



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 18 Absatz 2 Patentgesetz

(19) DD (11) 276 002 A3

 4(51) C 08 L 95/00
 C 08 J 3/02
 E 04 D 7/00

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

(21)	WP C 08 L / 313 800 1	(22)	18.03.88	(45)	14.02.90
(71)	VEB Hydrierwerk Zeitz, Zeitz 2, 4900, DD				
(72)	Huth, Brigitte, Dipl.-Ing.; Kreis, Johannes, Dr. Dipl.-Chem.; Lier, Wernor, Dr. Dipl.-Chem.; Rentzsch, Helmut; Salewski, Günter, Dipl.-Chem.; Zühlsdorf, Armin, DD				
(54)	Selbstvernetzende Emulsionsmischung und Verfahren zu ihrer Herstellung				

(55) Bitumenemulsion, Kautschuklatexes, mineralische Feststoffe, Vulkanisierzusätze

(57) Die Erfindung betrifft eine selbstvernetzende Emulsionsmischung und ein Verfahren zu ihrer Herstellung aus Bitumen mit Feststoffemulgator, Kautschuk, mineralischen Füllstoffen und Vulkanisationszusätzen für die Herstellung hochdehnbarer elastischer Schutzschichten mit hoher Temperatur- und Alterungsbeständigkeit. Die Mischung dient zur Ausführung von nahtlosen Dach- und Dichtungsbelägen. Ziel der Erfindung ist ein möglichst geringer Anteil an Kautschuklatex und eine hohe Reproduzierbarkeit der Eigenschaften. Erfindungsgemäß wird die Aufgabe durch eine Mischung aus einer Bitumenemulsion mit Teilchengrößen von 2 bis 8 µm, Kautschuklatexes mit Teilchengrößen von 0,1 bis 2 µm, 1,5 bis 3 Ma.-Tl. in % Schwefel und 3 bis 4 Ma.-Tl. in % eines wasserlöslichen Alkali-Di-alkyl- oder -aryl-dimethyldithiocarbamats in einem Verfahren zu deren Herstellung gelöst.

Patentansprüche:

1. Selbstvernetzende Emulsionsmischung aus Bitumen, Kautschuklatices, mineralischen Feststoffen, Vulkanisierzusätzen und Wasser, **gekennzeichnet** durch eine Bitumenemulsion mit Feststoffemulgator mit Teilchengrößen von 2 bis 8 µm, Kautschuklatices mit Teilchengrößen von 0,1 bis 2 µm, 1,5 bis 3 Ma.-Teile in % Schwefelpulver bezogen auf den Kautschukanteil und 3 bis 4 Ma.-Teile in % bezogen auf den Kautschukanteil eines wasserlöslichen Alkali-Di-alkyl- oder -aryl-dimethyl-dithiocarbamats.
2. Emulsionsmischung nach Punkt 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Kautschuklatex ein anionenaktives oder nichtionogenes Emulsionssystem aus vernetzbaren Polymerisaten von Butadien-Styren-Copolymeren, Chloropren oder Naturlatex ist.
3. Verfahren zur Herstellung einer selbstvernetzenden Emulsionsmischung nach Punkt 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Bitumenemulsion aus Bitumen mit Erweichungspunkten nach Ring und Kugel von 40 bis 70°C bei einer Temperatur von 110 bis 150°C mit einer Tonschlämme bestehend aus Wasser, Ton, ethoxyliertem Alkylphenol, Schwefelpulver und wasserlöslichen Zinksalzen mit einer Temperatur von 45 bis 60°C in diskontinuierlich arbeitenden Rührwerken oder kontinuierlich arbeitenden Mühlen mit Rührgeschwindigkeiten von 500 bis 1800 m/min bei Emulgiertemperaturen von 50 bis 70°C emulgiert wird und, daß die gebildete Bitumenemulsion nacheinander mit Kalilauge, Vulkanisationsbeschleuniger, Stabilisierungsmittel, Kautschuk-Latex und mineralischen Füllstoffen unter Rühren versetzt wird.

Hierzu 1 Seite Zeichnung

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft eine selbstvernetzende Emulsionsmischung aus Bitumen mit Feststoffemulgator, Kautschuk, mineralischen Füllstoffen und Vulkanisationszusätzen für die Herstellung hochdehnbarer elastischer Schutzschichten mit hoher Temperatur- und Alterungsbeständigkeit. Die Mischung dient zur Ausführung von nahtlosen Dach- und Dichtungsbelägen.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist bekannt, Mischungen von Bitumenemulsionen und Kautschuk-Latices in den verschiedensten Arten und Zusammensetzungen im Bautenschutz als alterungsbeständige Schutzschichten einzusetzen. Zur Verbesserung der Materialeigenschaften besonders hinsichtlich der Erhöhung der Temperaturbeständigkeit und des elastischen Verhaltens werden diesen Mischungen Vulkanisationszusätze wie Schwefelpulver, Metalloxide und Vulkanisationsbeschleuniger beigelegt. Dabei entstehen nach dem Aufstreichen oder Aufspachteln und der anschließenden Verdunstung des Emulsionswassers durch Vernetzungsreaktionen nach einer bestimmten Zeit Schutzschichten von gummiähnlichen Eigenschaften mit hohem Dehnvermögen auch bei tiefen Temperaturen und der Eigenschaft der Rückverformung nach vorheriger Dehnung. Durch die Thioxotropierung der Emulsionsgemische mit mineralischen Füllstoffen oder dem Andicken mittels Metallsalzen können pastenförmige Materialien erzeugt werden, die in dicken Schichten aufgetragen auch für hohe Belastungen einen wirksamen Schutz bilden. An besonders gefährdeten Stellen werden bekanntermaßen auch Gewebeeinlagen verwendet. Da die Kautschuklatices nahezu ausnahmslos anionenaktiv, also nur im alkalischen Medium beständig sind, eignen sich zum Vermischen mit diesen auch anionenaktive oder alkalisierte nichtionogene Bitumenemulsionen. Dabei haben anionenaktive, feindisperse Produkte den Vorzug. Aber auch Gemische von Bitumenemulsionen mit Feststoffemulgatoren mit pH-Werten über 7 und Kautschuklatices sind bekannt. Bei beiden genannten Mischungsmöglichkeiten sind relativ hohe Anteile an Kautschuk-Latex notwendig, um eine möglichst hohe Elastizität der daraus hergestellten Schichten zu erzielen. Weiterhin ist von Nachteil, daß die Eigenschaften der Schutzschichten besonders hinsichtlich der Dehnung bei niedrigen Temperaturen und des Rückstellvermögens nur sehr schlecht durch Rezepturauswahl beeinflußt werden. Die erzielten Eigenschaften zeigen in diesen Kennwerten starke Streuungen. Das wirkt sich bei den aus diesen Emulsionsmischungen hergestellten Dichtungsbelägen negativ aus. Riß- und Schwinderscheinungen sind dabei nicht zu vermeiden. Ebenso ist das Alterungsverhalten während der natürlichen Bewitterung auch verschieden, obwohl gleiche Rezepturen verwendet werden. Die Stellen der Dichtungsbeläge, die von vornherein geringe Dehn- und Rückstellwerte aufweisen, altern auch am schnellsten und sind größten Belastungen des Bauwerkes teilweise nicht mehr gewachsen.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, eine Mischung aus Bitumenemulsionen, Kautschuklatices und Vulkanisationszusätzen herzustellen, die bei unterschiedlichen äußeren Bedingungen selbstvernetzende Schutzschichten mit hoher Alterungsbeständigkeit und hohem Dehnvermögen unter Einsatz möglichst geringer Anteile an Kautschuklatex bildet. Die Eigenschaften sollen bei gleichen Rezepturen reproduzier- und vorhersehbar sein.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine selbstvernetzende Bitumenmischung aus Bitumen mit Feststoffemulgator, Kautschuklatex, mineralischen Feststoffen, Vulkanisierzusätzen und Wasser zu entwickeln, die bei möglichst niedrigem Kautschukgehalt selbstvernetzende Schutzschichten mit gut reproduzierbaren Dehnungs- und Rückverformungseigenschaften für Bauzwecke bildet. Erfindungsgemäß wird die Aufgabe durch eine selbstvernetzende Emulsionsmischung gelöst, die aus einer Bitumenemulsion mit Feststoffemulgator mit Teilchengrößen von 2 bis 8 µm, Kautschuklatex mit Teilchengrößen von 0,1 bis 2 µm, 1,5 bis 3 Ma.-Teile in % Schwefelpulver bezogen auf den Kautschukanteil und 3 bis 4 Ma.-Teile in % bezogen auf den Kautschukanteil eines wasserlöslichen Alkali-Dialkyl- oder aryl-dimethyl-dithiocarbamats besteht. Der Kautschuk-Latex ist ein anionenaktives oder nichtionogenes Emulsionssystem aus vernetzbaren Polymerisaten von Butadien-Styren-Copolymeren, Chloropren oder Naturlatex. Die Emulsionsmischung wird in einem Verfahren hergestellt, indem die Bitumenemulsion aus Bitumen mit Erweichungspunkten nach Ring und Kugel von 40 bis 70°C bei einer Temperatur von 110 bis 150°C mit einer Tonschlämme bestehend aus Wasser, Ton, ethoxyliertem Alkylphenol, Schwefelpulver und wasserlöslichen Zinksalzen mit einer Temperatur von 45 bis 60°C in diskontinuierlich arbeitenden Rührwerken oder kontinuierlich arbeitenden Mühlen mit Umlaufgeschwindigkeiten von 500 bis 1800 m/min bei Emulgiertemperaturen von 50 bis 70°C emulgiert wird, und daß die gebildete Bitumenemulsion nacheinander mit Kalilauge, Vulkanisationsbeschleuniger, Stabilisierungsmitteln, Kautschuk-Latex und mineralischen Füllstoffen unter Rühren versetzt wird.

Aus der erfindungsgemäßen Mischung lassen sich selbstvernetzende Schichten bilden, die überraschenderweise weit höhere Gebrauchseigenschaften aufweisen, als die bisher bekannten vergleichbaren Gemische mit gleichem Einsatz an Kautschuk. Das trifft besonders für die wichtige Kennzahl-Dehnung bei -15°C und für das Rückverformungsvermögen der Schutzschicht nach erfolgter Dehnung zu. Diese Eigenschaft ist um so überraschender, da nach dem bisherigen Urteil der Fachwelt, die Gebrauchseigenschaften von Emulsionen oder Dispersionen auf Bitumen- und/oder Elastbasis um so besser sind, je höher der Dispersionsgrad, also je kleiner die dispergierten Teilchen sind. So werden z. B. aus einem bekannten Gemisch aus anionenaktiver Bitumenemulsion mit einer durchschnittlichen Teilchengröße von 0,1 bis 0,6 µm und Butadien-Styren-Latex mit etwa gleichen Teilchengrößen bei einem Festkautschukanteil von 10 Ma.-Teile in % unter Zusatz von Vulkanisationsmitteln Dehnwerte bei +20°C von 340%, bei -15°C von 90% und eine Rückverformung nach 100%iger Dehnung nach 24 h von 68% erzielt, während mit einer erfindungsgemäßen Mischung mit gleichem Festkautschukanteil gleichen Typs bei +20°C Dehnungen von 700 bis 900%, bei -15°C von 250 bis 400% und Rückverformungen von über 95% erhalten werden. Diese Kennwerte gehen nach einer Kurzzeitalterung von 8 Wochen (entsprechend 8 a natürlicher Bewitterung) unwesentlich zurück.

Entscheidend für den Erhalt dieser extrem hohen Elastizitätswerte ist dabei die Einhaltung einer möglichst einheitlichen Teilchengröße der emulgierten Bitumenteilchen, die im Bereich zwischen 2 und 8 µm liegen. Die Teilchengrößen der Kautschuklatex liegen weiterhin im bekannten Bereich zwischen 0,1 und 2 µm. Die besten Ergebnisse werden erhalten, wenn die durchschnittliche Teilchengröße der Bitumenteilchen 3 bis 4 µm und die der Kautschukteilchen 0,4 bis 0,6 µm beträgt. Derartige Bitumenemulsionen werden erfindungsgemäß in einem Verfahren hergestellt, bei dem die Bitumentemperatur zwischen 110 bis 150°C und die Temperatur der wäßrigen Tonschlämme zwischen 45 und 60°C liegt. Die Temperatur während des Emulgierens wird zwischen 50 und 70°C gehalten. Als Emulgator wird ein Ton, der vor der Emulgierung einen Überschuß an Zinkionen aufweist, eingesetzt. Der zum Vernetzen benötigte Schwefel wird erfindungsgemäß vor dem Emulgieren der wäßrigen Tonschlämme hinzugegeben.

Emulgiert wird in diskontinuierlich arbeitenden Rührwerken oder in relativ langsam laufenden, kontinuierlich arbeitenden Mühlen mit Umlaufgeschwindigkeiten von 500 bis 1800 m/min. Nach dem Emulgieren wird mit Kalilauge ein pH-Wert von 9 bis 13 eingestellt und nacheinander werden eine wäßrige Lösung eines als Vulkanisationsbeschleuniger wirkenden Alkali-dialkyl- oder aryl-dithiocarbamats, ein Alkylphenolpolyglykoläther, der Kautschuklatex und ein mineralischer Füllstoff unter einfachem Rühren dazugegeben.

Dabei entstehen je nach Füllstoff- bzw. Wassergehalt dünnflüssige bis pastöse Mischungen, die durch Streichen oder Spachteln verarbeitbar sind. Bei niedrigviskosen Mischungen kann bekannterweise mit Metallsalzen, wie löslichen Magnesiumsalzen eine gewünschte Konsistenz vor der Verarbeitung eingestellt werden. Nach dem Verarbeiten und dem Verdunsten des Emulsionswassers vernetzen die Schichten durch Vulkanisationsvorgänge selbständig. Die gewünschten mechanischen Kennwerte sind nach vollendeter Vulkanisation unter den verschiedensten Bedingungen gegenüber allen bisher bekannten Gemischen sehr gleichmäßig und bei gleichen Zusammensetzungen auch ständig reproduzierbar. Durch die Steigerung der Festigkeits- und Dehnwerte gegenüber bekannten Gemischen mit gleichen Bitumen/Kautschuk-Anteilen, ist eine Reduzierung des Latexanteiles bis zu 40% möglich.

Ausführungsbeispiele

1. In einem Kreiselmischer wird eine wäßrige Dispersion bestehend aus 415,9 kg Wasser, 6,8 kg Zinksulfat ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), 3,7 kg ethoxyliertem Nonylphenol mit einer Ethoxylierungszahl von 6 bis 8, 34,2 kg Tonmehl und 4,5 kg Mahlschwefel auf 50°C temperiert und kontinuierlich während 50 bis 60 min bei angeschaltetem Rührwerk mit einer Umlaufgeschwindigkeit von 500 m/min mit 508,4 kg Bitumen B 60 mit einem Erweichungspunkt von 50°C mit einer Temperatur von 120°C versetzt. Während des Emulgierens wird die Temperatur durch Kühlen zwischen 50 und 65°C gehalten. Danach werden nacheinander 8,8 kg einer 50%igen Kalilauge und 17,7 kg einer 35%igen wäßrigen Lösung von Na-Dimethyl-dithiocarbamat unter Rühren langsam hinzugefügt. Die so gebildete Bitumenemulsion enthält emulgierte Bitumenteilchen von 3,5 bis 8 µm. (Ein Teilchenverteilungsgdiagramm der mit Emulsion 1 bezeichneten Probe ist im Bild dargestellt.) Diese Emulsion wird unter Rühren nach dem Abkühlen auf 15 bis 35°C nacheinander mit 2,2 kg ethoxyliertem Nonylphenol (Ethoxylierungszahl 6 bis 8), 370 kg eines 50%igen Kautschuklatex auf der Basis von Butadien-Styren mit Teilchengröße der dispersen Phase von 0,3 bis 1 µm und 110 kg gemahlenem Kaolin versetzt.

Es entsteht eine mittelflüssige Emulsionsmischung, die vor dem Verarbeiten mit 1 bis 1,5 kg einer 30%igen Magnesiumsulfatlösung eine pastöse Masse ergibt, die durch Streichen oder Spachteln verarbeitet wird. Der nach dem Verdunsten des Emulsionswassers beginnende Vernetzungsprozeß ist bei Temperaturen von 20 bis 25°C etwa nach 6 Monaten abgeschlossen. Für die Laborprüfung kann die Zeit durch eine 3- bis 4tägige Warmlagerung bei 50 bis 60°C beschleunigt werden. Die dann gebildete Schicht besitzt folgende Eigenschaften:

Dehnung bei 22°C:	970 %
Dehnung bei -15°C:	385 %
Rückstellvermögen 24 h nach 100%iger Dehnung:	96 %
Rückgang der Dehnung nach 8 Wochen Kurzzeitalterung:	12 %

Die erhaltenen Werte sind bei verschiedenen Prüfkörpern und bei Wiederholungen nur geringen Schwankungen unterworfen.

2. In einem Rührwerk werden 832 kg Wasser, 7,4 kg ethoxyliertes Alkylphenol, 13,6 kg Zinksulfat, 68,4 kg Tonmehl und 5,9 kg Schwefelpulver bei 55 bis 60°C vermischt. Die so gebildete Suspension wird mit 1 016 kg auf 140 bis 150°C erhitztem Bitumen mit einem Erweichungspunkt von 48°C in getrennten Leitungen einer Mühle kontinuierlich zugeführt und bei einer Umlaufgeschwindigkeit von 1 500 m/min emulgiert.

Die gebildete Bitumenemulsion besitzt Teilchengrößen von 2 bis 6,5 µm. Ein Teilchengrößenverteilungsdiagramm der mit Emulsion Nr. 2 bezeichneten Probe ist im Bild dargestellt. Die Emulsion wird in einem Rührwerk nacheinander mit 17,6 kg 50%iger Kalilauge, 37,6 kg einer 30%igen Na-Äthyl-phenyl-dithiocarbamatlösung, 3 kg ethoxyliertem Alkylphenol, 594 kg Kautschuk-Latex auf Basis Chloroform (2 a) mit Teilchengrößen von 0,5 bis 1,5 µm bzw. Naturlatex (2 b) mit etwa gleichen Teilchengrößen und 223 kg Kaolin vermischt. Die Emulsionsmischung ist dickflüssig und kann direkt zum Beschichten von zu schützenden Flächen eingesetzt werden. Nach Beendigung des Vernetzungsprozesses werden folgende Eigenschaften der Schicht erhalten:

	2 a	2 b
Dehnung bei 22°C:	1 400 %	1 100 %
Dehnung bei -15°C:	250 %	300 %
Rückstellvermögen 24 h nach 100%iger Dehnung:	97 %	95 %
Rückgang der Dehnung nach 8 Wochen Kurzzeitalterung:	5 %	35 %

3. Demgegenüber besitzt eine bekannte Mischung aus einer anionenaktiven Bitumenemulsion mit Teilchengrößen von 0,1 bis 0,6 µm (Emulsion Nr. 3 im Diagramm) mit einem Butadien-Styren-Latex mit Teilchen von etwa gleicher Größe und vernetzenden Zusätzen aus Schwefel, Vulkanisationsbeschleunigern und Füllstoffen folgende Kennwerte nach Beendigung des Vernetzungsprozesses:

Dehnung bei 22°C:	340 %
Dehnung bei -15°C:	90 %
Rückstellvermögen 24 h nach 100%iger Dehnung:	68 %
Rückgang der Dehnung nach 8 Wochen Kurzzeitalterung:	45 %

Ähnliche Eigenschaften werden dann erzielt, wenn eine Bitumenemulsion mit Tonemulgator in Kolloidmühlen mit hoher Schergeschwindigkeit hergestellt wird, wobei Teilchengrößen von 0,5 bis 1,5 µm erzielt werden.

4. Eine Mischung aus einer bekannten Bitumenemulsion mit einer breiten Teilchengrößenverteilung von 1 bis über 20 µm mit einem Maximum von 30% bei 7 bis 8 µm (Emulsion Nr. 4), Kautschuk-Latex auf Basis Butadien-Styren und Vulkanisationszusätzen wie in Beispiel 1 in etwa gleichen Mengenverhältnissen besitzt stark streuende Kenndaten der aus der vernetzten Schicht ausgestanzten Proben mit folgenden Streubereichen:

Dehnung bei 22°C:	Streuungen zwischen 150 bis 400 %
Dehnung bei -15°C:	Streuungen zwischen 15 und 88 %
Rückstellvermögen 24 h nach 100%iger Dehnung:	50 bis 70 %
Rückgang der Dehnung nach 8 Wochen Kurzzeitalterung:	30 bis 50 %

5. Im Bild werden Teilchenverteilungsdiagramme der in den Beispielen 1 bis 4 genannten Bitumenemulsionen graphisch dargestellt. Die Bestimmung der Teilchengrößen erfolgt mikroskopisch in einer Blutzählkammer durch Auszählen in den Meßbereichen < 0,25; 0,25 bis 0,5; 0,5 bis 1; 1 bis 2; 2 bis 3; 3 bis 4; 4 bis 5; 5 bis 7,5; 7,5 bis 10 µm und Berechnung in Prozent.

276002

4

