



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 16.12.74 (P. 176 507)

Pierwszeństwo: 21.12.73 Węgry

Zgłoszenie ogłoszono: 03.11.75

Opis patentowy opublikowano: 30.11.1978

Int. Cl.² C08L 95/00
C08J 3/06

Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Épitővegyianyagokat Gyártó Vállalat, Budapeszt
(Węgry)

Anionowa emulsja bitumiczna i sposób jej wytwarzania

1

Przedmiotem wynalazku jest anionowa emulsja bitumiczna i sposób jej wytwarzania.

Znane anionowe emulsje bitumiczne można wytwarzać za pomocą tańszych emulgatorów o charakterze mydeł przez dyspergowanie bitumów zawierających kwasy z dodatkiem tychże emulgatorów w rozcieńczonym ługu.

Ostatnio rozpowszechniło się stosowanie anionowych emulsji bitumicznych: stosuje się je przykładowo jako materiał izolacyjny razem z dodatkami lateksu naturalnego lub lateksu syntetycznego. Materiały izolacyjne na bazie lateksów i bitumicznych emulsji charakteryzują się lepszą ciągliwością i elastycznością, lepszą wytrzymałością, lepszą odpornością na starzenie, lepszą przyczepnością i niższą temperaturą łamliwości. Emulsje bitumiczno-lateksowe wytwarza się ze względów praktycznych w kompozycjach dwuskładnikowych. W sposobach wytwarzania z zastosowaniem jednej kompozycji, odparowanie wody wymaga długiego czasu na utworzenie warstwy ochronnej. Ponieważ powłoki składają się z kilku warstw, zaś wytworzenie jednej warstwy z powodu zbyt długiego czasu odparowywania wody, jest nie do przyjęcia w technice, więc z tego powodu przy kompozycjach dwuskładnikowych warstwa zostaje wytworzona na skutek działania elektrolitów, np. 3—5%-owego roztworu chlorku wapnia. Obydwa składniki, to znaczy emulsja bitumiczno-lateksowa i roztwór strącający, zostają naniesione za pomocą urządzenia do natryskiwania.

2

przy czym obydwie komponenty zostają zmieszane bezpośrednio przed natryskiem. Roztwór strącający powoduje skoagulowanie emulsji, powstaje przy tym warstwa nie ulegająca powtórnemu zemulgowaniu.

W sposobie z zastosowaniem dwóch komponentów pierwszą warstwę nanosi się zawsze bez roztworu strącającego, dla uniknięcia bezpośredniego zetknięcia tego roztworu z betonem. Tego rodzaju emulsje stosuje się na przykład przy wytwarzaniu wodoszczelnych warstw w budownictwie głębiny.

Celem wynalazku jest wytworzenie anionowej jednokomponentowej emulsji bitumicznej szeroko stosowanej do wytworzenia powłoki izolacyjno-ochronnej, o prostej technologii wytwarzania, która to emulsja może być przechowywana w stosunkowo niskiej temperaturze przez okres wielu miesięcy.

Według wynalazku szybko koagulująca się aniono-aktywna emulsja bitumiczna posiada następujący skład:

40—60% wagowych bitumów podestylacyjnych lub bitumów przedmuchiowanych
40—30% wagowych wody
4—5% wagowych roztworu wodorotlenku amonu
4—5% wagowych kwasu oleinowego, korzystnie technicznej oleiny, ewentualnie
0,05—0,1% wagowych soli miedzi, cynku, srebra, niklu, kobaltu lub kadmu, lub ewentualnie lateksu, jak i wzmacniających strukturę materiałów lub

wypełniaczy, na przykład włókien szklanych, krótkowłóknistego azbestu, włókna ze szlaku lub włókna z wełny mineralnej.

Jako bitumy stosuje się korzystnie bitumy destylacyjne o punkcie mięknięcia 40—70°C. Jako roztwór wodorotlenku amonu stosuje się korzystnie wodny roztwór 25%-owy. Korzystnie stosuje się sole metali ciężkich, szczególnie siarczanu miedzi w ilości około 0,1% wagowych. Zastosowanie wyższego stężenia soli metali ciężkich może wpłynąć na trwałość emulsji bitumicznej. Ewentualnie dodany lateks może być lateksem z kauczuku naturalnego lub lateksem z kauczuku syntetycznego. Wysychająca odmiana anionowej emulsji bitumicznej według wynalazku ma ten sam skład jak wyżej podano, lecz bez soli metali ciężkich.

Sposób wytwarzania anionowej emulsji bitumicznej polega na tym, że rozpuszcza się w ogrzanej wodzie wodorotlenek amonu, kwas oleinowy i ewentualnie sól metalu; po rozpuszczeniu tych składników dodaje się ewentualnie lateksu, następnie przy szybkoobrotowym mieszaniu dodaje się do fazy wodnej bitumy ogrzanej powyżej temperatury mięknięcia. Przy stosowaniu młyna koloidalnego można proces wytwarzania prowadzić w sposób ciągły. W tym przypadku ogrzewa się oddzielnie fazę bitumiczną i fazę wodną do żądanej temperatury i wprowadza w podany wyżej stosunku ilościowym jednocześnie do młyna koloidalnego.

Wynalazek opiera się na spostrzeżeniu, że wytworzony in situ, spełniający rolę emulgatora dla anionowej emulsji bitumicznej, oleinian amonu w cienkiej warstwie na powietrzu rozkłada się i traci wartość amoniaku. Pozostały pod odparowaniu amoniaku kwas oleinowy skleja się z cząsteczkami bitumicznymi i tworzy w ten sposób jednorodną błonę. Własności izolujące (wodoodporność) tak wytworzonej błony bitumicznej są identyczne jak błony wytworzonej z emulsji bitumicznej zawierającej rozpuszczalniki, zaś emulgator w przeciwieństwie do znanych oleinianów alkali zachowuje swój nieodwracalny charakter.

Ważną zaletą emulgatora jest niewystępowanie przez okres składowania dłuższy niż 6 miesięcy tak rozdzielenia faz, jak i osiadania składników emulsji. Szybka koagulacja anionowych emulsji bitumicznych wytworzonych według wynalazku następuje w obecności związków będących kompleksami amoniaku z metalami ciężkimi, przede wszystkim solami miedzi, następnie cynku, srebra, niklu, kobaltu, kadmu. Ustawianie znanych emulsji na określony czas koagulacji osiąga się przez dodanie elektrolitów, jak na przykład soli metali ziem alkalicznych jak chlorku wapnia. Jednak elektrolity typu soli metali ziem alkalicznych wywołują natychmiastową koagulację emulsji lateksowo-bitumicznych co zmusza do stosowania przy natryskiwaniu urządzeń zaopatrzonych w dwie dysze: z jednej dyszy nanosi się na uszlachetnioną powierzchnię emulsję lateksowo-bitumiczną, zaś z drugiej roztwór elektrolitu. Z powodu wysokiego kosztu urządzeń nanoszących i trudności wykonania wymaganego dokładnego mieszania ten sposób wytwarzania nie został rozpowszechniony. Wytworzone jednak

według wynalazku związki kompleksowe amoniaku z metalami ciężkimi, dodane w czasie wytwarzania anionowych emulsji lateksowo-bitumicznych, nie mają wpływu w zakresie podanych stężeń na trwałość emulsji. Po naniesieniu emulsji na powierzchnię z warstwy naniesionej emulsji odparowuje niezależnie od rodzaju powierzchni nieporównywalnie szybko (szybciej niż woda) amoniak, kompleksowa sól amonowa ulega rozkładowi i nowo utworzona sól metalu spełnia swoje działanie koagulujące. Naniesiona warstwa emulsji koaguluje przed wydzielaniem zawartości wody. Z tego powodu można szybko koagulującą jednoskładnikową emulsję wytworzyć in situ. Spostrzeżenie to jest ogólnie stosowane w technologii wytwarzania różnego rodzaju emulsji wodno-olejowych, na przykład mogą być w ten sposób wytwarzane trwałe emulsje różnych olejów roślinnych, olejów rybich, wosków, tłuszczów lub naturalnych żywic.

Wytworzona według wynalazku emulsja posiada własności techniczne przewyższające dotychczas znane emulsje aniono-bitumiczne szybko koagulujące i szybko schnące oraz wykazuje niespodziewanie dobrą przyczepność. Specjalnego znaczenia nabiera wyżej wymienione spostrzeżenie przy wytwarzaniu dotychczas znanych emulsji lateksowo-bitumicznych, przy których wytwarzaniu z powodu trudnej technologii otrzymuje się czasami produkty nieprzydatne.

Przy mieszaniu stopionego bitumu z lateksem z kauczuku syntetycznego może nastąpić rozdział faz z powodu szybkiej utraty wody. Mieszanie przygotowanej uprzednio anionoaktywnej emulsji bitumicznej z reagującym zasadowo lateksem, powoduje to, że bitumy i lateks rozdziela się w czasie przechowywania. Wytworzona przy nanoszeniu błona jest niejednorodna i nie wykazuje zalet mieszanin bitumów i lateksu.

Przy zastosowaniu jednak do wytwarzania emulsji oleinianu amonu jako emulgatora, który dobrze emulguje tak bitumy jak i lateks, emulsja zachowuje trwałość pomimo zawartości elektrolitu zawierającego metal i tworzy przy nanoszeniu po wyparowaniu amoniaku jednorodną błonę. W emulsji według wynalazku amoniak spełnia podwójną rolę: z jednej strony zapewnia możliwość powstania emulsji po drugie zaś w wyniku szybkiego odparowania zapewnia szybką stratę emulsyjnego charakteru naniesionej warstwy; poza tym z kompleksowej soli amonowej metalu ciężkiego pod odparowaniem amoniaku powstaje elektrolit zawierający sól metalu ciężkiego, która to sól powoduje szybką koagulację.

Dziedzinami zastosowania emulsji są na przykład: przygotowanie powierzchni betonów, które następnie mają być pokryte gorącą izolacją bitumiczną; klejenie samoklejących bitumowanych folii, zewnętrzna i wewnętrzna izolacja wodoszczelna przygotowanych uprzednio rur betonowych; oraz wytworzenie warstw antykorozyjnych na powierzchniach metali. Wyliczone dziedziny zastosowań są tylko najważniejszymi i anionowe emulsje bitumiczne według wynalazku można stosować do wielu innych celów.

Zalety anionowych emulsji bitumicznych są nastę-

pujące: technologia wytwarzania jest prosta, można je wytwarzać w systemie jednoskładnikowym. Do wytwarzania emulsji bitumicznych można stosować ogólnie używane urządzenia, zaś do nanoszenia nie są wymagane specjalne urządzenia. Warstwa koaguluje szybko; jeśli naniesiona powłoka ma być gruba, to poszczególne warstwy można nanosić szybko jedną na drugą. Emulsja może być przechowywana dłużej niż to ma miejsce przeciętnie przy emulsjach bitumicznych; emulsja może być przechowywana co najmniej pół roku. Konieczne do wytwarzania anionowych emulsji bitumicznych składniki są łatwo dostępne i porównywalnie tanie. Odporność powłoki na wodę jest bez zarzutu i dzięki temu może być stosowana jako warstwa izolacyjna dla zastrzonych wymagań, jakie np. są stawiane przy działaniu wody pod ciśnieniem. Naniesiona powłoka może spełnić po krótkim czasie wymagania. Emulsja nadaje się do wytwarzania powłok antykorozyjnych. Ze względu na mieszalność wynalezionej emulsji z innymi emulsjami bitumicznymi można dostosować ją zależnie od występujących wymagań.

Skład i sposób wytwarzania wynalezionych anionowych emulsji bitumicznych wyjaśnia się bliżej następującymi przykładami.

Przykład I. Anionowa emulsja bitumiczna składa się z następujących składników:

Bitum podestylacyjny B-90

Siarczan miedzi ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, techniczny)

Wodorotlenek amonu

Kwas oleinowy

Lateks kauczuku naturalnego (60% suchej zawartości).

W mieszalniku wysokoobrotowym z ogrzewanym płaszczem i zaopatrzonym w urządzenia mieszające ogrzewa się do temperatury 75°C przy ciągłym mieszaniu 30 części wody. Po dodaniu siarczana miedzi i następnie dodaniu wodorotlenku amonu zmienia się zabarwienie roztworu z jasnoniebieskiego do ciemnoszafirowego. Do wytworzenia soli kompleksowej i emulgatora potrzebne jest około 4 części 25%-owego roztworu wodorotlenku amonu. Po dodaniu wodorotlenku amonu dodaje się techniczny kwas oleinowy lub kwasy oleju talowego i bezpośrednio miesza 30 minut, aż mętny, białobłękitny roztwór sklarują się i wytworzone mydła rozplyną się.

Po przygotowaniu emulgatora i czynnika strącającego dodaje się, przy ciągłym mieszaniu w temperaturze 75°C , 2 części lateksu z kauczuku naturalnego. Utrzymuje się temperaturę wodnej fazy od 70° do 80°C . Następnie dodaje się do fazy wodnej przy mieszaniu szybkoobrotowym, 60 części bitumu podestylacyjnego B-90, ogrzanego uprzednio do temperatury 120°C . Przy dodawaniu należy zwrócić uwagę, aby temperatura nie przekroczyła 100°C . Po dodaniu całej ilości bitumu, mieszanie miesza się energicznie pewien czas i w końcu po zatrzymaniu mieszalnika opróżnia się urządzenie.

Wytworzona w przykładzie I emulsja bitumiczna ma następujące własności:

Lepkość przy 20°C	20— 30°E
pH	około 10
Osiadanie po 24 godzinach	—

Koagulacja na

tluczniu bazaltowym

maksimum 25 minut

wilgotnym betonie

maksimum 10 minut

mokrym betonie

maksimum 20 minut

Przyczepność dobra tak do bazaltu jak i betonu
Rozcieńczalność rozcieńczalna za pomocą wody.

Przykład II. Wytwarzanie anionowej emulsji bitumicznej można przeprowadzić jako proces półciągły w następujący sposób:

W ogrzewanym dozowniku rozpuszcza się 70°C 0,1 część $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ w 28 częściach wody pobranej z sieci. Do roztworu dodaje się początkowo 4 części roztworu wodorotlenku amonu i następnie 4 części technicznej oleiny. Po wytworzeniu oleinianu amonu dodaje się w temperaturze 70°C lateksu z kauczuku syntetycznego. W drugim ogrzewanym dozowniku stapia się w temperaturze 160°C 56 części bitumu dmuchanego 85/25 i zadaje się 4 częściami benzyny lakowej. Następnie obie płynne fazy doprowadza się w sposób ciągły do młynka koloidalnego. Wypływająca z młynka koloidalnego gotowa emulsja jest wylewana dla uniknięcia strat amoniaku do zamkniętych pojemników.

Przykład III. Anionową emulsję bitumiczną przygotowuje się z następujących składników:

56 części bitumu podestylacyjnego B-90

5 części technicznego kwasu oleinowego

36 części wody

0,1 części $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

4 części 25%-owego roztworu wodorotlenku amonu.

Fazę wodną przygotowuje się w temperaturze 80°C , zaś fazę bitumiczną w temperaturze 120°C . Procesy technologiczne są identyczne jak w przykładzie I. Wytworzona w ten sposób emulsja, nie zawierająca lateksu, jest stosowana dzięki jej niskiej cenie w szerokim zakresie, np. do klejenia lub do przygotowania powierzchni.

Przykład IV. Masę do malowania podkładowego sporządza się o następującym składzie:

56 części bitumu podestylacyjnego B-90

4 części kwasu oleinowego

32 części wody

4 części 25%-owego roztworu wodorotlenku amonu

4 części lateksu o zawartości suchej masy 30%.

Proces technologiczny jest identyczny jak w przykładzie I. Do przygotowanej w ten sposób anionowej emulsji bitumicznej dodaje się 6 części krótkowłóknistego azbestu (F-6). Zamiast włókien azbestowych stosuje się też jako wypełniacz cięte (na odcinki 0,5 cm) włókno szklane. Emulsja może też ewentualnie zawierać 0,1 część $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, wtedy jednak wypełniacz dodaje się dopiero przy nanoszeniu emulsji. Przy wytwarzaniu powłok stosuje się emulsję w ilości 1,5 do 2 kg/m^2 . Mechaniczne właściwości wytworzonej w ten sposób powłoki, np. wytrzymałość na ścieranie, oraz przyczepność, przewyższają własności znanych anionowych emulsji bitumicznych. Masa do malowania podkładowego może być наносzona za pomocą jednokrotnego malowania bez urządzeń rozpylających.

Przykład V. Przy powlekaniu ochronnym powierzchni metalicznych anionowymi emulsjami bitumicznymi nanosi się powłokę podkładową wytworzoną w następujący sposób: 5,6 części bitumu

podestylacyjnego B-90 ogrzewa się do 120—130°C, następnie dodaje się 1 część technicznego kwasu oleinowego. Równolegle rozpuszcza się w 40 częściach wody 0,5 części wodorotlenku potasu i 2,0 części metylosilikonianu sodowego (Silicor C I). Emulsję bitumiczną wytwarza się w zwyczajny sposób i nanosi się jako powłokę podkładową na powlekaną powierzchnię metalu. Po naniesieniu warstwy podkładowej nanosi się następne warstwy z emulsji anionowej bitumicznej otrzymanej w przykładach I i II. Poszczególne warstwy nanosi się za pomocą opryskiwania do grubości 1 mm.

Zastrzeżenia patentowe

1. Anionowa emulsja bitumiczna, **znamienna tym**, że zawiera 40—60 części bitumu podestylacyjnego lub bitumu przedmuchiwanego, 30—40 części wody, 4—5 części wodorotlenku amonu, 4—5 części kwasu oleinowego, ewentualnie 0,05—0,1 części soli miedzi, cynku, srebra, niklu, kobaltu lub kadmu, jak i ewentualnie lateks, benzynę lakową i wypełniacze.

2. Emulsja bitumiczna według zastrz. 1, **znamienna tym**, że zawiera bitum podestylacyjny o punkcie mięknięcia pomiędzy 40—70°C, ewentualnie bitum przedmuchiwany o punkcie mięknięcia 80—100°C i benzynę lakową.

3. Emulsja bitumiczna według zastrz. 1, **znamienna tym**, że zawiera 25%-owy roztwór wodorotlenku amonu.

4. Emulsja bitumiczna według zastrz. 1, **znamienna tym**, że jako lateks zawiera lateks z kauczuku naturalnego.

5. Emulsja bitumiczna według zastrz. 1, **znamienna tym**, że jako lateks zawiera lateks z kauczuku syntetycznego.

6. Emulsja bitumiczna według zastrz. 1, **znamienna tym**, że jako wypełniacz lub substancje wzmacniające strukturę zawiera cięte włókno szklane, krótkowłóknisty azbest, włókno ze szlaku lub wełnę mineralną.

7. Sposób otrzymywania anionowej emulsji bitumicznej, **znamienny tym**, że do podgrzanej fazy wodnej zawierającej rozpuszczony wodorotlenek amonu, kwas oleinowy i ewentualnie sole metali i ewentualnie lateks wprowadza się przy szybkoobrotowym mieszaniu, bitumy podgrzane powyżej temperatury mięknięcia.

8. Sposób według zastrz. 7, **znamienny tym**, że anionową emulsję bitumiczną wytwarza się w sposób ciągły, przygotowując oddzielnie fazę wodną i bitumiczną, doprowadzając do odpowiedniej temperatury, następnie wprowadzając obydwa składniki w podanym stosunku do młynka koloidalnego.

9. Sposób według zastrz. 7, **znamienny tym**, że do przygotowanej emulsji przy natryskiwaniu ewentualnie dodaje się substancje wzmacniające strukturę, jak cięte włókno szklane, krótkowłóknisty azbest, włókno ze szlaku lub wełnę mineralną.

Errata do opisu nr 99 017

Łam 6 wiersz 65

Jest: 5,6 części

Powinno być: 56,5 części

Łam 7 wiersz 27

Jest: ibtumiczna

Powinno być: bitumiczna