



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106029592 B

(45)授权公告日 2019.09.03

(21)申请号 201580008718.8

(22)申请日 2015.02.11

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 106029592 A

(43)申请公布日 2016.10.12

(30)优先权数据
61/939,442 2014.02.13 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2016.08.15

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2015/015349 2015.02.11

(87)PCT国际申请的公布数据
W02015/123254 EN 2015.08.20

(73)专利权人 康宁股份有限公司
地址 美国纽约州

(72)发明人 L·C·达比奇二世 S·E·科瓦
M·A·凯斯达 P·A·蒂克

(74)专利代理机构 上海专利商标事务所有限公
司 31100

代理人 林高锋 项丹

(51)Int.Cl.
C03B 37/01(2006.01)
C03C 8/02(2006.01)
C03C 8/14(2006.01)

(56)对比文件
JP 200662945 A, 2006.03.09,
TW 201041817 A1, 2010.12.01,
JP S5727941 A, 1982.02.15,
JP S5337370 B2, 1978.10.07,
JP S5337370 B2, 1978.10.07,

审查员 李韩泽

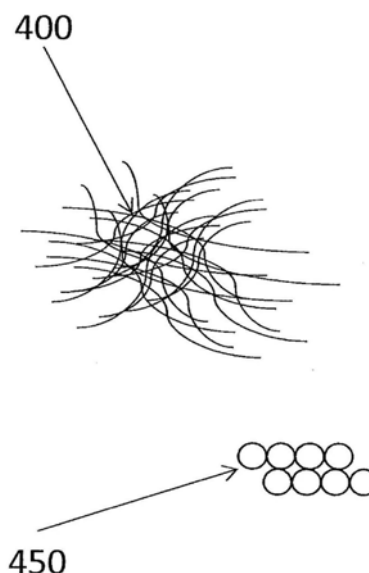
权利要求书1页 说明书9页 附图4页

(54)发明名称

超低熔点玻璃料和玻璃纤维

(57)摘要

本文所述的是用于形成低熔点玻璃纤维的方法,所述方法包含提供含有低熔点玻璃的玻璃给料,以及对玻璃给料进行熔融纺丝以制备玻璃纤维,其中玻璃纤维的玻璃化转变温度小于或等于约玻璃给料玻璃化转变温度的120%。此外,本发明涉及一种形成低熔点玻璃料的方法,所述方法还包含喷射研磨玻璃纤维。本文还披露用上所述方法制备的低熔点玻璃料和玻璃纤维。



1. 一种用于形成低熔点玻璃料的方法,所述方法包含:

提供包含低熔点玻璃的玻璃给料,其中,所述低熔点玻璃具有小于450℃的玻璃化转变温度;

对所述玻璃给料进行熔融纺丝以制备玻璃纤维,其中,所述熔融纺丝同时熔融和纺丝玻璃给料以制备熔融玻璃股(400),得到玻璃绒状组合物;以及

将所述玻璃纤维加入包含惰性气氛的喷射研磨机来制备玻璃料;

其中所述玻璃料的玻璃化转变温度是所述玻璃给料玻璃化转变温度的小于或等于120%;所述低熔点玻璃是不含铅的。

2. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,所述低熔点玻璃具有小于250℃的玻璃化转变温度。

3. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,所述玻璃给料包含玻璃碎屑,所述玻璃碎屑选自:

氟氧化-锡-磷玻璃组合物,以元素重量百分比为基准计,所述组合物包含20%-85% Sn, 2%-20% P, 3%-20% O, 和10%-36% F, 其中Sn+P+O+F是至少75%; 和/或

含Sn²⁺的无机氧化物的玻璃组合物,以元素重量百分比为基准计,所述无机氧化物包含59%-89% Sn, 0%-13% P, 6%-25% O, 和0%-12% F。

4. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,所述玻璃纤维具有小于500微米的股厚度。

5. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,所述玻璃纤维具有小于250℃的玻璃化转变温度。

6. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,所述惰性气氛包含氮气、氩气、氦气、氪气、和/或氙气。

7. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,所述玻璃料具有小于150微米的平均粒度直径。

8. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,所述玻璃料具有小于250℃的玻璃化转变温度。

9. 用权利要求1-8中任一项所述的方法制备的玻璃料。

10. 一种基本上不含铅的玻璃料,所述玻璃料具有小于150℃的玻璃化转变温度和小于或等于150微米的平均粒度直径,其中,通过对低熔点玻璃进行熔融纺丝来制备玻璃纤维来制备所述玻璃料。

11. 如权利要求10所述的玻璃料,其特征在于,通过进一步喷射研磨所述玻璃纤维来制备所述玻璃料。

12. 如权利要求11所述的玻璃料,其特征在于,所述玻璃料的玻璃化转变温度是所述低熔点玻璃的玻璃化转变温度的小于或等于120%。

超低熔点玻璃料和玻璃纤维

技术领域

[0001] 本发明总体涉及低熔点玻璃料和玻璃纤维及其制备方法。

[0002] 背景

[0003] 玻璃料可用于密封和粘结应用,例如用作气密性粘结玻璃和/或陶瓷材料的装置。用于这种气密性密封件的示例性应用包括电视、传感器、光学装置、有机发光二极管(OLED)显示器以及可受益于用于持续操作的气密性环境的任何其它装置,例如3D喷墨打印机、固态发光源和光伏结构。

[0004] 传统的玻璃料可通常通过将玻璃碎屑碾磨或研磨到约5-约30微米的粒度来制备。然后,可将玻璃颗粒与具有负热膨胀系数(CTE)的无机粉末混合,以减小待粘结的基材和玻璃料之间的CTE不匹配。本领域中常用的负性CTE粉末可包括例如 β -理霞石(eucryptite)、钒酸锆(ZrV_2O_7)和钨酸锆(ZrW_2O_8)。通常,使用有机溶剂将玻璃料和负性CTE粉末共混成浆料,所述有机溶剂用作粘结剂并调节组合的粉末的流变学粘度,以用于分配。

[0005] 为了结合两个或多个基材,可例如通过丝网印刷或受控的注射式分配以图案形式,将玻璃料浆料施加到基材中的一个基材。玻璃料浆料的厚度可为例如约5-约30微米。然后,可通过下述来处理图案化基材:(a)有机物烧掉步骤,其中除去有机载剂(例如,加热到约250℃并保持约30分钟),和(b)无机上釉(glazing)步骤(例如,加热到约490℃并保持约10分钟)。然后,可通过施加足够的压力以确保良好的基材接触,来将处理的图案化基材与其它基材组装。然后,例如通过红外激光或任意其它合适的加热装置,将组装的基材加热到足以粘结基材的温度。

[0006] 在本文中,将具有小于约450℃玻璃化转变温度(T_g)的玻璃组合物称作低熔点玻璃(LMG)组合物。常常需要从LMG组合物生产玻璃料,用于受益于低温加工的应用。

[0007] 氧化钒基LMG趋于具有约250℃-约450℃的 T_g 。含铅LMG可具有更低的 T_g ,但这些玻璃组合物常常更不利于商业应用,因为它们不认为是环境上“绿色”的。从不含铅的低熔融温度材料例如玻璃磷酸盐LMG组合物研磨玻璃料的现有努力得到严重氧化的材料,其不能保留原始的低熔融特征。虽然无意受限于理论,但据信这种效果是LMG容易氧化以及负离子(例如,氟离子)挥发性的结果,其通过与现有技术的研磨过程相关的暴力化学键破坏事件产生。例如,当在氮气环境中研磨这种LMG材料时,观察到这些化学不稳定的玻璃组合物呈现氧化和负离子挥发性。这些LMG组合物中的某些子集还可呈现自我钝化,这得到高度耐火的表面。

[0008] 因为如上所述的各种复杂性,生产LMG玻璃料的常规努力趋于受限于大于150微米的粒度。因此,生产LMG玻璃料的常用方法使用(a)含铅玻璃或者(b)更耐氧化的有更高 T_g 的玻璃。因此,提供用于生产玻璃料或玻璃纤维的方法是优选的,所述玻璃料或玻璃纤维具有更小粒度、基本上不含铅和/或具有小于250℃的 T_g 和/或具有小于约120%的形成所述玻璃料或玻璃纤维的LMG组合物 T_g 的 T_g 。所得玻璃料或玻璃纤维组合物可具有低熔融温度性质,同时还是耐久的和/或环境需要的。

[0009] 概述

[0010] 在各种实施方式中,本发明涉及用于形成低熔点玻璃纤维的方法,所述方法包含提供含有低熔点玻璃的玻璃给料,以及对玻璃给料进行熔融纺丝以制备玻璃纤维,其中玻璃纤维的玻璃化转变温度小于或等于约玻璃给料玻璃化转变温度的120%。根据各种实施方式,低熔点玻璃可选自Tick玻璃组合物和eCap玻璃组合物,且可为玻璃碎屑的形式。低熔点玻璃可具有小于约450℃的玻璃化转变温度。在一些实施方式中,低熔点玻璃可基本上不含铅。作为非限制性例子,熔融纺丝可使用下述来进行:陶瓷车床、高速旋转车床和/或电纺装置。用本文所述的方法制备的玻璃纤维可具有小于约500微米的股(strand)厚度和/或小于约250℃的玻璃化转变温度。

[0011] 此外,本发明涉及形成低熔点玻璃料的方法,所述方法包含如上所述的步骤,且还包含喷射研磨玻璃纤维以制备玻璃料。在各种实施方式中,喷射研磨可在惰性条件下操作,例如使用例如氮气和稀有气体的惰性气体,例如氩气、氦气、氦气和/或氙气。用本文所述的方法制备的玻璃料可具有小于约150微米的平均粒度直径,小于约250℃的玻璃化转变温度,和/或小于或等于约玻璃给料的玻璃化转变温度的120%的玻璃化转变温度。

[0012] 本文还批露和要求保护用如上所述方法制备的低熔点玻璃料和玻璃纤维。根据各种实施方式,这些玻璃料和玻璃纤维组合物可基本上不含铅和/或具有小于约250℃的玻璃化转变温度。

[0013] 在以下的详细描述中给出了本发明的其他特征和优点,其中的部分特征和优点对本领域的技术人员而言,根据所作描述就容易看出,或者通过实施包括以下详细描述、权利要求书以及附图在内的本文所述的方法而被认识。

[0014] 应理解,前面的一般性描述和以下的详细描述给出了本发明的各种实施方式,用来提供理解权利要求的性质和特性的总体评述或框架。包括的附图提供了对本发明的进一步的理解,附图被结合在本说明书中并构成说明书的一部分。附图以图示形式说明了本发明的各种实施方式,并与说明书一起用来解释本发明的原理和操作。

[0015] 附图简要说明

[0016] 结合以下附图阅读本发明,便可以最好地理解下文中的发明详述,图中相同的结构用相同的编号表示:

[0017] 图1显示根据本发明的各种方面从“单一熔融”870CHM玻璃碎屑制备的LMG纤维的差示扫描量热图谱;以及

[0018] 图2显示根据本发明的各种方面从“再次熔融”870CHM玻璃碎屑制备的LMG纤维的差示扫描量热图谱;

[0019] 图3显示根据本发明的各种方面从“单一熔融”870CHM玻璃碎屑制备的LMG玻璃料的差示扫描量热图谱;以及

[0020] 图4显示根据本发明的各种方面的示例性玻璃料和玻璃纤维。

[0021] 详细描述

[0022] 本文所述的是一种用于形成低熔点玻璃纤维的方法,所述方法包含提供含有低熔点玻璃的玻璃给料,以及对玻璃给料进行熔融纺丝以制备玻璃纤维,其中玻璃纤维的玻璃化转变温度小于或等于约玻璃给料玻璃化转变温度的120%。此外,本文所述的是用于制备低熔点玻璃料的方法,所述方法包含在惰性环境中喷射研磨用如上所述方法制备的玻璃纤维。此外,本文所述的是用如上所述方法制备的玻璃料和玻璃纤维组合物。此外,本文所述

的是玻璃纤维,所述玻璃纤维基本上不含铅,具有小于约500微米的股厚度,和小于约250°C的 T_g 。另外,本文所述的是玻璃料,所述玻璃料基本上不含铅,具有小于约150微米的平均粒度直径,和小于约250°C的 T_g 。下面将详细描述本发明的其它方面。

[0023] 材料

[0024] 根据各种实施方式,玻璃给料可包含任意合适的LMG组合物。例如,玻璃给料可包含LMG碎屑(例如,破碎的玻璃小块)。在一些实施方式中,LMG组合物可基本上不含铅。如本文所使用,术语“基本上不含铅”和“基本上不含铅的”用于指玻璃组合物不含铅或含痕量铅。例如,玻璃组合物包含至多0.9重量%铅,例如小于约100ppm铅,或小于约10ppm铅。

[0025] 本文所述的LMG组合物可具有小于约450°C的玻璃化转变温度(T_g)。在一些实施方式中,LMG组合物具有约100°C-约450°C,例如小于约400°C,小于约350°C,小于约300°C,小于约250°C,小于约200°C,或小于约150°C的 T_g 。

[0026] 在其它实施方式中,LMG组合物可选自Tick玻璃组合物和/或包封或eCap玻璃组合物。在本文中,Tick玻璃指氟氧化-锡-磷玻璃组合物,以元素重量百分比为基准计,所述组合物包含约20%-约85%Sn,约2%-约20%P,约3%-约20%O,和约10%-约36%F,其中Sn+P+O+F是至少约75%。Tick玻璃组合物及其制备方法如Tick,Paul,“回顾旧玻璃技术(Old Glass Technology Revisited)”,《康宁红线(Corning Redlines)》,卷号:1,期号:2,页码:1-8(2007)所述,该文的全部内容通过引用纳入本文。合适的Tick玻璃组合物还如美国专利号5,089,446和6,281,151所述,以上各文的全部内容通过引用纳入本文。

[0027] 如本文所使用,“eCap”玻璃组合物指呈现自我钝化气密性膜的LMG的子集,其特别适用于例如OLED装置制造。例如,eCap玻璃组合物可包含含 Sn^{2+} 的无机氧化物,以元素重量百分比为基准计,所述无机氧化物包含约59%-约89%Sn,0%-约13%P,约6%-约25%O,和0%-约12%F。在一些实施方式中,eCap玻璃具有组成,其中以元素重量百分比为基准计,Sn+P+O+F是至少约75%。在其它实施方式中,eCap玻璃具有组成,其中以元素重量百分比为基准计,Sn+O是至少约75%。eCap组合物的非限制性例子包含例如锡氟磷酸盐玻璃、钨掺杂的锡氟磷酸盐玻璃、硫属化合物玻璃、亚碲酸盐(tellurite)玻璃、硼酸盐玻璃和磷酸盐玻璃(例如,碱性Zn或SnZn焦磷酸盐)。示例性锡氟磷酸盐玻璃具有下述组成:以元素重量百分比为基准计,Sn(20-85重量%),P(2-20重量%),O(10-36重量%),F(10-36重量%),Nb(0-5重量%)和Sn+P+O+F \geq 75%。这种玻璃组合物如美国专利号7,829,147、7,722,929、8,435,604和8,304,990所述,以上各文的全部内容通过引用纳入本文。

[0028] 取决于所需应用,可用或者不用染料或着色剂对玻璃给料进行掺杂,以用于装饰或其它目的。例如,可用铈掺杂的钇铝石榴石(Cerium Yag)、红色硝酸盐荧光粉(Red Nitrate Phosphors)和相似的掺杂剂对玻璃给料进行掺杂。

[0029] 示例性玻璃给料组合物可包含例如可从康宁有限公司(Corning Incorporated)购买的870CHM、870CHP和870CHO玻璃,和相似的玻璃组合物。作为非限制性例子,870CHM任选地是铈掺杂的锡氟磷酸盐组合物,以元素重量百分比为基准计,所述组合物包含约20%-约85%Sn,约2%-约20%P,约10%-约36%O,约10%-约36%F,和任选地0%-约5%Nb,其中Sn+P+O+F是至少约75%。

[0030] 本文所述的方法可用来形成低熔点玻璃纤维。在一些实施方式中,玻璃纤维400(参见图4)可具有小于约500微米的股厚度。作为非限制性实施方式,玻璃纤维可具有约1纳

米-约500微米,例如小于约400微米,小于约300微米,小于约200微米,或小于约100微米的股厚度。

[0031] 玻璃纤维400还可呈现小于或等于约玻璃起始材料(例如,LMG给料) T_g 的120%的 T_g 。例如,玻璃纤维400可呈现玻璃起始材料 T_g 的小于或等于约115%,小于约110%,小于约105%,或小于约100%的 T_g 。在一些实施方式中,玻璃纤维可具有小于约250℃,例如约100℃-约250℃,例如小于约225℃,小于约200℃,小于约175℃,小于约150℃,或小于约125℃的 T_g 。

[0032] 根据各种实施方式,玻璃纤维400可基本上不含铅。根据其它实施方式,玻璃纤维可为基本上不含铅的,具有小于约250℃的 T_g ,和小于约500微米的股厚度。玻璃纤维可为透明的或无色的,或者如果玻璃给料包含掺杂的染料或着色剂,则所得玻璃纤维也可包含染料或着色剂。

[0033] 本文所述的方法还可用来形成低熔点玻璃料450(参见图4)。在一些实施方式中,玻璃料450可具有小于约150微米的平均粒度直径。作为非限制性实施方式,玻璃料450可具有约100纳米-约150微米,例如小于约125微米,小于约100微米,小于约75微米,小于约50微米,小于约10微米,或小于约1微米的平均粒度直径。

[0034] 类似于玻璃纤维400,玻璃料450还可呈现小于或等于约玻璃起始材料(例如,LMG给料) T_g 的120%的 T_g 。例如,玻璃料450可呈现玻璃起始材料 T_g 的小于或等于约115%,小于约110%,小于约105%,或小于约100%的 T_g 。在一些实施方式中,玻璃料450可具有小于约250℃,例如约100℃-约250℃,例如小于约225℃,小于约200℃,小于约175℃,小于约150℃,或小于约125℃的 T_g 。

[0035] 根据各种实施方式,玻璃料可基本上不含铅。根据其它实施方式,玻璃料可为基本上不含铅的,具有小于约250℃的 T_g ,和小于约150微米的 a_m 平均粒度直径。玻璃料可为透明的或无色的,或者如果玻璃给料用染料或着色剂掺杂,则所得玻璃料也可包含染料或着色剂。

[0036] 根据本文所述的方法制备的玻璃料可用于形成透明和/或半透明薄的气密性密封件或膜。因为基本上不存在铅或其它EPA P-所列的有害材料,玻璃料还可为环境有利的或“绿色的”。此外,玻璃料可呈现更低的 T_g (例如,小于约250℃,且在一些情况下低至约120℃),并因此优选地可在更低温度下加工。最后,玻璃料还可呈现高耐久性,例如当在85℃水-浴中浸没1000小时后,玻璃可保留其原始重量,到达<0.3%标称重量。

[0037] 方法

[0038] 如本文所使用,熔融纺丝指同时熔融和纺丝玻璃给料的任意方法。在示例性熔融纺丝工艺中,玻璃给料可快速和/或瞬间熔融和纺丝以制备长的薄的熔融玻璃股或玻璃纤维,其快速冷却,得到玻璃绒状组合物。据信,这种熔融纺丝工艺保留起始材料的低 T_g ,从而所得玻璃纤维能在进一步加工过程中保持它们的低熔融性质,例如在用于制备低 T_g 玻璃料的研磨阶段过程中。

[0039] 玻璃给料的熔融纺丝可通过下述来实施:使适当的设备或装置接触玻璃界面或表面。在一些实施方式中,远离玻璃界面的横扫移动(sweeping motion)促进形成玻璃纤维或股。可设想各种装置来对玻璃给料组合物进行熔融纺丝。例如,作为非限制性实施方式,可提及陶瓷车床、高速旋转车床(例如,Dremel旋转车床)和/或电纺装置。在一些实施方式中,

可选定配备有陶瓷(例如碳化硅)盘的高速旋转车床来对玻璃给料进行熔融纺丝。高速旋转车床可在最高达约100,000英尺/分钟(fpm),例如约20fpm-约100,000fpm,约100fpm-约50,000fpm,或约1,000fpm-约10,000fpm的速度下操作。

[0040] 在熔融纺丝之后,可收集玻璃纤维,并加热喷射研磨机,用于额外的加工。喷射研磨机可将给料材料的大颗粒粉碎至约1-约5mm的最大粒度。在一些实施方式中,喷射研磨机可在惰性条件下操作。例如,喷射研磨机气氛可包含惰性气体,例如氮气和稀有气体,例如氩气、氦气、氟气和/或氙气。喷射研磨常常用于其中希望极少污染的应用中,因为喷射研磨不存在研磨介质,例如在球磨或相似的相关摩擦研磨过程中出现的研磨介质。但是,本发明发现喷射研磨还适用于研磨低熔点和/或热敏材料,例如LMG组合物。此外,通过在惰性环境下操作喷射研磨机,据信可减少或甚至消除在研磨过程中的LMG组合物的不理想的氧化。在一些实施方式中,例如耐受适度掺杂的应用中,可使用其它研磨过程例如摩擦研磨过程(例如球磨)来加工玻璃纤维。这些和其它相关研磨过程预期落在本发明的范围和精神之内。

[0041] 可以适用于加工的任意合适的方式,将玻璃纤维加入喷射研磨机。例如,可使用振荡加料器来将纤维加入喷射研磨机。在一些实施方式中,可通过空气流,例如用文丘里(venture)喷嘴产生的空气流,将纤维横扫进而粉碎腔室。粉碎腔室中加速的空气流动在颗粒之间形成剧烈的碰撞,这带来粒度摩擦和剪切,其将纤维减小成粉碎的超细颗粒。然后,可使用上升气流,将粉碎的材料运输到收集器,由此可任选地将粗颗粒再次引导回到粉碎腔室,并收集和除去较细的颗粒。

[0042] 在喷射研磨之后,可任选地根据本技术领域所公知和常用的方法进一步处理玻璃料。例如,可将玻璃料与负热膨胀系数(negative CTE)的无机粉末和/或有机粘结剂组合以形成浆料。然后,可使用玻璃料浆料来在合适的基材(例如玻璃或陶瓷)上形成图案,用于粘结到另一基材。可通过有机物烧掉和/或无机上釉步骤以及热和压力处理来处理图案化基材,以将图案化基材粘结到另一基材。本领域普通技术人员能容易地设想这些和其它任选地加工步骤。

[0043] 本文所述的方法可特别适用于制备掺杂的(例如用染料、着色剂、磷光剂和/或量子点掺杂)LMG玻璃料或玻璃纤维。根据本文所述的方法,还可制备适用于印刷应用(例如丝网印刷、喷墨打印印刷和/或3-D印刷)的玻璃料或玻璃纤维。

[0044] 应理解,多个揭示的实施方式可涉及与特定实施方式一起描述的特定特征、原理或步骤。还应理解,虽然涉及一种特定实施方式描述了特定的特征、元件或步骤,但它们可以各种没有阐述的组合或置换与替代实施方式互换或组合。

[0045] 还应理解的是,本文所用的冠词“该”、“一个”或“一种”表示“至少一个(一种)”,不应局限为“仅一个(一种)”,除非明确有相反的说明。因此,例如,对一种“低熔点玻璃”的引用包括具有两种或更多种此类“玻璃”的例子,除非文本中有另外的明确表示。

[0046] 在此,范围可以表示为从“约”一个具体值和/或到“约”另一个具体值的范围。当表述这种范围时,例子包括自某一具体值始和/或至另一具体值止。类似地,当使用先行词“约”表示数值为近似值时,应理解,具体数值构成另一个方面。还应理解的是,每个范围的端点值在与另一个端点值有关和与另一个端点值无关时,都是有意义的。

[0047] 除非另有表述,否则都不旨在将本文所述的任意方法理解为需要使其步骤以具体顺序进行。因此,当方法权利要求实际上没有陈述为其步骤遵循一定的顺序或者其没有在

权利要求书或说明书中以任意其他方式具体表示步骤限于具体的顺序,都不旨在暗示该任意特定顺序。

[0048] 虽然会用过渡语“包括”来公开特定实施方式的各种特征、元素或步骤,但是应理解的是,这暗示了包括可采用过渡语“由……构成”、“基本由……构成”描述在内的替代实施方式。因此,例如,所示的包括低熔点玻璃的玻璃给料的替代实施方式包括了由低熔点玻璃组成的玻璃给料的实施方式以及基本由低熔点玻璃组成的玻璃给料的实施方式。

[0049] 对本领域的技术人员而言,显而易见的是,可以在不偏离本发明的范围和精神的情况下对本发明进行各种修改和变动。因为本领域的技术人员可以想到所述实施方式的融合了本发明精神和实质的各种改良组合、子项组合和变化,应认为本发明包括所附权利要求书范围内的全部内容及其等同内容。

[0050] 下文的实施例用于非限制性的,且只是说明性的,本发明的范围通过权利要求来限定。

实施例

[0051] 实施例1:制备LMG玻璃纤维

[0052] 从2种独立的LMG (870CHM) 组合物制备LMG纤维。从870CHM制备“单一熔融”和“碎屑再次熔融”玻璃,因为它们组成上的细微差异,它们呈现两种不同的玻璃化转变温度。单一熔融870CHM具有约114℃的 T_g ,碎屑再次熔融870CHM具有约132℃的 T_g 。据信玻璃化转变温度的差异与在再次熔融过程中氟化亚锡(stannous)的释放有关。

[0053] 以缓慢和从容的方式,使在约30000转/分钟(rpm)下旋转的配备有碳化硅盘的Dremel高速旋转车床到达LMG玻璃界面,然后横扫远离表面。从接触区域流出玻璃绒状纤维的泡沫。收集纤维,并通过差示扫描量热法(DSC)来分析。

[0054] 如图1所示,从单一熔融870CHM制备的玻璃纤维保留了几几乎与母料本体玻璃相同的玻璃化转变热信号,且 T_g 是114℃。图2类似地表明从碎屑再次熔融870CHM制备的玻璃纤维也保留了几几乎与母料本体玻璃相同的玻璃化转变热信号,且 T_g 是132℃。

[0055] 870CHM玻璃碎屑初始地观察到具有绿颜色。上述制备的玻璃纤维观察到成白色。但是,当在340℃下再次熔融1小时以再成型玻璃时,母料本体玻璃的绿颜色又回来了。

[0056] 实施例2:制备LMG玻璃料

[0057] 根据推荐的制造方案,在惰性氮气(>95%纯度)气氛中,通过喷射研磨进一步处理在实施例1中通过对单一熔融870CHM玻璃组合物进行熔融纺丝制备的玻璃纤维。然后收集玻璃料,并通过差示扫描量热法(DSC)来分析。如图3所示,与母料本体玻璃相比,从单一熔融870CHM制备的玻璃料的玻璃化转变热信号呈现细微的变换,且 T_g 约为123℃。还出现额外的结晶吸热(endotherm)。虽然玻璃料的 T_g 稍微比母料本体玻璃的 T_g 更高,但观察到的增加只有约8%,这表明在整个过程中,充分地保留了低熔融玻璃性质。

[0058] 通过超声在异丙醇溶液中悬浮少量的玻璃料,然后流经激光散射分析仪来表征粒度分布(PSD)。该分析的结果见下文的表I。玻璃料的PSD在约972纳米处呈现峰值,其具有紧凑的分散,且标准偏差是约107纳米。因此,本文所述的方法可用来制备具有较低粒度(例如,小于约150微米)的LMG玻璃料。

[0059] 表I:单一熔融870CHM玻璃料的PSD

[0060]

尺寸 (nm)	% 概 率 (% Chan)	%通过
6540	0. 00	100. 00
5500	0. 00	100. 00
4620	0. 00	100. 00
3890	0. 00	100. 00
3270	0. 00	100. 00
2750	0. 00	100. 00
2312	0. 00	100. 00
1944	0. 00	100. 00
1635	0. 00	100. 00
1375	2. 38	100. 00
1156	36. 14	97. 62

[0061]

972.0	53.87	61.48
818.0	7.61	7.61
687.0	0.00	0.00
578.0	0.00	0.00
486.0	0.00	0.00
409.0	0.00	0.00
344.0	0.00	0.00
289.0	0.00	0.00
243.0	0.00	0.00
171.9	0.00	0.00
144.5	0.00	0.00
121.5	0.00	0.00
102.2	0.00	0.00
85.90	0.00	0.00
72.30	0.00	0.00
60.80	0.00	0.00
51.10	0.00	0.00
43.00	0.00	0.00
36.10	0.00	0.00
30.40	0.00	0.00
25.55	0.00	0.00
21.48	0.00	0.00
18.06	0.00	0.00
15.19	0.00	0.00
12.77	0.00	0.00
10.74	0.00	0.00
9.03	0.00	0.00
7.60	0.00	0.00
6.39	0.00	0.00

[0062]

5.37	0.00	0.00
4.52	0.00	0.00
3.80	0.00	0.00
3.19	0.00	0.00
2.690	0.00	0.00
2.260	0.00	0.00
1.600	0.00	0.00
1.130	0.00	0.00
0.950	0.00	0.00

[0063] 实施例3:制备含染料的LMG玻璃纤维

[0064] 遵循Tick,Paul,“回顾旧玻璃技术 (Old Glass Technology Revisited)”,《康宁红线 (Corning Redlines)》,卷号:1,期号:2,页码:1-8 (2007) 所述的总体步骤,用罗丹明 (Rhodamine)-101 (0.1g罗丹明-101,37.6g SnF_2 ,31.6g SnO ,28.0g $\text{NH}_4\text{P}_2\text{O}_5$,2.96g Nb_2O_5) 掺杂870CHM玻璃碎屑。观察到掺杂的玻璃碎屑成红色。对碎屑进行如上所述的熔融纺丝过程,以制备玻璃纤维。虽然从未掺杂的870CHM玻璃碎屑制备的玻璃纤维是白色 (参见实施例1),但从掺杂的870CHM制备的玻璃纤维成粉红色。

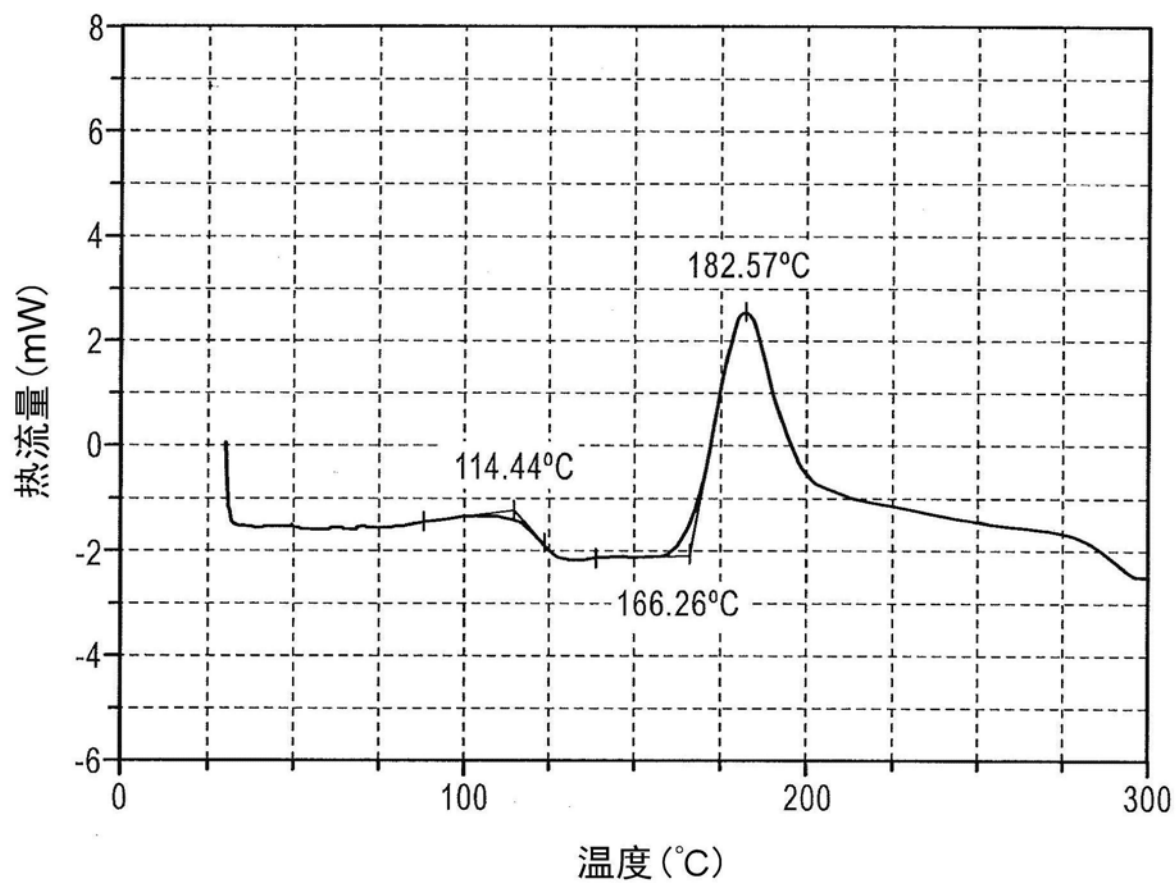


图1

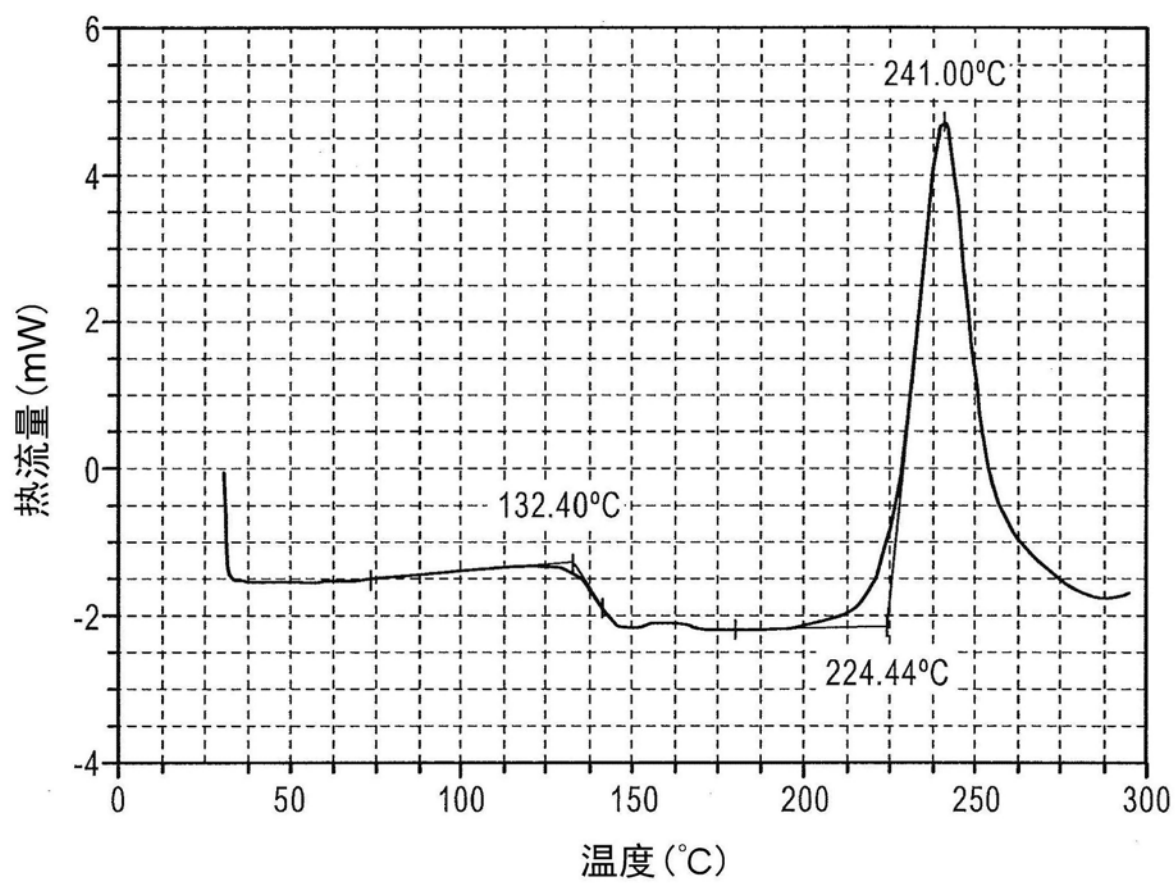


图2

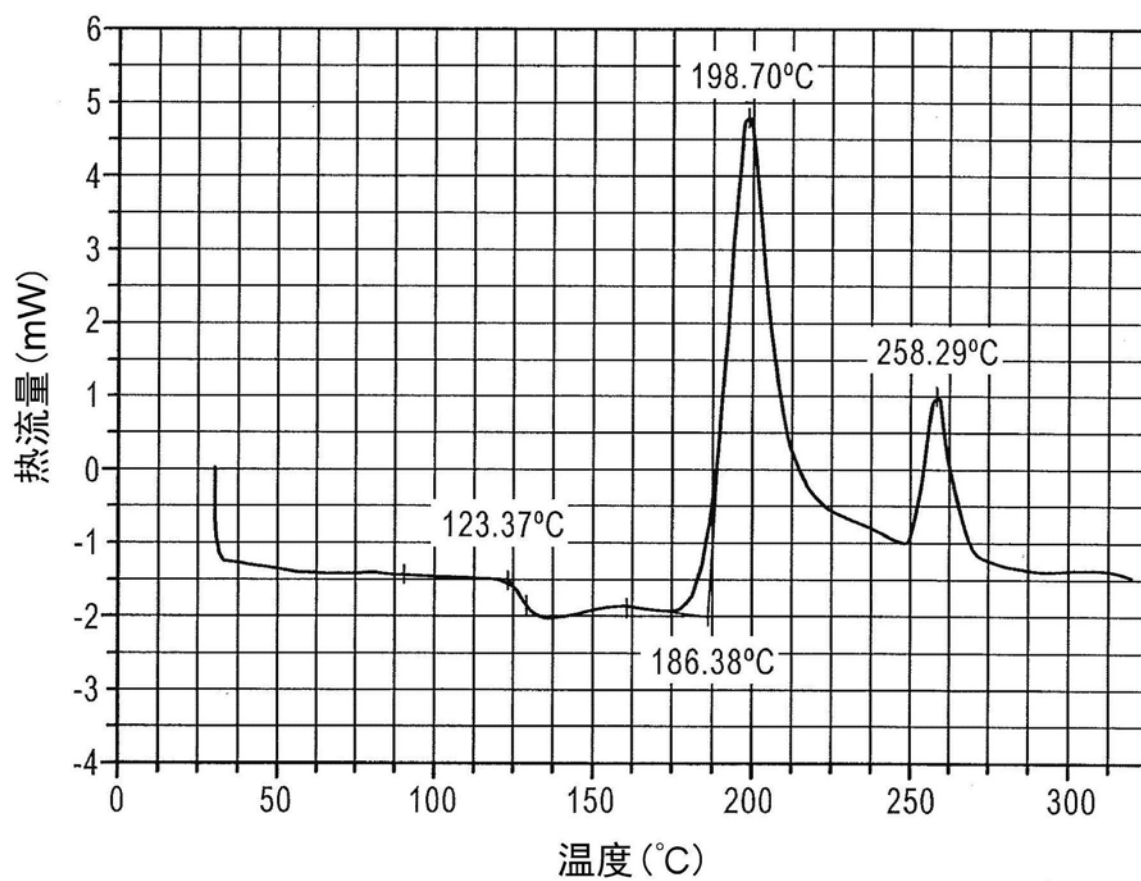


图3

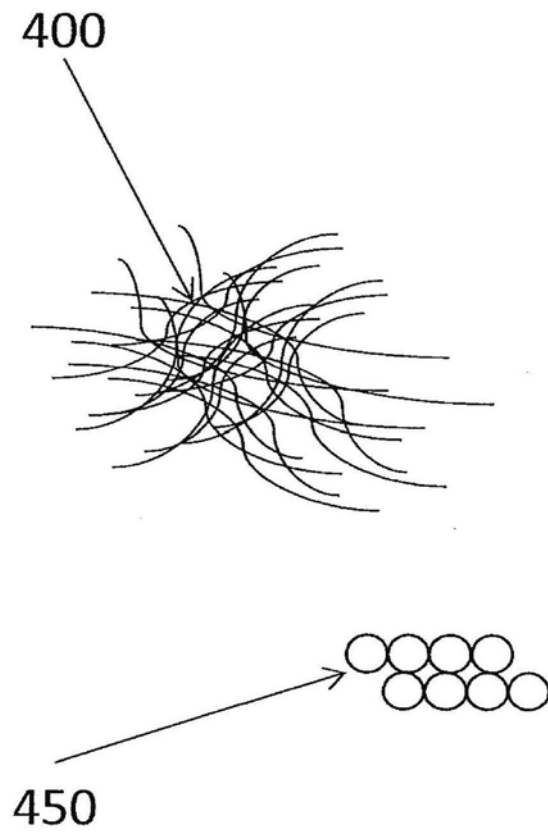


图4