



⑪

624 698

⑫ PATENTSCHRIFT A5

⑪ Gesuchsnummer: 931/77

⑬ Inhaber:
Th. Goldschmidt AG, Essen (DE)

⑫ Anmeldungsdatum: 26.01.1977

⑭ Erfinder:
Dr. Helmut Wagner, Ketsch (DE)

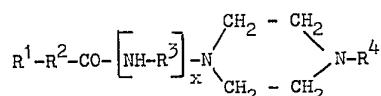
⑬ Priorität(en): 23.02.1976 DE 2607223
06.03.1976 DE 2609367

⑭ Patent erteilt: 14.08.1981

⑮ Vertreter:
Scheidegger, Zwicky & Co., Zürich

⑯ Verfahren zur Beeinflussung der rheologischen Eigenschaften von Bitumen und bituminösen Massen.

⑰ Nach diesem Verfahren werden die rheologischen Eigenschaften von Bitumen und bituminösen Massen beeinflusst, indem man Verbindungen der allgemeinen Formel



Methylhexahydrophthalsäure-4-methylpiperazin-moniamid, werden in einer Menge von 0,1 bis 5 Gew.% der Ausgangsmasse zugegeben.

Durch Versuche können für gewählte Ausgangsmassen die Zusätze zur Erzielung bestimmter rheologischer Eigenschaften ermittelt werden.

zusetzt, in welcher bedeuten:

R¹ = H, aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit bis 8 C-Atomen, COOH- oder NH₂-Rest,

R² = aromatischer oder cycloaliphatischer Kohlenwasserstoffrest,

R³ = zweiwertiger aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 4 C-Atomen,

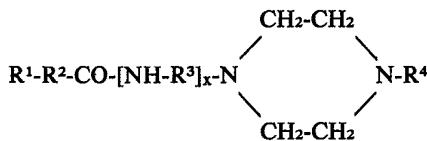
R⁴ = H, aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit bis 4 C-Atomen, ein -R⁵NH₂ Rest oder ein -R⁵-NH-CO-R²-R¹ Rest, mit R⁵ = zweiwertiger aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 4 C-Atomen,

x = 0 oder 1.

Die Verbindungen, wie beispielsweise
p-tert.-Butylbenzoësäure-1-aminoäthylpiperazin-amid,
4n-Butylcyclohexancarbonsäure-1,4 -bis- (3-aminopropyl)-piperazin-diamid,

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Beeinflussung der rheologischen Eigenschaften von Bitumen und bituminösen Massen, dadurch gekennzeichnet, dass man 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Ausgangsmasse, an wenigstens einer Verbindung der allgemeinen Formel



zusetzt, wobei

R¹ Wasserstoff oder ein aliphatischer geradkettiger oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest mit bis zu 8 Kohlenstoffatomen oder der COOH- oder der NH₂-Rest ist,

R² ein aromatischer oder cycloaliphatischer Kohlenwasserstoffrest ist,

R³ ein zweiwertiger aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen ist,

R⁴ Wasserstoff oder ein niedriger aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, der Rest -R⁵NH₂ oder der Rest -R⁵-NH-CO-R₂-R¹ ist, wobei R⁵ ein zweiwertiger aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen ist,

x = 0 oder 1 ist.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass 0,2 bis 3 Gew.-% an Verbindung(en) zugesetzt werden.

Unter Bitumen versteht man die bei der schonenden Aufarbeitung von Erdölen gewonnenen halbfesten bis springhaften schmelzbaren, hochmolekularen Kohlenwasserstoffgemische und die in Schwefelkohlenstoff löslichen Anteile der Naturasphalte (Römpf «Chemielexikon», 5. Auflage, Seite 541).

Diese sich an der Herstellung und Gewinnung des Bitumens orientierende Definition sagt nichts über den inneren Aufbau des Bitumens aus. Dies ist insofern auch verständlich, als je nach Art der Gewinnung des Bitumens, sei es aus Destillationsrückständen aus der schonenden Aufbereitung von Erdöl, sei es aus petrochemisch behandelten Mineralölprodukten, Bitumen erhalten werden, deren innerer Aufbau verfahrensabhängig ist. Bitumen ist ein kolloidisperses System. Vereinfacht dargestellt, besteht es aus einer äusseren ölichen Phase, in welche Micellen oder Micellenverbände eingebettet sind, die im wesentlichen aus Asphalten bestehen, an denen Erdölharze adsorptiv angelagert sind. Bei der schonenden Aufarbeitung von Erdöl entstehen Destillationsrückstände, bei denen das Bitumen in einem — kolloidchemisch gesehen — relativ wenig gestörten Zustand vorliegt. Werden Destillationsrückstände petrochemisch verarbeitet, also beispielsweise dem Blasprozess zugeführt, entstehen über Dehydrierungs- und Polymerisationsreaktionen (Radikalmechanismen) Bitumen, deren kolloidchemischer Aufbau mehr oder weniger gestört ist. Derartige Bitumen können zu Entmischungen (Ölausscheidungen) und beschleunigter Alterung neigen, welche beispielsweise durch die im Bitumen enthaltenen katalytisch wirkenden Komponenten und Radikalbildner bedingt ist. Dennoch entsprechen all diese verschiedenen Bitumensorten fast immer der Norm und werden als solche, z. B. im Strassenbau, im Hoch- und Tiefbau und bei vielen anderen Zwecken, eingesetzt.

Die kolloidale Struktur des Bitumens bestimmt aber seine anwendungstechnischen Eigenschaften. Man geht dabei von der Vorstellung aus, dass die Micellen bzw. die Micellenverbände gerüstartige Strukturen ausbilden. Art, Grösse und Eigenschaften dieser Strukturen werden von vielen Para-

metern bestimmt, wie z. B. den chemischen und physikalischen Eigenschaften der Öl- und Harzphasen, der Temperatur, der mechanischen Beanspruchung und der Zeit.

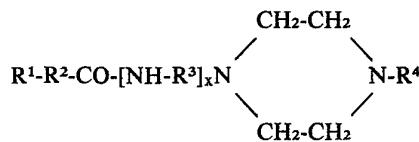
Das elastische Verhalten von Bitumen wird im wesentlichen von der Fähigkeit bestimmt, dass sich diese Strukturen nach mechanischer Beanspruchung schnell zurückbilden können. Eine mehr oder weniger weitgehende Störung dieses Gerüstes fördert das plastische Verhalten des Bitumens. Dabei ist zu berücksichtigen, dass die Ausbildung des micellaren Gerüstes im Bitumen nicht nur von der Zusammensetzung des Bitumens, sondern auch von der jeweiligen Temperatur des Bitumens abhängt. Wird Bitumen erwärmt, verringern sich mit steigender Temperatur die elastischen Eigenschaften des Bitumens infolge des Abbaus des tragenden Micellargerüstes unter Ausbildung von Strukturen niedrigen Ordnungsgrades, so dass bei höheren Temperaturen ein Solzzustand erreicht ist, bei dem das Viskositätsverhalten des Bitumens einer Newton'schen Flüssigkeit entspricht. Bei der Abkühlung des Bitumens bildet sich die Gerüststruktur wieder aus, jedoch kann die Ausbildung des micellaren Gerüstes durch Einwirkung mechanischer Kräfte, wie z. B. durch hohe Scherkräfte, beeinflusst werden. Durch schnelles Abkühlen können auch bestimmte Momentanzustände des Kolloidsystems eingefroren werden, wobei sich die Einstellung des der Temperatur entsprechenden Gleichgewichtszustandes dann nur noch sehr langsam und kaum messbar vollziehen kann. Mit der Ausbildung gerüstartiger Strukturen nimmt Bitumen mehr und mehr gelartigen Charakter an. Es erhält elastische Eigenschaften, die bei weiterer Abkühlung zunehmend in spröden Zustand übergehen.

Verwendet man Bitumen z. B. im Strassenbau, so ist zunächst erwünscht, dass das heisse Bitumen das Gestein leicht umhüllt und als Folge niedriger Viskosität in Verbindung mit dem Mischgut zu einem Strassenbelag verarbeitet werden kann. Das erkaltete Bitumen im Strassenbelag soll dann bei der Verkehrsbelastung ein überwiegend elastisches, jedoch stark zurückgedrängtes plastisches Verhalten zeigen. Kolloidchemisch bedeutet das, dass das unter der Verkehrsbelastung deformierte bzw. zusammengebrochene Gerüst des Bitumens sich möglichst schnell wieder zurückbildet. Gleichzeitig soll die Versprödungsneigung gering sein, da Bitumen auch bei niedrigen Temperaturen den Beanspruchungen des Verkehrs genügen muss. Infolge der Verwendung von Bitumensorten verschiedenster Herkunft und Qualität werden diese Forderungen nicht immer erfüllt. Man beobachtet deshalb häufig bei Strassenbelägen an den Stellen erhöhter Belastung Schäden, die u. a. auf ungünstige kolloidchemische Verhältnisse zurückzuführen sind (plastische Deformation, Rissbildung).

Es war Aufgabe der Erfindung, ein Verfahren zur Beeinflussung der rheologischen Eigenschaften von Bitumen und bituminösen Massen anzugeben, mit dem die Verbrauchseigenschaften solcher Massen verbessert und insbesondere die Alterungsneigung und deren Auswirkungen vermindert werden können.

Die erfindungsgemäss Lösung der Aufgabe besteht in dem im Anspruch 1 gekennzeichneten Verfahren.

Die erfindungsgemäss Bitumen und bituminösen Massen zugesetzten Verbindungen entsprechen der Formel

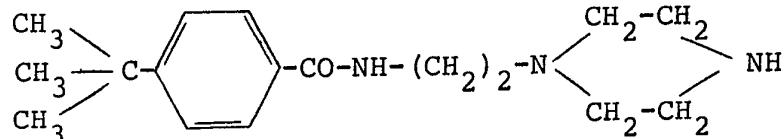


In dieser allgemeinen Formel ist R¹ Wasserstoff oder ein aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit bis zu 8 Kohlenstoffatomen. Der aliphatische Kohlenwasserstoffrest kann gerad-

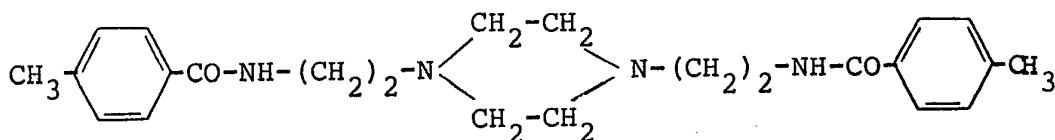
kettig oder verzweigt sein. Besonders bevorzugt sind dabei die niederen Kohlenwasserstoffreste mit bis zu 4 Kohlenstoffatomen. R¹ kann auch die Bedeutung einer Carboxyl- oder Aminogruppe haben.

R² ist ein aromatischer oder cycloaliphatischer Kohlenwasserstoffrest. Der Ausdruck aromatischer Kohlenwasserstoffrest umfasst dabei sowohl den Benzolrest als auch ein aromatisches, höherkondensiertes System, wie z. B. Naphthalin. Die cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffreste enthalten vorzugsweise 5 oder 6 Kohlenwasserstoffatome im Ring. Dieser kann substituiert sein, z. B. durch niedere aliphatische Kohlenwasserstoffreste.

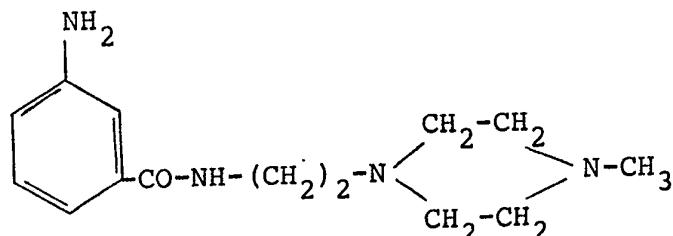
1. p-tert.-Butylbenzoësäure-1-aminoäthylpiperazin-amid



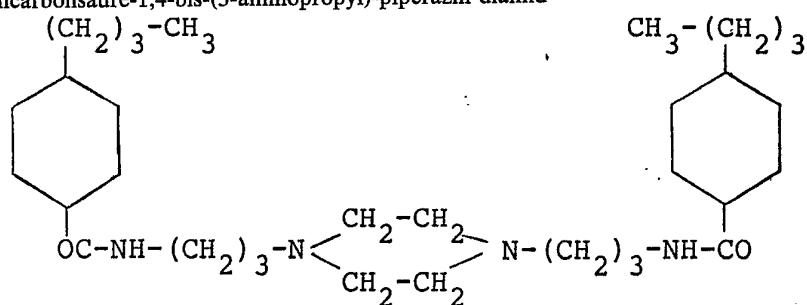
2. p-Toluylsäure-1,4-aminoäthylpiperazin-diamid



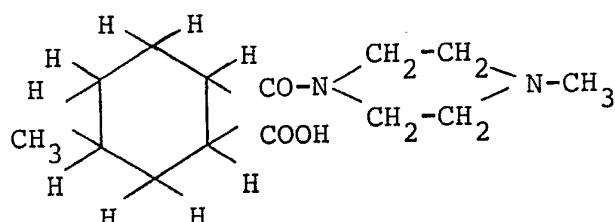
3. m-Aminobenzoësäure-1-aminoäthyl-4-methylpiperazin-amid



4. 4n-Butylcyclohexancarbonsäure-1,4-bis-(3-aminopropyl)-piperazin-diamid



5. Methylhexahydrophthalsäure-4-methylpiperazin-monoamid



Die Verbindungen werden dem Bitumen in einer Menge von 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 3 Gew.-%, zugesetzt. Da die Verbindungen im Bitumen löslich sind, können sie in reiner Form zugemischt werden. Jedoch ist es auch möglich, eine Stammlösung dieser Verbindungen herzustellen und die Lösung dem Bitumen zuzumischen.

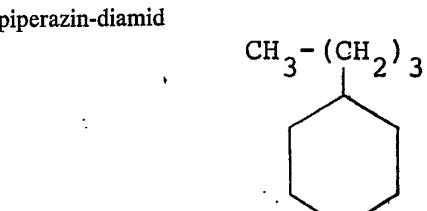
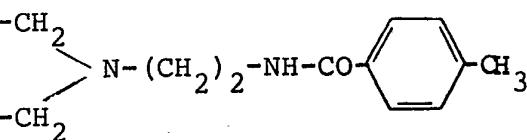
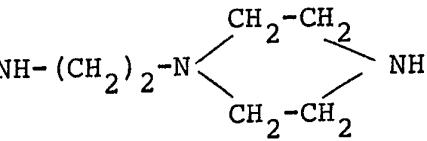
Wie bereits angedeutet, greifen diese Verbindungen in das

Der Rest R³ ist ein zweiwertiger aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen.

R⁴ ist Wasserstoff oder ein niedriger aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, der Rest -R⁵NH₂ oder der Rest R⁵-NH-CO-R²-R¹ ist, wobei R⁵ ein zweiwertiger aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen ist.

x ist die Zahl 0 oder 1.

Beispiele ausgewählter und besonders bevorzugter Verbindungen sind:



kolloidchemische Verhalten des Bitumens ein. Dabei wird der Peptisierungszustand der Micellen bildenden Asphaltene verändert. Anwendungstechnisch hat dies folgende Konsequenzen:

Bei Bitumen, das eine wirksame Menge der erfundungsgemäß zugesetzten Verbindungen enthält, wird das Viskositäts-temperaturverhalten verändert. Durch die Beeinflussung des

Micellargerüstes wird eine Homogenisierung und Stabilisierung erreicht. Dieses lässt sich neben rheologischen Messungen u. a. auch durch Bestimmung der sogenannten Fadenziehlänge (Duktilität) ermitteln. Diese Eigenschaften sind für ein Bindemittel von grosser Wichtigkeit.

Verwendet man Bitumen in Verbindung mit Mineralstoffen unterschiedlicher Körnung, z. B. zusammen mit Splitt und Gesteinsmehlen, zum Strassenbau, verringert sich bei der Herstellung des Mischgutes der Mischaufwand. Das Bitumen wird gleichmässiger verteilt; die Benetzung der Mineraloberfläche und damit die mechanische Adhäsion wird verbessert. Hierbei ist unter dem Begriff der Benetzung die gleichmässige Bedeckung des Gesteins zu verstehen. Der Begriff ist nicht zu verwechseln mit der Chemisorption am Gestein, welche bestimmte sogenannte Haftmittel bewirken.

Das heisse Mischgut weist verbesserte Einbau- und Verdichtungswilligkeit auf. Bei mastixähnlich aufgebauten Massen wird die Viskositätstemperaturabhängigkeit verringert. Dies bedeutet in der Praxis wesentlich verbesserte Fliess- und Verlaufeigenschaften.

Es ist zwar bekannt, die Verteilung und Benetzung von Füllstoffen in heissem Zustand durch Fluxen von Bitumen zu verbessern. Dies wird jedoch dadurch erkauft, dass man im kalten Zustand eine erhöhte Plastifizierung und teilweise sogar ein Ausschwitzen der Fluxmittel in Kauf nimmt. Diese Nachteile können durch das erfindungsgemäss Verfahren vermieden werden.

Ein zusätzlicher Vorteil der Erfindung zeigt sich in der kolloidchemischen Stabilisierung von thermisch überbeanspruchten Bitumen. Eine solche Überbeanspruchung kann in vielfacher Weise geschehen. In modernen Mischanlagen wird z. B. auf 160 bis 180 °C erhitztes Bitumen auf heisses Gestein aufgesprührt. Das Bitumen liegt somit bei hoher Temperatur mit einer grossen Oberfläche in sauerstoffhaltiger Atmosphäre vor. Hierdurch wird die Oxydation, d. h. Alterung, und damit Versprödung wesentlich beschleunigt. Hinzu kommt, dass als Gesteine häufig Silikate oder silikatenthaltende Mineralien verwendet werden, die katalytisch wirksam sind und chemische Reaktionen im Bitumen beschleunigen. Insgesamt wird durch diese Alterungsreaktionen eine die Gebrauchseigenschaften des Bitumens oft herabsetzende unkontrollierbare Verhärtung beobachtet. Dieser Form der Alterung und damit einer unbeabsichtigten Versprödung wirken aber die erfindungsgemäss zugesetzten Verbindungen entgegen.

Die erfindungsgemäss zugesetzten Verbindungen lassen sich in an sich bekannter Weise aus leicht zugänglichen Rohstoffen herstellen.

In den folgenden Beispielen werden die Eigenschaften von handelsüblichen Bitumensorten mit Produkten verglichen, welchen erfindungsgemäss solche Verbindungen zugesetzt sind. Dabei zeigt sich die überlegene Wirkung der erfindungsgemäss zugesetzten Verbindungen in besonderer Weise.

Die Probenvorbereitung und die Durchführung der rheologischen Messungen

I. Probenvorbereitung

a) Herstellung der Mischungen des zu untersuchenden, eine Verbindung nach der Erfindung enthaltenden Bitumens

In jeweils etwa 50 g verflüssigtes Bitumen werden auf $\pm 0,01$ g genau die erfindungsgemäss zugesetzten Verbindungen eingewogen, mittels Flügelrührer homogen vermischt und anschliessend unter weiterem Rühren 10 Minuten lang auf $160^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ erhitzt. Gleichzeitig werden Messbecher und Drehkörper des Rotationsviskosimeters auf $145^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$, das Thermostatisiergefäß auf $+ 25,00^\circ\text{C} \pm 0,01^\circ\text{C}$ vor temperiert.

Nach Einbringen der Bitumenmischung in den Messbecher und langsamem Einführen des Messbechers in das Thermostatisiergefäß belässt man die Probe zur Einstellung eines Gleichgewichtszustandes 5 Stunden bei einer Temperatur von $+ 25,00^\circ\text{C}$.

b) Herstellung der Mastixproben

Die Mastixproben werden nach folgender Rezeptur hergestellt:

10	49,5 g Bitumen
	46,7 g Kalksteinmehl
	178,8 g Quarzsand
	275,0 g Gesamtmenge

Die Komponenten werden im Wärmeschrank auf die Mischtemperatur von 170 bis 180°C gebracht, das Bitumen in Weissblechdosen von 7 cm Höhe und 6 cm Durchmesser eingefüllt, die entsprechende Menge Produkt eingetragen und mittels Flügelrührer homogen verteilt. Anschliessend wird unter kräftigem Rühren das Kalksteinmehl und dann der Quarzsand zugegeben.

Das erhaltene Gemisch wird dann 15 Minuten lang bei 170 bis 180°C möglichst homogen vermischt.

Mit den nach a) oder b) erhaltenen Proben werden nun die rheologischen Messungen (Abkühlungskurven) durchgeführt.

II. Durchführung der rheologischen Messungen (Hystereseverfahren)

a) Messungen der Bitumenproben

Die Messungen wurden mit einem Rotationsviskosimeter durchgeführt (Rotationsviskosimeter Typ «Haake», Messkopf MK 5000, Zwischengetriebe ZG 100, Drehkörper SV II). Die vorbereiteten Bitumenproben werden mittels des Drehkörpers stufenweise definiertem Schergröfalle D (sec^{-1}) unterworfen. Die jedem Schergröfalle D zugehörige Schubspannung τ ($\text{dyn} \cdot \text{cm}^{-2}$) ergibt über die Beziehung $\frac{\tau}{D} \cdot 10^2$ die Viskosität η in (cP). Es wurde eine registrierende Messeinrichtung verwendet.

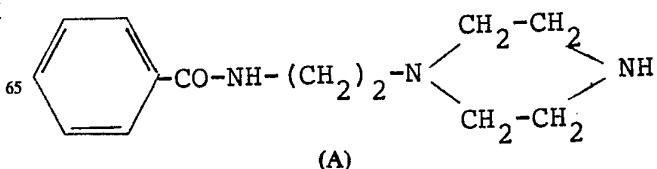
Ist das höchste Schergröfalle D_{\max} erreicht, wird die Scherbeanspruchung der Probe 240 sec lang aufrechterhalten, der Messwert registriert und anschliessend wiederum stufenweise das Schergröfalle D reduziert. Man erhält auf diese Weise je eine Kurve für Viskosität bei ansteigendem und absteigendem Schergröfalle.

b) Messungen der Mastixproben

Der Drehkörper wird, nachdem er auf Mischtemperatur gebracht worden ist und die gewünschte Schergeschwindigkeit aufweist, in die Mastixprobe eingebracht. Mittels eines 5 mm von der Mitte der Mantelfläche des Drehkörpers entfernt befindlichen Temperaturfühlers wird die der jeweiligen Viskosität entsprechende Temperatur gemessen. Gleichzeitig werden die Viskositätsänderungen gemessen, die sich durch das Abkühlen der heissen Mastixmasse bei einer Umgebungstemperatur von 20°C einstellen.

Beispiel 1

Zur Beeinflussung der rheologischen Eigenschaften wurde den Proben bei der Zubereitung folgende Verbindung zugesetzt:



a) Als Bitumen I wurde ein Bitumen des Typs B 200, einer Penetrationszahl 180 und einem Erweichungspunkt, bestimmt mit der Ring- und Kugelmethode, von 42 verwendet. Die Fliesskurven wurden bei 25° C ermittelt. Die Messung wurde dabei mit dem Bitumen I zusatzfrei sowie mit dem Bitumen, welches 1 bzw. 2 Gew.% der vorgenannten Verbindung enthält, durchgeführt. Die sich in Abhängigkeit vom Schergrößenverhältnis ergebende Schubspannung und die hieraus errechnete Viskosität kann der Tabelle I entnommen werden.

b) Als Bitumen IV wurde ein Bitumen des Typs B 80, einer Penetrationszahl 68 und einem Erweichungspunkt, bestimmt mit der Ring- und Kugelmethode, von 51 verwendet. Die Fliesskurven wurden bei 25° C ermittelt. Die Messung

wurde dabei mit dem Bitumen IV zusatzfrei sowie mit dem Bitumen, welches 1 Gew.% der vorgenannten Verbindung enthält, durchgeführt. Die sich in Abhängigkeit vom Schergrößenverhältnis ergebende Schubspannung und die hieraus errechnete Viskosität kann der Tabelle II entnommen werden.

c) Die Mastix-Abkühlungskurve wurde mit einem Bitumen IV vom Typ B 80, einer Penetrationszahl 68 und einem Erweichungspunkt, bestimmt mit der Ring- und Kugelmethode, von 51 durchgeführt. Es wurde eine Mastixprobe ohne Zusatz bzw. mit 1,0 und 1,2 Gew.% Zusatz der vorgenannten Verbindung gemessen. Die Messwerte sind der Tabelle III zu entnehmen.

Tabelle I

Schergrößenverhältnis [sec ⁻¹] · 10 ⁻²	Schubspannung τ in [dyn · cm ⁻¹] · 10 ⁴			Viskosität η in [cP] · 10 ⁷		
	ohne Zusatz	+ 1 Gew.%	+ 2 Gew.%	ohne Zusatz	+ 1 Gew.%	+ 2 Gew.%
5,44	1,7131	1,6370	1,6370	3,1464	3,0065	3,0060
8,16	2,2842	2,3984	2,5890	2,7967	2,9367	3,1696
16,33	4,3019	4,6445	4,7968	2,6336	2,8434	2,9366
24,50	6,2435	6,6625	6,9668	2,5482	2,7191	2,8434
49,00	11,7255	12,3727	13,2100	2,3929	2,5248	2,6958
73,50	16,8270	17,8548	18,7300	2,2892	2,4290	2,5482
147,00	31,1032	32,3595	34,8340	2,1157	2,2012	2,3695
D _{max}	240"	240"	240"			
147,00	28,3620	27,8672	29,8850	1,9292	1,8956	2,0328
73,50	14,8470	14,6189	15,6850	2,0199	1,9888	2,1338
49,00	10,1650	10,0504	10,6600	2,0743	2,0509	2,1752
24,50	5,2536	5,2537	5,5960	2,1442	2,1442	2,2840
16,33	3,6166	3,6928	4,0350	2,2141	2,2607	2,4705
8,16	1,9415	2,0177	2,0177	2,3772	2,4704	2,4705
5,44	—	—	—	—	—	—

Tabelle II

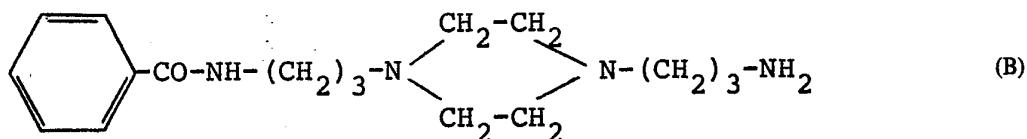
Schergrößenverhältnis [sec ⁻¹] · 10 ⁻²	Schubspannung τ in [dyn · cm ⁻¹] · 10 ⁴		Viskosität η in [cP] · 10 ⁸	
	ohne Zusatz · 10 ⁵	+ 1 Gew.% · 10 ⁴	ohne Zusatz	+ 1 Gew.%
2,72	1,0293	4,3780	3,7477	1,6081
5,44	1,8540	8,8703	3,4050	1,6291
8,16	2,5164	12,8676	3,0811	1,5755
16,33	—	23,4130	—	1,4333
D _{max}	240"	240"		
16,33	—	23,0323	—	1,4100
8,16	2,2956	11,3068	2,8107	1,3844
5,44	1,4390	7,4998	2,6429	1,3774
7,27	0,7614	3,6928	2,7967	1,3564

Tabelle III
Dynamische Viskositäten in [cP]

°C	Mastixprobe		
	ohne Zusatz · 10 ⁴	+ 1,0 Gew.% · 10 ⁴	+ 1,2 Gew.% · 10 ⁴
185	7,00	4,50	1,60
180	7,60	5,30	2,23
175	8,30	5,65	2,90
170	9,00	6,20	3,80
165	9,80	6,90	4,80
160	10,80	7,80	5,90
155	12,70	9,00	7,30
150	15,00	10,50	9,00
145	18,00	12,50	11,00
140	21,50	15,30	13,50
135	26,20	19,00	17,50
130	32,20	23,70	27,30
125	40,00	30,00	27,30
120	49,00	38,00	34,00
115	61,00	49,00	43,00
110	78,00	—	53,00
105	100,00	—	71,00

Beispiel 2

Zur Beeinflussung der rheologischen Eigenschaften wurde den Proben bei der Zubereitung folgende Verbindung zugesetzt:



Als Bitumen I wurde ein Bitumen des Typs B 200, einer Penetrationszahl 180 und einem Erweichungspunkt, bestimmt mit der Ring- und Kugelmethode, von 42 verwendet. Die Fliesskurven wurden bei 25°C ermittelt. Die Messung wurde dabei mit dem Bitumen I zusatzfrei sowie mit dem Bitumen,

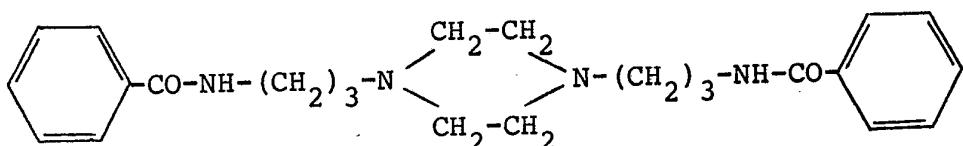
40 welches 1 bzw. 2 Gew.% der vorgenannten Verbindung enthält, durchgeführt. Die sich in Abhängigkeit vom Schergefälle ergebende Schubspannung und die hieraus errechnete Viskosität kann der Tabelle IV entnommen werden.

Tabelle IV

Schergefälle [sec ⁻¹] · 10 ⁻²	Schubspannung τ in [dyn · cm ⁻¹] · 10 ⁴			Viskosität η in [cP] · 10 ⁷		
	ohne Zusatz	+ 1 Gew.%	+ 2 Gew.%	ohne Zusatz	+ 1 Gew.%	+ 2 Gew.%
5,44	1,7131	1,9035	1,6370	3,1464	3,4959	3,0065
8,16	2,2842	2,8172	2,3603	2,7967	3,4493	2,8900
16,33	4,3019	5,3298	4,3020	2,6386	3,2690	2,6336
24,50	6,2435	7,8043	6,1673	2,5482	3,1852	2,5170
49,00	11,7255	14,3904	11,7255	2,3928	2,9360	2,3928
73,50	16,8270	20,6720	15,9132	2,2892	2,8123	2,0768
147,00	31,1032	—	30,5320	2,1157	—	—
D _{max}	240"	240"	240"			
147,00	28,3620	34,1488	25,8110	1,9292	2,3229	1,7557
73,50	14,8470	17,7025	12,6770	2,0199	2,4083	1,7246
49,00	10,1650	12,1062	8,5650	2,0743	2,4705	1,7480
24,50	5,2536	6,3196	4,4920	2,1442	2,5792	1,8334
16,33	3,6166	4,4161	2,7030	2,2141	2,7035	1,6547
8,16	1,9415	2,2842	—	2,3772	2,7967	—
5,44	—	1,5609	—	—	2,8667	—

Beispiel 3

Zur Beeinflussung der rheologischen Eigenschaften wurde den Proben bei der Zubereitung folgende Verbindung zugesetzt:



a) Als Bitumen I wurde ein Bitumen des Typs B 200, einer Penetrationszahl 180 und einem Erweichungspunkt, bestimmt mit der Ring- und Kugelmethode, von 42 verwendet. Die Fliesskurven wurden bei 25°C ermittelt. Die Messung wurde dabei mit dem Bitumen I zusatzfrei sowie mit dem Bitumen, welches 1 bzw. 2 Gew.% der vorgenannten Verbindung enthält, durchgeführt. Die sich in Abhängigkeit vom Schergradienten ergebende Schubspannung und die hieraus errechnete Viskosität kann der Tabelle V entnommen werden.

b) Als Bitumen IV wurde ein Bitumen des Typs B 80, einer Penetrationszahl 68 und einem Erweichungspunkt, bestimmt mit der Ring- und Kugelmethode, von 51 verwendet. Die Fliesskurven wurden bei 25°C ermittelt. Die Messung

wurde dabei mit dem Bitumen IV zusatzfrei sowie mit dem Bitumen, welches 1 Gew.% der vorgenannten Verbindung enthält, durchgeführt. Die sich in Abhängigkeit vom Schergradienten ergebende Schubspannung und die hieraus errechnete Viskosität kann der Tabelle VI entnommen werden.

c) Die Mastix-Abkühlungskurve wurde mit einem Bitumen IV vom Typ B 80, einer Penetrationszahl 68 und einem Erweichungspunkt, bestimmt mit der Ring- und Kugelmethode, von 51 durchgeführt. Es wurde eine Mastixprobe

ohne Zusatz bzw. mit 1,0, 1,2 und 1,4 Gew.% Zusatz der vorgenannten Verbindung gemessen. Die Messwerte sind der Tabelle VII zu entnehmen.

Tabelle V

Schergradient [sec ⁻¹] · 10 ⁻²	Schubspannung τ in [dyn · cm ⁻¹] · 10 ⁴			Viskosität η in [cP] · 10 ⁷		
	ohne Zusatz	+ 1 Gew.%	+ 2 Gew.%	ohne Zusatz	+ 1 Gew.%	+ 2 Gew.%
5,44	1,7131	1,9796	2,0558	3,1464	3,6358	3,7756
8,16	2,2842	2,7030	2,8933	2,7967	3,3095	3,5426
16,33	4,3019	4,9872	5,4440	2,6386	3,0531	3,3328
24,50	6,2435	6,7765	7,7282	2,5482	2,7657	3,1541
49,00	11,7255	13,1722	14,4666	2,3928	2,6880	2,9521
73,50	16,8270	19,1492	20,7482	2,2892	2,6051	2,8226
147,00	31,1032	35,3284	36,8517	2,1157	2,4031	2,5067
D _{max}	240''	240''	240''			
147,00	28,3620	27,7149	27,6007	1,9292	1,8852	1,8774
73,50	14,8470	13,7813	13,8575	2,0199	1,8749	1,8852
49,00	10,1650	9,1749	10,0124	2,0743	1,8723	2,0432
24,50	5,2536	5,1394	5,1014	2,1442	2,1975	2,0820
16,33	3,6166	3,4644	3,5405	2,2141	2,1209	2,1675
8,16	1,9415	1,9035	1,9416	2,3772	2,3306	2,3773
5,44	—	1,4467	—	—	2,6569	—

Tabelle VI

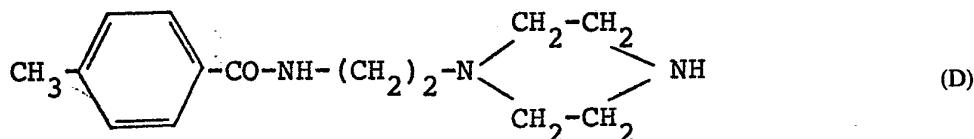
Schergradient [sec ⁻¹] · 10 ⁻²	Schubspannung τ in [dyn · cm ⁻¹]		Viskosität η in [cP] · 10 ⁸	
	ohne Zusatz · 10 ⁵	+ 1 Gew.% · 10 ⁴	ohne Zusatz	+ 1 Gew.%
2,72	1,0203	7,7663	3,7477	2,8527
5,44	1,8540	14,7331	3,4050	2,7059
8,16	2,5164	19,1061	3,0811	2,4378
16,33	—	33,1209	—	2,0276
D _{max}	240''	240''		
16,33	—	31,9788	—	1,9577
8,16	2,2956	15,9132	2,8107	1,9484
5,44	1,4390	10,9261	2,6429	2,0070
2,72	0,7614	5,8628	2,7967	2,1535

Tabelle VII
Dynamische Viskositäten in [cP]

°C	Mastixprobe			
	ohne Zusatz · 10 ⁴	+ 1,0 Gew.% · 10 ⁴	+ 1,2 Gew.% · 10 ⁴	+ 1,4 Gew.% · 10 ⁴
190	6,40	3,40	3,15	—
185	7,00	3,90	3,70	—
180	7,60	4,60	4,30	—
175	8,20	5,40	5,10	2,90
170	9,00	6,20	6,00	4,85
165	9,70	7,00	7,00	6,60
160	11,00	8,00	8,30	8,30
155	12,20	9,20	9,80	10,00
150	14,50	10,70	11,50	12,20
145	17,20	12,40	14,00	14,70
140	21,30	14,80	17,20	18,00
135	29,50	18,20	21,30	22,00
130	31,00	22,50	26,50	27,20
125	38,00	29,00	33,50	34,00
120	48,00	38,00	43,00	43,00
115	61,00	48,00	55,00	55,00
110	78,00	62,00	71,00	71,00
105	100,00	80,00	90,00	90,00
100	—	—	—	—

Beispiel 4

Zur Beeinflussung der rheologischen Eigenschaften wurde den Proben bei der Zubereitung folgende Verbindung zugesetzt:



a) Als Bitumen I wurde ein Bitumen des Typs B 200 einer Penetrationszahl 180 und einem Erweichungspunkt, bestimmt mit der Ring- und Kugelmethode, von 42 verwendet. Die Fließkurven wurden bei 25° C ermittelt. Die Messung wurde dabei mit dem Bitumen I zusatzfrei sowie mit dem Bitumen, welches 1 Gew.% der vorgenannten Verbindung enthält, durchgeführt. Die sich in Abhängigkeit vom Scher-gefälle ergebende Schubspannung und die hieraus errechnete Viskosität kann der Tabelle VIII entnommen werden.

b) Als Bitumen IV wurde ein Bitumen des Typs B 80 einer Penetrationszahl 68 und einem Erweichungspunkt, bestimmt mit der Ring- und Kugelmethode, von 51 verwendet. Die Fließkurven wurden bei 25° C ermittelt. Die Messung wurde dabei mit dem Bitumen IV zusatzfrei sowie mit dem Bitumen, welches 1 Gew.% der vorgenannten Verbindung enthält, durchgeführt. Die sich in Abhängigkeit vom Scher-gefälle ergebende Schubspannung und die hieraus errechnete Viskosität kann der Tabelle IX entnommen werden.

Tabelle VIII

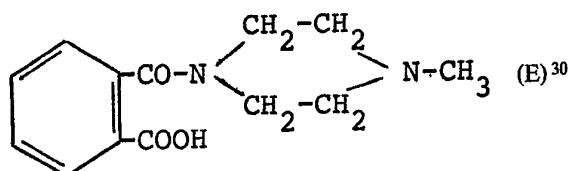
Schergefälle [sec ⁻¹] · 10 ⁻²	Schubspannung τ in [dyn · cm ⁻¹] · 10 ⁴		Viskosität η in [cP] · 10 ⁷	
	ohne Zusatz	+ 1 Gew.%	ohne Zusatz	+ 1 Gew.%
5,44	1,7131	—	3,1464	—
8,16	2,2842	1,4474	2,7967	1,7713
16,33	4,3019	2,6282	2,6336	1,6081
24,50	6,2435	3,6947	2,5482	1,5071
49,00	11,7255	7,4275	2,3928	1,5149
73,50	16,8270	10,6652	2,2892	1,4501
147,00	31,1032	18,2070	2,1157	1,2378
D _{max}	240''	240''		
147,00	28,3620	12,8363	1,9292	0,8727
73,50	14,8470	6,3610	2,0199	0,8649
49,00	10,1650	4,0756	2,0743	0,8313
24,50	5,2536	1,8664	2,1442	0,7613
16,30	3,6166	1,0665	2,2141	—
8,16	1,9415	—	2,3772	—

Tabelle IX

Schergeschwindigkeit [sec ⁻¹] · 10 ⁻²	Schubspannung τ in [dyn · cm ⁻¹] · 10 ⁴		Viskosität η in [cP] · 10 ⁸	
	ohne Zusatz	+ 1 Gew.%	ohne Zusatz	+ 1 Gew.%
2,72	10,203	4,5303	3,7477	1,6641
5,44	18,540	8,1089	3,4050	1,4893
8,16	25,164	11,1926	3,0811	1,3704
16,33	—	19,1111	—	1,1699
D _{max}	240"	240"		
16,33	—	19,0350	—	1,1653
8,16	22,956	10,1647	2,8107	1,2445
5,44	14,390	7,1572	2,6429	1,3145
2,72	7,614	3,7308	2,7967	1,3704

Beispiel 5

Zur Beeinflussung der rheologischen Eigenschaften wurde 25 den Proben bei der Zubereitung folgende Verbindung zugesetzt:



a) Als Bitumen II wurde ein Bitumen des Typs B 80, einer Penetrationszahl 94 und einem Erweichungspunkt, bestimmt mit der Ring- und Kugelmethode, von 44 verwendet. Die Fliesskurven wurden bei 25°C ermittelt. Die Messung

wurde dabei mit dem Bitumen II zusatzfrei sowie mit dem Bitumen, welches 1 Gew.% der vorgenannten Verbindung enthält, durchgeführt. Die sich in Abhängigkeit vom Schergeschwindigkeit ergebende Schubspannung und die hieraus errechnete Viskosität kann der Tabelle X entnommen werden.

b) Als Bitumen IV wurde ein Bitumen des Typs B 80, einer Penetrationszahl 68 und einem Erweichungspunkt, bestimmt mit der Ring- und Kugelmethode, von 51 verwendet. Die Fliesskurven wurden bei 25°C ermittelt. Die Messung wurde dabei mit dem Bitumen IV zusatzfrei sowie mit dem Bitumen, welches 1 Gew.% der vorgenannten Verbindung enthält, durchgeführt. Die sich in Abhängigkeit vom Schergeschwindigkeit ergebende Schubspannung und die hieraus errechnete Viskosität kann der Tabelle XI entnommen werden.

Tabelle X

Schergeschwindigkeit [sec ⁻¹] · 10 ⁻²	Schubspannung τ in [dyn · cm ⁻¹] · 10 ⁴		Viskosität η in [cP] · 10 ⁷	
	ohne Zusatz	+ 1 Gew.%	ohne Zusatz	+ 1 Gew.%
2,72	2,2081	2,5887	8,110	9,5090
5,44	4,3399	4,8729	7,971	8,9496
8,16	6,3957	6,9668	7,831	8,5301
16,33	12,2205	13,4387	7,481	8,2271
24,50	17,8548	19,3015	7,287	7,8775
49,00	31,9788	32,8925	6,526	6,7122
73,50	—	—	—	—
D _{max}	240"	240"		
73,50	—	—	—	—
49,00	26,7251	23,8318	5,454	4,8632
24,50	13,5910	12,4869	5,547	5,0963
16,33	8,9464	5,6343	5,477	3,4493
8,16	4,5303	3,1598	5,547	3,8688
5,44	3,3121	2,2842	6,083	4,1951
2,72	—	1,3705	—	5,0342

Tabelle XI

Schergeschleife [sec ⁻¹] · 10 ⁻²	Schubspannung τ in [dyn · cm ⁻¹] · 10 ⁴		Viskosität η in [cP] · 10 ⁸	
	ohne Zusatz	+ 1 Gew.%	ohne Zusatz	+ 1 Gew.%
2,72	10,203	5,7866	3,7477	2,1255
5,44	18,540	10,8119	3,4056	1,9857
8,16	25,164	15,2280	3,0811	1,8645
16,33	—	28,3621	—	1,7363
D _{max}	240"	240"		
16,33	—	27,4101	—	1,6781
8,16	22,956	14,9234	2,8107	1,8272
5,44	14,390	10,3550	2,6429	1,9018
2,72	7,614	5,4059	2,7967	1,9857

In der nachfolgenden Tabelle XII sind die Anfangs- und Endwerte der Messungen zusammengestellt:

Tabelle XII

Vergleich der graphisch korrigierten Anfangs- und Endwerte aus Hysteresemessungen an mit Vergleichsprodukten aktivierten Bitumenproben gleicher Vorbehandlung und Prüftemperatur

Bitumen	Produkt	Zusatzmenge (Gew.%)	Schergeschleife D (sec ⁻¹)	Schubspannung $\tau \uparrow$ (dyn · cm ⁻¹)	Schubspannung $\tau \downarrow$ (dyn · cm ⁻¹)	Viskosität $\eta \uparrow = \frac{\tau \uparrow}{D} \cdot 10^2$ 10 ⁸	Viskosität $\eta \downarrow = \frac{\tau \downarrow}{D} \cdot 10^2$ 10 ⁸
I	—	—	5,44 · 10 ⁻²	1,60 · 10 ⁴	1,25 · 10 ⁴	2,941 · 10 ⁷	100
I	A	1	5,44 · 10 ⁻²	1,65 · 10 ⁴	1,35 · 10 ⁴	3,033 · 10 ⁷	103
		2	5,44 · 10 ⁻²	1,85 · 10 ⁴	1,35 · 10 ⁴	3,401 · 10 ⁷	115
I	B	1	5,44 · 10 ⁻²	1,90 · 10 ⁴	1,55 · 10 ⁴	3,493 · 10 ⁷	119
		2	5,44 · 10 ⁻²	1,65 · 10 ⁴	0,90 · 10 ⁴	3,033 · 10 ⁷	103
I	C	1	5,44 · 10 ⁻²	1,80 · 10 ⁴	1,30 · 10 ⁴	3,309 · 10 ⁷	112
		2	5,44 · 10 ⁻²	2,05 · 10 ⁴	1,30 · 10 ⁴	3,768 · 10 ⁷	128
I	D	1	5,44 · 10 ⁻²	1,03 · 10 ⁴	0,36 · 10 ⁴	1,893 · 10 ⁷	67
II	—	—	2,72 · 10 ⁻²	2,40 · 10 ⁴	1,60 · 10 ⁴	8,823 · 10 ⁷	100
II	E	1	2,72 · 10 ⁻²	2,60 · 10 ⁴	1,35 · 10 ⁴	9,559 · 10 ⁷	108
IV	—	—	2,72 · 10 ⁻²	10,30 · 10 ⁴	7,5 · 10 ⁴	37,867 · 10 ⁷	100
IV	A	1	2,72 · 10 ⁻²	4,70 · 10 ⁴	3,70 · 10 ⁴	17,279 · 10 ⁷	46
IV	B	—	—	—	—	—	—
IV	C	1	2,72 · 10 ⁻²	7,70 · 10 ⁴	5,70 · 10 ⁴	28,308 · 10 ⁷	75
IV	D	1	2,72 · 10 ⁻²	4,50 · 10 ⁴	3,70 · 10 ⁴	16,544 · 10 ⁷	44
IV	E	1	2,72 · 10 ⁻²	5,70 · 10 ⁴	5,25 · 10 ⁴	20,956 · 10 ⁷	55

Das Zeichen \uparrow bedeutet Messung bei steigendem Schergeschleife!

das Zeichen \downarrow bedeutet Messung bei fallendem Schergeschleife.

Die Schubspannung $\tau \uparrow$ und $\tau \downarrow$ bzw. $\eta \uparrow$ und $\eta \downarrow$ sind analog zu verstehen.

Aus den Messergebnissen ergibt sich folgendes:

Das rheologische Verhalten von Bitumen ist ein Spiegel seiner inneren Eigenschaften. Es wird bestimmt durch den reversiblen Strukturenabbau und -aufbau. Alle von aussen kommenden Störfaktoren wirken sich auf den jeweiligen Zustand aus. Es ist deshalb möglich, aus isotherm aufgenommenen Fließkurven Aussagen über die Eigenschaften, insbesondere die Gebrauchseigenschaften des Bitumens zu erhalten.

Der Einfluss der erfindungsgemäß zugesetzten Verbindungen A bis E auf die Bitumen I, II und IV ist abhängig von der chemischen Struktur der Produkte, deren Zusatzmenge, der Bitumentyp, der Versuchstemperatur und der Probenvorbehandlung.

Es ist festzustellen, dass durch Zusätze in einigen Fällen

die Ausgangsviskosität nur wenig geändert, die Endviskosität jedoch stark erniedrigt wird. In diesen Fällen bewirken die Zusätze eine Erhöhung der Scherempfindlichkeit. In anderen Fällen werden die Anfangs- und Endviskosität erheblich erniedrigt, was auf eine Stabilisierung des kolloidchemischen Zustandes hinweist.

Es sind auch Steigerungen sowohl der Anfangs- wie der Endviskositäten zu beobachten. Infolge der vielen Variablen, die auf die Eigenschaften bestimmd einwirken, ist es deshalb notwendig, durch einen Vorversuch festzustellen, in welcher Weise sich eine bestimmte Verbindung auf die rheologischen Eigenschaften auswirkt, um für den anwendungstechnisch gewünschten Zweck dann das Zusatzprodukt auszuwählen, welches die Eigenschaften in der gewünschten Richtung beeinflusst.

60 65

Befinden sich Bitumen in physikalischer und/oder chemischer Wechselwirkung mit Mineraloberflächen, so wirken letztere auf Grund ihrer polaren Eigenschaften orientierend auf die ebenfalls polaren Asphaltensicellen der benachbarten Bitumenphase und sind damit indirekt strukturbildend (Nahordnung). Über diese Viskositätserhöhung, deren Umfang von der Wechselwirkung Mineral—Bitumen bestimmt wird, erklärt sich u. a. die versteifende Wirkung von Gesteinsmehlen als Füllstoffe.

Die Viskositätserhöhung kann sich aber auch negativ auf Aufbereitungs- und Verarbeitungsvorgänge auswirken (erhöhter Aufwand an Energie bei den Misch- und Verarbeitungsschritten).

Wie aus den Abkühlungskurven von Mastix zu ersehen ist, kann man mit dem Verfahren nach der Erfindung das

Verhalten von Heissmassen besonders im Temperaturbereich von 200° C bis 100° C gezielt beeinflussen. Die Neigung der Viskositätstemperaturkurve verändert sich. Durch den Effekt der Verflüssigung verringert sich der Bitumenbedarf für einen gut verarbeitbaren Mastix. Bemerkenswert ist dabei die ausgeprägte Konzentrationsabhängigkeit der Effekte: Je nach zugesetzter Menge der erfundungsgemäß zugesetzten Verbindung kann ein Viskositätsminimum eingestellt werden, wobei bei anderen Konzentrationen der gleichen Substanz die Viskosität erhöht wird und die Mastixmischung sich somit versteift. Auch hier ist bei technischer Nutzung des erfundungsgemäßen Verfahrens durch einen Vorversuch zu klären, welche Konzentration der zuzusetzenden Verbindung anwendungstechnisch den optimalen gewünschten Effekt ergibt.