



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년02월21일  
(11) 등록번호 10-1365847  
(24) 등록일자 2014년02월14일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C03C 3/12 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2008-7012948

(22) 출원일자(국제) 2006년11월14일

심사청구일자 2011년11월11일

(85) 번역문제출일자 2008년05월29일

(65) 공개번호 10-2008-0066063

(43) 공개일자 2008년07월15일

(86) 국제출원번호 PCT/US2006/044270

(87) 국제공개번호 WO 2007/059175

국제공개일자 2007년05월24일

(30) 우선권주장

11/273,513 2005년11월14일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

JP2005104768 A\*

WO2003011776 A1

\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티즈 캄파니

미국 미네소타주 55133-3427 세인트 폴 피.오. 박스 33427 쓰리엠 센터

(72) 발명자

프레이 매튜 에이치

미국 미네소타주 55133-3427 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427쓰리엠 센터

로젠폴란츠 아나톨리 제트

미국 미네소타주 55133-3427 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427쓰리엠 센터

버드 켄톤 디

미국 미네소타주 55133-3427 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427쓰리엠 센터

(74) 대리인

신정건, 김태홍

전체 청구항 수 : 총 12 항

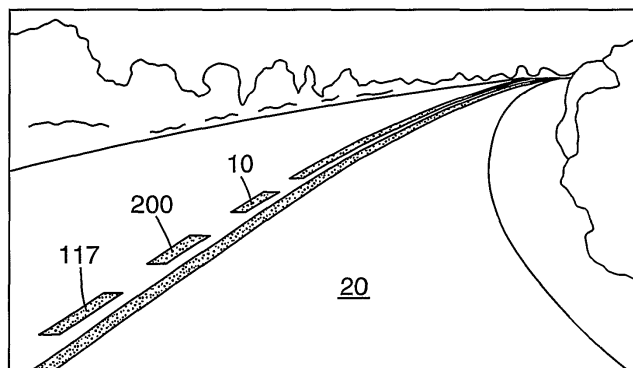
심사관 : 이정희

(54) 발명의 명칭 도로 마킹, 반사 요소, 및 미소구체 제조 방법

(57) 요약

(예를 들면 중합체성) 결합제 내에 부분적으로 매립된 투명 미소구체를 포함하는, 도로 마킹과 같은 재귀반사 물품이 목하 개시된다. 또한, (예를 들면 유리-세라믹) 미소구체, 미소구체의 제조 방법과, 유리 물질의 조성물 및 유리-세라믹 물질의 조성물이 개시된다. 미소구체는 일반적으로 란탄 계열 산화물(들), 산화티타늄 ( $TiO_2$ ) 및 선택적으로 산화지르코늄( $ZrO_2$ )을 포함한다.

대표도 - 도2



## 특허청구의 범위

### 청구항 1

도로 표면을 제공하는 단계와,

도로 마킹을 도로 표면 상에 적용하는 단계

를 포함하고, 도로 마킹은 결합제 내에 부분적으로 또는 전체적으로 매립된 투명 미소구체를 포함하며, 미소구체 중 일부분 또는 전체는 굴절률이 2.10 이상이고, 40 중량% 이상의  $\text{TiO}_2$  및 10 중량% 이상의  $\text{La}_2\text{O}_3$ 을 포함하는, 도로 표면 마킹 방법.

### 청구항 2

제1항에 있어서, 상기 일부분의 미소구체는 굴절률이 2.30 이상인 것인 도로 표면 마킹 방법.

### 청구항 3

제1항에 있어서, 상기 일부분의 미소구체는 유리-세라믹 구조를 포함하는 것인 도로 표면 마킹 방법.

### 청구항 4

제1항에 있어서, 상기 일부분의 미소구체는 25 중량% 이상의  $\text{La}_2\text{O}_3$ 을 포함하는 것인 도로 표면 마킹 방법.

### 청구항 5

제1항에 있어서, 상기 일부분의 미소구체는 5 중량% 내지 15 중량%의  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{ThO}_2$  및 그 혼합물을 포함하는 것인 도로 표면 마킹 방법.

### 청구항 6

제1항에 있어서, 상기 일부분의 미소구체는

45 중량% 내지 70 중량%의  $\text{TiO}_2$ ;

20 중량% 내지 55 중량%의  $\text{La}_2\text{O}_3$ ; 및

5 내지 25 중량%의  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{ThO}_2$  및 그 혼합물을 포함하는 것인 도로 표면 마킹 방법.

### 청구항 7

제1항에 있어서, 상기 일부분의 미소구체는 90 중량% 이상의  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{HfO}_2$  및  $\text{ThO}_2$ 로 이루어지는 것인 도로 표면 마킹 방법.

### 청구항 8

제1항에 있어서, 상기 일부분의 미소구체는

60 중량% 내지 65 중량%의  $\text{TiO}_2$ ;

25 중량% 내지 35 중량%의  $\text{La}_2\text{O}_3$ ; 및

5 내지 15 중량%의  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{ThO}_2$  및 그 혼합물을 포함하는 것인 도로 표면 마킹 방법.

### 청구항 9

삭제

### 청구항 10

삭제

**청구항 11**

삭제

**청구항 12**

삭제

**청구항 13**

제1항에 있어서, 미소구체를 재귀반사 요소 내에 매립시키는 것인 도로 표면 마킹 방법.

**청구항 14**

제1항에 있어서, 도로 마킹은, 도로 표면과 접촉하는 접착제를 추가로 포함하는 테이프인 것인 도로 표면 마킹 방법.

**청구항 15**

삭제

**청구항 16**

삭제

**청구항 17**

삭제

**청구항 18**

삭제

**청구항 19**

삭제

**청구항 20**

삭제

**청구항 21**

삭제

**청구항 22**

삭제

**청구항 23**

삭제

**청구항 24**

삭제

**청구항 25**

삭제

**청구항 26**

삭제

**청구항 27**

삭제

**청구항 28**

삭제

**청구항 29**

삭제

**청구항 30**

삭제

**청구항 31**

삭제

**청구항 32**

삭제

**청구항 33**

삭제

**청구항 34**

삭제

**청구항 35**

삭제

**청구항 36**

삭제

**청구항 37**

삭제

**청구항 38**

45 중량% 내지 70 중량%의  $TiO_2$ 와;

란탄 계열 원소들의 산화물로부터 선택되는 20 중량% 내지 45 중량%의 하나 이상의 금속 산화물과;

5 내지 25 중량%의  $ZrO_2$ ,  $HfO_2$ ,  $ThO_2$  및 그 혼합물

을 함유하는 조성물을 포함하는 중실(solid) 유리 물질로서, 상기 중실 유리 물질은 굴절율이 2.10 이상인 것인 중실 유리 물질.

**청구항 39**

45 중량% 내지 70 중량%의  $TiO_2$ 와;

란탄 계열 원소들의 산화물로부터 선택되는 20 중량% 내지 45 중량%의 하나 이상의 금속 산화물과;

5 내지 25 중량%의  $ZrO_2$ ,  $HfO_2$ ,  $ThO_2$  및 그 혼합물

을 함유하는 조성물을 포함하는 유리-세라믹 물질로서, 상기 유리-세라믹 물질은 굴절율이 2.10 이상인 것인 유

리-세라믹 물질.

#### 청구항 40

삭제

#### 청구항 41

삭제

### 명세서

#### 기술분야

[0001] 본 발명은 재귀반사 도로 마킹(retroreflective pavement markings) 및 기타 재귀반사 물품과 같은 물품과, 미소구체(microspheres)를 포함하는 재귀반사 요소(retroreflective elements), 미소구체 제조 방법, 미소구체, 및 유리 물질의 조성물뿐만 아니라 유리-세라믹 물질의 조성물에 관한 것이다.

#### 배경기술

[0002] 투명 유리 및 유리-세라믹 미소구체(즉, 비드)는 재귀반사 신호계(signage), 의류(apparel), 및 도로 마킹용 광학 요소로서 사용된다. 그러한 미소구체는, 예를 들면 용융(melting) 방법으로 제조할 수 있다. 그러한 용융 방법은 미립자형 물질의 형태의 원료 혼합물을 용융하는 것을 포함할 수도 있다. 용융된 입자는 중실(solid) 비드를 수득하기 위해 예를 들면 공기 또는 물 중에서 급랭될(quenched) 수 있다. 선택적으로, 급랭된 입자를 파쇄하여 최종 비드용으로 보다 작은 원하는 크기의 입자를 형성시킬 수 있다. 파쇄된 입자는 이들을 용융시키고 회전타원체화하기에 충분한 온도를 갖는 화염(flame)에 통과시킬 수 있다. 다수의 원료 조성물에 있어서, 이는 약 1500℃ 내지 약 3000℃의 온도이다. 대안으로는, 용융된 원료 조성물이 고속 공기 제트(jet) 내로 연속적으로 흘러 들 수 있다. 용융된 소적(droplets)은 상기 제트가 액체 스트림과 충돌할 때 형성된다. 공기의 속도 및 용융물의 점도를 조정하여 소적의 크기를 조절한다. 용융된 소적은 중실 비드를 수득하기 위해 예를 들면 공기 또는 물 중에서 급속하게 급랭된다. 그러한 용융 방법으로 형성된 비드는 본질적으로 완전히 무정형(즉, 비결정성)인 유리질 물질(vitreous material)로 통상적으로 구성되고, 따라서, 비드는 종종 "유리질", "무정형" 또는 단순히 "유리" 비드 또는 미소구체로 지칭된다.

[0003] 산화란탄 및 산화티타늄을 함유하는 조성물로부터 제조된 미소구체를 포함하는 도로 마킹은 예를 들면 미국 특허 제3,946,130호[팅(Tung)] 및 국제특허 공개 WO 96/33139호에 기재되어 있다.

#### 발명의 상세한 설명

[0004] 일 실시 형태에서, 도로 표면을 제공하는 단계 및 도로 표면 위에 도로 마킹을 적용하는 단계를 포함하는 도로 표면의 마킹 방법이 개시된다. 도로 마킹은 결합제 내에 적어도 부분적으로 매립된 투명 미소구체를 포함하며, 여기서 미소구체는  $TiO_2$  40 중량% 이상 및  $La_2O_3$  10 중량% 이상을 포함하고, 미소구체의 굴절률은 2.10 이상이다.

[0005] 다른 실시 형태에서, 도로 마킹은 결합제 내에 적어도 부분적으로 매립된 투명 미소구체를 포함하며, 여기서 미소구체는  $TiO_2$  50 몰% 이상과, 란탄 계열 원소의 산화물로부터 선택되는 하나 이상의 금속 산화물 5 몰% 이상을 포함하고, 미소구체의 굴절률은 2.10 이상이다.

[0006] 다른 실시 형태에서, 도로 마킹은 결합제 내에 적어도 부분적으로 매립된 투명 미소구체를 포함한다. 미소구체의 적어도 일부분은  $TiO_2$  50 몰% 이상,  $Y_2O_3$  5 몰% 이상, 및 선택적으로 지르코니아, 하프니아, 토리아 및 그 혼합물 5 몰% 이상을 포함한다.

[0007] 다른 실시 형태에서, 재귀반사 요소가 개시된다. 재귀반사 요소는 유기 또는 무기 코어 내에 부분적으로 매립된 본 발명에서 개시된 미소구체를 포함한다.

[0008] 다른 실시 형태에서, 미소구체의 제조 방법이 개시된다. 당해 방법은 본 발명에서 개시된 출발 조성물의 재료를 제공하는 단계, 당해 출발 물질을 2700℃ 미만의 화염 온도에서 화염으로 용융시켜 용융된 소적을 형성하는 단계, 용융된 소적을 냉각시켜 급랭된 용해 미소구체를 형성하는 단계, 및 선택적으로, 급랭된 용해 미소구

체를 가열하는 단계를 포함한다.

[0009] 다른 실시 형태에서, 재귀반사 물품 (예를 들면, 유리-세라믹), 미소구체와, 유리 조성물 및 유리-세라믹 조성물이 개시된다.

[0010] 미소구체를 포함하는 각각의 실시 형태에 있어서, 미소구체의 굴절률은 2.20 이상, 2.30 이상 또는 2.40 이상일 수 있다. 미소구체는 유리-세라믹 구조를 포함할 수도 있다. 당해 조성물은  $\text{TiO}_2$  45 중량% 내지 70 중량%;  $\text{La}_2\text{O}_3$ , 또는 란탄 계열 원소의 산화물로부터 선택되는 하나 이상의 금속 산화물 20 중량% 내지 55 중량%; 및  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{ThO}_2$  및 그 혼합물 5 내지 25 중량%를 함유할 수 있다. 당해 조성물은  $\text{La}_2\text{O}_3$ , 또는 란탄 계열 원소의 산화물로부터 선택되는 하나 이상의 금속 산화물 25 중량% 이상을 함유할 수 있다. 당해 조성물은  $\text{TiO}_2$  50 중량% 이상 또는 60 중량% 이상을 함유할 수 있다. 당해 조성물은  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{ThO}_2$  및 그 혼합물 5 중량% 내지 10 중량%를 함유할 수 있다.

[0011] 하나의 예시적인 조성물은  $\text{TiO}_2$  60 중량% 내지 65 중량%,  $\text{La}_2\text{O}_3$ , 또는 란탄 계열 원소의 산화물로부터 선택되는 하나 이상의 금속 산화물 25 중량% 내지 35 중량%; 및  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{ThO}_2$  및 그 혼합물 5 내지 10 중량%를 함유할 수 있다.

## 실시예

[0017] (예를 들면 중합체성) 결합제 내에 부분적으로 매립된 투명 미소구체를 포함하는, 도로 마킹과 같은 재귀반사 물품이 목하 개시된다. 또한, (예를 들면 유리-세라믹) 미소구체, 미소구체의 제조 방법과, 유리 물질의 조성물 및 유리-세라믹 물질의 조성물이 개시된다. 미소구체는 일반적으로 란탄 계열 산화물(들)(예를 들면,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ), 산화티타늄 ( $\text{TiO}_2$ ) 및 선택적으로 산화지르코늄( $\text{ZrO}_2$ )을 포함한다. 이러한 기본 조성물(base composition)은 본 명세서에서 "LTZ"로서 지칭될 것이다. LTZ 기본 조성물을 포함하는 비드는 "LTZ 비드" 또는 "LTZ 미소구체"로서 지칭될 것이다.

[0018] 용어 "비드" 및 "미소구체" 는 서로 바꾸어서 사용될 수 있으며, 사실상 구형인 입자를 말한다.

[0019] 용어 "중실"은 중공이 아닌, 즉 상당한 공동(cavity) 또는 공극이 없는 비드를 말한다. 렌즈 요소로 사용함에 있어서, 비드는 바람직하게는 구형이고 바람직하게는 중실성(즉, 비다공성)이다. 중실 비드는 전형적으로 중공 비드보다 내구성이 더 크다. 중실 비드는 또한 중공 비드보다 더 효율적으로 광을 초점에 모을 수 있어서, 더 높은 재귀반사성에 이르게 된다.

[0020] 본 명세서에 개시된 미소구체는 바람직하게는 투명하다. 용어 "투명"은 광학 현미경(예를 들면, 100x에서) 하에서 볼 때 비드가 가시광선을 투과하는 특성을 가져서, 비드 아래의 물체(body), 예를 들어 비드와 동일한 성질의 물체는, 비드와 대략적으로 동일한 굴절률의 오일 중에 이 둘 모두가 침입될 때 비드를 통해 명확히 보일 수 있게 된다. 오일의 굴절률은 비드의 굴절률과 비슷하여야 하지만, 너무도 유사하여서 [완전한 굴절률 매치(match)의 경우에서처럼] 비드가 사라진 것처럼 보여서는 안된다. 비드 아래의 물체의 윤곽, 주변 또는 에지는 명확히 식별가능하다.

[0021] 종점(endpoint)에 의한 수치 범위의 언급은 그 범위 내에 포함되는 모든 수를 포함한다(예를 들면, 1 내지 10의 범위는 예컨대 1, 1.5, 3.33 및 10을 포함함).

[0022] 본 발명의 비드는 재귀반사 물품에서 렌즈 요소로서 특히 유용하다. 본 발명에 따른 투명 비드는 전형적으로 굴절률이 2.10 이상이다. 수분 또는 습윤 환경에서의 재귀반사 응용에 있어서, 비드는 바람직하게는 2.20 이상, 2.25 이상, 2.30 이상, 2.35 이상, 및 바람직하게는 약 2.40 이상의 고굴절률을 갖는다.

[0023] 다량의 티타니아를 포함하는 조성물용의 고굴절률 유리 비드가 종래에 또한 설명되었지만 (미국 특허 제 3,493,403호), 그러한 비드는 2760°C (5000°F) 초과인 것으로 보고된 용해 온도를 제공하는 플라즈마 토치(plasma torch)로 제조되었다. 또한, 그러한 비드는 크기가 90 마이크로미터 미만인 입자로부터 제조되었다. 최종적으로, 그러한 투명 용해 비드는 물 중에서 급속하게 급랭함으로써 형성되었다. 크기가 90 마이크로미터 미만인 입자는, 입자 크기가 감소함에 따라 열전달이 증가함으로써 인해, 플라즈마 토치에서 급속히 가열되며, 또한 보다 큰 입자보다 더 빠른 속도로 급랭된다. 따라서, 플라즈마 토치 및 수냉(water quenching)을 이용하여 직경 90 마이크로미터 미만의 투명 비드로 가열 및 급랭될 수 있는 조성물은, 더 낮은 온도의 용해 장비 및 공랭(air-quenching)을 이용한 더 큰 크기의 투명 비드의 제조에 종종 적합하지 않다. 다수의 응용에서, 크기가

90 마이크로미터보다 큰 급랭된 용해 비드를 제조하는 것이 요구된다. 실제적인 그리고 저비용의 제조에 있어서, 2760℃ 미만 (예를 들면, 2700℃ 미만, 2600℃ 미만, 2500℃ 미만, 2400℃ 미만, 2300℃ 미만, 2200℃ 미만, 2100℃ 미만, 2000℃ 미만)의 용해 온도를 제공하는 장비가 이용되는 조성물을 사용하는 것이 바람직하다. 예를 들면, 중실 투명 비드는, 약 1980℃의 단열 화염 온도를 특징으로 하는, 공기를 이용한 천연 가스의 연소에 의해 생성된 화염을 사용하여 형성될 수 있는 경우가 특히 유리하다. 단지 공랭을 제공하는 장비를 사용하는 것이 또한 바람직하다. 그와 같이, 본 발명은 이례적인 용융 및 유리 형성 특성을 갖는 조성물을 제공하여, 이 조성물이 연소 화염 용해 공정 및 공랭을 이용하여 크기 범위가 90 마이크로미터 초과 (예를 들면, 100 마이크로미터, 150 마이크로미터, 200 마이크로미터 초과)인 비드를 형성하는데 유용해지게 한다.

[0024] 편리하게 용융되고 급랭되어 고굴절률을 갖는 투명 비드를 형성하는 이점 외에, 본 발명의 비드는, 발색되도록 의도적으로 도핑되지 않을 때, 더 높은 백색도를 또한 나타내어, 비드가 백색 재귀반사 시팅(sheeting) 및 백색 재귀반사성 도로 마킹에 특히 유용하게 한다. 더 높은 백색도란, 비드가 그러한 고굴절률의 종래의 비드, 예를 들면 주로 알칼리 토금속 산화물, 티타니아 및 지르코니아를 포함하는 비드보다 덜 착색된 것으로 보임을 의미한다.

[0025] 본 발명의 물품은 본 명세서에 개시된 LTZ 비드 및/또는 코어 내에 적어도 부분적으로 매립된 그러한 비드를 포함하는 반사 요소를 포함하는 공통의 특징을 공유한다. 적어도 일부분의 LTZ 비드 및/또는 반사 요소는 물품의 관측면(viewing surface) 상에 노출된다 (예를 들면, 도로 마킹). 미소구체 및/또는 반사 요소는 바람직하게는 이들의 직경의 약 30% 내지 약 60% 범위의 깊이에서 코어 내에 매립되어 있다.

[0026] 본 발명의 도로 마킹은 결합제를 포함한다. 몇몇 태양에서, 결합제는 미소구체 또는 미소구체를 포함하는 요소를 도로 표면에 부착한다. 도로 표면은 전형적으로 사실상 고체이고 많은 무기 물질을 포함한다. 전형적으로 도로 표면은 아스팔트, 콘크리트 등을 포함한다. 결합제는 전형적으로 도료, 열가소성 물질, 열경화성 물질 또는 기타 경화성 물질을 포함한다. 통상적인 결합제 물질은 폴리아크릴레이트, 메타크릴레이트, 폴리우레탄, 폴리우레탄, 폴리에폭사이드 수지, 페놀계 수지 및 폴리에스테르를 포함한다. 반사성 도로 마킹 도료에 있어서, 결합제는 반사 안료를 포함할 수도 있다.

[0027] 반사 신호계, 의류 또는 기타 용도에 적합한 반사 시팅에 있어서, 비드를 부착시키는 결합제는 전형적으로 투명하다. 투명 결합제는 반사 기부(base)에 적용되거나 이형제 코팅된 지지체에 적용될 수 있는데, 결합제를 고형화한 후 이로부터 비드화된 필름은 벗겨내고 후속적으로 반사 기부에 적용하거나 반사 코팅 또는 도금(plating)이 주어질 수 있다.

[0028] 본 발명의 미소구체 및/또는 미소구체를 포함하는 반사 요소는 전형적으로 도로 마킹 결합제 습윤 특성을 변경시키고/변경시키거나 결합제 내에서 미소구체 또는 미소구체를 포함하는 반사 요소의 점착성을 향상시키는 하나 이상의 표면 처리제로 코팅된다. 반사 요소가 적당하게 노출되도록 반사 요소는 바람직하게는 그의 직경의 약 20-40%, 더 바람직하게는 약 30%로 도로 마킹 결합제에 매립된다. 습윤을 조절하는 표면 처리제는 상품명 "크리톡스(Krytox) 157 FS"로 미국 텔라웨어주 윌밍턴 소재의 듀폰트(Du Pont)으로부터 구매가능한 것과 같은 다양한 불소화합물계 유도체를 포함한다. 상품명 "실퀘스트(Silquest) A-1100"으로 미국 코네티컷주 덴버리 소재의 오에스아이 스페셜티(OSI Specialties)로부터 구매가능한 다양한 실란은 점착 촉진제로서 적합하다.

[0029] 도 1을 참조하면, 재귀반사 요소(200)는 LTZ 미소구체(117)를 단독으로 또는 코어(202)의 표면에 부분적으로 매립된 저굴절률 비드(116)와 함께 포함한다. 코어는 전형적으로 비드보다 사실상 더 크다. 예를 들면 평균 코어 직경은 약 0.2 내지 약 10 밀리미터 범위일 수도 있다.

[0030] 코어는 무기 물질을 포함할 수 있다. 유리-세라믹은 또한 코어 물질로서 유용하다. 결정질 상은 광을 산란하는 작용을 하여 반투명 또는 불투명 외관을 생성시킨다. 대안으로, 코어는 유기 물질, 예를 들어 열가소성 또는 접합된 수지 코어, 즉 가교결합된 경화 수지, 예를 들어 에폭시, 폴리우레탄, 알키드, 아크릴, 폴리에스테르, 페놀계 물질 등을 포함할 수 있다. 다양한 에폭시, 폴리우레탄 및 폴리에스테르는 일반적으로 미국 특허 제3,254,563호; 미국 특허 제3,418,896호 및 미국 특허 제3,272,827호에 기재되어 있다. 코어는 유기 물질로 코팅된 무기 물질을 포함하는 복합체(composite)일 수 있다. 후자의 경우, 유기 물질은 결합제로서의 역할을 하여 비드를 코어의 외측 표면에 부착시킨다.

[0031] 재귀반사 요소가 거울 반사형(specularly reflecting) 미소구체와 조합된 비확산 반사형(non-diffusely reflecting) 접합 수지 코어로부터 제조될 수 있지만(예를 들면, 알루미늄으로 미소구체를 증기 코팅), 이러한 접근법은 화학적 열화(degradation)에 민감할 수 있는 금속의 사용으로 인해 내구성이 덜한 재귀반사 요소로 이



어진다. 내구성이 덜한 재귀반사 요소는 또한 금속 (예를 들면, 알루미늄)을 코어 내로 혼입함으로써 생성된다. 바람직한 실시 형태에서, 재귀반사 요소는 코어 내에 분산된 하나 이상의 비금속성 광산란 물질을 포함한다. 입사각  $-4^{\circ}$  및 관찰각  $0.2^{\circ}$  에 있어서의 반사 요소의 재귀반사율(retroreflectance)  $R_R$ 는, 물에 침지될 때, 전형적으로 약  $3 \text{ (Cd/m}^2\text{)/lux}$  이상이고 바람직하게는 약  $7 \text{ (Cd/m}^2\text{)/lux}$  이상이다.

[0032] 반사 요소는 미국 특허 제5,917,652호; 미국 특허 제5,774,265호 및 미국 특허 제2005/0158461-A1호에 기재된 바와 같이 공지된 방법으로 제조될 수 있다.

[0033] 몇몇 태양에서, 비드 및/또는 반사 요소는 액체 적용된 마킹(예를 들면, 도로) 응용에서 이용된다. 도 2를 참조하면, 비드(117) 및/또는 반사 요소(200)는 순차적으로 또는 동시에 액화 결합제(10) 상에 적하되거나 도로 표면(20) 상에 제공되는 액화 결합제 내에서 섞인다.

[0034] 다른 태양에서, 비드 및/또는 반사 요소는 노출 렌즈, 캡슐화 렌즈, 매립 렌즈 또는 봉입(enclosed) 렌즈 시팅을 포함하는 재귀반사 시팅에 이용된다. 대표적인 도로 마킹 시트 물질(테이프)은 미국 특허 제4,248,932호(텅(Tung) 등), 미국 특허 제4,988,555호(헤드블롬(Hedblom)); 미국 특허 제5,227,221호(헤드블롬); 미국 특허 제5,777,791호(헤드블롬); 및 미국 특허 제6,365,262(헤드블롬)에 기재되어 있다.

[0035] 도로 마킹 시트 물질은 일반적으로 배킹(backing), 결합제 물질 층, 및 결합제 물질 층에 부분적으로 매립된 비드 층을 포함한다. 전형적으로 두께가 약 3 밀리미터 미만인 배킹은 다양한 물질, 예를 들어 중합체성 필름, 금속 호일 및 섬유 기재 시트로부터 만들어질 수 있다. 적합한 중합체성 물질은 아크릴로니트릴-부타디엔 중합체, 분쇄가능한(millable) 폴리우레탄 및 네오프렌 고무를 포함한다. 배킹은 또한 미끄럼방지(skid resistant) 입자를 포함할 수 있다. 결합제 물질은 다양한 물질, 예를 들면 비닐 중합체, 폴리우레탄, 에폭사이드 및 폴리에스테르를 선택적으로 착색제, 예를 들어 정반사성 안료(specular pigment)를 포함하는 무기 안료와 함께 포함할 수 있다. 도로 마킹 시팅은 또한 배킹 시트의 바닥에 접착제, 예를 들어 감압 접착제, 점착 접착제 또는 핫멜트 접착제(hot melt adhesive)를 포함할 수 있다.

[0036] 도로 마킹은 전형적으로 ASTM E 1710-97에 따르면  $300 \text{ mcd/m}^2\text{/lux}$  이상, 바람직하게는  $500 \text{ mcd/m}^2\text{/lux}$  이상, 더 바람직하게는  $800 \text{ mcd/m}^2\text{/lux}$  이상, 및 더욱 더 바람직하게는  $1000 \text{ mcd/m}^2\text{/lux}$  이상의 초기  $R_L$ 를 나타낸다.

[0037] 패턴화된 재귀반사 (예를 들면, 도로) 마킹은 유리하게는 예를 들어, 미소구체가 부분적으로 매립된 돌출부에 의해 규정된 수직 표면을 제공한다. 광원은 통상적으로는 큰 입사각에서 도로 마커(pavement marker)에 충돌(strike)하기 때문에, 매립된 미소구체를 포함하는 수직 표면은 더 효과적인 재귀반사를 제공한다. 수직 표면은 또한 우기(rainy periods) 동안에 미소구체를 물로부터 보호하는 경향이 있으며, 그럼으로써 재귀반사 성능을 개선시킨다.

[0038] 예를 들면, 도 3은 (예를 들면, 탄력성) 중합체성 기재 시트(102) 및 복수의 돌출부(104)를 포함하는 패턴화된 도로 마커(100)를 도시한다. 예시적인 목적에 있어서, 단지 하나의 돌출부(104)가 미소구체 및 미끄럼방지 입자로 덮여 있다. 기재 시트(102)는 전면(front surface)(103) - 이로부터 돌출부가 연장됨 - 및 이면(back surface)(105)을 갖는다. 기재 시트(102)는 전형적으로 두께가 약 1 밀리미터 (0.04 인치)이지만, 원할 경우 다른 치수의 것일 수도 있다. 선택적으로, 마커(100)는 추가로 스크립(113) 및/또는 접착제 층(114)을 이면(105) 상에 포함할 수도 있다. 돌출부(104)는 상면(top surface) (106), 측면(108)을 가지며, 예시적인 실시 형태에서 높이가 약 2 밀리미터(0.08 인치)이다. 원할 경우 다른 치수를 갖는 돌출부가 사용될 수도 있다. 도시된 바와 같이, 측면(108)은 라운드진(rounded) 상부(110)에서 상면(106)과 만난다. 측면(108)은 바람직하게는 측면(108)의 하부(112)와 전면(103)의 교차점에서 약  $70^{\circ}$  의 각  $\theta$ 를 형성한다. 돌출부(104)는 안료 함유 결합제 층(115)으로 코팅된다. 복수의 LTZ 미소구체(117) 및 복수의 제2 미소구체(116) (예를 들면, LTZ 미소구체보다 더 작은 굴절률을 가짐)는 결합제 층(115) 내에 매립되어 있다. 선택적으로, 미끄럼방지 입자(118)는 결합제 층(115) 상에 매립될 수도 있다.

[0039] 도로 마킹 시팅은 다양한 공지된 방법으로 제조될 수 있다. 그러한 방법의 대표적인 예는 배킹 시트 상에 수지, 안료 및 용매의 혼합물을 코팅하고, 본 발명에 따른 비드를 배킹의 습윤 표면에 적하하고, 이 구성을 경화시키는 것을 포함한다. 이어서 접착제의 층은 배킹 시트의 바닥에 코팅될 수 있다. 미국 특허 제4,988,541호(헤드블롬)는 패턴화된 도로 마킹의 바람직한 제조 방법을 개시한다. 선택적으로, (예를 들면, 직조 또는 부직) 스크립 및/또는 접착제 층은 원할 경우 중합체성 기재 시트의 이면에 부착될 수 있다.

[0040] 본 발명의 몇몇 실시 형태에서, 두 가지 유형의 미소구체가 이용되며, 여기서 하나의 유형은 본 발명에서 개시



된 LTZ 비드이고 제2 유형은 예를 들어 굴절률이 약 1.5 내지 약 2.0의 범위인 "저굴절률 미소구체"이다. 몇몇 태양에서, 두 가지 유형의 미소구체 중 하나가 더 클 것이다. 예를 들면, 선택적 저굴절률 미소구체는 직경이 175 내지 250 마이크로미터의 범위인 반면, LTZ 미소구체는 직경이 약 50 내지 100 마이크로미터이다. 그러한 경우, 더 작은 LTZ 미소구체가 더 큰 저굴절률 미소구체 사이에 배치될 수도 있다. 그 결과, LTZ 미소구체는 교통에 의한 반복 마손(traffic wear)에 의해 야기되는 마모에 대해 보호된다. 그러나, 대안으로는, LTZ 미소구체가 선택적 저굴절률 미소구체보다 크도록 선택될 수 있다. 전형적으로, 더 큰 미소구체는 도로 마킹 표면 영역의 재귀반사 부분의 약 50% 초과를 커버할 것이다.

[0041] 선택적 저굴절률 미소구체는 전형적으로, 사용된 미소구체 전체 양의 25 중량% 이상, 바람직하게는 약 35 내지 약 85 중량%의 양으로 존재한다. LTZ 미소구체는 전형적으로 15 내지 약 75 중량%로 존재한다. 이들 범위가 바람직하는데, 그 이유는 상기 범위가 건조 및 습윤 재귀반사성 사이의 우수한 균형을 제공하고 우수한 내마모성을 제공하기 때문이다.

[0042] 미소구체는 바람직하게는 사실상 명백한 돌출부 사이의 밸리(valley)를 남기면서 돌출부의 측면 및 상면 상에 선택적으로 두어져서, 미소구체의 사용량을 최소화하고, 그럼으로써 제조 원가를 최소화한다. 미소구체는 돌출부의 임의의 측면뿐만 아니라 상면에도 두어져서 효율적인 재귀반사를 달성할 수 있다.

[0043] 도 2 및 3의 결합제 층뿐만 아니라 도 1에 도시한 재귀반사 요소의 코어는, 재귀반사 물품에 입사하는 광이 흡수되지 않으며 대신에 광투과성 물질 중 안료 입자의 산란 또는 반사 해체에 의해 재귀반사되도록 광투과성 물질을 포함한다. 비닐, 아크릴, 에폭시 및 우레탄은 적합한 매질의 예이다. 예를 들어, 미국 특허 제4,988,555호 (헤드블롬)에 개시된 것과 같이, 우레탄은 적어도 도로 마킹에 있어서 바람직한 결합제 매질이다. 결합제 층은 바람직하게는 돌출부의 선택된 부분을 커버하여 기재 시트는 사실상 결합제가 없는 상태로 남게 된다. 코팅의 용이함을 위하여, 매질은 바람직하게는 코팅 온도에서 점도가 10 Pa-s(10,000 cP) 미만인 액체일 것이다.

[0044] 도 2 및 3의 결합제 층뿐만 아니라 도 1의 코어는 전형적으로 확산 반사형 또는 거울 반사형 안료와 같은 적어도 하나의 안료를 포함한다.

[0045] 정반사성 안료 입자는 일반적으로 얇고 판상(plate-like)이며, 결합제 층, 요소의 유기 코어(유기 결합제 물질만을 본질적으로 포함하는 코어) 또는 무기 입자 상의 유기 결합제 코팅 - 이는 함께 요소의 복합 코어를 구성함 - 의 일부분이다. 안료 입자에 충돌하는 광은 입사하는 각과 동일한 각으로 그러나 당해 각과 반대로 반사된다. 본 발명에 사용하기에 적합한 정반사성 안료의 예는 무지개색으로 빛나는(pearlescent) 안료, 운모 및 진주 광택성(nacreous) 안료를 포함한다. 전형적으로, 결합제 층에 존재하는 정반사성 안료의 양은 50 중량% 미만이다. 바람직하게는, 정반사성 안료는 결합제 층의 약 15 내지 40 중량%로 포함되고 당해 범위는 효율적인 재귀반사에 필요한 정반사성 안료의 최적 양이다. 무지개색으로 빛나는 안료 입자는 색의 충실성(trueness) 때문에 종종 바람직하다.

[0046] 투명 비드를 반사 (예를 들면, 안료 함유) 결합제 및/또는 요소 코어와 조합하는 대신에 또는 상기 조합 외에, 비드는 반사 (예를 들면, 금속성) 코팅을 포함할 수도 있다. 바람직하게는, 금속성 코팅은 재귀반사될 광을 수용하도록 배향된 비드의 외측 표면의 부분에 없고, 재귀반사될 광이 입사하는 방향과 반대로 배향된 비드의 외측 표면의 부분 상에 존재한다. 예를 들면 도 1에서, 금속성 코팅은 유리하게는 비드(117)와 코어(202) 사이의 계면에 두어질 수 있다. 도 3에서, 반사층은 미국 특허 제6,365,262호에 예시된 바와 같이 유리하게는 비드(117)와 결합제(115) 사이의 계면에 두어질 수도 있다. 금속성 코팅은 물리적인 증착 수단, 예를 들어 증발 또는 스퍼터링에 의해 비드 상에 두어질 수도 있다. 비드 상에 두어진 전체 커버 금속성 코팅은 화학적 에칭에 의해 부분적으로 제거될 수 있다.

[0047] 비드의 성분은 산화물로서 기재되며, 즉, 성분들이 완전하게 처리된 유리 및 유리-세라믹 비드뿐만 아니라 재귀반사 물품에 존재할 것으로 추정되는 형태, 및 비드에서의 화학 원소 및 그 비율을 정확히 나타내는 형태로 기재된다. 비드를 제조하는데 사용되는 출발 물질은 탄산염과 같이 산화물 이외의 몇몇 화학적 화합물을 포함할 수 있다. 기타 출발 물질은 성분의 용융 도중 산화물 형태로 개질되게 된다. 따라서, 본 발명의 비드의 조성은 이론적 산화물 기준(basis)으로 논의된다. 본 발명에서 개시되는 조성물은 사용된 출발 물질의 양을 기준으로 이론적 산화물 기준으로 보고된다. 이들 값이 용융 및 회전타원체화 공정 도중에 휘발하는 일시적(fugitive) 물질(예를 들면, 일시적 중간체)을 반드시 나타내는 것은 아니다.

[0048] 이론적 산화물 기준으로 논의되는 비드의 조성은 성분들을 비드에서의 이들의 중량 퍼센트(중량%) 농도 또는 이들의 몰 퍼센트(몰%) 농도와 함께 열거함으로써 기재될 수 있다. 성분의 몰% 농도의 열거는 몰% 수치가 적용되

는 화학식에 대해 명시적인 주의가 요구된다. 예를 들면, 특정 환경에서, 산화란탄을 화학식  $\text{La}_2\text{O}_3$ 로 기재하는 것이 편리하지만, 다른 환경에서는 산화란탄을 화학식  $\text{LaO}_{3/2}$ 로 기재하는 것이 더 편리하다. 후자의 표기는 단일 금속을 포함하는 금속 산화물에 대한 화학식을 조정하여 식 단위 당 단일 금속 원자가 생성되게 하고, 금속 산화물의 전체 화학량론적 양을 정확히 반영하기 위하여 산소 원자의 어떤 양이라도 (심지어 분수라도) 필요로 하는 접근법의 일례이다. 금속 산화물의 몰% 단위로 주어진 농도에 의해 본 명세서에서 표기되는 조성물에 있어서, 몰% 수치는 단일한 한 개의 금속 원자를 포함하는 식 단위에 관한 것이다. 본 발명에 따른 미소구체는 적어도 40 중량% (예를 들면, 41 중량%, 42 중량%, 43 중량%, 44 중량%)의 티타니아, 바람직하게는 적어도 45 중량% (예를 들면, 46 중량%, 47 중량%, 48 중량%, 49 중량%)의 티타니아, 그리고 더 바람직하게는 적어도 50 중량% (예를 들면, 51 중량%, 52 중량%, 53 중량%, 54 중량%, 55 중량%, 56 중량%, 57 중량%, 58 중량%, 59 중량%)의 티타니아를 포함한다. 미소구체에 있어서 티타니아의 양은 전형적으로 80 중량% (예를 들면, 79 중량%, 78 중량%, 77 중량%, 76 중량%, 75 중량%, 74 중량%, 73 중량%, 72 중량%, 71 중량%) 미만이고 바람직하게는 70 중량% (예를 들면, 69 중량%, 68 중량%, 67 중량%, 66 중량%) 이하이다. 적어도 몇몇 실시 형태에서 티타니아의 양은 60 중량% 내지 65 중량% (예를 들면, 61 중량%, 62 중량%, 63 중량%, 64 중량%) 범위이다.

[0049] 티타니아는 고굴절률의 금속 산화물이고 융점은  $1840^\circ\text{C}$ 이고, 일반적으로 이의 경도 또는 강도 때문이 아니라, 그 광학 및 전기적 특성 때문에 전형적으로 사용된다. 지르코니아와 유사하게, 티타니아는 유리 물질의 결정화를 야기하는 것으로 공지된 강한 핵 형성제이다. 티타니아는, 그 높은 개별적인 융점에도 불구하고, 특정 산화물의 혼합물의 성분으로서, 액상선 온도(liquidus temperature)를 낮출 수 있으면서도 산화물의 그러한 혼합물을 포함하는 미소구체의 굴절률을 유의하게 상승시킨다. 티타니아를 포함하고 선택적으로 지르코니아를 포함하는 본 발명의 조성물은 상대적으로 낮은 액상선 온도, 매우 높은 굴절률 값, 적절히 열처리될 때 높은 결정성, 유용한 기계적 특성 및 높은 투명성을 제공한다.

[0050] 몇몇 실시 형태에서, 본 발명에서 개시된 미소구체는 적어도 10 중량%(예를 들면, 11 중량%, 12 중량%, 13 중량%, 14 중량%)의 산화란탄을 포함한다. 몇몇 실시 형태에서, 산화란탄의 양은 적어도 15 중량% (예를 들면, 16 중량%, 17 중량%, 18 중량%, 19 중량%), 적어도 20 중량% (예를 들면, 21 중량%, 22 중량%, 23 중량%, 24 중량%) 또는 적어도 25 중량%(예를 들면, 26 중량%, 27 중량%, 28 중량%, 29 중량%, 30 중량%, 31 중량%, 32 중량%, 33 중량%, 34 중량%)이다. 산화란탄의 양은 최대 60 중량%까지의 범위일 수 있다. 몇몇 실시 형태에 있어서, 산화란탄의 양은 최대 55 중량%까지의 범위이다. 몇몇 바람직한 실시 형태의 산화란탄의 양은 25 중량% 내지 35 중량% 범위이다.

[0051] 란탄은 원소 주기율표의 IIIB 족(란탄 계열)의 15개의 화학적으로 관련된 원소들의 군 중 하나이다. 란탄 계열의 명칭과 원자 번호는 다음과 같다:

원소 기호 원자 번호.

란탄	La	57
세륨	CE	58
프라세오디뮴	Pr	59
네오디뮴	Nd	60
프로메튬	Pm	61
사마륨	Sm	62
유로퓸	Eu	63
가돌리늄	Gd	64
테르븀	Tb	65
디스프로슘	Dy	66
홀름	Ho	67
에르븀	Er	68
툴륨	Tm	69
이테르븀	Yb	70
루테튬	Lu	71

[0052]

[0053] 프로메튬은 희토류 원소이지만, 그러한 원소는 지구 상에서 자연 발생하는 것으로 여겨지지는 않는다. 제조 경비로 인해, 산화프로메튬은 덜 바람직하다. 이와 유사하게, 란탄 및 가돌리늄은 이들의 더 큰 입수가능성으로 인해 바람직한 경향이 있다. 산화란탄, 산화가돌리늄 및 그 조합은 본 발명에서 개시된 물질의 란탄 계열 산화물의 75 중량% 초과를 나타낼 수 있다. 몇몇 실시 형태에서, 산화란탄, 산화가돌리늄 및 그 조합은 란탄 계열 산화물의 80 중량% 이상, 85 중량% 이상, 90 중량% 이상, 95 중량% 이상, 및 심지어 100%를 나타낸다.

[0054] 몇몇 실시 형태에서, 미소구체는 산화란탄 대신에 또는 그와 조합된 다른 란탄 계열 원소의 산화물을 포함할 수도 있다. 따라서, 본 발명의 미소구체는 란탄 계열 원소의 산화물로부터 선택되는 하나 이상의 산화물을 포함할 수 있다. 산화란탄 함량에 대해 제공된 이전의 임의의 범위는 란탄 계열 산화물의 선택된 조합의 분자량을

기준으로 조정하여 동일한 물비를 제공할 수 있다. 하나의 바람직한 조성물은 란탄 계열 원소의 산화물로부터 선택되는 하나 이상의 산화물 15 내지 25 몰%; 지르코니아 4 내지 8 몰% 및 티타니아 70 내지 82 몰%를 포함한다.

[0055] 본 발명에서 개시된 미소구체는 선택적으로, 하지만 전형적으로 지르코니아 2 중량% 이상을 포함한다. 지르코니아의 양은 최대 40 중량%까지의 범위이다. 지르코니아의 양은 전형적으로 30 중량% 미만이다. 일 실시 형태에서, 지르코니아의 양은 약 5 중량% 내지 약 25 중량%의 범위이다. 지르코니아의 양은 바람직하게는 10 중량% 이하이다. 일반적으로, 지르코니아는 화학적 및 기계적 내구성을 제공할 뿐만 아니라 바람직한 비드의 고굴절률에 기여하기도 한다. 통상 공지된 바와 같이, 지르코니아는 몇몇 수준의 하프니아 ( $\text{HfO}_2$ ) 오염물질을 종종 포함한다. 또한, 하프니아 뿐만 아니라 토리아 ( $\text{ThO}_2$ )도 지르코니아와 유사한 물리적 및 화학적 특성을 나타낼 수 있는 것으로 공지되어 있다. 따라서, 본 발명의 비드가 그의 지르코니아 함량에 의해 기재되어 있지만, 당업자는 하프니아 및 토리아가 지르코니아를 부분적으로 또는 전체적으로 대체할 수 있음을 인식할 것이다.

[0056] 일 실시 형태에서, 미소구체는  $\text{TiO}_2$  45 중량% 내지 70 중량%,  $\text{La}_2\text{O}_3$  20 중량% 내지 55 중량% 및  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{ThO}_2$  및 그 혼합물 5 내지 25 중량%를 포함한다.

[0057] 다른 실시 형태에서, 미소구체는  $\text{TiO}_2$  60 중량% 내지 65 중량%,  $\text{La}_2\text{O}_3$  25 중량% 내지 35 중량% 및  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{ThO}_2$  및 그 혼합물 5 내지 10 중량%를 포함한다.

[0058] 미소구체는 적어도 75 중량%, 80 중량%, 85 중량%, 그리고 심지어 적어도 90 중량%의  $\text{TiO}_2$ ; 란탄 계열 산화물; 및  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{ThO}_2$  및 그 혼합물을 포함한다.

[0059] 다른 실시 형태에서, 도로 마킹은  $\text{Y}_2\text{O}_3$  5 몰% 이상을 선택적으로 하나 이상의 란탄 계열 산화물;  $\text{TiO}_2$  50 몰% 이상 및 선택적으로 지르코니아, 하프니아, 토리아 및 그 혼합물 5 몰% 이상과 조합하여 포함하는 투명 미소구체를 포함한다.

[0060] 본 발명에서 개시된 미소구체는 최대 25 중량%(예를 들면, 1 중량%, 2 중량%, 3 중량%, 4 중량%, 5 중량%, 6 중량%, 7 중량%, 8 중량%, 9 중량%, 10 중량%, 11 중량%, 12 중량%, 13 중량%, 14 중량%)까지의 기타 금속 산화물을 포함할 수 있다. 그러한 기타 금속 산화물은 미소구체의 더 큰 굴절률 특성을 손상시키지 않도록 선택한다. 기타 금속 산화물은 당해 물질의 융점을 저하시키는 목적의 첨가용으로 선택될 수도 있으며, 이것에 의해 더 용이한 처리에 이르게 된다. 적합한 기타 금속 산화물은 예를 들면  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ , 알칼리 토류 산화물, 예를 들어  $\text{BaO}$ ,  $\text{SrO}$ ,  $\text{MgO}$ , 및  $\text{CaO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{SiO}_2$ , 및  $\text{B}_2\text{O}_3$ 를 포함한다. 기타 금속 산화물은 당해 물질의 기계적 특성을 개선시킬 목적의 첨가용으로 선택될 수 있다. 그러나, 전형적으로, 그러한 기타 금속 산화물의 양은 전형적으로 15 중량% 미만, 10 중량% 미만 또는 5 중량% 미만이다. 몇몇 바람직한 실시 형태에서, 조성물에는 임의의 기타 금속 산화물이 사실상 없다(1 중량% 미만).

[0061] 본 발명의 유리-세라믹 미소구체는 하나 이상의 결정질 상을 전형적으로는 전체 5 부피% 이상으로 포함한다. 결정성은 전형적으로는 무정형 비드의 열처리를 통해 발달하지만, 본 발명에 따른, 그리고 용융된 소적의 급랭에 의해 형성된 몇몇 유리-세라믹 비드는 부차적인 열처리 없이도 결정을 포함할 수 있다. 그러한 결정질 상 또는 상들은 상대적으로 순수한 단일 성분의 금속 산화물 상의 티타니아 (예를 들면, 예추석(anatase), 금홍석) 및/또는 지르코니아 (예를 들면, 바델라이트(baddeleyite))를 포함할 수도 있다. 또한, 그러한 결정질 상 또는 상들은 상대적으로 순수한 다성분 금속 산화물 상들(예를 들면,  $\text{ZrTiO}_4$ )을 포함할 수 있다. 그러한 결정질 상 또는 상들은 상대적으로 순수한 단일 성분 또는 다성분 금속 산화물 상들과 등구조(isostructural)인 결정질 고체 용액을 포함할 수도 있다. 최종적으로, 그러한 결정질 상 또는 상들은 결정 구조 및/또는 조성물 면에서 이제까지 미보고된 적어도 하나의 결정질 상을 포함할 수 있다. 조성물은 조절된 결정화 특징을 나타내어서, 열처리 다음에 투명하게 남아있게 된다.

[0062] 착색제가 본 발명의 비드에 또한 포함될 수 있다. 그러한 착색제는 예를 들면  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CoO}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$  등을 포함한다. 전형적으로, 본 발명의 비드는 비드 전체 중량(이론적 산화물 기준)을 기준으로 하여 착색제 약 5 중량% (예를 들면, 1%, 2%, 3%, 4%) 이하를 포함한다. 또한, 희토류 원소, 예를 들어 프라세오디뮴, 네오디뮴, 유로퓸, 에르븀, 툴륨, 이테르븀은 선택적으로 색 또는 형광을 위해 포함시킬 수 있다.

바람직하게는, 미소구체에는 산화납 (PbO) 및 산화카드뮴 (CdO)이 사실상 없다.

[0063] 본 발명에서 개시된 미소구체는 용융 공정으로부터 제조될 수 있다. 용융 공정으로부터 제조된 미소구체는 본 명세서에서 "융해(fused)"로 설명된다. 제조의 용이성 때문에, 미소구체 조성물은 상대적으로 낮은 액상선 온도, 예를 들어 약 1700℃ 미만, 바람직하게는 약 1600℃ 미만을 나타내는 것이 바람직하다. 전형적으로, 액상선 온도는 약 1500℃ 미만이다. 일반적으로, 공융 또는 그 근처의 조성물(들)을 포함하는 제형 (예를 들면, 2성분 또는 3성분 공융 조성물)은 당해 시스템에서 최저 융점을 가질 것이고 따라서 특히 유용할 것이다.

[0064] 용융물로부터 초기의 형성 시, 사실상 무정형이지만 약간의 결정성을 포함할 수 있는 비드가 형성된다. 조성물은 바람직하게는 급랭될 때 맑고 투명한 유리 미소구체를 형성한다. 추가의 열처리 시, 비드는 유리-세라믹 구조, 즉 결정이 초기의 무정형 구조 내로부터 성장한 미세 구조의 형태로 결정성을 발달시키며, 그에 따라 유리-세라믹 비드가 될 수 있다. 급랭된 비드의 열처리 시, 비드는 나노 규모의 유리-세라믹 구조, 즉 치수가 약 100 나노미터 미만인 결정이 초기의 무정형 구조 내로부터 성장한 미세 구조의 형태로 결정성을 발달시키며, 그에 따라 유리-세라믹 비드가 될 수 있다. 나노 규모의 유리-세라믹 미세 구조는 나노 규모의 결정을 포함하는 미정질 유리-세라믹 구조이다. 급랭 직후 대부분이 결정질 (즉, 결정 50 부피% 초과)인 투명 미세비드를 제공하고, 그에 따라 열처리 단계를 우회하는 것도 본 발명의 범주 내이다. 그러한 경우, 이용된 냉각 속도는 무정형 구조를 보존하기에 충분히 높지 않지만 나노결정질 미세 구조를 형성하기에는 충분히 높은 것으로 믿어진다.

[0065] 본 발명의 목적상, 결정질 상의 존재와 일치하는 X선 회절을 나타내는 미소구체는 유리-세라믹 미소구체로 간주된다. 당해 분야의 대체적인 지침에 의하면 약 1 부피% 미만의 결정을 포함하는 물질은 전형적인 분말 X선 회절 측정에서 탐지가능한 결정도를 나타낼 수 없다. 그러한 물질은 종종 세라믹 또는 유리-세라믹 물질이라기보다는 오히려 "X선 무정형" 또는 유리 물질로 간주된다. X선 회절 측정에 의해 탐지가능한 결정을 포함하며 전형적으로 탐지가능성을 위하여 1 부피% 이상의 양으로 존재할 필요가 있는 미소구체는 본 발명의 목적상 유리-세라믹 미소구체로 간주된다. X선 회절 데이터는 측정 설정이 45 kV 공급원 전압, 35 mA 공급원 전류, 0.04° 스텝 크기 및 4 초 체류 시간인 상태로 타입 150 100 00 와이드 레인지 고니오미터(Wide Range Goniometer), 밀봉된 구리 표적 X선 공급원, 비례 탐지기(proportional detector), 가변성 수용 슬릿, 0.2° 입사 슬릿 및 그 래파이트 회절 비임 모노크로메이터가 장착된 필립스의 자동화된 수직 회절분석기(Philips Automated Vertical Diffractometer) [미국 뉴저지주 마와 소재의 필립스 일렉트로닉스 인스트루먼트 컴퍼니(Philips Electronics Instruments Company)]를 사용하여 수집할 수 있다. 본 명세서에 사용되는 것과 마찬가지로, "유리 미소구체"는 1 부피% 미만의 결정을 갖는 미소구체를 말한다. 바람직하게는, 유리-세라믹 미소구체는 10 부피% 초과 결정을 포함한다. 더 바람직하게는, 유리-세라믹 미소구체는 25 부피% 초과 결정을 포함한다. 가장 바람직하게는, 유리-세라믹 미소구체는 50 부피% 초과 결정을 포함한다.

[0066] 바람직한 실시 형태에서, 미소구체는 열처리를 통해 미정질 유리-세라믹 구조를 형성하지만, 투명한 채 남아있다. 우수한 투명성을 위해, 미소구체는 크기가 약 100 나노미터를 초과하는 결정의 부피 분율을 거의 또는 전혀 포함하지 않는 것이 바람직하다. 바람직하게는, 미소구체는 크기가 약 100 나노미터를 초과하는 결정의 20 부피% 미만, 더 바람직하게는 10 부피% 미만, 가장 바람직하게는 약 5 부피% 미만을 포함한다. 바람직하게는, 결정질 상 중 결정의 크기는 이들의 최대 선형 치수가 약 20 나노미터(0.02 마이크로미터) 미만이다. 이러한 크기의 결정은 전형적으로 가시광을 효과적으로 산란하지 않고, 따라서 투명성을 유의하게 감소시키지 않는다.

[0067] 본 발명의 비드는 다양한 크기로 제조되고 사용될 수 있다. 직경이 2 마이크로미터 또는 3 마이크로미터에 이르는 비드의 일 부분이 때때로 그보다 더 큰 비드를 제조하는 중에 부산물(by-product)로서 형성되지만, 직경이 10 마이크로미터보다 작은 비드를 계획적으로 형성시키는 것은 통상적이지 않다. 따라서, 비드는 바람직하게는 20 마이크로미터 이상 (예를 들면, 50 마이크로미터 이상, 100 마이크로미터 이상, 150 마이크로미터 이상)이다. 일반적으로, 고굴절률의 비드용으로는 비드가 직경이 약 2 밀리미터 미만, 가장 빈번하게는 직경이 약 1 밀리미터 미만 (예를 들면, 750 마이크로미터 미만, 500 마이크로미터 미만, 300 마이크로미터 미만)일 것이 요구된다.

[0068] 본 발명에 따른 유리 미소구체는 예를 들면 미국 특허 제3,493,403호 (텅 등)에 개시된 바와 같이 융해 공정에 의해 제조될 수 있다. 하나의 유용한 공정에서, 출발 물질은 미립자 형태로 계량되고, 각각의 출발 물질은 바람직하게는 크기가 약 0.01 마이크로미터 내지 약 50 마이크로미터이고, 함께 균질 혼합된다(intimately mixed). 출발 원료는 용융 또는 열처리 시 산화물을 형성하는 화합물을 포함한다. 이들은 산화물 [예를 들면, 티타니아, 지르코니아, 및 알칼리 토금속 산화물(들)], 수산화물, 산 염화물, 염화물, 질산염, 카르복실레이트, 황산염, 알콕사이드 등 및 이의 다양한 조합을 포함할 수 있다. 더욱이, 다성분 금속 산화물, 예를 들어 란탄



티타네이트( $\text{La}_2\text{TiO}_5$ ) 및 바륨 티타네이트( $\text{BaTiO}_3$ )가 또한 사용될 수 있다.

- [0069] 대안으로, 본 발명에 따른 유리 미소구체는 예를 들어 미국 특허 제2,924,533호 [맥멀런(McMullen) 등] 및 미국 특허 제3,499,745호에 개시된 기타의 통상적인 방법에 의해 제조될 수 있다. 산화물 혼합물은 가스(gas-fired furnace) 또는 전기(electrical furnace)에서 모든 출발 물질이 액체 형태로 될 때까지 용융시킬 수 있다. 액체 배치(batch)를 고속 공기 제트 내로 부을 수 있다. 원하는 크기의 비드는 생성된 스트림 내에서 직접 형성된다. 이 방법에서 공기의 속도를 조정하여 원하는 치수를 갖도록 형성된 소정 비율의 비드를 생성한다. 전형적으로, 그러한 조성물은 충분히 낮은 점도 및 높은 표면 장력을 갖는다. 이 방법에 의해 제조된 비드의 전형적인 크기는 십분의 수 밀리미터 내지 3-4 밀리미터 범위이다.
- [0070] 출발 물질의 용융은 전형적으로 약  $1500^\circ\text{C}$  내지 약  $1900^\circ\text{C}$  범위 내의 온도에서, 및 종종 예를 들어 약  $1700^\circ\text{C}$ 의 온도에서 가열함으로써 달성된다. 수소-산소 버너 또는 아세틸렌-산소 버너를 사용하는 직접적인 가열 방법, 또는 아크 이미지 오븐(arc image oven), 태양열 오븐, 흑연 오븐 또는 지르코니아 오븐을 사용하는 오븐 가열 방법을 사용하여 출발 물질을 용융시킬 수 있다.
- [0071] 대안으로, 용융된 출발 물질은 물에서 급랭시키고, 건조시키고, 파쇄하여 최종 비드에 요구되는 크기의 입자를 형성시킨다. 파쇄된 입자는 스크리닝하여 이들이 적당한 범위의 크기 내에 있음을 보장할 수 있다. 이어서 파쇄된 입자는 입자를 재용융하고 회전타원체화하기에 충분한 온도를 갖는 화염에 통과시킬 수 있다.
- [0072] 바람직한 방법에서, 출발 물질은 더 큰 공급 입자로 먼저 형성시킨다. 공급 입자는 버너, 예를 들어 수소-산소 버너 또는 아세틸렌-산소 버너 또는 메탄-공기 버너로 직접 공급한 다음, (예를 들면, 워터 커튼 또는 수조의 형태의) 물에서 급랭시킨다. 공급 입자는 출발 물질을 용융 및 분쇄, 응집 또는 소결시킴으로써 형성시킬 수 있다. 최대 약 2000 마이크로미터까지의 크기(최대 치수의 길이)의 응집 입자가 사용될 수 있지만, 최대 약 500 마이크로미터까지의 크기의 입자가 바람직하다. 응집 입자는 다양한 공지된 방법, 예를 들어 물과의 혼합, 분무 건조, 펠렛화 등에 의해 제조될 수 있다. 출발 물질은 특히 응집체 형태일 경우 생성 비드의 입자 크기의 더욱 우수한 조절을 위하여 분류될 수 있다. 응집되든지 안되든지 간에, 출발 물질은 버너 화염이 수평 배향인 버너 내로 공급될 수 있다. 전형적으로, 공급 입자는 기부(base)에서 화염으로 공급된다. 이러한 수평 배향은 이것이 원하는 수준의 투명성을 갖는 매우 높은 수율(예를 들면, 100%)의 구형 입자를 생성할 수 있기 때문에 바람직하다.
- [0073] 용융된 소적의 냉각 절차는 공기 냉각 또는 급속 냉각을 포함할 수 있다. 급속 냉각은 예를 들면, 출발 물질의 용융 소적을 물 또는 냉각 오일과 같은 냉각 매질 내로 적하함으로써 달성된다. 또한, 용융 소적을 공기 또는 아르곤과 같은 가스 내로 분무하는 방법을 사용할 수 있다. 생성된 급랭 용해 비드는 전형적으로 재귀반사 물품에서 렌즈 요소로서 사용하기에 충분히 투명하다. 특정 실시 형태에서, 이들은 또한 재귀반사 물품에 직접 사용하기에 충분히 경질이고 강하며 인성이 있다. 후속적인 열처리 단계는 이들의 기계적 특성을 개선시킬 수 있다. 또한 열처리 및 결정화는 굴절률을 증가시킨다.
- [0074] 바람직한 실시 형태에서, 비드 전구체를 형성시킨 후 가열할 수 있다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, "비드 전구체"는 비드 출발 조성물을 용융시키고 냉각시킴으로써 비드의 형상으로 성형되는 물질을 말한다. 이러한 비드 전구체는 또한 본 명세서에서 급랭 용해 비드로서 지칭되고, 기계적 특성, 굴절률 및 투명성이 바람직한 수준인 경우 추가로 처리할 필요없이 사용하기에 적합할 수 있다. 비드 전구체는 지시된 양의 원료 (예를 들면, 티타늄 원료, 선택적 원료)를 함유하는 출발 조성물을 용융시키고, 소정의 입자 크기의 용융 소적을 형성시키고, 상기 용융 소적을 냉각시킴으로써 형성시킨다. 출발 조성물은 생성 비드 전구체가 소정의 비율로 원하는 급속 산화물을 포함하도록 제조된다. 용융 소적의 입자 크기는 통상적으로 약 10 마이크로미터 내지 약 2,000 마이크로미터의 범위 내에 있다. 비드 전구체의 입자 크기 뿐만 아니라 최종 투명 용해 비드의 입자 크기도 용융 소적의 입자 크기로 조절할 수 있다.
- [0075] 특정의 바람직한 실시 형태에서, 비드 전구체 (즉, 급랭 용해 비드)는 후속적으로 가열된다. 바람직하게는, 이러한 가열 단계는 비드 전구체의 용점 미만의 온도에서 수행한다. 전형적으로, 이러한 온도는 약  $750^\circ\text{C}$  이상이다. 바람직하게는, 이는 약  $850^\circ\text{C}$  내지 약  $1000^\circ\text{C}$ 이되, 단, 비드 전구체의 용점을 초과하지 않는다. 비드 전구체의 가열 온도가 너무 낮으면, 생성 비드의 굴절률 또는 기계적 특성의 증가 효과가 불충분할 것이다. 역으로, 상기 가열 온도가 너무 높으면, 큰 결정으로부터의 광산란으로 인해 비드 투명성이 감소할 수 있다. 굴절률을 증가시키고 결정성을 발달시키고/시킴거나 기계적 특성을 개선하기 위한 이러한 가열 단계의 시간에 대한 특별한 제한은 없지만, 약 1분 이상의 가열이 통상적으로 충분하고, 가열은 바람직하게는 약 5분 내지 약 100분 동안 수행하여야 한다. 더구나, 열처리 전에 약  $600^\circ\text{C}$  내지 약  $800^\circ\text{C}$ 의 범위 내의 온도에서의 예열(예를 들면,

약 1 시간 동안)이 유리할 수도 있으며, 그 이유는 이것에 의해 비드의 투명성 및 기계적 특성이 추가로 증가될 수 있기 때문이다. 전형적으로, 그리고 바람직하게는, 열처리 단계는 공기 또는 산소 중에서 행한다. 이들 분위기는 일반적으로 비드의 색 특징을 개선시켜 이들을 더 희게 한다는 점에서 유익하다. 공기 또는 산소 이외의 분위기에서 열처리를 행하는 것도 본 발명의 범주 내이다.

[0076] 예열의 후자의 방법은 또한 무정형 상 내에 균일하게 분산된 상태의 미세 결정 상을 성장시키기에 적합하다. 지르코늄, 티타늄 등의 산화물을 함유하는 결정 상은 또한 당해 용융물로부터의 비드의 형성 시(즉, 후속 가열 없이) 고수준의 지르코니아 또는 티타니아를 함유하는 조성물에서 형성될 수 있다. 중요한 것은, 큰 함한 농도의 티타니아와 지르코니아(예를 들면, 70% 초과)의 함한 농도)의 포함에 의해 (용융물로부터 직접 또는 후속 열처리시) 결정 상들이 더 용이하게 형성된다는 것이다.

[0077] 용융 공정으로 제조된 미소구체는 "용해"를 특징으로 한다. 완전 유리질 용해 미소구체는 조밀한 중실, 원자론적(atomistically) 균질 유리 네트워크를 포함하고, 상기 네트워크로부터 나노결정이 후속 열처리 도중에 핵화되어 성장할 수 있다.

[0078] 본 발명의 비드의 파쇄 강도(crush strength) 값은 미국 특허 제4,772,511호 [우드(Wood)]에 기재된 절차에 따라 결정될 수 있다. 이 절차를 사용하면, 비드는 바람직하게는 약 350 MPa 이상, 더 바람직하게는 약 700 MPa 이상의 파쇄 강도를 나타낸다.

[0079] 본 발명의 비드의 내구성은 비드를 미국 특허 제4,758,469호 (랑게(Lange))에 기재된 시험 절차에 따라서 압축 공기로 구동되는 샌드 스트림(stream of sand)에 노출시킴으로써 입증될 수 있다. 이 절차를 사용하면, 비드는 그의 고유 재귀반사 휘도의 약 30% 내지 약 60%의 보유로 입증되는 바와 같이, 파손(fracture), 칩핑(chipping) 및 마모에 내성이 있다.

[0080] 예

[0081] 하기는 실시예 및 비교예를 참조로 본 발명을 설명하는 것이다. 더욱이, 본 발명은 이들 예로 절대 제한되지 않음을 이해하여야 한다. 모든 백분율은 달리 명시되지 않는 한, 조성물의 전체 중량을 기준으로 한 중량% 단위이다.

[0082] 시험 방법

[0083] 1. 습윤 패치 휘도 값은 재귀반사 휘도 측정기(retroluminometer)를 사용하여 측정하였다. 이 장치는 백색 광을 백색 배경 물질 상에 배치된 미소구체의 평면 단층 상으로 상기 단층의 법선에 대하여 일정한 입사각으로 인도한다. 재귀반사 휘도, 즉 패치 휘도는 (Cd/m<sup>2</sup>)/lux 단위로 상기 입사각에 대한 일정한 발산각(관찰각)에서 광탐지기에 의해 측정한다. 본 명세서에 보고된 데이터는 -4° 입사각 및 0.2° 관찰각에서 측정하였다. 재귀반사 휘도 측정은 상이한 조성의 비드 사이에 휘도를 비교할 목적으로 이루어졌다. 이 값은 가장 높은 측정치보다 더 큰 일정한 계수(factor)로 나눔으로써 정규화하였다. 모든 측정은 비드와 접촉시에 그리고 비드의 상부에서 두께가 약 1밀리미터인 물의 층을 갖는 샘플상에서 이루어졌다.

[0084] 2. X선 회절을 사용하여 특정 예의 미소구체에 대한 결정성을 측정하였다. X선 회절 데이터는 측정 설정이 45 kV 공급원 전압, 35 mA 공급원 전류, 0.04° 스텝 크기 및 4 초 체류 시간인 상태로 타입 150 100 00 와이드 레인지 고니오미터, 밀봉된 구리 표적 X선 공급원, 비례 탐지기, 가변성 수용 슬릿, 0.2° 입사 슬릿 및 그래파이트 회절 비임 모노크로메이터가 장착된 필립스의 자동화된 수직 회절분석기 (미국 뉴저지주 마와 소재의 필립스 일렉트로닉스 인스트루먼트 컴퍼니)를 사용하여 수집할 수 있다.

[0085] 3. 미소구체의 굴절률은 문헌[T. Yamaguchi, " Refractive Index Measurement of High Refractive Index Beads", Applied Optics Volume 14, Number 5, pages 1111-1115 (1975)]에 따라 측정하였다.

[0086] 실시예 1-24

[0087] 출발 물질

[0088] 하기 출발 물질을 실시예에서 사용하였다:

[0089] 산화지르코늄 - 미국 뉴햄프셔주 바우 소재의 카펜터 엔지니어링 프로덕츠(Carpenter Engineering Products)의 Z-테크(TECH) 분과(division)로부터 상품명 "CF-PLUS-HM"으로 구매가능

[0090] 산화티타늄 - 미국 뉴저지주 크랜버리 소재의 크로노스 인코포레이티드(KRONOS Incorporated)로부터 상품명 "크

로노스(KRONOS) 1000"으로 구매가능

[0091] 탄산바륨 - 미국 조지아주 카터스빌 소재의 케미칼 프로덕츠 코포레이션(Chemical Products Corporation)으로부터 상품명 "타입(Type) S"로 구매가능

[0092] 산화란탄 - 캐나다 온타리오주 토론토 소재의 트레이바허, 인터스트리 인크.(Treibacher, Industrie Inc.)로부터 상품명 "란타눔 옥사이드( Lanthanum Oxide )  $\text{La}_2\text{O}_3$ , 99.9%"로 구매가능

[0093] 산화알루미늄 - 미국 펜실베이니아주 피츠버그 소재의 알코아 인더스트리얼 케미칼스(ALCOA Industrial Chemicals)로부터 상품명 "16SG"로 구매가능, 및

[0094] 산화가돌리늄 - 캐나다 온타리오주 토론토 소재의 트레이바허, 인터스트리 인크.로부터 상품명 "가돌리늄 옥사이드(Gadolinium Oxide)  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ , 99.99%"로 구매가능

[0095] 미소구체 제조

[0096] 각각의 실시예에 있어서, 하기 표 1에 명시된 바와 같은 그램 양의 각각의 금속 산화물을 3 g의 소듐 카르복시 메틸셀룰로스 (미국 버지니아주 호프웰 소재의 허큘레스 인코포레이티드(Hercules Incorporated)의 아쿠알론 디비전(Aqualon Division)으로부터 상품명 "CMC 7L2C"로 구매가능), 대략 물 350 g, 및 1cm 직경의 산화지르코늄 밀링 매체 약 1600 g과 1 쿼트들이 자기 병 밑에서 합하였다.

[0097] 생성 슬러리를 약 24시간 동안 밀링한 다음 100℃에서 하룻밤 건조시켜서, 성분들이 균질하게 분포된 혼합된 분말 케이크를 생성하였다. 절구와 절구공이를 이용하여 분쇄한 후, 건조되고 사이징된(sized) 입자(212 마이크론 미만의 직경)를 수소/산소 토치 (미국 펜실베이니아주 헬러타운 소재의 베들레헴 어패러터스 컴퍼니(Bethlehem Apparatus Company)로부터 상품명 "베들레헴 벤치 버너(Bethlehem Bench Burner) PM2D 모델(Model)-B"로 구매가능; 이하, "베들레헴 버너"로 지칭됨)의 화염 내로 공급하였다. 베들레헴 버너는 하기 속도, 분당 표준 리터(standard liters per minute, SLPM)로 수소 및 산소를 전달하였다:

	수소	산소
내부 링	8.0	3.0
외부 링	23.0	9.8
합계	31.0	12.8

[0098]

[0099] 입자를 화염으로 용융시키고 수냉 용기로 옮겨 용해 미소구체를 수득하였다. 급랭된 입자를 건조시킨 다음, 베들레헴 버너의 화염에 다시 통과시키고, 여기서 상기 입자를 다시 용융시키고 수냉 용기로 옮겼다. 급랭된 미소구체 일부분을 850℃로 10℃/분으로 가열하고, 850℃에서 1 시간 동안 유지시키고, 노(furnace)를 냉각시킴으로써 열처리하였다.

[0100] 표 2는 각각의 실시예의 이론적 비드 조성을 기재하고 있는데, 이는 원료 배치에 존재하는 임의의 탄산염의 분해를 설명하는 것이다. 표 2는 또한 i) 화염 성형 후 및 ii) 노 열처리후 급랭 미소구체의 굴절률 값을 보고한다. 최종적으로, 표 2는 또한 직경 106 마이크로미터 미만으로 체질된 열처리 미소구체에 대한 상대적인 습윤 패치 휘도 값을 보고한다. 체질된 미소구체의 상대적인 습윤 패치 휘도 값은 샘플 각각에 있어서 존재하는 투명 미소구체의 관찰된 분율에 대략적으로 비례하였으며, 이는 약 1 % 내지 약 90% 범위였다 (즉, 투명 미소구체의 분율이 클수록 상대적인 습윤 패치 휘도 값이 더 커짐).



표 1

실시예 번호	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (g)	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (g)	ZrO <sub>2</sub> (g)	TiO <sub>2</sub> (g)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (g)	BaCO <sub>3</sub> (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	12.6	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		

[0101]

표 2

실시에 번호	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	BaO	화염 성형 후 골질률	열처리 후 골질률	열처리 후 습윤 패치의 휘도 (상대적)
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

[0102]

[0103]

도 4는 직경 106 마이크로미터 미만으로 체질된 실시예 18의 미소구체에 대한 측정된 X선 회절 데이터의 도면을 제공한다. 열처리 전에, 미소구체는 대부분 X선 무정형으로 판단되며, 임의의 결정도는 10 부피% 미만으로 존재한다. 열처리후, 투명 미소구체는 X선 회절 도면에서 결정 특징이 나타나는 것에 의해 증명되는 바와 같이 약 40 부피%의 결정도를 포함하는 것으로 판단된다.

[0104]

실시예 25 - 도로 마킹

[0105]

약 4 센티미터 두께, 약 8 센티미터 x 약 15 센티미터 면적 및 약 850 g 질량으로 예측되는 아스팔트 접합 골재 (aggregate), 도로 포장용 시멘트의 평평한 조각을, 그 위에 둔 황색 알키드 열가소성 도로 마킹 결합제 (에니스 페인트, 인크.(Ennis Paint, Inc. (미국 조지아주 애틀랜타 소재))로부터 상품명 페이브-마크(Pave-Mark) Y5E-5로 구매가능) 약 7.6 g 조각과 함께 200℃의 대류 오븐에 넣었다. 200℃에서 45분 동안 가열 후, 결합제를 연화시키고 시멘트 상의 상대적으로 평평한 코팅층으로 유동시켰다. 직경 106 마이크로미터 미만으로 체질된 실시예 17의 열처리된 미소구체를 고온 결합제 코팅된 시멘트의 상부에 스프링클하였다(sprinkled). 광학 현미경 하에서, 미소구체는 그의 직경의 약 절반으로 결합제 내에 매립된 것으로 관찰되었다. 마킹된 도로 포장용 시멘트를 냉각시킨 후, 수 미터 거리에서 재귀반사성에 대하여 회중전등을 이용하여 미소구체를 관찰하였다. 건조될 때, 이는 제한된 재귀반사성을 나타내었다. 물 중에 침지될 때, 이는 사실상 더 크고, 용이하게 관찰가능한 재귀반사성을 나타내었다.

[0106]

실시예 26 - 도로 마킹

[0107]

약 2 센티미터 두께, 약 8 센티미터 x 약 9 센티미터 면적 및 약 270 g 질량으로 예측되는 포틀랜드 시멘트계 도로 포장재의 평평한 조각을, 그 위에 둔 황색 알키드 열가소성 도로 마킹 결합제 약 15.6 g 조각과 함께 200℃의 대류 오븐에 넣었다. 200℃에서 25분 동안 가열 후, 결합제를 연화시키고 시멘트 상의 상대적으로 평평한 코팅층으로 유동시켰다. 직경 106 마이크로미터 미만으로 체질된 실시예 17의 열처리된 미소구체를 고온 결합제 코팅된 시멘트의 상부에 스프링클하였다. 광학 현미경 하에서, 미소구체는 그의 직경의 약 절반으로 결합제 내에 매립된 것으로 관찰되었다. 도 5는 부분적으로 매립된 비드의 광학 광현미경 사진이다. 마킹된 도로 포

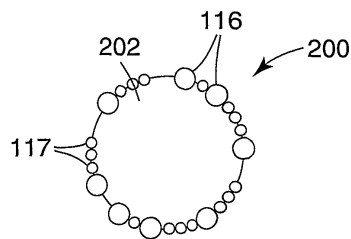
장용 시멘트를 냉각시킨 후, 수 미터 거리에서 재귀반사성에 대하여 회중전등을 이용하여 미소구체를 관찰하였다. 건조될 때, 이는 제한된 재귀반사성을 나타내었다. 물 중에 침지될 때, 이는 사실상 더 크고, 용이하게 관찰가능한 재귀반사성을 나타내었다.

### 도면의 간단한 설명

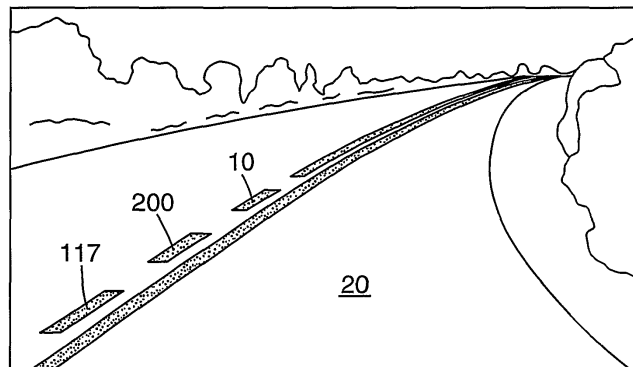
- [0012] 도 1은 본 발명에 따른 예시적인 재귀반사 요소의 단면도.
- [0013] 도 2는 예시적인 도로 마킹의 사시도.
- [0014] 도 3은 본 발명의 예시적인 도로 마킹 테이프의 단면도.
- [0015] 도 4는 본 발명의 예시적인 유리 비드와 예시적인 유리-세라믹 비드의 X선 회절 플롯(plot).
- [0016] 도 5는 결합제 내에 부분적으로 매립된 비드를 나타내는 재귀반사 물품의 표면의 광학 현미경 사진.

### 도면

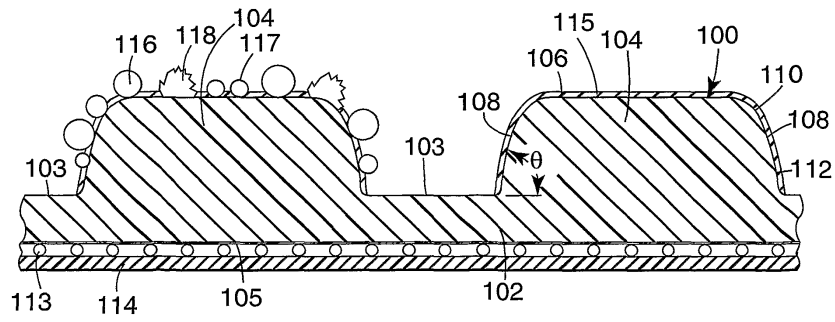
도면1



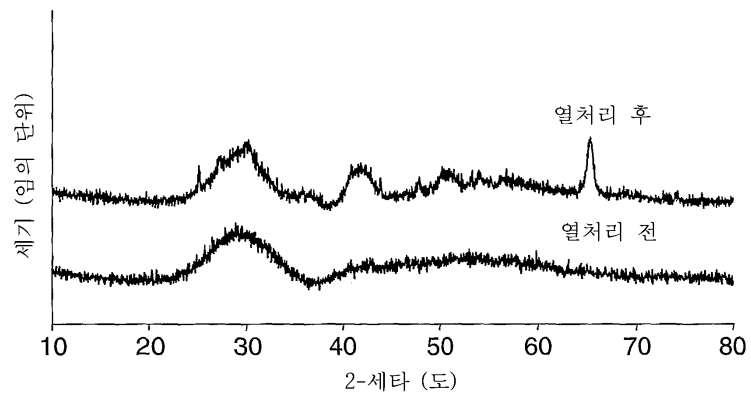
도면2



도면3



도면4



도면5

