

Warszawa, 22 września 1934 r.

URZĄD PATENTOWY

B01f 3/08



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 20319.

Kl. 23 c, 2.

Colas - Flintkote Limited
(Montreal, Kanada).

Sposób wytwarzania bardzo lepkich wodnych dyspersyj.

Zgłoszono 24 maja 1932 r.

Udzielono 10 lipca 1934 r.

Pierwszeństwo: 18 czerwca 1931 r. dla zastrz. 1, 2, 4—7 i 9; 4 marca 1932 r.
dla zastrz. 3 i 8 (Wielka Brytania).

Wynalazek niniejszy dotyczy wytwarzania wodnych dyspersyj materiałów bitumicznych, zwłaszcza bitumów pochodzących z destylacji ropy, przyczem lepkość wytwarzanych dyspersyj jest większa aniżeli lepkość dyspersyj, otrzymywanych z tych samych materiałów bitumicznych innymi znanymi sposobami.

Do pewnych celów, np. do budowy nawierzchni drogowych, często jest bardzo pożądane posługiwanie się dyspersjami materiałów bitumicznych o dużej lepkości. Zwykle sposoby otrzymywania takich dyspersyj polegają na zwiększaniu ilości procentowej fazy rozproszonej, co znacznie

zwiększa koszt produktu ostatecznego, albo też na dodawaniu do dyspersji jakiegoś środka zagęszczającego, którego obecność może być bardzo niepożądana. Jeśli udało by się materiał bitumiczny tak potraktować, żeby przy danej ilości procentowej fazy rozproszonej spowodować wzrost lepkości dyspersji, to możnaby uniknąć wyżej wspomnianych niedogodności.

Wiadomo, że dyspersje wodne niektórych materiałów bitumicznych, np. asfaltów, wykazują szczególnie wysoką lepkość, przyczem stwierdzono, że przypisać ją należy obecności w fazie rozproszonej pewnych składników, pochłaniających wodę z

fazy rozpraszającej. Stwierdzono, że to pochłanianie wody spowodowane jest różnicą między ciśnieniem osmotycznym roztworu, wytworzonego przez rozpuszczenie się wspomnianych składników w wodzie, okludowanej w rozproszonym materiale bitumicznym, a ciśnieniem osmotycznym rozpraszającej fazy wodnej. W stanie równowagi oba te ciśnienia osmotyczne są równe.

Jak wiadomo, lepkość wodnej dyspersji w danych warunkach zależy od stężenia fazy rozproszonej w układzie. Jeśli zatem faza rozproszona będzie okludowała wodę, stanowiącą zwykle część fazy rozpraszającej, to stężenie fazy rozproszonej zwiększy się, a lepkość tem samem wzrośnie.

Zgodnie z wynalazkiem sposób obróbki materiałów, w celu otrzymania z nich wodnych dyspersyj o stosunkowo wysokich lepkościach, polega na tem, że do wymienionych materiałów przed ich rozpraszaniem włącza się niewielkie ilości miało rozdrobionych substancyj, powodujących przechodzenie wody z fazy rozpraszającej do fazy rozproszonej. Stosuje się takie substancje, które z wodą, okludowaną przez cząstki materiału rozproszonego, dają roztwory, wykazujące ciśnienia osmotyczne wyższe od ciśnień osmotycznych fazy wodnej.

Substancjami odpowiedniami do tego celu są przeważnie substancje rozpuszczalne w wodzie, a więc elektrolity, jak kwasy, zasady i sole, np. chlorki, siarczany, azotany, octany metali alkalicznych, dalej związki organiczne, jak węglowodany, np. cukier trzcinowy, lub alkohole, jak gliceryna lub glikol, fenole, jak krezol, i t. d. Inną odpowiednią klasą substancyj, które można w powyższym celu stosować, są kołoidy lyofilowe, które pomimo, że nie rozpuszczają się w wodzie, mogą jednak spowodować adsorbcję wody do wnętrza fazy rozproszonej dzięki temu, że w wodzie pęcznieją. W ostatnim przypadku osiągnięta równowaga osmotyczna nie jest tego same-

go typu, co równowaga, ustalająca się w przypadku stosowania rozpuszczalnych w wodzie substancyj, jak elektrolitów albo węglowodanów, jest jednakże do tej równowagi zbliżona.

Dalszemi substancjami, nadającymi się do użycia przy wykonaniu sposobu według wynalazku, są związki rozpuszczalne albo łatwo rozpraszalne w materiale bitumicznym, wytwarzające w zetknięciu z wodą substancje rozpuszczalne w wodzie, np. trójchloroetylen, który stykając się z wodą, odszczepia chlorowodór. Okazało się, że jeśli 1% trójchloroetyleny domieszać do materiałów bitumicznych, to lepkość wodnych dyspersyj, otrzymanych z tych materiałów, znacznie wzrasta.

Reasumując, do celów wynalazku można stosować wszelkie substancje, które w roztworze wodnym powodują znaczny wzrost ciśnienia osmotycznego.

Substancje te można włączać do materiału, przeznaczonego do obróbki, w stanie stałym albo w postaci roztworu. W przypadku włączania substancyj w postaci roztworu, można mieszaninę przed rozproszeniem poddać obróbce takiej, jak suszenie lub destylacja, aż do osiągnięcia żądanej konsystencji albo też do całkowitego usunięcia rozpuszczalnika. Można również mieszaninę rozpraszać bez suszenia lub destylacji.

Dyspersje wodne o wysokich lepkościach z materiałów, potraktowanych zgodnie z wynalazkiem, wytwarza się jakąkolwiek metodą, stosowaną zwykle do wytwarzania tego rodzaju dyspersyj, przy użyciu jakiegokolwiek ze znanych środków emulgujących lub rozpraszających oraz stabilizatorów.

Ustalono również, że naogół dodawana substancja, rozpuszczalna w wodzie, aby była skuteczną, musi być rozdzielona w materiale rozpraszanym do wielkości cząstek bardzo małej w porównaniu z wielkością cząstek materiału rozproszonego w osta-

tecznej dyspersji wodnej. Jeśli cząstki substancji rozpuszczalnej w wodzie zbliżają się swą wielkością do cząstek rozproszonego materiału, wówczas, po pochłonięciu wody, średnica kuleczek materiału rozproszonego staje się naogół zbyt wielka, wskutek czego cząstki rozproszone nie pozostają stale w stanie rozproszenia i stracają się. Powoduje to w dalszym ciągu przedostanie się substancji rozpuszczalnej w wodzie do wodnej fazy rozpraszającej, gdzie wywiera ona efekt wprost przeciwny pożądanemu.

W pewnych przypadkach włączenie substancji rozpuszczalnej w wodzie do materiału rozpraszanego, w stanie dostatecznego rozdrobnienia, osiąga się przez proste zmieszanie, przyczem o ile materiał ten jest normalnie stały, to zaleca się przeprowadzić go w stan płynny lub półpłynny, np. zapomocą ogrzewania. Jeśli przez proste zmieszanie nie udaje się osiągnąć dostatecznego rozdzielania substancji dodawanej w materiale rozpraszonym, wówczas stosuje się metody specjalne. Chcąc np. otrzymać asfalt, dający dyspersje o dużej lepkości, można do surowej ropy albo też do oleju, z którego asfalt ma być otrzymany jako pozostałość podestylacyjna, dodać odpowiednią ilość chlorku sodowego albo innego elektrolitu.

W razie potrzeby można dodać rozpuszczalną w wodzie substancję do części całkowitej ilości materiału, przeznaczonego do rozproszenia, a część tę następnie zmieszać z resztą. Tak np., w przypadku przygotowywania do dyspersji bitumu o twardości (penetracji) 300, który otrzymuje się przez zmieszanie twardszego bitumu z olejem, można olej albo jego część potraktować substancją rozpuszczalną w wodzie, a następnie zmieszać go z twardym bitumem.

Aby osiągnąć dostateczne rozdzielanie dodawanej substancji, rozpuszczalnej w wodzie, w materiale, który ma się rozpraszować, często dobrze jest włączyć ją do tego

materiału w postaci dyspersji. Będzie to więc dyspersja typu „wody w oleju”; wytwarza się ją przy pomocy odpowiednich ciał, sprzyjających wytwarzaniu takiej dyspersji. Innymi słowy, materiał, ostatecznie rozpraszany w wodzie, zawiera w stanie rozproszonym rozpuszczalną w wodzie substancję. Ciałami, sprzyjającymi wytwarzaniu dyspersji typu „wody w oleju” są nierozpuszczalne w wodzie mydła, jak olejany glinu; magnezu lub wapnia, oraz także żywiczany, sulfonjany i substancje podobne, rozpuszczalne lub rozpraszalne w obrabianym materiale.

W praktycznem wykonaniu tej postaci wynalazku substancję rozpuszczalną w wodzie oraz ciało, sprzyjające wytwarzaniu dyspersji typu „wody w oleju”, można dodawać osobno do materiału przeznaczonego do rozpraszania, albo też można najpierw przygotować mieszaninę substancji, rozpuszczalnej w wodzie, z wymienionem ciałem, a następnie mieszaninę tę dodawać do obrabianego materiału. Materiał w razie potrzeby można następnie przed rozpraszaniem poddać dalszej obróbce, jak suszeniu lub destylacji.

Jak stwierdzono powyżej, substancja, rozpuszczalna w wodzie, może wywierać swój wpływ, polegający na zwiększaniu lepkości, tylko dopóty, dopóki jest włączona do cząstek rozproszonego materiału, z chwilą zaś, gdy przedostanie się do fazy rozpraszającej, wywiera skutek wprost przeciwny.

Ważnem zatem jest, by podczas wykonywania wynalazku w praktyce dyspersja substancji, rozpuszczalnej w wodzie, w cząstkach materiału rozproszonego była możliwie trwała.

Dyspersje wytwarzane innymi sposobami wykazują naogół tendencje do retrogresji, to znaczy lepkość ich, która początkowo po wytworzeniu wzrasta, po osiągnięciu pewnego maximum zaczyna się zmniejszać. Przy racjonalnem przeprowadzeniu

procesu według wynalazku zjawisko to nie występuje i lepkość wytworzonych dyspersji przez dłuższy czas pozostaje stała. Stwierdzono, że o ile nawet występuje pewna retrogresja, to jest ona mniejsza od występującej normalnie w dyspersjach lepkich, wytworzonych innemi sposobami. Sposobem według wynalazku można zatem nietylko wytworzyć dyspersje, które, jak w przypadku dyspersji materiałów bitumicznych, wykazują lepkość nawet 5 do 6-krotnie większą niż dyspersje tych samych materiałów, wytworzone innemi sposobami, lecz także otrzymać dyspersje trwałe przez dłuższy czas i nie wykazujące tendencji do retrogresji.

Okazało się, że wymienione wyżej ciała, sprzyjające wytwarzaniu dyspersji typu „wody w oleju” i dodawane do materiału rozpraszanego wraz z substancją rozpuszczalną w wodzie, wpływają również na trwałość lepkości w dyspersji ostatecznej. W specjalnych przypadkach może być pożądané dodawanie substancji specjalnie działającej, jako utrwalacz lepkości. Dodatek ten najlepiej wprowadzać do materiału, przeznaczonego do rozproszenia, wraz z substancją rozpuszczalną w wodzie. Takimi utrwalaczami mogą być sulfoniany alkaliczne, guma Dammar oraz inne podobnie działające substancje.

Przykład I. Do surowego oleju asfaltowego wprowadza się 0,57%-owy wodny roztwór chlorku sodu w ilości 1,75% (w stosunku wagowym) i mieszaninę przeprowadza przez szybko obracający się dezintegrator, znany pod nazwą młyna koloidowego, lub inny aparat, umożliwiający dokładne rozdrobnienie. Olej tak obrobiony poddaje się następnie normalnej destylacji dopóty, aż smoła pozostałościowa wykaże stopień twardości (penetrację) = 200. Tak przygotowaną smolę rozprasza się następnie w 1,5%-wym roztworze olejanu potasowego przy pomocy tak zwanego młyna Hurella. Otrzymuje się dyspersję, zawiera-

jącą 58% bitumu i wykazującą lepkość 0,37 jednostek bezwzględnych lepkości (poisów).

Dla porównania wytworzono w podobnych warunkach dyspersję ze smoły, otrzymanej w analogiczny sposób, jednakże bez dodatku chlorku sodowego. Wytworzona dyspersja wykazywała lepkość 0,25 poisów.

Przykład II. Do smoły pozostałościowej (z ropy wenezuelskiej), którą destylowano aż do twardości (penetracji) = 300, dodano 0,57%-ego wodnego roztworu chlorku sodu w ilości 3,4% (w stosunku wagowym) i po ogrzaniu do temperatury $90^{\circ} - 120^{\circ}\text{C}$ przeprowadzono mieszaninę w stan jednorodny. Dyspersja otrzymana z tak obrobionej smoły, sposobem podanym w przykładzie I, wykazywała zawartość bitumu 58% oraz lepkość 0,44 poisów.

Dyspersja, otrzymana w celach porównawczych w podobnych warunkach ze smoły tak samo przerabianej, jednakże bez dodatku chlorku sodu, wykazywała lepkość 0,12 poisów.

Przykład III. W warunkach podobnych jak wyżej, do materiału, przeznaczonego do rozproszenia, starannie mieszając, wprowadzono 20%-wy roztwór azotanu sodowego w ilości 0,2%, poczem materiał rozproszono w równej ilości roztworu wodnego, zawierającego 1% olejanu potasu i 0,05% wodorotlenku potasowego.

Przykład IV. W warunkach podobnych jak wyżej, do materiału, przeznaczonego do rozproszenia, starannie mieszając, wprowadzono 0,1% handlowego kwasu solnego, poczem materiał rozproszono w przybliżeniu w równej ilości wodnego roztworu, zawierającego 1% olejanu potasowego i nadmiar alkaliów, dostateczny do zobojętnienia kwasu solnego i utrzymania słabej alkaliczności w dyspersji ostatecznej.

Przykład V. Asfalt, otrzymany z ropy wenezuelskiej, traktuje się uprzednio przygotowaną jednorodną mieszaniną zawierającą 0,2% olejanu albo stearynianu

glinowego, 0,05% chlorku potasowego, 0,1 ÷ 0,5% nafty albo innego oleju mineralnego i 0,4% wody (ilości procentowe w odniesieniu do ciężaru asfaltu). Całość rozprasza się w równej ilości roztworu wodnego, zawierającego 1% olejanu potasowego i 0,05% wodorotlenku potasowego.

Przykład VI. Ten sam materiał, co w przykładzie V, traktuje się 0,6% wagowymi jednorodnej mieszaniny, zawierającej 50% sulfonianu magnezowego, otrzymanego z rozpuszczalnych w oleju kwasów sulfonowych, powstających przy sulfonowaniu oleju smarowego lub przy reakcjach podobnych, 25% oleju wrzecionowego, 10% chlorku sodowego i 15% wody, a następnie rozprasza się jak w przykładzie V.

Przykład VII. Asfalt, typu podanego w przykładzie II, przeprowadza się w stan ciekły zapomocą ogrzewania do temperatury 90° ÷ 120°C i miesza go dokładnie z 0,3 ÷ 0,5% wagowymi gliceryny, poczem mieszaninę rozprasza się, jak w przykładzie V.

Przykład VIII. Część stosowanej w przykładzie VII gliceryny zastępuje się solą alkaliów, stosując np. 0,2% gliceryny i 0,02% chlorku sodowego (w stosunku do wagi obrabianego materiału). Wymienione składniki miesza się ze sobą starannie przed ich włączeniem do materiału rozpraszanego.

Przykład IX. Stosowaną w przykładzie VII lub VIII glicerynę, z dodatkiem lub bez dodatku soli, miesza się z pewną ilością sulfonianu sodowego, rozpuszczalnego w oleju i użytego w ilości 0,01% w stosunku do wagi rozpraszanego materiału.

Przykład X. Równe ilości 20%-wego wodnego roztworu octanu sodowego oraz 4%-wego roztworu gumy Dammar w oleju mineralnym emulguje się ze sobą, poczem energicznie mieszając dodaje się 1% tej emulsji do asfaltu, otrzymanego przez destylację olejów oraz ogrzanego do 90° ÷

120°C. Asfalt tak przygotowany rozprasza się, jak w przykładzie V.

Przykład XI. 20%-wy roztwór żelatyny w wodzie wprowadza się w ilości 1% do stopionego materiału bitumicznego, a następnie materiał rozprasza się w znany sposób.

W powyższych przykładach omówiono specjalnie obróbkę i rozpraszanie pozostałości po destylacji ropy, wynalazek jednakże nie ogranicza się tylko do tych materiałów, jak to zaznaczono na początku opisu.

Wynalazek umożliwia również regulowanie lepkości wodnych dyspersyj materiałów rozpraszanych bez względu na to, czy ich dyspersje wodne posiadają z natury wysoką lepkość, czy też dyspersje te otrzymano z materiałów obrobionych zgodnie z wynalazkiem. Regulowanie to polega na zmienianiu różnicy ciśnień osmotycznych, panujących w cząstkach rozproszonego materiału oraz w wodnej fazie rozpraszającej. Tak więc np., jeśli wodna dyspersja wykazuje wysoką lepkość, a pożądane jest obniżenie tej lepkości, to do wodnej fazy rozpraszającej dodaje się pewną ilość substancji rozpuszczalnej w wodzie. Równowaga ciśnień osmotycznych zostanie wówczas zakłócona, i woda będzie się wydzielala z cząstek materiału rozproszonego do fazy rozpraszającej dopóty, aż równowaga zostanie przywrócona. W ten sposób lepkość dyspersji wodnej zostaje zmniejszona.

Takie regulowanie lepkości dyspersji ma duże znaczenie w praktyce, gdyż zapomocą dotychczasowych sposobów trudno było osiągnąć dokładnie żądany stopień lepkości dyspersji ostatecznej. Może się na przykład zdarzyć, że 2 kolejne porcje asfaltu tego samego pochodzenia po rozproszeniu dadzą dyspersje o różnej lepkości, a to dzięki różnym zawartościom procentowym składników, wpływających na ciśnienie osmotyczne. Również dyspersje, otrzy-

mane z materiałów obrobionych zgodnie z wynalazkiem, mogą niekiedy wykazywać nadmierną niepożądaną lepkość. We wszystkich tych przypadkach możliwym się staje sprowadzenie lepkości do żądanego stopnia zapomocą dodawania do dyspersyj określonych ilości substancji rozpuszczalnych w wodzie.

Substancjami odpowiedniami do obniżania lepkości są np. elektrolity, niepowodujące flokulacji, jak wodorotlenki alkaliczne. Można również do tego celu stosować związki organiczne.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania bardzo lepkich wodnych dyspersyj materiałów bitumicznych, znamienny tem, że do materiału, przed jego rozproszeniem w wodzie, włącza się niewielkie ilości miało rozdrobionych substancji, powodujących przechodzenie wody z fazy rozpraszającej do fazy rozproszonej, poczem tak obrobiony materiał rozprasza się znanymi sposobami w wodzie.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że do materiału przed jego rozproszeniem włącza się substancję, rozpuszczalną w wodzie, nieorganiczną lub organiczną, zdolną do wytworzenia wewnątrz rozproszonych cząstek roztworu, wykazującego ciśnienie osmotyczne wyższe od ciśnienia osmotycznego fazy rozpraszającej.

3. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że do materiału przed jego rozproszeniem włącza się koloid lyofilowy, zdolny do pęcznienia w wodzie.

4. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że do materiału przed jego rozproszeniem włącza się substancję, która w ze-

tknięciu z wodą daje substancję rozpuszczalną w wodzie.

5. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że materiał przed jego rozproszeniem miesza się z wodnym roztworem substancji rozpuszczalnej w wodzie, poczem z mieszaniny w razie potrzeby usuwa się wodę drogą suszenia lub destylacji.

6. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że substancję rozpuszczalną w wodzie, w razie potrzeby w postaci roztworu wodnego, włącza się do surowca, z którego następnie, np. drogą destylacji, przygotowuje się materiał, zdolny do rozproszenia w wodzie.

7. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że dodawaną substancję rozpuszczalną w wodzie rozprasza się w materiale, przed jego rozproszeniem, wytwarzając dyspersję typu „wody w oleju”, przy pomocy ciał takich, jak mydła nierozpuszczalne w wodzie, olejany, żywiczany lub sulfonjany glinu, magnezu lub wapnia.

8. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że oprócz substancji, powodującej przechodzenie wody z fazy rozpraszającej do fazy rozproszonej, włącza się do materiału przed jego rozproszeniem substancję, działającą specjalnie, jako utrwalacz lepkości, np. sulfonjany alkaliczne lub gumę Dammar.

9. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że w przypadku, gdy lepkość wytworzonej dyspersji ostatecznej jest za duża, obniża się ją, dodając do fazy rozpraszającej rozpuszczalnych w wodzie substancji, powodujących przechodzenie wody z fazy rozproszonej do fazy rozpraszającej.

Colas-Flintkote Limited.

Zastępca: M. Skrzypkowski,
rzecznik patentowy.



Druk L. Bogusławskiego i Ski, Warszawa.

