



URZĄD
PATENTOWY
PRL

Patent dodatkowy
do patentu nr _____

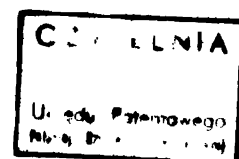
Zgłoszono: 84 08 10 (P. 249140)

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 86 02 11

Opis patentowy opublikowano: 88 11 30

Int. Cl.⁴ B32B 27/40
B32B 27/18



Twórca wynalazku: Charles E. Craig

Uprawniony z patentu: Craig Research Ltd.,
Victoria, (Kanada)

Kompozyt hydrofobowy i sposób wytwarzania kompozytu hydrofobowego

Przedmiotem wynalazku jest kompozyt hydrofobowy i sposób wytwarzania kompozytu hydrofobowego. Kompozyt ten jest użyteczny do impregnacji wodoodpornej oraz do oczyszczania wody zanieczyszczonej olejami.

Znane są liczne kompozyty hydrofobowe w postaci rozmaitych substancji absorbujących pokrytych kompozycjami zawierającymi związki krzemoorganiczne, stosowane do usuwania oleju lub warstwy oleju z zanieczyszczonej nim wody. Materiał tego typu ujawniono w opisie patentowym St. Zjedn. Am. nr 3 562 153. Kompozycje absorbujące ujawnione w tym opisie patentowym otrzymuje się zadając ciekłą substancję absorbującą, w postaci rozdrobnionej, granulowanej lub włóknistej, koloidalnym tlenkiem metalu lub niemetalu, związanym chemicznie ze związkiem krzemoorganicznym i mającym wskutek tego właściwości hydrofobowe. Kompozycja absorbująca poddana działaniu hydrofobowego tlenku po zetknięciu się z wodą zanieczyszczoną olejem selektywnie usuwa z niej olej. Zgodnie z informacjami podanymi w tym opisie, kompozycja ta odznacza się bardzo wysokim stopniem hydrofobowości, co pozwala jej na zachowanie zdolności do absorbowania oleju przez długi okres czasu po zanurzeniu jej w wodzie.

Obecnie nieoczekiwanie stwierdzono, że nowy kompozyt hydrofobowy według wynalazku ma znacznie lepsze właściwości hydrofobowe dzięki dodatkowej powłoce naniesionej na materiał rdzeniowy przed powleczeniem go tlenkiem hydrofobowym. Powłoka ta, łącznie z powłoką z tlenku hydrofobowego, zapobiega nie tylko przyleganiu wody do powierzchni poszczególnych cząstek kompozytu, ale również wnikaniu jej do międzywęzłowych przestrzeni agregatów kompozytu. Kompozyt hydrofobowy według wynalazku zachowuje swoje właściwości hydrofobowe przez dłuższy okres czasu niż znane dotychczas materiały tego typu. Jak wykazały badania opisane w przykładzie II, kompozyt wytworzony sposobem według wynalazku zachowuje właściwości hydrofobowe przez 5-krotnie dłuższy okres czasu niż kompozyt wytworzony sposobem podanym w opisie patentowym St. Zjedn. Am. nr 3 562 153, przy użyciu tego samego materiału rdzeniowego (piasek) i tego samego tlenku hydrofobowego (krzemionka).

Kompozyt hydrofobowy według wynalazku ma postać rozdrobnionego lub granulowanego materiału rdzeniowego powleczonego hydrofobowym, koloidalnym tlenkiem krzemu, tytanu, glinu, cyrkonu, wanadu, chromu lub żelaza albo ich mieszaniną, a jego cechą jest to, że pomiędzy materiałem rdzeniowym i powłoką z hydrofobowego tlenku koloidalnego zawiera przylegającą powłokę utworzoną z poliuretanu błonotwórczego i ewentualnie asfaltu w ilości do 50% wagowych poliuretanu, stanowiącą od 0,025% do 1,00% wagowego kompozytu hydrofobowego, przy czym powłoka z hydrofobowego tlenku koloidalnego ewentualnie zawiera sproszkowany materiał ścierny w ilości do 100% wagowych hydrofobowego tlenku koloidalnego.

Jako materiał ścierny kompozyt korzystnie zawiera korund o wielkości cząstek poniżej $50\mu\text{m}$.

Sposób wytwarzania kompozytu hydrofobowego polega na powlekanii rozdrobnionego lub granulowanego materiału rdzeniowego hydrofobowym, koloidalnym tlenkiem krzemu, tytanu, glinu, cyrkonu, wanadu, chromu lub żelaza albo ich mieszaniną, a jego cechą jest to, że przed powlekanii hydrofobowym tlenkiem koloidalnym materiał rdzeniowy miesza się z kompozycją powlekającą zawierającą od 10% do 20% wagowych poliuretanu błonotwórczego, od 0% do 10% wagowych asfaltu i od 70% do 90% wagowych lotnego rozpuszczalnika, w którym poliuretan błonotwórczy i asfalt są rozpuszczalne i następnie usuwa się rozpuszczalnik, osadzając równomiernie na materiale rdzeniowym przylegającą powłokę, przy czym przy nanoszeniu powłoki z hydrofobowego tlenku koloidalnego ewentualnie stosuje się sproszkowany materiał ścierny, łącząc go z tlenkiem koloidalnym.

Korzystnie, materiał rdzeniowy miesza się z kompozycją powlekającą w ilości do 0,5% wagowego materiału rdzeniowego, pomijając lotny rozpuszczalnik.

Jako materiał ścierny korzystnie stosuje się korund o wielkości cząstek poniżej $50\mu\text{m}$.

Jako materiał rdzeniowy stosuje się rozmaite substancje nieorganiczne i organiczne, zarówno stałe jak i porowate, np. żwir, odpady kopalniane, popiół węglowy, skałę naturalną, żużel hutniczy, ziemię okrzemkową, rozdrobniony węgiel drzewny, trociny, miki, wióry, drzewne łupiny orzechów itp. Ze względu na koszt i dostępność korzystnie stosuje się substancje nieorganiczne. Kompozyty o szczególnie korzystnych właściwościach otrzymuje się stosując jako materiał rdzeniowy nieorganiczne substancje krzemionkowe, takie jak piasek, żwir i żużel. Są one szeroko dostępne na całym świecie.

Materiał rdzeniowy stosuje się w różnej postaci, zarówno rozdrobnionej, jak i granulowanej, przy czym wymiany cząstek korzystnie znajdują się w zakresie od 25,0 mm do $125\mu\text{m}$. Jeżeli wymiary cząstek są większe niż 25,0 mm, to trudno jest równomiernie nanieść powłoki przy praktycznej realizacji sposobu według wynalazku. Z kolei cząstki o wymiarach poniżej $125\mu\text{m}$ wymagają nanoszenia materiału powłoki w nadmiernej ilości, co sprawia, że proces staje się nieekonomiczny. Materiał rdzeniowy rozdrabnia się aż do otrzymania cząstek o wymiarach leżących w korzystnym zakresie znanymi sposobami.

Zawartość wilgoci w materiale rdzeniowym nie powinna przekraczać 1% wagowego. Taki stopień wysuszenia osiąga się poprzez suszenie na powietrzu lub ogrzewanie znanymi sposobami. Większa zawartość wilgoci utrudnia właściwe rozdrabnianie materiału rdzeniowego i uniemożliwia równomierne naniesienie powłoki na jego powierzchnię.

Pierwsza powłoka naniesiona na materiał rdzeniowy odznacza się dobrą przyczepnością i służy do unieruchomienia nanoszonej w następnym etapie powłoki hydrofobowej. W skład pierwszej powłoki wchodzi albo wyłącznie poliuretan błonotwórczy, albo w połączeniu z asfaltem, którego zadaniem jest zwiększenie przyczepności pierwszej powłoki w dłuższym okresie czasu oraz zwiększenie jej powinowactwa do oleju i produktów pochodnych. Praktycznie każdy poliuretan błonotwórczy stosowany do otrzymywania powłok może być użyty w sposobie według wynalazku. Nadają się do tego celu dobrze znane układy poliuretanów tworzących powłoki, zarówno dwu-, jak i jednoskładnikowe. Układy dwuskładnikowe otrzymuje się w reakcji alifatycznego lub aromatycznego izocyjanianu ze związkami zawierającymi grupy hydroksylowe, takimi jak poliestry wielofunkcyjne otrzymane przy użyciu kwasu adypinowego, bezwodnika ftalowego glikolu etylenowego i 1,2,3-trójhydroksymetylopropanu. Przykładem jednoskładnikowych układów poliuretanów tworzących powłoki, nadających się do nanoszenia pierwszej powłoki w sposobie według wynalazku, są pochodne trwałych prepolimerów zawierających końcowe grupy izocyjanianowe. Takie prepolimery wytwarza się w reakcji alifatycznego lub aromatycznego izocyjanianu z wielofunkcyjnym

polieterem lub poliestrem. Układy jednoskładnikowe tego typu określa się zwykle jako powłoki poliuretanowe „sieciujące pod wpływem wilgoci“, ponieważ wysychanie takiej powłoki jest wynikiem reakcji wolnych grup izocyjanianowych obecnych w prepolimerze z wodą lub z wilgocią obecną w powietrzu.

Innym przykładem jednoskładnikowego układu polimerycznego tworzącego powłoki, nadającym się do wytwarzania kompozytów hydrofobowych według wynalazku jest tzw. „uralkyd“ — produkt reakcji dwuizocyjanianu z pochodną schnącego oleju zawierającą grupy hydroksylowe, np. produkt reakcji alkoholizy nienasyconego glicerydu polialkoholem, takim jak 1,2,3-trójhydroksymetylopropan.

Stwierdzono, że dostępna w handlu kompozycja poliuretanowa, sprzedawana przez kanadyjską firmę C.I.L. Paints Inc. z Montrealu pod nazwą „Urethane Clear 66 High Gloss“, bardzo silnie wiąże materiał rdzeniowy z hydrofobową drugą powłoką.

W przypadku, gdy pierwsza przylegająca powłoka zawiera asfalt, jego zawartość może wynosić do 300% wagowych poliuretanu błonotwórczego, co stanowi około 75% wagowych pierwszej powłoki. Stosowany w niniejszym opisie termin „asfalt“ odnosi się do wiążącego materiału barwy od ciemnobrązowej do czarnej, którego główny składnik stanowią bitumeny, występującego w stanie naturalnym, lub otrzymywanego w wyniku przerobu ropy naftowej. Korzystnie stosuje się produkt przerobu ropy naftowej, przede wszystkim ze względu na większą dostępność. Asfalt stanowiący składnik przylegającej pierwszej powłoki może być stały, półstały lub ciekły, pod warunkiem, że ma zdolność do tworzenia jednorodnej mieszaniny z lotnym rozpuszczalnikiem stosowanym przy nanoszeniu pierwszej powłoki na materiał rdzeniowy. Szczególnie dogodnie do stosowania w sposobie według wynalazku są ciekłe asfalty typu szybko zestalających się emulsji i rozcieńczalników, ze względu na łatwość ich stosowania. Asfalty tego typu zwykle stosuje się jako wierzchnie pokrycie powierzchni brukowanych. Pierwszą powłokę o szczególnie korzystnych właściwościach otrzymuje się stosując dostępny w handlu asfalt do uszczelniania, sprzedawany przez kanadyjską firmę Tone Craft Ltd. z Toronto pod nazwą „Black Topper Driveway Resurfacer“.

Zwykle przylegająca pierwsza warstwa stanowi od około 0,025% do około 1% wagowego gotowego kompozytu, zależnie od wymiarów cząstek i rodzaju powierzchni materiału wiążącego, które decydują ponadto o wielkości powierzchni, na którą nanosi się powłokę.

Przylegającą pierwszą powłokę dogodnie nanosi się na materiał rdzeniowy po rozpuszczeniu poliuretanu błonotwórczego i ewentualnie asfaltu w lotnym rozpuszczalniku, w wyniku czego otrzymuje się jednorodną kompozycję powlekającą. Następnie kompozycję tę kontaktuje się z materiałem rdzeniowym i usuwa się z niej lotny rozpuszczalnik, osadzając przylegającą pierwszą powłokę rozkładającą się równomiernie na powierzchni materiału rdzeniowego. Lotny rozpuszczalnik dogodnie usuwa się przez ogrzewanie z jednoczesnym odparowaniem. Ponieważ rozpuszczalnik ten spełnia jedynie rolę pomocniczą przy nanoszeniu pierwszej powłoki na materiał rdzeniowy, to praktycznie można w tym celu stosować dowolny lotny rozpuszczalnik, rozpuszczający składniki pierwszej powłoki. Dobre wyniki osiąga się stosując produkty destylacji ropy naftowej, np. benzynę lakową lub rozcieńczalnik do farb. Temperatura wrzenia takich rozpuszczalników wynosi 93,3–204,4 i można je łatwo odparować z mieszaniny materiału rdzeniowego i kompozycji powlekającej przez ogrzewanie znanymi sposobami.

Hydrofobową drugą powłokę kompozytu według wynalazku stanowi hydrofobowy koloidalny tlenek pierwiastka wybranego z grupy zawierającej krzem, tytan, glin, cyrkon, wanad, chrom, żelazo oraz ich mieszaniny. Korzystne są tlenki koloidalne o średnim wymiarze cząstek poniżej $1\mu\text{m}$, a szczególnie korzystne — o wymiarze cząstek poniżej $0,5\mu\text{m}$. Należy unikać stosowania tlenków o większym średnim wymiarze ziarna, ponieważ ich powierzchnia dostępna dla grup organicznych jest stosunkowo mała, co z kolei powoduje zmniejszenie ilości hydrofobowych grup siloksanowych przyłączonych do ich powierzchni. Tlenki o niższym wymiarze cząstek są niekorzystne ze względu na wyższy koszt ich wytwarzania. Tlenek staje się hydrofobowy w wyniku reakcji chemisorpcji z użyciem znanych związków krzemorganicznych, od dawna stosowanych w tym celu.

Aby reakcja ze związkiem krzemorganicznym mogła przebiec, na powierzchni tlenku musi znajdować się wystarczająca ilość reaktywnych grup hydroksylowych. Konieczna ilość wynosi zwykle co najmniej około 0,25 milirównoważnika grup hydroksylowych na gram. Różne związki krzemorganiczne zawierające reaktywne ugrupowania funkcyjne reagują z grupami hydroksylowymi na powierzchni tlenków, dzięki czemu powstaje wiązanie chemiczne pomiędzy związkiem krzemorganicznym a tlenkiem. Przykładowe związki tego typu to chlorowcoorganosi-

lany, takie jak CH_3/SiCl , $\text{CH}_3/\text{SiBr}_2$, $\text{CH}_3/\text{SiCl}_2$, $\text{C}_4\text{H}_9/\text{SiCl}$ lub organosililoaminy, takie jak $\text{CH}_3/\text{Si}/\text{CH}_2/\text{NH}/\text{CH}_2/\text{NH}_2$ lub $\text{CH}_3\text{O}/\text{Si}/\text{CH}_2\text{CH}/\text{CH}_3/\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$.

Procesy polegające na reakcji chemisorpcji pomiędzy tlenkami koloidalnymi i związkami krzemoorganicznymi są dobrze znane i szczegółowo opisane zarówno w opisach patentowych, jak i w literaturze naukowej.

Korzystnie jako koloidalny tlenek stosuje się krzemionkę koloidalną ze względu na jej dostępność i umiarkowaną cenę. Hydrofobową drugą powłokę o znakomitych właściwościach uzyskuje się stosując hydrofobową, paloną krzemionkę wytwarzaną przez Tulco Inc. z North Billerica w Massachusetts i sprzedawaną pod nazwą handlową „Tullanox 500”. Produkt ten wywodzi się z palonej krzemionki (99,8% SiO_2), której pojedyncze cząstki posiadają na swojej powierzchni chemicznie związane, hydrofobowe grupy trójmetylosiloksyłowe o wzorze $(\text{CH}_3)\text{SiO}-$. „Tullanox 500” (o średniej średnicy cząstek rzędu $0,5\ \mu\text{m}$ i poniżej) ma wyjątkowo dużą powierzchnię właściwą, dzięki czemu po naniesieniu go w stosunkowo niskim stężeniu na materiał rdzeniowy z naniesioną przylegającą pierwszą powłoką, osiąga się wysoki stopień wodoodporności. W niniejszym opisie termin „palona krzemionka” oznacza krzemionkę w postaci koloidalnej, otrzymaną w wyniku spalania czterochlorku krzemu w piecu wodorowo-tlenowym.

Na ogół hydrofobowa druga powłoka stanowi od około 0,025% do około 1,00% wagowego gotowego kompozytu, zależnie od wymiaru cząstek i rodzaju powierzchni materiału rdzeniowego, określających całkowitą powierzchnię, która ma być pokryta powłoką.

Przy nanoszeniu powłoki na kompozyt hydrofobowy przeznaczony do zastosowania w miejscach wystawionych na działanie warunków atmosferycznych lub na stałe używanie przez dłuższe okresy czasu, korzystnie stosuje się dodatek sproszkowanego materiału ściernego w ilości do około 0,25% wagowych gotowego kompozytu. Materiałem ściernym odpowiednim do tego celu jest sproszkowany korund (Al_2O_3) o wymiarach cząstek poniżej $50\ \mu\text{m}$.

Poniżej bliżej opisano sposób wytwarzania kompozytów hydrofobowych według wynalazku.

Materiał rdzeniowy, korzystnie rozdrobniony lub granulowany, taki jak piasek, żwir lub żużel suszy się aż do uzyskania zawartości wilgoci poniżej 1% wagowego i rozdrabnia zależnie od przewidywanego zastosowaniu kompozytu.

Następnie materiał rdzeniowy miesza się z kompozycją powlekającą zawierającą, wagowo, od około 5% do około 20%, korzystnie od około 10% do około 20%, poliuretanu błonotwórczego, od 0% do około 20%, korzystnie od około 5% do około 10% asfaltu i od około 60% do około 90%, korzystnie od około 70% do około 90%, lotnego rozpuszczalnika, np. produktu destylacji ropy naftowej, w którym rozpuszcza się poliuretan błonotwórczy i asfalt. Ilość kompozycji powlekającej, stosowana do nałożenia przylegającej pierwszej powłoki wynosi do około 1% wagowego w przeliczeniu na suchy materiał rdzeniowy. Wymagana ilość kompozycji zależy od rozmiaru cząstek i rodzaju materiału rdzeniowego. Np. w przypadku stosunkowo gruboziarnistego materiału rdzeniowego o wymiarze cząstek powyżej $750\ \mu\text{m}$, wystarcza ilość kompozycji znacznie niższa niż 1%. Stosowanie kompozycji powlekającej w ilości większej niż 1% wagowy w przeliczeniu na suchy materiał rdzeniowy jest zbędne, z wyjątkiem przypadku, gdy materiał rdzeniowy ma otwarte pory. Wówczas ilość stosowanej kompozycji należy zwiększyć tak, aby zapewnić powleczenie całej powierzchni. Materiał rdzeniowy dogodnie miesza się z kompozycją powlekającą w typowym mieszalniku, np. bębnowym.

Następnie mieszankę ogrzewa się do temperatury $93,3-204,4^\circ\text{C}$, aby uzyskać w zasadzie całkowite odparowanie rozpuszczalnika, otrzymując materiał rdzeniowy równomiernie pokryty przylegającą pierwszą powłoką. Materiał rdzeniowy z naniesioną pierwszą powłoką kontaktuje się z koloidalnym tlenkiem hydrofobowym i sproszkowanym materiałem ściernym (w zależności od przeznaczenia), które wiążą się z materiałem rdzeniowym poprzez, przylegającą pierwszą powłokę. Również hydrofobową drugą powłokę dogodnie nanosi w mieszalniku bębnowym. Otrzymany kompozyt hydrofobowy chłodzi się do temperatury pokojowej i ewentualnie pakuje. Ocenia się, że czas wytwarzania kompozytu hydrofobowego powyższym sposobem w skali przemysłowej, wynosi od około 30 do około 90 minut, od suszenia do pakowania.

Kompozyt hydrofobowy według wynalazku nie jest toksyczny, nie pyli się i jest łatwy do przyspawania w takim samym stopniu jak wyjściowy, niepowleczonego materiał rdzeniowy. Po zanurzeniu w wodzie, agregat ziaren kompozytu przybiera konstystencję kitu, ale po wyjęciu z wody jest suchy i ponownie daje się przesypywać.

Proces według wynalazku nie powoduje żadnych zmian chemicznych w wyjściowym materiale rdzeniowym. Powstałe zmiany mają charakter wyłącznie fizyczny. I tak, kompozycja powlekająca zwilża powierzchnię materiału rdzeniowego, w wyniku ogrzewania lotny rozpuszczalnik wchodzący w skład tej kompozycji odparowuje, a przylegająca pierwsza powłoka osadza się równomiernie na materiale rdzeniowym. Po zmieszaniu koloidalnego tlenku hydrofobowego i ewentualnie materiału ściernego z materiałem rdzeniowym pokrytym pierwszą powłoką uzyskuje się trwałe ich związanie.

Podobnie jak absorbujące olej kompozycje ujawnione w opisie patentowym St. Zjedn. Am. nr 3 562 153, kompozyty hydrofobowe według wynalazku są użyteczne do zbierania rozlanych olejów i można je stosować do zbierania olejów rozlanych na wodzie i na lądzie, np. na plażach lub powierzchniach brukowanych.

Ponadto, kompozyty hydrofobowe według wynalazku są szczególnie użyteczne do impregnacji wodoodpornej w różnych dziedzinach techniki. Mogą być używane samodzielnie jako środki impregnujące w budownictwie i przy budowie dróg, np. jako materiał wypełniający lub podłoże pod płyty betonowe lub jako pokrycia ścian, zarówno pod ziemią, jak i nad jej powierzchnią, bądź jako wypełnienie żwirowe lub kruszywo przy budowie jezdni lub chodników. Można je ponadto stosować zamiast typowego kruszywa przy pokrywaniu dachów asfaltem, dachówkami lub przy bardziej złożonej konstrukcji dachu. Przy takim zastosowaniu kompozyty hydrofobowe skutecznie zapobiegają przenikaniu wody i wynikającym stąd uszkodzeniom powodowanym cyklicznie następującymi procesami zamarzania i tania, jak również zmianom wymiarów wywołanych zwilżaniem i wysychaniem. Kompozyty hydrofobowe według wynalazku są również użytecznymi pokryciami powierzchni brukowanych, takich jak asfaltowe lub betonowe powierzchnie dróg i mostów, ponieważ zapewniają wyjątkowo wodoodporne wykończenie powierzchni, co znacznie zmniejsza uszkodzenia powodowane przez zamarzanie i tkanie wody, a ponadto nie ulegają zmianom pod wpływem typowych mieszanek soli stosowanych do usuwania lodu. Kompozyty te można ponadto nanosić na malowane powierzchnie, otrzymując trwałe, wodoodporne wykończenia drewna, metalu, betonu, kamienia, cegły i niektórych materiałów syntetycznych.

Kompozyty hydrofobowe według wynalazku można także mieszać z odpowiednimi środkami wiążącymi, otrzymując w ten sposób kompozycje kryjące o doskonałej odporności na wodę.

Kompozyty hydrofobowe według wynalazku można nanosić na żądany obiekt dowolnym sposobem, np. przez rozpylanie, zacieranie lub polewanie. Szybkość nanoszenia kompozytu hydrofobowego zależy od żądanej grubości warstwy i od rodzaju zastosowania.

Jeżeli kompozyty hydrofobowe stosuje się jako wierzchnią warstwę na powierzchniach drogowych, takich jak asfaltowe lub betonowe, to na taką powierzchnię należy najpierw położyć uszczelniającą warstwę asfaltu, a natychmiast potem rozpylić na niej grubą warstwę kompozytu hydrofobowego i wyrównać walcem, uzyskując bardzo szczelne, wodoodporne wykończenie powierzchni. Sposób ten można również stosować do reperacji wybojów drogowych. Naniesienie na wybój kompozytu hydrofobowego zapobiega także przenikaniu wody spod podłoża drogi. W podobny sposób można nanosić kompozyt hydrofobowy na powierzchnię drogi po uprzednim napyleniu na niej znanym sposobem oznaczeń koniecznych dla utrzymania ruchu, uzyskując wodoodporne, trwałe wykończenie, o lepszej widoczności oznaczeń podczas deszczu i w nocy. Kompozyty hydrofobowe nanosi się także na powłoki z materiałów przylegających, takich jak asfalt lub farba, na rozmaitych obiektach metalowych. Zapobiega to utlenianiu metalu, a zwłaszcza rdzewieniu.

Wynalazek ilustrują następujące przykłady.

Przykład I. Zwykły piasek otrzymany z kopalni piasku i żwiru w Victoria w Kanadzie (British Columbia) wysuszono, ogrzewając w piecu elektrycznym aż do osiągnięcia zawartości wilgoci niższej niż 1% wagowy. Następnie przesiano piasek przez sito Tylera, odrzucając cząstki o

rozmiarach większych niż 1,5 mm. Pozostały piasek zachowano. 1000 g tego piasku umieszczono w zamkniętym cylindrze metalowym wraz z 5 g kompozycji powlekającej zawierającej 0,5 g poliuretanu błonotwórczego (Urethane Clear 66 High Gloss), 0,5 g asfaltu (Black Topper Driveway Resurfacer) i 4 g lotnego produktu destylacji ropy naftowej ("Shell Sol", produkt firmy Shell Canada Limited w Don Mills, Ontario). Ilość kompozycji powlekającej stanowiła 0,5% wagowych suchego piasku. Piasek i kompozycję powlekającą mieszało się razem w zamkniętym pojemniku metalowym w ciągu 5 minut. Następnie mieszaninę ogrzano w tym samym aparacie do temperatury około 93,3°C w celu odparowania rozpuszczalnika. W ten sposób uzyskano równomiernie powłoczenie poszczególnych cząstek piasku przylegającą powłoką z poliuretanu i asfaltu. Czas odparowania rozpuszczalnika wynosił około 30 minut. Do metalowego cylindra dodano z kolei mieszaninę 1 g hydrofobowej, palonej krzemionki (Tullanox 500) i 1 g sproszkowanego korundu i zmieszano z powleczonymi cząstkami piasku, nakładając na nie zewnętrzną powłokę hydrofobową. Otrzymany hydrofobowy piasek ochłodzono do temperatury pokojowej. W następnym przykładzie przedstawiono wyniki prób przeprowadzonych dla oceny trwałości kompozytów hydrofobowych według wynalazku.

Przykład II. Badanie każdego granulowanego materiału wodoodpornego przez zanurzenie go w wodzie i określanie czasu, po którym materiał zaabsorbuje znaczną ilość wody może być bardzo długotrwałe. Szczególnie odnosi się to do wysoce wodoodpornych materiałów, które nie absorbują wody przez wiele miesięcy lub nawet lat. Celem prób opisanych w obecnym przykładzie było ocenienie wodoodporności materiałów tego ostatniego typu, możliwe dzięki przyspieszeniu szybkości absorbowania wody w takim stopniu, aby absorpcja ta przebiegała w rozsądnym okresie czasu. Przy prowadzeniu prób wykorzystano znane zjawisko polegające na tym, że dodatek detergentów powoduje zniszczenie wodoodporności substancji hydrofobowych i gwałtowne zwiększenie szybkości absorbowania przez nie wody.

Przygotowano słaby roztwór detergentu, zawierający 7,5% wagowych typowego detergentu stosowanego w gospodarstwie domowym ("Sunlight Detergent", produkt firmy Lever Detergents, Limited z Toronto w Kanadzie) i 92,5% wody destylowanej. Roztwór dobrze wstrząsnęto i odstawiono na co najmniej 24 godziny.

Sporządzono 3 oddzielne próbki, stosując zwykły piasek wysuszony do zawartości wilgoci mniej niż 1% i o rozmiarach cząstek w granicach od 1500 μm do 125 μm . Każda próbka ważyła 100 g. Próbka A zawierała piasek niepoddany dalszej obróbce i stanowiła próbkę kontrolną. Próbkę B zmieszano na sucho z 0,10% wagowych palonej krzemionki hydrofobowej (Tullanox 500), sposobem opisanym w opisie patentowym St. Zjedn. Am. nr 3 562 153. Próbkę C poddano dalszej obróbce sposobem według wynalazku. Po odparowaniu rozpuszczalnika uzyskano przylegającą pierwszą powłokę, złożoną z mieszaniny Urethane Clea 66 High Gloss i Black Topper Driveway Resurfacer w stosunku 50 : 50, w ilości 0,10% wagowych, oraz zewnętrzną, hydrofobową powłokę z wypalanej krzemionki (również Tullanox 500) w ilości 0,10% wagowych. Porcje po 20 g każdej próbki umieszczono w przezroczystych fiolkach z tworzywa sztucznego, o średnicy około 3,2 cm i wysokości 6,4 cm. Poziom próbek wyrównano przez potrząsanie. W górnej powierzchni substancji umieszczonej w każdej z fiolek wykonano wgłębienie o średnicy 2 cm. Do wkraplacza do oczu nabrało 1 ml roztworu detergentu i ostrożnie wprowadzono go do wgłębienia, utrzymując przy tym wkraplacz w odległości 0,3 m od górnej powierzchni próbki.

Zmierzone dokładnie czas, po którym roztwór detergentu został całkowicie zaabsorbowany we wgłębieniu każdej próbki. Absorpcję uważano za zakończoną w chwili, gdy nie było już widać światła odbitego od powierzchni roztworu we wgłębieniu. Uważa się, że można przyjąć, że każda minuta w odcinku czasu potrzebnym do całkowitego zaabsorbowania roztworu detergentu w przybliżeniu odpowiada co najmniej 100 dniom wymaganym do całkowitego zaabsorbowania zwykłej wody, nie zawierającej detergentu. Tę przybliżoną zależność określono w oparciu o wyniki długotrwałych badań, jakim poddano 100 g materiału próbki B, zadanego jedynie 0,01% (a nie 0,10%) wagowych krzemionki Tullanox 500. Próbka ta zanurzona w zwykłej wodzie o głębokości 10 cm nie wykazała śladów absorpcji wody po 150 dniach (porcja próbki wyjęta z wody była sucha i sypka), natomiast po upływie 200 dni wykazała zaabsorbowanie ilości wody odpowiadającej 2%

wagowym. Oddzielną próbkę tego samego materiału, niepoddaną działaniu wody, poddano próbie z roztworem detergentu w sposób opisany powyżej i stwierdzono, że przeciętny czas absorpcji zmierzony dla 5 próbek wynosił 1,2 min.

W tabeli zestawiono przeciętne wyniki pięciu prób przeprowadzonych, wyżej opisanym sposobem, dla każdej z próbek A, B i C.

T a b e l a

Próbka	Czas absorpcji roztworu detergentu (w min.)	Czas absorpcji zwykłej wody (w dniach)
A	poniżej 1/60 min ^x	poniżej 1/60 min ^x
B	około 15 min	co najmniej 1500 dni
C	około 75 min	co najmniej 7500 dni

^x Absorpcja nastąpiła natychmiast

Wyniki prób świadczą o tym, że kompozyt hydrofobowy według wynalazku, charakteryzujący się tym, że jego zewnętrzna powłoka hydrofobowa jest związana z materiałem rdzeniowym poprzez przylegającą powłokę pośrednią, wykazuje wodoodporność przez dłuższy okres czasu niż podobny materiał hydrofobowy bez pośredniej powłoki przylegającej.

Jako materiał rdzeniowy można w próbkach zastosować, w miarę potrzeby, żwir, odpady kopalniane, popiół węglowy, skałę naturalną, żużel hutniczy, ziemię okrzemkową, pokruszony węgiel drzewny, trociny, mikię wióry drzewne lub łupiny orzechów. Podobnie, składniki wchodzące w skład kompozycji powlekającej przeznaczonej do nanoszenia przylegającej pierwszej powłoki można zastąpić innymi równoważnymi substancjami. I tak np. zamiast Urethane Clear 66 High Gloss można użyć większości spośród szybko schnących, ciekłych tworzyw sztucznych. Blach Topper Driveway Resurfacer można zastąpić wieloma rozcieńczonymi i zemulgowanymi gatunkami asfaltu lub smoły węglowej, a zamiast Shell Sol można zastosować inny typowy rozcieńczalnik do farb lub benzynę lakową. Ponadto hydrofobową, paloną krzemionkę można zastąpić hydrofobowym, koloidalnym tlenkiem tytanu, glinu cyrkonu, wanadu, chromu lub żelaza.

Z a s t r z e ż e n i a p a t e n t o w e

1. Kompozyt hydrofobowy w postaci rozdrobnionego lub granulowanego materiału rdzeniowego powleczonego hydrofobowym, koloidalnym tlenkiem krzemu, tytanu, glinu, cyrkonu wanadu, chromu lub żelaza albo ich mieszaniną, **znamienny tym**, że pomiędzy materiałem rdzeniowym i powłoką z hydrofobowego tlenku koloidalnego zawiera przylegającą powłokę utworzoną z poliuretanu błonotwórczego i ewentualnie asfaltu w ilości do 50% wagowych poliuretanu, stanowiącą od 0,025% do 1,00% wagowego kompozytu hydrofobowego, przy czym powłoka z hydrofobowego tlenku koloidalnego ewentualnie zawiera sproszkowany materiał ścierny w ilości do 100% wagowych hydrofobowego tlenku koloidalnego.

2. Kompozyt według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako materiał ścierny zawiera korund o wielkości cząstek poniżej 50 μm .

3. Sposób wytwarzania kompozytu hydrofobowego przez powlekanie rozdrobnionego lub granulowanego materiału rdzeniowego hydrofobowym, koloidalnym tlenkiem krzemu, tytanu, glinu cyrkonu, wanadu, chromu lub żelaza albo ich mieszaniną, **znamienny tym**, że przed powlekanem hydrofobowym tlenkiem koloidalnym materiał rdzeniowy miesza się z kompozycją powlekającą zawierającą od 10% do 20% wagowych poliuretanu błonotwórczego, od 0% do 10% wagowych asfaltu i od 70% do 90% wagowych lotnego rozpuszczalnika, w którym poliuretan błonotwórczy i asfalt są rozpuszczalne i następnie usuwa się rozpuszczalnik, osadzając równomiernie na materiale rdzeniowym przylegającą powłokę, przy czym przy nanoszeniu powłoki z hydrofobowego tlenku koloidalnego ewentualnie stosuje się sproszkowany materiał ścierny, łącząc go z tlenkiem koloidalnym.

4. Sposób według zastrz. 3, **znamienny tym**, że materiał rdzeniowy miesza się z kompozycją powlekającą w ilości stanowiącej do 0,5% wagowego materiału rdzeniowego, pomijając lotny rozpuszczalnik.

5. Sposób według zastrz. 3, znamienny tym, że jako materiał ścierny stosuje się korund o wielkości cząstek poniżej $50\mu\text{m}$.