HOFFMANN MINERAL
Unternehmensgruppe Hoffmann

Füllstoffoptimierung

für Straßenmarkierungsfarben

Verfasser: Hubert Oggermüller
Siegfried Heckl
Susanne Reiter

VM-3/0397/07.2008

HOFFMANN MINERAL GmbH · Münchener Straße 75 · D-86633 Neuburg (Donau) · Telefon 08431 53-0
www.hoffmann-mineral.com · E-Mail: info@hoffmann-mineral.com

Vorwort

Das Ziel der Untersuchungen war, die Gebrauchswerteigenschaften von Straßenmarkierungsfarben durch Optimierung der Füllstoffzusammensetzung unter Einhaltung der vom Gesetzgeber geforderten Grenzwerte zu verbessern (Stand: März 1997).

Je eine weiße und gelbe Standardstraßenmarkierungsfarbe wurde formuliert. Die Rezepturen waren so konzipiert, dass 6 bzw. 9 der 34 Massenteile Calcit durch Kieselgur bzw. Neuburger Kieselerde (Sillitin Z 89) ersetzt wurden.

Für weiße Straßenmarkierungsfarben empfehlen wir neben dem Sillitin Z 89 auch das Sillitin V 88. Das Produkt konnte zwar nicht in dieser Untersuchung berücksichtigt werden, aber es stellt eine interessante, preisgünstige Alternative zum Sillitin Z 89 dar und wird von einigen Anwendern bereits in Straßenmarkierungsfarben eingesetzt.

Speziell für gelbe Straßenmarkierungsfarben eignet sich neben dem Sillitin Z 89 besonders das Sillitin Z 86, da dieses Produkt einen leichten Gelbstich mit sich bringt und ebenfalls preisgünstiger ist.

INHALTSVERZEICHNIS

1 Einführung

2 Experimentelles

2.1 Rohstoffe und Rezepturen
2.2 Herstellung der Straßenmarkierungsfarben

3 Prüfmethoden

3.1 Laborprüfungen
3.1.1 Trocknungsverhalten
3.1.2 Rutschfestigkeit
3.1.3 Normvalenzwerte
3.1.4 Abriebbeständigkeit
3.1.5 Tagessichtbarkeit
3.1.6 Nachtsichtbarkeit
3.1.7 Viskosität
3.1.8 Lagerstabilität

3.2 Praxisprüfungen
3.2.1 Remanenz
3.2.2 Rutschfestigkeit
3.2.3 Tagessichtbarkeit
3.2.4 Nachtsichtbarkeit

4 Ergebnisse

4.1 Laborprüfungen
4.1.1 Trocknungsverhalten
4.1.2 Rutschfestigkeit
4.1.3 Normvalenzwerte
4.1.4 Abriebbeständigkeit
4.1.5 Tagessichtbarkeit
4.1.6 Nachtsichtbarkeit
4.1.7 Viskosität
4.1.8 Lagerstabilität

4.2 Praxisprüfungen
4.2.1 Remanenz
4.2.2 Rutschfestigkeit
4.2.3 Tagessichtbarkeit
4.2.4 Nachtsichtbarkeit

5 Zusammenfassung

1 Einführung

Für die Herstellung von Straßenmarkierungsfarben steht eine Vielzahl von bewährten Rezepturen mit verschiedenen Füllstoffkombinationen zur Verfügung. Diese Vielzahl ermöglicht es, für jeden Anwendungsfall eine geeignete Rezeptur zu formulieren.

Ziel der Untersuchung war, durch Variation der Füllstoffe unter Beachtung der vom Gesetzgeber vorgeschriebenen Grenzwerte das Eigenschaftsniveau von Straßenmarkierungsfarben zu erhöhen.

2 Experimentelles

2.1 Rohstoffe und Rezepturen

Je eine weiße und gelbe Standardstraßenmarkierungsfarbe wurde formuliert. Bei konstantem Pigment/Bindemittelverhältnis sind die Füllstoffkombinationen variiert worden.

	Basisrezeptur W0 / G0	Varianten W1 / G1 und W3 / G3	Varianten W2 / G2 und W4 / G4
Cristobalitmehl	10 Teile	10 Teile	10 Teile
Calcit[1]	34 (33) Teile	28 (27) Teile	25 (24) Teile
Silikatfüllstoffe	---	6 Teile	9 Teile

Silikatfüllstoffe: Sillitin Z 89, Kieselgur

[1] Die Werte in Klammer beziehen sich auf die gelbe Straßenmarkierungsfarbe.

Straßenmarkierungsfarbe weiß

	Basisrezeptur	6 % Kieselgur	9 % Kieselgur	6 % SILLITIN Z 89	9 % SILLITIN Z 89
Rezepturanteile	W0	W1	W2	W3	W4
Styrolacrylat 60 % ATX	24	24	24	24	24
Texaphor	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Sojalecithin	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9
Isobutylacetat	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5
Aerosil 200	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Titandioxid	11	11	11	11	11
Cristobalitmehl	10	10	10	10	10
Calcit	34	28	25	28	25
Kieselgur		6	9		
SILLITIN Z 89				6	9
Toluol	7	7	7	7	7
Aceton	6,2	6,2	6,2	6,2	6,2

Styrolacrylat z.B.:	Viacryl SC 126/50LG (Cytec Surface Specialties), Arolon SAF 401-BA-60 (DIC Performance Resins) Synthalat A 526 HS (Synthopol).
Titandioxid z.B.:	Kronos 2190 (Kronos)
Cristobalitmehl z.B.:	Farsil 44 (Silmer)
Calcit, z.B.:	Durcal 5 (Omya)
Kieselgur z.B.:	Celite 281

Straßenmarkierungsfarbe gelb

	Basisrezeptur	6 % Kieselgur	9 % Kieselgur	6 % SILLITIN Z 89	9 % SILLITIN Z 89
Rezepturanteile	G0	G1	G2	G3	G4
Styrolacrylat 60 % ATX	24	24	24	24	24
Texaphor	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Sojalecithin	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9
Isobutylacetat	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5
Aerosil 200	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Bleichromat	9	9	9	9	9
Titandioxid	3	3	3	3	3
Cristobalitmehl	10	10	10	10	10
Calcit	33	27	24	27	24
Kieselgur		6	9		
SILLITIN Z 89				6	9
Toluol	7	7	7	7	7
Aceton	6,1	6,1	6,1	6,1	6,1

Styrolacrylat z.B.:	Viacryl SC 126/50LG (Cytec Surface Specialties), Arolon SAF 401-BA-60 (DIC Performance Resins) Synthalat A 526 HS (Synthopol).
Bleichromat z.B.:	50% HC001 und 50% HC020 (Holland Colours)
Titandioxid z.B.:	Kronos 2190 (Kronos)
Cristobalitmehl z.B.:	Farsil 44 (Silmer)
Calcit, z.B.:	Durcal 5 (Omya)
Kieselgur z.B.:	Celite 281

2.2 Herstellung der Straßenmarkierungsfarben

Mit einem Labordissolver wurden Ansätze von je 5 kg hergestellt. Die Einstellung der Viskosität erfolgte mit Aceton, wobei die Silikatfüllstoffe einen Mehrbedarf von 1 bis 3 % gegenüber den Basisrezepturen zeigten.

3 Prüfmethoden

3.1 Laborprüfungen

Für die Laborprüfungen wurden die Straßenmarkierungsfarben in einer Nassfilmdicke von 600 ± 25 µm auf Glasplatten aufgetragen.

3.1.1 Trocknungsverhalten

Der Einfluss der verwendeten Füllstoffe auf die Trocknungszeit der Rezepturen ist eines der wichtigsten Prüfkriterien dieser Untersuchung. Deshalb wurde das Trocknungsverhalten nach zwei Prüfmethoden ermittelt.

Antrocknung nach DIN 53150

Die Zeitdauer bis zur Antrocknung der Beschichtung wird gemessen, d.h. die Zeitdauer, nach der ein die Straßenmarkierungsfarbe überrollendes Fahrzeug die Beschichtung auf der Fahrbahnoberfläche nicht mehr abträgt.

Trocknungsverlauf

Bei rein physikalisch trocknenden Systemen wird der Trocknungsverlauf durch die Bestimmung der abgedunsteten Lösemittelmenge festgehalten.

Zu diesem Zweck wird die Beschichtung auf Glasplatten aufgezogen (Länge: 30 cm; Breite: 8 cm). Die Glasplatten werden sofort nach der Beschichtung gewogen. Zur Dokumentation des Trocknungsverlaufes wird der Gewichtsverlust in Abhängigkeit der Zeit festgehalten.

3.1.2 Rutschfestigkeit (Griffigkeit)

Die Rutschfestigkeit wird mit dem Pendelgerät "Skid Resistance Tester (SRT)" auf den für die Freilandprüfung angefertigten Proben gemessen. Die Werte werden in PTV-Einheiten (entspricht SRT Einheiten) angegeben.

3.1.3 Normvalenzwerte

Die Normvalenzwerte y und z werden mit einem Spektralphotometer bei einem Lichteinfallswinkel von 45° und einem Beobachtungswinkel von 0° mit Normlichtart D 65 gemessen. Die Proben werden nach 72 Stunden Trocknungszeit geprüft.

3.1.4 Abriebbeständigkeit

Die beschichteten Glasplatten werden 24 h bei Raumtemperatur und weitere 24 h bei 80°C getrocknet. Nach dem Abkühlen erfolgt die Prüfung der Abriebbeständigkeit nach Gardener - Stock.

Die Probe wird im 45° Winkel in das Prüfgerät eingespannt. Durch ein Glasrohr wird Normsand II aus einer Höhe von 950 mm auf die Probe gerieselt. Nach einem Durchgang von jeweils 5 kg Sand wird die hinter der Probe befindliche Lampe kurz eingeschaltet und der Zustand der Probe beurteilt.

Der Versuch gilt als beendet, wenn die Probe auf einer Fläche von 5 mm² vollständig durchgescheuert ist, als Maßeinheit hierfür gilt die Sandmenge in kg.

3.1.5 Tagessichtbarkeit

Als Maß für die Tagessichtbarkeit gilt der Normfarbwert Y.

Die Tagessichtbarkeit wurde sowohl von den angefertigten Laborproben (ohne Perlen) als auch von den Freilandproben (mit Perlen) ermittelt.

3.1.6 Nachtsichtbarkeit

Die Nachtsichtbarkeit wurde von den für die Freilandprüfung angefertigten Proben mit dem Reflektometer RM 710 von der Fa. Erichsen gemessen.

3.1.7 Viskosität

Sämtliche Proben wurden mit Aceton auf eine Viskosität von 35 bis 38 sec im 6 mm Auslaufbecher eingestellt (in Anlehnung an DIN 53211; Anmerkung Februar 2008: DIN 53211 ersetzt durch DIN EN ISO 2431).

3.1.8 Lagerstabilität

<u>Absetzverhalten</u>

Nach der Viskositätseinstellung wurden die Proben zunächst einen Monat in einem PKW 1.000 km transportiert. Anschließend wird das Absetzverhalten beurteilt.

<u>Verhalten bei Wärmelagerung</u>

Die Proben wurden in gut verschlossenen Behältern 8 Wochen bei 80°C gelagert. Anschließend wurde das Absetzverhalten begutachtet und nach Homogenisierung und Temperierung die Viskosität bestimmt.

3.2 Praxisprüfungen

Von den Proben wurden auf einem Prüffeld quer zur Fahrtrichtung jeweils 2 Streifen aufgetragen. Die Straße hatte eine DTV von ca. 5000 Fahrzeugen und verfügte zum Zeitpunkt der Beschichtung über eine ca. 3 Jahre alte Schwarzdecke.

Die Rezepturen wurden in Anlehnung an DIN 53211 (ersetzt durch DIN EN ISO 2431) auf eine Verarbeitungsviskosität von 90 bis 95 sec eingestellt und mit einer Markiermaschine Typ Hofmann H 10 in einer Nassfilmdicke von 600 ± 25 µm aufgetragen. Anschließend wurden ca. 200 g/m² einer Nachstreumischung bestehend aus 80 Teilen Glasperlen (Durchmesser: 100 bis 500 µm) und 20 Teilen Cristobalitsand M 72 mit einem Walzenperlenstreuer aufgebracht.

Die Beschichtungen wurden nach 3 Stunden (noch vor Verkehrsfreigabe), 1 Monat, 5 Monaten und 10 Monaten (nach Belastung über Winter) begutachtet und folgenden Messungen unterworfen:

3.2.1 Remanenz

Die Remanenz wurde optisch begutachtet und der prozentuale Anteil der noch vorhandenen Markierung abgeschätzt.

3.2.2 Rutschfestigkeit (Griffigkeit)

Die Rutschfestigkeit wurde analog der Laborprüfung bestimmt. Jeweils eine Messung am Fahrbahnrand, in der Fahrspur und in der Fahrbahnmitte wurde durchgeführt.

3.2.3 Tagessichtbarkeit

Die Tagessichtbarkeit wurde optisch begutachtet. Die Proben wurden mit zwei Testflächen verglichen. Testfläche I entspricht einer neuen Beschichtung. Testfläche II spiegelt den zulässigen Grenzwert wider.

Bewertungsskala	
0	ausgezeichnet, wie Testfläche I
1	geringfügig schlechter als Testfläche I
2	deutlich schlechter als Testfläche I, jedoch noch gute Tagessichtbarkeit
3	zufriedenstellende Tagessichtbarkeit, deutlich besser als Testfläche II
4	gerade noch ausreichende Tagessichtbarkeit, wie Testfläche II
5	ungenügende Tagessichtbarkeit, schlechter als Testfläche II

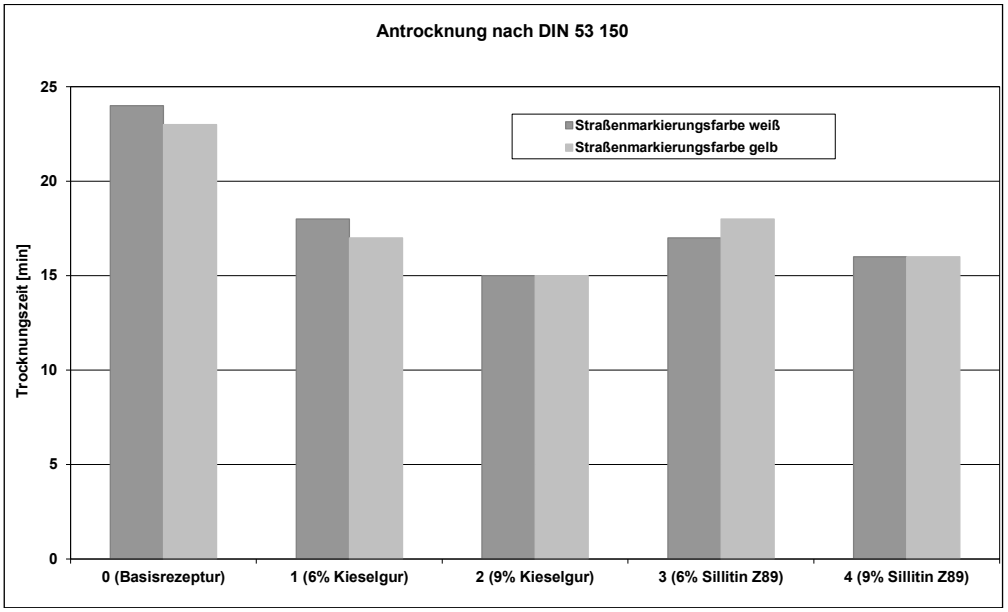
3.2.4 Nachtsichtbarkeit

Die Nachtsichtbarkeit wurde analog der Laborprüfung bestimmt. Jeweils eine Messung am Fahrbahnrand, in der Fahrspur und in der Fahrbahnmitte wurde durchgeführt.

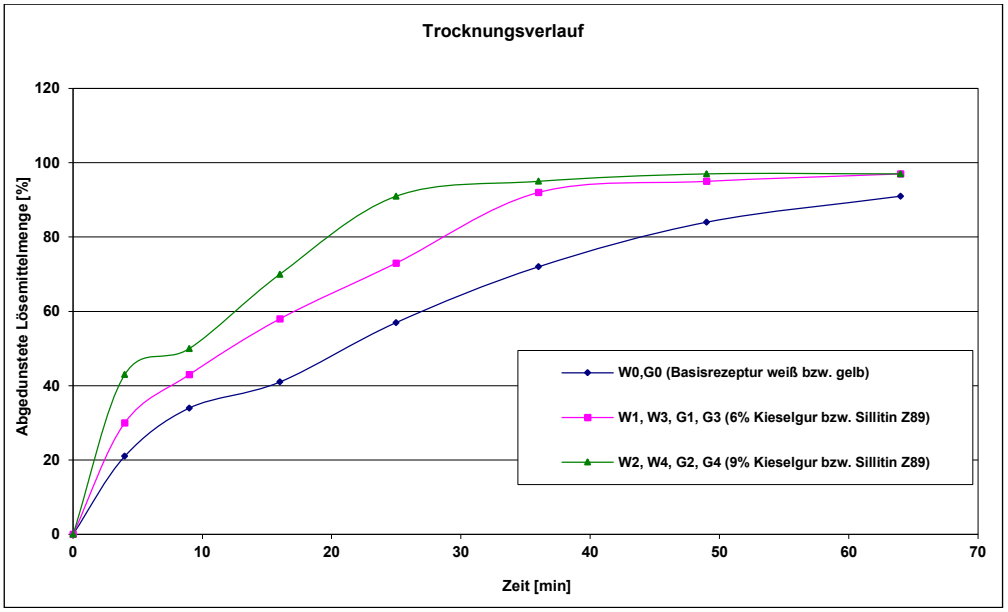
4 Ergebnisse

4.1 Laborprüfungen

4.1.1 Trocknungsverhalten



Die Silikatfüllstoffe verkürzen die Trocknungszeit gegenüber der Basisrezeptur deutlich. Die besten Ergebnisse wurden mit der höheren Dosierung von 9 % erzielt.



Die Vorteile der Silikatfüllstoffe werden beim Trocknungsverlauf besonders deutlich. Bereits nach 25 bzw. 35 Minuten sind 90 % der Lösemittelmenge abgedunstet. Um diesen Trocknungsgrad zu erreichen benötigten die Basisrezepturen 60 Minuten.

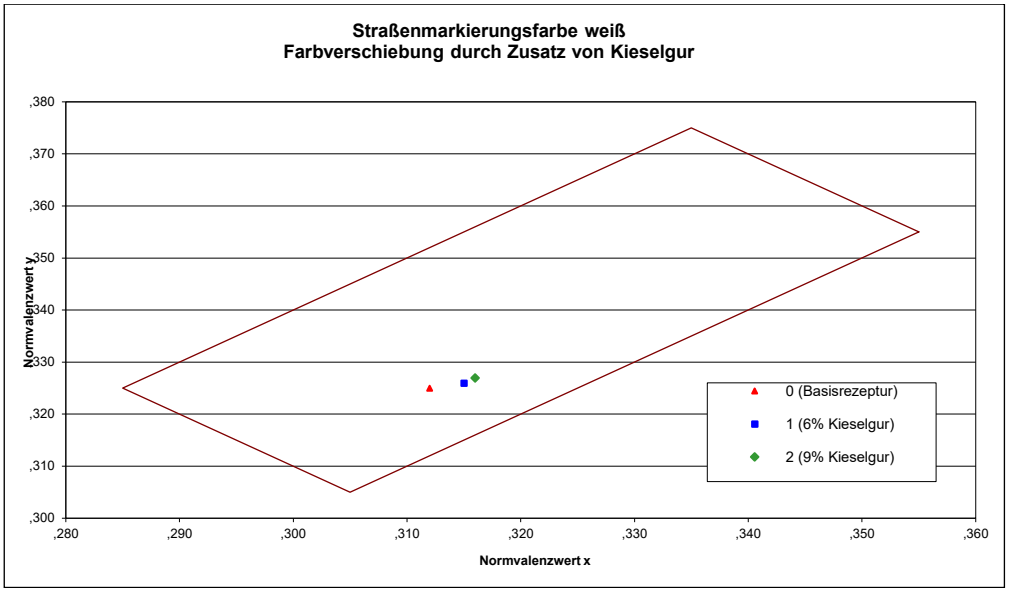
4.1.2 Rutschfestigkeit (Griffigkeit)

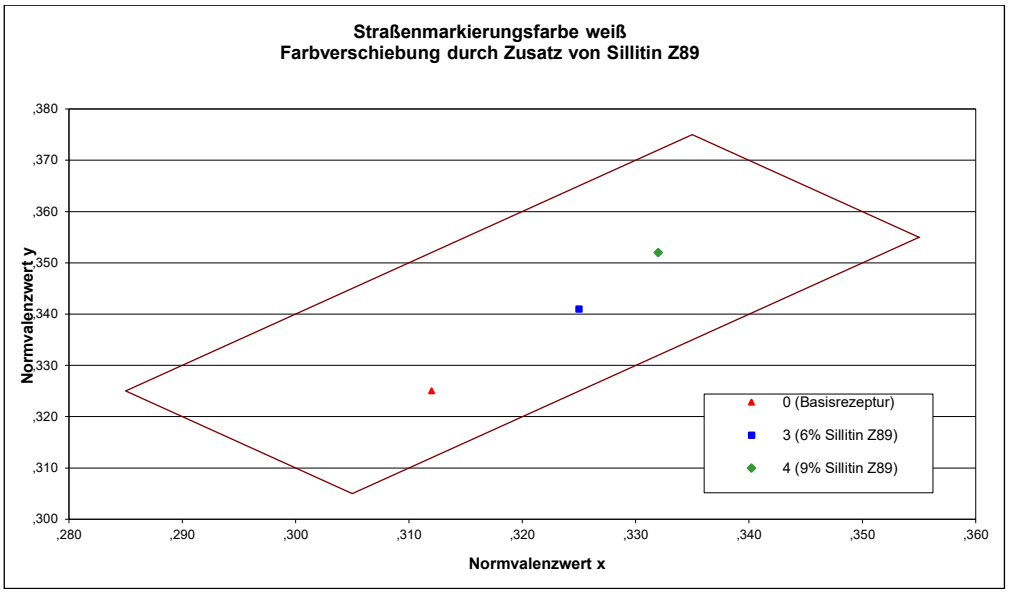
Die Werte der Rutschfestigkeit lagen bei allen Rezepturen zwischen 53 und 56 PTV. Diese Prüfung wurde lediglich zur Kontrolle der gleichmäßigen Applikation durchgeführt. Eine Abhängigkeit von der Rohstoffkombination war nicht zu erwarten.

4.1.3 Normvalenzwerte

Straßenmarkierungsfarbe weiß

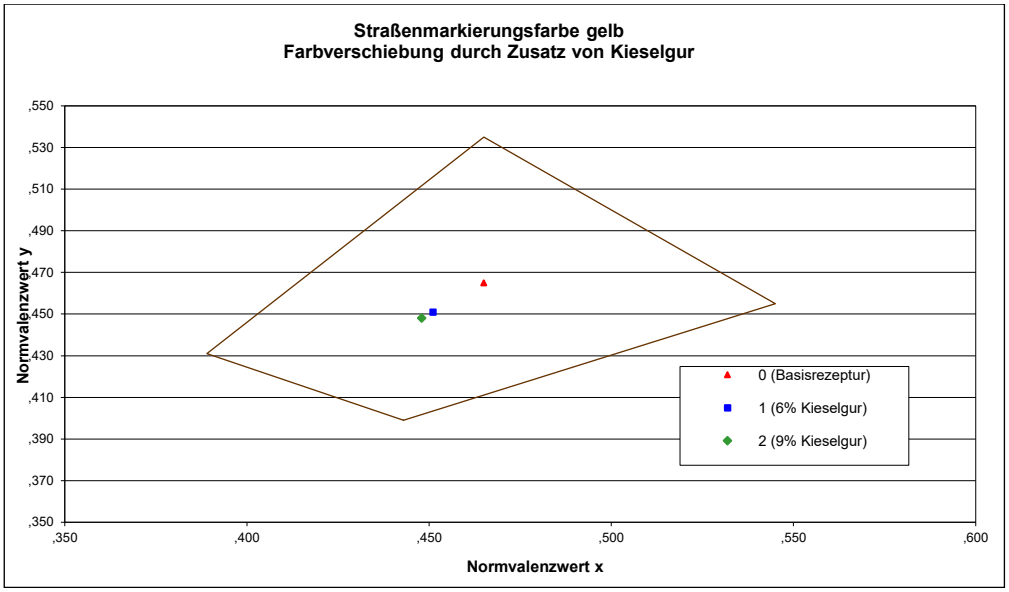
Die ermittelten Normvalenzwerte x und y wurden mit den vorgeschriebenen Grenzwerten verglichen. Alle Rezepturen entsprechen den Anforderungen der DIN EN 1436 (Stand 2003).

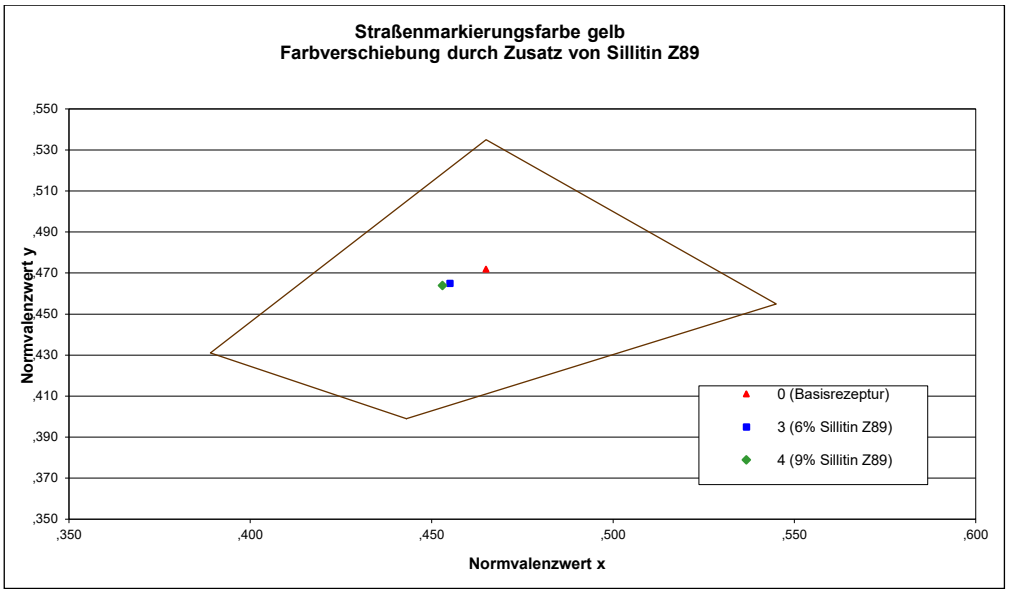




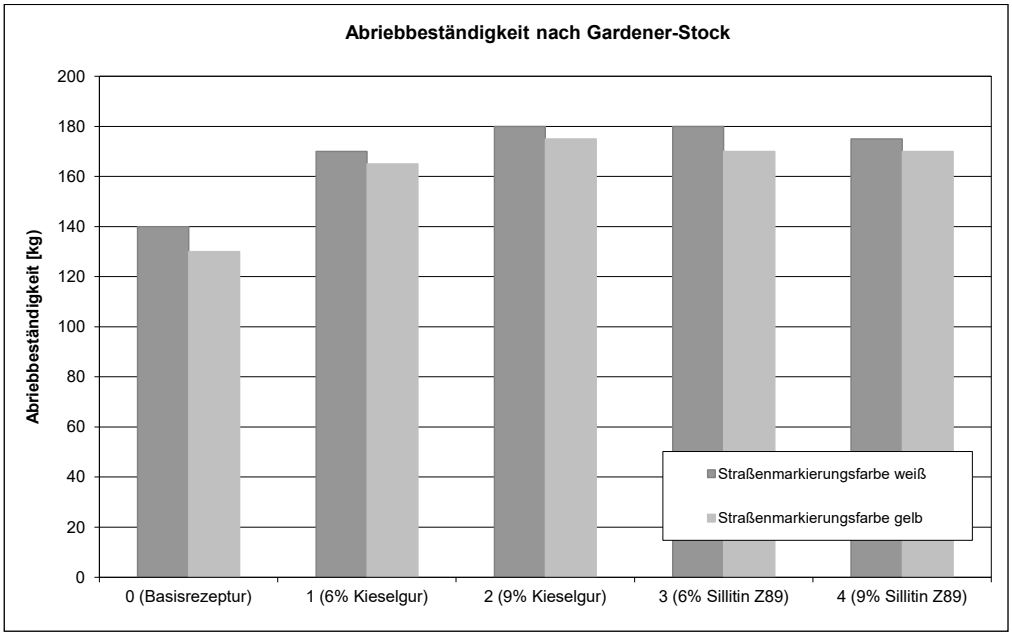
Straßenmarkierungsfarbe gelb

Die ermittelten Normvalenzwerte x und y wurden mit den vorgeschriebenen Grenzwerten verglichen. Alle Rezepturen entsprechen den Anforderungen der DIN EN 1436 (Stand 2003).





4.1.4 Abriebbeständigkeit



Durch die Zugabe von Silikatfüllstoffen konnte die Abriebbeständigkeit deutlich verbessert werden. Zwischen den verschiedenen Dosierungen waren keine großen Unterschiede erkennbar.

4.1.5 Tagessichtbarkeit

Farbe weiß	W0	W1	W2	W3	W4
ß ohne Perlen	88	82	81	83	83
ß mit Perlen	68	62	58	66	65

Farbe gelb	G0	G1	G2	G3	G4
ß ohne Perlen	63	61	61	62	63
ß mit Perlen	54	55	52	53	53

Bei der ZTV-M bezieht sich die Mindestforderung ß > 53 nur auf die Messwerte der weißen Proben mit Perlen. Die ÖNORM B 2440 fordert für weiße Straßenmarkierungsfarben mindestens $ß_{ohne\ Perlen} > 80$ und $ß_{mit\ Perlen} > 50$, für gelbe Straßenmarkierungsfarben mindestens $ß_{ohne\ Perlen} > 50$ und $ß_{mit\ Perlen} > 30$. Diese Forderungen wurden von allen Rezepturen erfüllt.

Mit Sillitin zeigt sich gegenüber Kieselgur eine bessere Tagessichtbarkeit mit Perlen bei der weißen Farbe. Die Ergebnisse von Kieselgur und Sillitin sind bei der gelben Farbe vergleichbar mit der Basisrezeptur.

Anmerkung (Februar 2008): Zum Untersuchungszeitpunkt waren oben genannte Normen aktuell, die Ergebnisse sollten jedoch auch auf die derzeit gültige DIN EN 1436 übertragbar sein.

4.1.6 Nachtsichtbarkeit

Die ermittelten Werte lagen zwischen 170 und 230 mcd/m²lx. Die Messergebnisse der Nachtsichtbarkeit hängen überwiegend von der Aufbringung der Nachstreuperlen ab und wurden in erster Linie zur Kontrolle der gleichmäßigen Nachstreuung gemessen.

4.1.7 Viskosität

Die Silikatfüllstoffe weisen eine höhere Ölzahl als der Calcit auf. Deshalb war der Festkörpergehalt der Rezepturen mit Silikatfüllstoffen um 1 bis 2 % niedriger als der der Basisrezepturen bei gleicher Auslaufzeit von 35-38 s (Festkörpergehalt ca. 70 %).

4.1.8 Lagerstabilität

Absetzverhalten

Sämtliche Proben zeigten nach der Transportprüfung eine leichte Bindemittelausscheidung an der Oberfläche. Die Muster der gelben Straßenmarkierungsfarbe mit 6 und 9 % Kieselgur hatten eine geringe Menge leicht aufrührbaren Bodensatz, sämtliche anderen Muster kein Sediment.

Verhalten bei Wärmelagerung

Sämtliche Proben zeigten nach der Wärmelagerung eine leichte Bindemittelausscheidung an der Oberfläche und geringe Mengen an Bodensatz. Sämtliche Proben waren leicht homogenisierbar. Die Viskositätsänderungen lagen im Bereich von ± 10 %. Unterschiede zwischen den einzelnen Füllstoffkombinationen konnten kaum festgestellt werden.

4.2 Praxisprüfungen

4.2.1 Remanenz

Die Remanenz ist in % der Gesamtfläche angegeben.

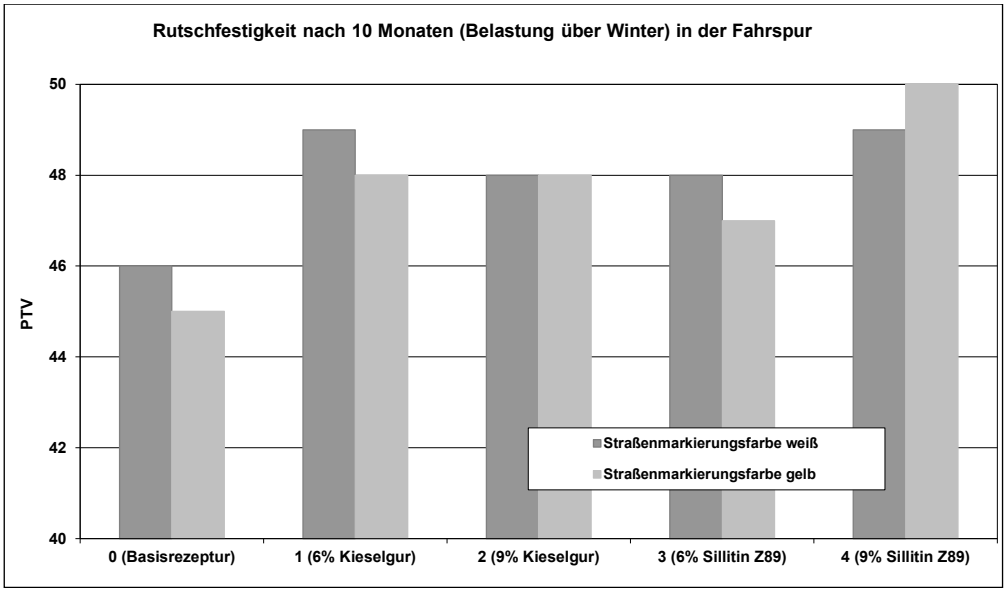
Farbe weiß	W0	W1	W2	W3	W4
nach 10 Monaten	95	90	85	95	90

Farbe gelb	G0	G1	G2	G3	G4
nach 10 Monaten	90	95	95	85	85

Sämtliche Rezepturen zeigten nach 10 Monaten (Belastung über Winter) in der Fahrspur leichten Verschleiß, während außerhalb der Fahrspuren kaum Verschleißerscheinungen auftraten. Zwischen den einzelnen Füllstoffkombinationen konnten keine nennenswerten Unterschiede beobachtet werden.

4.2.2 Rutschfestigkeit (Griffigkeit)

Die PTV-Werte erfüllten die Forderungen der DIN EN 1436 (≥ 45 PTV). Insgesamt erzielten alle Rezepturen nach 10 Monaten bessere Werte als die Basisrezepturen. Mit Sillitin in der höheren Dosierung wird das beste Ergebnis erzielt.



Die Prüfungen am Fahrbahnrand und in der Fahrbahnmitte hatten die gleiche Tendenz wie die Prüfungen in der Fahrspur. Am Fahrbahnrand wurde eine etwas geringere Rutschfestigkeit erzielt.

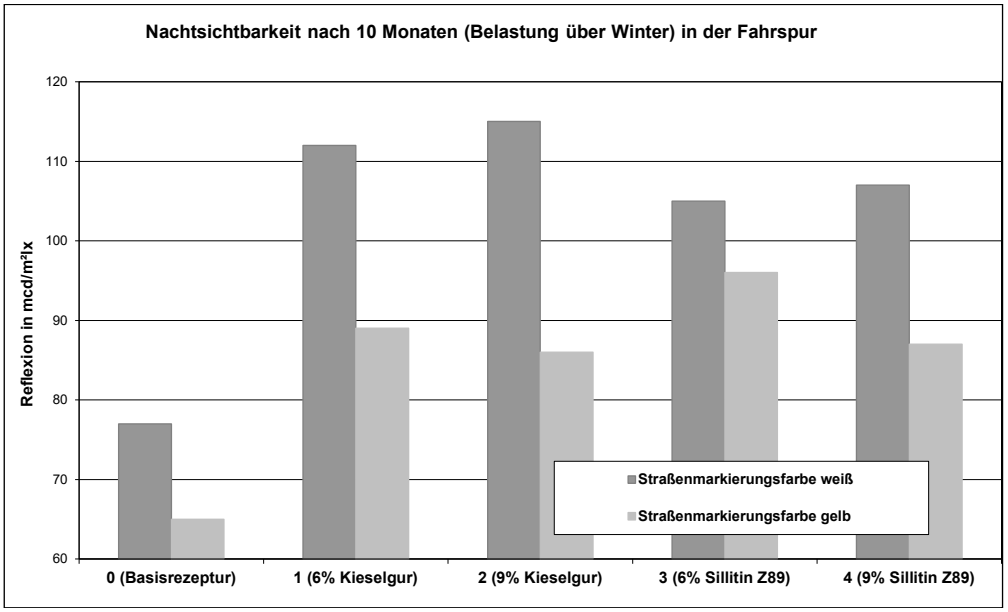
4.2.3 Tagessichtbarkeit

Die Tagessichtbarkeit wurde zwischen 1 und 3 beurteilt (siehe 3.2.3). Alle Rezepturen entsprachen den Anforderungen. Zwischen den einzelnen Füllstoffkombinationen waren keine signifikanten Unterschiede zu beobachten. Ein interessanter Aspekt ist, dass bedingt durch die Selbstreinigung der Straßenmarkierungsfarben die Tagessichtbarkeit nach 10 Monaten besser beurteilt wurde als nach 5 Monaten.

4.2.4 Nachtsichtbarkeit

Überraschenderweise schnitten die Rezepturen mit Silikatfüllstoffen nach 10 Monaten (Belastung über Winter) bei den stärker dem Verkehr ausgesetzten Markierungsteilen (Fahrspur, aber auch Fahrbahnmitte) wesentlich besser als die Basisrezepturen ab. Die Rezepturen mit Sillitin waren gegenüber der Basisrezeptur deutlich besser, gegenüber Kieselgur vergleichbar gut.

Die Prüfungen am Fahrbahnrand und in der Fahrbahnmitte hatten die gleiche Tendenz wie die Prüfungen in der Fahrspur. Am Fahrbahnrand wurde eine etwas geringere Nachtsichtbarkeit erzielt.



5 Zusammenfassung

Die Untersuchungen belegen, dass mit verhältnismäßig geringem Aufwand das Eigenschaftsniveau von Straßenmarkierungsfarben deutlich erhöht werden kann.

Die verbesserte Nachtsichtbarkeit und Rutschfestigkeit über den gesamten Nutzungszeitraum führt zu einer Erhöhung der Verkehrssicherheit. Durch die signifikante Verkürzung der Trocknungszeit können die Markierungsarbeiten erheblich beschleunigt werden.

Der partielle Calcit-Ersatz durch Silikatfüllstoffe verbessert die Eigenschaften von Straßenmarkierungsfarben. Bereits eine Substitution von 6 % bewirkt eine deutliche Verbesserung; eine Substitution von 9 % erzielt darüber hinaus einen weiteren Anstieg des Eigenschaftsniveaus. Jeder höhere Calcit-Ersatz durch Silikatfüllstoffe erscheint nicht sinnvoll, da die erzielten Verbesserungen die erhöhten Rohstoffkosten nicht rechtfertigen würden.

Durch den partiellen Ersatz von Calcit durch Sillitin ergaben sich bei folgenden Prüfkriterien deutliche Verbesserungen hinsichtlich:

- ► Antrocknung
- ► Durchtrocknung
- ► Nachtsichtbarkeit
- ► Rutschfestigkeit (Griffigkeit)
- ► Abrieb

Die Unterschiede zwischen Neuburger Kieselerde und Kieselgur waren verhältnismäßig gering (siehe auch Vorwort auf Seite 1).

Unsere anwendungstechnische Beratung und die Informationen in diesem Bericht beruhen auf Erfahrung und erfolgen nach bestem Wissen und Gewissen, gelten jedoch nur als unverbindlicher Hinweis ohne jede Garantie. Außerhalb unseres Einflusses liegende Arbeits- und Einsatzbedingungen schließen einen Anspruch aus der Anwendung unserer Daten und Empfehlungen aus. Außerdem können wir keinerlei Verantwortung für Patentverletzungen übernehmen, die möglicherweise aus der Anwendung unserer Angaben resultieren.