



(12)发明专利申请



(10)申请公布号 CN 110997595 A

(43)申请公布日 2020.04.10

(21)申请号 201880050667.9

(22)申请日 2018.07.19

(30)优先权数据

62/538,226 2017.07.28 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2020.02.03

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/IB2018/055395 2018.07.19

(87)PCT国际申请的公布数据

W02019/021130 EN 2019.01.31

(71)申请人 3M创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

(72)发明人 C·W·林赛 S·C·克利尔

K·D·巴德 M·阿克希特

T·P·赫德布洛姆

(74)专利代理机构 北京市金杜律师事务所

11256

代理人 李勇 吕小羽

(51)Int.Cl.

C04B 35/01(2006.01)

C01G 23/047(2006.01)

C01F 7/02(2006.01)

C04B 35/48(2006.01)

C04B 35/486(2006.01)

E01F 9/00(2016.01)

G02B 5/00(2006.01)

G09F 13/00(2006.01)

E01F 9/524(2016.01)

C04B 35/624(2006.01)

C04B 35/64(2006.01)

C01G 25/02(2006.01)

C03C 1/00(2006.01)

C03C 10/00(2006.01)

B82Y 30/00(2011.01)

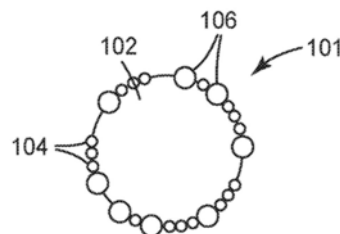
权利要求书2页 说明书18页 附图8页

(54)发明名称

纳米晶陶瓷氧化物珠

(57)摘要

本发明提供了多个纳米晶体积百分比的结晶陶瓷氧化物珠,其中纳米晶陶瓷氧化物珠具有至多250nm的平均微晶尺寸,其中基于该纳米晶陶瓷氧化物珠的总重量计,每个珠共同包含基于理论氧化物的至少40重量%的 Al_2O_3 、 SiO_2 、 TiO_2 或 ZrO_2 中的至少一种,和至少1重量%的过渡金属氧化物中的至少一种、或至少一种 Bi_2O_3 或 CeO_2 ,并且是可见黑暗的且红外透射的。珠可用于例如道路标记中。



1. 多个纳米晶陶瓷氧化物珠,其中所述纳米晶陶瓷氧化物珠具有至多250nm的平均微晶尺寸,其中基于所述纳米晶陶瓷氧化物珠的总重量计,每个珠共同包含基于理论氧化物的至少40重量%的 Al_2O_3 、 SiO_2 、 TiO_2 或 ZrO_2 中的至少一种,和至少1重量%的过渡金属氧化物中的至少一种、或者 Bi_2O_3 或 CeO_2 中的至少一种,并且是可见黑暗的且红外透射的。

2. 根据权利要求1所述的多个纳米晶陶瓷氧化物珠,基于所述纳米晶陶瓷氧化物珠的总重量计,其共同包含基于理论氧化物的至少80重量%的 SiO_2 和 ZrO_2 。

3. 根据权利要求1所述的多个纳米晶陶瓷氧化物珠,基于所述纳米晶陶瓷氧化物珠的总重量计,其共同包含基于理论氧化物的至少80重量%的 Al_2O_3 、 SiO_2 和 ZrO_2 。

4. 根据权利要求1所述的多个纳米晶陶瓷氧化物珠,基于所述纳米晶陶瓷氧化物珠的总重量计,其共同包含基于理论氧化物的至少70重量%的 Al_2O_3 、 SiO_2 、 TiO_2 和 ZrO_2 。

5. 根据权利要求1所述的多个纳米晶陶瓷氧化物珠,基于所述纳米晶陶瓷氧化物珠的总重量计,其共同包含基于理论氧化物的至少60重量%的 TiO_2 和 ZrO_2 。

6. 根据权利要求1所述的纳米晶陶瓷氧化物珠,基于所述纳米晶陶瓷氧化物珠的总重量计,其共同包含基于理论氧化物的至少60重量%的 TiO_2 。

7. 根据前述权利要求中任一项所述的多个纳米晶陶瓷氧化物珠,基于所述纳米晶陶瓷氧化物珠的总重量计,其还共同包含基于理论氧化物的至少5重量%的碱土金属氧化物。

8. 根据前述权利要求中任一项所述的多个纳米晶陶瓷氧化物珠,基于所述纳米晶陶瓷氧化物珠的总重量计,其还共同包含基于理论氧化物的至少5重量%的 La_2O_3 。

9. 根据前述权利要求中任一项所述的多个纳米晶陶瓷氧化物珠,其中所述珠的尺寸在20微米至2000微米的范围内。

10. 根据前述权利要求中任一项所述的多个纳米晶陶瓷氧化物珠,其中所述珠具有至少200MPa的平均压碎强度。

11. 根据前述权利要求中任一项所述的多个纳米晶陶瓷氧化物珠,其中所述珠在900nm处具有至少1.6的折射率。

12. 根据前述权利要求中任一项所述的多个纳米晶陶瓷氧化物珠,其中所述珠具有在 $3\text{g}/\text{cm}^3$ 至 $6\text{g}/\text{cm}^3$ 范围内的密度。

13. 多个经涂覆的珠,包含根据前述权利要求中任一项所述的纳米晶陶瓷氧化物珠,其中所述纳米晶陶瓷氧化物珠具有外表面,所述外表面上具有至少一层陶瓷氧化物。

14. 根据权利要求13所述的多个经涂覆的珠,其中陶瓷氧化物的层包含 SiO_2 或 TiO_2 中的至少一种。

15. 根据权利要求13或14所述的多个经涂覆的珠,其中所述陶瓷氧化物的层具有至多1000nm的平均厚度。

16. 根据权利要求13至15中任一项所述的多个经涂覆的珠,其中所述陶瓷氧化物的层的平均厚度在对于900nm光的光学 $1/4$ 波涂层的 $\pm 30\%$ 以内。

17. 根据权利要求13至16中任一项所述的多个经涂覆的珠,其中所述珠为红外回射的。

18. 一种制品,包括根据前述权利要求中任一项所述的多个珠。

19. 根据权利要求18所述的制品,其中所述多个珠的至少一部分存在于主表面上或至少部分地嵌入透明基底中。

20. 根据权利要求18所述的制品,其中所述多个珠的至少一部分存在于主表面上或至

少部分地嵌入半透明基底中。

21. 根据权利要求18所述的制品, 其中所述多个珠的至少一部分存在于主表面上或至少部分地嵌入不透明基底中。

22. 根据权利要求18至21中任一项所述的制品, 其中所述多个珠的至少一部分被布置为展示至少一种条形码。

23. 根据权利要求18至22中任一项所述的制品, 其中所述多个珠的至少一部分被布置为展示至少一种字母数字。

24. 根据权利要求18至23中任一项所述的制品, 其为道路标记。

25. 一种具有黑暗主表面的漆层, 所述漆层包含根据权利要求1至17中任一项所述的多珠, 其中所述黑暗主表面在900nm处的回射性是不存在所述多个珠的相同主表面的回射性的至少两倍。

26. 一种具有黑暗主表面的膜, 膜层包含根据权利要求1至17中任一项所述的多珠, 其中所述黑暗主表面在900nm处的回射性是不存在所述多个珠的相同主表面的回射性的至少两倍。

27. 一种制备根据权利要求1至17中任一项所述的纳米晶陶瓷氧化物珠的方法, 所述方法包括对生胚陶瓷颗粒进行火焰加热以提供所述多个纳米晶陶瓷氧化物珠。

28. 根据权利要求27所述的方法, 还包括对所述多个纳米晶陶瓷氧化物珠进行热处理。

29. 一种制备根据权利要求1至17中任一项所述的多珠的方法, 所述方法包括:

由溶胶凝胶形成颗粒以提供成形的颗粒;

煅烧所述成形的颗粒以提供经煅烧的颗粒; 以及

烧结所述经煅烧的颗粒以提供所述多个纳米晶陶瓷氧化物珠。

30. 根据权利要求29所述的方法, 还包括对所述多个纳米晶陶瓷氧化物珠进行热处理。

纳米晶陶瓷氧化物珠

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求2017年7月28日提交的美国临时专利申请62/538226的权益,该专利申请的公开内容以引用方式全文并入本文。

背景技术

[0003] 诸如自主车辆的智能系统具有多种感测系统,并且除了可供人类驾驶员和自动驾驶仪使用的可见提示之外,还可潜在地受益于提供隐蔽(不可见)信息的材料和标记。

[0004] 已知带珠的回射剂提供此类隐蔽信息。然而,常规的珠和回射剂在耐久性、折射率、可见性能和不可见性能之间的对比方面具有缺陷,或者具有不可取的日间显著性。

发明内容

[0005] 在一个方面,本公开描述了多个(即,至少100个;通常至少1000个)纳米晶(即,至少50体积%(在一些实施方案中,至少55体积%、60体积%、65体积%、70体积%、75体积%、80体积%、85体积%、90体积%、95体积%、96体积%、97体积%、98体积%或甚至至少99体积%)的结晶陶瓷氧化物)珠,其中基于所述微晶陶瓷氧化物珠的总重量计,所述纳米晶陶瓷氧化物珠具有至多250nm(在一些实施方案中,至多200nm、150nm、100nm、75nm、或至多50nm;在一些实施方案中,在10nm至250nm、10nm至200nm、10nm至150nm、10nm至100nm、10nm至75nm、或甚至10nm至50nm范围内)的平均微晶尺寸,其中每个珠共同包含基于理论氧化物的至少40重量%(在一些实施方案中,至少45重量%、50重量%、55重量%、60重量%、65重量%、70重量%、75重量%、80重量%、85重量%、90重量%、95重量%、96重量%、97重量%、98重量%、或甚至至多99重量%;在一些实施方案中,在40重量%至99重量%、50重量%至99重量%、75重量%至99重量%、80重量%至99重量%、85重量%至99重量%、或甚至95重量%至99重量%)的 Al_2O_3 、 SiO_2 、 TiO_2 或 ZrO_2 中的至少一种,和至少1重量%(在一些实施方案中,至少2重量%、3重量%、4重量%、5重量%、10重量%、15重量%、20重量%、25重量%、30重量%、35重量%、或甚至至少40重量%;在一些实施方案中,在1重量%至40重量%、1重量%至35重量%、1重量%至30重量%、1重量%至25重量%、1重量%至20重量%、1重量%至15重量%、1重量%至10重量%、1重量%至5重量%、5重量%至40重量%、或甚至5重量%至20重量%)的过渡金属氧化物中的至少一种(例如,基于理论氧化物的 Cr_2O_3 、 CoO 、 CuO 、 Fe_2O_3 、 MnO 、 NiO 或 V_2O_5 中的至少一种或 Bi_2O_3 或 CeO_2 中的至少一种的氧化物),并且是可见黑暗的(即,在400nm至700nm范围内的至少一个波长处,与不含过渡金属氧化物、 Bi_2O_3 和 CeO_2 的相同陶瓷氧化物珠相比,回射率大于10%(在一些实施方案中,不大于5%、4%、3%、2%、或甚至不大于1%;在一些实施方案中,在1%至10%、或甚至1%至5%范围内))且红外(IR)透射的(即,在大于700nm至1000nm范围内的至少一个波长处,与不含过渡金属氧化物以及 Bi_2O_3 和 CeO_2 的相同陶瓷氧化物珠相比,回射率为至少20%;在一些实施方案中,至少25%、30%、35%、40%、45%、50%、55%、60%、65%、70%、75%、80%、85%、90%、95%、或甚至至少100%,如通过实施例1中所述的方法所测定的)。

[0006] 在本申请中：

[0007] “陶瓷氧化物”是指无定形的、玻璃的、结晶的、玻璃陶瓷以及它们的组合的氧化物。

[0008] “基于理论氧化物”是指陶瓷氧化物的理论氧化物组分(例如, Al_2O_3 、 SiO_2 、 TiO_2 、 ZrO_2 等), 尽管陶瓷氧化物实际上可以存在或可以不存在那些氧化物组分。例如, 包含 Al_2O_3 和 SiO_2 的陶瓷氧化物可以具有铝硅酸盐形式的 Al_2O_3 和 SiO_2 。

[0009] 在另一方面, 本公开描述了制备本文所述的纳米晶陶瓷氧化物珠的方法, 该方法包括对生胚陶瓷颗粒进行火焰加热以提供所述多个纳米晶陶瓷氧化物珠。

[0010] 在另一方面, 本公开描述了一种制备本文所述的纳米晶陶瓷氧化物珠的方法, 该方法包括：

[0011] 由溶胶凝胶形成颗粒以提供成形的颗粒；

[0012] 煅烧所述成形的颗粒以提供经煅烧的颗粒；以及

[0013] 烧结经煅烧的颗粒以提供所述多个纳米晶陶瓷氧化物珠。

[0014] 本文所述的纳米晶陶瓷氧化物珠可用作例如制品的一部分(例如, 道路标记、标志、标签、织物、衣服和另一种机器可读信息来源)。本文所述的珠提供耐用制品, 诸如在红外(IR) 波长范围内具有有用水平的回射的道路标记, 以及低水平的可见反射和可见回射。此类制品可利用IR源和传感器来检测或读取, 同时对人类提供很少的或没有可见的转移。在一些实施方案中, 与常规玻璃珠相比, 此类珠表现出优异的机械特性和光学特性。

附图说明

[0015] 图1为示例性回射元件的剖视图。

[0016] 图2为示例性道路标记的透视图。

[0017] 图3为示例性路面标记带的剖视图。

[0018] 图4为具有本文所述的被布置为形成条形码的珠的示例性道路标记的透视图。

[0019] 图4A为图4的一部分的展开视图, 其示出了被布置为形成条形码的本文所述的珠。

[0020] 图5示出了改变掺杂剂浓度对CE1和EX1样品1-4的波长相关吸光度的影响。

[0021] 图6示出了EX1样品的贴片亮度值相对于掺杂剂浓度的关系。

[0022] 图7示出了CE1和EX1样品1-4的相对回射率相对于波长的关系。

[0023] 图8示出了EX2样品5A-5F的相对回射率相对于波长的关系。

[0024] 图9示出了EX3样品6-9的波长相关回射光谱。

[0025] 图10示出了EX4样品10-13的波长相关回射光谱。

[0026] 图11示出了EX5样品14、样品14HT900C、CE1以及EX2样品5A和5F的波长相关回射光谱。

具体实施方式

[0027] 本文所述的纳米晶珠为至少50体积%(在一些实施方案中, 至少55体积%、60体积%、65体积%、70体积%、75体积%、80体积%、85体积%、90体积%、95体积%、96体积%、97体积%、98体积%、或甚至至少99体积%)的结晶陶瓷氧化物。体积百分比结晶度可通过已知方法如x射线衍射或使用常规透射电子显微镜(TEM)图像分析技术来测定。

[0028] 本文所述的纳米晶珠具有至多250nm(在一些实施方案中,至多200nm、150nm、100nm、75nm或至多50nm;在一些实施方案中,在10nm至250nm、10nm至200nm、10nm至150nm、10nm至100nm、10nm至75nm、或甚至10nm至50nm范围内)的平均微晶尺寸。平均微晶尺寸可使用常规TEM图像分析技术来测定。

[0029] 用于制备本文所述的陶瓷氧化物珠的技术包括本领域已知的那些。示例性陶瓷氧化物包括基于理论氧化物的 Al_2O_3 、 SiO_2 、 TiO_2 或 ZrO_2 中的至少一种,和碱土金属氧化物或 La_2O_3 。陶瓷氧化物的组合包括铝硅酸盐、钛酸镧、碱土钛酸盐、硅酸锆、铝硅酸锆和碱土改性的铝硅酸锆钛。

[0030] 基于所述纳米晶陶瓷氧化物珠的总重量计,本文所述的纳米晶珠共同包含基于理论氧化物的至少40重量%(在一些实施方案中,至少45重量%、50重量%、55重量%、60重量%、65重量%、70重量%、75重量%、80重量%、85重量%、90重量%、95重量%、96重量%、97重量%、98重量%、或甚至至多99重量%;在一些实施方案中,在40重量%至99重量%、50重量%至99重量%、75重量%至99重量%、80重量%至99重量%、85重量%至99重量%、或甚至95重量%至99重量%范围内)的 Al_2O_3 、 SiO_2 、 TiO_2 或 ZrO_2 中的至少一种。基于所述纳米晶陶瓷氧化物珠的总重量计,本文所述的纳米晶珠还包含基于理论氧化物的至少1重量%(在一些实施方案中,至少2重量%、3重量%、4重量%、5重量%、10重量%、15重量%、20重量%、25重量%、30重量%、35重量%、或甚至至少40重量%;在一些实施方案中,在1重量%至40重量%、1重量%至35重量%、1重量%至30重量%、1重量%至25重量%、1重量%至20重量%、1重量%至15重量%、1重量%至10重量%、1重量%至5重量%、5重量%至40重量%、或甚至5重量%至20重量%)的过渡金属氧化物(例如,基于理论氧化物, Cr_2O_3 、 CoO 、 CuO 、 Fe_2O_3 、 MnO 、 NiO 或 V_2O_5 中的至少一种或者至少一种 Bi_2O_3 或 CeO_2 的氧化物)中的至少一种。这些组分的特别有利的范围包括2重量%至15重量%、或3重量%至10重量%的过渡金属氧化物中的至少一种。此类范围趋于提供所需的光学回射衰减,同时保持基础组合物的关键特性,诸如折射率、熔融行为、淬灭行为和结晶行为。

[0031] 在一些实施方案中,基于所述纳米晶陶瓷氧化物珠的总重量计,本文所述的纳米晶陶瓷氧化物珠共同包含基于理论氧化物的至少80重量%(在一些实施方案中,至少85重量%、90重量%、95重量%、96重量%、97重量%、98重量%、或甚至99重量%)的 SiO_2 和 ZrO_2 。硅酸锆珠可通过本领域已知的技术诸如溶胶凝胶来制备。在一些实施方案中,珠的直径大于100微米。

[0032] 在一些实施方案中,基于所述纳米晶陶瓷氧化物珠的总重量计,本文所述的纳米晶陶瓷氧化物珠共同包含基于理论氧化物,至少80重量%(在一些实施方案中,至少85重量%、90重量%、95重量%、96重量%、97重量%、98重量%、或甚至99重量%)的 Al_2O_3 、 SiO_2 和 ZrO_2 。铝硅酸锆珠可例如通过本领域已知的技术诸如溶胶凝胶和火焰成形来制备。

[0033] 在一些实施方案中,基于所述纳米晶陶瓷氧化物珠的总重量计,本文所述的纳米晶陶瓷氧化物珠共同包含基于理论氧化物的至少70重量%(在一些实施方案中,至少75重量%、80重量%、85重量%、90重量%、95重量%、96重量%、97重量%、98重量%、或甚至99重量%)的 Al_2O_3 、 SiO_2 、 TiO_2 和 ZrO_2 。此类珠可例如通过本领域已知的技术诸如火焰成形来制备。

[0034] 在一些实施方案中,基于所述纳米晶陶瓷氧化物珠的总重量计,本文所述的纳米

晶陶瓷氧化物珠共同包含基于理论氧化物的至少60重量% (在一些实施方案中,至少65重量%、70重量%、75重量%、80重量%、85重量%、90重量%、95重量%、96重量%、97重量%、98重量%、或甚至99重量%) 的 TiO_2 和 ZrO_2 。此类珠可通过本领域已知的技术诸如火焰成形来制备。在一些实施方案中,此类珠具有大于2.2 (在一些实施方案中,大于2.3、或甚至大于2.4) 的折射率。在一些实施方案中,此类珠在浸没于水中时表现出回射性。

[0035] 在一些实施方案中,基于所述纳米晶陶瓷氧化物珠的总重量计,本文所述的纳米晶陶瓷氧化物珠共同包含基于理论氧化物的至少60重量% (在一些实施方案中,至少65重量%、70重量%、75重量%、80重量%、85重量%、90重量%、95重量%、96重量%、97重量%、98重量%、或甚至99重量%) 的 TiO_2 。此类珠可通过本领域已知的技术诸如火焰成形来制备。在一些实施方案中,此类珠具有大于2.2 (在一些实施方案中,大于2.3、或甚至大于2.4) 的折射率。在一些实施方案中,此类珠在浸没于水中时表现出回射性。

[0036] 在一些实施方案中,基于所述纳米晶陶瓷氧化物珠的总重量计,本文所述的纳米晶陶瓷氧化物珠还共同包含至少5重量% (在一些实施方案中,至少10重量%、15重量%、20重量%、25重量%、或甚至至多30重量%; 在一些实施方案中,在5重量%至30重量%范围内) 的碱土金属氧化物。碱土金属氧化物可为火焰成形提供有用的助熔剂,而不会显着损害珠的化学耐久性。

[0037] 在一些实施方案中,基于所述纳米晶陶瓷氧化物珠的总重量计,本文所述的纳米晶陶瓷氧化物珠还共同包含基于理论氧化物的至少5重量% (在一些实施方案中,至少10重量%、15重量%、20重量%、25重量%、30重量%、35重量%、或甚至至多40重量%) 的 La_2O_3 。氧化镧提供有用的助熔性和高折射率。

[0038] 本文所述的纳米晶珠是可见黑暗的(即,在400nm至700nm范围内的至少一个波长处,与不含过渡金属氧化物、 Bi_2O_3 和 CeO_2 的相同陶瓷氧化物珠相比,回射率不大于10% (在一些实施方案中,不大于5%、4%、3%、2%、或甚至不大于1%; 在一些实施方案中,在1%至10%、或甚至1%至5%的范围内)) 且红外(TR) 透射的(即,在大于700nm至1000nm范围内的至少一个波长处,与不含过渡金属氧化物以及 Bi_2O_3 和 CeO_2 的相同陶瓷氧化物珠相比,回射率为至少20%; 在一些实施方案中,至少25%、30%、35%、40%、45%、50%、55%、60%、65%、70%、75%、80%、85%、90%、95%、或甚至至少100%)。回射强度作为波长的函数的关系在以下实施例1中有所描述。

[0039] 在一些实施方案中,本文所述的纳米晶陶瓷氧化物珠的尺寸在20微米至2000微米的范围内(在一些实施方案中,在20微米至1000微米、20微米至500微米、20微米至250微米、50微米至250微米、或甚至75微米至150微米的范围内)。

[0040] 在一些实施方案中,本文所述的纳米晶陶瓷氧化物珠具有至少100MPa (在一些实施方案中,至少200MPa、300MPa、400MPa、500MPa、600MPa、或甚至至少700MPa) 的平均压碎强度。本文所述的纳米晶陶瓷氧化物珠的平均压碎强度可根据美国专利4,772,511 (Wood) 中所述的测试工序来测定,其公开内容以引用方式并入。微球的抗压碎性如以下实施例中进行测量。

[0041] 在一些实施方案中,本文所述的纳米晶陶瓷氧化物珠在900nm处具有至少1.6 (在一些实施方案中,1.7、1.8、1.9、2.0、2.1、2.2、2.3、或甚至至少2.4) 的折射率。本文所述的纳米晶陶瓷氧化物珠在900nm处的折射率可如T.Yamaguchi的“高折射率珠的折射率测量”

《应用光学》，第14卷，第1111-1115页(1975年)(T.Yamaguchi, "Refractive Index Measurement of High Refractive Index Beads," Applied Optics, Vol.14, No.5, pp.1111-1115 (1975)) (其公开内容以引用方式并入本文)中所述进行测定。

[0042] 在一些实施方案中，本文所述的纳米晶陶瓷氧化物珠具有在 $3\text{g}/\text{cm}^3$ 至 $6\text{g}/\text{cm}^3$ 范围内的密度。本文所述的纳米晶陶瓷氧化物珠的密度可通过本领域已知的技术进行测定，包括氦比热法，或通过在带刻度的量筒中的水位移进行的简单重量和体积测量。

[0043] 在一些实施方案中，本文所述的纳米晶陶瓷氧化物珠具有在其上具有至少一层(在一些实施方案中，两层、三层或更多层)陶瓷氧化物的外表面。在一些实施方案中，陶瓷氧化物的层包含基于理论氧化物的 TiO_2 或 SiO_2 中的至少一种。包含 TiO_2 或 SiO_2 的层可用于例如提供整体镜面反射器、抗反射层，并且可被调谐为比其他波长更强烈地反射或抗反射所需波长。

[0044] 在一些实施方案中，陶瓷氧化物的层具有至多1000nm(在一些实施方案中，至多750nm、500nm、250nm、200nm、或甚至至多150nm; 在一些实施方案中，在50nm至250nm、或甚至50nm至150nm范围内)的平均厚度。在一些实施方案中，陶瓷氧化物的层的平均厚度在对于900nm光的光学 $1/4$ 波涂层的 $\pm 30\%$ 以内。涂层厚度可使用破碎珠的扫描电镜(SEM)或透射电子显微镜(TEM)，或通过涂布可见透射的珠并观察回射颜色来测定(如美国专利6,978,896 (Budd等人)中所述，其公开内容以引用方式并入本文)。四分之一波长涂层具有等于所需波长/ $(4 \times \text{涂层的折射率})$ 的厚度。在珠折射率(RI)和空气(例如，在 $\text{RI}=1.4$ 的珠上的 $\text{RI}=1.9$ 的二氧化硅涂层)之间的四分之一波长的涂层中间体提供前表面抗反射。相对高RI和低RI四分之一波长涂层(例如，分别 $\text{RI}=1.4$ 、 2.2 、 1.4 的无定形二氧化硅-无定形二氧化钛-无定形二氧化硅)的叠堆为非反射的、非着色的或吸收的着色制品提供了可用的整体反射器。

[0045] 在制品的一些实施方案中，本文所述的多个珠(其可为或包括本文所述的经涂覆的珠)的至少一部分存在于透明(即，聚合物)基底的主表面上和/或至少部分地嵌入透明基底中。示例性透明基底包括交联聚合物(例如聚氨酯、聚脲、环氧树脂和聚酯)和热塑性(例如乙烯丙烯酸共聚物、乙烯甲基丙烯酸共聚物及其离聚物和聚酯)层。透明基底可产生具有低日光显著性的制品。

[0046] 在制品的一些实施方案中，本文所述的多个珠(其可为或包括本文所述的经涂覆的珠)的至少一部分存在于半透明(即，聚合物)基底的主表面上和/或至少部分地嵌入半透明基底中。示例性半透明基底包括半结晶聚合物。半透明基底可产生具有低日光显著性的制品。

[0047] 在制品的一些实施方案中，本文所述的多个珠(其可为或包括本文所述的经涂覆的珠)的至少一部分存在于不透明(即，颜料填充的聚合物)基底的主表面上和/或至少部分地嵌入不透明基底中。示例性不透明基底包括交联(例如聚氨酯、聚脲、环氧树脂和聚酯)涂层和热塑性(例如乙烯丙烯酸共聚物、乙烯甲基丙烯酸共聚物及其离聚物和聚酯)层。不透明基底可以是着色的基底，其可在没有其它反射器的情况下提供有用水平的回射。不透明基底可因在颜色和强度上与局部背景相匹配的可见黑暗的颜料或着色的制品而具有低的显著性。在制品的一些实施方案中，基底还包含颜料(例如珠光颜料)。在一些实施方案中，颜料吸收可见光，但反射红外(IR)光。示例性颜料包括二氧化钛、红外(IR)反射黑色颜料

(例如以商品名“BLACK ECLIPSE 10202”购自俄亥俄州克利夫兰的福禄公司 (Ferro Corporation, Cleveland, OH)) 和珠光颜料。示例性颜料例如以商品名“GLACIER EXTERIOR SILK WHITE EH 2112”购自新泽西州弗洛勒姆帕克的巴斯夫公司 (BASF Corporation, Florham Park, NJ)。

[0048] 在制品的一些实施方案中,多个珠的至少一部分(其可为或包括经涂覆的珠)被布置在基底的主表面上和/或至少部分地嵌入基底中以展示至少一种图案(例如条形码)。在制品的一些实施方案中,多个珠的至少一部分(其可为或包括经涂覆的珠)被布置在基底的主表面上和/或至少部分地嵌入基底中以展示至少一种字母数字。

[0049] 在制品的一些实施方案中,存在与第一多个珠不同(例如,珠和/或珠上的涂层之间的不同尺寸、组成、微观结构)的至少一个另外的多个珠。包含珠的组合的制品可具有比单纯带珠和无珠区域更复杂的图案(例如,高回射性和低回射性、不同水平的波长对比度、可见图案相对于IR图案的不同组合等)。

[0050] 在另一方面,本公开描述了一种制备本文所述的纳米晶陶瓷氧化物珠的方法,该方法包括对生胚陶瓷颗粒进行火焰加热以提供多个纳米晶陶瓷氧化物珠(参见例如美国专利7,579,293 (Frey等人),其公开内容以引用方式并入本文(参见例如,第10栏第45行至第13栏第64行))。

[0051] 在另一方面,本公开描述了一种制备本文所述的纳米晶陶瓷氧化物珠的方法,该方法包括:

[0052] 由溶胶凝胶形成颗粒以提供成形的颗粒;

[0053] 煅烧所述成形的颗粒以提供经煅烧的颗粒;以及

[0054] 烧结经煅烧的颗粒以提供所述多个纳米晶陶瓷氧化物珠(参见例如美国专利4,772,511 (Wood等人),其公开内容以引用方式并入本文(具体地参见例如第5栏第41行至第7栏第58行))。

[0055] 在一些实施方案中,本文所述的用于制备珠的方法还包括对多个纳米晶陶瓷氧化物珠进行热处理(参见例如美国专利7,579,293 (Frey等人),其公开内容以引用方式并入本文(参见例如,第13栏,第24-59行))。

[0056] 本文所述的纳米晶陶瓷氧化物珠的一些实施方案可用于例如带珠的回射制品(例如,道路标记安全制品、安全服装、标牌和车牌)中。纳米结晶可赋予高耐久性和高折射率,所述高耐久性和高折射率尤其可用于道路耐久性、洗涤耐久性、化学耐久性、湿反射性,以及珠浸没在基质中的构造。

[0057] 参考图1,回射元件101包括单独或与部分地嵌入芯体102的表面中的其它珠(例如,与纳米晶陶瓷氧化物珠104和/或本领域已知的不同珠不同(例如,不同的组成和/或晶体结构)的本文所述的其它纳米晶陶瓷氧化物珠)106组合的本文所述的纳米晶陶瓷氧化物珠104。芯体通常比珠大得多。在一些实施方案中,平均芯体直径在0.2毫米至约10毫米的范围内。

[0058] 在一些实施方案中,珠和/或反射元件被用于液态施加的标记(例如道路)应用中。例如,参考图2,本文所述的珠204和/或反射元件201按顺序或同时滴落在液化粘结剂上或者配混在设置于路面200上的液化粘结剂中。

[0059] 在一些实施方案中,珠和/或反射元件被用于回射片材中,所述回射片材包括暴露

式透镜、封装式透镜、嵌入式透镜或包封式透镜片材。代表性的道路标记片材料(胶带)可被修改以包括本文所述的珠,其描述于例如美国专利4,248,932(Tung等人)、4,988,555(Hedblom)、5,227,221(Hedblom)、5,777,791(Hedblom)和6,365,262(Hedblom)中。

[0060] 图案化的回射(例如道路)标记有利地提供珠部分地嵌入其中的垂直表面(例如由突起部限定)。由于光源通常以较高的入射角照射道路标记,所以包含嵌入的珠的垂直表面提供更有效的回射。此外,垂直表面往往在下雨期间防止珠与水接触,从而改善回射性能。

[0061] 例如,图3示出了示例性图案化的道路标记300,其包括(例如有弹性的)聚合物基片301和多个突起部314。为了进行示意性的说明,仅仅一个突起部314被覆盖有珠和防滑颗粒。基片301具有突起部314从其延伸的第一(例如前)表面310,和第二(例如背)表面311。基片301通常为约1毫米(0.04英寸)厚,但是可根据需要而具有另一尺度。任选地,标记320还可包含位于背表面311上的稀松布321和/或粘合剂层322。突起部314具有第三(例如顶)表面330、第五(例如侧)表面340,并且在一个例示性实施方案中,为约2毫米(0.08英寸)高。可根据需要使用具有其它尺度的突起部。如图所示,第五表面340与顶表面330在圆顶部341处相接。在一些实施方案中,第五表面340在第一表面310与侧表面340的下部342的交叉点处形成约70°的角度 θ 。突起部318涂覆有含颜料的粘结剂层319。嵌入粘合剂层319中的是本文所述的多个纳米晶陶瓷氧化物珠304和任选的多个第二珠306。任选地,防滑颗粒308可以嵌入粘结剂层319中。

[0062] 参见图4和图4A,示例性道路标记400具有被布置为形成条形码的本文所述的纳米晶珠404。

[0063] 本文所述的纳米晶陶瓷氧化物珠也可用于车辆漆和膜中。黑暗的车辆表面通常为光检测和测距(LIDAR)系统提供的反射光不足。即使相对低水平的回射也可显著大于例如来自黑暗表面的漫反射。因此,可将本文所述的相对低浓度的纳米晶陶瓷氧化物珠结合到具有期望显著性的底涂层漆、清漆涂层漆和汽车膜(例如,保护涂漆表面的膜)中。在一些实施方案中,珠完全埋入漆或膜中,并且具有至少2.2(在一些实施方案中,至少2.3、2.4、或甚至至少2.5)的折射率。在一些实施方案中,珠具有不大于50微米(在一些实施方案中,不大于40微米、30微米或甚至20微米)的平均直径。在其它实施方案中,珠部分地暴露或被保形漆或膜材料覆盖。具有可见吸附的IR透明珠的漆和膜提供LIDAR可检测性,以及期望低水平的可见回射。

[0064] 黑暗表面是具有至少90%的L*值(在相同波长范围处或内)的漫射白色标准的反射率不大于20%(在给定波长范围处或内)的表面。如实施例所述测定“黑暗”。涉及黑暗的所有描述和实施方案旨在表示在不存在任何回射微球的情况下表面是黑暗的。还包括回射微球的黑暗表面可具有比本文所述的另外黑暗表面更大的反射率和回射性。

[0065] 在一些实施方案中,黑暗表面包括漆,其中漆包含本文所述的珠或经涂覆的珠中的至少一种,并且其中黑暗表面在900nm处的回射性是不含所述珠或经涂覆的珠的相同表面和漆的回射性的至少两倍。在一些实施方案中,珠或经涂覆的珠完全埋入漆中。在一些实施方案中,珠或经涂覆的珠部分地嵌入漆中。在一些实施方案中,漆包括着色层,并且其中所述珠或经涂覆的珠中的至少一些位于着色层中。在一些实施方案中,漆包括未着色层,并且其中所述珠或经涂覆的珠中的至少一些位于未着色层中。在一些实施方案中,珠或经涂覆的珠具有不大于50微米(在一些实施方案中,不大于40微米、30微米、25微米、或甚至不大

于20微米)的平均直径。

[0066] 在一些实施方案中,黑暗表面包括膜(例如,聚合物膜),其中膜包含本文所述的珠或经涂覆的珠中的至少一种,并且其中黑暗表面包括在900nm处的回射性是不含所述珠或经涂覆的珠的相同表面和膜的回射性的至少两倍的膜。在一些实施方案中,珠或经涂覆的珠完全埋入膜中。在一些实施方案中,珠或经涂覆的珠部分地嵌入膜中。在一些实施方案中,膜包括着色层,并且其中所述珠或经涂覆的珠中的至少一些位于着色层中。在一些实施方案中,膜包括未着色层,并且其中所述珠或经涂覆的珠中的至少一些位于未着色层中。在一些实施方案中,珠或经涂覆的珠具有不大于50微米(在一些实施方案中,不大于40微米、30微米、25微米、或甚至不大于20微米)的平均直径。

[0067] 示例性实施方案

[0068] 1A. 多个(即,至少100个;通常至少1000个)纳米晶(即,至少50体积%(在一些实施方案中,至少55体积%、60体积%、65体积%、70体积%、75体积%、80体积%、85体积%、90体积%、95体积%、96体积%、97体积%、98体积%或甚至至少99体积%)的结晶陶瓷氧化物)珠,其中基于所述微晶陶瓷氧化物珠的总重量计,所述纳米晶陶瓷氧化物珠具有至多250nm(在一些实施方案中,至多200nm、150nm、100nm、75nm、或至多50nm;在一些实施方案中,在10nm至250nm、10nm至200nm、10nm至150nm、10nm至100nm、10nm至75nm、或甚至10nm至50nm范围内)的平均微晶尺寸,其中每个珠共同包含基于理论氧化物的至少40重量%(在一些实施方案中,至少45重量%、50重量%、55重量%、60重量%、65重量%、70重量%、75重量%、80重量%、85重量%、90重量%、95重量%、96重量%、97重量%、98重量%、或甚至至多99重量%;在一些实施方案中,在40重量%至99重量%、50重量%至99重量%、75重量%至99重量%、80重量%至99重量%、85重量%至99重量%、或甚至95重量%至99重量%)的 Al_2O_3 、 SiO_2 、 TiO_2 或 ZrO_2 中的至少一种,和至少1重量%(在一些实施方案中,至少2重量%、3重量%、4重量%、5重量%、10重量%、15重量%、20重量%、25重量%、30重量%、35重量%、或甚至至少40重量%;在一些实施方案中,在1重量%至40重量%、1重量%至35重量%、1重量%至30重量%、1重量%至25重量%、1重量%至20重量%、1重量%至15重量%、1重量%至10重量%、1重量%至5重量%、5重量%至40重量%、或甚至5重量%至20重量%)的过渡金属氧化物中的至少一种(例如,基于理论氧化物的 Cr_2O_3 、 CoO 、 CuO 、 Fe_2O_3 、 MnO 、 NiO 或 V_2O_5 中的至少一种或至少一种 Bi_2O_3 或 CeO_2 的氧化物),并且是可见黑暗的(即,在400nm至700nm范围内的至少一个波长处,与不含过渡金属氧化物、 Bi_2O_3 和 CeO_2 的相同陶瓷氧化物珠相比,回射率大于10%(在一些实施方案中,不大于5%、4%、3%、2%、或甚至不大于1%;在一些实施方案中,在1%至10%、或甚至1%至5%范围内))且红外(IR)透射的(即,在大于700nm至1000nm范围内的至少一个波长处,与不含过渡金属氧化物以及 Bi_2O_3 和 CeO_2 的相同陶瓷氧化物珠相比,回射率为至少20%;在一些实施方案中,至少25%、30%、35%、40%、45%、50%、55%、60%、65%、70%、75%、80%、85%、90%、95%、或甚至至少100%,如通过实施例1中所述的方法所测定的)。

[0069] 2A. 根据示例性实施方案1A所述的多个纳米晶陶瓷氧化物珠,基于所述纳米晶陶瓷氧化物珠的总重量计,其共同包含基于理论氧化物的至少80重量%(在一些实施方案中,至少85重量%、90重量%、95重量%、96重量%、97重量%、98重量%、或甚至99重量%)的 SiO_2 和 ZrO_2 。

[0070] 3A. 根据示例性实施方案1A所述的多个纳米晶陶瓷氧化物珠, 基于所述纳米晶陶瓷氧化物珠的总重量计, 其共同包含基于理论氧化物的至少80重量% (在一些实施方案中, 至少85重量%、90重量%、95重量%、96重量%、97重量%、98重量%、或甚至99重量%) 的 Al_2O_3 、 SiO_2 和 ZrO_2 。

[0071] 4A. 根据示例性实施方案1A所述的多个纳米晶陶瓷氧化物珠, 基于所述纳米晶陶瓷氧化物珠的总重量计, 其共同包含基于理论氧化物的至少70重量% (在一些实施方案中, 至少75重量%、80重量%、85重量%、90重量%、95重量%、96重量%、97重量%、98重量%、或甚至99重量%) 的 Al_2O_3 、 SiO_2 、 TiO_2 和 ZrO_2 。

[0072] 5A. 根据示例性实施方案1A所述的多个纳米晶陶瓷氧化物珠, 基于所述纳米晶陶瓷氧化物珠的总重量计, 其共同包含基于理论氧化物的至少60重量% (在一些实施方案中, 至少65重量%、70重量%、75重量%、80重量%、85重量%、90重量%、95重量%、96重量%、97重量%、98重量%、或甚至99重量%) 的 TiO_2 和 ZrO_2 。

[0073] 6A. 根据示例性实施方案1A所述的多个纳米晶陶瓷氧化物珠, 基于所述纳米晶陶瓷氧化物珠的总重量计, 其共同包含基于理论氧化物的至少60重量% (在一些实施方案中, 至少65重量%、70重量%、75重量%、80重量%、85重量%、90重量%、95重量%、96重量%、97重量%、98重量%、或甚至99重量%) 的 TiO_2 。

[0074] 7A. 根据前述A示例性实施方案中任一项所述的多个纳米晶陶瓷氧化物珠, 基于所述纳米晶陶瓷氧化物珠的总重量计, 其还共同包含至少5重量% (在一些实施方案中, 至少10重量%、15重量%、20重量%、25重量%、或甚至至多30重量%; 在一些实施方案中, 在5重量%至30重量%范围内) 的碱土金属氧化物。

[0075] 8A. 根据前述A示例性实施方案中任一项所述的多个纳米晶陶瓷氧化物珠, 基于所述纳米晶陶瓷氧化物珠的总重量计, 其还共同包含至少5重量% (在一些实施方案中, 至少10重量%、15重量%、20重量%、25重量%、30重量%、35重量%、或甚至40重量%) 的 La_2O_3 。

[0076] 9A. 根据前述A示例性实施方案中任一项所述的多个纳米晶陶瓷氧化物珠, 其中所述珠的尺寸在20微米至2000微米的范围内 (在一些实施方案中, 在20微米至1000微米、20微米至500微米、20微米至250微米、50微米至250微米、或甚至75微米至150微米的范围内)。

[0077] 10A. 根据前述A示例性实施方案中任一项所述的多个纳米晶陶瓷氧化物珠, 其中所述珠具有至少200MPa (在一些实施方案中, 至少300MPa、400MPa、500MPa、600MPa、或甚至至少700MPa) 的平均压碎强度。

[0078] 11A. 根据前述A示例性实施方案中任一项所述的多个纳米晶陶瓷氧化物珠, 其中所述珠在900nm处具有至少1.6 (在一些实施方案中, 1.7、1.8、1.9、2.0、2.1、2.2、2.3、或甚至至少2.4) 的折射率。

[0079] 12A. 根据前述A示例性实施方案中任一项所述的多个纳米晶陶瓷氧化物珠, 其中所述珠具有在 $3\text{g}/\text{cm}^3$ 至 $6\text{g}/\text{cm}^3$ 范围内的密度。

[0080] 13A. 根据前述A示例性实施方案中任一项所述的多个纳米晶陶瓷氧化物珠, 其中所述珠为红外回射的。

[0081] 1B. 多个经涂覆的珠, 包含根据前述A示例性实施方案中任一项所述的纳米晶陶瓷氧化物珠, 其中所述纳米晶陶瓷氧化物珠具有外表面, 所述外表面上具有至少一层 (在一些实施方案中, 两层、三层、或更多层) 陶瓷氧化物。

[0082] 2B.根据示例性实施方案1B所述的多个经涂覆的珠,其中陶瓷氧化物的层包含基于理论氧化物的 TiO_2 或 SiO_2 中的至少一种。

[0083] 3B.根据前述B示例性实施方案中任一项所述的多个经涂覆的珠,其中所述陶瓷氧化物的层具有至多1000nm(在一些实施方案中,至多750nm、500nm、250nm、200nm、或甚至至多150nm;在一些实施方案中,在50nm至250nm、或甚至50nm至150nm范围内)的平均厚度。

[0084] 4B.根据示例性实施方案1B或2B所述的多个经涂覆的珠,其中所述陶瓷氧化物的层的平均厚度在对于900nm光的光学 $1/4$ 波涂层的 $\pm 30\%$ 以内。

[0085] 5B.根据前述B示例性实施方案中任一项所述的多个经涂覆的珠,其中所述经涂覆的珠是可见黑暗的(即,在400nm至700nm范围内的至少一个波长处,与不含过渡金属氧化物、 Bi_2O_3 和 CeO_2 的相同陶瓷氧化物珠相比,回射率不大于10%(在一些实施方案中,不大于5%、4%、3%、2%、或甚至不大于1%;在一些实施方案中,在1%至10%、或甚至1%至5%的范围内))且红外(TR)透射的(即,在大于700nm至1000nm范围内的至少一个波长处,与不含过渡金属氧化物以及 Bi_2O_3 和 CeO_2 的相同陶瓷氧化物珠相比,回射率为至少20%;在一些实施方案中,至少25%、30%、35%、40%、45%、50%、55%、60%、65%、70%、75%、80%、85%、90%、95%、或甚至至少100%,如通过实施例1中所述的方法所测定的)。

[0086] 1C.一种制品,其包括任何A示例性实施方案的多个珠或任何B示例性实施方案的经涂覆的珠。

[0087] 2C.根据示例性实施方案1C所述的制品,其中所述多个珠的至少一部分存在于透明基底的主表面上。

[0088] 3C.根据示例性实施方案2C所述的制品,其中所述多个珠的一部分至少部分地嵌入所述透明基底中。

[0089] 4C.根据示例性实施方案1C所述的制品,其中所述多个珠的至少一部分至少部分地嵌入透明基底中。

[0090] 5C.根据示例性实施方案1C所述的制品,其中所述多个珠的至少一部分存在于半透明基底的主表面上。

[0091] 6C.根据示例性实施方案5C所述的制品,其中所述多个珠的一部分至少部分地嵌入所述半透明基底中。

[0092] 7C.根据示例性实施方案1C所述的制品,其中所述多个珠的至少一部分至少部分地嵌入到半透明基底中。

[0093] 8C.根据示例性实施方案1C所述的制品,其中所述多个珠的至少一部分存在于不透明基底的主表面上。

[0094] 9C.根据示例性实施方案8C所述的制品,其中所述多个珠的一部分至少部分地嵌入不透明基底中。

[0095] 10C.根据示例性实施方案1C所述的制品,其中所述多个珠的至少一部分至少部分地嵌入不透明基底中。

[0096] 11C.根据前述C示例性实施方案中任一项所述的制品,还包括颜料(例如,珠光颜料)。

[0097] 12C.根据示例性实施方案11C所述的制品,其中所述颜料吸收可见光,但反射红外(IR)光。

[0098] 13C. 根据示例性实施方案2C至12C中任一项所述的制品, 其中所述多个珠的至少一部分被布置为展示至少一种图案(例如条形码)。

[0099] 14C. 根据示例性实施方案2C至13C中任一项所述的制品, 其中所述多个珠的至少一部分被布置为展示至少一种字母数字。

[0100] 15C. 根据前述C示例性实施方案中任一项所述的制品, 其为道路标记。

[0101] D. 示例性实施方案与C示例性实施方案相同, 不同的是珠为B示例性实施方案中任一项所述的经涂覆的珠。

[0102] F. 示例性实施方案与C示例性实施方案相同, 不同的是其还包括B示例性实施方案中任一项所述的经涂覆的珠。

[0103] F. 示例性实施方案与B、C、D或E示例性实施方案中的任一项相同, 还包括不同于存在的多个珠和/或经涂覆的珠的前述示例性实施方案中任一项所述的多个珠或多个经涂覆的珠中的至少一种。

[0104] 1G. 一种包括黑暗主表面的漆, 所述漆层包含根据A示例性实施方案中任一项所述的珠或根据B示例性实施方案中任一项所述的经涂覆的珠中的至少一种, 并且其中所述黑暗主表面在900nm处的回射性是不存在所述珠或经涂覆的珠的相同主表面的回射性的至少两倍。

[0105] 2G. 根据示例性实施方案1G所述的黑暗表面, 其中所述珠或经涂覆的珠完全埋入所述漆中。

[0106] 3G. 根据示例性实施方案1G所述的黑暗表面, 其中所述珠或经涂覆的珠部分地嵌入所述漆中。

[0107] 4G. 根据前述G示例性实施方案中任一项所述的黑暗表面, 其中所述漆包括着色层, 并且其中所述珠或经涂覆的珠中的至少一些位于所述着色层中。

[0108] 5G. 根据前述G示例性实施方案中任一项所述的黑暗表面, 其中所述漆包括未着色层, 并且其中所述珠或经涂覆的珠中的至少一些位于所述未着色层中。

[0109] 6G. 根据前述G示例性实施方案中任一项所述的黑暗表面, 其中所述珠或经涂覆的珠具有不大于50微米(在一些实施方案中, 不大于40微米、30微米、25微米、或甚至不大于20微米)的平均直径。

[0110] 1H. 一种包括黑暗主表面的膜, 所述膜包含根据A示例性实施方案中任一项所述的珠或根据B示例性实施方案中任一项所述的经涂覆的珠中的至少一种, 并且其中所述黑暗主表面在900nm处的回射性是不存在所述珠或经涂覆的珠的相同主表面的回射性的至少两倍。

[0111] 2H. 根据示例性实施方案1H所述的黑暗表面, 其中所述珠或经涂覆的珠完全埋入所述膜中。

[0112] 3H. 根据示例性实施方案1H所述的黑暗表面, 其中所述珠或经涂覆的珠部分地嵌入所述膜中。

[0113] 4H. 根据前述H示例性实施方案中任一项所述的黑暗表面, 其中所述膜包括着色层, 并且其中所述珠或经涂覆的珠中的至少一些位于所述着色层中。

[0114] 5H. 根据前述H示例性实施方案中任一项所述的黑暗表面, 其中所述膜包括未着色层, 并且其中所述珠或经涂覆的珠中的至少一些位于所述未着色层中。

[0115] 6H. 根据前述H示例性实施方案中任一项所述的黑暗表面,其中所述珠或经涂覆的珠具有不大于50微米(在一些实施方案中,不大于40微米、30微米、25微米、或甚至不大于20微米)的平均直径。

[0116] 1I. 一种制备根据前述A实施方案中任一项所述的纳米晶陶瓷氧化物珠的方法,所述方法包括对生胚陶瓷颗粒进行火焰加热以提供所述多个纳米晶陶瓷氧化物珠。

[0117] 2I. 根据示例性实施方案1I所述的方法,还包括对所述多个纳米晶陶瓷氧化物珠进行热处理。

[0118] 1J. 一种制备根据前述A示例性实施方案中任一项所述的多层光学膜的方法,所述方法包括:

[0119] 由溶胶凝胶形成颗粒以提供成形的颗粒;

[0120] 煅烧所述成形的颗粒以提供经煅烧的颗粒;以及

[0121] 烧结所述经煅烧的颗粒以提供所述多个纳米晶陶瓷氧化物珠。

[0122] 2J. 根据示例性实施方案1J所述的方法,还包括对所述多个纳米晶陶瓷氧化物珠进行热处理。

[0123] 以下实施例进一步说明了本发明的优点和实施方案,但是这些实施例中所提到的具体材料及其量以及其它条件和细节均不应被解释为是对本发明的不当限制。除非另外指明,否则所有份数和百分比均按重量计。

[0124] 实施例

[0125] 除非另外指明,否则实施例和说明书的其它部分中使用的所有份数、百分比、比例等均按重量计,并且实施例中使用的所有试剂均得自或可得自一般化学品供应商,诸如例如美国密苏里州圣路易斯的西格玛奥德里奇公司(Sigma-Aldrich Company, St. Louis, MO),或者可以通过常规的方法合成。

[0126] 以下实施例中使用这些缩写:cc=立方厘米;phr=份每一百份橡胶;g=克,min.=分钟,h=小时,℃=摄氏度,MPa=兆帕,并且N-m=牛顿-米。

[0127] 所用的原材料列于下表1中。

[0128] 表1

[0129]

缩写	材料	来源
Al ₂ O ₃	氧化铝 (III) (Al ₂ O ₃)	以商品名 “A16-SG” 得自德克萨斯州波因特康福特的铝业化学公司 (Alcoa Chemicals, Point Comfort, TX)
TiO ₂	氧化钛 (IV) (TiO ₂)	以商品名 “KRONOS 1000” 得自德克萨斯州达拉斯的康诺斯全球公司 (Kronos Worldwide, Inc., Dallas, TX)
ZrO ₂	氧化锆 (IV) (ZrO ₂), 1.6 微米平均粒度	以商品名 “CF-PLUS-HM” 得自新罕布什尔州鲍尔的 Z-Tech 有限责任公司 (Z-Tech LLC, Bow, NH)
ZrSiO ₄	锆石粉 (ZrSiO ₄)	以商品名 “ULTROX” 得自南卡罗来纳州安德鲁斯的阔变豆木公司 (Trebol, Andrews, SC)
滑石	硅酸镁一水合物 (滑石) (3MgO•4SiO ₂ •H ₂ O)	得自马萨诸塞州沃德希尔的阿法埃莎公司 (Alfa Aesar, Ward Hill, MA)
CaCO ₃	碳酸钙 (CaCO ₃)	得自阿法埃莎公司
细胞凝胶	羧甲基纤维素钠 (细胞凝胶)	以商品名 “7L1T” 得自特拉华州威尔明顿的赫克力士公司, 阿奎伦分部 (Hercules Incorporated, Aqualon Division, Wilmington, DE)
硅酸钠溶液	硅酸钠溶液	以商品名 “DAXAD 30” 得自宾夕法尼亚州安布勒的 Geo 专用化学品公司 (Geo Specialty Chemicals, Ambler, PA)
CeO ₂	氧化铈 (IV) (CeO ₂)	得自密歇根州圣路易斯的西格玛奥德里奇公司 (Sigma Aldrich, St. Louis, MO)
CE(OH) ₂	氢氧化钴 (II) (CE(OH) ₂)	得自阿法埃莎公司
Fe ₂ O ₃	氧化铁 (III) (Fe ₂ O ₃)	得自阿法埃莎公司

[0130]

Cr ₂ O ₃	氧化铬 (III) (Cr ₂ O ₃)	得自阿法埃莎公司
MnO ₂	氧化锰 (IV) (MnO ₂)	得自阿法埃莎公司
La ₂ O ₃	氧化镧 (III) (Fe ₂ O ₃)	得自中国北京的中国五矿集团 (China Minmetals, Beijing, P.R. China)
BaCO ₃	碳酸钡 (BaCO ₃)	得自佐治亚州卡特斯维尔的 CPC 公司 (CPC, Cartersville, GA)
SrCO ₃	碳酸锶 (SrCO ₃)	得自阿法埃莎公司

[0131] 制备例1 (PE1)

[0132] 金属氧化物原料粉末混合物是通过用钠细胞凝胶制成Co (OH)₂、Cr₂O₃和MnO₂的母料水性悬浮液来生产的。制备例1的配料示于下表2中。

[0133] 表2

[0134]

原材料	量, 克
水	1000.0
Co (OH) ₂	500.0
MnO ₂	600.3
Cr ₂ O ₃	99.8
细胞凝胶	18.0
硅酸钠溶液	24.0

[0135] 首先将细胞凝胶非常缓慢地加入水中,并且用侵蚀性高剪切混合充分溶解。在单独加入粉末之前加入聚甲基丙烯酸钠溶液。将混合物在1.5加仑(5.7升)氧化铝强化的研磨广口瓶中(以商品名“ROALAX”得自俄亥俄州东巴勒斯坦的美国瓷器(U.S.Stoneware East Palestine,OH))球磨,其中1cm的圆柱形氧化铝介质(以商品名“BURUNDUM”得自美国瓷器)半填充广口瓶24小时以制备均匀悬浮液。

[0136] 比较例1 (CE1)

[0137] 通过与针对PE1所述相同的浆液加工技术,但使用下表3中所示的配方,来制备比较的未掺杂的基础玻璃组合物。

[0138] 表3

原材料	量,克
水	962.3
TiO ₂	513.8
Al ₂ O ₃	541.2
滑石	267.0
ZrSiO ₄	338.7
CaCO ₃	310.9
细胞凝胶	23.7
聚甲基丙烯酸钠溶液	39.4

[0140] 实施例1 (EX1)

[0141] 使用配备有1英寸(2.5cm)混合头(设定为7500RPM)的高剪切混合器(以商品名“SILVERSON L5M-A”得自马萨诸塞州东朗梅多的Silverson公司(Silverson,East Longmeadow,MA))在高剪切下将PE1和CE1组合物以4种不同的浓度比率共混超过1小时,如下表4所示。

[0142] 表4

浆液,克	样品1	样品2	样品3	样品4
CE1	3000	3000	3000	3000
PE1	126	260.7	404.9	559.8
重量%掺杂剂	3.2	6.4	9.6	12.8

[0144] 模制前体生胚颗粒是按照美国专利8,701,441 (Kramlich等人)的一般教导内容由浆液制成的,该专利以引用方式并入本文。

[0145] 通过火焰成形器处理CE1和样品1-4的模制前体生胚颗粒以生成玻璃珠。火焰成形器利用天然气(172.4SLPM)和空气(1375SLPM)作为主要成分,并添加了补充氧气(73.3SLPM)以生成25%的氧气火焰。材料进入燃烧器中的第一进料速率为2.31bs./hr.(1.04Kg/hr.);材料的第二进料速率为2.81bs./hr.(1.27Kg/hr.)。

[0146] 使用分光光度计(以商品名称“1050UV/VIS/NIR”得自犹他州亚美利加福克的珀金埃尔默公司(Perkin Elmer Lambda,American Fork,UT))来测定透光封装胶带(以商品名“3M SCOTCH HEAVY DUTY PACKAGING TAPE 3850-6”得自明尼苏达州圣保罗的3M公司(3M Company,St Paul,MN))的粘合剂中嵌入的单层微球的作为波长的函数的透射率。将裸露的封装胶带用作参考。图1示出了改变掺杂剂浓度对波长相关吸光度的影响。

[0147] EX1样品1-4的贴片亮度值使用如美国专利7,513,941 (Frey等人)中所述的逆向反射亮度计来测定。使用逆向反射亮度计来测定贴片亮度值。该装置以与单层的法线成固定的入射角将白光引导到设置在白色背衬材料上的平面单层的微球上。回射亮度和贴片亮度通过光电探测器以与入射角成固定的发散角(观测角)进行测量,以(Cd/m²)/lux为单位。本文所报导的数据是在-4°入射角以及0.2°观测角处测量的。进行回射亮度测量以比较不同组成的珠之间的亮度。通过将这些值除以一个大于最大测量值的常数因子来进行归一化。湿回射率值均在珠的顶部上具有厚度为约1毫米的水层且该水层与珠接触样品上进行。

[0148] 当珠粒置于单层TiO₂颜料加载的粘合带(以商品名“3M 7000-109-3 (2008) PATCH BRIGHTNESS TAPE 6A-2”得自3M公司)上时,获取回射读数。图2示出了该数据。使用观察400至1000nm光谱的微型光谱仪(以商品名“FLAME-S-VIS-NIR-ES”得自佛罗里达州达尼丁的海洋光学公司(Ocean Optics, Dunedin, FL),配备有以商品名“QR400-7-VIS-BX”获得的反射探头)收集这些材料的波长相关回射数据。

[0149] 将反射探头置于光谱仪弓道中,其中孔在弓道的顶部中形成,以允许在探头头部和样品之间具有距法线4或5度的入射角和4.5英寸(11.43cm)的距离。将设置归一化,使得漫射白色标准物(以商品名“WS-1 REFLECTANCE STANDARD”得自海洋光学公司)为在所有波长下是归一化100%反射的。

[0150] 使用来自上表3的微球,图3示出了玻璃基础组合中掺杂剂浓度的回射效果。以与先前针对逆向反射亮度计测量所述相同的方式制备用于测试的贴片。

[0151] 实施例2 (EX2)

[0152] 如针对EX1中的样品1-4所述制备EX2珠(样品5),不同的是原材料的组成如下表5中所示。

[0153] 表5

[0154]		样品 5 浆液, 克
	CE 1	3000
	PE 1	375.6

[0155] 所得珠在成形时进行测试(样品5A),或者在进一步热处理后进行测试(样品5B-5F)。通过将(两次)火焰成形的珠放入氧化铝燃烧舟中并以10°C/min升温速率加热至本发明所公开的目标温度并保持1小时,在炉(以商品名“NEY VULCAN 3-550”得自加利福尼亚州尤凯帕的帝格撒(奈伊)牙科公司(Degussa-Ney Dental Inc., Yucaipa, CA))中进行热处理(HT)。然后使经热处理的珠利用炉冷却至室温。下表6汇总了样品5A-5F的HT数据。

[0156] 表6

[0157]	样本ID	处理条件
	5A	如成形
	5B	热处理800°C
	5C	热处理825°C
	5D	热处理850°C
	5E	热处理875°C
	5F	热处理900°C

[0158] 图4示出了根据EX1中的描述所测量的,在不同热处理温度下EX2的波长相关回射数据。

[0159] 实施例3 (EX3)

[0160] 使用汇总于下表7中的浆液组合物,使用针对制备PE1所述的方法制备EX3样品(即样品6-9)。

[0161] 表7

[0162]	原材料, 克	样品 6	样品 7	样品 8	样品 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
	总固体	300.0	300.0	300.0	300.0
	水	220.0	220.0	220.0	220.0
	聚甲基丙烯酸钠溶液	6.0	6.0	6.0	6.0
	细胞凝胶	4.5	4.5	4.5	4.5

[0163] 样品6-9如EX1中所述使用台式燃烧器(PM2D型号B,得自宾夕法尼亚州赫勒敦的伯利恒设备有限公司(Bethlehem Apparatus Co.,Hellertown,PA),其产生全富氧的甲烷火焰)进行火焰成形。甲烷流量为7.5标准升/分钟(SLPM),并且氧气流量为15SLPM,使用1SLPM的氩气推动气体以防止回火。以3克/分钟将颗粒进料通过前者,以用于第一和第二火焰成形通道。

[0164] 通过与EX1相同的工序,进行波长相关回射光谱测量(图5),其中(A)作为两次火焰成形的微球和(B)两次火焰成形的微球在900℃下以10℃/min.升温速率热处理1小时并使其利用如EX2中所述的炉冷却。

[0165] 实施例4 (EX4)

[0166] 如EX3中所述制备EX4样品(即样品10-13),不同的是使用下表8中所列的浆液组合物。

[0167] 表8

[0168]	原材料, 克	样品 10	样品 11	样品 12	样品 13
	TiO ₂	157.3	155.3	168.4	178.3

[0169]

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
总固体	300.0	300.0	300.0	300.0
水	200	200	200	200
细胞凝胶	4.5	4.5	4.5	4.5
聚甲基丙烯酸钠溶液	6.0	6.0	6.0	6.0

[0170] 如EX1中所述获得EX4样品10-13 (示于图6中) 的湿贴片回射亮度,不同的是所制备的微球贴片被0.5mL水覆盖在0.5英寸(1.25cm)直径的测量区域上。

[0171] 实施例5 (EX5)

[0172] 对于EX5样品 (即,样品14),将三层二氧化硅和二氧化钛涂层的叠堆施加到如EX2中所述制备的样品5A (样品14) 和样品5F (样品14HT900C) 的微球。涂覆设备、工序和参数如下:将120克珠置于约35cm高的圆柱形40mm直径玻璃反应器中。使用油浴将二氧化钛涂层的温度保持为180℃。二氧化硅涂层在环境温度 (约22℃) 下沉积。将氮气流吹过每个前体 (SiCl₄或TiCl₄) 鼓泡器,并直接吹入反应器中以补充总气体流量。每种层类型的气体流量如下:

[0173] 二氧化硅层:60cm³/min.通过SiCl₄鼓泡器。1800cm³/min.通过水鼓泡器。2000cm³/min.附加的氮气流。

[0174] 二氧化钛层:1200cm³/min.通过TiCl₄鼓泡器。1300cm³/min.通过水鼓泡器。1000cm³/min.附加的氮气流。

[0175] 沉积经设计用于最大近红外回射的三层 (二氧化硅-二氧化钛-二氧化硅) 涂层叠堆。对应于950nm的四分之一波长厚度,形成折射率为n~1.4的170nm厚二氧化硅涂层和折射率为n~2.2的108nm厚二氧化钛涂层。每个二氧化硅层的涂布时间为45分钟,并且二氧化钛层的涂布时间为32分钟。

[0176] 样品14和样品14HT900C的波长相关回射光谱测量 (示于图7中) 通过与EX1中所述相同的工序进行。图7还示出了EX2样品5A和5F以及CE1的波长相关回射光谱作为参考。

[0177] 实施例6

[0178] 以与针对EX2所述相同的方式制备EX6样品 (即,样品15),不同的是所用浆液的组成如下表9所示。

[0179] 表9

[0180]

原材料	量,克
TiO ₂	713.6
Al ₂ O ₃	751.9
CaCO ₃	432.0
Co (OH) ₂	161.9

MnO ₂	101.3
滑石	369.1
锆石	470.3
水	1850.0
聚甲基丙烯酸钠溶液	60.0
细胞凝胶	45.0

[0181] 如下测定所得的成形和经热处理的样品15的压碎强度。在具有由非常硬的非变形材料制成的平行板(直径为1cm的圆柱形蓝宝石)的设备上测量微球体的抗压碎性。将已知直径的单个微球置于下板上,并且向上板加载增大的力,直至微球失效。抗压碎性为在失效时施加在微球上的力除以微球的横截面积(πr^2)。测试给定组合物的十个微球,并且将平均结果报告为组合物的抗压碎性。结果汇总于下表10中。

[0182] 表10

[0183]	样品	抗压碎强度,MPa
	样品15如成形	829
	样品15在850℃下热处理	666
	样品15在950℃下热处理	612

[0184] 在不脱离本发明的范围和实质的情况下,本公开的可预知的变型和更改对本领域的技术人员来说将显而易见。本发明不应受限于本申请中为了说明目的所示出的实施方案。

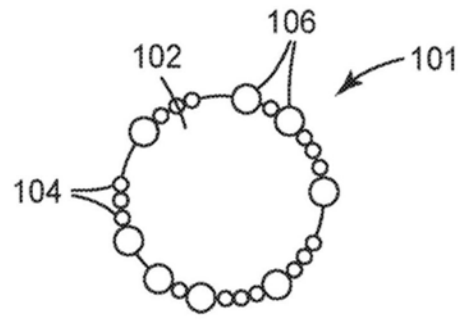


图1

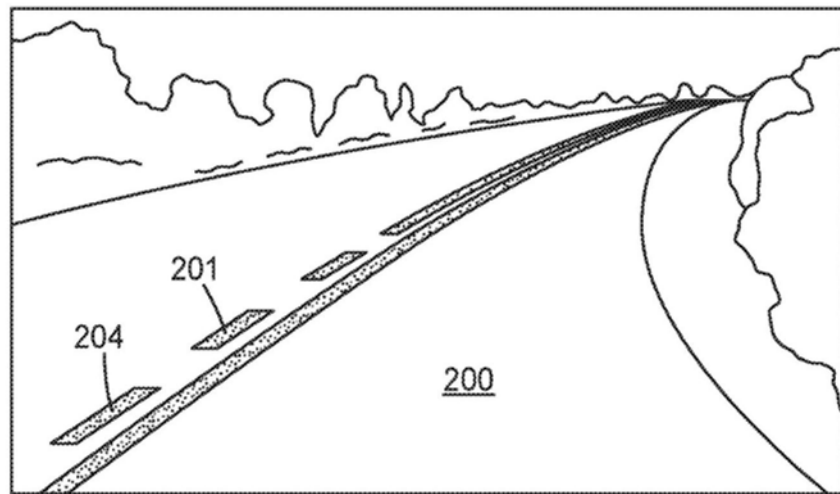


图2

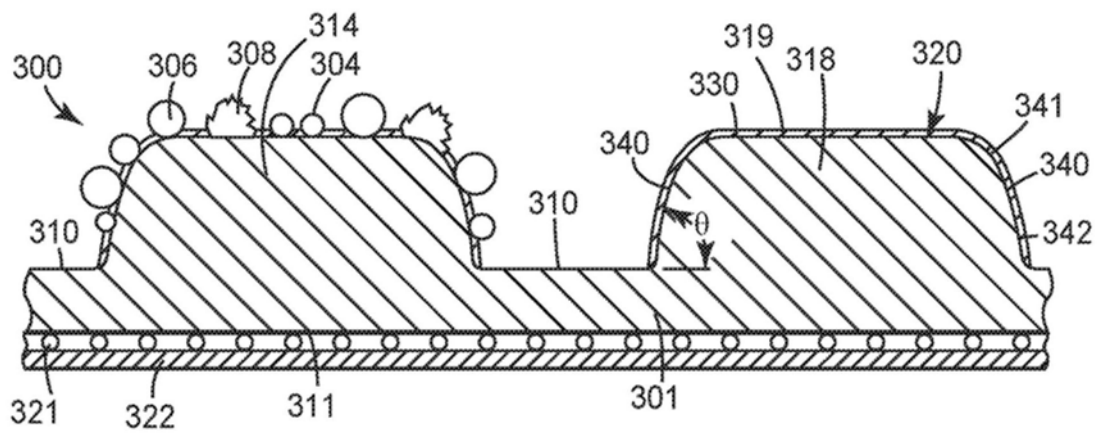


图3

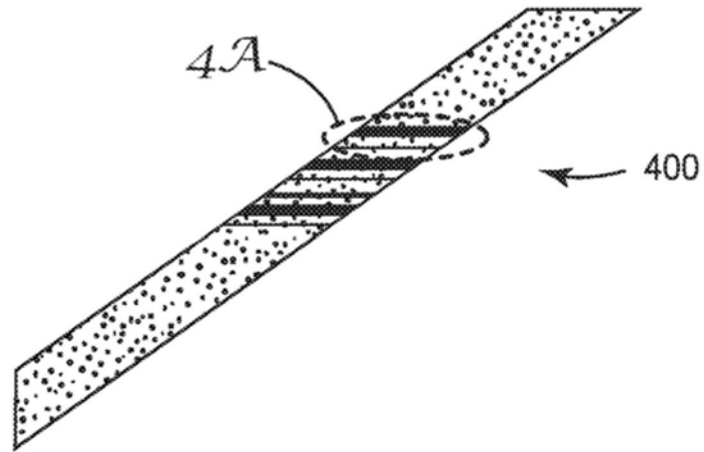


图4

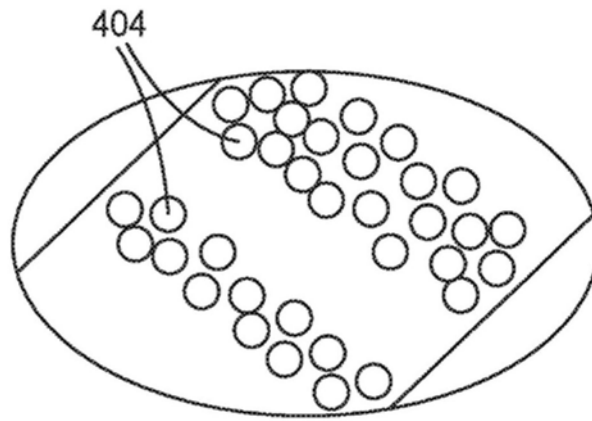


图4A

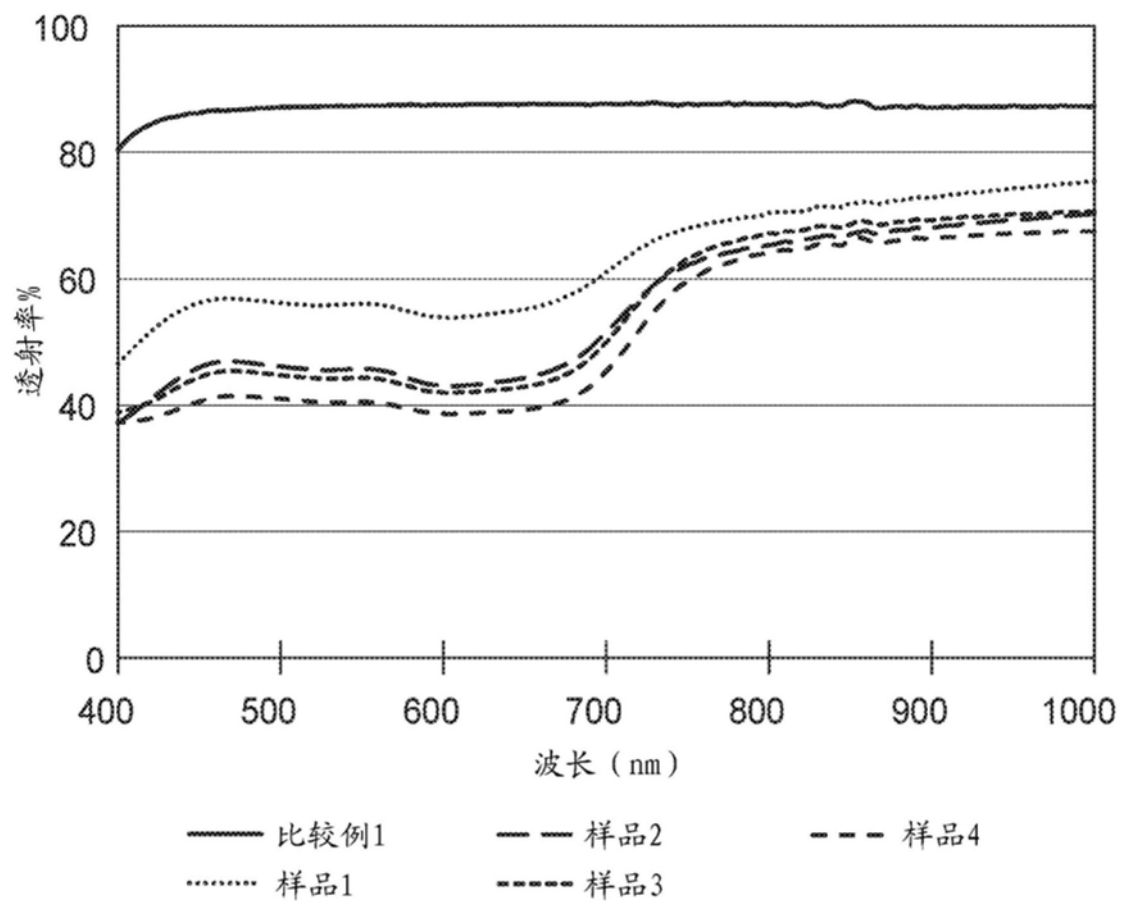


图5

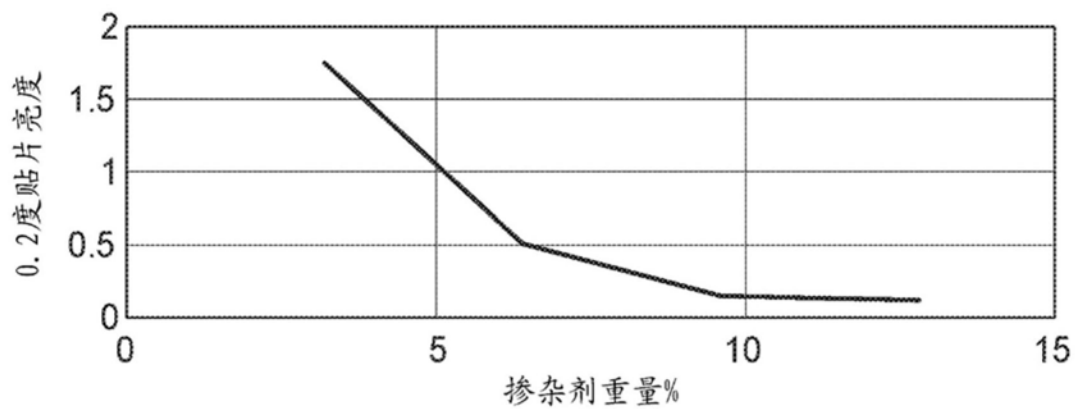


图6

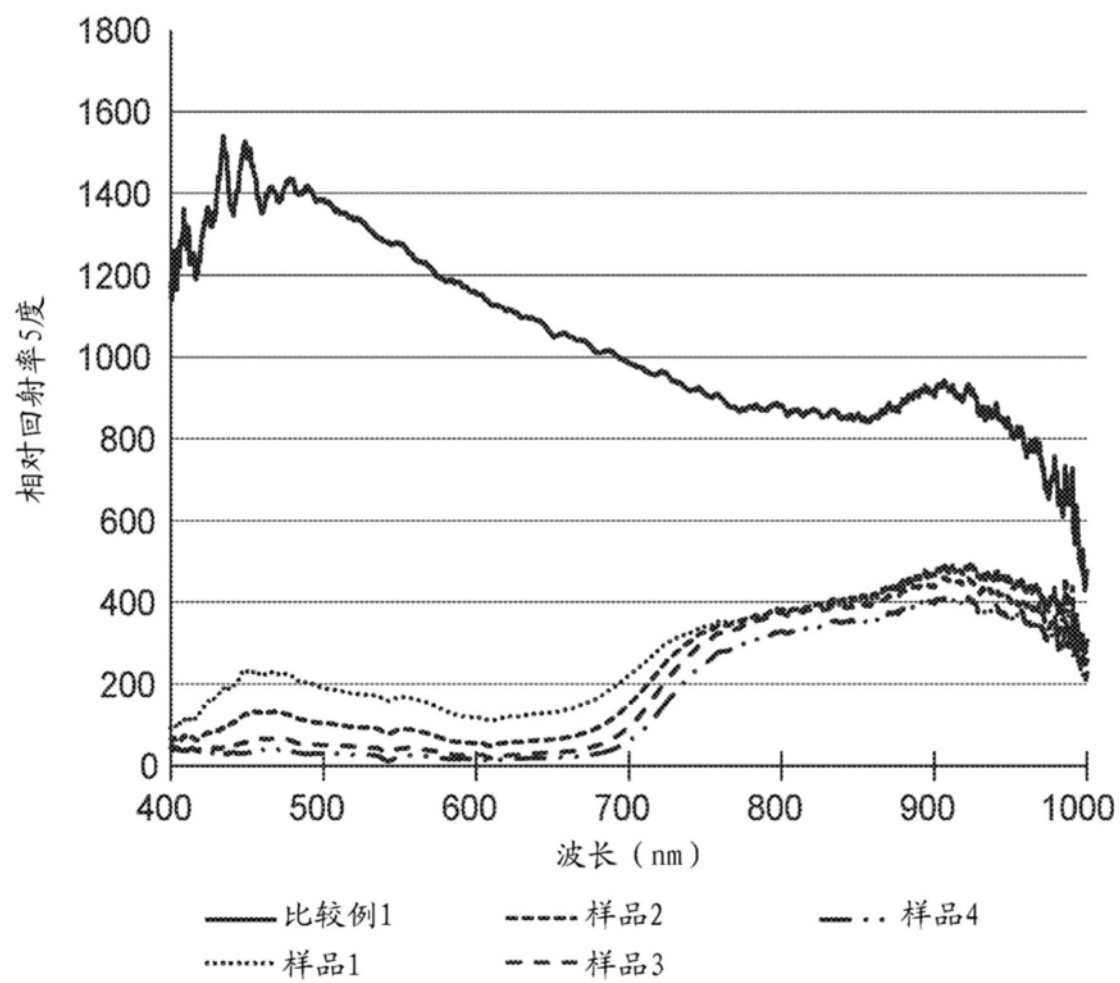


图7

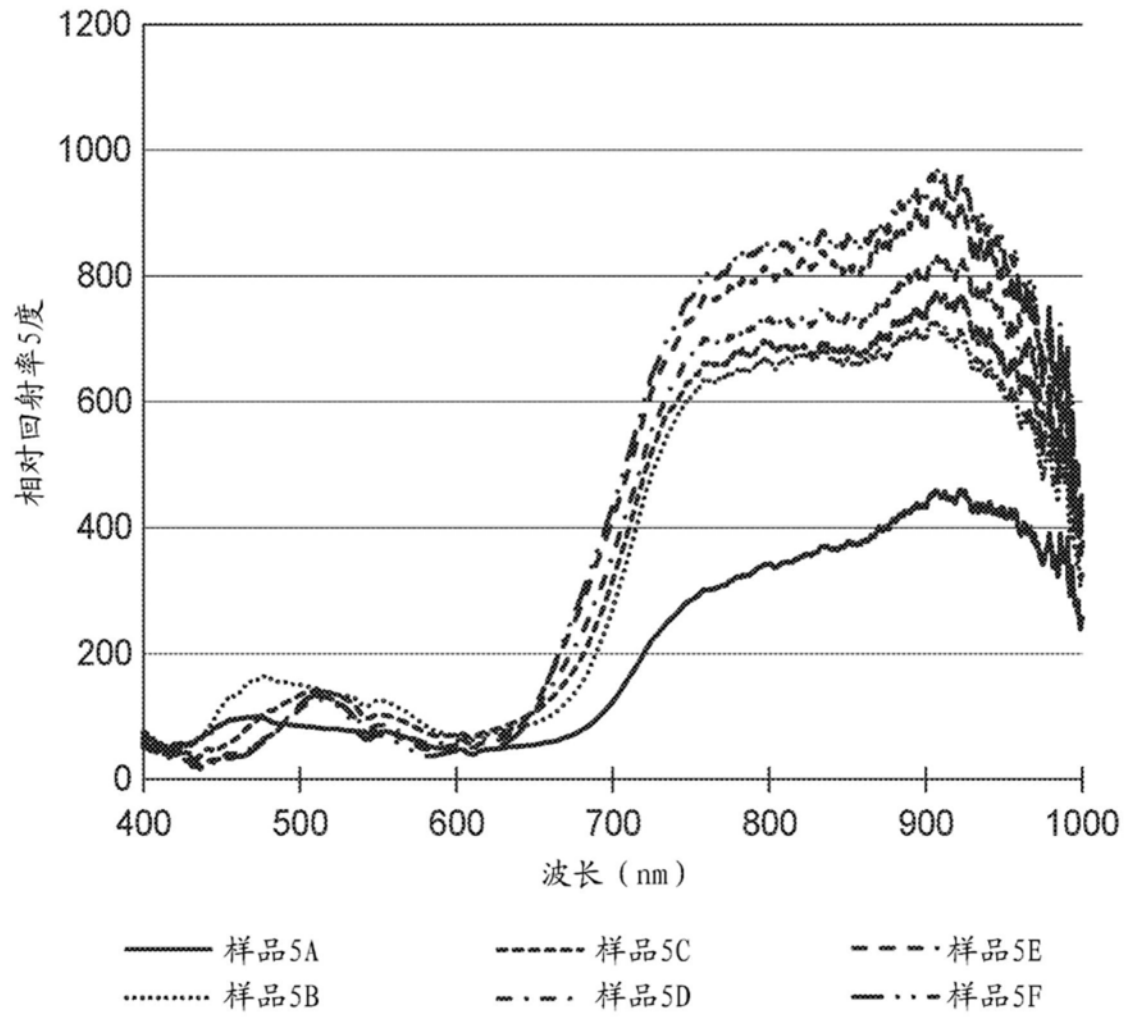


图8

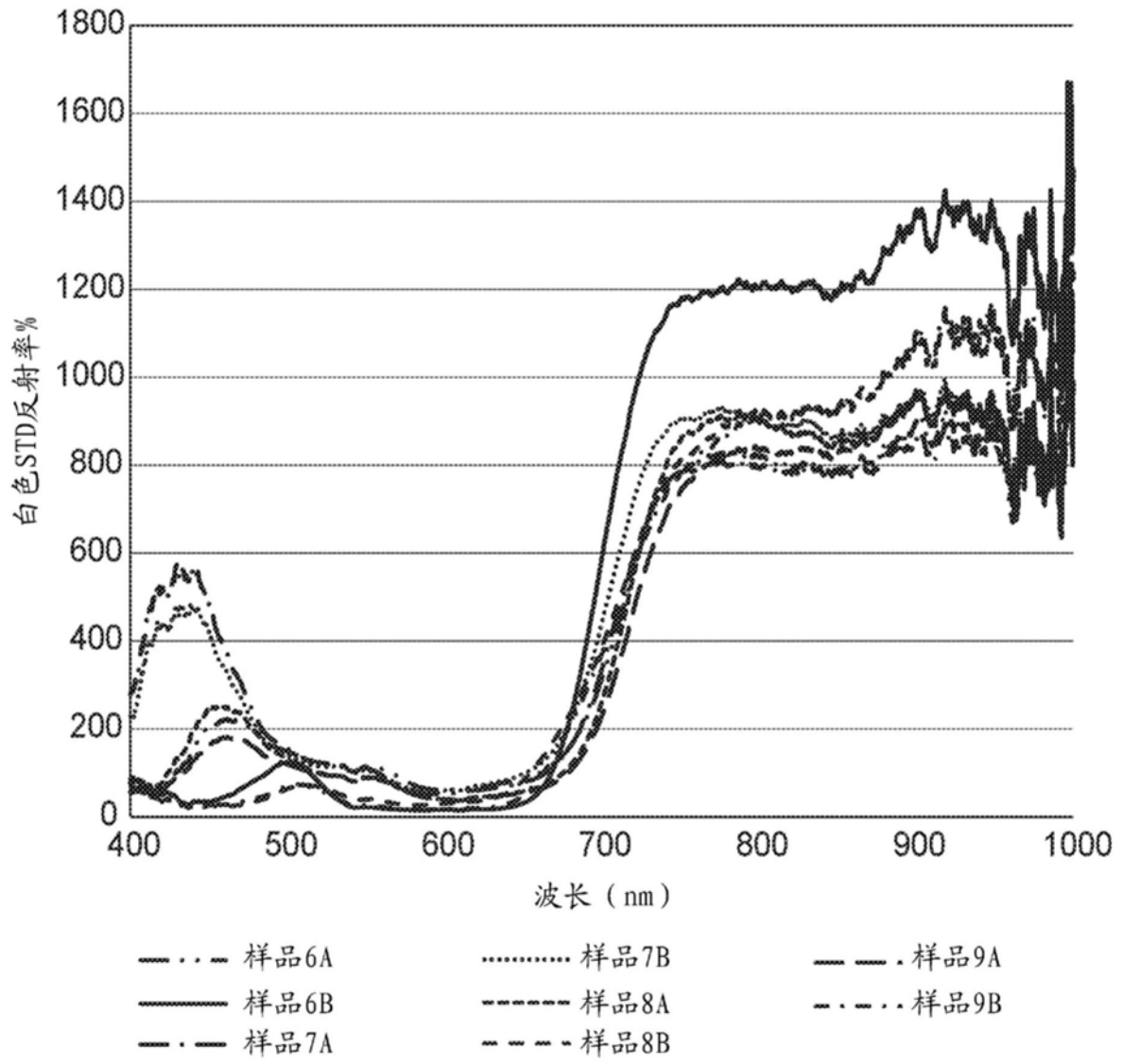


图9

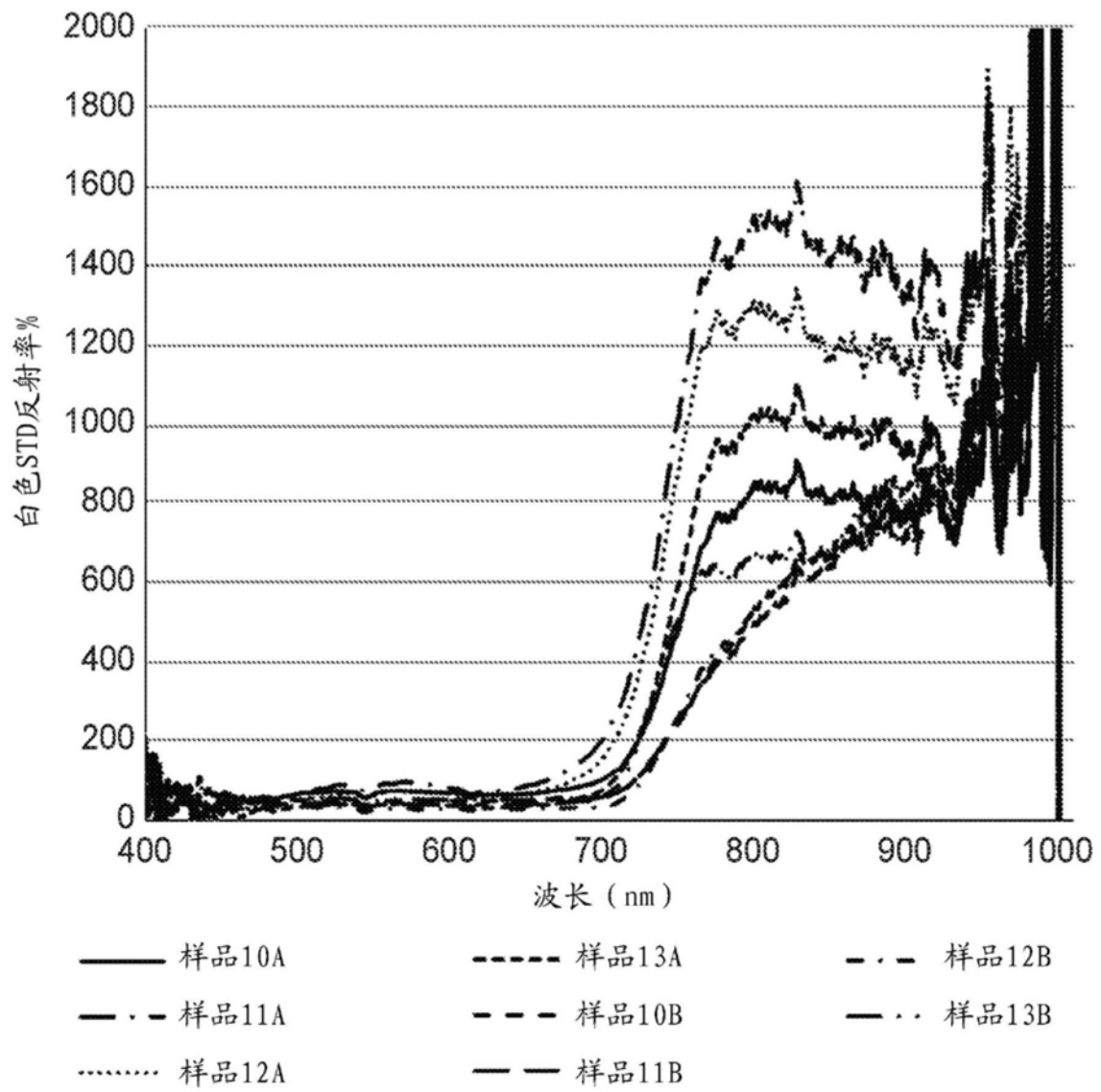


图10

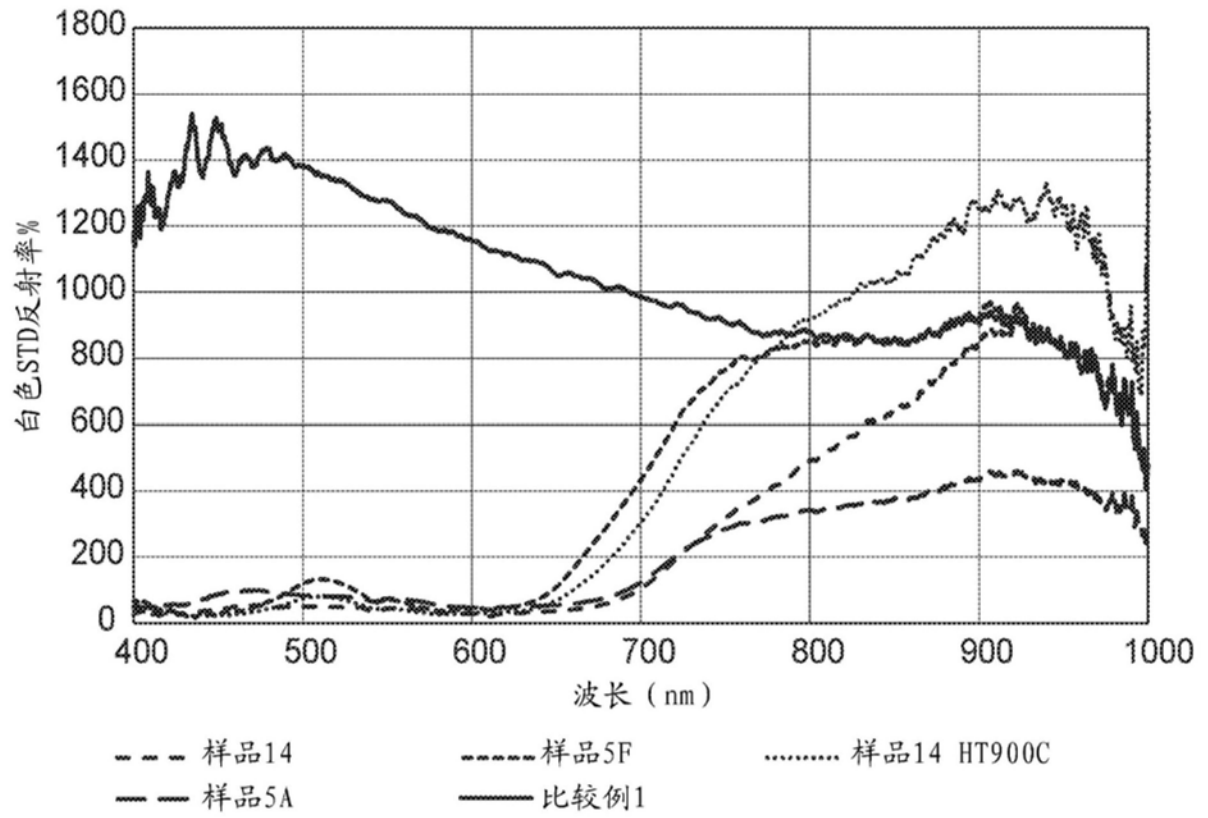


图11