



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY  
A OBJEVY

# POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

254587

(11) (B1)

(22) Přihlášeno 07 02 86

(21) PV 882-86.K

(51) Int. Cl.<sup>4</sup>

C 09 D 3/81

C 09 D 5/22

(40) Zveřejněno 14 05 87

(45) Vydáno 15 09 88

(75)

Autor vynálezu

PROCHÁZKA VLASTISLAV ing., UHERSKÉ HRADIŠTĚ

(54) Barva k vodorovnému značení vozovek

Řešení se týká barvy k vodorovnému značení vozovek, které se zhotovuje stříkáním, případně nátěrem. Podstatou řešení je disperze titanové běloby a anorganických plnidel ze skupiny uhličitanu vápenatého, síranu barnatého, oxidu křemičitého a mletých přírodních křemičitanových minerálů v roztoku termoplastické akrylátové pryskyřice modifikované aminopryskyřicemi nebo epoxidovými pryskyřicemi. Barva je vhodná k aplikaci na vozovky s betonovým i živičným krytem na nichž se vyžaduje rychlé zasychání, vysoká sušina, velká tloušťka nátěru a vysoká drsnost za mokra.

Vynález se týká barvy k vodorovnému značení vozovek. Rozvoj dopravy, rostoucí intenzita dopravy spolu se zájmem o zvyšování bezpečnosti vyvolává zvýšené úsilí ve výzkumu vodorovného značení vozovek. Klasickým nátěrovým hmotám na bázi dispersí pigmentů v roztoku chlorkaučkových pryskyřic konkuruje dnes řada nových výrobků i technologií značení.

Dvousložkové bezrozpuštědlové systémy, popřípadě systémy s reaktivními rozpuštědly na bázi nenasyčených polyesterů, epoxidů, akrylátů a polyuretanů se před zpracováním mísí s tužidly, která zajišťují vytvrzení systému. Při rychlém vytvrzování, které vyžadují krátké výluky provozu na vozovkách je doba zpracovatelnosti těchto systémů velmi krátká, takže je nutno pracovat ručně s nízkou produktivitou práce. Zpomalení reakčního mechanismu znamená možnost strojního nanášení, ale odstávky komunikací jsou dlouhé. Výhodou dvousložkových systémů je vysoká životnost jimi provedeného značení, která je dána jednak značnou tloušťkou značení, zpravidla se pohybuje kolem 5 mm, jednak vysokými mechanickými pevnostmi vytvrzených polymerů. Značnou nevýhodou jsou nízká produktivita značení, nutnost manipulace s dvěmi komponentami, nezbytnost přesné práce při odměřování komponent, zpomalení vytvrzování při teplotách pod 10 °C a naopak zrychlení želatínace při zvýšených teplotách v letních měsících. Rovněž náklady tohoto typu značení jsou vysoké z důvodu vysoké ceny materiálů.

Velmi progresivní je další postup, při němž se značení provádí nálevem roztavené termoplastické bezrozpuštědlové nátěrové hmoty. Hmoty tohoto typu se zpravidla připravují z kopolymeru ethylen-vinylacetát o vhodném tavném indexu. Polymer se disperguje s pigmenty v kolových mlýnech nebo na kalandrech, zlepšení smáčení a adheze na substrátu se dosahuje aditivami. Značení prováděné tímto typem nátěrové hmoty je přejezdne vozidly neobyčejně pružné, neboť ztrácí tekutost jakmile se ochladí pod teplotu tání transferem tepla do podkladu a do ovzduší. Značení prováděné tavnými barvami má poměrně dlouhou životnost, má však tendenci provozem se vyleštit, vyžaduje speciální jednoúčelové stroje a jsou poměrně drahé. Zlepšení vlastností tavných barev se dosahuje použitím kyselých modifikovaných uhlovodíkových pryskyřic a zvláčňovadel - NSR pat. 2 330 450).

Velkého rozšíření doznaly rozpuštědlové barvy na bázi kombinací alkyd-chlorkaučků, jejichž velkou předností je rychlé zasychání do přejezdného stavu, dobrá přilnavost na nejrůznějších typech krytů vozovek i snadná opravitelnost. Barvy tohoto typu se běžně používají ve všech evropských státech. Jsou popsány v knize: E. Babel, H. Müller: ABC der Anstrich-technik (4. vydání, Fachbuchverlag, Leipzig 1965) v Československu v AO 173 363 a v technické literatuře vydávané firmami BAYER, ICI, HERCULES a pod. Nevýhodou těchto barev je zpravidla nízká sušina při aplikační viskozitě, malý stupeň drsnosti za mokra  $f_k$  a hygienická závadnost těchto barev, jejichž příčinou je vysoký obsah tetrachlormethanu, který je průvodní látkou chlorkaučuku. Tetrachlor je vázán v chlorkaučuku silnými fyzikálními silami a provází všechny polymery připravované chlorací roztoků polymerů v tetrachloru. Dle posledních výzkumů je obsah této látky 7 až 8 % hmotnostních vztaženo na suchý chlorovaný polymer - chlorkaučuk, chlorovaný polyolefin a pod. Proto jsou i barvy dle československého vynálezu AO 176 763 zdravotně závadné, podobně jako doporučované recepty firmy SANYO KOKUSAKU či dalších výrobců chlorovaných polyolefinů.

Barvy na značení vozovek vyráběné na bázi termoplastických kopolymerů butylakrylát-styren-kyselina akrylová mají sice rychlé zasychání, mají však tendenci k leštění provozem a jejich životnost není dostatečná díky křehnutí a destrukci způsobené UV zářením.

Barvy popsané v USA pat. 4 436 845 podobně jako systémy na bázi kopolymerů vinylchlorid-vinylpropionát s obsahem karboxylových skupin vykazují termoplastické chování a zlepšení jejich vlastností kombinací s oxypolymeračně zasychajícími olejovými alkydy je omezené, neboť nemají dostatečnou snášlivost se středně dlouhými alkydy.

Výše uvedené nedostatky jsou odstraněny barvou dle předloženého vynálezu, obsahující 30 až 70 dílů hmot. titanové bělopy, síranu barnatého, uhličitanu vápenatého, kaolinu, mastku, mikromleté slídy, břidlice, živcového prachu, kysličníku křemičitého, nebo jejich směsi,

8 až 15 dílů hmot. kopolymerní termoplastické akrylátové pryskyřice připravené z esterů kyseliny akrylové s alkoholy s obsahem 1 až 8 C-atomů, styrenu, kyseliny akrylové a popřípadě methylmetakrylátu tak, že roztok polymeru o koncentraci 50 % hmot. v butylacetátu má viskozitu 400 až 3 500 mPa.s a číslo kyselosti nejvýše 50 mg KOH na 1 g pryskyřice, 0,5 až 6 dílů hmot. močovinoformaldehydové, melaminoformaldehydové nebo epoxidové pryskyřice, 20 až 40 dílů hmot. xylenu, toluenu, alkoholů s počtem 2 až 5 C-atomů, acetátů s počtem 3 až 7 C-atomů, ketonů s počtem 3 až 8 C-atomů nebo jejich směsi, popřípadě 0,1 až 2 díly hmot. organofilního bentonitu, 0,1 až 1 dílu hmot. ionogenního tensidu, 1 až 15 dílů mletého korundu nebo skleněné ballotiny, 0,5 až 3 díly zvláčňovadla ze skupiny epoxidovaných butylesterů alifatických kyselin rostlinných olejů, esterů karboxylových kyselin s monofunkčními alkoholy, chlorovaných parafinů nebo triarylfosfátů.

Barva podle vynálezu je vhodná k aplikaci vzduchovým i vysokotlakým stříkáním na značkovacích zařízeních s pojezdovou rychlostí až 10 km/h. Nános tloušťky 200 mikrometrů zasychá do přejezdného stavu během 20 minut při normální teplotě a vlhkosti vzduchu. Zaschlé nátěry vykazují součinitel tření za mokra  $f_k$  nad 30 jednotek, mají dobrou přilnavost na různých typech krytu vozovek a nezpůsobují penetraci rozpouštědel do vozovky, následné pnutí a tvorbu trhlin v živičném krytu. Barva podle vynálezu nevykazuje působením vzdušné vlhkosti při aplikaci za pomoci stlačeného vzduchu nadměrné houstnutí, které by bylo na závadu jejímu zpracování.

Předmět vynálezu je dále doložen příklady, jimiž se však jeho rozsah nijak neomezuje.

#### P ř í k l a d 1

Do 22 kg roztoku o koncentraci 50 % hmot. termoplastické akrylátové pryskyřice získané roztokovou polymerací 93 kg styrenu, 181 kg methylmetakrylátu, 232 kg butylakrylátu a 10 kg kyseliny akrylové v 516 kg butylacetátu za přítomnosti peroxidů tak, že reakce je ukončena při viskozitě 1 500 mPa.s se přidá 17,4 kg toluenu, po homogenizaci 14 kg titanové běloby rutilové, 10 kg živcového prachu, 3 kg mletého mastku, 10 kg kaolinu, 13,5 kg síranu barnatého (těživce), 0,1 kg sráženého  $\text{SiO}_2$  s plochou povrchu  $300 \text{ m}^2/\text{g}$  a 0,2 kg tensidu na bázi alkanolaminem neutralizovaných dimerizovaných alifatických monofunkčních kyselin a směs se disperguje v dissolveru s míchadlem typu Cowles s obvodovou rychlostí 20 m/s do dosažení stupně dispergace na grindometru 150 mikrometrů. Pak se přidá 6,6 kg ethylacetátu, 2 kg ethanolu a 3 kg močovinoformaldehydové pryskyřice eterifikované butanolem o koncentraci 50 % hmot. v butanolu a viskozitě 400 mPa.s a směs se krátce zhomogenizuje.

Vytvořená barva má viskozitu 450 mPa.s, zasychá do nelepivého stavu za 30 min při tloušťce mokrého nátěru 500 mikrometrů. Zaschlý film je matný, drsný s  $f_k$  33. Nátěr vykazuje vysokou odolnost vůči kyselým dešťům a je vhodný obzvláště pro značení oblastí s průmyslovou atmosférou.

#### P ř í k l a d 2

Do 22 kg roztoku termoplastické akrylátové pryskyřice dle příkladu 1 se přidá 10 kg xylenu, 7 kg toluenu a 0,1 kg ionogenního tensidu na bázi soli z polyaminoamidu alifatických karboxylových kyselin a dipropylentriaminu s oligoesterem karboxylových alifatických kyselin s polyetylen glykolem s aminovým číslem 55,6 a číslem kyselosti 55 mg KOH/g. Směs se zhomogenizuje a přidá se 15 kg anatasové titanové běloby, 27 kg křídly, 4 kg kaolinu, 5,5 kg živcového prachu a 0,2 kg vysokodispersního  $\text{SiO}_2$  s měrným povrchem  $200 \text{ m}^2/\text{g}$ . Směs se zhomogenizuje v rychlomíchačce a následně se disperguje v perlovém mlýnu na stupeň jemnosti tření pod 100 mikrometrů. Barva se dokončí homogenizací s přísádkem 2 kg nízkomolekulární epoxidové pryskyřice dianového typu s epoxidovým hmot. ekvivalentem 192 a viskozitou  $2.10^4 \text{ mPa.s}$  a 7,6 kg acetonu.

Vytvořená barva má viskozitu 320 mPa.s. Nános barvy při tloušťce zaschlého nátěru zhotoveného provozním aplikačním zařízením HZS-3 200 až 270 mikrometrů zaschne do přejezdného

stavu při teplotě 24 °C a 52 % relat. vlhkosti vzduchu za 20 minut. Zaschlá vrstva má drsnost za mokra  $f_k$  31 až 36. Životnost značení se jeví podle dosavadního průměru degradace 1 rok.

#### P ř í k l a d 3

Do 22 kg roztoku termoplastické akrylátové pryskyřice dle příkladu 1 se přidá 17 kg toluenu a 0,5 kg sojového lecithinu, směs se zhomogenizuje a přidá se 18 kg titanové běloby rutilového typu, 22 kg mikromletého vápence, 5 kg mikromleté slídy, 5,5 kg jemně mleté břidlice, 0,3 kg  $SiO_2$  s měrnou plochou 200  $m^2/g$  a 1 kg organofilního bentonitu mikronisovaného. Pak se směs disperguje v dissolveru s míchadlem typu Cowles do dosažení stupně dispergace pod 150 mikrometrů. Barva se dokončí přidávkem 3,5 kg roztoku melaminformaldehydové pryskyřice ve směsi isobutanol-xylen o sušíně 53 % hmot. a viskozitě 480 mPa.s, 2 kg isopropanolu, 6,6 kg ethylacetátu a 5 kg mletého bílého korundu s průměrnou velikostí částic 100 mikrometrů.

Vytvořená barva má tixotropní charakter, viskozita extrapolací při max. tečném napětí je cca 350 mPa.s. Zaschlý nátěr o tloušťce 200 mikrometrů má vysokou drsnost za mokra  $f_k$  48, zasychá do nelepivého stavu za 25 minut a je zvláště vhodná pro značení přechodů pro chodce, městské značení a pro značení terénů pro motocyklové a automobilní závody.

#### P ř í k l a d 4

Do kulového mlýna se naváží 25 kg roztoku termoplastické akrylátové pryskyřice připravené kopolymerací 497 kg styrenu, 8 kg kyseliny akrylové a 513 kg butylakrylátu za přítomnosti peroxidů tak, že viskozita 50 % hmot. pryskyřice v butylacetátu je 550 mPa.s a ve směsi toluen/xylen/aceton 1:1:1 je 450 mPa.s. Pak se přidá 11,2 kg toluenu, 2,2 kg xyleny, 2 kg butylacetátu, 2 kg ethanolu, 7,2 kg methylacetátu, 1,5 kg chlorovaného parafinu s obsahem vázaného chloru 40 % z hmotnosti chlorparafinu, 0,2 kg ionogenního tensidu na bázi alkanolaminem neutralizovaných dimerisovaných alifatických monofunkčních kyselin, 32 kg křídý plavené, 8 kg titanové běloby rutilové, 5 kg kaolinu, 3,5 kg živcového prachu, 3 kg jemně mletého křemene a 0,5 kg  $SiO_2$  s měrným povrchem 300  $m^2/g$  a vzniklá směs se disperguje nejméně 4 hodiny. Pak se přečerpá do dokončovací nádrže, kde se přimísí 3 kg roztoku močovinoformaldehydové pryskyřice etherifikované butanolem o koncentraci 50 % hmot. v butanolu a viskozitě 400 mPa.s a 8 kg povrchově upravené skleněné ballotiny s velikostí kuliček 0,08 až 0,3 mm.

Vytvořená barva má tixotropní charakter. Nátěr o tloušťce za mokra 600 mikrometrů vykazuje po zaschnutí tloušťku cca 220 mikrometrů. Film je drsný a z povrchu pravidelně vyčnívají skleněné perličky. Nátěr má dobrou přilnavost na betonovém i živičném krytu a po mírném mechanickém narušení vykazuje výrazný reflexní charakter.

#### P Ř E D M Ě T V Y N Ā L E Z U

Barva k vodorovnému značení vozovek na bázi akrylátových pryskyřic, pigmentů, plnidel, rozpouštědel a aditiv vyznačená tím, že obsahuje 30 až 70 dílů hmot. titanové běloby, síranu barnatého nebo mletého těživce, uhličitánu vápenatého nebo křídý nebo mletého vápence, kaolinu, mastku, mikromleté slídy, mleté břidlice, oxidu křemičitého nebo mletého křemene, živcového prachu nebo jejich směsi, 8 až 15 dílů hmot. kopolymerní termoplastické akrylátové pryskyřice připravené z esterů kyseliny akrylové s obsahem 1 až 8 C-atomů, styrenu, kyseliny akrylové a popřípadě methylmetakrylátu polymerací v roztoku tak, že roztok o koncentraci 50 % hmot. v butylacetátu má viskozitu 400 až 3 500 mPa.s a číslo kyselosti nejvýše 50 mg KOH/g, 0,5 až 6 dílů hmot. močovinoformaldehydové, melaminoformaldehydové nebo epoxidové pryskyřice, 20 až 40 dílů hmot. xyleny, toluenu, alkoholů s počtem 2 až 5 C-atomů, acetátů s počtem 3 až 7 C-atomů, ketonů s počtem 3 až 8 C-atomů nebo jejich směsi, popřípadě 0,1 až 2 díly hmot. tensidu, 1 až 15 dílů hmot. mletého korundu nebo skleněné ballotiny, 0,5 až 3 díly zvláště vhodná ze skupiny epoxidovaných butylesterů alifatických kyselin rostlinných olejů, esterů karboxylových kyselin s monofunkčními alkoholy, chlorovaných parafinů nebo triarylfosfátů.