

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 446 361**

51 Int. Cl.:

C08K 3/22 (2006.01)

E01F 9/04 (2006.01)

C09D 4/06 (2006.01)

C09D 133/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.12.2010 E 10792903 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.11.2013 EP 2528967**

54 Título: **Formulaciones para producir marcaciones en calzadas con adherencia sobre hormigón seco y húmedo**

30 Prioridad:

18.02.2010 DE 102010002123

26.01.2010 DE 102010001217

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

07.03.2014

73 Titular/es:

EVONIK RÖHM GMBH (100.0%)

Kirschenallee 45

64293 Darmstadt, DE

72 Inventor/es:

NEUGEBAUER, PETER;

KLEIN, ALEXANDER;

HEEB, HEIKE;

RAMESCH, KLAUS;

SCHOLL, SYBILLE y

KIZEWSKI, INGRID

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 446 361 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

Formulaciones para producir marcaciones en calzadas con adherencia sobre hormigón seco y húmedo

5 La presente invención comprende una nueva formulación para la marcación de calzadas que se compone de diferentes fondos tal como, p. ej., hormigón. Además de ello, la presente invención se refiere a una formulación para la marcación de calzadas que pueda ser aplicada tanto sobre superficies húmedas como también secas.

10 A las marcaciones de calzadas modernas se les impone una serie de exigencias. Por una parte, de sistemas de este tipo es de esperar que conllevan una sencilla aplicabilidad sobre la superficie de la vía y, al mismo tiempo, una elevada estabilidad al almacenamiento así como una larga vida de la marcación. Para la aplicación de marcaciones de calzadas es necesario, según el estado conocido de la técnica, secar por completo, antes de la aplicación, el tramo de tráfico a marcar. Esto hace que la marcación, ante todo de carreteras, sea compleja y dependa de las condiciones climatológicas. En el caso de humedad, por ejemplo después de lluvia, una marcación con sistemas establecidos no es la mayoría de las veces en absoluto posible.

15 Además de ello, el hormigón representa un fondo malo para la mayoría de los sistemas de marcación. La adherencia y, con ello, la vida útil de la marcación están, por norma general, claramente reducidas en comparación con los fondos de asfalto. Por lo tanto, según el estado conocido de la técnica, el hormigón debe ser primero revestido con una imprimación, antes de poder aplicar la marcación de carreteras propiamente dicha.

Estado conocido de la técnica

25 En calidad de materiales para la marcación de calzadas se emplean actualmente sistemas tales como pinturas basadas en disolventes, aguadas, pinturas termoplásticas, pinturas a base de resinas de reacción, así como cintas adhesivas pre-fabricadas. Estas últimas tienen el inconveniente de que son complejas de fabricar y de aplicar. También, en relación con una prolongada duración pretendida de la marcación existen grados de libertad sólo limitados con la ejecución de la marcación, p. ej. con perlas de vidrio.

30 En el documento EP 0 705 307 se describe un sistema de imprimación para cintas adhesivas de este tipo, que también puede ser utilizado explícitamente sobre fondos húmedos. El efecto secante consiste predominantemente en que las imprimaciones contienen disolventes que forman un azeótropo con el agua y, de esta forma, eliminan pequeñas cantidades de agua de la superficie durante la evaporación. Este modo de proceder tiene, junto con los inconvenientes que conlleva una cinta adhesiva de este tipo, otras desventajas: la cantidad de agua eliminable es limitada, de modo que no debe rebasarse una determinada humedad. Adicionalmente, entre la aplicación de la imprimación y la colocación de la cinta adhesiva debe esperarse al menos un tiempo de 20 min.

35 Revestimientos termoplásticos, tal como se describen en el documento DE 24 07 159, que son aplicados sobre la superficie de la calzada en estado fundido, pueden cooperar en sí sólo por la temperatura de, p. ej., 180°C, en el secado del fondo. Su uso tiene la gran desventaja de una etapa adicional de procedimiento, en la que el producto tiene que ser primeramente fundido antes de que pueda ser aplicado. Esto es potencialmente peligroso, no sólo debido a la elevada temperatura, sino que sistemas termoplásticos presentan en sí una elevada tendencia al desgaste y una capacidad de sollicitación térmica reducida. Sistemas termoplásticos tienen a menudo una vida claramente más corta que los sistemas que se basan, p. ej., en resinas de reacción y que reaccionan bajo reticulación.

40 En relación con la velocidad de secado, son de gran desventaja, en particular, sistemas acuosos tales como los que se describen, por ejemplo, en los documentos EP 1 505 127, EP 1 162 237 y EP 2 077 305. El tiempo de secado de un sistema de este tipo es claramente mayor. La dispersabilidad en agua va acompañada ciertamente de manera ineludible de una aplicabilidad sobre fondos húmedos. Sin embargo, dado que obligatoriamente en sistemas de este tipo no pueden ser utilizados agentes de secado ni componentes reticulantes con la humedad, las libertades de formulación de un sistema de este tipo y, acompañado de ello, la optimización de la adherencia sobre fondos húmedos está claramente reducida.

45 El problema de la escasa velocidad de secado puede mejorarse, tal como se describe en el documento US 2007/0148357, mediante la adición de co-disolventes. Con ello, no se mejora sin embargo obligatoriamente la adherencia sobre fondos difíciles.

Todos los sistemas de marcación de calzadas descritos contienen dióxido de titanio como pigmento y carbonato de calcio como material de carga. Sin embargo, el dióxido de titanio tiene el inconveniente de que es relativamente

caro y, con ello, hace no rentable a marcaciones de calzadas con un grado de blancura particularmente elevado, el cual es digno de alcanzarse desde puntos de vista de la técnica del tráfico.

5 Misión

La misión de la presente invención es la habilitación de una nueva formulación para la marcación de superficies de calzadas que pueda ser aplicada, p. ej., sobre hormigón sin imprimación y que presente después del secado buenas propiedades de adherencia.

10 Además de ello, la misión consiste en poner a disposición una nueva formulación para la marcación de calzadas que pueda ser aplicada tanto sobre hormigón húmedo como también seco.

Una misión particular consiste en poner a disposición una resina de reacción que, con respecto al estado conocido de la técnica, permita sobre superficies de calzadas tales como, p. ej., sobre hormigón, marcaciones de calzadas de mayor vida o bien de al menos la misma vida con buenas propiedades de retro-reflexión, buena visibilidad de día y de noche, un elevado grado de blancura estable y un buen agarre, también en el caso de calzada mojada.

Además de ello, la marcación de calzada producida con la nueva formulación debe ser de larga duración, fácilmente aplicable, formulable de manera flexible, estable al almacenamiento y sobre la que se pueda volver a circular rápidamente después de la aplicación.

Otras misiones no mencionadas de manera explícita resultan del contexto general de la siguiente descripción, reivindicaciones y Ejemplos.

25 Solución

Las misiones se resuelven mediante la habilitación de un nuevo sistema de marcación de calzadas, más exactamente mediante la habilitación de un nuevo plástico en frío flexible sobre la base de (met)acrilato.

30 En particular, los problemas se resuelven mediante la habilitación de una nueva formulación, utilizable como plástico en frío, que contiene al menos 1% en peso, de preferencia al menos 2,5% en peso, de manera particularmente preferida al menos 5% en peso de óxido de calcio. El óxido de calcio es añadido a la formulación como componente de una mezcla inorgánica. Esta mezcla inorgánica se compone en al menos un 30% en peso, preferiblemente en al menos un 40% en peso, de manera particularmente preferida en al menos un 50% en peso de óxido de calcio. El óxido de calcio debe estar presente en la mezcla inorgánica no en forma de óxido de calcio puro, sino que también puede presentarse en forma ligada, p. ej. en forma de trisilicato de calcio ($3 \text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2$), en forma de disilicato de calcio ($2 \text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2$), en forma de trialuminato de calcio ($3 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) o en forma de tetra-aluminato-ferrita de calcio ($4 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$).

40 Las mezclas inorgánicas pueden contener, junto a óxido de calcio o bien óxido de calcio ligado, entre otros, hasta 50% en peso de dióxido de silicio, hasta 20% en peso de óxido de aluminio y hasta 10% en peso de óxidos de hierro. Preferiblemente, la proporción de óxido de hierro es, sin embargo, menor que 1% en peso, de manera particularmente preferida menor que 0,5% en peso y de manera particularmente preferida menor que 0,1% en peso. En cantidades menores pueden estar contenidos, además, también sulfatos, p. ej. del calcio, del hierro o del aluminio.

En el caso de la mezcla inorgánica se puede tratar, en particular, de cal calcinada, preferiblemente cal fina clara, o cemento, particularmente cemento Portland. En una forma de realización muy particularmente preferida, en el caso de la mezcla inorgánica se trata de cemento blanco con una porción de óxido de hierro menor que 0,5% en peso. Una ventaja particular del cemento blanco es el color claro, el cual, p. ej. en el caso de utilizar el plástico en frío, permite una menor adición de pigmentos.

Sorprendentemente, se encontró que una formulación de este tipo, utilizada como plástico en frío para la marcación de calzadas, presenta una buena adherencia sobre hormigón.

55 Además de ello, se encontró, sorprendentemente, que el óxido de calcio posibilita una marcación de superficies de calzadas a base de hormigón húmedas o incluso mojadas. Además de ello, el óxido de calcio, a diferencia del carbonato de calcio empleado según el estado conocido de la técnica, contribuye adicionalmente a la resistencia y, con ello, a la duración de la marcación de calzadas.

Además, el óxido de calcio, en particular cuando se incorpora en forma de un cemento blanco o cal fina en la formulación, es adecuado para aumentar el grado de blancura del plástico en frío. De este modo, se puede reducir la concentración de otros pigmentos, por norma general más caros y que no cooperan en la adherencia tales como dióxido de titanio.

Plásticos en frío para la marcación de calzadas conforme al estado conocido de la técnica contienen materiales de carga finos y materiales de carga toscos minerales. Estos materiales sirven como inhibidores del deslizamiento y, por lo tanto, se añaden en particular para mejorar el agarre. En calidad de materiales de carga toscos se emplean cuarzos, cristobalita, corindón y silicatos de aluminio. Materiales de carga finos se emplean del grupo de los carbonatos de metales alcalinotérreos tales como, p. ej., carbonato de calcio, cuarzos, harinas de cuarzo, ácidos silícicos precipitados y pirógenos, pigmentos y cristobalita. En la realización de acuerdo con la invención de un plástico en frío de este tipo, uno de estos materiales de carga o bien todos los materiales de carga pueden ser reemplazados por óxido de calcio o bien la mezcla inorgánica que contiene óxido de calcio. El óxido de calcio o bien el cemento, preferiblemente cemento blanco, es igualmente adecuado como material de carga sin que se pudiera constatar una disminución decisiva de la inhibición del deslizamiento.

En particular, se resuelve el problema de una aplicabilidad más amplia con respecto al estado conocido de la técnica sobre diferentes fondos secos o mojados, simultáneamente con propiedades ópticas muy buenas tales como grado de blancura, visibilidad de día o bien de noche, propiedades de reflexión y una larga vida mediante la adición de óxido de calcio a sistemas convencionales para la marcación de carreteras tales como, por ejemplo, a plásticos en frío: un rendimiento particular de la presente invención estriba en que mediante la modificación de acuerdo con la invención, sin imprimación ni tratamiento previo de la superficie sobre fondos de hormigón mojados, se puede emplear un gran número de sistemas de marcación de carreteras establecido.

Plásticos en frío de este tipo se basan, por norma general, en resinas de reacción que se componen de reticulantes tales como, por ejemplo, dimetacrilatos, monómeros, por norma general (met)acrilatos y/o componentes copolimerizables con (met)acrilatos, aglutinantes o bien prepolímeros, por norma general sobre una base de poliéster y/o poli(met)acrilato, un acelerador y (met)acrilatos de uretano opcionales. Además de ello, pueden estar contenidos otros coadyuvantes o aditivos tales como antiespumantes, estabilizadores, inhibidores, reguladores o ceras.

Sobre la base de estas resinas de reacción se preparan formulaciones que constituyen óptimamente dos a tres componentes del plástico en frío total. Estas formulaciones contienen, por norma general, junto a las resinas de reacción los siguientes componentes: uno o varios iniciadores, pigmentos inorgánicos y/u orgánicos tales como, por ejemplo, dióxido de titanio, y otros materiales de carga minerales. Además de ello, pueden estar contenidos otros aditivos tales como coadyuvantes de tioxotropía, reología y/o dispersión.

En particular, las plásticos en frío de acuerdo con la invención presentan los siguientes componentes: 15% en peso a 45% en peso de una resina de reacción, 1% en peso a 5% en peso de una mezcla que contiene uno o varios iniciadores, 2% en peso a 40% en peso de la mezcla inorgánica citada que contiene óxido de calcio, 0% en peso a 15% en peso de un pigmento inorgánico, preferiblemente dióxido de titanio, y 20% en peso a 60% en peso de otros materiales de carga minerales.

La resina de reacción presenta en este caso preferiblemente las siguientes sustancias constitutivas: 5% en peso a 30% en peso de dimetacrilatos, 30% en peso a 70% en peso de (met)acrilatos y/o componentes copolimerizables con (met)acrilatos, 0% en peso a 40% en peso de (met)acrilatos de uretano, 15% en peso a 35% en peso de poli(met)acrilatos y/o poliésteres, 0% en peso a 5% en peso de aceleradores y, eventualmente, otros coadyuvantes. En el caso del iniciador se trata preferiblemente de peróxido de dilauroilo y/o peróxido de dibenzoilo. En el caso del acelerador se trata preferiblemente de una amina terciaria, sustituida de forma aromática.

En otra forma de realización alternativa, el peróxido es componente de la resina de reacción y el acelerador no es componente de la resina de reacción, sino de un componente separado del plástico en frío.

Adicionalmente, este componente puede contener otros coadyuvantes tales como agentes humectantes y/o dispersantes, un material de carga de agarre (antideslizante) y agentes anti-deposición. También las esferas de vidrio, que se añaden para mejorar la reflexión, pueden estar ya contenidas en este componente del plástico en frío. Alternativamente, éstas pueden ser también constituyentes del segundo componente y, preferiblemente, en función del mecanismo de aplicación de la marcación de calzadas, esferas de vidrio pueden ser aplicadas como

tercer componente. En el caso de este modo de proceder, por ejemplo aplicado con vehículos de marcación modernos con una segunda tobera, las esferas se inyectan directamente tras la aplicación de los dos primeros componentes sobre la marcación. La ventaja de este modo de proceder es que solamente la parte de las esferas de vidrio que está embutida en la matriz de marcación, es humectada con los constituyentes de los otros dos componentes y se obtienen propiedades de reflexión óptimas. De manera muy particular, en el caso de aplicar esta tecnología es importante, sin embargo, una embutición particularmente buena de las perlas de vidrio y una adherencia correspondientemente buena de la matriz de marcación o bien de la formulación de marcación de la calzada en la superficie de las esferas de vidrio. En la norma DIN EN 1436 están reguladas con mayor precisión las propiedades exigidas a una marcación de carreteras.

El segundo componente del plástico en frío contiene el iniciador. En calidad de iniciadores de la polimerización sirven, en particular, peróxidos o compuestos azo. Bajo determinadas circunstancias, puede ser ventajoso emplear una mezcla de diferentes iniciadores. Preferiblemente, peróxidos exentos de halógeno tales como peróxido de dilauroilo, peróxido de dibenzoilo, peroctoato de terc.-butilo, diperoxido de (terc.-butilo) (DTBT), diperoxido de (terc.-amilo) (DTAP), carbonato de terc.-butilperoxi-(2-etilhexilo) (TBPEHC) y otros peróxidos que se descomponen a temperatura elevada encuentran aplicación como iniciador de radicales. Los peróxidos también pueden emplearse en forma flegmatizada. Para resinas de reacción para aplicación, por ejemplo, para marcaciones de calzadas, son particularmente preferidos peróxido de dilauroilo o peróxido de dibenzoilo. Por norma general, el peróxido en el segundo componente está mezclado con un agente diluyente, por ejemplo con un ftalato tal como ftalato de dibutilo, un aceite u otro plastificante. El plástico en frío de acuerdo con la invención, como suma del primer y del segundo así como, opcionalmente, del tercer componente, contiene entre 0,1% en peso y 7% en peso, preferiblemente entre 0,5% en peso y 6% en peso y de manera muy particularmente preferida entre 1% en peso y 5% en peso del iniciador o bien de la mezcla a base del iniciador y del agente diluyente.

Una forma de realización particular de un sistema de iniciador redox para resinas de reacción es la combinación a base de peróxidos y aceleradores, en particular aminas. En calidad de dichas aminas se pueden mencionar, por ejemplo, aminas terciarias sustituidas de forma aromática 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 de reacción de acuerdo con la invención puede contener hasta 7% en peso, preferiblemente hasta 5% en peso y, de manera muy particularmente preferida, hasta 3% en peso de un acelerador.

En una forma de realización alternativa de un sistema de 3 componentes, el acelerador está contenido en el segundo componente, por ejemplo en un agente diluyente, y el iniciador, p. ej. el peróxido, es componente de la resina de reacción de acuerdo con la invención. En el caso del tercer componente se trata de esferas de vidrio e inductores de la adherencia eventualmente requeridos. Las perlas de vidrio usuales en el comercio empleadas tienen diámetros de 10 µm a 2000 µm, preferiblemente de 50 µm a 800 µm.

Un componente decisivo de la resina de reacción de acuerdo con la invención son los reticulantes. En particular, metacrilatos multifuncionales tales como (met)acrilato de alilo. Particularmente preferidos son di- o tri-(met)acrilatos tales como, por ejemplo, di(met)acrilato de 1,4-butanodiol, di(met)acrilato de tetraetilenglicol, di(met)acrilato de trietilenglicol o tri(met)acrilato de trimetilolpropano.

Otro componente de las resinas de reacción para la marcación de carreteras son a menudo (met)acrilatos de uretano. Por éstos se entienden compuestos que presentan funcionalidades (met)acrilato que están enlazadas entre sí a través de grupos uretano. Se pueden obtener mediante la reacción de (met)acrilatos de hidroxialquilo con poliiisocianatos y polioxi-alquilenos que presentan al menos dos funcionalidades hidroxilo. En lugar de (met)acrilatos de hidroxialquilo también pueden utilizarse ésteres del ácido (met)acrílico con oxiranos tales como, por ejemplo, óxido de etileno o de propileno, o correspondientes oligo- o bien poli-oxiranos. Una perspectiva, por ejemplo sobre (met)acrilatos de uretano con una funcionalidad mayor que dos, se encuentra, por ejemplo, en el documento DE 199 02 685. Un ejemplo adquirible en el comercio, preparado a partir de polioles, isocianatos y metacrilatos hidroxilo-funcionales es EBECRYL 210-5129 de la razón social UCB Chemicals. (Met)acrilatos de uretano aumentan en una resina de reacción, sin mayor dependencia de la temperatura, la flexibilidad, la resistencia a la rotura y el alargamiento de rotura.

En una forma de realización particular, el plástico en frío contiene adicionalmente un inductor de la adherencia. Como inductores de la adherencia pueden emplearse todos los compuestos funcionales que pueden interactuar con hormigón y/u óxido de calcio y/o cemento. Preferiblemente, el inductor de la adherencia en el plástico en frío se aplica en el lugar antes de su aplicación. Eventualmente, en este caso el inductor de la adherencia puede añadirse al plástico en frío diluido y dispersado en una resina de reacción pura, con el fin de alcanzar una mejor

capacidad de dosificación y dispersión. La resina de reacción contiene en este caso 0,1% en peso a 20% en peso, preferiblemente 1% en peso a 5% en peso de inductor de la adherencia. Como inductores de la adherencia se utilizan preferiblemente ácido (met)acrílico, mezclas a base de (met)acrilatos y prepolímeros de poliisocianato, los fosfatos de un (met)acrilato hidroxifuncional o (met)acrilatos silil-funcionales. Ejemplos preferidos de mezclas a base de (met)acrilatos y prepolímeros de poliisocianato son el aditivo Degadur[®] BE y el componente Degadur[®] i, en cada caso de la razón social Evonik Röhm GmbH. Un ejemplo preferido de fosfatos de (met)acrilatos hidroxifuncionales es fosfato de metacriloxietilo tal como es comercializado por la razón social Evonik Röhm GmbH bajo el nombre "Haftvermittler HP". Un ejemplo preferido de un (met)acrilato silil-funcional es Dynasytan[®] MEMO de la razón social Evonik Degussa GmbH. En este caso se trata de 3-metacriloxipropiltrimetoxisilano.

En otra forma de realización alternativa, particularmente estable al almacenamiento, el plástico en frío se almacena por separado en dos componentes y éstos se mezclan entre sí poco antes de la aplicación. El primer componente contiene en esta forma de realización inductor de la adherencia y el óxido de calcio, el segundo componente contiene otros materiales de carga y los pigmentos. Resina de reacción, aditivos, perlas de reflexión y aceleradores pueden en este caso estar contenidos en uno de los dos o en ambos componentes. El iniciador añadido sin más, directamente antes de la aplicación, se añade adicionalmente por separado en esta forma de realización adicional. Si uno de los dos componentes no contuviera acelerador alguno, entonces el acelerador se ha de añadir en al menos uno de los dos componentes o bien en su mezcla.

Por consiguiente, en esta forma de realización, el plástico en frío se almacena en forma de un sistema de 3 componentes y se mezcla poco antes de la aplicación. El primer componente contiene en este caso el óxido de calcio y, opcionalmente, el inductor de la adherencia. El segundo componente contiene los otros materiales de carga y los pigmentos. El tercer componente contiene al iniciador no contenido en los dos primeros componentes. Todos los demás componentes del plástico en frío pueden estar contenidos en el primer y/o en el segundo componente. Preferiblemente, todos los demás componentes tales como aditivos o la resina de reacción pueden estar contenidos en la misma relación entre sí en el primer y en el segundo componente.

En el caso de los monómeros contenidos en la resina de reacción se trata de compuestos que se eligen del grupo de los (met)acrilatos tales como, por ejemplo, (met)acrilatos de alquilo de alcoholes de cadena lineal, ramificados o cicloalifáticos con 1 a 40 átomos de C tales como, por ejemplo, (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de n-butilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo, (met)acrilato de estearilo, (met)acrilato de laurilo; (met)acrilatos de arilo tales como, por ejemplo, (met)acrilato de bencilo; mono(met)acrilatos de éteres, polietilenglicoles, polipropilenglicoles o sus mezclas con 5 a 80 átomos de C tales como, por ejemplo, (met)acrilato de tetrahidrofurfurilo, (met)acrilato de metoxi(m)etoxietilo, (met)acrilato de benciloximetilo, (met)acrilato de 1-etoxibutilo, (met)acrilato de 1-etoxietilo, (met)acrilato de etoximetilo, (met)acrilato de poli(etilenglicol)-metiléter y (met)acrilato de poli(propilenglicol)-metiléter, juntos.

Como componentes de mezclas de monómeros se adecuan también monómeros adicionales con otro grupo funcional tales como ácidos mono- o di-carboxílicos α,β -insaturados, por ejemplo ácido acrílico, ácido metacrílico o ácido itacónico; ésteres del ácido acrílico o ácido metacrílico con alcoholes bivalentes, por ejemplo (met)acrilato de hidroxietilo o (met)acrilato de hidroxipropilo; acrilamida o metacrilamida; o (met)acrilato de dimetilaminoetilo. Otros componentes adecuados de mezclas de monómeros son, por ejemplo, (met)acrilato de glicidilo o (met)acrilato silil-funcionales.

Junto a los (met)acrilatos precedentemente reseñados, las mezclas de monómeros pueden presentar también otros monómeros insaturados que pueden ser copolimerizados con los (met)acrilatos precedentemente mencionados y mediante polimerización en los radicales libres. A ellos pertenecen, entre otros, 1-alquenos o estirenos. En particular, el poli(met)acrilato, según la proporción y composición, se elegirá convenientemente en relación con la función técnica deseada. La porción de monómero de la resina de reacción se encuentra en este caso entre 20% en peso y 50% en peso, preferiblemente entre 30% en peso y 40% en peso.

En los denominados sistemas MO-PO, junto a los monómeros señalados se presentan también polímeros, designados como prepolímero para una mejor capacidad de diferenciación en el marco de esta solicitud, preferiblemente poliésteres o poli(met)acrilatos. Éstos se emplean para mejorar las propiedades de polimerización, las propiedades mecánicas, la adherencia al fondo así como los requisitos ópticos establecidos a las resinas. La porción de prepolímero de la resina de reacción se encuentra en este caso entre 10% en peso y 40% en peso, preferiblemente entre 15% en peso y 25% en peso. Tanto los poliésteres como los poli(met)acrilatos pueden presentar grupos funcionales adicionales para la inducción de la adherencia o para la copolimerización en la reacción de reticulación tal como, por ejemplo, en forma de dobles enlaces. Preferiblemente, en relación con una

- mejor estabilidad de la pintura de la marcación de calzadas, los prepolímeros no presentan, sin embargo, dobles enlaces algunos. Dichos poli(met)acrilatos están compuestos, por lo general, de los mismos monómeros como los ya listados en relación con los monómeros en el sistema de resina. Éstos se pueden obtener mediante polimerización en disolución, emulsión, suspensión, en masa o de precipitación, y se pueden añadir al sistema como sustancia pura.
- Dichos poliésteres se obtienen en masa a través de la policondensación o polimerización con apertura del anillo y se componen de los constituyentes conocidos para estas aplicaciones.
- En calidad de coadyuvantes y aditivos pueden emplearse adicionalmente reguladores, plastificantes, parafinas, estabilizadores, inhibidores, ceras y/o aceites.
- Las parafinas se añaden con el fin de impedir una inhibición de la polimerización por parte del oxígeno del aire. Para ello, pueden utilizarse varias parafinas con diferentes puntos de fusión en diferentes concentraciones.
- En calidad de reguladores pueden utilizarse todos los compuestos conocidos a partir de la polimerización en los radicales. Preferiblemente, se emplean mercaptanos tales como n-dodecilmercaptano.
- Como plastificantes se emplean preferiblemente ésteres, polioles, aceites, poliéteres de bajo peso molecular o ftalatos.
- Adicionalmente, a las formulaciones para las marcaciones de calzadas se pueden añadir colorantes, perlas de vidrio, materiales de carga finos y toscos, humectantes, dispersantes y coadyuvantes de igualación, estabilizadores UV, antiespumantes y aditivos de la reología.
- Para el sector de aplicación de las formulaciones como marcación de calzadas o marcación de superficies, se añaden preferiblemente colorantes en calidad de coadyuvantes y sustancias aditivas. Particularmente preferidos son pigmentos inorgánicos blancos, rojos, azules, verdes, naranjas, amarillos, negros y de color lila. Como pigmento blanco se utiliza, por norma general, dióxido de titanio. En el caso de la adición de acuerdo con la invención de cemento blanco o cal fina, se alcanza ya un buen grado de blancura, de modo que se pueden formular marcaciones para calzadas blancas y de color con menos dióxido de titanio. En el caso de marcaciones de color de calzadas, se alcanza no obstante una buena y clara imagen de color.
- Asimismo, pueden emplearse estabilizadores UV habituales. Preferiblemente, los estabilizadores UV se eligen del grupo de los derivados de benzofenona, benzotriazol, tioantonato, ésteres del ácido piperidinocarboxílico o ésteres del ácido cinámico.
- Del grupo de los estabilizadores o bien inhibidores se emplean preferiblemente fenoles sustituidos, derivados de hidroquinona, fosfinas y fosfitos.
- Los siguientes componentes pueden estar contenidos opcionalmente también en formulaciones para la marcación de calzadas:
- agentes humectantes, dispersantes y de igualación se eligen preferiblemente del grupo de los alcoholes, hidrocarburos, derivados de glicol, derivados de ésteres del ácido glicólico, ésteres del ácido acético y polisiloxanos, poliéteres, polisiloxanos, ácidos policarboxílicos, amidas de ácidos policarboxílicos saturados e insaturados.
- En calidad de aditivos de reología se utilizan preferiblemente amidas de ácidos polihidroxicarboxílicos, derivados de urea, sales de ésteres de ácidos carboxílicos insaturados, sales de alquilamonio de derivados del ácido fosfórico de carácter ácido, cetoximas, sales de amina del ácido p-toluenosulfónico, sales de amina de derivados del ácido sulfónico, así como disoluciones acuosas u orgánicas o mezclas de los compuestos. Se encontró que son particularmente adecuados aditivos de reología a base de ácidos silícicos pirógenos o precipitados, opcionalmente también silanizados, con una superficie según BET de 10-700 m²/g.
- Los antiespumantes se eligen preferiblemente del grupo de los alcoholes, hidrocarburos, aceites minerales básicos de parafina, derivados de glicol, derivados de ésteres del ácido glicólico, ésteres del ácido acético y polisiloxanos.
- Estas libertades de formulación demuestran que la resina de reacción de acuerdo con la invención o bien el plástico en frío de acuerdo con la invención, que contiene la resina de reacción, puede ser formulado y añadido de la misma manera que el plástico en frío establecido del estado conocido de la técnica. Por consiguiente, también la resistencia a la abrasión, la larga vida, el grado de blancura, la pigmentación y el agarre son al menos tan buenos como en los sistemas del estado conocido de la técnica.
- También, el sistema puede ser optimizado en relación con el fondo a revestir mediante la elección de monómeros,

prepolímeros y/o inductores de la adherencia adecuados. Los sistemas de acuerdo con la invención pueden ser optimizados de manera correspondientemente variable para la marcación de superficies de asfalto, hormigón o piedra natural.

- 5 Los plásticos en frío de acuerdo con la invención pueden aplicarse, en función de la viscosidad o bien composición en los espesores de aplicación habituales para resinas de reacción de 2 componentes, entre 0,1 mm y 5 mm por medio de los procedimientos de aplicación de 2 componentes establecidos. Por medio de procedimientos de inyección, los plásticos en frío de acuerdo con la invención (plásticos por inyección en frío) pueden aplicarse en espesores de aplicación de 0,1 a 2 mm, preferiblemente de 0,3 a 1 mm. Por medio del procedimiento de extrusión, las plásticos en frío de acuerdo con la invención pueden aplicarse mecánica o manualmente, p. ej. mediante rasqueta o paleta con espesores de 0,5 a 5 mm, preferiblemente entre 0,5 y 3 mm.

Los Ejemplos indicados en lo que sigue se proporcionan para una mejor ilustración de la presente invención, pero no son adecuados para limitar la invención a las características divulgadas en los mismos.

15

Ejemplos

Los ensayos de aplicación tienen lugar en losas de aceras de hormigón, usuales en el comercio, adquiridas de la razón social Bauzentrum Rüppel GmbH, Gelnhausen, Alemania. La aplicación sobre hormigón seco tuvo lugar sobre losas de aceras que habían sido almacenadas durante más de 3 meses en seco a la temperatura ambiente. Los ensayos de aplicación sobre hormigón húmedo tuvieron lugar sobre losas de aceras que fueron almacenadas durante 4 h en agua, se dispusieron con una inclinación de la superficie de 45° durante aprox. 30 segundos y, a continuación, se soplaron con un golpe de aire comprimido con el fin de obtener una superficie mojada exenta de charcos.

25 El plástico en frío se aplicó sobre la losa de aceras mediante rasqueta con un espesor de capa de 2 mm. Una hora después de la aplicación se hace una incisión en mojado en el fondo de las placas en 6 puntos de ensayo con un diámetro de 5 cm y una profundidad de 1 cm. 2 h después de la aplicación, se pegan troqueles de tracción metálicos por medio de una combinación de pegamentos rápidos de la construcción a base de una 1 parte en peso de PLEXIIMON® 801 y 4 partes en peso de PLEX 7742-F de la razón social Evonik Röhm GmbH.

30

La medición de la adherencia en los 6 puntos de ensayo tiene lugar 3 h después de la aplicación, conforme a la norma DIN EN 1542 99 en concordancia con DafStb-RiLi 01., por medio de un aparato de ensayo de adherencia a la tracción F 10 Easy M2000 de la razón social FREUNDL a 23°C, con un aumento de la fuerza de tracción de 100 N/s.

35

Medición del tiempo en estado preparado: después de la adición del iniciador conforme a la prescripción de realización de los Ejemplos, se mide el tiempo hasta que se haya alcanzado una temperatura de la muestra de 32°C o el material ya no pueda ser elaborado de la virtud de la viscosidad.

40 La medición de la magnitud de extensión tiene lugar mediante medición con una lineal. Para ello se vierten puntualmente sobre una cartulina 40 g de la formulación desde una altura de 10 cm. La medición tiene lugar después del endurecimiento completo de la muestra.

45 Medición del tiempo de endurecimiento: la medición del tiempo de endurecimiento se inicia, análogamente a la medición del tiempo en estado preparado, con adición del iniciador. Después de llevar a cabo la medición de la magnitud de extensión se examina cuando la superficie de la muestra vertida sobre la cartulina no presente ya pegajosidad alguna en el caso de un ensayo con el dedo. Tan pronto como en este caso no se pueda ya establecer modificación alguna de la superficie, se detiene el cronometraje.

50 La medición del valor de flujo según Daniel: la medición se lleva a cabo, p. ej., con un "Elcometer 2290 Daniel Flow Gauge" de la razón social Elcometer. Una muestra de aprox. 150 g se atempera hasta 20°C, se aplica sobre la bandeja de muestra situada horizontalmente y se extiende. En este caso, se retira el material en exceso. La bandeja de muestra se lleva lo más rápidamente y sin sacudimientos a una posición vertical y con ello se inicia la medición del tiempo. Después de exactamente un minuto, se lee en la escala la distancia que ha fluido la muestra.

55

Ejemplo 1 / Ejemplo Comparativo 1

El plástico en frío de acuerdo con la invención en el Ejemplo 1, y el plástico en frío en el Ejemplo Comparativo 1 se preparan con 20% en peso de la resina de reacción estándar DEGAROUTE® 465 de la razón social Evonik Röhm

ES 2 446 361 T3

GmbH para plásticos en frío, conforme a la composición mencionada en la Tabla 1. DEGAROUTE® 465 se compone de aprox. 68% en peso de monómero, aprox. 27% en peso de aglutinantes de polimetacrilato, aprox. 1,6% en peso de un reticulante, un acelerador y aditivos tales como ceras, estabilizadores y coadyuvantes de igualación.

5 En el caso de Bentone 27 se trata de un coadyuvante de tioxotropía de la razón social Elementis GmbH, Cristobalite M 72 de la razón social Sibelco N. V. se utiliza como material de carga tosco, Omyacarb 5 / 15 GU de la razón social Omya GmbH se utiliza como material de carga fino, Relexperlen HBAC00 (50 – 250 µm) de la razón social Potter Industries Inc. se utiliza como cuerpo de reflexión y dióxido de titanio TR 92 de la razón social Huntsman se utiliza como pigmento blanco.

15 A la temperatura ambiente se dispone la resina de reacción, se incorpora por dispersión durante 5 minutos una parte del aditivo de reología, en la siguiente etapa se incorpora por dispersión, asimismo durante 5 minutos, el coadyuvante de dispersión y, a continuación, el dióxido de titanio y los materiales de carga finos carbonato de calcio y/o cemento blanco se incorporan por dispersión en cada caso durante otros 10 minutos. Al final, se incorpora por dispersión el coadyuvante de dispersión restante. Se toma una muestra y se determina el valor de flujo según Daniel.

20 En esta masa de plástico en frío se agrega con agitación 2% en peso de peróxido de dibenzoilo. A continuación, se toma una muestra del plástico en frío y se determina el tiempo en estado preparado y de endurecimiento, así como la magnitud de extensión. El plástico en frío restante se aplica con una rasqueta con un espesor de capa de 2 mm a 23°C y se mide la resistencia de adherencia a la tracción. En la Tabla 1 se recopilan las propiedades reológicas y las propiedades de endurecimiento, así como la resistencia de adherencia a la tracción de los plásticos en frío.

25 Con el Ejemplo 1 se alcanza con respecto al Ejemplo Comparativo 1, con propiedades reológicas equiparables (magnitud de extensión y ensayo según Daniel) del plástico en frío, una adherencia mejorada sobre hormigón mojado.

30 En las Tablas 1, 3 y 4 siguientes se indican la resina, materiales de carga finos y toscos, pigmento, perlas de vidrio y cemento o bien cal fina con en total 100% en peso. Los aditivos e inductores de la adherencia que se agregan (Byk 410, TEGO Dispers 670, Bentone 27, Aerosil 200, Dynasylan® MEMO) se refieren a ellos en porcentaje en peso al alza. La formulación en la Tabla 2 está referida con 100% en peso a todos los componentes.

35 Tabla 1

	Ejemplo 1	Ejemplo Comparativo 1
40	DEGAROUTE® 465	20,0% en peso
	Byk 410	0,1% en peso
	TEGO® Dispers 670	0,1% en peso
	Bentone 27	0,1% en peso
	Cristobalite M 72	25,0% en peso
	Relexperlen HBAC00	25,0% en peso
45	Dióxido de titanio (TR 92)	10,0% en peso
	Cemento blanco	-
	Omyacarb 15 GU	20,0% en peso
	Tiempo en estado preparado (2% de BPO)	10 min
50	Tiempo de endurecimiento (2% de BPO)	30 min
	Magnitud de extensión	8,5 cm
	Valor de flujo según Daniel	13,5 Skt
	Resistencia de adherencia a la tracción sobre hormigón mojado	14,0 Skt
		ninguna adherencia

55 Ejemplo 2 / Ejemplo Comparativo 2

Análogamente al Ejemplo 1, en el Ejemplo 2 y en el Ejemplo Comparativo 2 se preparan las masas conforme a las composiciones indicadas en la Tabla 2, añadiéndose adicionalmente con agitación Dynasylan MEMO como

inductor de la adherencia antes de la aplicación y agitándose el plástico en frío de acuerdo con la invención durante 60 segundos.

Tabla 2

	Ejemplo 2	Ejemplo Comparativo 2
5		
10		
15		
20		
25		

Ejemplos 3 y 4, así como Ejemplo Comparativo 3

30 Las masas en los Ejemplos 3 y 4 se preparan con cal fina en lugar de cemento blanco análogamente al Ejemplo 2, utilizando el inductor de la adherencia Dynasytan MEMO con las composiciones indicadas en la Tabla 3 y se aplican sobre hormigón seco o bien mojado. El Ejemplo Comparativo 3 se aplicó adicionalmente sobre una losa de hormigón seca, tratada, en un espesor de 0,4 mm, con una resina de imprimación DEGADUR 112 de la razón social Evonik Röhm GmbH. Incluso en comparación con la aplicación sobre la losa imprimada, con la realización preferida de la invención se alcanzan mejores adherencias.

35 Ejemplo 5

La masa del Ejemplo 5 se prepara análogamente al Ejemplo 4 con las composiciones indicadas en la Tabla 4.

40 Componente 1

45 La resina de reacción se dispone a la temperatura ambiente, se incorpora por dispersión durante 5 minutos una parte del aditivo de reología, y en la siguiente etapa la cal fina se incorpora por dispersión durante otros 10 minutos. A continuación, se añade y se incorpora con agitación durante 5 min Dynasytan[®] MEMO. Al final, se incorpora el coadyuvante de dispersión restante.

Componente 2

50 La resina de reacción se dispone a la temperatura ambiente, se incorpora por dispersión durante 5 minutos una parte del aditivo de reología, y en la siguiente etapa se incorpora por dispersión, asimismo durante 5 minutos, el coadyuvante de dispersión y, a continuación, el dióxido de titanio y el material de carga fino, carbonato de calcio, en cada caso durante otros 10 minutos. Al final se incorpora el coadyuvante de dispersión restante.

55 En cada caso, a partir de los dos componentes se toman muestras, se almacenan durante dos semanas a 25°C, se mezclan, se agitan durante 10 min y, a continuación, se evalúan ópticamente. Al mismo tiempo, se almacena y evalúa una muestra del Ejemplo 4.

Los dos componentes del plástico en frío se mezclan entre sí en la relación 1 a 1 y se agitan durante 10 min. En esta masa de plástico en frío se agregan con agitación a continuación 2% en peso de peróxido de dibenzoilo. La

masa acabada se aplica sobre hormigón seco o bien mojado

Tabla 3

5	Comparativo 3	Ejemp. 3	Ejemp. 4	Ejemp.
	DEGAROUTE® 465	20,0% en peso	20,0% en peso	20,0% en peso
	Byk 410	0,1% en peso	0,1% en peso	0,1% en peso
10	TEGO Dispers 670	0,1% en peso	0,25% en peso	0,1% en peso
	Betone 27	0,1% en peso	0,1% en peso	0,1% en peso
	Cristobalite M 72	15% en peso	25% en peso	25% en peso
	Reflexperlen HBAC00	25% en peso	25% en peso	25% en peso
	Dióxido de titanio TR 92)	10% en peso	10% en peso	10% en peso
15	Cemento blanco	30% en peso	--	--
	Cal fina Super 40	--	10% en peso	--
	Omyacarb 15 GU	--	10% en peso	20% en peso
	Inductor de la adherencia Dynasytan MEMO	1,0% en peso	0,6% en peso	--
20	Contenido en inductor de la adherencia referido a la masa de resina de reacción	5% en peso	3% en peso	--
25	Tiempo en estado preparado (2% de BPO)	10 min	10 min	10 min
	Tiempo de endurecimiento (2% de BPO)	35 min	30 min	30 min
	Magnitud de extensión	8,5 cm	9,0 cm	7,5 cm
	Valor de flujo según Daniel	13,5 Skt	18 Skt	14 Skt
30	Resistencia de adherencia a la tracción sobre hormigón seco pre-imprimado	--	--	3,6 N/mm ²
	Resistencia de adherencia a la tracción sobre hormigón seco	--	4,4 N/mm ²	2,8 N/mm ²
35	Resistencia de adherencia a la tracción sobre hormigón mojado	2,5 N/mm ²	3,3 N/mm ²	ninguna adherencia

Skt.: partes de la escala

Tabla 4

Ejemplo 5	Componente1	Componente 2
45	DEGAROUTE® 465	25,0% en peso
	Byk 410	12,5% en peso
	TEGO Dispers 670	0,15% en peso
	Bentone 27	0,06% en peso
	Cristobalite M 72	0,06% en peso
	Dióxido de titanio (TR 92)	0,15% en peso
50	Reflexperlen HBAC00	--
	Cal fina Super 40	15,5% en peso
	Omyacarb 15 GU	6,5% en peso
	Inductor de la adherencia Dynasytan MEMO	15,5% en peso
55	Tiempo en estado preparado (2% de BPO)	25,0% en peso
	Tiempo de endurecimiento (2% de BPO)	--
	Resistencia de adherencia a la	--

ES 2 446 361 T3

tracción sobre hormigón seco	4,1 N/mm ²
Resistencia de adherencia a la tracción sobre hormigón mojado	3,4 N/mm ²

- 5 Mientras que la formulación equiparable en composición del Ejemplo 4 no muestra ya al cabo de 2 semanas una formación de sólidos y una capacidad de agitación completa, la formulación del Ejemplo 5 es estable al almacenamiento y se puede agitar bien después de almacenamiento separado de los componentes 1 a 3 y mezcla de éstos antes de la aplicación.

REIVINDICACIONES

- 5 1.- Plástico en frío a base de (met)acrilato para la marcación de calzadas, caracterizado por que el plástico en frío contiene una resina de reacción, uno o varios iniciadores, materiales de carga minerales, pigmentos y al menos 1,0% en peso de óxido de calcio.
- 2.- Plástico en frío según la reivindicación 1, caracterizado por que la formulación contiene al menos 2,5% en peso de óxido de calcio.
- 10 3.- Plástico en frío según al menos una de las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado por que el óxido de calcio se añade a la formulación como componente de una mezcla inorgánica, y por que la mezcla inorgánica se compone al menos en un 50% en peso de óxido de calcio.
- 15 4.- Plástico en frío según la reivindicación 3, caracterizado por que en el caso de la mezcla inorgánica se trata de cal calcinada, cemento o cemento Portland.
- 5.- Plástico en frío según la reivindicación 3 ó 4, caracterizado por que en el caso de la mezcla inorgánica se trata de cemento blanco con una porción de óxido de hierro menor que 0,5% en peso.
- 20 6.- Plástico en frío según al menos una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que el plástico en frío presenta los siguientes componentes:
15% en peso a 45% en peso de una resina de reacción,
1% en peso a 5% en peso de una mezcla que contiene uno o varios iniciadores,
2% en peso a 40% en peso de una mezcla inorgánica que contiene óxido de calcio,
25 como máximo 15% en peso de un pigmento inorgánico, preferiblemente dióxido de titanio, y
20% en peso a 60% en peso de otros materiales de carga minerales.
- 7.- Plástico en frío según la reivindicación 6, caracterizado por que la resina de reacción presenta las siguientes sustancias constitutivas:
30 5% en peso a 30% en peso de dimetacrilatos,
30% en peso a 70% en peso de (met)acrilatos y/o componentes copolimerizables con (met)acrilatos,
0% en peso a 40% en peso de (met)acrilatos de uretano,
15% en peso a 35% en peso de poli(met)acrilatos y/o poliésteres,
0% en peso a 5% en peso de acelerador y
35 eventualmente otros coadyuvantes.
- 8.- Plástico en frío según la reivindicación 7, caracterizado por que la resina de reacción contiene adicionalmente 0,1% en peso a 20% en peso de un inductor de la adherencia.
- 40 9.- Plástico en frío según la reivindicación 8, caracterizado por que en el caso del inductor de la adherencia se trata de ácido metacrílico, de ácido acrílico, de una mezcla a base de (met)acrilatos y prepolímeros de poliisocianato, de fosfato de metacriloxiloxietilo o de 3-metacriloxipropiltrimetoxisilano.
- 45 10.- Plástico en frío según la reivindicación 6, caracterizado por que en el caso del iniciador se trata de peróxido de dilauroilo y/o peróxido de dibenzoilo.
- 11.- Plástico en frío según la reivindicación 7, caracterizado por que en el caso del acelerador se trata de una amina terciaria, sustituida de forma aromática.
- 50 12.- Plástico en frío según al menos una de las reivindicaciones 6 a 11, caracterizado por que el iniciador es componente de la resina de reacción y por que el acelerador no es componente de la resina de reacción, sino de un componente separado del plástico en frío.
- 55 13.- Procedimiento de marcación, caracterizado por que una superficie de hormigón u otra superficie de calzada se reviste con un plástico en frío conforme a al menos una de las reivindicaciones 1 a 11, que contiene al menos 1,0% en peso de óxido de calcio.
- 14.- Procedimiento de marcación según la reivindicación 13, caracterizado por que el plástico en frío se aplica sobre la superficie de hormigón o de asfalto por medio de un procedimiento de inyección o extrusión.