

(19) DANMARK



PATENTDIREKTORÅTET
KØBENHAVN



(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT

(11) 151573 B

(21) Patentansøgning nr.: 5281/76

(51) Int.Cl.⁴

E 01 C 11/24
C 08 L 95/00

(22) Indleveringsdag: 24 nov 1976

(41) Alm. tilgængelig: 26 maj 1977

(44) Fremlagt: 14 dec 1987

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 25 nov 1975 CH 15242/75

(71) Ansøger: *VERGLIMIT HOLDING S.A.; Baarerstrasse 94; CH-6300 Zug, CH

(72) Opfinder: Robert *Dubois; CH

(74) Fuldmægtig: Ingeniørfirmaet Budde, Schou & Co.

(54) Bituminøst blandingsgods til fremstilling af vejbelægning, der hæmmer isdannelse og optør sne.

(56) Fremdragne publikationer

DK 151573 B

0

Opfindelsen angår et bituminøst blandingsgods til fremstilling af vejbelægning, der hæmmer isdannelse og optør sne, af den i kravets indledning angivne art.

5 Fra dansk patentansøgning 3144/74 kendes et blandingsgods til fremstilling af en vejbelægning, der hæmmer isdannelse og optør sne, især af et bituminøst materiale, med optøende tilsætninger af halogenidpartikler, der reagerer med vand, fortrinsvis calciumchloridpartikler, alkalimetahydroxid-partikler, fortrinsvis natriumhydroxidpartikler, og calciumhydrid-partikler, idet i det mindste størstedelen af halogenid- og alkalimetahydroxid-partiklerne er omgivet med en vandtæt omhylning, fortrinsvis af en tørrende olie såsom linolie eller af formstof, og idet indholdet af optøende tilsætninger i blandingsgodset beløber sig
10 til mellem 2 og 7 vægt%.

Herved danner den omhylning, der omgiver tilsætningspartiklerne, et beskyttelseslag, der hovedsagelig først ødelægges ved afslidning på grund af trafikken. Herved opnår man, at der i massen, kun efterhånden som vejbelægningen
20 gnides af ved afslidning, stadig kommer oprindeligt dybere liggende partikler til syne ved vejoverfladen og bliver aktive ved blotlægning af partikelkernen, således at deres optøende virkning praktisk taget bibeholdes under hele vejbelægningens levetid.

25 Den optøende tilsætning tilsættes fortrinsvis i form af en færdig tilberedt blanding i blandingsanlægget, hvor blandingsgodset fremstilles og oparbejdes til udlægning.

Det bituminøse blandingsgods ifølge den foreliggende opfindelse er ejendommeligt ved, at de optøende tilsætninger består af 90-97 vægtdele halogenid-partikler, 3-10
30 vægtdele alkalimetahydroxid-partikler, 0,01-0,15 vægtdele calciumhydrid og 2-4 vægtdele af et stof, der danner omhylningen. Den forbedring, der opnås herved set i forhold til den ovenfor omtalte, kendte teknik, består i, at det
35 nu er blevet påvist, at der kun kræves en særdeles ringe

0

mængde calciumhydrid tilsat med blandingsgodset ifølge den foreliggende opfindelse, i grænsetilfælde helt ned til 0,01 vægt%, for at de tilsigtede fordelagtige virkninger kan sikres.

5

Fortrinsvis er alle optøede tilsætningspartikler forsynet med en omhylning såsom linolie. Dette letter fremstillingen af tilsætningsblandingen, idet simpelthen alle tre slags partikler sammen med omhylningsstoffet tilsættes i en blandemaskine og blandes godt igennem, og konserverer ligeledes i stor udstrækning calciumhydridpartiklerne, indtil omhylningen slides af.

10

Bemærkelsesværdig er som ovenfor nævnt den overraskende ringe mængde calciumhydrid.

15

Praktiske forsøg med et blandingsgods anvendt i ovenstående sammensætning, og som blev udlagt på gader eller motorvejsafsnit, der er særlig udsat for isdannelser, frem for alt broer, tunneltilkørsler og pasveje, har givet overraskende gode resultater. Under vejrforhold og geografiske betingelser, hvorved der på konventionelle vejbelægninger opstår glat føre på grund af is eller sne, og som derfor nødvendigvis gør en hyppig gængs behandling med udstrøning af salt, forblev de vejafsnit, der var fremstillet med blandingsgodset ifølge opfindelsen, praktisk taget is- og snefri, uden at der herved konstateredes større risiko for udskridning eller en formindskelse af vejbelægningens greb i normale dæk, dvs. med almindelige slidbaner.

20

25

30

35

Det i handelen værende calciumchlorid, som indtil nu er blevet anvendt som udstrøningssalt, og hvortil der i det følgende henvises, er det foretrukne halogenid. Dog kan der principielt også anvendes andre halogenider med lignende egenskaber, f.eks. magnesiumchlorid. Som alkalimetahydroxid er det i handelen værende natriumhydroxid eller ætsnatron foretrukket af praktiske og kommercielle grunde; den følgende beskrivelse refererer derfor hertil, dette gælder dog hovedsagelig også for det kemisk lignende kaliumhydroxid,

0

som ligeledes principielt også ville kunne anvendes.

5 Natriumhydroxid er hidtil ikke blevet anvendt som optøningsmiddel til udstrøning på veje om vinteren, formentlig fordi man har været bange for de voldsomme korrosionsegenskaber, og fordi det koster næsten to til tre gange så meget som calciumchlorid. Det har imidlertid overraskende vist sig, at natriumhydroxid i de nævnte forholdsmæssige ringe koncentrationer som blandingsgods-tilsætning medfører ikke umiddelbart forventelige betydelige fordele, som ganske klart ikke tidligere er blevet erkendt af fagmænd. På grund af det ringe indhold tynger den højere pris ikke væsentligt, og der er heller ikke iagttaget ufordelagtige virkninger udover udstrøningssaltets korrosionsvirkninger, som man hidtil har taget med i købet. Yderligere viser talrige forsøg og teoretiske overvejelser, at natriumhydroxid i de nævnte ringe koncentrationer medfører de nedenstående fordelagtige virkninger, der vejer betydeligt stærkere til end virkninger ved det gængse kendte udstrøningssalt.

20

For det første fremkalder natriumhydroxid lige som også calciumchlorid ved hydratisering exoterme reaktioner. Dog er for natriumhydroxids vedkommende både opløsningsvarmen, altså hovedsagelig hydratiseringsvarmen, og sænkningen af frysepunktet ved ringe opløsningskoncentrationer indtil ca. 10% væsentlig større end ved calciumchlorid, som først med stigende opløsningskoncentration ud over ca. 10% i stigende mål frigiver varme ved hydratisering og sænker vands frysepunkt. Derimod aftager den exoterme virkning eller størrelsen af temperatursænkningen ved reaktion af natriumhydroxid, når dennes opløsningskoncentration overstiger ca. 10%. Ved en opløsningskoncentration på 5 eller 10% ligger den af natriumhydroxid forårsagede sænkning af vands frysepunkt ved -12 eller -15°C , opløsningsvarmen, regnet efter en temperatur på 25°C , ligger ved en opløsningskoncentration på 5-10% på ca. 255 cal/g.

35

0

Derfor har ringe mængder natriumhydroxid stærkt optøende virkning.

En yderligere specifik virkning ved natriumhydroxid er den såkaldte overfladeeffekt. Man har iagttaget, at overfladen på vejbelægninger, der er belagt med et blandingsgods ifølge opfindelsen, og som ved regelmæssig færdsel udsættes for tilstrækkelig afslidning, der blotlægger de optøende tilslagspartikler, også i tørre omgivelser eller i tørt vejr til stadighed frembyder en vis fugtighed, der stammer fra ætsnatronpartiklerne og breder sig rundt om disse. Denne overfladevirkning tilskrives natriumhydroxids særlige hygroskopiske egenskaber, som i stor udstrækning tiltrækker vanddamp, og derfor omkring sig danner og fastholder en tynd fugtighedsfilm og ikke igen afgiver dette vand selv ved høje temperaturer; som bekendt bliver natriumhydroxid selv ved opvarmning til 1300°C ikke fuldstændig vandfrit. Denne praktisk talt for det meste tilstedeværende fugtighed bidrager betydeligt til, at netop ved de kritiske temperaturer omkring eller lidt under 0° kan der til at begynde med ikke opstå is eller farlig frostglathed og faldende sne optøes praktisk taget straks eller fryser i det mindste ikke til vejbelægningen og kan derfor lettere fjernes. På grund af overfladefugtigheden kan ikke blot ætsnatronen, men også calciumchloridet straks udfolde sin exoterme eller frysepunkt-sænkende reaktioner på vejoverfladen, uden at den luftfugtighed eller den naturlige jordfugtighed behøver at være til stede, der ellers er nødvendig, for at calciumchloridet skal blive virksomt. Dette fremskynder og forstærker de optøende virkninger.

30

Til de ovenfor anførte virkninger af natriumhydroxid kommer en yderligere vigtig virkning, som hidtil ikke er blevet erkendt af fagfolk. Krystallisationen af vand, altså sne's og is' opståen, beror i det væsentlige på dannelsen af hydrogenbroer, kaldet hydrogenbindinger, hvorved iltatomerne i to ved siden af hinanden liggende vandmolekyler forbin-

35

0

des med hinanden og hvorved vandmolekylerne allerede i flydende vand er associeret. Is kan i sin stabile form antage en sådan struktur, at hvert iltatom tetraedrisk er omgivet af fire andre iltatomer i en typisk afstand af 2,76 Å, og at der på hver forbindelseslinie mellem to iltatomer lig-

5

ger et brintatom under dannelse af en brintbro. Et iltatom er altså ikke blot ved covalens bundet til to brintatomer med en O-H-afstand på ca. 1 Å, men også ved hjælp af brintbroerne til yderligere to brintatomer.

10

Det har nu overraskende vist sig, at natriumhydroxid i stor udstrækning nedbryder eller fortrænger de forhåndenværende brintbroer og forhindrer dannelsen af brintbroer, idet brintatomet eller iltatomet fra NaOH skubbes ind imellem brintatomet i et vandmolekyle og iltatomet i et andet vandmolekyle og derved ændrer den for iskrystallernes stabilitet typiske O-O-afstand på 2,76 Å og endvidere selv danner en bro med et vandmolekyles brintatom eller iltatom. Det er åbenbart tilstrækkeligt, at bare et enkelt NaOH-molekyle ødelægger en iskrystal på denne måde, for at frembringe en uligevægt, der ligeledes påvirker de tilstødende krystaller, hvilket begunstiger krystallernes opløsning og dermed optøningen.

15

20

Da endvidere NaOH-molekylet i reglen reagerer med 28-56 eller flere vandmolekyler, medens hvert calciumchloridmolekyle reagerer med 6 molekyler, er virkningen af en forholdsvis mindre natriumhydroxid-koncentration i optøningsmidlet meget stærk. Ved infrarød spektroskopi kunne man bevise, hvorledes brintbroerne forsvandt i nærvær af natriumhydroxid, da brintbroer i infrarødt spektrum frembyder karakteristiske linier. Ødelæggelsen af iskrystaldannelsen ved hjælp af natriumhydroxid forstærkes nu ved tilstedeværelsen af calciumchlorid. Desuden dannes der af re-

30

35

manenserne eller reaktionsprodukterne fra NaOH og CaCl_2 yderligere forbindelser, der igen yderligere sænker vands frysepunkt.

0

Natriumhydroxids gunstige kombinationsvirkning må betragtes som overraskende.

Den gunstige virkning af calciumhydrid, der kun anvendes i den angivne yderste ringe koncentration, består i, at det også i koldt vand reagerer voldsomt under frigivelse af brint, hvilket supplerer de to andre stoffers ishæmmende virkninger og via dannelsen af saltsyre begunstiger forbindelsen af natrium og chlor til kogsalt.

Til sidst beskrives et udførelseseksempel, hvorved der er opnået et godt resultat:

Til fremstilling af tilsætningsblandingen blandes 950 vægtdele calciumchlorid i form af i handelen værende 77/80% skæl, 50 vægtdele natriumhydroxid i form af i handelen værende skæl, der er praktisk taget vandfri og har koncentrationer på 98-100%, og 0,2 vægtdele af i handelen værende calciumhydrid samt 30 vægtdele kogt linolie, såkaldt standolie, i en blandemaskine og blandes godt igennem, således at praktisk talt alle partikler omgives af en linolieomhylning. Når vægtdelene er kg, får man af de angivne værdier en tilsætningsblanding på 1030,2 kg.

Denne tilsætningsblanding fyldes derefter i sække og transporteres til oparbejdningsstedet for blandingsgodset. Det antages, at der i det opvarmede blandingsanlæg på et sådant oparbejdningssted fremstilles blandingsgods-charger på hver 1600 kg, som derefter bringes til vejbygningsstedet med lastvogn. Til fremstilling af en blandingsgods-charge blandes 1296 kg grus af forskellig størrelse, 130 kg stenmel som fyldemateriale, 94 kg bitumen og 80 kg af den færdigfremstillede tilsætningsblanding godt, idet naturligvis de angivne dele kan variere inden for en vis fejlmargen, f.eks. $\pm 5\%$.

0

P a t e n t k r a v .

Bituminøst blandingsgods til fremstilling af vejbelægning, der hæmmer isdannelse og optør sne, og som indeholder optøende tilsætninger af halogenidpartikler, der reagerer med vand, fortrinsvis calciumchloridpartikler, alkalimetahydroxid-partikler, fortrinsvis natriumhydroxid-partikler, og calciumhydrid-partikler, idet mindst størstedelen af halogenid- og alkalimetahydroxid-partiklerne er omgivet med en vandtæt omhylning, fortrinsvis af en tørrende olie såsom linolie eller af et formstof, og idet andelen af optøende tilsætninger i blandingsgodset udgør mellem 2 og 7 vægt%, k e n d e t e g n e t ved, at de optøende tilsætninger består af 90-97 vægtdele halogenid-partikler, 3-10 vægtdele alkalimetahydroxid-partikler, 0,0-0,15 vægtdele calciumhydrid og 2-4 vægtdele af et stof, der danner omhylningen.