



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 48959

(13) C2

(51) 6 C09D5/00,5/02

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) ВОДОЕМУЛЬСІЙНА ФАРБА ДЛЯ ГОРИЗОНТАЛЬНОГО МАРКУВАННЯ ВУЛИЦЬ АБО ІНШИХ ШЛЯХІВ СПОЛУЧЕННЯ І СПОСІБ ЇЇ ВИГОТОВЛЕННЯ

1

(21) 97084142
(22) 05 02 1996
(24) 16 09 2002
(86) PCT/CN96/00043, 05 02 1996
(31) 361/95-8
(32) 08 02 1995
(33) CN
(46) 16 09 2002, Бюл. № 9, 2002 р.
(72) Болдт Петер-Христіан, DE
(73) ПЛАСТИРУТ ГМБГ, DE
(56) UA, C2, 27 504, 15 09 2000, кл. C09D 5/00
EP, B1, 0 322 188, 07 10 1992, кл. C09D 5/00
EP, B1, 0 409 459, 21 05 1997, кл. C09D 5/02
EP, B1, 0 385 746, 25 11 1992, кл. E01F 9/04
GB, A, 2 255 099, 28 10 1992, кл. C08K 7/20
(57) 1 Водоемульсійна фарба для горизонтального маркування вулиць або інших шляхів сполучення, що містить прискорено висихаюче в'язуче на основі аніоно-стабілізованої емульсії полімеру і наповнювача, яка відрізняється тим, що з метою нанесення маркування завтовшки приблизно від 1 до 3 мм готова маркувальна маса містить від 40 до 60% по масі низьков'язкого компонента, що складається з прискорено висихаючого в'язучого, барвного пігменту, порошкоподібного наповнювача і присадок, а решта має вигляд грубодисперсного наповнювача з діаметром частинок щонайменше 0,1 мм, причому загальна концентрація твердих частинок становить від 87 до 93% по масі.
2 Водоемульсійна фарба за п. 1, яка відрізняється тим, що концентрація грубих частинок становить від 45 до 55, переважно біля 50% по масі готової маркувальної маси, а загальна концентрація твердих частинок становить від 89 до 91% по масі.
3 Водоемульсійна фарба за будь-яким пунктом 1 або 2, яка відрізняється тим, що грубодисперсний наповнювач складається з скляних кульок або з суміші скляних кульок і кварцового піску.
4 Водоемульсійна фарба за будь-яким пунктом 1 або 2, яка відрізняється тим, що грубодисперсний наповнювач складається з суміші скляних кульок і кварцового піску, причому ця суміш в роз-

2

рахунку на 100% по масі містить від 20 до 70% скляних кульок з діаметром частинок від 0,1 до 0,7 мм, а решта складається з кварцового піску з діаметром частинок від 0,1 до 0,4 мм.

5 Водоемульсійна фарба за п. 4, яка відрізняється тим, що за певно від обставин приблизно одну третину грубодисперсного наповнювача складають скляні кульки з діаметром частинок від 0,1 до 0,25 мм, приблизно другу його частину складають скляні кульки з діаметром частинок від 0,25 до 0,6 мм і приблизно останню третину складає кварцовий пісок з діаметром частинок від 0,1 до 0,4 мм.

6 Водоемульсійна фарба за будь-яким пунктом з 1 по 5, яка відрізняється тим, що зазначений низьков'язкий компонент містить у готовій фарбі (в % по масі) від 12 до 24, переважно від 15 до 20 в'язучого, від 6 до 9 барвного пігменту, від 20 до 27, а переважно від 22 до 27 - порошкоподібного наповнювача і приблизно 2 - присадок.

7 Водоемульсійна фарба за будь-яким пунктом з 1 по 6, яка відрізняється тим, що частинки грубодисперсного наповнювача оброблені по поверхні і покриті органосилоном як посередником взаємозв'язку між цими частинками і в'язучим.

8 Спосіб виготовлення водоемульсійної фарби по п. 1, який відрізняється тим, що спочатку шляхом перемішування інгредієнтів виготовляють низьков'язкий компонент у вигляді придатної до екструзії маси і наприкінці домішують до цієї маси грубодисперсний наповнювач.

9 Спосіб за п. 8, який відрізняється тим, що придатну до екструзії масу і грубодисперсний наповнювач змішують перед маркуванням.

10 Спосіб за п. 9, який відрізняється тим, що придатну до екструзії масу під час маркувальних робіт екструзійним пістолетом вичавлюють в напрямку поверхні, що маркується, і у потік, що виходить з щонайменше одного піскоструминного апарата, додають грубодисперсний наповнювач так, що готова водоемульсійна фарба утворюється ще до контакту з поверхнею.

(13) C2

(11) 48959

(19) UA

Винахід стосується такої водоемульсійної маси для горизонтального маркування поверхні вулиць або інших поверхонь сполучення, що містить прискорено висихаюче в'язуче на основі аніоно-стабілізованої емульсії полімера, барвного пігмента і наповнювача, а також способу виготовлення цієї водоемульсійної маркировочної маси.

Термін "прискорено висихаюче в'язуче" тут і далі означає такі полімерні заготовки, що завдяки інтегрованому фізико-хімічному механізму здатні забезпечити суттєво більшу швидкість висихання виготовлених з вмістом таких в'язучих маркировочних мас у порівнянні з подібними масами на звичайних в'язучих. Тільки завдяки такому прискоренню можна придатним способом впровадити зазначені маркировочні маси на шляхах, бо тільки так можна виключити створення стримуючих сполучення вуличних пробок, що виникали б внаслідок довготривалого висихання.

Відомі прискорено висихаючі в'язучі такого типу, що призначені в першу чергу для горизонтальної маркування вулиць, описані, наприклад, особливо в EP-B-0 322 188 і EP-A-0 409 459, і зараз під товарним знаком PRIMAL (№2706 і №3031) постачаються фірмою "ROHM & HAAS" (Філадельфія, США) у торгівельну мережу як звичайні комерційні продукти.

Для досягнення прискореного висихання ці відомі полімерні заготовки містять водонерозчинні аніоно-стабілізовані частинки з синтетичних полімерів і поліфункціональні водонерозчинні або водорозчинні аміни. Ці зазначені інгредієнти переважно несумісні між собою і не можуть реагувати при достатньо значних pH. Але при зниженні pH заготовки до визначеного рівня починається взаємодія інгредієнтів в'язучого, що призводить до висихання. Початковий великий рівень pH, що необхідний для стабілізації, досягають додаванням летючого луку, наприклад, аміаку. Коли pH композиційної фарби на основі такого в'язучого внаслідок випаровування летючого луку досягає визначеного нижчого рівня, тоді маркировочна маса дуже швидко твердіє (тобто висихає) майже незалежно від зовнішніх кліматичних умов, а також товщини шару.

Але маркировочні маси, що містять відомі прискорено висихаюче в'язучі, які описані в наведених публікаціях і, особливо, зазначене PRIMAL 2706, а також звичайні придатні комбінації твердих частинок типу барвних пігментів, звичайних присадок і наповнювачів, досі були виготовлені і випробувані виключно у вигляді придатних до екструзії маркировочних фарб з включенням щонайменше 20% летючих речовин, і такі маси досі могли бути використані лише для виготовлення таких маркировок, товщина шару яких була менше 1 мм. Це видно з наведених у EP-A-0 409 459 прикладів експериментів з прискорено висихаючими в'язучими по утворенню вологих плівок завтовшки біля 0,03 і сухих плівок - біля 0,09 мм. Підґрунтям цього є те, що відомі досі барвні композиції, які заради задоволення потреби у великій швидкості висихання при розмітці доріг мають у основі прискорено висихаючі в'язучі, вже за товщиною шару менше 1 мм виявляють сильне розтріскування і їх

якість суттєво знижується при проявленні цих шкідливих поверхневих дефектів.

Тому для дуже часто потрібної горизонтальної маркування завтовшки щонайменше 1 мм досі відомі швидко висихаючі маркировочні маси не використовують.

Товсті маркировки приблизно від 1 до 3 мм в зв'язку з їх високою в'язкістю накладають переважно так званим способом прасування. Позначення напрямку також можна виготовляти за допомогою шпателью. Згідно з іншими технологіями на маркировочні лінії центрифугою можуть бути торкретовані виступи завтовшки до 3 мм, і таким же чином можливе нанесення профільованої розмітки вулиць з підвищеною розрізняльною здатністю вночі при опадах. Крім того відомі різні інші технології виготовлення профільованої розмітки з найрізноманітнішими профілями. Досить часто для товстошарової маркування застосовують двохкомпонентні системи з використанням поліметилметакрилатних в'язучих. Твердіння матеріалу відбувається внаслідок перемішування маси з пероксидами, що викликають полімеризацію. Термін висихання таких двохкомпонентних систем у більшості сягає 20-35 хвилин, їх переробка важка, і одразу після змішування з пероксидом вони твердіють протягом 20-30 хвилин.

Далі, для нанесення товстошарової маркування відомо використання як в'язучих плавких при нагріванні до високих температур термопластів. Перед переробкою на вулиці для досягнення робочої в'язкості такі термопластичні маси потребують багатогодинного нагрівання. Вони також потребують постійного підведення енергії через спеціальні пристрої під час переробки, без чого нанесення маркировочних мас неможливе. Час їх висихання надзвичайно короткий, бо для твердіння матеріал треба тільки охолодити. Але внаслідок утрудненої переробки витрати первинної енергії дуже значні.

Можливість використання суттєво економічним чином водорозведених відомих з існуючого рівня техніки маркировочних мас для товстошарових покриттів практично виключена як для звичайних не придатних для прискореного висихання в'язучих внаслідок надзвичайно довготривалого висихання, так і для прискорено висихаючих в'язучих внаслідок неприйнятної тріщиноутворення в матеріалі.

У підґрунтя винаходу покладена задача шляхом використання відомих прискорено висихаючих в'язучих, особливо зазначених під товарним знаком PRIMAL, і застосування притаманного таким в'язучим інтегрованого фізико-хімічного механізму висихання створити такі водорозведені маркировочні маси для покриттів з шаром завтовшки приблизно від 1 до 3 мм, придатність яких до утворення за короткий час щільних покриттів без дефектів на поверхні і тріщин безсумнівна.

Ця задача вирішена водними маркировочними масами згідно з обмежувальною частиною п 1 формули разом з ознаками, що наведені в його відрізняючій частині.

Ці маркировочні маси мають надзвичайно ви-

сокий вміст твердих частинок, особливо грубодисперсного наповнювача, і внаслідок цього у порівнянні з загальновідомими придатними до екструзії маркіровочними фарбами - тільки незначну частину в'язучого і, відповідно, летючої речовини. Відомо, що звичайні в'язучі у вигляді водних дисперсій на зразок зазначених прискорено висихаючих в'язучих містять разом з водою приблизно 50% летючих речовин, тоді як маркіровочні маси згідно з винаходом навіть з урахуванням незначної концентрації летючих речовин у присадках містять їх лише приблизно від 7 до 13% по масі.

Вражає те, що при застосуванні таких композицій маркіровочних мас повністю виключено тріщиноутворення при товщині шару до 3мм і навіть при огляді нанесеної маркіровки з оптичним збільшенням у 15 разів не виявляються жодні дефекти і що їх термін висихання внаслідок дуже малого вмісту летючих речовин дуже короткий (від 15 до 30хв) у протилежність до скомпонованих на основі звичайних в'язучих маркіровочних мас.

Низьков'язкий барвний компонент, що складає від 40 до 60% загальної маси маркіровочної композиції, містить відоме прискорено висихаюче в'язуче, барвний пігмент, кілька звичайних присадок і дрібні поршкоподібні наповнювачі з максимальним розміром зерен до 0,03 мм, як це зазначено, наприклад, у EP-A-0 409 459 і EP-B-0 322 188. Цей низьков'язкий компонент є придатною до екструзії масою. Іншу частину загальної маси складають грубодисперсні наповнювачі з розміром зерен щонайменше 0,1, переважно від 0,1 до 0,7мм.

Низьков'язкий барвний компонент виготовляють згідно з відомим рівнем техніки і керуючись відомими прописами щодо виготовлення водоемульсійних фарб.

Описані нижче маркіровочні маси, приклади яких були випробувані і наслідки досліджень яких наведені у таблицях 112 (на сторінці 9), містили 50% низьков'язкого барвного компоненту і суміш грубодисперсних наповнювачів, що далі позначена як "наповнювач проти тріщиноутворення" (скорочено - НПТ).

Низьков'язкий барвний компонент сумішали з ним і цим досягали зазначеної масової частки у готовій маркіровочній масі.

Як прискорено висихаюче в'язуче застосовували вищезазначений комерційно доступний продукт PRIMAL 2708 у кількості 18% по масі, як білий барвний пігмент - вищезазначений діоксид титану у кількості 7% по масі, а як порошкоподібні наповнювачі у кількості 23% по масі були застосовані у кількох зразках - карбонат кальцію, а у деяких інших зразках - діоксид кремнію і далі - їх суміш. Всі ці тонкодисперсні наповнювачі з розміром частинок щонайбільше 0,03мм дали практично тотожні результати. Була також застосована суміш звичайних присадок, що містила диспергатор, зшивальний агент, засіб проти піноутворення, допоміжний плівкоутворюючий засіб і невелику дозу летючого алкоголю і що була додана до інших інгредієнтів маркіровочної маси в загальному розрахунку на 100% у кількості приблизно 2%.

Для утворення готової маркіровочної маси до низьков'язкого барвного компоненту додавали

щоразу 50% НПТ. НПТ у низьков'язкий барвний компонент вводили згідно з відомим рівнем техніки і керуючись відомими прописами щодо виготовлення в'язких мас.

В'язуче містило майже рівні частки твердих і летючих речовин, насамперед води. Також і диспергатори і зшивальні агенти містили майже рівну кількість твердих і летючих речовин. Позостали інгредієнти у вигляді твердих частинок, що становили твердий компонент, були присутні у зразках в кількості приблизно 90% по масі.

У таблиці 1 у рядках 1-5 наведені п'ять різних композицій НПТ, з якими були випробувані маркіровочні маси з вмістом 50% низьков'язкого компоненту. У колонках 2,3 і 4 цієї таблиці зазначені різні інгредієнти НПТ, у колонці 5 - термін висихання до "відлипу", а у колонці 6 - наслідки досліджень тріщиноутворення. Дані для таблиці 1 отримані при нанесенні маркіровочних покриттів завтовшки 3мм з допомогою так званої праски для толю.

Рядки 1-4 стосуються НПТ, частинки якого не покриті з поверхні, а рядок 5 - НПТ з поверхневою обробкою шляхом нанесення на частинки органосилану як посередника у взаємодії між ними і в'язучим. Нижній рядок 6 показує порівняльні дані відносно звичайного, тобто не прискорено висихаючого в'язучого. Барвні маркіровки з використанням звичайних композицій не можна було нанести з зазначеною товщиною, тому порівняння відносно неї неможливе.

В НПТ застосовували звичайні скляні (відповідно світловідбивні) кульки діаметром від 0,1 до 0,25мм і від 0,25 до 0,5мм. Застосований кварцевий пісок мав структуру кристобаліта і складався з частинок діаметром від 0,1 до 0,4мм.

Як видно з таблиці 1, склад НПТ з третини скляних кульок діаметром від 0,1 до 0,25мм, третини скляних кульок діаметром від 0,25 до 0,6мм і третини кварцевого піску діаметром від 0,1 до 0,4мм забезпечує найкоротший термін висихання. Але й інші склади НПТ з таблиці 1 дають вражаючі результати, в два-три рази скорочуючи термін висихання у порівнянні з 71 хвилиною при використанні звичайного висихаючого в'язучого (рядок 6) при тому, що такі звичайні в'язучі непридатні для товстощарових покриттів і не можуть бути нанесені на шляхи. Тріщини ж були відсутні у всіх випадках.

Досліди з метою визначення терміну висихання проводили у кліматичній камері з легким рухом повітря при його постійній температурі і вологості. Маркіровочні маси наносили праскою на толеву основу у вигляді плівки з визначеною товщиною і залишали для висихання. Здатний до всмоктування толь краще, ніж скляні пластинки, імптував більш-менш здатний до всмоктування шляховий асфальт. "Відлип" визначали легким натискуванням великим пальцем при обертанні на барвну поверхню. Коли на пальці не зоставалися сліди фарби, вона вважалася придатною "до проїзду". Після 60хв висихання зразки з матеріалом занурювали на 10 хв у воду. Коли після короткого інтенсивного тертя шари покриття не дуже порушувалися, фарба вважалася водостійкою. Це було встановлено для всіх зразків.

Поруч з випробуванням покриттів завтовшки 3мм з застосуванням при нагоді тих же композицій маркіровочних мас, що мали у складі зазначені в таблиці 1 НПТ, були досліджені покриття з товщиною шару 1 мм і 2 мм. Результати наведені в таблиці 2, де рядки 1-6 відповідають рядкам 1-6 у таблиці 1 відносно складу використаних НПТ, а у колонках 3, 4, 5 наведені терміни висихання покриттів завтовшки відповідно 1,2 і 3мм. Висихання відбувалося при температурі 20°C і відносній вологості повітря 70%. Покриття були нанесені на покривельний картон. Всі покриття 1-5 після 60хв висихання були визнані водостійкими. Зразки з звичайно висихаючим в'язким мали в 2-3 рази більший термін висихання.

Композиції низьков'язкого компоненту в розрахунку на 100% готової маркіровочної маси звичайно містять 12-24, переважно 15-20% в'язкого, що приблизно наполовину складається з твердих частинок, 6-9, переважно 7-8% барвного пігменту, 20-27% порошкоподібного наповнювача і 1,6-2,4, переважно 2% присадок. Порошкоподібні наповнювачі звичайно можуть бути карбонатами, силкатами, тальком або сульфатами. Вид, чистота і зернистість таких тонкодисперсних наповнювачів впливають на властості низьков'язкого барвного компоненту і готових маркіровочних мас (насамперед на термін висихання), але у незначній мірі, так що це не перешкоджає їх подальшому застосуванню. Частка твердих частинок повинна бути по суті у межах 87-93, переважно 89-91% по масі.

НПТ звичайно застосовують у вигляді грубодисперсних мінеральних та/або органічних частинок діаметром щонайменше 0,1мм. Як довели подальші дослідження, як НПТ з успіхом можуть бути застосовані такі наповнювачі:

скляні кульки діаметром 0,1-0,2мм,

скляні кульки діаметром 0,1-0,2мм у суміші з скляними кульками діаметром 0,1-0,7мм,

кварцевий пісок і кристобаліт з діаметром частинок 0,1-0,4мм у суміші з скляними кульками діаметром 0,1-0,2мм,

кварцевий пісок і кристобаліт з діаметром частинок 0,1-0,4мм у суміші з скляними кульками діаметром 0,1-0,2 і 0,1-0,7мм,

кварцевий пісок і кристобаліт з діаметром частинок 0,1-0,4мм у суміші з скляними кульками і водонерозчинними карбонатами, сульфатами або іншими мінеральними речовинами з діаметром зерен 0,1-0,4мм.

Як органічні наповнювачі придатні грубі грануляти твердих пластмас, наприклад з відходів літакобудування, або - за потребою - інші подібні грануляти.

Готові маркіровочні маси з НПТ згідно з таблицею 1 зостаються в'язкими і чудово переробляються звичайними для таких систем способами. Вони мають відмінну стійкість при зберіганні і можуть бути нанесені найпростішими способами. Трещиноутворення не вдається спостерігати у жодному випадку. Після достатнього часу висихання тривалістю 20-30хв виникають дуже тверді і міцні прикріплені до підґрунтя пофарбовані плівки. Термін їх висихання відносно незалежний від температури і вологості повітря.

Виготовлення водоемульсійних маркіровочних мас згідно з винаходом можливо в такому порядку, коли спочатку перемішують низьков'язкий барвний компонент, який містить серед своїх інгредієнтів прискорено висихаюче в'язке, що постачають у герметично замкнених контейнерах, а далі домішують зазначений НПТ. Цю високов'язку масу використовують, як було описано, для накладання з допомогою "праски". З іншого боку, готову маркіровочну масу можна отримувати так, що повністю перемішаний низьков'язкий барвний компонент у вигляді придатної до екструзії маси з допомогою встановленого на маркіровочному візку звичайного екструзійного пістолета вичавлюють у напрямку поверхні дороги і ще до того, як вичавлений потік торкнеться цієї поверхні, всаджують в нього частинки НПТ, використовуючи для цього щонайменше один піскоструменевий апарат, а переважно два таких апарата, що розташовані з двох боків вичавленого потоку. Таким чином готова маркіровочна маса виникає безпосередньо перед контактом барвної маси з поверхнею дороги. Введення частинок в потік фарби відомо і, наприклад, описано в ЕР-В-0 280 102.

Таблиця 1

№№ п/п	Доля у наповнювачі, %			Термін висихання, хв	Тріщини
	Скляні кульки		Кварц пісок		
	0,1-0,25мм	0,25-0,5мм			
1	16,66	16,66	16,66	25	немає
2	50,00	-	-	31	немає
3	-	50,00	-	33	немає
4	-	-	50,00	24	немає
5	16,66	16,66	16,66	21	немає
6	16,66	16,66	16,66	71	немає

* Частки НПТ були оброблені по поверхні

** Проби зі звичайно висихаючим в'язким

Таблиця 2

№№ п/п	Матеріали згідно з Таблицей 1	Термін висихання, хвилин, в залежності від товщини маркіровочного покриття, мм		
		1	2	3
1		7	17	25
2		9	19	31
3		9	22	33
4		7	17	24
5 *		6	16	21
6 **		20	43	71

ДП «Український інститут промислової власності» (Укрпатент)
вул. Сим'ї Хохлових, 15, м. Київ, 04119, Україна
(044) 456 – 20 – 90

ТОВ «Міжнародний науковий комітет»
вул. Артема, 77, м. Київ, 04050, Україна
(044) 216 – 32 – 71