



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108373521 A

(43)申请公布日 2018.08.07

(21)申请号 201810088625.6

C08K 7/26(2006.01)

(22)申请日 2018.01.30

C08K 3/06(2006.01)

(71)申请人 太原理工大学

C08K 5/40(2006.01)

地址 030024 山西省太原市万柏林区迎泽
西大街79号

C08L 95/00(2006.01)

C08L 51/06(2006.01)

(72)发明人 张文才 郝晓刚 丰功吉 马德崇
刘俊权 张巨功 赵艳

(74)专利代理机构 太原市科瑞达专利代理有限
公司 14101

代理人 申艳玲

(51)Int.Cl.

C08F 255/02(2006.01)

C08F 222/14(2006.01)

C08K 13/04(2006.01)

C08K 5/12(2006.01)

权利要求书1页 说明书6页

(54)发明名称

一种沥青混合料改性剂及其制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种沥青混合料改性剂及其制备方法，属于沥青混合料改性技术领域。该材料包括工业副产品硫40~50份；废旧聚乙、聚丙聚合物10~15份；增塑剂2~10份、填料10~40份、H₂S抑制剂0.5~1份、引发剂0.1~0.5份、交联剂1.5~2.5份、抗老化剂0.02~0.1份，混合，在高速混合机混合均匀后进入双螺杆挤出机，在120~145℃下，挤出条状产品，冷却固化、吹干、切粒、包装，即制得沥青混合料改性剂。本发明在提高材料质量和路用性能的同时，可以最大限度地代替沥青，提高资源利用率。同时生产及施工工艺方法流程简单，可操作性强；设备及原材料成本低廉，经济效益显著，适合工业化生产；市场前景广阔。

1. 一种沥青混合料改性剂,其特征在于:包括以下重量份数的组分:

工业副产品硫:40~50份、

废旧聚合物:10~15份、

增塑剂:2~10份、

填料:10~40份、

H₂S抑制剂:0.5~1份、

引发剂:0.1~0.5份、

交联剂:1.5~2.5份、

抗老化剂:0.02~0.1份、

抗剥落剂:0.5~1.0份。

2. 根据权利要求1所述的沥青混合料改性剂,其特征在于:所述工业副产品硫为火力发电厂烟气回收硫、煤气净化脱硫产物中的一种;

所述废旧聚合物为工业、农业、生活用品废旧聚乙、聚丙聚合物中的一种或两种。

3. 根据权利要求1所述的沥青混合料改性剂,其特征在于:所述增塑剂为邻苯二甲酸二辛酯、邻苯二甲酸二丁酯、氯化石蜡中的一种。

4. 根据权利要求1所述的沥青混合料改性剂,其特征在于:所述填料为粉煤灰、重质碳酸钙、高岭土中的一种。

5. 根据权利要求1所述的沥青混合料改性剂,其特征在于:所述H₂S抑制剂为氯化亚铁、二硫化四乙基秋兰姆、氧化锌、过氧化二苯甲酰中的一种或几种。

6. 根据权利要求1所述的沥青混合料改性剂,其特征在于:所述引发剂为过氧化苯甲酰、过氧化月桂酰、过氧化苯甲酸叔丁酯、过氧化叔戊酸叔丁基酯中的一种;

所述交联剂为乙烯基三甲氧基硅烷、三聚氰酸三烯丙酯、1,3—丁二醇二甲基丙烯酸酯、丁二醇二甲基丙烯酸酯中的一种。

7. 根据权利要求1所述的沥青混合料改性剂,其特征在于:所述抗老化剂为N,N'—二(β-萘基)对苯二胺、叔丁基羟基茴香醚、亚磷酸酯中的一种;所述抗剥落剂为1,3-二甲基-2-咪唑啉酮、咪唑并[1,2-b]哒嗪中的一种。

8. 一种权利要求1~7任一项所述的沥青混合料改性剂的制备方法,其特征在于:包括以下步骤:按配方称取各组份,将工业副产品硫、废旧聚合物、增塑剂、填料、H₂S抑制剂、的引发剂、交联剂、抗老化剂、抗剥落剂,按此顺序依次加入高速混合机混合8min均匀后进入双螺杆挤出机,在120℃~145℃下,挤出条状产品并进入冷却水槽,冷却固化后进入吹干机吹干、切粒、包装,即制得沥青混合料改性剂。

9. 根据权利要求8所述的沥青混合料改性剂的制备方法,其特征在于:高速混合机中的混合过程为:首先混合料在低速700~750r/m运行5min,然后高速1400~1500r/m运行3min。

一种沥青混合料改性剂及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明公开了一种沥青混合料改性剂及其制备方法，属于沥青混合料改性技术领域。

背景技术

[0002] 世界各国沥青路面建设均存在环境问题，而且日益突出。特别是对改性沥青混合料，整个施工过程不仅会消耗大量的能源，损耗机器设备，还会排放出大量的沥青烟、粉尘颗粒、二氧化碳(CO_2)、一氧化碳(CO)、二氧化硫(SO_2)、氮氧化物(NO_x)等气体，使空气中可悬浮颗粒物(TSP)和细颗粒物($\text{PM}_{2.5}$)的浓度迅速上升，直接或间接引发雾霾等极端天气，导致酸雨及温室效应等污染现象的频发。我国每年热拌沥青混合料用量约为2.5亿吨，每年燃油消耗量约175~200万吨。研究数据表明：温度每升高 10°C ，每吨沥青混合料就多产生 0.9kg CO_2 ，如此多的混合料在生产过程中排放的烟尘和有害气体无疑是巨大的。

[0003] 不仅如此，热拌沥青混合料在我国一些特别寒冷地区的应用也存在局限性。目前因气候原因，我国大部分沥青路面施工都集中在5~10月进行，从而导致施工机械和人员闲置，造成工程进度缓慢，工期延长等问题。此外，施工中高温会不可避免地加剧沥青的热老化程度，影响沥青路面的性能。

[0004] 我国石油沥青人均产量很低，仅相当于美国的 $1/10$ ，交通建设沥青材料的资源短缺逐步凸显，大大影响了我国基础建设的快速发展。同时随着化学工业的迅速发展，导致大量硫(S)废渣的产生，不仅占用大量土地，而且堵塞道路河流，严重污染环境，污染空气，严重影响人们的生活，成为急需转化的大宗工业废物。因此，对硫废渣的综合利用具有现实意义。大量实验表明，硫改性沥青混合料的拌合温度可以控制在 $130\sim 140^{\circ}\text{C}$ ，压实温度可以控制在 $120\sim 130^{\circ}\text{C}$ ，与没有添加硫改性剂的普通热拌沥青混合料要低 $20\sim 30^{\circ}\text{C}$ 。从降温效果来看，硫改性沥青混合料符合人们对温拌沥青混合料的预期效果。可大幅度降低沥青混合料在拌和、施工等过程中废气等污染物的排放量。

发明内容

[0005] 本发明旨在提供一种沥青混合料改性剂及其制备方法，采用共混、接枝改性技术，将工业副产品硫、废旧聚合物及功能成分按不同比例共同混合均匀制成固体颗粒，在拌和站与沥青和集料搅拌混匀即可摊铺，同时固体颗粒状的改性剂易于存储和运输。

[0006] 本发明提供了一种沥青混合料改性剂，包括以下重量份数的组分：

工业副产品硫：40~50份、

废旧聚合物：10~15份、

增塑剂：2~10份、

填料：10~40份、

H_2S 抑制剂：0.5~1份、

引发剂：0.1~0.5份、

交联剂:1.5~2.5份、

抗老化剂:0.02~0.1份、

抗剥落剂:0.5~1.0份。

[0007] 上述方案中,所述工业副产品硫为火力发电厂烟气回收硫、煤气净化脱硫产物中的一种。

[0008] 上述方案中,所述废旧聚合物为工业、农业、生活用品等废旧聚乙、聚丙聚合物中的一种或两种。

[0009] 上述方案中,所述增塑剂为邻苯二甲酸二辛酯(DOP)、邻苯二甲酸二丁酯(DBP)、氯化石蜡中的一种。

[0010] 上述方案中,所述填料为粉煤灰、重质碳酸钙、高岭土中的一种。

[0011] 上述方案中,所述H₂S抑制剂为氯化亚铁、二硫化四乙基秋兰姆、氧化锌、过氧化二苯甲酰中的一种或几种。

[0012] 上述方案中,所述引发剂为过氧化苯甲酰、过氧化月桂酰、过氧化苯甲酸叔丁酯、过氧化叔戊酸叔丁基酯中的一种。

[0013] 上述方案中,所述交联剂为乙烯基三甲氧基硅烷、三聚氰酸三烯丙酯、1,3-丁二醇二甲基丙烯酸酯、丁二醇二甲基丙烯酸酯中的一种。

[0014] 上述方案中,所述抗老化剂为N,N'-二(β-萘基)对苯二胺、叔丁基羟基茴香醚、亚磷酸酯中的一种。

[0015] 上述方案中,所述抗剥落剂为1,3-二甲基-2-咪唑啉酮、咪唑并[1,2-b]哒嗪中的一种。

[0016] 本发明提供了上述沥青混合料改性剂的制备方法,所述制备方法具体步骤为:按配方称取各组份,将工业副产品硫、废旧聚合物、增塑剂、填料、H₂S抑制剂、的引发剂、交联剂、抗老化剂、抗剥落剂按此顺序加入高速混合机中混合8min(高速3min,低速5min),均匀后进入双螺杆挤出机,在120℃~145℃下接枝改性挤出柱状产品并进入常温循环冷却水槽,冷却固化后进入吹干机吹干、切粒、包装,即制得沥青混合料改性剂。

[0017] 上述高速混合机中的工艺过程为:混合料在低速700~750r/m运行5min,高速1400~1500r/m运行3min。

[0018] 上述沥青混合料改性剂在沥青拌合站出料前30s按比例添加。

[0019] 本发明将工业副产品硫、废旧聚合物等采用共混改性接枝技术,开发一种具有自主核心技术、性优价廉和自主品牌环保资源型低温施工沥青混合料改性剂。一方面积极响应国家绿色低碳环保交通的号召,另一方面通过自主研发促进国家自有知识产权的提升,在各个层面均将产生深远的影响。由此可见,该改性技术的研究和推广应用在我国具有更为重要的现实意义。

[0020] 本发明的有益效果:采用本发明改性技术,在降低成本的同时,还可以大幅度提高沥青混合料的抗车辙性,提高路面的高温稳定性;改性沥青混合料技术的研究和推广应用在我国具有更为重要的现实意义。具体有以下几方面:

(1)本发明提供了一种新型环保资源型沥青混合料改性剂及其制备方法,该改性剂沥青混合料相对于热拌或SBS改性沥青混合料有较好的降温效果,充分节约能源,最大限度地利用工业副产品、废渣、环保回收硫以及工农业与民用废旧聚合物;

(2) 本发明提供的沥青混合料改性剂有替代部分沥青混合料的作用,因此,可以节约日益紧缺的道路主材料沥青。降低粉尘和有害气体的排放,降低成本、保护环境,维护广大施工人员和人民群众的身心健康,符合当今及今后世界经济发展趋势与国内外产业政策,具有重要的社会现实意义;

(3) 在提高材料质量和路用性能的同时,可以最大限度地代替沥青,提高资源利用率;

(4) 相对于常规热拌沥青混合料,改性沥青混合料的施工温度可以降低30~50℃,在实际应用中,低温施工沥青混合料与热拌沥青混合料相比, CO_2 排放量减少20%以上,其它烟尘排放量减少40%以上,节约30%能耗。低温施工在冬季施工时可使压实温度范围更加宽裕,更有利于路面的压实,大大延长了沥青面层的施工作业时间,降低施工单位人力物力成本,每吨混合料节约5~10元/吨,具有良好的经济效益。

具体实施方式

[0021] 下面通过实施例来进一步说明本发明,但不局限于以下实施例。

[0022] 实施例1:

按各组份质量份配比,将40份的工业副产品硫、10份的废旧聚乙聚合物、3份的废旧聚丙聚合物、2份的邻苯二甲酸二丁酯DBP、30份的粉煤灰、0.25份的过氧化二甲苯酰、0.25份的二硫化四乙基秋兰姆、0.1份的过氧化叔戊酸叔丁基酯、1.5份的1,3—丁二醇二甲基丙烯酸酯、0.02份的N,N'—二(β-萘基)对苯二胺、0.5份的1,3—二甲基—2—咪唑啉酮原材料在高速混合机(低速750r/m运行3min,高速1500r/m运行5min)混合均匀后进入双螺杆挤出机,在135℃下接枝改性挤出柱状产品并进入常温循环冷却水槽,冷却固化后进入吹干机吹干、切粒、包装,即制得一种新型环保资源型沥青混合料改性剂PGSM-01。

[0023] 按照我国《公路工程沥青及沥青混合料试验规程》(JTGE20—2011)标准,掺加本发明35%(以沥青质量计)改性剂后,所制备的沥青混合料试件残留稳定度85.26%、冻融劈裂强度比86.71%、动稳定度5816次/mm,基质沥青的残留稳定度≥80%、冻融劈裂强度比≥75%、动稳定度≥1000次/mm。

[0024] 实施例2:

按各组份质量份配比,将40份的工业副产品硫、10份的废旧聚乙聚合物、5份的废旧聚丙聚合物、5份的邻苯二甲酸二丁酯DBP、35份的粉煤灰、0.25份的过氧化二甲苯酰、0.25份的二硫化四乙基秋兰姆、0.2份的过氧化叔戊酸叔丁基酯、2份的1,3—丁二醇二甲基丙烯酸酯、0.04份的N,N'—二(β-萘基)对苯二胺、0.5份的1,3—二甲基—2—咪唑啉酮原材料在高速混合机(低速750r/m运行3min,高速1500r/m运行5min)混合均匀后进入双螺杆挤出机,在135℃下接枝改性挤出柱状产品并进入常温循环冷却水槽,冷却固化后进入吹干机吹干、切粒、包装,即制得一种新型环保资源型沥青混合料改性剂。

[0025] 按照我国《公路工程沥青及沥青混合料试验规程》(JTGE20—2011)标准,掺加本发明35%(以沥青质量计)的改性剂后,所制备的沥青混合料试件马歇尔残留稳定度85.56%、冻融劈裂强度比87.01%、动稳定度6040次/mm,基质沥青的残留稳定度≥80%、冻融劈裂强度比≥75%、动稳定度≥1000次/mm。

[0026] 实施例3:

按各组份质量份配比,将40份的工业副产品硫、5份的废旧聚乙聚合物、10份的废旧聚

丙聚合物、2份的邻苯二甲酸二丁酯DBP、30份的粉煤灰、0.25份的过氧化二甲苯酰、0.25份的二硫化四乙基秋兰姆、0.2份的过氧化叔戊酸叔丁基酯、2份的1,3—丁二醇二甲基丙烯酸酯、0.04份的N,N'—二(β-萘基)对苯二胺、0.5份的1,3—二甲基—2—咪唑啉酮原材料在高速混合机(低速750r/m运行3min,高速1500r/m运行5min)混合均匀后进入双螺杆挤出机,在135℃下接枝改性挤出柱状产品并进入常温循环冷却水槽,冷却固化后进入吹干机吹干、切粒、包装,即制得一种新型环保资源型沥青混合料改性剂。

[0027] 按照我国《公路工程沥青及沥青混合料试验规程》(JTGE20—2011)标准,掺加本发明35%(以沥青质量计)的改性剂后,所制备的沥青混合料试件马歇尔残留稳定度86.23%、冻融劈裂强度比87.11%、动稳定度7014次/mm,基质沥青的残留稳定度≥80%、冻融劈裂强度比≥75%、动稳定度≥1000次/mm。

[0028] 实施例4:

按各组份质量份配比,将45份的工业副产品硫、5份的废旧聚乙聚合物、10份的废旧聚丙聚合物、5份的邻苯二甲酸二丁酯DBP、34份的粉煤灰、0.4份的过氧化二甲苯酰、0.3份的二硫化四乙基秋兰姆、0.2份的过氧化叔戊酸叔丁基酯、2份的1,3—丁二醇二甲基丙烯酸酯、0.04份的N,N'—二(β-萘基)对苯二胺、0.8份的1,3—二甲基—2—咪唑啉酮原材料在高速混合机(低速750r/m运行3min,高速1500r/m运行5min)混合均匀后进入双螺杆挤出机,在135℃下接枝改性挤出柱状产品并进入常温循环冷却水槽,冷却固化后进入吹干机吹干、切粒、包装,即制得一种新型环保资源型沥青混合料改性剂。

[0029] 按照我国《公路工程沥青及沥青混合料试验规程》(JTGE20—2011)标准,掺加本发明35%(以沥青质量计)的改性剂后,所制备的沥青混合料试件马歇尔残留稳定度85.10%、冻融劈裂强度比86.55%、动稳定度6814次/mm,基质沥青的残留稳定度≥80%、冻融劈裂强度比≥75%、动稳定度≥1000次/mm。

[0030] 实施例5:

按各组份质量份配比,将45份的工业副产品硫、10份的废旧聚乙聚合物、5份的废旧聚丙聚合物、5份的邻苯二甲酸二丁酯DBP、34份的粉煤灰、0.4份的过氧化二甲苯酰、0.3份的二硫化四乙基秋兰姆、0.2份的过氧化叔戊酸叔丁基酯、2份的1,3—丁二醇二甲基丙烯酸酯、0.04份的N,N'—二(β-萘基)对苯二胺、0.8份的1,3—二甲基—2—咪唑啉酮原材料在高速混合机(低速750r/m运行3min,高速1500r/m运行5min)混合均匀后进入双螺杆挤出机,在135℃下接枝改性挤出柱状产品并进入常温循环冷却水槽,冷却固化后进入吹干机吹干、切粒、包装,即制得一种新型环保资源型沥青混合料改性剂。

[0031] 按照我国《公路工程沥青及沥青混合料试验规程》(JTGE20—2011)标准,掺加本发明35%(以沥青质量计)的改性剂后,所制备的沥青混合料试件马歇尔残留稳定度86.10%、冻融劈裂强度比86.17%、动稳定度6413次/mm,基质沥青的残留稳定度≥80%、冻融劈裂强度比≥75%、动稳定度≥1000次/mm。

[0032] 实施例6:

按各组份质量份配比,将50份的工业副产品硫、10份的废旧聚乙聚合物、3份的废旧聚丙聚合物、6份的邻苯二甲酸二丁酯DBP、40份的粉煤灰、0.6份的过氧化二甲苯酰、0.4份的二硫化四乙基秋兰姆、0.4份的过氧化叔戊酸叔丁基酯、2份的1,3—丁二醇二甲基丙烯酸酯、0.06份的N,N'—二(β-萘基)对苯二胺、0.8份的1,3—二甲基—2—咪唑啉酮原材料在高

速混合机(低速750r/m运行3min,高速1500r/m运行5min)混合均匀后进入双螺杆挤出机,在135℃下接枝改性挤出柱状产品并进入常温循环冷却水槽,冷却固化后进入吹干机吹干、切粒、包装,即制得一种新型环保资源型沥青混合料改性剂。

[0033] 按照我国《公路工程沥青及沥青混合料试验规程》(JTGE20—2011)标准,掺加本发明35%(以沥青质量计)的改性剂后,所制备的沥青混合料试件马歇尔残留稳定度85.17%、冻融劈裂强度比84.37%、动稳定度6014次/mm,基质沥青的残留稳定度≥80%、冻融劈裂强度比≥75%、动稳定度≥1000次/mm。

[0034] 实施例7:

按各组份质量份配比,将50份的工业副产品硫、3份的废旧聚乙聚合物、10份的废旧聚丙聚合物、10份的邻苯二甲酸二丁酯DBP、40份的粉煤灰、0.6份的过氧化二甲苯酰、0.4份的二硫化四乙基秋兰姆、0.4份的过氧化叔戊酸叔丁基酯、2份的1,3—丁二醇二甲基丙烯酸酯、0.06份的N,N'—二(β-萘基)对苯二胺、0.8份的1,3—二甲基—2—咪唑啉酮原材料在高速混合机(低速750r/m运行3min,高速1500r/m运行5min)混合均匀后进入双螺杆挤出机,在135℃下接枝改性挤出柱状产品并进入常温循环冷却水槽,冷却固化后进入吹干机吹干、切粒、包装,即制得一种新型环保资源型沥青混合料改性剂。

[0035] 按照我国《公路工程沥青及沥青混合料试验规程》(JTGE20—2011)标准,掺加本发明35%(以沥青质量计)的改性剂后,所制备的沥青混合料试件马歇尔残留稳定度85.66%、冻融劈裂强度比83.72%、动稳定度6133次/mm,基质沥青的残留稳定度≥80%、冻融劈裂强度比≥75%、动稳定度≥1000次/mm。

[0036] 实施例8:

按各组份质量份配比,将50份的工业副产品硫、10份的废旧聚乙聚合物、5份的废旧聚丙聚合物、8份的邻苯二甲酸二丁酯DBP、40份的粉煤灰、0.6份的过氧化二甲苯酰、0.4份的二硫化四乙基秋兰姆、0.4份的过氧化叔戊酸叔丁基酯、2.5份的1,3—丁二醇二甲基丙烯酸酯、0.1份的N,N'—二(β-萘基)对苯二胺、1份的1,3—二甲基—2—咪唑啉酮原材料在高速混合机(低速750r/m运行3min,高速1500r/m运行5min)混合均匀后进入双螺杆挤出机,在135℃下接枝改性挤出柱状产品并进入常温循环冷却水槽,冷却固化后进入吹干机吹干、切粒、包装,即制得一种新型环保资源型沥青混合料改性剂。

[0037] 按照我国《公路工程沥青及沥青混合料试验规程》(JTGE20—2011)标准,掺加本发明35%(以沥青质量计)的改性剂后,所制备的沥青混合料试件马歇尔残留稳定度86.12%、冻融劈裂强度比85.10%、动稳定度7022次/mm,基质沥青的残留稳定度≥80%、冻融劈裂强度比≥75%、动稳定度≥1000次/mm。

[0038] 实施例9:

按各组份质量份配比,将50份的工业副产品硫、5份的废旧聚乙聚合物、10份的废旧聚丙聚合物、10份的邻苯二甲酸二丁酯DBP、40份的粉煤灰、0.6份的过氧化二甲苯酰、0.4份的二硫化四乙基秋兰姆、0.4份的过氧化叔戊酸叔丁基酯、2.5份的1,3—丁二醇二甲基丙烯酸酯、0.1份的N,N'—二(β-萘基)对苯二胺、1份的1,3—二甲基—2—咪唑啉酮等原材料在高速混合机(低速750r/m运行3min,高速1500r/m运行5min)混合均匀后进入双螺杆挤出机,在135℃下接枝改性挤出柱状产品并进入常温循环冷却水槽,冷却固化后进入吹干机吹干、切粒、包装,即制得一种新型环保资源型沥青混合料改性剂。

[0039] 按照我国《公路工程沥青及沥青混合料试验规程》(JTGE20—2011)标准,掺加本发明35%(以沥青质量计)的改性剂后,所制备的沥青混合料试件马歇尔残留稳定度86.23%、冻融劈裂强度比84.47%、动稳定度7143次/mm,基质沥青的残留稳定度 $\geq 80\%$ 、冻融劈裂强度比 $\geq 75\%$ 、动稳定度 ≥ 1000 次/mm。

[0040] 本发明提供的一种新型环保资源型沥青混合料改性剂及其制备方法经实验及现场施工证明:采用掺加本发明的改性剂的沥青混合料,在改善施工环境、降低成本的同时,还可以大幅度提高沥青混合料的抗车辙性,提高路面的高温稳定性,抗水损与目前改性沥青混合相比料略有提升,更重要的是充分利用工业副产品硫及废旧聚合物。在实际使用过程中沥青混合料拌合站不需要额外投资设备即可按比例在拌合过程中添加,本发明将在交通建设领域发挥巨大作用,市场前景广阔,具有良好的社会及经济效益。