

(19)



**Евразийское  
патентное  
ведомство**

(11) **045462**

(13) **B1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

- |  |   |
|--|---|
| (45) Дата публикации и выдачи патента<br><b>2023.11.28</b> | (51) Int. Cl. <i>C08K 3/011</i> (2018.01)<br><i>C08K 3/06</i> (2006.01)<br><i>C08L 95/00</i> (2006.01)<br><i>C08J 3/24</i> (2006.01)<br><i>C08K 13/02</i> (2006.01)<br><i>C08J 3/215</i> (2006.01)<br><i>C01B 17/10</i> (2006.01) |
| (21) Номер заявки<br><b>202290559</b>                      |   |
| (22) Дата подачи заявки<br><b>2022.03.10</b>               |   |

---

(54) **ВУЛКАНИЗИРУЮЩИЙ АГЕНТ И СПОСОБ ВУЛКАНИЗАЦИИ ПОЛИМЕРНО-БИТУМНОГО ВЯЖУЩЕГО**

---

- |   |   |
|---|---|
| (43) <b>2023.09.29</b>  | (56) US-A-6133351<br>US-B1-6802897<br>RU-C1-2733722<br>RU-C2-2616043<br>RU-C1-2763721<br>EA-B1-012645 |
| (96) <b>2022000016 (RU) 2022.03.10</b>  |   |
| (71)(72)(73) Заявитель, изобретатель и патентовладелец:<br><b>ДОННИК АЛЕКСАНДР СЕРГЕЕВИЧ (RU)</b> |   |
| (74) Представитель:<br><b>Фелицына С.Б. (RU)</b>  |   |

- 
- (57) Изобретение относится к вулканизирующему агенту для вулканизации полимерно-битумного вяжущего, применяемого при производстве дорожных и кровельных мастик, гидроизоляционных материалов, герметиков, асфальтобетонных смесей, и способу вулканизации с использованием этого агента. Вулканизирующий агент для полимерно-битумного вяжущего представляет собой суспензию молотой серы в неводной дисперсионной среде, при этом максимальный размер частиц серы не превышает 200 мкм и дисперсионная среда представляет собой поверхностно-активные вещества (ПАВ), амины и аминспирты, химически не взаимодействующие с серой, и имеет вязкость не менее 5 сП при 20°C и не более 80000 сП при температуре 80°C. Вулканизирующий агент содержит 10-50 мас.% серы. Способ вулканизации полимерно-битумного вяжущего, изготовленного с применением ненасыщенных полимеров в качестве вулканизирующего агента, использует вулканизирующий агент по изобретению, который вводят после приготовления полимерно-битумного вяжущего.

**B1**

**045462**

**045462**

**B1**

### **Область техники, к которой относится изобретение**

Изобретение относится к вулканизирующему агенту для вулканизации полимерно-битумного вяжущего, применяемого при производстве дорожных и кровельных мастик, гидроизоляционных материалов, герметиков, асфальтобетонных смесей, способу вулканизации с использованием этого агента и устройству для осуществления способа.

### **Уровень техники**

Полимерно-битумное вяжущее (ПБВ) получило широкое распространение в области производства асфальтобетонных покрытий, так как оно существенно превосходит исходный битум по ряду физико-механических свойств, таких как, например, температуры размягчения и хрупкости, эластичность, динамическая вязкость. Однако полимерно-битумному вяжущему также присущи и недостатки, которые ограничивают дальнейшее развитие применения этого материала, такие как высокая стоимость, низкое сопротивление старению и плохая стабильность при хранении. Эти недостатки обуславливают постоянный процесс поиска различных технических решений их устранения. Одним из таких способов является вулканизация серой, которая широко используется при производстве технических резин. Вулканизация серой позволяет существенно повысить стабильность при хранении ПБВ, произведенных на основе ненасыщенных полимеров, с одновременным улучшением высокотемпературных свойств.

Следует заметить, что к ненасыщенным полимерам относятся стирол-бутадиен-стирольные термоэластопласты (СБС-полимеры), которые, с одной стороны, являются наиболее распространенным полимерным модификатором при производстве ПБВ, а с другой стороны, именно ПБВ на основе СБС и демонстрируют высокую склонность к расслоению вяжущего в процессе хранения, обуславливая необходимость их вулканизации в готовом продукте.

Считается, что сера работает в двух направлениях: химически сшивая полимерные молекулы и химически связывая полимер и битум через сульфидные и/или полисульфидные связи. Эти химические взаимодействия гораздо сильнее, чем физические, и они не исчезают даже при довольно высоких температурах, что полезно для улучшения стабильности при хранении ПБВ. Сшивание полимерных молекул приводит к образованию стабильной полимерной сетки в битуме. Несмотря на то, что точный механизм реакции вулканизации серой полимерно-битумного вяжущего по-прежнему не ясен, в том числе из-за сложного состава ПБВ, вулканизация ПБВ серой применяется на практике уже 30 лет, при этом типовая дозировка серы, требуемая для осуществления вулканизации ПБВ, составляет 3% от объема полимера, т.е. 0,1% от ПБВ, содержащего 3% полимера. Такая небольшая дозировка в сочетании с небольшой стоимостью самой серы обуславливает ее основной выбор в качестве вулканизирующего агента.

Известен способ вулканизации полимерно-битумного вяжущего, в котором серу добавляют в гомогенизованную смесь битума и стирол-диенового блок-сополимера. Добавляемая сера вступает в реакцию с компонентами смеси. Сера может быть введена в форме, например, серного цвета, порошкообразной серы, расплавленной серы и т.д. Добавляемое количество серы невелико и обычно составляет от 0,1 до 3 мас.% и предпочтительно от 0,1 до 1,5 мас.% по отношению к битуму. После добавления серы смесь перемешивают в течение времени, достаточного для того, чтобы указанная сера вступила в реакцию с компонентами. Обычно это занимает от 20 до 90 мин, также поддерживается начальная температура смеси (см. US 4145322). Данный способ имеет ряд технических недостатков, связанных с трудностью достижения равномерного распределения относительно небольшого количества серы по объему ПБВ, склонностью серы и недорастворенного в битуме полимера к налипанию на валах и поверхностях с малой относительной скоростью движения жидкости, которое приводит к локальному превышению концентрации серы в некотором объеме ПБВ сверх необходимой нормы и перевулканизации этого объема вяжущего, вулканизации нераспределенных частичек полимера, что, в свою очередь, приводит к налипанию на валах миксеров, регистрах обогрева емкостей и т.п. в местах перевулканизированного ПБВ и сшитого полимера, которые крайне трудно очистить и которые не являются нормальным продуктом.

Известны способы получения серобитумного вяжущего (СБВ), где сера применяется в жидком виде, в который переводится в процессе расплавления ("Методические рекомендации по применению асфальтобетонов с добавкой серы и по технологии строительства из них дорожных покрытий", СоюздорНИИ, М., 1986 г., с. 9-10). Серу вводят либо в битум, либо непосредственно в асфальтобетонную смесь. Достоинством указанного способа при его адаптации и переносе в область приготовления полимерно-битумного вяжущего явилась бы возможность достижения качественной и быстрой гомогенизации серы по объему полимерно-битумного вяжущего за счет дозирования и смешения потоков этих двух материалов. Однако этот способ обладает и следующими существенными недостатками. Для приготовления расплава серы и поддержания ее в жидком виде требуются большие энергозатраты. Остывание расплава серы приводит к образованию сплошного твердого вещества, которое невозможно технологично извлечь из аппарата приготовления (реактора) в случае необходимости. Расплав серы невозможно централизованно готовить и поставлять на различные производственные площадки, т.е. каждое предприятие должно иметь свое технологическое оборудование для его приготовления. При этом реактор для приготовления расплава серы представляет собой источник выбросов  $H_2S$ ,  $SO_2$  и паров серы в атмосферу.

### **Раскрытие изобретения**

Задачей изобретения является создание вулканизирующего агента, способа и устройства для вулка-

низации полимерно-битумного вяжущего, которые технологически удобны, не требуют существенных энергозатрат, обеспечивают быструю и качественную гомогенизацию вулканизирующего агента по объему вяжущего, позволяют готовить вулканизирующий агент централизованно и снабжать им нуждающиеся в нем предприятия, не представляют собой отдельный источник выбросов соединений серы в атмосферу. Поставленная задача решается созданием вулканизирующего агента для ПБВ в виде суспензии серы в неводной дисперсионной среде, при этом максимальный размер частиц серы не превышает 200 мкм и дисперсионная среда представляет собой поверхностно-активные вещества (ПАВ), химически не взаимодействующие с серой, и имеет вязкость не менее 5 сП при 20°C и не более 80000 сП при температуре 80°C.

Вулканизирующий агент может содержать в качестве дисперсионной среды амины или аминспирты.

Вулканизирующий агент преимущественно содержит 10-50 мас.% серы. Кроме того, поставленная задача решается способом вулканизации полимерно-битумного вяжущего, изготовленного с применением ненасыщенных полимеров, в котором в качестве вулканизирующего агента используют вулканизирующий агент для ПБВ в виде суспензии серы в неводной среде, раскрытый выше, и вводят его после приготовления полимерно-битумного вяжущего.

#### **Осуществление изобретения**

Химическая природа конкретного вещества, применяемого в качестве дисперсионной среды заявляемой суспензии не оказывает существенного влияния на функционирование получаемого вулканизирующего агента, так как химического взаимодействия серы и дисперсионной среды не происходит, частички серы попадают в полимерно-битумное вяжущее фактически в своем исходном твердом состоянии, будучи в качестве взвеси в дисперсионной среде, и реакция вулканизации с химической точки зрения протекает точно так же, как если бы серу добавляли непосредственно в ПБВ в своем исходном виде согласно US 4145322.

Учитывая, что сера является довольно инертной с химической точки зрения, выбор веществ в качестве дисперсионной среды оказывается довольно широк, при этом вода и водосодержащие среды для поставленных целей не рассматриваются.

Предпочтительно дисперсионная среда представляет собой поверхностно-активные вещества (ПАВ), являющиеся функциональными добавками для битума и находящиеся в жидком агрегатном состоянии, например, адгезионные добавки различных марок (Амдор-9, Wetfix BE, ДАД-1, БП-3М и т.п.) или добавки для теплых асфальтобетонных смесей различных марок (Амдор ТС-1, Evotherm J-1 и т.п.) или др., так как в этом случае получаемый вулканизирующий агент при введении в полимерно-битумное вяжущее обладает двумя эффектами, протекающими независимо друг от друга: обеспечивает вулканизацию ПБВ и увеличивает адгезионные свойства вяжущего к каменному материалу. Адгезионные добавки - это химические соединения, которые, концентрируясь на поверхности раздела битум - минеральный материал, вызывают снижение поверхностного натяжения и способствуют увеличению адгезии. Известны различные функциональные добавки, которые представляет собой смесь продуктов, состоящих из непрореагировавшего амина, жирной кислоты, амидов жирных кислот и имидазолинов. Состав таких добавок зависит от технологических режимов проведения реакции (времени, температуры, соотношения реагентов), что и определяет их эффективность в качестве присадки (см. RU 2723843). В качестве функциональных добавок могут применяться не только ПАВ, но и жирные кислоты таллового масла, органические эфиры фосфорной кислоты и иные вещества, а также их производные. Разнообразие марок и конкретных химических составов таких функциональных добавок, выбор конкретной марки потребителем, помимо экономической составляющей, с технической точки зрения объясняется стремлением к максимальной эффективности для конкретного сочетания используемой потребителем марки битума и природы каменного материала, вплоть до его месторождения. Однако с точки зрения вулканизирующих способностей получаемых суспензий серы в таких добавках предпочтений не имеется, они совершенно одинаковы ввиду инертности серы по отношению к этим веществам.

Размер частиц серы для вулканизации не имеет значения и определяется только способностью суспензии к перекачиванию насосом. Минимальный размер частиц серы не ограничен и определяется технологией ее получения. Однако, с технологической точки зрения, частицы серы не должны быть более 200 мкм. В этом случае суспензия оказывается либо длительно устойчивой, либо легко поддерживаемой в устойчивом состоянии, перекачивается различными видами насосов, в том числе и шестеренными. Содержание серы в суспензии может находиться в широких пределах 10-50%, а выбор конкретного содержания определяется, исходя из рационального соотношения дозировок серы и, например, функциональной добавки в готовом ПБВ, или оптимальной вязкости получаемой суспензии с точки зрения дальнейшего ее введения в ПБВ посредством насоса. Так, если содержание серы превышает 50%, то получаемый в этом случае вулканизирующий агент имеет, как правило, пастообразную консистенцию и не пригоден для перекачивания насосом. Что касается нижнего предела в 10%, то при этом вулканизирующий агент по своей вязкости близок к вязкости материала дисперсионной среды и может быть легко подан насосом. Ограничением дальнейшего уменьшения содержания серы выступает экономическая составляющая в отношении дисперсионной среды.

Дисперсионная среда имеет вязкость не менее 5 сП при 20°C и не более 80000 сП при температуре 80°C, выше которой способность получаемого материала к перекачиванию существенно снижается. Получение суспензии молотой серы осуществляют простым перемешиванием без нагрева и приложения высоких сдвиговых усилий, т.е. процесс не требует значительных энергозатрат. Такая суспензия может быть приготовлена как непосредственно самим потребителем, так и централизованно, а затем транспортирована потребителю без необходимости использования последним специального технологического оборудования для предварительной подготовки вулканизирующего агента к использованию. При этом такая суспензия не является источником выбросов соединений серы в атмосферу, так как сера находится в твердом состоянии, но в то же время физически смочена жидким веществом, не пылит и не может образовывать пожаро- и взрывоопасную смесь с воздухом.

Кроме того, поставленная задача решается способом вулканизации полимерно-битумного вяжущего, изготовленного с применением ненасыщенных полимеров, в котором в качестве вулканизирующего агента используют вулканизирующий агент, указанный выше, и вводят его после стадии приготовления ПБВ.

Для осуществления способа вулканизации полимерно-битумного вяжущего по изобретению предложено устройство, которое содержит емкость с вулканизирующим агентом, насос для его дозирования и форсунку впрыска вулканизирующего агента, причем форсунка расположена так, чтобы обеспечивать подачу вулканизирующего агента в поток полимерно-битумного вяжущего, идущего по трубопроводу от установки приготовления ПБВ до емкости его хранения.

Устройство дополнительно может содержать статический миксер, установленный в трубопроводе за местом подачи вулканизирующего агента.

На чертеже представлена схема установки для осуществления способа по изобретению, где

- 1 - установка приготовления ПБВ;
- 2 - форсунка впрыска вулканизирующего агента;
- 3 - статический миксер;
- 4 - емкость хранения ПБВ;
- 5 - обратный клапан;
- 6 - дозирующий насос вулканизирующего агента;
- 7 - емкость с вулканизирующим агентом.

В результате реализации такого способа введения вулканизирующего агента (суспензии) в поток полимерно-битумного вяжущего частички молотой серы окажутся равномерно распределены по всему объему ПБВ сразу же после ввода вулканизирующего агента, что позволит избежать нежелательных эффектов под- и перевулканизации.

Дозирующий насос и форсунка обеспечивают требуемое пропорциональное отношение вулканизирующего агента в каждом сечении потока ПБВ, проходящего по трубопроводу, куда осуществляется подача. Статический миксер обеспечивает дополнительную гомогенизацию серы непосредственно по сечению потока вяжущего. Тем не менее, так как для вулканизации требуется время, а в емкости для готового ПБВ работает мешалка, то эффект вулканизации будет достигнут и без применения статического миксера.

#### Примеры

Вулканизирующий агент в виде суспензии серы готовят следующим образом.

Вулканизирующий агент 1 (ВА 1).

В емкости с мешалкой смешивают девять массовых частей адгезионной добавки БАП-ДС-3 марка В (катионноактивные ПАВ, смесь алкиламидополиаминов и алкилимидозалинполиаминов, полученных на основе жирных и смоляных кислот масел растительного происхождения), представляющей собой вязкую массу (пасту) при температуре 20°C, при нагреве переходящую в вязкую жидкость (78000 сП при 50°C и 80000 сП при 80°C), и одну массовую часть молотой серы с размером частиц, составляющим около 200 мкм. В результате получается визуально однородная суспензия серы (содержание серы 10 мас.%). Данный вулканизирующий агент представляет собой вязкую текучую жидкость при температуре 60-80°C, которая перекачивается шестеренным насосом.

Вулканизирующий агент 2 (ВА 2).

В емкости с мешалкой смешивают полторы массовые части адгезионной добавки Амдор-20Т (анионные ПАВ, органические эфиры фосфорной кислоты), имеющей вязкость 1375 сП при 20°C и одну массовую часть молотой серы с размером 200 мкм. В результате получается визуально однородная суспензия серы (содержание серы 40 мас.%). Данный вулканизирующий агент представляет собой вязкую текучую жидкость при комнатной температуре, которая перекачивается шестеренным насосом.

Вулканизирующий агент 3 (ВА 3).

В емкости с мешалкой смешивают две массовые части адгезионной добавки ДАД-1 марка С (амфотерный ПАВ, смесь ПАВов), имеющей вязкость 1500 сП при 20°C, и одну массовую часть молотой серы сорт 9990 класс I по ГОСТ 127.4-93. В результате получается визуально однородная суспензия серы (содержание серы 33,3 мас.%). Данный вулканизирующий агент представляет собой вязкую текучую жидкость при комнатной температуре, которая перекачивается шестеренным насосом.

Вулканизирующий агент 4 (ВА 4).

В емкости с мешалкой смешивают две массовые части добавки для теплых смесей Амдор ТС-1 (синтезированная определенным образом смесь аминокамидов и имидазолинов) и одну массовую часть молотой серы сорт 9990 класс I по ГОСТ 127.4-93. В результате получается визуально однородная суспензия серы (содержание серы 33,3 мас.%). Данный вулканизирующий агент представляет собой вязкую текучую жидкость при комнатной температуре, которая перекачивается шестеренным насосом.

Вулканизирующий агент 5 (ВА 5).

В емкости с мешалкой смешивают две массовые части триэаноламина (вязкость 921 сП) и одну массовую часть молотой серы сорт 9990 класс I по ГОСТ 127.4-93. В результате получается визуально однородная дисперсия серы (содержание серы 33,3 мас.%) в указанном аминспирте. Данный вулканизирующий агент представляет собой вязкую текучую жидкость при комнатной температуре, которая перекачивается шестеренным насосом.

Вулканизирующий агент 6 (ВА 6).

В емкости с мешалкой смешивают одну массовую часть адгезионной добавки Diamine OLBS (N-Олеил-1,3-диаминопропан, диэтиленгликоль), имеющей вязкость 10 сП при 20° и одну массовую часть молотой серы сорт 9990 класс I по ГОСТ 127.4-93. В результате получается визуально однородная дисперсия серы (содержание серы 50 мас.%). Данный вулканизирующий агент представляет собой вязкую текучую жидкость при комнатной температуре, которая перекачивается шестеренным насосом. Таким образом способы получения суспензии серы в неводной дисперсионной среде технологически удобны и не требуют существенных энергозатрат.

Способ вулканизации ПБВ.

Предварительно в мешалке в результате 8-часового перемешивания при температуре 180° было приготовлено полимерно-битумное вяжущее, состоящее из 92% дорожного битума марки БДУ 100/130, 3% полимера СБС марки ДСТ-30Р-01 и 5% пластификатора, в качестве которого было использовано индустриальное масло И20А. Из полученного ПБВ был отобран образец для испытаний физико-механических свойств данного вяжущего, а оставшийся объем разделен на несколько образцов, предназначенных для вулканизации различными вариантами вулканизирующих агентов. Испытание образца по методу КиШ согласно ГОСТ 11506-73 показало температуру 53°С.

Вулканизирующий агент 1.

В объем ПБВ введен ВА 1 в количестве 1% и продолжено перемешивание при температуре 170°С в течение 1 ч. С полученным вулканизированным ПБВ были проведены испытания по ГОСТ EN 13399-2013 и ГОСТ 11506-73, результаты которых показали отсутствие расслоения вулканизированного ПБВ с одновременным улучшением высокотемпературных свойств (температура КиШ 57°С).

Вулканизирующий агент 2.

В объем ПБВ введен ВА 2 в количестве 0,25% и продолжено перемешивание при температуре 170°С в течение 1 ч. С полученным вулканизированным ПБВ были проведены испытания по ГОСТ EN 13399-2013 и ГОСТ 11506-73, результаты которых показали отсутствие расслоения вулканизированного ПБВ с одновременным улучшением высокотемпературных свойств (температура КиШ 58,5°С).

Вулканизирующий агент 3.

В объем ПБВ введен ВА 3 в количестве 0,3% и продолжено перемешивание при температуре 170°С в течение 1 ч. С полученным вулканизированным ПБВ были проведены испытания по ГОСТ EN 13399-2013 и ГОСТ 11506-73, результаты которых показали отсутствие расслоения вулканизированного ПБВ с одновременным улучшением высокотемпературных свойств (температура КиШ 59,5°С).

Вулканизирующий агент 4.

В объем ПБВ введен ВА 4 в количестве 0,3% и продолжено перемешивание при температуре 170°С в течение 1 ч. С полученным вулканизированным ПБВ были проведены испытания по ГОСТ EN 13399-2013 и ГОСТ 11506-73, результаты которых показали отсутствие расслоения вулканизированного ПБВ с одновременным улучшением высокотемпературных свойств (температура КиШ 59°С).

Вулканизирующий агент 5.

Способ вулканизации осуществляли на установке, показанной на чертеже.

В объем ПБВ, подаваемый из установки 1 приготовления ПБВ (мешалка) в трубопровод с помощью форсунки 2 из емкости 7 через обратный клапан 5 насосом 6 введен ВА 5 в количестве 0,3% и продолжено перемешивание в статическом миксере 3 при температуре 170°С в течение 1 ч. Вулканизированный ПБВ был собран в емкость 4 хранения. С полученным вулканизированным ПБВ были проведены испытания по ГОСТ EN 13399-2013 и ГОСТ 11506-73, результаты которых показали отсутствие расслоения вулканизированного ПБВ с одновременным улучшением высокотемпературных свойств (температура КиШ 58°С).

Вулканизирующий агент 6.

В объем ПБВ введен ВА 6 в количестве 0,2% и продолжено перемешивание при температуре 170°С в течение 1 ч. С полученным вулканизированным ПБВ были проведены испытания по ГОСТ EN 13399-2013 и ГОСТ 11506-73, результаты которых показали отсутствие расслоения вулканизированного ПБВ с одно-

временным улучшением высокотемпературных свойств (температура КиШ 59°C).

Приведенные примеры показывают, что дисперсия серы в неводной диспергирующей среде обеспечивает быструю и качественную гомогенизацию вулканизирующего агента по объему вяжущего и процесс вулканизации происходит с хорошим результатом.

#### ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Вулканизирующий агент для полимерно-битумного вяжущего, который представляет собой суспензию молотой серы в неводной дисперсионной среде, при этом максимальный размер частиц серы не превышает 200 мкм и дисперсионная среда представляет собой поверхностно-активные вещества (ПАВ), химически не взаимодействующие с серой, и имеет вязкость не менее 5 сП при 20°C и не более 80000 сП при температуре 80°C.

2. Вулканизирующий агент по п.1, который содержит в качестве дисперсионной среды амины или аминоспирты.

3. Вулканизирующий агент по п.1 или 2, который содержит 10-50 мас.% серы.

4. Способ вулканизации полимерно-битумного вяжущего, изготовленного с применением ненасыщенных полимеров, в котором в качестве вулканизирующего агента используют вулканизирующий агент по любому из пп.1-3 и вводят его после приготовления полимерно-битумного вяжущего.

