



Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

ISSN 0433-8461

(11)

213 939

int.Cl.³

3(51) C 08 L 95/00

AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 08 L/ 2485 333

(22) 07.03.83

(44) 26.09.84

(71) VEB "OTTO GROTEWOHL" BOEHLEN;DD;

(72) SPUR, EBERHARD,DR. DIPL.-CHEM.;HEERWIG, HEINZ;LUEDER, HEINZ,DR. DIPL.-CHEM.;
SCHILLING, CHRISTINE;DD;

(54) VERFAHREN ZUR BRECHZEITREGULIERUNG KATIONAKTIVER BITUMENEMULSIONEN

(57) Durch Zusatz von 0,001 bis 5 Ma.-% zur Wasserstoffbrückenbindung befähigte Stoffe wie organische Säuren, Ester, Alkohole, Äther, Phenole, Amide oder Nitroverbindungen sowie deren Gemische und Derivate, vorzugsweise im pH-Bereich von 7 bis 12, wird die Reaktion zwischen den Mineralstoffen und der Emulsion verzögert und deren Misch- und Brechzeit wird dadurch vergrößert. Diese Emulsionen können vorzugsweise als Bindemittel im Straßen- und Wegebau Anwendung finden.

Verfahren zur Brechzeitregulierung kationaktiver Bitumenemulsionen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Brechzeitregulierung kationaktiver Bitumenemulsionen, die vorrangig im Straßen- und Wegebau Anwendung finden.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Die Erhaltung und Erneuerung bituminöser, aber auch zementgebundener Fahrbahndecken erfolgt in zunehmendem Maße unter Verwendung von Bitumenemulsionen als Bindemittel. Zur Anwendung kommen hauptsächlich anion- und kationaktive Bitumenemulsionen, wobei letztere aufgrund ihres guten Benetzungs-, Haft- und Abbindevermögens in vielen Fällen bevorzugt eingesetzt werden.

Unentbehrlich sind kationaktive Emulsionen für die Oberflächenbehandlung mit Direktschlämmen geworden, Herstellungsverfahren und Rezepturen für kationaktive Bitumenemulsionen sind im allgemeinen bekannt.

Als Emulgator und Haftvermittler werden im wesentlichen Amine und Ammoniumsalze in saurem bis neutralem, seltener auch in alkalischem Medium verwendet.

Die Salzbildung zwischen Aminen und anorganischen oder organischen Säuren spielt eine dominierende Rolle.

Durch Anwendung verschiedener Emulgatoren und Emulgatormischungen sowie durch Zusatz anderer Stoffe können die Eigenschaften kationaktiver Emulsionen in unterschiedlichem Maße beeinflusst werden. So erfolgt beispielsweise eine Stabilisierung durch Verwendung nichtionogener Tenside oder Gemische organischer Aminbasen. Die kationaktiven Emulsionen können dadurch hinsichtlich ihrer Lager- und Transportbeständigkeit sowie ihrer mechanischen Belastbarkeit bei der Anwendung wesentlich verbessert werden.

Nicht oder nur in sehr geringem Umfang wirken sich diese Zusätze jedoch auf das Reaktionsverhalten gegenüber Gesteinsbaustoffen aus.

Die Brechzeiten kationaktiver Direktschlämmen werden im wesentlichen durch die verwendeten Amine und Ammoniumsalze sowie durch die Mineralstoffe bestimmt.

Zur Erreichung eines definierten Brechverhaltens ist es also erforderlich, bestimmte kationaktive Emulgatoren einzusetzen, die Emulsion auf ein geeignetes Gesteinsmaterial abzustimmen und die Schlämmerezeptur genau einzuhalten.

Charakteristisch für alle kationaktiven Emulsionen ist, daß sie bei Berührung mit Mineralstoffen brechen und die positiv geladenen Bitumenteilchen auf die Gesteinsoberfläche aufziehen, wobei man sich diesen Vorgang als Ladungsausgleich zwischen dem positiv geladenen Bitumen und dem sauren, d. h. negativ geladenen Gestein vorstellt.

In der praktischen Anwendung führt das oft zu Problemen, vor allem bei der Herstellung von Emulsions-Mineralstoff-Mischungen, also auch bei bituminösen Schlämmen.

Die Brechgeschwindigkeit ist meist so groß, daß das Mineralstoffgemisch vor der Zugabe der kationaktiven Emulsion mit einem brechungsverzögernden Stoff, z. B. einer Aminlösung, behandelt werden muß.

Die Menge des brechungsverzögernden Stoffes muß sehr genau auf das Mineralstoffgemisch abgestimmt und auch zudosiert werden. Schon geringe Veränderungen in der Zusammensetzung des Mineralstoffgemisches hinsichtlich Korngröße und Körnungsgeometrie sowie ein unterschiedlicher Feuchtigkeitsgehalt können leicht eine Unter- oder Überdosierung des Brechungsverzögerers verursachen. Unterdosierung hat ein zu frühes Brechen der Emulsion zur Folge, eine Überdosierung führt dazu, daß der Brechvorgang nicht oder nur in geringem Umfang stattfindet und der kationaktive Effekt der Emulsion, d. h. das sofortige Aufziehen des Bitumens auf das Gestein, verloren geht.

Die Verzögerung des Brechvorganges erfolgt also im wesentlichen dadurch, daß ein Teil der aktiven Zentren des Gesteinsmaterials durch einen kationaktiven Stoff gebunden wird und so für die unmittelbare Verbindung mit Bitumen nicht mehr zur Verfügung steht.

Eine Beeinflussung des emulgierten Bitumens erfolgt nicht. Diese Art der Brechzeitverzögerung führt also dazu, daß nur die freibleibenden Stellen des Gesteinsmaterials mit dem Bitumen unmittelbar in Verbindung kommen können. Im Extremfall bleibt ein Kontakt des Bitumens mit dem Mineralstoff sogar aus.

Die Verwendung brechungsverzögernder Stoffe in bekannter Weise ermöglicht mithin bei Einsatz definierter, aufeinander abgestimmter Ausgangsstoffe den Mischprozeß kationaktiver Bitu-

menemulsionen mit Gesteinsbaustoffen, setzt aber grundsätzlich die genaueste Einhaltung aller Parameter, auch unter unterschiedlichen Bedingungen, voraus. Durch diese in der praktischen Anwendung kaum realisierbaren Forderungen wird die Herstellung solcher Emulsions-Mineralstoff-Mischungen, insbesondere aber von bituminösen Direktschlämmen, sehr erschwert und bei schwankender Qualität der Ausgangsstoffe nicht durchführbar.

Ziel der Erfindung

Es ist Ziel der Erfindung, die Brechzeit kationaktiver Bitumenemulsionen zu regulieren und damit Voraussetzungen für die Mischbarkeit solcher Emulsionen mit unterschiedlichen Gesteinsbaustoffen zu schaffen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Es ist Aufgabe der Erfindung, das Brechverhalten kationaktiver Bitumenemulsionen und die Herstellung der Verbindung zwischen Mineralstoff und Bitumen zeitlich zu beeinflussen, eine maximale Umhüllung des Gesteins zu erreichen und eine schnelle Stabilisierung des Gemisches zu gewährleisten.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß der kationaktiven Bitumenemulsion außer dem kationaktiven Emulgator 0,001 bis 5 Ma.-% zur Wasserstoffbrückenbindung befähigte organische Substanzen wie Säuren, Ester, Alkohole, Äther, Phenole, Amide oder Nitroverbindungen, sowie deren Gemische oder Derivate im pH-Bereich > 6 zugesetzt werden.

Die Substanzen können dem Bitumen und/oder der wäßrigen Phase zugesetzt und einemulgiert werden.

Auch ein nachträglicher Zusatz zu den Emulsionen bzw. zu be-

reits mit organischen Substanzen versehenen Emulsionen und/oder bei der Herstellung des Emulsions-Mineralstoff-Gemisches ist möglich.

Weiterhin können auch geeignete kation- und anionaktive Bitumenemulsionen miteinander gemischt werden.

Durch die Untersuchung des Reaktionsverhaltens neutraler kationaktiver Bitumenemulsionen wurde überraschenderweise gefunden, daß der Wirkungsmechanismus zwischen Gestein und positiviertem Bitumen nicht einfach auf dem Ladungsausgleich zwischen negativ geladenem saueren Gestein und den positiv geladenem Bitumenteilchen beruht, sondern auf der Bildung von Wasserstoffbrücken. Auch für die Verbindung der Bitumenteilchen untereinander und damit für das Verkleben der bitumenumhüllten Mineralstoffe zu einem festen Verband ist die Wasserstoffbrückenbindung verantwortlich.

Die Reaktion der Mineralstoffe ist einmal abhängig von der Korngröße und der Körnungsgeometrie, d. h. Ecken und Kanten sind aktive Zentren und besonders reaktionsfähig, und zum anderen von den interatomaren Beziehungen der in den Mineralstoffen enthaltenen Bestandteile.

Dabei spielen die Atom- und Ionengrößen sowie deren Ladungen und Feldstärken eine besondere Rolle.

Von Bedeutung ist die von der Ladung und dem Radius abhängige Wirkung der Kationen auf die Sauerstoffanionen. Diese werden so stark deformiert, daß an der Gesteinsoberfläche besondere Bedingungen in Form unbeanspruchter Elektronenbahnen auftreten, die ihrerseits Einfluß auf die Reaktionsfähigkeit haben.

So kommt es schließlich dazu, daß die an der Oberfläche befindlichen Bausteine das Bestreben haben, ihre nach außen

greifenden Restvalenzkräfte durch Anlagerung anderer Teilchen zu betätigen. Die meisten Gesteinsbaustoffe binden aus diesem Grunde an ihrer Oberfläche aus Wasser mehr oder weniger viel Protonen. Auch zwischen dem positivierten Stickstoffatom des kationaktiven Emulgators und dem freien Elektronenpaar des Sauerstoffatoms an der Mineralstoffoberfläche kommt es zu einer elektrostatischen Anziehung. Diese ist Voraussetzung für das Zustandekommen der Reaktion und führt schließlich zur Bildung der Wasserstoffbrücken. Gleichgewichte, an denen Wasserstoffbrücken beteiligt sind, stellen sich sehr schnell, oft momentan ein.

Der Brech- und Abbindevorgang läuft dadurch oft mit so großer Geschwindigkeit ab, daß ein Mischen der Gesteinsbaustoffe mit kationaktiven Bitumenemulsionen nur durch die Verzögerung der Wasserstoffbrückenbildung ermöglicht wird.

Der Zusatz von Stoffen, die ihrerseits zur Wasserstoffbrückenbindung mit dem kationaktiven Emulgator befähigt sind, bewirkt unter bestimmten Bedingungen, insbesondere bei einem auf das System Gesteinsbaustoff-Bitumenemulsion eingestellten pH-Wert, durch intermolekulare Wasserstoffbrückenbindung an der Oberfläche der Bitumenteilchen eine verzögerte Reaktion gegenüber den Sauerstoffatomen an den Grenzflächen der Gesteinsbaustoffe. Die Dosierung dieser Zusatzstoffe muß sehr genau erfolgen, da eine Überdosierung auch zur intermolekularen Wasserstoffbrückenbindung zwischen an verschiedenen Bitumenteilchen angelagerten Molekülen und damit zum Brechen der Emulsion führen kann.

Ein gezielter Zusatz der erfindungsgemäß genannten Substanzen bewirkt außer der Brechzeitverzögerung auch ein verbessertes Verkleben der bitumenumhüllten Mineralstoffe untereinander und damit eine erhöhte Anfangsstabilität des gesamten Belages.

Gerade diese Anfangsfestigkeit, die besonders für die Herstellung bituminöser Direktschlämmen von großer Bedeutung ist, kann bei alleiniger Reaktion nur zwischen Bitumen und Gestein nicht erreicht werden.

Die erfindungsgemäße Brechzeitregulierung kationaktiver Bitumenemulsionen hat gegenüber dem Einsatz brechzeitverzögernder Stoffe außer der einfacheren Handhabung den Vorteil, daß die aktiven Stellen der Gesteinsbaustoffe für die Herstellung der Verbindung zwischen Bitumen und Gestein vollständig zur Verfügung stehen, also nicht schon vor der Anwendung der Emulsion durch kationaktive Substanzen gebunden werden. Außerdem wird auch im Beisein von Wasser die Verbindung von Bitumen zu Bitumen, also das Verkleben der bitumenumhüllten Mineralstoffe, wesentlich gefördert.

Von besonderem Nutzen ist die Verwendungsmöglichkeit auch minderwertiger und in der Kornabstufung unterschiedlicher Brechsande, auch ohne besondere Zusätze oder die teilweise Zumischung von Natursand für die Herstellung von Direktschlämmen.

Ausführungsbeispiele

Die Erfindung soll nachfolgend anhand von Beispielen näher erläutert werden.

Beispiel 1

Einer nach herkömmlicher Rezeptur herzustellenden kationaktiven Bitumenemulsion werden vor der Emulgierung über die bituminöse Phase 0,5 Ma.-% eines höhermolekularen Gemisches natürlicher Fettsäuren zugesetzt. Die Emulsion hat folgende Eigenschaften:

Bitumengehalt	60,0 Ma.-%
Viskosität	28,6 Auslaufsekunden
Stabilität	unstabil
Haftung	
Heißwasserlagerung	100 Oberflächen-%
Siebrückstand	20,1 %
pH-Wert	8,75

Diese Emulsion unterscheidet sich bezüglich der oben angeführten Eigenschaften nur geringfügig im pH-Wert von der fettsäurefreien Emulsion.

Demgegenüber wird die Mischzeit mit Quarzporphyr-Brechsand 0/2 von 20 auf ca. 90 Sekunden wesentlich erhöht. Bei der Herstellung von Direktschlämmen bedarf es keiner Maskierung des Brechsandes oder einer Zumischung von Natursand.

Beispiel 2

Ein mit 0,3 Ma.-% Rohmontanwachs versetztes Straßenbaubitumen B 200 wurde nach bekannter Technologie zu einer kationaktiven Bitumenemulsion mit folgenden Eigenschaften emulgiert:

Bitumengehalt	59,6 Ma.-%
Viskosität	46 Auslaufsekunden
Stabilität	unstabil
Haftung	
Heißwasserlagerung	100 Oberflächen-%
Siebrückstand	0,1 %
pH-Wert	9,10

Diese Emulsion ließ sich mit einem Pyroxenquarzporphyr-Brechsand 0/4 4 Minuten mischen gegenüber 25 Sekunden einer glei-

chen Emulsion ohne Zusatz von Rohmontanwachs. Schon wenige Minuten nach dem Mischprozeß wurde die Schlämme sehr fest. Diese lange Mischzeit gewährleistet eine sichere Schlammherstellung ohne Verwendung besonderer Zusatzstoffe und ermöglicht auch den Einsatz weniger geeigneter Brechsande.

Beispiel 3

80 Ma.-% kationaktive Bitumenemulsion mit einem pH-Wert von 9,6 werden mit 20 Ma.-% einer anionaktiven Bitumenemulsion mit einem pH-Wert von 13,0 und einem Anteil von 1,8 Ma.-% höhermolekularer Fettsäuren gemischt. Es wird eine Emulsion mit folgenden Eigenschaften erhalten:

Bitumengehalt	60,0 Ma.-%
Viskosität	22,4 Auslaufsekunden
Stabilität	unstabil
Haftung	
Heißwasserlagerung	100 Oberflächen-%
Siebrückstand	0,1 %
pH-Wert	11,9

Mit dieser Emulsion wurden die gleichen Wirkungen erreicht wie sie im Beispiel 1 und 2 dargestellt sind.

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Brechzeitregulierung kationaktiver Bitumenemulsionen, gekennzeichnet dadurch, daß im pH-Bereich > 6 , vorzugsweise 7 bis 12, 0,001 bis 5,0 Ma.-% zur Wasserstoffbrückenbindung befähigte Stoffe wie organische Säuren, Ester, Alkohole, Äther, Phenole, Amide oder Nitroverbindungen sowie deren Gemische oder Derivate angewendet werden.
2. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß ein auf den Mineralstoff und die Emulsion abgestimmter, konstanter pH-Wert eingestellt wird.
3. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß die Zusätze zum Bitumen und/oder zur wäßrigen Phase erfolgen und einemulgiert werden und/oder nachträglich der Emulsion und/oder dem Emulsions-Mineralstoff-Gemisch beigegeben werden.
4. Verfahren nach Punkt 1 und 2, gekennzeichnet dadurch, daß der Zusatz der zur Wasserstoffbrückenbindung befähigten Stoffe durch Einmischen einer anionaktiven Bitumenemulsion in die kationaktive erfolgt.