
Octrooiraad



Nederland

⑩ A **Terinzagelegging** ⑪ **7908524**

⑲ NL

⑤4 **Wegdekmenngsel op basis van asfalt en aggregaat.**

⑤1 Int.Cl.³: C04B25/00.

⑦1 Aanvrager: Chem-Crete Corporation te Menlo Park, Californië, Ver. St. v. Am.

⑦4 Gem.: Ir. H.M. Urbanus c.s.
Vereenigde Octroobureaux
Nieuwe Parklaan 107
2587 BP 's-Gravenhage.

②1 Aanvraag Nr. 7908524.

②2 Ingediend 22 november 1979.

③2 Voorrang vanaf 24 november 1978.

③3 Land van voorrang: Ver. St. v. Am. (US).

③1 Nummer van de voorrangsaanvraag: 963293 .

②3 --

⑥1 --

⑥2 --

④3 Ter inzage gelegd 28 mei 1980.

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

Wegdekmengsel op basis van asfalt en aggregaat.

Asfalt dat aggregaat bevat is reeds vele jaren gebruikt als mengsel voor een wegdek en analoge toepassingen. Het asfalt bevat als hoofdbestanddeel bitumen en het wordt gewoonlijk verkregen als vast
5 residu bij de destillatie van ruwe petroleum. Bij het asfalteren van een weg wordt het asfalt in vloeibare toestand gebracht. Een van de vloeibare vormen is een suspensie of emulsie van het asfalt in water. Na uitspreiden en aandrukken van het aggregaatbevatten-
10 de asfalt verdampt het water en het asfalt verhardt tot een continue massa. Een andere vorm van asfalt die gebruikt wordt bij wegenbouw is versneden asfalt, dat wil zeggen een vloeibaar petroleumprodukt, dat verkregen is door een asfaltbase vloeibaar te maken
15 met een geschikt destillaat. Een weg wordt dan gevormd door een laag van dit versneden mengsel aan te brengen en het vluchtige destillaat uit de massa te laten verdampen. Het voordeel van deze wegenbouwtechniek is, dat aanbrengen bij hoge temperatuur wordt vermeden.
20 Bij nog een andere methode kunnen asfalt en aggregaat worden gemengd en aangebracht onder vorming van een wegdek bij hoge temperatuur, waarbij het asfalt vloeibaar is. Deze vorm van asfalt, welke niet is versneden en ook niet geëmulgeerd, wordt aangeduid als asfalt-
25 cement

Een belangrijk probleem bij versneden asfalt en emulsies is hun geringe hechting aan aggregaat in vergelijking met asfaltcement. Dit wordt in hoofdzaak veroorzaakt door (a) het organische oplosmiddel of
30 de olie die als versnijdingsmiddel is gebruikt en/of (b) het water in de emulsie of op het oppervlak van

het aggregaat dat de vorming van een goede hechting
tussen aggregaat en asfalt verhindert. Een techniek
om deze hechting te verbeteren is beschreven in het
Amerikaanse octrooischrift 2.342.861. De voorbeelden
5 van dat octrooischrift illustreren de toevoeging van
een loodzeep, in het bijzonder loodoleaat of lood-
naftenaat, aan versneden asfalt of emulsies van asfalt
om hun hechting aan aggregaat te verbeteren. Hoewel
in de daar genoemde voorbeelden alleen lood wordt
10 vermeld als het metaal in de zeep om de hechting te
verbeteren suggereert het octrooi dat ook zouten van
organische zuren en andere metalen kunnen worden ge-
bruikt waaronder de metalen Fe, Al, Mn, Zn, Co, Ni,
Sn, Ca, Sr, Ba en Mg. Het octrooischrift beschrijft
15 een methode om de loodzeep te vormen, waarbij een
loodoxyde wordt verhit bij aanwezigheid van de
gewenste organische zuren. Dergelijke loodzepen
worden dan toegevoegd aan het gewenste asfalt.

Zouten van zware metalen en organische
20 zuren met groot molecuulgewicht, zoals naftenaten
of linoleaten zijn reeds voorgesteld om scheurvor-
ming te voorkomen in geblazen of geoxydeerde asfalt-
lagen. Zo beschrijft het Amerikaanse octrooischrift
2.282.703 de toepassing van zware metalen, zoals
25 Co, Mn, Fe, Pb, Va of Zn, gedispergeerd in het ge-
blazen asfalt.

Zepen van zware metalen zijn ook voorge-
steld voor toepassing als dispergeermiddel in
asfalt, dat is bestemd voor dakbedekking om schub-
30 vorming van het asfalt te voorkomen. Het Amerikaanse
octrooischrift 2.928.753 beschrijft de zouten van
koper, kobalt of mangaan in combinatie met mono-
carbonzuren met groot molecuulgewicht, zoals olie-
zuur of nafteenzuur. Het daar beschreven eindprodukt

is een bekledingslaag van 0,001 mm op een aluminium plaat welke zo lang is verhit dat de asfaltlaag uitvloeit. Deze laag is vrij van aggregaat.

In het Amerikaanse octrooischrift 1.328.310
5 is een asfalt wegbedekking beschreven, waarin koper-sulfaat aan het asfalt is toegevoegd om de fysische eigenschappen te verbeteren. Ook andere verbindingen zijn daar beschreven met inbegrip van de sulfaten of selenaten van aluminium, chroom, mangaan, ijzer,
10 indium, gallium en de sulfaten of seleniden van natrium, kalium, rubidium, ammonium, zilver, goud, platina of thallium. Deze verbindingen zijn slecht oplosbaar in het asfalt.

In het Amerikaanse octrooischrift 1.505.880
15 wordt koperslak samen met het aggregaat aan het asfalt toegevoegd om de taaiheid van het verkregen wegdek te verbeteren.

In het Britse octrooischrift 533.977 worden dubbelzouten van lood of ijzer en organische zuren
20 beschreven om de hechting van asfalt aan mineraal aggregaat te verbeteren. Verder is daar kort vermeld dat ook andere twee- of meerwaardige metalen kunnen worden gebruikt, zoals aluminium, chroom, koper en kwik.

25 Gevonden is dat oplossen van sommige organische mangaanverbindingen in asfaltcement en mengen van dit asfalt met aggregaat leidt tot een wegdek met sterk verbeterde eigenschappen. In hoeveelheden van slechts 0,01% tot 0,5 gew.%, berekend op
30 het asfaltcement, levert het mangaan een aanzienlijke toename van de druksterkte, buigsterkte en vermoeiingssterkte van het uiteindelijke wegdek.

Het asfaltcement wordt vloeibaar gemaakt door

het te verhitten tot boven zijn smeltpunt of verwekings-
punt en daarna wordt de organische mangaanverbinding
toegevoegd. Het mangaanionen bevattende asfaltcement
kan dan in deze vorm rechtstreeks worden gemengd
5 met het aggregaat voor wegenbouw. Gevonden is, dat
het gemodificeerde asfaltcement in bulk kan worden
bewaard tot het wordt gebruikt, zonder dat daarbij
noemenswaardig verdikken optreedt.

Een doel van de uitvinding is een gemodifi-
10 ceerd wegdekmengsel op basis van asfaltcement en
aggregaat te verschaffen met bijzondere sterkte en
bestendigheid tegen vermoeidheid voor toepassing bij
de wegenbouw en dergelijke.

Een bijzonder doel van de uitvinding is
15 een gemodificeerd asfaltcement te verschaffen, met
een geschikte viscositeit in bulk voor aanbrengen
van een wegdek, maar dat na vormen van het wegdek
verhardt tot een asfaltcement met buitengewone sterkte.

Nog een doel van de uitvinding is een
20 mengsel te verschaffen met een verbeterde Marshall-
stabiliteit.

Een verder doel van de uitvinding is een
wegdekmengsel van het genoemde type te verschaffen,
dat bij verhoogde temperatuur een aanzienlijk gedeelte
25 van zijn sterkte behoudt en een buigzaam wegdek vormt
met zichzelf reparerende eigenschappen en met ver-
beterte fysische eigenschappen, terwijl desgewenst
aggregaten kunnen worden gebruikt met overigens
inferieure eigenschappen.

30 De uitvinding heeft betrekking op een ge-
modificeerd asfaltcement, dat wanneer het wordt
gecombineerd met aggregaat leidt tot een wegdekmengsel
met aanzienlijk verbeterde fysische eigenschappen.
Het asfaltcement wordt gemodificeerd door een sterkte-

verbeterend middel in de vorm van een organische mangaanverbinding op te lossen in het asfaltcement terwijl dat in de vloeibare toestand verkeert. Het mangaan kan worden gebruikt in verschillende valentie-
5 toestanden (bij voorbeeld +2, +3 of meer). Mengsels van mangaanverbindingen met organische kobalt- of koperverbindingen of met organische verbindingen van andere metalen kunnen eveneens worden toegepast.

In deze beschrijving wordt onder "asfaltcement"
10 verstaan elk praktisch niet geblazen of niet geoxideerd vast of halfvast materiaal bij kamertemperatuur dat bij verhitten geleidelijk vloeibaar wordt. De voornaamste bestanddelen daarvan zijn bitumens, welke worden verkregen als residu in raffinaderijen. Onder
15 asfaltcement worden niet verstaan emulsies en versneden asfalt. Het asfaltcement bevat dus noch de waterfase van de emulsie noch de van buiten toegevoegde petroleumoplosmiddelen of oliën, welke gewoonlijk worden gebruikt om asfaltcement om te zetten in een
20 versneden asfalt. Het asfaltcement heeft gewoonlijk een penetratie van minder dan 400 bij 25°C en typisch een penetratie tussen 40 en 300 (ASTM Standaard, Methode D-5). De viscositeit van asfaltcement met 60°C is meer dan ongeveer 65 poise.

25 Het is belangrijk, de volgens de uitvinding gebruikte mangaanverbinding op te lossen in het asfalt en het daarmee homogeen te mengen, doordat de verkregen sterkte in het gehele eindprodukt wordt verkregen. Voor een optimale dispersie heeft de mangaan-
30 katalysator de vorm van een organische mangaanverbinding, welke oplosbaar is in een aanzienlijk gedeelte van het asfalt. De organische verbindingen kunnen ongesubstitueerd zijn of gesubstitueerd (bij voorbeeld zwavel, in het bijzonder sulfonaten, of door fosfor,

in het bijzonder fosfaten). Geschikte anionen voor de organische mangaanverbinding zijn afgeleid van carbonzuren, alcoholen, fenolen en ketonen. Bijzonder goede resultaten worden verkregen met Mn (acetylacetaat)₃.

5 Bij voorkeur gebruikte anionen zijn carbonzuren met ten hoogste 30 koolstofatomen in de keten zoals acetaten, linoleaten, octoaten, naftenaten, oleaten, decanoaten, stearaten en lauraten en mengsels daarvan met elkaar of met andere zuren. Gevonden is, dat de

10 anionen afgeleid van de octoaten, naftenaten en acetaten verreweg de meest werkzame zijn van alle onderzochte anionen omdat deze het best oplossen in het asfaltcement. Andere carbonzuren (bijvoorbeeld van het tertiaire type) kunnen ook worden gebruikt.

15 Dergelijke organische mangaanverbindingen worden bij voorkeur toegevoegd aan het asfaltcement in een verdunde oplossing in een organisch oplosmiddel om ze daardoor beter te kunnen dispergeren en mengen. Typische verdunningen zijn 5-12 gew.% metaalion op het

20 totaal van het toevoegsel. Dergelijke hoeveelheden oplosmiddel vormen minder dan 5 gew.% van het asfaltcement en typisch minder dan 2 gew.% en de hoeveelheid is dus veel minder dan de hoeveelheid oplosmiddel in een versneden asfalt. Overigens zal het volgens de

25 uitvinding gebruikte oplosmiddel tijdens het mengen verdampen, zodat het de hechting aan het aggregaat niet nadelig kan beïnvloeden.

Aanzienlijke verbeteringen in het gemodificeerde asfalt kunnen worden verkregen door een

30 trekkelijk kleine hoeveelheid van de organische mangaanverbinding toe te voegen. Zo levert een concentratie van mangaanionen van slechts 0,01 gew.%, berekend op het asfalt een wegbedekkingsmateriaal met een verbeterde druksterkte. Gevonden is dat optimale

eigenschappen worden verkregen bij ten minste 0,05-0,5 gew.% mangaanion. Grotere hoeveelheden mangaanionen, bij voorbeeld 1%, leveren slechts geringe verdere verbetering. Van economisch standpunt is het gunstigste gebied 0,05-0,02 gew.% totaal mangaan berekend op het asfalt.

De genoemde organische mangaanverbindingen worden opgelost in het asfaltcement door het asfalt te verhitten tot boven zijn verwekingspunt of boven zijn smeltpunt tot het voldoende vloeibaar is om de organische metaalverbinding te kunnen dispergeren en oplossen. In deze beschrijving wordt deze techniek aangeduid als "warm mengen". De metaalkatalysator is bij voorkeur in vloeibare vorm. Voor de meeste gebruikelijke asfaltcementen is de temperatuur om het asfaltcement vloeibaar te maken ten minste 100°C en typisch 110-120°C en soms zelfs 150°C, afhankelijk van het type asfalt. Bij dergelijke temperaturen is de viscositeit van het asfaltmengsel voldoende verminderd om grondig te dispergeren en oplossen door mengen met de hand mogelijk te maken.

Het warm mengen kan worden toegepast in een inrichting, op een afstand van de aan te leggen weg. Dit is mogelijk, omdat, zoals zal blijken, de organische metaalverbinding het asfaltcement niet verhardt, terwijl het in bulkvorm verkeert. Het gemodificeerde asfaltcement kan daardoor in bulk worden opgeslagen tot het nodig is. Bij de gebruikelijke verwerkingsmethode wordt het gemodificeerde asfaltcement in vloeibare staat gehouden vanaf het moment, dat het mengsel wordt bereid, tijdens normaal bewaren en tijdens transport naar de aan te leggen weg, tijdens het mengen met aggregaat en tijdens het aanbrengen van het wegdek.

Behalve warm mengen in de fabriek is het ook mogelijk, de organische mangaanverbinding aan het asfaltcement toe te voegen op de aan te leggen weg, juist voordat het wegdek wordt aangebracht.

- 5 Het gemodificeerde asfalt wordt gekenmerkt door een viscositeit in vloeibare toestand bij de verhoogde temperatuur die nodig is voor wegeaanleg, welke vergelijkbaar is met die van gebruikelijk asfalt. De eenmaal verharde aangelegde weg heeft echter een
- 10 veel grotere sterkte dan een weg aangelegd met gebruikelijk asfaltcement. Gewoonlijk wordt het warm gemengde gemodificeerde asfalt in vloeibare vorm eerst gemengd met voorverhit en tevoren gedroogd aggregaat om de vorming van een homogeen mengsel van gelijkmatig
- 15 bekleed aggregaat in een wegdekmengsel, typisch in een asfaltmenginrichting. Het aggregaat wordt bij voorkeur verhit op zodanige temperatuur en zo lang, dat praktisch alle vrije vocht wordt uitgedreven voordat het mengen plaatsvindt. Tijdens het mengen
- 20 hebben zowel het aggregaat als het asfaltcement typisch een temperatuur van $100-160^{\circ}\text{C}$. Voordat het mengsel is afgekoeld tot een temperatuur, waarbij het niet meer vloeibaar is wordt het uitgespreid op het wegbed en verdicht. Daarna laat men het asfalt verhar-
- 25 den. Na het verharden omvat de weg aggregaat, dat is samengebonden door een matrix van gemodificeerd asfalt of bindmiddel.

- Opgemerkt wordt, dat een aanvaardbare harding optreedt bij gangbare temperatuur, bij voorbeeld 22°C .
- 30 Een enigszins hogere temperatuur (bij voorbeeld tot 50°C) tijdens het harden versnelt het harden. Zeer hoge temperaturen echter, zoals gebruikt worden om asfalt te blazen, d.w.z. van de grote orde van 230°C , zijn bij de werkwijze volgens de uitvinding niet

aanvaardbaar.

Het volgens de uitvinding gebruikte aggregaat kan doelmatig van een type zijn, dat gebruikelijk is bij wegebouw. Het kan variëren van fijne deeltjes, 5 zoals zand tot betrekkelijk grove deeltjes, zoals gebroken steen, grint of slakken.

Een grote gewichtshoeveelheid aggregaat wordt gemengd met een kleinere gewichtshoeveelheid asfaltcement. De verhouding van aggregaat tot gemodificeerd asfaltcement is dezelfde die gebruikelijk is 10 voor wegdekdoeleinden. Zo wordt ten minste ongeveer 85 gew.% aggregaat gebruikt en gewoonlijk 90-96 gew.%, berekend op het totale wegdekmengsel en deze zelfde hoeveelheid worden ook volgens de uitvinding toegepast.

15 Zepen van zware metalen zijn reeds eerder gebruikt in combinatie met asfalt voor een aantal verschillende doeleinden. Zo zijn ze toegepast om kraken van geblazen asfalt te vermijden en om schubvorming te vermijden bij dakbekledingsmaterialen. Ook 20 zijn dergelijke metaalzepen voorgesteld voor toepassing bij wegdekmengsels op basis van aggregaat en versneden asfalt of van asfaltemulsies om de slechte hechting van het asfalt in deze vormen aan het aggregaat te verbeteren. De stand der techniek leert dat de verschillen- 25 de meerwaardige ionen van zware metalen voor dit doel praktisch gelijkwaardig zijn. Zo werden in het bovengenoemde Amerikaanse octrooischrift 2.342.861 proeven uitgevoerd met loodzepen om de hechting van asfalt aan aggregaat te verbeteren. In overeenstemming met 30 het bovengenoemde vermeldt het octrooi verder, dat ook andere metalen, zoals ijzer, aluminium, mangaan, zink, kobalt, nikkel, tin, calcium, strontium, barium of magnesium voor hetzelfde doel kunnen worden gebruikt. In de stand der techniek is echter geen aan-

wijzing te vinden, dat een van deze zware metalen een functie zal hebben bij warm mengen van asfaltcement onder vorming van een wegdekmengsel.

In het licht van het bovengenoemde was het
5 onverwacht te vinden, dat toevoegen van mangaan aan asfaltcement een aanzienlijke verbetering geeft in de sterkte, de gevoeligheid voor temperaturen en andere eigenschappen van een aggregaat bevattend wegdekmengsel, op basis van dit gemodificeerde asfaltcement. Gevonden
10 is, dat mangaan, op zichzelf of gecombineerd met koper of kobalt voor dit doel zeer veel beter geschikt is dan de andere zware metalen. Mangaan verschaft verre-
weg de grootste verbeteringen en het is gemakkelijk verkrijgbaar.

15 Ook is ontdekt, dat toepassen van kobalt naast mangaan een synergistische toename levert van de sterkte van een wegdek in vergelijking met mangaan of kobalt alleen. Kobalt levert bij een concentratie van slechts 0,0001 gew.%, berekend op het asfalt een
20 voordeel, terwijl buitengewone voordelen worden verkregen bij een concentratie van 0,001-0,2 gew.%, waarmee het kobalt wordt toegepast in combinatie met mangaanverbindingen in de bovengenoemde hoeveelheden.

Een voordeel van de toepassing van de metaal-
25 ionen volgens de uitvinding is de mogelijkheid wegen te bouwen met grote sterkte uitgaande van betrekkelijk zacht asfaltcement (bij voorbeeld een asfaltcement met een penetratie tot aan 350-400 of minder).

Aangenomen wordt dat de buitengewone toename
30 in de buigsterkte en in de bestendigheid tegen vermoeidheid van de genoemde gemodificeerde asfalt-aggregaatmengsels kan worden verklaard door de onderstaande theorie. Het is bekend, dat asfaltcement een groot aantal verbindingen bevat (bij voorbeeld tetraline of

tetraline-achtige structuren) welke gemakkelijk kunnen worden geautoxideerd. Op grond van proeven wordt vermoed, dat mangaan de vorming veroorzaakt van een diketon van tetraline (nl. 1.4-diketotetraline) dat
5 daarna stabiele en chemisch bestendige complexen met het metaal vormt. Deze complexen binden asfaltmoleculen aaneen, hetgeen leidt tot een grote toename in sterkte van de verkregen asfalt-aggregaatmengsels in vergelijking met overeenkomstige mengsels zonder mangaan.

10 Gevonden is, dat het gemodificeerde asfalt volgens de uitvinding niet verhardt of verknoopt wanneer het in bulk wordt bewaard. Bij temperaturen boven zijn smeltpunt behoudt het een viscositeit, die vergelijkbaar is met die van niet gemodificeerd asfalt. Het mangaan-
15 ion veroorzaakt blijkbaar pas verharding van het asfalt na mengen met het aggregaat. Aangenomen wordt, dat dit verschijnsel verklaard kan worden door de eis, dat het gemodificeerde asfalt in een betrekkelijk dunne laag aanwezig moet zijn om te harden en in deze toestand
20 verkeert het, nadat het gecombineerd is met aggregaat. Het asfalt heeft de neiging om een dunne bekledingslaag te vormen met een dikte van 5-10 micron op het oppervlak van het aggregaat. Hoewel de maximale dikte van deze dunne film niet bekend is, wordt aangenomen, dat
25 de film een dikte kan bereiken tot 150 micron of meer. Een verklaring voor de eis, dat het asfalt in een dunne film aanwezig moet zijn om te harden is te vinden in het feit, dat een zekere hoeveelheid zuurstof nodig is en door de film heen moet dringen om deze complexvorming
30 te laten optreden.

Gevonden is, dat vergroten van de lege ruimten binnen het gemodificeerde mengsel van asfalt en aggregaat een overeenkomstige toename levert van de hardings-snelheid. Dit klopt met de theorie dat doordringen van

een zekere hoeveelheid zuurstof in het asfalt nodig is om de genoemde complexen te vormen. Zo kan bij 20% holten in een mengsel dat als aggregaat zand bevat, een aanzienlijke mate van harding optreden
5 binnen een week. Een typische weg heeft een hoeveelheid holle ruimte van de grote orde van 5-10%, hetgeen voldoende is om de voordelen volgens de uitvinding te verkrijgen.

De aard van de uitvinding wordt nader
10 toegelicht door de onderstaande voorbeelden. De daarin vermelde gegevens dienen alleen als voorbeeld en zijn niet bedoeld als beperking van de uitvinding.
Voorbeeld 1

Vergelijkende proeven werden uitgevoerd
15 met verschillende zware overgangsmetalen als toevoegsel voor asfaltcement. In elk van de gevallen werd een zand van de AASHTO A-3 classificatie, een duinzand gemengd met een gemodificeerd bitumen asfaltcement dat wordt aangeduid als AR-8000 door het Asfalt Instituut
20 en wel in een gewichtsverhouding van 4 gew. dln. gemodificeerd asfalt op 100 gew.dln. zand. In elk van de gevallen bevatte het gemodificeerde asfalt een of meer organische metaalverbindingen (zepen van nate-naten of octoaten) in zodanige verhouding, dat 0,2
25 gew.% metaal aanwezig was, berekend op het asfalt. De zepen werden in vloeibare vorm gemengd met het vloeibare asfalt bij verhoogde temperatuur (ongeveer 110-120°C) waarbij het asfalt gesmolten was. Matig roeren met de hand van het mengsel werd gebruikt om
30 het metaal grondig door het asfalt te dispergeren, zodat het kon oplossen.

Het asfalt en het zand werden gevormd tot korte miniatuurkernen bij 154-158°C en bij die temperatuur in een vorm gebracht. Daarna werden deze kernen bij 50°C 7 dagen gehard. De kernen werden onderzocht op

druksterkte zowel bij 22°C als bij 50°C. Twee weken later werden dezelfde kernen onder dezelfde omstandigheden opnieuw onderzocht. De kernen bij de tweede proef hadden een iets grotere middellijn, zodat de resultaten ter correctie moeten worden vermenigvuldigd met ongeveer 0,97. De resultaten van de proeven zijn samengevat in de volgende tabel A.

RESULTATEN

TABEL A

	metaal	harden	belasting kg na 1 week bij 50°C				Belasting kg na 2 weken bij 50°C			
			22°C. Test		50°C Test		22°C Test		50°C Test	
			open	gesloten	open	gesloten	open	gesloten	open	gesloten
	mangaan		478	440	166	140	540	540	134	131
	koper		291	291	60	47	421	442	68	66
	kobalt		342	378	54	40	411	433	90	32
	zeldzame aarden		228	240	12	13	296	304	9.1	10.5
	ijzer		212	194	10	8.2	180	266	8.1	8.2
	zirconium		102	100	3	2	124	131	1.8	0.9
	nikkel		77	73	3	2	182	179	3.6	3
	calcium		69	53	0.9	0.9	133	115	1.8	1.8
	zink		56	58	1.3	0.9	124	115	1.8	0.9
	lood		52	50	0.9	0.4	110	117	0	0

De kolommen met het opschrift "gesloten" geven aan dat de mengsels werden gehard in houders, waardoor contact met zuurstof grotendeels maar niet geheel werd voorkomen. De druksterkte van deze gedeeltelijk ingesloten en die van de geheel aan zuurstof blootgestelde monsters zijn vergelijkbaar, hetgeen erop wijst, dat een gedeeltelijke beperking van de zuurstoftoevoer naar de kern tijdens het harden geen belangrijk effect heeft.

Uit Tabel A bleek, dat mangaan verreweg het beste metaal is voor al deze proeven. Ook koper en kobalt leveren buitengewone toenames in sterkte in vergelijking met de overige onderzochte metalen.

Voorbeeld 2

Een reeks proeven werden uitgevoerd met het wegdekmengsel uit voorbeeld 1 maar onder toepassing van alleen het mangaan-octoaat in een hoeveelheid van 0,2 gew.%, berekend op het asfalt. Dezelfde hoeveelheid asfalt en dezelfde hoeveelheid zandaggregaat werd gebruikt. De resultaten van deze proef zijn samengevat in onderstaande tabel B. Alle monsters werden gehard bij 50°C gedurende een week onder blootstellen aan lucht. Soortgelijke resultaten worden verkregen bij een lagere omgevingstemperatuur (bij voorbeeld 22°C) met een grotere hardingsduur.

TABEL B

	niet gemodificeerd asfalt	gemodificeerd asfalt
niet opgesloten druksterkteproef:		
sterkte bij 22°C, kg/cm ²	8.4	63.2
sterkte bij 50°C, kg/cm ²	0.3	20.3
- Marshall stabiliteitsproef:		
stabiliteit, kg.	113	817
vloeit, mm.	3.7	3.1
- statische buigproef		
electriciteitsmodulus, kg/cm ²	780	5175
modulus bij breuk, kg/cm ²	3.4	17.3
breuksterkte (x 10 ⁻⁴)	—*	152
- "Dynamic Fatigue Tests":		
electriciteitsmodulus, kg/cm ²	—*	60,000
duurgrens, e x 10 ⁻⁶	—*	80

* Deze waarden konden niet bepaald worden.

Het bleek dat de volledige sterkte bij een temperatuur van 22°C werd bereikt na ongeveer 4 weken terwijl een wat langere tijdsduur nodig was om de volle sterkte te bereiken bij 50°C .

5 Het bezwijken vond plaats op plastische wijze. De "bezweken" proefstukken konden meerdere malen opnieuw worden onderzocht na een betrekkelijk korte periode (bij voorbeeld na een of twee dagen) waarbij dan toch ongeveer dezelfde sterkte werd gevonden.

10 Dit wijst op een combinatie van plastische vloeï en thixotroop gedrag en dus op behoud van sterkte nabij het maximum en een zelfherstellende werking voorbij dat maximum.

De Marshall-stabiliteitsproef toonde aan

15 dat de stabiliteit toenam met een afnemende snelheid bij een leeftijd van meer dan één maand.

De statische buigproeven werden uitgevoerd door balkjes te vormen met een lengte van 25 cm en een doorsnede van 2 x 3 cm. Deze balkjes werden bij

20 22°C ongeveer één maand gehard en daarna onderzocht op statische doorbuiging bij driepuntsbelasting bij een overspanning van 22 cm. De snelheid van belasting was 0,002 mm.per minuut en de temperatuur tijdens de proef was 22°C . De resultaten zijn vermeld

25 in de bovenstaande tabel. De breekgrens bij de buigproef van de niet gemodificeerde balk van asfalt en zand kon niet worden bepaald omdat de balk continu werd verwarmd tijdens de proef. De breeksterkte van de balk van gemodificeerd asfalt werd benaderd door

30 de elastische spanning nabij de breekbelasting op te tellen bij zijn plastische belasting bij breuk.

Balkjes van het genoemde type werden onderzocht in een dynamische vermoeidheidsmachine en daar ondersteund met een overspanning van 22 cm

terwijl ze in het midden van die overspanning herhaaldelijk werden belast. Een stalen blad werd dwars onder de balkjes gelegd om ze weer omhoog te drukken zo vaak de belasting werd verwijderd. Het belasten werd drie
5 maal per minuut herhaald en de temperatuur tijdens de proef was 22°C.

Bij het uitvoeren van de vermoeidheidsproef konden geen zinvolle resultaten worden verkregen voor de niet gemodificeerde balken van asfalt omdat
10 deze reeds bij betrekkelijk geringe belasting zowel in verticale als in zijdelingse richting werden vervormd. De resultaten van de vermoeidheidsproeven werden op een log-log schaal uitgezet waarbij een vergelijking werd verkregen in de standaardvorm $N_f = K(\frac{1}{e})^c$, waarin
15 N_f het aantal herhalingen van de belasting is voordat bezwijken optrad, e is de daarbij behorende buigspanning en K en c zijn regressieconstanten. K en c bleken respectievelijk waarden te hebben van $1,82 \times 10^{12}$ en van 3,29, waarbij e is uitgedrukt in micro-eenheden.

20 De dynamische elasticiteitsmodulus van de balken van zand en asfalt bleek van de grootte te zijn van 59.500 kg/cm². Door deze modulus is de kwaliteit van het gemodificeerde asfalt-zandprodukt opgevoerd tot het peil van asfaltbeton, voorzover
25 de vermoeidheid betreft.

Voorbeeld 3.

Mengsels werden bereid van asfalt + 0,05%, 0,1% en 0,2% mangaan. Standaard Marshall kernen van asfaltbeton werden gevormd met 4% bitumen. Uit elke
30 serie werd de helft van de kernen geplaatst in een oven die op 50°C werd gehouden. De andere helft werd op een laboratoriumtafel gelaten. Na 7 dagen harden werden de Marshall stabiliteitsproef uitgevoerd. De resultaten zijn samengevat in tabel C.

TABEL C

<u>harden en meten</u>	<u>% mangaan in asfalt</u>		
	<u>0.05</u>	<u>0.10</u>	<u>0.20</u>
22°C, Marshall stabiliteit (kg)	148	470	522
5 50°C, Marshall stabiliteit	590	1175	1290

Een grafiek van deze gegevens wijst uit, dat de grootste verbetering in de stabiliteit per gewichtseenheid mangaan wordt verkregen bij een concentratie tussen 0,08% en 0,12%. Grotere mangaangehalten leveren wel een grotere stabiliteit, maar de stabiliteit neemt langzamer toe per eenheid mangaan.

Voorbeeld 4

15 Een reeks proeven werd uitgevoerd om de toename in sterkte te illustreren van kernen, waarin niet alleen maar mangaan maar ook nog een kleine hoeveelheid kobalt aan het asfalt was toegevoegd. Verder worden de sterkten verkregen met mangaan, kobalt, koper en ijzer met elkaar vergeleken.

De organische metaalverbindingen waren van het volgende type:

mangaannaftenaat (6% mangaan)
kobaltnaftenaat (6% kobalt)
25 kopernaftenaat (8% koper) en
ijzernaftenaat (6% ijzer).

Bitumen (Nederlands, penetratie 80/100) werd verhit tot 100°C en de bovengenoemde metaalverbindingen werden aan het bitumen toegevoegd en er grondig in gedispergeerd. Daarna werd de procedure volgens voorbeeld 1 gebruikt om korte Harvard miniatuurkernen te vormen, die waren vervaardigd met 4% bitumen. Alle kernen werden gehard bij 45°C tot ze werden onderzocht. Van elke kern werd de druksterkte bij 45° C

bepaald, daarna werd de kern nog ten minste 1 uur bewaard bij 45° C en vervolgens in de loop van ten minste 1 1/2 uur afgekoeld tot kamertemperatuur en bij die temperatuur opnieuw onderzocht.

5 De resultaten van de genoemde proeven zijn samengevat in onderstaande tabel D.

TABEL D

meettemp. °C	metaalion	niet opgesloten druksterkte			
		3 dagen	7 dagen	14 dagen	28 dagen
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%)	4.10	4.62	5.23	6.28
45	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	16.43*	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

* gemeten na 15 dagen, niet 14 dagen.

Uit de bovengenoemde tabel blijkt, dat geringe hoeveelheden kobalt een aanzienlijke toename veroorzaken van de sterkte van het mengsel bij 45°C. Dit is een belangrijke proef, omdat het asfalt het zwakste is bij verhoogde temperatuur. Na 28 dagen leverde het mengsel, dat 0,2% mangaan en 0,001% kobalt bevatte een sterkte van 8,04 in vergelijking met 6,28 wanneer alleen mangaan werd gebruikt. De sterkte is dus met 30% toegenomen terwijl het gehalte aan metaalionen is toegenomen met slechts 0,5%.

Uit de bovenstaande tabel blijkt tevens dat met mangaan veel betere resultaten worden verkregen dan met de andere metalen na 28 dagen bij 45°C.

Voorbeeld 5

Deze proef toont dat het belangrijk is, het mangaan te gebruiken als een oplosbare organische verbinding. Daartoe werd mangaannaftenaat vergeleken met mangaansulfaat.

Het mangaan (in de vorm van naftenaat of sulfaat) werd toegevoegd aan asfalt (AR-4000 asfalt, Chevron) en daarmee gemengd op dezelfde manier als in de vorige voorbeelden. Daarna werden kernen gevormd uit 5,2% van dit gemodificeerde asfalt en verder uit zand uit Irak. De kernen werd 8 dagen gehard bij 45°C en daarna werd bij 22°C en bij 45°C de druksterkte bepaald van niet opgesloten monsters.

De resultaten zijn samengevat in tabel E.

TABEL E

<u>behandeling</u>	<u>druksterkte (kg/cm²)</u>	
	<u>45°C</u>	<u>22°C</u>
geen	1.05	7.78
0.2% mangaannaftenaat	14.70	24.89
0.2% mangaansulfaat	2.37	13.64

Uit deze tabel blijkt, dat bij 45°C de kern die mangaannaftenaat bevatte meer dan zes maal zo sterk was als die welke was behandeld met mangaansulfaat en 14 maal zo sterk als een kern met niet behandeld asfalt.

Voorbeeld 6

Gebruikte materialen

- zand uit Irak
- 10 bitum AR-4000 (Chevron)
- mangaanacetaat
- mangaanacetylacetonaat, $\text{Mn}(\text{AcAc})_2$
- mangaanacetylacetonaat, $\text{Mn}(\text{AcAc})_3$
- mangaanbenzooat
- 15 mangaan p-toluaat
- mangaannaftenaat
- mangaanoctoaat.

De mangaanverbinding werd toegevoegd aan het bitumen in een hoeveelheid van 0,2% mangaan. De mangaanverbinding werd bij 110°C door het asfalt geroerd. In het geval van het acetylacetonaat, het benzooat en het toluaat losten de vaste stoffen niet gemakkelijk op. Deze werden verder verhit en geroerd bij 120°C en bij 135°C voordat het asfalt met het zand werd gemengd. Bij microscopisch onderzoek bleek dat nog steeds/^{een}uiteenlopende hoeveelheid deeltjes in het bitumen aanwezig waren.

Het zand werd gemengd met het asfalt en bij $135-140^{\circ}\text{C}$ verdicht tot korte miniatuurkernen. Deze werden gehard bij 45°C . Bij twee kernen werd na 7 dagen de druksterkte bepaald. De overige 4 kernen werden onderzocht na 14 dagen.

TABEL F

Bitumen 5.2% van gewicht zand.

	<u>behandeling</u>	<u>Mn in</u> <u>bit., %</u>	<u>hardings-</u> <u>duur,</u> <u>dagen</u>	<u>sterkte</u> <u>bij</u> <u>45°C</u>	<u>kg/cm²</u> <u>bij 22°C</u>
5	geen	0.00	8	1.05	7.78
	Mn naftenaat	0.2	7	14.70	22.75
	Mn naftenaat	0.2	14	16.08	24.89
	Mn acetaat	0.2	7	9.80	29.95
	Mn acetaat	0.2	14	17.05	33.74
10	Mn (AcAc) ₂	0.2	7	1.04	9.72
	Mn (AcAc) ₂	0.2	14	1.70	14.69
	Mn (AcAc) ₃	0.2	7	19.76	35.59
	Mn (AcAc) ₃	0.2	14	20.92	38.24

TABEL G

4.8% bitumen berekend op zand.

	<u>behandeling</u>	<u>Mn in</u> <u>bit., %</u>	<u>hardings-</u> <u>duur,</u> <u>dagen</u>	<u>sterkte</u> <u>bij 45°C</u>	<u>kg/cm</u> <u>bij 22°C</u>
20	geen	0.00	7	0.68	7.62
	Mn naftenaat	0.10	7	11.25	21.94
	Mn naftenaat	0.10	14	16.08	23.94
	Mn octoaat	0.10	7	8.79	24.51
	Mn octoaat	0.10	14	14.15	23.69
25	Mn benzoaat	0.10	7	0.87	9.45
	Mn benzoaat	0.10	14	1.89	13.78
	Mn p-toluaat	0.10	7	1.80	11.20
	Mn p-toluaat	0.10	14	2.33	15.03

30 Het acetylacetonat (MnIII) en het acetaat (MnII) bleken de sterkte zeer werkzaam te vergroten. Deze proeven steunen de conclusie dat

meerdere vormen van mangaan (ten minste II en III) werkzaam zijn in die zin dat ze oplosbaar zijn in bitumen.

Voorbeeld 7

5

Gebruikte materialen:

plaatselijk aggregaat*

Australisch bitumen met een penetratie van 80/100, R-90

10

mangaannaftenaat (6% Mn)

mangaanoctoaat** (12% Mn)

mangaanoctoaat en kobaltnaftenaat voor de Australische asfalt.

15

*het aggregaat bestond uit 1023 g materiaal van 6-12 mm, 825 g materiaal van 1,2 tot 6 mm en 1452 g materiaal kleiner dan 1,2 mm en dit werd voor elke serie van 3 kernen gebruikt.

20

Aan 3300 g van dit aggregaat werd 180 g bitumen (al dan niet behandeld) toegevoegd. Drie kernen tegelijk werden gemengd en in een vorm geperst bij 140°C.

25

** geleverd door Tenneco onder het merk Tenneco; het materiaal bevat geringe hoeveelheden andere zuurgroepen (bij voorbeeld C₉, C₁₀).

30

Mangaannaftenaat werd gebruikt voor het bitumen met 0,025 gew.% mangaan en het mangaanoctoaat voor het bitumen met 0,05 en 0,075 gew.% mangaan. Het bitumen, dat was behandeld met 0,108 gew.% metaal was behandeld met een mengsel van mangaanoctoaat (9% mangaan) en kobaltnaftenaat (6% kobalt). Dit materiaal bevatte dus 0,098 gew.% mangaan en 0,0097 gew.% kobalt. Alle kernen werden gehard bij

45°C tot hun Marshall-stabiliteit gemeten werd.

TABEL H

5	behandeling	metaal %	hardings- duur, mnd.	Marshall- stabiliteit kg.	vloei mm	verbetering %
	geen	0.000	0.5	950	3,12	0.0
	geen	0.000	3.4	1170	2,92	0.0
10	Mn-naftenaat	0.025	0.5	1124	4,70	35
	Mn-naftenaat	0.025	1.0	1125	3,28	26
	Mn-naftenaat	0.025	3.0	1208	2,90	71
	Mn-octoaat	0.050	0.5	1130		35
	Mn-octoaat	0.050	1.0	965	3,03	8
15	Mn-octoaat	0.050	3.0	1169	3,25	4
	Mn-octoaat	0.075	0.5	1150	2,95	37
	Mn-octoaat	0.075	1.0	1070		20
	Mn-octoaat	0.075	3.0	1380	3,43	23
	Mn octoaat +					
20	kobalt					
	naftenaat					
	(10:1)	0.108	1.0	1658	4,08	99
	Mn octoaat +					
	kobalt					
25	naftenaat					
	(10:1)	0.108	2.0	1850	4,13	83

Voorbeeld 8

Gebruikte materialen

- 30 zand uit Irak
zand (AASHTO A-3 classificatie)
Chevron Ar-4000 bitumen
Australische R-90 bitumen
mangaannaftenaat (6% mangaan)

790 85 24

mangaanbenzooat (kristallijn)
mangaan p-toluaat (kristallijn)
mangaanoctoaat (6% mangaan)
mangaan neo-decanoat

5

Porties bitumen werden uitgewogen in kleine monsterblikken bij 110°C of daaronder. De mangaanverbinding werd daaraan toegevoegd in de hoeveelheid om het in tabel J genoemde mangaangehalte te leveren.

10 Het mengsel werd verhit en geroerd tot er innige dispersie was verkregen. Daarna werd het monster verhit op $140-144^{\circ}\text{C}$ en gemengd met een gewogen hoeveelheid tevoren verhit zand zodat het in tabel J vermelde bitumengehalte werd verkregen.

15 Uit de mengsels werden korte Harvard miniatuurkernen gevormd, nog steeds bij $140-144^{\circ}\text{C}$ en deze werden gehard bij 45°C . De hardingsduur is vermeld in tabel J. Van de kernen werd de druksterkte onderzocht en wel in de helft van de gevallen bij 45°C en de overige bij 22°C .

20 De kernen welke neo-decanoaten bevatten werden gehard bij 50°C .

TABEL J

Bitumen	Bitumen gew. %	behandeling	gew. % in bit.	hardings- duur in dagen/kg	sterkte in kg bij 45°C	kg/cm ² bij 22°C
AR-4000	4.6	geen	--	14 45°	0.68	7.62
AR-4000	5.2	geen	--	14 45°	1.05	7.78
AR-4000	4.6	Mn naf.	0.10	7 45°	11.25	21.94
AR-4000	4.6	Mn naf.	0.10	14 45°	16.08	23.34
AR-4000	5.2	Mn naf.	0.20	8 45°	14.70	24.89
AR-4000	4.6	Mn-benzozaat	0.10	7 45°	0.80	7.69
AR-4000	4.6	Mn-benzozaat	0.10	14 45°	1.89	13.78
AR-4000	4.6	Mn-toluaat	0.10	7 45°	1.87	13.87
AR-4000	4.6	Mn-toluaat	0.10	14 45°	2.33	15.03
AR-4000	4.6	Mn-octoaat	0.10	7 45°	8.79	24.51
AR-4000	4.6	Mn-octoaat	0.10	14 45°	14.15	23.69

De bovenstaande gegevens werden alle verkregen onder toepassing van zand uit Irak.

Voor de onderstaande gegevens werd zand uit Shayba gebruikt:

Aust.R-90	5.0	geen	--	7 50°	0.17	2.81
Aust.R-90	5.0	Mn neodeca- noaat	0.20	7 50°	4.22	11.72

Uit deze tabel blijkt, dat mangaanzouten
van deze verschillende zuren een verbeterde sterkte
leveren, in het bijzonder bij hogere temperaturen.
De verschillen in effect zijn vermoedelijk veroorzaakt
5 door de verschillen in oplosbaarheid van de zouten.

--.---

CONCLUSIES

1. Wegdekmengsel, dat ten minste 85 gew.% aggregaat bevat en daarnaast praktisch niet geblazen en niet geoxydeerd asfaltcement, dat niet is gesneden of geëmulgeerd en bitumens bevat als voornaamste bestanddeel met het kenmerk, dat het mengsel tevens een sterkte verbeterend middel bevat, bestaande uit een organische mangaan-, kobalt- en/of koperverbinding in een vorm, waarin ze in hoofdzaak oplosbaar zijn in het asfaltcement en in een hoeveelheid die voldoende is om 0,01-0,50 gew.%, berekend op het asfalt, mangaan-, kobalt- en/of koperionen te leveren.
2. Wegdekmengsel volgens conclusie 1 met het kenmerk, dat men een asfaltcement gebruikt met een penetratie van minder dan 400 bij 25°C en een viscositeit bij 60°C van ten minste 65 poise.
3. Wegdekmengsel volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat het gehalte aan aggregaat ligt tussen 90 en 98 gew.% berekend op het mengsel.
4. Wegdekmengsel volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat het sterkte verbeterende middel een organische mangaanverbinding is welke in staat is om mangaanionen te leveren, welke oplossen in het asfaltcement.
5. Wegdekmengsel volgens conclusie 4, met het kenmerk, dat de concentratie van de mangaanionen ligt tussen 0,05 en 0,20 gew.% berekend op het asfaltcement.
6. Wegdekmengsel volgens conclusie 4, met het kenmerk, dat het sterkte verbeterende middel tevens een organische kobaltverbinding omvat.
7. Wegdekmengsel volgens conclusie 6, met het kenmerk, dat de organische kobaltverbinding aanwezig is in een hoeveelheid van 0,001-0,2 gew.%, berekend

op het asfaltcement.

8. Wegdekmengsel volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat het anion van de organische mangaan-, kobalt- en koperverbindingen zijn afgeleid van een carbonzuur, een alcohol, een keton, een sulfonaat of een fosfaat.

9. Wegdekmengsel volgens conclusie 8, met het kenmerk, dat het anion is afgeleid van een carbonzuur.

10. Wegdekmengsel volgens conclusie 9, met het kenmerk, dat het anion is afgeleid van een carbonzuur met 1-30 koolstofatomen.

11. Een sterkte verbeterend middel voor een wegdek-mengsel welk mengsel ten minste 85 gew.% aggregaat en daarnaast vrijwel niet geblazen asfaltcement bevat welk cement niet is versneden of geëmulgeerd, met het kenmerk, dat het middel organische mangaan en/of kobaltverbindingen omvat, dat gelijkmatig is opgelost in het asfaltcement en aanwezig is in een hoeveelheid die voldoende is om 0,01-0,5 gew.% mangaan- + kobalt-ionen te verschaffen, berekend op het asfaltcement.

12. Sterkte verbeterend middel volgens conclusie 11, met het kenmerk, dat de organische mangaanverbinding aanwezig is in een hoeveelheid van 0,05-0,20 gew.% berekend op het asfaltcement en de organische kobaltverbinding aanwezig is in een hoeveelheid van 0,001-0,2 gew.%, berekend op het asfaltcement.

13. Sterkte verbeterend middel volgens conclusie 12, met het kenmerk, dat het mangaannaftenaat, -acetaat, -acetylacetonaat en/of -octoaat bevat en daarnaast kobaltnaftenaat.

14. Werkwijze om een wegdekmengsel te bereiden dat de volgende stappen omvat:

(a) oplossen bij verhoogde temperatuur van een sterkte verbeterend middel in praktisch niet geblazen vloeibaar

- asfaltcement, dat niet is geëmulgeerd of versneden
welk sterkte verbeterend middel omvat een organische
mangaan- , kobalt- en/of koperverbinding bevat in
een vorm die oplosbaar is in asfaltcement terwijl de
5 gezamenlijke concentraties van mangaan-, kobalt- en
koperionen 0,01-0,5 gew.% is berekend op het asfalt-
cement en
- (b) mengen van dit mangaan-, kobalt- en/of koperionen
bevattende asfalt met ten minste 85 gew.% aggregaat
10 bij een verhoogde temperatuur onder vorming van een
wegdekmenngsel.
15. Werkwijze volgens conclusie 14, met het
kenmerk, dat de verhoogde temperatuur in trap (b) ten
minste 100°C is.
- 15 16. Werkwijze volgens conclusie 14, met het kenmerk,
dat het anion is afgeleid van een carbonzuur, een
alcohol, een keton, een sulfonaat of een fosfaat.
17. Werkwijze volgens conclusie 14, met het
kenmerk, dat het anion van de organische metaalverbinding
20 is afgeleid van een carbonzuur.
18. Werkwijze volgens conclusie 14, met het
kenmerk, dat een asfaltcement wordt gebruikt met een
penetratie van ten hoogste 400, gemeten bij 25°C en
een viscositeit van ten minste 65 poise gemeten bij
25 60°C.
19. Werkwijze volgens conclusie 14, met het ken-
merk, dat het middel tevens een organische kobaltver-
binding omvat.
20. Werkwijze volgens conclusie 19 met het ken-
30 merk, dat de concentratie van de organische kobalt-
verbinding ligt tussen 0,001 en 0,2 gew.%, berekend op
het asfaltcement.