

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges

Eigentum

Internationales Büro

(43) Internationales

Veröffentlichungsdatum

19. Dezember 2013 (19.12.2013)



WIPO | PCT



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer

WO 2013/185993 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C08K 5/18 (2006.01) C08L 33/10 (2006.01)

C08L 33/08 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2013/059856

(22) Internationales Anmeldedatum:

14. Mai 2013 (14.05.2013)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

10 2012 210 121.7 15. Juni 2012 (15.06.2012) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **EVONIK INDUSTRIES AG** [DE/DE]; Rellinghauser Straße 1 - 11, 45128 Essen (DE).

(72) Erfinder; und

(71) Anmelder (nur für US): **KLEIN, Alexander** [DE/DE]; Stotternheimer Straße 4, 55435 Gau-Algesheim (DE). **HEEB, Heike** [DE/DE]; Geschwister-Scholl-Straße 25 A, 63526 Erlensee (DE). **SCHOLL, Sybille** [DE/DE]; Ringstraße 14, 63517 Rodenbach (DE). **HILF, Stefan** [DE/DE]; Brunnenstraße 18, 63517 Rodenbach (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,

AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

(54) Title: CURING OF REACTION RESINS USING ASYMMETRIC AMINES AS ACCELERATORS

(54) Bezeichnung : HÄRTUNG VON REAKTIONSHARZEN UNTER VERWENDUNG VON ASYMMETRISCHEN AMINEN ALS BESCHLEUNIGER

(57) Abstract: The present invention comprises a novel formulation for marking or coating floor surfaces or driving surfaces such as e.g. roads, which formulation is less harmful to health as compared to the prior art while having comparable mechanical properties. The present invention relates in particular to reaction resins containing asymmetric aromatic tertiary amines as a novel accelerator component.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung umfasst eine neuartige Formulierung zur Markierung oder Beschichtung von Bodenflächen bzw. Fahrbahnen, wie beispielsweise Straßen, die gegenüber dem Stand der Technik über eine reduzierte Gesundheitsschädlichkeit verfügt und dabei über vergleichbare mechanische Eigenschaften verfügt. Die vorliegende Erfindung betrifft insbesondere Reaktionsharze, die asymmetrische aromatische tertiäre Amine als eine neuartige Beschleunigerkomponente enthalten.



WO 2013/185993 A1

Härtung von Reaktionsharzen unter Verwendung von asymmetrischen Aminen als Beschleuniger

Gebiet der Erfindung

5

Die vorliegende Erfindung umfasst eine neuartige Formulierung zur Markierung oder Beschichtung von Bodenflächen bzw. Fahrbahnen, wie beispielsweise Straßen, die gegenüber dem Stand der Technik über eine reduzierte

10 Gesundheitsschädlichkeit verfügt und dabei über vergleichbare mechanische Eigenschaften verfügt. Die vorliegende Erfindung betrifft insbesondere Reaktionsharze, die asymmetrische aromatische tertiäre Amine als eine neuartige Beschleunigerkomponente enthalten.

15

An moderne Fahrbahnmarkierungen wird eine Reihe von Ansprüchen gestellt. Zum einen wird von solchen Systemen erwartet, dass sie eine einfache Auftragbarkeit auf der Straßenoberfläche und gleichzeitig hohe Lagerstabilität,

20 sowie eine lange Lebensdauer der Markierung mit sich bringen. Auch von Bedeutung sind eine schnelle Verarbeitbarkeit und insbesondere eine Verarbeitbarkeit in einem möglichst breiten Temperaturfenster. Weiterhin wird verlangt, dass die verwendeten Reaktionsharze möglichst

25 toxikologisch wenig bedenklich sind und bei deren Herstellung keine akut toxischen Rohstoffe gehandhabt werden müssen. Insbesondere sind dabei Reaktionsharze mit schneller Aushärtung bei möglichst geringem Gehalt an beschleunigenden Aminen gefordert von denen einerseits

30 Gefahren für die Gesundheit der Verarbeiter ausgehen, andererseits aber auch unerwünschte Nebeneffekte, wie z. B.

Vergilbung der Beschichtungen unter UV-Einwirkung auftreten.

Stand der Technik

5

Als Fahrbahnmarkierungsmaterialien werden zurzeit Systeme wie Lösungsmittel basierte Farben, Wasserfarben, thermoplastische Farben, Farben auf Basis von Reaktionsharzen sowie vorgefertigte Klebebänder eingesetzt.

10

Letztere haben den Nachteil, dass sie aufwendig herzustellen und zu applizieren sind. Auch gibt es in Hinblick auf eine anzustrebende Langlebigkeit der Markierung nur eingeschränkte Freiheitsgrade bezüglich der Ausgestaltung der Markierung, z.B. mit Glasperlen.

15

Thermoplastische Überzüge, die im geschmolzenen Zustand auf der Fahrbahnoberfläche aufgebracht werden, können an sich auch auf eine hohe Aushärtungsgeschwindigkeit optimiert werden. Ihre Verwendung hat den großen Nachteil eines

20

zusätzlichen Verfahrensschrittes, indem das Produkt erst, z.B. bei 200 °C zum Schmelzen gebracht werden muss, bevor es appliziert werden kann. Dies ist nicht nur wegen der hohen Temperatur potentiell gefährlich, sondern thermoplastische Systeme weisen an sich eine erhöhte

25

Abriebsneigung und eine verminderte thermische Belastbarkeit auf. Thermoplastische Systeme sind oft deutlich kurzlebiger als Systeme, die z.B. auf Reaktionsharzen basieren und unter Vernetzung reagieren.

30

Ein etabliertes System zur Markierung von Straßen bzw. zur Bodenbeschichtung sind so genannte Reaktionsharze. Dabei

handelt es sich in der Regel um 2-K-Systeme, die Monomere, Polymere und weitere Komponenten wie z.B. Füllstoffe, Hilfsstoffe oder Glasperlen aufweisen. In der einen Komponente der 2-K-Systeme ist dabei eine

5 Initiator Komponente enthalten und in der zweiten Komponente ein Beschleuniger. Vor der Applikation werden diese beiden Komponenten miteinander vermischt und innerhalb einer Topfzeit auf der Straße bzw. dem Fußboden appliziert. Dabei ist eine richtige Kombination aus einem Initiator und einem

10 dazu passenden Beschleuniger von großer Bedeutung. Bei ungeeigneten Kombinationen kommt es zu entweder zu kurzen Topfzeiten mit einer zu starken Aushärtung vor der Applikation oder zu langen Aushärtezeiten mit einer sehr späten und zumeist unvollständigen Aushärtung der

15 Beschichtung.

Als Initiatoren werden in der Regel Peroxide, wie z.B. Dilauroyl- oder Dibenzoylperoxid, bzw. Mischungen von verschiedenen Peroxiden verwendet. Als Beschleuniger kommen

20 zumeist symmetrische Amine wie z.B. N,N-Dimethyl-p-toluidin, N,N-bis-(2-Hydroxyethyl)-p-toluidin oder N,N-bis-(2-Hydroxypropyl)-p-toluidin. Dabei handelt es sich um so genannte aromatische, symmetrische Amine. Unter aromatisch und symmetrisch wird in diesem Zusammenhang verstanden,

25 dass es sich um tertiäre Amine mit einem aromatischen Rest und zwei weiteren identischen Alkylresten handelt. Solche Amine sind toxikologisch bedenklich. Ein solches Reaktionsharz zur Beschichtung von Straßenoberflächen ist beispielsweise in WO 2011/091908 beschrieben.

30

Assymetrische, aromatische Amine, d.h. Amine mit einem aromatischen und zwei zueinander unterschiedlichen Alkylresten, sind als Beschleuniger nur in der Aushärtung

von Polyesterharzen bekannt. Bei diesen handelt es sich um reine Polymersysteme, die Grundsätzlich als Beschleuniger in 2-K-Härtersystemen bekannt sind. In US 6,114,470, US 6,774,193 bzw. US 6,258,894 ist die Verwendung in

5 Kombination mit Peroxiden zur Härtung von Systemen aus ungesättigten Polyestern und optional Styrolen oder Diallylphthalaten, zur Verwendung als Giesharz, Automobilreparaturharz oder Beschichtung von Baumaterialien wie Holz oder Beton. In EP 1 931 726 wird das Problem, dass

10 N-methyl-N-(2-hydroxyethyl)-p-toluidin zur Kristallisation neigt, dadurch gelöst, dass das Amin mit 2 bis 50 Gew% eines (Meth)acrylesters gelagert werden, bevor sie zu einem der beschriebenen Polyestersystemen gegeben werden. Dabei polymerisieren die (Meth)acrylate zwar beim Aushärten,

15 spielen jedoch aufgrund der geringen Konzentration keine große Rolle bezüglich der Eigenschaften des Harzes.

In keiner dieser Anwendungen wird eine Anwendung in Harzen, die auf einem MOPO-System mit hohen Anteilen

20 (Meth)acrylatmonomeren nahegelegt. Auch ist einer Verwendung der asymmetrischen Amine in einem Reaktionsharz für Straßenmarkierungen oder Bodenbeschichtungen, enthaltend entsprechende anorganische Komponenten, beschrieben.

25

Aufgabe

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung

30 eines neuen Reaktionsharzes für Straßenmarkierungen oder Bodenbeschichtungen, das gegenüber dem Stand der Technik toxikologisch bei der Applikation unbedenklicher ist.

Insbesondere sind Reaktionsharze mit schneller Aushärtung bei gleichzeitig möglichst geringem Gehalt an beschleunigenden Aminen Aufgabe der vorliegenden Erfindung.

- 5 Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist darüber hinaus die Bereitstellung eines neuen Reaktionsharzes, z.B. für Formulierungen zur Markierung von Fahrbahnoberflächen, das gegenüber dem Stand der Technik über gleichwertige mechanische Eigenschaften und über eine vergleichbare
- 10 Lebensdauer verfügt. Insbesondere soll die Topfzeit, d.h. die Zeit zwischen Mischen der beiden Reaktionsharzkomponenten und dem spätesten Zeitpunkt einer möglichen Applikation zum Stand der Technik vergleichbar sein.

15

Weitere nicht explizit genannte Aufgaben ergeben sich aus dem Gesamtzusammenhang der nachfolgenden Beschreibung, Ansprüche und Beispiele.

20

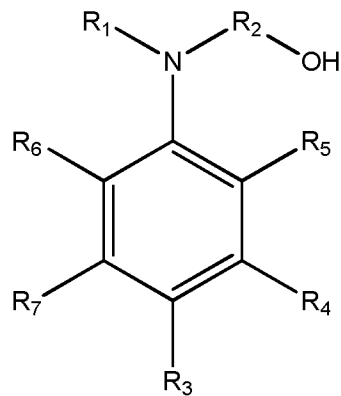
Lösung

- Die Aufgaben werden gelöst durch ein neuartiges 2-K-Reaktionsharz, das mindestens ein asymmetrisches,
- 25 tertiäres, aromatisches Amin als Beschleuniger enthält.

- Insbesondere werden die Aufgaben gelöst durch ein neuartiges 2-K-Reaktionsharz auf (Meth)acrylatbasis, welches in einer oder beiden Komponenten mindestens 0,5
- 30 Gew% Vernetzer, mindestens 10 Gew% (Meth)acrylatmonomere, mindestens 3 Gew% Präpolymere und optionale weitere

Zusatzstoffe enthält. Dabei enthält eine Komponente des 2-K-Reaktionsharzes - bzw. im Folgenden kurz Reaktionsharz - mindestens einen Initiator die andere Komponente mindestens ein tertiäres Amin mit einer aromatischen Gruppe und zwei
 5 sich voneinander unterscheidenden Alkylgruppen, die optional eine OH-Gruppe aufweisen können, als Beschleuniger.

Bevorzugt weist das tertiäre Amin folgende Struktur auf:



10

Dabei handelt es sich bei ein bis drei der Reste R₃, R₄, R₅, R₆ oder R₇ um Wasserstoff, eine Methyl- oder eine Ethylgruppe, bei den anderen Resten R₃ bis R₇ um Wasserstoff und bei R₁ und bei R₂ jeweils unabhängig
 15 voneinander um einen Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen.

Besonders bevorzugt handelt es sich bei dem asymmetrischen, tertiären aromatischen Amin um N-Methyl-N-(hydroxyethyl)-p-tuloidin, N-Methyl-N-(hydroxyethyl)-m-tuloidin, N-Methyl-N-(hydroxypropyl)-p-tuloidin, ein N-Methyl-N-(hydroxyethyl)-xylidin, ein N-Methyl-N-(hydroxypropyl)-xylidin, N-Methyl-N-(hydroxyethyl)-anilin oder N-Methyl-N-(hydroxypropyl)-anilin.

25

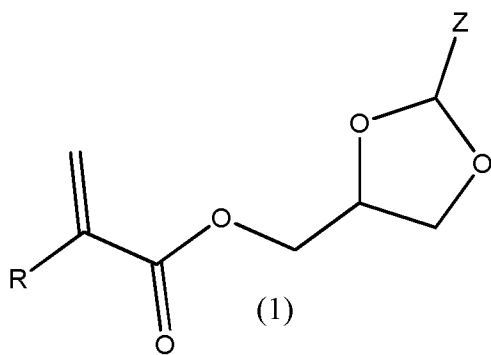
Bei den aufgeführten Xylidinen kann es sich dabei jeweils um Xylidinreste mit den zwei Methylgruppen in 2-,3-; 2-,4-; 2-,5-; 2-,7-; 3-,4- oder 3-,5-Stellung handeln.

- 5 Bevorzugt weisen die beiden Komponenten des Reaktionsharzes zusammen folgende Inhaltsstoffe auf:
- 0,5 Gew% bis 30 Gew%, bevorzugt 2 Gew% bis 20 Gew%, besonders bevorzugt 3 Gew% bis 15 Gew% Vernetzer, bevorzugt Di-, Tri- oder Tetra-(meth)acrylate,
- 10 10 Gew% bis 96,1 Gew%, bevorzugt 30 Gew% bis 80 Gew%, besonders bevorzugt 30 Gew% bis 40 Gew% (Meth)acrylate und optional mit (Meth)acrylaten copolymerisierbare Komponenten, 0 Gew% bis 20 Gew%, bevorzugt bis 15 Gew%
- 15 Urethan(meth)acrylate, 3 Gew% bis 40 Gew%, bevorzugt 15 Gew% bis 35 Gew%, besonders bevorzugt bis 25 Gew% Präpolymere, bei denen es sich bevorzugt um Poly(meth)acrylate und/oder Polyester, besonders bevorzugt um
- 20 Poly(meth)acrylate handelt, 0,1 Gew% bis 5 Gew%, bevorzugt 0,1 Gew% bis 1,0 Gew%, besonders bevorzugt 0,1 Gew% bis 0,6 Gew%, ganz besonders bevorzugt 0,3 Gew% bis 0,5 Gew% mindestens eines asymmetrischen, tertiären aromatischen Amins
- 25 gemäß oben ausgeführter Beschreibung, 0 Gew% bis 25 Gew%, bevorzugt 0 Gew% bis 20 Gew%, besonders bevorzugt bis 15 Gew% Kern-Schale Partikel, bevorzugt enthaltend Polymethacrylate, 0,3 Gew% bis 5 Gew%, bevorzugt bis 3 Gew% mindestens
- 30 eines Initiators, bevorzugt eines oder mehrerer Peroxide, besonders bevorzugt Dilauroylperoxid und/oder Dibenzoylperoxid, wobei der oder die Initiatoren und das tertiäre Amin in getrennten

Komponenten des 2-K-Systems vorliegen, und gegebenenfalls weitere Hilfsstoffe.

Bei den weiteren Hilfsstoffen kann es sich z.B. um
 5 Stabilisatoren, Inhibitoren, Regler oder Wachse handeln.
 Bevorzugt ist das erfindungsgemäße Reaktionsharz halogenfrei.

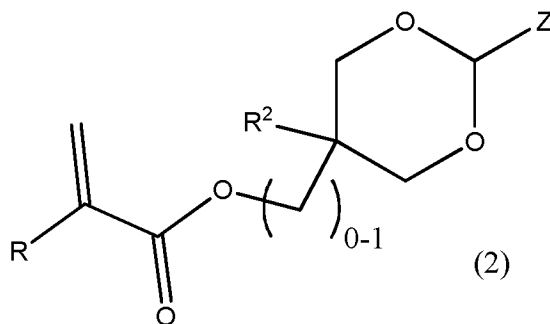
Die Formulierungen Poly(meth)acrylate umfasst sowohl
 10 Polymethacrylate wie auch Polyacrylate sowie Copolymere
 oder Mischungen aus beiden. Die Formulierung (Meth)acrylate umfasst entsprechend Methacrylate, Acrylate oder Mischungen aus beiden. Die Formulierung (Meth)acrylate umfasst insbesondere auch Ester der (Meth)acrylsäure mit einem
 15 Acetal, Ketal oder Carbonat von Glycerin, substituiertem Glycerin oder Trimethylolpropan bzw. substituierten Trimethylolpropan, d. h. um Monomere der allgemeinen Strukturformeln (1) oder (2):



R=H, Me

R₂=H, Et

Z=H, (=O), Alkyl, Benzyl, Aryl, O-Alkyl



Bevorzugte Beispiele für solche Monomere sind Glycerinformal(meth)acrylat, Trimethylolpropan-formal-(meth)acrylat oder Isopropylidenglycerin(meth)acrylat (Solketal-methacrylat).

5

Zusätzlich kann das erfindungsgemäße Reaktionsharz weitere Beschleuniger, zum Beispiel in Form von symmetrischen tertiären, aromatischen Aminen, wie sie aus dem Stand der Technik bekannt sind enthalten. In einer solchen

10

Ausführungsform der Erfindung bewirkt die Zugabe der erfindungsgemäß zugesetzten asymmetrischen, tertiären aromatischen Amine eine zusätzliche Beschleunigung des Reaktionsharzes und gegenüber dem Stand der Technik verkürzte Aushärtezeit.

15

Als besagte symmetrische tertiäre, aromatische Amine seien zum Beispiel N,N-Dimethyl-p-toluidin, N,N-bis-(2-Hydroxyethyl)-p-toluidin oder N,N-bis-(2-Hydroxypropyl)-p-toluidin genannt.

20

Bevorzugt sind jedoch Ausführungsformen, in denen ausschließlich asymmetrische, tertiäre aromatische Amine als Beschleuniger verwendet werden. Überraschend wurde gefunden, dass Reaktionsharze mit einem zum Stand der

25

Technik deutlich verringerten Amingehalt mit vergleichbarer Geschwindigkeit zu etablierten Systemen ausgehärtet werden können. Damit ist die Formulierung insgesamt aus

toxikologischer Sicht deutlich unkritischer als Systeme des Standes der Technik. Hinzu kommt, dass die erfindungsgemäß

30

zugesetzten asymmetrischen Beschleuniger an sich schon weniger bedenklich sind, als die insbesondere verwendeten symmetrischen Toluidine.

Neben den beschriebenen Reaktionsharzen sind insbesondere auch mit diesen Reaktionsharzen hergestellte Kaltplastiken teil der vorliegenden Erfindung. Diese Kaltplastiken weiden dabei folgende Komponenten auf:

5

5 Gew% bis 60 Gew% der beiden Komponenten des 2-K-Reaktionsharzes gemäß vorangegangener Beschreibung,

10

0,15 Gew% bis 25 Gew%, bevorzugt 7 bis 15 Gew% eines anorganischen Pigments, bevorzugt Titandioxid,

0 Gew% bis 5 Gew% Stabilisatoren und/oder Additive und

15

50 Gew% bis 60 Gew% mineralische und/oder polymere Füllstoffe.

20

Die Komponenten der Kaltplastik werden bei der Verwendung zur Markierung von Fahrbahnoberflächen vor oder während dem Auftragen auf der Fahrbahnoberfläche gemischt. Bei anderen Verwendungen erfolgt das Mischen der Komponenten entsprechend kurz vor oder während des Gießens, Beschichtens oder Füllens, je nach Verwendung.

25

Unter dem Begriff Überrollbarkeit bzw. dem synonym verwendeten Begriff Wiederbefahrbarkeit wird eine Belastung der Fahrbahnmarkierung, z.B. in Form des Überrollens durch Fahrzeuge, verstanden. Die Zeitspanne bis zur Erreichung einer Überrollbarkeit ist die Zeitspanne zwischen dem Auftragen der Fahrbahnmarkierung bis zu dem Zeitpunkt, an dem keine Veränderungen in Form eines Abriebs, eines Haftungsverlusts zur Fahrbahnoberfläche bzw. zu den eingebetteten Glaskugeln oder einer Verformung der

30

Markierung mehr festgestellt werden kann. Die Messung der Form- und Haftungsstabilität erfolgt gemäß DIN EN 1542 99 in Einklang mit DAfStb-RiLi 01.

- 5 Die erfindungsgemäßen Reaktionsharze können optional Kern-Schale Partikel als Schlagzähmodifizierungsmittel enthalten. Die Zugabe solcher Partikel in ein Reaktionsharz kann in der internationalen Anmeldung WO 2011/072846, bzw. in der deutschen Patentanmeldung 102011003317.3 nachgelesen
- 10 werden. Die Kern-Schale Partikel führen zu einer höheren mechanischen Belastbarkeit und darüber hinaus zu einer Verminderung der Rissfortpflanzung und einer höheren Verträglichkeit punktueller Belastung.
- 15 Die Kern-Schale Partikel müssen gut dispergiert in der Monomer-Polymer Mischung des Reaktionsharzes vorliegen um keine Trübungen oder Klumpenbildung zu verursachen. Dies kann durch entsprechendes Rühren oder mittels einer anderen bekannten Dispergiertechnik einfach sichergestellt werden.

20

Detaillierte Beschreibung der Komponenten der Kaltplastik bzw. des Reaktionsharzes

- 25 Zusätzlich kann die Kaltplastik oder Kaltspritzplastik weitere Hilfsstoffe wie Netz- und/oder Dispergiermittel, einen griffigen (rutschfesten) Füllstoff und Antiabsetzmittel enthalten. Auch können die Glaskugeln, die zur Verbesserung der Reflexion zugesetzt werden, bereits in
- 30 dieser Komponente der Kaltplastik enthalten sein. Alternativ können diese auch Bestandteil der zweiten Komponente sein und bevorzugt, je nach

Auftragungsmechanismus der Fahrbahnmarkierung, werden die Glaskugeln als dritte Komponente aufgetragen. Bei diesem Vorgehen, zum Beispiel angewendet mit modernen Markierungsfahrzeugen mit einer zweiten Düse, werden die Kugeln direkt nach dem Auftrag der ersten beiden Komponenten auf diese aufgespritzt. Vorteil bei diesem Vorgehen ist, dass nur der Teil der Glaskugeln, der in die Markierungsmatrix eingebettet ist, mit den Bestandteilen der anderen beiden Komponenten benetzt ist und man erhält optimale Reflexionseigenschaften. Ganz besonders bei Anwendung dieser Technologie ist jedoch eine besonders gute Einbettung der Glasperlen und eine entsprechend gute Haftung der Markierungsmatrix, bzw. der Fahrbahnmarkierungsformulierung an der Oberfläche der Glaskugeln wichtig. Überraschend wurde gefunden, dass das erfindungsgemäße Reaktionsharz, bzw. die Kaltspritzplastik, dieses Reaktionsharz enthaltend, diese geforderten Eigenschaften mindestens auf dem Niveau des Standes der Technik erfüllt. Genaue geregelt sind die geforderten Eigenschaften an eine Straßenmarkierung in DIN EN 1436.

Um die geforderten Eigenschaften weiter zu verbessern, können die Glaskugeln mit Haftvermittlern zusammen aufgetragen oder mit diesen vorher behandelt werden. Somit sind die Retroreflektionseigenschaften und die Tages- bzw. Nachtsichtbarkeit der erfindungsgemäßen Kaltplastik mit dem Stand der Technik zumindest vergleichbar. Entsprechendes gilt für die Langlebigkeit, insbesondere der Einbettung der Glasperlen.

30

Als Initiatoren dienen insbesondere Peroxide oder Azoverbindungen. Unter Umständen kann es vorteilhaft sein, ein Gemisch verschiedener Initiatoren einzusetzen.

Vorzugsweise finden halogenfreie Peroxide als Radikalinitiator Verwendung. Für Reaktionsharze zur Anwendung zum Beispiel für Fahrbahnmarkierungen sind besonders bevorzugt Dilauroylperoxid oder Dibenzoylperoxid.

5 In der Regel ist das Peroxid in der zweiten Komponente mit einem Verdünnungsmittel, beispielsweise mit einem Phthalat wie Dibutylphthalat, einem Öl oder einem anderen Weichmacher versetzt. Die zuvor angegebenen Konzentrationen in der erfindungsgemäßen Reaktionsharzen beziehen sich

10 jedoch nur auf den reinen Initiator.

In einer Alternativen Ausführungsform eines alternativen 2K- bzw. 3-K-Systems, ist der Beschleuniger in der zweiten Komponente, zum Beispiel in einem Verdünnungsmittel

15 enthalten und der Initiator, z.B. das Peroxid ist Bestandteil des erfindungsgemäßen Reaktionsharzes. Bei der optionalen dritten Komponente handelt es sich wieder um die Glaskugeln und eventuell benötigte Haftvermittler.

20 Ein entscheidender Bestandteil des erfindungsgemäßen Reaktionsharzes sind die Vernetzer. Insbesondere mehrfunktionelle Methacrylate wie Allyl(meth)acrylat. Besonders bevorzugt sind di- oder tri-(Meth)acrylate wie beispielsweise 1,4-Butandiol di(meth)acrylat,

25 Poly(urethan)(meth)acrylate Tetraethylenglycol-di(meth)acrylat, Triethylenglycoldi(meth)acrylat oder Trimethylolpropantri(meth)acrylat. Der Vernetzeranteil ist gegenüber dem Stand der Technik deutlich erhöht und liegt zwischen 13 Gew% und 35 Gew%, bevorzugt zwischen minimal 20

30 Gew% und maximal 30 Gew%. Überraschend wurde gefunden, dass dieser relativ hohe Anteil an Vernetzer nicht nur eine hohe Anfangshärtung mit sich bringt, sondern auch in Kombination mit den anderen Komponenten eine schnelle Überrollbarkeit

der Fahrbahnmarkierung, das erfindungsgemäße Harz enthaltend, ermöglicht.

Unter den optional enthaltenen Urethan(meth)acrylaten versteht man im Rahmen dieser Erfindung Verbindungen, die (Meth)acrylat-Funktionalitäten aufweisen, die über Urethangruppen miteinander verknüpft sind. Sie sind durch die Umsetzung von Hydroxyalkyl(meth)acrylaten mit Polyisocyanaten und Polyoxyalkylenen, die mindestens zwei Hydroxyfunktionalitäten aufweisen, erhältlich. Anstelle von Hydroxyalkyl(meth)acrylaten können auch Ester der (Meth)acrylsäure mit Oxiranen, wie beispielsweise Ethylen- oder Propylenoxid, oder entsprechenden Oligo- bzw. Polyoxiranen verwendet werden. Einen Überblick beispielsweise über Urethan(meth)acrylate mit einer Funktionalität größer zwei findet man in DE 199 02 685. Ein kommerziell erhältliches Beispiel hergestellt aus Polyolen, Isocyanaten und hydroxyfunktionellen (Meth)acrylaten ist EBECRYL 210-5129 der Fa. UCB Chemicals.

Urethan(meth)acrylate erhöhen in einem Reaktionsharz, ohne größere Temperaturabhängigkeit, die Flexibilität, die Reißfestigkeit und die Reißdehnung. Dies hat, wie überraschend gefunden wurde, auf die Fahrbahnmarkierung in zweierlei Hinsicht einen Einfluss: Die Temperaturstabilität der Markierung nimmt zu und, besonders überraschend, können die Nachteile eines, bedingt durch den höheren Vernetzergehalt, höheren Vernetzungsgrades bezüglich Versprödung und Haftung gegenüber der Fahrbahnoberfläche ausgeglichen werden oder sogar gegenüber Kaltplastiken gemäß dem Stand der Technik verbessert werden. Dazu ist eine für Fahrbahnmarkierungen relativ hohe Konzentration der Urethan(meth)acrylate in dem Reaktionsharz nötig. Das

erfindungsgemäße Reaktionsharz enthält zwischen 5 Gew% und 30 Gew%, bevorzugt zwischen 10 Gew% und 20 Gew% der beschriebenen Urethan(meth)acrylate.

- 5 Bei den in dem Reaktionsharz enthaltenden Monomeren handelt es sich um Verbindungen, die ausgewählt sind aus der Gruppe der (Meth)acrylate wie beispielsweise Alkyl(meth)acrylate von gradkettigen, verzweigten oder cycloaliphatischen Alkoholen mit 1 bis 40 C-Atomen, wie zum Beispiel
- 10 Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, n-Butyl(meth)acrylat, 2-Ethylhexyl(meth)acrylat, Stearyl(meth)acrylat, Lauryl(meth)acrylat; Aryl(meth)acrylate wie zum Beispiel Benzyl(meth)acrylat; Mono(meth)acrylate von Ethern, Polyethylenglycolen, Polypropylenglycolen oder
- 15 deren Mischungen mit 5 bis 80 C-Atomen, wie beispielsweise Tetrahydrofurfuryl(meth)acrylat, Methoxy(m)ethoxyethyl(meth)acrylat, Benzyloxymethyl(meth)acrylat, 1-Ethoxybutyl(meth)acrylat, 1-Ethoxyethyl(meth)acrylat, Ethoxymethyl(meth)acrylat,
- 20 Poly(ethylenglycol)methylether(meth)acrylat und Poly(propylenglycol)-methylether(meth)acrylat, zusammen.

- Als Bestandteile von Monomergemischen eignen sich auch zusätzliche Monomere mit einer weiteren funktionellen Gruppe, wie α,β -ungesättigte Mono- oder Dicarbonsäuren,
- 25 beispielsweise Acrylsäure, Methacrylsäure oder Itaconsäure; Ester der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit zweiwertigen Alkoholen, beispielsweise Hydroxyethyl(meth)acrylat oder Hydroxypropyl(meth)acrylat; Acrylamid oder Methacrylamid; oder Dimethylaminoethyl(meth)acrylat. Weitere geeignete
- 30 Bestandteile von Monomergemischen sind beispielsweise Glycidyl(meth)acrylat oder silylfunktionelle (Meth)acrylate.

Neben den zuvor dargelegten (Meth)acrylaten können die Monomergemische auch weitere ungesättigte Monomere aufweisen, die mit den zuvor genannten (Meth)acrylaten und mittels freiradikalischer Polymerisation copolymerisierbar sind. Hierzu gehören unter anderem 1-Alkene oder Styrole. Im Einzelnen wird das Poly(meth)acrylat nach Anteil und Zusammensetzung zweckmäßigerweise im Hinblick auf die gewünschte technische Funktion gewählt werden. Der Monomeranteil des Reaktionsharzes liegt dabei zwischen 20 Gew% und 85 Gew%, bevorzugt zwischen 30 Gew% und 40 Gew%.

In sogenannten MO-PO-Systemen liegen neben den aufgeführten Monomeren auch Polymere, zur besseren Unterscheidbarkeit im Rahmen dieses Schutzrechtes als Präpolymer bezeichnet, bevorzugt Polyester oder Poly(meth)acrylate vor. Diese werden zur Verbesserung der Polymerisationseigenschaften, der mechanischen Eigenschaften, der Haftung zum Untergrund sowie der optischen Anforderungen an die Harze eingesetzt. Der Präpolymeranteil des Reaktionsharzes liegt dabei zwischen 10 Gew% und 30 Gew%, bevorzugt zwischen 15 Gew% und 25 Gew%. Sowohl die Polyester als auch die Poly(meth)acrylate können zusätzliche funktionelle Gruppen zur Haftvermittlung oder zur Copolymerisation in der Vernetzungsreaktion, wie beispielsweise in Form von Doppelbindungen, aufweisen. Bevorzugt, in Hinblick auf eine bessere Farbstabilität der Fahrbahnmarkierung, weisen die Präpolymere jedoch keine Doppelbindungen auf. Besagte Poly(meth)acrylate sind im Allgemeinen aus den gleichen Monomeren zusammengesetzt, wie sie bereits bezüglich der Monomere im Harzsystem aufgelistet wurden. Sie können durch Lösungs-, Emulsions-, Suspensions-,

Substanz- oder Fällungspolymerisation gewonnen werden und werden dem System als Reinstoff zugesetzt.

Besagte Polyester werden in Substanz via Polykondensation oder ringöffnende Polymerisation gewonnen und setzen sich
5 aus den für diese Anwendungen bekannten Bausteinen zusammen.

Als Hilfs- und Zusatzstoffe können zusätzlich Regler, Weichmacher, Paraffine, Stabilisatoren, Inhibitoren, Wachse
10 und/oder Öle eingesetzt werden.

Die Paraffine werden zugesetzt, um eine Inhibierung der Polymerisation durch den Sauerstoff der Luft zu verhindern. Dazu können mehrere Paraffine mit unterschiedlichen Schmelzpunkten in unterschiedlichen Konzentrationen
15 verwendet werden.

Als Regler können alle aus der radikalischen Polymerisation bekannten Verbindungen verwendet werden. Bevorzugt werden Mercaptane wie n-Dodecylmercaptan eingesetzt.
20 Als Weichmacher werden vorzugsweise Ester, Polyole, Öle, niedermolekulare Polyether oder Phthalate eingesetzt.

Zusätzlich können den Formulierungen zur Fahrbahnmarkierungen Farbstoffe, Glasperlen, Fein- und
25 Grobfüllstoffe, Netz-, Dispergier- und Verlaufshilfsmittel, UV-Stabilisatoren, Entschäumer und Rheologieadditive zugesetzt werden.

Für das Einsatzgebiet der Formulierungen als Farbahnmarkierung oder Flächenmarkierung werden als Hilfs-
30 und Zusatzstoffe vorzugsweise Farbstoffe zugegeben. Besonders bevorzugt sind weiße, rote, blaue, grüne und

gelbe anorganische Pigmente, besonders bevorzugt sind weiße Pigmente wie Titandioxid.

5 Glasperlen werden vorzugsweise in Formulierungen für
Fahrbahnmarkierungen und Flächenmarkierungen als
Reflexionsmittel eingesetzt. Die eingesetzten
handelsüblichen Glasperlen haben Durchmesser von 10 µm bis
2000 µm, bevorzugt 50 µm bis 800 µm. Die Glasperlen können
zur besseren Verarbeitung und Haftung mit einem
10 Haftvermittler versehen werden. Bevorzugt können die
Glasperlen silanisiert werden.

Zudem können der Formulierung ein oder mehrere mineralische
Feinfüllstoffe und Grobfüllstoffe zugesetzt werden. Diese
15 Materialien dienen auch als Rutschhemmer und werden daher
insbesondere zur Griffverbesserung und zur zusätzlichen
Färbung der Fahrbahnmarkierung eingesetzt. Feinfüllstoffe
werden aus der Gruppe der Calciumcarbonate, Bariumsulfate,
Quarze, Quarzmehle, gefällten und pyrogenen Kieselsäuren,
20 Pigmente und Cristobalite sowie Korund eingesetzt. Als
Grobfüllstoffe werden Quarze, Cristobalite, Korunde und
Aluminiumsilikate eingesetzt.

Ebenso können herkömmliche UV-Stabilisatoren eingesetzt
25 werden. Vorzugsweise werden die UV-Stabilisatoren
ausgewählt aus der Gruppe der Benzophenonderivate,
Benzotriazolderivate, Thioxanthonatderivate,
Piperidinolcarbonsäureesterderivate oder
Zimtsäureesterderivate.

30 Aus der Gruppe der Stabilisatoren bzw. Inhibitoren werden
vorzugsweise substituierte Phenole, Hydrochinonderivate,
Phosphine und Phosphite eingesetzt.

Folgende Komponenten können optional auch in Formulierungen zur Fahrbahnmarkierung enthalten sein:

Netz-, Dispergier- und Verlaufshilfsmittel werden

- 5 vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe der Alkohole, Kohlenwasserstoffe, Glycolderivate, Derivate von Glycolsäureestern, Essigsäureestern und Polysiloxanen, Polyether, Polysiloxane, Polycarbonsäuren, gesättigte und ungesättigte Polycarbonsäureaminamide eingesetzt.

10

Als Rheologieadditive werden vorzugsweise

Polyhydroxycarbonsäureamide, Harnstoffderivate, Salze ungesättigter Carbonsäureester, Alkylamoniumsalze saurer Phosphorsäurederivate, Ketoxime, Aminsäurederivate der p-

- 15 Toluolsulfonsäure, Aminsäurederivate von Sulfonsäurederivaten sowie wässrige oder organische Lösungen oder Mischungen der Verbindungen verwendet. Es wurde gefunden, dass Rheologieadditive auf Basis pyrogener oder gefällter, optional auch silanisierter, Kieselsäuren mit einer BET-
- 20 Oberfläche von 10-700 nm²/g besonders geeignet sind.

Entschäumer werden vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe

der Alkohole, Kohlenwasserstoffe, paraffinbasischen

Mineralöle, Glycolderivate, Derivate von Glycolsäureestern,

- 25 Essigsäureestern und Polysiloxanen eingesetzt.

Die erfindungsgemäßen Reaktionsharze ermöglichen derart hohe Formulierungsfreiheiten, dass die erfindungsgemäßen Reaktionsharze bzw. die erfindungsgemäßen

- 30 Kaltplastiken/Kaltspritzplastiken, das Reaktionsharz enthaltend, genauso formulierbar und additivierbar sind, wie eine etablierte Kaltplastik/Kaltspritzplastik des

Standes der Technik. Somit sind auch die Abriebfestigkeit, die Langlebigkeit, der Weißgrad, die Pigmentierung und die Griffbarkeit mindestens so gut wie bei Systemen des Standes der Technik.

5

Zumindest die Vergleichbarkeit mit dem Stand der Technik gilt entsprechend auch bezüglich der Lagerstabilität des Reaktionsharzes.

Auch kann das System bezüglich des zu beschichtenden

10 Untergrunds, mittels Wahl geeigneter Monomere, Präpolymere und/oder Haftvermittler, optimiert werden. Die erfindungsgemäßen Systeme sind entsprechend variabel optimierbar für die Markierung von Asphalt-, Beton- oder Natursteinoberflächen.

15

Verwendung der Reaktionsharze bzw. Kaltplastiken/ Kaltspritzplastiken

Bevorzugt werden die erfindungsgemäßen Reaktionsharze, bzw.
20 Kaltplastiken, diese Reaktionsharze enthaltend, zur Straßenmarkierung, insbesondere zur Herstellung von langlebigen Fahrbahnmarkierungen, oder zur Beschichtung von Fußböden, insbesondere im industriellen oder gewerblichen Bereich, eingesetzt. Diese Auflistung ist jedoch nicht dazu
25 geeignet, die Anwendung der erfindungsgemäßen Reaktionsharze bzw. Kaltplastiken in irgendeiner Form einzuschränken.

Auch bezüglich der Applikationstechnologie sind die
30 erfindungsgemäßen Systeme flexibel einsetzbar. Die erfindungsgemäßen Reaktionsharze, bzw. Kaltplastiken können z.B. sowohl im Sprüh-, im Gieß- als auch im

Extrusionsverfahren bzw. manuell mittels einer Kelle, einer Rolle oder einem Rakel aufgetragen werden.

Die einzelnen Komponenten der Kaltplastik wie z.B. das
5 erfindungsgemäße Reaktionsharz können vor, nach oder während der Weiterverarbeitung, wie z.B. dem Auftragen auf einer Fahrbahnoberfläche, gemischt werden. Etabliert ist ein Einmischen vor der Weiterverarbeitung, wobei darauf zu achten ist, dass nach dem Einmischen der Härterkomponente
10 eine nur limitierte offene Zeit, z.B. von 2 oder 40 min, zum Applizieren verbleibt.

Ein Mischen während des Verarbeitens ist zum Beispiel in modernen Markierungsmaschinen, die über eine der Auftragsdüse vorgeschaltete Mischkammer verfügen, möglich.
15 Ein Einmischen des Härters nach dem Auftragen kann z.B. durch ein nachfolgendes Auftragen mit zwei oder mehr Düsen erfolgen oder durch auftragen von Glaskugeln, welche mit Härter beschichtet sind. Alternativ kann eine Grundierung enthaltend die Härterkomponente vorgesprüht werden bevor
20 die Kaltplastik oder Kaltspritzplastik aufgetragen wird.

Darüber hinaus sind die mechanischen Eigenschaften der mit den erfindungsgemäßen Reaktionsharzen hergestellten Fahrbahnmarkierung in einem typischen Bereich zwischen 200
25 μm und 7000 μm , unabhängig von der Auftragsdicke, ausgezeichnet. Die Auftragsdicke der erfindungsgemäßen Kaltplastik bzw. Kaltspritzplastik liegt bevorzugt zwischen 400 μm und 1000 μm und besonders bevorzugt zwischen 600 μm und 800 μm . Dünnere und dickere Schichten sind ja nach
30 Anwendung möglich.

Bevorzugt werden die erfindungsgemäßen Reaktionsharze bzw. die daraus hergestellten Kaltplastiken zur Herstellung von langlebigen Fahrbahnmarkierungen verwendet.

- 5 Insbesondere werden die Reaktionsharze bzw. Kaltplastiken in einem Verfahren angewandt, bei dem vor, während oder direkt nach der Aufbringung der Kaltplastik auf einer Fahrbahnoberfläche Glaskugeln zugegeben werden.
- 10 Alternativ können die erfindungsgemäßen Reaktionsharze und/oder Kaltplastiken auch in anderen technischen Gebieten Anwendung finden. Beispiele dafür sind Fußbodenbeläge, bevorzugt für industrielle Anwendungen, zur Herstellung von Gussteilen, zur Abdichtung oder Beschichtung von Dächern,
- 15 Brücken oder deren Fugen, insbesondere als Dampfspermembran, zur Brückenbeschichtung allgemein, als Dampfspermembran auf Dächern, zur Herstellung von Platten, z.B. zur Weiterverwendung als Arbeitsplatte, zur Herstellung von Schutzbeschichtungen insbesondere für
- 20 Metalloberflächen, als Kanalharz, zur Rissverfüllung z.B. in Gebäuden, oder zur Verwendung im Bereich der Orthopädie.

- Die im Folgenden gegebenen Beispiele werden zur besseren Veranschaulichung der vorliegenden Erfindung gegeben, sind
- 25 jedoch nicht dazu geeignet, die Erfindung auf die hierin offenbarten Merkmale zu beschränken.

Beispiele

- 30 Verwendete Materialien:
- Als Polymerkomponenten wurden Degalan LP 64/12 und Degalan LP 66/02 (beide Fa. Evonik Röhm) verwendet. Hierbei handelt

es sich um Suspensionspolymerisate die Methylmethacrylat und n-Butylmethacrylat in verschiedenen Verhältnissen enthalten und Molmassen zwischen 30000 und 90000 g/mol (M_w) aufweisen (ermittelt durch SEC gegen PMMA Standards). Als
5 Beschleuniger wurden NN-Diethanol-p-toluidin (DEPT) und erfindungsgemäß N-Methyl-N-hydroxyethyl-p-toluidin (MHPT) verwendet.

Zur Ermittlung der Topfzeit wurde diejenige Zeit ermittelt,
10 die das Material nach Einrühren des Härters benötigt um sich selbst von Raumtemperatur (20 - 22 °C) auf 32 °C zu erwärmen.

Zur Ermittlung der t-max wurde diejenige Zeit verwendet,
15 die 20g Harz in einem PE-Becher mit 45mm Durchmesser benötigen um das Temperaturmaximum (T_{max}) während der Aushärtung zu erreichen.

Vorstufe 1

20 Zu 39 Gewichtsteilen Glycerinformalmethacrylat, 34 Teilen 2-Ethylhexylacrylat, 5 Teilen 2-Hydroxyethylmethacrylat und 1 Gewichtsteilen Triethylenglycoldimethacrylat werden 0,06 Gewichtsteile Topanol-O (Antioxidants, 2,6-di-tert-Butyl-4-methylphenol),
25 0,2 Gewichtsteile Tridecylphosphit, 17 Gewichtsteile Degalan LP 66/02, 3 Gewichtsteile Degalan LP 64/12 und 1,4 Gewichtsteile Sasolwax 5603 (ein Olefinwachs) gegeben und unter starkem Rühren bei 63°C so lange gemischt, bis alle Bestandteile gelöst sind. Das Harz wird
30 anschließend unter Rühren auf 23°C abgekühlt.

Allgemeine Vorschrift für die Durchführung der Beispiele (B1 bis 7) bzw. Vergleichsbeispiele (VB1 bis 4):

- Zu 100 Gewichtsteilen der Vorstufe 1 werden die in Tabelle 1 angegebenen Mengen der Beschleuniger unter Rühren gelöst. Zur Aushärtung wird dem erhaltenen Harz 2 Gewichtsprozent Härterpulver (50% BPO in Dicyclohexylphthalat) beigemischt, für eine Minute gerührt und dann in ca. 2 mm Schichtdicke auf eine Metalloberfläche aufgetragen bzw. in die o.g. Prüfbecher gegossen.

Tabelle 1

Beispiel	DEPT	MHPT	Topf		Tmax		O-Test
	GT	GT	%	min	min	°C	min
VB1	0,10		0,10	x	x	x	x
VB2	0,20		0,20	34,4	41,6	112,0	120
VB3	0,50		0,50	13,6	16,5	98,9	38
VB4	1,00		1,00	7,4	9,5	112,1	26
B1		0,10	0,10	16,5	21,9	119,5	120
B2		0,20	0,20	8,5	11,9	127,7	120
B3		0,50	0,50	4,5	7,0	124,1	20
B4		1,00	1,00	3,4	5,1	102,6	16
B5	0,25	0,75	1,00	4,1	5,9	106,2	10
B6	0,50	0,50	1,00	5,0	6,8	106,9	13
B7	0,75	0,25	1,00	5,5	7,2	107,0	13

10 GT = Gewichtsteile

- Die Zeit bis zum Bestehen des Oberflächentestes (O-Test) wird als diejenige Zeit bestimmt, ab der die Oberfläche der in 2mm ausgegossenen Harzschicht klebfrei ausgehärtet ist.
- 15 Der Vergleich zwischen VB1 und B1 zeigt, dass auch mit kleinen Mengen der erfindungsgemäß verwendeten Beschleuniger bereits Zusammensetzungen ausgehärtet werden können, die nach Stand der Technik zu keinem sinnvollen Ergebnis führen. Der Vergleich der Beispiele B3 und B4 zu
- 20 den Vergleichbeispielen VB3 und VB4 zeigt wiederum, dass mit gleichen Mengen deutlich schneller vollständig ausgehärtet wird. Der Vergleich von B2 und VB2, jeweils mit einer recht langen O-Test-Zeit zeigt, dass bei geringen

Konzentrationen des Beschleunigers die Reaktion zumindest schneller einsetzt (Topfzeit) und dabei die Gesamtaushärtung nicht länger dauert (O-Test).

Beispiele B5 bis B7 zeigen darüber hinaus, dass bereits

- 5 durch einen nur teilweisen Austausch der Beschleuniger eine Beschleunigung der Aushärtung erreicht werden kann. Dies bedeutet im Umkehrschluss, dass bei identisch eingestellter Aushärtezeit (O-Test) mit geringeren Konzentrationen Beschleuniger gearbeitet werden kann.

10

In einer zweiten Versuchsreihe wurde von einer etablierten, im Markt erhältlichen Komponente einer 2K-Straßenmarkierung ausgegangen und diese mit unterschiedlichen Beschleunigern versetzt. Es handelt sich bei dieser Komponente um

- 15 DEGAROUTE® 469 der Fa. Evonik Industries AG. Dieses Reaktionsharz enthält u.a. (Meth)acrylatmonomere und Präpolymere. Dabei ist diese Komponente des Reaktionsharzes jedoch frei von Aminen, die in Form einer zweiten Komponente bei der Anwendung zugegeben werden. Es wurden
- 20 unterschiedliche Amine in unterschiedlichen Mengen zugesetzt (Mengen und Ergebnisse siehe Tabelle 2).

Die Aushärtung erfolgte durch anschließende Zugabe von 2 Gew% BPO-Pulver (Benzoylperoxid; Handelsprodukt

- 25 Härterpulver der Evonik Industries AG) in einer Schichtdicke von 3 mm bei Raumtemperatur.

Die Shore-A-Härte wurde 5 Tage nach der Aushärtung bei Raumtemperatur in Anlehnung an DIN 53505 auf der Probenunterseite gemessen. Hohe Shore-A-Härtewerte bedeuten eine optimale Polymerisation.

30

Tabelle 2

Beispiel	Amin	Topfzeit [32°C]	T _{max} [°C]	T _{max} [min]	O-TEST [min]	Shore-A- Härte
B8	0,3% MHPT	10	159	17	29	63
VB5	0,3% DEPT	19	172	29	45	64
VB6	0,3% DIPT	16	170	26	39	71
VB7	0,3% DMPT	16	128	30	>85 Oberfläche bleibt klebrig	41
B9	0,6% MHPT	5	124	13	22	44
VB8	0,6% DEPT	13	146	18	28	66
VB9	0,6% DIPT	11	146	17	23	61
VB10	0,6% DMPT	8	96	18	38	36
B10	1,0% MHPT	6	77	9	15	20
VB11	1,0% DEPT	9	83	14	21	26
VB12	1,0% DIPT	8	120	13	21	38
VB13	1,0% DMPT	7	106	13	32 leicht klebrig	21

MHPT: N-(2-Hydroxyethyl)-N-methyl-p-toluidin; DEPT: N,N-bis-(2-Hydroxyethyl)-p-toluidin;

DIPT: N,N-bis-(2-Hydroxypropyl)-p-toluidin; DMPT: Di-methyl-p-toluidin

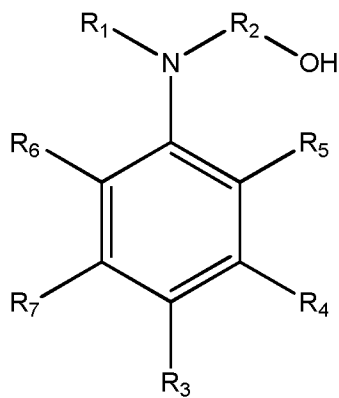
- 5 Die schnelle Aushärtung der Harze lässt sich anhand dem gegenüber dem Stand der Technik schnelleren Erreichen der Maximaltemperatur T_{max} erkennen. Eine hohe, mit dem Stand der Technik vergleichbare Shore-A-Härte ist mit dem erfindungsgemäßen Amin (MHPT) schon bei sehr geringer
- 10 Zugabe (0,3 Gew%; siehe Beispiel B8) nach kurzer Zeit (siehe O-Test: 29 min) der Fall. Bei derart geringer Zugabe dauert es mit den herkömmlichen (symmetrischen) Aminen DEPT bzw. DIPT wesentlich länger bis eine vollständige Aushärtung erreicht wird, bzw. es ist im Falle von DMPT
- 15 überhaupt nicht möglich eine vollständige Aushärtung zu erzielen.

PATENTANSPRÜCHE

1. 2-K-Reaktionsharz auf (Meth)acrylatbasis, welches in
5 einer oder beiden Komponenten mindestens 0,5 Gew%
Vernetzer, mindestens 10 Gew% (Meth)acrylatmonomere,
mindestens 3 Gew% Präpolymere und optionale weitere
Zusatzstoffe enthalten, dadurch gekennzeichnet, dass
10 eine Komponente mindestens einen Initiator enthält,
und dass die andere Komponente mindestens ein
tertiäres Amin mit einer aromatischen Gruppe und zwei
sich voneinander unterscheidenden Alkylgruppen, die
optional eine OH-Gruppe aufweisen können, als
Beschleuniger enthält.

15

2. 2-K-Reaktionsharz gemäß Anspruch 1, dadurch
gekennzeichnet, dass das tertiäre Amin folgende
Struktur aufweist:



20

, wobei es sich bei ein bis drei der
Reste R₃, R₄, R₅, R₆ oder R₇ um Wasserstoff, eine
Methyl- oder eine Ethylgruppe, bei den anderen Resten
R₃ bis R₇ um Wasserstoff und bei R₁ und bei R₂ jeweils
unabhängig voneinander um einen Alkylrest mit 1 bis 4
Kohlenstoffatomen handelt.

25

3. Reaktionsharz gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem tertiären Amin um N-Methyl-N-(hydroxyethyl)-p-tuloidin, N-Methyl-N-(hydroxyethyl)-m-tuloidin, N-Methyl-N-(hydroxypropyl)-p-tuloidin, ein N-Methyl-N-(hydroxyethyl)-xylidin, ein N-Methyl-N-(hydroxypropyl)-xylidin, N-Methyl-N-(hydroxyethyl)-anilin oder N-Methyl-N-(hydroxypropyl)-anilin handelt.
4. Reaktionsharz gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die beiden Komponenten des Reaktionsharzes zusammen folgende Inhaltsstoffe aufweisen:
- 0,5 Gew% bis 30 Gew% Vernetzer,
10 Gew% bis 96,1 Gew% (Meth)acrylate und optional mit (Meth)acrylaten copolymerisierbare Komponenten,
0 Gew% bis 20 Gew% Urethan(meth)acrylate,
3 Gew% bis 40 Gew% Präpolymere,
0,1 Gew% bis 5 Gew% mindestens einen tertiären Amins gemäß Anspruch 1,
0 Gew% bis 25 Gew% Kern-Schale Partikel,
0,3 Gew% bis 5 Gew% mindestens eines Initiators, wobei der oder die Initiatoren und das tertiäre Amin in getrennten Komponenten des 2-K-Systems vorliegen, und gegebenenfalls weitere Hilfsstoffe.
5. Reaktionsharz gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die beiden Komponenten des Reaktionsharzes zusammen folgende Inhaltsstoffe aufweisen:

- 2 Gew% bis 20 Gew% Di-, Tri- oder Tetra-
(meth)acrylate,
30 Gew% bis 80 Gew% (Meth)acrylate und optional mit
(Meth)acrylaten copolymerisierbare Komponenten,
5 0 Gew% bis 20 Gew% Urethan(meth)acrylate,
15 Gew% bis 35 Gew% Poly(meth)acrylate und/oder
Polyester,
0,1 Gew% bis 1,0 Gew% mindestens einen tertiären
Amins gemäß Anspruch 1,
10 0 Gew% bis 20 Gew% Kern-Schale Partikel,
0,3 Gew% bis 3 Gew% Initiator, wobei der Initiator
und das tertiäre Amin in getrennten Komponenten des
2-K-Systems vorliegen, und
gegebenenfalls weitere Hilfsstoffe.
- 15
6. Reaktionsharz gemäß Anspruch 4 oder 5, dadurch
gekennzeichnet, dass das Reaktionsharz halogenfrei
ist, und dass das Reaktionsharz folgende Inhaltsstoffe
aufweist:
- 20 3 Gew% bis 15 Gew% Dimethacrylate,
30 Gew% bis 40 Gew% (Meth)acrylate und optional mit
(Meth)acrylaten copolymerisierbare Komponenten,
0 Gew% bis 20 Gew% Urethan(meth)acrylate,
15 Gew% bis 25 Gew% Poly(meth)acrylate,
25 0,1 Gew% bis 5 Gew% tertiäre Amine gemäß Anspruch 2,
0 Gew% bis 15 Gew% Kern-Schale Partikel enthaltend
Polymethacrylate,
0,3 Gew% bis 5 Gew% eines oder mehrerer Peroxide
und gegebenenfalls weitere Hilfsstoffe.
- 30
7. Reaktionsharz gemäß Anspruch 1 bis 6, dadurch
gekennzeichnet, dass dieses 0,1 Gew% bis 0,5 Gew% des
tertiäre Amine gemäß Anspruch 1 oder 2 enthält.

8. Reaktionsharz gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Peroxid um Dilauroylperoxid und/oder Dibenzoylperoxid handelt.
- 5
9. Kaltplastik, dadurch gekennzeichnet, dass die Kaltplastik folgende Komponenten aufweist: 5 Gew% bis 60 Gew% der beiden Komponenten des 2-K-Reaktionsharzes gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, 0,15 Gew% bis 25 Gew% eines anorganischen Pigments, bevorzugt Titandioxid, 0 Gew% bis 5 Gew% Stabilisatoren und/oder Additive und 50 Gew% bis 60 Gew% mineralische und/oder polymere Füllstoffe.
- 10
10. Verwendung eines Reaktionsharzes gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8 zur Herstellung von Fahrbahnmarkierungen.
- 15
11. Verwendung eines Reaktionsharzes gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8 in Fußbodenbeläge, zur Herstellung von Gussteilen, zur Abdichtung oder Beschichtung von Brücken oder Dächern, zur Herstellung von Platten, zur Herstellung von Schutzbeschichtungen insbesondere für Metalloberflächen, in Kanalharzen oder zur Verwendung im Bereich der Orthopädie.
- 20
- 25
12. Verwendung einer Kaltplastik gemäß Anspruch 9 zur Herstellung von langlebigen Fahrbahnmarkierungen.
- 30
13. Verwendung einer Kaltplastik gemäß Anspruch 9 zur Herstellung von langlebigen Fahrbahnmarkierungen, dadurch gekennzeichnet, dass vor, während oder direkt

nach der Aufbringung der Kaltplastik auf der
Fahrbahnoberfläche Glaskugeln zugegeben werden.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2013/059856

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C08K5/18 C08L33/08 C08L33/10
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C08K C08L C09D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2011/091908 A1 (EVONIK ROEHM GMBH [DE]; NEUGEBAUER PETER [DE]; KLEIN ALEXANDER [DE]; H) 4 August 2011 (2011-08-04) cited in the application page 8, line 27 - page 19, line 5 examples 1-5 -----	1-13
A	DATABASE WPI Week 198205 Thomson Scientific, London, GB; AN 1982-09116E XP002713020, & JP S56 166270 A (NIPPON SHOKUBAI KAGAKU KOGYO CO LTD) 21 December 1981 (1981-12-21) abstract ----- -/-	1-13



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 September 2013

Date of mailing of the international search report

24/09/2013

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Stinchcombe, John

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2013/059856

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2007/080321 A1 (KUANG WENFENG [US]) 12 April 2007 (2007-04-12) paragraph [0003] - paragraph [0021] -----	1-13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2013/059856

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2011091908	A1	04-08-2011	AU 2010344058 A1 26-07-2012
			CA 2787884 A1 04-08-2011
			CN 102725338 A 10-10-2012
			DE 102010002123 A1 28-07-2011
			EP 2528967 A1 05-12-2012
			JP 2013518155 A 20-05-2013
			US 2012269963 A1 25-10-2012
			WO 2011091908 A1 04-08-2011

JP S56166270	A	21-12-1981	NONE

US 2007080321	A1	12-04-2007	AU 2006302712 A1 19-04-2007
			BR PI0617726 A2 02-08-2011
			CA 2624430 A1 19-04-2007
			CN 101277999 A 01-10-2008
			EA 200801038 A1 30-12-2008
			EP 1931726 A2 18-06-2008
			JP 2009511664 A 19-03-2009
			KR 20080052659 A 11-06-2008
			US 2007080321 A1 12-04-2007
			WO 2007044187 A2 19-04-2007

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. C08K5/18 C08L33/08 C08L33/10 ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C08K C08L C09D		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 2011/091908 A1 (EVONIK ROEHM GMBH [DE]; NEUGEBAUER PETER [DE]; KLEIN ALEXANDER [DE]; H) 4. August 2011 (2011-08-04) in der Anmeldung erwähnt Seite 8, Zeile 27 - Seite 19, Zeile 5 Beispiele 1-5 -----	1-13
A	DATABASE WPI Week 198205 Thomson Scientific, London, GB; AN 1982-09116E XP002713020, & JP S56 166270 A (NIPPON SHOKUBAI KAGAKU KOGYO CO LTD) 21. Dezember 1981 (1981-12-21) Zusammenfassung ----- -/-	1-13
☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 17. September 2013		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 24/09/2013
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Stinchcombe, John

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 2007/080321 A1 (KUANG WENFENG [US]) 12. April 2007 (2007-04-12) Absatz [0003] - Absatz [0021] -----	1-13

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2013/059856

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2011091908	A1	04-08-2011	AU 2010344058 A1 26-07-2012
			CA 2787884 A1 04-08-2011
			CN 102725338 A 10-10-2012
			DE 102010002123 A1 28-07-2011
			EP 2528967 A1 05-12-2012
			JP 2013518155 A 20-05-2013
			US 2012269963 A1 25-10-2012
			WO 2011091908 A1 04-08-2011

JP S56166270	A	21-12-1981	KEINE

US 2007080321	A1	12-04-2007	AU 2006302712 A1 19-04-2007
			BR PI0617726 A2 02-08-2011
			CA 2624430 A1 19-04-2007
			CN 101277999 A 01-10-2008
			EA 200801038 A1 30-12-2008
			EP 1931726 A2 18-06-2008
			JP 2009511664 A 19-03-2009
			KR 20080052659 A 11-06-2008
			US 2007080321 A1 12-04-2007
			WO 2007044187 A2 19-04-2007
