucrate într-un produs de tip compozit, printr-o metodă care include
30 (i) amestecarea particulelor fine cu un conținut relativ ridicat de fibre saturat cu solvent, (ii),
31 măcinarea și încălzirea fulgilor și fibrelor, pentru a forma un amestec omogen semilichid, (iii),
32 extrudarea și transportul amestecului omogen la o stație de fabricare, și (iv) comprimarea
33 amestecului în produsul compozit de tip placă.

34 Un material nanocompozit asfaltic conține un elastomer, un mineral stratificat în
35 proporție de 0,5...15% g și asfalt în proporție de 0,1...15% g față de total compozit.
36 [**US 5.652.284**]

37 De asemenea, **WO 2004/033547 A2** prezintă o compoziție pe bază de bitum, care
38 cuprinde 0,1...25% elastomer ales dintre poliester, poliacriilați, poliesteramide, butadiene sau
39 izopren, sau copolimer cum este stirenul, 0,1...40% solvent care este ales în funcție de modul
40 în care va fi folosită compoziția, 30...99% bitum, de preferat cu o penetrație de 140...260 dmm
41 la 25°C, 0,1...30% sare de litiu a acizilor grași C₁₀-C₄₀, până la 70% umplutură care poate fi
42 organică sau anorganică (carbonat de calciu, diatomită) și, opțional, compoziția mai poate
43 conține aditivi convenționali (antioxidanți, microbicide, agenți hidrofobi). Compoziția poate fi
44 utilizată pentru aplicare în rosturile drumurilor din beton. Procedeu de obținere constă în
45 obținerea unui prim amestec A (elastomerul cu solventul) la temperatura camerei, obținerea
46 celui de-al doilea amestec B (bitum, sarea de litiu a acizilor grași și opțional umplutura), prin
47 amestecare la o temperatură de 220...280°C. Amestecul A se toarnă peste amestecul B la
48 temperatura ambiantă, dar, dacă este nevoie, temperatura poate fi ridicată până la 80°C, pentru
49 a facilita amestecarea.

RO 128213 B1

În cererea de brevet de invenție a **2007 00452 A2** se descrie un amestec de bitumuri și o compoziție care conține acest amestec, utilizată pentru hidroizolații. Amestecul de bitumuri este constituit din bitum natural, bitum parafinos și bitum rutier, și se obține prin amestecarea componentelor la 150...220°C. Compoziția bituminoasă conține amestecul de bitumuri și polimeri aleși dintre cauciuc stiren-butadienic, polipropilenă izotactică, polipropilenă atactică și polietilenă de joasă densitate, și carbonat de calciu.

În toate aceste procedee se urmărește îmbunătățirea caracteristicilor compozitelor asfaltice.

Este cunoscut că, în condițiile de trafic greu, este favorizată îmbătrânirea îmbrăcăminților asfaltice. Schimbările climaterice contribuie, de asemenea, la deteriorarea rapidă a asfaltului rutier. Utilizarea unui strat superficial de nanocompozit asfaltic diminuează amploarea acestor fenomene, prelungind durata de utilizare a îmbrăcăminților asfaltice. Eficiența acestor filme de nanocompozit este dată de caracteristicile fizico-mecanice ale acestora. Astfel, obținerea unor filme de nanocompozit cu o rugozitate optimă, cu un coeficient de conductivitate termică scăzut, cu o elasticitate, o plasticitate, o rezistență la rupere, o etanșeizare eficientă și o rezistență îmbunătățită a filmului de nanocompozit la temperaturi ridicate, sunt deziderate pentru care nu s-au găsit încă soluții tehnice.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în realizarea *in situ* a unui nanocompozit asfaltic ce asigură aderență la suprafața asfaltică și etanșeizare eficientă.

Nanocompozitul asfaltic, conform invenției, elimină dezavantajele menționate prin aceea că este constituit din: (i) amestec 3:3:1 de nanopulberi cu o distribuție multimodală de tipul carbonat de calciu, dolomită, și cenosfere din aluminosilicat, (ii) bitum rutier cu penetrația de 10...180 mm*10⁻¹, (iii) monomeri, polimeri și copolimeri de tip stiren, acrilat de 2-hidroxietyl, stiren-acrilat și stiren-butadien-stiren, (iv) aditivi organici de tip esteri ai acizilor grași cu sorbitol etoxilați, produși de condensare ai acizilor grași cu poliamine alifatică și ceruri bisamidice, (v) peroxid de benzoil, (vi) solvent hidrocarbonat aromatic, cu temperatura de fierbere de 130...145°C, la un raport masic nanopulberi:bitum rutier:compuși polimerici:aditivi organici:peroxizi:solvent de 25...85:5...35:0,1...20:0,1...10:0,001...0,5:5...45.

Procedeele de obținere a nanocompozitului asfaltic, conform invenției, constă în omogenizarea prin amestecare mecanică, la temperatura camerei, a solventului cu aditivii organici, după care se solubilizează compușii polimerici și bitumul prin amestecare mecanică la o temperatură de 20...200°C, timp de 0,3...10 h, urmată de răcirea suspensie până la temperatura camerei, și adăugarea, înainte de utilizarea soluției, a unui inițiator de polimerizare.

Prin aplicarea invenției se obțin următoarele avantaje:

- îmbunătățește caracteristicile antiaglomerante ale nanocompozitului;
- asigură o compactizare ridicată a nanocompozitului;
- mărește eficiența la protecția față de radiația termică și UV;
- îmbunătățește caracteristicile de elasticitate - plasticitate - etanșeizare ale suprafeței rutiere;
- menține stabilă dispersia coloidală de nanocompozit până la aplicare;
- îmbunătățește caracteristicile reologice ale liantului utilizat;
- definitivează polimerizarea *in situ* a monomerilor și/sau oligomerilor în porii nanopulberilor;
- se asigură o fluidizare și o omogenizare eficientă a nanocompozitului asfaltic înainte de aplicare.

RO 128213 B1

1 Se dau în continuare trei exemple de realizare a invenției, în legătură cu fig. 1...3, ce
reprezintă:

3 - fig. 1, influența temperaturii de la suprafața asfaltului asupra diferenței între
temperatura la suprafața asfaltului pe care s-a depus nanocompozitul, și cea de la adâncimea
5 de 20 mm;

7 - fig. 2, influența temperaturii asupra modulului de stocare (NCB - nanocompozitul fără
polimer; NCP - nanocompozitul cu polimer);

9 - fig. 3, influența temperaturii asupra Tan Delta (NCB - nanocompozitul fără polimer;
NCP - nanocompozitul cu polimer).

Exemplul 1

11 Un balon, echipat cu un sistem de amestecare prin agitare mecanică, sistem de control
și reglarea temperaturii și turației, este alimentat cu 75 g solvent hidrocarbonat aromatic
13 (interval de fierbere 130...145°C), 3 g esteri ai acizilor grași cu sorbitol etoxilat (Sorbital T80 PH),
0,5 g promotor de adezivitate ABR 1, produs de ATICA CHEMICALS, 1,5 g ceară bisamidică;
15 se reglează temperatura la valoarea de 75°C și se adaugă 5 g copolimer radial SBS (Kraton),
10 g rășină stiren-acrilat obținută din dispersia apoasă Acronal NX 4627 X, 5 g stiren (Sigma-
17 Aldrich), 1 g acrilat de 2-hidroxietyl (Sigma-Aldrich), 100 g bitum rutier D 50-70; amestecul se
menține sub agitare timp de 10 h, după care peste amestecul omogen format se adaugă, sub
19 agitare intensă, 485 g de pulbere omogenizată de amestec format din 45 părți carbonat de
calciu, 40 părți dolomită și 15 părți cenosfere din aluminosilicat de tip HD - 3, fabricate în China.
21 După răcirea suspensiei la temperatura ambiantă și înainte de utilizare, se adaugă 0,8 g peroxid
de benzoil dizolvat în 10 g solvent aromatic sub agitare intensă timp de 30 min.

Exemplul 2

23 Se aplică un strat de suspensie de nanocompozit pe o suprafață de asfalt, la o grosime
25 medie de 50 mm, și se lasă la uscat timp de 4 h, temperatura la suprafața asfaltului fiind de
40°C. Se determină rugozitatea pe suprafața acoperită cu nanocompozit, comparativ cu cea pe
27 suprafața neacoperită cu nanocompozit.

29 Determinarea rugozității s-a făcut conform standardului SR EN 13036/4-2004 (pendulul
englezesc).

Valorile rugozității au fost următoarele:

31 - rugozitatea de 55 pe suprafața neacoperită;

- rugozitatea de 70 pe suprafața acoperită.

33 Se măsoară temperatura la suprafața nanocompozitului, cu ajutorul unui termometru cu
2 spoturi în infraroșu, și cea de la adâncimea de 20 mm, cu ajutorul unui termometru electronic
35 cu tijă; din fig. 1 se observă că diferența dintre cele 2 temperaturi crește în același timp cu
creșterea temperaturii la suprafața asfaltului, astfel evidențiindu-se protecția termică îmbunătă-
37 țită odată cu creșterea temperaturii la suprafața îmbrăcăminții rutiere.

Exemplul 3

39 Se introduce o probă de nanocompozit într-o matriță; după uscarea probei la greutate
constantă, într-o etuvă, la 60°C, se presează într-o presă hidraulică, la presiunea de
41 160 kgf/cm², temperatura de 120°C, timp de 5 min, și se prelevează probă pentru analiza termo-
mecanică. Curbele dinamico-mecanice de răspuns, respectiv, modulul de stocare (fig. 2) și Tan
43 Delta, adică raportul dintre valoarea modulului de stocare și a modulului de pierderi (fig. 3),
pentru proba de nanocompozit, comparativ cu cele pentru aceeași probă de nanocompozit care
45 nu conține polimeri, au fost determinate cu aparatul DMA Q800 TA Instruments.

RO 128213 B1

Parametrii analizei DMA au fost:	1
- geometria probei analizate: 60 x~10 x~4 mm;	
- clema: dublă consolă;	3
- amplitudinea oscilației: 15 μm;	
- eșantionare: 0,5 s/punct.	5
Scăderea modulului de stocare odată cu creșterea temperaturii se datorează scăderii elasticității nanocompozitului odată cu creșterea temperaturii. Scăderea elasticității este mai pronunțată pentru proba ce nu conține polimer.	7
Din fig. 3 se observă că Tan Delta, respectiv, raportul dintre valoarea modulului de stocare și a modulului de pierderi, indică o comportare predominant elastică la temperaturi mai mici de 42°C, și o comportare predominant plastică la valori mai mari decât această temperatură. Nanocompozitul care nu conține polimeri nu prezintă un maxim al tangentei de pierderi la temperaturi mai mari de 30°C și, deci, nu prezintă comportare elastică.	9 11 13

RO 128213 B1

Revendicări

1

3

1. Nanocompozit asfaltic pe bază de bitum, **caracterizat prin aceea că** este constituit din: (i) amestec 3:3:1 de nanopulberi cu o distribuție multimodală de tipul carbonat de calciu, dolomită, și cenosfere din aluminosilicat, (ii) bitum rutier cu penetrația de 10...180 mm*10⁻¹, (iii) monomeri, polimeri și copolimeri de tip stiren, acrilat de 2-hidroxietyl, stiren-acrilat și stiren-butadien-stirenic, (iv) aditivi organici de tip esteri ai acizilor grași cu sorbitol etoxilați, produși de condensare ai acizilor grași cu poliamine alifactice și ceruri bisamidice, (v) peroxid de benzoil, (vi) solvent hidrocarbonat aromatic, cu temperatura de fierbere de 130...145°C, la un raport masic nanopulberi:bitum rutier:compuși polimerici:aditivi organici:peroxizi:solvent de 25...85:5...35:0,1...20:0,1...10:0,001...0,5:5...45.

11

13

2. Procedeu de obținere a nanocompozitului asfaltic definit în revendicarea 1, **caracterizat prin aceea că** se omogenizează, prin amestecare mecanică la temperatura camerei, solventul cu aditivii organici, după care se solubilizează compușii polimerici și bitumul, prin amestecare mecanică la o temperatură de 20...200°C, timp de 0,3...10 h, urmată de răcirea suspensiei până la temperatura camerei, și adăugarea, înainte de utilizarea soluției, a unui inițiator de polimerizare.

15

17

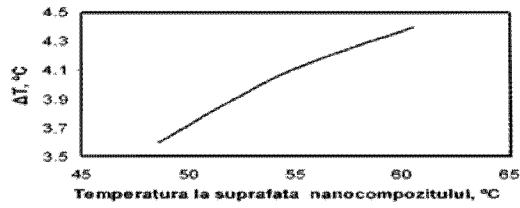


Fig. 1

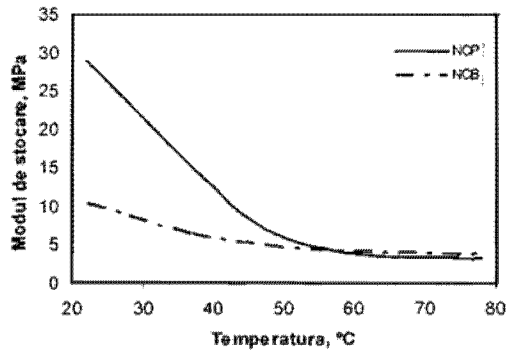


Fig. 2

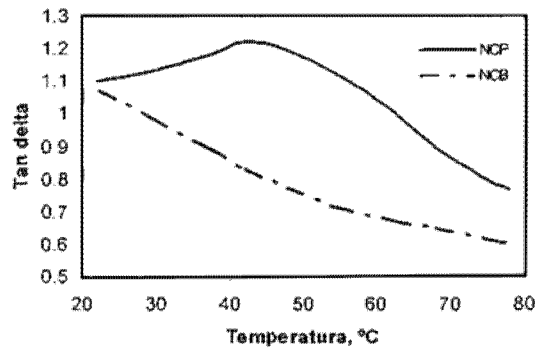


Fig. 3

