



Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

213 938

Int.Cl.³

3(51) C 08 L 95/00

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 08 L/ 2485 341

(22) 07.03.83

(44) 26.09.84

(71) VEB "OTTO GROTEWOHL" BOEHLN;DD;

(72) SPUR, EBERHARD, DR. DIPL.-CHEM.; HEERWIG, HEINZ; LUEDER, HEINZ, DR. DIPL.-CHEM.;
SCHILLING, CHRISTINE; DD;

(54) VERFAHREN ZUR BRECHZEITREGULIERUNG KATIONAKTIVER BITUMENEMULSIONEN

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Regulierung der Brechzeit von kationaktiven Bitumenemulsionen. Durch Zusatz von 0,001 bis 5 Ma.-% Salze, deren Kationen eine Kationenfeldstärke Z/a^2 von 0,1 bis 1,0 und eine Elektronegativität von 0,7 bis 2,0 besitzen, vorzugsweise im pH-Bereich von 7 bis 12, wird die Reaktion zwischen den Mineralstoffen und der Emulsion verzögert und deren Misch- und Brechzeit wird dadurch vergrößert. Diese Emulsionen können vorzugsweise als Bindemittel im Straßen- und Wegebau Anwendung finden.

Verfahren zur Brechzeitregulierung kationaktiver Bitumen- emulsionen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Brechzeitregulierung kationaktiver Bitumenemulsionen, die vorrangig als Bindemittel im Straßen- und Wegebau Anwendung finden.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Die Erhaltung und Erneuerung bituminöser, aber auch zementgebundener Fahrbahndecken erfolgt in zunehmendem Maße unter Verwendung von Bitumenemulsionen als Bindemittel. Zur Anwendung kommen hauptsächlich anion- und kationaktive Bitumenemulsionen, wobei letztere aufgrund ihres guten Benetzungs-, Haft- und Abbindevermögens in vielen Fällen bevorzugt eingesetzt werden.

Unentbehrlich sind kationaktive Emulsionen für die Oberflächenbehandlung mit Direktschlämmen geworden. Herstellungsverfahren und Rezepturen für kationaktive Bitumenemulsionen sind im allgemeinen bekannt.

Als Emulgatoren und Haftvermittler werden im wesentlichen Amine und Ammoniumsalze in saurem bis neutralem, seltener auch in alkalischem Medium verwendet. Die Salzbildung zwischen Ami-

nen und anorganischen oder organischen Säuren spielt dabei eine dominierende Rolle.

Durch Anwendung verschiedener Emulgatoren und Emulgatormische sowie durch Zusatz anderer Stoffe können die Eigenschaften kationaktiver Emulsionen in unterschiedlichem Maße beeinflußt werden. So erfolgt beispielsweise eine Stabilisierung durch Verwendung nichtionogener Tenside oder Gemische organischer Aminbasen.

Die kationaktiven Emulsionen können dadurch hinsichtlich ihrer Lager- und Transportbeständigkeit sowie ihrer mechanischen Belastbarkeit bei der Anwendung wesentlich verbessert werden.

Nicht oder nur in sehr geringem Umfang wirken sich diese Zusätze jedoch auf das Reaktionsverhalten gegenüber Gesteinsbaustoffen aus.

Die Brechzeiten kationaktiver Direktschlämmen werden im wesentlichen durch die verwendeten Amine und Ammoniumsalze sowie durch die Mineralstoffe bestimmt. Zur Erreichung eines definierten Brechverhaltens ist es also erforderlich, bestimmte kationaktive Emulgatoren einzusetzen, die Emulsion auf ein geeignetes Gesteinsmaterial abzustimmen und die Schlämmerezeptur genau einzuhalten.

Charakteristisch für alle kationaktiven Emulsionen ist, daß sie bei Berührung mit Mineralstoffen brechen und die positiv geladenen Bitumenteilchen auf die Gesteinsoberfläche aufziehen, wobei man sich diesen Vorgang als Ladungsausgleich zwischen dem positiv geladenen Bitumen und dem sauren, d. h. negativ geladenen Gestein vorstellt.

In der praktischen Anwendung führt das oft zu Problemen, vor allem bei der Herstellung von Emulsions-Mineralstoff-Mischungen, also auch bei bituminösen Schlämmen. Die Brechgeschwindigkeit ist meist so groß, daß das Mineralstoffgemisch vor der Zugabe der kationaktiven Emulsion mit einem brechungsverzögernden Stoff, z. B. einer Aminlösung, behandelt werden muß. Die Menge des brechungsverzögernden Stoffes muß sehr genau auf das Mineralstoffgemisch abgestimmt und auch zudosiert werden.

Schon geringe Veränderungen in der Zusammensetzung des Mineralstoffgemisches hinsichtlich Korngröße und Körnungsgeometrie sowie ein unterschiedlicher Feuchtigkeitsgehalt können leicht eine Unter- oder Überdosierung des Brechungsverzögerers verursachen. Unterdosierung hat ein zu frühes Brechen der Emulsion zur Folge, eine Überdosierung führt dazu, daß der Brechvorgang nicht oder in nur geringem Umfang stattfindet und der kationaktive Effekt der Emulsion, d. h. das sofortige Aufziehen des Bitumens auf das Gestein, verloren geht.

Die Verzögerung des Brechvorganges erfolgt also im wesentlichen dadurch, daß ein Teil der aktiven Zentren des Gesteinsmaterials durch einen kationaktiven Stoff gebunden wird und so für die unmittelbare Verbindung mit Bitumen nicht mehr zur Verfügung steht. Eine Beeinflussung des emulgierten Bitumens erfolgt nicht.

Diese Art der Brechzeitverzögerung führt also dazu, daß nur die freibleibenden Stellen des Gesteinsmaterials mit dem Bitumen unmittelbar in Verbindung kommen können. Im Extremfall bleibt ein Kontakt des Bitumens mit dem Mineralstoff sogar aus.

Die Verwendung brechungsverzögernder Stoffe in bekannter Weise ermöglicht mithin bei Einsatz definierter, aufeinander abgestimmter Ausgangsstoffe den Mischprozeß kationaktiver Bitumenemulsionen mit Gesteinsbaustoffen, setzt aber grundsätzlich die genaueste Einhaltung aller Parameter, auch unter unterschiedlichen Bedingungen, voraus. Durch diese in der praktischen Anwendung kaum realisierbaren Forderungen wird die Herstellung solcher Emulsions-Mineralstoff-Mischungen, insbesondere aber von bituminösen Direktschlämmen, sehr erschwert und bei schwankender Qualität der Ausgangsstoffe nicht durchführbar.

Ziel der Erfindung

Es ist Ziel der Erfindung, die Brechzeit kationaktiver Bitumenemulsionen zu regulieren und damit Voraussetzungen für die Mischbarkeit solcher Emulsionen mit unterschiedlichen Gesteinsbaustoffen zu schaffen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Es ist Aufgabe der Erfindung, das Brechverhalten kationaktiver Bitumenemulsion und die Herstellung der Verbindung zwischen Mineralstoff und Bitumen zeitlich zu beeinflussen, eine maximale Umhüllung des Gesteins zu erreichen und eine schnelle Stabilisierung des Gemisches zu gewährleisten.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß der kationaktiven Bitumenemulsion außer dem kationaktiven Emulgator noch Kationen mit einem Ionendurchmesser $> 0,6 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ in Form ihrer Salze in einem auf das Gesteinsmaterial und der Bitumenemulsion abgestimmten pH-Bereich > 6 zugesetzt werden.

Die Salze können einemulgiert der Emulsion nachträglich zugesetzt und/oder durch Zusatz von Säuren oder Laugen oder durch Mischen verschiedener Emulsionen gebildet werden.

Bei der Herstellung von Emulsions-Mineralstoff-Gemischen, wie Bitumenschlämme, ist auch ein Untermischen unter die Mineralstoffe und/oder der Zusatz als wäßrige Lösung möglich.

Die erfindungsgemäß anzuwendenden Kationen besitzen eine Kationenfeldstärke Z/a^2 von 0,1 bis 1,0 und eine Elektronegativität von 0,7 bis 2,0. Die brechungsverzögernde Wirkung nimmt mit abnehmender Kationenfeldstärke und zunehmendem Atomradius zu.

Eine bestimmte Bedeutung kommt auch den Anionen zu. So fördern vor allem Anionbasen, also protonenakzeptierende Anionen, die Festigkeit der Verbindung Bitumen-Gestein.

Durch Untersuchung des Reaktionsverhaltens neutraler kationaktiver Bitumenemulsionen wurde überraschenderweise gefunden, daß der Wirkungsmechanismus zwischen Gestein und positiviertem Bitumen nicht einfach auf dem Ladungsausgleich zwischen negativ geladenem sauren Gestein und dem positiv geladenen Bitumenteilchen beruht, sondern auf der Bildung von Wasserstoffbrücken. Auch für die Verbindung der Bitumenteilchen untereinander und damit für das Verkleben der bitumenumhüllten Mineralstoffe zu einem festen Verband ist die Wasserstoffbrückenbindung verantwortlich.

Die Reaktion der Mineralstoffe ist einmal abhängig von der Korngröße und der Körnungsgeometrie, d. h. Ecken und Kanten sind aktive Zentren und besonders reaktionsfähig, und zum anderen von den interatomaren Beziehungen der in den Mineralstoffen enthaltenen Bestandteile.

Dabei spielen die Atom- und Ionengrößen sowie deren Ladungen und Feldstärken eine besondere Rolle. Von Bedeutung ist ebenfalls die von der Ladung und dem Radius abhängige Wirkung der Kationen auf die Sauerstoffanionen. Diese werden so stark deformiert, daß an der Gesteinsoberfläche besondere Bedingungen in Form unbeanspruchter Elektronenbahnen auftreten, die ihrerseits Einfluß auf die Reaktionsfähigkeit haben.

So kommt es schließlich dazu, daß die an der Oberfläche befindlichen Bausteine das Bestreben haben, ihre nach außen greifenden Restvalenzkräfte durch Anlagerung anderer Teilchen zu bestätigen. Die meisten Gesteinsbaustoffe binden aus diesem Grunde an ihrer Oberfläche aus dem Wasser mehr oder weniger viel Protonen.

Auch zwischen dem positiviertem Stickstoffatom des kationaktiven Emulgators und dem freien Elektronenpaar des Sauerstoffatoms an der Mineralstoffoberfläche kommt es zu einer elektrostatischen Anziehung. Diese ist Voraussetzung für das Zustandekommen der Reaktion und führt schließlich zur Bildung der Wasserstoffbrücken.

Die erfindungsgemäß einzusetzenden Kationen werden von den aktiven Stellen der Mineralstoffe teilweise reversibel gebunden oder schirmen diese ab. Dadurch wird es möglich, die Anlagerung der positiv geladenen Bitumenteilchen und damit den Brechvorgang zu verzögern, ohne daß die Haftfestigkeit des Bitumens am Gestein negativ beeinflußt wird.

In Kombination mit zur Wasserstoffbrückenbindung befähigten Stoffen, wie organischen Säuren, Alkoholen, Äthern, Phenolen, Amiden oder Nitroverbindungen sowie Gemischen aus diesen Stoffen, wird die brechzeitverzögernde Wirkung oft auf ein Mehrfaches erhöht. So ergibt sich vor allem die Möglichkeit,

zur Herstellung von Bitumenschlämmen auch minderwertige, eigentlich ungeeignete Brechsande recht unterschiedlicher Kornzusammensetzung zu verwenden.

Es können so örtlich vorhandene Mineralstoffe für die breite Anwendung der Schlämmebauweise genutzt werden. Es ist also nicht mehr notwendig, Brechsand und Emulsion in dem bisher bekannten Maße aufeinander abzustimmen.

Anwendungsbeispiele

Die Erfindung soll nachfolgend anhand von Beispielen näher erläutert werden.

Beispiel 1

Über die wäßrige Phase wurden in eine kationaktive Bitumenemulsion bei deren Herstellung 0,05 Ma.-% Kaliumchlorid einemulgiert. Dadurch konnte die Mischzeit der Ausgangsemulsion mit einem Quarzporphyr-Brechsand 0/4 von 21 auf 80 Sekunden erhöht werden. Der pH-Wert der Emulsion betrug 9,60. Nach dem Mischen wurde das Wasser aus der Schlämme sehr gut abgestoßen, die Schlämme war nach 30 Minuten sehr fest.

Beispiel 2

Dem für die Schlämmeherstellung verwendeten Wasser wurden, bezogen auf die Emulsionsmenge, 0,05 Ma.-% Bariumchlorid zugesetzt. Die Mischzeit der Ausgangsemulsion, die der in Beispiel 1 entsprach, konnte dadurch mit Quarzporphyr-Brechsand 0/4 auf 90 Sekunden erhöht werden. Auch hier wurde eine sehr feste Schlämme bei guter Wasserabscheidung erhalten.

Beispiel 3

In die kationaktive Emulsion wurden über die bituminöse Phase 0,5 Ma.-% Fettsäure und über die wäßrige Phase 0,2 Ma.-% Kaliumchlorid einemulgiert. Dabei wurde eine Emulsion mit folgenden Eigenschaften erhalten:

Bitumengehalt	60,0 Ma.-%
Viskosität	33,4 Auslaufsekunden
Stabilität	halbstabil
Haftung	
Heißwasserlagerung	95 Oberflächen-%
pH-Wert	10,45

Die Mischzeit erhöhte sich für diese Emulsion mit einem Quarzporphyr-Brechsand 0/4 auf über 3 Minuten. Es trat eine deutliche Verzögerung des Abbindevorganges ein, wodurch aber die Festigkeit der Schlämme nicht nachteilig beeinflußt wurde.

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Brechzeitregulierung kationaktiver Bitumen-emulsionen, gekennzeichnet dadurch, daß im pH-Bereich > 6 , vorzugsweise 7 bis 12, 0,001 bis 5,0 Ma.-% Salze, deren Kationen eine Kationenfeldstärke Z/a^2 von 0,1 bis 1,0 und eine Elektronegativität von 0,7 bis 2,0 besitzen, zugesetzt werden.
2. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß die Kationen an protonenakzeptierende Anionen gebunden sind.
3. Verfahren nach Punkt 1 und 2, gekennzeichnet dadurch, daß die Salze einemulgiert, nachträglich zugesetzt und/oder bei der Herstellung der Emulsions-Mineralstoff-Gemische mit eingemischt werden, vorzugsweise in Form wäßriger Lösungen.
4. Verfahren nach Punkt 1 und 2, gekennzeichnet dadurch, daß die Salzbildung durch Zusatz von Säuren oder Laugen zu kationaktiven Emulsionen und/oder bei der Herstellung des Emulsions-Mineralstoff-Gemisches erfolgt.