



FOD ECONOMIE, K.M.O.,
MIDDENSTAND & ENERGIE

PUBLICATIENUMMER : 1014059A3
INDIENINGSNUMMER : 2001/0182
Internat. klassif. : C09K
Datum van verlening : 04 Maart 2003

De Minister van Economie,

Gelet op het verdrag van Parijs van 20 Maart 1883 tot bescherming van de intellectuele eigendom;

Gelet op de wet van 28 Maart 1984 op de uitvindingsoctrooien
inzonderheid artikel 22;

Gelet op het Koninklijk Besluit van 2 December 1986, betreffende het aanvragen, verlenen en in stand houden van uitvindingsoctrooien, inzonderheid artikel 28;

Gelet op het proces-verbaal opgesteld door de Dienst voor Intellectuele Eigendom op 20 Maart 2001 te 15u55

BESLUIT :

ARTIKEL 1.- Er wordt toegekend aan : TRISOPLAST INTERNATIONAL B.V.
Oude Weistraat 17, 5334 LK VELDDRIEL(NEDERLAND)

vertegenwoordigd door : LUYS Marie-José, GEVERS & VANDER HAEGHEN, Holidaystraat 5,
- B 1831 DIEGEM.

een uitvindingsoctrooi voor de duur van 20 jaar, onder voorbehoud van de betaling van de jaartaksen voor : KLEIBEVATTEND MENGSEL OF VERDUNNINGSMENGSEL DAT EEN TEGEN VOCHT BESTAND ZIJNDE GEL KAN VORMEN EN TOEPASSING VAN DAT MENGSEL EN VERDUNNINGSMENGSEL.

UITVINDER(S) : Wammes Jacobus Cornelis, Voorstraat 73, 55334 JR Velddriel (NL); Libor Oszkár, Budenz u. 4 ter à, 1021 Budapest (HU)

VOORRANG(EN) 20.03.00 NL NLA 1014690

ARTIKEL 2.- Dit octrooi is toegekend zonder voorafgaand onderzoek van zijn octrooieerbaarheid, zonder waarborg voor zijn waarde of van de juistheid van de beschrijving der uitvinding en op eigen risico van de aanvrager(s).

Brussel 04 Maart 2003
BIJ SPECIALE MACHTIGING :

L. WUYTS
ADVISEUR

Kleibevattend mengsel of verdunningsmengsel dat een tegen vocht bestand zijnde gel kan vormen en toepassing van dat mengsel en verdunningsmengsel.

5 De onderhavige uitvinding heeft betrekking op een kleibevattend mengsel of verdunningsmengsel dat een tegen vocht bestand zijnde gel kan vormen, omvattende een poedervormig of gemalen smectiet en/of een smectiet bevattend natuurlijk gesteente en ten minste 0,8 - 10 gew.% , berekend voor het smectietgehalte, van ten minste een gedeeltelijk in water oplosbaar en/of in water zwelbaar polymeer en eventueel ten minste 0,5 gew.% van een vast activeringsmiddel. Een dergelijk mengsel kan ook aanvullend als verdunningsmiddel meer dan 0,5 gew.% van een of meer vaste inerte vulmiddelen omvatten; deze verdunde versie wordt in de beschrijvingsinleiding aangeduid als verdunningsmengsel.

15 Het is algemeen bekend dat kleimineralen van het smectiettype in reactie kunnen worden gebracht, in aanwezigheid van water, met in water oplosbare en/of in water zwelbare polymeren ter vorming van tegen vocht bestand zijnde gelmaterialen. Dergelijke gelmaterialen kunnen gunstig worden toegepast voor wateriserende doeleinden, bijvoorbeeld als grondafdichtingsmiddelen. Dergelijke gelmaterialen zullen ontstaan wanneer de volgende bestanddelen gelijktijdig in het mengsel aanwezig zijn, te weten smectiet, activeringsmiddel, polymeer en water. Na de vorming van de gel is het zeer lastig de gel verder te manipuleren en daarom wordt volgens de bekende methoden van de stand van de techniek een mengsel met een langdurige houdbaarheid bereid door het weglaten van 25 een van de bestanddelen, te weten activeringsmiddel (de ten name van de onderhavige uitvinder ingediende Europese octrooiaanvraag 0 333 653) of

water (WO 94/018284 en WO 99/11732, beide ten name van de onderhavige uitvinder).

Uit de Europese octrooiaanvraag EP-A-0 682 684, gebaseerd op WO 94/18284, ingediend door de onderhavige uitvinder op 25 januari 1994, is het ook bekend dat geactiveerde smectieten, te weten smectieten waarbij ten minste 30% van de vervangbare roosterionen natrium- en/of lithiumionen zijn, gelmaterialen van voortreffelijke structuur en karakteristieken verschaffen. Dergelijke geactiveerde smectieten kunnen worden verkregen uit de natuurlijke herkomstbronnen, of kunnen worden bereid uit inactieve smectieten door ze te behandelen met een bron van natrium- en/of lithiumionen (deze behandeling wordt activering genoemd). De droge mengsels volgens EP-A-0 682 684 zijn moeilijk te verdichten en als resultaat bezit de verdichte laag openingen en scheuren waar water snel doorheen kan stromen zonder dat er sprake is van contact met de andere actieve delen van het mengsel of verdunningsmengsel en dus zonder sprake van reactie. Activering kan voor of tijdens of na het in reactie brengen van het smectiet met het in water oplosbare en/of water zwelbare polymeer worden uitgevoerd.

Een kleibevattend mengsel en de toepassing hiervan in gelformatie is bekend uit de hiervoor genoemde Europese octrooiaanvraag EP-A-0 335 653. Volgens deze referentie wordt een mengsel, omvattende een smectiet type kleimineraal en ten minste 0,6 gew.% van een in water oplosbaar polymeer, intensief geroerd of gekneed in aanwezigheid van ten minste 30 gew.% water om een reactie tussen het kleimineraal en het polymeer tot stand te brengen. Volgens deze manier wordt een suspensie van een kleimineraal/polymeercomplex gevormd dat, eventueel na een droogstap, in een afzonderlijke stap in reactie wordt gebracht met ten

minste 0,5 gew.% van een activeringsmiddel, opnieuw onder intens roeren of kneden in aanwezigheid van water. Deze laatstgenoemde reactie voorziet in een gel die volgens een reversibele wijze water kan opnemen en afgeven. De laatste stap van het toevoegen van het activeringsmiddel wordt
5 uitgevoerd op de plaats waar de gel moet worden toegepast. Een nadeel van deze methode is dat deze omslachtige mechanische handelingen vereist. Gelformatie kan worden uitgevoerd onder toepassing van een redelijk breed gebied van polymeren, waarvan polyacrylamiden, gehydrolyseerde polyacrylamiden en acrylzuur/acrylamide-copolymeren ook zijn genoemd, echter zonder
10 ze nader te specificeren.

Hoewel de methode volgens EP-A-0 333 653 leidt tot de vorming van hoge kwaliteit gelmaterialen die met goede resultaten voor isolatiedoeleinden toepasbaar zijn, bezit deze methode het nadeel dat de gel onder toepassing van een lastige mechanische handeling moet worden
15 gevormd. Deze handeling is soms moeilijk in de hand te houden en is energie-intensief omdat deze een intensief mengen en een langdurige droging vereist. Deze nadelen zorgen ervoor dat deze methode vanuit economisch oogpunt minder aantrekkelijk is.

Deze nadelen verschijnen niet bij methoden waarin een
20 droog voormengsel voor gelformatie eerst wordt bereid uit de gelvormende bestanddelen, exclusief water, en dit vaste droge voormengsel wordt met water slechts bij het te behandelen gebied in contact gebracht. Dergelijke methoden zijn beschreven in de Europese octrooiaanvraag EP-A-0 244 981, de Britse octrooipublicatie GB 1 439 734 en de Europese octrooiaanvraag
25 EP-O-A-682 684, waarvan de laatstgenoemde publicatie benadrukt dat het vaste droge voormengsel gedurende opslag tegen vocht moet zijn beschermd. Het gemeenschappelijke nadeel van deze methoden ontstaat uit het feit dat

een coherente gel vrij van tussenruimtes en scheuren in continuïteit slechts kan worden gevormd uit een goed samengepakt droog voormengsel; droge poeders en granulen zijn echter moeilijk te verdichten of compacteren. Indien zij aldus moeten worden toegepast voor het afdichten
5 van grond, welke toepassing het meest veelvuldig wordt toegepast, verdient het veel eerder de voorkeur om ze te mengen met de grond (bijvoorbeeld door het graven in de grond) voordat het bevochtigen plaatsvindt, eerder dan ze eenvoudig uit te spreiden op het grondoppervlak in een droge toestand of als een met water gevormde slurrie. Deze menghandeling vereist
10 specifieke apparatuur en arbeid, hetgeen de economische waarde van deze methode verlaagt.

Droge poeders en granulen kunnen worden voorbevochtigd ter verbetering van de compacteerbaarheid hiervan. Er moet echter in gedachten worden gehouden dat indien een vast droog voormengsel voor
15 gelformatie wordt bevochtigd, gelvormingsreacties onmiddellijk beginnen plaats te vinden. Dit vindt in het bijzonder plaats bij voormengsels die geactiveerde smectieten bevatten, welke materialen snel met de polymeren reageren. Een vroegtijdige gelformatie die niet in de hand kan worden gehouden is echter vanuit het oogpunt van de verwerkbaarheid van het
20 mengsel en de kwaliteit van de afdichting zeer ongewenst.

Nu is gevonden dat indien een geschikt gekozen, in water oplosbaar en/of water zwelbaar polymeer wordt toegepast, een vast droog voormengsel voor gelformatie watertolerant kan worden gemaakt. Dit betekent dat het voormengsel voor gelformatie, omvattende het specifieke polymeer,
25 ook een beperkte hoeveelheid water zonder het risico van vroegtijdige gelformatie kan omvatten, en dit geringe watergehalte is voldoende om het voormengsel goed compacteerbaar te maken. Het compacteren of verdichten

kan door verschillende methoden worden uitgevoerd, zoals met een roller of wals, een trillende plaat of door het gewicht of het verdichten van een bovenliggende laag of constructie.

Dit betekent dat het doel van de onderhavige uitvinding is het verschaffen van een gelvormend mengsel dat geschikt is voor opslag, welk mengsel alle voor de gelformatie vereiste reactanten bevat.

Een ander doel van de onderhavige uitvinding is het verschaffen van een gelvormend mengsel dat gedurende een lange tijd kan worden bewaard zonder dat vroegtijdige gelformatie, die niet onder controle kan worden gehouden, optreedt. Op basis hiervan is de onderhavige uitvinding tot stand gebracht.

De uitvinding zoals beschreven in de aanhef wordt volgens onderhavige uitvinding gekenmerkt doordat:

- het polymeer een lineaire keten acrylamide type (co)polymeer met een molecuulgewicht van ten minste 500.000, een hydrolysegraad van ten hoogste 30% en een deeltjeafmeting van 2 μm tot 1 mm is, en

- het mengsel of verdunningsmengsel ook 3 - 20 gew.% water, berekend voor het totale gewicht van het mengsel of van het verdunningsmengsel, omvat.

Op basis van de onderhavige uitvinding wordt een waterig mengsel verkregen waarin enige voorreactie tussen geactiveerd smectiet (of inactief smectiet en activeringsmiddel) en het polymeer plaatsvindt, welke voorreactie onvoldoende voor totale gelformatie is. Deze voorreactie is echter voldoende voor het creëren van enige bindingen tussen het polymeer en het kleimateriaal waarna de deeltjes van het mengsel of verdunningsmengsel beter aan elkaar hechten. Als resultaat wordt een niet-

gegeleerd mengsel gevormd dat eenvoudig op het te behandelen grondoppervlak kan worden aangebracht en eenvoudig kan worden verdicht waarbij geen scheuren of tussenruimtes achterblijven waardoor het uiteindelijke gelvormende water zou kunnen ontsnappen.

5 De individuele bestanddelen van het mengsel of verdunningsmengsel volgens onderhavige uitvinding worden hierna nader beschreven.

Als smectiet kan worden toegepast: montmorilloniet, beidelliet, hectoriet, nontroniet, saponiet, illiet, allevardiet, mengsels
10 hiervan, natuurlijk gesteente dat deze materialen (zoals bentoniet) bevat, of kunstmatige mengsels van smectiet type silicaatverbindingen (bijvoorbeeld Laponite (merk), in de handel gebracht door Laporte Co., Groot-Brittannië). Smectiet kan in geactiveerde of in inactieve toestand, of als een mengsel van geactiveerde en inactieve smectieten aanwezig zijn.
15 Indien de totaal aanwezige hoeveelheid smectiet inactief is, of het aanwezige mengsel van smectieten minder dan 30 gew.% geactiveerd smectiet (berekend voor het totale gewicht van de aanwezige smectieten) bevat, moet het mengsel of verdunningsmengsel volgens de onderhavige uitvinding ook ten minste 0,5 gew.% van een activeringsmiddel bevatten. De bovengrens
20 van het activeringsmiddel is niet erg kritisch en hangt hoofdzakelijk af van het aanwezige type inactief smectiet en of het mengsel of verdunningsmengsel ook al of niet enige hoeveelheid geactiveerd smectiet omvat. In het algemeen bedraagt de hoeveelheid activeringsmiddel niet meer dan 6 gew.%. Indien de totale aanwezige hoeveelheid smectiet inactief is, kan
25 het mengsel of verdunningsmengsel bij voorkeur 3 - 5 gew.% activeringsmiddel bevatten. Als activeringsmiddel kan elk in water oplosbaar natrium- of lithiumzout worden toegepast indien het anion hiervan een onoplosbaar

precipitaat met aardalkalimetalen vormt. Voorbeelden van dergelijke activeringsmiddelen zijn natriumcarbonaat, lithiumcarbonaat, natriumfosfaatverbindingen en polyfosfaatverbindingen, lithiumfosfaat en mengsels hiervan, waarbij natriumcarbonaat het meest de voorkeur verdient.

5 De deeltjesafmeting van de smectieten en smectiet bevattende gesteenten ligt bij voorkeur beneden 100 μm . Smectieten en smectiet bevattende gesteenten met een schijnbare viscositeit van 3 - 30 cP bij 20 °C en een Marsh-trechter doorstroomtijd van 25 - 40 sec., beide gemeten met 30 - 80 g/l waterige suspensie, verdienen de voorkeur.

10 De eigenschappen van het polymeer zijn een belangrijk aspect van de onderhavige uitvinding en er moet in beschouwing worden genomen dat een gematigde adhesie vormende voorreactie moet plaatsvinden waarbij in alle gevallen een volledige of bijna volledige reactie, die tot gelvormatie leidt, moet worden voorkomen. Bovendien moet in beschouwing
15 worden genomen dat het mengsel altijd een voldoende hoeveelheid intact polymeer bevat dat slechts beschikbaar komt voor verder gelvormende reacties indien de verdichte laag wordt blootgesteld aan een aanvullende hoeveelheid water. Aldus moet zowel de oplosbaarheid als de reactiviteit van het polymeer zodanig worden ingesteld dat aan deze eisen wordt voldaan.

20 Het aanwezige polymeer is een lineaire keten acrylamide type (co)polymeer hetgeen betekent dat de (co)polymeerketen volledig lineair is of slechts korte zijketens bezit. Het molecuulgewicht van het (co)polymeer is ten minste 500.000, bij voorkeur $1 - 8 \times 10^5$, met name bij voorkeur $2 - 7 \times 10^6$. Indien het molecuulgewicht lager dan 500.000
25 is, lost het polymeer te gemakkelijk op hetgeen enerzijds zal leiden tot de formatie van gelclusters die niet kunnen worden verdicht, en anderzijds tot een onvoldoende hoeveelheid polymeer van intact polymeer "depot"voor

opvolgende gelformatie. De hydrolysegraad van het (co)polymeer bedraagt niet meer dan 30%, bij voorkeur ten hoogste 15%, in het bijzonder 2 - 10%, hetgeen betekent dat het (co)polymeer een niet-gehydrolyseerd polyacrylamide, of een enigszins gehydrolyseerd polyacrylamide, of een
5 acrylamide/acrylzuur-copolymeer overeenkomend met een hydrolysegraad (percentage $-\text{CONH}_2$ -groepen die zijn gehydrolyseerd tot $-\text{COOH}$ en/of COO^-) van niet meer dan 15%, kan zijn. De hydrolysegraad van een gehydrolyseerd polyacrylamide (of het $-\text{COOH}$ -gehalte van een equivalent acrylamide/acrylzuurcopolymeer) bedraagt bij voorkeur 2 - 10%. De hydrolyse-
10 graad van het polymeer beïnvloedt aanzienlijk de verhouding sterke en zwakke adhesie creërende bindingen. Bij een hydrolysegraad groter dan 30% kunnen sterke adhesie creërende bindingen niet in de voorreactieperiode in de vereiste hoeveelheid worden gevormd, hetgeen de compacteerbaarheid van het mengsel verslechtert. Deze bindingen zijn zowel in de voorreactie-
15 periode als in de na-reactieperiode van belang. De intrinsieke viscositeit van het copolymeer bedraagt bij voorkeur 4 - 7 bij 20 °C.

Het mengsel of verdunningsmiddel volgens de onderhavige uitvinding kan een lineaire keten acrylamide type (co)polymeer als een enkel (co)polymeer of een mengsel van twee of meer van dergelijke
20 (co)polymeren omvatten. Indien gewenst kan het mengsel of verdunningsmengsel volgens de onderhavige uitvinding ook een of meer andere (co)polymeren omvatten die niet binnen de lineaire keten acrylamide type (co)polymeren, zoals hiervoor gedefinieerd, vallen, op voorwaarde dat zij geen nadelige invloed vertonen op de reactie tussen het lineaire keten acrylamide type
25 (co)polymeer en het smectiet, en de watertolerantie van het mengsel of verdunningsmengsel niet nadelig beïnvloeden. Dergelijke aanvullende (co)polymeren, indien aanwezig, kunnen bepaalde karakteristieken van de

uit het mengsel of verdunningsmengsel volgens onderhavige uitvinding gevormde gel modificeren. Bij voorkeur wordt een mengsel van (co)polymeren toegepast waarbij de hoeveelheid van het lineaire keten acrylamide type (co)polymeer ≥ 30 gew.% is, op basis van het totale gewicht van het mengsel van (co)polymeren. Een lineaire keten polymeer in de deeltjesvorm is gedeeltelijk in staat om het kristalrooster van het kleimineraal binnen te treden waarna het kleimineraal aan het polymeer hecht. De andere zijde van de polymeerketen blijft in een opgewikkelde toestand en kan in latere gelformatiestappen reageren. Een vereiste mate van adhesie zonder vroegtijdige gelformatie kan tot stand worden gebracht indien ten minste een deel van de reactie zich voltrekt binnen het kristalrooster.

Bovendien moet de deeltjesafmeting van het polymeer volgens de onderhavige uitvinding liggen tussen 2 μm en 1 mm. Deze deeltjesafmeting kan met de andere bestanddelen van het mengsel of verdunningsmengsel het meest gemakkelijk worden gehomogeniseerd en bezit de gewenste oplosbaarheid voor de voorreactiestap met het smectiet. Wanneer de deeltjesafmeting te gering is zal zwelvorming of oplossen de gewenste mate overschrijden, en de gevormde laag zal niet de gewenste kwaliteit bezitten. Indien de deeltjesafmeting te groot is, zal de zwelbaarheid worden beperkt, en de vereiste hoeveelheid adhesie creërende bindingen kan niet worden gevormd.

Het mengsel volgens de onderhavige uitvinding bevat ook een of meer vaste inerte vulmiddelen. De hoeveelheid vulmiddel kan tot 90 gew.%, bij voorkeur 10 - 85 gew.%, op basis van het gewicht van het verdunningsmengsel, bedragen. De gemiddelde deeltjesafmeting van het vaste vulmiddel bedraagt 0,05 - 8,0 mm, bij voorkeur 0,1 - 6,0 mm. Het vaste vulmiddel kan worden gekozen uit zand, silicaatverbindingen, gemalen

gesteente of mineraal, een gemalen gebrand keramisch materiaal of mengsel hiervan. Het is ook mogelijk om als het vulmiddel een gemalen industrieel afvalmateriaal toe te passen waardoor het afvalmateriaal kan worden teruggevoerd.

Het mengsel of verdunningsmengsel volgens de onderhavige uitvinding omvat naast de hiervoor genoemde bestanddelen ook 3 - 20 gew.%, bij voorkeur 5 - 15 gew.% water. Deze percentages zijn berekend voor het totale gewicht van het mengsel of verdunningsmengsel. Deze hoeveelheid water kan aan het mengsel of verdunningsmengsel in een gescheiden stap worden toegevoegd, of het mengsel of verdunningsmengsel kan uit bestanddelen met geschikte vochtigheidsgehalten worden gevormd, of deze methoden kunnen in combinatie worden toegepast. Het mengsel of verdunningsmengsel kan ook de waterhoeveelheid adsorberen en absorberen na het mengproces gedurende verschillende applicatieprocessen. Indien dit watergehalte te gering is, blijft het mengsel te droog en het verdichten is lastig uit te voeren. Indien het watergehalte te hoog is, treedt vroegtijdige gelformatie op en geen bruikbaar mengsel kan worden verkregen.

Op basis van de hiervoor geciteerde octrooischriften en octrooiaanvragen, waarvan de beschrijving hiervan als ingelast moet worden beschouwd, is het zeer verrassend dat dit watergehalte de bewaarbaarheid van het mengsel of verdunningsmengsel niet beïnvloedt, en het mengsel of verdunningsmengsel is in staat tot het vormen van een tegen vocht bestand zijnde gel die voortreffelijk isolerende eigenschappen bezit, zelfs na een langdurige bewaarperiode. Op basis van de hiervoor genoemde referenties en andere hierin geciteerde documenten verwachtte men dat het watergehalte van het mengsel of verdunningsmengsel de chemische reacties tussen het (co)polymeer en het smectiet (en het activeringsmid-

del, indien aanwezig), zeker zal initiëren, hetgeen zou leiden tot niet-controleerbare vroegtijdige gelformatieprocessen waardoor het mengsel of verdunningsmengsel in een opvolgende afdichtingvormende handeling niet verwerkbaar wordt, of de vorming van een afdichting met reproduceerbare karakteristieken ongeschikt wordt.

Het mengsel of verdunningsmengsel volgens de onderhavige uitvinding kan worden bereid door het eenvoudig homogeniseren van de afzonderlijke bestanddelen en, indien nodig, het instellen van het watergehalte van het mengsel of verdunningsmengsel op de vereiste waarde.

De bestanddelen kunnen in elke volgorde worden geïntroduceerd en homogenisering kan ook stapsgewijs plaatsvinden. Aldus kan men het mengsel eerst bereiden dat later kan worden gehomogeniseerd met de vulmiddelen ter vorming van het verdunningsmengsel. Bij voorkeur wordt 1 - 9 maal vulmiddel toegepast op 1 deel mengsel.

Indien toegepast voor water isolerende doeleinden wordt het mengsel of verdunningsmengsel eenvoudig aangebracht op het te behandelen gebied. Het watergehalte van het mengsel of verdunningsmengsel draagt bij aan de hechting hiervan op het te behandelen voorwerp en maakt het mengsel of verdunningsmengsel gemakkelijk en goed compacteerbaar, hetgeen vanuit het oogpunt van het vormen van een continue gelstructuur essentieel is. Daarna kan het mengsel of verdunningsmengsel eenvoudig worden bevochtigd met water waarna zich spontaan een gel vormt. Deze bevochtiging kan ook plaatsvinden ten gevolge van regenval, percolatie-grondwater en dergelijke. Voor isolatie op grote schaal verdient het de voorkeur om het verdunningsmengsel toe te passen.

Het mengsel en verdunningsmengsel volgens de onderhavige uitvinding, en in het bijzonder het verdunningsmengsel, kunnen in het bijzonder voor de volgende doelstellingen worden toegepast:

- waterdichte isolatie van bassins, dammen en andere voorwerpen blootgesteld aan de schadelijke invloeden van water of waterige oplossingen,
- isolatie van afvalopslagplaatsen,
- bedekkingslaag van ondergrondse afvalgebieden om het oppervlak hiervan te recultiveren,
- vulmiddel voor holle ruimtes en scheuren in wanden, dammen en andere voorwerpen blootgesteld aan water of waterige oplossingen om de gebroken delen aan elkaar te lijmen, of tussen open gestructureerde of water doorlaatbare of natuurlijk of kunstmatig gevormde lagen,
- ter vorming van een vibratie-evenwicht en isolatiebed voor spoorwegen, wegen en andere voorwerpen blootgesteld aan vibratieschade.

De uit het mengsel of verdunningsmengsel volgens de onderhavige uitvinding gevormde gel bezit voortreffelijke en reversibele water isolerende eigenschappen. De bestandheid tegen warmte en bevriezen van de gel is ook voortreffelijk; de structurele en isolatie-eigenschappen hiervan veranderen niet binnen een temperatuurgebied van -25°C en $+60^{\circ}\text{C}$. De gel heeft ook bufferende eigenschappen waardoor het materiaal goed tolerant is tegen de effecten van agressieve vloeistoffen.

Nadere details van de onderhavige uitvinding worden in de volgende niet-limiterende voorbeelden weergegeven.

Voorbeeld 1

De volgende bestanddelen werden in droge toestand gemengd:

5 - 150 kg kunstmatig geactiveerd gemalen bentoniet met een gemiddelde deeltjeafmeting van 100 μm (smectietgehalte: 72 gew.%, vrij natriumcarbonaatgehalte: 3,5 gew.%, beide op basis van het gewicht van bentoniet), en

10 - 4,0 kg polyacrylamide granulen met een deeltjesafmeting van 0,2 - 80 μm (molecuulgewicht: 6×10^5 , hydrolysegraad: 3%, intrinsieke viscositeit: 6).

 - 900 kg droog zand (deeltjesafmeting 0,2 - 5,0 mm) werden toegevoegd aan het homogene mengsel onder constant roeren. Het resulterende homogene mengsel werd gehalveerd en het watergehalte van de afzonderlijke delen werd respectievelijk ingesteld op 5% en 12%.

15 De resulterende verdunningsmengsels met twee verschillende watergehaltes werden aangebracht in lucht- en waterdichte kunststofzakken als 20 kg porties, en de zakken werden gedurende 10 maanden bij omgevingstemperatuur bewaard. Daarna werden uit de afzonderlijke zakken monsters genomen en de permeabiliteitwaarden van de
20 afzonderlijke monsters voor leidingwater werden gemeten onder toepassing van de vallende methode volgens Hoeks, J. et al. (Guidelines for the design of final landfill covers, Report 91, Staring Centre, Washington, 1990). Om vergelijkbare resultaten te verkrijgen werd ervoor gezorgd dat monsters met dezelfde watergehaltes praktisch werden gecompacteerd tot
25 dezelfde dichtheid (maximaal toelaatbaar deviatie: 1%). De volgende resultaten werden verkregen: monster met 5% watergehalte: 1,4 ($\pm 0,05$)

$\times 10^{-11}$ m/sec. bij een dichtheid van 1580 kg/m^3 , monster met 12% watergehalte: $2,1 (\pm 0,05) \times 10^{-11}$ m/sec. bij een dichtheid van 1595 kg/m^3 .

Voorbeeld 2

De volgende bestanddelen werden gehomogeniseerd in droge

5 toestand:

- 100 g inactief gemalen Ca-bentoniet met een deeltjesafmeting beneden $100 \mu\text{m}$ (smectietgehalte: 76% gew.%),
- 3,2 g poedervormig natriumcarbonaat,
- 1,5 g polyacrylamide met een deeltjeafmeting in het gebied van $2 \mu\text{m} - 0,5 \text{ mm}$ (molecuulgewicht: 5×10^6 , hydrolysegraad : 5%, intrinsieke viscositeit: 4,5),
- 0,2 g verknoopt acrylamide/acrylzuurcopolymeer met een deeltjesafmeting in het gebied van $0,4 \mu\text{m} - 0,2 \text{ mm}$ (molecuulgewicht $1,0 \times 10^6$), en
- 15 - 0,5 g niet-ionisch polyacrylamide met een deeltjesafmeting in het gebied van $5 \mu\text{m} - 0,8 \text{ mm}$ (molecuulgewicht: $2,5 \times 10^6$, niet-gehydroliseerd, intrinsieke viscositeit: 2,5).
- 850 g droge gravel met een gemiddelde deeltjesafmeting van 6 mm werden toegevoegd aan het hiervoor genoemde mengsel onder constant roeren, waarbij het mengsel werd gehomogeniseerd en het watergehalte van het homogene mengsel werd ingesteld op 14%.

20 De permeabiliteit van het resulterende verdunningsmengsel werd gemeten ten opzichte van leidingwater volgens dezelfde methode zoals beschreven in voorbeeld 1 en bleek $3,7 \times 10^{-11}$ m/sec. bij

25 een dichtheid van 1550 kg/m^3 te bedragen.

Een hoeveelheid van 400 g van het resulterende verdunningsmengsel werd afgewogen in een luchtdicht vat en het vat werd

gedurende 60 dagen gehandhaafd in een op 85 °C verwarmde thermostaat. Na deze veroudering, die een bewaarperiode van ongeveer 1 jaar bij 20 °C simuleert, werd de permeabiliteit zoals hiervoor beschreven gemeten en bleek $4,1 \times 10^{-11}$ m/sec. bij een dichtheid van 1520 kg/m³ te bedragen.

Deze resultaten toonden aan dat het verdunningsmenschel volgens de onderhavige uitvinding eenvoudig is te compacteren en dat slechts insignificante veranderingen plaatsvinden met betrekking tot de compacteerbaarheid hiervan en permeabiliteit na verouderen.

Voorbeeld 3

10 De volgende bestanddelen werden gehomogeniseerd in droge
toestand:

- 60 g poedervormig vormgegeven calciumbetoniet met een gemiddelde deeltjesafmeting van 80 μm (smectietgehalte: 70% gew.%, dit smectiet is van bedekte structuur, welk materiaal moeilijk is te activeren).

- 70 g zeer zwelbaar geactiveerd bentoniet met een deeltjesafmeting beneden 90 μm (smectietgehalte: 85 gew.%).

- 1,4 g acrylamide/acrylzuurcopolymeer met een deeltjesafmeting in het gebied van $2 \mu\text{m}$ - $1,0 \text{ mm}$ (molecuulgewicht: $5,5 \times 10^6$, acrylzuurgehalte overeenkomend met een hydrolysegraad van 7%, intrinsieke viscositeit: 5), en

- 1,1 g polyacrylamide met een deeltjesafmeting in het gebied van $2 \mu\text{m} - 0,8 \text{ mm}$ (molecuulgewicht: 3×10^6 , hydrolysegraad: 0,5, intrinsieke viscositeit: 4,5).

1000 g gravel met een gemiddelde deeltjesafmeting van 6 mm en met een vochtgehalte van 6,5 gew.% werd toegevoegd aan het

hiervoor genoemde mengsel onder constant roeren. Het watergehalte van het resulterende homogene verdunningsmengsel werd vervolgens ingesteld op 10 gew.%.

De permeabiliteit van het resulterende verdunnings-
5 mengsel werd gemeten ten opzichte van een agressieve waterige oplossing met een hardheid van 250 NK°, zowel in verse toestand als na het verouderen zoals hiervoor beschreven. De volgende resultaten werden verkregen: vers bereid monster: $0,9 \times 10^{-11}$ m/sec. bij een dichtheid van 1590 kg/m³ verouderd monster: $1,1 \times 10^{-11}$ m/sec. bij een dichtheid van 1570
10 kg/m³.

Ter vergelijking dienend voorbeeld 1.

Dezelfde verbindingen als toegepast in voorbeeld 1 werden gehomogeniseerd in een droge toestand, behalve dat polyacrylamide granulen met een deeltjesafmeting van 2 µm - 1 mm (molecuulgewicht:
15 400.000, hydrolysegraad: 7%, intrinsieke viscositeit: 0,8) werden gemengd en ingesteld op een watergehalte van 12%. De permeabiliteit van het resulterende verdunningsmengsel met leidingwater werd gemeten en bleek veel hoger te zijn dan de in voorbeeld 1 verkregen resultaten.

Ter vergelijking dienend voorbeeld 2.

20 Dezelfde verbindingen als toegepast in voorbeeld 1 werden gehomogeniseerd, behalve dat polyacrylamide granulen met een deeltjesafmeting van 2 µm - 0,5 mm, molecuulgewicht: $4,5 \times 10^6$, hydrolysegraad: 40%, intrinsieke viscositeit: 4, werden gemengd en ingesteld op een watergehalte van 10%. De permeabiliteit van het resulterende
25 verdunningsmengsel met leidingwater werd gemeten en bleek veel hoger te zijn dan de in voorbeeld 1 verkregen resultaten.

Ter vergelijking dienend voorbeeld 3.

Dezelfde verbindingen als toegepast in voorbeeld 1 werden gehomogeniseerd, behalve dat polyacrylamide granulen met een deeltjesafmeting van 1,5 mm - 2,3 mm, molecuulgewicht: 6×10^6 , hydrolysegraad: 4%, intrinsieke viscositeit: 5, werden gemengd en ingesteld op een watergehalte van 15%. De permeabiliteit van het resulterende verdunningsmengsel met leidingwater werd gemeten en bleek veel hoger te zijn dan de in voorbeeld 1 verkregen resultaten.

Ter vergelijking dienend voorbeeld 4.

Dezelfde verbindingen als toegepast in voorbeeld 1 werden gehomogeniseerd, behalve dat het watergehalte van het resulterende homogene mengsel werd ingesteld op 30%. Ten gevolge van het hoge watergehalte werd geen bruikbaar verdunningsmengsel verkregen.

Ter vergelijking dienend voorbeeld 5.

Dezelfde verbindingen als toegepast in voorbeeld 1 werden gehomogeniseerd, behalve dat het watergehalte van het resulterende homogene verdunningsmengsel werd ingesteld op 1%. Ten gevolge van het hoge watergehalte werd geen voldoende pasta-achtig mengsel verkregen.

Ter vergelijking dienend voorbeeld 6.

Dezelfde verbindingen als toegepast in voorbeeld 1 werden gehomogeniseerd, behalve dat de polyacrylamide granulen met een deeltjesafmeting van 0,5 - 2 mm, molecuulgewicht: 400.000, hydrolysegraad: 50%, intrinsieke viscositeit: 0,9, werden gemengd en ingesteld op een watergehalte van 16%. De permeabiliteit van het resulterende mengsel met leidingwater werd gemeten en bleek veel hoger te zijn dan de in voorbeeld 1 verkregen resultaten.

Conclusies.

1. Kleibevattend mengsel dat een poedervormig of gemalen smectiet en/of een smectiet bevattend natuurlijk gesteente en
5 0,8 - 10 gew.% van ten minste een gedeeltelijk in water oplosbaar en/of in water zwelbaar polymeer en eventueel ten minste 0,5 gew.% van een vast activeringsmiddel omvat, of een mengsel dat aanvullend als verdunningsmiddel meer dan 0,5 gew.% van een of meer vaste inerte vulmiddelen omvat, waarbij alle gewichtspercentages zijn berekend op het gewicht van het
10 smectiet, met het kenmerk, dat
- het polymeer een lineaire keten acrylamide type (co)polymeer met een molecuulgewicht van ten minste 500.000, een hydrolysegraad van ten hoogste 30% en een deeltjesafmeting van 2 μm tot 1 mm is, en
 - 15 - het mengsel of verdunningsmengsel ook 3 - 20 gew.% water omvat, berekend voor het totale gewicht van het mengsel of van het verdunningsmengsel.
2. Mengsel of verdunningsmengsel volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat een mengsel van (co)polymeren wordt toegepast, waarbij
20 de hoeveelheid lineaire keten acrylamide type (co)polymeer ≥ 30 gew.% is, berekend voor het totale gewicht van het mengsel van (co)polymeren.
3. Mengsel of verdunningsmengsel volgens een van de conclusies 1-2, met het kenmerk, dat het molecuulgewicht van het polymeer 1 - 8×10^6 bedraagt.
- 25 4. Mengsel of verdunningsmengsel volgens conclusie 3, met het kenmerk, dat het molecuulgewicht van het polymeer 2 - 7×10^6 bedraagt.

5. Mengsel of verdunningsmengsel volgens conclusies 1-4, met het kenmerk, dat de hydrolysegraad van het polymeer 2 - 10% bedraagt.
6. Mengsel of verdunningsmengsel volgens een van de conclusies 1-5, met het kenmerk, dat de intrinsieke viscositeit van het
5 polymeer 4 - 7 bedraagt.
7. Mengsel of verdunningsmengsel volgens een van de conclusies 1-6, met het kenmerk, dat het watergehalte hiervan 5 - 15 gew.% bedraagt, berekend voor het totale gewicht van het mengsel of van het verdunningsmengsel.
- 10 8. Toepassing van het mengsel of verdunningsmengsel volgens een van de conclusies 1 - 7 voor water-isolatie van bassins, dammen en ander voorwerpen blootgesteld aan schadelijke invloeden van water of waterige oplossingen.
9. Toepassing van het mengsel of verdunningsmengsel volgens
15 een van de conclusies 1 - 7 als afdichting voor vuilstortplaatsen.
10. Toepassing van het mengsel of verdunningsmengsel volgens een van de conclusies 1 - 7 als vulmiddel voor holle ruimtes en scheuren voor voorwerpen blootgesteld aan water of waterige oplossingen.



Europees
Octrooibureau

VERSLAG BETREFFENDE HET ONDERZOEK

opgesteld krachtens artikel 21 § 1 en 2
van de Belgische wet op de uitvindingsoctrooien
van 28 maart 1984

Nummer van de
nationale aanvraag:

BO 8243
BE 200100182

VAN BELANG ZIJNDE LITERATUUR			
Categorie	Vermelding van literatuur met aanduiding voor zover nodig, van speciaal van belang zijnde tekstgedeelten of tekeningen	Van belang voor conclusie(s)Nr.:	CLASSIFICATIE VAN DE AANVRAAG (Int.Cl.7)
Y,D	WO 99 11732 A (WAMMES JACOBUS CORNELIS ;BIGG AANNEMINGSBEDRIJF VAN DEN (NL)) 11 Maart 1999 (1999-03-11) * bladzijde 3, regel 16 - bladzijde 5, regel 25; conclusies 1,3,7-9,12,13 *	1-10	C09K17/42 C09K17/40
Y,D	WO 94 18284 A (AANNEMINGSBEDRIJF VAN DEN BIGGELAAR) 18 Augustus 1994 (1994-08-18) * bladzijde 1, regel 25 - bladzijde 2, regel 23 * * bladzijde 2, regel 33 - bladzijde 3, regel 36 * * bladzijde 4, regel 19 - regel 30 * * bladzijde 6, regel 5 - regel 19 *	1-10	
X	EP 0 335 653 A (ALTALANOS IPARFEJLESZTESI RT) 4 Oktober 1989 (1989-10-04) * bladzijde 2, regel 42 - bladzijde 3, regel 19; conclusies 1,4,5 * * bladzijde 3, regel 31 - regel 57 *	1,3-10	
			ONDERZOCHE GEBIEDEN VAN DE TECHNIEK (Int.Cl.7)
			C09K
Datum waarop het onderzoek werd voltooid		Vooronderzoeker	
18 Juli 2001		Boulon, A	
CATEGORIE VAN DE VERMELDE LITERATUUR			
X : op zichzelf van bijzonder belang Y : van bijzonder belang in samenhang met andere documenten van dezelfde categorie A : achtergrond van de stand van de techniek O : verwijzend naar niet op schrift gesteld stand van de techniek P : literatuur gepubliceerd tussen voorrangs- en indieningsdatum		T : niet tijdig gepubliceerde literatuur over theorie of principe ten grondslag liggend aan de uitvinding E : eerdere octrooi-publicatie maar gepubliceerd op of na indieningsdatum D : in de aanvraag genoemd L : om andere redenen vermelde literatuur & : lid van dezelfde octrooifamilie, corresponderende literatuur	

**AANHANGSEL BEHORENDE BIJ HET RAPPORT BETREFFENDE
HET ONDERZOEK NAAR DE STAND VAN DE TECHNIEK,
UITGEVOERD IN DE BELGISCHE OCTROOIAANVRAGE NR.**

BO 8243
BE 200100182

Het aanhangsel bevat een opgave van elders gepubliceerde octrooiaanvragen of octrooien (zogenaamde leden van dezelfde octrooifamilie), die overeenkomen met octrooischriften genoemd in het rapport.

De opgave is samengesteld aan de hand van gegevens uit het computerbestand van het Europees Octrooibureau per
De juistheid en volledigheid van deze opgave wordt noch door het Europees Octrooibureau, noch door de Octrooiraad gegarandeerd ;
de gegevens worden verstrekt voor informatiedoeleinden.

18-07-2001

In het rapport genoemd octrooigeschrift	Datum van publicatie	Overeenkomend(e) geschrift(en)	Datum van publicatie
WO 9911732 A	11-03-1999	NL 1006935 C	05-03-1999
		AU 9007198 A	22-03-1999
		EP 1012214 A	28-06-2000
WO 9418284 A	18-08-1994	AT 192184 T	15-05-2000
		AU 676264 B	06-03-1997
		AU 5892394 A	29-08-1994
		CA 2155343 A	18-08-1994
		DE 69424150 D	31-05-2000
		DE 69424150 T	25-01-2001
		DK 682684 T	04-09-2000
		EP 0682684 A	22-11-1995
		ES 2147231 T	01-09-2000
		GR 3033424 T	29-09-2000
		HK 1012022 A	29-09-2000
		JP 8506139 T	02-07-1996
		PT 682684 T	29-09-2000
		RU 2118943 C	20-09-1998
		US 5604168 A	18-02-1997
EP 0335653 A	04-10-1989	HU 200304 B	28-05-1990
		AT 93259 T	15-09-1993
		DE 68908447 D	23-09-1993
		DE 68908447 T	23-12-1993
		ES 2059731 T	16-11-1994