



(12) **UTLEGNINGSSKRIFT**

(19) **NO**

(11) **176812**

(13) **B**

(51) Int Cl⁶ **E 01 C 11/24, B 01 J 2/30, C 09 K 3/18
C 01 D 3/26**

Styret for det industrielle rettsvern

(21) Søknadsnr	904066	(86) Int. inng. dag og søknadsnummer	
(22) Inng. dag	18.09.90	(85) Videreføringsdag	13.10.89, DE, 3934657
(24) Løpedag	18.09.90	(30) Prioritet	25.05.90, DE, 4017291
(41) Alm. tilgj.	15.04.91		21.06.90, DE, 4020009
(44) Utlegningsdato	20.02.95		

(71) Patentsøker	Mannesmann AG, Mannesmannufer 2, D-40213 Düsseldorf, DE
(72) Oppfinner	Werner Siegmund, Heiligkreuzsteinach, DE Wilhelm Kämereit, Düsseldorf, DE Oskar M. Schmidt, Stolberg, DE Volker Weidmann, Haag, NL Otto J. Friedrich, Düsseldorf, DE
(74) Fullmektig	Kari O. Hanssen, Bryns Patentkontor AS, Oslo

(54) **Benevnelse** **Fremgangsmåte for fremstilling av en finkornblanding som viser hydrofobe egenskaper**

(56) **Anførte publikasjoner** DE A1 2127679, DE A1 2127680

(57) **Sammendrag**

Det er beskrevet en fremgangsmåte for fremstilling av en finkornblanding som oppviser hydrofobe egenskaper med kornstørrelse i det vesentlige under 0,2 mm, fortrinnsvis under 0,1 mm. Blandingen består av statistisk jevnt fordelt minst i mineralisk hydrofil komponent som inneholder minst et salt og minst en hydrofoberende komponent, hvor andelen av saltet i finkornblandingen utgjør minst 50 vekt-% og hvor komponentene males sammen eller blandes med hverandre etter i det minste delvis adskilt maling. Ved fremgangsmåten anvendes det som salt et restsalt, spesielt et ved glycerinfremstillingen dannet restsalt som i det vesentlige består av natriumklorid. På basis av andelen av restsaltet blandes 0,5-45 vekt-% av et ytterligere salt eller et oksyd eller hydroksyd i fuktig tilstand med minst en del av restsaltet og males sammen, hvorved tillsatsstoffet som kationer inneholder jordalkalimetaller eller andre ikke-alkalimetaller.

Foreliggende oppfinnelse vedrører en fremgangsmåte for fremstilling av en finkornblanding som oppviser hydrofobe egenskaper ifølge ingressen til krav 1.

5 En slik finkornblanding kan anvendes som tilsatsstoff (fyllstoff) for byggingen av dekk sjikt på trafikkflater, for eksempel i bitumenbundet veidekke. På grunn av saltinnholdet bevirker den tilsatte finkornblandingen på overflaten av dekk sjiktet en reduksjon av frysepunktet. Derved bidrar den
10 om vinteren til en forhøyelse av trafikksikkerheten ved å forhindre isdannelse spesielt ved omgivelsestemperaturer som varierer rundt 0°C og letter snøryddingen, fordi vedhenget av snøen på veibaneoverflaten reduseres betydelig. Vesentlig er det at tilsatsstoffet har hydrofobe egenskaper, for på den
15 ene siden å sikre bearbeidbarheten (risleevnen, ingen klumpdannelse) og på den andre siden å oppnå den frysepunkt- nedsettende virkningen på tross av innvirkningen av over- flatevann over meget lange tidsrom.

20 For fremstilling av saltholdige tilsatsstoffer med lignende virkning for veidekkbygging er det kjent tallrike fremgangs- måter, hvorved saltet innleires i oppløst form i hulrommene av et porøst bærer materiale eller anleires til et fiber- materiale og tilsatsstoffet, som er blandet med et hydro-
25 foberingsmiddel, oppnås ved tørking og etterfølgende maling. Som eksempler på dette kan det vises til DE-PS 25 12 691, EP- PS 00 22 055, DE-PS 29 46 823, EP-PS 00 48 417 og DE-PS 31 47 773. En ulempe ved denne fremgangsmåten er den for tørking påkrevde energimengden.

30 I DE-A 21 27 679 beskrives anvendelsen av avfallsprodukter fra glyserolfremstillingen for opprettholdelse av strøevnen av et strøsalt. En sammenligning med søknadsgjenstanden er imidlertid ikke mulig. Glyserolfremstillingen kan nemlig
35 foregå ved to helt forskjellige fremgangsmåter. På den ene side foreligger fremgangsmåten med syntetisk fremstilling av

glyserol, og på den annen side den "naturlige" fremstillingen ved spaltning av fett og oljer.

5 Avfallsstoffene som dannes ved disse fremgangsmåtene er derfor grunnleggende forskjellige. I DE-A 21 27 679 går det entydig ut fra avfallsprodukter som stemmer fra den syntetiske glyserolfremstillingen (kfr. side 1, 2. avsnitt). Derimot er det ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen tale om restsalter, hvorav det allerede fremgår at det må dreie seg om
10 den naturlige fremstillingsfremgangsmåten for glyserol. Dette restsaltet er bare forurensset med 3-4% organiske bestanddeler. Disse organiske bestanddelene er imidlertid andre enn de som dannes ved den syntetiske fremstillingen. De der dannede avfallsproduktene kan ikke betegnes som restsalt, men
15 er derimot en blanding av de mest forskjelligartede organiske bestanddeler, spesielt av kondensasjonsprodukter av polyoler (kfr. side 4, 2. avsnitt).

DE-A 21 27 680 beskriver en fremgangsmåte for fremstilling av
20 et strøsalt som kan lagres fritt og som spesielt ikke fryser sammen. Det dreier seg dermed om en helt annen oppgavestilling enn ved foreliggende oppfinnelse.

Ulempen nevnt ovenfor med den store energimengden som er
25 påkrevet for tørking overvinnes ved en fremgangsmåte som er kjent fra EP-PS 0 153 269 og som er artslik foreliggende oppfinnelse. Denne fremgangsmåten unngår en tørking av tilsatsstoffet idet de hydrofile (salt og eventuelt lavamel og/eller kvartsmel) og de hydrofobe (polyuretan hårdskummel og/eller sot og/eller brent perlitt) komponentene av dette
30 tilsatsstoffet sammenføres i tørr tilstand og males sammen, uten at det i mellom dette benyttes flytende fase. Den derved oppnådde finkornblandingen, hvis kornstørrelse ligger under 0,2 mm, fortrinnsvis under 0,1 mm, er følgelig i
35 motsetning til den fremgangsmåten som arbeider med flytende fase fri for rekrystallisasjonsprodukter eller geler dannet etter sammenføring av komponentene.

Ved fremstillingen av den artslignende finkornblandingen utgjør andelen av det påkrevde saltet (spesielt natriumklorid) en betydelig kostnadsfaktor. Man etterstreber derfor
5 å anvende mest mulig kostnadsgunstige avfallssalter (for eksempel fra kaliutvinningen) for dette formålet, idet det ikke stilles spesielle krav til renheten av saltet som sådant. Det må imidlertid være fritt for miljøskadelige ledsagende stoffer.

10 Idet imidlertid kostnadsomfanget selv for kaliavfallssalter er betraktelig består det et ønske om i denne forbindelse å kunne omfatte enda mer kostnadsgunstige alternativer. En mulighet til dette kan sees i restsalter som eksempelvis
15 dannes ved glycerinfremstillingen ved destillasjon av underluts råglycerin fra såpeproduksjonen og som i det vesentlige inneholder natriumklorid og er forurensset med ledsagende stoffer.

20 Anvendelsen av slike restsalter fra glycerinfremstillingen i den artlignende fremgangsmåten støter imidlertid på problemer. For det ene må man frykte at de i saltet tilstedeværende såpeandelene går i oppløsning under fuktighetsinnvirkning og fører til en uønsket og ikke godtagbar glatthetsdannelse på det fuktige veidekksjiktet. For det andre har
25 det ved forsøk vist seg at dette restsaltet i den artslike fremgangsmåten ikke fører til en finkornblanding med hydrofobe egenskaper. Også anvendelsen av høyvirksomme andre, men ekstremt dyre hydrofoberingsmidler bringer, selv
30 når dette midlet anvendes i større mengder, ingen eller i det minste ingen tilstrekkelig hydrofobering av finkornblanding. Disse restsaltene er derfor, hverken når det gjelder den tilstrebede kostnadsreduksjonseffekten (kostnadsforhøyelse ved dyre hydrofoberingsmidler) og heller ikke i teknisk
35 forstand egnet for fremstillingen av isdannelseshemmende veibyggingstilsatsstoffer.

Oppgaven for foreliggende oppfinnelse er følgelig å muliggjøre anvendbarheten av restsalter, spesielt av den ovenfor nevnte typen fra glycerinfremstillingen for fremstilling av et fyllstoffdeksjikt til trafikkflater, det vil si spesielt
5 å gi anvisning til en fremgangsmåte hvor med det kan oppnås en tilfredsstillende hydrofobering av finkornblandingen på en prisgunstig måte.

Denne oppgaven løses ifølge oppfinnelsen ved fremgangsmåten
10 av den innledningsvis nevnte typen med de kjennetegnende trekkene fra krav 1. Fordelaktige videreutviklinger av oppfinnelsen er angitt i underkravene 2 til 12.

Idet det ved den nevnte glycerinfremstillingen dannede
15 restsaltet hittil bare i begrenset omfang har vært tilført en ny anvendelse og ved dannelsen av den store mengden må avhendes som spesialavfall under omfattende kostnader, var det spesielt ønskelig å kunne tilveiebringe en ytterligere gjenanvendelsesmulighet i finkornblandingen ifølge opp-
20 finnelsen. Fullstendig uventet var imidlertid vanskeligheten med hensyn til hydrofoberingen av blandingen, som selv med høyvirksomme hydrofoberingsmidler ikke var mulig i tilfredsstillende grad. Desto mer overraskende var det at man fant at det etter en felles maling av restsaltet med (på
25 basis av restsaltdelen) 0,5-45 vekt-% av et salt eller oksyd eller hydroksyd (tilsatsstoff) hvis kationer ikke består av alkalimetaller, allerede oppnås en meget god hydrofobering. Spesielt egnede er salter og hydroksyder med Fe, Zn, Al eller Ca som kationer. Den felles malingen foregår hensiktsmessig
30 hverken i våt eller i fullstendig tørr tilstand, men foregår derimot i en lett fuktig tilstand. Ved for høy fuktighet anvendes før eller under malingen en tilsvarende tørking. Det må imidlertid sikres at produktet er risledyktig. Sammenlignet med de kjente våtfremstillingsfremgangsmåtene er
35 energiforbruket for dette formålet imidlertid forholdsvis lavt. Som regel kan man gi avkall på en adskilt tørking. For å oppnå spesielt gode hydrofobe egenskaper for finkorn-

blandingen kan det ved maling eller i en etterfølgende blande-prosess også tilsettes ytterligere hydrofoberings-middel. Følgelig er eksempelvis anvendelsen av kostnads-
5 gunstige hydrofoberingsmidler som polyuretanhårdskum, sot eller brent perlitt uten videre mulig.

En spesiell fordel ved oppfinnelsen består i at det som tilsatsstoff også kan anvendes kalsiumsulfat i form av røkgassgips fra røkgass-avsvovlingsanlegg, slik at det i
10 fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen ved siden av restsaltet kan anvendes et ytterligere avfallsprodukt og dette kan omvandles til et økonomisk og teknisk høyverdig produkt. Den i røkgass-avsvovlingsanlegg dannede gipsen er som regel ikke lenger utpreget våt, men oppviser derimot bare en viss
15 restfuktighet. I denne normalt fuktige tilstanden egner den seg på fremragende måte for fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen, idet en adskilt tørking av produktet før eller etter den felles malingen med restsaltet i stor grad overflødiggjøres.

20 I mange tilfeller er det anbefalelsesverdig, for å unngå klumpdannelse og sammenbaking ved den felles malingen å tilsette ytterligere stoffer som malehjelpemidler. Spesielt egnet er steinmel eller steinsand (for eksempel i form av
25 lava, kalk eller kvarts) eller også kraftverksaske.

Minstemengden som må anvendes som tilsatsstoff er avhengig av typen tilsatsstoff og kan bestemmes ved enkle forsøk. En andel på 0,5 vekt-% er også minst påkrevet ved høyvirksomme
30 tilsatsstoffer, mens en andel på over 45 vekt-% ikke i noe tilfelle bevirker en økning av hydrofoberingen. Den oppnåelige hydrofoberingen er også uten tilsats av spesielle hydrofoberingsmidler ved avslutningen av den felles malingen av restsalt og tilsatsstoff mange ganger så god, at det
35 oppnådde produktet som sådant kan anvendes som et hydrofoberingsmiddel for hydrofobering av ytterligere salt. Dette

ytterligere saltet kan være restsalt eller også et hvilket som helst annet frysepunktssenkende salt.

5 Det kan enten males i tørr tilstand sammen med det ytterligere saltet eller blandes etter adskilt maling av det ytterligere saltet til i det vesentlige under 0,09 mm kornstørrelse og gir et sluttprodukt med gode hydrofobe egenskaper som har den fordel at det oppviser en spesielt høy saltandel som er nyttbar for reduksjon av frysepunktet
10 for eksempel i et veibelegg.

Ved anvendelse av ytterligere hydrofoberingsmidler som for eksempel polyuretanskummel eller brent perlitt bør andelen av dette hydrofoberingsmidlet (på basis av andelen av de
15 hydrofile komponentene) fortrinnsvis ligge på minst 8-10 vekt-%. Anvendelse av sot alene som ytterligere hydrofoberingsmiddel er mindre anbefalelsesverdig. Derimot oppnår man ved tilsats av polyuretan hårdskummel i forbindelse med sot (1-6 vekt-% av de hydrofile komponentene) utmerkede
20 resultater.

I det følgende belyses virksomheten av fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen nærmere på basis av sammenligningsforsøk.

25 I et første forsøk ble i en tvangsblander 80 vektdeler fra glycerinfremstillingen, 10 vektdeler lavamel og 10 vektdeler polyuretan hårdskummel blandet og deretter malt sammen inntil en kornstørrelse under 0,09 mm. Den derved fremstilte finkornblandingen ble underkastet en hydrofoberingsundersøkelse
30 hvor det på overflaten av en prøve av denne finkornblandingen ble påsatt en vanndråpe. Vanndråpen begynte straks å synke inn i finkornblandingen og var etter mindre enn 1 minutt forsvunnet fullstendig fra prøveoverflaten.

35 I et andre forsøk ble det istedenfor ubehandlet restsalt anvendt et blandet restsalt som i et omfang på 85 vekt-% besto av salt og inntil 15 vekt-% av røkgassgips. Forøvrig

var fremstillingen og sammensetningen uforandret sammenlignet med det første forsøket. Ved undersøkelse av hydrofoberingen på en prøve av denne andre finkornblandingen ble den påsatte vanndråpen stående praktisk talt uforandret i over 30 minutter. Etter 3 timer sto vanndråpen fremdeles på finkornblandingen, imidlertid i form av en flat sylinder. En nevneverdig innsynkning i blandingen kunne ikke fastslås, derimot fordampet vanndråpen før dette fullstendig.

I et tredje forsøk ble restsaltet ikke allerede før den felles malingen av de forskjellige finkornblandingsandelen i følge forsøk 2 blandet med røkgassgipsen, men derimot ble samtlige andeler ført sammen først ved maling. De hydrofobe egenskapene for den derved oppnådd finkornblandingen viste seg imidlertid sammenlignet med resultatene fra det andre forsøket som ikke like gode.

Det ble foretatt nok en modifikasjon av det andre forsøket, hvorved først andelen av det med røkgassgipsen blandede restsaltet og en delmengde av lavamelet ble malt sammen til en forblanding med kornstørrelse under 0,09 mm og denne forblanding ble først deretter blandet i en tvangsblender med det på forhånd med restmengden av lavamelet til tydelig under 0,09 mm malte polyuretan hårdskummelet. Også denne finkornblandingen viste en meget god hydrofob virkning.

I et femte forsøk ble en hydrofoberingstest utført på et produkt ifølge oppfinnelsen som var dannet av 80 vekt-% restsalt og 20 vekt-% røkgassgips ved felles maling til en kornstørrelse under 0,09 mm. En påsatt vanndråpe ble stående tydelig lengere enn 1 time, uten at en nevneverdig gjennomfukting av påføringsplaten eller en utrenning kunne observeres.

Endelig ble i et siste forsøk en mengde på 15 vekt-% av det i femte forsøk oppnådde pulveret malt i tørr tilstand sammen med 13 vektdeler steinmel og 72 vektdeler salt, som i det

vesentlige besto av NaCl. Også dette nye produktet lignet når det gjelder hydrofobe egenskaper på produktet fra det femte forsøket.

5 Den ifølge oppfinnelsen fremstilte finkornblandingen kan problemløst bearbeides som et konvensjonelt fyllstoff som tilsatsstoff for eksempel for bitumenbundne dekkbelegg for trafikkflater. Disse dekkbeleggene viser ved temperaturer inntil noen °C under 0 en utmerket, isdannelseshemmende
10 virkning som opprettholdes over meget lange tidsrom.

Følgelig kunne det eksempelvis på prøvelegemer hvori tilsatsstoffet ifølge oppfinnelsen var tilstede og som uten trafikkbelastning var utsatt for naturlig værpåvirkning
15 påvises en isdannelseshemmende virkning også etter 3 år. I enda større grad oppnås denne langtidsvirkningen under trafikkbelastning, idet ved den stadige lille slitasjen av et dekk sjikt frigis stadig nye små saltpartikler som er regelmessig fordelt i asfaltmassen slik at det stadig er
20 tilgjengelig virksomt salt. Finkornblandingen ifølge oppfinnelsen bevirker heller ingen innvirkning av overflategrepet ved vått dekk sjikt.

25

30

35

P a t e n t k r a v

1.

Fremgangsmåte for fremstilling av en finkornblanding som oppviser hydrofobe egenskaper med kornstørrelse i det vesentlige under 0,2 mm, fortrinnsvis under 0,1 mm, som består av minst en statistisk jevnt fordelt hydrofil komponent, som inneholder minst et salt, og av minst en hydrofoberende komponent, hvorved andelen av saltet i finkornblandingen utgjør minst 50 vekt-% og hvor komponentene males sammen eller blandes med hverandre etter i det minste delvis adskilt maling, k a r a k t e r i s e r t v e d at det som salt anvendes et restsalt, spesielt et ved glycerinfremstillingen dannet, i det vesentlig av natriumklorid bestående restsalt, og at, på basis av andelen av restsaltet, blandes 0,5-40 vekt-% av et ytterligere salt eller et oksyd eller et hydroksyd (tilsatsstoff) i fuktet tilstand med minst en del av restsaltet og males sammen, hvorved tilsatsstoffet som kationer inneholder jordalkalimetaller eller andre ikke-alkalimetaller.

2.

Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at den fuktige blandingen tørkes før eller under den felles malingen.

3.

Fremgangsmåte ifølge krav 1 eller 2, k a r a k t e r i s e r t v e d at ved den felles malingen av restsaltet og tilsatsstoffet tilsettes steinmel eller steinsand som malehjelpemiddel.

4.

Fremgangsmåte ifølge et av kravene 1 til 3, k a r a k t e r i s e r t v e d at det som tilsatsstoff anvendes et salt eller oksyd eller hydroksyd som, som kationer inneholder Fe, Zn, Al eller Ca.

5.

Fremgangsmåte ifølge krav 4, k a r a k t e r i s e r t
v e d at det som tilsatsstoff anvendes kalsiumsulfat,
spesielt i form av i røkgass-avsvovlinganlegg dannet
5 røkgassgips i normal fuktetilstand.

6.

Fremgangsmåte ifølge et av kravene 1 til 5, k a r a k-
t e r i s e r t v e d at etter felles maling av det med
10 tilsatsstoffet blandede restsaltet blandes det derved
oppnådde produktet med adskilt malt ytterligere salt eller
males sammen med ytterligere salt.

7.

15 Fremgangsmåte ifølge et av kravene 1 til 6, k a r a k-
t e r i s e r t v e d at det for oppnåelse av spesielle
hydrofobe egenskaper under den felles malingen eller ved
blanding tilsettes ytterligere opprinnelig hydrofoberings-
middel, spesielt sot, polyuretan-hårdskummel og/eller brent
20 perlitt.

8.

Fremgangsmåte ifølge krav 7, k a r a k t e r i s e r t
v e d at polyuretan-hårdskummelet eller den brente per-
25 litten, på basis av andelen av de hydrofile komponentene,
anvendes i en mengde på minst 10 vekt-%.

9.

30 Fremgangsmåte ifølge krav 7 eller 8, k a r a k t e r i-
s e r t v e d at det som hydrofoberende komponenter
anvendes polyuretanhårdskum-mel i forbindelse med sot,
hvorved mengden av sot på basis av de hydrofile komponentene
begrenses til 1-6 vekt-%.

35 10.

Fremgangsmåte ifølge et av kravene 5 til 9, k a r a k-

t e r i s e r t v e d at 80-85 vekt-% forurenset restsalt
og 20-15 vekt-% røkgassgips blandes.

11.

5 Fremgangsmåte ifølge krav 8 og 10, k a r a k t e r i -
s e r t v e d at det fremstilles en finkornblanding med
følgende sammensetning:

80 vekt-% restsalt blandet med røkgassgips

10 10 vekt-% polyuretan-hårskummel

10 vekt-% lavamel.

12.

15 Fremgangsmåte ifølge krav 9 og 10, k a r a k t e r i -
s e r t v e d at det fremstilles en finkornblanding med
følgende sammensetning:

80 vekt-% restsalt blandet med røkgassgips

10 vekt-% polyuretan-hårskummel

20 4 vekt-% sot

6 vekt-% lavamel.

25

30

35