



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

201 225

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 10 05 78
(21) PV 2948-78

(51) Int. Cl.³C 09 D 3/58

(40) Zveřejněno 29 02 80
(45) Vydáno 01 03 83

(75) Autor vynálezu NOVÁK JIŘÍ, ing. CSc.,
WIESNER IVO, ing., ÚSTÍ NAD LABEM
ELBEL JIŘÍ, ing.
ŽALSKÝ VÍTEZSLAV, ing., CSc. PRAHA

(54) Povlakové hmoty pro výrobu protismykových zdršňovacích nátěrů se zvýšenou životností

1

Vynález se týká povlakových hmot pro výrobu protismykových zdršňovacích nátěrů se zvýšenou životností.

Nedostatečná drsnost jak cementobetonových tak i živičných a dlažebních krytů je jednou z příčin vzniku dopravních nehod. Tato skutečnost ukazuje na význam textury povrchu, která je jedním z rozhodujících činitelů pro přilnavost pneumatiky. Zásadní význam pro zřizování protismykových krytů vozovek mělo zjištění, že velikost tření je závislá na dvou druzích textury povrchu, tj. na makro a mikrotextuře.

Vhodná makro a mikrotextura obrusné vrstvy jak cementobetonových tak i živičných krytů se zajišťuje různými technologiemi za použití zvlášť vyráběného a upraveného kameniva, které vykazuje vyšší otlukovost, vhodný tvarový index, zrnitost a podobně, i přesně vymezenými požadavky pro složení cementobetonových nebo asfaltobetonových směsí; například asfaltový beton se zvýšeným podílem hrubých frakcí kameniva, asfaltový beton se zaválcovaným kamenivem, cementový beton s upravenou texturou povrchu pomocí kartáčů s ocelovými dráty nebo cementový beton s upravenou franulometrií. Zvlášť významnou technologií pro dosažení vhodných hodnot součinitele tření jsou speciální protismykové zdršňující nátěry. Tyto je možno provádět na nových vozovkách jako poslední vrstvu konstrukce nebo na starých vozovkách k obnově textury povrchu. Společnou nevýhodou dosavadních povlakových hmot jsou ob-

jemové změny chemických pojiv a nízká trvanlivost. Obnovování protismykových vlastností cementobetonových vozovek řezáním příčných nebo podélných drážek do povrchu tvrdého betonu vyžaduje nákladné strojní zařízení s velkou spotřebou rychle se opotřebovávajících řezacích kotoučů. Nákladné jsou i způsoby zdršňování povrchu opracováváním pomocí pemrlovacích strojů. Tyto nákladné způsoby jsou použitelné jen v případech, kdy vozovka je provedena z velmi jakostního betonu.

Nedávno bylo navrženo řešení spočívající v použití elastomalt nebo elastobetonů na bázi esterepoxidů z dimerních mastných kyselin a nízkomolekulárních epoxidových pryskyřic, posypaných před proběhnutím vulkanizace kamenivem. Ukázalo se ale, že tyto hmoty mají při některých aplikacích menší pružnost a přilnavost. Tím se zkracuje životnost díla.

Nyní bylo zjištěno, že povlakové hmoty pro výrobu protismykových zdršňovacích nátěrů s vynikající přilnavostí k podkladu i posypovému zdršňujícímu materiálu, mechanicky odolné a rozměrově stálé lze připravit tehdy, jestliže použité kapalné epoxidové elastomery obsahují 50 až 90 % hmotnosti epoxidových telechelických předpolymerů zvolených ze skupiny zahrnující epoxysterové předpolymery s koncovými epoxyskupinami, vzniklé adicí nízkomolekulárních epoxidových pryskyřic s polymerními dikarboxylovými kyselinami o střední molekulové hmotnosti 1 000 až 4 000, epoxypolyesterové předpolymery s koncovými epoxyskupinami, vzniklé adicí nízkomolekulárních epoxidových pryskyřic s nízkomolekulárními karboxylovými polyesteru nebo kopolymery o střední molekulové hmotnosti 500 až 4 500, glycidylesterové předpolymery s koncovými epoxyskupinami, vzniklé glycidylací polymerních dikarboxylových kyselin o střední molekulové hmotnosti 500 až 5 000 (glycidylace je postup k získání epoxidů reakcí 1-chlor-2,3-epoxypropanu se sloučeninou mající v molekule aktivní vodík, kdy meziproduktem bývají 3-chlor-2-hydroxypropylétery), glycidylpolyesterové předpolymery s koncovými epoxyskupinami, vzniklé glycidylací nízkomolekulárních karboxylových polyesterů o střední molekulové hmotnosti 500 až 4 500, a glycidylpolyuretanové předpolymery s koncovými epoxyskupinami, vzniklé adicí epoxyalkoholů na nízkomolekulární oligomery, obsahující koncové izokyanátové skupiny, o střední molekulové hmotnosti 500 až 4 500, a 10 až 50 % hmotnosti nízkomolekulární epoxidové pryskyřice o střední molekulové hmotnosti 140 až 500 anebo ředidla. Hmoty podle vynálezu jsou připravitelné vulkanizací směsí sestávajících z kapalných epoxidových elastomerů, polyaminových nebo polyaminoamidových vulkanizátorů, ostřiv, plniv, popřípadě ztužovadel, pigmentů a přísad regulujících mechanické vlastnosti vulkanizované hmoty a technologické vlastnosti kompozice. Z nízkomolekulárních epoxidových pryskyřic se použijí zejména epoxidové pryskyřice se střední molekulovou hmotností 222 až 500, připravitelné známými způsoby reakcí epichlorhydrinu s dianem, rezorcinem apod., alifatické epoxidové pryskyřice se střední molekulovou hmotností 200 až 500 a cykloalifatické epoxidové pryskyřice se střední molekulovou hmotností 140 až 450. Jako ředidla se použijí reaktivní ředidla, která obsahují ve své molekule nejméně jednu epoxidovou skupinu a odvozují se známými způsoby od alifatických nebo cykloalifatických diolů, thiolů, sekundárních diaminů nebo dikarboxylových kyselin, nebo vznikají reakcí epoxyalkoholů s polyizokyanáty nebo epoxidací nenasycených sloučenin, nebo nereaktivní ředidla, zejména málo těkavé

estery organických a anorganických kyselin, vysokovroucí aromáty nebo aromatizované desti-

lační látky podobně. Pro hmoty podle vynálezu se používají epoxidové telechelické předpo-

lymery mající střední molekulovou hmotnost 500 až 5 000, zejména epoxysterové, epoxipolyesterové, glycidylesterové, glycidylpolyesterové s glycidylpolyuretanové předpolymery. Tyto telechelické předpolymery se připravují adicí nízkomolekulárních epoxidových pryskyřic o střední molekulové hmotnosti 222 až 500 s nízkomolekulárními karboxylovými polymery o střední molekulové hmotnosti 200 až 4 000 nebo s polymerními dikarboxylovými kyselinami s koncovými skupinami $-COOH$ o střední molekulové hmotnosti 1 000 až 4 000, v molárním poměru epoxidová pryskyřice: polyester či polymerní kyselina 2 : 0,8 až 1,5. Používané nízkomolekulární karboxylové polymery jsou zejména kyselé polyester a připravují se známými způsoby z dikarboxylových kyselin C_4 až 25 a diolů C_4 až 20. Polymerní kyseliny se obvykle získávají speciální polymerací nebo kopolymerací dienu (butadien, izopren a jiné) s nenasycenými uhlovodíky (akrylonitril). Glycidylesterové nebo glycidylpolyesterové telechelické předpolymery vznikají obvykle reakcí epichlorhydrinu s dikarboxylovými kyselinami C_8 až 30, nebo polymerními dikarboxylovými kyselinami o střední molekulové hmotnosti 500 až 4 000, nebo karboxylovými nízkomolekulárními polyester o střední molekulové hmotnosti 200 až 4 000. Postupuje se podle známých způsobů tak, aby připravené glycidylestery nebo glycidylpolyestery obsahovaly koncové epoxidové skupiny. Glycidylpolyuretanové telechelické předpolymery se připravují obvykle reakcí epoxyalcoholů s di- nebo polyizokyanátovými monomery či předpolymery a obsahují rovněž koncové epoxidové skupiny.

Aminové a polyaminoamidové vulkanizátory pro hmoty dle vynálezu mají aminové číslo 150 až 1 800 mg KOH/g a působí vulkanizaci kapalných epoxidových elastomerů při teplotách 0 až 50 °C, při množství vulkanizátoru 0,6 až 1,6 H.E. "H" značí vodíkový ekvivalent vulkanizátoru a "E" představuje obsah epoxidových (glycidylových) skupin. Při vulkanizaci je možno používat látky urychlující nebo zpomalující vulkanizaci, jako jsou fenoly, voda, polyoly, thioly, ketony, cyklické estery a podobně. Někdy je vhodné použít i ředidla, látky ovlivňující rozliv, povrchové napětí a tvorbu pěny. Pro hmotu dle vynálezu se používají známá ostřiva, plniva, ztužovadla, pigmenty, zejména šterk, písek, drcené sklo, křemen, dolomity, čediče, vláknité materiály, škvára, korundový odpad, granátový odpad, karborundový prášek, saze, grafit, siloxid, silikagel, titanová běloba, kovové prachy a podobně.

Speciální protismykové zdrsnující nátěry jsou obvykle posypány drceným přírodním nebo umělým kamenivem vhodné frakce a vhodnou hodnotou otlukovosti, součinitelem ohladitelnosti a tvarovým součinitelem. K úpravě světelné odrazuschopnosti nátěrů lze jako plniva přidávat hmoty s vysokým indexem odrazu světla nebo lumínofory.

Hmoty podle vynálezu jsou dokonale odolné proti působení chemických rozmrazovacích prostředků. Vyloučením objemových změn jak v průběhu vulkanizace tak i při stárnutí jsou vyloučeny vlivy projevující se jako vnitřní napětí nebo pnutí na stykové spáře či ploše mezi podkladem a protismykovou vrstvou. V důsledku značné pružnosti protismykové vrstvy jsou vyloučeny i možné poruchy z důvodu rozdílné tepelné přitažlivosti obou systémů. Tím

je zaručena dlouhodobá životnost úpravy.

Výhodou povlakových hmot pro výrobu protismykových zdršňovacích nátěrů podle vynálezu je využití epoxidových elastomerů jak v plněném tak i v neplněném stavu jako pojiva k zachycení posypových zdršňovacích materiálů, což umožňuje dosáhnout vysoké hodnoty součinitele tření vozovky nebo plochy po dobu několika let. Zdršňovací úprava má prakticky nulové nebo neměřitelné objemové změny. Vzhledem ke své trvalé pružnosti nevykazuje vnitřní pnutí a překonává pnutí na stykové spáře v důsledku rozdílné teplotní roztažnosti. Má vynikající přilnavost k podkladu i k posypovým materiálům a proto dokonale odolává účinkům i těžkého dopravního zatížení. Při použití posypového materiálu o větší zrnitosti (například 2 až 4, 4 až 8 a podobně) vykazuje i značný drenážní účinek.

Speciální protismykové zdršňovací nátěry s epoxidovými elastomery připravené podle vynálezu jsou určeny na nehodová a kritická místa s těžkým dopravním zatížením.

Příklad 1

Regenerace povrchových protismykových vlastností cementobetonové vozovky zdršňovací úpravou

Příprava povlakové hmoty

Reakcí dvou molů kyseliny adipové s jedním molem 1,4-butandiolu se připraví polyester o číslu kyselosti 382 mg KOH/g a střední molekulové hmotnosti 346. Reakcí 346 g tohoto polyesteru se 784 g nízkomolekulární epoxidové pryskyřice o střední molekulové hmotnosti 392, se připraví epoxidový telechelický předpolymer s obsahem epoxyskupin 0,19 ekvivalentu/100 g, číslem kyselosti 0,1 mg KOH/g a střední molekulovou hmotností 1130. Smísením 800 g tohoto předpolymeru s 200 g alifatické epoxidové pryskyřice na bázi 1,4-butandiolu o střední molekulové hmotnosti 298 při 100 °C se získá kapalný epoxidový elastomer o viskozitě 39 Pa.s/25 °C a obsahu epoxyskupin 0,28 ekvivalentu/100 g.

Povlaková hmota se získá smísením 100 hm. dílů epoxidového elastomeru s 35 hm. díly polyaminoamidu o aminovém čísle 186 mg KOH/g a s 50 hmot. díly křemičitého písku o zrnitosti 0,5 až 1,0 mm.

Postup regenerace:

Povrch cementobetonového krytu vozovky s nevyhovujícími parametry protismykových vlastností se řádně očistí od všech nečistot zametením, popřípadě vysátím a omytím. Místa znečištěná oleji nebo pohonnými hmotami se před očišťovacím procesem ještě dokonale omyjí 10 až 20 % roztokem saponátů.

Na řádně očištěný suchý cementobetonový podklad se provede penetrační nástřik v množství 200 g/m² kompozicí sestávající z 15 hmot. dílů epoxidového elastomeru na bázi dimerních mastných kyselin o obsahu epoxidových skupin 0,231 ekvivalentu/100 g, 1,5 hmotnostního dílu trimethylhexametylendiaminu a 85 hmotnostních dílů xylenu.

Po 3 hodinách od provedení postřiku se na ošetřený povrch vozovky stejnoměrně rozprost-

že vrstva povlakové hmoty v množství $1,7 \text{ kg/m}^2$.

K úpravě drsnosti povrchu se bezprostředně po položení nátěru provede stejnoměrný posyp kamenivem zrnitosti 2/4, v případě úprav s hrubou texturou kamenivem zrnitosti 4/8 v množství 8 kg/m^2 . Po zatuhnutí úpravy se zbytek neuchyceného kameniva smete.

Dosažená hodnota hloubky mikronerovnosti zjišťované pískem podle ČSN 73 6177 se pohybuje v rozmezí $h_p = 3$ až $3,6$ (u posypu frakcí 2/4) a $h_p = 5,2$ až $5,9$ (u posypu frakcí 4/8). Životnost díla je ve srovnání s dosud navrženými elastobetony na bázi esterepoxidů o 20 % větší.

Příklad 2

Povlaková hmota pro zpomalovací a signální příčné pruhy s drsným povrchem v kritických úsecích silničních, dálničních a městských vozovek.

V kritickém úseku vozovky v příjezdovém směru k rizikovému místu silničního, dálničního nebo městského dopravního provozu (křižovatka nebo úsek se zvýšenou kluzkostí povrchu vozovky) se nejprve vytýčí a vyznačí rozmístění příčných zdršňujících pruhů o šířce 50 cm. V nejbližší vzdálenosti od rizikového místa se umístí za sebou 4 až 5 příčných pruhů ve vzájemných odstupech 2,5 až 3 m, dále pak proti směru příjezdu 1 nebo 2 pruhy v odstupech 5 až 6 m a postupně další pruhy v odstupech 12 m, 15 m a 20 m. Celková délka upravovaného úseku od prvního nejbližšího k poslednímu nejvzdálenějšímu pruhu od rizikového místa se obvykle pohybuje od 80 do 100 m podle místních podmínek.

Povrch vyznačených poloh příčných pruhů o zvolené šířce 50 cm zdršňovací úpravy se zamete, pečlivě očistí a na suchý podklad se provede penetrační nátřik 20%ním roztokem dia- nové epoxidové pryskyřice o střední molekulové hmotnosti 790 ($6 \text{ mPa.s/20 } ^\circ\text{C}$) v množství 150 až 200 g/m^2 . Po vytvrzení penetračního nátřiku, tj. za 3 až 6 hodin, se na plochu určenou k zdrsnění nanese stejnoměrná vrstva povlakové hmoty v množství $2,5 \text{ kg/m}^2$, takto připravená:

Kopolymerací směsi butadienu s akrylonitrilem se připraví nízkomolekulární karboxylový kopolymer, obsahující 10 hmotnostních dílů akrylonitrilu a koncové karboxylové skupiny. Kopolymer obsahuje 2,75 hmot. % skupin $-\text{COOH}$, má viskozitu $61 \text{ Pa.s/25 } ^\circ\text{C}$ a střední molekulovou hmotnost 1165. Reakcí 790 g nízkomolekulární epoxidové pryskyřice o střední molekulové hmotnosti 395 se 1165 g karboxylového kopolymeru se připraví epoxidový telechelický předpolymer o viskozitě $13 \text{ Pa.s/80 } ^\circ\text{C}$, obsahu epoxidových skupin 0,10 ekvivalentu/100 g a střední molekulové hmotnosti 2 000. Smísením směsi sestávající z 72 hmot. dílů předpolym- ru, 18 hmot. dílů alifatické epoxidové pryskyřice na bázi etylenglykolu o obsahu epoxido- vých skupin 0,71 ekvivalentu/100 g a o střední molekulové hmotnosti 302 a 10 hmot. dílů nízkomolekulární epoxidové pryskyřice o střední molekulové hmotnosti 415 se získá kapalný epoxidový elastomer obsahující 0,24 epoxyeqvivalentů/100 g.

Povlaková hmota se získá homogenizací 100 hmot. dílů kapalného epoxidového elastomeru, 10 hmot. dílů trimetylhexametylendiaminu a 80 hmot. dílů křemičitého písku zrnitosti 1 až

2 mm.

K dosažení drsnosti se bezprostředně po položení vrstvy provede stejnoměrný posyp suchým kamenivem frakce 4/8. Po 24 hodinách se odstraní přebytečný materiál zametením. Dosažená hloubka mikronerovností zjišťovaná páskem dle ČSN 73 6177 je $h_p = 5,7$. Životnost díla je ve srovnání s dosud navrženými elastobetony na bázi esterepoxidů o 30 % větší.

Příklad 3

Reakcí jednoho molu dimérních mastných kyselin se šesti moly epichlorhydrinu se připraví diglycidylesterový telechelický předpolymer o viskozitě $0,8 \text{ Pa.s/25 } ^\circ\text{C}$, střední molekulové hmotnosti 741 a obsahu epoxidových skupin $0,27 \text{ ekvivalentu/100 g}$. Smísením 65 hmot. dílů tohoto předpolymeru s 20 hmot. díly dian-bisglycidyl-éteru, 14 hmot. díly etylenglykol-bisglycidyléteru a 1 hmot. dílem 3,4-epoxyhexahydrobenzaldehyd-(1,1-bis-hydroxymetyl-3,4-epoxycyklohexyl)-acetalové pryskyřice o střední molekulové hmotnosti 322 se získá kapalný epoxidový elastomer mající viskozitu $4 \text{ Pa.s/25 } ^\circ\text{C}$ a obsahu epoxidových skupin $0,32 \text{ ekvivalentu/100 g}$.

Penetrace pracovní plochy se provede jako v příkladu 1.

Povlaková hmota sestává ze 100 hmot. dílů tohoto epoxidového elastomeru, 65 hmot. dílů křemičitého písku zrnitosti 0,5 až 1,5 mm, 25 hmot. dílů odpadu z tvrzeného papíru, 30 hmot. dílů asbestu, 5 hmot. dílů siloxidu a 17 hmot. dílů 1,8-diaminooktanu.

K docílení vhodné drsnosti se bezprostředně po položení vrstvy provede stejnoměrný posyp suchým kamenivem frakce 4/8. Po 24 hodinách se odstraní přebytečný materiál zametením. Dosažená hloubka mikronerovností podle ČSN 73 6177 je $h_p = 5,4$. Životnost díla je ve srovnání s dosud navrženými elastobetony na bázi esterepoxidů o 30 % větší.

Povlaková hmota je vhodná pro zdrsňování šikmých ploch.

Příklad 4

Dva moly trimetylhexametylendiizokyanátu se nechají reagovat s jedním molem 1,8-oktandiolu a po skončení adice se reakce dokončí přidávkou 2,01 molu glycidolu. Získá se epoxi uretanový telechelický předpolymer o střední molekulové hmotnosti 641. Tento předpolymer se smísí s alifatickou epoxidovou pryskyřicí na bázi 1,6-hexandiolu o střední molekulové hmotnosti 214 a s xylenem v hmotnostním poměru 42 : 10 : 1. Získaný kapalný epoxidový elastomer obsahuje $0,20 \text{ epoxiekvivalentů/100 g}$ a má viskozitu $17 \text{ Pa.s/25 } ^\circ\text{C}$. 100 hmot. dílů tohoto elastomeru se smísí s 10 hmot. díly trimetylhexametylendiaminu a s 110 hmot. díly xylenu. Připraveným roztokem se provede penetrace upravované plochy. Po 8 až 15 hodinách (podle počasí) se nanese povlaková hmota připravená smísením 100 hmot. dílů uvedeného epoxidového elastomeru, 10 hmot. dílů trimetylhexametylendiaminu, 90 hmot. dílů písku zrnitosti 1 až 2 mm, 2 hmot. dílů trifenylofosfitu, 30 hmot. dílů mletého taveného křemene a 1 hmot. dílu titanové běloby.

Po 24 hodinách je vozovka schopná provozu. Dosažená hloubka mikronerovností je podle ČSN

73 6177 hp = 2,8. Životnost díla je ve srovnání s dosud navrženými elastobetonu na bázi esterepoxidů o 35 % větší.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Povlakové hmoty pro výrobu protismykových zdrsňovacích nátěrů se zvýšenou životností, například na vozovkách, připravitelné vulkanizací směsí sestávajících z kapalných epoxidových elastomerů, polyaminových nebo polyaminoamidových vulkanizátorů, ostřiv, plniv, případně ztužovadel, pigmentů a přísad regulujících mechanické a technologické vlastnosti, vyznačené tím, že kapalné epoxidové elastomery obsahují

50 až 90 % hmot. epoxidových telechelických předpolymerů vybraných ze skupiny zahrnující:

epoxyesterové předpolymery s koncovými epoxyskupinami, vzniklé adicí nízkomolekulárních epoxidových pryskyřic s polymerními dikarboxylovými kyselinami, o střední molekulové hmotnosti 1 000 až 4 000,

epoxypolyesterové předpolymery s koncovými epoxyskupinami, vzniklé adicí nízkomolekulárních epoxidových pryskyřic s nízkomolekulárními karboxylovými polyesteru nebo kopolymeru, o střední molekulové hmotnosti 500 až 4 500,

glycidylesterové předpolymery s koncovými epoxyskupinami, vzniklé glycidylací polymerních dikarboxylových kyselin, o střední molekulové hmotnosti 500 až 5 000,

glycidylpolyesterové předpolymery s koncovými epoxyskupinami, vzniklé glycidylací nízkomolekulárních karboxylových polyesterů, o střední molekulové hmotnosti 500 až 4 500, a

glycidylpolyuretanové předpolymery s koncovými epoxyskupinami, vzniklé adicí epoxyalkoholů na nízkomolekulární oligomery, obsahující koncové izokyanátové skupiny, o střední molekulové hmotnosti 500 až 4 500, a

10 až 50 % hmot. nízkomolekulární epoxidové pryskyřice o střední molekulové hmotnosti 140 až 500 anebo ředidla.