



Patent dodatko-
wy do patentu: _____

Zgłoszono: 22. V. 1963 (P 101 665)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 8. I. 1966

Kl. 80 b, 25/06

MKP ~~604b~~

UKD B01f 12/12

Współtwórcy wynalazku: inż. Joachim Lipp, dr inż. Romuald Bogoczek,
mgr Kazimierz Skowroński

Właściciel patentu: Zjednoczenie Przemysłu Izolacji Budowlanej Zakład
Badań i Doświadczeń, Chorzów (Polska)

Sposób sporządzania emulsji bitumicznych

1

Emulsje bitumiczne z asfaltów i smół mają zastosowanie w budownictwie zwłaszcza w budownictwie drogowym. Do ich wytwarzania niezbędne są emulgatory, które decydują o jakości emulsji. Za najlepsze emulgatory do tego celu uchodzą chlorowodorki lub octany amin alifatycznych.

Przedmiotem wynalazku jest sporządzanie emulsji bitumicznych przy użyciu związków, które dotychczas nie były stosowane jako emulgatory, dzięki którym uzyskuje się emulsje o właściwościach przewyższających emulsje znane.

Od emulsji bitumicznych stosowanych w budownictwie drogowym wymaga się, aby nie rozwarstwiały się przed zastosowaniem, a szybko rozkładały się w zetknięciu z kruszywem w celu szybkiego pokrycia cząstek kruszywa substancją bitumiczną. Przy zastosowaniu najlepiej nadających się do tego celu znanych środków emulgujących chlorowodorków lub octanów długołańcuchowych amin alifatycznych, uzyskuje się emulsję bitumiczną zawierającą do 50% bitumu o trwałości ograniczonej np. do paru tygodni, zaś rozkład emulsji po zetknięciu z kruszywem kwaśnym następuje po godzinie, a z kruszywem zasadowym nawet po paru godzinach. Emulsja tego samego bitumu otrzymana sposobem według wynalazku może mieć stężenie do 70% bitumu przy stosunkowo małej lepkości, wykazuje trwałość wielokrotnie dłuższą np. do kilku miesięcy niż emulsja

2

poprzednio wymieniona, a rozkład jej w zetknięciu z kruszywem nie wymaga w żadnym przypadku czasu dłuższego ponad parę minut.

5 Emulgatory stosowane w sposobie według wynalazku otrzymuje się przez alkilowanie długołańcuchowych amin alifatycznych estrami kwasów arylosulfonowych, w których rodnikiem estryfikującym jest krótkołańcuchowy alkil. Alkilowanie prowadzi się do wytworzenia arylosulfonianu aminy drugorzędowej o wzorze 1, lub powtarza się je do wytworzenia arylosulfonianu aminy trzeciorzędowej o wzorze 2 lub czwartorzędowej o wzorze 3. Związki o wzorach 1, 2, 3, w których Alk oznacza rodnik alkilowy od C₁₂ do C₂₄, Ar oznacza rodnik fenyłowy lub rodnik naftyłowy, które ewentualnie mogą być podstawione krótkołańcuchowymi alkilami, R₁, R₂ i R₃ oznaczają rodniki alkilowe od C₁ do C₄, nie są dotychczas znane. Mając na celu sporządzanie emulsji bitumicznej, a nie uzyskiwanie nowych związków chemicznych, nie przerabia się dalej surowego produktu alkilowania, lecz stosuje się go bezpośrednio jako emulgator.

Reakcję alkilowania w przypadku aminy pierwszorzędowej jako substratu przedstawia równanie



Stosowanie estrów kwasów arylosulfonowych z krótkołańcuchowymi alkoholami do alkilowania amin jest znane. Estrы te w pewnych przypadkach powodują przyłączanie grupy alkilowej do azotu wobec czego stosowane są do wytwarzania pewnych związków alkiloaminowych. W innych przypadkach estrы kwasów arylosulfonowych służą do wprowadzania do molekuly grupy alkilowej z pominięciem azotu, jak na przykład do metylowania morfiny do kodeiny.

W celu przeprowadzenia reakcji alkilowania, do aminy stopionej lub rozpuszczonej w rozpuszczalniku organicznym wkrapla się w temperaturze 80—100° podczas mieszania równocześnie ilość estru arylosulfonowego. Po wkropleniu całej ilości utrzymuje się wymienioną temperaturę stosując chłodzenie jeszcze przez pewien czas np. przez pół godziny. Po odpędzeniu ewentualnego rozpuszczalnika i po ochłodzeniu otrzymuje się stały produkt, stanowiący głównie arylosulfonian aminy rzędu o jedność wyższego niż amina zastosowana do reakcji. Produkt ten bez dalszej przeróbki można stosować do wytworzenia emulsji bitumicznej, albo też może on stanowić substrat do wytwarzania arylosulfonianów amin wyższego rzędu nadających się również do wytwarzania emulsji bitumicznych. W tym przypadku z arylosulfonianu uwalnia się alkiloaminę w sposób opisany poniżej a wolną aminę poddaje się ponownie reakcji alkilowania równocześnie z ilością estru arylosulfonowego. W celu otrzymania arylosulfonianu aminy trzeciorzędowej przeprowadza się alkilowanie dwukrotnie, a czwartorzędowej trzykrotnie.

Znane jest przeprowadzanie rozkładu produktu alkilowania, w celu uwolnienia aminy przez działanie silnych alkaliów i następnie oddzielenie aminy w roztworze wodnym w postaci soli np. soli sodowej kwasu arylosulfonowego. Wolną aminę można uzyskać również przez rozpuszczenie produktu alkilowania w alkoholu i przez następne przeprowadzenie tak otrzymanego roztworu przez anionit, który wiąże resztę kwasową. Przesącz opuszczający kolumnę wypełnioną anionitem stanowi alkoholowy roztwór wolnej aminy. Kwas arylosulfonowy wydzielony z danego związku może być zregenerowany i po przeprowadzeniu w ester zastosowany w następnych szarżach produkcyjnych.

Surowy produkt alkilowania stanowiący głównie arylosulfonian alkiloaminy drugo-, trzecio- lub czwartorzędowej rozpuszcza się w niewielkiej ilości ciepłej wody silnie zakwaszonej kwasem mineralnym. Korzystne jest stosowanie na 1 część wagową produktu alkilowania około 4 części wagowych wody i około 0,3—0,5 części wagowych stężonego kwasu solnego. Roztwór dodaje się do całej ilości gorącej wody, w której ma być zemulgowany bitum. Tak zaprawioną wodę oraz stopiony bitum tj. asfalt lub smołę, wprowadza się równomiernymi strumieniami do dowolnego znanego mechanicznego urządzenia do wytwarzania emulsji. Natężenie strumieni obu cieczy reguluje się tak, aby otrzymać emulsję o założonym stę-

żeniu bitumu. Stężenie osiągalne sposobem według wynalazku wynosi do 70% bitumu przy zastosowaniu 1 części wagowej surowego produktu alkilowania na 100—130 części wagowych bitumu.

W większości przypadków jako emulgator do wytworzenia doskonałej emulsji bitumicznej wystarcza produkt jednorazowego alkilowania, czyli zawierający głównie arylosulfonian aminy drugorzędowej. Jednakże w przypadkach asfaltów szczególnie trudnych do zemulgowania, okazało się pożądaną stosowanie emulgatora zawierającego arylosulfonian aminy wyższego rzędu.

Przykład I. W trójszyjnej kolbie o pojemności 1000 ml zaopatrzonej w mieszadło, wkraplacz i termometr, umieszczono 270 g oktaocyloaminy i ogrzano do temperatury około 60° po to, aby amina upłynęła się całkowicie. Po uruchomieniu mieszadła wkroplono w czasie około 1 godziny 190 g umieszczonego we wkraplaczu stopionego p-toluenosulfonianu metylu o temperaturze 30°. W miarę postępującego wkraplania temperaturę w kolbie się podnosiła. Gdy temperatura osiągnęła 90°, kolbę chłodzono tak, aby temperatura mieszaniny reakcyjnej utrzymywała się w granicach 80—100°. Po ukończeniu wkraplania mieszano jeszcze w ciągu około pół godziny, utrzymując w dalszym ciągu wymienioną temperaturę, po czym wylano płynny produkt do krystalizatora. Produkt ten, techniczny p-toluenosulfonian N-metylo-oktaocyloaminy w ilości 460 g zastygł na dość twardą masę koloru różowo-kremowego. Produkt ten przy ogrzewaniu mięknie i nie wykazując wyraźnej temperatury topnienia, upływnia się całkowicie w temperaturze około 100°. Jest on rozpuszczalny w wodzie i w alkoholu.

Otrzymany emulgator rozpuszczono w 2 l wody o temperaturze 60° z dodatkiem 0,15 kg stężonego kwasu solnego po czym roztwór wiano do 28 litrów wody o temperaturze 85° i wymieszano. W innym zbiorniku ogrzewanym umieszczono 45 kg asfaltu D-200, który stopiono ogrzewając go do temperatury około 105°. Ciecze z obu zbiorników doprowadzano cienkimi strumieniami do młynka koloidalnego, który opuszczała trwała emulsja bitumiczna o lepkości około 9°E w temperaturze 20° i o stopniu dyspersji około 6 mikronów. Gorącą emulsję opuszczającą młyn koloidalny wlewano do beczek. Trwałość emulsji przy przechowywaniu w beczkach wynosiła około 5 miesięcy. Emulsja ta w zetknięciu z kruszywem mineralnym rozpadała się już po 30 sekundach wiążąc kruszywo.

Przykład II. W aparaturze takiej jak opisana w przykładzie I, umieszczono 200 g mieszaniny pierwszorzędowych amin alifatycznych o długości łańcucha węglowego C₁₂—C₂₄ i zawartości azotu aminowego 5,85, ogrzano do temperatury około 60° i wkraplano stopniowo podczas mieszania 205 g stopionego p-toluenosulfonianu etylu o temperaturze 40°. W czasie jednogodzinnego wkraplania oraz dalszego półgodzinnego mieszania utrzymywano w kolbie temperaturę 90—110° drogą zewnętrznego jej chłodzenia. Po-

zakończeniu reakcji zawartość kolby wylano do krystalizatora gdzie zastygła na szarą dość twardą pastowatą masę o właściwościach fizycznych podobnych do produktu otrzymanego w przykładzie I

Emulsję bitumu z użyciem otrzymanego emulgatora sporządzono podobnie jak w przykładzie I. Emulsja miała podobne właściwości. Stopień jej dyspersji wynosił 1–6 mikronów, a odporność na działanie niskich temperatur do -4° .

Przykład III. 450 g produktu otrzymanego w przykładzie I umieszczono w zlewce o pojemności 3000 ml, zadano alkoholem metylowym w ilości 2000 ml, po czym mieszano mechanicznie do zupełnego rozpuszczenia. Otrzymany roztwór przesączono przez kolumnę zawierającą złożone anionitu Dowex-1 w formie wodorotlenowej o objętości 1 litra z prędkością 50 ml/min. Wyciek z kolumny umieszczono w kolbie o pojemności 3 litrów zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną i wkraplacz, z którego wkroplono w ciągu 15 minut 185 g stopionego p-toluenosulfonianu metylu o temperaturze 35° . Następnie roztwór gotowano przez 3 godziny. Po oddestylowaniu alkoholu metylowego, płynny produkt w ilości około 440 g wylano do krystalizatora, w którym zastygł na masę koloru kremowego. Analiza wykazała, że zawierał on ponad 96% p-toluenosulfonianu N-dwumetylo-oktadecyloaminy.

Emulsję bitumu przygotowano podobnie jak w przykładzie I z tą różnicą, że zastosowano 0,2 kg stężonego kwasu solnego, 45 l wody o temperaturze 80° oraz 55 kg asfaltu D-35 ogrzanego do 120° . Otrzymano prawie 55%-ową emulsję bitumiczną o stopniu dyspersji 1–2 mikronów i lepkości 4°E . Trwałość w czasie magazynowania wynosiła 6 miesięcy.

Przykład IV. 440 g produktu otrzymanego według sposobu opisanego w przykładzie III, umieszczono w zlewce o pojemności 3000 ml, zadano alkoholem metylowym w ilości 2000 ml i mieszano do rozpuszczenia. Otrzymany roztwór przepuszczono przez kolumnę silnie zasadowego anionitu jak w przykładzie III. Po czym z przesączu oddestylowano całkowicie alkohol metylowy. Pozostałość umieszczono w zlewce o pojemności 1000 ml wyposażonej w mieszadło i wkraplano stopniowo 180 g stopionego p-toluenosulfonianu metylu, utrzymując temperaturę $100-120^{\circ}$. Po ukończeniu wkraplania mieszano jeszcze pół godziny i pozostawiono do ostygnięcia. Produkt w ilości około 440 g po zakrzepnięciu stanowił białą masę dobrze rozpuszczalną w wodzie i w alkoholu a nie rozpuszczalną w benzynie, nie posiadającą określonej temperatury topnienia lecz mięknięcą przy ogrzaniu. Analiza wykazała, że produkt zawierał około 98% p-toluenosulfonianu N-trójmetylo-oktadecyloamoniowego.

Emulsję o szczególnie dobrych właściwościach, a mianowicie stopniu dyspersji wynoszącym około 1 mikrona, lepkości 2°E , trwałości na magazyno-

wanie około 8 miesięcy, odporności na działanie niskich temperatur do około -7° , czasie wiązania około 20 sekund sporządzono według sposobu opisanego w przykładzie I.

Przykład V. W aparaturze opisanej w przykładzie I umieszczono 300 g mieszaniny pierwszorzędowych amin alifatycznych o długości łańcucha węglowego $\text{C}_{18}-\text{C}_{24}$, o zawartości 4,67% azotu aminowego, ogrzano do stopienia i w sposób podobny jak w przykładzie I wkroplono 200 g benzenosulfonianu propylu. Po zakończeniu reakcji do kolby dodano 210 g 30%-owego ługu potasowego. Dokładnie wymieszano w temperaturze $50-70^{\circ}$ i po odstaniu oddzielono warstwę wodną. Warstwę organiczną przemyto gorącą wodą, umieszczono powtórnie w poprzedniej aparaturze i poddano reakcji z benzenosulfonianem metylu przez wkroplenie 185 g tego związku. Po ukończeniu reakcji zmieszano dokładnie z 210 g 30%-owego ługu potasowego w temperaturze $50-70^{\circ}$ i po rozwarstwieniu warstwę organiczną przemyto gorącą wodą. Półprodukt organiczny umieszczono w zlewce o pojemności 1000 ml i mieszając wkroplono 170 g benzenosulfonianu metylu. Po zakończeniu reakcji egzotermicznej i ostygnięciu, uzyskano około 510 g kremowej twardej masy.

Emulsję sporządzono jak w przykładzie I stosując następujące ilości surowców: 65 g asfaltu D-35 ogrzanego do temperatury 120° , 0,2 kg stężonego kwasu solnego, 35 kg wody. Otrzymano emulsję o stężeniu około 65% asfaltu. Zaletą zastosowanego w tym przypadku emulgatora jest łatwość przeprowadzania do emulsji materiałów trudno ulegających emulgowaniu. Właściwości otrzymanej emulsji nie odbiegają w zasadzie od właściwości emulsji opisanej w przykładzie I.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób sporządzania emulsji bitumicznych na drodze emulgowania bitumu w środowisku wodnym w obecności środka emulgującego, **znamienny tym**, że jako środek emulgujący stosuje się arylosulfoniany drugo-, trzecio- lub czwartorzędowej alkiloaminy o wzorach 1, 2 lub 3, w których Alk oznacza rodnik alkilowy od C_{12} do C_{24} , Ar oznacza rodnik fenyłowy lub rodnik naftyłowy, które ewentualnie mogą być podstawione krótkołańcuchowymi alkilami, R_1 , R_2 i R_3 oznaczają rodniki alkilowe od C_1 do C_4 , otrzymane przez alkilowanie długołańcuchowych amin alifatycznych estrami kwasów arylosulfonowych, w których rodnikiem estyfikującym jest krótkołańcuchowy alkil przy czym stosunek ilościowy składników emulsji dobiera się tak, żeby zawartość bitumu w emulsji wynosiła do około 70% zaś stosunek wagowy emulgatora do bitumu 1:100—1:130.

