



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2012 00534

(22) Data de depozit: 16.07.2012

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

(71) Solicitant:  
• 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

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

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un nanocompozit asfaltic și la un procedeu pentru obținerea acestuia. Nanocompozitul conform invenției este constituit din nanopulberi cu distribuție multimodală de tip carbonat de calciu, dolomită, diatomită silicioasă, cenosfere anorganice și/sau oxid de zinc, sau amestecuri ale acestora, bitum rutier, monomeri, oligomeri, polimeri, elastomeri și/sau copolimeri precum ceipe bază de acrilăți, metacrilăți, stiren și/sau tiocoli, aditivi organici de tip agenți tensioactivi, emulgatori neionici și/sau anionici, coloizi de protecție și/sau agenți de îngroșare-întărire, promotori de adezivitate, inițiatori de polimerizare, solvenți de tip distilate petroliere, ulei de terebentină hidrogenat sau nehidrogenat, și/sau derivați hidrogenați ai naftalinei, sau

amestecuri ale acestora, la un raport masic nanopulberi/bitum rutier/compuși polimerici și/sau precursori/aditivi organici/inițiatori de polimerizare/solvenți de 25...85/5...35/0,1...20/0,1...10/0,001...0,5/5...45. Procedeu conform invenției constă în omogenizarea solvenților și aditivilor prin amestecare mecanică, urmată de solubilizarea compușilor polimerici sau a precursorilor și a bitumului prin amestecare mecanică la o temperatură de 20...200°C, timp de 0,3...10 h, apoi suspendarea nanopulberilor și adăugarea soluției de inițiatori de polimerizare înainte de utilizare.

Revendicări: 2  
Figuri: 3



## Nanocompozit asfaltic si procedeu de obtinere a acestuia

Inventia se refera la un nanocompozit asfaltic si la un procedeu de obtinere a acestuia.

Utilizarea nanopulberilor ca faza dispersata în medii fluide, pentru consolidarea structurilor dense, și ca materie primă pentru formarea de filme și depuneri de straturi, s-a extins in domenii diverse. Aplicarea nanocompozitelor in domeniul rutier favorizeaza imbunatatirea unor proprietati importante precum duritatea si rezistenta la uzura si la traficul greu, marind durata de utilizare a cailor rutiere.

Procedeele utilizate la fabricarea compozitelor rutiere constau in contactarea bitumului cu diverse nanopulberi, eventual in prezenta unor diverse tipuri de compusi chimici (polimeri, elastomeri, etc.).

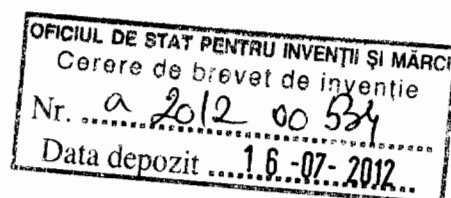
Astfel in brevetul US **6,695,902** se propune o metodă pentru producerea unui compozit pe baza de asfalt, care presupune amestecarea bitumului cu o umplură de cenușă ce prezinta o distribuție a mărimii particulelor trimodala. Amestecul de umplutura poate fi folosit în cantități mai mari de 45% in volum sau mai mari de 70% in greutate, pentru a imbunatati proprietățile mecanice ale compozitelor asfalt.

Intr-un alt procedeu, [Brevet US **7,582,155**] este propusa obtinerea nanocompozitelor de asfalt, pe bază de particule minerale de argila stratificata, acestea adaugandu-se într-o proportie variind de la aproximativ 1% gr. la aproximativ 15% gr.

Un compozit de asfalt îmbunătățit utilizeaza un amestec de asfalt și un material granulat, ce prezinta pierderi reduse la absorbtia microundelor, și dispersat omogen în întreaga matrice de asfalt. Utilizarea unui material ce absoarbe microunde, în special unul care are o temperatură Curie, în intervalul de aproximativ 100.degree. C., favorizeaza recondiționarea și reformarea asfaltului în timpul operațiunilor de reparatii care se realizează prin încălzirea cu radiații de tip microunde. [Brevet US **4,849,020**]

Brevetul US **7,063,808** propune o o metodă de preparare a unui material conductor pe baza de carbon de tip compozit asfalt – sulfonat - polianilina prin polimerizarea anilinei în prezența materialului conductor de carbon și a asfaltului sulfonat.

In brevetul US **6,692,669** se propune o metodă de valorificare a resturilor de asfalt ce presupune prelucrarea într-un material relativ grosier ce contine particule de dimensiuni prestabilite. Acestea sunt prelucrate într-un produs de tip compozit printr-o metodă care include (i) amestecarea particulelor fine cu un conținut relativ ridicat de



fibre saturat cu solvent, (ii), măcinarea și încălzirea fulgilor și fibrelor pentru a forma un amestec omogen semi-lichid , (iii), extrudarea și transportul amestecului omogen la o stație de fabricare, și (iv) comprimarea amestecul în produsul compozit de tip placa.

Un material nanocompozit asfaltic conține un etastomer, un mineral stratificat în proporție de 0.5...15% gr. și asfalt în proporție de 0.1...15% gr fata de total compozit. [Brevet US 5,652,284]

În toate aceste procedee se urmărește îmbunătățirea caracteristicilor compozitelor asfaltice.

Este cunoscut ca, în condițiile de trafic greu, este favorizată îmbătrânirea îmbracamintelor asfaltice. Schimbările climatice 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 îmbracamintelor 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 etanșare 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 care să prezinte o rugozitate adecvată, o protecție termică ridicată a îmbracamintei rutiere, caracteristici de elasticitate, plasticitate și rezistență la rupere îmbunătățite, aderență la îmbracamintea asfaltică, etanșarea eficientă și rezistență la degradare.

Prin aplicarea nanocompozitului conform invenției se obțin următoarele avantaje:

- îmbunătățesc caracteristicile antiaglomerante ale nanocompozitului;
- asigură o compactare ridicată a nanocompozitului;
- mărește eficiența la protecția față de radiația termică și UV;
- îmbunătățesc caracteristicile de elasticitate – plasticitate - etanșare ale suprafeței rutiere;
- menține stabilă dispersia coloidală de nanocompozit până la aplicare;
- îmbunătățesc caracteristicile reologice ale liantului utilizat;

- definitiveaza polimerizarea „in situ” a monomerilor si/sau oligomerilor in porii nanopulberilor;
- se asigura o fluidizare si o omogenizare eficienta a nanocompozitului asfaltic inainte de aplicare.

Nanocompozitul asfaltic, conform inventiei, elimina dezavantajele mentionate prin aceea ca este constituit din: (i) nanopulberi cu o distributie multimodala de tipul carbonat de calciu, dolomita, diatomita silicioasa, cenosfere anorganice si/sau oxid de zinc, sau amestec al acestora, care prezinta caracteristici antiaglomerante, asigura o compactizare ridicata si eficientă maximă la protectia fata de radiatia termica si UV (ii) bitum rutier cu penetratia de  $10...180 \text{ mm} \cdot 10^{-1}$ , (iii) monomeri, oligomeri, polimeri si/sau copolimeri precum cei de tip acrilat de etil/ acrilat de butil si/ sau octil / stiren, acrilati si/sau metacrilati ai unor compusi aminici sau hidroxilici, copolimeri SBS, si/sau tiocoli, care sa imbunatateasca caracteristicile de elasticitate – plasticitate - etanseizare ale nanocompozitului, (iv) aditivi organici precum substante tensioactive cu caracteristici dispersante cum ar fi lignina sulfonata, oligomeri tensioactivi si agenti auxiliari cum ar fi coloizii de protectie si/sau agenti de ingrosare care sa mentina stabila dispersia coloidala de nanocompozit pana la aplicare; amestecuri de emulgatori neionici si anionici precum esteri ai acizilor grasi cu sorbitol etoxilati, alcoolii etoxilati, alchilbenzenesulfonati; promotori de adezivitate cum ar fi produsii de condensare ai acizilor grasi sau naftenici cu poliamine alifatic si/sau hidroxi - poliamine alifatic; ceruri bisamidice cum ar fi produsii de condensare ai acizilor grasi cu acizi dicarboxilici si etilendiamina, care sa imbunatateasca caracteristicile reologice ale liantului, (v) peroxizi, precum peroxidul de benzoil, hidroperoxidul de pinan, hidroperoxidul de tetralil, hidroperoxidul de decalil, care sa definitiveze polimerizarea „in situ” a monomerilor si/sau oligomerilor in porii nanopulberilor, (vi) ) solventi, precum distilatul petrolier aromatic, naftenic si/sau semiparafinos C7...C11; ulei de terebentina hidrogenat sau nehidrogenat; si/ sau derivati hidrogenati ai naftalinei precum tetralina si decalina; sau amestec al acestora, care asigura fluiditatea si omogenizarea nanocompozitului asfaltic inainte de aplicare.

Raportul masic intre componentii: nanopulberi / bitum rutier/ compusi polimerici si/sau precursori ai acestora / aditivi organici / peroxizi / solvent este de: 25....85 / 5....35/ 0,1....20 / 0,1....10 / 0.001....0.5 / 5....45.

Procedeul de obtinere a nanocompozitului asfaltic, conform inventiei, consta in omogenizarea initiala a amestecului format din aditivii organici si 90.95 % din cantitatea totala de solventi, urmata de solubilizarea succesiva a compusilor polimerici si/sau aprecursorilor acestora, si a bitumului rutier; si ulterior dispersarea pulberilor, prin amestecarea mecanica, la temperaturi de 20-120 °C pe o durata de 0,3-18 h. Compusul peroxidic dizolvat in restul de solvent se omogenizeaza cu suspensia de nanocompozit inainte de aplicare.

Se dau trei exemple de realizare a procedeeului conform inventiei.

#### *Exemplul 1.*

Un balon, echipat cu un sistem de amestecare prin agitare mecanica, sistem de control si reglarea temperaturii si turatiei, este alimentat cu 75 g solvent hidrocarbonat aromatic (interval de fierbere 130-145 °C), 3 g esteri ai acizilor grasi cu sorbitol etoxilat (Sorbital T80 PH), 0,5 g promotor de adezivitate ABR 1, produs de ATICA CHEMICALS, 1,5 g ceara bisamidica; se regleaza temperatura la valoarea de 75 °C si se adauga 5 g copolimer radial SBS (Kraton), 10 g rasina stiren-acrilat obtinuta din dispersia apoasa Acronal NX 4627 X, 5 g stiren (Sigma-Aldrich), 1 g acrilat de 2-hidroxi-etil (Sigma-Aldrich), 100 g bitum rutier D 50-70; amestecul se mentine sub agitare timp de 10 ore, dupa care peste amestecul omogen format se adauga sub agitare intensa 485 g de pulbere omogenizata de amestec format din 45 parti carbonat de calciu, 40 parti dolomita si 15 parti cenosfere din aluminosilicat de tip HD – 3, fabricate in China. Dupa racirea suspensiei la temperatura ambienta si inainte te utilizare, se adauga 0,8 g peroxid de benzoil dizolvat in 10 g solvent aromatic sub agitare intensa timp de 30 min.

#### *Exemplul 2.*

Se aplica un strat de suspensie de nanocompozit pe o suprafata de asfalt la o grosime medie de 50 mm, si se lasa la uscat timp de 4 ore, temperatura la suprafata asfaltului fiind de 40 °C. Se determina rugozitatea pe suprafata acoperita cu nanocompozit comparativ cu cea pe suprafata neacoperita cu nanocompozit. Determinarea rugozitatii s-a facut conform standardului SR EN 13036/4-2004 (pendulul englezesc). Valorile rugozitatii au fost urmatoarele:

- rugozitatea de 55 pe suprafata neacoperita;
- rugozitatea de 70 pe suprafata acoperita.

Se masoara temperatura la suprafata nanocompozitului cu ajutorul unui termometru cu 2 spoturi in infrarosu si cea de la adancimea de 20 mm cu ajutorul unui termometru electronic cu tija; din figura 1 se observa ca diferenta dintre cele 2 temperaturi creste cu cresterea temperaturii la suprafata asfaltului, astfel evidentiandu-se protectia termica imbunatatita odata cu cresterea temperaturii la suprafata imbracamintii rutiere.

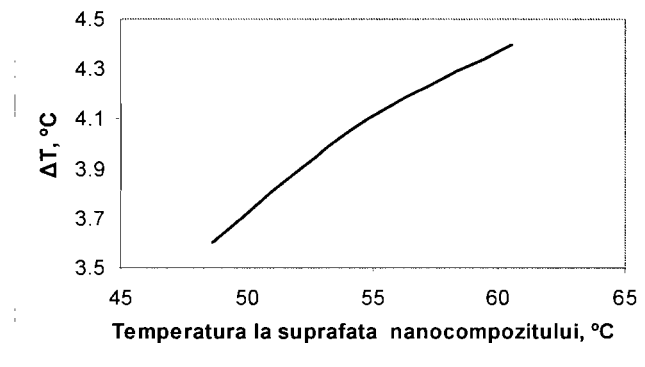


Figura 1. Influenta temperaturii de la suprafata asfaltului asupra diferentei intre temperatura la suprafata asfaltului pe care s-a depus nanocompozitul si cea de la adancimea de 20 mm

### Exemplul 3.

Se introduce o proba de nanocompozit într-o matriță; dupa uscarea probei la greutate constanta într-o etuva la 60 °C, se preseaza într-o presă hidraulică, la presiunea de 160 kgf/cm<sup>2</sup>, temperatura de 120 °C, timp de 5 min., si se preleveaza proba pentru analiza termo-mecanica. Curbele dinamico - mecanice de răspuns, respectiv modul de stocare (figura 2) și Tan Delta, adica raportul dintre valoarea modului de stocare si a modulului de pierderi (figura 3), pentru proba de nanocompozit comparativ cu cele pentru aceiasi proba de nanocompozit ce nu contine polimeri, au fost determinate cu aparatul DMA Q800 TA Instruments. Parametrii analizei DMA au fost:

- geometria probei analizate: 60x~10x~4mm;
- clema: dubla consola;
- amplitudinea oscilatiei: 15μm;
- esantionare: 0.5s/punct/

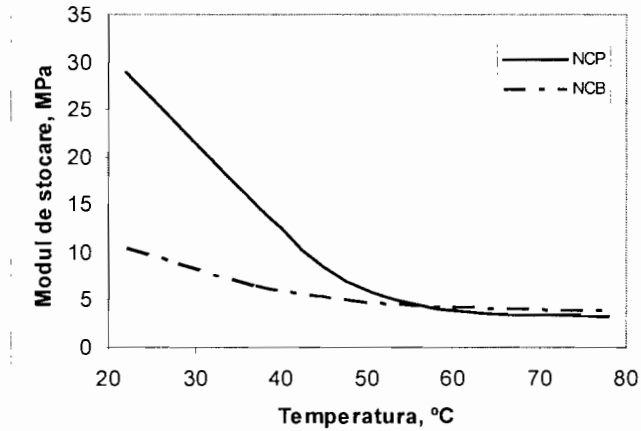


Figura 2. Influenta temperaturii asupra modulului de stocare  
 (NCB – nanocompozitul fara polimer; NCP – nanocompozitul cu polimer)

Scaderea modulului de stocare cu cresterea temperaturii se datoreaza scaderii elasticitatii nanocompozitului cu cresterea temperaturii. Scaderea elasticitatii este mai pronuntata pentru proba ce nu contine polimer.

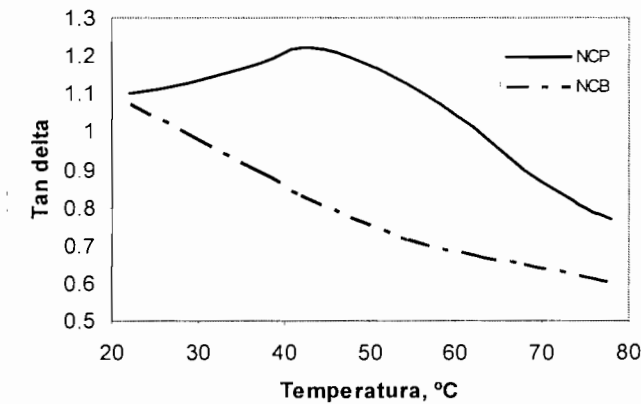


Figura 3. Influenta temperaturii asupra Tan Delta  
 (NCB – nanocompozitul fara polimer; NCP – nanocompozitul cu polimer)

Din figura 3 se observa ca Tan Delta, respectiv raportul dintre valoarea modulului de stocare si a modulului de pierderi, indica o comportare predominant elastica la temperaturi mai mici de 42 °C si o comportare predominant plastica la valori mai mari de aceasta. Nanocompozitul ce nu contine polimeri nu prezinta un maxim al tangentei de pierderi la temperaturi mai mari de 30°C si deci, nu prezinta comportare elastica.

## REVEDICARI

1. Nanocompozit asfaltic, caracterizat prin aceea ca este constituit din: (i) nanopulberi cu o distributie multimodala de tipul carbonat de calciu, dolomita, diatomita silicioasa, cenosfere anorganice si/sau oxid de zinc, sau amestec al acestora, (ii) bitum rutier cu penetratia de  $10...180 \text{ mm} \cdot 10^{-1}$ , (iii) monomeri, oligomeri, polimeri si/sau copolimeri precum cei de tip acrilat de etil/ acrilat de butil si/ sau octil / stiren, acrilati si/sau metacrilati ai unor compusi aminici sau hidroxilici, copolimeri SBS, si/sau tiocoli, (iv) aditivi organici precum: substante tensioactive cu caracteristici dispersante cum ar fi lignina sulfonata, oligomeri tensioactivi si agenti auxiliari cum ar fi coloizii de protectie si/sau agenti de ingrosare; amestecuri de emulgatori neionici si anionici precum esteri ai acizilor grasi cu sorbitol etoxilati, alcooli etoxilati, alchilbenzenesulfonati; promotori de adezivitate cum ar fi produsii de condensare ai acizilor grasi sau naftenici cu poliamine alifactice si/sau hidroxi-poliamine alifactice; ceruri bisamidice cum ar fi produsii de condensare ai acizilor grasi cu acizi dicarboxilici si etilendiamina, (v) peroxizi, precum peroxidul de benzoil, hidroperoxidul de pinan, hidroperoxidul de tetralil, hidroperoxidul de decalil, (vi) ) solventi, precum distilatul petrolier aromatic, naftenic si/sau semiparafinos C7...C11; ulei de terebentina hidrogenat sau nehidrogenat; si/ sau derivati hidrogenati ai naftalinei precum tetralina si decalina; sau amestec al acestora, la un raport masic intre componentii: nanopulberi / bitum rutier/ compusi polimerici si precursori ai acestora/ substante tensioactive / peroxizi / solvent de: 25...85 / 5...35/ 0,1...20 / 0,1...10 / 0.001...0.5 / 5...45.

2. Procedeu de obtinere a nanocompozitului asfaltic definit la revendicarea 1 caracterizat prin aceea ca se realizeaza prin amestecare mecanica, respectiv prin omogenizarea initiala a amestecului de solventi si aditivi organici, urmata de solubilizarea compusilor de tip monomer-oligomer-polimerici si a bitumului prin amestecarea mecanica, la temperaturi de 20...200 °C pe o durata de 0,3...10 h si apoi de suspendarea nanopulberilor, si de adaugarea inainte de utilizare, a solutiei de compusi peroxidici.