



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 98803947.8

[45] 授权公告日 2003 年 9 月 24 日

[11] 授权公告号 CN 1121990C

[22] 申请日 1998.4.17 [21] 申请号 98803947.8

[30] 优先权

[32] 1997. 4. 18 [33] JP [31] 101499/1997

[86] 国际申请 PCT/US98/07618 1998.4.17

[87] 国际公布 WO98/47830 英 1998.10.29

[85] 进入国家阶段日期 1999.10.8

[71] 专利权人 美国 3M 公司

地址 美国明尼苏达州

[72] 发明人 笠井纪宏 K·D·布德

S·L·利德 J·A·莱尔德

横山周史 小野博彦 松本研二

H·欧诺

审查员 齐宏毅

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所

代理人 白益华

权利要求书 2 页 说明书 22 页

[54] 发明名称 透明微球和它们的制造方法

[57] 摘要

本发明提供透明熔凝实心微球。在一个实施方案中,微球含氧化铝、氧化锆和二氧化硅,以熔凝实心微球总重量为基准,它们的总含量至少约为 70%(重量),其中氧化铝和氧化锆总含量高于二氧化硅含量,所述微球的折射率至少大约 1.6,它可用作镜片单元。

1. 透明熔凝实心微球，其含有氧化铝、氧化锆和二氧化硅，以熔凝实心微球的总重量为基准，它们的总含量至少约为 70%(重量)，其中氧化铝和氧化锆的总含量高于二氧化硅的含量，所述微球的折射率至少约为 1.6，可用作镜片单元。
2. 透明熔凝实心微球，其含有：
- (a) 以熔凝实心微球总重量为基准，总含量至少约为 70%(重量)的氧化铝、氧化锆和二氧化硅，其中含：
- (i) 不超过约 35%(重量)的二氧化硅；
- (ii) 总含量约为 45-95%(重量)的氧化铝和氧化锆；
- (b) 总含量约为 0.1-30%(重量)的氧化锌、一种或多种碱土金属氧化物或其混合物；
- 所述微球的折射率至少约为 1.6，可用作镜片单元。
3. 透明熔凝实心微球，其含有至少约为 40%(重量)的氧化铝，所述微球的折射率至少约为 1.6，可用作镜片单元。
4. 透明熔凝实心微球，以微球的总重量为基准，其含有总含量至少约为 45%(重量)的氧化铝和氧化锆，所述微球的折射率至少约为 1.6，可用作镜片单元。
5. 透明熔凝实心微球，它具有至少约 900 千克/毫米²的维氏硬度，所述微球的折射率至少约为 1.6，可用作镜片单元。
6. 透明熔凝实心微球，它具有纳米级的玻璃陶瓷微结构，所述微球的折射率至少约为 1.6，可用作镜片单元。
7. 如权利要求 1、3 和 4 中任一项所述的透明熔凝实心微球，它还含有至少一种碱土金属氧化物。
8. 如权利要求 1、2 和 7 中任一项所述的透明熔凝实心微球，其中所述碱土金属氧化物是氧化钙或氧化镁。
9. 如权利要求 1-8 中任一项所述的透明熔凝实心微球，其中所述微球还含有氧化锆结晶相。
10. 如权利要求 1-4 和 6-9 中任一项所述的透明熔凝实心微球，所述微球的维氏硬度至少约为 700 千克/毫米²。
11. 如权利要求 1-9 中任一项所述的透明熔凝实心微球，所述微球的维氏硬度至少约为 1000 千克/毫米²。
12. 如权利要求 11 所述的透明熔凝实心微球，所述微球的维氏硬度至少约为 1300 千克/毫米²。
13. 如权利要求 1-5 和 7-12 中任一项所述的透明熔凝实心微球，所述微球具有

纳米级的玻璃陶瓷微结构。

14. 如上述权利要求中任一项所述的透明熔凝实心微球，所述微球还含有至少一种着色剂。

15. 逆反射制品，其含有权利要求 1-14 中任一项所述的透明熔凝实心微球。

5 16. 如权利要求 15 所述的逆反射制品，所述制品包括路面标志带，该标志带含有背衬和涂敷在背衬上的透明熔凝实心微球层。

17. 路面标志，其含有权利要求 1-14 中任一项所述的透明熔凝实心微球。

18. 如权利要求 1-14 中任一项所述的透明熔凝实心微球的制造方法，它包括：

10 (a) 提供起始组合物，该组合物包含一种或多种含铝原料、含锆原料、含硅原料、含锌原料和含碱土金属原料；

(b) 将起始组合物溶化，形成熔融液滴；

(c) 冷却所述熔融液滴，形成淬冷的熔凝微球；

15 制成的透明熔凝实心微球含有氧化铝、氧化锆和二氧化硅，以熔凝实心微球的总重量为基准，它们的总含量至少约为 70%(重量)，其中氧化铝和氧化锆的总含量高于二氧化硅的含量，所述微球的折射率至少约为 1.6，可用作镜片单元。

19. 如权利要求 18 所述的方法，它还包括对淬冷的熔凝微球进行加热的步骤。

20. 如权利要求 19 所述的方法，其中所述加热步骤以这样的方式实施：使得形成具有纳米级玻璃陶瓷微结构的透明熔凝实心微球。

20 21. 如权利要求 18 所述的方法，其中所述起始组合物是进行了分级的团化颗粒形式。

22. 如权利要求 18 所述的方法，其中所述起始组合物在熔化步骤之前进行预加热。

透明微球和它们的制造方法

5

发明的背景技术领域

本发明涉及透明微球，它包含氧化铝和/或氧化锆、有时还含二氧化硅和碱土金属。本发明具体涉及熔凝微球，它具有适于用作镜片单元的透明度和机械性能。另外，本发明也涉及制造这些透明微球的方法。

10

背景

用于反射器例如反射板材和路面反射器的透明玻璃珠(即微球)，可以用例如熔制的方法制造。用于制造微球的熔制方法，通常包括将颗粒形状的原料组合物进行熔化。接着，液体可以在水中急冷凝固、干燥，并粉碎成颗粒，其尺寸是最终的微球所要求的。然后，将粉碎成的颗粒经过温度足以使颗粒溶化并球化的火焰。对于大多数玻璃，此温度大约为 1000-1450°C。另一种方法，可以将液体倒入一股高速的空气流中，在气流中直接形成微球。可调节空气流速来控制微球的尺寸。这些微球通常是完全无定形(即非结晶态)的玻璃态材料，因此，常常称之为“无定形态”，或简单地称之为“玻璃”微球。二氧化硅是玻璃形成组合物的常有组份。

20

在透明玻璃微球中也使用氧化铝和氧化锆，以改善机械性能，例如韧性、硬度和强度。然而，这种微球所能包含的氧化铝和氧化锆含量是受到限制的，以免产生因析晶而引起的问题，例如透明度下降和加工困难。以下一些文献中描述了使用现有的熔制法技术、制成含二氧化硅、氧化铝和/或氧化锆的微球的例子。

25

日本公布的未审查专利 No.51-55428 揭示了一些玻璃纤维或微球，它们含 40-65%(重量)的二氧化硅、1-10%(重量)的氧化铝、1-10%(重量)的氧化锆、25-60%(重量)的氧化钙。

日本未审查专利公开 No.53-22513 揭示了一些玻璃纤维，它们含 45-65%(重量)的二氧化硅、0-5%(重量)的氧化铝、0-24%(重量)的氧化锆。

30

日本未审查专利公开 No.53-102325 揭示了一些玻璃微球，它们含 42-52%(重量)的二氧化硅、10-23%(重量)的氧化铝、1-8%(重量)的氧化锆、10-25%(重量)的氧化钙。

日本未审查专利公开 No.61-270235 揭示了一些玻璃微球，它们含 42.5-60%(重量)的二氧化硅、5-20%(重量)的氧化铝、0-5%(重量)的氧化锆、1-15%(重量)的氧化钙。

35

日本未审查专利公开 No.53-88815 揭示了一些玻璃微球，它们含 45-55%(重量)

的二氧化钛、0-20%(重量)的氧化钡、0-15%(重量)的氧化锆、0-20%(重量)的氧化锌。

日本未审查专利公开 No.55-126548 揭示了一些玻璃微球，它们含 28-48%(重量)的二氧化硅、5-20%(重量)的氧化铝、0-5%(重量)的氧化锆、20-45%(重量)的氧化铅。

日本未审查专利公开 No.56-41852 揭示了一些玻璃微球，它们含 35-55%(重量)的二氧化硅、15-35%(重量)的氧化铝、2-12%(重量)的二氧化钛、6%(重量)或以下的氧化锆、0.5-10%(重量)的氧化硼、0-20%(重量)的氧化钙。

日本未审查专利公开 No.60-215549 和 61-68349 揭示了一些玻璃微球，它们含 28-65%(重量)的二氧化硅、1-15%(重量)的氧化铝、10-45%(重量)的氧化锌、5-25%(重量)的氧化硼。

日本未审查专利公开 No.55-20254 和 55-20256 揭示了低熔点的结晶玻璃，它含 4.5-34%(重量)的二氧化硅、17-42%(重量)的氧化铝、13.5-40%(重量)氧化硼。

日本未审查专利公开 No.5-85771 揭示了一些中空玻璃微球，它们含 40-59%(重量)的二氧化硅、0-13%(重量)的氧化铝、6-40%(重量)的氧化锆(或二氧化钛)、5-25%(重量)的氧化钙。

日本未审查专利公开 No.55-126547 揭示了一些玻璃微球，它们含 30-50%(重量)的二氧化硅、2-15%(重量)的氧化铝、2-15%(重量)的氧化锆、10%(重量)或以下的氧化钙、0-15%(重量)的二氧化钛和 2-12%(重量)的氧化硼。

较高氧化铝和/或氧化锆含量的微球也可以由熔制方法制成，但通常是结晶态或部分结晶态的。这样的微球可以相应地具有高硬度、强度和/或韧性。它们已经用作磨介及用于类似的用途。例如，美国专利 No.2,924,533 (McMullen)揭示了耐高温的球状颗粒或小丸，它含高达 60%(重量)的二氧化硅、高达 22%(重量)的氧化铝、和 45-75%(重量)的氧化锆。这些耐高温颗粒是含或不含结晶高铝红柱石(硅酸铝的一种稳定形式)的结晶氧化锆，嵌埋在含硅的玻璃态基质中。此氧化锆晶体(即材料中的一部分区域，其边界内部是连续的完整周期性结构)最长长度大约 2 微米。然而，由于晶粒边界(即不同取向的晶体的边界)上、和无定形相与结晶相之间的边界上会产生光散射，这种微球通常是不透明的。当高折射率的晶体、例如氧化锆存在于低折射率的基质、例如熔融硅石中，就会形成高度不透明的坯料和釉。当高折射率晶体的尺寸接近光的波长，例如大约 0.5 微米到 1.0 微米时，就形成最大的不透明度。

因而，有效而又重复地以高产率制造高氧化锆和/或高氧化铝含量[例如高于大约 40%(重量)]的透明玻璃微球是困难的，用标准的熔融方法尤其困难。

已经使用溶胶-凝胶工艺制造了含二氧化硅、氧化铝、和/或氧化锆的透明微球。由于晶体或晶粒尺寸通常很小(例如小于大约 0.1 微米)，可获得透明性。例

如美国专利 No.4,564,556(Lange)揭示了含至少一种金属氧化物相例如二氧化硅、氧化铝和氧化锆的透明、非玻璃态的、陶瓷实心微球。溶胶-凝胶工艺通常是将金属氧化物(或其前体物质)的可溶前体、胶状分散体、溶胶、或水溶胶转变成凝胶,在凝胶中组分的流动性受到限制。进行凝胶化以后通常进行干燥和焙烧,得到非玻璃态的陶瓷材料。这样的溶胶-凝胶方法可制造出质量优良的陶瓷微球;然而其工艺的成本很高。

本发明的一个目标是提供含氧化铝和/或氧化锆、有时还含二氧化硅和碱土金属氧化物的透明熔凝微球,它同时具有优良的机械性能。本发明的另一个目标是提供具有高透明度和优良逆反射性能的结晶或部分结晶的熔凝微球。本发明的又一个目标是提供这些透明熔凝微球的制造方法。

发明的概述

本发明提供透明熔凝实心珠(即:微球)。在一个实施方案中,微球含氧化铝、氧化锆和二氧化硅,以熔凝实心微球总重量为基准,它们的总含量为至少大约70%(重量),其中氧化铝和氧化锆总含量高于二氧化硅的含量,此外,所述微球的折射率至少大约1.6,它可用作镜片单元。

在另一个实施方案中,透明熔凝实心微球包含:氧化铝、氧化锆和二氧化硅,三者的总含量至少约为70%(重量),以熔凝实心微球总重量为基准,其中(i)二氧化硅含量不高于35%(重量);(ii)氧化铝和氧化锆的总含量约为45%-95%(重量);还包含氧化锌、一种或多种碱土金属氧化物、或它们的组合,总量大约0.1%-30%(重量);此外,微球具有至少大约1.6的折射率,可用作镜片单元。

在又一个实施方案中,本发明的透明熔凝实心微球包含至少大约40%(重量)的氧化铝,微球的折射率至少大约1.6,可用作镜片单元。

在又一个实施方案中,本发明的透明熔凝实心微球包含氧化铝和氧化锆,两者总含量至少大约45%(重量),以微球的总重量为基准,其中微球的折射率至少大约1.6,可用作镜片单元。

再一个实施方案包括透明熔凝实心微球,维氏硬度至少约为900千克/毫米²,微球的折射率至少大约1.6,可用作镜片单元。

又再一个实施方案包括透明熔凝实心微球,它具有纳米级的玻璃陶瓷微结构,微球的折射率至少大约1.6,可用作镜片单元。

透明熔凝实心微球还优选包含至少一种碱土金属氧化物,此氧化物优选氧化钙或氧化镁。

优选地,透明熔凝实心微球具有纳米级的玻璃陶瓷微结构。更优选地,微球包括氧化锆结晶相。

本发明还提供含有上述透明熔凝实心微球的逆反射产品,此制品优选用作路面的标志带,它包括一个背衬和涂敷在背衬上的透明熔凝实心微球层。本发明也

提供含上述透明熔凝实心微球的路面标志。

本发明也提供上述透明熔凝实心微球的制造方法，此方法包括：提供一种起始组合物，它是含铝原料、含锆原料、含硅原料、含锌原料、和含碱土金属原料的一种或多种构成的混合物；将起始组合物熔融，形成熔融态的液滴；然后冷却，形成淬冷的熔凝微球。此方法最好还包括对淬冷熔凝微球进行加热的步骤。实施此加热步骤是要在透明熔凝实心微球中形成纳米级的玻璃陶瓷微结构。可以是已经分级的团化颗粒的起始组合物，在熔融步骤前最好进行预加热。

较佳实施方案的详细说明

10 本发明提供各种组成的透明熔凝实心珠(即微球)，组成中具有较高含量的氧化铝和/或氧化锆，微球也可以含有二氧化硅。与溶胶-凝胶工艺形成对照，这里所述的“熔凝”微球是指：由熔融工艺制备的。这样的熔凝微球可以是完全无定形(即：非晶态)的，或可以含有晶区和非晶区。当微球最初由熔体形成时，它通常基本上是无定形的(但可以有某种程度的结晶度)；然而，经过进一步的热处理后，15 微球中就可以产生纳米级的玻璃陶瓷微结构的结晶度(此微结构的形成是直径小于约 100 毫微米的许多晶体在起始为无定形态结构中生长起来的，此微结构中这些晶体占有显著的体积分数)。结晶相内晶体的直径优选小于约 20 纳米(0.02 微米)。这种尺寸的晶体通常不是有效的光散射体，因此，不会显著地降低透明度。

熔凝微球中通常是原子分布均匀的致密玻璃网络，纳米级晶体可以在后续的热处理期间，在网络内成核并生长。溶胶-凝胶法微球通常是无定形材料(例如烧结的胶态二氧化硅)和纳米级结晶组成(例如氧化锆)的混合结构，其中纳米晶体是在化学前体的分解过程或烧结过程中结晶出来的。溶胶-凝胶法微球中剩余的无定形基体对进一步的结晶和不透明化的抵抗性比本发明的熔凝微球更小。对优选的含碱土的组合物尤其是这样。

25 “珠”和“微球”这两个词可以互换使用，是指基本上呈球状的颗粒(虽然或许并非严格的球状)。“实心”这个词指微球不是中空的，即它们内部没有显著的空腔或空洞。为了能用作镜片单元，微球应当是球状并且是实心的。实心微球通常比中空微球使用起来更耐久，当经受冻-熔循环时，尤其如此。

“透明”这个词是指：熔凝微球在光学显微镜下观察时(例如放大 100 倍)具有30 传输可见光的性能，使得当微球及其下面的物体(例如特性与微球一样的物体)浸没在折射率与微球近似的油中时，微球下面的物体透过微球清晰可见。虽然油应当具有与微球近似的折射率，但不应当接近到使微球看不见(这是折射率完全相等时会发生的情况)。微球下面物体的轮廓、周边或边缘清晰可见。

本发明透明熔凝实心微球的折射率至少大约 1.6，优选大约 1.6-1.9，更优选35 大约 1.75-1.85。这样的微球用作逆反射制品的镜片单元很有用。

虽然本发明的微球尺寸通常要求大约 50-500 微米，但它可以制成各种尺寸来

使用。尽管在制造较大微球时，有时附带形成直径小至 2 或 3 微米的微球，但有意要制成直径小于 10 微米的微球是困难的。通常使用时要求直径小于约 2 毫米，最常见的是直径小于约 1 毫米。

根据本发明，透明熔凝实心微球通常表现出高的硬度、高的粉碎强度、和耐
5 久性。例如透明微球的维氏硬度优选至少大约 700 千克/毫米²、更优选至少大约 900 千克/毫米²、再优选至少大约 1000 千克/毫米²、最优选至少大约 1300 千克/毫米²。虽然对硬度的上限没有特别限制，但通常硬度不超过 2000 千克/毫米²。

本发明的微球的压碎强度值可以由美国专利 No.4,772,511 描述的测试方法测定。使用这种测试方法，微球显示的压碎强度优选至少约 100,000 磅/吋²(690 兆帕)，
10 更优选至少约 140,000 磅/吋²(960 兆帕)，最优选至少约 180,000 磅/吋²(1240 兆帕)。

根据美国专利 4,758,469 描述的测试方法，本发明的微球的耐久性可以测定如下：让它们接受压缩空气驱动的沙流的作用，结果这些微球仍保留起始反射亮度的大约 50%-80%，说明它们对破裂、切碎、和磨蚀等作用都是抵抗性很高的。

15 微球组成

正如在玻璃和陶瓷行业常见的一样，本发明微球的组成用氧化物表示，各种氧化物是它们存在于成品中的假定形态，而且这些氧化物正确地反映微球中各化学元素及其比例。用于制造微球的原料可以是一些不是氧化物的化合物，例如碳酸盐。但这些组分在熔融过程中会变成氧化物形态。这样，本发明的微球组成均
20 以假设的氧化物为基础进行讨论。

本发明透明的熔凝微球通常含有较高含量的氧化铝和/或氧化锆。有时，它们还可含有二氧化硅、和一种或多种碱土金属氧化物。另外，透明熔凝微球可以含有氧化锌，氧化锌或者代替碱土金属氧化物、或与碱土金属氧化物结合使用。此外，微球可以包括以下元素：例如，锂、钠、钾、钛、钇、锡、硼、等，可单独
25 使用或结合使用，只要它们不对微球所要求的性能产生有害影响。本发明的微球中这些碱金属氧化物的含量一般应当不超过约 20%(重量)，但优选不超过大约 10%(重量)。

在讨论多于一种组分的总含量时，微球可以只含所列组分的一种、所列组分的各种组合或所有所列组分。例如，如果说一种微球的组成包含总含量为 45%(重
30 量)的氧化铝和氧化锆，那么它可以是包含 45%(重量)的氧化铝、45%(重量)的氧化锆、或 45%(重量)的氧化铝加氧化锆。

在一个优选的实施方案中，本发明的透明微球包含二氧化硅、氧化铝和氧化锆，以微球的总重量为基准，它们的总含量至少大约 70%(重量)。优选地，这些组分的总含量至少大约 75%(重量)，更优选至少大约 80%(重量)，最优选至少大
35 约 90%(重量)。

在本发明的透明熔凝微球中，通常氧化铝和氧化锆的作用是有效地提高微球

的硬度、强度和韧性。这样，使氧化铝和氧化锆的总含量高于二氧化硅含量就可有效地增加微球的硬度。氧化铝 + 氧化锆的总重量对二氧化硅重量的比例，即：(氧化铝 + 氧化锆)/二氧化硅优选至少约 1.2，更优选约 1.2-10.0，再优选约 1.5-6.0，最优选约 2.0-5.5。如果氧化铝加氧化锆对二氧化硅的重量比率太小，增加微球硬度的效果就变差。反之，如果比率太大，会损害微球透明性。

当在本发明的透明熔凝微球中存在氧化锆结晶相时，会更有效地提高硬度。同时也会改善韧性。此外，还可以防止和降低微球内裂缝的形成和扩展。在微球中形成氧化锆结晶相的实施方法可以有几种，将在下面详细说明。一种优选使用的方法是：制成尺寸大约 3-50 纳米的氧化锆晶体，由本行业已知的方法例如 X-射线衍射分析、中子衍射分析或透射电镜可以证实之。

虽然也可以使用氧化铝含量足够高、氧化锆含量很少或含量为零的微球，根据本发明，透明熔凝微球的氧化锆含量优选至少约为 14%(重量)，又不高于约 70%(重量)。如果氧化锆含量低于大约 14%(重量)，例如，微球机械性能会受到不利影响，除非有高含量氧化铝存在。反之，如果氧化锆含量超过约 70%(重量)，微球透明度又会受到不利影响。氧化锆含量更优选约为 18%(重量)-50%(重量)，最优选约为 20%(重量)-35%(重量)。然而，对于含至少大约 40%(重量)氧化铝的微球，氧化锆含量通常不超过大约 25%(重量)，优选大约 5-25%(重量)。

根据本发明，透明熔凝微球的氧化铝含量优选至少约为 24%(重量)，又不高于约 80%(重量)。如果氧化铝含量低于大约 24%(重量)，微球机械性能会受到不利影响。反之，如果氧化铝含量超过约 80%(重量)，微球透明度又会受到不利影响。氧化铝含量更优选约 25%(重量)-65%(重量)，最优选约 26%(重量)-55%(重量)。根据本发明，在某些优选实施方案中，透明熔凝微球的氧化铝含量至少大约 40%(重量)，更优选至少大约 45%(重量)。最优选的是，高氧化铝含量的微球含氧化铝大约 40-55%(重量)。如果氧化锆也存在，氧化铝的含量可以略微低些。对于这样的实施方案，氧化铝的含量优选至少大约 30%(重量)。

根据本发明，不论氧化锆结晶相是否存在，透明熔凝微球的二氧化硅含量低于氧化铝和氧化锆总含量。如果二氧化硅存在，它的含量通常不高于大约 35%(重量)。二氧化硅更优选的含量是大约 5-35%(重量)。如果二氧化硅含量低于 5%(重量)，微球透明度会受到不利影响。反之，如果二氧化硅含量超过约 35%(重量)，机械性能又会受到不利影响。二氧化硅最优选的含量为约 10%(重量)-30%(重量)。

根据本发明，为提高透明度，熔凝微球可以含有氧化锌和/或一种碱土金属(尤其是钙和镁)氧化物。氧化钙和氧化镁尤其有用。虽然也可以使用氧化铝含量足够高、同时碱土氧化物含量高的微球，但氧化锌和碱土氧化物的总量优选至少大约 0.1%(重量)，又不高于大约 30%(重量)。如果这些氧化物的总含量低于 0.1%(重量)，微球透明度会受到不利影响，反之，如果这些氧化物的总含量超过约 30%(重

量),例如微球机械性能又会受到不利影响,除非有高含量的氧化铝存在。更优选地,微球含氧化锌和/或一种或多种碱土金属氧化物,其总含量是大约0.1%-20%(重量),再优选的是大约0.2%-20%(重量),最优选的是大约1.0%-12%(重量)。然而,对于含至少大约40%(重量)氧化铝的微球,氧化锌和/或碱土金属氧化物的含量通常不高于大约55%(重量),优选大约20%-55%(重量)。

碱土金属氧化物的作用被认为是通过降低晶体的尺寸,会显著地促进含结晶相的高硬度透明颗粒的形成。尽管本发明人无意拘泥于理论,但可以认为碱土金属氧化物的作用是增加成核速率,抑制晶体生长速率,或两种作用都有。

如上所述,根据本发明,在某些优选的实施方案中,透明熔凝微球的氧化铝含量至少大约40%(重量),优选至少大约45%(重量),不论其他组分是否存在。在其他优选的实施方案中,氧化铝和氧化锆的总含量至少大约45%(重量),优选大约45%-95%(重量),不论氧化锆结晶相是否存在。如果总含量低于45%(重量),微球机械性能会受到不利影响,反之,如果总含量超过95%(重量),透明度又会受到不利影响。氧化铝和氧化锆的总含量更优选约为50%-85%(重量),最优选大约51%-80%(重量)。

本发明的熔凝微球也可以包含着色剂,这些着色剂包括:例如 CeO_2 、 Fe_2O_3 、 CoO 、 Cr_2O_3 、 NiO 、 CuO 、 MnO_2 等。本发明的熔凝微球通常包含不高于约5%(重量)、优选不高于约1%(重量)的着色剂,以微球的总重量为基准(以理论氧化物为基础)。出于荧光性的考虑,微球也可以包含稀土元素例如铈。

透明微球的优选形式如下所述,但是本发明不局限于这些形式:

(1)含二氧化硅、氧化铝、和氧化锆的透明微球,三种组分的总含量是微球总重量的大约70%(重量)或更多,这种微球的形成过程是对微球母料(即淬冷的熔凝微球)进行加热,该微球母料内氧化铝和氧化锆的总含量高于二氧化硅的含量,加热温度至少大约850°C,并低于母料的熔点。

(2)如上面部分(1)所述的透明微球,它是将起始组合物加热和快速冷却而制成,结果是:上述微球母料内氧化铝和氧化锆的总含量高于透明微球形式的最终产品内的二氧化硅的含量,而且它含有氧化锌或一种碱土金属氧化物(即:氧化钙、氧化镁、氧化锶)中的至少一种。

(3)如上面部分(1)或(2)所述的透明微球,透明微球形式的最终产品含:大约5-35%(重量)的二氧化硅、大约24-80%(重量)的氧化铝、大约14-70%(重量)的氧化锆、大约0.1-30%(重量)的碱土金属氧化物。

(4)如上面部分(1)或(2)所述的透明微球,透明微球形式的最终产品含:大约10-30%(重量)的二氧化硅、大约25-65%(重量)的氧化铝、大约18-50%(重量)的氧化锆、大约0.2-20%(重量)的碱土金属氧化物。

(5)如上面部分(1)或(2)所述的透明微球,透明微球形式的最终产品含:大约10-30%(重量)的二氧化硅、大约26-55%(重量)的氧化铝、大约20-35%(重量)的氧

化锆、大约 1.0-12%(重量)的碱土金属氧化物。

- (6) 高氧化铝含量的透明微球, 氧化铝含量优选至少大约 40%(重量)。这种微球可以含有或不含有氧化锆或二氧化硅。这样微球的例子包括含有: 约 40-55%(重量)氧化铝、不高于约 35%(重量)的二氧化硅、不高于大约 25%(重量)的氧化锆、和大约 20-55%(重量)的一种或多种碱土氧化物(例如: 氧化钙、氧化镁、氧化锶)的微球。

- (7) 氧化铝和氧化锆总含量至少大约 45%(重量)的透明微球。通常这样的微球含低于约 40%(重量)的氧化铝、优选至少大约 30%(重量)的氧化铝、不高于大约 35%(重量)的二氧化硅、不高于大约 25%(重量)的氧化锆、和大约 20-55%(重量)的一种或多种碱土氧化物(例如: 氧化钙、氧化镁、氧化锶)。

(8) 如上面部分(3)-(7)中任一部分所述的透明微球, 它还含有纳米级的玻璃陶瓷微结构(例如氧化锆结晶相)。

微球的制备

- 根据本发明, 微球可以由美国专利 No.3,493,403(Tung 等人)所揭示的常规工艺进行制备。在一个可用的工艺中, 将颗粒形式的各种原料称量出来(每种原料的尺寸优选大约 0.01-50 微米), 然后进行充分混合。这些原料包括熔化或热处理时会形成氧化物的化合物。它们可以包括氧化物(例如: 二氧化硅、氧化铝、氧化锆、氧化钙、氧化镁)、氢氧化物、酸性氯化物、氯化物、硝酸盐、乙酸盐、硫酸盐等, 它们可以单独使用或者两种或多种结合使用。此外, 复合氧化物例如富铝红柱石($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)和锆石($\text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2$)也可以单独使用或与上述原料组合使用。

- 接着将混合好的原料在煤气炉或电炉中进行熔融, 直至所有原料为液体形态。液体料可以倾倒入高速空气流中。所需尺寸的微球立即在气流中形成。调节空气的流速, 使形成的微球有一定的比例具有所需的尺寸。含有这样组分的液体通常具有足够低的粘度和高的表面张力。

原料的熔融通常在大约 1500-1900°C 的温度下实施, 常用的温度例如大约 1700°C。直接加热方式或炉子加热方式都可以用来熔融原料, 直接加热方式采用氢气-氧气燃烧器或乙炔氧燃烧器, 炉子加热方式采用电弧镜象炉、太阳能炉、石墨炉或氧化锆炉,

- 也可以将玻璃液体在水中急冷、干燥、粉碎、形成最终微球所需尺寸的颗粒。粉碎成的颗粒可以再过筛, 以确保它们的尺寸在合适范围内。然后, 此粉碎成的颗粒可以经过火焰, 火焰温度足以使颗粒重新溶化并球化。

- 在一个优选的方法中, 原料首先形成较大的进料颗粒。进料颗粒直接喂入燃烧器, 例如氢气-氧气燃烧器或乙炔氧燃烧器, 接着在水(例如以水帘或水浴的形式)中淬冷。进料颗粒可以通过将原料熔融和研磨、再经团化或烧结而形成。可以使用尺寸(指颗粒的最大尺寸)达到大约 500 微米的团化颗粒。团化颗粒可以由已

知的许多方法制备,例如与水混合、喷射干燥、球化等。原料尤其是团化颗粒形式的原料,可以进行分级,以便对所得微球的颗粒尺寸实行更好的控制。不论是否经过团化,原材料都可以喂入火焰在水平位置中的燃烧器。通常,进料颗粒是喂入火焰底部的。火焰处于水平位置是所要求的,因为它能以很高的产率(例如
5 100%)生成所需透明度的球状颗粒。

将熔融液滴进行冷却的工序通常和优选地包括快速冷却。实施快速冷却的方法,例如是将原料的熔融液滴滴进一种液体冷却介质例如水或冷却油中。另外,也可以使用这样一种方法,其中熔融液滴喷射入惰性气体例如空气或氩气中。形成的淬冷熔凝微球通常具有足够的透明度,以用作逆反射制品的镜片单元。对于
10 某些实施方案中的微球,也是足够硬、坚固和有韧性的,可直接用于一些逆反射制品。然而,通常需要进行一个后续的热处理步骤,以改善它们的机械性能。

在一个优选的实施方案中,可以先制成一种微球母料,然后进行加热。这里使用的“微球母料”是指:将微球的起始组合物进行熔融、然后冷却形成的微球形状的材料。这种微球母料在这里也指淬冷的熔凝微球,它如果达到所要求的机械性能和透明度,则不需进一步加工即可使用。微球母料的形成是:将含上述规定量的各种原料(例如含硅原料、含铝原料和含锆原料)的起始组合物熔融、形成
15 预定尺寸的熔融液滴、然后将这些熔融液滴急冷而成。起始组合物的制备应使形成的微球母料含预定比例的组分。熔融液滴的尺寸通常是大约 10-2,000 微米。微球母料的颗粒尺寸、以及最终透明熔凝微球的颗粒尺寸均可由熔融液滴的尺寸来控制。
20

这样,将微球母料(即:淬冷熔凝微球)优选进行后续加热。此加热步骤优选在微球母料熔点以下的温度范围内进行。此温度一般至少 850°C。它优选大约 900-1100°C,但不得超过微球母料的熔点。如果微球母料的加热温度过低,对所得微球的机械性能的增加作用将不充分。反之,如果加热温度过高,会有透明度
25 下降的危险。虽然这个提高机械性能的加热过程的时间没有特别限制,但通常加热至少约 10 秒就已足够,此加热时间应优选约 1-10 分钟。另外,热处理之前,在约 600-800°C 范围内的某一温度下预加热(例如约 1 小时)是有利的,因为它能进一步增加微球的透明度和机械性能。

此方法也适用于在含有例如氧化铝和二氧化硅作为主要成分的相内生长均匀分布的氧化锆细微结晶相。氧化锆结晶相也能在高含量氧化锆的组合物内、当该组合物由熔体形成微球(即:没有后续加热)后即形成。起始组合物中含有碱土金属氧化物(例如氧化钙或一种物质例如熔融或热处理后形成氧化钙的碳酸钙)时,氧化锆结晶相显著地会更容易形成(或直接由熔体、或经后续的热处理形成)。
30

对于晶粒容易过度生长的组合物(例如不含碱土金属氧化物、但含高含量氧化锆的组合物),需要极快的淬冷速率,这样就能限制其中逆反射单元的尺寸,可获得
35 几十微米的直径。等离子体焰炬处理(美国专利 No.2,960,594(Thorpe)和

3,560,074(Searight 等人)所揭示的)可以用来提高淬冷速率, 并从例如氧化锆-二氧化硅组合物中形成逆反射成分。在这样的情形下, 玻璃状含硅相的存在对防止过分收缩和开裂很重要, 可完全结晶组合物会发生这样的过分收缩和开裂。

5 应用

根据本发明, 透明熔凝微球可以加入到涂敷组合物中(见例如美国专利 No.3,410,185(Harrington); 美国专利 No.2,963,378(Palmquist 等); 和美国专利 No.3,228,897(Nellessen)), 该涂敷组合物通常含有成膜的粘合材料和分散在其中的微球。微球的另一种用途, 可以用于上漆线(如路面标志)的滴落施加。

10 如美国专利 No.4,248,932(Tung 等人)所揭示, 本发明的微球尤其对路面标志层材料(带)和其他逆反射组件有用, 例如美国专利 No.5,268,789(Bradshaw)、5,310,278 (Kaczmarczik 等人)、5,286,682(Jacobs 等人)和 5,227,221(Hedblom)所揭示。本发明的微球可以用在外露式镜片、包封式镜片、或嵌入式镜片中。

15 例如美国专利 No.2,354,018(Heltzer 等人)或美国专利 No.3,915,771(Gatzke 等人)所揭示, 对路面标志有用的片材通常含背衬、粘合材料层和部分嵌入粘合材料层的微球层。背衬厚度通常小于约 3 毫米, 可由各种材料制成, 例如聚合物薄膜、金属箔和纤维基质片。合适的聚合物材料包括丙烯腈-丁二烯聚合物、可轧制的聚氨酯、氯丁橡胶。背衬中也可以包含颗粒填料或防滑颗粒。粘合材料可以用各种材料, 例如乙烯基聚合物、聚氨酯、环氧化物、和聚酯, 也可以含有着色剂例如
20 无机颜料。路面标志层材料也可以在其背衬的背面上含有粘合剂, 例如压敏型粘合剂、接触型粘合剂或热熔型粘合剂。

路面标志层材料可以由各种已知的方法制造, 这些方法的一个代表性例子是在背衬上涂敷一层树脂、颜料、溶剂的混合物, 再将本发明的微球散落到背衬的湿表面上, 然后使这结构物固化。接着, 可以在背衬的背面上涂敷上粘合层。

25

实施例

下面根据实施例和对比例对本发明进行说明。应当理解: 本发明毫不受这些实施例限制的。所有的百分比都是重量百分比, 以组合物的总重量为基准, 除非另有说明。

30 实施例 1

起始组合物的制备:

下列无机原料从日本大阪的 Wako Pure Chem. Ind., Ltd.得到, 用量如下:

35	二氧化硅粉末	1.4 克	19.4%
	氧化锆粉末	1.7 克	23.6%
	氧化铝粉末	2.9 克	40.36%
	氧化锌粉末	1.2 克	16.76%

使用研钵将上述无机原料均匀分散在 10 克水中, 然后, 将 0.2 克有机粘合剂(聚乙二醇化合物 20M: Union Carbide)溶解在此分散体系中。形成的混合物连续搅拌 2 小时, 得到液体混合物。将液体混合物在烘箱内 80°C 下干燥约 12 小时后, 使用玛瑙研钵连续搅拌 1 小时, 得到粉末混合物。将形成的粉末混合物置于模具中, 使用单轴压机(4.5 吨负荷)将其模压成长方柱形状, 宽度约 5 毫米、长度约 60 毫米、厚度约 3 毫米。将此模压成的长方柱移入加热炉, 在大约 500°C 进行预烘烤。烤掉有机粘合剂后, 模压成的长方柱在 1250°C 烧结, 获得所要的起始组合物。

微球母料的制备:

- 10 将上述方法制备的起始组合物的长方柱的一端固定, 另一端在乙炔氧燃烧器的火焰中熔融。熔融的液滴从约 20 厘米的高处滴入水中快速冷却, 形成无定形的微球母料。

透明微球的形成:

- 15 将上述方法形成的微球母料从水中取出, 干燥, 使用电炉(KM-280, Advantec Toyo Co., 日本, 东京)进行热处理。加热条件为: 以 30 分钟的时间, 将温度从室温提高到 650°C, 在 650°C 下预加热近似 3 小时, 再以 15 分钟的时间升高温度到 950°C, 于 950°C 下加热 5 分钟。形成的透明微球的维氏硬度是 925 千克/毫米²。这里, 维氏硬度数值的测试如下: 将约 10-20 个尺寸大约 1 毫米的透明微球与 10 克环氧树脂(“SCOTCH CAST” NX-045, 3M 公司)混合, 固化形成直径大约 3 厘米、高约 1 厘米的圆柱形样品。研磨此样品, 露出微球的表面, 使用显微硬度测试仪(MVK-G3, Akashi Seisakusho, Kanagawa, 日本)测量露出的透明微球的维氏硬度。测量负荷是 300 克, 加负荷时间是 15 秒。

- 25 另外, 透明微球内每种氧化物的百分含量, 采用能量分散的 X-射线光谱分析仪[将扫描电子显微镜(JSM-820, JEOL Ltd., 日本, 东京)与光谱分析仪(860-500J, Oxford Inst. Co., 英国)结合]进行分析。氧化物各自的含量是: 二氧化硅 26%(重量)、氧化铝 39%(重量)、氧化锆 30%(重量)、氧化锌 5%(重量)。此外, 由 X-射线衍射分析(RINT-1200-X 型, X-射线可配型, Rigaku denki Co., 日本, 东京)的结果发现: 本实施例的透明微球是无定形的。

30 实施例 2

重复上述实施例 1 的工序。然而, 在本实施例中, 配成的起始组合物使得透明微球内各种氧化物的百分含量如下述的组成所示。

此外, 每种原料的供应厂家与实施例 1(适用于所有下列实施例和对比例)相同。

35

	二氧化硅	28%(重量)
	氧化锆	32%(重量)
	氧化铝	36%(重量)
	氧化锌	2%(重量)
5	氧化钙	2%(重量)

本实施例获得的透明微球的维氏硬度是 958 千克/毫米²。根据 X-射线衍射分析结果发现：本实施例的透明微球含有晶体尺寸 8.1 纳米(X-射线衍射的半高宽值)的氧化锆结晶相。

10 实施例 3

重复上述实施例 2 的工序。然而，在本实施例中，为形成透明微球而对微球母料的加热在 1000°C 下进行，而不是 950°C。在本实施例中获得的透明微球的维氏硬度是 1009 千克/毫米²。此外，用日本东京 Advantec Toyo Co.生产的电炉 (ICS-1600, 类型 KS-1600)加热微球母料，因为它适于加热至 1000°C 或更高的温度。

15 实施例 4-12

重复上述实施例 1 的工序。然而，在本实施例中，配成的起始组合物使得透明微球内各种氧化物的百分含量如下面表 1 中所示的组成。此外，在实施例 5 中，微球母料的加热温度定在 1000°C。形成的透明微球的维氏硬度值和氧化锆结晶相尺寸也显示在表 1 中。

表 1

实施例	组成(%, 重量)					硬度 (千克/毫米 ²)	结晶相尺寸(纳米)
	SiO ₂	ZrO ₂	Al ₂ O ₃	ZnO	CaO		
4	26	29	41	1	3	986	7.4
5	26	27	44	1	2	975	8.2
6	22	28	46	2	2	929	6.7
7	27	32	39	0	2	1022	11.6
8	24	29	42	2	3	934	8.0
9	16	29	52	1	2	1014	5.8
10	26	30	37	4	3	999	7.7
11	25	29	41	1	4	946	7.9
12	24	28	40	3	5	942	8.1

对比例 1-3

为了对比, 一些并非本发明的玻璃硬度测试结果列在下面的表 2 中。此外, 对比例 1 和 2 中使用的玻璃由常规的熔融方法制造。对比例 3 中的微球由溶胶-凝胶方法制成, 而不是熔融方法。这些微球的组分由下面物质组成: 33%(重量)的 SiO_2 和 67%(重量)的 ZrO_2 。

表 2

例子	玻璃片或玻璃微球	硬度(千克/毫米 ²)
对比例 1	钠钾碱玻璃片(日本 Masunami Glass Ind., Inc.)	524
对比例 2	石英玻璃片(日本 Toshiba Ceramic Co.,)	733
对比例 3	玻璃微球(溶胶-凝胶方法)	910

10 实施例 13

重复上述实施例 1 的工序。然而, 在本实施例中, 配成的起始组合物使得透明微球内各种氧化物的百分含量如下述的组成所示。

二氧化硅	28%(重量)
氧化锆	31%(重量)
15 氧化铝	36%(重量)
氧化锡	1%(重量)
氧化钙	4%(重量)

在本实施例中获得的透明微球的维氏硬度是 923 千克/毫米²。氧化锆结晶相的尺寸是 7.2 纳米。

20

实施例 14

重复上述实施例 3 的工序。然而, 在本实施例中, 配成的起始组合物使得透明微球内各种氧化物的百分含量如下述的组成所示。

二氧化硅	29%(重量)
25 氧化锆	32%(重量)
氧化铝	35%(重量)
氧化锌	1%(重量)
氧化钙	3%(重量)

在本实施例中获得的透明微球的维氏硬度是 965 千克/毫米²。氧化锆结晶相的尺寸是 7.1 纳米。

实施例 15

- 5 重复上述实施例 1 的工序。然而，在本实施例中，配成的起始组合物使得透明微球内各种氧化物的百分含量如下述的组成所示。

	二氧化硅	24%(重量)
	氧化锆	29%(重量)
	氧化铝	40%(重量)
10	氧化锌	2%(重量)
	氧化锡	1%(重量)
	氧化钙	3%(重量)

在本实施例中获得的透明微球的维氏硬度是 973 千克/毫米²。氧化锆结晶相的尺寸是 7.2 纳米。

15

对比例 4

重复上述实施例 1 的工序。然而为了对比，在本例中，配成的起始组合物使得透明微球内各种氧化物的百分含量如下述的组成所示。

	氧化锆	43%(重量)
20	氧化铝	57%(重量)

虽然本对比例中获得的微球含氧化锆结晶相，它们是白色不透明的。

对比例 5

- 25 重复上述实施例 1 的工序。然而为了对比，在本例中，配成的起始组合物使得透明微球内各种氧化物的百分含量如下述的组成所示。此外，微球母料是在 900°C 下加热 30 分钟。

	二氧化硅	27%(重量)
	氧化锆	30%(重量)
	氧化铝	43%(重量)

- 30 在本对比例中获得的透明微球的维氏硬度是 700-800 千克/毫米²。它们不含氧化锆结晶相。虽然其硬度不如最优的实施例，但超过了通常的玻璃球。

另外，当微球母料在 950°C 下加热 5 分钟，形成的微球是白色不透明的。

实施例 16

- 35 重复上述实施例 3 的工序。然而，在本实施例中，配成的起始组合物使得透明微球内各种氧化物的百分含量如下述的组成所示，有机粘合剂的用量改变为 0.4

克。

- 5

二氧化硅

氧化锆

氧化铝

氧化钙

21%(重量)

26%(重量)

45%(重量)

8%(重量)

在本实施例中获得的透明微球的维氏硬度是 949 千克/毫米²。氧化锆结晶相的尺寸是 8.0 纳米。

实施例 17-25

- 10

重复上述实施例 16 的工序。然而，在本实施例中，配成的起始组合物使得透明微球内各种氧化物的百分含量如下面表 3 所示，微球母料的加热温度变化为 1050 °C。形成的透明微球的维氏硬度值和氧化锆结晶相尺寸也显示在表 3 中。

表 3

实施例	组成(%, 重量)				硬度 (千克/毫米 ²)	结晶相尺寸(纳米)
	SiO ₂	ZrO ₂	Al ₂ O ₃	CaO		
17	21	25	47	7	1014	8.5
18	20	25	45	10	924	7.4
19	20	24	45	11	924	6.8
20	20	24	47	9	975	6.7
21	20	26	46	8	954	7.2
22	20	27	45	8	973	7.0
23	23	20	49	8	927	8.1
24	16	28	48	8	1032	9.0
25	14	32	45	9	1085	9.2

实施例 26

重复上述实施例 16 的工序。然而，在本实施例中，配成的起始组合物使得透明微球内各种氧化物的百分含量如下述的组成所示。

- 20

二氧化硅

氧化锆

氧化铝

氧化钙

24%(重量)

16%(重量)

51%(重量)

9%(重量)

在本实施例中获得的透明微球的维氏硬度是 843 千克/毫米²。氧化锆结晶相的尺寸是 5.2 纳米。

对比例 6

- 5 重复上述实施例 16 的工序。然而，在本实施例中，配成的起始组合物使得透明微球内各种氧化物的百分含量如下述的组成所示。

二氧化硅 29%(重量)

氧化铝 61%(重量)

氧化钙 10%(重量)

- 10 由于本对比例中获得的微球不含氧化锆，在热处理后出现富铝红柱石相，导致微球变成不透明。此外，微球的维氏硬度是 843 千克/毫米²。

对比例 7

- 15 重复上述实施例 1 中的工序。然而，在本实施例中，配成的起始组合物使得透明微球内各种氧化物的百分含量如下述的组成所示。另外，微球母料是在 900°C 下加热 30 分钟。

二氧化硅 23%(重量)

氧化锆 29%(重量)

氧化铝 48%(重量)

- 20 本对比例中获得的透明微球的维氏硬度是 700-800 千克/毫米²。微球不含氧化锆结晶相。另外，当微球母料在 950°C 下加热 5 分钟后，形成的微球是白色不透明的。虽然其硬度不如最优选的实施例，但超过了通常的玻璃球。

实施例 27

- 25 重复上述实施例 1 的工序。然而，在本实施例中，下列物质用作无机原料：

硅酸锆 12.9 克

(“ZIRCON FLOUR”，Kinsei Matech Co., Osaka, 日本)

硅酸钙 5.35 克

(“KTK”，Kinsei Matech Co., Osaka, 日本)

- 30 氧化铝 15.6 克

(“AES-12”，Sumitomo Chemical Co., 日本)

碳酸钙 0.37 克

(“3N-A”，Calseed Co., 日本)

- 35 本实施例获得的透明微球的维氏硬度是 986 千克/毫米²。另外，透明微球的组成是：二氧化硅 21%(重量)、氧化铝 47%(重量)、氧化锆 25%(重量)、氧化钙

7%(重量)。另外还发现：本实施例的透明微球含晶体尺寸为 8.0 纳米的氧化锆结晶相。

实施例 28

5 重复上述实施例 27 的工序。然而，在本实施例中，下列物质用作无机原料：

硅酸锆 4.2 克

(“ZIRCON FLOUR”，Kinsei Matech Co., Osaka, 日本)

硅酸铝 1.48 克

(Wako Pure Chemical Ind., Ltd., Osaka, 日本)

10 氧化铝 4.67 克

(“AES-12”，Sumitomo Chemical Co., 日本)

碳酸钙 1.7 克

(“3N-A”，Calseed Co., 日本)

本实施例获得的透明微球的维氏硬度是 972 千克/毫米²。另外，透明微球的
15 组成是：二氧化硅 21%(重量)、氧化铝 46%(重量)、氧化锆 25%(重量)、氧化钙 8%(重量)。另外还发现：本实施例的透明微球含晶体尺寸为 7.8 纳米的氧化锆结晶相。

实施例 29

20 将二氧化硅粉末(“SNOW MARK SP-3”，Kinseimatech)1155 克、氧化锆粉末(“EP”，Daiichikigensho Co.)2000 克、氧化铝粉末(“AES-12”，Sumitomo Chemical Co.)2600 克、氧化镁粉末(# 200，Tateho Mag Co., 日本)320 克和分散剂(“POISE”532A, Kao Corp., 日本)与 8000 克水混合。混合物混合 20 小时后进行干燥。干燥的粉末研磨后、放入玻璃容器。容器旋转 15 分钟使粉末颗粒发
25 生团化。过筛获得 83-140 目颗粒(直径 106-180 微米)的团化粉末。

尺寸不符合要求的团化粉末重新粉碎，再重新团化。收集的样品在 1300°C 下焙烧 1 小时。火焰由比率为 5 的氢气/氧气产生，火焰长度 35 厘米。火焰方向基本上水平(火焰与地面的角度约 0-20 度)。燃烧器(“KSA-40”，Koushinrikagaku Seikow Co., 日本东京)出口的直径是 40 毫米。水帘和水浴分别定位于距离燃烧
30 器 90 厘米处，并处于火焰下方。焙烧过的样品(83-140 目)通过管子(直径 15 毫米、长度 300 毫米)在火焰底部喂入。样品在火焰中熔融形成球状液滴，然后在水帘和水浴中淬冷。此过程至少有 3 小时是稳态进行的。形成的微球干燥后于 1100°C 热处理 5 分钟。获得的微球透明，其维氏硬度为 1390 千克/毫米²。X-射线衍射分析表明：样品有 ZrO₂ 相。

35

实施例 30

按照实施例 29 的步骤制备玻璃微球。但在此实施例中，喂入火焰的样品是未经焙烧的。形成的微球显示出与实施例 29 中微球相似的性能。

5 实施例 31

按照实施例 29 的步骤制备玻璃微球。但在此实施例中，起始材料的组成是：二氧化硅(Wako)1150 克、氧化锆粉末(Wako)2000 克、氧化铝粉末(Wako)2600 克、碳酸钙粉末(“3N-A,” Ca; seed Co., 日本)650 克。焙烧温度 1350°C，在 1100°C 热处理 5 分钟后，形成的微球的维氏硬度是 1100 千克/毫米²。

10

实施例 32

将二氧化硅粉末(Wako)2.3 克、氧化锆粉末(Wako)2.8 克、氧化铝粉末(Wako)4.88 克、碳酸钙粉末(Wako)1.6 克与 20 克水混合。向混合物中加入 20M 的聚乙二醇(Union Carbide Co.)0.4 克作为有机粘合剂。混合物混合 2 小时，干燥。经干燥的粉末在干燥状态进一步混合 1 小时。获得的粉末使用模具压成宽约 5 毫米、长 60 毫米、厚 3 毫米的长方柱样品。形成的样品在 500°C 焙烧、然后在 1250°C 烧结。

将烧结样品一端固定，在另一端用乙炔氧燃烧器的火焰进行熔融。熔融的金属氧化物滴入水中，形成块状玻璃，虽然也形成一些玻璃微球。块状玻璃在研钵中粉碎，筛滤得到 83-140 目的颗粒(直径 106-180 微米)。

火焰由比率为 5 的氢气/氧气产生，长度 35 厘米。火焰方向基本水平(火焰与地面的角度约 0-20 度)。燃烧器(“KSA-40”, Koushin-rikagaku-seiskusho)出口的直径是 40 毫米。在这样条件下，火焰卷起，火焰顶端朝上。水帘和水浴分别定位于距离燃烧器 90 厘米处，并处于火焰下方。微球母料(83-140 目)通过管子(直径 15 毫米、长度 300 毫米)在火焰底部喂入。微球母料在火焰中熔融形成球状液滴，并在水帘和水浴中淬冷。将形成的微球干燥后于 1000°C 热处理 5 分钟，获得的微球透明、维氏硬度为 955 千克/毫米²。X-射线衍射分析表明：样品显示出 ZrO₂ 相。

30 实施例 33

由实施例 32 所述的方法制备透明微球。但在此实施例中，将 140-282 目的颗粒(53-106 微米)用作微球母料。

实施例 34

35 将二氧化硅粉末(“SNOW MARK SP-3”, Kinseimatech)11.55 克、氧化锆粉末(“E”, Daiichikigenso Co.)20 克、氧化铝粉末(“AES-12”, Sumitomo Chemical

Co.)26 克、氧化镁粉末(#200, Tateho Mag Co.,)1.6 克与 400 克水混合。向混合物加入 20M 的聚乙二醇(Union Carbide Co.)0.8 克作为有机粘合剂。混合物混合 20 小时, 干燥。经干燥的粉末在干燥状态进一步混合 1 小时。获得的粉末使用模具压成宽约 5 毫米、长 60 毫米、厚 3 毫米的长方柱样品。形成的样品在 500°C 焙烧、然后在 1250°C 烧结。

将烧结样品的一端固定, 在另一端用乙炔-氧燃烧器的火焰进行熔融。熔体滴入水中, 形成玻璃微球。形成的微球干燥后于 1100°C 热处理 5 分钟。获得的微球透明、维氏硬度为 1390 千克/毫米²。X-射线衍射分析表明: 样品显示出 ZrO₂ 相。

实施例 35-38

按照实施例 34 的步骤制备玻璃微球。但在此实施例中, 起始材料的组成如表 4 所示。

表 4

实施例	SiO ₂ (克)	ZrO ₂ (克)	Al ₂ O ₃ (克)	MgO (克)	硬度 (千克/毫米 ²)
35	11.55	20	26	2.0	1301
36	11.55	20	26	2.4	1208
37	11.55	20	26	2.8	1320
38	11.55	20	26	3.2	1308

微球透明, X-射线衍射分析表明: 样品显示有氧化锆相存在。

实施例 39

将二氧化硅粉末(“SNOW MARK SP-3”, Kinseimatech)1155 克、氧化锆粉末(“EP”, Daiichikigenso Co.)2000 克、氧化铝粉末(“AES-12”, Sumitomo Chemical Co.)2600 克、氧化镁粉末(# 200, Tateho Maag Co. Hyogo, 日本)320 克和分散剂(“POISE” 532A, Kao Corp.)与 8000 克水混合。混合物混合 20 小时, 干燥。经干燥的粉末研磨后, 放入玻璃容器中。容器旋转 15 分钟使粉末发生团化。过筛获得 83-140 目颗粒(直径 106-180 微米)的团化颗粒粉末。

尺寸不符合要求的团化粉末重新粉碎, 并重新团化。收集的样品在 1300°C 下焙烧 1 小时。

火焰由比率为 5 的氢气/氧气产生, 其长度 35 厘米。火焰方向基本水平(火焰与地面的角度约 0-20 度)。燃烧器(“KSA-40”, Koushin-rikagaku-seisakusho) 出

口的直径是 40 毫米。水帘和水浴分别定位于距离燃烧器 90 厘米处，并处于火焰下方。焙烧过的样品(83-140 目)通过管子(直径 15 毫米、长度 300 毫米)在火焰底部喂入。样品在火焰中熔融形成球状液滴，然后在水帘和水浴中淬冷。形成的微球干燥后于 1100°C 热处理 5 分钟。获得的微球透明、维氏硬度为 1390 千克/毫米²。X-射线衍射分析表明：样品显示出 ZrO₂ 相。

实施例 40-43

按照实施例 39 制备玻璃微球。但在此实施例中，起始材料的组成为表 5 所示。

10

表 5

实施例	SiO ₂ (克)	ZrO ₂ (克)	Al ₂ O ₃ (克)	MgO (克)	硬度 (千克/毫米 ²)
40	11.55	20	26	2.0	1310
41	11.55	20	26	2.4	1305
42	11.55	20	26	2.8	1330
43	11.55	20	26	3.2	1370

微球透明， X-射线衍射分析表明：样品显示有氧化锆相存在。

15

实施例 44

按照实施例 39 的步骤制备玻璃微球。但在此实施例中，喂入火焰的样品是未焙烧过的。形成的微球显示出与实施例 39 相似的性能。

实施例 45

20

按照实施例 39 的步骤制备玻璃微球。但在此实施例中，起始材料的组成是：二氧化硅 1150 克、氧化锆粉末 2000 克、氧化铝粉末 2600 克、碳酸钙粉末 (“ 3N-A,” karusito Co.)650 克。焙烧条件 1350°C 。

形成的微球几乎 100%是透明微球。此外，在 1100°C 热处理 5 分钟后，微球的维氏硬度是 1100 千克/毫米²。

25

实施例 46-58

熔点较低的几种另一些组合物显示出合适的熔融、结晶特性和硬度。计算出的折射率如表 6 和 7 所示。样品的制备是在玻璃容器内用手混合并摇动。将足以形成 100 克玻璃的粉末加入铂坩埚中，加热到 1500°C 保持 30 分钟，将玻璃熔体

倾倒入搅拌的水箱中。形成的玻璃料颗粒退火后是透明的并具有高硬度。将玻璃料放入氧化铝坩埚内进行热处理，加热到指定温度保持 60 分钟。硬度的测量是将玻璃料镶装在环氧圆柱体内，用 0.5 微米的氧化铝糊进行抛光。使用 Mitutoyo 压头在 100 克负荷下测出维氏硬度。相应于热处理条件，表 6 和 7 依序给出了硬度值(千克/毫米²)。

- 起始粉末
- CaO 碳酸钙(FW 100 ,对玻璃原料中的每克 CaO 使用 1.78 克, EM Science, Gibbstown , 新泽西州)
- 10 Li₂O 碳酸锂(对玻璃原料中的每克 Li₂O 使用 2.47 克, Aldrich Chemical, Milwaukee, WI)
- MgO 碱式碳酸镁(对玻璃原料中的每克 MgO 使用 2.41 克, Aldrich Chemical, Milwaukee, WI)
- Na₂O 碳酸氢钠(对玻璃原料中的每克 Na₂O 使用 2.71 克, EM Science)
- 15 B₂O₃ 硼酸(对玻璃原料中的每克 B₂O₃ 使用 1.78 克, Acros Organics, Springfield, 新泽西州)
- SiO₂ 二氧化硅(Sil-Co-Sil #90, U.S. Silica, Ottawa, I)
- ZrO₂ 无水氧化锆(Fischer Scientific, Pittsburgh, PA)
- Al₂O₃ 经煅烧过的氧化铝(Alcoa Corp., Nashville, TN)

20

表 6

预测的维氏硬度				组成(重量%)					
样品#	折射率	硬度(千克/毫米 ²)	热处理温度(°C)	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Li ₂ O	SiO ₂	ZrO ₂
46	1.77	724	经焙烧	43	50			7	
47	1.69			33	21		8	25	13
48	1.80	765,791,837	经焙烧, 850,950	52	41	7			8.5
49	1.77	739,830,853	经焙烧, 650,750	36.5	42		7.5	5.5	
50	1.70	635,709	经焙烧,850	40	28			32	

25

表 7

预测的维氏硬度				组成(重量%)						
样品#	折射率	硬度(千克/毫米 ²)	热处理温度(°C)	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	B ₂ O ₃	SiO ₂	ZrO ₂
51	1.76			48	39	7			7	
52	1.78			45	36	6			6	6
53	1.78			42	33	5	2	4	4	10
54	1.77			32	25	4	4	9	7	20
55	1.79			43	49			8		
56	1.80			40	32	5	2.5	2.5	4	14
57	1.81			36	29	5	3	3	4	20
58	1.78	776,801,818	经焙烧, 750,850	30	24	4	5	6	8	23

5

虽然上述实施例 46-58 的样品没有加工成逆反射成分，但已进行说明的这些组合物表现出本发明在实际应用中所需的性能。选出一些代表性组合物制成高度透明的、逆反射微球，制法如下：

实施例 46-49 和 55 的组合物配制了大批量的微球原料。粉末先用勺子手混 5 分钟，接着倒入 1500-2000 毫升水，加入 1 加仑的球磨机。样品研磨 24 小时，在玻璃盘上干燥，然后在铂坩埚中在 1500°C 下熔融 60 分钟，将玻璃熔体倒入高速的天然气管燃烧器火焰内，形成的颗粒收集在装有筛网的料斗中。

实施例 56 的组合物通过火焰处理预烧结颗粒而制成逆反射微球。如上述方法制备粉末料，粉末用手堆积装入浅的氧化铝舟中，于 1250°C 烧结 30 分钟。烧结料用研钵研磨，过筛分出尺寸为 7-120 微米和 20-250 微米的两部分颗粒。将经烧结的颗粒以约 0.5 克/分的速率喂入氢气/氧气玻璃吹管产生的火焰中。颗粒就贴着一钢质护板被吹管的火焰输送过去，护板上装有一个喷水装置，将水覆盖在板的表面上。

在这里参考引入的所有专利、专利文件和出版物，象都是单独引用的。本行业的熟练技术人员将会意识到：在不脱离本发明的基本精神下，可以对上述实施例进行各种变化。本发明所附的权利要求书，其范围是包括所有这些变化的。