



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103333136 A

(43) 申请公布日 2013. 10. 02

(21) 申请号 201310279775. 2

C08J 3/03 (2006. 01)

(22) 申请日 2013. 07. 05

C08L 95/00 (2006. 01)

(71) 申请人 河北工业大学

地址 300401 天津市北辰区西平道 5340 号
河北工业大学

(72) 发明人 孟清 王月欣 张倩 张广林
刘双旺 汤茜

(74) 专利代理机构 天津翰林知识产权代理事务
所 (普通合伙) 12210

代理人 赵凤英

(51) Int. Cl.

C07D 301/27 (2006. 01)

C07D 303/36 (2006. 01)

C07C 231/12 (2006. 01)

C07C 233/36 (2006. 01)

权利要求书1页 说明书4页

(54) 发明名称

一种多胺基酰胺阳离子沥青乳化剂的制备方法

(57) 摘要

本发明为一种多胺基酰胺阳离子沥青乳化剂的制备方法,该方法首先由多乙烯多胺和甲醛反应制得中间体,再与有机酸反应得到预产物,最后与季铵化试剂反应,得到多胺基酰胺阳离子沥青乳化剂。本发明通过季铵化,将预产物中的部分中性N原子转化为带正电的N离子,即形成季铵盐结构。季铵盐具有明显的表面活性剂特征,表现出良好的吸附性、乳化性和增稠性,这些都将有助于提高沥青乳液的稳定性;此外,季铵盐结构的存在,将明显的增强乳化剂的阳离子特征。本发明制备的乳化剂用量少,而且稳定性好。

1. 一种多胺基酰胺阳离子沥青乳化剂的制备方法,其特征为包括如下步骤:

将多乙烯多胺和甲醛按摩尔比多乙烯多胺:甲醛=1:0.5~4混合,30℃下反应1~2小时,再升温到110℃~120℃,反应2~3小时,降温到100℃~105℃,减压脱水得到中间体;再按摩尔比多乙烯多胺:有机酸=0.5~4:1的比例加入有机酸,在二甲苯为携水剂,其中每0.06mol有机酸加入10~15ml携水剂,氮气保护下,将体系升温到140~180℃,反应3~5小时后,降温到70~100℃;按摩尔比多乙烯多胺:季铵化试剂=2:1.0~2的比例加入季铵化试剂,60~85℃下,反应1~3小时,得到多胺基酰胺阳离子沥青乳化剂。

2. 如权利要求1所述的多胺基酰胺阳离子沥青乳化剂的制备方法,其特征为所述的多乙烯多胺为二乙烯三胺、三乙烯四胺或四乙烯五胺。

3. 如权利要求1所述的多胺基酰胺阳离子沥青乳化剂的制备方法,其特征为所述的甲醛为37%-40%甲醛水溶液或多聚甲醛。

4. 如权利要求1所述的多胺基酰胺阳离子沥青乳化剂的制备方法,其特征为所述的季铵化试剂为氯化苄或环氧氯丙烷。

5. 如权利要求1所述的多胺基酰胺阳离子沥青乳化剂的制备方法,其特征为所述的有机酸为硬脂酸或油酸。

6. 如权利要求1所述的多胺基酰胺阳离子沥青乳化剂的应用方法,包括以下步骤:

取上面得到的多胺基酰胺阳离子乳化剂水溶液,调节pH值为6~7,加热至60-65℃,通过均质机或胶体磨与加热至120~135℃的沥青进行混合,得到固含量为50~65%的乳化沥青;物料配比为:乳化剂水溶液为每80ml含有1.8~3克多胺基酰胺阳离子乳化剂;沥青的质量为乳化剂水溶液与沥青总质量的50~65%。

一种多胺基酰胺阳离子沥青乳化剂的制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于沥青乳化剂的合成,具体为一种阳离子慢裂快凝型沥青乳化剂的制备方法。

技术背景

[0002] 乳化沥青以其施工快捷、工艺简单、节约资源和污染小在公路建设中得到越来越广泛的应用,而乳化剂是影响乳化沥青质量的关键因素之一。

[0003] 沥青乳化剂按照离子电荷性质的不同分为阳离子和阴离子型,按破乳速度快慢又可分为快裂型、中裂型和慢裂型。慢裂快凝型阳离子乳化沥青以其乳化性能优异,存储稳定,对基质沥青性能影响小,拌合时间充分,摊铺后成型快,与集料粘附力强,成型混合料强度高而日益受到关注,在道路建设中,可用于稀浆封层、微表处、拌合式路面铺筑、粘层油等多方面。

[0004] 多胺基酰胺阳离子沥青乳化剂与其它类型乳化剂相比,具有生产工艺简单,价格低廉,是一种极具推广价值的慢裂快凝型沥青乳化剂。但目前文献报道的这类乳化剂分子中的 N 原子常为中性原子,需要酸化后才能显示出其阳离子的特征,因此使用时需要用酸调 pH 值到 1.0 ~ 5.5 (如:刘庆普等. 脂肪酰胺阳离子沥青乳化剂的应用研究,石油沥青, 2010, 24 (2):59-62;申凯华. 松香阳离子沥青乳化剂, ZL200610046865.7)。调酸操作不仅繁琐,而且腐蚀设备。此外,有些文献报道了此类乳化剂的合成,但能否达到慢裂快凝的效果及是否显示阳离子的特征尚未作进一步研究。如:安磊等. 混合多乙烯多胺型沥青乳化剂的合成及其性能测试,中国高新技术企业, 2011;11 (31):58-59。本课题组在以前的研究中合成了一种多胺类慢裂快凝沥青乳化剂(申请号:201210207852.9),尽管能够达到慢裂快凝的效果,但若在中性的条件下乳化沥青,用量较多,乳化剂用量必须是沥青量的 2% 以上,制备出的乳化沥青才能有良好的储存稳定性。

发明内容

[0005] 本发明的目的是提供一种多胺基酰胺阳离子沥青乳化剂的制备方法。该乳化剂首先由多乙烯多胺和甲醛反应制得中间体,再与有机酸反应得到预产物,最后与季铵化试剂反应,得到多胺基酰胺阳离子沥青乳化剂。本发明通过季铵化,将预产物中的部分中性 N 原子转化为带正电的 N 离子,即形成季铵盐结构。季铵盐具有明显的表面活性剂特征,表现出良好的吸附性、乳化性和增稠性,这些都将有助于提高沥青乳液的稳定性;此外,季铵盐结构的存在,将明显的增强乳化剂的阳离子特征。

[0006] 本发明技术方案是:

[0007] 一种多胺基酰胺阳离子沥青乳化剂的制备方法,包括如下步骤:

[0008] 将多乙烯多胺和甲醛按摩尔比多乙烯多胺:甲醛 = 1:0.5 ~ 4 混合,30℃ 下反应 1 ~ 2 小时,再升温到 110℃ ~ 120℃,反应 2 ~ 3 小时,降温到 100℃ ~ 105℃,减压脱水得到中间体;再按摩尔比多乙烯多胺:有机酸 = 0.5 ~ 4:1 的比例加入有机酸,在二甲苯为

携水剂,其中每 0.06mol 有机酸加入 10 ~ 15ml 携水剂,氮气保护下,将体系升温到 140 ~ 180℃,反应 3-5 小时后,降温到 70 ~ 100℃;按摩尔比多乙烯多胺 : 季铵化试剂 = 2:1.0 ~ 2 的比例加入季铵化试剂,60 ~ 85℃下,反应 1 ~ 3 小时,得到多胺基酰胺阳离子沥青乳化剂。

[0009] 所述的多乙烯多胺为二乙烯三胺、三乙烯四胺或四乙烯五胺。

[0010] 所述的甲醛为 37%-40% 甲醛水溶液或多聚甲醛。

[0011] 所述的季铵化试剂为氯化苄或环氧氯丙烷。

[0012] 所述的有机酸为硬脂酸或油酸。

[0013] 所述的多胺基酰胺阳离子沥青乳化剂的应用方法,包括以下步骤:

[0014] 取上面得到的多胺基酰胺阳离子乳化剂水溶液,调节 pH 值为 6 ~ 7,加热至 60-65℃,通过均质机或胶体磨与加热至 120 ~ 135℃的沥青进行混合,得到固含量为 50 ~ 65% 的乳化沥青;物料配比为:乳化剂水溶液为每 80ml 含有 1.8 ~ 3 克多胺基酰胺阳离子乳化剂;沥青的质量为乳化剂水溶液与沥青总质量的 50 ~ 65%。

[0015] 本发明的有益效果:

[0016] 本发明所述的多胺基酰胺阳离子沥青乳化剂的制备工艺简单,反应条件温和,副产物极少,主要是生成的水。从结构上看,由于该乳化剂分子中存在不同状态的 N 原子,尤其是以季铵盐形势存在的 N 正离子,因此,与其它多胺基酰胺类乳化剂相比,本发明制备的乳化剂在 pH 值 6 ~ 7 的条件下,用量仅为沥青质量的 1.67% 时,制备的乳化沥青就能够稳定存储 30 天以上,当用量增加到 2% 时,存放时间可达到 90 天无沉降(见附表 1)。与本课题组的先前专利(申请号:201210207852.9)相比,在 pH 值 6 ~ 7 的条件下乳化沥青,乳化剂用量至少 2%,得到的乳化沥青能稳定存储 5 天以上,显然,本发明制备的乳化剂用量少,而且稳定性好。此外,由该乳化剂制成的乳化沥青具有广泛的乳液-石料配伍性及良好的拌合性,使用过程中可调节拌合及初凝时间,达到快凝从而快开放交通的效果。

具体实施方式:

[0017] 下面结合乳化沥青实施例进一步说明本发明,而不是限制本发明的范围。

[0018] 本发明实施例中根据《公路沥青路面施工技术规范》(JTGF40-2004)标准进行检测。

[0019] 实施例中乳化沥青性能试验方法参照《公路工程沥青及沥青混合料试验规程》JTG E20-2011 进行。

[0020] 实施例 1

[0021] 将 0.06mol 的二乙烯三胺加入反应器中,滴加 37 ~ 40% 的甲醛溶液 5.6ml (0.08mol),30℃下反应 1.5 小时。升温到 110 ~ 120℃,反应 2 小时,降温到 105℃,减压(真空度在 0.08 ~ 0.95MPa)蒸馏 0.5 小时,得中间体。在中间体中加入 0.06mol 的硬脂酸,10ml 二甲苯,通氮气,升温到 160℃,反应 5 小时后,降温到 80℃,得预产物。在预产物中加入 0.03mol 的环氧氯丙烷,70℃下,反应 3 小时,得到多胺基酰胺阳离子沥青乳化剂。产率:大于 70%

[0022] 沥青乳化剂 2.0g,80ml 水,用盐酸调节 pH 值 6 ~ 7 (加酸前 pH 值为 8 ~ 9),加热至 60 ~ 65℃。

[0023] 沥青(中海 90#)120g,加热至 120 ~ 135℃,缓慢倒入在均质分散机中搅拌的乳化剂水溶液中,充分搅拌 1min,得到均匀、稳定的乳化沥青。

[0024] 乳化沥青的性能见附表 1。

[0025] 实施例 2

[0026] 除用三乙烯四胺代替二乙烯三胺外,其它同实施例 1。

[0027] 乳化沥青的性能见附表 1。

[0028] 实施例 3

[0029] 除用四乙烯五胺代替二乙烯三胺外,其它同实施例 1。

[0030] 乳化沥青的性能见附表 1。

[0031] 实施例 4

[0032] 除用油酸代替硬脂酸外,其它同实施例 3。

[0033] 乳化沥青的性能见附表 1。

[0034] 实施例 5

[0035] 除用苺氯代替环氧氯丙烷外,其它同实施例 3。

[0036] 乳化沥青的性能见附表 1。

[0037] 实施例 6

[0038] 除将 37 ~ 40% 的甲醛溶液用量改为 15ml 外,其它同实施例 3。

[0039] 乳化沥青的性能见附表 1。

[0040] 实施例 7

[0041] 除将环氧氯丙烷的用量改为 0.06mol 外,其它同实施例 3。

[0042] 乳化沥青的性能见附表 1。

[0043] 实施例 8

[0044] 除沥青乳化剂用量改为 2.4g 外,其它同实施例 3。

[0045] 乳化沥青的性能见附表 1。

[0046] 附表 1

[0047]

实施例	离子电荷实验	稳定性 (天)	破乳 速度	初凝时间 (分钟)	筛上剩余量 (%)	蒸发残留量 (%)
实施例 1	阳离子	>5	慢裂	30	0.05	60.4
实施例 2	阳离子	>5	慢裂	45	0.03	60.3
实施例 3	阳离子	>30	慢裂	90	0.02	60.5
实施例 4	阳离子	>20	慢裂	75	0.02	60.5
实施例 5	阳离子	>20	慢裂	90	0.03	60.1
实施例 6	阳离子	>20	慢裂	100	0.02	61.1
实施例 7	阳离子	>20	慢裂	110	0.04	60.2
实施例 8	阳离子	>90	慢裂	85	0.05	60.8

[0048] 由附表 1 可以看出,本发明制备的沥青乳化剂具有阳离子的特征,在 pH 值为 6 ~ 7 的条件下,制备的乳化沥青具有优异的存储性,当乳化剂用量为沥青量的 2% 时,能稳定存储 90 天。破乳速度试验结果表明,本发明制备的乳化剂为慢裂快凝型沥青乳化剂;筛上剩余量及蒸发残留量测试结果均达到《公路沥青路面施工技术规范》要求。