(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[5]
C04B 35/48
C01G 25/02

(45) 공고일자 1994년02월28일
(11) 공고번호 특1994-0001656

(21) 출원번호	특1986-0009837	(65) 공개번호	특1987-0004921
(22) 출원일자	1986년11월21일	(43) 공개일자	1987년06월02일

(30) 우선권주장 800688 1985년11월22일 미국(US)

(71) 출원인 미네소타 마이닝 앤드 매뉴팩츄어링 컴패니 도날드 밀러 셀
미합중국, 미네소타, 세인트 폴, 3엠 센터

(72) 발명자 토마스 에드워드 우드
미합중국, 미네소타, 세인트 폴, 피.오.박스 33427
로저 웨인 레인지
미합중국, 미네소타, 세인트 폴, 피.오.박스 33427

(74) 대리인 나영환

심사관 : 정상섭 (책자공보 제3552호)

(54) 고체이며, 투명한 세라믹 미소구

요약

내용 없음.

명세서

[발명의 명칭]

고체이며, 투명한 세라믹 미소구

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 지르코니아-알루미나-실리카 혼합물로 만들어진 미소구(microsphere) 같은 세라믹 제품에 관한 것이다.

본 발명은 또한 마아킹(marking)을 반사경화(reflectorizing)하는 투명 미소구를 포함하는 포장도로용 마이킹 분야(pavement marking)에 관한 것이다. 또다른 관점에서 본 발명은 상기와 같은 세라믹 제품을 제조하는 방법에 관한 것이다.

포장도로용 마아킹 산업분야의 포장용 마아킹에 있어서 더욱 밝고 좀더 내구성이 있는 역반사성 렌즈 부재로서 유용한 투명한 고체미소구를 오랫동안 기대해왔다. 포장도로용 마아킹에서 현재까지 가장 널리 사용되어온 투명 미소구는 비결정성 유리물질인 특수 유리로 만든 것이다. 일반적으로 상기 유리는 소다-석회-실리케이트 타입으로 구성되며, 유용한 내구성을 나타내긴 하지만 굴절률이 1.5밖에 되지 않으므로 역반사성 명도(retroreflective brightenss)가 상당히 제한되었다.

개선된 내구성 및 높은 굴절률을 나타내는 유리 미소구는 미합중국 특허 제 4,367,919호에 기술되어 있다.

투명 세라믹 미소구는 미합중국 특허 제 3,709,706호에 교시되어 있다. 이 미소구는 실리카와 지르코늄 화합물로부터 졸-겔 공정에 의해 만들어진 세라믹 미소구이다. 일반적으로, 졸-겔 공정이란 금속산화물(또는 이것의 전구체)의 콜로이드성 분산액, 졸, 아쿠아졸 또는 히드로졸을 겔상태로 전환하는 공정이다. 겔은 3차원 그물 구조를 형성할 수 있는 크기로 하나 또는 그이상의 성분이 화학적으로 또는 물리적으로 가교 결합되어 있는 물질형태이다. 이러한 그물구조가 형성되면, 혼합물의 점도가 증진되고 그물구조내에 액체상이 기계적으로 고정화된다.

겔화 단계는 주로 세라믹 물질을 얻기위해 건조 및 소성(firing)단계후에 행해진다.

포장용 마아킹에 사용되는 미소구 평균 100-1000㎛의 직경을 지닌는데 이것은 포장도로용 마아킹으로부터 돌출되는 미소구의 빗-밀집 부위가 도로의 오물에 의해 불투명하게 되지 않도록 하기 위해서이다.

포장도로용 마아킹 시이트 같은 역반사성 시이트에 사용되는 투명미소구는 약 1.5-2.5의 굴절률을 지니고 있다. 최소한 1.7의 굴절률(N_D)이 건조 상태에서 우수한 반사력을 제공하며(N_D 1.9가 더 바람직하다), 습식 반사가 바람직한 경우 미소구의 일부 또는 전부가 최소한 2.2의 굴절률을 갖어야 한다.

지르코니아-실리카(ZrO_2-SiO_2) 세라믹 미소구에 있어서(재래기술에 공징되어 있음), 지르코니아는 인

성도, 내구성, 강도 및 높은 굴절률을 부여하는 성분인 것으로 사료된다. 하지만, ZrO_2 : SiO_2의 몰비가 1.3 : 1이상인 경우, 프로세싱 단계에서 미소구의 균열(cracking)을 증가시킬 수 있다.

본 발명의 목적은 다음과 같은데 있다 :

1) 투명하며 직경이 크고(100마이크로미터 이상), 1.6이상의 굴절률과, 스크래칭(scratching), 칩핑(chipping), 및 크래킹(cracking)에 우수한 저항도를 지닌 세라믹 미소구 및; 2) 파열 또는 흡장(occlusion)이 없는 상기 세라믹 미소구의 제조방법의 제공.

본 발명은 포장도로용 역반사성 마아킹에 있어서 성능이 우수한 렌즈성분으로서 사용하기 위한 충분한 투명도, 굴절률, 기타특성을 지닌 신규의 투명하고, 고체인 세라믹 입자(비드 또는 미소구)를 제공한다. 상기 신규의 세라믹 입자는 다음과 같이 요약된다; 굴절률이 1.6이상이며, 알루미나(Al_2O_3), 마그네시아(MgO), 이트리아(Y_2O_3) 및 이것의 혼합물로 구성한 군에서 선택된 최소한 하나의 금속 산화물과 지르코니아을 함유하는 거의 균열부(cracks)가 없는 고체이며, 투명하고, 비유리질이며, 밀도가 높은 세라믹 구체(spheroids)(실라카를 함유하는 구체의 경우, 지르코니아 : 실리카의 몰비는 1.8이상, 바람직하게는 2.0이상, 더욱 바람직하게는 2.2이상이다)

본 발명의 또 다른 목적은 상술된 것과 비슷한 고체이며, 투명하고, 비유리질인 세라믹 구체를 제공하는 것으로써, 단 다른 금속 산화물의 중량이 미소구내의 지르코니아 및 실리카를 혼합한 중량이 30%를 초과했을때 상기 미소구가 지르코니아에 대해 임의 비율로 실리카를 포함할 수 있다.

일반적으로 지르코니아 : 다른 금속 산화물의 총 몰수에 대한 비율은 1.0 : 0.005 내지 1.0 : 5.0 범위에 있다.

지르코니아외에 다른 금속 산화물 또는 첨가물을 사용하면 지르코니아-마그네시아, 지르코니아-알루미나-마그네시아, 지르코니아-알루미나 실리카, 지르코니아-실리카-마그네시아, 지르코니아-알루미나-실리카-이트리아, 지르코니아-알루미나-마그네시아-실리카, 지르코니아-실리카-이트리아 및, 지르코니아-이트리아로 구성된 직경이 크고(125마이크로미터이상) 투명한 세라믹 구체들 또는 미소구들이 제조된다. 대부분의 경우에 있어서, 지르코니아는 주요상(용적면에 있어서)이다. 지르코니아-실리카 세라믹 미소구내에 금속 산화물 첨가제를 사용함으로써 실리카 함량이 낮아져 이와같이 입자가 큰 경우 발생할 수 있는 소성단계 이후의 균열현상 또는 투명도가 상실됨이 없이 굴절률(예, 1.83이상)을 상승시킬 수 있다. 크기가 미소구의 경우(125마이크로미터 이상), 상기에 나타낸 바와같이 구체내의 실리카 함량은 제한이 없다.

하기와 같은 다른 성분이 본 발명의 조성물에 존재할 수 있다.

1) B_2O_3, Na_2O, K_2O_5 및 P_2C_5 같은 융제(fluxing agent); 2) Cr_2O_3, CaO, NiO, TiO_2, Sn_2O 및 Fe_2O_3 같은 콜로이드 또는 염형태의 기타 산화물등.

본 명세서 내에 사용된 바와같이, "고체"란 속이 비지않은 입자 또는 소체로서, 다시말하면 미합중국 특허 제4,349,456호에 기술된 바와같이 세라믹 또는 산화물 마이크로 캡슐 상에 있는 미소구내에 실질적인 공동(空洞)이 부족한 것을 뜻한다.

"비유리질"이란 고온에서 액체 상태가 되는 원료물질의 용융물 또는 혼합물로부터 유래되지 않은 세라믹물질을 뜻한다.

비유리질 이란 용어는 용융공정에 의해 제조되는 유리 비드와 본 발명의 세라믹 미소구를 구별하기 위해 사용한 것이다.

"투명하다"는 것은 광학 현미경(100배)으로 관찰했을 때 세라믹 미소구가 가시광선을 통과시키는 특성을 가지고 있기 때문에 상기 미소구가 똑같은 성질을 갖는 미소구 하단에 위치한 물체는 미소구의 굴절률과 똑같은 굴절률을 갖는 오일에 미소구와 함께 함침되어 있을 때 미소구를 통하여 선명하게 보일 수 있다는 것을 뜻한다. 오일이 미소구의 굴절률과 거의 같은 굴절률을 지녀야한다 하더라도, 미소구가 사라진 것처럼 보일정도로 너무 비슷해서는 안된다(굴절률이 완전히 일치되는 경우에 있어서 사라진 것처럼 보임). 미소구 아래의 물체의 윤곽, 주변 모서리는 상기 광학 현미경으로 명확히 식별할 수 있다.

본 발명의 미소구는 완전히 조밀한 형태로 제조할 수 있다. "완전히 조밀한"형태란 이론적 밀도와 거의 유사하고 B.E.T. 질소 기술(샘플이 접촉하는 개스로부터 N_2 분자를 흡착하는 정도에 기초한 것)같은 표준 분석 기술에 의해 측정했을때 개방된 공극을 지니고 있지 않은 것을 뜻한다. 이러한 측정법은 개방 공극도를 측정하기 위해 샘픔 유니트 중량당 표면적(예, ㎡/g)에 대한 데이터를 얻을 수 있으며, 이것은 같은 크기의 완전 미소구체에 대한 유니트 중량당 표면적과 비교된다: 특히 표면적(㎡/g)이 높을수록 표면 불규칙도 및/또는 공극도가 높아진다. 이러한 측정법은 뉴욕, 시오셀의 콘타크롬 코오프레이숀에 의해 제조된 Quantasorb 장치상에 실시할 수 있다. 밀도 측정법은 공기 또는 물 비중병을 사용하여 행해질 수 있다.

본 발명의 미소구는 구(球)형 이지만 편원(oblate)이거나 또는 편장형(pycnometer)일 수 있다.

바람직한 세라믹 미소구는 일반적으로 다음과 같이 특징지워진다: 도로에서 종종 발견되는 연마물질인 모래보다 평균 경도가 크며: 굴절률이 1.5이며 비슷한 크기를 지닌 통상의 유리 비드보다 강도, 충돌에 견디는 힘, 구형도, 역반사도등이 크며; 약 1.8-2.2의 굴절률을 지니고 있다. 종래의 세라믹 미소구(예: ZrO_2-SiO_2) 보다 높은 파열저항도와 광도를 지니며, 투명한 졸 겔 세라믹 미소구보다 평균 경도가 더 큰 미소구가 얻어진다.

본 발명의 미소구는 비슷한 크기의 유리 비드보다 내부 결점이 작으며 적은 함유물을 지니고 있다.

본 발명은 세라믹 미소구를 제조하기 위한 졸-겔 방법을 제공한다. 개선된 졸-겔 방법은 열에의한

추출 겔화 방법(탈수화겔 방법과 구별됨)으로서, 여기에서 졸의 겔화는 지르코닐 카복실레이트로부터 카르복실산(예, 아세트산)을 추출함으로써 이루어진다. 지르코닐 카르복실레이트는 본 발명 세라믹 입자의 지르코니아 성분의 전구체로서 이들은 열에 의한 추출겔화 방법에 의해 제조된다. 추출제(extractants)는 오일같은 액체 매체이다. 농축된 지르코닐 아세테이트졸 혼합물의 작은 방울은 산의 손실로 인해 급속히 겔화되고, 겔화된 비드는 졸로부터 수분내에 제조된다. 첨가제인 금속 산화물이 용해성 염의 형태나, 또는 어떤 경우에 있어서 콜로이드성 분산액의 형태나, 비드 전구체 용액 또는 졸의 형태로 혼합될 때, 이들은 겔화된 미소구가 건조 및 소성되는 동안 균열을 예방하는 작용을 한다. 신규 조성물로 구성된 "그린비드"는 표준 기술에 의해 추출제로부터 제거된 뒤 건조하고 소성(900°-1350℃) 된다.

본 방법은 공지된 유리 미소구에서는 볼수 없는 역반사성 광도와 내구성을 함께 갖는 커다란 크기(예, 125 마이크로미터 이상의 직경)의 균열되지 않은 소성된 세라믹 입자를 제공한다. 졸-겔 방법은 유리형성 공정보다 낮은 공정온도를 지니는 잇점이 있기 때문에 생성된 유니트 중량당 적은 에너지가 소비된다.

첨가제인 금속 산화물이 알루미나일 때, 열에 의한 추출 공정을 사용한 겔화 반응이 Al_2O_3 또는 이것의 전구체를 함유하지 않는 지르코닐 카르복실레이트 시스템에서 보다 쉽게 일어난다는 것을 알 수 있다.

본 발명의 세라믹 미소구는 포장도로용 마아킹 물질에 유용할 뿐아니라 다음과 같은 분야에도 유용하다 : 피이닝(peening) 물질(강도 때문에) : 고온의 볼 베어링: 유리, 내화물질, 세라믹제품, 금속 매트릭스 물질 및 중합체 같은 물질내의 충진제 및 강화제; 사포 같은 마찰분쇄기에 사용되는 반사성 시이트 및 매체등. 본 발명의 세라믹 미소구는 분쇄될 수 있거나 또는 가루화 될 수 있으며, 입자생성물은 연마제로서 사용된다. 이렇게 크기가 감소된 입자는 더 이상 구형이 아니며 불규칙한 모양을 갖게 된다.

역반사성 부재(elements)로 사용되는 종래기술의 유리 미소구가 모양이 일정하며, 연속적인 유리질 구조로서 실질적으로 결정성이 없는 반면(종종 5% 이하의 결정도를 지니고 있기도 하다), 본 발명의 미소구는 미소하게 세분화된 구조적 특성을 지닌 것으로 본 발명의 미소구를 제조하는데 사용되는 졸로부터 콜로이드성 실리카 입자의 비결정체 잔여분인 수 많은 그레인 또는 결정자를 포함하고 있다.

"그레인(grain)"이란 결정물질에서 결정자와 상응하는 물질이며 비결정질 물질에서의 콜로이드성 입자 또는 도메인(domain) 등으로 사용될 수 있다. 최대 반사 명도를 얻기 위해, 미소구 내의 그레인 크기는 1000옹스트롬 더욱 바람직하게는 이하(결정자는 바람직하게는 50-400옹스트롬, 150옹스트롬 이하)가 바람직하다. 왜냐하면 광투과시 그레인 경계효과를 최소화시키고, 서로 다른 상(예, 결정질 ZrO_2, Al_2O_3 및 비결정 SiO_2) 사이에서 굴절률 차이로 인해 빗산란시에 커지는 면적이 효과를 최소화시키기 때문이다. 빛의 산란을 최소로 줄이기 위해, 광투과성 물질의 결정체는 가장 큰 것이 투과된 빛의 파장의 1/4 이하일때 바람직하다. 1000옹스트롬은 5500옹스트롬인 가시광선의 평균 파장의 1/4 이하이다. 바람직한 본 발명의 미소구는 약 100-150옹스트롬의 결정체 크기를 지니며, 이러한 결정체 크기 분포는 다른 투명한 졸-겔 미소구(Zr02-Si02)의 크기 분포보다 더욱 일정하게 나타난다.

본 발명의 미소구내의 공극은 제거되는 것이 바람직하면, 즉(겔화된 전구체를 조밀 상태로 소성 시킴으로써 투명도를 개선하고 구조적인 갭(gap)으로 인해 야기될 수 있는 약화 효과(weakening effect)를 제거하며, 동결-용해 사이클을 통해 미소구를 분해시킬 수 있는 수분 또는 기타 액체의 흡착을 제거한다.

실리카를 함유하는 졸로 제조된 본 발명의 세라믹 입자는 비결정 실리카상을 가지고 있다. 대부분의 금속 산화물은 다결정질상 또는 미소 결정질상을 형성하며 ZrO_2 와 Al_2O_3 는 서로 다른 결정질상을 형성한다. Y_2O_3, MgO 및 CaO 같은 첨가제는 지르코니아 고용체(Solid solution)을 형성할 수 있으며, 그 결과 큐빅형태 또는 정방형태로(tetragonalform) 지르코니아를 부분적으로 또는 전체적으로 안정화시킨다.

지르코니아-실리카 미소구에 있어서 실리카의 작용 효과에 관한 연구결과, 투명도가 실리카 콜로이드 입자 크기가 감소함에 따라 증가한다는 것을 알았다. 출발물질내의 콜로이드성 실리카 입자의 크기는 최대크기가 10-1000옹스트롬으로 다양하다. 약 200옹스트롬 이하의 입자 크기를 갖는 실리카 콜리이드(0.020마이크로미터)가 더 우수한 투명도를 갖는 지르코니아-실리카 세라믹 미소구를 산출하는 것으로 사료된다. 지르코니아 : 실리카 몰비는 통상 10 : 1-1 : 2의 범위에 있다.

본 발명의 지르코니아-알루미나-실리카 미소구를 X-레이 분석하면, 지르코니아는 처음에 700-900℃의 온도로 공기중에서 소성된 후 주로 큐빅-유사 형태(pseudo-cubic)로 결정화되며, 소성 온도가 증가함에 따라 지르코니아는 정방형 결정체로 전환한다는 것을 알 수 있다. 이러한 전환이 일어나는 온도는 조성에 따라 변화한다. 열 추출 겔화 공정에 의해 제조된 지르코니아-알루미나-실리카 미소구 샘픔(몰비 3.00 : 0.81 : 1.00)은 X-레이 분석결과 1100℃에서 15분간 소성된후 단지 정방형의 지르코니아만 나타났다. 일반적으로 미소구를 1050-1100℃로 소성하면 높은 투명도를 보유하면서 최대 경도를 얻을 수 있다. 고온에서 소성하면 높은 투명도를 보유하면서 최대 경도를 얻을 수 있다. 고온에서 소성하면 높은 경도를 얻는 반면, 본 발명의 미소구의 투명도 및 역반사도는 감소되기 시작한다. 1100℃ 이상으로 소성 온도를 높이면, 지르코니아 결정체가 성장하기 시작한다. 지르코니아 결정 크기가 증가하면 냉각된 미소구 내에서 단사형 지르코니아의 양이 증가된다.

지르코니아-알루미나-실리카 시스템내에 이트리아가 존재하면 소성후 한정화된 지르코니아가 형성되게 된다. 예를들면, 지르코니아 : 알루미나 : 실리카 : 이트리아의 몰비가 1.87 : 0.81 : 1.00 : 0.15인 미소구는 X-레이 분석 결과 1000℃에서만 소성한후 이트리아-안정화된 큐빅 지르코니아(Y0.15 Zr0.8501.93)가 존재할때와 일치하는 X-레이 패턴을 나타내었다. 1300℃로 가열되었을 때 지

르코니아 성분은 안정화된 큐빅 형태로 남아 있었다.

지르코니아-알루미나-마그네시아의 조성을 갖는 샘픔들에 있어서, 사각형 형태의 지르코니아와 마그네시아-알루미나 스피넬(spinel)이 모두 존재함이 X-레이 분석으로 검출되었다.

본 발명의 실리카-함유 미소구는 실리카의 수송 콜로이드 분산액(즉 졸 또는 아쿠아졸)과 ZrO_2로 소광(calcined)될 수 있는 산소함유 지르코늄 화합물을 포함하는 두가지 상을 갖는 시스템으로부터 형성될 수 있다.

상기 콜로이드성 실리카는 실리카졸 내에 약 1-50중량%의 농도로 존재한다. 본 발명에 사용될 수 있는 여러가지 콜로이드성 실리카졸은 서로 다른 콜로이드 크기를 갖는 시판용이 있으며, 예를들면 Matijevic, E., Wiley Interscience, 1973년에 편집한 Surface & Colloid Science, Vol. 6권에 예시되어 있다. 본 발명에 사용하기 위한 바람직한 실리카로는 수성 매체중의 비결정체인 실리카 분산액으로서 공급되는 것(예, Nalcoag Colloidal Company에서 시판되는 Nalcoag® Colloidal Sillicas)과 적은 소다농도를 지니며, 적당한 산과의 혼합물에 의해 산성화 될 수 있는 것(예, E.I. Dupont de Nemours & Co 에 의해 시판되는 Ludox® LS 콜로이드성 실리카)등이 있다.

본 발명의 지르코니아-함유 졸 겔 세라믹 미소구를 제조하는데 유용한 지르코늄 화합물은 유기 또는 무기산 이거나 수용성 염상태로서, 예를들면 지방족 모노 또는 디-카르복실산(예, 포름산, 아세트산, 옥살산, 시트르산, 타르타르산, 락트산)의 지르코늄 염이있다. 지르코닐 아세테이트 화합물이 특히 유용하다. 본 발명에 사용되는 콜로이드성 지르코니아 졸은 상업적으로 얻을 수 있는 것으로서 예를들면 안정화된 지르코니아 질산염이다(Ashland, Massachusetts의 Nyacol, Inc에서 시판되는 지르코니아 1몰당 질산염 0.83몰). 유용한 무기 지르코늄 화합물은 지르코늄 옥시니트레이트, 지르코늄 옥시클로라이드 등이다. 본 발명에 사용될 수 있는 지르코니아 제공원에 대한 더 자세한 정보는 미합중국 특허 제3,709,706호 칼럼 4라인 61-컬럼 5라인 5에 기술되어 있다.

열추출 겔화공정에 있어서, 미소구를 겔화하기 위해서 지르코닐 카르복실레이트 화합물이 존재해야 한다. 이것은 지르코니아 졸-겔 생성물을 제조하기 위해 다른 지르코니아 제공원과 함께 혼합물로서 사용될 수 있으며, 다른 산화물(즉 Al_2O_3 Y_2O_3 또는 SiO_2)없이 사용될 수 있다. 후술되는 상세한 설명에서, 다른 산화물 전구체와 혼합된 지르코닐 카르복실레이트를 다루고 있다 하더라도, 본 방법의 단계들은 일반적으로 지르코늄 카르복실레이트 졸의 겔화 반응에 적용될 수 있다.

전술한 기타 다른 금속산화물(즉 Al_2O_3, Y_2O_3 또는 MgO)은 수용성 염같은 전구체로써 공급될 수 있는데, 예를들면 질산염, 할라이드, 옥시할라이드, 인산염, 붕산염, 탄산염, 또는 유기산의 염(모노-또는 디카복시산, 옥소산, 히드록시산, 아미노산 또는 이것의 혼합물 등)등이거나, 또는 Al_2O_3 및 Y_2O_3의 경우처럼 콜로이드 분산액으로 제공될 수 있다.

본 발명의 지르코니아-실리카 기재의 미소구의 경우에 있어서, 상기 두가지 주요 원료 물질은 ZrO_2/SiO_2가 약 10 : 1 내지 1 : 2의 등몰비로 존재하는 수성분산액을 제공하는 충분한 양으로 출발 졸내에 존재한다. 높은 굴절률(ZrO_2)을 지닌 물질의 비가 증가하게 되면, 산출된 미소구의 굴절률은 증가하게 되므로, 이렇게 함으로써 기타의 목적에 부합할 수 있도록 굴절률을 조절할 수 있다.

분산액은 실리카 아쿠아졸을 교반과 함께 금속산화물 전구체 염의 수용액에 혼합함으로서 제조될 수 있다. 출발물질에 있어서, 첨가의 순서를 바꾸면(즉, 교반하에 실리카 아쿠아졸에 금속 산화물 수용액을 첨가하는 것) 최종 미소구내의 비결정체 및 결정체 그레인의 모양이 균일하지 못하게 산포된 상태로 얻어진다. 침전물 또는 응집물을 형성하지 않는 균일한 분산액을 얻기 위해서 혼합물을 교반한 뒤, 여과시켜 가외의 물질을 제거한다. 콜로이드성 실리카 현탁액과 지르코늄 화합물의 수성 혼합물은 비교적 묽다(예, 15-30중량%의 고형분).

열에의한 추출 겔화 공정에 있어서, 추출상 또는 추출제는 다음과 같은 특징을 갖는다: 지르코늄 화합물(예, 지르코닐 아세테이트) 및 다른 졸성분에 대해 용해도가 낮은것(예, 1중량% 이하); 지르코닐 카르복실레이트 함유 혼합물로부터 산이 유리되는 온도(예, 70℃ 이상)에서 상응하는 카르복실산(예, 아세트산)에 대한 용해도가 중간 내지는 높은 것(최소한 1중량%); 사용온도 범위에서 알맞은 안정도; 세라믹의 화학적 전구체에 대해 불활성인 것; 재순환 가능한 것등.

불포화 오일인 식용유, 옥수수기름, 연지기름, 콩기름, 해바라기유, 피닛유 및 이러한 오일의 각종 유도체는 상기에서 요구하는 기준에 적합하며, 피닛유는 바람직한 추출제이며 겔 형성매체임이 입증되었다. 직경이 큰 미소구(100마이크로미터 이상)을 제조하기 위해서, 겔-형성매체의 온도는 물이 생성초기의 미소구를 파열시키는 온도이하까지 유지시키는데, 피닛유 내에서 지르코닐 아세테이트 함유 원료 혼합물에 대해 바람직한 온도 70-99℃이다. 미소구가 겔화되는 동안 원료 졸의 방울에서 유리된 아세트산은 가열된 오일에 의해 흡수된다. 아세트산 소량이 증발로 인해 날아간다. 형성매체(즉 피닛유)는 잔류 아세트산을 제거하기 위해서 118℃ 이상으로 간단히 가열시킴으로서 재생될 수 있다.

지르코닐 아세테이트-실리카 졸 전구체 혼합물은 형성 매체내에 유입시키기전에 방울(droplets)형성에 바람직한 밀도 및 점도가 형성되도록 농축된다(일반적으로 소성된 고체 약 20-50중량%가 되도록). 하지만 이 농도는 미성숙(premature)겔화 반응을 야기할 만큼 높은 것은 아니다. 농축은 회전증발에 의해 수행되는데 이것은 가열된 회전용기로부터 액체를 증발시켜 냉각된 수거 플라스크에 수거하는 방법으로 통상 감압하에서 시행된다.

상기 전구체는 성형 매체내에서 방울을 형성하는 방법에 의해 가열된 성형 매체로 공급될 수 있다. 상기 방울형성 방법은 방울상태로 전구체를 가하여, 그 상태로 겔화하거나 액체 스트림으로서 전구체를 가하고 겔화반응 이전에 방울을 생성하기 위해 교반하여 전단(shearing)하는 것등을 포함한다. 상술된 조건하에서 지르코닐 아세테이트 기재의 졸 방울은 급속히 겔화되고, 미소구의 크기에 따라

단단한 미소구가 수분내에 생성될 수 있다.

열추출 겔화공정은 하기의 변수들을 변화시킴으로서 조절할 수 있다: a) 지르코닐 카르복실레이트가 주성분인 전구체 혼합물의 조성, 농도 및 온도; b) 아세트산 용해도 같은 추출매체의 특성 및 온도; 와 c) 추출제내의 아세트산 농도 같은 추출조건등. 추출 겔화 반응은 미소구가 노출되는 온도를 점차 증가시킴으로써 상이한 온도에서 작동되는 여러개의 상이한 추출단계들을 포함한다. 미소구와 추출제로 구성된 혼합물은 1단계로부터 각각의 연속단계까지 연쇄 반응하거나 오버 플로우된다. 각 단계의 체류시간(Residence time) 및 온도가 또한 조절될 수 있다.

미소구가 겔화되어 성형된후, 미소구는 여과 수집되고, 500-1350℃의 온도하에 산화대기(공기같은) 중에서 고온으로 소성 또는 노출된다. 지르코니아 성분 대부분은 높은 결정도를 얻기 때문에 일반적으로 고온(900℃이상)이 바람직하다. 소성 온도는 지르코니아 결정의 성장으로 인해 투명도가 손상될 정도로 높아서는 안된다. 지르코니아에 다른 금속산화물을 첨가하는 것은 실험적으로 측정될 수 있는 바람직한 소성 온도를 변경할 수 있다. 일반적으로, 소성온도가 높을수록 완전히 조밀한 미소구를 얻을 수 있다. 소성 공정에 있어서, 소성되지 않은 세라믹 미소구는 일정하며 유동성이 없는 소성된 생성물을 얻기위해 느슨하게 팩킹되어야 한다.

본 발명의 미소구의 경구는 일반적으로 약 800쿠누프(knoop) 이상이며, 바람직하게는 500쿠누프 이상이다. 쿠누프 경도(50g과 100g의 하중) 측정은 본 발명의 세라믹 미소구의 대조용에 대해 각각 행해졌다. 대표적인 경도측정치를 하기표 (1)에 나타내었으며, 이것은 에폭시 수지에 장착하고 평표면을 얻기 위해 광택을 낸 미소구상 최소한 10개에 대해 측정한 평균값이다.

[표 1]

샘플넘버	주요 성분의 몰비	소성온도	쿠 누 프 경 도	
			평균	N_D
	$ZrO_2 : SiO_2 : Al_2O_3$			
A	1.87 : 1.00 : 0.81	1010℃	1291	1.83-1.84
B	3.00 : 1.00 : 0.81	1100℃	1291	1.89-1.90
	$ZrO_2 : SiO_2 : Al_2O_3 : Y_2O_3$			
C	2.40 : 1.00 : 0.81 : 0.096	1100℃	1389	1.87-1.88
D	3.00 : 1.00 : 0.81 : 0.12	1100℃	1407	1.91-1.92
	$ZrO_2 : SiO_2 : MgO$			
E	2.23 : 1.00 : 0.112	950℃	965	~1.90
	대조용 샘플			
	1.5 N_D 유리비드 **		770	
	1.75N_D 유리비드 **		602	
	1.9 N_D 유리비드 **		566	
	도로용 모래		573	
	샌드 블라스트 샌드		1117	
ZS1	$ZrO_2 : SiO_2$* 1 : 1	1000	800	1.75
ZS2	$ZrO_2 : SiO_2$* 1.3 : 1.0	1030	955	1.83

* 샘플 A-E와 비슷한 공정에 의해 제조

** 150-210 마이크로미터 입자크기

본 발명의 미소구의 파쇄 저항도는 매우 견고하며 변형되지 않는 물질(예, 사파이어 또는 텅스텐 카바이드)로 만든 두개의 평행판이 갖추어진 장치로 측정했다. 알려진 직경을 갖는 단일 미소구를 하단판에 놓고 미소구가 파쇄될 때까지 상단판을 낮춘다. 파쇄저항도란 미소구의 단면도(r^2)으로 파괴시의 미소구에 가해진 힘을 나눈값을 말한다. 소정의 조성을 갖는 10개의 미소구를 시험하여, 그 평균치를 해당 조성의 미소구에 대한 파쇄 저항도로 기록한다. 본 발명 미소구의 파쇄 저항도는 약 250,000psi(1,720메가 파프칼) 이상으로 측정되었으며, 샘플은 300,000psi(2,064메가 파스칼) 이상으로 측정되었다. 유리비드는 일반적으로 약 50,000-75,000psi(350-525메카 파스칼)의 파쇄저항도를 가지고 있다.

명도 또는 반사도는 광도계(photometer)를 사용하여 밀리칸텔라/피이트 촉광/제곱피이트 ($mcd/fc/ft^2$)의 단위로 측정한다. 측정은 미소구가 혼합된 반사시이트 표면에 대해 정상으로부터 86.5° 각도의 입사광선을 사용하여 실시하였는데, 이때 광원 포토셀(photocell) 사이의 엇각은 1.0° 로 했다. 상기 표(1)의 샘플 A에서 상대 명도는 2.00이었으며, 대조용 ZS1 및 ZS2가 각각 1.40과 1.85의 값이었고, 1.75N_D유리 비드는 1.00이었다.

본 발명은 단순히 예시목적으로 제시된 하기 실시예에 의해 구체화된다. 이 실시예에 있어서 하기

원료 물질이 사용되었다:

Nalco® 2326이라는 상표명으로 Nalco Chemical Co에서 시판되는 약 50옹스트롬의 일차 입자크기와 pH≒9를 가지며 14.5중량%의 SiO_2를 갖는 암모니아-안정화된 콜로이드 실리카.

Harshaw Chemical Co에서 시판되는 25% ZrO_2 에 상당하는 농도로 $ZrO(O_2CCH_3)\cdot XH_2O$ 착화합물과 물을 함유한 지로코닐 아세테이트 수용액.

Union Carbide Corp에서 Niacet®로 시판되는 암모늄 포르모아세테이트 고체(34.44% Al_2O_3).

Nalco Chemical Co에서 Nalco® 614fh 시판되는 pH 약 5.1, 약 20옹스트롬의 일차 입자크기를 지니며 10중량%의 Al_2O_3를 함유하는 클로라이드-안정화 콜로이드성 알루미나.

상술된 "소성된 고체"란 실질산화물 등가물로서, 이것의 중량%는 샘플의 무게를 잰 뒤, 이것을 건조시켜 고온(900℃이상)으로 소성하여 물과 유기 물질 및 기타 휘발성 물질을 제거하고, 소성된 샘플의 무게를 재고, 초기 샘플을 중량으로 소성된 샘플 중량을 나눈뒤 그 몫에 100을 곱한것을 뜻한다.

[실시예 Ⅰ]

급속히 교반시킨 90.0g의 수성 콜로이드성 실리카 졸에 0.75㎖의 진한 질산을 첨가하여 산성화시켰다. 산성화된 콜로이드성 실리카를 급속히 교반시킨 지르코닐 아세테이트 용액 200.0g에 가하였다. 52.05g의 Niacet 알루미늄 포르모아세테이트(34.44% 소성고체)를 300㎖의 탈이온수중에 혼합시킨뒤, 80℃로 가열시키면서 용해시켰다. 냉각되었을 때 이 용액을 상술된 지르코닐 아세테이트/실리카 혼합물과 혼합 시켰다. 산출된 혼합물을 회전 증발시켜 35% 소성고체량으로 농축시켰다. 농축된 비드 전구체 용액을 교반한 뜨거운(88-90℃)의 피닛유에 적가하였다. 오일을 교반함으로써 전구체 방울의 크기를 감소시킨뒤, 겔화시켰다.

아세트산의 냄새는 첨가가 시작된 직후 검출되었다. 얻어진 겔화된 방울 대부분을 오일중에 현탁시키기 위해서 계속 교반하였다. 약 1시간 후에, 교반을 멈추고, 겔화된 미소구를 여과분리하였다. 회수된 겔화 미소구를 소성 하기전에 78℃ 오븐에서 5시간 동안 건조시켰다. 건조된 미소구를 석영 접시위에 놓은 뒤, 반응노(furnace)의 온도를 10시간동안 900℃로 서서히 올리고, 900℃에서 1시간동안 유지시키고, 미소구를 노에서 냉각시키면서 공기중에서 가열하였다. 모든 샘플의 최초 소성단계는 문이 약간 개방된 상태의 박스 반응노에서 행해졌다. 미소구를 현미경으로 관찰한 결과 200-300㎛의 직경을 갖는 대부분의 미소구는 흠이 없었으며 투명하였다. 1100℃에서 15분간 소성된 샘플은 X-레이 파우더 회절 분석결과 사각형의 지르코니아를 포함하는 것으로 나타났다. 미소구 성분은, ZrO_2 : Al_2O_3 : Si02가 1.87 : 0.81: 1.00의 몰비로 나타났다.

[실시예 Ⅱ]

256.68g의 지르코닐 아세테이트 용액을 사용하고, 겔화된 비드를 하기 스케줄에 따라 소성시킨 것 외에는 실시예 1에서 기술된 것과 유사한 방법으로 미소구를 제조하였다; 온도를 900℃로 10시간동안 증가시킨 뒤, 900℃에서 1시간동안 유지 시키고, 반응 노에서 샘플을 냉각시킨다. 이비드 샘플을 1100℃에서 15분간 소성하였다. 현미경으로 미소구를 검사한 결과 300-350㎛의 직경을 지닌 비드 대부분이 흠이 없었으며 매우 투명함을 알 수 있었다. 비드 강도는 평균 1355쿠누프 였으며 X-레이 분석 결과 정방형의 지르코니아와 소량의 큐빅-유사형 지르코니아가 존재함을 나타내었다. 고굴절률의 침지오일과 비교해볼때, 이 비드의 굴절률은 1.87-1.88임이 알려졌다. 이 미소구의 성분은 ZrO_2 : Al_2O_3 : SiO_3의 몰비가 2.40 : 0.81 : 1.00이 있다.

열 추출 겔화 공정에 의해 제조된 지르코니아/실리카 미소구와 비교해볼때 본 발명의 지르코니아/실리카/알루미나 미소구는 빨리 고정 또는 겔화되었으며 실질적으로 더욱 단단하게 제조되었다.

[실시예 Ⅲ]

8.81g의 마그네슘 아세테이트($Mg(OAc)_24H_2O$)를 교반하면서 200g의 지르코닐 아세테이트 용액에 가하였다. $Mg(OAc)_2\cdot 4H_2O$를 용해시킨 이 혼합물을 회전 증발(37℃, 흡출기압력)시켜 34.9% 소성 고체 농도로 농축시켰다. 이 비드 전구체 농축물을 교반된 고온 피닛유(83-85℃)에 적가하였다. 이 오일을 급속히 교반하여 겔화되기 전에 상기 비드전구체 용액을 작은 방울로 파쇄하였다. 아세트산의 냄새는 첨가직후 검출 되었다. 교반된 혼합물을 83° 내지 85℃에서 15분간 유지하였고, 이시간 동안 미소구가 "그린(green)" 또는 비소성된 상태로 형성되었다. 미소구를 고온 오일로부터 여과 분리한 뒤, 석영 접시에 놓아두고 다음 스케줄에 따라 소성하였다 : 85-600℃에서 9시간 이상; 600-800℃에서 2시간이상; 800℃에서 30분간 유지시킨뒤 미소구를 반응노에서 냉각시켰다. 미소구를 850℃ 재소성 하였다(이온도에 도달하는데 2시간이 걸리며 이 온도를 30분간 유지함). 직경 100-200 마이크로미터의 산출된 미소구 대부분이 약간 탁하였지만 흠이 없었으며 역반사성을 지니고 있었다. 미소구 구성분의 몰비는 ZrO_2 : Mg0가 약 1.0 : 0.1이었다. 이 결과와 대조 하기 위해서 Mg0가 없이 실시예(Ⅲ)을 반복한 결과 50㎛ 이상 크기의 흠이 없는 역반사성 미소구가 제조되지 않았으며 균열된 수많은 파편은 검은색이 었다.

마그네시아를 첨가한 경우, 매우 투명하며 직경이 크고(300마이크로미터 이상의 직경), 흠이없는 밀도가 높은 지르코니아-실리카-마그네시아로 구성된 세라믹 미소구가 제조되었으며, 이것의 굴절률은 약 1.90인 것으로 나타났다. 하지만 지르코니아와 실리카를 함유하는 시스템내에 마그네시아를 사용할때는 주의가 필요하다. 왜냐하면 과량의 마그네시아가 사용되는 경우 마그네시아가 미소구를 불투명하게 만드는 과도한 그레인 성장을 야기하여 지르콘이 침전된다. 이하의 실시예는 투명 미소구를 얻을 수 있는 조건을 나타낸 것이다.

[실시예 IV]

Nalco 2326으로 시판되는 암모니아-안정화 콜로이드 실리카 75g을 급속히 교반하면서, 약 0.3㎖의 진한 질산을 첨가시켜 산성화하였다. 산성화된 실리카 졸을 200g의 지르코닐 아세테이트 용액의 급속 교반 용액에 서서히 가하였다. 8.81g의 $Mg(OAc)_2 \cdot 4H_2O$를 가한 뒤, 산출된 혼합물을 모든 고체가 용해될 때까지 교반하였다. 산출된 혼합물을 회전 증발시켜 36% 소성 고체 농도까지 농축하였다. 85-88℃에서 피닛유를 사용하여 실시예 (Ⅰ)에 기재된대로 미소구를 제조하였다. 얻어진 미소구는 소성 온도를 11시간 동안 800℃로 점차 증가시킨 뒤 30분간 이 온도를 유지시킴으로써, 소성 시키고 이후에 냉각시켰다. 이 미소구 샘플과 이후에 950℃에서 소성시킨 미소구는 투명 하였으며, 흠이 없는 역반사성 이었고, 직경은 200-300마이크로미터 였다. 950℃에서 소성된 비드는 846쿠느프 경도를 가지고 있었다. 미소구 구성분은 ZrO_2 : SiO2 : MgO의 몰비가 약 1.0 : 0.45 : 0.1이었다.

[실시예 V]

4.40g의 $Mg(OAc)_2 \cdot 4H_2O$를 사용하고, 미소구를 성형하기 전에 약 39%의 소성 고체 농도로 용액을 농축시킨 것을 제외하고는 실시예 (IV)에 기재된 것과 동일한 방식으로 미소구를 제조하였다. 850℃에서 소성한 후 얻어진 미소구는 그 대부분이 300마이크로미터 이상의 직경을 지니고 있었으며 흠이 하나도 없는 투명한 것이었다. 950℃에서 소성한후, 미소구 1.9-1.91의 굴절률을 지닌것으로 측정되었으며, 965의 쿠누프 경도를 지녔다. X-레이 분석 결과는 정방형 지르코니아가 주요 상으로 나타났다. 미소구 구성분 몰비는 ZrO_2 : SiO_2 : MgO가 약 1.0 : 0.45 : 0.05였다. 본 실시예에서 소성 온도가 970℃ 이상을 사용한 경우 미소구는 불투명해질 것이다.

[실시예 VI]

2.29g의 Y_2O_3를 10㎖의 H_2O와 진한 질산 소량에 넣어 용해시켰다. 이 용액을 200g의 지르코닐 아세테이트 졸에 가하였다. 이 용액으로 부터 실시예 III에 개시된 방법으로 미소구를 제조하였다. 단 이때 소성조건은 다음과 같다. 7시간동안 1000℃에서 온도를 올린후 30분간 1000℃에서 유지시켰다. 이후에 미소구를 반응노에서 냉각 시켰다. 대부분의 미소구가 직경 200마이크로미터 이었으며, 이들 및 그 이하크기의 모든 미소구가 흠이 없었으며 투명하였다. 미소구 구성분의 몰비는 ZrO_2 : Y_2O_3=1.0 : 0.02였다.

[실시예 VII]

약 0.5㎖의 진한 질산으로 산성화시킨 70.1g의 Nalco 2326 콜로이드성 실리카와 140.25g의 Nalco 614 콜로이드 알루미나를 실리카 및 알루미나원으로 사용하고, 21.4%의 소성 고체 이트륨 나이트레이트 용액 17.06g을 콜로이드성 실리카-지르코닐 아세테이트 혼합물에 가한것외에는 실시예 (Ⅰ)에 기술한 방법에 따라 미소구를 제조하였다. 얻어진 혼합물은 뜨거운 오일에 미소구를 형성하기 전에 33%의 소성 고체 농도로 농축시켰다. 성형 오일의 온도는 92℃였다. 미소구를 여과분리한 후 석영접시에 놓고 10시간동안 온도를 900℃로 올린후 1시간동안 이온도를 유지시키면서 소성하였다. 샘플을 반응노에서 냉각하였다. 900℃ 이하로 가열한후, 비드 샘플을 1100℃에서 15분간 소성하였다. 현미경으로 검사한 결과, 200-400㎛ 범위의 직경을 갖는 흠이 없으며 투명한 미소구가 얻어졌다. X-레이 분석에서 검출된 우세 결정상은 큐빅-유사형 지르코니아 였고, 경도는 1389쿠느프로 측정되었다. 미소구 구성분의 몰비는 ZrO_2 : Al_2O_3 : SiO_2 : Y_2O_3=2.40 : 0.81 : 1.00 : 0.96이었다.

[실시예 VIII]

약 0.5㎖의 진한 질산으로 산성화시킨 Nalco 2326 콜로이드성 실리카와 56.09g과, Nalco 614 콜로이드성 알루미나 112.18g, 21.4% 소성고체 이트륨 나이트레이트 용액 21.33g을 사용한 것을 제외하고는 실시예(VII)에 기재된 것과 동일한 방식으로 미소구를 제조하였다. 900℃ 이하의 온도로 가열한후, 비드 샘플을 1100℃에서 15분간 소성하였다. 현미경 분석 결과 150-300㎛ 범위의 직경을 갖는 비드 다량이 흠이 없는 투명한 것으로 나타났다. 고굴절률을 갖는 침지 오일과 비교해볼때 비드의 굴절률은 1.91-1.92였다. 경도는 1407쿠느프였으며, X-레이 분석결과 큐빅 유사형 지르코니아가 및 정방형 지르코니아가 존재함을 열었다. 미소구 구성분의 몰비는 ZeO_2 : Al_2O_3 : SiO_2 : Y_2O_3=3.00 : 0.81 : 1.00 : 0.12로 나타났다.

본 발명의 범위 내에서 투명 세라믹 미소구에 컬러를 부여하는 것이 가능하다. 본 발명의 세라믹 제품을 형성하는데 사용되는 수성 분산액을 최종 세라믹제품에 투명도를 손상시키지 않으면서 내부에 컬러를 부여하는 각종 수용성 금속 화합물을 포함할 수 있다. 본 발명의 세라믹 제품에 착색제를 첨가하는 것은 미합중국 특허 제 3,795,524호의 Col.4, 라인 72-Col.5, 라인 27에 교시되어 있다. 질산 제2철(ferric nitrate) 같은 착색제(적색 또는 오렌지색)는 존재하고 있는 총 금속 산화물의 약 1-5중량% 되는 양으로 분산액에 가해질 수 있다. 또한 컬러는 어던 공정 조건하에서 두개의 무색 화합물의 상호 작용에 의해 생성될 수 있다(예, TiO_2 및 ZrO_2는 황색을 생성하기 위해 상호 작용할 수 있다).

[산업적 이용성]

본 발명의 투명 세라믹 미소구는 포장도로용 마아킹 시이트 물질(pavement marking sheet materials)에 유용하다(즉, 시이트는 도로표면에 적용된다).

본 발명의 미소구는 코팅 조성물과 혼합될 수 있으며 이 코팅 조성물은 대부분의 미소구가 분산되어 있는 필름형성물질을 함유하고 있다(예, 팔미퀴스트 미합중국 특허 제 2,963,378호 참조). 미소구는 고속도로 레인의 스트라이프(striping)에도 사용되는데 이때 비드는 젖은 페인트 또는 고온의 열가소성 제품위에 적하되어 부착된다.

본 발명의 미소구가 사용될 수 있는 반사성 시이트의 여러 가지 타잎은 다음과 같다. 예를들면 노출 렌즈 시이트(미합중국 특허 제2,326,634호와 제2,354,018호에 고시됨), 합입렌즈 시이트(미합중국 특허 제2,407,680호 참조), 캡슐형 렌즈 시이트(미합중국 특허 제4,025,159호)등이 있다. 이러한 시이트 타잎과 이 이시트를 제조하는 방법은 본 기술분야에 공지되어 있다. 상술된 특허(제4,025,159호; 제2,407,680호; 제 2,326,634호)의 도면에는 여러 가지 타잎의 시이트가 도시되어 있다.

교통신호판에 유용한 역반성 시이트 물질의 한가지 타잎은 중합체 결합체 필름을 포함하는데, 이 필름에는 본 발명의 미소구로 구성된 단일층이 미소구의 직경길이의 1/2 또는 그 이상으로 매립되어 있다. 이 미소구는 그의 매립표면에 알루미늄 피막과 같은 반사수단을 갖고 있으며, 이것과 광학적으로 연결되어 있다. 이러한 역반사성 시이트 물질은 다음과 같이 제조될 수 있다 : ⅰ) 본 발명의 미소구의 단일층을 처리된 캐리어 웹(예, 폴리 에틸렌으로 피복한 페이퍼)에 부분적으로 매립시키고; ⅱ) 미소구를 진공 증발 기착법(vaccum vapor deposition)에 의해 알루미늄으로 피복시키고; ⅲ) 결합체 피막(예, 방향족 용매중의 68중량%의 고형분인 알키드 수지용액)을 도포하고; ⅳ) 상기 결합체를 강화하고(예, 95℃에서 30분간); ⅴ) 투명한 중합체 베이스 층(예, 크실렌-부탄올 용매중의 폴리비닐 부티랄 용액 20중량%)를 상기 결합제위에 도포 시키고; ⅵ) 상기 베이스층을 건조시키고(95℃에서 30분간); ⅶ) 상기 캐리어 웹을 제거시킨다.

포장도로용 마아킹 시이트의 한가지 예는 미합중국 특허 제4,248,932호에 기술되어 있다. 이시이트 물질은 도로를 분할하는 라인을 긋는데 사용하기 위해 포장도로에 적용되는 예비제작된(半製)스트립이다: 이 시이트 물질은 다음을 포함하고 있다: 1. 도로표면에 적용되는 부드러운 알루미늄 호일같은 베이스 시이트; 2. 이 베이스 시이트의 한쪽면에 부착되며, 매우 유연하여 파열에 저항성을 지니는 상부층(또한 지지체 필름 또는 결합체 필름이라 부르기도함); 3. 상기 상부층에 산재 또는 무작위적 분리 방식으로 부분 매립된 투명 미소구 렌즈 부재와 같은 입자로 구성된 단을층 등.

포장도로 마아킹 시이트 구조물을 베이스 시이트 하단에 접착제(예, 압감 접착제, 열 또는 용매에 의해 활성화 되는 접착제 또는 접촉형 접착제)를 포함할 수 있다(미합중국 특허 제 4,248,932호의 제1도 참고).

상기 베이스 시이트는 아크릴로니릴-부타디엔 중합체, 폴리우레탄, 또는 네오프렌 고무같은 탄성체로 제조할 수 있다.

투명 미소구가 매립되어 있는 상단층은 비닐 중합체, 폴리우레탄, 에폭시 및 폴리에스테르 같은 중합체일 수 있다. 대안으로서 미소구의 렌즈는 도로 포장용 마아킹 시이트 층내에 완전히 매립되어 있을 수 있다. 상기의 도로포장용 마아킹 시이트 물질은 미합중국 특허 제4,117,192호에 기술되어 있다.

도로포장용 마아킹 시이트는 본 기술분야에 공지된 방법(미합중국 특허 제 4,248,932호 참조)에 의해 제조될 수 있다.

이 방법은 다음과 같은 단계로 구성되어 있다 : ⅰ) 유연한 알루미늄의 베이스 시이트(50마이크로미터의 두께)를 수지(예, 에폭시 및 아크릴로니트릴 부타디엔 탄성체 혼합물), 색소(TiO_2) 및 용매(예, 메틸에틸케톤)의 혼합물로 피복시켜 지지체 필름을 형성하고; ⅱ) 지지체 필름의 젖은면을 본 발명의 졸-겔 미소구(직경 160마이크로미터 또는 그 이상)로 적하하고; ⅲ) 상기 지지체 필름을 150℃에서 약 10분간 경화시킨다. 접착층은 상기 베이스 시이트 하부에 피복된다.

미소구는 이 미수구와 상단층간의 접착력을 개선시키는 반응제로 처리되거나 또는 이 반응제가 상기와 미소구와 접촉하고 있는 상부층내에 포함될 수 있다. 실란 커플링 반응제가 이러한 목적에 접합하다.

색소 또는 기타의 착색제가 교통 조절 마아킹으로 사용하기 적합한 시이트 물질을 착색시키기에 충분한 양으로 상단층에 포함될 수 있다. 티타늄 다이옥사이드 백색칼러를 얻을 수 있는 반면, 납 크로메이트는 황색을 얻기 위해 사용될 수 있다.

본 발명의 유용한 구체화에 있어서, 거울상 반사 수단을 미소구성에 증기 기억된 금속(알루미늄)층으로 제공될 수 있다. 기타의 유용한 거울상 반사수단은 유전반사기로서 이것은 미소구 뒷부분에 하나 또는 그 이상의 투명 물질층을 포함하고 있다. 상기 각 층은 인접층 또는 비드의 굴절률보다 낮거나 또는 약 0.3이 높은 굴절률을 지니고 있으며, 각층의 광학적 두께는 가시광선내의 파장의 약 1/4의 홀수배수에 상응한다. 이러한 유전반사기에 관한 자세한 것은 미합중국 특허 제3,700,305호에 나타나 있다.

본 발명의 또 다른 구체화는 상술된 본 발명의 실시 및 명세서로부터 본 기술분야에 숙련가에 의해 명료히 이해될 수 있다. 본 발명의 여러 가지 생략, 변경, 수정이 후술되는 청구범위의 취지를 이탈하지 않는 범위에서 가능하다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

결정질 지르코니아, 그리고 알루미나, 마그네시아, 이트리아 및 이것의 혼합물로 이루어진 그룹에서 선택된 최소한 하나의 다른 금속산화물을 함유하는 굴절률 1.6 이상이며, 실질적으로 균열이 없는 고체이며, 투명하고, 비유리질인 세라믹 구체로서, 실리카를 함유하는 구체의 경우 지르코니아: 실리카의 몰비가 1.8이상인 것을 특징으로 하는 세라믹구체.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 지르코니아로 구성된 주요 결정구조는 정방형 또는 큐빅 구조로 부터 선택된

것인 투명한 세라믹구체.

청구항 3

제1항에 있어서, 125마이크로미터 이상의 직경을 갖는 것을 특징으로 하는 고체이며, 투명한 세라믹 구체.

청구항 4

제1항에 있어서, 지르코니아 : 기타 금속산화물의 총몰수의 비율은 1.0 : 0.005 내지 1.0 : 5.0의 범위내에 있는 것을 특징으로 하는 고체이며 투명한 세라믹 구체.

청구항 5

제1항에 있어서, 비결정형 실리카상을 포함하는 것을 특징으로 하는 고체며 투명한 세라믹구체.

청구항 6

제5항에 있어서, 지르코니아 : 실리카의 몰비율은 10 : 1 내지 1.8 : 1인 것을 특징으로 하는 고체이며, 투명한 세라믹구체.

청구항 7

제1항에 있어서, 투명한 세라믹 구체 다수가 매립되어 있는 중합체 결합제 필름을 포함하는 시이트 물질.

청구항 8

(a) 도로면에 부착될 수 있는 베이스 시이트와; (b) 상기 베이스 시이트의 한쪽면에 부착된 제7항의 시이트 물질을 포함하는 것을 특징으로 하는 포장도로용 마아킹 시이트 물질.

청구항 9

제1항의 구체로 구성된 단일층이 매립되어 있으며, 상기 구체는 반사수단과 광학적으로 연결되어 있는 중합체 결합제 필름을 포함하는 것을 특징으로 하는 역반사성 시이트 물질.

청구항 10

도로표면에 지지된 중합체 결합체 물질과 그안에 매립되어 있는 제1항의 구체를 포함하는 것을 특징으로 하는 포장도로용 마아킹.

청구항 11

결정질 지르코니아, 실리카, 그리고 알루미나, 마그네시아, 이트리아 및 이것의 혼합물로 이루어진 그룹에서 선택된 최소한 하나의 다른 금속 산화물을 함유하는 굴절률이 1.6 이상이며, 실질적으로 균열이 없는 고체이며, 투명하고, 비유리질인 세라믹 구체로서, 상기 혼합되는 다른 금속 산화물의 중량은 구체내의 지르코니아 및 실리카의 총 중량의 30% 이상인 것을 특징으로 하는 세라믹구체.

청구항 12

제11항에 있어서, 지르코니아 : 다른 금속 산화물의 총 몰수의 비율은 1.0 : 0.005-1.0 : 5.0의 범위인 것을 특징으로 하는 고체이며, 투명한 세라믹구체.

청구항 13

제11항의 고체이며 투명한 세라믹 구체 다수가 매립되어 있는 중합체 결합제 필름을 포함하는 시이트 물질.

청구항 14

(a) 도로면에 부착될 수 있는 베이스 시이트와; (b) 이 베이스 시이트의 한쪽면에 부착된 제13항의 시이트 물질을 포함하는 것을 특징으로 하는 포장도로용 마아킹 시이트 물질.

청구항 15

제11항의 구체로 구성된 단일 층이 매립되어 있으며, 상기 구체는 반사수단과 광학적으로 연결되어 있는 중합체 결합제 필름을 포함하는 것을 특징으로 하는 역반사성 시이트 물질.

청구항 16

도로표면에 지지된 중합체 결합제 물질의 층과 그안에 매립되어 있는 제11항의 구체를 포함하는 것을 특징으로 하는 포장도로용 마아킹.

청구항 17

결정질 지르코니아와 알루미나, 마그네시아, 이트리아 및 이것의 혼합물로 이루어진 그룹에서 선택된 최소한 하나의 다른 금속 산화물을 함유하는 굴절률이 1.6이상이며, 직경이 최소한 125마이크로미터 이상이고, 실질적으로 균열이 없는 것을 특징으로 하는 고체이며, 투명하고, 비유리질인 세라믹구체.

청구항 18

제17항에 있어서, 지르코니아 : 기타 금속산화물의 총 몰수의 비율은 1.0 : 0.005 내지 1.0 : 5.0의 범위내에 있는 것을 특징으로 하는 고체이며 투명한 세라믹구체.

청구항 19

제17항에 있어서, 무정형 실리카상은 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 고체이며 투명한 세라믹 구체.

청구항 20

제19항에 있어서, 지르코니아 : 실리카의 몰비율은 10 : 1 내지 1.8 : 1인 것을 특징으로 하는 고체이며, 투명한 세라믹구체.

청구항 21

제7항의 고체이며, 투명한 세라믹구체 다수가 매립되어 있는 중합체 결합제 필름을 포함하는 시이트 물질.

청구항 22

(a) 도로면에 부착될 수 있는 베이스 시이트와; (b) 베이스 시이트의 한쪽면에 부착된 제21항의 시이트 물질을 포함하는 것을 특징으로 하는 도로포장용 마아킹 시이트 물질.

청구항 23

제17항의 구체로 구성된 단일층이 매립되어 있으며, 상기 구체가 반사수단과 광학적으로 연결되어 있는 중합체 결합제 필름을 포함하는 것을 특징으로 하는 역반사성 시이트 물질.

청구항 24

도로표면에 지지된 중합체 결합제 물질과 그안에 매립되어 있는 제17항의 구체로 구성된 층을 포함하는 것을 특징으로 하는 도로포장용 마아킹.

청구항 25

(ⅰ)방울을 형성하기 위한 바람직한 밀도와 점도를 얻기에 충분한 농도를 갖는 지르코닐 카르복실레이트 함유 전구체 혼합물을 제조하고; (ⅱ) 지르코닐카르복실레이트로부터 카르복실레이트가 카르복실산 상태로 유리되는 온도하에서 추출제 액에 상기 4단계 (ⅰ)혼합물을 이 혼합물의 방울을 형성하는 수단을 이용해 부가하는데, 이때 상기 추출제는 a) 상기 온도하에서 카르복실산에 대해 실질적으로 용해성이었고; b) 단계 (ⅰ) 혼합물중의 다른 성분 및 지르코닐 카르복실레이트에 대해 용해도가 낮은 것을 특징으로 하며; (ⅲ) 안정한 겔 구체를 형성하기 충분한 시간동안 상기 추출제내에 방울을 잔류하게 하고; (ⅳ) 추출제로서부터 단계 (ⅲ)의 겔 소체를 분리해내고; (ⅴ) 상기 겔소체가 소성된 세라믹으로 전환되기 충분한 온도하에서 상기 겔소체를 소성 시키고; (ⅵ) 단계 (ⅴ)의 소성된 소체를 냉각시키는 단계를 포함하는 고체이며, 비유리질인 세라믹 제품을 제조하기 위한 열 추출겔화 방법.

청구항 26

제25항에 있어서, 알루미나, 마그네시아, 이트리아 및 이것의 혼합물에서 선택된 금속 산화물중 최소한 하나의 전구체가 지르코닐 카복실레이트와 혼합되어 단계 (ⅰ)에서 농축되는 혼합물을 형성하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 27

제25항에 있어서, 단계 (ⅳ)의 소체는 단계 (ⅴ)이전에 건조되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 28

제25항에 있어서, 상기 추출제는 피닛유, 식물성유, 옥수수유, 연지유, 대두유, 해바라기유, 상기 오일의 유도체 및 이것들의 혼합물 중에서 오일인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 29

제25항에 있어서, 단계 (v)의 소성온도는 500-1350℃인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 30

결정질 지르코니아, 그리고 알루미나, 마그네시아, 이트리아 및 이것의 혼합물로 구성된 그룹에서 선택된 최소한 하나의 다른 금속 산화물을 함유하는 굴절률이 1.6 이상인 고체이며, 투명하고, 비유리질인 세라믹 구체 다수가 매립되어 있는 중합체 결합제 물질의 층을 포함하는 포장도로용 마아킹.