

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C09D157/02

C04B 41/46

E01F 9/04

[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 93109051.2

[45]授权公告日 2000 年 5 月 10 日

[11]授权公告号 CN 1052257C

[22]申请日 1993.6.19 [24]颁证日 2000.2.5

[21]申请号 93109051.2

[30]优先权

[32]1992.6.20 [33]DE [31]P4220221.3

[73]专利权人 明尼苏达州采矿制造公司

地址 美国明尼苏达

[72]发明人 H·古德

[56]参考文献

EP0309276A2 1989. 3. 29

EP0359521A2 1990. 3. 21

US3518107 1970. 6. 30

US3902939 1975. 9. 2

审查员 冯小兵

[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 段承恩

权利要求书 2 页 说明书 11 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 将涂有粘合剂的预制路标粘结到路面上的
方法

[57]摘要

本发明提供了一种将涂有粘合剂的预制路标粘结到
路面上的方法,该方法包括以下步骤:

(a)向所说的路面上涂覆一种底层组合物,该组合物
包括一种均匀的液态溶液,该溶液含有一种聚合材料和
至少一种能与水形成共沸混合物的水混溶性溶剂,该组
合物的用量足以在涂有粘合剂的产品和干或湿路面材料
之间形成粘结,所说的聚合材料包括芳族的和/或脂族
烃类树脂和/或具有酚官能度的烃类树脂;

(b)使所说的溶剂蒸发,从而在所说的路面上形成一
种残余物;以及

(c)将一种涂有粘合剂的预制路标覆盖到所说的路
面上的所说残余物上。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

权 利 要 求 书

1. 一种将涂有粘合剂的预制路标粘结到路面上的方法，该方法包括以下步骤：

(a) 向所说的路面上涂覆一种底层组合物，该组合物包括一种均匀的液态溶液，该溶液含有一种聚合材料和至少一种能与水形成共沸混合物的水混溶性溶剂，该组合物的用量足以在涂有粘合剂的产品和干或湿路面材料之间形成粘结，所说的聚合材料包括芳族的和/或脂族的烃类树脂和/或具有酚官能度的烃类树脂，所说的烃类树脂的数均分子量不超过 50,000，所说的水混溶性溶剂的沸点为 50 - 150℃；

(b) 使所说的溶剂蒸发，从而在所说的路面上形成一种残余物；以及

(c) 将一种涂有粘合剂的预制路标覆盖到所说的路面上的所说残余物上。

2. 如权利要求 1 所述的方法，其中所说的涂有粘结剂的产品上涂的是基于增粘化橡胶树脂的压敏粘结剂。

3. 如权利要求 1 所述的方法，其中所说的底层组合物是通过浇注、喷洒或刷涂的方式施加的。

4. 如权利要求 1 所述的方法，其中所说的水混溶性溶剂蒸发后，留在所说的路面上的残余物的重量大约为 50 - 500g/m²。

5. 如权利要求 1 所述的方法，其中所说的路面为湿的。

6. 如权利要求 1 所述的方法，其中所说的水混溶性溶剂包括一

种有机极性非质子性溶剂。

7. 如权利要求 1 所述的方法，其中所说的溶剂为酮。

8. 如权利要求 1 所述的方法，其中所说的溶剂为具有 3-10 个碳原子的酮。

9. 如权利要求 1 所述的方法，其中所说的溶剂选自丙酮，甲基乙基酮和甲基异丁基酮中的一种或多种。

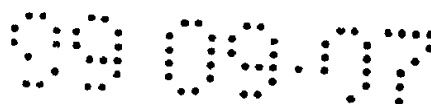
10. 如权利要求 1 所述的方法，其中所说的底层组合物的固体含量在约 1-50% 重量之间。

11. 如权利要求 1 所述的方法，其中所说的组合物进一步包括一种或多种疏水性添加剂。

12. 如权利要求 11 所述的方法，其中所说的疏水性添加剂为汽相法二氧化硅。

13. 如权利要求 1 所述的方法，其中所说的粘合剂层一种丙烯酸酯基的压敏粘合剂。

14. 如权利要求 1 所述的方法，其中所说的底层组合物为苯乙烯与环脂族化合物以及少量的不饱和酸酐的聚合产物。



说明书

将涂有粘合剂的预制路标粘结到路面上的方法

本发明涉及一种将涂有粘合剂的预制路标粘结到路面上的方法。

人们早已知道，道路标志材料可借助压敏粘结剂粘于道路表面，如混凝土和沥青表面上。EP91 309941 号专利申请描述了一种道路标志材料，它包括顶层，非强制性的底板和粘结层，该粘结层中的粘结剂包括橡胶和高负载的增粘剂。已发现该粘结剂显示出异常的抗冲击剪切强度。US3902939 号专利描述了一种道路标志带材料，该材料中使用了一种粘结剂，该粘结剂在室温条件下不具有粘性，但会受到热底层涂料或溶剂的激发从而粘结到道路表面上。

从粘合科学的许多分支学科也可以得知，潮或湿的表面是很难粘结的。将临时性或永久性交通线标志，例如粘结到湿的道路表面上始终是个问题，特别是在一年的大部分时间里道路表面经常处于潮或湿的状态的地区。

目前有两种方法可在某种程度上改善上述基层的粘结性。常采用的一种方法是用燃烧的火把干燥道路，该方法是一种费劳力从而费用高的方法。另外一种方法是将溶于有机溶剂中的聚合底层涂料刷在或喷到路面上，之后再设置带压敏粘结剂涂层的道路标志。从 US4906523 号专利（Bilkadi 等人）可得知这种底层涂料，如有机溶胶。另外，使用有机溶剂中的高分子量的橡胶溶液作为底层涂料也已公知。但是问题仍然存在，该问题是采用上述底层涂料将其粘结到潮湿路面上的交通标志，在经历短时间的车

辆行驶和短时间的连续性气候影响后，会不断地与道路表面分离开。

作为公知的底层涂料系，还有使用溶于有机溶剂中的合成橡胶基压敏粘结剂。在这些压敏粘结剂系中，人们使用了像苯乙烯异戊乙烯苯乙烯嵌段共聚物和含萘烷基脂族烃类树脂的树脂材料这样一种橡胶混合物。一般使用溶剂系，因为橡胶和树脂成分通常必须溶于不同的溶剂中。如果将上述不同的溶剂混合起来，则可以使该溶剂系变得不能溶合成一体，例如发生固体部分沉淀或相分离等类似现象。使用溶剂系的另一个缺点在于底层涂料组合物本身会由于如溶剂中的一种的易挥发性而发生变化。由于橡胶或树脂溶剂各自的不相溶性，这些还会出现其它问题。

另一种底层涂料系是溶于不同有机溶剂系中的氯丁橡胶，然而，这些氯丁高分子量橡胶难于在溶液中保存。还知道一种底层涂料系，它包括在非极性脂族烃类溶液中的聚丁二烯和沥青。再有一种系是在氯化烃如二氯甲烷中的橡胶基压敏粘结剂。我们相信上述几种涂料系并不能提高道路标志与干和湿路面之间的粘结强度。

本发明的目的在于提供了一种将涂有粘合剂的预制路标粘接到路面上的方法，该方法包括以下步骤：

(a)向所说的路面上涂覆一种底层组合物，该组合物包括一种均匀的液态溶液，该溶液含有一种聚合材料和至少一种能与水形成共沸混合物的水混溶性溶剂，该组合物的用量足以在涂有粘合剂的产品和干或湿路面材料之间形成粘结，所说的聚合材料包括芳族的和/或脂族的烃类树脂和/或具有酚官能度的烃类树脂，所说的烃类树脂的数均分子量不超过 50,000，所说的水混溶性溶剂的沸点为 50~150℃；

(b)使所说的溶剂蒸发，从而在所说的路面上形成一种残余物；以及

(c)将一种涂有粘合剂的预制路标覆盖到所说的路面上的所说残余物上。

在其上涂有本发明的底层涂料组合物的路面材料包括一般使用的用于道路结构如沥青或混凝土路面的，或用于如铺面石头的材料。当然，建议对路面进行预先处理，比如，从其上要涂本发明的底层涂料的表面上除去疏松材料。

本发明的底层涂料组合物适合与公知的预制的道路标志带一起使用。最好是，可以使用本发明的底层涂料组合物与橡胶/树脂基压敏粘结剂。最好的橡胶树脂是那些包括有增粘化橡胶，如增粘化烃类树脂的橡胶树脂，所说的烃类树脂包括增塑剂如烃油。本发明的底层涂料组合物也可与带有丙烯酸酯基压敏粘结剂（“PSA”）的路面标志材料结合起来使用。

下面结合实施例对本发明详细描述。

聚合材料是一种可以溶解于水混溶性溶剂且在该溶剂蒸发后留有剩余物的任何材料。上述剩余物最好可形成整体的或连续的层。该层不应太厚以避免促使路标材料滑动。然而，上述底层涂料组合物的用量应在该溶剂蒸发后能形成聚合材料如橡胶基压敏粘结剂的连续层或膜状剩余物。

最好将本发明的底层涂料组合物通过浇注、喷洒或刷涂的方式施加在待上标记的表面区域上。当溶剂被蒸发后其剩余物便在待上标记的路面和涂有粘结剂的产品之间形成一结合层。

与仅仅采用水混溶性溶剂相比较，该聚合材料必须改进在干和湿路面材料与涂有粘结剂的产品之间的粘性。而且，该聚合材料还必须溶于所要使用的溶剂中，并且在一定程度上溶涂有粘结剂的产品层的粘结层或与该层相溶。

优选可以使用象烃类树脂这样的聚合材料。所说的烃类树脂最好为热塑性聚合物。本发明组合物中的聚合材料可以从石油树

脂、萜类树脂或煤焦油衍生而来。本发明所使用的聚合材料可以通过使上述不同树脂的不饱和组分聚合而得到。本发明所用的烃类树脂还包括苯乙烯聚合物或通过缩聚反应得到的聚合物，只要它们是可溶于水混溶溶剂的即可。优选所说的树脂为饱和烃。所说的烃类树脂的数均分子量 M_n 最好不超过 50000，该分子量是通过在四氢呋喃溶液中进行的凝胶渗透色谱法（“GPC”）分析得到的。

最好烃类树脂的平均分子量为 500 - 5000。比如，在市场可买到的烃类树脂包括由 Exxon Corporation 生产的商标为 ESCOR EZ 的产品。作为合成烃类树脂的一个例子可以有提到过的苯乙烯聚合产品、象类萜类结构的环状脂肪族化合物以及少量的非饱和环醚。这种树脂可以从如 Reichold 化学公司买到。

本发明的底层涂料组合物中所用的聚合材料用的溶剂可以为一种单个的水溶性溶剂或一种多个溶剂的水溶性混合物。本发明的术语“水溶性溶剂”是指至少部分与水溶合的溶剂，最好该溶剂在一个宽的比例范围内是可水溶性的。该溶剂似乎能够将聚合材料带入路面中的微孔、毛细管孔或孔洞中。如果路面覆盖有潮湿层或膜，则该溶剂似乎就会与水相混合，这样就使底层涂料组合的与路面之间形成一紧密接触。

上述溶剂在大气压下的挥发性不应太高。该溶剂应当在至少其中的一部分与道路材料的潮湿表面紧密接触后才开始蒸发，否则的话，用于底层涂料组合物的溶剂的所需效果就不会出现。最好是用底层涂料组合物的该水溶性溶剂的沸点为大约 50 - 150 °C，最好约为 60 - 130 °C。

按照本发明，可以采用的水溶性溶剂是一种至少部分溶于水的有机溶剂。最好该溶剂为一种极性非质子性 (non-protic) 溶剂。

该溶剂最好能与水形成共沸混合物。根据本发明，使用低级脂族酮，如丙酮、甲基·乙基酮、甲基·异丁基酮等类似物作为水溶性溶剂是有利的。

最好上述低级脂族酮包括 3 - 10 个碳原子。某些最佳的低级脂族酮可在很大程度上溶于水，从而形成含水共沸混合物和/或具有较低的沸点。当道路的潮或湿表面与本发明的底层涂料组合物相接触时，最好聚合物不在上述溶剂中发生沉淀现象。在本发明的底层涂料组合物中可加入非极性或极性质子性溶剂。但是，上述非极性或极性质子性溶剂不应使聚合物在底层涂料组合物中发生沉淀现象。

底层涂料组合物中的固体含量可根据如使用条件、所采用的溶剂、周围空气的温度或路面等因素加以选择。该固体含量按重量百分比计算最好在大约 1 - 50 % 之间，其中以大约 5 - 35 %，或 10 - 25 % 为最佳。该固体成分主要由聚合物构成。

用来形成剩余物的所沉淀的固体含量在很大程度上取决于道路材料表面的结构。比如，待处理的表面越粗糙，则沉淀其上的固体量就应越大。由本发明底层组合物中的固体所形成的剩余物的最好量是在大约 50 - 500 克/米²之范围内，其中以大约 100 - 300 克/米²为最佳，该固体剩余物是在溶剂蒸发后留在道路表面上的。比如，在一个一般使用场合，如果将组合物喷在如 30cm 宽的路面上，则可以将其固体含量为 25 % 左右的 20 升（1）罐的该组合物喷大约 400m 长。

为了避免包括涂有粘结剂的产品、底层涂料层和路面的结构受到水解的作用，加入少量的象汽相法二氧化硅（例如 Degussa 生产的 AEROSILTM 972 二氧化硅）这样的疏水添加剂可以是有利的。按重量百分比计算上述汽相法二氧化硅的量最好占本发明

底层涂料组合物中固体总量的 5% 以下，以便不致降低底层涂料溶液与路面表面材料上或中的水的可溶性。

通过将这里所述的底层涂料组合物施加到路面上来完成采用本发明的底层涂料组合物给路面上标记。最好是通过在所要标记的区域上进行浇注、喷涂或刷涂，将包括至少一种水溶性溶剂的液态溶液中的聚合材料施加到待上标记的路面上。对于喷涂，可采用常规的喷涂器，如由 Minnesota Mining and Manufacturing 公司（“3M”）生产的 PS14 型底层涂料喷涂器。

涂在粘结剂的路面标志产品，如标志带，可在本发明的底层涂料组合物中的溶剂蒸发后设置。一般上述标志产品可在底层涂料组合物涂好后 10 至 20 分钟以后进行设置。当然，上述时间还取决于其它因素，如该液态溶液中的溶剂的挥发性或周围环境条件。本发明的底层涂料组合物的优点在于可省去对待上标记的潮湿路面进行干燥的步骤。最好标志带粘结于路面后要用压路机压实。因此，该标志产品的设置速度从每小时几百米增加到每小时 5 至 10 公里。而且，由于可以使用带压敏粘结层的产品给潮或湿路面上标记，故显著地扩大了进行上述施工的季节范围，实际上限制因素仅仅是室外的温度。比如，欧洲一年四季都可能降雨，湿度通常很大，这样在以前的施工中用带压敏粘结层的标志带给路面上标记只能在一年中路面达到理想的干燥程度的很少几天内进行。

一般来说，除本发明的底层涂料组合物不能有效用于冻结路面的情况之外，该组合物的使用不会受到周围环境温度的限制。如果在该组合物涂好之后该路面继续保持冻结，则不会出现其有利效果，如与水的混合。在任何情况下，如果温度太低，则压敏性标志材料通常会变得太硬，从而无法保证其与路面有

良好的粘结性。

另一方面，如果温度有时高于如 40℃，则不再需要在潮湿的路面上涂底层涂料组合物。在此情况下，是否使用该组合物仅限于经济上的原因而不是技术上的原因。

当使用本发明的底层涂料组合物时，操作的时间间隔会显著地增加。一般来说，周围环境温度越低以及环境条件中的湿度越大或空气循环程度越小，则在将涂有粘结剂的产品可以设置到涂有底层涂料的路面上之前要等待的时间越长。比如，如果在相对湿度为 70—80%，温度大约为 15℃左右，有微风的条件下按 100—300g/m² 的用量将底层涂料组合物涂在混凝土或沥青路面上，则将涂有粘结剂的产品设置于涂有底层涂料的路面上所需等待时间为 20 分钟左右。

在溶剂或溶剂混合体蒸发后所留下的剩余物对路面材料如混凝土和沥青以及对道路标志产品具有良好的粘结性，上述标志产品涂有压敏粘结层，该产品例如可以为市场上可买到的路面标志带，在溶解的条件下，树脂会渗透到构成道路的面层材料的机械锚固层的基层。另外，树脂还会将路面层的孔和毛细管密封起来，从而避免水和湿气通过上述通道升上来，并与标志带的粘结剂表面相接触。因此本发明的底层涂料组合物可使潮或湿的路面材料与涂有粘结剂的标志产品粘结起来。

实例

下面通过非限制的实例对本发明进一步说明。

用于反映本发明底层涂料组合物特点的试验方法如下所述。

基层的制备

从位于德国科隆市的 Baugesellschaft Fritz Mueller mbH 可购得表面光滑的沥青块，该沥青块具体尺寸为 $395\text{mm} \times 200\text{mm} \times 50\text{mm}$ 。该沥青块的成分与 The Bundesanstalt für Straßenwesen，联邦道路与街道研究所，破损模仿者，所需要的那些沥青块成分相同。利用三个不同的方法对沥青块进行处理以形成一干表面、一潮表面和一湿表面，将这些表面用作 90° 皮层剥离粘着力试验的基层。

干表面：将该基层在室温和周围环境的湿度条件下存放在实验室内二个星期。

潮表面：将该基层表面用自来水冲洗 5 分钟，然后将该试验表面沿竖向位置放置 15 分钟之后再设置道路标志试样。结果该基层会变湿，但其上不会滞留有水。

湿表面：将该基层表面按如上所述方法用自来水冲洗 5 分钟，但允许其沿水平方向放置 15 分钟，之后放置路标试样。在基层上出现滞留的水。

底层涂料的操作

可通过喷或刷的方式将底层涂料溶液施加到上述的沥青基层上。让上述经处理过的沥青在室温和周围环境的湿度条件下存入 20 分钟。

路面标记设置

将可取下的临时性路面标志试样切成宽度为 2.54cm ，长度大致为 30cm 的带。所用的路面标志是以天然或合成橡胶为基料的，该橡胶包括增粘剂、增塑剂和填料。用手将市场上可买

到的带有压敏粘结剂涂层的路面标志材料带 (SCOTCHLANE 牌 5711 型或 SCOTCH—LANE 牌 A641 型路面标志, 3M, Saint Paul, 明尼苏达州, 美国) 放到基层上, 然后利用有橡胶覆盖层的手持式滚筒在其上碾压四遍以获得最大的压力值来将该路面标志材料带压到该基层上。20 分钟之后进行下述的试验测定。这一准备工作是在室温下进行的。

90°剥离力的测定

将路面标志试验带的一端从该基层上分开, 并将其夹持在一安装在一设备上的机械爪上, 该设备是被设计成用来将该路面标记以 90°的角度和以 15mm/秒的恒定速度从该沥青基层上拉开的。所需拉力记录在电子带记录仪上, 该记录仪由能记录高达 100 牛顿力的测量部件的输出端带动。通过图形显示的记录仪的输出结果可画出最佳的直线, 从而可确定出在上述剥离试验过程中所产生的稳定状态的力的平均值。所记录的测量值单位为牛顿 (N) / 厘米宽度。

实施例 1—3 及比较实例 A

将按重量百分比计算 10% 的烃类树脂溶解于甲基—乙基酮中, 然后将其施加到上述基层上。记录下所需的 90°剥离力数值, 该数值列于表 1 中。按上述实施例的相同条件但其中不采用底层涂料组合物的方式进行控制试验 (实例 A)

表 1

实例	在基层上的 90°剥离力 (N/cm)		
	干	潮	湿
1	2.3	1.6	1.1
2	2.7	2.3	1.9
3	3.3	2.3	1.5
A	2.0	0	0

在实例 1 中使用了 ReicholdER8150, 它是一种具有酚官能度的烃类树脂, 在实例 2 中采用了 Exxon No. 1137, 在实例 3 中使用了 ExxonNo. 1102 烃类树脂。

实例 4—6 和比较实例 B

在一私人卡车载荷场地进行室外实验, 在该场地上其路面标志要经受卡车运动所施加的极限压力和剪切力, 每天大约有 250 辆行驶过该路面标志。

将水浇在沥青表面上并用扫帚将水均匀分布在该表面上。20 分钟之后该基层仍然是湿的, 在其顶面上还有某些滞留的水。用一涂料滚筒将按实例 1—3 所制备的底层涂料组合物涂在该基层上。再经过 20—30 分钟这后, 将由 3M 公司生产的, 以橡胶作为基层的 SCOTCHLANE 牌迂回等级路面标志带放在其上, 之后用有 90kg 配重的 RTC—2 滚筒压实车对三个标志带进行压实。20 分钟后测得 90°剥离力数值。另外在 2 个月后又测定了 90°剥离粘着力数值。

表 2 给出了 90°剥离力 (N/cm) 的数值。在实例 4 中采用了含有 ReicholdER8150 的底层涂料组合物，在实例 5 中采用了含有 Exxon1137 的组合物，在实例 6 中采用了含有作为烃类树脂的 Exxon1102 组合物。未采用底层涂料的控制实验 (实例 B) 给出了当将其施加到干表面上时所显示的 90°剥离力数值。所进行的另一项控制实验在将标志带放好后马上就失败了，该实验是在道路材料湿表面上没有采用任何本发明的底层涂料组合物。这些结果表明，使用本发明的底层涂料组合物可改善路面标记的性能。

表 2

实例	90°剥离力 (N/cm)	
	在湿表面上进行操作后 20 分钟	在湿表面上进行操作后 2 个月
4	1.6	2.7
5	1.9	1.6
6	2.3	4.5
	涂于干表面之后 20 分钟	涂于干表面之后 2 个月
B	2.2	1.6

对该领域普通技术人员来说，在不脱离本发明的实质和范围的情况下，很明显可对本发明进行各种变换和改进。