

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 525 199**

51 Int. Cl.:

C08G 18/67 (2006.01)

C08G 18/75 (2006.01)

C08F 222/10 (2006.01)

C09D 175/16 (2006.01)

C08F 220/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.07.2010 E 10731499 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.10.2014 EP 2454331**

54 Título: **Agente aglutinante para la producción de marcaciones de calzadas por encima de las que se puede rodar con rapidez**

30 Prioridad:

16.07.2009 DE 102009027767

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

18.12.2014

73 Titular/es:

**EVONIK RÖHM GMBH (100.0%)
Kirschenallee 45
64293 Darmstadt , DE**

72 Inventor/es:

**NEUGEBAUER, PETER;
HEEB, HEIKE y
KIZEWSKI, INGRID**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 525 199 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Agente aglutinante para la producción de marcaciones de calzadas por encima de las que se puede rodar con rapidez

Sector del invento

- 5 El presente invento comprende una nueva formulación para la marcación de calzadas, tales como por ejemplo carreteras y calles, por encima de la que se puede transitar de nuevo, después de la aplicación, tras de un período de tiempo de espera acortado en comparación con el estado de la técnica,.

10 Para las modernas marcaciones de calzadas se plantea una serie de exigencias. Por un lado, se espera de tales sistemas que ellos traigan consigo una sencilla aplicabilidad sobre la superficie de la carretera y al mismo tiempo una alta estabilidad en almacenamiento así como una larga duración de vida de la marcación. También tienen importancia una rápida elaborabilidad y en particular una rápida reanudación de la transitabilidad sobre las superficies de calzadas marcadas. Tiene una gran importancia para las infraestructuras el hecho de que, después de unos trabajos de marcación, unos correspondientes tramos de calzada puedan ser habilitados de nuevo para el tráfico con la mayor rapidez que sea posible. Para la colocación de las marcaciones de calzadas es necesario cerrar para el tráfico al tramo que se ha de marcar hasta que se produzca la desecación o respectivamente el endurecimiento total del material de la marcación o respectivamente de su adhesivo, para que la marcación no resulte dañada o incluso se haga inservible por haberse rodado prematuramente por encima de ella. Un tramo cerrado para el tráfico trae consigo, junto a unos indeseados retrasos y los gastos vinculados con ellos, también un riesgo aumentado de accidentes.

20 El intervalo de tiempo, que transcurre entre la aplicación de unas composiciones de marcación de acuerdo con el estado de la técnica sobre la superficie de calzada y la reanudación de la transitabilidad o la aptitud para que se ruede por encima, depende en gran manera de la temperatura del medio ambiente y de la constitución de la superficie de la calzada. Este intervalo de tiempo está situado en por lo menos 5 min. Sin embargo, él puede ser también superior a los 15 min. Un tal período de tiempo de espera conduce a una retardación del tráfico por la carretera o calle, a partir de lo cual se establecen unos considerables obstáculos causados por ello para los conductores de automóviles y unos peligros de accidentes, que los fabricantes y los usuarios de las marcaciones de calzadas buscan restringir lo más que sea posible.

Estado de la técnica

30 El acortamiento del período de tiempo de espera entre la aplicación y la reanudación de la transitabilidad sobre una marcación de calzada ya es desde hace mucho tiempo una meta del desarrollo. Como materiales para las marcaciones de calzadas se emplean en el momento actual unos sistemas tales como pinturas basadas en disolventes, pinturas al agua, pinturas termoplásticas, pinturas basadas en resinas reactivas así como cintas o bandas adhesivas previamente producidas. Estas últimas tienen la desventaja de que ellas son costosas de producir y de aplicar. También en lo que se refiere a una longevidad de la marcación que se ha de pretender, hay unos grados de libertad solamente restringidos en lo que se refiere a la ejecución y estructuración de la marcación, p.ej. con perlas de vidrio.

40 Una solución conocida consiste en aplicar sobre la marcación de calzada una gran cantidad de bolas de vidrio, con el fin de formar una película aislante y permitir una aptitud prácticamente inmediata de la marcación de calzada para que se ruede por encima de ella. Esta técnica, sin embargo, no es satisfactoria, puesto que ella, por una parte, exige una dosificación de la marcación de calzada que es pequeña en relación con la dosificación de las bolas de vidrio, a partir de lo que resultan unos potenciales problemas de desgaste y, por otra parte, aparecen unas considerables pérdidas de las bolas de vidrio sobre la calzada. Las bolas de vidrio son incorporadas principalmente con el fin de mejorar la reflexión en la marcación de calzada.

45 Una solución conocida es la aplicación a partir de unas soluciones en unos disolventes orgánicos volátiles, que se secan con relativa rapidez a causa de su más pequeña densidad. Un tal sistema, sin embargo, puede conducir naturalmente sólo a unas capas especialmente delgadas que traen consigo, por un lado, una restricción de los grados de libertad de la formulación, tales como la incorporación de bolas de vidrio y, por otro lado, una duración de vida grandemente restringida. Cuando se utilizan unos disolventes especialmente volátiles, tales como p.ej. acetona, unos derivados cetónicos volátiles, tolueno o unos acetatos, aumentan sin embargo también los riesgos para la salud de los usuarios. Además de ello, tanto para el medio ambiente como también para la calidad de la marcación resulta desventajosa una pérdida de disolventes orgánicos mediante evaporación, en lo que concierne a una desecación solamente superficial. Mediante la formación de una película se llega solamente a una mala desecación en el interior del revestimiento, de modo tal que aparecen riesgos en lo que concierne a una pérdida de adherencia, a una disminución de la coherencia, a una deformación o a una mala integración de las bolas de vidrio.

55 Existe por consiguiente solamente la posibilidad de utilizar menos bolas de vidrio, o de tener que aceptar una

relación más desfavorable con una proporción más alta de las bolas de vidrio. A partir de esto se establecen de nuevo sin embargo unos potenciales problemas de desgaste. En lo que se refiere a la velocidad de desecación constituyen una gran desventaja en particular unos sistemas acuosos, tal como por ejemplo se describe en el documento de patente europea EP 1 505 127. Con excepción de los aspectos toxicológicos, estos sistemas tienen todas las desventajas que se han descrito de los sistemas basados en disolventes. Adicionalmente, el período de tiempo de desecación de un tal sistema es manifiestamente más largo.

Unos revestimientos termoplásticos, que son aplicados en estado fundido sobre la superficie de calzada, pueden de por sí también ser optimizados para conseguir una alta velocidad de endurecimiento y por consiguiente una rápida aptitud para que se ruede por encima de ellos. Su utilización tiene la gran desventaja de necesitarse una etapa de procedimiento adicional, al tener el producto que ser llevado primeramente a fundirse p.ej. a 200 °C, antes de que él pueda ser aplicado. Esto es potencialmente peligroso no solamente a causa de la alta temperatura, sino por que los sistemas termoplásticos tienen de por sí una elevada tendencia a la abrasión y una disminuida capacidad de soportar carga térmica. Los sistemas termoplásticos tienen con frecuencia una vida manifiestamente más corta que unos sistemas que se basan p.ej. en resinas reactivas y que reaccionan mediando una reticulación.

Un punto de partida para la aceleración del endurecimiento de los sistemas de resinas reactivas es la utilización de unos poliésteres insaturados en los sistemas de resinas, tal como se describe por ejemplo en el documento EP 0 871 678. En este documento EP 0 871 676 se describe la transferencia de los mismos grupos bicíclicos insaturados con un protón que adicionalmente es fácil de abstraer desde los poliésteres a otros polímeros distintos tales como poliolefinas o también polimetacrilatos. Los resultados muestran sin embargo, en todos los casos, que se llega a una muy rápida formación de una película después de la aplicación, el endurecimiento propiamente dicho, incluso solamente de unas capas que tienen un espesor de unos pocos centímetros, necesita por el contrario varias horas y por consiguiente está excluida una rápida aptitud para que se ruede por encima de una marcación de calzada que contiene estos polímeros.

En el documento de solicitud de patente internacional WO 98/40424 se proponen unas formulaciones de 2 y 3 componentes que están constituidas sobre la base de unos poliésteres insaturados en unos compuestos etilénicamente insaturados o sobre la base de unos polímeros metacrílicos en unos monómeros metacrílicos, que son endurecidos totalmente con una mezcla constituida a base de un peróxido de dibenzoilo clorado y del peróxido de dibenzoilo en presencia de unas aminas aromáticas terciarias. El endurecimiento especialmente rápido de las formulaciones de por sí conocidas es atribuido a la combinación de los dos agentes iniciadores. Es desventajoso en este caso el hecho de que forzosamente se tienen que emplear unos compuestos que contienen halógenos, más exactamente que contienen cloro, que siempre albergan en sí mismos el peligro de poner en libertad, al realizarse una posterior degradación, unos productos de descomposición orgánicos halogenados, más exactamente aromáticos clorados, que son toxicológicamente peligrosos.

Otras desventajas son el pequeño intervalo de temperaturas, en el que estas formulaciones muestran su velocidad, así como una mala estabilidad frente a los rayos UV de los compuestos etilénicamente insaturados.

Ninguna de las soluciones más arriba mencionadas, para realizar el acortamiento del período de tiempo de espera antes de la reanudación del tráfico de carreteras y calles sobre una carretera o calle recientemente marcada, es por lo tanto satisfactoria: ni en lo que se refiere a la seguridad y a la salud de los fabricantes y usuarios de la composición para la marcación de calzada, ni tampoco para el medio ambiente, para la estabilidad y durabilidad de la marcación de calzada y para la seguridad de la marcación de calzada por el día y por la noche.

Misión

Una misión del presente invento es la de poner a disposición una nueva formulación para la marcación de superficies de calzadas, que contenga una resina reactiva, que se endurezca más rápidamente o por lo menos con igual rapidez en comparación con el estado de la técnica y haga posible una rápida aptitud de la marcación para que se ruede por encima de ella después de haber sido aplicada sobre la superficie de la calzada, situada por debajo de 5 min. Esto debe ser posible en un intervalo de temperaturas comprendidas entre 5 °C y 50 °C, independientemente de la temperatura del medio ambiente.

Una misión especial consiste en que se ha de poner a disposición una resina reactiva, que en comparación con el estado de la técnica haga posible unas marcaciones de calzadas de vida más larga o respectivamente por lo menos exactamente con la misma vida, junto con unas buenas propiedades de retrorreflexión, una buena visibilidad por el día y por la noche, un grado de blancura alto y estable y una buena capacidad de agarre, incluso en el caso de una calzada húmeda.

Otra misión más consiste en que el intervalo de tiempo, que transcurre entre la aplicación sobre la superficie de la calzada y la aptitud para que se ruede por encima de ella, independientemente del espesor de aplicación, que debe de estar situado entre 400 µm y 2.000 µm, debe de medir por debajo de 5 min, de manera preferida por debajo de

2 min. En este caso la marcación de calzada colocada de nuevas (esto es, recientemente colocada) debe de tener desde el comienzo una capacidad de agarre que corresponda a la del estado de la técnica.

5 Otra misión más consiste en poner a disposición una resina reactiva para marcaciones de calzadas sobre las cuales se pueda rodar rápidamente, que sea menos crítica en comparación con el estado de la técnica en lo que concierne a aspectos toxicológicos y ecológicos.

Existe además de ello la misión de poner a disposición un sistema de 2 C (de 2 componentes) como una marcación de calzada, que se pueda emplear ampliamente, sea formulable de manera flexible y sea estable en almacenamiento durante un período de tiempo relativamente largo.

10 Otras misiones que no se mencionan explícitamente se establecen a partir de la conexión global entre la siguiente descripción, las reivindicaciones y los ejemplos que siguen.

Solución del problema

Los problemas planteados por estas misiones se resuelven mediante la puesta a disposición de un nuevo sistema de marcación de calzadas, con más exactitud mediante la puesta a disposición de un nuevo y flexible material plástico para rociadura en frío que está constituido sobre la base de (met)acrilatos.

15 En particular, los problemas planteados por las misiones de conseguir una velocidad de endurecimiento o respectivamente una aptitud para que se ruede por encima que sea más rápida en comparación con las del estado de la técnica o por lo menos comparable con ellas, al mismo tiempo que tenga muy buenas propiedades ópticas, tales como el grado de blancura, la visibilidad por el día o respectivamente por la noche y las propiedades de reflexión, y una larga duración de vida, se resuelven mediante la puesta a disposición de una nueva resina reactiva
20 que se emplea como parte constituyente principal del material plástico para rociadura en frío y que tiene la siguiente composición:

- de 20 % en peso a 30 % en peso de unos agentes reticulantes, que se seleccionan de manera preferida entre el conjunto de los dimetacrilatos
- 25 - de 30 % en peso a 40 % en peso de unos monómeros, de manera preferida unos (met)acrilatos y/o unos componentes copolimerizables con (met)acrilatos,
- de 10 % en peso a 20 % en peso de unos uretano(met)acrilatos)
- de 15 % en peso a 25 % en peso de unos prepolímeros y
- de 0 % en peso a 5 % en peso de unos agentes aceleradores.

30 Además de ello, pueden estar contenidos otros materiales auxiliares, tales como agentes estabilizadores, agentes inhibidores, agentes reguladores o ceras.

Sobre la base de estas resinas reactivas se producen unas formulaciones que constituyen uno de opcionalmente dos hasta tres componentes de todo el material plástico para rociadura en frío. Estas formulaciones contienen, de acuerdo con el invento, los siguientes componentes:

- 35
- de 15 % en peso a 45 % en peso de la resina reactiva conforme al invento
 - de 1 % en peso a 5 % en peso de una mezcla, que contiene uno o varios agentes iniciadores,
 - de 7 % en peso a 15 % en peso de un pigmento inorgánico, de manera preferida dióxido de titanio, y
 - de 50 % en peso a 60 % en peso de otros materiales de carga minerales.

40 De modo sorprendente se encontró que una marcación de calzada, que es obtenible mediante la aplicación de un material plástico para uso en frío, que contiene una resina reactiva conforme al invento, se endurece con rapidez y ya después de 5 min., y de manera preferida después de 2 min., tiene una resistencia mecánica, una adherencia al subsuelo, una estabilidad de forma y una resistencia a la abrasión tales que se puede transitar de nuevo sobre ella.
45 Esto quiere decir, en el caso del uso en el tráfico por carreteras y calles, que en el caso de la utilización del sistema conforme al invento ya no se necesita un cierre al tráfico costoso, largo y tedioso del tramo de calzada que se ha de marcar.

De modo sorprendente se encontró también que este corto período de tiempo de endurecimiento inicial hasta lograr la aptitud para rodar por encima de la marcación de calzada es independiente de la temperatura en la ventana de temperaturas, comprendida entre 5 °C y 50 °C de manera preferida entre 1 °C y 60 °C, que es relevante para el uso.

50 Por el concepto de "aptitud para que se ruede por encima" o respectivamente por el concepto de "transitabilidad renovada" que se utiliza como sinónimo, se entiende una carga sobre la marcación de calzada, p.ej. en forma de la rodadura de los vehículos por encima de ella. El intervalo de tiempo que transcurre hasta que se alcanza una aptitud para que se ruede por encima es el intervalo de tiempo que transcurre entre la aplicación de la marcación de

calzada y el momento en el que ya no se pueden comprobar modificaciones de ningún tipo, en forma de una abrasión, de una pérdida de adherencia a la superficie de la calzada o respectivamente a las bolas de vidrio empotradas, o respectivamente una deformación de la marcación. La medición de la estabilidad de forma y de la adherencia se efectúa de acuerdo con la norma DIN EN 1542 99 en consonancia con la norma DAfStb-RiLi 01.

- 5 Además de esto, se encontró también de modo sorprendente que este corto período de tiempo de endurecimiento inicial hasta lograr la aptitud para rodar por encima de la marcación de calzada, es independiente del espesor de aplicación en un intervalo entre 400 μm y 2.000 μm . El espesor de aplicación del material plástico para uso en frío conforme al invento está situado entre 400 μm y 2.000 μm , de manera preferida entre 500 μm y 1.000 μm y de manera especialmente preferida entre 600 μm y 800 μm .
- 10 De manera adicional este componente puede contener otros materiales auxiliares, tales como agentes humectantes y/o dispersantes, un material de carga con capacidad de agarre (resistente al resbalamiento) y un agente contra la deposición. También las bolas de vidrio, que se añaden con el fin de mejorar la reflexión, pueden estar contenidas ya en este componente del material plástico para uso en frío. Alternativamente, éstas pueden ser también una parte constituyente del segundo componente y de manera preferida, según sea el mecanismo de aplicación de la
- 15 marcación de calzada, las bolas de vidrio se aplican como un tercer componente. En el caso de este modo de proceder, que se usa por ejemplo con unos modernos vehículos automóviles para realizar marcaciones con una segunda tobera, las bolas, directamente después de la aplicación de los primeros dos componentes, son aplicadas por rociadura sobre éstos. Es ventajoso en el caso de este modo de proceder que solamente la parte de las bolas de vidrio, que está empotrada en la matriz de marcación, es mojada con las partes constituyentes de los otros dos
- 20 componentes y se obtienen unas óptimas propiedades de reflexión. Muy especialmente en el caso del uso de esta tecnología, es importante sin embargo un empotramiento especialmente bueno de las perlas de vidrio y una adherencia correspondientemente buena de la matriz de marcación, o respectivamente de la formulación para la marcación de calzadas junto a la superficie de las bolas de vidrio. De modo sorprendente, se encontró que la resina reactiva conforme al invento, o respectivamente el material plástico para rociadura en frío, que contiene esta resina
- 25 reactiva, cumple estas propiedades exigidas, por lo menos en el nivel del estado de la técnica. Son reguladas exactamente las propiedades exigidas para una marcación de carreteras en la norma DIN EN 1436.

Con el fin de mejorar aún más las propiedades exigidas, la bolas de vidrio pueden ser aplicadas en común con unos agentes mediadores de adherencia o pueden haber sido tratadas previamente con éstos. Por consiguiente, las propiedades de retrorreflexión y la visibilidad por el día y por la noche del material plástico para uso en frío conforme

30 al invento son por lo menos comparables con las del estado de la técnica. Lo correspondiente es válido para la longevidad, en particular, del empotramiento de las perlas del vidrio.

El segundo componente del material plástico para uso en frío contiene el agente iniciador. Como agentes iniciadores de la polimerización sirven en particular unos peróxidos o unos compuestos azoicos. En ciertas circunstancias, puede ser ventajoso emplear una mezcla de diferentes agentes iniciadores. De manera preferida,

35 encuentran utilización como un agente iniciador por radicales unos peróxidos exentos de halógenos. tales como peróxido de dilauroilo, peróxido de dibenzoilo, peroxoato de terc.-butilo, peróxido de di(terc.-butilo) (DTBP), peróxido de di(terc.-amilo) (DTAP), (terc.-butil)peroxi-(2-etilhexil)carbonato (TBPEHC) y otros peróxidos que se descomponen a altas temperaturas. Para unas resinas reactivas destinadas al uso por ejemplo para marcaciones de calzadas se prefieren especialmente el peróxido de dilauroilo o el peróxido de dibenzoilo. Por regla general, el peróxido está mezclado en el segundo componente con un agente diluyente, por ejemplo con un ftalato, tal como el

40 ftalato de dibutilo, con un aceite o con otro agente plastificante. El material plástico para uso en frío conforme al invento contiene como la suma de los componentes primero y segundo así como opcionalmente del tercero, entre 0,1 % en peso y 7 % en peso de manera preferida entre 0,5 % en peso y 6 % en peso y de manera muy especialmente preferida entre 1 % en peso y 5 % en peso del agente iniciador o respectivamente de la mezcla entre

45 el agente iniciador y el agente diluyente.

Mediante la ausencia de halógenos del sistema iniciador se puede realizar en sí fácilmente una ausencia de halógenos de todo el material plástico para uso en frío y por consiguiente de la marcación de calzadas. Por consiguiente, las marcaciones conformes al invento son preferidas desde puntos de vista toxicológicos y ecológicos

50 en comparación con unos sistemas sobre los que se puede rodar rápidamente, tales como los que se han descrito en el estado de la técnica. Como ausencia de halógenos se entiende que el material plástico para uso en frío y la marcación de calzada que se ha producido a partir de éste contienen menos que 0,1 % en peso, de manera preferida menos que 0,01 % en peso de halógenos.

Una forma de realización especial de un sistema de agentes iniciadores y redox para resinas reactivas es la combinación de unos peróxidos y unos agentes aceleradores, en particular unas aminas. Como las citadas aminas

55 se han de mencionar por ejemplo unas aminas terciarias sustituidas con radicales aromáticos, tales como en particular N,N-dimetil-p-toluidina, N,N-bis-(2-hidroxietil)-p-toluidina o N,N-bis-(2-hidroxipropil)-p-toluidina. La resina reactiva conforme al invento puede contener hasta 7 % en peso, de manera preferida hasta 5 % en peso y de manera muy especialmente preferida hasta 3 % en peso de un agente acelerador.

En una forma de realización alternativa de un sistema de 3 C, el agente acelerador está contenido en el segundo componente, por ejemplo en un agente diluyente, y el agente iniciador, p.ej. el peróxido, es una parte constituyente de la resina conforme al invento. En el caso del tercer componente se trata de nuevo de las bolas de vidrio y de los agentes mediadores de adherencia que eventualmente se necesitan.

5 Una segunda parte constituyente decisiva de la resina reactiva conforme al invento la constituyen los agentes reticulantes. En particular, unos metacrilatos plurifuncionales tales como un alil(met)acrilato. Son especialmente preferidos los di- o tri-(met)acrilatos, tales como por ejemplo un di(met)acrilato de 1,4-butanodiol, un di(met)acrilato de tetra(etilenglicol), un di(met)acrilato de tri(etilenglicol) o un tri(met)acrilato de trimetilolpropano. La proporción de los agentes reticulantes ha aumentado manifiestamente en comparación con el estado de la técnica y está situada
10 entre 13 % en peso y 35 % en peso, de manera preferida entre como mínimo 20 % en peso y como máximo 30 % en peso. De modo sorprendente, se encontró que esta proporción relativamente alta de agentes reticulantes no solamente trae consigo un alto endurecimiento inicial sino que también en combinación con los otros componentes hace posible una rápida aptitud para que se ruede por encima de la marcación de calzadas, que contiene una resina conforme al invento.

15 Una segunda parte constituyente decisiva de las resinas reactivas conformes al invento son los uretano-(met)acrilatos. Por éstos se entienden en el marco de este invento unos compuestos que tienen unas funcionalidades de (met)acrilatos, las cuales están unidas entre sí a través de unos grupos de uretano. Ellas son obtenibles por medio de la reacción de unos hidroxialquil(met)acrilatos con unos poliisocianatos y unos polioxialquilenos, que tienen por lo menos dos funcionalidades de hidroxilo. En vez de los hidroxialquil(met)acrilatos se pueden utilizar también unos ésteres de ácido (met)acrílico con unos oxiranos tales como por ejemplo el óxido de etileno o de propileno, o los correspondientes oligo- o respectivamente polioxiranos. Una recopilación, por ejemplo acerca de uretano(met)acrilatos con una funcionalidad mayor que dos se encuentra en el documento de patente alemana DE 199 02 685. Un ejemplo obtenible comercialmente, producido a partir de polioles, isocianatos y metacrilatos con funcionalidades de hidroxilo es el EBECRYL 210-5129 de la entidad UCB Chemicals.

20 Los uretano(met)acrilatos aumentan en una resina reactiva, sin ninguna mayor dependencia con respecto de la temperatura, la flexibilidad, la resistencia a la rotura y el alargamiento a la rotura. Esto tiene, como se encontró de manera sorprendente, una influencia sobre la marcación de calzadas en un doble aspecto: aumenta la estabilidad térmica de la marcación y, lo que es especialmente sorprendente, se pueden compensar las desventajas de un grado de reticulación más alto, condicionado por el más alto contenido de agentes reticulantes, en lo que concierne a la fragilización y a la adherencia frente a la superficie de la calzada, o incluso se pueden mejorar en comparación con los materiales plásticos para uso en frío de acuerdo con el estado de la técnica. Para ello se necesita una concentración relativamente alta para las marcaciones de calzadas, de los uretano(met)acrilatos en la resina reactiva. La resina reactiva conforme al invento contiene entre 5 % en peso y 30 % en peso, de manera preferida entre 10 % en peso y 20 % en peso de los uretano(met)acrilatos que se han descrito.

35 En el caso de los monómeros que están contenidos en la resina reactiva se trata de unos compuestos que se seleccionan entre el conjunto de los (met)acrilatos, tales como por ejemplo unos alquil(met)acrilatos de alcoholes de cadena lineal, ramificados o cicloalifáticos con 1 hasta 40 átomos de C, tales como por ejemplo un metil(met)acrilato, un etil(met)acrilato, un n-butil(met)acrilato, un 2-etilhexil(met)acrilato, un estearil(met)acrilato, un lauril(met)acrilato; unos aril(met)acrilatos tales como por ejemplo un bencil(met)acrilato; unos mono(met)acrilatos de éteres, poli(etilenglicoles), poli(propilenglicoles) o sus mezclas con 5 hasta 80 átomos de C, tales como por ejemplo un tetrahidrofurfuril(met)acrilato, un metoxi(m)etoxietil(met)acrilato, un benciloximetil(met)acrilato, un 1-etoxibutil(met)acrilato, un 1-etoxietil(met)acrilato, un etoximetil(met)acrilato, un poli(etilenglicol)metil-éter(met)acrilato y un poli(propilenglicol)metil-éter(met)acrilato.

45 Como partes constituyentes de unas mezclas de monómeros son apropiados también unos monómeros adicionales con otro grupo funcional, tales como unos ácidos mono- o dicarboxílicos insaturados en α,β , por ejemplo ácido acrílico, ácido metacrílico o ácido itacónico; unos ésteres del ácido acrílico o del ácido metacrílico con alcoholes divalentes, por ejemplo un (met)acrilato de hidroxietilo o un (met)acrilato de hidroxipropilo; una acrilamida o metacrilamida; o un (met)acrilato de dimetilaminoetilo. Otras partes constituyentes apropiadas de mezclas de monómeros son por ejemplo un (met)acrilato de glicidilo o unos (met)acrilatos con funcionalidades de sililo.

50 Junto a los (met)acrilatos que se han expuesto con anterioridad, las mezclas de monómeros pueden contener también otros monómeros insaturados, que son copolimerizables con los (met)acrilatos mencionados con anterioridad y mediante una polimerización catalizada por radicales libres. A estos compuestos pertenecen, entre otros, unos 1-alquenos o estirenos. En particular, el poli(met)acrilato se escogerá según la proporción y la composición, convenientemente en lo que se refiera a la función técnica deseada. La proporción de los monómeros de la resina reactiva está situada en este caso entre 20 % en peso y 50 % en peso, de manera preferida entre 30 %
55 en peso y 40 % en peso.

En los denominados sistemas MO-PO, junto a los monómeros expuestos se presentan también unos polímeros, que para la mejor distinguibilidad en el marco de este derecho de protección se designan como prepolímeros, de manera preferida unos poliésteres o unos poli(met)acrilatos. Éstos se emplean con el fin de mejorar las propiedades

de polimerización, las propiedades mecánicas, la adherencia al subsuelo así como los requisitos ópticos establecidos para las resinas. La proporción de un prepolímero de la resina reactiva está situada en este caso entre 10 % en peso y 30 % en peso, de manera preferida entre 15 % en peso y 25 % en peso. Tanto los poliésteres como también los poli(met)acrilatos pueden contener unos grupos funcionales adicionales para la mediación en la adherencia o para la copolimerización en la reacción de reticulación, tal como por ejemplo en forma de unos dobles enlaces. De manera preferida, en atención a obtener una mejor estabilidad del color de la marcación de calzada, los prepolímeros no tienen sin embargo ningún doble enlace. Los mencionados poli(met)acrilatos se componen por lo general a base de los mismos monómeros que ya se habían enumerado en el sistema de resina al referirse a los monómeros. Ellos se pueden obtener mediante una polimerización en solución, en emulsión, en suspensión, en sustancia o por precipitación y son añadidos al sistema como un material puro. Los mencionados poliésteres se obtienen en sustancia a través de una policondensación o de una polimerización con apertura de anillos y se componen de los eslabones que son conocidos para estos usos.

Como materiales auxiliares y aditivos se pueden emplear adicionalmente agentes reguladores, agentes plastificantes, parafinas, agentes estabilizadores, agentes inhibidores, ceras y/o aceites.

Las parafinas se añaden con el fin de impedir una inhibición de la polimerización por medio del oxígeno del aire. Para esto se pueden utilizar varias parafinas con diferentes puntos de fusión en diferentes concentraciones.

Como agentes reguladores se pueden utilizar todos los compuestos que se conocen a partir de la polimerización catalizada por radicales. De manera preferida se emplean unos mercaptanos tales como el n-dodecil-mercaptano.

Como agentes plastificantes se emplean de manera preferida ésteres, polioles, aceites, poliéteres de bajo peso molecular o ftalatos.

Adicionalmente, a las formulaciones destinadas a marcaciones de calzadas se les pueden añadir colorantes, perlas de vidrio, materiales de carga finos y gruesos, agentes humectantes, dispersantes y auxiliares de la igualación, agentes estabilizadores frente a los rayos UV, agentes antiespumantes y aditivos de reología.

Para el sector de empleo de las formulaciones como una marcación de calzadas o una marcación de superficies se añaden como materiales auxiliares y aditivos preferiblemente unos colorantes. Son especialmente preferidos unos pigmentos inorgánicos blancos, rojos, azules, verdes y amarillos y son especialmente preferidos unos pigmentos blancos tales como dióxido de titanio.

Las perlas de vidrio se emplean como agentes de reflexión de manera preferida en unas formulaciones destinadas a marcaciones de calzadas y a marcaciones de superficies. Las perlas de vidrio usuales en el comercio, que se emplean, tienen unos diámetros de 10 µm a 2.000 µm, de manera preferida de 50 µm a 800 µm. Las perlas de vidrio, con el fin de conseguir una elaboración y una adherencia mejores pueden ser provistas de agentes mediadores de adherencia. De manera preferida, las perlas de vidrio pueden ser silanizadas.

Además de esto, a la formulación se le pueden añadir uno o varios materiales de carga finos y materiales de carga gruesos minerales. Estos materiales sirven también como agentes inhibidores del resbalamiento y se emplean por lo tanto en particular con el fin de mejorar el agarre y para la tinción adicional de la marcación de calzadas. Se emplean unos materiales de carga finos tomados entre el conjunto de carbonatos de calcio, sulfatos de bario, cuarzos, polvos finos de cuarzo, ácidos silícicos precipitados y pirógenos, pigmentos y cristobalitas. Como materiales de carga gruesos se emplean cuarzos, cristobalitas, corindones y silicatos de aluminio.

Asimismo se pueden emplear unos habituales agentes estabilizadores frente a los rayos UV. De manera preferida los agentes estabilizadores frente a los rayos UV se escogen entre el conjunto de los derivados de benzofenona, derivados de benzotriazol, derivados de tioantonato, derivados de ésteres de ácido piperidinocarboxílico o derivados de ésteres de ácido cinámico.

Entre el conjunto de los agentes estabilizadores o respectivamente inhibidores, se emplean de manera preferida unos fenoles, unos derivados de hidroquinona, unas fosfinas y unos fosfitos sustituidos.

Los siguientes componentes pueden estar contenidos opcionalmente también en unas formulaciones destinadas a la marcación de calzadas:

Unos agentes humectantes, dispersantes y auxiliares de la igualación se escogen de manera preferida entre el conjunto de los alcoholes, hidrocarburos, derivados de glicoles, derivados de ésteres de ácido glicólico, ésteres de ácido acético y polisiloxanos, poliéteres, polisiloxanos, ácidos policarboxílicos y poli(aminoamidas de ácidos carboxílicos) saturados e insaturados.

Como aditivos de reología se utilizan de manera preferida poli(hidroxi-amidas de ácidos carboxílicos), derivados de urea, sales de ésteres de ácidos carboxílicos insaturados, sales de alquilamonio de derivados de ácido fosfórico de carácter ácido, cetoximas, sales de aminas del ácido p-toluenosulfónico, sales de aminas de derivados de ácidos sulfónicos, así como unas soluciones acuosas u orgánicas o unas mezclas de estos compuestos. Se encontró que

son especialmente apropiados unos aditivos de reología que están constituidos sobre la base de ácidos silícicos pirógenos o precipitados, opcionalmente también silanizados, con una superficie según BET de 10-700 nm²/g.

5 Se emplean unos agentes antiespumantes que se seleccionan de manera preferida entre el conjunto de los alcoholes, hidrocarburos, aceites minerales básicos con parafinas, derivados de glicoles, derivados de ésteres de ácido glicólico, ésteres de ácido acético y polisiloxanos.

10 Estas libertades para efectuar la formulación muestran que la resina reactiva conforme al invento o respectivamente el material plástico para uso en frío conforme al invento que contiene la resina reactiva se puede formular y se le pueden añadir aditivos exactamente igual que un material plástico para uso en frío consagrado del estado de la técnica. Por consiguiente también la resistencia a la abrasión, la longevidad, el grado de blancura, la pigmentación y la capacidad de agarre son por lo menos tan buenas/os que en el caso de los sistemas del estado de la técnica. De modo sorprendente se encontró, sin embargo, que la longevidad y la adherencia se fundamentan en las propiedades mecánicas especiales que se han explicado, y las propiedades mediadoras de adherencia adicionales de los uretano(met)acrilatos son incluso mejores que en el estado de la técnica.

15 Por lo menos la comparabilidad con el estado de la técnica es válida de manera correspondiente también en lo que se refiere a la estabilidad en almacenamiento de la resina reactiva.

También, el sistema puede ser optimizado en lo que se refiere al subsuelo que se ha de revestir, mediante una elección de apropiados monómeros, prepolímeros y/o agentes mediadores de adherencia. Los sistemas conformes al invento son optimizables de modo correspondientemente variable para la marcación de superficies de asfalto, hormigón o piedra natural.

20 También en lo que se refiere a la tecnología de aplicación, los sistemas conformes al invento se pueden emplear de una manera flexible. Las resinas reactivas o respectivamente los materiales plásticos para uso en frío conformes al invento se pueden aplicar según el procedimiento de rociadura, como también según el procedimiento de extrusión.

Los Ejemplos que se dan a continuación están dados para la mejor comprensión del presente invento, pero no son apropiados para restringir el invento a las características que aquí se divulgan.

25 Ejemplos

La medición de la estabilidad de forma y de la adherencia se efectúa de acuerdo con las normas DAfStb-RiLi 01/DIN EN 1542 99 o respectivamente de acuerdo con la norma DIN EN 1436.

Ejemplo 1: Preparación del uretano-metacrilato plurivalente (isocianato-MA)

30 En un matraz de fondo redondo, provisto de un refrigerante de reflujo, un termómetro, un agitador y un embudo de goteo, se disponen previamente 0,2 moles de Voranol CP 6055 (de DOW), 0,4 moles de metacrilato de hidroxietilo (HEMA), 500 ppm de 2,6-di-terc.-butil-4-metilfenol, referidos a la cantidad presumible del producto final, 0,46 moles de IPDI (isoforonadiisocianato) y $2 \cdot 10^{-3}$ moles de dilaurato de dibutil-estaño (DBTDL) y se agitan durante una hora a la temperatura ambiente. A continuación, la temperatura de la mezcla se aumenta en el transcurso de una hora de una manera continua hasta 80 °C. Después de esto la temperatura se mantiene en 80 °C durante aproximadamente 35 5 horas hasta que el contenido de grupos de isocianato haya disminuido por debajo de 0,1 %, encontrándose por encima de la mezcla una mezcla de nitrógeno y oxígeno que contiene aproximadamente 7 % en volumen de oxígeno. Las cantidades restantes de grupos de isocianato se convierten químicamente con una cantidad estequiométrica de HEMA, siempre y cuando que el contenido de isocianato, a pesar de un prolongado período de tiempo de reacción posterior, no retroceda hasta por debajo de 0,1 %. A continuación, a la mezcla se le añaden 40 500 ppm de 2-terc.-butil-4,6-dimetilfenol, referido a la masa total del producto final. Se obtiene al realizar esta conversión química una mezcla de uretano-metacrilatos, que se puede utilizar en otras conversiones químicas sin ningún tratamiento adicional.

Ejemplo 2

35 PP (partes en peso) de la siguiente resina reactiva con la composición:

Metacrilato de metilo	11,4
Dimetacrilato de tri(etilenglicol)	13
Metacrilato de butildiglicol	21
Dimetacrilato de 1,4-butanodiol	13
Degalan LP 64/12 *	3,5
Degalan LP 66/02 *	15
Un isocianato-MA según el Ej.1	12
Di-iso-propil-para-toluidina	2,5
Dimetil-para-toluidina	0,3
Parafina 5603	1
Maleato de dibutilo	5
Metacrilato hidroxipropilo	2

en cada caso adquirido de la entidad Evonik Röhm GmbH

Con las propiedades:

P971/025		Medición 1	Medición 2
Viscosidad			
Brookfield DV II	[mPas]	651	433
ALZ ISO 6 mm	[s]	44	34
Tiempo de vida útil*	[min]	2	2
Tmax*	[min]	5	2,5
Tmax*	[°C]	125	130
Ensayo O	[min]	3,5	3,5
Shore D		49	51

5 * En el caso de haberse añadido 2 % de peróxido de benzoilo.

La composición se confecciona con 10 PP (partes en peso) de dióxido de titanio (TR 92), 54,6 PP de un material de carga fino (Omyacarb 15 GU), 0,3 PP de un agente auxiliar del dispersamiento (TEGO® Dispers 670) y 0,1 PP de un aditivo de reología (Byk 410), mediando dispersamiento, para formar una pintura para la marcación de calzadas. En tal caso se dispone previamente la resina, se incorpora en la dispersión durante 5 minutos una parte del aditivo de reología, y en la siguiente etapa se incorporan en la dispersión el agente auxiliar de dispersamiento asimismo durante 5 minutos, y a continuación el dióxido de titanio y el material de carga fino en cada caso durante otros 10 minutos. Al final, se incorpora la cantidad restante del agente auxiliar del dispersamiento.

- 10
- 15 a. En esta masa de material plástico para rociadura en frío se añade 2 % de peróxido de dibenzoílo mediando agitación y por medio de una máquina rociadora Airless (sin aire) se aplica en un espesor de 700 µm a 23°C. Como cuerpos reflectores / agentes de agarre se esparcen posteriormente 450 g/m² de Megalux 600-800 3:1 MKT18 (Swarco, que contiene corindón en la relación de 3:1).
- b. a 5°C
- c. a 40 °C

20 Las propiedades para formulación del material plástico para rociadura en frío (períodos de tiempo de vida útil y de endurecimiento) se pueden tomar de la siguiente Tabla:

Viscosidad	Grado de propagación	Temperatura superficial	Período de tiempo de vida útil	Ensayo O*
Brookfield DV II				
3.700 mPas	9 cm	5 °C	120 s	4,5 - 5 min
		23 °C	60 s	3 - 3,5 min
		40 °C	40 s	2,5 - 3 min

* con 2 % en peso de peróxido de benzoílo

d. en el caso de haberse añadido 4 % de peróxido de dibenzoílo a 23 °C se alcanza un período de tiempo de vida útil de 45 segundos así como un período de tiempo de endurecimiento de 2 minutos.

Endurecimientos a 5 °C (con 2 % de BPO) (Ejemplo 2b)

Período de tiempo de vida útil	min	2'
Ensayo O	min	4,5-5'
Shore D		60

5	<u>Endurecimientos a 23 °C (con 2 % de BPO)</u>		con 4 % de BPO
	Período de tiempo de vida útil	50-60 seg.	45 seg.
	Ensayo O	3-3,5'	2 min
	Shore D	62	
	Grado de blancura	90,71	89,97
	Coordenadas colorimétricas normalizadas	X = 0,3197	X = 0,3204
		Y = 0,3368	Y = 0,3389

Endurecimientos a 40 °C (con 2 % de BPO)

Período de tiempo de vida útil	min	aprox. 40 seg.
Ensayo O	min	2,5-3'
Shore D		62
Grado de blancura		89,43
Coordenadas colorimétricas normalizadas		X = 0,3213
		Y = 0,3382

Acerca del Ejemplo a. :

- 10 Valores iniciales según la norma DIN EN 1436
 Capacidad de agarre 58 unidades SRT
 Visibilidad durante la noche en seco 320 [mcd/m²lx]
 Coeficiente de densidad de iluminación Qd = 305 [mcd/m²lx]

Ejemplos comparativos

- 15 Unos ejemplos comparativos con materiales plásticos para rociadura en frío destinados a la marcación de calzadas se encuentran por ejemplo en el documento WO 2008/022861. Los Ejemplos que allí se exponen muestran a unas temperaturas de 5 °C unos periodos de tiempo de endurecimiento comprendidos entre 17 min y 20 min; a 23 °C unos de 8 min y a 45 °C unos de entre 9 min y 12 min.

REIVINDICACIONES

1. Resina reactiva para la marcación de calzadas, que está constituida sobre la base de (met)acrilatos, estando caracterizada la resina reactiva por que tiene los siguientes materiales constituyentes:

5 de 20 % en peso a 30 % en peso de unos agentes reticulantes en cuyos casos se trata de un alil(met)acrilato o de un di- y/o un tri(met)acrilato,
 de 30 % en peso a 40 % en peso de unos (met)acrilatos y/o de unos monómeros copolimerizables con (met)acrilatos, que se seleccionan entre alquil(met)acrilatos de alcoholes de cadena lineal, ramificados o cicloalifáticos, con 1 hasta 40 átomos de C, ácidos mono- o dicarboxílicos insaturados en α,β , ésteres del
 10 ácido acrílico o del ácido metacrílico con alcoholes divalentes, acrilamida, metacrilamida, (met)acrilato de dimetilaminoetilo, 1-alquenos o estirenos,
 de 10 % en peso a 20 % en peso de unos uretano(met)acrilatos),
 de 15 % en peso a 25 % en peso de unos prepolímeros, que se seleccionan entre poli(met)acrilatos o poliésteres,
 15 de 0 % en peso a 5 % en peso de unos agentes aceleradores.

2. Resina reactiva de acuerdo con la reivindicación 1, estando caracterizada la resina reactiva porque está exenta de halógenos y porque tiene los siguientes materiales constituyentes:

20 de 20 % en peso a 30 % en peso de un alil(met)acrilato, di- o tri(met)acrilato,
 de 30 % en peso a 40 % en peso de unos (met)acrilatos y/o de unos monómeros copolimerizables con (met)acrilatos, de acuerdo con la reivindicación 1,
 de 10 % en peso a 20 % en peso de unos uretano(met)acrilatos,
 de 15 % en peso a 25 % en peso de unos poli(met)acrilatos y
 de 0 % en peso a 5 % en peso de unos agentes aceleradores.

25 3. Resina reactiva de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, estando caracterizada la resina reactiva por que contiene otros materiales auxiliares.

4. Material plástico para uso en frío, estando caracterizado el material plástico para uso en frío porque contiene:

30 de 15 % en peso a 45 % en peso de una resina reactiva de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 3,
 de 1 % en peso a 5 % en peso de una mezcla, que contiene unos o varios agentes iniciadores,
 de 7 % en peso a 15 % en peso de un pigmento inorgánico, de manera preferida dióxido de titanio, y
 de 50 % en peso a 60 % en peso de unos materiales de carga minerales.

35 5. Material plástico para uso en frío de acuerdo con la reivindicación 4, que contiene una resina reactiva de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 3, caracterizado por que

en el caso del agente iniciador se trata de un peróxido y
 en el caso del agente acelerador se trata de una amina.

40 6. Material plástico para uso en frío de acuerdo con la reivindicación 5, caracterizado por que

en el caso del peróxido se trata del peróxido de dilauroilo y/o del peróxido de dibenzoilo y
 en el caso de la amina se trata de una amina terciaria sustituida con radicales aromáticos.

45 7. Material plástico para uso en frío de acuerdo con unas de las reivindicaciones 4 hasta 6, caracterizado por que

el peróxido es una parte constituyente de la resina reactiva de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 3, y por que
 el agente acelerador no es ninguna parte constituyente de la resina reactiva, sino que es un componente
 50 por separado del material plástico para uso en frío.

8. Material plástico para uso en frío de acuerdo con unas de las reivindicaciones 4 hasta 7, caracterizado por que

los componentes son mezclados antes de o durante la aplicación sobre una superficie de una calzada.
 55

9. Material plástico para uso en frío de acuerdo con unas de las reivindicaciones 4 hasta 8, caracterizado por que

una marcación de calzada que se compone de este material plástico para uso en frío es transitable de nuevo a los 5 min, de manera preferida a los 2 min, después de la aplicación sobre la superficie en la calzada.
 60

10. Utilización de una resina reactiva de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 3, para la producción de marcaciones de calzadas.
11. Utilización de un material plástico para uso en frío de acuerdo con una de las reivindicaciones 4 hasta 9, para la producción de marcaciones de calzadas.
- 5 12. Utilización de un material plástico para uso en frío de acuerdo con la reivindicación 11, para la producción de marcaciones de calzadas, caracterizada por que se añaden bolas de vidrio antes de, durante o directamente después de la aplicación del material plástico para uso en frío sobre la superficie de la calzada.