



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT  
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

① CH 665 213 A5

⑤ Int. Cl.: C 08 L 95/00  
C 08 K 5/09  
E 01 C 7/22  
E 04 F 15/12

**Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein**  
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ PATENTSCHRIFT A5

⑲ Gesuchsnummer: 10392/79

⑳ Anmeldungsdatum: 21.11.1979

㉓ Priorität(en): 24.11.1978 US 963293

㉔ Patent erteilt: 29.04.1988

㉕ Patentschrift veröffentlicht: 29.04.1988

㉖ Inhaber:  
Chemcrete Co., Bruxelles (BE)

㉗ Erfinder:  
Latta, Laurence, Portola Valley/CA (US)  
Leonard, John B., Hillsborough/CA (US)

㉘ Vertreter:  
Patentanwalts-Bureau Isler AG, Zürich

㉙ **Bodenbelagsgemisch.**

㉚ Das Bodenbelagsgemisch besteht aus Zuschlagstoff, der mit im wesentlichen ungeblasenem Strassenbaubitumen überzogen ist, das weder verschnitten noch emulgiert ist. Dieses Bitumen enthält in ihm lösliches Mangan- und/oder Kupfer- und/oder Kobaltsalz von nicht mehr als 30 Kohlenstoffatomen aufweisender Carbonsäure. Dieses Salz erhöht die Bodenbelagsfestigkeit. Das Gemisch wird besonders für Strassenbeläge nach üblichen Techniken verwendet. Die Herstellung des Gemisches erfolgt in der Wärme unter Lösen des genannten Metallsalzes im Bitumen.

## PATENTANSPRÜCHE

1. Bodenbelagsgemisch, dadurch gekennzeichnet, dass es zu mindestens 85 Gewichtsprozent aus Zuschlagstoff besteht und im wesentlichen ungeblasenes und nicht-oxidiertes Strassenbaubitumen enthält, welches weder verschnitten noch emulgiert ist und als Überzug auf dem Zuschlagstoff vorliegt, dass diesem Bitumen darin lösliches Mangan- und/oder Kobalt- und/oder Kupfersalz von nicht mehr als 30 Kohlenstoffatome aufweisender Carbonsäure als Mittel zur Erhöhung der Bodenbelagsfestigkeit einverleibt ist, und dass dieses Salz bzw. diese Salze im Bodenbelagsgemisch in einer Menge vorhanden ist bzw. sind, welche im Strassenbaubitumen im wesentlichen löslich ist, und welche 0,01 bis 0,5 Gewichtsprozent, bezogen auf das Strassenbaubitumen, von zur Gruppe der Mangan-, Kobalt- und Kupferionen gehörenden Metallionen enthält.

2. Bodenbelagsgemisch nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Salz ein Linoleat, Octoat, Naphthenat, Oleat, Stearat oder Laurat von Mangan oder Kupfer-naphthenat oder Kobaltnaphthenat ist.

3. Bodenbelagsgemisch nach Patentanspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Bitumenüberzug eine Dicke von nicht über  $150 \cdot 10^{-6}$  m aufweist.

4. Verfahren zur Herstellung eines Bodenbelagsgemisches nach einem der Patentansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass man Mangan- und/oder Kobalt- und/oder Kupfersalz von nicht mehr als 30 Kohlenstoffatome aufweisender Carbonsäure, das im Strassenbaubitumen löslich ist, als Mittel zur Erhöhung der Bodenbelagsfestigkeit in einer Menge, die im Strassenbaubitumen im wesentlichen löslich ist, und die 0,01 bis 0,5 Gewichtsprozent, bezogen auf das Strassenbaubitumen, von zur Gruppe der Mangan-, Kobalt- und Kupferionen gehörenden Metallionen enthält, in dieses Salz lösendes, ungeblasenes, nicht-oxidiertes Strassenbaubitumen, das weder verschnitten noch emulgiert ist und das auf eine Temperatur, bei der es flüssig ist, erhitzt ist, einmischt und das heisse, flüssige Strassenbaubitumen mit dem darin gelösten Metallsalz mit so viel heissem Zuschlagstoff vermischt, dass ein Bodenbelagsgemisch mit einem Zuschlagstoffgehalt von mindestens 85 Gewichtsprozent resultiert.

5. Verfahren nach Patentanspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Bitumen durch Erhitzen auf 110 bis 120 °C in flüssigem Zustand gehalten wird.

6. Verfahren zur Herstellung eines Bodenbelages, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Gemisch gemäss einem der Patentansprüche 1 bis 3 auf einen Boden aufbringt und das Strassenbaubitumen derart härtet, dass der Zuschlagstoff in der Bodenbelagsschicht durch das gehärtete feste Bitumen gebunden wird.

7. Verfahren nach Patentanspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Härtung bei einer Temperatur von etwa 50 °C durchgeführt wird.

8. Verfahren nach Patentanspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Härtung in Gegenwart von Sauerstoff erfolgt.

9. Verfahren nach einem der Patentansprüche 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass der Boden eine Strassenoberfläche ist.

10. Bodenbelag, hergestellt nach einem der Patentansprüche 6 bis 9.

## BESCHREIBUNG

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein verbessertes Strassenbaubitumen-Zuschlagmittel-Bodenbelagsgemisch. Zuschlagstoffe enthaltendes Strassenbaubitumen wurde

bereits während vieler Jahre als Bodenbelagsgemisch für Strassen oder dergleichen verwendet. Das Strassenbaubitumen enthält Bitumen als Hauptbestandteil und wird üblicherweise als fester Destillationsrückstand aus rohem Erdöl erhalten. Das Strassenbaubitumen wird beim Belegen einer Strasse in einen flüssigen Zustand umgewandelt. Eine flüssige Form besteht in der Suspension oder Emulsion des Asphaltens in Wasser. Nach dem Ausbreiten und Pressen des Zuschlagstoff enthaltenden Strassenbaubitumens verdampft das Wasser, und das Bitumen härtet zu einer zusammenhängenden Masse. Eine andere Form von Bitumen, welche im Strassenbau verwendet wird, mit ein sog. «Cutback», d.h. ein flüssiges Erdölprodukt, erhalten durch Verschneiden einer Bitumenbasis mit einem geeigneten Destillat. Eine Strasse wird gebildet durch Aufbringen des «Cutback» und Verdampfen des flüssigen Destillates aus der Masse. Der Vorteil der Verwendung dieser Strassenbaumethode besteht in der Vermeidung der Anwendung hoher Temperaturen. Gemäss einer anderen Methode kann das Bitumen mit dem Zuschlagstoff vermischt und bei erhöhten Temperaturen im flüssigen Zustand des Bitumens aufgetragen werden, um die Strasse zu bilden. Diese Form des Bitumens, welche weder verschnitten noch emulgiert ist, wird als Strassenbaubitumen bezeichnet und ist in USA als «Asphalt-Cement» bekannt.

Ein Hauptproblem mit «Cutbacks» und Emulsionen besteht in ihrer niederen Haftfestigkeit gegenüber dem Zuschlagstoff im Vergleich zu Strassenbaubitumen. Dies beruht in erster Linie auf (a) dem organischen Lösungsmittel oder Öl im «Cutback» und/oder (b) dem Wasser in der Emulsion oder auf der Zuschlagstoffoberfläche, welches die Bildung einer adhäsiven Bindung zwischen dem Zuschlagstoff und dem Bitumen verhindert. Eine Methode, welche beschrieben wurde, um diese Adhäsionsfestigkeit zu erhöhen, ist in der US-Patentschrift 2 342 861 offenbart. Die Beispiele dieser Patentschrift illustrieren den Zusatz einer Bleiseife, insbesondere Bleioleat oder -naphthenat, zu «Cutbacks» oder Bitumenemulsionen, um ihre Haftfähigkeit gegenüber Zuschlagstoffen zu erhöhen. Obwohl in allen dargestellten Beispielen nur Blei als der Metallbestandteil der Metallseife beschrieben ist, um die Haftfähigkeit zu erhöhen, schlägt das Patent vor, andere Schwermetallsalze organischer Säuren zu verwenden, einschliesslich diejenigen der folgenden Metalle: Fe, Al, Mn, Zn, Co, Ni, Sn, Ca, Sr, Ba und Magnesium. Das Patent beschreibt eine Methode zur Herstellung der Bleiseife durch Erhitzen eines Bleioxides in Gegenwart der gewünschten organischen Säuren. Solche Bleiseifen werden sodann dem gewünschten Bitumen zugesetzt.

Schwermetallsalze von organischen Säuren mit höherem Molekulargewicht, wie Naphthenate oder Linoleate, wurden verwendet, um die Rissbildung in geblasenen oder oxidierten Bitumenüberzügen zu verhindern. Beispielsweise beschreibt das US-Patent 2 282 703 die Verwendung von Schwermetallen, wie Kobalt, Mangan, Eisen, Blei, Vanadin oder Zink, welche in dem geblasenen Bitumen dispergiert sind, zu diesem Zweck.

Schwermetallseifen wurden auch beschrieben für die Verwendung als Dispergiermittel in Bedachungsbitumen, um das Versagen des Bitumens infolge «Aligatorbildung» zu verhindern. Das US-Patent 2 928 753 offenbart die mehrwertigen Metallsalze von Kupfer, Kobalt oder Mangan zusammen mit Monocarbonsäuren von hohem Molekulargewicht, wie Ölsäure oder Naphthensäure. Das Endprodukt ist ein zuschlagstofffreier Überzug von etwa 0,6 mm (0,025 inches) Dicke auf einem Aluminiumblatt, welches erhitzt wird, so dass eine gleichmässige Verteilung eintritt.

Im US-Patent 1 328 310 wird ein Bitumenbelag beschrieben, bei welchem Kupfersulfat zum Bitumen zugesetzt wird, um die physikalischen Eigenschaften zu verbessern. Andere

Verbindungen werden ebenfalls genannt, einschliesslich den Sulfaten oder Selenaten von Aluminium, Chrom, Mangan, Eisen, Indium, Gallium und den Sulfaten oder Seleniden von Natrium, Kalium, Rubidium, Ammonium, Silber, Gold, Platin oder Thallium. Diese Verbindungen sind verhältnismässig unlöslich in Bitumen.

Im US-Patent 1 505 880 wird Kupferschlacke mit dem Zuschlagstoff dem Bitumen zugesetzt, um die Zähigkeit des resultierenden Bodenbelagsgemisches zu erhöhen.

Im britischen Patent 533 977 werden Blei oder Eisendoppsalze organischer Säuren vorgeschlagen, um die Haftfestigkeit von Bitumen gegenüber mineralischen Zuschlagstoffen zu verbessern. Ferner wird erwähnt, dass andere zwei- oder mehrwertige Metalle, wie Aluminium, Chrom, Kupfer und Quecksilber verwendet werden können.

Gemäss der vorliegenden Erfindung wurde gefunden, dass das Auflösen gewisser organischer Metallverbindungen in Bitumen und anschliessendes Vermischen desselben mit Zuschlagstoff einen Bodenbelag mit stark verbesserten Eigenschaften ergibt. In Mengen von nur 0,01 bis 0,5 Gewichtsprozent des Bitumens erzeugen Mangan-, Kupfer- und Kobaltionen eine wesentliche Erhöhung der Druckfestigkeit, Biegefestigkeit und Ermüdungsfestigkeit des fertig gehärteten Belages.

Das Bitumen wird durch Erhitzen auf eine Temperatur oberhalb seinem Schmelz- oder Erweichungspunkt verflüssigt und die organische Metallverbindung sodann zugesetzt. Das Metallionen enthaltende Bitumen kann sodann in dieser Form direkt mit dem Zuschlagstoff für den Strassenbau vermischt werden. Es wurde gefunden, dass das modifizierte Bitumen in der Masse gelagert werden kann vor der Strassenbelagsbildung, ohne wesentlich zu verdicken.

Das Bodenbelagsgemisch der vorliegenden Erfindung ist in Patentanspruch 1, ein Verfahren zu seiner Herstellung in Patentanspruch 4 und ein Verfahren zur Herstellung eines Bodenbelages in Patentanspruch 6 definiert.

Ein Vorteil der vorliegenden Erfindung ist die Beschaffung eines modifizierten Strassenbaubitumen-Zuschlagstoff-Bodenbelagsgemisches von aussergewöhnlicher Festigkeit und Beständigkeit gegen Ermüdung zum Gebrauch im Strassenbau und dergleichen.

Ein besonderer Vorteil der vorliegenden Erfindung ist die Beschaffung eines modifizierten Strassenbaubitumens, welcher eine geeignete Viskosität in der Masse für den Belag aufweist, welcher aber nach dem Auftragen zu einem Bitumen von aussergewöhnlicher Festigkeit härtet.

Ein weiterer Vorteil der vorliegenden Erfindung ist die Beschaffung eines Strassenbaubitumen-Zuschlagstoff-Bodenbelagsgemisches von erhöhter Marshall-Beständigkeit.

Noch ein weiterer Vorteil der vorliegenden Erfindung ist die Beschaffung eines Bodenbelagsgemisches der oben genannten Art, welches einen grossen Teil seiner Festigkeit bei erhöhten Temperaturen während der Bildung eines flexiblen Bodenbelages, welcher selbstausschärfende Eigenschaften besitzt, beibehält.

Noch ein weiterer Vorteil der vorliegenden Erfindung ist die Modifizierung von weichem Strassenbaubitumen, um einen Bodenbelag von verbesserten physikalischen Eigenschaften zu bilden.

Ein zusätzlicher Vorteil der Erfindung ist die Beschaffung eines Bodenbelagsgemisches, welches Zuschlagstoffe von geringerer Qualität verwenden kann.

Die vorliegende Erfindung verwendet ein modifiziertes Strassenbaubitumen, welches, zusammen mit Zuschlagstoffen, ein Bodenbelagsgemisch bildet, welches wesentlich verbesserte physikalische Eigenschaften ergibt. Das Strassenbaubitumen wird modifiziert durch Auflösen eines die Festigkeit verbessernden Mittels in Form einer organischen Mangan-

und/oder Kupfer- und/oder Kobaltverbindung im Bitumen, während dieses durch Erhitzen in einem flüssigen Zustand gehalten wird. Das Mangan kann in seinen verschiedenen Valenzzuständen verwendet werden, z.B. +2, +3 oder höher. Gemische von Mangan- mit organischen Kobalt- oder Kupferverbindungen oder anderen Metallionen können ebenfalls verwendet werden.

Im vorliegenden Text bezieht sich der Ausdruck Strassenbaubitumen auf jedes aus einer Vielzahl von im wesentlichen ungeblasenen, bei Zimmertemperatur festen oder halbfesten Materialien, welche beim Erwärmen allmählich verflüssigt werden. Seine Hauptbestandteile sind Bitumenstoffe, welche als Rückstand des Raffinierprozesses erhalten werden. Der Ausdruck schliesst Emulsionen und «Cutbacks» des Bitumens aus. Er enthält somit weder die Wasserphase der Emulsion noch die ausserordentlichen Petroleumlösungsmittel oder Öle, welche üblicherweise zu Bitumen zugesetzt werden, um ihn in einen «Cutback» umzuwandeln. Strassenbaubitumen ist im allgemeinen gekennzeichnet durch eine Penetration von weniger als 400 bei 25 °C und eine typische Penetration zwischen 40 und 300 (ASTM-Standard, Methode D-5). Seine Viskosität bei 60 °C liegt über etwa 6,5 Pas.

Es ist wichtig, die Metallionen im ganzen Bitumen aufzulösen, so dass ihre die Festigkeit erhöhende Wirkung in gleichmässiger Weise dem Endprodukt verliehen wird. Zur optimalen Dispergierung wird der Metallkatalysator in Form eines Salzes einer Carbonsäure mit bis zu 30 Kohlenstoffatomen verwendet, welches in einem beträchtlichen Anteil im Strassenbaubitumen löslich ist. Bevorzugte Anionen umfassen Acetate, Linoleate, Octoate, Naphthenate, Oleate, Decanoate, Stearate und Laurate sowie Gemische dieser Verbindungen oder mit anderen Säuren. Es wurde gefunden, dass die Anionen, welche von Octoaten, Naphthenaten und Acetaten abgeleitet sind, bei weitem die wirksamsten der untersuchten Verbindungen sind, da sie am besten im Bitumen löslich sind. Andere Carbonsäuren, z.B. des tertiären Typus, können ebenfalls verwendet werden. Solche organischen Verbindungen werden vorzugsweise zum Strassenbaubitumen in einer verdünnten flüchtigen Lösung eines organischen Lösungsmittels zwecks verbesserter Dispergierung und Vermischung zugesetzt. Typische Verdünnungen sind von 5 bis 12 Gewichtsprozent des Metallionens bezogen auf den gesamten Zusatz. Solche Lösungsmittelmengen liegen unterhalb 5 Gewichtsprozent des Strassenbaubitumens, typischerweise unter 2%, und weit unterhalb des Gehaltes an Lösungsmittel in einem «Cutback». In jedem Fall wird das hier verwendete Lösungsmittel bei den Mischtemperaturen verflüchtigt, so dass es die Haftung nicht nachteilig beeinflussen kann.

Beträchtliche Verbesserungen des Strassenbaubitumens werden erhalten durch Zusatz einer verhältnismässig kleinen Menge der organischen Metallverbindung. So ergibt eine Konzentration von Manganionen von nur 0,01 Gewichtsprozent, bezogen auf den Bitumen, ein Bodenbelagsgemisch von verbesserter Druckbelastungsfestigkeit. Es wurde gefunden, dass optimale Eigenschaften mit einem Minimum von 0,05 bis 0,5 Gewichtsprozent Manganionen erzielt werden. Manganionengehalte oberhalb solcher Konzentrationen, z.B. 1%, erzeugen nur geringe Verbesserungen. Aus wirtschaftlichen Überlegungen liegt der optimale Bereich zwischen 0,05 bis 0,20 Gewichtsprozent gesamtes Metall, berechnet auf das Strassenbaubitumen.

Die genannten organischen Verbindungen werden im Strassenbaubitumen gemäss der vorliegenden Erfindung aufgelöst durch Erhitzen des Bitumens auf eine Temperatur oberhalb seines Erweichungs- oder Schmelzpunktes, bis es genügend flüssig ist, um die Manganverbindung zwecks Auflösung innig zu dispergieren. Diese Technik wird im folgenden als «Warmmischen» bezeichnet. Der Metallkatalysator

wird vorzugsweise in einer flüssigen Form verwendet. Für die meisten üblichen Strassenbaubitumen liegt die Temperatur für das Verflüssigen des Bitumens bei mindestens 100 °C, typischerweise bei 110 bis 120 °C, gegebenenfalls auch bis 150 °C je nach der Art des Bitumens. Bei solchen Temperaturen ist die Viskosität des Bitumengemisches genügend herabgesetzt, um eine durchgehende Dispergierung und Auflösung durch Handmischen zu gewährleisten.

Die Warmmischtechnik kann an einer vom Strassenbauort entfernten Stelle angewendet werden. Dies ist möglich, weil die organische Metallverbindung das Strassenbaubitumen nicht härtet, während es in Masse vorliegt. Das modifizierte Bitumen kann somit in der Masse bis zum Gebrauch gelagert werden. Bei der üblichen Verarbeitung wird das modifizierte Bitumen in flüssigem Zustand gehalten von der Zeit seiner Herstellung an während der normalen Lagerung und dem Transport zur Baustelle, während des Vermischens mit dem Zuschlag und bis zum endgültigen Auftrag des Belages. Um das Warmmischen zu verhindern, kann die organische Manganverbindung dem Strassenbaubitumen an der Baustelle unmittelbar vor dem Auftrag des Belages zugesetzt werden.

Das modifizierte Bitumen weist in flüssigem Zustand bei der erhöhten Temperatur, welche für den Strassenbau verwendet wird, eine ähnliche Viskosität wie übliches Bitumen auf. Wie weiter unten näher ausgeführt wird, besitzt jedoch der gehärtete Strassenbelag wesentlich höhere Festigkeit im Vergleich mit demjenigen, welcher aus gewöhnlichem Strassenbaubitumen gebildet wird.

Das warmgemischte modifizierte Bitumen in flüssiger Form wird auf übliche Weise mit vorerwärmtem, vorgetrocknetem Zuschlagstoff vorgemischt, um ein homogenes Gemisch aus gleichmässig überzogenem Zuschlagstoff in einem Bodenbelagsgemisch zu bilden, typischerweise in einer Bitumenmischanlage. Der Zuschlagstoff wird vorzugsweise unter Zeit- und Temperaturbedingungen erhitzt, welche ermöglichen, praktisch alle freie Feuchtigkeit vor der Vermischung auszutreiben. Während des Vermischens weisen sowohl der Zuschlagstoff wie das Strassenbaubitumen üblicherweise eine Temperatur von 100 bis 160 °C auf. Bevor das Gemisch auf eine Temperatur gekühlt wird, bei welcher es seine Fließfähigkeit verliert, wird es auf ein Strassenbett gesprüht und verdichtet. Der Bitumen wird sodann aushärten gelassen. Nach dem Härten umfasst die Strasse einen durch eine Matrix aus modifiziertem Bitumenbindemittel gebundenen Zuschlagstoff.

Eine annehmbare Härtung erfolgt bei Zimmertemperaturen, z.B. 22 °C. Mässige Erhöhung der Härtungstemperatur (z.B. auf 50 °C) beschleunigt den Prozess. Hingegen sind sehr hohe Temperaturen, wie sie zum Blasen des Asphaltens verwendet werden, d.h. im Bereich von etwa 230 °C, für das vorliegende Verfahren unannehmbar.

Der Zuschlagstoff, welcher in der vorliegenden Erfindung verwendet wird, ist zweckmässigerweise vom Typus, wie er in der Strassenbauindustrie verwendet wird. Er kann von feinen Partikeln, wie Sand, bis zu verhältnismässig groben Partikeln, wie gemahlenem Stein, Kiesel oder Schlacke, variieren.

Der Zuschlagstoff wird mit dem modifizierten Strassenbaubitumen vermischt. Die Mengenverhältnisse sind die typischen Verhältnisse für den Strassenbau. So wird ein Minimum von 85 Gewichtsprozent des Zuschlagstoffes und im allgemeinen etwa 90 bis 96 Gewichtsprozent, bezogen auf das ganze Bodenbelagsgemisch, verwendet.

Anstelle der Zugabe der oben erwähnten Metallsalze zum Strassenbaubitumen können dem Bitumen auch Mangan- und/oder Kupfer- und/oder Kobaltverbindungen zugesetzt werden, welche in situ mit den im Asphalt enthaltenen Carbonsäuren die gewünschten Salze bilden. Geeignete Verbindungen sind z.B.  $MnCl_2$ ,  $CuCl_2$  und  $COCl_2$ .

Es wurde gefunden, dass Mangan, allein oder in Kombination mit Kupfer oder Kobalt, wesentlich besser ist als die übrigen Schwermetalle für diesen Zweck. Mangan ergibt bei weitem die aussergewöhnlichsten Eigenschaften und ist leicht erhältlich.

Es wurde ferner festgestellt, dass die Verwendung von Kobalt zusätzlich zu Mangan eine synergistische Zunahme der Festigkeit einer Belagsschicht im Vergleich zu Mangan oder Kobalt allein ergibt. Kobalt in Konzentrationen von nur 0,0001 Gewichtsprozent, bezogen auf das Bitumen, erzeugt Vorteile, während aussergewöhnliche Vorteile mit Konzentrationen von 0,001 bis 0,2 Gewichtsprozent erzielt werden, wenn das Kobalt zusammen mit dem oben genannten Gehalt an Mangan im Strassenbaubitumen verwendet wird.

Ein Vorteil der Verwendung der Metallionen gemäss der vorliegenden Erfindung ist die Fähigkeit, Strassen von hoher Festigkeit aus verhältnismässig weichem Strassenbaubitumen (z.B. einem solchen mit einer Penetration von bis zu 350 bis 400 oder weniger) zu bilden.

Es wird angenommen, dass die aussergewöhnliche Erhöhung der Biegefestigkeit und der Ermüdungsfestigkeit der oben genannten modifizierten gehärteten Strassenbaubitumen-Zuschlagstoff-Mischung mit der folgenden Theorie erklärt werden kann. Es ist bekannt, dass Strassenbaubitumen eine grosse Anzahl Verbindungen enthält (z.B. Tetralin oder tetralinähnliche Strukturen), welche leicht autoxydiert werden. Aufgrund von Versuchen wird angenommen, dass das Metall die Bildung eines Diketons des Tetralins (1,4-Diketotetralin) bewirkt, welches sodann stabile, chemisch resistente Komplexe mit dem Metall bildet. Diese Komplexe binden die Asphaltmoleküle zusammen, wobei eine starke Zunahme der Festigkeit im resultierenden Bitumen-Zuschlagstoff-Gemisch im Vergleich zu jenen ohne Metallzusatz hervorgerufen werden.

Es wurde gefunden, dass der modifizierte Strassenbaubitumen in der Masse nicht härtet. Er verbleibt bei einer Viskosität bei erhöhten Temperaturen oberhalb seines Schmelzpunktes, welche mit der Viskosität nicht-modifizierten Bitumens vergleichbar ist. Das Metallion bewirkt somit die Härtung des Bitumens nur nach dem Vermischen mit dem Zuschlagstoff. Es wird angenommen, dass dieses Phänomen durch das Erfordernis erklärt werden kann, dass das modifizierte Bitumen in einem verhältnismässig dünnen Film vorliegen muss, dem Zustand, in welchem es in der Kombination mit dem Zuschlagstoff vorliegt. Das Bitumen neigt daher dazu, einen dünnen Überzug von 5 bis  $10 \cdot 10^{-6}$  m auf der Oberfläche des Zuschlagstoffes zu bilden. Obwohl die maximale Dicke des dünnen Films unbekannt ist, wird angenommen, dass der Film bis  $150 \cdot 10^{-6}$  m oder mehr Dicke aufweisen kann. Eine Erklärung für dieses Erfordernis des Bitumens in einem dünnen Film vorzulegen, besteht darin, dass eine gewisse Menge an Sauerstoff erforderlich ist, um durch den Film hindurchzudringen und die Bildung der genannten Komplexe zu ermöglichen.

Es wurde gefunden, dass die Erhöhung der Porenzahl des modifizierten Strassenbaubitumen-Zuschlagstoff-Gemisches eine entsprechende Erhöhung der Härtungsgeschwindigkeit erzeugt. Dies stimmt überein mit der Theorie, dass eine gewisse Menge an Sauerstoffdurchdringung des Bitumens erforderlich ist, um die oben erwähnten Komplexe zu bilden. So kann bei einer 20%igen Porenzahl in einem Sandgemisch eine beträchtliche Härtung in einer Woche eintreten. Eine typische Strasse weist eine Porenzahl in der Grössenordnung von 5 bis 10% auf, welche genügt für die Vorteile der vorliegenden Erfindung.

Eine weitere Offenbarung der Natur der vorliegenden Erfindung ergibt sich aus den folgenden spezifischen Beispielen. Es ist zu beachten, dass die genannten Daten lediglich als



Es wurde gefunden, dass die volle Festigkeit bei einer Untersuchungstemperatur von 22 °C in etwa vier Wochen erzielt wurde, obwohl eine längere Zeit erforderlich war, um die volle Festigkeit bei einer Untersuchungstemperatur von 50 °C zu erhalten.

Die Bruchart war von plastischer Natur. Die «gebrochenen» Proben konnten mehrmals innerhalb verhältnismässig kurzer Zeiten, z.B. ein oder zwei Tage, wieder untersucht werden und ergaben noch immer etwa dieselbe Festigkeit. Dies weist auf eine Kombination von plastischem Fluss und thixotropem Verhalten hin, und daher auf eine Festigkeitsretention nahe am Spitzenpunkt, und eine anschliessende heilende Wirkung.

Der Marshall-Stabilitätstest zeigte, dass die Stabilität nach einem Monat mit herabgesetzter Geschwindigkeit zunahm.

Die Bestimmungen der statischen Biegefestigkeit erfolgten durch Pressen von Stäben von 25 cm Länge und 2 x 3 cm Querschnitt. Die Stäbe wurden bei 22 °C während etwa einem Monat gehärtet und anschliessend auf ihre statische Biegefestigkeit mit einer Dreipunktbelastung über eine leere Spanne von 22 cm geprüft. Die Geschwindigkeit der Belastung betrug 0,127 cm pro Minute, und die Versuchstemperatur betrug 22 °C. Die Resultate sind in der folgenden Tabelle III zusammengestellt. Die Endbiegefestigkeit des unmodifizierten Bitumen-Sand-Stabes konnte nicht erhalten werden, weil sich der Stab während der Untersuchung ständig deformierte. Die Endfestigkeit des modifizierten Bitumenstabes wurde geschätzt durch Addieren der elastischen Dehnung nahe der Endbelastung zur plastischen Bruchdehnung.

Stäbe des oben genannten Typus wurden in einer dynamischen Ermüdungsmaschine untersucht, wobei sie über eine Spanne von 22 cm unterstützt und wiederholt in der Mitte belastet wurden. Ein Stahlblatt wurde kreuzweise unter die Stäbe gestellt, um sie jedesmal zurückzustossen, wenn die Belastung entfernt wurde. Die Belastung erfolgte mit drei Wiederholungen pro Minute, und die Temperatur während der Untersuchung betrug 22 °C.

Bei der Durchführung des Ermüdungstestes konnten keine sinnvollen Resultate für die unmodifizierten Bitumenstäbe erhalten werden, da sie sowohl in vertikaler wie in lateraler Richtung unter verhältnismässig niedriger Belastung deformiert wurden. Die Resultate des Ermüdungstestes wurden auf einer Log-Log-Skala aufgetragen, um eine Gleichung in der Standard-Form  $N_f = K(1/e)^c$  zu ergeben, in welcher  $N_f$  die Anzahl der Belastungswiederholungen bis zum Bruch,  $e$  die entsprechende Biegebelastung und  $K$  und  $c$  Regressionskonstanten bedeuten.  $K$  und  $c$  erwiesen sich als  $1,82 \times 10^{12}$  beziehungsweise 3,29, wobei  $e$  in Mikroeinheiten ausgedrückt ist.

Der dynamische Elastizitätsmodul der Sand-Bitumen-Stäbe erwies sich als in der Grössenordnung von  $59\,500 \times 9,81 \text{ N/cm}^3$  (850 000 psi). Bei diesem Modul erhöhte sich die Dauerfestigkeit auf diejenige von Bitumenbeton.

### Beispiel 3

Es wurden Gemische hergestellt aus Strassenbaubitumen plus 0,05%, 0,1% und 0,2% Mangan. Standard-Marshall-Kerne wurden aus Bitumenbeton mit 4% Bitumen gepresst. Die Hälfte der Kerne von jedem Mangananteil wurden in einen Ofen von 50 °C gelegt. Die andere Hälfte wurde auf der Werkbank gelassen. Nach 7 Tagen Härtingszeit wurden die Marshall-Stabilitätstests durchgeführt. Die Resultate sind in Tabelle III zusammengestellt.

10

Tabelle III

Härtung und Test	% Mangan im Bitumen		
	0,05	0,10	0,20
22 °C-Härtung, Marshall-Stabilität (kp)*	167,8	467,2	517,1
50 °C-Härtung, Marshall-Stabilität (kp)*	584,2	1220,2	1450,6

\* 1 kp = 9,81 N.

Eine Kurve dieser Daten zeigt, dass der maximale günstige Effekt auf die Stabilität per Einheitsmenge des Mangans zwischen 0,08% und 0,12% liegt. Manganmengen oberhalb dieser Werte erzeugen zwar höhere Beständigkeit, aber weniger Beständigkeit pro Einheit Mangan.

### Beispiel 4

Eine Reihe von Untersuchungen wurde durchgeführt, um die merkliche Zunahme der Festigkeit zu illustrieren, welche den Kernen verliehen wird, in welchen eine kleine Menge an Kobalt zusammen mit dem Mangan zum Bitumen zugesetzt wurde. Ausserdem werden die mit Mangan, Kobalt, Kupfer und Eisen erhaltenen relativen Festigkeiten miteinander verglichen.

Die verwendeten organischen Metallverbindungen waren folgender Art:

- Mangannaphthenat (6% Mangan)
- Kobaltnaphthenat (6% Kobalt)
- Kupfernaphthenat (8% Kupfer) und
- Eisennaphthenat (6% Eisen).

Bitumen (Dutch 80/100 Penetration) wurde auf 100 °C erwärmt und die oben genannten Metallverbindungen zugesetzt und im ganzen Bitumen aufgelöst. Dann wurde das Verfahren nach Beispiel 1 verwendet, um kurze Harvard-Miniaturkerne bei 4% Bitumen zu pressen. Alle Kerne wurden bei 45 °C bis zu ihrer Untersuchung gehärtet. Jeder Kern wurde auf eine Druckfestigkeit bei 45 °C geprüft, während mindestens 1 Stunde auf 45 °C gehalten und dann während mindestens 1,5 Stunden auf Zimmertemperatur gekühlt gehalten und bei dieser Temperatur wieder untersucht. Die Resultate dieser Untersuchungen sind in der folgenden Tabelle IV zusammengestellt.

Tabelle IV

Test-Temperatur °C	Metallion	Druckfestigkeit ohne seitliche Begrenzung (kp/cm <sup>2</sup> )**			
		3 Tage	7 Tage	14 Tage	28 Tage
45	Mn (0,2%) + Co (0,227%)	8,02	-9,68	12,21	12,68
45	Mn (0,2%) + Co (0,038%)	-	7,00	6,66*	7,55
45	Mn (0,2%) + Co (0,006%)	-	5,54	6,07	7,57
45	Mn (0,2%) + Co (0,001%)	3,85	4,31	4,99	8,04
45	Mn (0,2%)	4,19	4,62	5,23	6,28
	Co (0,2%)	3,64	3,24	2,61	3,30
45	Cu (0,2%)	2,42	2,32	1,81	2,30
45	Fe (0,2%)	0,71	0,64	0,67	1,22
22	Mn (0,2%) + Co (0,227%)	13,99	15,91	19,81	21,24
22	Mn (0,2%) + Co (0,38%)	-	14,28	26,43*	15,95
22	Mn (0,2%) + Co (0,006%)	-	12,43	14,22	14,96
22	Mn (0,2%) + Co (0,001%)	9,15	11,62	-	15,88
22	Mn (0,2%)	10,47	10,97	15,22	16,20
22	Co (0,2%)	10,38	10,99	10,38	10,04
22	Cu (0,2%)	6,12	7,34	8,15	8,76
22	Fe (0,2%)	3,76	4,07	4,73	7,21

\* Untersucht nach 15 Tagen, nicht nach 14 Tagen. \*\* 1 kp = 9,81 N.

Aus der vorstehenden Tabelle IV ist ersichtlich, dass Kobalt bei niederen Gehalten eine wesentliche Erhöhung der Festigkeit des Gemisches bei Temperaturen bei 45 °C erzielt. Dies ist eine wichtige Untersuchung, weil das Bitumen am schwächsten bei erhöhten Temperaturen ist. Nach 28 Tagen erzeugte das Gemisch, welches 0,2% Mangan und 0,001% Kobalt enthielt, eine Festigkeit von  $8,04 \times 9,81 \text{ N/cm}^2$ , im Vergleich zu  $6,28 \times 9,81 \text{ N/cm}^2$  bei Verwendung von Mangan allein. Dies bedeutet eine annähernd 30%ige Zunahme der Festigkeit bei einer Erhöhung von nur 0,5% der gesamten Metallionenkonzentration.

Ein weiteres Merkmal der vorstehenden Tabelle bilden die weit besseren Resultate von Mangan im Vergleich zu den restlichen Metallionen im Test bei 45 °C nach 28 Tagen.

#### Beispiel 5

Eine weitere Vergleichsuntersuchung wurde durchgeführt, um die Wichtigkeit der Verwendung des Mangans in Form einer löslichen organischen Metallverbindung im Vergleich zu der Verwendung in Form einer unlöslichen anorganischen Verbindung, wie Mangansulfat, zu zeigen. Zu diesem Zweck wurde Mangannaphthenat mit Mangansulfat verglichen.

Das Mangan (in Naphthenat- und Sulfatform) wurde zu Bitumen (AR-4000-Asphalt, Chevron) zugesetzt und wie in den vorstehenden Beispielen damit vermischt. Dann wurden Kerne gepresst unter Verwendung von 5,2% des derart modifizierten Bitumens und Irak-Sand. Die Kerne wurden bei 45 °C während 8 Tagen gehärtet und anschliessend bei 22 °C und bei 45 °C ohne Seitenbehinderung untersucht. Die Resultate sind in der folgenden Tabelle V zusammengestellt.

Tabelle V

Behandlung	Druckfestigkeit (kp/cm <sup>2</sup> )*	
	bei 45 °C	bei 22 °C
unbehandelt	1,05	7,78
0,2% Mangannaphthenat	14,70	24,89
0,2% Mangansulfat	2,37	13,64

\* 1 kp = 9,81 N.

Aus diesen Werten ist ersichtlich, dass bei 45 °C der Kern, welcher aus mit Mangannaphthenat behandeltem Bitumen hergestellt wurde, über sechsmal stärker war als derjenige, der mit Mangansulfat behandelt worden war, und vierzehnmal stärker als der aus unbehandeltem Bitumen hergestellte Kern. Die obige Tabelle V zeigt die Wichtigkeit des Zusatzes des Mangans zum Bitumen in einer löslichen Form.

#### Beispiel 6

Verwendete Materialien:

- Irak-Sand
- AR-4000-(Chevron)-Bitumen
- Manganacetat
- Manganbenzoat
- Mangan-para-toluat
- Mangannaphthenat
- Manganooctat.

Die Manganverbindung wurde zum Bitumen in solcher Menge zugesetzt, um einen Gehalt von 0,2% Mangan zu ergeben. Das Gemisch wurde bei 110 °C gerührt. Beim Zusatz von Benzoat und Toluat lösten sich die Feststoffe nicht leicht. Die Gemische wurden daher weiter erhitzt und gerührt bei 120 °C und 135 °C vor der Zumischung des Sandes. Die mikroskopische Untersuchung zeigte noch immer verschiedene Mengen an teilchenförmigen Stoffen im Bitumen.

Sand und Bitumen wurden sodann vermischt und zu kurzen Miniaturkernen bei 135 bis 140 °C gepresst. Diese wurden bei 45 °C gehärtet. Zwei Kerne wurden auf ihre Druckfestigkeit nach 7 Tagen untersucht. Die übrigen vier wurden nach 14 Tagen untersucht.

Tabelle VI  
5,2 Gewichtsprozent Bitumen bezogen auf Gewicht Sand

Behandlung	Mn in Bit. %	Härtung Tage	Festigkeit in kp/cm <sup>2</sup> **	
			bei 45 °C	bei 22 °C
keine	0,0	8	1,05	7,78
Mn-Naphthenat	0,2	7	14,70	22,75
Mn-Naphthenat	0,2	14	16,08	24,89
Mn-Acetat	0,2	7	9,80	29,95
Mn-Acetat	0,2	14	17,05	33,74

\* 1 kp = 9,81 N.

Tabelle VII  
4,8 Gewichtsprozent Bitumen, bezogen auf das Gewicht Sand

Behandlung	Mn in Bit. %	Härtung Tage	Festigkeit in kp/cm <sup>2</sup> *	
			bei 45 °C	bei 22 °C
keine	0,00	7	0,68	7,62
Mn-Naphthenat	0,10	7	11,25	21,94
Mn-Naphthenat	0,10	14	16,08	23,94
Mn-Octoat	0,10	7	8,79	24,51
Mn-Octoat	0,10	14	14,15	23,69
Mn-Benzoat	0,10	7	0,87	9,45
Mn-Benzoat	0,10	14	1,89	13,78
Mn-p-Toluat	0,10	7	1,80	11,20
Mn-p-Toluat	0,10	14	2,33	15,03

\* 1kp=9,81 N.

Das Acetat (Mn<sup>++</sup>) war hochwirksam für die Erhöhung der Festigkeit. Diese Untersuchungen unterstützten die Schlussfolgerung, dass verschiedene Formen von Mangan (mindestens +2 und +3) in dem Mass wirksam sind als sie in Bitumen löslich sind und gelöst (oder ionisiert) werden können.

#### Beispiel 7

Verwendete Materialien:

Örtlicher Zuschlagstoff\*

australisches Bitumen mit 80/100 Penetration, R-90

Mangannaphthenat (6% Mn)

Manganoctoat\*\* (12% Mn)

Manganoctoat und Kobaltnaphthenat für australisches Bitumen.

20

\* Der Zuschlagstoff bestand aus 1023 g Partikeln mit 12,7 bis 6,4 mm, 825 g Partikeln von 6,4 mm bis Nr. 16 und 1452 g Nr. 16-Staub für jede Gruppe von drei Kernen. Zu diesen 3300 g Zuschlagstoff wurden 180 g Bitumen (behandelt oder unbehandelt) zugesetzt. Die Kerne wurden jeweils zu Dritt gemischt und bei 140 °C gepresst.

25

\*\* Erhältlich von Tenneco unter der Marke «Tenneco», enthält kleine Mengen an anderen sauren Resten, z.B. C<sub>9</sub>, C<sub>10</sub>.

30

Das Mangannaphthenat wurde für das mit 0,025% Mn behandelte Bitumen und das Manganoctoat für das mit 0,05% und 0,075% Mangan behandelte Bitumen verwendet. Das mit 0,108% Metall behandelte Bitumen wurde mit einem Gemisch von Manganoctoat (9% Mn) und Kobaltnaphthenat (6% Co) behandelt. Dieses Material war 0,098% Mn und 0,0097% Co.

35

Alle Kerne wurden bei 45 °C bis zur Untersuchung auf die Marshall-Stabilität gehärtet.

Tabelle VIII

Behandlung	Metall %	Härtung Monate	Marshall-Stabilität kp*	Fliessweg mm	Zunahme %
keine	0,000	0,5	947,5	3,1	0,0
keine	0,000	3,4	1328,6	2,9	0,0
Mn-Naphthenat	0,025	0,5	1274,6	4,2	35
Mn-Naphthenat	0,025	1,0	1275,4	3,3	26
Mn-Naphthenat	0,025	3,0	1367,1	2,9	71
Mn-Octoat	0,050	0,5	1281,4		35
Mn-Octoat	0,050	1,0	1993,6	3,0	8
Mn-Octoat	0,050	3,0	1328,1	3,2	4
Mn-Octoat	0,075	0,5	1301,4	2,9	37
Mn-Octoat	0,075	1,0	1216,5		20
Mn-Octoat	0,075	3,0	1566,7	3,4	23
Mn-Octoat + Kobaltnaphthenat (10:1)	0,108	1,0	1881,5	4,0	99
Mn-Octoat + Kobaltnaphthenat (19:1)	0,108	2,0	2092,4	4,1	83

\* 1 kp=9,81 N.



## Beispiel 8

## Verwendete Materialien:

Irak-Sand

Sand (Klassifikation AASHTO A-3)

Chevron Ar-4000 Bitumen

australisches R-90 Bitumen

Mangannaphthenat (6% Mn)

Manganbenzoat (kristallin)

Mangan-para-toluat (kristallin)

Mangan-octoat (6% Mn)

Mangan-eno-decanoat

Das Bitumen wurde in kleine Probenkannen bei 110 °C oder darunter eingewogen. Die Manganverbindung wurde

zugemischt, um die in Tabelle IX angeführte Menge an Mangan in Bitumen zu ergeben. Das Gemisch wurde wieder erwärmt und gerührt, bis eine durchgehende Dispergierung erzielt war. Die Probe wurde sodann auf 140 bis 144 °C erhitzt und in den vorgewärmten Sand eingewogen, um den in Tabelle IX angeführten Prozentsatz an Bitumengehalt zu ergeben.

Kurze Harvard-Miniaturkerne wurden gepresst, ebenfalls bei 140 bis 144 °C, und bei 45 °C gehärtet. Die in Tabelle VII angeführten Härtungszeiten wurden verwendet. Die Kerne wurden auf Druckfestigkeit geprüft, die Hälfte bei 45 °C und die andere Hälfte bei 22 °C.

Diejenigen Kerne, welche Neo-decanoat enthielten, wurden bei 50 °C gehärtet.

Tabelle IX

Bitumen	Bitumen %	Behandlung	Metall als % des Bitumens	Härtung, Tage bei 45 °C	Festigkeit in kp/cm <sup>2</sup> *	
					bei 45 °C	bei 22 °C
AR-4000	4,6	keine	—	14 45°	0,68	7,62
AR-4000'	5,2	keine	—	14 45°	1,05	7,78
AR-4000	4,6	Mn-Naph.	0,10	7 45°	11,25	21,94
AR-4000	4,6	Mn-Naph.	0,10	14 45°	16,08	23,34
AR-4000	5,2	Mn-Naph.	0,20	8 45°	14,70	24,89
AR-4000	4,6	Mn-Benzoat	0,10	7 45°	0,80	7,69
AR-4000	4,6	Mn-Benzoat	0,10	14 45°	1,89	13,78
AR-4000	4,6	Mn-Toluat	0,10	7 45°	1,87	13,87
AR-4000	4,6	Mn-Toluat	0,10	14 45°	2,33	15,03
AR-4000	4,6	Mn-Octoat	0,10	7 45°	8,79	24,51
AR-4000	4,6	Mn-Octoat	0,10	14 45°	14,15	23,69

Diese Daten wurden alle mit kurzen Miniatur-, Sand-Bitumen-Kernen unter Verwendung von Sand aus Irak ermittelt. Die folgenden Daten wurden unter Verwendung von Shayba-Sand erhalten:

Aust. R-90	5,0	keine	—	7 50°	0,17	2,81
Aust. R-90	5,0	Mn-Neo-decanoat	0,20	7 50°	4,22	11,72

\* 1 kp = 9,81 N.

Aus dieser Tabelle ist ersichtlich, dass alle verschiedenen Säuresalze des Mangans verbesserte Festigkeit ergeben, insbesondere bei höheren Temperaturen. Die Unterschiede der

Wirksamkeit beruhen voraussichtlich auf den relativen Löslichkeiten der verschiedenen Salze.