



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 89106913.5

[45]授权公告日 1998 年 9 月 30 日

[11] 授权公告号 CN 1040033C

[22]申请日 89.9.6 [24]颁证日 98.7.3

[21]申请号 89106913.5

[30]优先权

[32]88.9.7 [33]US[31]241,318

[73]专利权人 明尼苏达州采矿制造公司

地址 美国明尼苏达州

[72]发明人 罗伯特·A·汉吉

詹姆斯·A·莱尔德

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标
事务所

代理人 张元忠

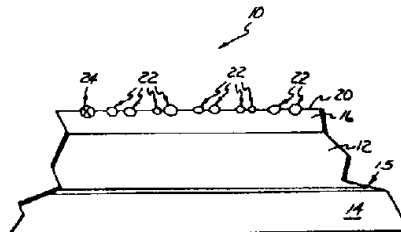
审查员 黄 非

权利要求书 2 页 说明书 17 页 附图页数 3 页

[54]发明名称 抗滑路面标记及其制备方法

[57]摘要

一种包括顶表面和许多嵌入和凸出于表面的抗滑陶瓷球粒的抗滑道路标记片材。将包括 10—97% (重) 矿物颗粒, 3—90% (重) 氧化铝和至少 1% (重) 粘合剂的原材料混合物在约 1300℃ 温度下锻烧成陶瓷球粒, 在陶瓷球粒外表面的氧化铝浓度高于陶瓷球粒中心的氧化铝浓度。陶瓷球粒具有一定抗压和抗断裂强度。



权 利 要 求 书

1.一种标记片材，其特征在于该标记片材包括具有顶表面的聚合物基层，和许多耐久的抗滑陶瓷球粒，陶瓷球粒表面平滑，没有顶尖，嵌入在顶表面并凸出于聚合物基体层的顶表面，陶瓷球粒的Krumbein球形度至少为0.80，所述的陶瓷球粒包括由下述原材料制成的锻烧过的陶瓷：

铝土矿；

包括氧化铝和二氧化硅以及小于按重量百分比计10%的其他干组分的耐火粘土，氧化铝对二氧化硅的比例在20：80至90：10范围内；

包括按重量计10—97份矿物颗粒；3—90份氧化铝和至少一份粘合剂的混合物，其中矿物颗粒包括熔点低于1300℃、在低于1300℃下基本不升华或挥发并且冷却下玻璃化的陶瓷矿物；而粘合剂的特征在于在造粒后但在锻烧之前将矿物颗粒和氧化铝粉末粘合在一起。

2.根据权利要求1所述的片材，其特征在于，与陶瓷球粒的中心区域相比，球粒外部区域的氧化铝浓度较高。

3.根据权利要求1所述的标记片材，其特征在于球粒的抗压性能，在69MPa压力下，小于按重量百分比计22%的球粒的最大粒径小于0.425mm，初始试样的球粒尺寸分布在约0.85~0.42mm范围。

4.根据权利要求1所述的标记片材，其特征在于球粒的断裂硬度 K_{IC} 大于 $1.5\text{Mn}/\text{m}^{3/2}$ 。

5.根据权利要求1所述的标记片材，其特征在于基体层包括聚氨酯。

6.根据权利要求1所述的标记片材，其特征在于基体层下面还有

一基板。

7.根据权利要求 6 所述的标记片材，其特征在于基板包括丙烯腈橡胶。

8.制备抗滑标记片材的方法，其特征在于该方法包括：提供一基板；

用液体的具有顶表面的聚合物基体层涂复至少一部分基板的上表面；

将大量的抗滑陶瓷球粒嵌入在液态聚合物基体层中，其中陶瓷球粒表面平滑，没有顶尖，并且 Krumbein 球形度至少为 0.8；和

固化液态聚合物基体层成固体使聚合物基体层与部分嵌入并从基体涂层顶表面突出的抗滑陶瓷球粒粘合在一起，其中所述的陶瓷球料包括由下述原材料制成的锻烧过陶瓷：

铝土矿；

包括氧化铝的二氧化硅以及少于按重量百分比计 10%的其他干组分的耐火粘土，氧化铝对二氧化硅的比例在 20：80 至 90：10 范围内；

包括重量计 10—97 份矿物颗粒；3—90 份氧化铝和至少一份粘合剂的混合物，其矿物颗粒包括熔点低于 1300℃、在低于 1300℃下基本不升华或挥发并且冷却下玻璃化的陶瓷矿物；而粘合剂的特征在于在造粒后但在锻烧之前将矿物颗粒和氧化铝粉末粘合在一起。

9.根据权利要求 8 所述的方法，其特征在于液态聚合物基体层包括液体聚氨酯溶液。

说 明 书

抗滑路面标记及其制备方法

本发明涉及防滑颗粒尤其是在道路标记面防滑颗粒的使用。

众所周知，道路标记面或道路标记带是为机动车司机和行人传递信息的。典型的标记面具有明显的可见颜色并经常采用反光颗粒以利于夜间使用。

道路标记面材料的代表Jorgensen的美国专利4,117,192号(也公开了不规则抗滑材料);Tung的美国专利4,248,932号(公开了抗滑的无规则或尖角状无机颗粒,以及视情况而选择的撒在表面上从而密堆积颗粒更抗滑的反光球粒。公开的材料其抗滑度至少为55BPN),和Lange的美国专利4,758,469号(公开了在标记带上用可选择的嵌入的抗滑颗粒塑出的反光图案)。

在许多表面尤其在道路标记带要求有抗滑性能以防止行人、自行车和汽车在标记带上打滑。一些欧洲国家政府规定了道路标记面材料所需的抗滑性能级别。规定中要求起始抗滑度的最小值和“在使用时”有效抗滑度的保留值。当用于道路表面时(即“在使用时”),标记带要经受非常恶劣的环境考验。

在道路标记工业中,通过将具有锋锐尖顶的坚硬、晶体颗粒嵌入道路标记带的上表面上,赋予其防滑性能。通常采用的颗粒的典型实例包括刚玉(氧化铝)和石英(沙、二氧化硅或微粉化石英)。这些颗粒能够获得较好的起始抗滑度,然而,一旦标记带上有车辆通过时,起始抗滑度开始迅速降低。特别是车轮胎的冲击,松土和沙子的

磨耗以及盐和水的腐蚀都将减小抗滑度。抗滑度的损失典型地是由以下两种机理的至少一种引起的。第一，晶体材料易于沿晶体平面断裂。第二，颗粒从嵌入基体中松动。

Ludwig Eigenmann 的美国专利 4, 020, 211 号公开了一种类型的道路标记带，采用一种耐磨或耐融并包括以赋予抗滑度而部分嵌入的晶体颗粒的坚硬、耐用顶层。Eigenmann 产品是一种道路标记物，有许多颗粒粘合在一表层上并向外凸出。颗粒的最小硬度约为 6 Mohs 硬度值 (Mohs Hardness Scale) 并具有向外凸出的尖锐末端部分以获得良好的抗滑性能。但是，在使用时发现能接受的抗滑度的保留值较差。

另一种产品与上述作用原理不同，其提供一种在标记面整个厚度中分布有晶体颗粒的烧蚀道路标记面，因此，当标记面磨损时，不断有新的抗滑颗粒暴露出。烧蚀道路标记面的一个缺点是“在使用时”要维持可接受和可提供信息的颜色，因为烧蚀材料特征是质软并且灰尘易于嵌入（见美国专利 4, 490, 432 号）。

美国专利 4, 680, 230 号公开了一种道路标记工业以前未知的颗粒。据说，陶性颗粒在油井液压断裂中作为 Proppant 以改进泵送生产过程是有用的。颗粒由含有晶体氧化铝相的透明基体相组成。颗粒的特征在于 Krumbein 球形度至少为 0.8（1.0 代表完全球体）并且具有高化学稳定性。

加拿大专利 1 002 803 号公开了一种铺路石板，板凹槽部分用粘合剂和粉末材料如陶瓷材料涂盖。

日本专利 6 013 066 0 号公开了一种熔化涂复类型的非滑材料，该材料用烘焙的二氧化硅，氧化铝或粘土和颜料的陶瓷集料填

充。

Eigenmann 另一个专利（瑞士专利 5 4 1 6 7 4 号）公开了含有刚玉（氧化铝）的球形粘合材料的使用方法。

西德专利 2 9 2 7 3 6 2 号公开了一种抗磨表面材料，其包括嵌入聚合物基体内的玻璃粉末。

我们发现，最初是在液压断裂法中用作 Proppants 以增加油井产量的球形、抗压陶瓷材料，当被部分嵌入基体层中时能够提供高抗滑度。与道路标记工业目前采用的普通的尖锐抗滑颗粒相比，这种颗粒还具有良好的颗粒保留值。而且，使用这些颗粒可使表面经过长时间使用后仍保持令人惊奇的高抗滑度。

这些球形抗滑颗粒的新应用的发现，得以制造高抗滑的道路标记面。这种标记面包括一基体层和许多部分嵌入基体层并凸出的抗压陶瓷材料。当这种标记面长时间暴露于恶劣的道路环境条件下，能够保持高的抗滑度。

此外，这种球形颗粒可以用常规方法染色或涂复以与道路标记带的颜色相匹配。

一方面，本发明涉及一种可用作道路标记面材料的耐久、抗滑表面，该表面包括许多部分嵌入基体层中、基本为球形的抗压颗粒。

另一方面，本发明涉及一种制造耐久、抗滑面材料的方法。

再另一方面，本发明涉及通过将球形、抗滑陶瓷材料嵌入基体层中而防止打滑的方法。

图 1 是本发明道路标记面的横剖图。

图 2 是本发明道路标记带和用于比较的沙带在长时间使用后的抗滑度图。

图3是本发明的两条道路标记带和普通的抗滑颗粒标记带在使用一段时间后的抗滑度图。

为了提高道路标记面材料的抗滑度和抗滑度的耐久性，试验了许多典型的高度尖锐的晶体颗粒如“Sand Saba Sand”，以作为选择对象。在被试的颗粒中，一种球形、抗压陶瓷颗粒显示出令人惊奇高的抗滑度和抗滑度耐久性。该颗粒在美国专利4,680,230号中有说明。球形颗粒典型的是具有至少约0.8 Krumbein球形度。以Krumbein球形度为1.0来定义理论完全圆球。尽管可以采用其他筛选方法以得到其他范围的颗粒粒径，但颗粒粒径通常约在0.3 mm~2.0 mm范围内，更典型的约在0.4 mm~1.2 mm范围内，最好在0.4 mm~1.0 mm范围内。

颗粒含有高的氧化铝含量。多孔核典型地是10~90重量%氧化铝和陶瓷化矿物粉末的混合物，最好是50—50的晶体 Al_2O_3 ，与陶瓷化矿物粉末的混合物，其中在球粒表面附近的氧化铝浓度比在球体中心的氧化铝浓度高。

陶瓷颗粒可用作制造道路标记面材料，其中，在车辆通过典型道路一段时间后，按ASTME 303方法测定，其表面摩擦性能至少约为45英国摆数(BPN)(British Pendulum Number)。颗粒也可以染色与道路标记带颜色相匹配。涂颜色颗粒在以下方面优点尤其突出：含有众多凸出抗滑颗粒的道路标记带具有更均匀的颜色外观，反过来提高了观察者对标记带传递信息的识别效率。

在下述抗压试验中，在约6.9 MPa压力下，发生断裂的球形颗粒约少于22%(重量)，而在约6.9 MPa压力下，发生断裂的Ottawa沙约41%(重量)。颗粒在盐水溶液中基本不溶。临界应

力强度系数 (The Critical Stress Intensity Factor) K_{Ic} (颗粒断裂韧度的量度) 约是沙子的两倍, K_{Ic} 约大于 $1.5 \text{ Mn} / \text{m}^{3/2}$, 而沙子的 K_{Ic} 约为 $0.7 \text{ Mn} / \text{m}^{3/2}$ 。按 B. R. Lawn 等在 J. Amer. Chem. Soc. Vol. 63, P574 (1980) 中所解释的 K_{Ic} , 通过对在颗粒抛光表面的金刚划痕裂缝的金相试验进行测定, 并按下式计算: $K_{Ic} = 0.028 E^{1/2} H^{1/2} a^2 c^{-3/2}$, 式中“E”为体积弹性模量, “H”为 Vicker 硬度, “a”为金刚划痕的对角长度, “c”为在金刚划痕一角产生的裂缝的长度之和。颗粒的 Mohs 硬度典型为 7 或更大, 与沙子的 Mohs 硬度相似。

本发明的道路标记面材料通常如图 1 中的 10 所示。板面 10 包括与道路面 14 接触的第一层 12。按需要可以将一粘性材料的精细层 15 插入在第一层 12 和道路面 14 之间。第二层 16 涂在位于其下面的第一层 12 上。第二层 12 有一最上表面或顶表面 20。在道路标记面 10 中, 最上表面或顶表面可以描述为与汽车轮胎或与行人脚底面接触的表面。

部分嵌入在标记板面第二层最上表面 20 中并向外凸出的是能够赋予最上表面 20 抗滑性能的抗压陶瓷球粒 22。

在另一个实施方案中, 最上表面 20 可以是被浮雕或绘制成图案的表面, 不需局限于平滑、连续表面但是表面应易于迅速排水。此外, 按照需要, 最上表面可以选择包括与道路标记面材料相关的反光颗粒 24 或其他相关材料。

第二层 16 的合适材料可以是热塑性或热固性聚合物粘合剂。这种粘合剂的一种是含有白色颜料的乙烯基热塑性树脂, 如在参考文献

U. S. 4, 117, 192中所述。其他适合作第二层16的材料包括由聚己内酰胺二醇和三醇与六甲撑二异氰酸酯衍生物反应生成的两分聚氨酯；基于如U. S. 4, 248, 932, U. S. 3, 436, 359和U. S. 3, 580, 887所述的环氧树脂；以及按U. S. 4, 530, 859所述的嵌段聚氨酯组合物。适合作第二层16的材料还有由湿度活化的固化剂及聚异氰酸酯预聚合物组成的聚酯组合物。湿度活化固化剂最好是噁唑烷环。这些组合物如在U. S. 4, 381, 388中所述。

优选的聚氨酯材料由以下反应生成：首先以二丁锡二月桂酸酯作催化剂使2当量的亚甲基双(4-环己基异氰酸酯)(H₁₂MDI)与1当量的分子量约为540，羟基数约为310的聚己内酰胺三醇反应(即2-0XYPanone聚合物与2-乙基-2-(羟甲基)-1,3-丙二醇反应)。该反应在2-乙氧基乙酸酯和环己酮下进行。向25份预聚合物中也可加入20份60/40颜料分散体，颜料可以是二氧化钛或是铬酸铅，在双酚A环氧树脂的二环氧甘油醚中(一个合适的材料是Harwick化学公司，Akron, Ohio生产的Stan-Tone[®]10EPX03或30EPX03)。将液体混合物涂复到第一层12之前，将2-乙基己酸锌加入液体混合物中。向优选的颗粒键中掺夹至多的10%的2,4-戊二酮可以延长涂料混合物适用期约1.5小时至约15小时。

对每25份氨酯预聚合物，包括在第二层16中的颜料分散体的有用范围为10-30份。也可以采用氢化的expoxies。其他有用的颜料包括含有珍珠母的颜料(如硫酸铅)和黄铁衍生颜料。也可以使用其他的染道路标记的颜料。

一般情况下，如上所述的适合作第二层 16 的材料特征在于其对抗滑颗粒 22 具有优良的粘性，这些抗滑颗粒在固化之前部分嵌入第二层 16 中。此外，牢牢地粘合在基板材料第一层 12 上的材料第二层 16，粘性非常高并耐环境气候。

通过提供一基板，用液体粘合材料涂复基板面，将抗压球粒嵌入液态粘合材料中，固化粘合材料以部分凸出标记面嵌入的颗粒来制备本发明的道路标记面。基板可以按例如先前披露的 Jordan 的美国专利 4,490,432 号制备。混合物中最好包括一部分聚酯纤维。本这种方法中，形成一种混合物，并将其轮压成板面或“预制板面”。然后用液体粘合材料如包括催化剂和最好包括颜料如 TiO_2 的氨脂树脂涂复该预制板面。一种适当的涂复方法是使用涂复棒。通过散撒将抗压球粒嵌入在液体粘合材料中。然后，将其暴露在潮气和/或烘箱的热气中固化粘合材料，硬化粘合材料并以部分嵌入位置固定球粒使表面具有抗滑性能。

优选的陶瓷球粒可按下述方法制备：通过加水把包括矿物颗粒和粘合剂的干燥原材料混合物在大功率造粒设备中造粒。干燥所得湿润产品然后与脱模剂混合。然后锻烧干燥的颗粒和脱模剂使其发生玻璃化作用。

已知的大功率混合造粒机器最适合于颗粒成形步骤，这种机器的两个例子是 Littleford 混合机和称作 Eirich 机的机器。Eirich 机在参考文献 U.S. 3,690,622 中有说明。Eirich 机主要包括一个其中轴与水平线成一角度的可旋转筒形容器，一个或多个偏转板和至少一个通常接在低于筒形容器旋转轨迹顶部的冲击叶轮。旋转冲击叶轮搅拌需混合的材料并以比旋转筒形容器本身更大的角速度旋转。

也可以制备许多与上述颗粒不同的颗粒并将其视为本发明的一部分。例如，粒径约为 $8\ \mu\text{m}$ 或低于 $8\ \mu\text{m}$ 的 3 M 屋顶颗粒矿物细料可以代替霞石正长岩。可以增加造粒步骤中所使用的水量以提供形状更不规则的颗粒。在锻烧步骤中，最好使用粗氧化铝作为脱模剂，然而，也可以用细的锻烧过氧化铝或氧化铝水合物部分或全部代替粗氧化铝。

由 Carbo Ceramics of New Iberia (Louisiana 70560) 提供的称作 Carbilcte 和 Carboprop 的商品颗粒也适合作本发明的耐久的抗滑颗粒。由粘土和铝土矿制成的合适颗粒也有商品出售 (Norton-Alcoa)。U. S. 4, 072, 193 和 4, 106, 947 叙述了另一个被认为可用作本发明耐久球形颗粒，即嵌入在硅铝酸盐玻璃中的单斜晶锆和立方体锆。这些颗粒可从 Messina Inc (Dallas, Texas) 中得到 (牌号“Z-prop”)。

评定颗粒的另一个重要参数是抗压强度或抗压性。评定颗粒抗压性的方法可在美国石油机构出版物如“API Recommended Practices for Testing Sand Used in Hydraulic Fracturing Operations”API RP56, 第1版(1983年3月)和“API Recommended Practices for Testing High Strength Proppants Used in Hydraulic Fracturing Operations”第3版(1983年1月)中找到。将颗粒材料试样放入具有内径约为 5.7 mm 阴模的试验仪器中测定抗压性。颗粒试样的体积等于在试验槽中由 $1.95\text{ g}/\text{cm}^3$ 的 $0.85 \sim 0.425\text{ mm}$ 沙子所占的体积。以1分钟达到试验压力例如约 69 MPa 和2分钟达到总压的速率，用钢柱塞或钢活塞将压力施加给模

槽内的颗粒材料，然后释放压力。

然后，用网眼约为0.85，0.425或0.297mm的筛子筛选样品，例如在ROTAP型筛选振荡器（可以Combustion Engineering Company of Ohio得到）中筛选10分钟，记录最大粒径小于0.425mm的细粒数量百分数。在抗压试验中产生的细粒中，更抗压的颗粒具有最低的重量百分数。

本发明抗滑表面另一个实施方案包括用于道路表面的片材和车道标记线。抗滑球粒与反光材料或同时或顺序地滴降或落降在湿涂料或热的热塑性材料上，如参考文献U.S. 3,849,351所述。在每一个选择性方案中，都存在一个基体，其作用是使抗压颗粒部分嵌入和部分向外凸出以增大颗粒与暴露表面之间的摩擦力。这里所述的作为基体并包括抗滑球形颗粒的选择性涂料组合物也被认为是包括在本发明范围内。

可以将陶瓷颗粒掺加到热塑性树脂标记系统中以使标记物具有更耐久的抗滑性。

除了上述的标记面或标记带结构外，也可以制备掺加了和利用了上述陶瓷颗粒的其他带型结构。具体地讲，聚氨酯顶涂层的使用并不局限于上述的组合物，也包括任何各种脂肪族组合物，如Sengupta, Ethen, 和Jordan在各自的专利申请U.S. 744,494（于1985年6月13日申请），U.S. 4,388,359和U.S. 4,490,432中所叙述的组合物。也可以使颗粒与环氧树脂和箔背材联合使用，如Tung和Frost在U.S. 4,248,932中所述。

对本发明可能的改进或本发明的等价物包括在带结构中使用抗滑

陶瓷颗粒，其中第一层12被铝箔取代，或取消之。顶涂层的脂肪族聚氨脂可以被乙烯基环氧树脂，聚酯树脂或聚酰胺树脂代替。

除了在带结构中使用这些颗粒之外，也可以在耐久涂料组合物中使用这些颗粒。耐久涂料可以是两组分体系如环氧树脂或聚氨酯，也可以是干燥和固化型涂料如热塑性聚氨酯，醇酸树脂，丙烯酸树脂，聚酯或等价物。

实例1

按如下方法制备白色抗滑颗粒：

具有通过网眼约45微米的颗粒粒径的下列材料的干混合物在Eirich 机器公司的R V O 2 混合造粒机上混合约3分钟：

重量%	材 料
50.0	锻烧过的氧化铝 (A-2, 由Alcoa Alumina Co., Beuxite, Arkansas 提供)
2.5	膨润土 (VOLCLAY200, 由 American Colloid Co., Skokie, IL 提供)
47.5	霞石正长岩 (APEX 710, 由Kraft Chemical Co., Chicago, IL 提供)

历时1分钟将15重量%水加入。以约66rpm的Eirich 机器筒形容器转速和约2230rpm的冲击器转速混合约15分钟，将水分散于混合物中。接着降低冲击器的转速约至1115rpm，约20分钟。所得为绝大多粒径约为0.85~0.425mm的聚结颗粒。在约125℃下干燥颗粒约16小时。

将86重量%干燥的聚结颗粒和14重量%氢氧化铝 (Solex Industries, Norcross, Georgia) 细粉 (即小于约45微

米) 加到管窑中。管窑转速约为 3 r p m, 以与水平线成 2 度的角度倾斜, 并在锻烧温度约 1315 °C 下操作。窑长约 213 Cm, 窑直径约 14 Cm。然后筛选锻烧过的颗粒以除去任何过量的脱模剂。筛选过程得到的颗粒主要颗粒径约为 0.85 ~ 0.425 mm。颗粒呈白色, 比重约为 3.15, 松堆密度约为 1.6 g/cc。经 69 MPa 压力 (抗压试验), 分离少于 15 重量% 的细粉颗粒。

其他性能基本与 U. S. 4, 680, 230 所述颗粒性能一致。

实例 2

按下述方法制备棕色抗滑颗粒

粒径为通过约 45 微米筛网眼的下列材料的干混合物, 在 Eirich 机器公司的 RV 02 混合造粒机上混合约 3 分钟:

重量%	材 料
50.0	锻烧过的氧化铝 (A-2, 由 Alcoa Alumina Co., Bauxite, Arkansas 提供)
2.5	膨润土 (VOLCLAY200, 由 American Colloid Co., Skokie, IL 提供)
47.5	霞石正长岩 (KY10-LR, Minnesota Mining and Manufacturing, St. Paul, Minnesota)

历时 45 秒钟加入 16.1 重量% 水。以约为 66 r p m Eirich 机器筒形容器转速和约 2230 r p m 的冲击器转速混合约 5 分钟, 将水分散于混合物中。然后降低冲击器转速至约 1115 r p m, 历时约 3 分钟, 所得为绝大多数粒径约为 0.85 ~

0.425mm的聚结颗粒。在约125℃下干燥颗粒约16小时。

将80重量%干燥聚结颗粒和20重量%锻烧过的氧化铝(A-2, 由Alcoa Alumina Co. 提供)粗粒(即约小于150微米但大于45微米)的混合物加到管窑中, 管窑转速约为2rpm, 以与地平线约呈1度角倾斜, 并且在燃烧温度约1206℃下进行操作。然后筛选锻烧过的颗粒以除去任何过量的氧化铝。过量的氧化铝是指未能与颗粒聚结的氧化铝。筛选过程所得颗粒粒径主要约为0.85~0.425mm。颗粒呈棕色, 比重约为2.80, 松堆密度约为1.29g/cc。在6.9MPa压力下, 少于22%的颗粒被筛选出。

颗粒其他性能基本与U. S. 4, 680, 230所述颗粒性能一致。粗氧化铝附着在颗粒表面以形成粗糙表面。

实例3

通过将液体聚氨酯涂料涂复到磨光丙烯腈橡胶片材上, 并将实例1的陶瓷球粒撒在上面(嵌入涂层中), 来制备本发明道路标记带。然后, 固化液体聚氨酯涂料变成坚硬的干燥薄膜。更具体讲, 以约50rpm转速, 在约135℃下, 在内混合器(Farrel-Banbury 混合器)中, 以下列各份数混合各组分约5分钟, 制备丙烯腈橡胶片材:

丙烯腈-丁二烯非交联高弹	100份
体母体("Hscar 1022", 由B. F. Goodrich 提供)	
氯化石蜡	70份

(“Chlorowax 70-S”, 由Diamond Shamrock 提供)

氯化石蜡

5份

(“Chlorowax 40”)

聚酯纤维(“minifibers” $1/4 \times 3$ 旦,
由Minifiber, Inc; Johnson City,
TN 提供)

10份

聚乙烯纤维(分子量在30,000~

150,000之间的高密度聚乙烯纤维)

20份

二氧化钛颜料

130份

滑石血小板填料颗粒

100份

(平均粒径约为2微米, 表面积约为每克
25平方米)

透明玻璃微球体

280份

(平均粒径约100微米, 折射率为
1.5)

球形二氧化硅补强填充剂

20份

(“Hi-sil 233”, 由PPG Industries
提供)

硬脂酸隔离剂

3.5份

群青色

0.5份

螯合剂(“Vanstay SC”, 由R. T.
Vanderbilt Inc. 提供)

0.5份

从Banbury 混合器中移出后, 混合物在两滚轴磨机中磨碾使其

厚度约为 12.7 mm。然后在 85℃~90℃ 下操作的研光机上进一步将其厚度降低至 1.3 mm。混合物材料在滚轴之间以约每分钟 13.7~15.3 米的速率移动。研光带与聚乙烯薄膜夹层物缠绕成卷。

将上述板带（称作预制带）从滚轴上展平，并用液体或具有下列组成的未固化聚氨酯混合物溶液涂复：

Scotchlite 4430 聚氨酯涂料 50 份

(Minnesota Mining and Manufacturing Co., St. Paul, MN)

EXP 03 白 (TiO₂) 颜料悬浮液 20 份

(Harwick Chemical Corp.; Akron, Ohio)

4430 B 催化剂 (Zinc Hexogen) 0.5 份

(Minnesota Mining and Manufacturing Co., St. Paul, MN)

将上述溶液以 0.254 mm 厚度涂到预制带上，并空气干燥至胶粘状态。在环境状态下，预干燥通常需要 10—15 分钟。以 48.8 g/m² 速率将实例 1 球粒分散到聚氨酯粘性表面上，并在 121℃ 下干燥和固化 10 分钟。通过硅烷处理可以改进球粒的保持性。

将顺丁橡胶压敏粘合剂 (PM 7701, 由 Minnesota Mining and Manufacturing Co., St. Paul, Minnesota 提供) 层压在预制带的背面上，完成产品结构。

实例 4

用实例 3 方法制备本发明道路标记带，不同之处在于用实例 2 制

备的球粒代替实例 1 颗粒。

实例 5

按实例 3 方法制备本发明道路标记带，不同之处在于由实例 2 制备的球粒在滚筒内充分滚动，经筛选除去大多数细粉，然后代替实例 1 球粒。

实例 6

按实例 3 方法制备道路标记带，但用砂子代替实例 1 球粒，所制备的道路标记带用于比较。

实例 7

按实例 3 制备道路标记带方法中，用氧化铝代替实例 1 球粒，制备的道路标记带用于比较。

用实例 3 至实例 7 的一部分产品做抗滑试验和耐久试验。每部分产品都相似地暴露在交通车辆下。图 2 或图 3 给出了比较结果。每个数据点都是按英国抗滑试验计试验，在暴露时间后观察到的抗滑性能。

在图 2 中，比较了实例 4 和 6 的一部分道路标记带。包括球粒（实例 4）的标记带其初始抗滑度约为 90 BPN，而包括砂子（实例 6）的标记带的初始抗滑度约为 60 BPN。在用于交通后头 3 个月两个标记带的抗滑度都有所降低而从约 5 个月至试验结束 22 月期间，抗滑度比较稳定。

然而，在 5~22 个月期间，球粒嵌入标记带（实例 4）的抗滑度通常降低约至 45~53 BPN，而砂子嵌入的标记带的抗滑度下降至较低范围内，约 18~20 BPN。因此，球粒嵌入的标记带（实例 4）与砂子嵌入的标记带比较（实例 6），初始具有较高的抗

滑度而且保持较高的抗滑度。而且，在5~22个月期间，球粒嵌入的标记带（实例4）抗滑度约为初始抗滑度的一半，而砂子嵌入标记带（实例6）只有初始抗滑度的三分之一。因此在该试验中，球粒嵌入的标记带比砂子嵌入的标记带更具有抗滑耐久性。

在图3中，比较了嵌入了由脱模剂细粉，小于45微米氢氧化铝制备的球粒的道路标记带（实例3）和嵌入砂子或氧化铝标记带。球粒标记带（实例3）初始抗滑度约为77 BPN并且在暴露车辆下七个星期后下降约至56 BPN。通过比较，砂子嵌入的标记带（实例6）从初始抗滑度约为62 BPN下降约至七个星期后的44 BPN。因此，实例3的球粒嵌入标记带性能超过实例6和7的比较标记带。而且，尽管实例7的氧化铝嵌入的标记带初始抗滑度接近实例3的球粒嵌入的标记带，但是很快下降至略低于砂子嵌入的标记带的抗滑度。由实例5经充分滚筒滚动的颗粒制备的标记带与实例3标记带所表现的结果大体相同。

除了白色，也可以通过向陶瓷球粒涂复表面彩色涂料制备其他颜色。例如，可以将优选颗粒涂上橙色表示存在建筑工地区，或涂上兰色表示存在残疾人停车区，或黄色表示国家交通边界线，或黑色至视觉混合色涂到沥青路上或与浅色的道路比较。可以将约33%固体硅酸钠（ $\text{SiO}_2 / \text{Na}_2\text{O}$ 比约2.75）的水溶胶加入实例1的球粒中（重量比约为3.8%溶胶比96.2%球粒），并在Hobart混合器中搅拌1分钟。颗粒事先预热至120℃。然后可加入彩色颜料粉末，同时搅拌约1分钟。例如，加入至少约5%的钼酸铅可产生橙色颗粒，或加入至少约1%氧化钴可产生兰色颗粒，或加入至少约5%黄氧化铁颜料（部分或全部可选择地被铬酸铅取代）可产生黄色

颗粒，或加入至少约 5 % 炭黑可产生黑色颗粒。所得混合物可在 230 °C 下干燥，过量的颜料可用过筛操作除去。过量的颜料是指没有与颗粒粘附的并且可通过筛网眼的颜料。可以涂复其他涂料以得到更深色涂料。

另外的作法是，优选颗粒可以通过陶瓷部分进行上色，即在陶瓷混合物中加入各种痕量物质。例如，夹杂少量铁杂质产生棕颜色，或掺夹少量氧化钴可产生兰色，或锑酸铅或铬酸铅产生黄颜色。参考 C. W. Parmelee, "Ceramic Glazes" (1951), 工业出版物, Chicago, Illinois, 可获得其他颜色。

尽管本发明叙述了最佳实例方案，但从事该领域的熟练工人应认识到在不违背本发明范围和精神的前提下可以在配方及详细用料量上自行掌握。

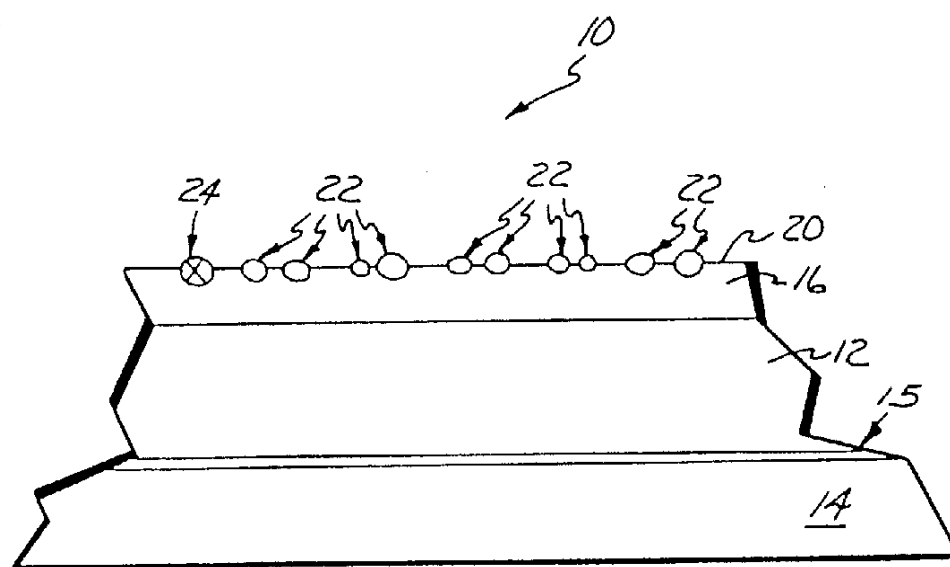


图. 1

图 2

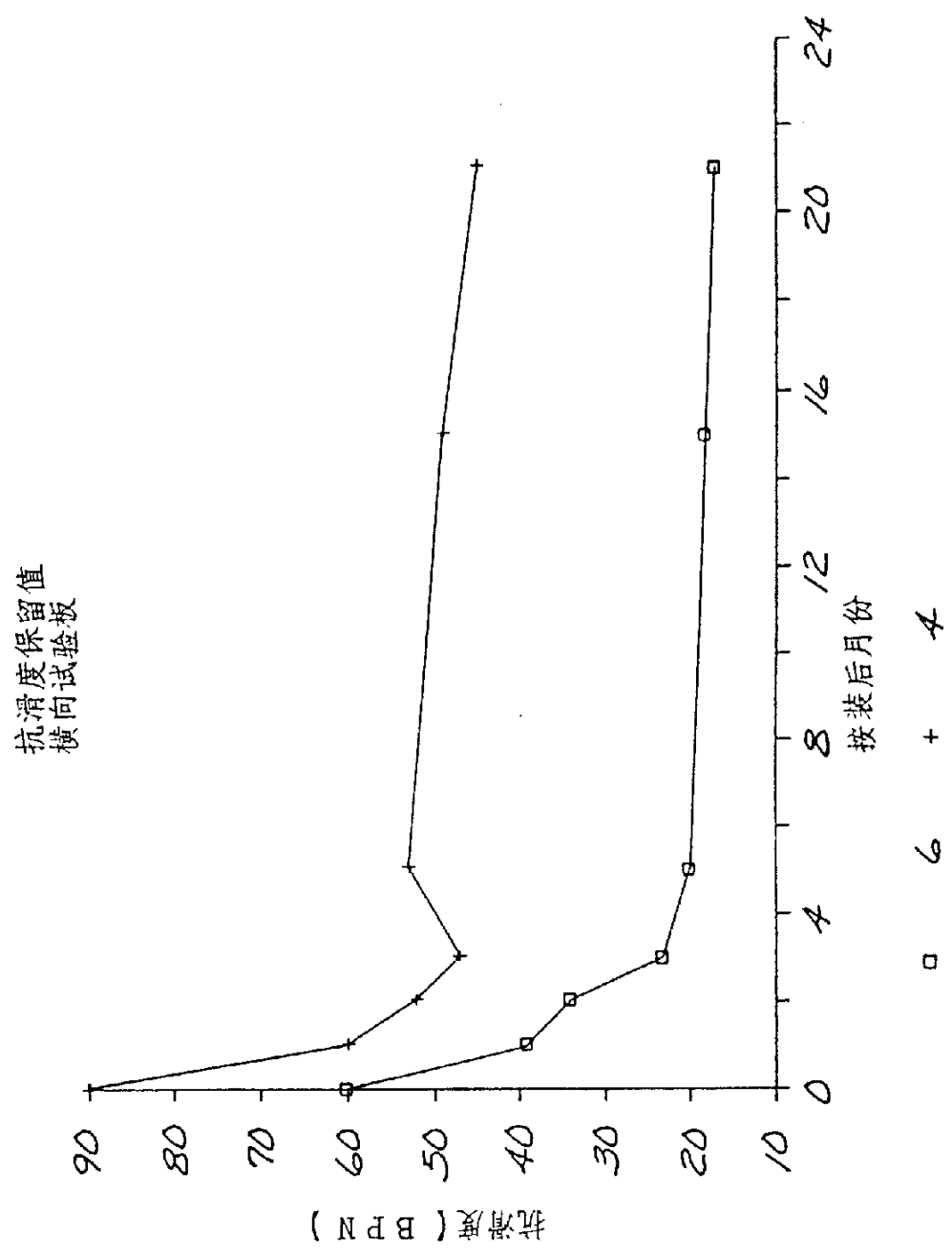


图. 3

