



УКРАЇНА

(19) UA (11) 82545 (13) C2

(51) МПК (2006)

C08L 95/00

C08K 5/17 (2006.01)

C08K 5/52 (2006.01)

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ СУМІШІ БІТУМ-НАПОВНЮВАЧА ДЛЯ ДОРОЖНЬОГО ПОКРИТТЯ

1

2

(21) a200602385

(22) 23.06.2004

(24) 25.04.2008

(86) PCT/SE2004/001003, 23.06.2004

(31) 0302161-5

(32) 04.08.2003

(33) SE

(46) 25.04.2008, Бюл.№ 8, 2008 р.

(72) ТОРСТЕНССОН БЕНГТ-АРНЕ, ШОУ КЕЙТ,
ВАЛЛІН ТОМАС, СТОХЛГРЕН ЛЕЙФ-ЙЄРАН

(73) АКЦО НОБЕЛЬ Н.В.

(56) US, 2508924, A, 23.05.1950

US, 2508432, 23.05.1950

US, 3518101, A, 30.06.1970

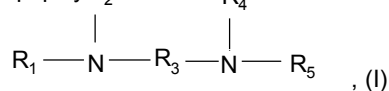
US, A, 5073297, 17.12.1991

US, 4895600, A, 23.01.1990

US, 4775419, A, 04.10.1988

US, 2508431, A, 23.05.1950

(57) 1. Спосіб одержання водної суміші бітум-наповнювача шляхом змішування емульсії бітуму "масло у воді", яка містить емульгатор, мінеральний наповнювач, додатково воду і деемульгатор, при температурі від 0 до 40 °С, який відрізняється тим, що емульсія бітуму має рН у діапазоні 1-5, а емульгатор містить сіль, отриману з полівалентної фосфорної кислоти та діаміну формул



де одна або дві з груп R_1 , R_2 , R_4 і R_5 означають вуглеводневу групу, яка містить 6-22, переважно 8-20 атомів вуглецю, а інші групи R_1 , R_2 , R_4 і R_5 являють собою алкільні групи, які містять 1-4 атоми вуглецю, і/або групи $-(A)_sH$, де А являє собою алкіленоксигрупу, що містить 2-3 атоми вуглецю, а s являє собою число в діапазоні 1-4, R_3 являє собою алкіленову групу, що містить 2-4 атоми вуглецю, а деемульгатор містить фосфорний цемент, який відрізняється тим, що діамін формули I має щонайменше одну метильну групу і щонайменше одну групу формули $(A)_sH$, де А являє собою етиленоксигрупу, а s дорівнює 1.

3. Спосіб за п. 2, який відрізняється тим, що співвідношення між середньою кількістю метильних груп і середньою кількістю етиленоксигруп в діамінах формули I становить від 4:6 до 6:1.

4. Спосіб за п. 1, який відрізняється тим, що діамін формули I включає сполуки, де всі інші групи є метильними групами, або сполуки, де всі інші групи є групами формули $(A)_sH$, де А і s мають вищевказані значення, або суміш даних сполук.

5. Спосіб за п. 4, який відрізняється тим, що діамін формули I містить суміш двох типів сполук при масовому співвідношенні від 1:10 до 10:1.

6. Спосіб за будь-яким із пп. 1-5, який відрізняється тим, що масове співвідношення між діаміновою сіллю емульгатора і цементом становить 0,15-1,5.

7. Спосіб за будь-яким із пп. 1-6, який відрізняється тим, що фосфорною кислотою є ортофосфорна кислота.

8. Спосіб за будь-яким із пп. 1-7, який відрізняється тим, що гідралічним цементом є портландцемент.

9. Спосіб за будь-яким із пп. 1-7, який відрізняється тим, що бітум має вміст кислоти від 0,05 до 1 мг КОН/г бітуму.

10. Водна суміш бітум-наповнювача, яка відрізняється тим, що вона містить:

100 масових частин наповнювача,

6-20 масових частин бітуму,

0,1-3 масові частини солі, визначеної за будь-яким із пп. 1-7, і

0,1-2 масові частини гідралічного цементу.

11. Діамінова сіль, яка відрізняється тим, що вона являє собою сіль, визначену в будь-якому з пп. 1-7.

12. Кислотна емульсія бітуму "масло у воді", яка відрізняється тим, що вона має рН в діапазоні від 1 до 5 і містить 0,4-20 % (мас.) солі, визначеної в будь-якому з пп. 1-7.

13. Застосування солі, визначеної в будь-якому з пп. 1-7, як емульгатора в системі "масло у воді" для бітуму.

(13) C2

(11) 82545

(19) UA

Даний винахід стосується водної швидкотужавлючої суміші бітум-заповнювач, яка підходить для холодного укладання дорожніх покриттів на дорогах, місцях стоянок, пішохідних доріжках і подібного. Суміш бітум-заповнювач виготовляють в результаті змішування мінерального заповнювача, води, деємульгатора, який містить гідралічний цемент, і катіонної емульсії бітуму «масло у воді», яка містить як емульгатор сіль третинного діаміну і фосфорної кислоти.

На сучасному рівні техніки добре відоме отримання катіонних емульсій бітуму «масло у воді» і змішування даних емульсій з неорганічними мінеральними заповнювачами. Якщо мінеральні заповнювачі і катіонну емульсію змішати, то емульсія «зруйнується» внаслідок наявності притягання між позитивно зарядженими краплями бітуму і негативно зарядженими поверхнями заповнювача. Катіонні краплі бітуму будуть утворювати відкладення на поверхнях заповнювача та під дією сил електростатики сполучатися з заповнювачем по міжфазній поверхні між краплями бітуму і заповнювачем. Як емульгатори пропонувалися декілька солей, отриманих із кислот та аміних сполук. Часто використовують підкислені амідоміні, імідазоліни, жирні тетрааміни та сполуки четвертинного амонію і їх суміші. Використовуваною кислотою звичайно є хлористоводнева кислота, але використовували

При укладанні дорожнього покриття звичайною практикою сьогодні є використання пересушеного змішувача, який за місцем роботи безперервно змішує заповнювач, воду і емульсію з отриманням водної суміші бітум-заповнювач і безперервно розподіляє водну суміш бітум-заповнювач по поверхні, що покривається дорожнім покриттям. Істотно важливо, щоб суміш мала консистенцію, яка підходить для укладання дорожнього покриття, а також, щоб відбувався швидкий розвиток когезії між бітумом, з одного боку, і заповнювачами і поверхнею, що покривається, з іншого.

Таким чином, патент США 3518101 описує водну асфальтову емульсію, яка як емульгатор містить сіль багатоосновної кислоти, вибраної з групи, яка складається зі щавлевої кислоти, винної кислоти і лимонної кислоти, та діаміну, що має алкільну групу, яка містить від приблизно 12 до приблизно 22 атомів вуглецю. Аміногрупи можуть бути первинними, вторинними і/або третинними. Проте схоплювання і розвиток когезії у випадку сумішей емульсія-заповнювач, описаних у даному патенті, протікають повільно і, крім того, варіюються залежно від типів заповнювачів і розміру частинок заповнювачів. Патент США 5073297 описує суміш водна емульсія бітум-заповнювач, отриману в результаті емульгування бітуму у воді під дією конкретного катіонного емульгатора, який являє собою продукт реакції між модифікованими поліамінами та певними полікарбонowymi кислотами і ангідридами. При

отриманні емульсії бітуму використовують кислотний розчин емульгатора. Наприклад, можна додавати хлористоводневу, сірчану та фосфорну кислоти і подібні доти, поки не буде досягнуто значення показника рН, менше 7, і не буде отриманий прозорий розчин емульгатора. Час схоплювання суспензії є тривалим, і для скорочення часу схоплювання описано додавання цементу.

З вищезазначених посилань очевидно, що руйнування емульсії і розвиток високої когезії між бітумом і заповнювачами істотно варіюється в мірі, що залежить від температури, а також у меншій мірі від типу і розміру частинок заповнювача, який є в суміші. Крім того, емульсії, отримані з бітуму при низькому рівні вмісту кислоти, є порівняно повільнотужавлючими і демонструють тільки повільний розвиток когезії між бітумом і заповнювачами та між бітумом і поверхнею, що покривається. Швидке схоплювання і швидкий розвиток когезії дозволяють добитися значних переваг, оскільки ділянка з укладеним дорожнім покриттям може бути відкрита для загального використання невдовзі після того, як роботи

Нині з'ясували, що вияв вищезазначених недоліків можна істотно зменшити в результаті використання конкретної системи емульгатора і деємульгатора. Система робить можливим отримання чудової водної емульсії бітуму і отримання водної суміші бітум-заповнювач, яка підходить для холодного укладання дорожнього покриття. Суміш демонструє швидке схоплювання і розвиток сильної когезії між бітумом і заповнювачами вже після закінчення приблизно 15 хвилин після укладання дорожнього покриття.

Відповідно до винаходу водну суміш бітум-заповнювач, готову для холодного укладання дорожнього покриття, виготовляють в результаті змішування кислотної емульсії бітуму «масло у воді», яка містить емульгатор, мінеральний заповнювач, додаткову кількість води і деємульгатор, при температурі в діапазоні від 0 до 40°C, що відрізняється тим, що емульсія бітуму характеризується значенням показника рН у діапазоні від 1 до 5, переважно від 1 до 4, і тим, що емульгатор містить сіль, отриману з полівалентної фосфорної кислоти і діаміну, який



де одна або дві з груп R_1 , R_2 , R_4 і R_5 означають вуглеводневу групу, яка містить 6-22, переважно 8-20 атомів вуглецю, а інші групи R_1 , R_2 , R_4 і R_5 являють собою алкільні групи, які містять 1-4, переважно 1-2 атоми вуглецю, і/або групи, які описуються формулою $-(A)_sH$, де А являє собою алкіленоксигрупу, що містить 2-3 атоми вуглецю, переважно етиленокси, а s являє собою число в діапазоні 1-4, переважно 1, R_3 являє собою алкіленову групу, яка містить 2-4 атоми вуглецю, і тим, що деємульгатор містить гідралічний цемент.

Емульгатори, які описуються формулою I, демонструють хорошу емульгувальну здатність і швидкий розвиток сильної когезії між заповнювачами і бітумом тоді, коли водна емульсія бітуму руйнується під дією деемульгатора, який містить гідралічний цемент. Міру руйнування емульсії і розвитку когезії легко можна регулювати і контролювати, використовуючи кількість добавленого гідралічного цементу. Швидке схоплювання і розвиток сильної когезії досягається не тільки тоді, коли рівень вмісту кислоти в бітумі буде відповідати середньому або високому рівню вмісту кислоти, але також і тоді, коли рівень вмісту кислоти буде низьким, наприклад, буде знаходитися в діапазоні від 0,05 до 1мг КОН/г бітуму. Система емульгатор-деемульгатор добре підходить для використання в рухомих змішувачах, які за місцем роботи безперервно змішують заповнювач, додаткову кількість води, деемульгатор і емульсію бітуму з отриманням водної суміші бітум-заповнювач і безперервно розподіляють водну суміш бітум-заповнювач по поверхні, що покривається дорожнім покриттям. У доповнення до цього, систему емульгатор-деемульгатор легко можна регулювати відповідно до існуючих умов, наприклад, температурою, з метою оптимізації часу змішування і рівня та міцності когезії для водної суміші бітум-заповнювач.

Прийнятними діамінами, що описуються формулою I, є ті, у яких щонайменше одна група є метильною групою і щонайменше одна група є гідроксильною, тобто, іншими словами, групою, що описується формулою $(A)_sH$, де A являє собою етиленоксигрупу, а s дорівнює 1. Співвідношення між середньою кількістю метильних груп і середньою кількістю етиленоксигруп переважно знаходиться в діапазоні від 1:6 до 3:1. Іншими прийнятними діамінами є сполуки, що описуються формулою I, де всі інші групи є метильними групами, і сполуки, де всі інші групи є групами, що описуються формулою $(A)_sH$, де A являє собою алкіленоксигрупу, яка містить 2-3 атоми вуглецю, а s являє собою число в діапазоні 1-4. Переважно A являє собою етиленоксигрупу, а s дорівнює 1. Крім того, вигідно використовувати суміші сполук, де інші групи є тільки метильними групами, і сполук, де інші групи є тільки групами, що описуються формулою $(A)_sH$, де A і s мають вищезгадані значення. У таких сумішах масове співвідношення між сполуками, які містять тільки метильні групи, і сполуками, які містять тільки групи $(A)_sH$, звичайно знаходиться в діапазоні від 1:10 до 10:1. Як це не дивно, але також було продемонстровано і те, що в результаті варіювання співвідношення між кількістю метильних груп і етиленоксигруп можна додатково регулювати когезію і час змішування. Велика кількість метильних груп скорочує час змішування і прискорює розвиток високої когезії, у той час як присутність етиленоксигруп поліпшує перероблювання бітуму і суміші бітум-заповнювач. Дані властивості різних діамінів, що описуються формулою I, вигідно використовувати з метою

адаптування емульгатора до рівня вмісту кислоти в бітумі та до температури під час укладання дорожнього покриття.

Відповідно до винаходу гідралічним цементом можуть бути звичайний портландцемент, низькотермічний портландцемент, білий портландцемент, швидкотужавіючий портландцемент, або їх суміші. У прийнятному випадку гідралічний цемент містить 75-100% (мас.) звичайного портландцементу або білого портландцементу. Гідралічний цемент також можна комбінувати з 0-25% (мас.) сульфату алюмінію, похідного галунів, вапна або гіпсу, або їх сумішей. Дані добавки подовжують час змішування, що може бути сприятливим тоді, коли укладання дорожнього

Заповнювачем є неорганічний матеріал, який звичайно містить неорганічний матеріал зі щільнопідібраним гранулометричним складом, такий як доменний шлак, і мінерали, наприклад, графіт, вапняк і доломіт. Розподіл частинок за розмірами у прийнятному випадку включає як дрібні, так і більші частинки. Типовий заповнювач характеризується розподілом частинок за розмірами, при якому вся кількість заповнювача проходить через сито в інтервалі від сита 4 меш до сита 10 меш, у той час як фракція в розмірі 15-20% (мас.) заповнювача проходить через сито в інтервалі від сита 40 меш до сита 200 меш згідно з описом у документі ASTM C 136.

Прийнятними типами бітуму, призначеного для використання в даному винаході, є ті, які звичайно застосовують при укладанні дорожнього покриття і в методиках з використанням емульсійної суміші холодного укладання, емульгованої гідроізоляційної бітумної мастики, тонкошарових покриттів і подібного, і які включають нижченаведене, але не обмежуються тільки ним' ті, які мають марку AC у діапазоні від AC-15 до AC-35, а також ті, які модифікували з використанням полімерів, таких як співполімери SBS (стирол-бутадієн-стирол) і EVA (етилен-вініл ацетат).

Водна суміш бітум-заповнювач, що відповідає винаходу, звичайно містить

100 масових частин заповнювача,

6-20, переважно 8-15 масових частин бітуму,

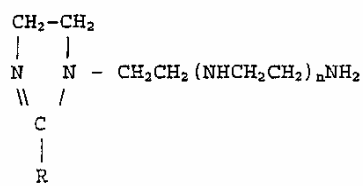
0,1-3, переважно 0,2-2,5 масової частини солі, отриманої з полівалентної фосфорної кислоти і діаміну, що описується формулою I, і

0,1-2, переважно 0,2-1,5 масової частини гідралічного цементу.

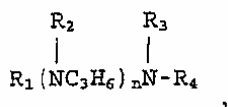
Водну суміш бітум-заповнювач можна отримати в результаті змішування суміші, яка містить мінеральний заповнювач, 5-35% води при розрахунку на масу заповнювача і 0,1-2,0, переважно 0,2-1,5% (мас.) гідралічного цементу при розрахунку на масу заповнювача, разом із 10-40% катіонної кислотної емульсії бітуму «масло у воді» при розрахунку на масу заповнювача. Згадана емульсія бітуму звичайно містить 50-70% (мас.) бітуму, 0,4-20, переважно 2-14% (мас.) солі, отриманої з полівалентної фосфорної кислоти і діаміну, що описується формулою I, і 21-43%, переважно 25-40% (мас.) води. Загальна кількість води в суміші бітум-заповнювач звичайно

знаходиться в діапазоні від 12 до 25% (мас.) при розрахунку на кількість заповнювача.

У суміші бітум-заповнювач і в емульсії бітуму також можуть бути наявними інші компоненти. Таким чином, емульсія бітуму може містити інші емульгатори, які є неіонними або катіонними поверхнево-активними речовинами, які мають щонайменше одну вуглеводневу групу, що містить 6-22 атоми вуглецю, переважно 8-22 атоми вуглецю, такі як похідні амідів, етиленоксисивмісні похідні амідів, підкислені амідоаміни, етиленоксисивмісні амідоаміни, імідазоліни, тетрааміни і сполуки четвертинного амонію та їхні суміші. Конкретними прикладами інших емульгаторів є солі, отримані з кислот, у відповідному випадку полівалентних кислот, таких як полівалентна фосфорна кислота, і похідного



де R являє собою алкільну групу, що містить 5-21, переважно 7-19 атомів вуглецю, а n являє собою число в діапазоні 0-3; або похідного амідоаміну, що описується формулою



де одна або дві з груп R₁, R₂, R₃ і R₄ являють собою ацильну групу, що містить 6-22, переважно 8-20 атомів вуглецю, а інші групи R₁, R₂, R₃ і R₄ являють собою нижчі алкільні групи, що містять 1-4 атоми вуглецю, переважно метил, гідроксietил, гідроксипропіл або водень, а n являє собою число в діапазоні від 1 до 4, за тієї умови, що щонайменше один атом азоту є частиною аміногрупи. Суміш бітум-заповнювач також може містити додаткове органічне зв'язуюче, наприклад, латекс, вибраний із групи, яка складається з SBR (бутадієн-стирольного каучуку), поліхлоропрену і натурального латексу та їхніх сумішей. Латекс можна вводити в емульсію бітуму, або безпосередньо в суміш. Може виявитися необхідним використання катіонних або неіонних марок латексу, сумісних із емульсією, що добре відомо на сучасному рівні техніки складання композицій емульсій. Латексне зв'язуюче може надавати затверділій суміші бажані властивості, в тому числі, поліпшену довговічність. Суміш бітум-

заповнювач також може містити інші компоненти, такі як волокна і пігменти.

Приклад

Декілька водних сумішей бітум-заповнювач отримували в результаті змішування а) 15 масових частин водної емульсії бітуму «масло у воді», яка містить 9,75 масових частин бітуму, 0,53 масової частини латексу, якщо такий взагалі був присутнім, та емульгатор відповідно до таблиці 1, б) 100 масових частин заповнювача у вигляді граніту з підбором складу заповнювача відповідно до документа ASTM C 136, с) 9 масових частин води і d) звичайного портландцементу відповідно до таблиці 1. Емульгаторами, які використовували при отриманні, були нижченаведені.

Емульгатор А Сіль, отримана з триметилпропілендіамінового похідного талового жиру і ортофосфорної кислоти. Емульгатор В Сіль, отримана з три(гідроксietил)олеїлпропілендіаміну і ортофосфорної кислоти.

Емульгатор С Сіль, отримана з хлористоводневої кислоти і продукту реакції між 50% (мас.) жирних кислот талового масла і 50% (мас.) тетраетилпентаміну.

Емульгатор D 50% (мас.) солі, отриманої з ортофосфорної кислоти і продукту реакції між однаковими кількостями жирних кислот талового масла і тетраетилпентаміну, і 50% (мас.) солі, отриманої з ортофосфорної кислоти та продукту реакції між рівними кількостями жирних кислот талового масла і 3-(диметиламіно)пропіламіну.

Значення показника рН в емульсії, які містять емульгатори А, В і D, доводили до значень показника рН, наведених у таблиці 1, з використанням ортофосфорних кислот, у той час як значення показника рН в емульсії, що містять тільки емульгатор С, регулювали з використанням хлористоводневої кислоти.

При отриманні час змішування реєстрували згідно з документом International Slurry Surfacing Association; Design Technical Bulletins, TB-113 Trial Mix Procedure for Slurry Seal Systems. Безпосередньо після змішування поверхню покривали водними сумішами бітум-заповнювач при різних температурах, використовуючи лабораторну машину для нанесення асфальтових покриттів. Величини когезії, кг-с, для кожного випадку нанесення покриття визначали згідно з документом Design Technical Bulletins, TB-139, Test Method for Classify Emulsified Asphalt Aggregate Mixture System by modified Cohesion Tester Measurement of Set and Cure Characteristics. Отримані результати продемонстровані в таблиці 2.

Таблиця 1

Композиція водних сумішей бітум-заповнювач

Номер суміші	Емульгатор		Латекс	Тип бітуму	рН	Цемент, масові частини
	Тип	Масові частини				
1	2	3	4	5	6	7
I	C	1,5	Так	LA	2,0	0,5
II	D	1,0	Так	LA	3,0	0,5
1	A/C	0,6/0,4	Так	LA	3,0	0,5

9

82545

10

2	A/B	0,6/0,6	-	HA	3,0	1,0
---	-----	---------	---	----	-----	-----

Продовження таблиці 1

1	2	3	4	5	6	7
3	A/B	0,5/0,5	-	HA	2,5	1,0
4	A/B	1,0/1,0	-	HA	2,5	1,0
5	A	1,2	-	LA	1,5	1,0
6	A	1,2	-	LA	3,5	1,0
7	B	0,88	-	LA	2,5	1,0
8	B	1,25	-	LA	2,5	1,0

LA = низький рівень вмісту кислоти (кислотне число дорівнює 0,4мг КОН/г бітуму).

HA = високий рівень вмісту кислоти (кислотне число дорівнює 4,0мг КОН/г бітуму).

Таблиця 2

Час змішування і величини когезії для сумішей при різних температурах

Номер суміші	Темп. °C	Час змішування, сек	Величина когезії, кг-с			
			15хв	30хв	60хв	90хв
I	20	150	NT	NT	NT	7
II	10	240	NT	12	15	18
	20	180	NT	14	17	20
	35	40	18	20	22	22
1	10	160	16	18	24	NT
	20	120	18	20	23	NT
	35	90	20	24	NT	NT
2	10	315	21	23	NT	NT
	21	105	22	24	NT	NT
	29	90	21	23	NT	NT
3	10	240	21	24	NT	NT
	21	90	22	24	NT	NT
4	21	210	22	24	NT	NT
5	13	300	22	24	NT	NT
	22	175	22	24	NT	NT
6	22	110	22	23	NT	NT
7	22	110	NT	22	24	NT
8	22	180	NT	22	24	NT

NT = випробування не проводили

Водні суміші бітум-заповнювач повинні характеризуватися часом змішування, який перевищує 60 секунд, у відповідному випадку перевищує 90 секунд, і демонструвати швидкий розвиток високої величини когезії, яка у відповідному випадку дорівнює 23кг-с або більше.

З випробування безумовно зрозуміло, що суміші 1-8, які відповідають винаходу, задовольняють даним намірам. У зіставленні з сумішами 1-8 для порівняльних сумішей I і II в загальному випадку потрібно набагато більш тривалий час для розвитку високої когезії.