

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 746 104**

51 Int. Cl.:

C09D 4/06 (2006.01)

C09D 133/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.08.2015 PCT/EP2015/068610**

87 Fecha y número de publicación internacional: **25.02.2016 WO16026757**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.08.2015 E 15750723 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.07.2019 EP 3183302**

54 Título: **Sellado de resina de reacción para marcas plásticas en frío pobres en suciedad**

30 Prioridad:

20.08.2014 EP 14181556

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

04.03.2020

73 Titular/es:

**RÖHM GMBH (100.0%)
Dolivostrasse 17
64293 Darmstadt, DE**

72 Inventor/es:

**KLEIN, ALEXANDER;
DEBES, RALF;
SCHMIDT, OLIVER y
REINHARD, PETER**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 746 104 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

Sellado de resina de reacción para marcas plásticas en frío pobres en suciedad

Campo de la invención

5 La presente invención según las reivindicaciones 1 a 17 comprende un nuevo sellado de resina de reacción repelente de suciedad para marcas o un revestimiento de superficies de suelo, o bien carriles, como por ejemplo calles, a base de plástico en frío. Frente a sistemas establecidos del estado de la técnica, este sellado conduce a una adherencia reducida de suciedad, en especial en entornos calientes y/o secos, polvorientos. De este modo, también en regiones secas, calientes, la marca se mantiene más visible que las marcas convencionales. Por lo demás, la marca sellada según la invención dispone de propiedades mecánicas comparables frente a el estado de la técnica.

15 En marcas viales, o bien de carriles, se plantea una serie de requisitos. Por una parte, de tales sistemas se espera que traigan consigo una aplicabilidad sencilla sobre la superficie de la calzada, y simultáneamente estabilidad al almacenamiento elevada, así como una larga vida útil de la marca. También es significativa una rápida elaborabilidad, y en especial una elaborabilidad en un intervalo de temperaturas lo más amplio posible. En especial, esto se considera también para marcas viales en regiones en las que se presenta un clima muy seco, caliente, con proporción de polvo o arena elevada en el aire.

20 En clima caliente con sequedad persistente se produce un fuerte ensuciamiento adherido a las marcas de carretera. Se trata sobre todo de componentes aglutinantes de asfalto, que se arrastran por neumáticos de la cubierta de la calzada a la marca a temperatura elevada. Esta suciedad pegajosa se introduce a temperatura elevada en la propia sustancia de marcado, o bien se introducen en los poros de sustancias de marcado, debido a la presión del neumático, en especial en el caso de sustancias de marcado con carácter termoplástico. Tras sequedad más prolongada, esta suciedad introducida ya no se puede lavar, incluso a través de lluvia recurrente.

La funcionalidad, es decir, la visibilidad de la marca, y la seguridad del usuario de la carretera se reducen claramente de manera permanente debido a esta suciedad.

25 Estado de la técnica

30 Masas plásticas en frío para marcas plásticas en frío (multicomponente) son en general mezclas de resinas de reacción, o bien agentes aglutinantes a base de resina de reacción, pigmentos, aditivos y cargas, que se mezclan con un componente endurecedor inmediatamente antes de la elaboración, vertiéndose manual o mecánicamente la mezcla de masa plástica en frío y endurecedor sobre el firme, o inyectándose sobre éste. Como agente aglutinante en frío de reacción para plásticos en frío se emplean disoluciones de polímeros (preferentemente polímeros de (met)acrilato) en monómeros de (met)acrilato.

La formulación poli(met)acrilatos en el ámbito de este documento comprende tanto polimetacrilatos como también poli(acrilatos), así como copolímeros o mezclas de ambos. Correspondientemente, la formulación (met)acrilatos comprende metacrilatos, acrilatos o mezclas de los mismos.

35 Las marcas de plástico frío endurecidas deben presentar una flexibilidad suficiente para garantizar una unión adecuadamente pobre en tensión con la superficie de carreteras de asfalto, por ejemplo en el caso de oscilaciones de temperatura como se producen entre día y noche o entre sombra o radiación solar elevada, y para poder resistir la carga dinámica a través del tráfico rodante. Esta flexibilidad se consigue generalmente mediante segmentos blandos en el agente aglutinante de resina de reacción, es decir, bajo copolimerización de monómeros "blandos", como metacrilato de butilo, acrilato de butilo, acrilato de etilhexilo, lo que ocasiona una baja temperatura de transición vítrea del agente aglutinante plástico en frío. La superficie del material plástico en frío endurecido presenta una cierta porosidad debido al carácter pastoso necesario a causa de la elaboración.

45 Como materiales de marcado de carreteras, actualmente se emplean sistemas como pinturas basadas en disolventes, pinturas al agua, masas de marcado termoplásticas, masas de marcado a base de resinas de reacción, así como bandas adhesivas prefabricadas. Estas últimas tienen el inconveniente de ser complicadas de producir y aplicar. También respecto a una durabilidad deseable de la marca existe un grado de libertad limitado en relación con la configuración de la marca, por ejemplo con perlas de vidrio. Además, todos estos sistemas, es decir, marcas a base de disolvente o agua, así como sistemas termoplásticos o sistemas multicomponente unidos a resina de reacción, que son aplicables, a modo de ejemplo, como plástico en frío, tienden a absorber partículas en la superficie en medida elevada en un entorno caliente, polvoriento. Esta suciedad es frecuentemente irreversible por

50

una parte, es decir, tampoco se elimina mediante agua, o bien lluvia, y conduce a que las marcas como tales se puedan identificar solo con dificultad, o incluso a que ya no se puedan identificar.

5 Sistemas basados en disolvente y agua, así como sistemas termoplásticos, son claramente menos resistentes al desgaste y, por lo tanto, son menos duraderos que sistemas plásticos en frío. Los sistemas plásticos en frío se desgastan solo en medida muy reducida también a altas temperaturas ambientales en calles muy transitadas con carga elevada por transporte de la marca debido al frecuente tráfico rodado. Sin embargo, en este caso los sistemas plásticos en frío de alta calidad del estado de la técnica se ensucian tan rápido como, por ejemplo, sistemas termoplásticos en el caso de clima persistentemente seco y caliente debido al arrastre de asfalto y suciedad adherida al mismo.

10 Un sistema establecido para el marcaje de calles, o bien para el revestimiento de suelos, son las denominadas resinas de reacción. En este caso se trata generalmente de sistemas 2-K, que contienen monómeros, polímeros y otros componentes, como por ejemplo cargas, sustancias auxiliares o perlas de vidrio. En este caso, un componente de los sistemas 2-K es un componente iniciador, y en el segundo componente un acelerador. Antes de la aplicación, estos componentes se mezclan entre sí y se aplican sobre la calzada, o bien el pavimento, en un tiempo de vida útil.
15 No obstante, la durabilidad de estas marcas depende de su elasticidad. De este modo, para la aplicación en regiones especialmente calientes, en este caso se presenta un dilema. Las marcas según el estado de la técnica se ablandan claramente a temperaturas por encima de 40°C, y también se vuelven ligeramente pegajosas. No obstante, esto conduce a una suciedad claramente más ligera debido a la adherencia de partículas de polvo flotantes o granos de arena. Por el contrario, si las resinas de reacción se configuran más duras, este efecto se puede contrarrestar, pero también aumenta la tendencia a la abrasión de la marca. De este modo se reduce a su vez la vida útil de las mismas.
20

En realidad, los sellados de marcas de calzadas no son habituales técnicamente, ya que una aplicación de varias capas es relativamente costosa, y requiere un almacenamiento adicional. Sin embargo, para la solución de algunos problemas técnicos también se describen marcas de calzada de varias capas en el estado de la técnica.

25 Los documentos US 2009/253845, WO 2013/185993 y DE 10 2012 208818 dan a conocer un sistema de marcado de calzada de una capa con muy buena adherencia a diversos tipos de sustratos.

El documento US 2009/047437 da a conocer un sistema de marcado de calzada con menor tendencia al ensuciamiento.

30 No obstante, la mayor parte de sistemas de varias capas del estado de la técnica se refieren a marcas con las que se pueden realizar efectos ópticos especiales. De este modo, en el documento WO 2010/019930 se describe una capa fosforescente adicional.

35 En el documento EP 0 299 744 se aplica una segunda capa para distribuir en la superficie las perlas de vidrio incrustadas en la misma de modo especialmente conveniente. En este caso, esta segunda capa superior está formada por poliolefinas, terpolímeros que contienen poliolefina, o por resinas de poliolefina cloradas. Para el especialista es sabido que tales materiales están sujetos a una abrasión rápida y a una durabilidad muy corta en suma.

40 En el documento JP 06010319 se describe una resina de reacción como capa superior para una marca basada en disolvente o una fusión termoplástica. En el caso de la capa superior se trata con ello de un sistema endurecible por radiación, que sirve sobre todo para aumentar el reflejo de la luz de perlas de vidrio sobre la superficie de la marca de la calzada. Con el sistema no resulta una estabilidad térmica o resistencia a la suciedad especial. Además existen los inconvenientes de que ambas capas se pueden aplicar solo en un gran intervalo de tiempo, y la capa superior se debe endurecer adicionalmente por medio de radiación selectiva.

Un sistema muy similar con un revestimiento superior claro para la protección de las perlas de vidrio, se encuentra en el documento JP 58063761. Éste sistema presenta los mismos inconvenientes que el descrito anteriormente.

45 Tarea

La tarea de la presente invención según las reivindicaciones 1 a 13 es la puesta a disposición de marcas de calzada o revestimientos para suelo para exteriores, que presenten una durabilidad especialmente larga frente al estado de la técnica, también a temperaturas ambientales muy altas, como por ejemplo en regiones desérticas, y presenten simultáneamente una adherencia de suciedad muy reducida frente al estado de la técnica.

En especial es tarea de la presente invención que estas marcas de calzada, o bien revestimientos, presenten propiedades repelentes de suciedad, muy especialmente también a temperaturas ambientales de hasta 50°C, sequedad persistente, y con una proporción de partículas elevada en el aire.

5 Además, tal marca de calzada puede ser realizable de manera sencilla, sin que se deba mezclar un componente endurecedor adicional en el sellado de resina de reacción repelente de suciedad.

Otras tareas no citadas explícitamente resultan del contexto total de la siguiente descripción, reivindicaciones y ejemplos.

Solución

10 Las tareas planteadas se solucionaron mediante la puesta a disposición de una nueva marca de calzada o de un revestimiento de suelo de dos capas. En este caso, en el ámbito de esta invención, están incluidos en marcas de calzada todos los revestimientos aplicados sobre carriles o aceras con fines de marcado, que se aplican no solo temporalmente, por ejemplo, para el marcado a corto plazo, en una zona de obras. En especial, esto incluye concomitantemente también carriles bici, aceras o trenes de rodillos para el tráfico aéreo. Los revestimientos de suelo se refieren en este caso a otros revestimientos de materiales de suelo, como hormigón, asfalto, pavimento o alquitrán, que se encuentran en especial en una zona externa. Remítase a que, con los conceptos marcas de calzada, o bien revestimientos de suelo, si no se menciona expresamente lo contrario, se indican los revestimientos que ya se han aplicado sobre el sustrato. En lo sucesivo, para una mayor simplicidad se empleará el concepto marca de calzada para todos estos revestimientos generalmente.

20 Las marcas de calzada según la invención presentan una capa inferior, en cuyo caso se trata de una formulación de resina de reacción 2-K endurecida a base de (met)acrilato, y una segunda capa superior, en cuyo caso se trata de un sellado de resina de reacción endurecido.

La primera capa inferior está constituida en especial por un material que contiene, antes del endurecimiento, al menos 0,3 % en peso de reticulante, al menos 4 % en peso de monómeros de (met)acrilato, al menos 2 % en peso de prepolímeros, y opcionalmente otros aditivos, en uno o ambos componentes.

25 Ambos componentes de la resina de reacción para la producción de la primera capa inferior presentan preferentemente las siguientes sustancias constitutivas:

0,5 % en peso a 30 % en peso, preferentemente 2 % en peso a 20 % en peso, y de modo especialmente preferente 3 % en peso a 15 % en peso de reticulante, preferentemente di-, tri- o tetra-(met)acrilatos, de modo especialmente preferente dimetacrilatos,
 30 10 % en peso a 96,1 % en peso, preferentemente 30 % en peso a 80 % en peso, y de modo especialmente preferente 30 % en peso a 40 % en peso de (met)acrilatos, y opcionalmente componentes copolimerizables con (met)acrilatos, preferentemente metacrilatos con un resto C₁- a C₆-alquilo,
 0 % en peso a 20 % en peso de (met)acrilatos de uretano,
 35 3 % en peso a 45 % en peso, preferentemente 15 % en peso a 40 % en peso, de modo especialmente preferente 20 % en peso a 35 % en peso, y de modo muy especialmente preferente a 30 % en peso de prepolímeros, preferentemente poli(met)acrilatos y/o poliésteres, de modo especialmente preferente poli(met)acrilatos,
 0,1 % en peso a 5 % en peso, preferentemente 0,4 a 2 % en peso, de modo especialmente preferente 0,2 a 0,8 % en peso de al menos una amina terciaria, preferentemente de una amina terciaria, aromática,
 40 0 % en peso a 25 % en peso, preferentemente a 20 % en peso, de modo especialmente preferente a 15 % en peso de partículas núcleo-cubierta,
 0,5 % en peso a 10 % en peso, preferentemente 1 a 7 % en peso, de modo especialmente preferente a 5 % en peso de al menos un iniciador, preferentemente peróxido de dilauroilo y/o peróxido de dibenzoilo,

y en caso dado otros adyuvantes.

45 En este caso, el iniciador o los iniciadores y la amina terciaria se presentan en componentes separados del sistema 2-K antes del mezclado. Respecto al iniciador ha de tenerse en cuenta que en el balance de sustancias entra el iniciador puro. Los agentes que están presentes para la estabilización y que se añaden correspondientemente a la resina de reacción no se consideran en el balance de sustancias de la resina de reacción. En el caso de tales agentes se puede tratar, a modo de ejemplo, de agentes de flematización, aceites, disolventes, ceras o materiales soporte, en especial materiales soporte inorgánicos, en especial materiales soporte inorgánicos. De modo especialmente preferente, la resina de reacción para la producción de la primera capa está exenta de halógenos.

En el caso de los adyuvantes adicionales se puede tratar, por ejemplo, de estabilizadores, inhibidores, reguladores, plastificantes o ceras, o agentes de flematización. La resina de reacción según la invención está preferentemente exenta de halógenos.

5 La primera capa inferior, o bien interna, puede presentar, además de al menos 15 % en peso, en especial entre 15 y 55 % en peso de resina de reacción endurecida, 0,15 % en peso a 25 % en peso de un pigmento inorgánico, preferentemente dióxido de titanio, 0 % en peso a 5 % en peso de estabilizadores y/o aditivos, y 20 % en peso a 80 % en peso de cargas minerales y/o poliméricas.

10 Según la invención, en el caso de la segunda capa superior se trata de un sellado de resina de reacción endurecido, que está constituido hasta en 50 %, preferentemente hasta en 40 % en peso, de modo especialmente preferente hasta en 20 % en peso de pigmentos, cargas y/o aditivos, y al menos en 50 % en peso, preferentemente al menos en 60 % en peso, de modo especialmente preferente al menos en 80 % en peso por una resina de (met)acrilato endurecida, que está constituida a su vez al menos en 50 % en peso por unidades recurrentes basadas en (met)acrilato y opcionalmente poliésteres, y una temperatura de transición vítrea T_g de al menos 60°C, preferentemente de al menos 70°C, de modo especialmente preferente de al menos 80°C. No obstante, de modo
15 especialmente preferente, la segunda capa superior no está pigmentada.

La segunda capa superior de la marca de calzada se obtiene preferentemente mediante endurecimiento de un sellado de resina de reacción, conteniendo este sellado de resina de reacción al menos los siguientes componentes antes del endurecimiento:

20 10 a 35 % en peso, preferentemente 15 a 25 % en peso de un poli(met)acrilato y/o de un poliéster, preferentemente de un poli(met)acrilato,
40 a 80 % en peso, preferentemente 60 a 75 % en peso de monómeros, en cuyo caso se trata de (met)acrilatos y/o monómeros copolimerizables parcialmente con (met)acrilatos, preferentemente (met)acrilatos con restos C_1 - C_4 -alquilo,
25 1 a 10 % en peso, preferentemente 2 a 8 % en peso de reticulantes, en cuyo caso se trata preferentemente de di- y/o tri-(met)acrilatos,
0 a 5 % en peso, preferentemente 0,4 a 4 % en peso de una amina terciaria, aromática,
0 a 25 % en peso, preferentemente a 10 % en peso de pigmentos y/o cargas,
0 a 10 % en peso, preferentemente 2 a 8 % en peso de aditivos, en cuyo caso se trata de plastificantes, parafinas, filtros UV, estabilizadores y/o agentes de azulado, y
30 0,1 a 5 % en peso, preferentemente 0,2 a 4 % en peso de uno o varios iniciadores, que se reúnen en la mezcla con la amina terciaria poco antes de la aplicación, y en cuyo caso se trata, de modo especialmente preferente, de peróxido de dilauroilo y/o peróxido de dibenzoilo.

Respecto al balance de sustancias, para el iniciador se considera lo mismo que se indica para la primera capa inferior.

35 De modo especialmente preferente, los poli(met)acrilatos y/o poliésteres presentan en este caso una temperatura de transición vítrea T_g de al menos 70°C, de modo especialmente preferente de al menos 80°C. El componente monomérico consiste a su vez preferentemente en 50 % en peso por tales monómeros, que presentan en estado polimerizado una temperatura de transición vítrea de al menos 60°C, preferentemente de al menos 70°C, de modo especialmente preferente de al menos 80°C.

40 La segunda capa superior para el sellado de la marca de calzada tiene preferentemente un grosor como máximo de 500 μm , de modo especialmente preferente como máximo de 300 μm , y de modo muy especialmente preferente como máximo de 200 μm . La primera capa inferior tiene preferentemente un grosor como máximo de 7000 μm . El grosor de la primera capa inferior se sitúa preferentemente entre 200 μm y 3000 μm , y de modo especialmente preferente entre 400 μm y 2000 μm . Según aplicación son posibles capas más delgadas y más gruesas. Además,
45 las propiedades mecánicas de la marca de calzada producida con las resinas de reacción según la invención son excelentes, independientemente de los grosores de aplicación de ambas capas.

Opcionalmente, una de ambas capas o ambas capas se pueden haber cargado con un agente de dispersión posterior apropiado directamente tras la aplicación. Son agentes de dispersión posterior apropiados, por ejemplo, agentes de reflexión, como perlas de vidrio o plaquetas de cerámica, así como agregados para el ajuste de las propiedades antideslizantes y/o efectos de color, como bauxita, corindón, granito, arena o granulado de vidrio, pudiendo estar teñidos los agregados en caso dado.
50

La segunda capa superior presenta a 23°C preferentemente un alargamiento de rotura, medido según la norma DIN 527, medido en cuerpos de ensayo que se produjeron mediante polimerización de la resina de reacción en una

5 cámara de acero con 4 mm de grosor y subsiguiente fresado de las varas de tracción, menor que 10 %, preferentemente menor que 7,5 %, de modo especialmente preferente menor que 5,0 %, y de modo muy especialmente preferente menor que 2,5 %. Tras endurecimiento del sellado de resina de reacción a 23°C y 72 h de acondicionado, la dureza Shore-D según la norma DIN 53505, medida a 23°C, asciende preferentemente al menos a 60 unidades, de modo especialmente preferente al menos 70 unidades. De modo igualmente preferente, la resina de (met)acrilato para la producción de la segunda capa tiene antes de la aplicación una viscosidad a 23°C, medida según la norma DIN 53015, entre 50 y 500 mPAS, preferentemente entre 50 y 250 mPAS.

10 Las marcas de calzada según la invención presentan una serie de grandes ventajas frente al estado de la técnica. De este modo, la segunda capa superior presenta una buena humectación de la superficie, y con ello una buena adhesión con ésta, frente a la primera capa inferior. Esto aumenta a su vez la durabilidad de la marca de calzada. Además, la marca de calzada según la invención presenta una elevada resistencia a la abrasión, también en el caso de tráfico rodado regular con vehículos pesados. Esto se considera en especial, como se exige, a temperaturas especialmente elevadas y en entornos secos y polvorientos. Además, mediante la nueva segunda capa superior, en la aplicación en menor grosor de capa de menos de 500 µm, en especial de menos de 200 µm, no se reduce esencialmente la visibilidad de la marca de calzada bajo condiciones climáticas moderadas, pero ésta se mejora en el caso de empleo bajo condiciones climáticas calientes y secas mediante reducción de la absorción de suciedad.

20 En especial se obtiene una superficie de sustancia de marcado exenta de poros, dura también a temperaturas elevadas, debido al empleo del sellado de resina de reacción repelente de suciedad de la segunda capa superior según la invención. Ésta se puede distribuir convenientemente en la primera capa inferior, que se presenta generalmente como una superficie de marcado plástico en frío colocada previamente, gracias a una menor viscosidad y a una buena humectación en capa delgada. Tras el endurecimiento, tampoco la segunda capa superior según la invención se reblandece a temperaturas ambientales elevadas.

25 El sistema se puede optimizar también respecto al sustrato a revestir, por medio de selección de monómeros, prepolímeros y/o agentes adhesivos apropiados. Los sistemas según la invención son correspondientemente optimizables de manera variable para el marcado de superficies de asfalto, hormigón o piedra natural.

Aspectos especiales de la marca de calzada

Como dichas aminas aromáticas terciarias, que se emplean como acelerador en el ámbito de esta invención, cítense, por ejemplo, N,N-dimetil-p-toluidina, N,N-bis-(2-hidroxiethyl)-p-toluidina o N,N-bis-(2-hidroxiopropil)-p-toluidina.

30 Como iniciadores sirven en especial peróxidos o azocompuestos. Bajo ciertas circunstancias puede ser ventajoso emplear una mezcla de diversos iniciadores. Preferentemente se emplean peróxidos halogenados como iniciador de radicales. Para resinas de reacción para la aplicación, por ejemplo para marcas de calzada, son especialmente preferentes peróxido de dilauroilo o peróxido de dibenzoilo. Por regla general, el peróxido en el segundo componente está mezclado con un agente espesante, a modo de ejemplo con un ftalato, como ftalato de dibutilo, un aceite u otro plastificante. No obstante, las concentraciones en las resinas de reacción empleadas según la invención indicadas anteriormente se refieren solo al iniciador puro.

En una forma de realización alternativa de un sistema 2-K, o bien 3-K alternativo, el acelerador en el segundo componente está contenido, por ejemplo, en un agente diluyente, y el iniciador, por ejemplo el peróxido, es componente de la resina de reacción según la invención. En el caso del tercer componente opcional se trata de nuevo de las bolas de vidrio y agentes adhesivos requeridos eventualmente.

40 Otro componente de la resina de reacción según la invención pueden ser los reticulantes, en especial metacrilatos polifuncionales, como (met)acrilato de alilo. Son especialmente preferentes di- o tri-(met)acrilatos, como por ejemplo di(met)acrilato de 1,4-butanodiol, (met)acrilatos de poli(uretano), di(met)acrilato de tetraetilenglicol, di(met)acrilato de trietilenglicol o tri(met)acrilato de trimetilolpropano. La proporción de reticulante es claramente elevada frente al estado de la técnica, y se sitúa entre 13 % en peso y 35 % en peso, preferentemente como mínimo entre 20 % en peso y como máximo 30 % en peso. Sorprendentemente se descubrió que esta proporción relativamente elevada de reticulantes trae consigo no solo un elevado endurecimiento inicial, sino que también posibilita, en combinación con los demás componentes, una rápida transitabilidad de la marca de calzada que contiene la resina según la invención.

50 En el ámbito de esta invención, se entiende por (met)acrilatos de uretano contenidos opcionalmente compuestos que presentan funcionalidades (met)acrilato, que están unidos entre sí a través de grupos uretano. Éstos son obtenibles mediante la reacción de (met)acrilatos de hidroxialquilo con poliisocianatos y polioxialquilenos, que presentan al menos dos funcionalidades hidroxilo. En lugar de (met)acrilatos de hidroxialquilo, también se pueden emplear ésteres de ácido (met)acrílico con oxiranos, como por ejemplo óxido de etileno o propileno, o

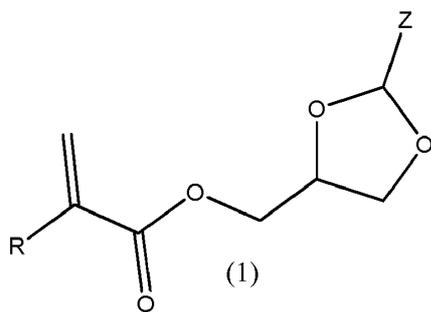
correspondientes oligo-, o bien polioxiranos. Se encuentra una descripción, a modo de ejemplo, de (met)acrilatos de uretano con una funcionalidad mayor que dos en el documento DE 199 02 685. Un ejemplo disponible comercialmente, producido a partir de polioles, isocianatos y (met)acrilatos hidroxifuncionales, es EBECRYL 210-5129 de la firma UCB Chemicals. En una resina de reacción, sin mayor dependencia respecto a la temperatura, los (met)acrilatos de uretano aumentan la flexibilidad, la resistencia a la rotura y el alargamiento de rotura. Como se descubrió sorprendentemente, esto tiene una influencia sobre la marca de calzada en dos aspectos: la estabilidad a la temperatura de la marca aumenta y, de modo especialmente preferente, los inconvenientes de un grado de reticulación más elevado, debido al mayor contenido en reticulante, respecto a fragilidad y adherencia, se equilibran frente a la superficie de carriles, o incluso se mejoran frente a plásticos en frío según el estado de la técnica. A tal efecto es necesaria una concentración de (met)acrilatos de uretano relativamente elevada en la resina de reacción para marcas de calzada. Por lo tanto, la resina de reacción según la invención contiene opcionalmente entre 5 % en peso y 30 % en peso, preferentemente entre 10 % en peso y 20 % en peso de (met)acrilatos de uretano descritos.

En el caso de los monómeros contenidos en la resina de reacción se trata de compuestos que se seleccionan a partir del grupo de (met)acrilatos, como por ejemplo (met)acrilatos de alquilo de alcoholes de cadena lineal, ramificados o cicloalifáticos con 1 a 40 átomos de C, 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, como por ejemplo (met)acrilato de bencilo; mono(met)acrilatos de éteres, polietilenglicoles, polipropilenglicoles o sus mezclas con 5 a 80 átomos de C, 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.

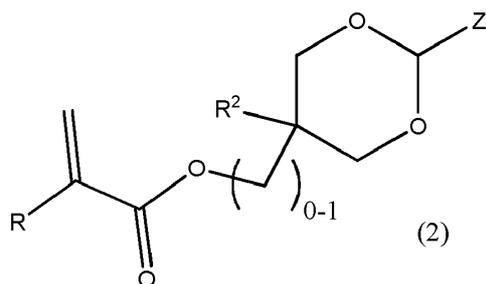
Como componentes de mezclas monoméricas son apropiados también monómeros adicionales con un grupo funcional adicional, como ácidos mono- o dicarboxílicos α,β -insaturados, a modo de ejemplo ácido acrílico, ácido metacrílico o ácido itacónico; ésteres de ácido acrílico o ácido metacrílico con alcoholes divalentes, a modo de ejemplo (met)acrilato de hidroxietilo o (met)acrilato de hidroxipropilo; acrilamida o metacrilamida; o (met)acrilato de dimetilaminoetilo. Otros componentes apropiados de mezclas de monómeros son, a modo de ejemplo, (met)acrilato de glicidilo o (met)acrilatos sililfuncionales.

Además de los (met)acrilatos representados anteriormente, las mezclas de monómeros pueden presentar también otros monómeros insaturados, que son copolimerizables con los citados (met)acrilatos y por medio de polimerización radicalaria libre. A éstos pertenecen, entre otros, 1-alquenos o estirenos. En particular, el poli(met)acrilato se selecciona convenientemente según proporción y composición respecto a la función técnica deseada.

En una forma de realización especialmente preferente, los monómeros comprenden completa o parcialmente (met)acrilatos, que se presentan como ésteres de ácido (met)acrílico con un acetal, cetal o carbonato de glicerina, glicerina sustituida o trimetilolpropano, o bien trimetilolpropano sustituido, es decir, monómeros de las Fórmulas estructurales generales (1) o (2):



R=H, Me
R₂=H, Et
Z=H, (=O), alquilo, bencilo, arilo, O-alquilo



5 Son ejemplos preferentes de tales monómeros formal(met)acrilato de glicerina, formal(met)acrilato de trimetilolpropano o (met)acrilato de isopropilidenglicerina (solcetal-metacrilato). Una ventaja especial de estos monómeros es la presión de vapor especialmente reducida, y con ella la ausencia de olor de la resina de reacción antes de la aplicación.

10 Opcionalmente, las resinas de reacción según la invención pueden contener además partículas núcleo-cubierta como modificador de la tenacidad al impacto. La adición de tales partículas en una resina de reacción se puede consultar en la solicitud de patente internacional WO 2011/072846, o bien en la solicitud de patente alemana 102011003317.3. Las partículas núcleo-cubierta conducen a una carga mecánica más elevada, y además a una reducción de la proliferación de grietas y a una compatibilidad de carga puntual más elevada.

15 Las partículas núcleo-cubierta se deben presentar convenientemente dispersadas en el polímero monomérico de la mezcla de resina de reacción para no ocasionar turbideces o formación de grumos. Esto se puede asegurar fácilmente mediante agitación correspondiente o por medio de otra técnica de dispersión conocida.

Como adyuvantes o aditivos se pueden emplear adicionalmente reguladores, plastificantes, parafinas, estabilizadores, inhibidores, ceras y/o aceites. Las parafinas se añaden para impedir una inhibición de la polimerización mediante el oxígeno del aire. A tal efecto se pueden emplear varias parafinas con diversos puntos de fusión en diferentes concentraciones.

20 Como reguladores se pueden emplear todos los compuestos conocidos por la polimerización radicalaria. Preferentemente se emplean mercaptanos, como n-dodecilmercaptano. Como plastificantes se emplean preferentemente ésteres, polioles, aceites, polímeros de bajo peso molecular o ftalatos.

25 A las formulaciones para el marcado de calzadas se pueden añadir adicionalmente colorantes, perlas de vidrio, cargas finas y gruesas, agentes humectantes, dispersantes y agentes auxiliares eluyentes, estabilizadores UV, antiespumantes y aditivos reológicos. Para el campo de empleo de las formulaciones como marca de carriles o marca de superficies, preferentemente se añaden colorantes como adyuvantes y aditivos. Son especialmente preferentes pigmentos inorgánicos blancos, rojos, azules, verdes y amarillos, son especialmente preferentes pigmentos blancos, como dióxido de titanio.

30 Las perlas de vidrio se emplean preferentemente en formulaciones para marcas de carriles y marcas de superficies como agente reflectante. Las perlas de vidrio comerciales empleadas tienen diámetros de 10 μm a 2000 μm , preferentemente 50 μm a 800 μm . Las perlas de vidrio se pueden dotar de un agente adhesivo para la mejor elaboración y adherencia. Preferentemente, las perlas de vidrio se pueden silanizar.

35 Además, a las formulaciones se pueden añadir una o varias cargas finas o cargas gruesas minerales. Estos materiales sirven también como agentes antideslizantes y, por lo tanto, se emplean en especial para la mejora del agarre y para la coloración adicional de la marca de calzada. Se emplean cargas finas del grupo de carbonato de calcio, sulfatos de bario, cuarzos, harinas de cuarzo, ácidos silícicos precipitados y pirógenos, pigmentos y cristobalitas, así como corindón. Como cargas gruesas se emplean cuarzo, cristobalita, corindón y silicatos de aluminio.

40 Del mismo modo se pueden emplear estabilizadores UV convencionales. Los estabilizadores UV se seleccionan preferentemente a partir del grupo de derivados de benzofenona, derivados de benzotriazol, derivados de tioantonato, derivados de piperidinolcarboxilato o derivados de cinamato. Del grupo de estabilizadores, o bien inhibidores, se emplean preferentemente fenoles sustituidos, derivados de hidroquinona, fosfinas y fosfitos.

En formulaciones para el marcado de calzadas también pueden estar contenidos opcionalmente los siguientes componentes: agentes humectantes, dispersantes y auxiliares de elución se seleccionan preferentemente a partir

del grupo de alcoholes, hidrocarburos, derivados de glicol, derivados de glicolatos, acetatos y polisiloxanos, poliéteres, polisiloxanos, ácidos policarboxílicos, aminamidas de ácido policarboxílico saturadas e insaturadas.

5 Como aditivos reológicos se emplean preferentemente amidas de ácido polihidroxicarboxílico, derivados de urea, sales de carboxilatos insaturados, sales alquilamónicas de derivados ácidos de ácido fosfórico, cetoximas, sales amínicas de ácido p-toluenosulfónico, sales amínicas de derivados de ácido sulfónico, así como disoluciones acuosas u orgánicas o mezclas de compuestos. Se descubrió que son apropiados aditivos reológicos a base de ácidos silícicos pirógenos o precipitados, opcionalmente también silanizados, con una superficie según BET de 10-700 nm²/g.

10 Los antiespumantes se seleccionan preferentemente a partir del grupo de alcoholes, hidrocarburos, aceites minerales basados en parafina, derivados de glicol, derivados de glicolatos, acetatos y polisiloxanos.

Procedimiento

15 En principio, la marca de calzada según la invención es empleable de manera flexible respecto a la técnica de aplicación. Las resinas de reacción, o bien plásticos en frío según la invención, se pueden aplicar, por ejemplo, tanto en el procedimiento de pulverización, de colada, como también en el procedimiento de extrusión, o bien manualmente por medio de una paleta, un rodillo o una espátula.

Adicionalmente a las nuevas marcas de calzada de dos capas descritas, especialmente estables al calor y repelentes de suciedad, también es componente de la presente invención un procedimiento para su aplicación igualmente nuevo, según las reivindicaciones 14 a 17. Este procedimiento presenta los siguientes pasos de procedimiento:

20 a) mezclado de los componentes de una resina de reacción 2-K, que se forma tras el endurecimiento de la primera capa inferior,

b) aplicación de la resina de reacción del paso de procedimiento a) sobre la superficie a revestir, como por ejemplo una superficie de calzada en el tiempo de vida útil para la resina de reacción,

25 c) mezclado opcional de los componentes, que se forman tras el endurecimiento de la segunda capa superior,

d) aplicación de la resina de reacción para la formación de la segunda capa superior sobre la primera capa inferior, ya aplicada sobre la superficie en el paso de procedimiento b), en el tiempo de vida útil para la resina de reacción, y

30 e) dispersión opcional, pudiéndose realizar el paso de procedimiento e) antes, paralelamente o tras el paso de procedimiento d). Según momento, las perlas de vidrio están incrustadas en la matriz de la segunda capa superior en mayor o menor medida.

El paso de procedimiento c) es opcional como se ha descrito, ya que no se debe emplear obligatoriamente una resina de reacción 2-K. En otra alternativa, por ejemplo es posible endurecer la resina de reacción para la formación de la primera capa superior por medio de endurecimiento por radiación, añadiéndose preferentemente endurecedores correspondientes a la resina de reacción, o endurecimiento por plasma.

35 En una variante de la resina de reacción 2-K, que presenta al menos un acelerador y al menos un iniciador, el paso de procedimiento opcional c) de mezclado del sistema 2-K se realiza antes, paralelamente o tras los pasos de procedimiento a) o b). El momento exacto depende en especial de los respectivos tiempos de vida útil y, de este modo, de los tiempos al descubierto para aplicación de ambas capas.

40 En una forma de realización especial de esta variante, la aplicación de la segunda capa en el paso de procedimiento d) se efectúa tras realización del paso de procedimiento c) no opcional, y tras endurecimiento de la primera capa inferior. En este caso se puede dispersar en especial un agente de dispersión posterior en al menos una o en ambas capas en el tiempo de vida útil respectivo.

45 En una tercera variante del procedimiento, la aplicación de la segunda capa en el paso de procedimiento d), que no contiene ningún iniciador en sí misma, pero contiene preferentemente un acelerador en forma de una de las aminas descritas anteriormente, sin realización de un mezclado según el paso de procedimiento c), se efectúa en el tiempo de vida útil de la primera capa inferior. En este caso, los iniciadores, o bien los radicales libres, se difunden de la

primera capa inferior que se encuentra en el endurecimiento a la segunda capa superior aplicada justamente, y comienzan el endurecimiento en la misma. Esta tercera variante es poco costosa en la realización, ya que se puede prescindir del paso de procedimiento c). Opcionalmente, también en esta variante de procedimiento se pueden dispersar agentes de dispersión posterior en una o ambas capas en el intervalo de su respectivo tiempo de vida útil.

5 Independientemente de la variante del procedimiento, la aplicación de la marca de calzada se realiza preferentemente por vía mecánica, por medio de un vehículo o de un dispositivo. En este caso se efectúa en primer lugar la aplicación de la primera capa inferior a partir de uno o varios dispositivos de salida sobre la superficie del carril u otra superficie externa según el paso de procedimiento b). A continuación, preferentemente dentro del tiempo de vida útil de la primera capa, la segunda capa se pulveriza sin iniciador por medio de uno o varios dispositivos de salida según el paso de procedimiento d) sobre la primera capa aún no endurecida, y a partir de uno o varios dispositivos de salida opcionales de la capa opcional de perlas de vidrio sobre una de ambas capas según el paso de procedimiento e), aún dentro del tiempo de vida útil de la respectiva capa. A modo de ejemplo, en este caso, los tres dispositivos de salida están separados entre sí en el sentido de movimiento como máximo 2 m, preferentemente como máximo 1 m, y se accionan simultáneamente. De este modo, el sellado de resina de reacción de la segunda capa superior se puede efectuar fácilmente en el procedimiento 1-K, por ejemplo mediante pulverización con máquinas de inyección de pintura 1-K convencionales, y se evita la problemática del tiempo de vida útil en la elaboración en mezcla con endurecedores, habitual por lo demás. En el caso de los dispositivos de salida se puede tratar, a modo de ejemplo, de toberas.

20 El tiempo de vida útil, que también se puede denominar tiempo abierto, de las resinas de reacción 2-K depende en especial de la respectiva composición de la resina de reacción, del tipo y de la concentración de iniciadores, o bien aceleradores, y de la temperatura a la que se aplica. Tal tiempo de vida útil, que es habitual según el estado de la técnica, se sitúa generalmente, por ejemplo, entre 2 y 40 min. Para la aplicación segura de la marca es posible, por ejemplo, un mezclado de los componentes en los pasos de elaboración a), o bien c), durante la elaboración en máquinas de marcado modernas, que disponen de cámaras de mezclado preconectadas a una tobera de aplicación.

25 Las marcas de calzada de dos capas según la invención se aplican en especial en un procedimiento en el que se añaden bolas de vidrio antes, durante, o directamente tras la aplicación del plástico en frío sobre una superficie del carril.

Los ejemplos dados a continuación se aportan para la mejor ilustración de la presente invención, pero no son apropiados para limitar la invención a las características dadas a conocer en este caso.

30 Etapa previa 1 Primera capa de la marca de calzada

35 Se formula una masa plástica en frío de 2 componentes para una marca de calzada de una capa convencional de la siguiente manera a base de un agente aglutinante de resina de reacción 2-K DEGAROUTE 465 de la firma Evonik Industries AG. En este caso, la resina de reacción contiene entre 3 y 15 % en peso de reticulante, entre 30 y 40 % en peso de MMA, entre 15 y 40 % en peso de acrilato de n-butilo y entre 0,5 y 2,0 % en peso de una mezcla de dos aminas terciarias:

Tabla 1: formulación plástica en frío

Resina de reacción:	20 % en peso de DEGAROUTE 465
Aditivo dispersante:	0,1 % en peso de Disperbyk 163
Aditivo reológico:	0,1 % en peso de Disperbyk D 410
Aditivo reológico:	0,1 % en peso de Bentone 27
Pigmento:	10 % en peso de dióxido de titanio
Carga fina:	20 % en peso de Omyacarb 15GU
Carga gruesa:	25 % en peso de Cristobalite M72
Premezcla de perlas:	25 % en peso de perlas de vidrio (50 - 250 µm)

40 La masa plástica en frío se mezcla con 2 % en peso de polvo endurecedor de la firma Evonik Industries AG (peróxido de benzoilo 50% en ftalato), y a 23° C se aplica sobre una superficie por medio de una tolva con 2 mm de anchura de ranura, ascendiendo el tiempo de vida útil a 10 minutos y el tiempo de endurecimiento a 30 min.

En el caso de empleo de esta marca de calzada, en especial sobre calles muy transitadas, asfaltadas, y condiciones climáticas persistentemente secas, calientes, con temperaturas diurnas por encima de 35°C, esta marca de calzada de una capa convencional se ensucia en gran medida, y no se puede limpiar de nuevo por medio de agua (por ejemplo como lluvia).

5 Ejemplo comparativo 1: marca de calzada de dos capas no según la invención

10 En primer lugar se aplica sobre la superficie la masa plástica en frío de la etapa previa 1, como se ha descrito, con 2 % en peso de polvo endurecedor como primera capa. Tras endurecimiento de esta primera capa, es decir, después de 30 minutos, se aplica un sellado de resina de reacción no según la invención en forma de una mezcla de 4 % en peso de polvo endurecedor y 96 % en peso de resina de reacción 2K pura DEGAROUTE 465 por medio de un rodillo en una capa de 200 µm de grosor como segunda capa sobre la primera capa endurecida.

DEGAROUTE 465 es una resina de reacción 2-K con una viscosidad dinámica de 200 mPas a 23°C según la norma DIN 53018 por medio de Brookfield DV-II con husillo 1/30 rpm, que presenta las siguientes propiedades tras endurecimiento y 72 h de acondicionado:

Temperatura de transición vítrea:	< 30°C (DIN EN ISO 11357-1)
Alargamiento de rotura:	230% (DIN EN ISO 527 a 23°C)
Resistencia a la tracción:	7 MPa (DIN EN ISO 527 a 23°C)

15 Esta marca de calzada de dos capas no según la invención se ensucia en gran medida bajo las condiciones de empleo citadas en el Ejemplo 1, y no se puede limpiar de nuevo por medio de agua (por ejemplo en forma de lluvia).

Ejemplo 1: marca de calzada de dos capas según la invención y sellado de resina de reacción según la invención

20 Para la producción del sellado de resina de reacción según la invención se emplea como componente polimérico un polímero en suspensión, que está constituido exclusivamente por unidades monoméricas de metacrilato de metilo (MMA) y presenta un peso molecular de 80 000 g/mol (Mw) (determinado por medio de SEC frente a patrón de PMMA), así como una temperatura de transición vítrea T_g de 116°C (determinada según la norma DIN EN ISO 11357-1). Este componente polimérico se disuelve en metacrilato de metilo, y se mezcla con los demás componentes según la siguiente composición (véase la Tabla 2):

25 Tabla 2

Componente polimérico:	22 % en peso de polímero en suspensión
Componente monomérico:	63,5 % en peso de metacrilato de metilo
Reticulante:	5 % en peso de dimetacrilato de 1,4-butanodiol
Acelerador:	2 % en peso de N,N-bis-(2-hidroxipropil)-p-toluidina
Plastificante:	5 % en peso de citrato de tributil-O-acetilo
Aditivos:	2,5 % en peso

En este caso, la mezcla, es decir, el sellado líquido de resina de reacción, presenta a 23°C una viscosidad dinámica de 80 mPas (medida según la norma DIN 53018 por medio de Brookfield DV-II con husillo 1/30 rpm).

30 Mediante mezclado del sellado de resina de reacción con 1 % en peso de iniciador (peróxido de benzoilo, polvo endurecedor de la firma Evonik Industries AG) se endurece el sellado a temperatura ambiente, ascendiendo la vida útil a 9 minutos y el tiempo de endurecimiento a 27 minutos, y presentando el sellado de resina de reacción endurecido las siguientes propiedades después de 72 h de acondicionado:

Temperatura de transición vítrea:	74°C (DIN EN ISO 11357-1)
Alargamiento de rotura:	2% (DIN EN ISO 527 a 23°C)
Resistencia a la tracción:	40 MPa (DIN EN ISO 527 a 23°C)

Módulo de tracción E:	2800 MPa (DIN EN ISO 527 a 23°C)
-----------------------	----------------------------------

5 Para la producción de la marca de calzada de dos capas según la invención, la masa plástica en frío de la etapa previa 1, como se ha descrito en la misma, se aplica sobre la superficie con 2 % en peso de polvo endurecedor como primera capa. Tras endurecimiento de esta primera capa, es decir, después de 30 minutos, el sellado de resina de reacción según la invención se aplica en forma de una mezcla de 1 % en peso de polvo endurecedor y 99 % en peso de resina de reacción 2-K pura (composición según la Tabla 2) por medio de un rodillo, en una capa de 150 µm de grosor, como segunda capa sobre la primera capa endurecida, y se endurece sin adherencia después de aproximadamente 30 minutos.

10 En el caso de empleo sobre calles muy transitadas, alfaltadas, y condiciones climáticas persistentemente secas, calientes, con temperaturas diurnas por encima de 35°C, esta marca de calzada de dos capas según la invención se ensucia menos frente a marcas de una capa convencionales o a la marca de dos capas no según la invención, y se puede limpiar de nuevo por medio de agua (por ejemplo como lluvia).

Ejemplo 2: marca de calzada de dos capas según la invención

15 Para la producción de esta marca de calzada de dos capas según la invención, la masa plástica en frío del Ejemplo 1 se aplica sobre la superficie como se ha descrito en el mismo con 2 % en peso de polvo endurecedor como primera capa. En el intervalo de 2 minutos tras la aplicación de la primera capa, es decir, antes del transcurso del tiempo de vida útil de la primera capa, el sellado de resina de reacción según la invención conforme al Ejemplo 1 se pulveriza como segunda capa, con un grosor de capa de 200 µm, sobre la primera capa aún fresca sin adición de iniciadores en el procedimiento de inyección sin aire con una máquina de inyección de 1 componente a 180 bar de presión. La iniciación de la segunda capa, que no contiene ningún iniciador en sí misma, se efectúa exclusivamente a través de la primera capa subyacente. Después de 30 minutos, la superficie de la marca de dos capas se ha endurecido sin adherencia.

25 En este procedimiento se mantiene y se elabora en la máquina exclusivamente sellado de resina de reacción no iniciado, de modo que se pueden utilizar máquinas de inyección de 1 componente convencionales, y se evita el peligro de polimerización de sellado en el depósito de reserva en la máquina o en la propia máquina de inyección.

La marca producida según este procedimiento de aplicación se distingue por absorción de suciedad reducida y buenas propiedades de limpieza, como la marca producida según el procedimiento de aplicación citado en el Ejemplo 1.

Ejemplo 3:

30 Se formula un plástico (de inyección) en frío de 2 componentes convencional para la capa inferior como sigue, a base de un agente aglutinante de resina de reacción 2-K DEGAROUTE 680 de la firma Evonik Industries AG:

Tabla 3 – formulación de plástico de inyección en frío

Resina de reacción:	35 % en peso de DEGAROUTE 680
Aditivo dispersante:	0,5 % en peso de Disperbyk 163
Aditivo reológico:	0,1 % en peso de Disperbyk D 410
Pigmento:	10 % en peso de dióxido de titanio
Carga pura:	54,4 % en peso de Omyacarb 15GU

35 Esta masa plástica en frío presenta a 23°C, tras mezclado de 2 % en peso de polvo endurecedor, un tiempo de vida útil de 1 min, así como un tiempo de endurecimiento de 2,5 minutos, y corresponde a una composición de las reivindicaciones 6, o bien 7.

40 Esta masa plástica en frío se mezcla en una máquina de inyección 2K automáticamente con 2 % en peso de endurecedor líquido de tipo Benox L 40 LV de la firma United Initiators (peróxido de benzoilo dispersión al 40 %), y se pulveriza en procedimiento sin aire a 120 bar a partir de una primera tobera de inyección sobre la superficie como primera capa con un grosor de 600 µm, moviéndose hacia adelante con una velocidad de 7 kilómetros por hora. En la misma máquina de inyección, en contra del sentido de circulación, se coloca una tobera de inyección de spray de aire a distancia de 60 cm tras la tobera de inyección sin aire, con la que se pulveriza el sellado de resina de reacción

del Ejemplo 1 según la invención, sin adición de iniciador, con 3 bar de presión de aire de pulverizador, como segunda capa con un grosor de 125 μm sobre la primera capa fresca. La iniciación de la segunda capa se efectúa a su vez exclusivamente mediante la primera capa subyacente. La superficie de esta marca de calzada según la invención se endurece sin adherencia después de menos de 10 minutos.

- 5 La marca de calzada según la invención se ensucia claramente menos en comparación con marcas de calzada de una capa convencionales, en especial en calles muy transitadas, asfaltadas, y condiciones climáticas persistentemente secas, calientes (temperaturas diurnas por encima de 35°C), y se pueden limpiar de nuevo por medio de agua (por ejemplo como lluvia).

REIVINDICACIONES

- 1.- Marca de calzada o revestimiento de suelo de dos capas, que presenta una capa inferior, en cuyo caso se trata de una formulación de resina de reacción 2-K endurecida a base de (met)acrilato, que contiene, antes del endurecimiento, al menos 0,3 % en peso de reticulantes, al menos 4 % de monómeros de (met)acrilato, al menos 2 % en peso de prepolímeros, y opcionalmente otros aditivos en uno o ambos componentes, caracterizada por que, en el caso de la segunda capa superior, se trata de un sellado de resina de reacción endurecido, que está compuesto hasta 50 % por pigmentos, cargas y/o aditivos, y al menos en 50 % en peso por una resina de (met)acrilato endurecida, que está constituida a su vez al menos en 50 % en peso por unidades recurrentes basadas en (met)acrilatos, y presenta una temperatura de transición vítrea T_g (DIN EN ISO 11357-1) de al menos 60°C.
- 2.- Marca de calzada o revestimiento de suelo según la reivindicación 1, caracterizado por que la segunda capa contiene al menos 80 % en peso de resina de (met)acrilato endurecida y como máximo 20 % en peso de pigmentos, cargas y/o aditivos.
- 3.- Marca de calzada o revestimiento de suelo según la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que la resina de (met)acrilato endurecida de la segunda capa presenta una temperatura de transición vítrea T_g de al menos 70°C.
- 4.- Marca de calzada o revestimiento de suelo según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que el sellado de resina de reacción, antes del endurecimiento para dar la segunda capa, contiene 10 a 35 % en peso de un poli(met)acrilato y/o de un poliéster, 40 a 80 % en peso de monómeros, en cuyo caso se trata de (met)acrilatos y/o monómeros copolimerizables parcialmente con (met)acrilatos, 1 a 10 % en peso de reticulantes, 0 a 5 % en peso de una amina aromática terciaria, 0 a 25 % en peso de pigmentos y/o cargas, 1 a 10 % en peso de aditivos, en cuyo caso se trata de plastificantes, parafinas, filtros UV, estabilizadores y/o agentes de azulado, y 0,1 a 5 % en peso de uno o varios iniciadores, que se reúnen en la mezcla con la amina terciaria poco antes de la aplicación, presentando los poli(met)acrilatos y/o poliésteres una temperatura de transición vítrea T_g de al menos 70°C, y estando constituido el componente monomérico en 50 % en peso por aquellos monómeros que presentan una temperatura de transición vítrea de al menos 60°C en estado polimerizado.
- 5.- Marca de calzada o revestimiento para suelo según la reivindicación 4, caracterizado por que el sellado de resina de reacción, antes del endurecimiento, contiene 15 a 25 % en peso de un poli(met)acrilato, 60 a 75 % en peso de (met)acrilatos con restos C_1 - C_4 -alquilo, 2 a 8 % en peso de di- y/o tri-(met)acrilatos, 0,4 a 4 % en peso de una amina aromática terciaria, 0 a 10 % en peso de pigmentos y/o cargas, 2 a 8 % en peso de aditivos y 0,2 a 4 % en peso de peróxido de dilaurilo y/o peróxido de dibenzóilo, presentando los poli(met)acrilatos y los (met)acrilatos polimerizados respectivamente una temperatura de transición vítrea T_g de al menos 70°C.
- 6.- Marca de calzada o revestimiento de suelo según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que ambos componentes de la resina de reacción para la producción de la primera capa presentan las siguientes sustancias constitutivas:
- 0,5 % en peso a 30 % en peso de reticulante,
 10 % en peso a 96,1 % en peso de (met)acrilatos y opcionalmente componentes copolimerizables con (met)acrilatos,
 4 % en peso a 20 % en peso de (met)acrilatos de uretano,
 3 % en peso a 45 % en peso de prepolímeros,
 0,1 % en peso a 5 % en peso de al menos una amina terciaria,
 1 % en peso a 25 % en peso de partículas núcleo-cubierta,
 0,5 % en peso a 10 % en peso de al menos un iniciador, presentándose el o los iniciadores y la amina terciaria en componentes separados del sistema 2-K antes del mezclado,
- y en caso dado otras sustancias auxiliares.
- 7.- Marca de calzada o revestimiento de fondo según la reivindicación 6, caracterizado por que ambos componentes de la resina de reacción para la producción de la primera capa presentan conjuntamente las siguientes sustancias constitutivas:
- 2 % en peso a 20 % en peso de di-, tri- o tetra-(met)acrilatos,
 30 % en peso a 80 % en peso de (met)acrilatos y opcionalmente componentes copolimerizables con (met)acrilatos,
 0 % en peso a 20 % en peso de (met)acrilatos de uretano,
 15 % en peso a 40 % en peso de poli(met)acrilatos y/o poliésteres,
 0,4 % en peso a 2,0 % en peso de al menos una amina terciaria,
 0 % en peso a 20 % en peso de partículas núcleo-cubierta,

ES 2 746 104 T3

1 % en peso a 7 % en peso de iniciador, presentándose el iniciador y la amina terciaria en componentes separados del sistema 2-L, y en caso otras sustancias auxiliares.

5 8.- Marca de calzada o revestimiento de suelo según la reivindicación 7, caracterizado por que la resina de reacción para la producción de la primera capa está exenta de halógeno, y por que la resina de reacción presenta las siguientes sustancias constitutivas:

3 % en peso a 15 % en peso de dimetacrilatos,
30 % en peso a 40 % en peso de (met)acrilatos y opcionalmente componentes copolimerizables con (met)acrilatos,
0 % en peso a 20 % en peso de (met)acrilatos de uretano,
10 20 % en peso a 30 % en peso de poli(met)acrilatos,
0,2 a 0,8 % en peso de aminas terciarias,
0 % en peso a 15 % en peso de partículas núcleo-cubierta que contienen polimetacrilatos,
1,5 % en peso a 5 % en peso de peróxido de dilauroilo y/o peróxido de dibenzoilo como iniciador, y en caso dado otras sustancias auxiliares.

15 9.- Marca de calzada o revestimiento de suelo según al menos una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por que la primera capa inferior presenta entre 15 y 55 % en peso de resina de reacción endurecida, 0,15 % en peso a 25 % en peso de un pigmento inorgánico, preferentemente dióxido de titanio, 0 % en peso a 5 % en peso de estabilizadores y/o aditivos, y 20 % en peso a 80 % en peso de cargas minerales y/o poliméricas.

20 10.- Marca de calzada o revestimiento de suelo según al menos una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado por que la segunda capa presenta a 23°C un alargamiento de rotura, medido según la norma DIN 527, menor que 10 %, y por que la resina de (met)acrilato para la producción de la segunda capa presenta, antes de la aplicación, una viscosidad a 23°C, medida según la norma DIN 53015, entre 50 y 500 mPAS.

11.- Marca de calzada o revestimiento de suelo según la reivindicación 10, caracterizado por que el alargamiento de rotura es menor que 5 %, y por que la viscosidad de la resina de (met)acrilato antes de la aplicación se sitúa entre 50 y 250 mPAS.

25 12.- Marca de calzada o revestimiento de suelo según al menos una de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado por que la segunda capa presenta un grosor como máximo de 500 µm.

13.- Marca de calzada o revestimiento de suelo según la reivindicación 12, caracterizado por que la segunda capa presenta un grosor como máximo de 200 µm.

30 14.- Procedimiento para la aplicación de una marca de calzada especialmente resistente al calor y repelente de suciedad, caracterizado por que este procedimiento presenta los siguientes pasos de procedimiento: a) mezclado de los componentes de una resina de reacción según una de las reivindicaciones 6 a 9, b) aplicación de la resina de reacción sobre la superficie de la calzada en el tiempo de vida útil para la resina de reacción, c) mezclado opcional de los componentes según una de las reivindicaciones 4 o 5 para la producción de la segunda capa, d) aplicación de la resina de reacción del paso de procedimiento c) sobre la primera capa en el tiempo de vida útil para la resina de
35 reacción, y e) dispersión opcional con perlas de vidrio, pudiéndose realizar el paso de procedimiento opcional c) paralelamente o tras los pasos de procedimiento a) o b) y el paso de procedimiento e), paralelamente o tras el paso de procedimiento d).

40 15.- Procedimiento según la reivindicación 14, caracterizado por que la aplicación de la segunda capa en el paso de procedimiento d) se efectúa tras realización del paso de procedimiento c) no opcional y tras el endurecimiento de la primera capa inferior, dispersándose opcionalmente agentes de dispersión posterior en al menos una de ambas capas en el tiempo de vida útil respectivo.

45 16.- Procedimiento según la reivindicación 14, caracterizado por que la aplicación de la segunda capa en el paso de procedimiento d), que no contiene ningún iniciador en sí misma, sin realización del paso de procedimiento c), se efectúa en el tiempo de vida útil de la primera capa inferior, dispersándose opcionalmente agentes de dispersión posterior en al menos una de ambas capas en su tiempo de vida útil.

50 17.- Procedimiento según la reivindicación 16, caracterizado por que la aplicación se efectúa por vía mecánica, por medio de un vehículo o un dispositivo, realizándose en primer lugar la aplicación de la primera capa inferior a partir de uno o varios dispositivos de salida sobre la superficie de la calzada u otra superficie externa según el paso de procedimiento b), pulverizándose a continuación, en el tiempo de vida útil de la primera capa, la segunda capa sin iniciador sobre la primera capa aún no endurecida por medio de uno o varios dispositivos de salida según el paso de procedimiento d), y efectuándose a partir de uno o varios dispositivos de salida opcionales la difusión opcional de

ES 2 746 104 T3

perlas de vidrio sobre una de ambas capas según el paso de procedimiento e) aún en el tiempo de vida útil de la respectiva capa, y situándose los tres dispositivos de salida en el sentido del movimiento como máximo a 2 m de distancia entre sí, y accionándose éstos simultáneamente.