

(12) Ausschließungspatent

(11) DD 283 829 A5



Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz
der DDR vom 27.10.1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) C 08 J 3/00
C 08 L 95/00
C 10 C 3/02

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	DD C 08 J / 327 385 2	(22)	07.04.89	(44)	24.10.90
(31)	22E1-1768/88	(32)	08.04.88	(33)	HU

(71)	siehe (73)
(72)	Rácz, Béla; Karácsonyi, Béláné, Dipl.-Chem.; Gittinger, Pál, HU
(73)	KEMIKÁL Épitőanyagipari Vállalat, 1075 Budapest/Ungarn, Kazinczy u. 9, HU
(74)	Patentanwaltsbüro Berlin, Frankfurter Allee 286, Berlin, 1130, DD

(54) Verfahren zur Modifizierung von Bitumenemulsionen durch Elastomere

(55) Verfahren; Modifizierung; Bitumenemulsionen; Elastomere; Emulgator; Dispersion; Latex; Wärmebehandlung; Stabilität

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Modifizierung von Bitumenemulsionen durch Elastomere bei nur leicht erhöhten Temperaturen. Das Bitumen wird auf eine Temperatur zwischen 120 und 140°C erwärmt und mit einer wäßrigen Phase bei einer Temperatur zwischen 50 und 80°C vermischt. Die wäßrige Phase enthält einen Emulgator und eine Dispersion eines mit dem Emulgator verträglichen Latex. Das Vermischen erfolgt bei einer Temperatur unter 100°C. Die Wärmebehandlung wird mindestens 15 Minuten lang unter Rühren durchgeführt. Die erhaltene Elastomerbitumen-Emulsion zeigt eine gute Stabilität und eine einheitliche Korngrößenverteilung.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Modifizierung von Bitumenemulsionen durch Elastomere, vorzugsweise durch Dispersionspolymere auf Chlorbutadien- oder Styrolbutadienbasis, dadurch gekennzeichnet, daß man Bitumen mit einem Erweichungspunkt zwischen 38 und 60°C und einer Penetration zwischen 30 und 200 auf eine Temperatur zwischen 120 und 140°C erwärmt, daß man sodann das Bitumen mit einer wäßrigen Phase, die einen Emulgator und eine Dispersion eines mit dem Emulgator verträglichen Latex, vorzugsweise eines Chlorbutadien- oder Styrolbutadien-Polymers enthält und eine Temperatur von 50 bis 80°C aufweist, vermischt und das Gemisch unter Rühren bei einer Temperatur zwischen 80 und 100°C mindestens 15 Minuten lang wärmebehandelt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Wärmebehandlung unter intensivem Rühren, vorzugsweise in einer Kolloidmühle durchführt.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Latexdispersion mit einem Trockengehalt zwischen 45 und 58 Massenanteilen in % in einer Menge zwischen 10 und 30 Massenanteilen in % auf die Menge des Bitumens bezogen, verwendet.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man mit Mineralöl verdünntes Bitumen verwendet.
5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man das Bitumen in einer wäßrigen Emulsion, die 45 bis 58 Massenanteile in % von Trockenstoff enthält, behandelt.
6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man zur Modifizierung einer kationischen Bitumenemulsion ein wäßriges Medium mit einem pH-Wert von 3 bis 5, einen Emulgator, der aus Salz von Talgfettsäurediamin, verdünnt mit einer Mineralsäure besteht und eine Dispersion des kationischen 2-Chlorbutadien-(1,3)-Polymer verwendet.
7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man zur Modifizierung einer anionischen Bitumenemulsion ein basisches wäßriges Medium, einen Emulgator, enthaltend Alkali- oder Ammoniumsalz von Ölsäure oder Fichtennadelölsäure, und eine Dispersion von 2-Chlorbutadien-(1,3)-Polymer oder von anionischem Chloropren oder von Styrolbutadien verwendet.
8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man zur Modifizierung einer nicht ionischen Bitumenemulsion ein neutrales wäßriges Medium, einen Nonylphenolpolyglykoether-Emulgator und eine Dispersion von Chloropren-Metacrylsäure-Latex verwendet.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Modifizierung von Bitumenemulsionen durch Elastomere, vorzugsweise durch Dispersionspolymere auf Styrolbutadienbasis.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Die wichtigsten Eigenschaften von Bitumen und Bitumenprodukten, wie Festigkeit, Erweichungspunkt, Elastizität, Brechpunkt, Duktilität und Kaltfluß können durch Zumischung von Elastomeren vorteilhaft verändert werden. Die Elastomere gehören zu den kautschukartigen Kunststoffen und sind bis zum Zersetzungspunkt gummielastisch verformbar.

Durch Modifizierung von Bitumen mittels Elastomeren kann man die obigen bekannten Eigenschaften der Elastomere mit den bekannten Eigenschaften des Bitumens vereinigen. Hierbei wird der „hauptsächlich plastische“ Zustand des Bitumens in Richtung eines „überwiegend elastischen“ Zustandes verschoben. Demzufolge werden die Zerreißfestigkeit und die Viskosität erhöht, die durch Fließen hervorgerufene Formveränderung vermindert und der Bereich der Plastizität erweitert, was große Vorteile in der Anwendungstechnologie mit sich bringt.

Der Zusammenhang zwischen den elastischen Eigenschaften und dem Verhalten des Bitumen-Bindemittels und deren Bestimmung ist nicht bekannt, d. h., der Wirkungsmechanismus vom Einbau der Polymerzusatzstoffe ist nicht eindeutig geklärt. Die Verteilung des Polymers im Bitumen und dadurch die Konsistenzverschiebung wird nicht nur durch die Menge, die Art und die Struktur des Polymers, sondern auch durch die spezifischen Eigenschaften des Bitumens, wie Löslichkeit desselben in dem gewählten Elastomer, beeinflusst. Die Qualität und die spezifischen Eigenschaften des Bitumens bestimmen also die Auswahl der bevorzugten Komponenten und deren Verhältnis, sowie die Durchführung der „Umsetzung“ (Vermischen) der beiden Ausgangsstoffe. Die chemische Zusammensetzung des Bitumens hängt vom Ursprungsort des Rohöls ab, es gibt Unterschiede in der Aufarbeitungstechnologie, und demzufolge ist es nicht möglich, für die zu erwartenden Eigenschaften, wie Stabilität der Bitumen-Elastomer-Mischung, ein einheitliches Strukturmodell aufzustellen.

Die Verwendung von Styrol-Butadien-Styrol-Kautschuk (SBS-Kautschuk) zur Modifizierung von Bitumen ist bekannt. Neben einem geringen Kautschukbedarf kann man gute Kaltfließeigenschaften erreichen. Das durch SBS-Kautschuk modifizierte Bitumen enthält 5 bis 13 Massenteile Elastomer in %, dessen Verteilung im Bitumen bei einer Temperatur zwischen 160 und 180°C durch eine 8 bis 12 Stunden lange Behandlung erreicht wird. Wegen der langsamen Dispergierung wird das Elastomer für

einen relativ langen Zeitraum durch eine hohe Temperatur belastet, wodurch die Eigenschaften des Systems verschlechtert werden und eine partielle Zersetzung hervorgerufen wird, wobei die lange Zeitdauer auch einen großen Energiebedarf erfordert. Bei der Modifizierung des Bitumens muß Luft ferngehalten werden, und trotz der langen Zeitdauer der Behandlung ist das modifizierte Bitumen nur begrenzt stabil und neigt zur Zersetzung.

Die nachträgliche Herstellung von Emulsionen aus dem modifizierten Bitumen ist sehr kompliziert, da die hohe Viskosität den Einsatz spezieller Vorrichtungen notwendig macht, wobei trotz des hohen Aufwandes die Emulsionsbildung nicht vollständig ist. Nach der HU-PS 180004 verwendet man zur Herstellung von kationischen Emulsionen aus Bitumen und Kautschuk ein Bitumen mit einem Erweichungspunkt zwischen 42 und 73°C und einer Penetration zwischen 10 und 300. Nach dem beschriebenen Verfahren wird das Bitumen mit verzweigtem Polystyrol-Polybutadien-Blockpolymer (Molegewicht zwischen 75000 und 250000) und mit einem Anteil des benötigten Emulgators von 40 bis 70% bei einer Temperatur zwischen 145 und 190°C behandelt und danach mit dem übrigen Anteil des Emulgators, mit der Säure und Wasser bei der angegebenen Temperatur vermischt. Die Gegenwart des Emulgators beeinflusst die Konsistenz der Mischung, daher kann auf die Verwendung von Lösungsmitteln zur Verdünnung verzichtet und die verwendete hochviskose Mischung leicht emulgiert werden. Der Nachteil besteht darin, daß die Modifizierung nur bei Temperaturen zwischen 140 und 180°C durchführbar ist. Diese hohe Temperatur beeinträchtigt jedoch die Stabilität des Styrol-Butadien-Polymers. Ferner erfordert die Durchführung dieses Verfahrens spezielle Vorrichtungen.

Anionische oder kationische Bitumenemulsionen für den Straßenbau können zur Verbesserung der Haftung auf dem Gestein oder der sonstigen Unterlage kalt (bei Zimmertemperatur) modifiziert werden, indem man Bitumenemulsion bei Zimmertemperatur mit Latex vermischt. Hierbei ist natürlich zu beachten, daß der in der Dispersion vorhandene Latex mit der Bitumenemulsion verträglich sein muß, d. h. die Emulsionssysteme müssen bei einem gleichen pH-Wert identisch sein. Häufig führt die kalte Modifizierung jedoch nur zu einer Veränderung der Eigenschaften, die aufgrund der verwendeten Menge des Latex zu gering ist. Außerdem kann eine Zersetzung nicht ausgeschlossen werden, sofern man dieser Gefahr nicht mit einem erhöhten Emulgatorzusatz entgegenwirkt.

Das bei milden Temperaturen modifizierte Elastomerbitumen weist fast alle Nachteile von nicht vulkanisiertem Kautschuk auf. Seine Beständigkeit gegen Alterung und seine Wärmebeständigkeit sind unbefriedigend, die Plastizität verringert sich vorzeitig und der Elastomerbitumenüberzug verliert durch Witterungseinflüsse schnell seine Biegsamkeit, so daß er den Belastungen nicht mehr standhalten kann.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, die aufgeführten Mängel des Standes der Technik zu beseitigen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Modifizierung von Bitumenemulsionen durch Elastomere zu entwickeln, das bei nur leicht erhöhten Temperaturen durchführbar ist und bei dem eine optimale Dispersion der Elastomere im Bitumen gewährleistet ist. Hierbei soll nach der Zersetzung der Emulsion ein stabiles und modifiziertes Bitumenprodukt mit verbesserten Eigenschaften, jedoch mit einem geringeren Gehalt an Latex gewonnen werden.

Gegenstand der Erfindung ist somit ein Verfahren zur Modifizierung von Bitumenemulsionen durch Elastomere, vorzugsweise durch Dispersionspolymere auf Chlorbutadien- oder Styrolbutadienbasis, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man Bitumen mit einem Erweichungspunkt zwischen 38 und 60°C und einer Penetration zwischen 30 und 200 auf eine Temperatur zwischen 120 und 140°C erwärmt, daß man sodann das erwärmte Bitumen mit einer wäßrigen Phase, die eine Temperatur von 50 bis 80°C aufweist und einen Emulgator und eine Dispersion eines mit dem Emulgator verträglichen Latex, vorzugsweise eines Chlorbutadien- oder Styrolbutadien-Polymers vermischt und das Gemisch sodann unter Rühren bei einer Temperatur zwischen 80 und 100°C mindestens 15 Minuten lang wärmebehandelt.

Der Bitumengehalt der Emulsion wird vorzugsweise zwischen 40 und 60 und deren Latexgehalt zwischen 5 und 25 Massenanteile in % eingestellt. Der Trockengehalt des verwendeten Latex beträgt gewöhnlich 45 bis 58 Massenanteile in %. Das Rühren wird vorzugsweise in einer Kolloidmühle durchgeführt. Die zu behandelnde Mischung wird während der Wärmebehandlung durch die Kolloidmühle gegebenenfalls über eine Temperieranlage zirkuliert. Als Bitumen verwendet man destilliertes Bitumen, insbesondere der Qualität SZB 30, SZB 90, SZB 50 und B 200, welches gegebenenfalls mit 5 bis 10 verdünnt ist.

Hierzu seien folgende Werte genannt:

Qualität:	SZB 30	SZB 50	SZB 90	B 200
Penetration bei 25°C in 0,1 mm:	20-35	40-60	71-100	170-230
Fließpunkt (°C) mindestens:	60	52	46	38-44

Extraktöl ist ein Extrakt, das beim Raffinieren von Schmierölen mit Furfural gewonnen wird. Es enthält wenigstens 30% aromatische Fraktion mit einer Erstarrungstemperatur von maximal 30°C und einem Flammpunkt (Marcusson) bei maximal 150°C.

Es können anionische, kationische und nicht ionische Emulgatoren verwendet werden. Als anionische Emulgatoren seien Alkali- und Ammoniumsalze von Ölsäure oder Fichtennadelölsäure genannt, welche gegebenenfalls Kupfer-, Zink-, Cobalt- oder Cadmiumsalze enthalten können. Als kationische Emulgatoren seien mit Mineralsäuren Salze bildende Talgfettsäurediamine und als nicht ionische Emulgatoren z. B. Nonylphenolpolyglykolether (Ethylenoxydzahl 10) genannt. Das wäßrige Medium wird bei Verwendung von kationischen Emulgatoren auf einen pH-Wert von etwa 3, bei nicht ionischen Emulgatoren von etwa 7 und bei anionischen Emulgatoren von etwa 10 bis 12 eingestellt.

Als Latex wird eine wäßrige Kolloiddispersion mit einem Trockengehalt zwischen 47 und 58 Massenanteilen in % verwendet. Als Beispiel seien mit anionischen oder nicht ionischen Emulgatoren dispergiertes 2-Chlorbutadien-(1,3)-Polymer (Baypren Latex B), mit anionischen Emulgatoren oder Polyvinylalkohol enthaltenden Emulgatoren dispergiertes 2-Chlorbutadien-Metacrylsäure-Mischpolymer (Neopren-Latex 115; DuPont), weiterhin kationische Emulgatoren enthaltendes Chloroprenlatex (KA 2810; Bayer AG) oder ein anionisches Latex, enthaltend 25 Massenanteile in % von Styrol und 75 Massenanteile in % von Buadien (Buna S213) genannt.

Die Wärmebehandlung von Bitumenemulsion und Latex wird bei einer Temperatur von 70 bis 80°C 15 bis 30 Minuten lang durchgeführt, wobei in Abhängigkeit von der Stabilität des behandelten Systems gegebenenfalls auch eine längere Zeitdauer benötigt werden kann. Zu den kationischen Emulgatoren kann erforderlichenfalls etwas Calciumchlorid zugefügt werden.

Die Wärmebehandlung kann in einem Gefäß mit Schnellrührer oder in einem Gefäß mit Rührer und Pumpe durchgeführt werden. Die Mischung wird erfindungsgemäß so lange behandelt, bis eine entnommene Probe hauptsächlich Korngrößen zwischen 3 und 5 µm aufweist und das Bitumen-Elastomer-System mindestens zu 90 % ausgebildet ist.

Das erfindungsgemäße Verfahren stellt eine allgemein verwendbare Methode dar, die, in einem Emulsionssystem durchgeführt, zur Herstellung von Elastomerbitumen-Produkten mit hoher Ausbeute und kleinem Aufwand geeignet ist.

Es wurde erkannt, daß eine homogene disperse Struktur aus wäßriger Bitumenemulsion und einem entsprechenden Anteil von Elastomerdispersion mit Hilfe geeigneter Emulgatoren bei nur leicht erhöhten Temperaturen ohne größere Wärmebelastung hergestellt werden kann, deren Korngrößenverteilung überwiegend in einem engen Bereich liegt. Aufgrund des homogenen Einbaus und der vollkommenen Umsetzung kann die erforderliche Menge von Elastomeren, auf das Bitumen bezogen, ohne Verschlechterung der Qualität verringert werden.

Zusammengefaßt bringt die Erfindung folgende Vorteile mit sich:

- große Emulsions- und lange Lagerstabilität;
- günstige Bildung der Elastomerbitumen-Struktur, die energiesparend und umweltfreundlich ist,
- günstige kolloidchemische Eigenschaften, da sich Bitumenelastomer-Myzellen in der Größenordnung von 3 bis 5 µm bilden, ohne das Elastomer durch Wärmeeinwirkung zu beschädigen.

Nachfolgend soll die Erfindung anhand einiger Beispiele näher erläutert werden.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

Zur Modifizierung von Bitumen in einer anionischen Emulsion verwendet man die folgenden Komponenten:

Bitumen SZB 90	90 Gewichtsteile
2-Chlorbutadien-(1,3)-Polymer in wäßriger Kolloiddispersion (Baypren Latex B, Trockengehalt) (58 Massenanteile in %)	10 Gewichtsteile
Ölsäure	4 Gewichtsteile
Ammoniaklösung (25 Massenanteile in %)	4 Gewichtsteile
Wasser	32 Gewichtsteile

Das Bitumen wird in einem heizbaren Gefäß auf 130°C erwärmt und bis zum Vermischen mit der wäßrigen Phase auf dieser Temperatur gehalten.

In einem Rührgefäß werden 32 Gewichtsteile Wasser mit einer Temperatur von 70°C vorgelegt. Im Wasser wird die Ölsäure mit der Ammoniaklösung emulgiert, und der Emulsion werden 10 Gewichtsteile Latex zugefügt. Die so enthaltene wäßrige Phase, deren pH-Wert etwa 10 beträgt, wird auf einer Temperatur zwischen 70 und 75°C gehalten. Das Bitumen und die wäßrige Phase werden in einer Kolloidmühle mit einer Drehzahl von 3000 U/min und einer Korngröße von 0,3 mm zugeführt und über einem Rührgefäß bei einer Temperatur von 90°C zirkuliert. Nach einer bestimmten Zirkulierungszeit erhält man eine homogene Emulsion, die in der Bauindustrie als Isoliermaterial verwendet werden kann.

Beispiel 2

Zur Modifizierung von Bitumen in einer kationischen Emulsion verwendet man die folgenden Komponenten:

Bitumen B200	50 Gewichtsteile
2-Chlorbutadien-(1,3)-Polymer in kationischer wäßriger Dispersion (Baypren Latex KA 8210, Trockengehalt) (58 Massenanteile in %)	8 Gewichtsteile
Talgfettsäurediamin (Duomeen T, Akzo Chemie)	0,3 Gewichtsteile
Salzsäure (37 Massenanteile in %)	0,5 Gewichtsteile
Wasser	41,2 Gewichtsteile

Man geht analog dem Beispiel 1 vor, jedoch mit dem Unterschied, daß das Bitumen auf 120°C erwärmt und mit einer wäßrigen Phase mit einem pH-Wert von 3 und einer Temperatur von 60°C vermischt wird. In der wäßrigen Phase wird zunächst ein Salzsäuresalz des kationischen Emulgators gebildet, dann mit der Latexdispersion vermischt. Das Bitumen wird mit der wäßrigen Phase bei einer Temperatur von 80°C 20 Minuten lang gerührt. Diese Zeitdauer genügt zur Modifizierung. Das Rühren kann in einem heizbaren Gefäß mit einer Pumpe am Boden erfolgen, wobei die Mischung mit der Pumpe kontinuierlich zirkuliert wird. Die erhaltene kationische Bitumenemulsion kann beim Straßenbau verwendet werden, wobei sie sich durch verbesserte Haftung auszeichnet.

Beispiel 3

Zur Modifizierung von Bitumen in einer nichtionischen Emulsion verwendet man die folgenden Komponenten:

Bitumen SZB 50	50 Gewichtsteile
Chloropren-Metacrylsäure	
Copolymer in einer 47 Massenanteile in % erhaltenen Dispersion (Neopren-Latex 115, DuPont); (Carboxyl Mol/kg Latextrockenstoff 0,33)	12 Gewichtsteile
Nonylphenolpolyglykolether (Ethylenoxydzahl 10, Arkopal N-100, Hoechst AG)	1 Gewichtsteil
Wasser	37 Gewichtsteile

Das Bitumen wird auf eine Temperatur von 140°C erwärmt und bis zum Vermischen mit der wäßrigen Phase auf dieser Temperatur gehalten. Der Emulgator wird im Wasser bei einer Temperatur von 65°C und einem pH-Wert von 7 gelöst und mit der Latexdispersion vermischt.

Die so erhaltene wäßrige Phase wird auf der Temperatur von 65°C gehalten und mit dem Bitumen, das eine Temperatur von 140°C aufweist, in einer mit einer separaten Temperaturanlage ausgerüsteten Kolloidmühle vermischt und 60 Minuten lang bei einer Temperatur von 90°C zirkuliert. Die entnommene Probe zeigt unter dem Mikroskop eine einheitliche Korngrößenverteilung.

Die erhaltene nicht ionische Bitumenemulsion kann als Bindemittel in Baustoffmischungen mit hohem mineralischen Füllstoffgehalt, wie Kies oder Calciumkarbonat verwendet werden.

Beispiel 4

Zur Modifizierung der Eigenschaften von Bitumen in einer anionischen Styrol-Butadien-Latex enthaltenden Emulsion verwendet man die folgende Zusammensetzung:

Bitumen SZB 30	47 Gewichtsteile
Extraktöl	3 Gewichtsteile
Styrol-Butadien 25/75 anionischer Copolymerlatex (etwa 50 Massenanteile in % Buna Latex S 213)	10 Gewichtsteile
Fichtennadelölfettsäure	3 Gewichtsteile
KOH-Lösung (10 Massenanteile in %)	1 Gewichtsteil
Wasser	36 Gewichtsteile

Das Bitumen wird mit dem Extraktöl auf eine Temperatur von 130°C erwärmt und bis zum Vermischen mit der wäßrigen Phase auf dieser Temperatur gehalten. Die Fichtennadelölfettsäure wird mit der KOH-Lösung und dem Wasser bei einer Temperatur etwa 70°C emulgiert und mit dem Latex vermischt. Die erhaltene wäßrige Phase mit einem pH-Wert von etwa 12 wird mit der Bitumenphase in einer Kolloidmühle vermischt. Die Mischung wird in der Kolloidmühle etwa 15 Minuten lang zirkuliert bis eine entnommene Probe eine homogene Korngrößenverteilung aufweist.

Die erhaltene anionische Bitumenemulsion kann zur Grundierung von Bausisolierungen aus Bitumen verwendet werden.