

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2020-528396

(P2020-528396A)

(43) 公表日 令和2年9月24日(2020.9.24)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
CO 1 G 29/00 (2006.01)	CO 1 G 29/00	2 H 04 2
CO 3 C 12/02 (2006.01)	CO 3 C 12/02	4 G 04 7
CO 1 F 17/235 (2020.01)	CO 1 F 17/235	4 G 04 8
CO 1 G 25/00 (2006.01)	CO 1 G 25/00	4 G 06 2
CO 1 G 23/00 (2006.01)	CO 1 G 23/00	C 4 G 07 6

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 30 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2020-504151 (P2020-504151)	(71) 出願人	505005049 スリーエム イノベイティブ プロパティ ズ カンパニー
(86) (22) 出願日	平成30年7月19日 (2018.7.19)		アメリカ合衆国, ミネソタ州 55133 -3427, セントポール, ポストオ フィス ボックス 33427, スリーエ ム センター
(85) 翻訳文提出日	令和2年1月27日 (2020.1.27)	(74) 代理人	100110803 弁理士 赤澤 太朗
(86) 國際出願番号	PCT/IB2018/055395	(74) 代理人	100135909 弁理士 野村 和歌子
(87) 國際公開番号	W02019/021130	(74) 代理人	100133042 弁理士 佃 誠玄
(87) 國際公開日	平成31年1月31日 (2019.1.31)	(74) 代理人	100171701 弁理士 浅村 敏一
(31) 優先権主張番号	62/538,226		
(32) 優先日	平成29年7月28日 (2017.7.28)		
(33) 優先権主張国・地域又は機関	米国(US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】ナノ結晶性セラミック酸化物ビーズ

(57) 【要約】

複数のナノ結晶性体積%結晶性セラミック酸化物ビーズであって、ナノ結晶性セラミック酸化物ビーズが、最大250 nmの平均結晶子サイズを有し、各ビーズが、理論的酸化物ベースで、ナノ結晶性セラミック酸化物ビーズの総重量を基準として、合わせて、少なくとも40重量%のAl₂O₃、SiO₂、TiO₂、ZrO₂のうちの少なくとも1種と、少なくとも1重量%の遷移金属酸化物のうちの少なくとも1種又はB₂O₃又はCeO₂のうちの少なくとも1種とを含み、視覚的に暗色であり、赤外透過性である、ナノ結晶性セラミック酸化物ビーズ。ビーズは、例えば、路面標示において有用である。

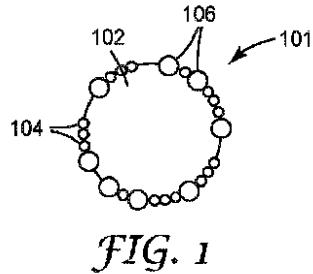


FIG. 1

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

複数のナノ結晶性セラミック酸化物ビーズであって、前記ナノ結晶性セラミック酸化物ビーズが、最大 250 nm の平均結晶子サイズを有し、各ビーズが、理論的酸化物ベースで、前記ナノ結晶性セラミック酸化物ビーズの総重量を基準として、合わせて、少なくとも 40 重量% の、 Al₂O₃、 SiO₂、 TiO₂、 又は ZrO₂ のうちの少なくとも 1 種と、少なくとも 1 重量% の、遷移金属酸化物のうちの少なくとも 1 種又は Bi₂O₃ 又は CeO₂ のうちの少なくとも 1 種とを含み、視覚的に暗色であり、赤外透過性である、複数のナノ結晶性セラミック酸化物ビーズ。

【請求項 2】

理論的酸化物ベースで、前記ナノ結晶性セラミック酸化物ビーズの総重量を基準として、合わせて少なくとも 80 重量% の SiO₂ 及び ZrO₂ を含む、請求項 1 に記載の複数のナノ結晶性セラミック酸化物ビーズ。

【請求項 3】

理論的酸化物ベースで、前記ナノ結晶性セラミック酸化物ビーズの総重量を基準として、合わせて少なくとも 80 重量% の Al₂O₃、 SiO₂ 及び ZrO₂ を含む、請求項 1 に記載の複数のナノ結晶性セラミック酸化物ビーズ。

【請求項 4】

理論的酸化物ベースで、前記ナノ結晶性セラミック酸化物ビーズの総重量を基準として、合わせて少なくとも 70 重量% の Al₂O₃、 SiO₂、 TiO₂、 及び ZrO₂ を含む、請求項 1 に記載の複数のナノ結晶性セラミック酸化物ビーズ。

【請求項 5】

理論的酸化物ベースで、前記ナノ結晶性セラミック酸化物ビーズの総重量を基準として、合わせて少なくとも 60 重量% の TiO₂ 及び ZrO₂ を含む、請求項 1 に記載の複数のナノ結晶性セラミック酸化物ビーズ。

【請求項 6】

理論的酸化物ベースで、前記ナノ結晶性セラミック酸化物ビーズの総重量を基準として、合わせて少なくとも 60 重量% の TiO₂ を含む、請求項 1 に記載のナノ結晶性セラミック酸化物ビーズ。

【請求項 7】

理論的酸化物ベースで、前記ナノ結晶性セラミック酸化物ビーズの総重量を基準として、合わせて少なくとも 5 重量% のアルカリ土類酸化物を更に含む、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の複数のナノ結晶性セラミック酸化物ビーズ。

【請求項 8】

理論的酸化物ベースで、前記ナノ結晶性セラミック酸化物ビーズの総重量を基準として、合わせて少なくとも 5 重量% の La₂O₃ を更に含む、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の複数のナノ結晶性セラミック酸化物ビーズ。

【請求項 9】

前記ビーズが、20 マイクロメートル ~ 2000 マイクロメートルの範囲のサイズを有する、請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の複数のナノ結晶性セラミック酸化物ビーズ。

【請求項 10】

前記ビーズが、少なくとも 200 MPa の平均破碎強度を有する、請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載の複数のナノ結晶性セラミック酸化物ビーズ。

【請求項 11】

前記ビーズが、900 nm で少なくとも 1.6 の屈折率を有する、請求項 1 ~ 10 のいずれか一項に記載の複数のナノ結晶性セラミック酸化物ビーズ。

【請求項 12】

前記ビーズが、3 g / cm³ ~ 6 g / cm³ の範囲の密度を有する、請求項 1 ~ 11 のいずれか一項に記載の複数のナノ結晶性セラミック酸化物ビーズ。

【請求項 13】

10

20

30

40

50

請求項 1 ~ 12 のいずれか一項に記載のナノ結晶性セラミック酸化物ビーズを含む、複数のコーティングされたビーズであって、前記ナノ結晶性セラミック酸化物ビーズが、セラミック酸化物の少なくとも 1 つの層をその上に有する外表面を有する、複数のコーティングされたビーズ。

【請求項 14】

セラミック酸化物の前記層が、 SiO_2 又は TiO_2 のうちの少なくとも 1 種を含む、請求項 13 に記載の複数のコーティングされたビーズ。

【請求項 15】

セラミック酸化物の前記層が、最大 1000 nm の平均厚さを有する、請求項 13 又は 14 に記載の複数のコーティングされたビーズ。

10

【請求項 16】

セラミック酸化物の前記層が、900 nm 光に対する光学的 1 / 4 波長コーティングの ± 30 % 以内の平均厚さを有する、請求項 13 ~ 15 のいずれか一項に記載の複数のコーティングされたビーズ。

【請求項 17】

前記ビーズが、赤外において再帰反射性である、請求項 13 ~ 16 のいずれか一項に記載の複数のコーティングされたビーズ。

【請求項 18】

請求項 1 ~ 17 のいずれか一項に記載の複数のビーズを含む物品。

20

【請求項 19】

前記複数のビーズの少なくとも一部が、主表面上に存在するか、又は少なくとも部分的に透明基材に埋め込まれている、請求項 18 に記載の物品。

【請求項 20】

前記複数のビーズの少なくとも一部が、主表面上に存在するか、又は少なくとも部分的に半透明基材に埋め込まれている、請求項 18 に記載の物品。

【請求項 21】

前記複数のビーズの少なくとも一部が、主表面上に存在するか、又は少なくとも部分的に不透明基材に埋め込まれている、請求項 18 に記載の物品。

【請求項 22】

前記複数のビーズの少なくとも一部が、少なくとも 1 つのバーコードを呈するように配置されている、請求項 18 ~ 21 のいずれか一項に記載の物品。

30

【請求項 23】

前記複数のビーズの少なくとも一部が、少なくとも 1 つの英数字を呈するように配置されている、請求項 18 ~ 22 のいずれか一項に記載の物品。

【請求項 24】

路面標示である、請求項 18 ~ 23 のいずれか一項に記載の物品。

【請求項 25】

暗色主表面を有する塗料層であって、前記塗料層が請求項 1 ~ 17 のいずれか一項に記載の複数のビーズを含み、前記暗色主表面が、900 nm において、前記複数のビーズが存在しない同じ表面の再帰反射性の少なくとも 2 倍の再帰反射性を有する、塗料層。

40

【請求項 26】

暗色主表面を有するフィルムであって、前記フィルムの層が請求項 1 ~ 17 のいずれか一項に記載の複数のビーズを含み、前記暗色主表面が、900 nm において、前記複数のビーズが存在しない同じ表面の再帰反射性の少なくとも 2 倍の再帰反射性を有する、フィルム。

【請求項 27】

請求項 1 ~ 17 のいずれか一項に記載のナノ結晶性セラミック酸化物ビーズの製造方法であって、グリーンセラミック粒子を火炎加熱して前記複数のナノ結晶性セラミック酸化物ビーズを提供することを含む、方法。

【請求項 28】

50

前記複数のナノ結晶性セラミック酸化物ビーズを熱処理することを更に含む、請求項27に記載の方法。

【請求項29】

請求項1～17のいずれか一項に記載のナノ結晶性セラミック酸化物ビーズの製造方法であって、

ゾルゲルから粒子を形成して、形成された粒子を提供することと、

前記形成された粒子をか焼して、か焼した粒子を提供することと、

前記か焼した粒子を焼結して、前記複数のナノ結晶性セラミック酸化物ビーズを提供することと、

を含む、方法。

10

【請求項30】

前記複数のナノ結晶性セラミック酸化物ビーズを熱処理することを更に含む、請求項29に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【背景技術】

【0001】

関連出願の相互参照

本出願は、2017年7月28日に出願された米国特許仮出願第62/538226号の優先権を主張するものであり、その開示の全容が参考により本明細書に組み込まれる。

【0002】

自律型車両などのインテリジェントシステムは、複数の検知システムを有し、人間の運転者及び操縦者が利用できる可視的な手がかりに加えて、隠された（不可視）情報を提供する材料及びマーキングから潜在的に利益を得ることができる。

20

【0003】

ビーズ化された再帰反射剤は、そのような隠された情報を提供することが知られている。しかしながら、従来のビーズ及び再帰反射剤は、耐久性、屈折率、可視性能と不可視性能とのコントラストが不足しており、又は日中の望ましくない顕著性を有する。

【発明の概要】

【0004】

一態様において、本開示は、複数（すなわち、少なくとも100、典型的には少なくとも1000）のナノ結晶性（すなわち、少なくとも50（いくつかの実施形態では、少なくとも55、60、65、70、75、80、85、90、95、96、97、98、あるいは少なくとも99）体積%）の結晶性セラミック酸化物ビーズであって、ナノ結晶性セラミック酸化物ビーズが、最大250nm（いくつかの実施形態では、最大200nm、150nm、100nm、75nm、又は最大50nm、いくつかの実施形態では、10nm～250nm、10nm～200nm、10nm～150nm、10nm～100nm、10nm～75nm、あるいは10nm～50nmの範囲）の平均結晶子サイズを有し、各ビーズが、理論的酸化物ベースで、ナノ結晶性セラミック酸化物ビーズの総重量を基準として、合わせて、少なくとも40（いくつかの実施形態では、少なくとも45、50、55、60、65、70、75、80、85、90、95、96、97、98、あるいは最大99、いくつかの実施形態では、40～99、50～99、75～99、80～99、85～99、あるいは95～99の範囲）重量%の、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 TiO_2 、又は ZrO_2 のうちの少なくとも1種、と少なくとも1（いくつかの実施形態では、少なくとも2、3、4、5、10、15、20、25、30、35、あるいは少なくとも40、いくつかの実施形態では、1～40、1～35、1～30、1～25、1～20、1～15、1～10、1～5、5～40、あるいは5～20の範囲）重量%の、遷移金属酸化物のうちの少なくとも1種（例えば、理論的酸化物ベースで、 Cr_2O_3 、 CoO 、 CuO 、 Fe_2O_3 、 MnO 、 NiO 、又は V_2O_5 若しくは Bi_2O_3 若しくは CeO_2 のうちの少なくとも1種のうちの少なくとも1種の酸化物）を含み、実施例1に記載の方法によって決定されるとおり、400nm～700nmの範囲の少なくとも1つの

30

40

50

波長において、遷移金属酸化物、 Bi_2O_3 、及び CeO_2 を含有しない同じセラミック酸化物ビーズと比較して、視覚的に暗色である（すなわち、再帰反射率が10%以下（いくつかの実施形態では、5、4、3、2以下、あるいは1以下、いくつかの実施形態では、1~10、あるいは1~5%の範囲）であり）、700nm超~1000nmの範囲の少なくとも1つの波長において、遷移金属酸化物及び Bi_2O_3 、及び CeO_2 を含有しない同じセラミック酸化物ビーズと比較して、赤外（infrared、IR）透過性である（すなわち、再帰反射率が少なくとも20、いくつかの実施形態では、少なくとも25、30、35、40、45、50、55、60、65、70、75、80、85、90、95、あるいは少なくとも100%である）、結晶性セラミック酸化物ビーズを記載する。

【0005】

10

本願において、

【0006】

「セラミック酸化物」は、非晶質、ガラス、結晶性、ガラスセラミック、及びこれらの組み合わせの酸化物を指す。

【0007】

「理論的酸化物ベースで」とは、セラミック酸化物（例えば、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 TiO_2 、 ZrO_2 など）の理論的酸化物成分を指すが、セラミック酸化物は、存在する酸化物成分を実際に有してもよく、有していないてもよい。例えば、 Al_2O_3 及び SiO_2 を含むセラミック酸化物は、アルミニシリケートの形態の Al_2O_3 及び SiO_2 を有し得る。

20

【0008】

別の態様では、本開示は、本明細書に記載のナノ結晶性セラミック酸化物ビーズの製造方法であって、グリーンセラミック粒子を火炎加熱して複数のナノ結晶性セラミック酸化物ビーズを提供することを含む、方法を記載する。

【0009】

別の態様では、本開示は、本明細書に記載のナノ結晶性セラミック酸化物ビーズの製造方法であって、

ゾルゲルから粒子を形成して、形成された粒子を提供することと、

形成された粒子をか焼して、か焼した粒子を提供することと、

か焼した粒子を焼結して、複数のナノ結晶性セラミック酸化物ビーズを提供することと

30

、
を含む方法を記載する。

【0010】

本明細書に記載のナノ結晶性セラミック酸化物ビーズは、例えば、物品（例えば、路面標示、標識、タグ、布地、衣類、及び別の機械可読情報源）の一部として有用である。本明細書に記載されるビーズは、耐久性物品、例えば、低レベルの可視反射及び可視の再帰反射と組み合わせて、赤外（IR）波長範囲において有用なレベルの再帰反射を有する、路面標示をもたらす。このような物品は、IR源及びセンサを用いて検出又は読み取りができる一方で、人間の視覚的注意をひくことはほとんど又はまったくない。いくつかの実施形態において、このようなビーズは、従来のガラスピーズと比較して優れた機械的及び光学的特性を呈する。

40

【図面の簡単な説明】

【0011】

【図1】例示的な再帰反射素子の断面図である。

【0012】

【図2】例示的な路面標示の斜視図である。

【0013】

【図3】例示的な路面標示テープの断面図である。

【0014】

【図4】バーコードを形成するように配置された、本明細書に記載のビーズを有する例示

50

的な路面標示の斜視図である。

【0015】

【図4A】バーコードを形成するように配置された、本明細書に記載のビーズを示す、図4の一部分の拡大図である。

【0016】

【図5】C E 1 及び E X 1 試料 1 ~ 4 の波長依存性吸光度に対する、ドーパント濃度を変化させた効果を示す。

【0017】

【図6】E X 1 試料のパッチ輝度値対ドーパント濃度を示す。

【0018】

【図7】C E 1 及び E X 1 試料 1 ~ 4 の相対的再帰反射率対波長を示す。

【0019】

【図8】E X 2 試料 5 A ~ 5 F の相対的再帰反射率対波長を示す。

【0020】

【図9】E X 3 試料 6 ~ 9 の波長依存性再帰反射スペクトル (wavelength dependent reflectance spectra) を示す。

【0021】

【図10】E X 4 試料 10 ~ 13 の波長依存性再帰反射スペクトルを示す。

【0022】

【図11】E X 5 試料 14 、試料 14 HT 900 C 、 C E 1 、及び E X 2 試料 5 A 及び 5 F の波長依存性再帰反射スペクトルを示す。

【発明を実施するための形態】

【0023】

本明細書に記載のナノ結晶性ビーズは、少なくとも 50 (いくつかの実施形態では、少なくとも 55、60、65、70、75、80、85、90、95、96、97、98、あるいは少なくとも 99) 体積 % の結晶性セラミック酸化物である。結晶化度の体積 % は、X 線回折などの既知の方法によって、又は従来の透過電子顕微鏡 (transmission electron microscopy、TEM) 画像分析技術を使用して、決定することができる。

【0024】

本明細書に記載のナノ結晶性ビーズは、最大 250 nm (いくつかの実施形態では、最大 200 nm、150 nm、100 nm、75 nm、又は最大 50 nm、いくつかの実施形態では、10 nm ~ 250 nm、10 nm ~ 200 nm、10 nm ~ 150 nm、10 nm ~ 100 nm、10 nm ~ 75 nm、あるいは 10 nm ~ 50 nm の範囲) の平均結晶子サイズを有する。平均結晶子サイズは、従来の TEM 画像分析技術を使用して決定することができる。

【0025】

本明細書に記載のセラミック酸化物ビーズの製造技術としては、当該技術分野において既知のものが挙げられる。例示的なセラミック酸化物としては、理論的酸化物ベースで、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 TiO_2 、又は ZrO_2 、及びアルカリ土類酸化物又は La_2O_3 のうちの少なくとも 1 種が挙げられる。セラミック酸化物の組み合わせとしては、アルミニケイ酸塩、チタン酸ランタン、アルカリ土類チタン酸塩 (alkaline earth titanate) 、ケイ酸ジルコニアム、アルミニケイ酸ジルコニアム、及びアルカリ土類変性ジルコニアムチタンアルミニケイ酸塩 (alkaline earth modified zirconium titanium aluminosilicate) が挙げられる。

【0026】

本明細書に記載のナノ結晶性ビーズは、理論的酸化物ベースで、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 TiO_2 、又は ZrO_2 のうちの少なくとも 1 種を、ナノ結晶性セラミック酸化物ビーズの総重量を基準として、合わせて少なくとも 40 (いくつかの実施形態では、少なくとも 45、50、55、60、65、70、75、80、85、90、95、96、97、98、あるいは最大 99、いくつかの実施形態では、40 ~ 99、50 ~ 99、75 ~ 9

10

20

30

40

50

9、80～99、85～99、あるいは95～99の範囲)重量%で、含む。本明細書に記載のナノ結晶性ビーズはまた、理論的酸化物ベースで、ナノ結晶性セラミック酸化物ビーズの総重量を基準として、少なくとも1(いくつかの実施形態では、少なくとも2、3、4、5、10、15、20、25、30、35、あるいは少なくとも40、いくつかの実施形態では、1～40、1～35、1～30、1～25、1～20、1～15、1～10、1～5、5～40、あるいは5～20の範囲)重量%の遷移金属酸化物のうちの少なくとも1種(例えば、理論的酸化物ベースで、Cr₂O₃、CoO、CuO、Fe₂O₃、MnO、NiO、又はV₂O₅若しくはBi₂O₃若しくはCeO₂のうちの少なくとも1種のうちの少なくとも1種の酸化物)を含む。これらの成分の特に有利な範囲は、2～15重量%、又は3～10重量%の、遷移金属酸化物のうちの少なくとも1種を含む。そのような範囲は、屈折率、融解拳動、消光拳動、及び結晶化拳動などの、ベース組成物の重要な特性を維持しながら、光学的再帰反射の所望の減衰をもたらす傾向がある。

10

【0027】

いくつかの実施形態において、本明細書に記載のナノ結晶性セラミック酸化物ビーズは、理論的酸化物ベースで、ナノ結晶性セラミック酸化物ビーズの総重量を基準として、合わせて少なくとも80(いくつかの実施形態では、少なくとも85、90、95、96、97、98、あるいは99)重量%のSiO₂及びZrO₂を含む。ケイ酸ジルコニアウムビーズは、ゾルゲルなどの、当該技術分野において既知の技術によって製造することができる。いくつかの実施形態では、ビーズは直径100マイクロメートル超である。

20

【0028】

いくつかの実施形態において、本明細書に記載のナノ結晶性セラミック酸化物ビーズは、理論的酸化物ベースで、ナノ結晶性セラミック酸化物ビーズの総重量を基準として、合わせて少なくとも80(いくつかの実施形態では、少なくとも85、90、95、96、97、98、あるいは99)重量%のAl₂O₃、SiO₂、及びZrO₂を含む。ジルコニアウムアルミニケイ酸塩ビーズは、例えば、ゾルゲル及び火炎形成などの、当該技術分野において既知の技術によって製造することができる。

20

【0029】

いくつかの実施形態において、本明細書に記載のナノ結晶性セラミック酸化物ビーズは、理論的酸化物ベースで、ナノ結晶性セラミック酸化物ビーズの総重量を基準として、合わせて少なくとも70(いくつかの実施形態では、少なくとも75、80、85、90、95、96、97、98、あるいは99)重量%のAl₂O₃、SiO₂、TiO₂、及びZrO₂を含む。このようなビーズは、例えば、火炎形成などの、当該技術分野において既知の技術によって製造することができる。

30

【0030】

いくつかの実施形態において、本明細書に記載のナノ結晶性セラミック酸化物ビーズは、理論的酸化物ベースで、ナノ結晶性セラミック酸化物ビーズの総重量を基準として、合わせて少なくとも60(いくつかの実施形態では、少なくとも65、70、75、80、85、90、95、96、97、98、あるいは99)重量%のTiO₂及びZrO₂を含む。このようなビーズは、火炎形成などの、当該技術分野において既知の技術によって製造することができる。いくつかの実施形態において、このようなビーズは、2.2超(いくつかの実施形態では、2.3、あるいは2.4超)の屈折率を有する。いくつかの実施形態において、このようなビーズは、水に浸したときに再帰反射を呈する。

40

【0031】

いくつかの実施形態において、本明細書に記載のナノ結晶性セラミック酸化物ビーズは、理論的酸化物ベースで、ナノ結晶性セラミック酸化物ビーズの総重量を基準として、合わせて少なくとも60(いくつかの実施形態では、少なくとも65、70、75、80、85、90、95、96、97、98、あるいは99)重量%のTiO₂を含む。このようなビーズは、火炎形成などの、当該技術分野において既知の技術によって製造することができる。いくつかの実施形態において、このようなビーズは、2.2超(いくつかの実施形態では、2.3、あるいは2.4超)の屈折率を有する。いくつかの実施形態におい

50

て、このようなビーズは、水に浸したときに再帰反射を呈する。

【0032】

いくつかの実施形態において、本明細書に記載のナノ結晶性セラミック酸化物ビーズは、ナノ結晶性セラミック酸化物ビーズの総重量を基準として、合わせて少なくとも5(いくつかの実施形態では、少なくとも10、15、20、25、あるいは最大30、いくつかの実施形態では、5~30の範囲)重量%のアルカリ土類酸化物を更に含む。アルカリ土類酸化物は、ビーズの化学的耐久性を著しく損なうことなく、火炎形成に有用なフラックスをもたらす。

【0033】

いくつかの実施形態において、本明細書に記載のナノ結晶性セラミック酸化物ビーズは、理論的酸化物ベースで、ナノ結晶性セラミック酸化物ビーズの総重量を基準として、合わせて少なくとも5(いくつかの実施形態では、少なくとも10、15、20、25、30、35、あるいは40)重量%のLa₂O₃を更に含む。酸化ランタンは、有用なフラクシング及び高屈折率をもたらす。

【0034】

本明細書に記載のナノ結晶性ビーズは、400nm~700nmの範囲の少なくとも1つの波長において、遷移金属酸化物、Bi₂O₃、及びCeO₂を含有しない同じセラミック酸化物ビーズと比較して、視覚的に暗色であり(すなわち、再帰反射率が10%以下(いくつかの実施形態では、5、4、3、2以下、あるいは1以下、いくつかの実施形態では、1~10、あるいは1~5%の範囲)であり)、700nm超~1000nmの範囲の少なくとも1つの波長において、遷移金属酸化物及びBi₂O₃、及びCeO₂を含有しない同じセラミック酸化物ビーズと比較して、赤外(IR)透過性である(すなわち、再帰反射率が少なくとも20、いくつかの実施形態では、少なくとも25、30、35、40、45、50、55、60、65、70、75、80、85、90、95、あるいは100%である)。波長の関数としての再帰反射強度は、以下の実施例1に記載される。

【0035】

いくつかの実施形態において、本明細書に記載のナノ結晶性セラミック酸化物ビーズは、20マイクロメートル~2000マイクロメートルの範囲(いくつかの実施形態では、20マイクロメートル~1000マイクロメートル、20マイクロメートル~500マイクロメートル、20マイクロメートル~250マイクロメートル、50マイクロメートル~250マイクロメートル、あるいは75マイクロメートル~150マイクロメートルの範囲)のサイズを有する。

【0036】

いくつかの実施形態において、本明細書に記載されたナノ結晶性セラミック酸化物ビーズは、少なくとも100(いくつかの実施形態では、少なくとも200、300、400、500、600、あるいは700)MPaの平均破碎強度を有する。本明細書に記載のナノ結晶性セラミック酸化物ビーズの平均破碎強度は、参照によりその開示内容が組み込まれる米国特許第4,772,511号(Wood)の試験手順に従って決定することができる。マイクロスフィアの破碎抵抗は、以下の実施例に記載されるように測定される。

【0037】

いくつかの実施形態において、本明細書に記載のナノ結晶性セラミック酸化物ビーズは、900nmで少なくとも1.6(いくつかの実施形態では、1.7、1.8、1.9、2.0、2.1、2.2、2.3、あるいは少なくとも2.4)の屈折率を有する。本明細書に記載のナノ結晶性セラミック酸化物ビーズ900nmにおける屈折率は、参照によりその開示内容が本明細書に組み込まれるT.Yamaguchi,「Refractive Index Measurement of High Refractive Index Beads」, Applied Optics, Vol. 14, No. 5, pp. 1111-1115(1975)に記載されているように決定することができる。

【0038】

10

20

30

40

50

いくつかの実施形態では、本明細書に記載のナノ結晶性セラミック酸化物ビーズは、 $3\text{ g / cm}^3 \sim 6\text{ g / cm}^3$ の範囲の密度を有する。本明細書に記載のナノ結晶性セラミック酸化物ビーズの密度は、ヘリウム比重びん、又はメスシリンダー内の水変位による単純な重量測定及び体積測定を含む、当該技術分野において既知の技術によって決定することができる。

【0039】

いくつかの実施形態において、本明細書に記載のナノ結晶性セラミック酸化物ビーズは、セラミック酸化物の少なくとも1つの層（いくつかの実施形態では、2層、3層、又はそれ以上の層）を有する外表面を有する。いくつかの実施形態において、セラミック酸化物の層は、理論的酸化物ベースで、 TiO_2 又は SiO_2 のうちの少なくとも1種を含む。 TiO_2 又は SiO_2 を含む層は、例えば、一体型鏡面反射体、反射防止層を得るために使用することができ、所望の波長を他の波長よりも強く反射するか又は反射防止するように調整することができる。

10

【0040】

いくつかの実施形態において、セラミック酸化物の層は、最大1000（いくつかの実施形態では、最大750、500、250、200、あるいは最大150、いくつかの実施形態では、50～250、あるいは50～150の範囲）nmの平均厚さを有する。いくつかの実施形態において、セラミック酸化物の層は、900 nm光に対する光学的1/4波長コーティングの±30%以内の平均厚さを有する。コーティング厚さは、破壊したビーズの走査電子顕微鏡検査（scanning electron microscopy、SEM）又は透過型電子顕微鏡検査（transmission electron microscopy、TEM）を使用して、又は（参照によりその開示内容が本明細書に組み込まれる米国特許第6,978,896号（Budd et al.）に記載されているように）、視覚的に透過性のビーズをコーティングし、再帰性反射色を観察することによって、決定することができる。1/4波長コーティングは、所望の波長/（4×コーティングの屈折率）に等しい厚さを有する。ビーズ屈折率（refractive index、RI）と空気との間のコーティング中間体の1/4波長（例えば、 $RI = 1.9$ のビードに対して $RI = 1.4$ を有するシリカコーティング）は、前面反射をもたらす。比較的高いRI及び低いRIの1/4波長コーティング（例えば、それぞれ $RI = 1.4$ 、2.2、1.4を有する、非晶質シリカ・非晶質チタニア・非晶質シリカ）の積層体は、非反射性、非着色性、又は吸収性着色物品にとって有用な一体型反射体をもたらす。

20

【0041】

物品のいくつかの実施形態において、本明細書に記載の複数のビーズの少なくとも一部は、本明細書に記載のコーティングされたビーズであってもよく、又はそれを含んでもよく、本明細書に記載の複数のビーズの少なくとも一部が、透明（すなわち、ポリマー）基材の主表面上に存在し、かつ/又は少なくとも部分的に透明基材に埋め込まれる。例示的な透明基材としては、架橋ポリマー（例えば、ポリウレタン、ポリ尿素、エボキシ、及びポリエステル）並びに熱可塑性樹脂（例えば、エチレンアクリル酸コポリマー、エチレンメタクリル酸コポリマー、及びそれらのアイオノマー、並びにポリエステル）層が挙げられる。透明基材は、低昼光顯著性（low daylight conspicuity）を有する物品をもたらすことができる。

30

【0042】

物品のいくつかの実施形態において、本明細書に記載の複数のビーズの少なくとも一部は、本明細書に記載のコーティングされたビーズであってもよく、又はそれを含んでいてもよく、半透明（すなわち、ポリマー）基材の主表面上に存在し、かつ/又は少なくとも部分的に半透明基材に埋め込まれている。例示的な半透明基材としては、半結晶性ポリマーが挙げられる。半透明基材は、低昼光顯著性を有する物品をもたらすことができる。

40

【0043】

物品のいくつかの実施形態において、本明細書に記載される複数のビーズの少なくとも一部は、本明細書に記載のコーティングされたビーズであってもよく、又はそれを含んで

50

もよく、本明細書に記載の複数のビーズの少なくとも一部が、不透明（すなわち、顔料充填ポリマー）基材の主表面上に存在し、かつ／又は少なくとも部分的に不透明基材に埋め込まれている。例示的な不透明基材としては、架橋（例えば、ポリウレタン、ポリ尿素、エポキシ、及びポリエステル）コーティング並びに熱可塑性樹脂（例えば、エチレンアクリル酸コポリマー、エチレンメタクリル酸コポリマー、及びそれらのアイオノマー、並びにポリエステル）層が挙げられる。不透明基材は、他の反射体なしに有用なレベルの再帰反射を実現し得る、着色基材になり得る。不透明基材は、色及び強度について局所的背景に合致する視覚的に暗色である色素又は着色物品により、低顯著性を有し得る。物品のいくつかの実施形態において、基材は顔料（例えば、真珠光沢顔料）を更に含む。いくつかの実施形態において、顔料は可視光を吸収するが、赤外（IR）光を反射する。例示的な顔料としては、チタニア、赤外（IR）反射性黒色顔料（例えば、Ferrero Corporation, Cleveland, OHから商品名「BLACK ECLIPSE 10202」で入手可能）、及び真珠光沢顔料が挙げられる。代表的な顔料は、例えば、BASF Corporation, Florham Park, NJから商品名「GLACIER EXTERIOR SILK WHITE EH 2112」で入手可能である。

10

【0044】

物品のいくつかの実施形態において、複数のビーズの少なくとも一部は、コーティングされたビーズであってもよく、又はそれを含んでもよく、基材の主表面上に配置され、かつ／又は少なくとも部分的に基材に埋め込まれて、少なくとも1つのパターン（例えば、バーコード）を呈する。物品のいくつかの実施形態において、複数のビーズの少なくとも一部は、コーティングされたビーズであってもよく、又はそれを含んでもよく、基材の主表面上に配置され、かつ／又は少なくとも部分的に基材に埋め込まれて、少なくとも1つの英数字を呈する。

20

【0045】

物品のいくつかの実施形態において、第1の複数のビーズとは異なる（例えば、ビーズ及び／又はビーズ上のコーティング間でサイズ、組成、微細構造が異なる）、少なくとも1種の更なる複数のビーズがある。ビーズの組み合わせを含む物品は、単純にビーズ化された領域及び非ビーズ化領域より複雑なパターンを有することができる（例えば、高及び低再帰反射性、波長コントラストの異なるレベル、可視対IRパターンの異なる組み合わせなど）。

30

【0046】

別の態様において、本開示は、本明細書に記載のナノ結晶性セラミック酸化物ビーズの製造方法を記載し、この方法は、複数のナノ結晶性セラミック酸化物ビーズを提供するためにグリーンセラミック粒子を火炎加熱することを含む（例えば、参照によりその開示内容が本明細書に組み込まれる、米国特許第7,579,293号（Frey et al.）を参照されたい（例えば、col.10, line 45～col.13, line 64を参照））。

30

【0047】

別の態様では、本開示は、本明細書に記載のナノ結晶性セラミック酸化物ビーズの製造方法であって、

40

ゾルゲルから粒子を形成して、形成された粒子を提供することと、

形成された粒子をか焼して、か焼した粒子を提供することと、

か焼した粒子を焼結して、複数のナノ結晶性セラミック酸化物ビーズを提供すること（例えば、参照によりその開示内容が本明細書に組み込まれる米国特許第4,772,511号（Wood et al.）を参照されたい（具体的には、例えば、col.5, line 41～col.7, line 58を参照））と、

を含む方法を記載する。

【0048】

いくつかの実施形態において、本明細書に記載のビーズ製造方法は、複数のナノ結晶性

50

セラミック酸化物ビーズを熱処理すること（例えば、参照によりその開示内容が本明細書に組み込まれる米国特許第7,579,293号（Frey et al.）を参照されたい（例えば、col.13, lines 24-59参照））を更に含む。

【0049】

本明細書に記載のナノ結晶性セラミック酸化物ビーズのいくつかの実施形態は、例えば、ビーズ化再帰反射性物品（例えば、路面標示セキュリティ物品、安全衣類、標識、及びナンバープレート）において有用である。ナノ結晶性化は、道路耐久性、洗浄耐久性、化学的耐久性、湿潤反射率、及びビーズがマトリックスに浸漬される構造に特に有用である、高耐久性及び高屈折率を付与することができる。

【0050】

図1を参照すると、再帰反射素子101は、本明細書に記載のナノ結晶性セラミック酸化物ビーズ104を、単独で含むか、又はコア102の表面に部分的に埋め込まれている他のビーズ（例えば、ナノ結晶性セラミック酸化物ビーズ104と異なり、かつ／若しくは当該技術分野において既知のビーズとは異なる（例えば、組成及び／若しくは結晶構造が異なる）、本明細書に記載の他のナノ結晶性セラミック酸化物ビーズ）106と組み合わせて含んでいる。コアは、典型的に、ビーズよりも実質的に大きい。いくつかの実施形態において、平均コア直径は、0.2ミリメートル～約10ミリメートルの範囲である。

【0051】

いくつかの実施形態において、ビーズ及び／又は反射素子は、液体塗布標示（例えば、舗装道路）用途に使用される。例えば、図2を参照すると、本明細書に記載のビーズ204及び／又は反射素子201は、液化結合剤上に順次的に又は同時的に滴下されるか、又は路面200上に用意された液化結合剤中で合成される。

【0052】

いくつかの実施形態において、ビーズ及び／又は反射素子は、露出レンズ、封入レンズ、埋め込みレンズ、又は封入レンズシートを含む、再帰反射シートに使用される。本明細書に記載されるビーズを含むように改変することができる代表的な路面標示シート材料（テープ）は、例えば、米国特許第4,248,932号（Tung et al.）、同第4,988,555号（Hedblom）、同第5,227,221号（Hedblom）、同第5,777,791号（Hedblom）、及び同第6,365,262号（Hedblom）に記載されている。

【0053】

パターン化再帰反射性（例えば、路面）標示は、ビーズが部分的に埋め込まれた（例えば、突出部によって画定される）垂直表面（vertical surfaces）を有利に実現する。光源は、通常、高い進入角度で路面標識に当たるため、埋め込みビーズを含む垂直表面は、より効率的な再帰反射をもたらす。垂直表面はまた、雨の期間中にビーズが水に触れにくくし、それによって再帰反射性能を改善する。

【0054】

例えば、図3は、（例えば、弾性）ポリマーベースシート301及び複数の突出部314を含む、例示的なパターン化路面標示300を示す。例示目的により、1つの突出部314のみがビーズ及び滑り止め粒子で覆われている。ベースシート301は、突出部314が伸びる元になる、第1の（例えば、正面）表面310、及び第2の（例えば、背面）表面311を有する。ベースシート301は、典型的には約1ミリメートル（0.04インチ）の厚さであるが、所望であれば別の寸法であってもよい。任意に、標識320は、背面311上にスクリム321及び／又は接着剤層322を更に含んでもよい。突出部314は、第3の（例えば、上部）表面330、を有し、第5の（例えば、側面）表面340を有し、例示的な実施形態では、高さ約2ミリメートル（0.08インチ）となっている。所望であれば、他の寸法を有する突出部を使用してよい。図示されているように、第5の表面340は、丸みを帯びた上部部分341で上部表面330と交わる。いくつかの実施形態において、第5の表面340は、第1の表面310と側面340の下側部分342との交点において、約70°の角度を形成する。突出部318は、顔料含有結合剤層

10

20

30

40

50

319でコーティングされる。結合剤層319に埋め込まれているのは、本明細書に記載の複数のナノ結晶性セラミック酸化物ビーズ304、及び任意の複数の第2のビーズ306である。任意に、滑り止め粒子308は、結合剤層319に埋め込まれてもよい。

【0055】

図4及び4Aを参照すると、例示的な路面標示400は、バーコードを形成するように配置された、本明細書に記載のナノ結晶性ビーズ404を有している。

【0056】

本明細書に記載のナノ結晶性セラミック酸化物ビーズは、車両塗料及びフィルムにおいても有用である。暗色の車両表面は、多くの場合、光検出及び測距 (light detection and ranging、LIDAR) システムに与える反射光が不十分であることが多い。比較的低いレベルの再帰反射でも、例えば、暗色表面からの拡散反射よりも実質的に強くなり得る。したがって、比較的低濃度である、本明細書に記載のナノ結晶性セラミック酸化物ビーズを、所望の顕著性を有するベースコート塗料、クリアコート塗料、及び自動車用フィルム（例えば、塗装表面保護フィルム）に組み込むことができる。いくつかの実施形態において、ビーズは、塗料又はフィルム内に完全に埋め込まれており、少なくとも2.2（いくつかの実施形態では、少なくとも2.3、2.4、あるいは少なくとも2.5）の屈折率を有する。いくつかの実施形態において、ビーズは、50マイクロメートル以下（いくつかの実施形態では、40、30、あるいは20マイクロメートル以下）の平均直径を有する。他の実施形態において、ビーズは、コンフォーマル (conformal) 塗料又はフィルム材料によって部分的に露出又は被覆される。IR透過性ビーズを視覚的に吸着する塗料及びフィルムは、望ましくは低レベルの可視再帰反射によるLIDAR検出性をもたらす。

10

20

30

40

50

【0057】

暗色表面は、拡散白色標準の反射率の20%以下（所与の波長範囲における又は所与の波長範囲にわたる値）の反射率を有し、 L^* 値が少なくとも90%（同じ波長範囲における又は同じ波長範囲にわたる値）の反射率となる表面である。「暗色」は、実施例に記載したとおりに決定される。暗色であることに言及する全ての説明及び実施形態は、任意の再帰反射性マイクロスフィアの不在下で、表面が暗色であることを意味することを意図している。再帰反射性マイクロスフィアを更に含む暗色表面は、本明細書に記載された他の暗色表面よりも高い反射率及び再帰反射率を有し得る。

【0058】

いくつかの実施形態では、暗色表面は、塗料を含み、塗料は、本明細書に記載されたビーズ又はコーティングされたビーズのうちの少なくとも1つを含み、暗色表面は、900nmにおいて、ビーズ又はコーティングされたビーズなしの同じ表面及び塗料の再帰反射性の少なくとも2倍の再帰反射性を有する。いくつかの実施形態において、ビーズ又はコーティングされたビーズは、塗料中に完全に埋め込まれている。いくつかの実施形態において、ビーズ又はコーティングされたビーズは、塗料中に部分的に埋め込まれる。いくつかの実施形態において、塗料は、着色層 (pigmented layer(s)) を含み、ビーズ又はコーティングされたビーズの少なくとも一部は、着色層中にある。いくつかの実施形態において、塗料は、無着色層 (unpigmented layer(s)) を含み、ビーズ又はコーティングされたビーズの少なくとも一部は、無着色層中にある。いくつかの実施形態において、ビーズ又はコーティングされたビーズは、50マイクロメートル以下（いくつかの実施形態では、40、30、25マイクロメートル以下、あるいは20マイクロメートル以下）の平均直径を有する。

【0059】

いくつかの実施形態において、暗色表面は、フィルム（例えば、ポリマーフィルム）を含み、フィルムは、本明細書に記載のビーズ又はコーティングされたビーズのうちの少なくとも1つを含み、暗色表面は、900nmにおいて、ビーズ又はコーティングされたビーズを含まない同じ表面及びフィルムの再帰反射性の少なくとも2倍の再帰反射性を有するフィルムを含む。いくつかの実施形態において、ビーズ又はコーティングされたビーズ

は、フィルム内に完全に埋め込まれている。いくつかの実施形態において、ビーズ又はコーティングされたビーズは、フィルムに部分的に埋め込まれている。いくつかの実施形態において、フィルムは、着色層を含み、ビーズ又はコーティングされたビーズの少なくともいくつかは、着色層中にある。いくつかの実施形態において、フィルムは、無着色層を含み、ビーズ又はコーティングされたビーズの少なくとも一部は、無着色層中にある。いくつかの実施形態において、ビーズ又はコーティングされたビーズは、50マイクロメートル以下（いくつかの実施形態では、40、30、25マイクロメートル以下、あるいは20マイクロメートル以下）の平均直径を有する。

例示的な実施形態

1 A . 複数（すなわち、少なくとも100；典型的には少なくとも1000）のナノ結晶性（すなわち、少なくとも50（いくつかの実施形態では、少なくとも55、60、65、70、75、80、85、90、95、96、97、98、あるいは少なくとも99）体積%）の結晶性セラミック酸化物ビーズであって、ナノ結晶性セラミック酸化物ビーズが、最大250nm（いくつかの実施形態では、最大200nm、150nm、100nm、75nm、又は最大50nm、いくつかの実施形態では、10nm～250nm、10nm～200nm、10nm～150nm、10nm～100nm、10nm～75nm、あるいは10nm～50nmの範囲）の平均結晶子サイズを有し、各ビーズが、理論的酸化物ベースで、ナノ結晶性セラミック酸化物ビーズの総重量を基準として、合わせて、少なくとも40（いくつかの実施形態では、少なくとも45、50、55、60、65、70、75、80、85、90、95、96、97、98、あるいは最大99、いくつかの実施形態では、40～99、50～99、75～99、80～99、85～99、あるいは95～99の範囲）重量%の、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 TiO_2 、又は ZrO_2 のうちの少なくとも1種、と少なくとも1（いくつかの実施形態では、少なくとも2、3、4、5、10、15、20、25、30、35、あるいは少なくとも40、いくつかの実施形態では、1～40、1～35、1～30、1～25、1～20、1～15、1～10、1～5、5～40、あるいは5～20）重量%の、遷移金属酸化物のうちの少なくとも1種（例えば、理論的酸化物ベースで、 Cr_2O_3 、 CoO 、 CuO 、 Fe_2O_3 、 MnO 、 NiO 、又は V_2O_5 若しくは Bi_2O_3 若しくは CeO_2 のうちの少なくとも1種のうちの少なくとも1種の酸化物）を含み、実施例1に記載の方法によって決定されるとおり、400nm～700nmの範囲の少なくとも1つの波長において、遷移金属酸化物、 Bi_2O_3 、及び CeO_2 を含有しない同じセラミック酸化物ビーズと比較して、視覚的に暗色であり（すなわち、再帰反射率が10%以下（いくつかの実施形態では、5、4、3、2以下、あるいは1以下、いくつかの実施形態では、1～10、あるいは1～5%の範囲）であり）、700nm超～1000nmの範囲の少なくとも1つの波長において、遷移金属酸化物及び Bi_2O_3 、及び CeO_2 を含有しない同じセラミック酸化物ビーズと比較して、赤外（IR）透過性である（すなわち、再帰反射率が少なくとも20、いくつかの実施形態では、少なくとも25、30、35、40、45、50、55、60、65、70、75、80、85、90、95、あるいは100%である）、結晶性セラミック酸化物ビーズ。

2 A . 理論的酸化物ベースで、ナノ結晶性セラミック酸化物ビーズの総重量を基準として、合わせて少なくとも80（いくつかの実施形態では、少なくとも85、90、95、96、97、98、あるいは99）重量%の SiO_2 及び ZrO_2 を含む、例示的実施形態1 A に記載の複数のナノ結晶性セラミック酸化物ビーズ。

3 A . 理論的酸化物ベースで、ナノ結晶性セラミック酸化物ビーズの総重量を基準として、合わせて少なくとも80（いくつかの実施形態では、少なくとも85、90、95、96、97、98、あるいは99）重量%の Al_2O_3 、 SiO_2 及び ZrO_2 を含む、例示的実施形態1 A に記載の複数のナノ結晶性セラミック酸化物ビーズ。

4 A . 理論的酸化物ベースで、ナノ結晶性セラミック酸化物ビーズの総重量を基準として、合わせて少なくとも70（いくつかの実施形態では、少なくとも75、80、85、90、95、96、97、98、あるいは99）重量%の Al_2O_3 、 SiO_2 、 TiO_2

10

20

30

40

50

₂、及びZrO₂を含む、例示的実施形態1Aに記載の複数のナノ結晶性セラミック酸化物ビーズ。

5A. 理論的酸化物ベースで、ナノ結晶性セラミック酸化物ビーズの総重量を基準として、合わせて少なくとも60(いくつかの実施形態では、少なくとも65、70、75、80、85、90、95、96、97、98、あるいは99)重量%のTiO₂及びZrO₂を含む、例示的実施形態1Aに記載の複数のナノ結晶性セラミック酸化物ビーズ。

6A. 理論的酸化物ベースで、ナノ結晶性セラミック酸化物ビーズの総重量を基準として、合わせて少なくとも60(いくつかの実施形態では、少なくとも65、70、75、80、85、90、95、96、97、98、あるいは99)重量%のTiO₂を含む、例示的実施形態1Aに記載の複数のナノ結晶性セラミック酸化物ビーズ。 10

7A. ナノ結晶性セラミック酸化物ビーズの総重量を基準として、合わせて少なくとも5(いくつかの実施形態では、少なくとも10、15、20、25、あるいは最大30、いくつかの実施形態では、5~30の範囲)重量%のアルカリ土類酸化物を更に含む、先行するAの例示的実施形態のいずれか一つに記載の複数のナノ結晶性セラミック酸化物ビーズ。

8A. ナノ結晶性セラミック酸化物ビーズの総重量を基準として、合わせて少なくとも5(いくつかの実施形態では、少なくとも10、15、20、25、30、35、あるいは40)重量%のLa₂O₃を更に含む、先行するAの例示的実施形態のいずれか一つに記載の複数のナノ結晶性セラミック酸化物ビーズ。

9A. ビーズが、20マイクロメートル~2000マイクロメートルの範囲(いくつかの実施形態では、20マイクロメートル~1000マイクロメートル、20マイクロメートル~500マイクロメートル、20マイクロメートル~250マイクロメートル、50マイクロメートル~250マイクロメートル、あるいは75マイクロメートル~150マイクロメートルの範囲)のサイズを有する、先行するAの例示的実施形態のいずれか一つに記載の複数のナノ結晶性セラミック酸化物ビーズ。 20

10A. ビーズが、少なくとも200(いくつかの実施形態では、少なくとも300、400、500、600、あるいは少なくとも700)MPaの平均破碎強度を有する、先行するAの例示的実施形態のいずれか一つに記載の複数のナノ結晶性セラミック酸化物ビーズ。

11A. ビーズが、900nmで少なくとも1.6(いくつかの実施形態では、1.7、1.8、1.9、2.0、2.1、2.2、2.3、あるいは少なくとも2.4)の屈折率を有する、先行するAの例示的実施形態のいずれか一つに記載の複数のナノ結晶性セラミック酸化物ビーズ。 30

12A. ビーズが、3g/cm³~6g/cm³の範囲の密度を有する、先行するAの例示的実施形態のいずれか一つに記載の複数のナノ結晶性セラミック酸化物ビーズ。

13A. ビーズが、赤外において再帰反射性である、先行するAの例示的実施形態のいずれか一つに記載の複数のナノ結晶性セラミック酸化物ビーズ。

1B. 先行するAの例示的実施形態のいずれか一つに記載のナノ結晶性セラミック酸化物ビーズを含む、複数のコーティングされたビーズであって、ナノ結晶性セラミック酸化物ビーズが、セラミック酸化物の少なくとも1つの層(いくつかの実施形態では、2層、3層、又はそれ以上の層)をその上に有する外面を有する、複数のコーティングされたビーズ。 40

2B. セラミック酸化物の層が、理論的酸化物ベースで、TiO₂又はSiO₂のうちの少なくとも1種を含む、例示的実施形態1Bに記載の複数のコーティングされたビーズ。

3B. セラミック酸化物の層が、最大1000(いくつかの実施形態では、最大750、500、250、200、あるいは最大150、いくつかの実施形態では、50~250、あるいは50~150の範囲)nmの平均厚さを有する、先行するBの例示的実施形態のいずれか一つに記載の複数のコーティングされたビーズ。

4B. セラミック酸化物の層が、900nm光に対する光学的1/4波長コーティング

の±30%以内の平均厚さを有する、例示的実施形態1B又は2Bのいずれかに記載の複数のコーティングされたビーズ。

5B. 実施例1に記載の方法によって決定されるとおり、400nm~700nmの範囲の少なくとも1つの波長において、遷移金属酸化物、 Bi_2O_3 、及び CeO_2 を含有しない同じセラミック酸化物ビーズと比較して、視覚的に暗色であり（すなわち、再帰反射率が10%以下（いくつかの実施形態では、5、4、3、2以下、あるいは1以下、いくつかの実施形態では、1~10、あるいは1~5%の範囲）であり）、700nm超~1000nmの範囲の少なくとも1つの波長において、遷移金属酸化物及び Bi_2O_3 、及び CeO_2 を含有しない同じセラミック酸化物ビーズと比較して、赤外（IR）透過性である（すなわち、再帰反射率が少なくとも20、いくつかの実施形態では、少なくとも25、30、35、40、45、50、55、60、65、70、75、80、85、90、95、あるいは100%である）、先行するBの例示的実施形態のいずれか一つに記載の複数のコーティングされたビーズ。

1C. Aの例示的実施形態のいずれか一つに記載の複数のビーズ、又はBの例示的実施形態のいずれか一つに記載の複数のコーティングされたビーズを含む、物品。

2C. 複数のビーズの少なくとも一部が、透明基材の主表面上に存在する、例示的実施形態1Cに記載の物品。

3C. 複数のビーズの一部が、少なくとも部分的に透明基材に埋め込まれている、例示的実施形態2Cに記載の物品。

4C. 複数のビーズの少なくとも一部が、少なくとも部分的に透明基材に埋め込まれている、例示的実施形態1Cに記載の物品。

5C. 複数のビーズの少なくとも一部が、半透明基材の主表面上に存在する、例示的実施形態1Cに記載の物品。

6C. 複数のビーズの一部が、少なくとも部分的に半透明基材に埋め込まれている、例示的実施形態5Cに記載の物品。

7C. 複数のビーズの少なくとも一部が、少なくとも部分的に半透明基材に埋め込まれている、例示的実施形態1Cに記載の物品。

8C. 複数のビーズの少なくとも一部が、不透明基材の主表面上に存在する、例示的実施形態1Cに記載の物品。

9C. 複数のビーズの一部が、少なくとも部分的に不透明基材に埋め込まれている、例示的実施形態8Cに記載の物品。

10C. 複数のビーズの少なくとも一部が、少なくとも部分的に不透明基材に埋め込まれている、例示的実施形態1Cに記載の物品。

11C. 顔料（例えば、真珠光沢顔料）を更に含む、先行するCの例示的実施形態のいずれか一つに記載の物品。

12C. 顔料が、可視光を吸収するが、赤外（IR）光を反射する、例示的実施形態1Cに記載の物品。

13C. 複数のビーズの少なくとも一部が、少なくとも1つのパターン（例えば、バーコード）を呈するように配置されている、例示的実施形態2C~12Cのいずれか一つに記載の物品。

14C. 複数のビーズの少なくとも一部が、少なくとも1つの英数字を呈するように配置されている、例示的実施形態2C~13Cのいずれか一つに記載の物品。

15C. 路面標示である、先行するCの例示的実施形態のいずれか一つに記載の物品。

D. 例示的実施形態は、ビーズがBの例示的実施形態のいずれか一つに記載のコーティングされたビーズであることを除いて、Cの例示的実施形態と同じである。

E. 例示的実施形態は、Bの例示的実施形態のいずれか一つに記載のコーティングされたビーズを更に含むことを除いて、Cの例示的実施形態と同じである。

F. 例示的実施形態は、B、C、D、又はEの例示的実施形態のいずれか一つに記載されたものと同じであり、存在する複数のビーズ及び/又はコーティングされたビーズ以外の、先行する実施形態のいずれか一つに記載の複数のビーズ又は複数のコーティングされ

10

20

30

40

50

たビーズのうちの少なくとも 1 種を更に含む。

1 G . 暗色主表面を有する塗料であって、塗料層が A の例示的実施形態のいずれか一つに記載のビーズ又は B の例示的実施形態のいずれか一つに記載のコーティングされたビーズのうちの少なくとも 1 種を含み、暗色主表面が、 900 nm において、ビーズ又はコーティングされたビーズが存在しない同じ表面の再帰反射性の少なくとも 2 倍の再帰反射性を有する、塗料。

2 G . ビーズ又はコーティングされたビーズが、塗料中に完全に埋め込まれている、例示的実施形態 1 G に記載の暗色表面。

3 G . ビーズ又はコーティングされたビーズが、塗料中に部分的に埋め込まれている、例示的実施形態 1 G に記載の暗色表面。 10

4 G . 塗料が着色層を含み、ビーズ又はコーティングされたビーズの少なくとも一部が着色層中にある、先行する G の例示的実施形態のいずれか一つに記載の暗色表面。

5 G . 塗料が無着色層を含み、ビーズ又はコーティングされたビーズの少なくとも一部が無着色層中にある、先行する G の例示的実施形態のいずれか一つに記載の暗色表面。

6 G . ビーズ又はコーティングされたビーズが、 50 マイクロメートル以下（いくつかの実施形態では、 40 、 30 、 25 マイクロメートル以下、あるいは 20 マイクロメートル以下）の平均直径を有する、先行する G の例示的実施形態のいずれか一つに記載の暗色表面。

1 H . 暗色主表面を含むフィルムであって、 A の例示的実施形態のいずれか一つに記載のビーズ又は B の例示的実施形態のいずれか一つに記載のコーティングされたビーズのうちの少なくとも 1 種を含み、暗色主表面が、 900 nm において、ビーズ又はコーティングされたビーズが存在しない同じ表面の再帰反射性の少なくとも 2 倍の再帰反射性を有する、フィルム。 20

2 H . ビーズ又はコーティングされたビーズが、フィルム中に完全に埋め込まれている、例示的実施形態 1 H に記載の暗色表面。

3 H . ビーズ又はコーティングされたビーズが、フィルム中に部分的に埋め込まれている、例示的実施形態 1 H に記載の暗色表面。

4 H . フィルムが着色層を含み、ビーズ又はコーティングされたビーズの少なくとも一部が着色層中にある、先行する H の例示的実施形態のいずれか一つに記載の暗色表面。

5 H . フィルムが無着色層を含み、ビーズ又はコーティングされたビーズの少なくとも一部が無着色層中にある、先行する H の例示的実施形態のいずれか一つに記載の暗色表面。 30

6 H . ビーズ又はコーティングされたビーズが、 50 マイクロメートル以下（いくつかの実施形態では、 40 、 30 、 25 マイクロメートル以下、あるいは 20 マイクロメートル以下）の平均直径を有する、先行する H の例示的実施形態のいずれか一つに記載の暗色表面。

1 I . 先行する A の例示的実施形態のいずれか一つに記載のナノ結晶性セラミック酸化物ビーズの製造方法であって、グリーンセラミック粒子を火炎加熱して複数のナノ結晶性セラミック酸化物ビーズを提供することを含む、方法。

2 I . 複数のナノ結晶性セラミック酸化物ビーズを熱処理することを更に含む、例示的実施形態 1 I に記載の方法。 40

1 J . 先行する A の例示的実施形態のいずれか一つに記載のナノ結晶性セラミック酸化物ビーズの製造方法であって、

ゾルゲルから粒子を形成して、形成された粒子を提供することと、
形成された粒子をか焼して、か焼した粒子を提供することと、
か焼した粒子を焼結して、複数のナノ結晶性セラミック酸化物ビーズを提供することと、
、
を含む方法。

2 J . 複数のナノ結晶性セラミック酸化物ビーズを熱処理することを更に含む、例示的実施形態 1 J に記載の方法。 50

【0060】

本発明の利点及び実施形態を以降の実施例によって更に説明されるが、これら実施例において述べられる特定の材料及びそれらの量、並びに他の条件及び詳細は、本発明を不当に制限するものと解釈されるべきではない。全ての部及び百分率は、特に指示のない限り、重量に基づく。

【実施例】

【0061】

別途断りのない限り、実施例及び明細書のその他の部分における、全ての部、百分率、比などは重量によるものであり、実施例で用いた全ての試薬は、一般的な化学物質供給元、例えば、Sigma-Aldrich Company (St. Louis, MO) などから入手したもの、若しくは、入手可能なものであるか、又は、通常の方法によって合成することができる。10

【0062】

以下の実施例において、以下の略記を使用する。「cc」は立法センチメートル、「phr」は100部のゴム当たりの部、「g」はグラム、「min.」は分、「h」は時間、「°」は摂氏度、「MPa」はメガパスカル、及び「N-m」はニュートンメートルである。

【0063】

使用した原材料を下記の表1に挙げる。

【表1】

表1

略称	材料	供給元
Al ₂ O ₃	酸化アルミニウム(III)(Al ₂ O ₃)	Alcoa Chemicals, Point Comfort, TXから商品名「A16-SG」で入手
TiO ₂	酸化チタン(IV)(TiO ₂)	Kronos Worldwide, Inc., Dallas, TXから商品名「KRONOS 1000」で入手
ZrO ₂	酸化ジルコニア(IV)(ZrO ₂)、平均粒径1.6マイクロメートル	Z-Tech LLC, Bow, NHから商品名「CF-PLUS-HM」で入手
ZrSiO ₄	ジルコン粉(ZrSiO ₄)	Trebol, Andrews, SCから商品名「ULTROX」で入手
タルク	ケイ酸マグネシウム一水和物(タルク)(3MgO·4SiO ₂ ·H ₂ O)	Alfa Aesar, Ward Hill, MAから入手
CaCO ₃	炭酸カルシウム(CaCO ₃)	Alfa Aesarから入手
セルロースガム	カルボキシメチルセルロースナトリウム(セルロースガム)	Hercules Incorporated, Aqualon Division, Wilmington, DEから商品名「7L1T」で入手
ポリメタクリル酸ナトリウム溶液	ポリメタクリル酸ナトリウム溶液	Geo Specialty Chemicals, Ambler, PAから商品名「DAXAD 30」で入手
CeO ₂	酸化セリウム(IV)(CeO ₂)	Sigma Aldrich, St. Louis, MOより入手
CE(OH) ₂	水酸化コバルト(II)(CE(OH) ₂)	Alfa Aesarから入手
Fe ₂ O ₃	酸化鉄(III)(Fe ₂ O ₃)	Alfa Aesarから入手
Cr ₂ O ₃	酸化クロム(III)(Cr ₂ O ₃)	Alfa Aesarから入手
MnO ₂	酸化マンガン(IV)(MnO ₂)	Alfa Aesarから入手
La ₂ O ₃	酸化ランタン(III)(La ₂ O ₃)	China Minmetals, Beijing, P.R. Chinaから入手
BaCO ₃	炭酸バリウム(BaCO ₃)	CPC, Cartersville, GAから入手
SrCO ₃	炭酸ストロンチウム(SrCO ₃)	Alfa Aesarから入手

【0064】

調製例1(P.E.1)

ナトリウムセルロースガムを用いてCo(OH)₂、Cr₂O₃、及びMnO₂のマスターバッチ水性懸濁液を生成することにより、金属酸化物原料粉末混合物を生成した。調製例1の計量を下記の表2に示す。

10

20

30

40

【表2】

表2

原材料	量(グラム)
水	1000.0
Co(OH) ₂	500.0
MnO ₂	600.3
Cr ₂ O ₃	99.8
セルロースガム	18.0
ポリメタクリル酸ナトリウム溶液	24.0

10

【0065】

最初にセルロースガムを非常にゆっくりと水に添加し、強力な高剪断混合 (aggressive high shear mixing) により完全に溶解させた。次に、粉末を個々に添加する前に、ポリメタクリル酸ナトリウム溶液を添加した。1 cm 円筒形アルミナ媒体 (U.S. Stoneware から商品名「BURUNDUM」で入手) をジャーに半分充填して、1.5 ガロン (5.7 リットル) のアルミナ強化粉碎ジャー (U.S. Stoneware, East Palestine, OH から「ROALAX」の商品名で入手) 内で、混合物を 24 時間ボールミル粉碎して、均質な懸濁液を作製した。

【0066】

比較例1 (CE1)

20

下記の表3に示す製剤を用いて、PE1について記載したものと同じスラリー処理技術によって、比較非ドープベースガラス組成物を作製した。

【表3】

表3

原材料	量(グラム)
水	962.3
TiO ₂	513.8
Al ₂ O ₃	541.2
タルク	267.0
ZrSiO ₄	338.7
CaCO ₃	310.9
セルロースガム	23.7
ポリメタクリル酸ナトリウム溶液	39.4

30

【0067】

実施例1 (EX1)

7500 RPMに設定した1インチ (2.5 cm) の混合ヘッドを備えた高剪断ミキサー (Silverson, East Longmeadow, MA から商品名「SILVERSON L5M-A」で入手) を用いて、下記の表4に示す4つの異なる濃度比で、1時間超にわたり、PE1及びCE1組成物を高剪断下でブレンドした。

【表4】

40

表4

スラリー(グラム)	試料1	試料2	試料3	試料4
CE1	3000	3000	3000	3000
PE1	126	260.7	404.9	559.8
ドーパントの重量%	3.2	6.4	9.6	12.8

【0068】

参照により本明細書に組み込まれる米国特許第8,701,441号 (Kramlicch et al.) の一般的教示に従い、スラリーから、成形された前駆体グリーン粒子を作製した。

【0069】

50

C E 1 及び試料 1 ~ 4 の成形された前駆体グリーン粒子を、火炎形成器 (flame former) を通して処理して、ガラスビーズを生成した。一次成分として天然ガス (172.4 S L P M) 及び空気 (1375 S L P M) を用い、補助酸素 (73.3 S L P M) を添加して 25 % 酸素炎を生成して、火炎形成器を動作させた。バーナ内への材料の第 1 の通過供給速度は、2.31 b s / 時 (1.04 K g / 時) であり、材料の第 2 の通過供給速度は、2.81 b s / 時 (1.27 K g / 時) であった。

【0070】

分光光度計 (Perkin Elmer Lambda, American Fork, UT から商品名「1050 UV/VIS/NIR」で入手) を使用して、透明包装テープ (3M Company, St Paul, MN から商品名「3M SCOTCH HEAVY DUTY PACKAGING TAPE 3850-6」で入手) の接着剤中に埋め込まれたマイクロスフィアの単層の波長の関数として、透過率を決定した。ベアー包装テープを基準として使用した。図 1 は、波長依存性吸光度に対してドーパント濃度を変化させた効果を示す。

10

【0071】

米国特許第 7,513,941 号 (Frey et al.) に記載されている再帰性照度計 (retroluminometer) を使用して、EX 1 試料 1 ~ 4 のパッチ輝度値を決定した。再帰性照度計を使用して、パッチ輝度値を決定した。このデバイスは、白色の裏張り材料上に配置したマイクロスフィアの平面单層上に、单層の法線に対する固定進入角度で、白色光を向けた。光検出器によって、(Cd/m²) / lux の単位により、入射角度 (観測角度) に対する固定発散角度で、再帰反射輝度及びパッチ輝度を測定した。本明細書に報告したデータは、-4° の進入角度及び 0.2° の観測角度で測定した。再帰反射輝度測定を行い、異なる組成物のビーズ間の輝度を比較した。最も高い測定値よりも大きい定数因子で除算することによって、値を正規化した。ビーズ上部に及びビーズと接触して約 1 ミリメートルの厚さを有する水の層を有する試料上で、湿潤再帰反射率値を算出した。

20

【0072】

TiO₂ 顔料装填接着テープ (3M Company から商品名「3M 7000-109-3 (2008) PATCH BRIGHNESS TAPE 6A-2」で入手) の単層上にビーズが配置されているときに、再帰反射読み取りを行った。このデータは図 2 に示されている。これらの材料のために、小型分光計 (Ocean Optics, Dunedin, FL から商品名「FLAME-S-VIS-NIR-ES」で入手。商品名「QR400-7-VIS-BX」で入手した反射率プローブを装備) を使用して、400 ~ 1000 nm のスペクトルを観察し、波長依存性再帰反射性データ (wavelength dependent retroreflective data) を収集した。

30

【0073】

アーチ路の頂部に形成された穴を有する分光器アーチ路に、反射率プローブを配置し、プローブヘッドと試料との間に 4.5 インチ (11.43 cm) の距離をとって、法線から 4 又は 5 度の進入角度を確保した。この設定を正規化して、拡散白色標準 (Ocean Optics から商品名「WS-1 REFLECTANCE STANDARD」で入手) が、全波長で正規化された 100 % 反射となるようにした。

40

【0074】

上記の表 3 のマイクロスフィアを使用したときの、ガラスベース組成物におけるドーパント濃度の再帰反射効果を図 3 に示す。再帰性照度計測定について前述したものと同一の仕方で、試験用パッチを作製した。

【0075】

実施例 2 (EX 2)

出発物質の組成が以下の表 5 に示したものであることを除いて、EX 1 の試料 1 ~ 4 について記載したように、EX 2 ビーズ (試料 5) を調製した。

【表5】

表5

	試料5 スラリー(グラム)
CE1	3000
PE1	375.6

【0076】

得られたビーズを、形成時のままで試験するか(試料5A)、又は更なる熱処理後に試験した(試料5B~5F)。(2回)火炎形成したビーズをアルミナ燃焼ポート内に配置し、10 /分の傾斜率で開示目標温度に加熱し、1時間保持することにより、炉(furnace)(Degussa-Ney Dental Inc., Yucaipa, CAから商品名「NEY VULCAN 3-550」で入手)内で、熱処理(HT)を実施した。次いで、熱処理したビーズを炉で室温まで冷却させた。下記の表6に、試料5A~5FのHTデータをまとめた。

10

【表6】

表6

試料ID	処理条件
5A	形成時のまま
5B	800°Cで熱処理
5C	825°Cで熱処理
5D	850°Cで熱処理
5E	875°Cで熱処理
5F	900°Cで熱処理

20

【0077】

図4は、EX1の説明に従って測定された異なる熱処理温度におけるEX2の波長依存性再帰反射性データを示す。

【0078】

実施例3(EX3)

PE1の調製について記載したプロセスを使用して、以下の表7に要約したスラリー組成物を使用して、EX3試料(すなわち、試料6~9)を調製した。

30

【表7】

表7

原材料 (グラム)	試料6	試料7	試料8	試料9
TiO ₂	73.5	87.2	30.7	73.4
Al ₂ O ₃	77.4	85.1	106.0	77.3
ZrO ₂	0.0	6.7	98.4	0.0
SiO ₂	0.0	0.0	34.9	0.0
Co(OH) ₂	14.5	16.4	16.6	16.1
MnO ₂	11.7	13.2	13.4	12.9
Cr ₂ O ₃	2.6	0.0	0.0	0.0
CaCO ₃	32.1	0.0	0.0	32.0
3MgO·4SiO ₂ ·H ₂ O	41.5	57.6	0.0	41.5
ZrO ₂ ·SiO ₂	46.8	33.8	0.0	46.8
総固形分	300.0	300.0	300.0	300.0
水	220.0	220.0	220.0	220.0
ポリメタクリル酸 ナトリウム溶液	6.0	6.0	6.0	6.0
セルロースガム	4.5	4.5	4.5	4.5

40

【0079】

十分に酸素豊富なメタン火炎を生成するベンチバーナー(Bethlehem Apparatus Co., Hellertown, PAから入手したPM2D Model

50

B) を使用して、EX 1 に記載したように試料 6 ~ 9 を火炎形成した。メタン流量は、7.5 標準リットル毎分 (standard liters per minute, S L P M) であり、酸素流量は 15 S L P M であり、1 S L P M のアルゴン押圧ガスを用いて、逆火を防止した。第 1 及び第 2 の火炎形成パスの両方について 3 グラム / 分で成形具を通して粒子を供給した。

【0080】

2 回火炎形成マイクロスフィアとしての (A) に関して、及び 10 / 分の傾斜率で 1 時間にわたり 900 に熱処理し、EX 2 に記載した炉で冷却させた、2 回火炎形成マイクロスフィア (B) に関して、EX 1 と同じ手順によって、(図 5 に示す) 波長依存性再帰反射スペクトル測定を行った。

【0081】

実施例 4 (EX 4)

以下の表 8 に列挙したスラリー組成物を使用したことを除いて、EX 3 に記載のとおり、EX 4 試料 (すなわち、試料 10 ~ 13) を調製した。

【表 8】

表8

原材料(グラム)	試料10	試料11	試料12	試料13
TiO ₂	157.3	155.3	168.4	178.3
ZrO ₂	43.5	42.4	21.0	30.1
La ₂ O ₃	0.0	82.1	84.2	0.0
SrCO ₃	0.0	0.0	0.0	16.9
CaCO ₃	34.9	0.0	0.0	28.1
BaCO ₃	43.6	0.0	0.0	22.6
Co(OH) ₂	12.7	12.5	12.8	13.2
MnO ₂	8.0	7.8	8.1	8.3
ZnO	0.0	0.0	5.5	2.5
総固形分	300.0	300.0	300.0	300.0
水	200	200	200	200
セルロースガム	4.5	4.5	4.5	4.5
ポリメタクリル酸ナトリウム溶液	6.0	6.0	6.0	6.0

【0082】

作製されたマイクロスフィアパッチを、直径 0.5 インチ (1.25 cm) の測定面積にわたって 0.5 mL の水で被覆したことを除いて、EX 1 の記載のとおり、(図 6 に示す) EX 4 試料 10 ~ 13 の湿潤パッチ再帰反射輝度 (wet patch retroreflective brightness) を得た。

【0083】

実施例 5 (EX 5)

EX 5 試料 (すなわち、試料 14) について、EX 2 に記載のとおり調製した試料 5 A (試料 14) 及び 5 F (試料 14 HT 900 C) のマイクロスフィアに、シリカ及びチタニアコーティングの 3 層積層体を適用した。コーティング装置、手順、及びパラメータは以下のとおりであり、120 グラムのビーズを、高さ約 35 cm の円筒形 40 mm 直径のガラス反応器に入れた。油浴を使用して、チタニアコーティング層について 180 の温度を維持した。シリカコーティングを周囲温度 (約 22) で堆積させた。各前駆体 (SiCl₄ 又は TiCl₄) バブラーを通して窒素ガス流を吹き込み、反応器内に直接吹き込んで全ガス流を補った。各層のタイプについてのガス流は以下のとおりであった。

シリカ層 : SiCl₄ バブラーを通して 60 cm³ / 分。水バブラーを通して 1800 cm³ / 分。2000 cm³ / 分の追加窒素流。

チタニア層 : TiCl₄ バブラーを通して 1200 cm³ / 分。水バブラーを通して 1300 cm³ / 分。1000 cm³ / 分の追加窒素流。

最大近 IR 再帰反射 (maximum near-IR retroreflection) 用に設計した 3 層 (シリカ - チタニア - シリカ) コーティング積層体を堆積させた。屈折率 n 約 1.4 の厚さ 170

10

20

30

40

50

n mシリカコーティング及び屈折率n約2.2の厚さ108nmチタニアコーティングを、950nmの1/4波長の厚さに対応させて形成した。コーティング時間は、各シリカ層について45分、チタニア層について32分であった。

【0084】

EX1に記載したものと同じ手順により、(図7に示す)試料14及び試料14 HT 900°Cについての波長依存性再帰反射スペクトル測定値を得た。図7はまた、EX2試料5A及び5F、並びに基準としてのCE1の、波長依存性再帰反射スペクトルを示す。

【0085】

実施例6

使用したスラリーの組成が以下の表9に示すとおりであったことを除いて、EX2の記載と同様にして、EX6試料(すなわち、試料15)を調製した。

【表9】

表9

原材料	量(グラム)
TiO ₂	713.6
Al ₂ O ₃	751.9
CaCO ₃	432.0
Co(OH) ₂	161.9
MnO ₂	101.3
タルク	369.1
ジルコン	470.3
水	1850.0
ポリメタクリル酸ナトリウム溶液	60.0
セルロースガム	45.0

【0086】

形成時のままの及び熱処理された、得られた試料15の破碎強度を以下のとおり決定した。非常に硬い非変形材料(直径1cmの円筒形サファイア)で作製された平行なプレートを有する装置上で、マイクロスフィアの破碎抵抗を測定した。既知の直径の単一のマイクロスフィアを下部プレート上に置き、マイクロスフィアが破損するまで上部プレートに加える力を増加させた。破碎抵抗は、破損時にマイクロスフィアにかけられた力を、マイクロスフィアの断面積(πr^2)で割ったものである。所与の組成を有する10個のマイクロスフィアを試験し、平均結果を組成物の破碎抵抗として報告した。結果を下記の表10にまとめる。

【表10】

表10

試料	破碎強度(MPa)
形成時のままの試料15	829
850°Cで熱処理した試料15	666
950°Cで熱処理した試料15	612

【0087】

本発明の範囲及び趣旨から逸脱しない、本開示の予測可能な修正及び変更は、当業者にとって自明であろう。本発明は、例示目的のために本出願に記載されている実施形態に限定されるものではない。

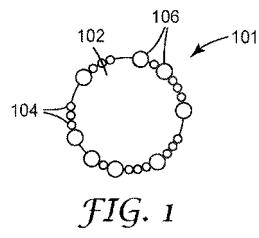
10

20

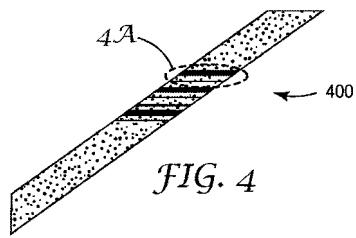
30

40

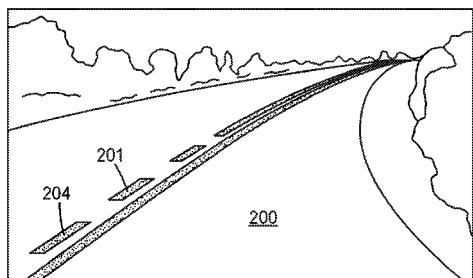
【図 1】



【図 4】



【図 2】



【図 4 A】

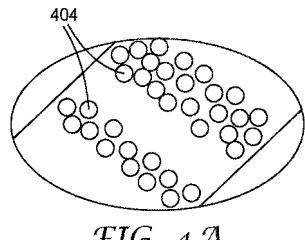


FIG. 2

FIG. 4 A

【図 3】

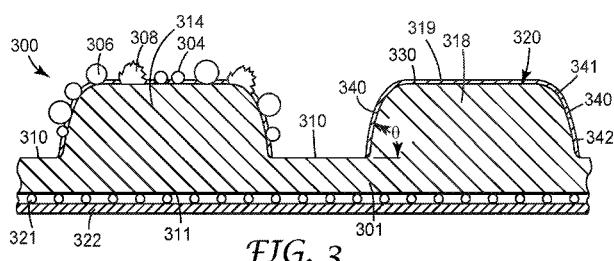


FIG. 3

【図 5】

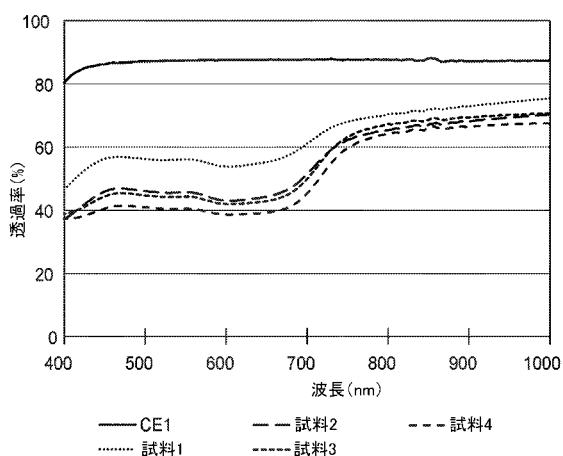


FIG. 5

【図 7】

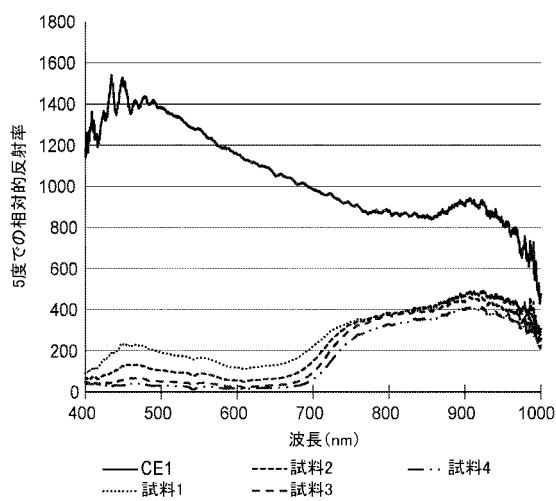


FIG. 7

【図 6】

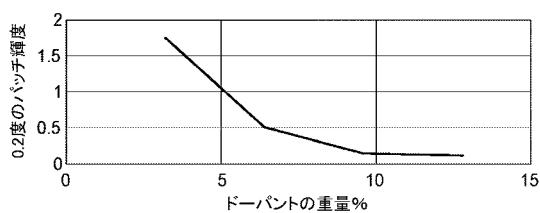


FIG. 6

【図 8】

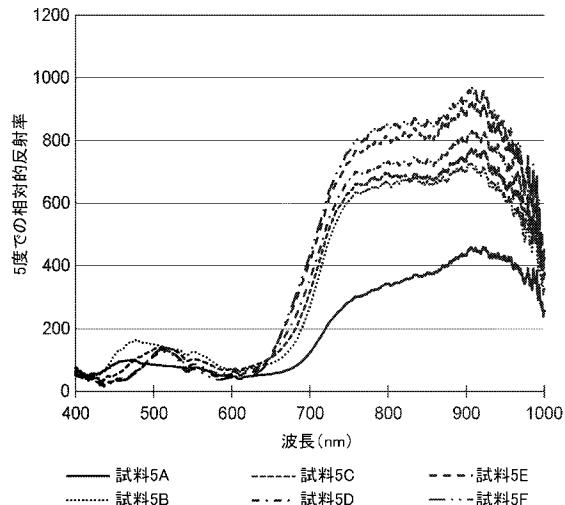


FIG. 8

【図 9】

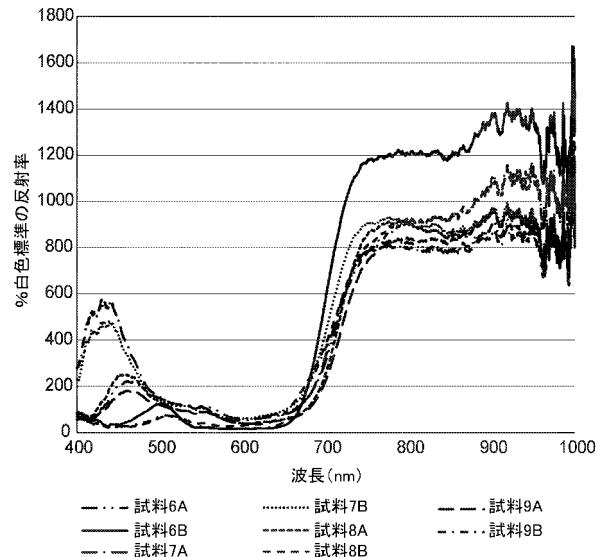


FIG. 9

【図 10】

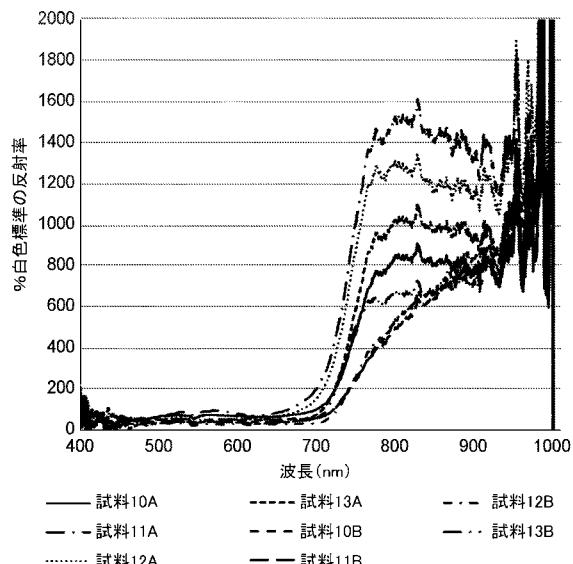


FIG. 10

【図 11】

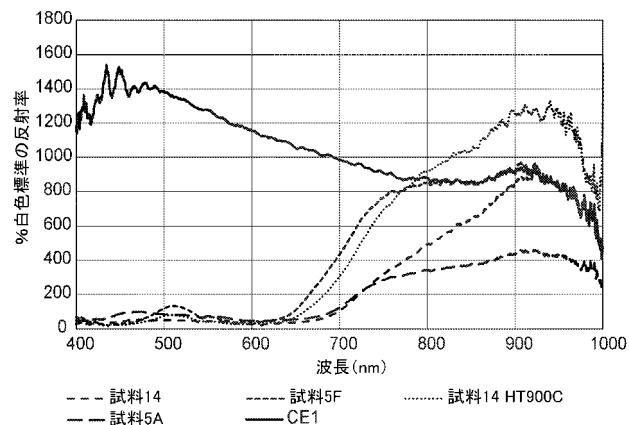


FIG. 11

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT				
International application No PCT/IB2018/055395				
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C04B35/01 C01G23/047 C01F7/02 C04B35/48 C04B35/486 E01F9/00 G02B5/00 G09F13/00 E01F9/524 C04B35/624 C04B35/64 C01G25/02 C03C1/00 C03C10/00 B82Y30/00 <small>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</small>				
B. FIELDS SEARCHED <small>Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)</small> C04B C01G C01F E01F G02B G09F C03C B82Y				
<small>Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched</small>				
<small>Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)</small> EPO-Internal, INSPEC, WPI Data				
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT				
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages			Relevant to claim No.
X	US 2004/148869 A1 (CELIKAYA AHMET [US] ET AL) 5 August 2004 (2004-08-05) the whole document			1-30
X	US 2005/245642 A1 (SENTURK UFUK [US] ET AL) 3 November 2005 (2005-11-03) the whole document			1-30
X	US 2003/126803 A1 (ROSENFLANZ ANATOLY Z [US]) 10 July 2003 (2003-07-10) the whole document			1-30
X	US 5 873 187 A (KOZAK EDWARD M [US] ET AL) 23 February 1999 (1999-02-23) the whole document			1-30
				-/-
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.		<input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
<small>* Special categories of cited documents :</small> "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed				
<small>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family</small>				
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report		
17 October 2018		31/10/2018		
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel: (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Fortunati, Taddiano		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/IB2018/055395

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2011/022021 A1 (3M INNOVATIVE PROPERTIES CO [US]; BUDD KENTON D [US]; FREY MATTHEW H []) 24 February 2011 (2011-02-24) the whole document -----	1-30
X	WO 2011/022022 A1 (3M INNOVATIVE PROPERTIES CO [US]; BUDD KENTON D [US]; FREY MATTHEW H []) 24 February 2011 (2011-02-24) the whole document -----	1-30
X	WO 2009/082644 A1 (3M INNOVATIVE PROPERTIES CO [US]; BUDD KENTON D [US]; FREY MATTHEW H []) 2 July 2009 (2009-07-02) the whole document -----	1-30
X	WO 2009/085550 A1 (3M INNOVATIVE PROPERTIES CO [US]; BUDD KENTON D [US]; FREY MATTHEW H []) 9 July 2009 (2009-07-09) the whole document -----	1-30
X	US 4 564 556 A (LANGE ROGER W [US]) 14 January 1986 (1986-01-14) the whole document -----	1-30
X	WO 01/07375 A1 (3M INNOVATIVE PROPERTIES CO [US]) 1 February 2001 (2001-02-01) the whole document -----	1-30
X	WO 03/011782 A2 (3M INNOVATIVE PROPERTIES CO [US]) 13 February 2003 (2003-02-13) the whole document -----	1-30
X	US 2003/110706 A1 (ROSENFLANZ ANATOLY Z [US]) 19 June 2003 (2003-06-19) the whole document -----	1-30

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No PCT/IB2018/055395

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
US 2004148869	A1 05-08-2004	AU 2003303926	A1	06-09-2004
		US 2004148869	A1	05-08-2004
		WO 2004071980	A2	26-08-2004
US 2005245642	A1 03-11-2005	AU 2005238513	A1	10-11-2005
		JP 2007535463	A	06-12-2007
		US 2005245642	A1	03-11-2005
		WO 2005105684	A2	10-11-2005
US 2003126803	A1 10-07-2003	BR 0211577	A	13-07-2004
		CA 2454068	A1	13-02-2003
		CN 1537085	A	13-10-2004
		EP 1430003	A2	23-06-2004
		JP 5148807	B2	20-02-2013
		JP 5623488	B2	12-11-2014
		JP 2004536766	A	09-12-2004
		JP 2013049627	A	14-03-2013
		KR 20040024607	A	20-03-2004
		US 2003126803	A1	10-07-2003
		US 2007249482	A1	25-10-2007
		US 2010261003	A1	14-10-2010
		US 2012035046	A1	09-02-2012
		WO 03011781	A2	13-02-2003
US 5873187	A 23-02-1999	NONE		
WO 2011022021	A1 24-02-2011	BR 112012003663	A2	29-03-2016
		CN 102574729	A	11-07-2012
		CN 106082683	A	09-11-2016
		EP 2467341	A1	27-06-2012
		US 2012229899	A1	13-09-2012
		WO 2011022021	A1	24-02-2011
WO 2011022022	A1 24-02-2011	BR 112012003662	A2	29-03-2016
		CN 102574730	A	11-07-2012
		EP 2467342	A1	27-06-2012
		US 2012236413	A1	20-09-2012
		WO 2011022022	A1	24-02-2011
WO 2009082644	A1 02-07-2009	CN 101946192	A	12-01-2011
		EP 2238486	A1	13-10-2010
		JP 2011508265	A	10-03-2011
		US 2010302639	A1	02-12-2010
		WO 2009082644	A1	02-07-2009
WO 2009085550	A1 09-07-2009	CN 101946043	A	12-01-2011
		EP 2235266	A1	06-10-2010
		JP 5330407	B2	30-10-2013
		JP 2011508117	A	10-03-2011
		KR 20100112585	A	19-10-2010
		US 2011200789	A1	18-08-2011
		WO 2009085550	A1	09-07-2009
US 4564556	A 14-01-1986	AT 85788	T	15-03-1993
		AU 569167	B2	21-01-1988
		BR 8504371	A	08-07-1986
		CA 1269216	A	22-05-1990
		CN 85106679	A	25-03-1987

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No PCT/IB2018/055395

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
		DE 3587099 D1	25-03-1993
		DE 3587099 T2	15-07-1993
		EP 0177181 A2	09-04-1986
		HK 16695 A	10-02-1995
		JP H0721561 B2	08-03-1995
		JP S6186703 A	02-05-1986
		MX 165318 B	04-11-1992
		US 4564556 A	14-01-1986
<hr/>			
WO 0107375	A1 01-02-2001	AT 265992 T	15-05-2004
		AU 5914700 A	13-02-2001
		CA 2378169 A1	01-02-2001
		CN 1361754 A	31-07-2002
		DE 60010469 D1	09-06-2004
		DE 60010469 T2	12-05-2005
		EP 1198428 A1	24-04-2002
		JP 4868673 B2	01-02-2012
		JP 5197810 B2	15-05-2013
		JP 2003505328 A	12-02-2003
		JP 2011237825 A	24-11-2011
		JP 2013032279 A	14-02-2013
		US 6245700 B1	12-06-2001
		US 2002006510 A1	17-01-2002
		US 2002013207 A1	31-01-2002
		WO 0107375 A1	01-02-2001
<hr/>			
WO 03011782	A2 13-02-2003	AU 2002319749 A1	17-02-2003
		AU 2002321904 A1	17-02-2003
		AU 2002330959 A1	17-02-2003
		BR 0211558 A	13-07-2004
		BR 0211579 A	13-07-2004
		BR 0211580 A	13-07-2004
		BR 0211633 A	09-11-2004
		CA 2454076 A1	13-02-2003
		CA 2454079 A1	13-02-2003
		CA 2454646 A1	13-02-2003
		CA 2455952 A1	13-02-2003
		CN 1537082 A	13-10-2004
		CN 1537084 A	13-10-2004
		CN 1558876 A	29-12-2004
		CN 1582262 A	16-02-2005
		CN 1649802 A	03-08-2005
		EP 1414765 A2	06-05-2004
		EP 1414767 A1	06-05-2004
		EP 1430002 A2	23-06-2004
		EP 1432659 A1	30-06-2004
		EP 1440043 A1	28-07-2004
		JP 4532898 B2	25-08-2010
		JP 4567970 B2	27-10-2010
		JP 4955192 B2	20-06-2012
		JP 5153988 B2	27-02-2013
		JP 2004536767 A	09-12-2004
		JP 2004536768 A	09-12-2004
		JP 2004536769 A	09-12-2004
		JP 2004536770 A	09-12-2004
		JP 2004536771 A	09-12-2004
		KR 20040024602 A	20-03-2004
		KR 20040024603 A	20-03-2004

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No PCT/IB2018/055395

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
		KR 20040024605 A	20-03-2004
		KR 20040024606 A	20-03-2004
		US 2003110707 A1	19-06-2003
		US 2003110709 A1	19-06-2003
		US 2003115805 A1	26-06-2003
		US 2003126802 A1	10-07-2003
		US 2003126804 A1	10-07-2003
		US 2003145525 A1	07-08-2003
		WO 03011782 A2	13-02-2003
		WO 03011783 A2	13-02-2003
		WO 03011784 A2	13-02-2003
		WO 03011785 A2	13-02-2003
		WO 03011786 A1	13-02-2003
		WO 03011999 A2	13-02-2003
<hr/>			
US 2003110706 A1	19-06-2003	AU 2002321872 A1	17-02-2003
		CN 1636046 A	06-07-2005
		EP 1483351 A2	08-12-2004
		JP 4194489 B2	10-12-2008
		JP 2005526145 A	02-09-2005
		US 2003110706 A1	19-06-2003
		WO 03012000 A2	13-02-2003
<hr/>			

フロントページの続き

(51) Int.CI.	F I	テーマコード(参考)
G 0 2 B	5/128	(2006.01)
	G 0 2 B	5/128

(81)指定国・地域 AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,RW,SD,SL,ST,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(AL,AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,MK,MT,NL,NO,PL,PT,R0,RS,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BN,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DJ,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IR,IS,JO,JP,KE,KG,KH,KN,KP,KR,KW,KZ,LA,LK,LR,LS,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PA,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,RU,RW,SA,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT

(72)発明者 リンジー , クレイグ ダブリュ .

アメリカ合衆国 , ミネソタ州 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7 , セント ポール , ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7 , スリーエム センター

(72)発明者 クリア , スザンナ シー .

アメリカ合衆国 , ミネソタ州 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7 , セント ポール , ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7 , スリーエム センター

(72)発明者 バッド , ケントン ディー .

アメリカ合衆国 , ミネソタ州 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7 , セント ポール , ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7 , スリーエム センター

(72)発明者 アクジット , マームット

アメリカ合衆国 , ミネソタ州 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7 , セント ポール , ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7 , スリーエム センター

(72)発明者 ヘドプロム , トーマス ピー .

アメリカ合衆国 , ミネソタ州 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7 , セント ポール , ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7 , スリーエム センター

F ターム(参考) 2H042 EA07 EA14 EA19

4G047 CA05 CB05 CD03

4G048 AA03 AB02 AB06 AC08 AD03 AE05

4G062 AA10 AA11 DA01 DA02 DA03 DA04 DA05 DA06 DA07 DA10

DB01 DB02 DB03 DB04 DB05 DB06 DB07 DC01 DD01 DE01

DF01 EA01 EA10 EB01 EC01 ED01 EE01 EF01 EG01 FA01

FA10 FB01 FB02 FB03 FB04 FB05 FB06 FC01 FC02 FC03

FC04 FC05 FC06 FC07 FD01 FE01 FF01 FG01 FG02

FH01 FH02 FJ01 FJ02 FK01 FK02 FL01 FL02 GA01 GA02

GA10 GB01 GC01 GD01 GE01 HH01 HH03 HH05 HH07 HH09

HH11 HH12 HH13 HH15 HH17 HH20 JJ01 JJ03 JJ05 JJ07

JJ10 KK01 KK03 KK05 KK07 KK08 KK10 MM12 NN04 NN15

QQ06

4G076 AA18 AB02 BA11 DA30