

República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

(21) PI0620511-9 A2



(22) Data de Depósito: 14/11/2006
(43) Data da Publicação: 16/11/2011
(RPI 2132)

(51) Int.CI.:
C03C 3/12

(54) Título: MÉTODOS PARA MARCAÇÃO DE UMA SUPERFÍCIE DE PAVIMENTO, MÉTODO DE PRODUÇÃO DE MICROESFERAS, ARTIGO RETROREFLEXIVO, MICROESFERAS TRANSPARENTES, MATERIAL SÓLIDO VÍTREO, MATERIAL VITROCERÂMICO E ELEMENTO RETRORREFLEXIVO

(30) Prioridade Unionista: 14/11/2005 US 11/273,513

(73) Titular(es): 3M Innovative Properties Company

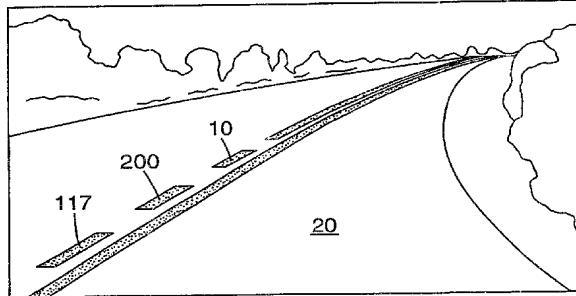
(72) Inventor(es): Anatoly Z. Rosenflanz, Kenton D. Budd,
Matthew H. Frey

(74) Procurador(es): Carolina Nakata

(86) Pedido Internacional: PCT US2006044270 de
14/11/2006

(87) Publicação Internacional: WO 2007/059175de
24/05/2007

(57) Resumo: MÉTODOS PARA MARCAÇÃO DE UMA SUPERFÍCIE DE PAVIMENTO, MÉTODO DE PRODUÇÃO DE MICROESFERAS, ARTIGO RETROREFLEXIVO, MICROESFERAS TRANSPARENTES, MATERIAL SÓLIDO VÍTREO, MATERIAL VITROCERÂMICO E ELEMENTO RETRORREFLEXIVO. Trata-se de artigos retrorreflexivos, como marcações para pavimentos, que compreendem microesferas transparentes parcialmente incorporadas a um aglutinante (por exemplo, polimérico). Descrevem-se, também, microesferas (por exemplo, vitrocerâmicas), métodos de preparo de microesferas e composições de materiais vítreos e composições de materiais vitrocerâmicos. Genericamente, as microesferas compreendem óxido(s) da série dos lantanídeos, óxido de titânio (TiO_2) e, opcionalmente, óxido de zircônio (ZrO_2).



PET. 018090051574
1
PS 0620511 - 9

"MÉTODOS PARA MARCAÇÃO DE UMA SUPERFÍCIE DE PAVIMENTO,
MÉTODO DE PRODUÇÃO DE MICROESFERAS, ARTIGO
RETROREFLEXIVO, MICROESFERAS TRANSPARENTES, MATERIAL
SÓLIDO VÍTREO, MATERIAL VITROCERÂMICO E ELEMENTO
RETRORREFLEXIVO"

5

CAMPO

A invenção refere-se a artigos, como artigos para marcações de pavimentos retrorreflexivos e outros artigos retrorreflexivos, bem como a elementos retrorreflexivos que compreendem microesferas, aos métodos de preparo de microesferas, a microesferas e composições de vidro, bem como a materiais vitrocerâmicos.

ANTECEDENTES

Usam-se vidros transparentes e microesferas vitrocerâmicas (isto é, cápsulas) como elementos ópticos para sinalização retrorreflexiva, peças de roupa e marcações de pavimentos. Essas microesferas podem ser produzidas, por exemplo, por métodos de fusão. Esses métodos de fusão podem incluir a fusão de uma mistura de matéria-prima sob a forma de material particulado. As partículas derretidas podem ser bruscamente arrefecidas em ar ou em água para, por exemplo, produzir cápsulas sólidas. Opcionalmente, as partículas bruscamente arrefecidas podem ser esfaceladas para formar partículas com um tamanho desejado menor para as cápsulas finais. As partículas esfaceladas podem ser passadas por uma chama a uma temperatura suficiente para as derreter e esferoidizá-las. Em muitas composições de matéria-prima esta é uma temperatura de cerca de 1500°C a cerca de 3000°C. Alternativamente, a composição de matéria-prima fundida pode ser continuamente vertida em um jato de ar em alta velocidade. Formam-se gotículas fundidas à medida que o jato se choca com o fluxo líquido. A velocidade do ar e a viscosidade do material fundido são ajustadas com a finalidade de controlar o tamanho das gotículas. As

gotículas fundidas podem ser bruscamente arrefecidas em ar ou água, por exemplo, para produzir cápsulas sólidas. As cápsulas formadas por tais métodos de fusão são normalmente compostas por um material vítreo que é essencialmente completamente amorfó (isto é, não-cristalino) e, portanto, as 5 cápsulas são freqüentemente chamadas de cápsulas ou microesferas "vítreas", "amorfas", ou simplesmente "de vidro".

As marcações de pavimento que incluem microesferas preparadas a partir de composições que compreendem óxido de lantâncio e óxido de titânio são descritas, por exemplo, na patente U.S. n° 3.946.130 (Tung) e WO 96/33139.

10

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

Em uma modalidade, descreve-se um método de marcação de uma superfície de pavimento que compreende o fornecimento de uma superfície de pavimento e a aplicação de uma marcação de pavimento sobre a superfície de pavimento. A marcação de pavimento compreende microesferas transparentes ao menos parcialmente incorporadas em um aglutinante, sendo que as microesferas compreendem ao menos 40%, em peso, de TiO_2 e ao menos 10%, em peso, de La_2O_3 ; e as microesferas têm um índice de refração de ao menos 2,10. 15

Em outra modalidade, a marcação de pavimento compreende microesferas transparentes ao menos parcialmente incorporadas em um aglutinante, sendo que as microesferas compreendem ao menos 50 por cento, em mol, de TiO_2 , ao menos 5 por cento, em mol, de um ou mais óxidos metálicos selecionados a partir de óxidos dos elementos da série dos lantanídeos; e as microesferas têm um índice de refração de ao menos 2,10. 20

Em outra modalidade, a marcação de pavimento compreende microesferas transparentes ao menos parcialmente incorporadas em um aglutinante. Ao menos uma porção das microesferas compreende ao menos 50 por cento, em mol, de TiO_2 , ao menos 5 por cento, em mol, de Y_2O_3 , e, opcionalmente, ao menos 5 por cento, em mol, de óxido de zircônio, óxido de 25

háfnio, óxido de tória, e misturas dos mesmos.

Em outra modalidade, descreve-se um elemento retrorreflexivo. O elementos retrorreflexivos compreendem as microesferas aqui descritas parcialmente incorporadas em um núcleo orgânico ou inorgânico.

5 Em outras modalidades, descrevem-se os métodos de produção de microesferas. O método compreende o fornecimento de materiais das composições iniciais aqui descritas, a fusão dos materiais iniciais com o auxílio de uma chama a uma temperatura menor que 2700°C para formar gotículas fundidas, o resfriamento das gotículas fundidas com a finalidade de
10 formar microesferas fundidas bruscamente arrefecidas e, opcionalmente, o aquecimento dessas microesferas fundidas bruscamente arrefecidas.

Em outras modalidades, descrevem-se artigos retrorreflexivos (por exemplo vitrocerâmicos), microesferas, bem como composições vítreas e composições vitrocerâmicas.

15 Para cada modalidade que inclui microesferas, as microesferas podem ter um índice de refração de ao menos 2,20, ao menos 2,30 ou ao menos 2,40. As microesferas podem compreender uma estrutura vitrocerâmica. A composição pode compreender 45 a 70%, em peso, de TiO₂; 20 a 55%, em peso, de La₂O₃; ou um ou mais óxidos metálicos selecionados a partir de óxidos dos
20 elementos da série dos lantanídeos; e 5 a 25%, em peso, de ZrO₂, HfO₂, ThO₂, e misturas dos mesmos. A composição pode compreender ao menos 25%, em peso, de La₂O₃ ou um ou mais óxidos metálicos selecionados a partir de óxidos dos elementos da série dos lantanídeos. A composição pode compreender ao menos 50%, em peso, ou ao menos 60%, em peso, de TiO₂. A composição pode
25 compreender 5 a 10%, em peso, de ZrO₂, HfO₂, ThO₂, e misturas dos mesmos.

Uma composição exemplificadora compreende 60 a 65%, em peso, de TiO₂, 25 a 35%, em peso, de La₂O₃ ou um ou mais óxidos metálicos selecionados a partir de óxidos dos elementos da série dos lantanídeos; e 5 a

10%, em peso, de ZrO₂, HfO₂, ThO₂ e misturas dos mesmos.

DESCRÍÇÃO DOS DESENHOS

A Figura 1 é uma vista em seção transversal de um elemento retrorreflexivo ilustrativo de acordo com a invenção.

5 A Figura 2 é uma vista em perspectiva de uma marcação de pavimento ilustrativa.

A Figura 3 é uma vista em seção transversal de uma fita de marcação de pavimento ilustrativa da invenção.

10 A Figura 4 é um gráfico de difração de raios X das cápsulas vítreas exemplificadoras e das cápsulas vitrocerâmicas exemplificadoras da presente invenção.

A Figura 5 é uma fotomicrografia óptica da superfície de um artigo retrorreflexivo demonstrando cápsulas parcialmente incorporadas em um aglutinante.

15 DESCRIÇÃO DETALHADA DAS MODALIDADES PREFERENCIAIS

Presentemente são descritos artigos retrorreflexivos, como marcações de pavimento, que compreendem microesferas transparentes parcialmente incorporadas em um aglutinante (por exemplo, polimérico). Descrevem-se, também, microesferas (por exemplo, vitrocerâmicas), métodos 20 de preparo de microesferas, bem como composições de materiais vítreos e composições de materiais vitrocerâmicos. As microesferas compreendem genericamente óxido(s) da série dos lantanídeos (por exemplo, La₂O₃), óxido de titânio (TiO₂) e, opcionalmente, óxido de zircônio (ZrO₂). Essa composição-base será aqui chamada de "LTZ". As cápsulas que incluem a composição-base LTZ serão denominadas como "cápsulas LTZ" ou "microesferas LTZ".

Os termos "cápsulas" e "microesferas" são usados de maneira intercambiável e se referem a partículas que são substancialmente esféricas.

O termo "sólido" refere-se a cápsulas que não são ocas, isto é,

isentas de cavidades ou espaços vazios substanciais. Para uso como elementos de lente, as cápsulas são, de preferência, esféricas e sólidas (isto é, não-porosas). As cápsulas sólidas são, tipicamente, mais duráveis que as cápsulas ocas. As cápsulas sólidas podem, também, focalizar luz de modo 5 mais eficaz que as cápsulas ocas, levando a uma maior retrorreflexividade.

As microesferas aqui descritas são, de preferência, transparentes. O termo "transparente" significa que as cápsulas quando vistas através de um microscópio óptico (por exemplo, em 100x) apresentam a propriedade de transmitir raios de luz visível, de tal modo que os corpos 10 abaixo das cápsulas, como corpos da mesma natureza das cápsulas, possam ser claramente observados através das cápsulas quando ambos estão imersos em óleo com aproximadamente o mesmo índice de refração das cápsulas. Muito embora o óleo deva apresentar um índice de refração que se aproxima do índice de refração das cápsulas, este não deve ser tão próximo a 15 ponto das cápsulas parecerem desaparecer (conforme aconteceria no caso de uma perfeita compatibilidade de índices). O contorno, a periferia ou as bordas dos corpos debaixo das cápsulas são claramente discerníveis.

A menção de faixas numéricas por suas extremidades inclui todos os números desta faixa (por exemplo, 1 a 10 inclui 1, 1,5, 3,33 e 10).

As cápsulas da presente invenção são particularmente úteis 20 como elementos de lente em artigos retrorreflexivos. As cápsulas transparentes de acordo com a presente invenção têm, tipicamente, um índice de refração de ao menos 2,10. Para aplicações retrorreflexivas em água ou em um ambiente úmido, as cápsulas têm, de preferência, um alto índice de 25 refração de ao menos 2,20, de ao menos 2,25, de ao menos 2,30, de ao menos 2,35 e, de preferência, de ao menos cerca de 2,40.

Muito embora tenham sido demonstradas, no passado, cápsulas de vidro com alto índice de refração para composições que também

compreendem grandes quantidades de óxido de titânio (patente U.S. nº 3.493.403), tais cápsulas foram preparadas com o auxílio de um maçarico de plasma que fornece uma temperatura de fusão registrada acima de 5000°F (2760°C). Tais cápsulas também foram preparadas a partir de partículas menores que 90 micrômetros. Finalmente, tais cápsulas fundidas transparentes foram formadas por rápido arrefecimento brusco (têmpera) em água. As partículas menores que 90 micrômetros se aquecem rapidamente em um maçarico de plasma, e, da mesma forma, se arrefecem em taxas mais altas que as partículas maiores, devido ao aumento da transferência de calor e à diminuição no tamanho de partícula. Portanto, as composições que podem ser aquecidas e bruscamente arrefecidas em uma cápsula transparente menor que 90 micrômetros de diâmetro, através do uso de um maçarico de plasma e arrefecimento brusco (têmpera) em água, geralmente não são adequadas para preparação de cápsulas transparentes com tamanhos maiores, utilizando-se um equipamento de fusão a uma temperatura mais baixa e arrefecimento brusco por ar. Em muitas aplicações, deseja-se preparar cápsulas fundidas bruscamente arrefecidas com tamanho maior que 90 micrômetros. Para a fabricação prática e de baixo custo, deseja-se usar composições que possam ser processadas em equipamentos que fornecem uma temperatura de fusão menor que 2760°C (por exemplo, menor que 2700°C, menor que 2600°C, menor que 2500°C, menor que 2400°C, menor que 2300°C, menor que 2200°C, menor que 2100°C, menor que 2000°C). Por exemplo, é particularmente vantajoso que uma cápsula transparente sólida possa ser formada através do uso de uma chama produzida pela combustão de gás natural com ar, o que é caracterizado por uma temperatura de chama adiabática de aproximadamente 1980°C. É desejável, também, utilizar um equipamento que forneça arrefecimento brusco apenas por ar. Portanto, a presente invenção fornece composições com excepcionais propriedades de fusão e formação vítreia, tornando-as úteis para a formação de

cápsulas com tamanho na faixa de mais de 90 micrômetros (por exemplo, 100 micrômetros, 150 micrômetros, 200 micrômetros), através do uso de processos de fusão por chama de combustão e arrefecimento brusco por ar.

Além das vantagens de serem convenientemente fundidas e
5 arrefecidas bruscamente para formarem cápsulas transparentes e apresentarem alto índice de refração, as cápsulas da presente invenção, quando não são intencionalmente dopadas para desenvolverem cor, exibem, também, uma brancura maior, o que as torna especialmente úteis para a laminação retrorreflexiva e para marcações de pavimento retrorreflexivas
10 brancas. O termo "maior brancura" significa que as cápsulas aparecem ser menos coloridas que as cápsulas do passado com alto índice de refração, por exemplo cápsulas que compreendem principalmente óxidos alcalino-terrosos, óxido de titânio e óxido de zircônio.

Os artigos da invenção compartilham a característica comum de
15 compreender as cápsulas LTZ aqui descritas e/ou um elemento reflexivo que compreende tais cápsulas ao menos parcialmente incorporadas em um núcleo. Ao menos uma porção das cápsulas LTZ e/ou dos elementos reflexivos fica na superfície de visualização do artigo (por exemplo, marcação de pavimento). As microesferas e/ou elementos reflexivos são, de preferência,
20 incorporados no núcleo a uma profundidade na faixa de cerca de 30% a cerca de 60% de seus diâmetros.

As marcações de pavimento da presente invenção compreendem um aglutinante. Em alguns aspectos, o aglutinante fixa as microesferas ou os elementos que compreendem microesferas a uma superfície de pavimento. As
25 superfícies de pavimento tipicamente são substancialmente sólidas e incluem uma porção principal de materiais inorgânicos. Tipicamente, as superfícies de pavimento incluem asfalto, concreto, e similares. O aglutinante tipicamente compreende uma tinta, um material termoplástico, um material termofixo, ou

outro material curável. Os materiais aglutinantes comuns incluem poliacrilatos, metacrilatos, poliolefinas, poliuretanos, resinas de poliepóxido, resinas fenólicas e poliésteres. Para tintas de marcação de pavimento reflexivas o aglutinante pode compreender pigmentos reflexivos.

5 Para laminação reflexiva, que é adequada para sinalização reflexiva, peças de roupa, ou outros usos, o aglutinante que se fixa às cápsulas é tipicamente transparente. Os aglutinantes transparentes são aplicados a uma base reflexiva ou podem ser aplicados a um suporte revestido liberável, a partir deste e após a solidificação do aglutinante, a película em cápsulas é submetida
10 à retificação por injeção de vapor d'água e pode ser subsequentemente aplicada a uma base reflexiva ou receber um revestimento ou chapeamento reflexivo.

Os elementos reflexivos que compreendem microesferas e/ou as microesferas da invenção são tipicamente revestidos por um ou mais tratamentos de superfície que alteram as propriedades de umidificação do 15 aglutinante da marcação de pavimento e/ou otimizam a adesão dos elementos reflexivos que compreendem microesferas ou as microesferas no aglutinante. Os elementos reflexivos são, de preferência, incorporados ao aglutinante da marcação de pavimento a cerca de 20 a 40% e, com mais preferência, a cerca de 30% de seus diâmetros de tal modo que os elementos 20 reflexivos sejam adequadamente expostos. Os tratamentos de superfície que controlam a umidificação incluem diversos derivados fluoroquímicos, como o disponível comercialmente junto à Du Pont, Wilmington, DE, EUA sob a designação comercial "Krytox 157 FS". Diversos silanos, como o disponível comercialmente junto à OSI Specialties, Danbury, CT, EUA sob a designação 25 comercial "Silquest A-1100" são adequados como promotores de adesão.

Reportando-se à Figura 1, o elemento retrorreflexivo 200 compreende as microesferas LTZ 117 sozinhas ou em combinação com a cápsula de baixo índice de reflexão 116 parcialmente incorporada à superfície

de um núcleo 202. O núcleo tipicamente é substancialmente maior que as cápsulas. Por exemplo, o diâmetro médio do núcleo pode variar de cerca de 0,2 a cerca de 10 mm.

O núcleo pode compreender um material inorgânico. Os materiais vitrocerâmicos também são úteis como um material de núcleo. A fase cristalina atua para dispersar luz, o que resulta em uma aparência semi-transparente ou opaca. Alternativamente, o núcleo pode compreender um material orgânico, como um núcleo termoplástico ou ligada por resina, isto é, uma resina curada reticulada, como um epóxi, poliuretanos, alquidas, acrílicos, poliésteres, fenólicos e similares. Diversos epóxis, poliuretanos e poliésteres são descritos de maneira geral nas patentes U.S. n° 3.254.563, 3.418.896 e 3.272.827. O núcleo pode ser um compósito que compreende uma partícula inorgânica que é revestida por um material orgânico. No último caso, o material orgânico serve como um aglutinante para fixar as cápsulas à superfície externa do núcleo.

Muito embora os elementos retrorreflexivos possam ser preparados a partir de um núcleo ligado por resina que reflete de forma não-difundida em combinação com microesferas que reflete de modo espelhado (por exemplo, revestir por vapor as microesferas com alumínio), essa abordagem resulta em elementos retrorreflexivos menos duráveis devido ao uso de metal, o que pode ser suscetível à degradação química. Os elementos retrorreflexivos menos duráveis resultariam também da incorporação de metais (por exemplo, alumínio) ao núcleo. Em modalidades preferenciais, os elementos retrorreflexivos compreendem ao menos um material não-metálico de dispersão de luz disperso no núcleo. A retrorreflectância R_A dos elementos reflexivos para um ângulo de entrada de -4° e um ângulo de observação de 0,2° é, tipicamente, ao menos cerca de 3 (Cd/m^2)/lux e, de preferência, ao menos cerca de 7 (Cd/m^2)/lux, quando submersos em água.

Os elementos reflexivos podem ser produzidos por processos conhecidos, como os descritos nas patentes U.S. n° 5.917.652, 5.774.265 e

2005/0158461-A1.

Em alguns aspectos, as cápsulas e/ou os elementos reflexivos são empregados em aplicações de marcações aplicadas por líquido (por exemplo, pavimento). Reportando-se à Figura 2, as cápsulas 117 e/ou os 5 elementos reflexivos 200 são colocados, de modo seqüencial e concomitante, sobre um aglutinante liqüefeito 10 ou compostos em um aglutinante liqüefeito que é proporcionado sobre a superfície de pavimento 20.

Em outros aspectos, as cápsulas e/ou os elementos reflexivos são empregados em laminação retrorreflexiva incluindo laminação por lente exposta, 10 laminação por lente encapsulada, laminação por lente incorporada ou laminação por lente delimitada. Os materiais laminares representativos para marcação de pavimento (fitas) são descritos na patente U.S. nº 4.248.932 (Tung et al.), na patente U.S. nº 4.988.555 (Hedblom), na patente U.S. nº 5.227.221 (Hedblom), na patente U.S. nº 5.777.791 (Hedblom) e na patente U.S. nº 6.365.262 (Hedblom).

Genericamente, o material laminar para marcação de pavimento inclui um suporte, uma camada de material aglutinante e uma camada de cápsulas parcialmente incorporadas na camada do material aglutinante. O suporte que tem, tipicamente, uma espessura menor que cerca de 3 mm, pode ser constituído a partir de diversos materiais, por exemplo, películas poliméricas, 15 laminados metálicos e folhas à base de fibras. Os materiais poliméricos adequados incluem polímeros de acrilonitrila-butadieno, poliuretanos processados por moagem e borracha de neopreno. O suporte pode incluir também cargas particuladas ou partículas aderentes. O material aglutinante pode incluir diversos materiais, por exemplo, polímeros de vinila, poliuretanos, epóxidos e poliésteres, 20 opcionalmente com corantes, como pigmentos inorgânicos, incluindo pigmentos especulares. A laminação para marcação de pavimento pode incluir também um adesivo, por exemplo, um adesivo sensível à pressão, um adesivo por contato ou 25 um adesivo termofusível, na parte inferior da folha de suporte.

Tipicamente, as marcações de pavimento exibem um R_L inicial de acordo com o ASTM E 1710-97 de ao menos 300 milicandelas/m²/lux, de preferência, ao menos 500 milicandelas/m²/lux, com mais preferência, ao menos 800 milicandelas/m²/lux e, com mais preferência ainda, ao menos 5 1000 milicandelas/m²/lux.

As marcações retrorreflexivas (por exemplo, pavimento) conformadas fornecem, de modo vantajoso, superfícies verticais, por exemplo, definidas por protuberâncias, em que as microesferas são parcialmente incorporadas. Pelo fato da fonte de luz geralmente atingir um marcador de pavimento em grandes ângulos de entrada, as superfícies verticais, que contêm microesferas incorporadas, fornecem uma retrorreflexão mais eficaz. As superfícies verticais também tendem a manter as microesferas fora da água durante períodos chuvosos, aperfeiçoando assim o desempenho retrorreflexivo.

Por exemplo, a Figura 3 mostra o marcador de pavimento 15 conformado 100 contendo uma folha de base polimérica (por exemplo, resiliente) 102 e uma pluralidade de protuberâncias 104. Para fins ilustrativos, apenas uma protuberância 104 foi revestida por microesferas e partículas antiderrapantes. A folha de base 102 tem uma superfície anterior 103, a partir da qual as protuberâncias se estendem e uma superfície posterior 105. A folha de base 102 20 tem, tipicamente, cerca de 1 mm (0,04 polegada) de espessura, porém, pode ter outras dimensões se desejado. Opcionalmente, o marcador 100 pode compreender ainda uma etamina 113 e/ou uma camada adesiva 114 sobre a 25 superfície posterior 105. A protuberância 104 tem uma superfície superior 106, superfícies laterais 108 e, em uma modalidade ilustrativa, tem cerca de 2 mm (0,08 polegada) de altura. Se desejado, pode-se utilizar protuberâncias com outras dimensões. Conforme mostrado, as superfícies laterais 108 encontram a superfície superior 106 nas porções superiores arredondadas 110. De preferência, as superfícies laterais 108 formam um ângulo é de cerca de 70° na

intersecção da superfície anterior 103 com a porção inferior 112 das superfícies laterais 108. A protuberância 104 é revestida por uma camada aglutinante contendo pigmento 115. Há uma pluralidade de microesferas LTZ 117 e uma pluralidade de segundas microesferas 116 (por exemplo, com um índice de refração menor que o índice de refração das microesferas LTZ) incorporadas na camada aglutinante 115. Opcionalmente, as partículas antiderrapantes 118 podem ser incorporadas à camada aglutinante 115.

As lamações para marcação de pavimento podem ser realizadas por uma variedade de processos conhecidos. Um exemplo representativo desse processo inclui revestir sobre uma folha de suporte uma mistura de resina, pigmento e solvente, colocar as cápsulas de acordo com a presente invenção sobre a superfície umedecida do suporte e curar a construção. Uma camada de adesivo pode então ser revestida sobre a partir inferior da folha de suporte. A patente U.S. nº 4.988.541 (Hedblom) apresenta um método preferencial de realizar marcações de pavimento conformadas. Opcionalmente, uma etamina (por exemplo, tecida ou não-tecida) e/ou uma camada adesiva podem ser fixadas ao lado posterior da folha de base polimérica, se desejado.

Em algumas modalidades da invenção, dois tipos de microesferas são empregados, sendo que um tipo consiste em cápsulas LTZ aqui descritas e o segundo tipo consiste em "microesferas com baixo índice de refração", tendo por exemplo, um índice de refração na faixa de cerca de 1,5 a cerca de 2,0. Em alguns aspectos, um dos dois tipos de microesferas será maior. Por exemplo, as microesferas opcionais com baixo índice de refração podem variar, em diâmetro, de 175 a 250 micrômetros, enquanto as microesferas LTZ têm cerca de 50 a 100 micrômetros de diâmetro. Nesse caso, as menores microesferas LTZ podem ser dispostas entre as maiores microesferas com baixo índice de refração. Como resultado, as microesferas LTZ são protegidas contra a abrasão causada pelo desgaste do tráfego contínuo. Alternativamente, no

entanto, as microesferas LTZ podem ser escolhidas para serem maiores que as microesferas opcionais com baixo índice de refração. Tipicamente, as microesferas maiores cobrirão mais de cerca de 50 por cento da porção retrorreflexiva da área superficial da marcação de pavimento.

As microesferas opcionais com baixo índice de refração estão tipicamente presentes em uma quantidade de ao menos 25 por cento em peso e, de preferência, de cerca de 35 a cerca de 85 por cento em peso da quantidade total das microesferas usadas. As microesferas LTZ estão tipicamente presentes em uma quantidade de 15 a cerca de 75 por cento em peso. Essas faixas são preferenciais pelo fato de fornecerem um bom equilíbrio entre a retrorreflexividade seca e úmida e uma boa resistência à abrasão.

As microesferas são, de preferência, colocadas de modo seletivo sobre as superfícies laterais e superiores das protuberâncias, enquanto deixam os sulcos entre as protuberâncias substancialmente limpos com a finalidade de minimizar a quantidade de microesferas usadas, minimizando assim os custos de fabricação. As microesferas podem ser colocadas em quaisquer superfícies laterais, bem como na superfície superior das protuberâncias para alcançar uma retrorreflexão eficaz.

A camada aglutinante das Figuras 2 e 3, bem como o núcleo do elemento retrorreflexivo representado na Figura 1 compreendem um material transmissor de luz, de tal modo que a luz que entra pelo artigo retrorreflexivo não seja absorvida, mas, ao invés disso, seja retrorrefletida por meio de dispersão ou reflexão fora das partículas de pigmento no material transmissor de luz. Vinilos, acrílicos, epóxides e uretanos são exemplos de meios adequados. Os uretanos, como os apresentados na patente U.S. n° 4.988.555 (Hedblom), são meios aglutinantes preferenciais pelo menos para marcações de pavimento. A camada aglutinante cobre, de preferência, as porções selecionadas das protuberâncias de tal modo que a folha de base permaneça

substancialmente isenta de aglutinantes. Para facilidade de revestimento, o meio será, de preferência, um líquido com uma viscosidade menor que 10 Pa.s (10.000 centipoises) à temperaturas de revestimento.

A camada aglutinante das Figuras 2 e 3, bem como o núcleo da

5 Figura 1 compreendem tipicamente ao menos um pigmento, como um pigmento que reflete de forma difundida ou especular.

As partículas de pigmento especular são, genericamente, delgadas e semelhantes a placas e são parte da camada aglutinante do núcleo orgânico (um núcleo que compreende essencialmente apenas um material aglutinante 10 orgânico), de um elemento, ou de um revestimento aglutinante orgânico em uma partícula inorgânica que, juntos, constituem um núcleo compósito de um elemento. O impacto luminoso das partículas de pigmento é refletido a um ângulo igual, porém oposto ao ângulo no qual este impacto foi incidente. Exemplos adequados de pigmentos especulares para uso na presente invenção 15 incluem pigmentos perolizantes, mica e pigmentos nacarados. Tipicamente, a quantidade de pigmento especular presente na camada aglutinante é menor que 50 por cento em peso. De preferência, os pigmentos especulares compreendem cerca de 15 por cento a 40 por cento da camada aglutinante em peso, sendo que esta faixa é a quantidade ótima de pigmento especular necessária para 20 eficiência da retrorreflexão. Geralmente, as partículas de pigmento perolizante são preferenciais devido à exatidão no que diz respeito às cores.

Adicionalmente ou ao invés de combinar as cápsulas transparentes com um aglutinante reflexivo (por exemplo, contendo pigmento) e/ou com núcleo do elemento, as cápsulas podem compreender um revestimento reflexivo (por exemplo, metálico). De preferência, o revestimento metálico está ausente da porção da superfície externa da cápsula que é orientada para receber a luz que deve ser retrorrefletida e presente na porção da superfície externa da cápsula que é orientada oposta à direção a partir da

qual a luz que deve ser retrorrefletida é incidente. Por exemplo, na Figura 1, um revestimento metálico pode ser colocado de modo vantajoso na interface entre a cápsula 117 e o núcleo 202. Na Figura 3, uma camada reflexiva pode ser colocada de modo vantajoso na interface entre a cápsula 117 e o aglutinante 5 115, conforme mostrado na patente U.S. n° 6.365.262. Os revestimentos metálicos podem ser colocados sobre as cápsulas por meios de deposição física de vapor, como evaporação ou bombardeamento iônico. Os revestimentos metálicos totais da cobertura que são colocados sobre as cápsulas podem ser parcialmente removidos por gravação química.

10 Os componentes das cápsulas são descritos como óxidos, isto é, a forma sob a qual se presume que existam estes componentes nas cápsulas vítreas e vitrocerâmicas completamente processadas, bem como nos artigos retrorreflexivos e a forma que se responsabiliza corretamente pelos elementos químicos e pelas proporções dos mesmos nas cápsulas. Os materiais de partida usados para fabricar as cápsulas podem incluir algum composto químico além de um óxido, como um carbonato. Outros materiais de partida se modificam para forma óxida durante a fusão dos ingredientes. Portanto, as 15 composições das cápsulas da presente invenção são discutidas em termos de uma base óxida teórica. As composições aqui descritas são apresentadas em uma base óxida teórica com base nas quantidades de materiais de partida 20 usados. Esses valores não se responsabilizam necessariamente pelos materiais fugitivos (por exemplo, intermediários fugitivos) que são volatilizados durante o processo de fusão e esferoidização.

As composições das cápsulas, discutidas em termos de uma base 25 óxida teórica, podem ser descritas criando-se uma lista dos componentes junto com suas concentrações em porcentagens em peso (%), em peso), ou suas concentrações em porcentagens molares (por cento em mol) na cápsula. A criação da lista das concentrações em porcentagens molares dos componentes

exige cuidado em ser explícita sobre as fórmulas químicas às quais as figuras de porcentagem molar estão sendo aplicadas. Por exemplo, em determinadas circunstâncias é conveniente descrever o óxido de lantânio pela fórmula química La_2O_3 , no entanto em outras circunstâncias é mais conveniente descrever o óxido 5 de lantânio pela fórmula química $\text{LaO}_{3/2}$. A última notação é um exemplo de uma abordagem em que a fórmula química de um óxido metálico que compreende um único metal, é ajustada para produzir um único átomo de metal por unidade de fórmula e uma quantidade qualquer (mesmo se fracional) de átomos de oxigênio é necessária para refletir precisamente a estequiometria geral do óxido metálico.

10 Para as composições aqui expressas em termos de concentrações dadas em unidades de porcentagem molar de óxidos metálicos, as figuras em porcentagem molar se relacionam às unidades de fórmula que incluem um único átomo de metal. As microesferas de acordo com a presente invenção compreendem ao menos 40%, em peso, de óxido de titânio (por exemplo, 41%, em peso, 42%, em peso, 43%, em peso, 44%, em peso), de preferência, ao menos 45%, em peso, de óxido de titânio (por exemplo, 46%, em peso, 47%, em peso, 48%, em peso, 49%, em peso) e, com mais preferência, ao menos 50%, em peso, de óxido de titânio (por exemplo, 51%, em peso, 52%, em peso, 53%, em peso, 54%, em peso, 55%, em peso, 56%, em peso, 57%, em peso, 58%, em peso, 59%, em peso). A 15 quantidade de óxido de titânio das microesferas é tipicamente menor que 80%, em peso, (por exemplo, 79%, em peso, 78%, em peso, 77%, em peso, 76%, em peso, 75%, em peso, 74%, em peso, 73%, em peso, 72%, em peso, 71%, em peso) e, de preferência, não maior que 70%, em peso, (por exemplo, 69%, em peso, 68%, em peso, 67%, em peso, 66%, em peso). A quantidade de óxido de titânio em ao 20 menos algumas modalidades fica na faixa de 60%, em peso, a 65%, em peso, (por exemplo, 61%, em peso, 62%, em peso, 63%, em peso, 64%, em peso).

25

O óxido de titânio é um óxido metálico com alto índice de refração que tem um ponto de fusão de 1840°C e é usado tipicamente devido a suas

propriedades ópticas e elétricas, porém não é usado genericamente por sua dureza ou resistência. De modo semelhante ao óxido de zircônio, o óxido de titânio é um forte agente de nucleação conhecido por causar a cristalização de materiais vítreos. Apesar de seu alto ponto de fusão individual, como 5 componente de uma mistura de certos óxidos, o óxido de titânio pode reduzir a temperatura de liquidus e elevar significativamente o índice de refração das microesferas que compreendem essas misturas de óxidos. As composições da presente invenção que compreendem óxido de titânio, e opcionalmente óxido de zircônio, fornecem temperaturas de liquidus relativamente baixas, valores de 10 índice de refração muito altos, alta cristalinidade quando pré-aquecidas adequadamente, propriedades mecânicas úteis e alta transparência.

Em algumas modalidades, as microesferas aqui descritas compreendem ao menos 10%, em peso, (por exemplo, 11%, em peso, 12%, em peso, 13%, em peso, 14%, em peso) de óxido de lantânia. Para algumas 15 modalidades, a quantidade de óxido de lantânia é de ao menos 15%, em peso, (por exemplo, 16%, em peso, 17%, em peso, 18%, em peso, 19%, em peso), ao menos 20%, em peso, (por exemplo, 21%, em peso, 22%, em peso, 23%, em peso, 24%, em peso) ou ao menos 25%, em peso, (por exemplo, 26%, em peso, 27%, em peso, 28%, em peso, 29%, em peso, 30%, em peso, 20 31%, em peso, 32%, em peso, 33%, em peso, 34%, em peso). A quantidade de óxido de lantânia pode variar até 60%, em peso. Para algumas modalidades, a quantidade de óxido de lantânia varia até 55%, em peso. A quantidade de óxido de lantânia de algumas modalidades preferenciais varia de 25%, em peso, a 35%, em peso.

25 O lantânia consiste em um elemento de um grupo de 15 elementos quimicamente relacionados no grupo IIIB da Tabela Periódica (série dos lantanídeos). Os nomes e números atômicos da série dos lantanídeos são da seguinte forma:

Elemento	Símbolo	Número atômico.
Lantânia	La	57
Cério	Ce	58
Praseodímio	Pr	59
Neodímio	Nd	60
Promécio	PM	61
Samário	Sm	62
Európio	Eu	63
Gadolínio	Gd	64
Térbio	Tb	65
Disprósio	Dy	66
Ólmio	Ho	67
Érbio	Er	68
Túlio	Tm	69
Itérbio	Yb	70
Lutécio	Lu	71

Muito embora o promécio seja um elemento do grupo de terras raras, acredita-se que esse elemento não tenha ocorrência natural na Terra. Devido às despesas de fabricação, o óxido de promécio é menos preferencial. De forma similar, o lantânia e o gadolínio tendem a ser preferenciais devido a suas maiores disponibilidades. O óxido de lantânia, óxido de gadolínio e combinações dos mesmos, podem representar mais de 75%, em peso, dos óxidos da série dos lantanídeos de um material aqui descrito. Em algumas modalidades, o óxido de lantânia, o óxido de gadolínio e combinações dos mesmos, representam ao menos 80%, em peso, ao menos 85%, em peso, ao menos 90%, em peso, ao menos 95%, em peso e até mesmo 100% dos óxidos da série dos lantanídeos.

Em algumas modalidades, as microesferas podem compreender óxidos de outros elementos da série dos lantanídeos no lugar do óxido de lantânia

ou em combinação com o mesmo. Conseqüentemente, as microesferas da invenção podem compreender um ou mais óxidos selecionados a partir de óxidos da série dos lantanídeos de elementos. Qualquer uma das faixas anteriores fornecidas de acordo com o teor de óxido de lantânia pode ser ajustada com base no peso molecular da combinação escolhida de óxidos da série dos lantanídeos para oferecer as mesmas razões molares. Uma composição preferencial compreende 15 a 25 por cento, em mol, de um ou mais óxidos selecionados a partir de óxidos da série dos lantanídeos de elementos, 4 a 8 por cento, em mol, de óxido de zircônio e 70 a 82 por cento, em mol, de óxido de titânio.

Opcionalmente, as microesferas aqui descritas, ainda tipicamente compreendem ao menos 2%, em peso, de óxido de zircônio. A quantidade de óxido de zircônio varia até 40%, em peso. A quantidade de óxido de zircônio é tipicamente menor que 30%, em peso. Em uma modalidade, a quantidade de óxido de zircônio varia de cerca de 5% a cerca de 25%, em peso. A quantidade de óxido de zircônio é, de preferência, menor que 10%, em peso. Genericamente, o óxido de zircônio contribui para durabilidade química e mecânica, bem como contribui para o alto índice de refração das cápsulas preferenciais. Tal como é comumente conhecido, o óxido de zircônio inclui, geralmente, um certo nível de contaminação de óxido de háfnio (HfO_2). Da mesma forma, sabe-se que o óxido de háfnio, bem como o óxido de tória (ThO_2) podem exibir propriedades físicas e químicas similares às propriedades do óxido de zircônio. Conseqüentemente, embora as cápsulas da presente invenção sejam descritas em termos de seus teores de óxido de zircônio, avalia-se pelo versado na técnica que o óxido de háfnio e o óxido de tória podem ser substituídos, em parte ou completamente, por óxido de zircônio.

Em uma modalidade, as microesferas compreendem 45%, em peso, a 70%, em peso, de TiO_2 , 20%, em peso, a 55%, em peso, de La_2O_3 , e 5 a 25%, em peso, de ZrO_2 , HfO_2 , ThO_2 e misturas dos mesmos.

Em outra modalidade, as microesferas compreendem 60%, em peso, a 65%, em peso, de TiO_2 , 25%, em peso, a 35%, em peso, de La_2O_3 , e 5 a 10%, em peso, de ZrO_2 , HfO_2 , ThO_2 , e misturas dos mesmos.

As microesferas podem compreender ao menos 75%, em peso, 5 80%, em peso, 85%, em peso, e, até mesmo ao menos 90%, em peso, de TiO_2 , óxidos da série dos lantanídeos, e de ZrO_2 , HfO_2 , ThO_2 e misturas dos mesmos.

Em outra modalidade, a marcação de pavimento compreende microesferas transparentes que por sua vez compreendem ao menos 5 por cento, em mol, de Y_2O_3 , opcionalmente, em combinação com um ou mais 10 óxidos da série dos lantanídeos, ao menos 50 por cento, em mol, de TiO_2 e, opcionalmente, ao menos 5 por cento, em mol, de óxido de zircônio, óxido de hafnio, óxido de tória e misturas dos mesmos.

As microesferas aqui descritas podem compreender até 25%, em peso, (por exemplo, 1%, em peso, 2%, em peso, 3%, em peso, 4%, em peso, 15 5%, em peso, 6%, em peso, 7%, em peso, 8%, em peso, 9%, em peso, 10%, em peso, 11%, em peso, 12%, em peso, 13%, em peso, 14%, em peso) de outros óxidos metálicos. Esses outros óxidos metálicos são selecionados de tal modo que não depreciam as propriedades do índice de refração maior das microesferas. Outros óxidos metálicos podem ser selecionados em adição ao 20 propósito de reduzir o ponto de fusão do material, levando a um processamento mais fácil. Outros óxidos metálicos adequados incluem, por exemplo, LiO_2 , Na_2O , K_2O , óxidos alcalino-terrosos, como BaO , SrO , MgO e CaO , Al_2O_3 , ZnO , SiO_2 e B_2O_3 . Outros óxidos metálicos podem ser selecionados em adição ao propósito de aperfeiçoar as propriedades mecânicas do material. Tipicamente, 25 no entanto, a quantidade desses outros óxidos metálicos é, tipicamente, menor que 15%, em peso, menor que 10%, em peso, ou menos que 5%, em peso. Em algumas modalidades preferenciais, a composição é substancialmente isenta (menor que 1%, em peso) de quaisquer outros óxidos metálicos.

As microesferas vitrocerâmicas da invenção compreendem uma ou mais fases cristalinas, totalizando tipicamente ao menos 5% do volume. A cristalinidade é tipicamente desenvolvida através de tratamento por calor das cápsulas amorfas, embora algumas cápsulas vitrocerâmicas de acordo com a invenção e formadas por arrefecimento brusco das gotículas derretidas possam conter cristais sem um tratamento por calor secundário. Tal fase ou fases cristalinas podem incluir fases de óxido metálico relativamente puras com um único componente de óxido de titânio (por exemplo, anatásio, rútilo) e/ou óxido de zircônio (por exemplo, badeleíta). Da mesma forma, tal fase ou fases cristalinas podem incluir fases de óxido metálico relativamente puras com múltiplos componentes (por exemplo, ZrTiO₄). Tal fase ou fases cristalinas podem incluir soluções sólida cristalinas que são isoestruturais com fases de óxido metálico relativamente puras com um único componente ou com múltiplos componentes. Finalmente, tal fase ou fases cristalinas podem incluir ao menos uma fase cristalina não-relatada até o momento, em termos de estrutura e/ou composição cristalina. As composições exibem características de cristalização controladas, de tal modo que elas permaneçam transparentes durante os tratamentos por calor.

Pode-se incluir, também, corantes nas cápsulas da presente invenção. Tais corantes incluem, por exemplo, CeO₂, Fe₂O₃, CoO, Cr₂O₃, NiO, CuO, MnO₂, V₂O₅ e similares. Tipicamente, as cápsulas da presente invenção incluem não mais que cerca de 5%, em peso, (por exemplo 1%, 2%, 3%, 4%) de corante, com base no peso total das cápsulas (base óxida teórica). Da mesma forma, os elementos do grupo de terras raras, como praseodímio, neodímio, európio, érbio, túlio, itérbio podem, opcionalmente, ser incluídos para fornecerem cor ou fluorescência. De preferência, as microesferas são substancialmente isentas de óxido de chumbo (PbO) e óxido de cádmio (CdO).

As microesferas aqui descritas podem ser preparadas a partir de um processo de fusão. As microesferas preparadas a partir de um processo

de fusão são aqui descritas como "fundidas". Para facilidade na fabricação, é preferencial que a composição da microesfera exiba uma temperatura de liquidus relativamente baixa, como menor que cerca de 1700°C, e, de preferência, menor que cerca de 1600°C. Tipicamente, a temperatura liquidus é menor que cerca de 1500°C. Genericamente, as formulações inclusive àquelas em, ou próximas a, composição(ões) eutética(s) (por exemplo, composições eutéticas binárias ou ternárias) terão os menores pontos de fusão no sistema e, portanto, serão particularmente úteis.

Mediante a formação inicial a partir de um processo de fusão, as cápsulas formadas são as substancialmente amorfas e ainda podem conter alguma cristalinidade. De preferência, as composições formam microesferas vítreas transparentes e límpidas quando arrefecidas bruscamente. Mediante um tratamento por calor adicional, as cápsulas podem desenvolver uma cristalinidade sob a forma de uma estrutura vitrocerâmica, isto é, uma microestrutura em que os cristais cresceram de dentro de uma estrutura inicialmente amorfa e portanto se tornam cápsulas vitrocerâmicas. Mediante o tratamento por calor das cápsulas bruscamente arrefecidas, as cápsulas podem desenvolver uma cristalinidade sob a forma de uma estrutura vitrocerâmica em nanoscala, isto é, uma microestrutura em que os cristais menores que cerca de 100 nanômetros de dimensão cresceram de dentro de uma estrutura inicialmente amorfa e portanto se tornam cápsulas vitrocerâmicas. Uma microestrutura vitrocerâmica em nanoscala é uma estrutura vitrocerâmica microcristalina que compreende cristais em nanoscala. Também se encontra no escopo da presente invenção fornecer uma microcápsula transparente que seja predominantemente cristalina (isto é, maior que 50%, em volume, cristalina) diretamente após o arrefecimento brusco, contornando assim uma etapa de tratamento por calor. Acredita-se que nesses casos, as taxas de resfriamento empregadas não são grandes o

suficiente para preservar uma estrutura amorfia, porém são grandes o suficiente para formarem uma microestrutura nanocristalina.

Para os propósitos da presente invenção, as microesferas que exibem difração de raios X em concordância com a presença de uma fase cristalina são consideradas microesferas vitrocerâmicas. Uma diretriz aproximada neste campo diz que os materiais que compreendem menos que cerca de 1% do volume de cristais podem não exibir uma cristalinidade detectável nas medições típicas de difração de raios X de pó. Geralmente, considera-se que esses materiais são "amorfos por raios X" ou materiais vítreos, ao invés de materiais cerâmicos ou vitrocerâmicos. As microesferas que compreendem cristais e são detectáveis por medições de difração de raios X, tipicamente necessitam estar presentes em uma quantidade maior que, ou igual a, 1% do volume para detectabilidade, são consideradas microesferas vitrocerâmicas para os propósitos da presente invenção. Os dados de difração de raios X podem ser coletados através do uso de um Difratômetro Vertical Automatizado Philips junto ao Goniômetro de Ampla Gama do Tipo 150 100 00, fonte selada de raios X almejada de cobre, detector proporcional, fendas de recepção variáveis, fenda de entrada de 0,2° e monocromador de feixe difratado grafite (Philips Electronics Instruments Company, Mahwah, New Jersey, EUA), com configurações de medição com tensão de fonte de 45 kV, corrente de fonte de 35 mA, tamanho de etapa de 0,04° e tempo de permanência de 4 segundos. Da mesma forma, conforme o uso em questão, o termo "microesferas vítreas" refere-se a microesferas tendo menos de 1% do volume de cristais. De preferência, as microesferas vitrocerâmicas compreendem mais de 10% do volume de cristais. Com mais preferência, as microesferas vitrocerâmicas compreendem mais de 25% do volume de cristais. Com a máxima preferência, as microesferas vitrocerâmicas compreendem mais de 50% do volume de cristais.

Em modalidades preferenciais, as microesferas formam uma

estrutura vitrocerâmica microcristalina através de tratamento por calor e ainda permanecem transparentes. Para uma boa transparência, é preferível que as microesferas compreendam pouca ou nenhuma fração de volume de cristais maior que cerca de 100 nanômetros de dimensão. De preferência, as

5 microesferas compreendem menos que 20% do volume de cristais maior que cerca de 100 nanômetros de dimensão, com mais preferência, menos que 10% do volume, e com a máxima preferência, menos que cerca de 5% do volume. De preferência, o tamanho dos cristais na fase cristalina é menor que cerca de 20 nanômetros (0,02 micrômetros) em sua maior dimensão linear.

10 Tipicamente, cristais deste tamanho não dispersam luz visível de forma eficaz e, portanto, não diminuem significativamente a transparência.

As cápsulas da invenção podem ser produzidas e usadas em diversos tamanhos. É incomum que se formem deliberadamente cápsulas menores que 10 micrômetro de diâmetro, apesar de, às vezes, ser formada uma

15 fração de cápsulas abaixo de 2 micrômetros ou 3 micrômetros de diâmetro como um subproduto da fabricação de cápsulas maiores. Conseqüentemente, as cápsulas têm, de preferência, ao menos 20 micrômetros, (por exemplo, ao menos 50 micrômetros, ao menos 100 micrômetros, ao menos 150 micrômetros). Genericamente, os usos para cápsulas com alto índice de refração exigem que

20 elas sejam menores que cerca de 2 mm de diâmetro e, mais freqüentemente, menores que cerca de 1 mm de diâmetro (por exemplo, menores que 750 micrômetros, menores que 500 micrômetros, menores que 300 micrômetros).

As microesferas vítreas de acordo com a invenção podem ser preparadas por processos de fusão conforme apresentado, por exemplo, na

25 patente U.S. nº 3.493.403 (Tung et al). Em um processo útil, os materiais de partida são medidos sob a forma de particulado, sendo que cada material de partida tem, de preferência, cerca de 0,01 micrômetro a cerca de 50 micrômetros de tamanho e intimamente misturados entre si. As matérias-primas de partida

incluem compostos que formam óxidos mediante a fusão ou tratamento por calor. Estas podem incluir óxidos, (por exemplo, óxido de titânio, óxido de zircônio e óxido(s) de metal alcalino-terroso), hidróxidos, cloretos de ácido, cloretos, nitratos, carboxilatos, sulfatos, alcóxidos e similares e as diversa combinações dos 5 mesmos. Além disso, pode-se usar também óxidos metálicos com múltiplos componentes, como titanato de lantânia (La_2TiO_5) e titanato de bário (BaTiO_3).

As microesferas vítreas de acordo com a invenção podem, alternativamente, ser preparadas por outros processos convencionais como por exemplo, os apresentados na patente U.S. nº 2.924.533 (McMullen et al) e na 10 patente U.S. nº 3.499.745. A mistura de óxido pode ser derretida em um forno a gás ou elétrico até que todos os materiais de partida estejam sob a forma líquida. O lote líquido pode ser despejado em um jato de ar em alta velocidade. As 15 cápsulas do tamanho desejado são diretamente formadas no fluxo resultante. A velocidade do ar é ajustada neste método com a finalidade de induzir que uma proporção das cápsulas formadas tenha as dimensões desejadas. Tipicamente, essas composições têm uma viscosidade suficientemente baixa e alta tensão superficial. Os tamanhos típicos das cápsulas preparadas por este método variam a partir de diversos décimos de um milímetro até de 3 a 4 milímetros.

A fusão dos materiais de partida é tipicamente alcançada pelo 20 aquecimento a uma temperatura em uma faixa de cerca de 1500°C a cerca de 1900°C e, geralmente a uma temperatura, por exemplo, de cerca de 1700°C. Um método de aquecimento direto que usa um queimador de hidrogênio-oxigênio ou um queimador de acetileno-oxigênio, ou um método de aquecimento por forno que usa um forno de imagem curva, forno solar, forno de grafite ou forno de 25 óxido de zircônio, podem ser usados para derreter os materiais de partida.

Alternativamente, o material de partida derretido é bruscamente arrefecido em água, secado e esfacelado para formar partículas do tamanho desejado para as cápsulas finais. As partículas esfaceladas podem ser

peneiradas para garantir que elas estejam na faixa adequada de tamanhos. As partículas esfaceladas podem, então, ser conduzidas através de uma chama a uma temperatura suficiente para derreter novamente e esferoidizar as partículas.

Em um método preferencial, os materiais de partida são primeiramente formados em partículas de alimentação maiores. As partículas de alimentação são alimentadas diretamente em um queimador, como um queimador de hidrogênio-oxigênio, um queimador de acetileno-oxigênio ou um queimador de metano-ar e, então, bruscamente arrefecidas em água (por exemplo, sob a forma de uma cortina de água ou banho-maria). As partículas de alimentação podem ser formadas por fusão e trituração, aglomeração ou sinterização dos materiais de partida. Pode-se utilizar partículas aglomeradas de até cerca de 2000 micrômetros de tamanho (o comprimento da maior dimensão), embora as partículas de até cerca de 500 micrômetros de tamanho são preferenciais. As partículas aglomeradas podem ser constituídas por uma variedade de métodos bem conhecidos, como mistura em água, secagem por atomização, peletização e similares. O material de partida, particularmente, se estiver sob a forma de aglomerados, pode ser classificado de acordo com o melhor controle do tamanho de partícula das cápsulas resultantes. Seja aglomerado ou não, o material de partida pode ser alimentado no queimador, sendo que a chama do queimador se encontra em uma orientação horizontal. Tipicamente, as partículas de alimentação são alimentadas na chama em sua base. Deseja-se essa orientação horizontal pelo fato de esta poder produzir rendimentos muito altos (por exemplo, 100%) de partículas esféricas do nível desejado de transparência.

O procedimento para o resfriamento das gotículas fundidas pode envolver o resfriamento por ar ou o resfriamento rápido. O resfriamento rápido é alcançado, por exemplo, pelo gotejamento das gotículas fundidas de material de partida em um meio de resfriamento, como água ou óleo de resfriamento.

Além disso, pode-se usar um método onde as gotículas derretidas são aspergidas em um gás, como ar ou argônio. As cápsulas fundidas bruscamente arrefecidas resultantes são, tipicamente, suficientemente transparentes para uso como elementos de lente em artigos retrorreflexivos. Para determinadas 5 modalidades, elas também são suficientemente rígidas, fortes e tenazes para uso direto em artigos retrorreflexivos. Uma etapa subsequente de tratamento por calor pode otimizar suas propriedades mecânicas. Da mesma forma, o tratamento por calor e a cristalização levam a aumentos no índice de refração.

Em uma modalidade preferencial, um precursor de cápsula pode ser 10 formado e subsequente aquecido. Para uso na presente invenção, um "precursor de cápsula" refere-se ao material formado no formato de uma cápsula por fusão e resfriamento de uma composição inicial de cápsula. Este precursor de cápsula é também chamado de cápsula fundida bruscamente arrefecida e pode ser adequado para uso sem qualquer outro processamento se as propriedades 15 mecânicas, o índice de refração e a transparência apresentarem níveis desejáveis. O precursor de cápsula é formado pela fusão de uma composição inicial que contém quantidades fixas de matérias-primas (por exemplo, matéria-prima de titânio, matérias-primas opcionais), pela formação de gotículas fundidas de um tamanho de partícula predeterminado e pelo resfriamento dessas gotículas 20 fundidas. A composição inicial é preparada de tal modo que o precursor de cápsula resultante contenha os óxidos metálicos desejados em proporções predeterminadas. O tamanho de partícula das gotículas fundidas se encontra normalmente na faixa de cerca de 10 micrômetros a cerca de 2.000 micrômetros. 25 O tamanho de partícula dos precursores de cápsula, bem como o tamanho de partícula das cápsulas fundidas transparentes podem ser controlados pelo tamanho de partícula das gotículas derretidas.

Em determinadas modalidades preferenciais, um precursor de cápsula (isto é, cápsula fundida bruscamente arrefecida) é subsequente

aquecido. De preferência, esta etapa de aquecimento é realizada a uma temperatura abaixo do ponto de fusão do precursor de cápsula. Tipicamente, esta temperatura é de ao menos cerca de 750°C. De preferência, é cerca de 850°C a cerca de 1000°C, dado que não ultrapassa o ponto de fusão do precursor de cápsula. Se a temperatura de aquecimento do precursor de cápsula for muito baixa, o efeito de aumento do índice de refração ou as propriedades mecânicas das cápsulas resultantes serão insuficientes. Reciprocamente, se a temperatura de aquecimento for muito alta, a transparência da cápsula pode ser diminuída devido à dispersão de luz a partir de grandes cristais. Embora não hajam limitações específicas no momento desta etapa de aquecimento para aumentar o índice de refração, desenvolver a cristalinidade e/ou otimizar as propriedades mecânicas, o aquecimento durante ao menos cerca de 1 minuto é normalmente suficiente e este aquecimento deveria, de preferência, ser realizado durante cerca de 5 minutos a cerca de 100 minutos. Além disso, o preaquecimento (por exemplo, durante cerca de 1 hora) a uma temperatura na faixa de cerca de 600°C a cerca de 800°C antes do tratamento por calor pode ser vantajoso pelo fato de poder melhorar ainda mais a transparência e as propriedades mecânicas das cápsulas. Tipicamente e, de preferência, a etapa de tratamento por calor é administrada em ar ou oxigênio. Essas atmosferas são geralmente benéficas no aperfeiçoamento da característica de cor das cápsulas, tornando-as mais brancas. Também se encontra no escopo da presente invenção administrar o tratamento por calor em uma atmosfera além de ar ou oxigênio.

O último método de preaquecimento também é adequado para o crescimento de fases cristalinas puras em um estado disperso de maneira uniforme em uma fase amorfa. Uma fase cristalina contendo óxidos de zircônio, titânio, etc., pode se formar, também, em composições contendo altos teores de óxido de zircônio ou óxido de titânio mediante a formação das cápsulas a partir

do material fundido (isto é, sem um aquecimento subsequente). De forma significativa, as fases cristalinas são mais prontamente formadas (seja diretamente a partir do material fundido ou mediante um tratamento por calor subsequente) incluindo-se altas concentrações combinadas de óxido de titânio e
5 óxido de zircônio (por exemplo, uma concentração combinada maior que 70%).

As microesferas constituídas a partir de um processo de fusão são caracterizadas como "fundidas". As microesferas vítreas completamente fundidas compreendem uma rede vítreia atomisticamente homogênea, sólida e densa a partir da qual os nanocristais podem nuclear e crescer durante um
10 tratamento por calor subsequente.

Os valores de resistência à compressão das cápsulas da invenção podem ser determinados de acordo com o procedimento de teste descrito na patente U.S. nº 4.772.511 (Wood). Através do uso deste procedimento, as cápsulas demonstram uma resistência à compressão de preferência de ao
15 menos cerca de 350 MPa, com mais preferência, ao menos cerca de 700 MPa.

A durabilidade das cápsulas da invenção pode ser demonstrada expondo-as a um fluxo de areia orientado por ar comprimido de acordo com o procedimento de teste descrito na patente U.S. nº 4.758.469 (Lange). Através do uso deste procedimento, as cápsulas são resistentes à fratura, estilhaçamento e abrasão, conforme evidenciado pela retenção de cerca de
20 30% a cerca de 60% de seu brilho retrorrefletido original.

EXEMPLOS

A seguir, se fornece uma explicação da presente invenção com referência a seus exemplos e exemplos comparativos. Além disso,
25 deve-se compreender que a presente invenção não é limitada, de forma alguma, a estes exemplos. Todas as porcentagens estão expressas em porcentagem do peso total das composições, exceto onde indicado em contrário.

MÉTODOS DE TESTE

1. Os valores de brilho de emplastro úmido foram determinados através do uso de um retroluminômetro. O dispositivo direciona luz branca sobre uma camada única plana de microesferas 5 dispostas sobre um material de suporte branco em um ângulo de entrada fixo em relação ao plano normal até a camada única. O brilho retrorreflexivo, brilho de emplastro, é medido por um fotodetector em um ângulo de divergência fixo em relação ao ângulo de entrada (ângulo de observação) em unidades de $(Cd/m^2)/lux$. Os dados aqui relatados foram 10 medidos em um ângulo de entrada de -4° e em um ângulo de observação de $0,2^\circ$. As medidas de brilho retrorreflexivo foram calculadas com o propósito de comparação de brilho entre as cápsulas de diferentes composições. Os valores foram normalizados dividindo-se por um fator constante maior que o maior valor medido. Todas as medições foram 15 produzidas em amostras com uma camada de água com espessura de cerca de 1 milímetro no topo das cápsulas e em contato com as mesmas.

2. A difração de raios X foi usada para determinar a cristalinidade para certos exemplos de microesferas. Os dados de difração de raios X podem ser coletados através do uso de um Difratômetro Vertical Automatizado Philips 20 junto ao Goniômetro de Ampla Gama do Tipo 150 100 00, fonte selada de raios X almejada de cobre, detector proporcional, fendas de recepção variáveis, fenda de entrada de $0,2^\circ$ e monocromador de feixe difratado grafite (Philips Electronics Instruments Company, Mahwah, New Jersey, EUA), com configurações de medição com tensão de fonte de 45 kV, corrente de fonte de 35 mA, tamanho de 25 etapa de $0,04^\circ$ e tempo de permanência de 4 segundos.

3. O índice de refração das microesferas foi medido de acordo com T. Yamaguchi, "Refractive Index Measurement of High Refractive Index Beads", Applied Optics Volume 14, Número 5, páginas 1111 a 1115 (1975).

EXEMPLOS 1 A 24**MATERIAIS DE PARTIDA**

Os materiais de partida a seguir foram empregados nos exemplos:

óxido de zircônio - disponível comercialmente junto à divisão Z-

- 5 TECH da Carpenter Engineering Products, Bow, New Hampshire, EUA sob a
designação comercial "CF-PLUS-HM"

óxido de titânio - disponível comercialmente junto à KRONOS

Incorporated, Cranbury, New Jersey, EUA, sob a designação comercial
"KRONOS 1000"

- 10 **carbonato de bário** - disponível comercialmente junto à
Chemical Products Corporation, Cartersville, Georgia, EUA sob a designação
comercial "Type S"

- 15 **óxido de lantânia** - disponível comercialmente junto à
Treibacher, Industrie Inc., Toronto, Ontario, Canadá, sob a designação
comercial "Lanthanum Oxide La₂O₃, 99,9%"

óxido de alumínio - disponível comercialmente junto à ALCOA
Industrial Chemicals, Pittsburgh, PA, EUA, sob a designação comercial "16SG" e

- 20 **óxido de gadolinio** - disponível comercialmente junto à
Treibacher, Industrie Inc., Toronto, Ontario, Canadá, sob a designação
comercial "Gadolinium Oxide Gd₂O₃, 99,9%"

PREPARAÇÃO DE MICROESFERA

Para cada exemplo, as quantidades em gramas de cada óxido metálico, conforme especificado na Tabela 1 abaixo, foram combinadas em um moinho com jarra de porcelana de um quarto de galão (pouco menos de um litro) com 3 g de carboximetil celulose sódica (disponível comercialmente junto à Aqualon Division of Hercules Incorporated, Hopewell, VA, EUA sob a designação comercial "CMC 7L2C"), aproximadamente 350 g de água e aproximadamente 1600 g de meios de moagem de óxido de zircônio com 1 cm de diâmetro.

A pasta fluida resultante foi moída durante aproximadamente 24 horas e então secada de um dia para o outro a 100°C para produzir um bolo em pó misturado com os componentes distribuídos de maneira homogênea. Após a Trituração com o auxílio de um pilão e almofariz, as partículas secas e dimensionadas (<212 microns de diâmetro) foram alimentadas na chama de um maçarico de hidrogênio/oxigênio (disponível comercialmente junto à Bethlehem Apparatus Company, Hellertown, PA, EUA sob a designação comercial "Bethlehem Bench Burner PM2D Model-B"), chamado de "maçarico Bethlehem" mais adiante neste documento. O maçarico Bethlehem liberou hidrogênio e oxigênio nas seguintes taxas, litros por minuto padrão (SLPM):

	<u>Hidrogênio</u>	<u>Oxigênio</u>
Anel interno	8,0	3,0
Anel externo	23,0	9,8
Total	31,0	12,8

As partículas foram fundidas pela chama e transportadas para um vaso de arrefecimento brusco em água, produzindo microesferas fundidas. As partículas bruscamente arrefecidas foram secadas e então passadas pela chama do maçarico Bethlehem uma segunda vez, onde elas foram derretidas novamente e transportadas para o vaso de arrefecimento brusco em água. Uma porção das microesferas bruscamente arrefecidas foi tratada por calor aquecendo-se a 10°C/minuto até 850°C, mantendo-as em 850°C durante 1 hora e resfriando-se a fornalha.

A Tabela 2 descreve a composição teórica de cápsula para cada exemplo, levando em consideração a decomposição de todo carbonato que estiver presente nos lotes de matéria-prima. A tabela 2 relata, também, os valores do índice de refração para as microesferas bruscamente arrefecidas i) após a formação da chama e ii) após o tratamento por calor da fornalha. Finalmente, a Tabela 2 relata também os valores de brilho relativo de emplastro

úmido para as microesferas tratadas por calor que foram peneiradas em um diâmetro menor que 106 micrômetros. Os valores de brilho relativo de emplastro úmido para as microesferas peneiradas foram, aproximadamente, proporcionais à fração observada de microesferas transparentes presentes para cada uma das amostras, que variaram aproximadamente de 1 por cento a 5 aproximadamente 90 por cento (isto é, uma fração maior de microesferas transparentes levam a valores maiores de brilho relativo de emplastro úmido).

TABELA 1

Exemplo nº	Gd ₂ O ₃ (g)	La ₂ O ₃ (g)	ZrO ₂ (g)	TiO ₂ (g)	Al ₂ O ₃ (g)	BaCO ₃ (g)
1		35,2	26,6	138,2		
2		51,8	13,0	135,2		
3		67,6		132,4		
4		34,4	39,0	126,6		
5		50,6	25,4	124,0		
6		66,0	12,4	121,6		
7		81,0		119,0		
8		49,4	37,4	113,2		
9		64,6	24,4	111,0		
10		79,2	12,0	108,8		
11		93,2		106,8		
12		63,2	35,8	101,0		
13		77,6	23,4	99,0		
14		91,4	11,6	97,0		
15		33,6	50,8	115,6		
16		48,4	48,8	102,8		
17		25,4	25,6	125,0		30,8
18		33,4	12,	122,6		40,4
19		25,0	37,6	114,0		30,2
20		49,6	24,8	121,6	4,0	
21		64,8	12,2	119,0	4,0	
22		57,2	18,6	120,2	4,0	
23		55,0	16,6	124,4	4,0	
24	50,0		30,0	120,0		

TABELA 2

Exemplo n°	Gd_2O_3	La_2O_3	ZrO_2	TiO_2	Al_2O_3	BaO	Índice de refração após a formação da	Índice de refração após tratamento	Brilho (relativo) de emplastro úmido após tratamento por calor
							chama	por calor	calor
1		17,6	13,3	69,1			N/A	N/A	0,03
2		25,9	6,5	67,6			2,39	2,48	0,23
3		33,8		66,2			2,37	2,44	0,69
4		17,2	19,5	63,3			N/A	N/A	0,03
5		25,3	12,7	62,0			2,40	2,44	0,94
6		33,0	6,2	60,8			2,39	2,43	0,95
7		40,5		59,5			2,35	2,34	0,18
8		24,7	18,7	56,6			2,36	2,41	0,93
9		32,3	12,2	55,5			2,34	2,35	0,51
10		39,6	6,0	54,4			2,34	2,34	0,80
11		46,6		53,4			2,31	2,32	0,61
12		31,6	17,9	50,5			2,33	2,33	0,78
13		38,8	11,7	49,5			2,31	2,32	0,73
14		45,7	5,8	48,5			2,28	2,31	0,66
15		16,8	25,4	57,8			N/A	2,35	0,10
16		24,2	24,4	51,4			2,33	2,37	0,65
17		12,7	12,8	62,5		12,0	2,33	2,37	0,87
18		16,7	6,3	61,3		15,7	2,33	2,39	0,78
19		12,5	18,8	57,0		11,7	2,31	2,38	0,10
20		24,8	12,4	60,8	2,0		2,34	2,42	0,75
21		32,4	6,1	59,5	2,0		2,31	2,39	0,82
22		28,6	9,3	60,1	2,0		2,34	2,44	0,78
23		27,5	8,3	62,2	2,0		2,33	2,43	0,88
24	25,0		15,0	60,0			2,32	2,42	0,11

A Figura 4 fornece um gráfico dos dados de difração de raios X

medidos para as microesferas do Exemplo 18, peneiradas em menos que 106 micrômetros de diâmetro. Antes do tratamento por calor, as microesferas

5 são classificadas por serem amplamente amorfas em raios X, sendo que toda cristalinidade está presente em um nível menor que 10% por volume. Após

tratamento por calor, as microesferas transparentes são classificadas por incluírem aproximadamente 40% de cristalinidade por volume, conforme evidenciado pela aparência das características cristalinas no gráfico de difração de raios X.

5 EXEMPLO 25 - MARCAÇÃO DE PAVIMENTO

Um pedaço plano de cimento de pavimentação agregado ligado por asfalto medindo aproximadamente 4 centímetros de espessura, aproximadamente 8 centímetros por aproximadamente 15 centímetros de área e aproximadamente 850 gramas de massa, foi colocado junto com um pedaço de aproximadamente 10 7,6 gramas de aglutinante de marcação de pavimento termoplástico de alquida amarelo situado sobre ele (disponível comercialmente junto à Ennis Paint, Inc (Atlanta, Georgia, EUA) sob a designação comercial Pave-Mark Y5E-5), em um forno de convecção a 200°C. Após o aquecimento a 200°C durante 45 minutos, o aglutinante foi amaciado e fluiu até uma camada de revestimento relativamente 15 plana sobre o cimento. As microesferas do Exemplo 17 tratadas por calor, peneiradas em menos que 106 micrômetros de diâmetro, foram espalhadas sobre o cimento revestido por aglutinante quente. Através do uso de um microscópio óptico, observou-se que as microesferas foram incorporadas ao aglutinante a cerca da metade de seus diâmetros. Depois que o cimento de pavimentação 20 marcado resfriou, ele foi observado a uma distância de muitos metros, com uma lanterna em busca da retrorreflexividade. Uma vez secado, ele mostrou uma retrorreflexividade limitada. Quando submerso em água, ele exibe uma retrorreflexividade substancialmente maior e facilmente observável.

EXEMPLO 26 - MARCAÇÃO DE PAVIMENTO

Um pedaço plano de material de pavimentação do tipo cimento 25 Portland medindo aproximadamente 2 centímetros de espessura, aproximadamente 8 centímetros por aproximadamente 9 centímetros de área e aproximadamente 270 gramas de massa foi colocado, junto com um pedaço de

aproximadamente 15,6 gramas do aglutinante de marcação de pavimento termoplástico de alquida amarelo situado sobre ele, em um forno de convecção a 200°C. Após o aquecimento a 200°C durante 25 minutos, o aglutinante foi amaciado e fluiu até uma camada de revestimento relativamente plana sobre o cimento. As microesferas tratadas por calor do Exemplo 17, peneiradas em menos que 106 micrômetros de diâmetro, foram espalhadas sobre o cimento revestido por aglutinante quente. Através do uso de um microscópio óptico, observou-se que as microesferas foram incorporadas ao aglutinante a cerca da metade de seus diâmetros. A Figura 5 é uma fotomicrografia óptica das 5 cápsulas parcialmente incorporadas. Depois que o cimento de pavimentação 10 marcado resfriou, ele foi observado, a uma distância de muitos metros, com uma lanterna em busca da retrorreflexividade. Uma vez secado, ele exibiu uma retrorreflexividade limitada. Quando submerso em água, ele exibe uma retrorreflexividade substancialmente maior e facilmente observável.

REIVINDICAÇÕES

1. MÉTODO PARA MARCAÇÃO DE UMA SUPERFÍCIE DE PAVIMENTO, caracterizado pelo fato de compreender:

fornecer uma superfície de pavimento; e

5 aplicar uma marcação sobre a superfície de pavimento, sendo que a marcação de pavimento compreende microesferas transparentes ao menos parcialmente incorporadas a um aglutinante, sendo que ao menos uma porção das microesferas tem um índice de refração de ao menos 2,10 e compreende:

ao menos 40% em peso de TiO_2 ; e

10 ao menos 10% em peso de La_2O_3 .

2. MÉTODO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de as microesferas da porção terem um índice de refração de ao menos 2,30.

3. MÉTODO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de as microesferas da porção compreenderem uma estrutura vitrocerâmica.

4. MÉTODO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de as microesferas da porção compreenderem ao menos 25% em peso de La_2O_3 .

20 5. MÉTODO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de as microesferas da porção compreenderem 5 a 15% em peso de ZrO_2 , HfO_2 , ThO_2 e misturas dos mesmos.

6. MÉTODO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de as microesferas da porção compreenderem:

25 45 a 70% em peso de TiO_2 ;

20 a 55% em peso de La_2O_3 e

5 a 25%, em peso, de ZrO_2 , HfO_2 ThO_2 e misturas dos mesmos.

7. MÉTODO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de as microesferas da porção consistirem em ao menos 90%, em peso, de TiO₂, La₂O₃, ZrO₂, HfO₂ e ThO₂.

8. MÉTODO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado
5 pelo fato de as microesferas da porção compreenderem:

60 a 65% em peso de TiO₂;

25 a 35% em peso de La₂O₃; e

5 a 15% em peso de ZrO₂, HfO₂, ThO₂, e misturas dos mesmos.

10 9. MÉTODO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de as microesferas estarem incorporadas em elementos retrorreflexivos.

10. MÉTODO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de a marcação de pavimento ser uma fita compreendendo, ainda, um adesivo e opcionalmente um suporte, sendo que o adesivo é colocado em contato com a superfície de pavimento.

11. MATERIAL SÓLIDO VÍTREO, caracterizado pelo fato de conter uma composição que compreende:

45 a 70% em peso de TiO₂;

20 20 a 45% em peso de um ou mais óxidos metálicos selecionados entre óxidos dos elementos da série dos lantanídeos;

5 a 25% em peso de ZrO₂, HfO₂, ThO₂ e misturas dos mesmos,

25 em que o material sólido vítreo possui um índice de refração de pelo menos 2,10.

12. MATERIAL VITROCERÂMICO, caracterizado pelo fato de conter uma composição que compreende:

45 a 70% em peso de TiO₂;

20 a 45% em peso de um ou mais óxidos metálicos selecionados entre óxidos dos elementos da série dos lantanídeos;

5 a 25% em peso de ZrO₂, HfO₂, ThO₂ e misturas dos mesmos,

em que o material vitrocerâmico possui um índice de refração de pelo menos 2,10.

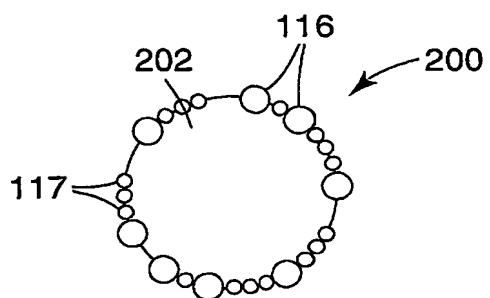


Fig. 1

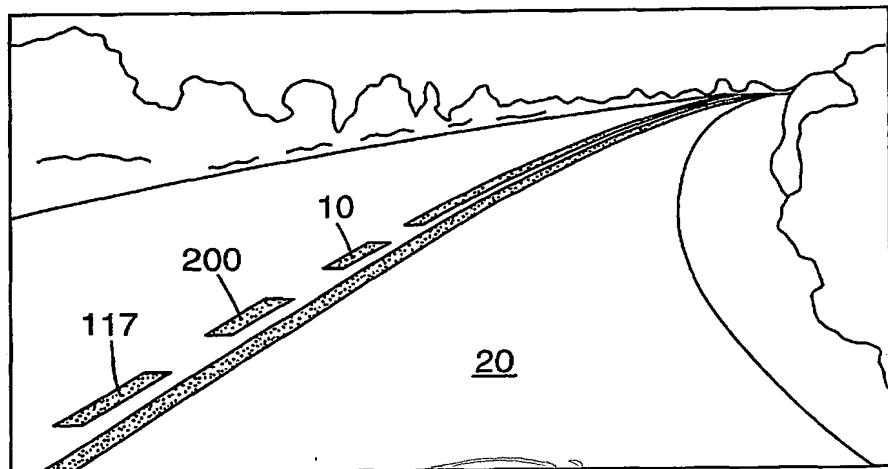


Fig. 2

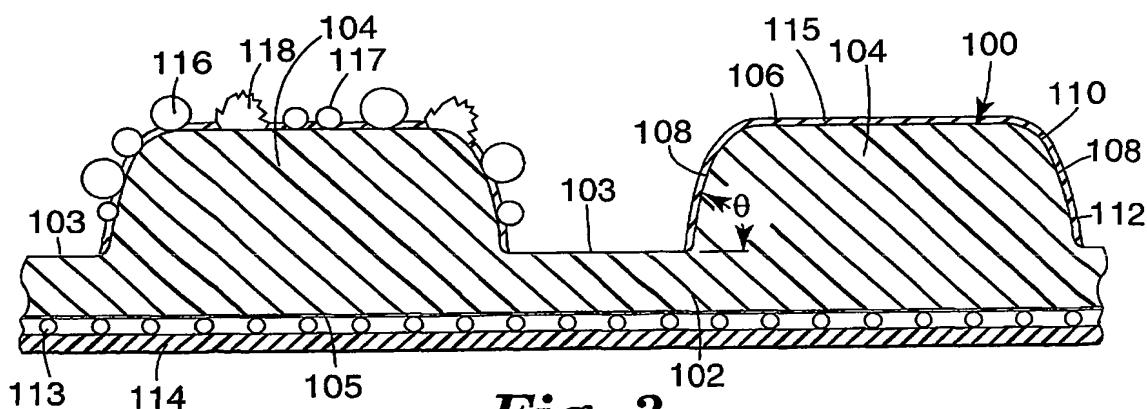


Fig. 3

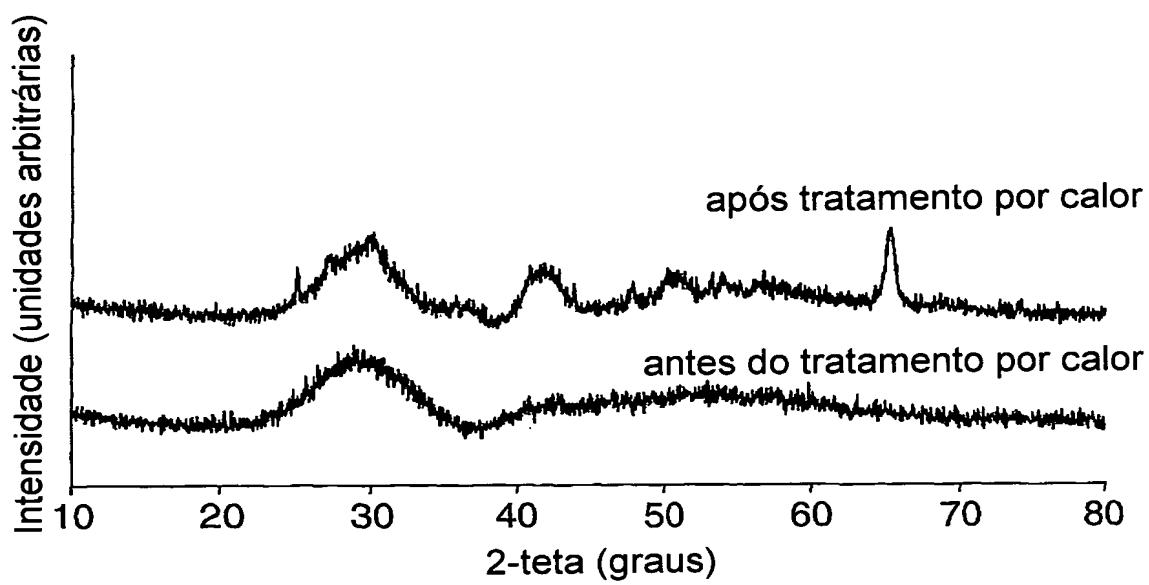


Fig. 4

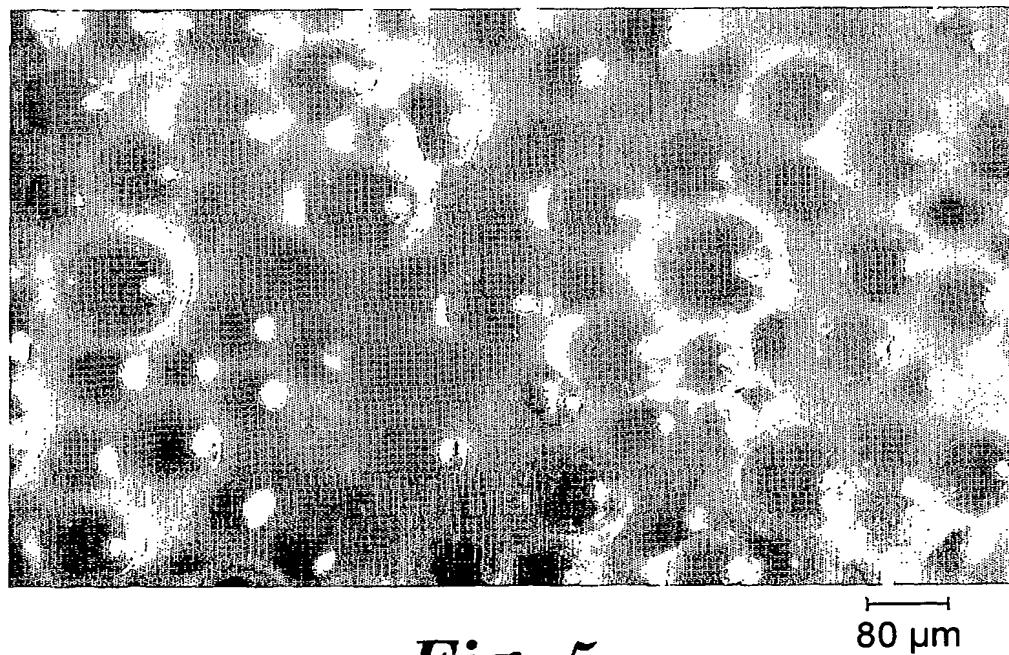


Fig. 5

PCT.018090051514

PI 0620511-9

RESUMO

"MÉTODOS PARA MARCAÇÃO DE UMA SUPERFÍCIE DE PAVIMENTO,
MÉTODO DE PRODUÇÃO DE MICROESFERAS, ARTIGO
RETROREFLEXIVO, MICROESFERAS TRANSPARENTES, MATERIAL
SÓLIDO VÍTREO, MATERIAL VITROCERÂMICO E ELEMENTO
RETRORREFLEXIVO"

Trata-se de artigos retrorreflexivos, como marcações para pavimentos, que compreendem microesferas transparentes parcialmente incorporadas a um aglutinante (por exemplo, polimérico). Descrevem-se, também, microesferas (por exemplo, vitrocerâmicas), métodos de preparo de microesferas e composições de materiais vítreos e composições de materiais vitrocerâmicos. Genericamente, as microesferas compreendem óxido(s) da série dos lantanídeos, óxido de titânio (TiO_2) e, opcionalmente, óxido de zircônio (ZrO_2).