



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 699 17 778 T2 2005.05.25

(12)

## Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) EP 1 091 929 B1

(21) Deutsches Aktenzeichen: 699 17 778.2

(86) PCT-Aktenzeichen: PCT/US99/06788

(96) Europäisches Aktenzeichen: 99 914 239.1

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: WO 00/01665

(86) PCT-Anmeldetag: 29.03.1999

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: 13.01.2000

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: 18.04.2001

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: 02.06.2004

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: 25.05.2005

(51) Int Cl.<sup>7</sup>: C07C 237/06

C08G 18/38, C07D 295/185, E01F 9/04

(30) Unionspriorität:

109588 02.07.1998 US

(84) Benannte Vertragsstaaten:

CH, DE, ES, FR, GB, IT, LI

(73) Patentinhaber:

Minnesota Mining and Mfg. Co., St. Paul, Minn., US

(72) Erfinder:

HANSEN, G., Richard, Saint Paul, US; MOREN, M.,  
Dean, Saint Paul, US; PURGETT, D., Mark, Saint  
Paul, US

(74) Vertreter:

Vossius & Partner, 81675 München

(54) Bezeichnung: SEKUNDÄRE ASPARAGINSÄUREAMIDESTER

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelebt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

**Beschreibung**

**[0001]** Die Erfindung betrifft allgemein neue sekundäre Amine und ihre Verwendung in Beschichtungen, z. B. in Polyharnstoffbeschichtungen und in einer flüssigen Fahrbahnmarkierungszusammensetzung.

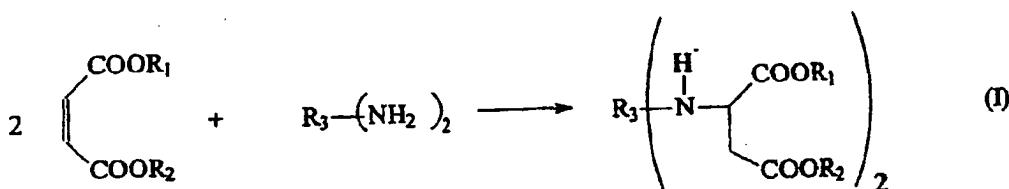
**[0002]** Polyfunktionelle Amine werden als Co-Reaktanten mit polyfunktionellen Isocyanaten in vielen Anwendungen verwendet. Diese Umsetzungen ergeben Polyharnstoffe, welche eine stark beachtete Klasse von Polymeren sind, bekannt für ihre Beständigkeit, große Festigkeit und dynamisch mechanisches Leistungsvermögen und Verhalten bei hoher Temperatur. Diese Umsetzungen werden im Allgemeinen wegen der hohen Reaktivität der Amine und Isocyanate in speziellen Geräten durchgeführt. Dies hat ihre Verwendung in traditionellen Klebstoffen, Beschichtungen und dichtungsmittelartigen Produktanwendungen eingeschränkt.

**[0003]** Typische primäre und sekundäre Amine sind mit einer Vielfalt von Elektrophilen außerordentlich reaktiv, was zu sehr kurzen Gelzeiten mit geringer bis keiner Topfzeit führt. Die Umsetzung von primären Aminen mit Isocyanaten ist außerordentlich exotherm und erzeugt über Wasserstoff stark verbundene Dihydroharnstoffbindungen. Über Wasserstoff stark verbundene Gruppen können nachteiligerweise die Produktviskositäten erhöhen und nachfolgend Beweglichkeit und Reaktivität von angelagerten funktionellen Gruppen behindern. Zusätzlich sind nicht kontrollierbare Umsetzungsgeschwindigkeiten bei vielen Anwendungen unerwünscht.

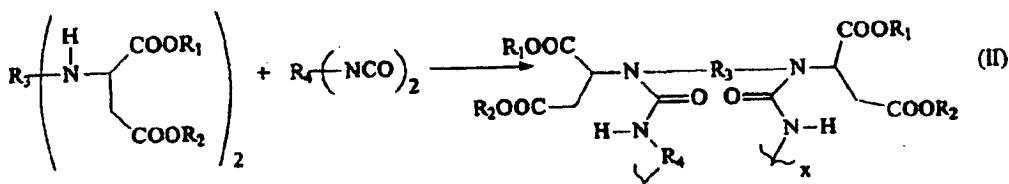
**[0004]** Der Nutzen der erfindungsgemäßen Amine beruht auf der Additionsreaktion zwischen einer Polyisocyanatkomponente und einer Isocyanat-reaktiven Komponente, insbesondere sekundäre Aminogruppen enthaltende Polyamine. Diese Umsetzung ist im Grunde aus DE-OS 2,158,945 (Bundesrepublik Deutschland, 1973) bekannt, jedoch wird gemäß den Lehren dieser Veröffentlichung die Umsetzung nicht für das Vernetzen von Zweikomponenten-Beschichtungszusammensetzungen bei relativ niedrigen Temperaturen verwendet, sondern eher zur Herstellung von Zwischenprodukten, welche bei erhöhten Temperaturen in heterocyclische Endprodukte umgewandelt werden.

**[0005]** Bayer Corp. hat vor kurzem Polyasparaginsäurediester unter dem Namen DESMOPHEN™ eingeführt. Diese sekundären Amine reagieren kontrollierbarer mit Elektrophilen als es die entsprechenden primären Amine tun. Allerdings sind die Addukte dieser Amine und Isocyanate zu einer weiteren Transformation, eine Hydantoinringstruktur zu bilden, in der Lage, was ein Schrumpfen der Beschichtung und das Erzeugen unerwünschter Alkoholnebenprodukte zur Folge hat.

**[0006]** US Pat. Nr. 5,126,170 beschreibt sekundäre Amine, welche als „Polyasparaginsäurederivate“ bezeichnet werden, welche durch die Michael-artige Umsetzung primärer Polyamine mit Malein- oder Fumarsäureester-Michaelrezeptoren gebildet werden. Diese Umsetzung wird nachstehend als Formel (I) veranschaulicht, wobei R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> und R<sub>3</sub> wie in der zitierten Referenz definiert sind.

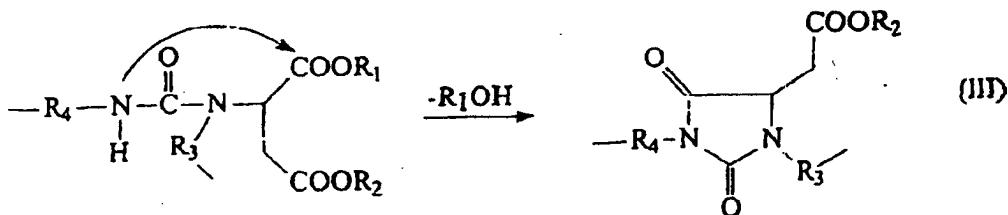


**[0007]** Diese Asparaginesterdiester reagieren mit Isocyanaten, um Harnstoff-Diesterbindungen zu bilden. Diese Umsetzung wird nachstehend als Formel (II) veranschaulicht, wobei R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> und R<sub>4</sub> wie in der zitierten Referenz definiert sind.



**[0008]** Harnstoff-Diesterbindungen sind Berichten zufolge allerdings instabil, da sie zu dem Hydantoin unter der gleichzeitigen Austreibung von Alkohol cyclisieren. Der ausgetriebene Alkohol ist in einigen Systemen, wie zum Beispiel Isocyanat-terminierten Präpolymeren, problematisch, da es unerwünschterweise mit restlichen

Isocyanatgruppen reagieren kann. Dimensionale Änderungen des Polymers bei Hydantoinbildung ist ebenso ein potentielles Problem. Diese Umsetzung wird nachstehend als Formel (III) veranschaulicht, wobei R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> und R<sub>4</sub> wie in der zitierten Referenz definiert sind.



**[0009]** Zusätzlich zu US Pat. Nr. 5,126,170 werden die vorstehenden Asparaginesterdiester in den US Pat. Nr. 5,236,741, 5,243,012, 5,412,056, 5,516,873 und 5,580,945 als für die Erzeugung von Hochleistungs-Polyurethan- oder Polyharnstoff-Beschichtungen für spezifische Endverwendungsanwendungen geeignet beschrieben.

**[0010]** Es gibt einen Bedarf an verbesserten Polyharnstoff- und Polyurethanbeschichtungen, welche Aminkomponenten aufweisen, welche einer Hydantoinbildung widerstehen.

**[0011]** Es gibt einen maßgeblichen Bedarf an einer flüssigen Fahrbahnmarkierungszusammensetzung, welche erhöhte Haltbarkeit und beibehaltendes Reflexionsvermögen bereitstellt, sobald es auf eine Oberfläche aufgetragen wurde und trocknete oder härtete. Überdies ist es vorteilhaft, die Markierungen in einem breiteren Bereich von Wetterbedingungen anzuwenden, als es mit existierenden Zusammensetzungen möglich ist. Es gibt auch einen Bedarf an Markierungszusammensetzungen mit verbesserten Härtungsprofilen, um sowohl Substratimprägnierung als auch die schnelle Spurenfrei-Zeit sicherzustellen. Verbesserungen werden benötigt, um Zusammensetzungen zu erhalten, welche im Wesentlichen frei von flüchtigen organischen Komponenten sind. Zusammensetzungen dieser Art werden typischerweise auf Straßen, Autobahnen, Parkplätzen und Freizeitwanderwegen verwendet, um Streifen, Balken und Markierungen zur Abgrenzung von Fahrspuren, Zebrastreifen, Parkplätzen, Symbolen und Legenden und dergleichen zu bilden. Sie werden typischerweise durch Sprühbeschichtung (z. B. Malen) der Fahrbahnoberfläche aufgetragen. Vorgeformte Fahrbahnmarkierungsbögen oder -streifen sind auch verwendet worden, um Fahrbahnen oder dem Verkehr ausgesetzte Oberflächen zu markieren.

**[0012]** Fahrbahnmarkierungsstreifen oder Fahrbahnmarkierungen mit anderen Formen können reflektierende optische Elemente einschließen, welche durch die Verwendung eines Bindemittels an der Fahrbahnoberfläche anhaften. Derzeitige Verkehrsfarbsysteme verwenden typischerweise herkömmliche 1,5 n<sub>D</sub> Mikrokugeln aus Glas zur erhöhten Retroreflektion. Die Mikrokugeln werden typischerweise sofort nach der Beschichtung auf die benetzte Markierung flutbeschichtet. Dies stellt der Farbe verbessertes Retroreflektionsvermögen zur Verfügung und deckt auch die obere Oberfläche der nicht gehärteten oder ungetrockneten Beschichtung mit einer Schutzschicht aus Mikrokugeln ab. Diese Schutzschicht ermöglicht, dass die Markierungen dem Verkehr früher ausgesetzt werden können, wegen der Mikrokugelschicht auf der Oberfläche, welche die Übertragung der Beschichtung auf die Oberfläche der Fahrzeuge verhindert. Dies ist für die Geschwindigkeiten der Markierungsauftragung wichtig. Die Zeit zwischen der Auftragung und dem Zeitpunkt, an dem das Material sich nicht länger an die Reifen der Fahrzeuge überträgt, wird als die „Spurenfrei“-Zeit definiert. Kürzere spurenfreie Zeiten erhöhen die Markierungseffizienz durch Verminderung oder Eliminierung der Notwendigkeit einer Verkehrsunterbrechung durch solche Maßnahmen wie Fahrbahnsperren oder Aufstellen von Verkehrskontrollgeräten, um derartige Markierungen zu schützen.

**[0013]** US Pat. Nr. 5,478,596 offenbart flüssige Fahrbahnmarkierungszusammensetzungen, welche viele der Probleme von auf Alkyd basierenden und auf Epoxy basierenden Fahrbahnmarkierungszusammensetzungen lösen. Derartige Fahrbahnmarkierungszusammensetzungen werden aus einem Polyurethan-bildenden Zweikomponenten-System aus einer ersten Komponente, die Isocyanat-reaktive Gruppen aufweist (ein Polyol), und einer zweiten Komponente, die Isocyanatgruppen aufweist, hergestellt. Es wird offenbart, dass derartige Zusammensetzungen schneller trocknen, der Witterung besser standhalten und nicht so leicht entfärben wie auf Alkyd basierende oder auf Epoxy basierende Zusammensetzungen. Allerdings erforderten die beispielhaften Zusammensetzungen aromatische Isocyanate in Kombination mit den Polyolen und einem Katalysator. Von jedem farblosen oder leicht gefärbten aromatischen Polyisocyanat wird vorgeschlagen, dass es die Reaktivität erhöht und die Viskosität der Isocyanatkomponente erniedrigt und ein härteres Polyurethan bereitstellt. Aromatische Isocyanate sind nicht besonders wünschenswert, da die resultierenden Polyurethane umweltbedingt Abbau und Entfärbung unterliegen. Auch können viele aromatische Isocyanate mit niedrigem Mole-

kulargewicht, welche die Viskosität erniedrigen und die Reaktivität oder die Filmeigenschaften modifizieren würden, möglicherweise ein maßgebliches Inhalationsrisiko oder-toxisches Risiko aufwerfen, das mit ihrem Dampfdruck in Beziehung steht. Überdies ist die Verwendung von Katalysatoren nicht wünschenswert, da sie auch den Abbau der Polyurethane katalysieren können. Um die Mängel von aromatischen Isocyanaten zu überwinden, könnten aliphatische Isocyanate mit Polyolen verwendet werden; allerdings würde dies die Verwendung eines Katalysators oder eines aromatischen Isocyanats zusammen mit einem aliphatischen Isocyanat erfordern, um ausreichende Härtungsgeschwindigkeiten zu erhalten.

**[0014]** Chemical Abstracts, 1987, 107, Aufsatz Nr. 175483q und ZH. ORG. KHIM., 1987, 23, 317–324 beschreiben die Umsetzung von Ethyl-N,N-diethylfumaramat mit besonderen cyclischen sekundären Aminen und Butylamin.

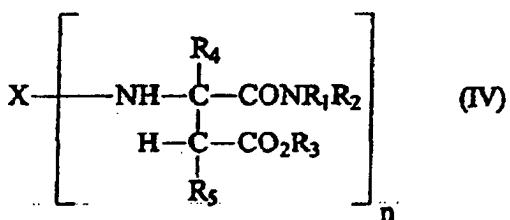
**[0015]** G. Schröter et. al., „Über das alpha-Anilidobenzweinestersäurenitril und seine Umwandlungsprodukte“, Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft, 1902, 35, 2078–2080, beschreibt einen Anilidomethylbutandisäureethylester.

**[0016]** In J. Am. Chem. Soc., 1964, 86, 4162–4166, beschreiben Rolf Paul et. al. einen Mechanismus für die N,N'-Dicyclohexylcarbodiimid-vermittelte Dehydrierung von Asparagin und Maleinsäurederivaten (engl.: „A Mechanism for the N,N'-Dicyclohexylcarbodiimide Caused Dehydration of Asparagine and Maleamic Acid Derivatives“).

**[0017]** Daher liegt noch immer ein Bedarf an flüssigen Fahrbahnmarkierungszusammensetzungen vor, welche gleichzeitig alle diese Eigenschaften in einem einzigen Material bereitstellen können: verringerte Umweltbelastung durch Formulierungen, welche einen niedrigflüchtigen, organischen Inhalt aufweisen oder welche im Wesentlichen lösungsmittelfrei sind; verbesserte Ausgewogenheit der Beschichtungsrheologie während der Auftragung und Filmbildung, um die Substratprägnierung und schnelles Härten zu spurenfreien Filmen zu begünstigen; verbreiterter Bereich der Wetterbedingungen für die Beschichtungsauftragung; und verbesserte Markierungsleistung durch verbesserte Beständigkeit und beibehaltendes Reflexionsvermögen. Im Besonderen werden flüssige Fahrbahnmarkierungszusammensetzungen benötigt, welche einer Schrumpfung widerstehen, um somit Rissbildung, Beschichtungsmangelhaftigkeit und -fehler zu verhindern.

**[0018]** Wir haben neue sekundäre Amine entdeckt, welche mit Isocyanaten reagieren, um stabile Harnstoffbindungen zu bilden. Diese Amine können über eine Michael-artige Umsetzung primärer Amine mit verschiedenartig substituiertem Malein (Amid/Ester) und Fumar (Amid/Ester) sauber erzeugt werden.

**[0019]** Folglich schließt die vorliegende Erfindung in seiner ersten Ausführungsform ein neues sekundäres Amin der Formel ein, welches hier als Formel (IV) gezeigt wird



wobei X ein Alkylenrest oder ein Arylenrest mit einer Valenz von n ist; R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>4</sub> und R<sub>5</sub> jeweils unabhängig ein Wasserstoffatom, ein Alkylrest oder ein Arylrest ist; R<sub>3</sub> ein Alkylrest oder ein Arylrest ist; und n eine ganze Zahl größer als 1 ist; oder wobei

- a) X ein Alkylrest, ein Alkylenrest, ein Arylrest oder ein Arylenrest mit einer Valenz von n ist;
- b) R<sub>4</sub> und R<sub>5</sub> jeweils unabhängig ausgewählt sind aus einem Wasserstoffatom, einem Alkylrest und einem Arylrest;
- c) R<sub>3</sub> entweder ein Alkylrest oder ein Arylrest ist;
- d) n eine ganze Zahl größer oder gleich 1 ist; und
- e) R<sub>1</sub> ein Wasserstoffatom und R<sub>2</sub> ein Alkylrest mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen oder ein Arylrest ist.

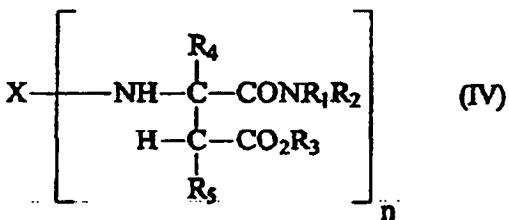
**[0020]** Eine zweite Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist eine Polyharnstoffbeschichtungszusammensetzung, welche von einer Polyisocyanatkomponente und einer Isocyanat-reaktiven Komponente, welche mindestens eine Verbindung entsprechend dem sekundären Amin, wie in Patentanspruch 8 beschrieben, abgeleitet ist.

**[0021]** Eine dritte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung schließt ein Verfahren zur Herstellung einer Polyharnstoffbeschichtung gemäß Patentanspruch 15 ein. Dieses Verfahren besteht aus dem Beschichten eines Substrats mit einer Polyisocyanatkomponente und einer Isocyanat-reaktiven Komponente, welche mindestens eine Verbindung einschließt, welche dem (neuen) erfindungsgemäßen sekundären Amin entspricht, und dann dem Härteten der Zusammensetzung bei einer Temperatur, welche im Bereich von 10°C bis 80°C liegt.

**[0022]** Die vorliegende Erfindung stellt auch eine flüssige Zweikomponenten-Fahrbahnmarkierungszusammensetzung gemäß Patentanspruch 16 bereit, einschließlich eines Bindemittels mit Polyharnstoffgruppen, wobei das Bindemittel aus einer Zweikomponenten-Beschichtungszusammensetzung hergestellt wird, welche eine Aminkomponente, einschließlich eines oder mehrerer sekundärer Amine wie vorstehend definiert und gegebenenfalls eines oder mehrerer Amin-funktioneller Co-Reaktanten, und eine Isocyanatkomponente, umfassend ein oder mehrere Polyisocyanate, enthält. Vorzugsweise schließt die Fahrbahnmarkierung ein Bindemittel mit Harnstoffgruppen ein, wobei das Bindemittel aus einer Zweikomponenten-Beschichtungszusammensetzung hergestellt wird, welche eine Aminkomponente, einschließlich eines oder mehrerer sekundärer Amine wie vorstehend definiert und gegebenenfalls eines oder mehrerer Amin-funktioneller Co-Reaktanten, und eine Isocyanatkomponente mit einem oder mehreren Polyisocyanaten enthält, wobei die Beschichtungszusammensetzung eine minimale Auftragungstemperatur von mindestens etwa 10°C und eine Spurenfrei-Zeit von nicht mehr als etwa 5 Minuten hat. Es wird auch eine dem Verkehr ausgesetzte Oberfläche mit einer derartigen Fahrbahnmarkierung darauf und eine vorgeformte Fahrbahnmarkierung bereitgestellt, wobei die Zusammensetzung auf einem Substrat beschichtet wird, welches auf eine dem Verkehr ausgesetzte Oberfläche aufgetragen werden kann.

**[0023]** Verfahren zum Auftragen derartiger Zusammensetzungen werden auch bereitgestellt. Zum Beispiel wird ein Verfahren zum Markieren einer dem Verkehr ausgesetzten Oberfläche gemäß Anspruch 21 bereitgestellt. Dieses Verfahren schließt das Auftragen einer Zweikomponenten-Beschichtungszusammensetzung, welche eine Aminkomponente, einschließlich eines oder mehrerer sekundärer Amine und gegebenenfalls eines oder mehrerer Amin-funktioneller Co-Reaktanten, und eine Isocyanatkomponente mit einem oder mehreren Polyisocyanaten enthält, auf die dem Verkehr ausgesetzte Oberfläche ein.

**[0024]** Die erfindungsgemäßen sekundären Amine sind jene der Formel (IV)



wobei

X ein Alkylenrest oder ein Arylenrest mit einer Valenz von n ist; R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>4</sub> und R<sub>5</sub> jeweils unabhängig ein Wasserstoffatom, ein Alkylrest oder ein Arylrest ist; R<sub>3</sub> ein Alkylrest oder ein Arylrest ist; und n eine ganze Zahl größer als 1 ist; oder wobei

- a) X ein Alkylenrest, ein Arylenrest oder ein Arylenrest mit einer Valenz von n ist;
- b) R<sub>4</sub> und R<sub>5</sub> jeweils unabhängig ausgewählt sind aus einem Wasserstoffatom, einem Alkylrest und einem Arylrest;
- c) R<sub>3</sub> entweder ein Alkylrest oder ein Arylrest ist;
- d) n eine ganze Zahl größer oder gleich 1 ist; und
- e) R<sub>1</sub> ein Wasserstoffatom ist und R<sub>2</sub> ein Alkylrest mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen oder ein Arylrest ist.

**[0025]** Ein Alkylrest ist ein paraffinischer Kohlenwasserstoffrest, welcher von einem Alkan durch Entfernen eines Wasserstoffatoms von der Formel abgeleitet ist. Der Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen kann entweder linear, verzweigt oder cyclisch sein, falls R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> mit dem Stickstoffatom zusammengekommen werden. Vorzugsweise hat der Kohlenwasserstoffrest 1 bis 5 Kohlenstoffatome. Einfache Beispiele schließen eine Methylgruppe (-CH<sub>3</sub>) und eine Ethylgruppe (-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) ein.

**[0026]** Ein Arylrest ist ein ungesättigter Kohlenwasserstoffrest mit einer aromatischen Ringstruktur, welche für Benzol oder Naphthalin charakteristisch ist, d. h. entweder der Sechs-Kohlenstoffatomring von Benzol oder die kondensierten Sechs-Kohlenstoffatomringe anderer aromatischer Derivate. Der aromatische Ring kann entweder substituiert oder unsubstituiert sein. Mögliche Substituentenreste schließen einen Alkylrest, eine Amino-, Nitro-, Hydroxylgruppe, ein Halogenatom und eine Methoxygruppe ein. Ein einfaches Beispiel eines Arylrestes

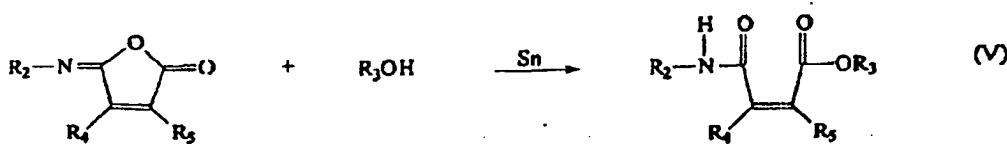
(unsubstituiert) ist eine Phenylgruppe (-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).

**[0027]** Eine Isocyanatgruppe ist eine Verbindung, welche den Isocyanatrest (-NCO) enthält. Der Ausdruck Isocyanat bezeichnet ein Polyisocyanat, vorzugsweise ein Diisocyanat oder Triisocyanat.

**[0028]** Ein Arylenrest ist ein multivalenter Rest, welcher durch das Entfernen eines Wasserstoffatoms von mindestens zwei Kohlenstoffstellen in einem aromatischen Kern gebildet wird.

**[0029]** Ein Alkylenrest ist ein organischer Rest, welcher durch Entfernen eines Wasserstoffatoms von mindestens zwei Kohlenstoffstellen in einem aliphatischen Kohlenwasserstoff gebildet wird. Ein einfaches Beispiel ist der Ethylenrest, -C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-.

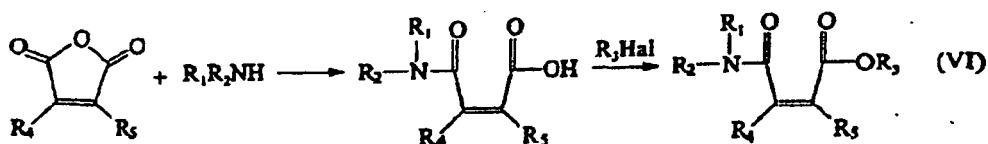
**[0030]** Die neuen erfindungsgemäßen sekundären Amine können über die Michael-artige Umsetzung primärer Amine mit verschiedenartigen Amid-Estern erzeugt werden. Nützliche Michael Rezeptoren als Vorstufen schließen Addukte von Alkoholen mit Isomaleinimiden ein. Diese Umsetzung wird nachstehend veranschaulicht, wobei eine Verbindung der Formel (V) bereitgestellt wird.



**[0031]** Die Verwendung eines Organozinnsalzes als ein Katalysator hat zu erhöhten Ausbeuten des erwünschten Produkts geführt. Das erfindungsgemäße Verfahren schließt das Umsetzen des vorstehenden Isomaleinimids mit einem Alkohol R<sub>3</sub>OH in Anwesenheit eines Organozinn-Katalysators ein, um eine Verbindung der Formel (V) zu ergeben, wobei R<sub>2</sub> ein Alkylrest oder ein Arylrest ist und R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> und R<sub>5</sub> wie vorstehend definiert sind.

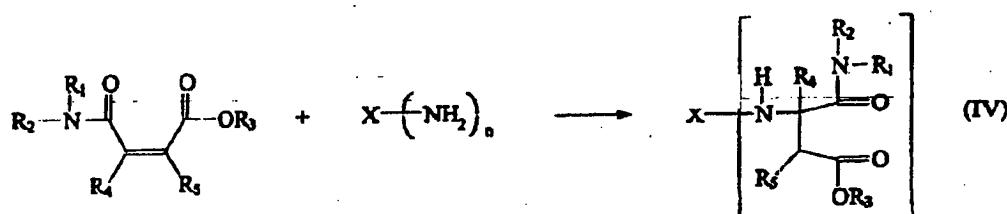
**[0032]** Die Umsetzung des Isomaleinimids mit einem Alkohol kann bei 0°C bis 100°C durchgeführt werden, vorzugsweise bei Umgebungstemperaturen, 25°C bis 70°C. Beispiele für als Katalysatoren verwendbare Organozinnsalze sind Dibutylzinndilaurat, Dibutylzinndiacetat, Dimethylzinndilaurat, Zinnoctoat, Bis(lauryldibutylzinn)oxid, Dibutylzinndimercaptid und Dibutylzinndimercaptid. Ein bevorzugter Katalysator ist Dibutylzinndiacetat. Die Menge an verwendeten Katalysator kann von 0,1 bis 10 Mol-%, basierend auf der Menge von Alkohol, variieren. Die Isomaleinimid Ausgangsmaterialien können durch bekannte Verfahren hergestellt werden.

**[0033]** Ein alternatives Verfahren zur Herstellung von Amid-Estervorstufen schließt das Umsetzen eines Maleinsäureanhydrids mit einem Amin ein, gefolgt vom Umwandeln der Carboxylgruppe in den gewünschten Ester. Diese Umsetzung wird nachstehend veranschaulicht.



wobei R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> und R<sub>5</sub> wie vorstehend definiert sind und Hal ein Halogenidion bedeutet, vorzugsweise Iodid.

**[0034]** Die Umsetzung eines primären Amins mit einem Amid-Ester Michaelrezeptor ist oft spontan, schnell und beinahe quantitativ. Die Addukte können leicht durch etwa 96 Stunden langes Stehen lassen von Gemischen aus primären Aminen und Michaelrezeptoren bei 70°C in Abwesenheit eines Katalysators synthetisiert werden. Diese Umsetzung wird nachstehend veranschaulicht.

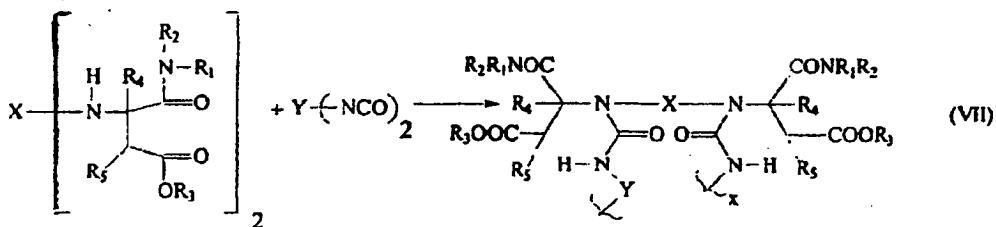


wobei X, n und R<sub>1</sub> bis R<sub>5</sub> wie vorstehend definiert sind.

**[0035]** Amine, welche beim Herstellen der erfindungsgemäßen sekundären Amine nützlich sind, schließen zum Beispiel Ethyldiamin, 1,2-Diaminopropan, 2,5-Diamino-2,5-dimethylhexan, 1,11-Diaminoundecan, 1,12-Diaminododecan, 2,4'-Diaminodicyclohexylmethan, 1-Amino-3,3,5-trimethyl-5-aminomethylcyclohexan, 2,4- oder 2,6-Diaminotoluol, 2,4'- oder 4,4'-Diaminodiphenylmethan oder Gemische davon ein. Bevorzugte Amine zum Herstellen der neuen erfindungsgemäßen sekundären Amine schließen 1,4-Diaminobutan, 1,6-Diaminohexan, 2,4,4-Trimethyl-1,6-diaminohexan, 1-Amino-3,3,5-trimethyl-5-aminomethylcyclohexan, 4,4'-Diaminodicyclohexylmethan, 3,3-Dimethyl-4,4'-diaminodicyclohexylmethan oder Gemische davon ein. Besonders bevorzugte Amine schließen 4,4'-Methylenbis(cyclohexylamin), 2-Methyl-1,5-pentandiamin, 1,6-Diaminoheptan und Gemische davon ein.

**[0036]** Die Umsetzung läuft im Allgemeinen innerhalb von 96 Stunden zu 80–99% Vollständigkeit ab. Da die Umsetzungen sauber sind, ist die Reinigung der Umsetzungsprodukte nicht notwendig.

**[0037]** Diese sterisch gehinderten sekundären Amine reagieren kontrollierbarer mit Elektrophilen als die entsprechenden primären Amine, und eine Wasserstoffbindung in ihren Addukten ist wesentlich verringert oder eliminiert. Die neuen erfindungsgemäßen sekundären Amine reagieren mit Isocyanaten, um Harnstoffamid/esterbindungen zu bilden. Diese Umsetzung wird nachstehend als Formel (VII) veranschaulicht.



wobei X, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> und R<sub>3</sub> wie vorstehend definiert sind und Y gleich X ist.

**[0038]** Harnstoffamid/esterbindungen sind, im Gegensatz zu Harnstoffdiesterbindungen, stabil. Der Amid-Ester widersteht einer Cyclisierung zu einem Hydantoin. Hydantoinen verursachen Schrumpfung und werden, wie zuvor beschrieben, mit Harnstoffdiesterbindungen gebildet.

#### Polyharnstoffbeschichtungen

**[0039]** Die vorliegende Erfindung betrifft darüberhinaus eine Polyharnstoffbeschichtungszusammensetzung, welche eine Polyisocyanatkomponente und eine Isocyanat-reaktive Komponente aufweist, welche mindestens eine Verbindung enthält, welche einer der erfindungsgemäßen neuen sekundären Amine, wie vorstehend definiert, oder den sekundären Aminen, welche in der vorliegenden Erfindung verwendet werden, entspricht. Das Vernetzen, welches im erfindungsgemäßen Verfahren stattfindet, basiert auf einer Additionsreaktion zwischen der Polyisocyanatkomponente und der Isocyanat-reaktiven Komponente, insbesondere der erfindungsgemäßen neuen sekundären Amine.

**[0040]** Polyisocyanate schließen Verbindungen ein, welche mindestens eine Isocyanatgruppe tragen und schließen bekannte Polyisocyanate der Polyurethanchemie ein. Geeignete Polyisocyanate mit niedrigem Molekulargewicht, welche ein Molekulargewicht zwischen 168 und 5000 aufweisen, schließen Hexamethylendiisocyanat, 2,2,4- und/oder 2,4,4-Trimethyl-1,6-hexamethylendiisocyanat, Dodecamethylendiisocyanat, 1,4-Diisocyanatocyclohexan, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethylcyclohexan (IPDI), 2,4'- und/oder 4,4'-Diisocyanatodicyclohexylmethan, 2,4'- und 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan und Gemische dieser Isomere mit ihren höheren Homologen, welche durch die Phosgenierung von Anilin/Formaldehydkondensaten, 2,4- und/oder 2,6-Diisocyanatotoluol und einem der Gemische dieser Verbindungen erhalten werden, ein.

**[0041]** Es wird allerdings bevorzugt, Derivate dieser monomeren Polyisocyanate zu verwenden. Diese Derivate schließen Polyisocyanat-enthaltende Biuretgruppen (Carbamylharnstoffgruppen), wie sie zum Beispiel in US Pat. Nr. 3,124,605, 3,201,372, DE-OS 1,101,394 beschrieben werden; Polyisocyanat-enthaltende Isocyanuratgruppen, wie sie zum Beispiel in US Pat. Nr. 3,001,973, DE-PS 1,022,789, 1,333,067 und 1,027,394 und DE-OS 1,929,034 und 2,004,048 beschrieben werden; Polyisocyanat-enthaltende Urethangruppen, wie sie zum Beispiel in DE-OS 953,012, BE-PS 752,261 und US Pat. Nr. 3,394,164 und 3,644,457 beschrieben werden; Polyisocyanat-enthaltende Carbodiimidgruppen, wie sie zum Beispiel in DE-OP 1,092,007, US Pat. Nr.

3,152,162 und DE-OS 2,504,400, 2,537,685 und 2,552,350 beschrieben werden; und Polyisocyanat-enthaltende Allophanatgruppen, wie sie zum Beispiel in GB-PS 994,890, BE-PS 761,626 und NL-OS 7,102,524 beschrieben werden, ein.

**[0042]** Die modifizierten Polyisocyanate werden besonders bevorzugt: N,N',N"-Tris(6-isocyanatohexyl)biuret und Gemische davon mit seinen höheren Homologen und N,N',N"-Tris(6-isocyanatohexyl)isocyanurat und Gemische davon mit seinen höheren Homologen, welche mehr als einen Isocyanurtring enthalten.

**[0043]** Isocyanatgruppen-enthaltende Vorpolymeren und Semivorpolymeren, welche auf den monomeren, einfachen oder modifizierten Polyisocyanaten, welche vorstehend beispielhaft angegeben wurden, basieren, und organische Polyhydroxylverbindungen werden auch für die Verwendung als die Polyisocyanatkomponente bevorzugt. Diese Vorpolymeren und Semivorpolymeren haben im Allgemeinen ein Äquivalentgewicht von 140–8400, vorzugsweise ein Äquivalentgewicht von 210–420, und werden auf bekannte Weise durch die Umsetzung aus den vorstehend erwähnten Ausgangsmaterialien bei einem NCO/OH Äquivalentverhältnis von 1,05 : 1 bis 10 : 1, vorzugsweise 1,1 : 1 bis 3 : 1, hergestellt, wobei diese Umsetzung gegebenenfalls von einer destillativen Entfernung jeder der nicht umgesetzten flüchtigen, noch vorliegenden Ausgangspolyisocyanate gefolgt wird.

**[0044]** Die Vorpolymeren und Semivorpolymeren können aus Polyhydroxylverbindungen mit niedrigem Molekulargewicht, welche ein Molekulargewicht von 62 bis 299 aufweisen, wie zum Beispiel Ethylenglycol, Propylen-glycol, Trimethylolpropan, 1,6-Dihydroxyhexan; Hydroxyl-enthaltende Ester dieser Polyole mit Dicarbonsäuren der hierin nachstehend beispielhaft gezeigten Art mit einem niedrigen Molekulargewicht; Ethoxylierungs- und/oder Propoxylierungsprodukte dieser Polyole mit niedrigem Molekulargewicht und Gemische der vorangegangenen polyvalenten modifizierten oder nicht modifizierten Alkohole, hergestellt werden.

**[0045]** Die Vorpolymeren und Semivorpolymeren werden allerdings vorzugsweise aus den bekannten Polyhydroxylverbindungen der Polyurethanchemie mit einem relativ hohen Molekulargewicht, welche ein Molekulargewicht von 300 bis 8000 aufweisen, vorzugsweise von 1000 bis 5000, wie durch die Funktionalität und die Anzahl der OH-Gruppen bestimmt wird, hergestellt. Diese Polyhydroxylverbindungen weisen mindestens zwei Hydroxylgruppen pro Molekül auf und weisen im Allgemeinen einen Gehalt an Hydroxylgruppen von 0,5 bis 17 Gew.-% auf.

**[0046]** Beispiele für geeignete Polyhydroxylverbindungen mit einem relativ hohen Molekulargewicht, welche für die Herstellung der Vorpolymeren und Semivorpolymeren verwendet werden können, schließen die Polyester-Polyole, welche auf den zuvor beschriebenen monomeren Alkoholen mit niedrigem Molekulargewicht und polybasischen Carbonsäuren, wie zum Beispiel Adipinsäure, Sebacinsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure Tetrahydrophthalsäure, Hexahydrophthalsäure, Maleinsäure, den Anhydriden dieser Säuren und Gemische dieser Säuren und/oder Säureanhydriden, basieren, ein. Hydroxylgruppen-enthaltende Polylactone, besonders Poly-e-caprolactone sind auch für die Herstellung der Vorpolymeren und Semivorpolymeren geeignet.

**[0047]** Polyetherpolyole, welche auf bekannte Weise durch die Alkoxylierung geeigneter Ausgangsmoleküle erhalten werden, sind auch für die Herstellung der Isocyanatgruppen-enthaltenden Vorpolymeren und Semivorpolymeren geeignet. Beispiele für geeignete Ausgangsmoleküle für die Polyetherpolyole schließen die zuvor beschriebenen monomeren Polyole, Wasser, organische Polyamine mit mindestens zwei NH-Bindungen und jedes Gemisch dieser Ausgangsmoleküle ein. Ethylenoxid und/oder Propylenoxid sind besonders geeignete Alkylenoxide für die Alkoxylierungsreaktion. Diese Alkylenoxide können in die Alkoxylierungsreaktion in jeder Abfolge oder als Gemisch eingeführt werden.

**[0048]** Für die Herstellung der Vorpolymeren und Semivorpolymeren sind auch die Hydroxylgruppen-enthaltenden Polycarbonate, welche durch die Umsetzung der zuvor beschriebenen monomeren Diole mit Phosgen und Diarylcarbonaten, wie zum Beispiel Diphenylcarbonat, hergestellt werden können.

**[0049]** Diese anderen gegebenenfalls verwendeten Isocyanat-reaktiven Verbindungen sind vorzugsweise organische Polyhydroxylverbindungen, welche aus der Polyurethanchemie bekannt sind und schließen sowohl die Polyhydroxylverbindungen mit niedrigem Molekulargewicht als auch die Polyhydroxylverbindungen mit relativ hohem Molekulargewicht ein, welche zuvor für die Herstellung der Vorpolymeren und Semivorpolymeren, welche für die Verwendung als die Polyisocyanatkomponente geeignet sind, dargelegt wurden.

**[0050]** Isocyanat-reaktive Verbindungen, welche als ein Teil der Polyisocyanatkomponente verwendet werden können, sind die funktionellen Hydroxypolyacrylate, bekannt für die Verwendung in Polyurethanbeschich-

tungen. Diese Verbindungen sind Hydroxyl-enthaltende Copolymeren olefinischer, ungesättigter Verbindungen mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht ( $M_n$ ), der durch Dampfdruck- oder Membranosmometrie bestimmt wurde, von 800 bis 50.000, vorzugsweise von 1000 bis 20.000 und am meisten bevorzugt von 5000 bis 10.000 und mit einem Gehalt an Hydroxylgruppen von 0,11 bis 12 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 10 Gew.-% und am meisten bevorzugt 2 bis 6 Gew.-%. Die Copolymeren basieren auf olefinischen Hydroxyl-enthaltenden Monomeren und olefinischen Monomeren, welche frei von Hydroxylgruppen sind. Beispiele für geeignete Monomere schließen Vinyl- und Vinylidenmonomere, wie zum Beispiel Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol, o- und p-Chlorstyrol, o-, m- und p-Methylstyrol, p-tert-Butylstyrol; Acrylsäure; (Methyl)acrylnitril; Acryl- und Methacrylsäureester von Alkoholen, welche 1 bis 8 Kohlenstoffatome enthalten, wie zum Beispiel Ethylacrylat, Methylacrylat, n- und iso-Propylacrylat, n-Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, 2-Ethylhexylmethacrylat, iso-Octylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, Butylmethacrylat und iso-Octylmethacrylat; Diester von Fumarsäure, Itatonsäure oder Maleinsäure mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen in der Alkoholkomponente; (Methyl)acrylsäureamid; Vinylester von Alkanmonocarbonsäuren mit 2 bis 5 Kohlenstoffatomen, wie zum Beispiel Vinylacetat oder Vinylpropionat; und Hydroxyalkylester von Acrylsäure oder Methacrylsäure mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen im Hydroxyalkylrest, wie zum Beispiel 2-Hydroxyethyl-, 2-Hydroxypropyl-, 4-Hydroxybutylacrylat und -methacrylat und Trimethylolpropanmono- oder Pentaerythritomonooacrylat oder -methacrylat, ein. Gemische der vorstehend beispielhaft gezeigten Monomere können auch für die Herstellung der funktionellen Hydroxypolyacrylate verwendet werden. Gemische der zuvor beschriebenen Polyhydroxylverbindungen können als ein Teil der Polyisocyanatkomponente verwendet werden.

**[0051]** In den für das erfindungsgemäße Verfahren zu verwendenden Beschichtungszusammensetzungen ist das Gewichtsverhältnis der Gesamtmenge an Bindemittelkomponente zur Menge an Lösungsmittel 40 : 60 bis 100 : 0, vorzugsweise 60 : 40 bis 100 : 0.

**[0052]** Die für das erfindungsgemäße Verfahren zu verwendenden Beschichtungszusammensetzungen können auch andere Hilfsstoffe und Additive enthalten, welche herkömmlicherweise in Polyurethanbeschichtungen verwendet werden, insbesondere Pigmente, Füllstoffe, Egalisierungsmittel, Katalysatoren, Antisetzmittel, Antioxidantien und UV-Stabilisatoren.

**[0053]** Die Eigenschaften der Beschichtungen, welche durch das erfindungsgemäße Verfahren erhalten werden, können eingestellt werden, insbesondere durch geeignete Wahl der Beschaffenheit und Anteilen der Ausgangskomponenten. Daher erhöht zum Beispiel die Anwesenheit linearer Polyhydroxylverbindungen mit relativ hohem Molekulargewicht entweder in den Vorpolymeren oder den Semivorpolymeren von jeder Komponente die Elastizität der Beschichtungen; wohingegen die Abwesenheit derartiger Ausgangskomponenten die Vernetzungsdichte und Härte der so erhaltenen Beschichtungen erhöht.

**[0054]** Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens werden die erfindungsgemäß zu verwendenden Beschichtungszusammensetzungen durch bekannte Verfahren, wie zum Beispiel Sprühen, Bürstenstreichen, Immersion oder Fluten oder mittels Roller- oder Schaberauftragungen, als eine oder mehrere Schichten auf Substrate aufgetragen. Das erfindungsgemäße Verfahren ist für die Bildung von Beschichtungen auf jedem Substrat, d. h. Metalle, Plastik, Holz oder Glas, geeignet. Die Substrate, welche durch das erfindungsgemäße Verfahren zu beschichten sind, können mit geeigneten Primern behandelt werden, bevor das erfindungsgemäße Verfahren durchgeführt wird.

**[0055]** Nachdem die vorstehenden beispielhaft erläuterten Substrate beschichtet worden sind, werden die Beschichtungen durch das erfindungsgemäße Verfahren bei einer Temperatur von  $-20^{\circ}\text{C}$  bis  $100^{\circ}\text{C}$  gehärtet. Das Härteln wird vorzugsweise bei einer Temperatur von  $10^{\circ}\text{C}$  bis  $80^{\circ}\text{C}$  durchgeführt.

#### Flüssige Fahrbahnmarkierung

**[0056]** Die vorliegende Erfindung stellt eine flüssige Zweikomponenten-Fahrbahnmarkierung bereit, welche ein Bindemittel mit Polyharnstoffresten enthält, wobei das Bindemittel aus einer Zweikomponenten-Beschichtungszusammensetzung hergestellt wird, welche eine Aminkomponente, welche ein oder mehrere erfindungsgemäße neue, sekundäre Amine oder in der vorliegenden Erfindung verwendete sekundäre Amine, wie vorstehend definiert, und gegebenenfalls ein oder mehrere Amin-funktionelle Co-Reaktanten einschließt, und eine Isocyanatkomponente mit einem oder mehreren Polyisocyanaten aufweist. Vorzugsweise enthält die Fahrbahnmarkierung ein Bindemittel mit Harnstoffgruppen, wobei das Bindemittel aus einer Zweikomponenten-Beschichtungszusammensetzung hergestellt ist, welche eine Aminkomponente mit einem oder mehreren sekundären Aminen und gegebenenfalls einem oder mehreren Amin-funktionellen Co-Reaktanten und eine Isocyanatkomponente, welche ein oder mehrere Polyisocyanate enthält, aufweist, wobei die Beschichtungszusam-

mensetzung eine minimale Auftragungstemperatur von mindestens 10°C und eine Spurenfrei-Zeit von nicht mehr als 5 Minuten aufweist.

**[0057]** In den erfindungsgemäß verwendeten Bindemitteln gibt es ein Äquivalentverhältnis von Isocyanatgruppen zu Isocyanat-reaktiven Resten von 0,8 : 1 bis 20 : 1, vorzugsweise 0,8 : 1 bis 2 : 1, stärker bevorzugt 0,8 : 1 bis 1,2 : 1 und am meisten bevorzugt 1 : 1. Die optionale Polyhydroxylverbindung ist in der Aminkomponente in so einer Menge vorhanden, dass bis zu 20 Hydroxylgruppen für jede sekundäre Aminogruppe vorhanden sind, vorzugsweise ist das Äquivalentverhältnis von Hydroxylgruppen zu sekundären Aminogruppen 10 : 1 bis 1 : 10.

**[0058]** Die erfindungsgemäß zu verwendenden Bindemittel werden durch Mischen der einzelnen Komponenten hergestellt. Die Bindemittelherstellung wird lösungsmittelfrei oder in Anwesenheit der üblicherweise bei Polyurethanbeschichtungen verwendeten Lösungsmittel durchgeführt. Es ist ein Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens, dass die verwendete Lösungsmittelmenge im Vergleich zu der in bekannten Zweikomponentensystemen benötigten stark reduziert werden kann.

**[0059]** Beispiele geeigneter Lösungsmittel schließen Xylen, Butylacetat, Methylisobutylketon, Methoxypropylacetat, N-Methylpyrrolidon, Benzinkohlenwasserstoffe, Isobutanol, Butylglycol, Butoxyethanol, Chlorbenzol und Gemische derartiger Lösungsmittel ein. Die zuvor erwähnten alkoholischen Lösungsmittel können verwendet werden, mit der Maßgabe, dass die optionalen Polyhydroxylverbindungen nicht verwendet werden.

**[0060]** Die erfindungsgemäßen Fahrbahnmarkierungszusammensetzungen enthalten ein Bindemittel mit Harnstoffresten. Dieses Bindemittel wird aus einem Zweikomponentensystem hergestellt, welches eine Aminverbindung und eine Isocyanatkomponente einschließt. Die Aminkomponente schließt das erfindungsgemäße sekundäre Amin ein. Vorzugsweise schließt die Aminkomponente ein oder mehrere Amid-Esteramine, welche gegebenenfalls mit einem oder mehreren Amin-funktionellen Co-Reaktanten, außer einem Amid-Esteramin, vermischt sind, ein. Vorzugsweise sind diese Amin-funktionellen Co-Reaktanten polymere Polyamine und stärker bevorzugt im Wesentlichen polymere Diamine. Diese Amin-funktionellen Co-Reaktanten werden ausgewählt, um die Eigenschaften der Beschichtung während des Härtungsverfahrens und in seiner Endform auszugleichen.

**[0061]** Die Amin- und Isocyanatkomponenten werden derart gewählt, dass die resultierende Fahrbahnmarkierung im Allgemeinen widerstandsfähig und haltbar gegenüber Umwelt- und Verkehrsbelastungen ist und gute Sichtbarkeit am Tage aufweist. Vorzugsweise weist sie auch gute Sichtbarkeit in der Nacht auf. Haltbarkeit kann durch gute Adhäsion (d. h. Verankern) an eine breite Vielfalt von Substratoberflächen nachgewiesen werden, einschließlich Beton, Asphalt und andere Markierungen, ob sie nun Markierungen des gleichen oder unterschiedlichen Materials sind. Sie kann auch durch gute Adhäsion (d. h. Verankern) von reflektierenden Elementen an der Markierung nachgewiesen werden, falls sie verwendet werden. Wie hierin verwendet, kann „Haltbarkeit“ durch Aufbringen der Fahrbahnmarkierung auf eine Fahrbahnoberfläche, die Verkehrsbedingungen ausgesetzt ist, und Beobachten des Leistungsverhaltens der Fahrbahnmarkierung über die Zeit bestimmt werden. Reflexionsvermögen und Weißheitsgrad kann im Gebiet instrumentell gemessen werden, und die Widerstandsfähigkeit der Markierung auf Abnutzung und Erosion kann subjektiv bewertet werden. Haltbare Markierungen weisen andauernde Anwesenheit auf dem Substrat, gute Sichtbarkeit und, vorzugsweise, gutes Reflexionsvermögen über eine ausgedehnte Zeitspanne auf.

**[0062]** Die Fahrbahnmarkierungen, welche aus der erfindungsgemäßen Zusammensetzung gebildet werden, sind vorzugsweise mindestens zwei Jahre lang, stärker bevorzugt mindestens drei Jahre lang und am meisten bevorzugt mindestens vier Jahre lang haltbar (d. h. weisen eine Nutzungsdauer auf). Falls reflektierende Elemente verwendet werden, weisen die Fahrbahnmarkierungen während ihrer Nutzungsdauer ein beibehaltenes Reflexionsvermögen von mindestens 100 mcd/m<sup>2</sup>/Lux und stärker bevorzugt von mindestens 150 mcd/m<sup>2</sup>/Lux auf. Wie hierin verwendet, wird „beibehaltenes Reflexionsvermögen“ verwendet, um die Wirksamkeit der über ihre Nutzungsdauer aufrechterhaltene retroreflektierende Leistung einer Fahrbahnmarkierung zu beschreiben. Üblicherweise wird zurzeit im Labor Retroreflexionsvermögen durch ein Instrument mit festen Eintritts- und Beobachtungswinkel, gemäß ASTM D 4061-94, gemessen. Eine neuere Arbeit (Transportation Research Record 1409, 1994 veröffentlicht durch das Transportation Research Board) hat gezeigt, dass der Eintrittswinkel bei welchem Licht einfällt, und Beobachtungswinkel, von welchem aus ein Fahrer tatsächlich eine Fahrbahnmarkierung sieht, nachstehend als „angennähere Fahrer-Geometrie“ bezeichnet, für gemessene retroreflektierende Leistung von Fahrbahnmarkierungen geeignet sind.

**[0063]** Die Amin- und Isocyanatkomponenten werden vorzugsweise so gewählt, dass die Fahrbahnmarkie-

rungszusammensetzung:

- (1) eine Flüssigkeit mit einem hohen Feststoffgehalt (vorzugsweise mindestens 75 Gew.-% und stärker bevorzugt mindestens 90 Gew.-%, basierend auf dem Gesamtgewicht der Zusammensetzung) ist, welche im Wesentlichen lösungsmittelfrei ist (vorzugsweise weniger als 5 Gew.-% Lösungsmittel, basierend auf dem Gesamtgewicht der Zusammensetzung);
- (2) ein schnelles Härtungsprofil aufweist, mit einer Spurenfrei-Zeit (d. h. einer Trocknungszeit unter umgebenden Straßenbedingungen, wenn die Beschichtung aufgetragen ist) von vorzugsweise nicht mehr als fünf Minuten, stärker bevorzugt nicht mehr als vier Minuten und am meisten bevorzugt nicht mehr als drei Minuten und einer nützlichen Offenzeit (d. h. die Zeitspanne, während der die Zusammensetzung nach dem Auftragen auf eine Oberfläche für eine adäquate Substratimprägnierung und für die Einflechtung/Verankerung von Teilchen oder reflektierendem Element frei fließend bleibt) von vorzugsweise mindestens 30 Sekunden und stärker bevorzugt mindestens einer Minute;
- (3) ein breites Anwendungsfenster (d. h. sie ist befähigt, über einen weiten Temperaturbereich aufgetragen zu werden, mit Betonung auf eine Verwendung bei niedrigen Temperaturen) mit einer minimalen Auftragstemperatur von vorzugsweise mindestens 7°C (45°F), stärker bevorzugt mindestens 4°C (40°F), noch stärker bevorzugt mindestens 2°C (35°F) und am meisten bevorzugt mindestens -4°C (25°F) aufweist;
- (4) kompatibel ist mit einem Auftragungsequipment für statische Zweikomponenten-Mischung oder luftlose Hochdruck-Prallmischung;
- (5) käuflich erhältliche, kostengünstige Rohmaterialien beinhaltet; und
- (6) im Allgemeinen lagerfähig ist, vorzugsweise mit einer gewöhnlichen Haltbarkeitsdauer von mindestens sechs Monaten, stärker bevorzugt von mindestens einem Jahr und am meisten bevorzugt von mindestens zwei Jahren.

**[0064]** Obwohl die erfindungsgemäßen Fahrbahnmarkierungszusammensetzungen als Zweikomponentensysteme bezeichnet werden, können auch eine Anzahl von Additiven eingeschlossen sein. Diese Additive schließen Witterungsadditive, Antioxidantien, Dispersions- und Mahlhilfsstoffe, Benetzungsmittel, schlagzähmachende Hilfsstoffe, Entschäumer, Pigmente, Füllstoffe, Streckungsmittel, Verdünnungsmittel, Weichmacher, Egalisierungsmittel und grenzflächenaktive Mittel ein.

**[0065]** Pigmente sind auf dem Gebiet der Fahrbahnmarkierung gut bekannt, um die gewünschten visuellen Erscheinungseigenschaften während des Tages zu verleihen und zu den reflektierenden Eigenschaften der Markierung bei Nacht beizutragen. Füllstoffe und Streckungsmittel können verwendet werden, um die Fließeigenschaften der flüssigen Beschichtung zu modifizieren, und können zum Schüttgutvolumen der Endbeschichtung beitragen. Füllstoffe können auch verwendet werden, um ein besonderes Volumenverhältnis zu erreichen, ohne die reaktive Chemie wesentlich zu beeinträchtigen. Die Pigmente, Füllstoffe und Streckungsmittel können einen wesentlichen Einfluss auf eine nicht gehärtete Formulierung und gehärtete Filmdichte, Filmhärtungsprofil und Spurenfrei-Zeit, gehärtetes Filmmaterial, Beschichtungshärtung an ein Substrat, Antwort auf Wärmewechsel, Abnutzung und Beschichtungshaltbarkeit aufweisen.

#### Dem Verkehr ausgesetzte Oberflächen

**[0066]** Es wird ein Verfahren zur Markierung einer dem Verkehr ausgesetzten Oberfläche bereitgestellt, welches das Auftragen einer Zweikomponenten-Beschichtungszusammensetzung, welche eine Aminkomponente mit einem oder mehreren der neuen, sekundären, erfindungsgemäßen Amine oder der in der vorliegenden Erfindung verwendeten sekundären Amine, wie vorstehend definiert, und gegebenenfalls ein oder mehrere Amin-funktionelle Co-Reaktanten und eine Isocyanatkomponente enthält, welche ein oder mehrere Polyisocyanate enthält, auf eine dem Verkehr ausgesetzten Oberfläche einschließt.

**[0067]** Die Zweikomponenten-Beschichtungszusammensetzung wird üblicherweise unter Verwendung von Sprühbeschichtungstechniken aufgetragen. Üblicherweise werden die zwei Komponenten unter Verwendung einer Sprühvorrichtung, welche Mischen unmittelbar vor dem Verlassen der Vorrichtung erlaubt, aufgetragen. Es kann zum Beispiel ein luftloses Zweikomponenten-Hochdruck-Prallmischungssystem verwendet werden.

**[0068]** Ein Beispiel eines luftlosen Prallmischungssprühsystems wird von Gusmer hergestellt. Das System schließt die folgenden Komponenten ein: eine Aufteilungssektion, welche die Komponenten abmisst und den Druck auf über 10,3 MPa (1500 psi) hebt; eine Heizsektion, um die Viskosität jeder Komponente zu kontrollieren; und eine Prallsprühpistole, welche die zwei Komponenten vereinigt und das Mischen gerade unmittelbar vor der Zerstäubung erlaubt.

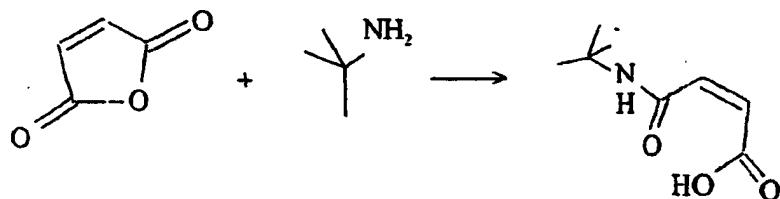
**[0069]** Ein anderes nützliches System ist ähnlich wie die Pralleinheit, außer dass es ein statisches Mischgefäß verwendet, um Vermischen der zwei Komponenten zu erreichen. Dieses Mischgefäß enthält eine Anzahl an Schaufeln, welche entworfen wurden, die Komponenten vor der Zerstäubung zu mischen.

**[0070]** Es sollte bemerkt werden, dass die flüssigen Fahrbahnmarkierungszusammensetzungen Polyharstoffbeschichtungen mit herkömmlicher Sichtbarkeit am Tag bereitstellen. Sie können auch als Bindemittel fungieren, um reflektierende optische Elemente zu verankern. Falls die reflektierenden Elemente Glas- oder Keramik-Mikrokugeln sind, sind sie üblicherweise in dem Bereich von 200 µm bis 600 µm und können in die Beschichtung aufgenommen werden oder werden vorzugsweise auf die feuchte Beschichtung fallengelassen.

**[0071]** Nach dem Sprühen aufgetragene Elemente in Form von Glas- oder Keramik-Mikrokugeln, können zusätzlich zum Bereitstellen der Reflexionsfähigkeit in der Nacht auch als Bindemittelfüllstoff verwendet werden. Sie können ähnlich wie Mineralteilchen auf der Abnutzungsoberfläche fungieren. Die üblichen Bedeckungsgrade sind vorzugsweise größer als 1,8 kg (vier Pfund) Glaskugeln pro 3,8 (eine Gallone) Farbe, stärker bevorzugt größer als 4,5 kg (10 Pfund) pro 3,8 l (eine Gallone), noch stärker bevorzugt größer als 11,3 kg (25 Pfund) pro 3,8 l (eine Gallone) und am meisten bevorzugt 13,6 kg (30 Pfund) pro 3,8 l (eine Gallone).

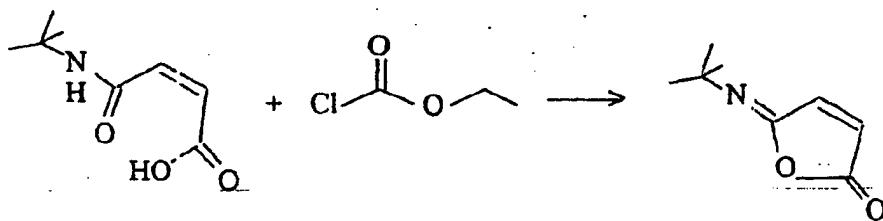
#### Arbeitsbeispiele

Herstellung von tert-Butylisomaleinimid (Z)-4-(tert-Butylamino)-4-oxo-2-butensäure



**[0072]** Zu einem 12 l Vierhals-Rundkolben mit einem mechanischen Rührer, Thermometer und einem Zugabe-trichter wurden 1072,6 Gramm Maleinsäureanhydrid (10,9 Mol) und 6062 Gramm Acetonitril unter Stickstoff gegeben. Das Gemisch wurde gerührt, um die Feststoffe zu lösen und auf -7°C gekühlt. Zu diesem wurden 800 Gramm t-Butylamin (10,9 Mol) langsam mit einer Geschwindigkeit gegeben, so dass die Temperatur unterhalb 0°C blieb (Zugabe über ungefähr 2,5 Stunden). Auf die Zugabe folgend, wurde das Gemisch eine Stunde lang bei -7°C und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Der Feststoff wurde durch Filtration gesammelt, mit 500 ml Acetonitril gewaschen und getrocknet, um 1355 Gramm (Z)-4-(tert-Butylamino)-4-oxo-2-butensäure als einen weißen Feststoff zu geben. 13-C NMR zeigt, dass dieser zu 94,62 Gew.-% aus (Z)-4-(tert-Butylamino)-4-oxo-2-butensäure und zu 5,38 Gew.-% aus t-Butylamin bestand. Dieses Material wurde ohne weitere Reinigung für die nächste Umsetzung verwendet.

5-(tert-Butylamino)-2,5-dihydro-2-furanon



**[0073]** Zu einem 12 l Vierhals-Rundkolben mit einem mechanischen Rührer, Thermometer, einem Zugabe-trichter und Kondensator wurden unter Stickstoff 700 Gramm (Z)-4-(tert-Butylamino)-4-oxo-2-butensäure (4,0 Mol) und 7757 Gramm Dichlormethan gegeben. Das Gemisch wurde auf -5°C gekühlt und 438,6 Gramm Ethylchloroformat (4,0 Mol) wurden zugegeben. Das Gemisch wurde auf -10°C gekühlt, und 408,9 Gramm Triethylamin (4,0 Mol) wurden langsam mit Geschwindigkeit zugegeben, so dass die Temperatur unterhalb -7°C blieb. Das Rühren wurde 2,5 Stunden lang bei -5°C fortgesetzt, während dieser Zeit wurde die Entwicklung von Kohlendioxid beobachtet. Das Gemisch wurde auf 11°C erwärmt und eine Vormischung aus 272 Gramm Natriumbicarbonat, welches in 3640 Gramm destilliertem Wasser gelöst war, wurde zugegeben. Das Gemisch wurde 10 Minuten lang gerührt, die Phasen teilten sich auf, und die wässrige Phase wurde entfernt. Die organische Phase wurde drei Mal mit je 3 l destilliertem Wasser extrahiert. Die organische Phase wurde mit 275 Gramm Natriumsulfat getrocknet, filtriert, und das Lösungsmittel wurde im Vakuum bei 30°C entfernt. Der Rückstand wurde durch Destillation (50°C, 0,05 mm Hg) gereinigt, um 550 Gramm 5-(tert-Butylimino)-2,5-dihydro-2-fura-

non zu geben. Dieses Material wird nachstehend als tert-Butylisomaleinimid bezeichnet. <sup>13</sup>C NMR zeigt, dass dieses zu mehr als 99% rein ist.

#### Herstellung von Amid/Ester #1

**[0074]** 2,413 Gramm (40,1 mäq.) wasserfreies 2-Propanol (Aldrich, Milwaukee, WI) wurde mit 0,056 Gramm (0,160 mäq.) Dibutylzinnndiacetat (Air Products, Allentown, PA) vereinigt und ungefähr 5 Minuten lang gemischt. 6,405 Gramm (40,1 mäq.) tert-Butylisomaleinimid wurden zugegeben und vier Tage lang unter Umgebungsbedingungen gemischt. Das Produkt war eine klare, gelb gefärbte Flüssigkeit mit niedriger Viskosität. <sup>1</sup>H-NMR zeigte eine Ausbeute von 97% des Malein(Amid-Ester)-Produktes an.

#### BEISPIEL 1

##### Herstellung eines sekundären Amins

**[0075]** 0,777 Gramm (3,54 mäq.) Amid-Ester #1 wurden in ein Fläschchen eingewogen. 0,372 Gramm (3,54 mäq.) 4,4'-Methylenbis(cyclohexylamin) (PACM-20, Air Products, Allentown, PA) wurden zu dem Amid-Ester gegeben und 10 Minuten lang gemischt. Das Umsetzungsgemisch wurde vier Tage lang in einen Ofen mit 70°C gelegt. Das Produkt war eine viskose, klare, gelb gefärbte Flüssigkeit. <sup>1</sup>H-NMR zeigte eine Ausbeute des gewünschten Aminproduktes von 90% an.

#### BEISPIEL 2

##### Herstellung eines sekundären Amins

**[0076]** 0,999 Gramm (4,55 mäq.) Amid-Ester #1 wurden in ein Fläschchen eingewogen. 0,264 Gramm (4,54 mäq.) 2-Methyl-1,5-pentandiamin (Dytek A, DuPont Chemicals, Wilmington, DE) wurden zu dem Amid-Ester gegeben und 10 Minuten lang gemischt. Das Umsetzungsgemisch wurde vier Tage lang in einen Ofen mit 70°C gelegt. Das Produkt war eine viskose, klare, gelb gefärbte Flüssigkeit. <sup>1</sup>H-NMR zeigte eine Ausbeute des gewünschten Aminproduktes von 88% an.

#### Herstellung von Amid/Ester #2

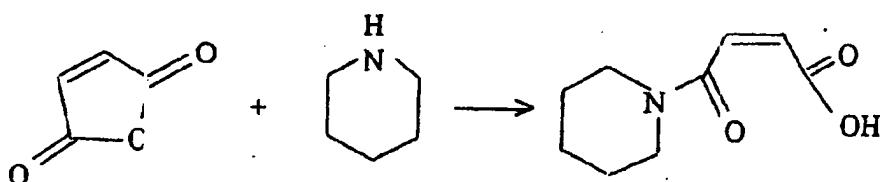
**[0077]** 193,50 Gramm (3,22 Äquivalent) wasserfreies 2-Propanol (Aldrich, Milwaukee, WI) wurde mit 4,34 Gramm (12,4 mäq.) Dibutylzinnndiacetat (Air Products, Allentown, PA) vereinigt und ungefähr 5 Minuten lang gemischt. 480,00 Gramm (3,13 Äquivalent) tert-Butylisomaleinimid wurden zugegeben und einen Tag lang bei Umgebungsbedingungen, gefolgt von drei Tagen bei 70°C gemischt. Das Produkt war eine klare, gelb gefärbte Flüssigkeit mit niedriger Viskosität. <sup>1</sup>H-NMR zeigte eine Ausbeute des Malein(Amid-Ester)-Produktes von 98,6% an.

#### BEISPIEL 3

##### Herstellung eines sekundären Amins

**[0078]** 4,927 Gramm (23,10 mäq.) Amid-Ester #2 (bei 70°C) wurden in ein Fläschchen eingewogen. 1,342 Gramm (23,10 mäq.) 1,6-Diaminohexan (Aldrich, Milwaukee, WI), bei 70°C, wurden zu dem Amid-Ester gegeben und 10 Minuten lang gemischt. Das Umsetzungsgemisch wurde 40 Stunden lang in einen Ofen mit 70°C gelegt. Das Produkt war eine klare, gelb gefärbte Flüssigkeit. <sup>1</sup>H-NMR zeigte eine Ausbeute des gewünschten Aminproduktes von 95,5% an.

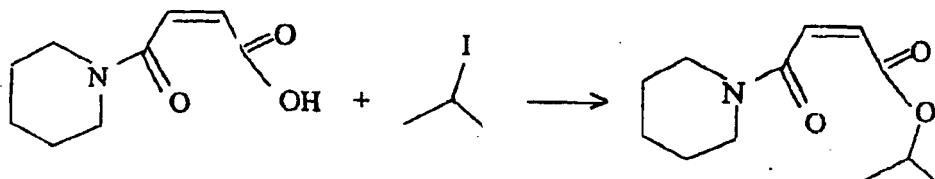
#### Herstellung von Amid/Ester #3 (Z)-4-Oxo-4-piperidino-2-butensäure



**[0079]** Zu einem 500 ml Dreihals-Rundkolben mit einem mechanischen Rührer, Thermometer, einem Zuga-

betrichter und Kondensator wurden unter Stickstoff, 50 Gramm (0,51 mmol) Maleinsäureanhydrid und 363,7 ml Acetonitril gegeben. Das Gemisch wurde bei Raumtemperatur gerührt, bis sich der Feststoff löste, und dann in einem Eisbad gekühlt. Zu der Lösung wurden 43,4 Gramm (0,51 mmol) Piperidin in einer derartigen Geschwindigkeit gegeben, dass die Temperatur nicht über 20°C hinausging. Man ließ das Kühlungsbad langsam schmelzen, und das Gemisch wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt, um 95,7 Gramm eines braunen Feststoffes zu geben. <sup>13</sup>C NMR zeigt, dass dieser Feststoff zu 88,8 Gew.-% aus (Z)-4-Oxo-4-piperidino-2-butensäure, zu 3,4 Gew.-% aus Acetonitril, zu 2,2 Gew.-% aus Maleinsäureanhydrid, zu 4,4 Gew.-% aus Maleinsäure und zu 1,2 Gew.-% aus dem entsprechenden Fumaratamid oder -säure bestand. Dieses Material wurde im nächsten Schritt ohne weitere Reinigung verwendet.

#### Isopropyl-(Z)-4-oxo-4-piperidino-2-butenoat



**[0080]** Zu einem 250 ml Dreihals-Rundkolben wurden unter Stickstoff 40 Gramm (0,22 mmol) (Z)-4-Oxo-4-piperidino-2-butensäure und 800 ml Acetonitril gegeben. Das Gemisch wurde bei Raumtemperatur gerührt, um den Feststoff zu lösen. Dazu wurden 106,71 Gramm (0,33 mmol) Cäsiumcarbonat gegeben, und dann wurden 111,34 Gramm (0,66 mmol) 2-Iodpropan über einen Zeitraum von drei Minuten zugegeben. Das Gemisch wurde eine Stunde lang auf 80°C erhitzt und auf Raumtemperatur gekühlt. Zu dem Gemisch wurden 350 ml Wasser und 250 ml Ethylacetat gegeben. Das Gemisch wurde gerührt, die Phasen teilten sich auf, und die organische Phase wurde abgetrennt. Die organische Phase wurde zwei Mal mit 500 ml Wasser extrahiert. Die organische Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt, um 28 Gramm einer braunen Flüssigkeit zu geben. Diese Flüssigkeit wurde über ein Kugelrohr destilliert (105°C Lufttemperatur, 0,130 mTorr), um 21,97 Gramm einer farblosen Flüssigkeit zu geben. <sup>13</sup>C NMR zeigt, dass diese zu 94 Gew.-% aus Isopropyl-(Z)-4-oxo-4-piperidino-2-butenoat, Isopropyl-(E)-4-oxo-4-piperidino-2-butenoat und zu 2,5 Gew.-% aus uncharakterisierten Verunreinigungen bestand.

#### BEISPIEL 4

##### Herstellung eines sekundären Amins

**[0081]** 0,335 Gramm (5,766 mäq.) 1,6-Diaminohexan (bei 70°C, Aldrich, Milwaukee, WI) wurde in ein Fläschchen eingewogen. 1,299 Gramm (5,766 mäq.) Amid-Ester #3 (bei 70°C) wurde zu dem Amin gegeben und 10 Minuten lang gemischt. Das Umsetzungsgemisch wurde 40 Stunden lang in einen Ofen mit 70°C gelegt. Das Produkt war eine klare, gelb gefärbte Flüssigkeit. <sup>1</sup>H-NMR zeigte eine Ausbeute des gewünschten Aminproduktes von 90,2% an.

#### BEISPIEL 5

**[0082]** Annähernd stöchiometrische Mengen, basierend auf den Äquivalentgewichten des Materials von 4 verschiedenen Diisocyanaten und dem in Beispiel 3 beschriebenen sekundären Amin wurden verwendet, um Beschichtungsproben herzustellen. Wegen der schnellen Härtungsgeschwindigkeit wurde zuerst das sekundäre Amin in einen Becher eingewogen. Die Diisocyanate wurden dann zugegeben. Das Gemisch wurde dann kräftig 15–30 Sekunden lang gerührt und schnell auf eine Oberfläche gegossen, um zu härteten. Die Ergebnisse sind in der nachstehenden Tabelle gezeigt.

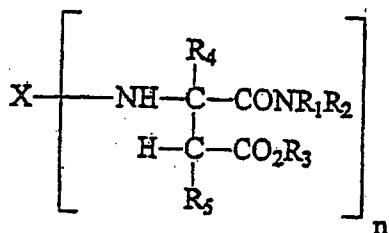
## TABELLE

Amin-Co-Reaktant	Äquivalentgewicht	Isocyanat	Äquivalentgewicht	NCO Index	Härtungsprofil Offenzeit (min)	Film-eigenschaften
BSP. 3	274	N-3300	194	1,05	< 0,5	Hohes Modul, zäh
BSP. 3	274	N-3400	194	1,05	< 0,5	Hohes Modul, zäh
BSP. 3	274	Desmodur W	131	1,05	< 0,5	Hohes Modul, brüchig
BSP. 3	274	TMXDI	122	1,05	< 0,5	Hohes Modul, brüchig
BSP. 3	274	IPDI	111	1,05	< 0,5	Hohes Modul, s. brüchig
<b>Rohmaterialinformation:</b>						
Rohmaterial	Anbieter	<b>Produktbeschreibung</b>				
N-3300	Bayer Corp.	Polyfunktionelles aliphatisches Isocyanatharz, basierend auf Hexamethylendiisocyanat				
N-3400	Bayer Corp.	Polyfunktionelles aliphatisches Isocyanatharz, basierend auf Hexamethylendiisocyanat				
Desmodur W	Bayer Corp.	Hydriertes MDI; H12MDI; Dicyclohexylmethan-4,4'-diisocyanat				
TMXDI	Cytec Industries Inc.	Meta-Tetramethylxylylendiisocyanat				
IPDI	Aldrich Chemical Co. Inc.	Isophorondiisocyanat				

**[0083]** Die vorstehende Beschreibung, Beispiele und Daten stellen eine vollständige Beschreibung der Erzeugung und Verwendung der erfundungsgemäßen Zusammensetzung bereit. Die Erfindung liegt in den hierin nachstehend angehängten Patentansprüchen.

**Patentansprüche**

1. Sekundäres Amin der Formel



wobei

- a) X ein Alkylenrest oder ein Arylenrest mit einer Valenz von n ist;
- b) R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>4</sub> und R<sub>5</sub> jeweils unabhängig ausgewählt sind aus einem Wasserstoffatom, einem Alkylrest und einem Arylrest;
- c) R<sub>3</sub> entweder ein Alkylrest oder ein Arylrest ist; und
- d) n eine ganze Zahl größer als 1 ist.

2. Amin nach Anspruch 1, wobei n gleich 2 ist;

oder

wobei R<sub>1</sub> ein Wasserstoffatom oder ein Alkylrest mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen und R<sub>2</sub> ein Alkylrest mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen oder ein Arylrest ist;

oder

wobei R<sub>4</sub> und R<sub>5</sub> Wasserstoffatome sind.

3. Amin nach Anspruch 1, wobei X ein bivalenter Kohlenwasserstoffrest ist, erhalten durch das Entfernen der Aminogruppen von Ethyleniamin, 1,2-Diaminopropan, 2,5-Diamino-2,5-dimethylhexan, 1,11-Diaminoundecan, 1,12-Diaminododecan, 2,4'-diamino-dicyclohexylmethan, 2,4- oder 2,6-Diaminotoluol, 2,4'- oder 4,4'-Diaminodiphenylmethan, 1,4-Diaminobutan, 1,6-Diaminohexan, 2,4,4-Trimethyl-1,6-diaminohexan, 1-Amino-3,3,5-trimethyl-5-aminomethylcyclohexan, 4,4'-Diamino-dicyclohexylmethan oder 3,3-Dimethyl-4,4'-diaminodicyclohexylmethan, 4,4-Methylenbis(cyclohexylamin), oder 2-Methyl-1,5-pentandiamin.

4. Amin nach Anspruch 1, wobei R<sub>1</sub> ein Wasserstoffatom und R<sub>2</sub> ein Alkylrest mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen oder ein Arylrest ist.

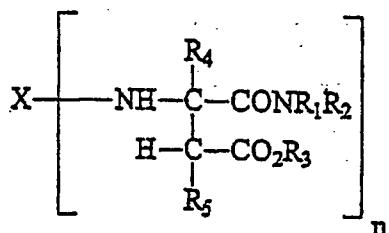
5. Amin nach Anspruch 1, wobei sowohl R<sub>1</sub> als auch R<sub>2</sub> ein Alkylrest mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen ist.

6. Amin nach Anspruch 5, wobei R<sub>2</sub> ein tert.-Butylrest und R<sub>3</sub> ein Isopropylrest ist.

7. Amin nach Anspruch 1, wobei R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> zusammengenommen mit dem Stickstoffatom einen 5- oder 6-gliedrigen Ring bilden.

8. Polyharnstoffbeschichtungszusammensetzung, umfassend

- a) eine Polyisocyanatkomponente und
- b) eine Isocyanat-reaktive Komponente, umfassend mindestens eine Verbindung der Formel



wobei

- i) X ein Alkylrest, ein Alkylenrest, ein Arylrest oder ein Arylenrest mit einer Valenz von n ist;
- ii) R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>4</sub> und R<sub>5</sub> jeweils unabhängig ausgewählt sind aus einem Wasserstoffatom, einem Alkylrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen und einem Arylrest;
- iii) R<sub>3</sub> entweder ein Alkylrest oder ein Arylrest ist; und
- iv) n eine ganze Zahl größer oder gleich 1 ist.

9. Beschichtungszusammensetzung nach Anspruch 8, wobei n gleich 2 und X ein bivalenter Kohlenwasserstoffrest, ein Alkylenrest oder Arylenrest ist.

10. Beschichtungszusammensetzung nach Anspruch 9, wobei X ein bivalenter Kohlenwasserstoffrest ist, erhalten durch das Entfernen der Aminogruppen von 1,4-Diaminobutan, 1,6-Diaminohexan, 2,4,4-Trime-thyl-1,6-diaminohexan, 1-Amino-3,3,5-trimethyl-5-aminomethylcyclohexan, 4,4'-Diaminodicyclohexylmethan oder 3,3-Dimethyl-4,4'-diaminodicyclohexylmethan, 4,4-Methylenbis(cyclohexylamin), oder 2-Methyl-1,5-pentandiamin.

11. Beschichtungszusammensetzung nach Anspruch 8, wobei R<sub>1</sub>, R<sub>4</sub> und R<sub>5</sub> Wasserstoffatome sind und R<sub>2</sub> ein Alkylrest mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen oder ein Arylrest ist.

12. Beschichtungszusammensetzung nach Anspruch 8, wobei sowohl R<sub>1</sub> als auch R<sub>2</sub> ein Alkylrest mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen ist.

13. Beschichtungszusammensetzung nach Anspruch 12, wobei R<sub>2</sub> ein tert.-Butylrest und R<sub>3</sub> ein Isopropylrest ist.

14. Beschichtungszusammensetzung nach Anspruch 8, wobei R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> zusammengenommen mit dem Stickstoffatom einen 5- oder 6-gliedrigen Ring bilden.

15. Verfahren zur Herstellung einer Polyharnstoffbeschichtung, welches das Beschichten eines Substrats mit der Beschichtungszusammensetzung nach den Ansprüchen 8 bis 14 und das Härt(en) der Zusammensetzung bei einer Temperatur von 10°C bis 80°C umfasst.

16. Flüssige Zweikomponenten-Straßenmarkierungszusammensetzung, umfassend:

- a) eine Aminkomponente, umfassend ein oder mehrere Amine der wie in Anspruch 8 beschriebenen Formel, und
- b) ein oder mehrere Polyisocyanate.

17. Zusammensetzung nach Anspruch 16, wobei n gleich 2 ist und X ein Alkylenrest oder ein Arylenrest ist.

18. Zusammensetzung nach Anspruch 16, wobei die Aminkomponente ferner einen oder mehrere Amin-funktionelle Reaktanten oder Co-Reaktanten umfasst.

19. Zusammensetzung nach Anspruch 16, wobei die flüssige Straßenmarkierungszusammensetzung ferner Witterungsadditive, Antioxidantien, Dispersions- und Mahlhilfsmittel, Benetzungsmittel, schlagzähmmachen-de Hilfsstoffe, Entschäumer, Pigmente, Füllstoffe, Streckungsmittel, Verdünnungsmittel, Weichmacher, Egali-sierungsmittel und grenzflächenaktive Mittel umfasst.

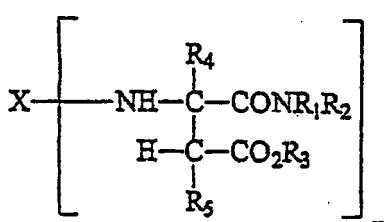
20. Flüssige Straßenmarkierung, umfassend ein Bindemittel mit Polyharnstoffresten, hergestellt aus der Zweikomponenten-Beschichtungszusammensetzung nach den Ansprüchen 16 bis 19.

21. Verfahren zur Markierung einer dem Verkehr ausgesetzten Oberfläche, umfassend das Auftragen der Zweikomponenten-Zusammensetzung nach den Ansprüchen 16 bis 19 auf die dem Verkehr ausgesetzte Oberfläche.

22. Verfahren nach Anspruch 21, wobei die Zweikomponenten-Zusammensetzung unter Verwendung ei-ner Sprühvorrichtung aufgetragen wird, wobei die Aminkomponente und die Isocyanatkomponente unmittelbar vor dem Verlassen der Vorrichtung kombiniert werden.

23. Verfahren nach Anspruch 21, ferner umfassend ein nach dem Sprühen aufgetragenes, reflektierendes Element.

24. Sekundäres Amin der Formel



- a) X ein Alkylrest, ein Alkylenrest, ein Arylrest oder ein Arylenrest mit einer Valenz von n ist;
- b) R<sub>4</sub> und R<sub>5</sub> jeweils unabhängig ausgewählt sind aus einem Wasserstoffatom, einem Alkylrest und einem Arylrest;
- c) R<sub>3</sub> entweder ein Alkylrest oder ein Arylrest ist;
- d) n eine ganze Zahl größer oder gleich 1 ist; und
- e) R<sub>1</sub> ein Wasserstoffatom und R<sub>2</sub> ein Alkylrest mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen oder ein Arylrest ist.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen