



I263626

839916

發明專利說明書

(填寫本書件時請先行詳閱申請書後之申請須知，作※記號部分請勿填寫)

※申請案號：92103694 ※IPC分類：C03C7/06

※申請日期：92年02月21日

壹、發明名稱：

(中文)含有矽／鈦混合氧化物粉末之分散液及其製成的生
坯與成形的玻璃物件

(英文)Dispersion comprising silicon/titanium mixed
oxide powder, and green bodies and shaped glass
articles produced therefrom

貳、發明人(共6人)

發明人 1

姓名：(中文) 莫尼卡·奧斯沃

(英文) Oswald, Monika

住居所地址：(中文) 德國哈瑙布加爾路 6 c 號

(英文) Burgallee 6c, D-63454 Hanau, Germany

參、申請人(共1人)

申請人 1

姓名或名稱：(中文) 提古沙公司

(英文) Degussa Aktiengesellschaft

住居所地址：(中文) 德國杜塞爾朵夫班尼格聖佩雷茲一號

(或營業所) (英文) Bennigsenplatz 1, DE-40474 Düsseldorf,
Germany

國籍：(中文) 德國 (英文) GERMANY

代表人：(中文) 1. 吉哈德·歐布萊特 2. 伯德·諾瓦克

(英文) 1. Olbricht, Gerhard 2. Nowitzki,
Bernd

發明人 2

姓名：(中文) 克勞斯·戴勒
(英文) Deller, Klaus
住居所地址：(中文) 德國漢堡·佛瑞德賀夫路四十七號
(英文) Friedhofstrasse 47, D-63512 Hainburg,
Germany

發明人 3

姓名：(中文) 海莫特·曼果特
(英文) Mangold, Helmut
住居所地址：(中文) 德國羅登貝克因德加泰二號
(英文) In der Gartel 2, D-63517 Rodenbach,
Germany

發明人 4

姓名：(中文) 葛瑞特·史尼德
(英文) Schneider, Gerrit
住居所地址：(中文) 德國哈瑙愛伯斯丁街五十一號
(英文) Eppsteinstrasse 51, D-63456 Hanau,
Germany

發明人 5

姓名：(中文) 洛夫·克萊森
(英文) Clasen, Rolf
住居所地址：(中文) 德國薩爾布魯根彼多芬街四十五號
(英文) Beethovenstrasse 45, D-66125
Saarbrücken, Germany

發明人 6

姓名：(中文) 馬可斯·荷恩費克

(英文) Hornfeck, Markus

住居所地址：(中文) 德國貝里斯卡絲泰爾安姆因蓋斯托二號

(英文) Im Imgestal 2, D-66440 Blieskastel,
Germany

捌、聲明事項

■主張專利法第二十四條第一項優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；日期；案號 順序註記】

1.德國 ; 2002/02/27 ; 102 08 371.1

(1)

玖、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明有關一種包含熱解製備之 $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ 混合氧化物粉末之分散液、有關由其製成之生坯及成形之玻璃物件，其具有低值熱膨脹係數。

【先前技術】

形成 $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ 玻璃之已知系統之特色為其良好之熱性質、其高折射率及其低熱膨脹係數。該低值熱膨脹係數對於製造需於寬幅溫度範圍內確保尺寸準確性之光學組件而言，極為重要。

一種製造二元 $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ 之已知方法係將玻璃熔融。缺點係一方面 $1,700^\circ\text{C}$ 之熔融溫度極高，另一方面是極易於玻璃熔體冷卻期間發生相分離及反玻璃化。

另一種最常用於製造 $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ 玻璃之已知方法係溶膠-凝膠方法。在許多情況下，此包括有機金屬化合物之水解及縮合。

US 4,278,632 描述 $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ 玻璃之製造，其係使矽及鈦之醇鹽或部分水解之醇鹽於水存在下進行反應。在水解之後，將材料乾燥，且視情況燒結。

US 4,786,618 描述具有低熱膨脹係數 (ULE=超低膨脹) 之 $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ 玻璃的製造方法，其係使用鹼金屬矽酸鹽溶液與 $\text{pH}>9$ 之膠態 TiO_2 。所得之玻璃不含雜質，且具有低於二氧化矽玻璃之熱膨脹係數。此方法所製之玻璃包含介

(2)

於 3 及 10 重量 % 之間的 TiO_2 。

溶膠-凝膠方法之缺點係為僅能得到低生坯密度。因此，在乾燥及燒結期間發生高收縮率。此等程序步驟需進行得極為緩慢，經常花費數日及數週，以避免龜裂。

另外已知使用氣相沉積方法，諸如例如所謂 CVD 方法 (CVD=化學蒸汽沉積) 以製造 $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ 玻璃。此等方法中之溫度係介於 200 及 2,000°C 之間。含有最高達 16 重量 % 之 TiO_2 的澄清玻璃可藉此方法製得。

✓ US 2,305,659 及 US 5,970,751 揭示矽及鈦之前驅物一起於火焰中燃燒，以形成通稱為玻璃黑或煙灰之粒子。煙灰粒子沉積於載體上，此方式所得之多孔物體隨之於約 1,500°C 高溫下轉化成乳白狀玻璃體，其接著於更高溫下燒結，產生透明玻璃體。該玻璃體(梨晶)(通常極大)進一步加工，例如切成小塊，諸如例如，用以製造鏡片。其亦可結合以產生較大之光學物體。

煙灰法之缺點係無法在可接受之經濟支出下直接該方法製得三維玻璃物件。為得到具有各種形狀之玻璃，需機械加工 (W.T. Minehan, G. L. Messing 及 C. G. Pantano, 藉燒結醇鹽衍化球狀膠體製備之二氧化鈦-二氧化矽玻璃 (Titania-silica glasses prepared by sintering alkoxide derived spherical colloids), J. Non-Cryst. Solids 108 (1989) 163-168)。

因為沉積速率相對低，故自氣相沉積之方法的產率相當低。

(3)

$\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ 煙灰粒子之組成係出示於例如 US 5,180,411 中。呈現三種不同形式。一方面為粒徑約為 0.1 至 0.3 微米 SiO_2 與 TiO_2 混合氧化物粒子的附聚物。此外，該 $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ 附聚物表面上有銳鈦礦 TiO_2 細粒。最後，煙灰中含有直徑介於 0.2 及 1 微米之間的較大銳鈦礦結晶。自此種不均勻粉末製得均勻玻璃體極為困難，且需要高度程序技術控制，其亦可在改變組成時得到。

因為在使用煙灰法進行之氣相沉積中，得到大量未沉積之 $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ 煙灰廢棄物，故嘗試將此廢棄物使用於他處。WO 00/48775 描述一種製造玻璃之蜂巢結構的方法，其係擠塑 $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ 煙灰。其中，煙灰於有機添加劑存在下加工，產生糊漿，其先擠塑成生坯，之後藉加熱去除有機成份，最後燒結。此種方法之缺點係使用有機黏合劑，其需藉燃燒移除。此外，無法得到具有光學品質之成形 $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ 玻璃物件。

【發明內容】

本發明之目的因此係發展一種製造具有低值熱膨脹係數之 $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ 玻璃的方法，其不具有先前技術之缺點。尤其，與所述之溶膠-凝膠相反地，該方法於乾燥及燒結期間應僅具有低收縮率，且避免長反應時間。與氣相沉積方法相反地，應可直接自該方法得到具有光學品質之三維成形物件，而不需後續加工。

本發明提供一種分散液，其特徵為其包含矽/鈦混合

(4)

氧化物粉末，其 BET 表面積為 5 至 500 米²/克，係藉火焰水解法製備，且二氧化鈦含量以該粉末計係為 0.5 至 20 重量%，另外包含水及至少一種 pH 調節物質，其可在加熱時完全自反應混合物移除，且該粉末具有以該分散液計介於 40 及 80 重量%之間的固體含量。

【實施方式】

火焰水解在本發明係意指矽及鈦之化合物於氣相中於氫與氧之反應所產生的火焰中進行水解。此時形成高度分散、非多孔性主要粒子，在進一步反應期間，可一起生長而形成聚集體，其可進一步一起生長而形成附聚物。之後，亦可於該合成中得到球形粒子，視反應條件之選擇而定。

已知混合氧化物係為二氧化鈦與二氧化矽於原子等級下之充分混合，以形成 Si-O-Ti 鍵結。此外，除了二氧化鈦之外，主要粒子亦可具有二氧化矽區域。二氧化矽與二氧化鈦粉末之物理性混合物(其不適於製備本發明分散液)與本發明所使用之混合氧化物粉末不同。亦與溶膠及凝膠有所區隔，其亦含有 Si-O-Ti 鍵結，但不適於形成本發明分散液，因其多孔性結構及因其製備所致之低充填度。

與 US 5,180,411 所述之已知 SiO₂/TiO₂ 煙灰粒子不同地，其係由 SiO₂ 與 TiO₂ 之混合氧化物粒子的附聚物組成，具有銳鈦礦 TiO₂ 生長細粒、較大銳鈦礦結晶、使用於本發明分散液之矽/鈦混合氧化物粉末的粒子係為具有 Si-

(5)

O-Ti 鍵結之均勻粒子，僅於主要粒子內具有二氧化矽及二氧化鈦區域。

該矽/鈦混合氧化物粉末可另外含有微量來自起始物質之雜質，及由該程序產生之雜質。此等雜質最高可達0.5重量%，但通常不高於100 ppm。

可使用於本發明之矽/鈦混合氧化物粉末可例如藉由DE-A-42 35 996所述之方法製備，其係混合四氯化矽與四氯化鈦，並一起使用氫/空氣混合物煨燒。

混合氧化物粒子諸如22.12.2001之德國專利申請案101 63 938.4-41所描述者，亦可使用於本發明。其係藉使兩物流個別通入燃燒器內並使其於該處燃燒，之後冷卻固體之混合氧化物粉末及熱氣體，並自該固體分離該氣體而製得。此方法中，該第一物流係包含蒸發之二氧化鈦前驅物(以四氯為鈦為佳)、氫及氧或含氧之氣體。第二物流係包含蒸發之二氧化矽前驅物(以四氯化矽為佳)、氧或含氧之氣體及/或惰性氣體。該包含二氧化矽前驅物之物流可於反應空間之一或多點進料。

矽/鈦混合氧化物粉末可另外藉DE-A-196 50 500所述之方法製備。此方法中，藉霧化所得且包含鈦化合物之鹽的溶液或懸浮液之氣溶膠係進料至包含四鹵化矽、氫及空氣之氣體混合物內，與此均勻混合，該氣溶膠/氣體混合物隨之於燃燒室內之火焰中反應。

本發明分散液可包含之矽/鈦混合氧化物粉末亦可包括藉二氧化矽封包之熱解製備二氧化鈦，諸如08.08.2001

(6)

之歐洲專利申請案 01 119 108.7 所描述。

此種矽/鈦混合氧化物粉末係藉著於攪拌下添加 TiO_2 分散液及例如四乙氧基矽烷及水於溶解於水中之鹼，分離，視情況洗滌且乾燥該反應產物而製得。

該矽/鈦混合氧化物粉末之 BET 表面積可介於 5 及 500 米²/克之間。BET 表面積介於 20 及 300 米²/克之間的粉末特別有利於本發明分散液。

該矽/鈦混合氧化物粉末之二氧化鈦含量可為 0.5 至 20 重量%。較佳具體實例中，該矽/鈦混合氧化物粉末之二氧化鈦含量可為 2 至 12 重量%，特佳具體實例為 6 至 8 重量%。

除了矽/鈦混合氧化物粉末之外，本發明分散液係包含水及至少一種 pH 調節物質，其可於加熱時完全自反應混合物移除。本發明分散液含有水，以作為液相之主成份。本發明分散液中不含進行例如黏合劑功能之有機化合物。僅有 pH-調節物質可具有有機性質。本發明分散液之 pH 可為酸 pH 範圍 (pH 1 至 5) 或鹼性 pH 範圍 (pH 8.5 至 14)。較佳之 pH 調節化合物有銨化合物，諸如氨、氟化銨、氫氧化四烷基銨、或鹽酸、乙酸、甲酸、甲酸鹽、乙酸鹽。此等物質或其反應產物於分散液中 (因具揮發性) 可於玻璃 (其可自本發明分散液製得) 回火或燒結時藉加熱而輕易移除。分散液僅需最少量之此等化合物，以調節 pH。

該分散液中矽/鈦混合氧化物粉末之固體含量可介於 40 及 80 重量%之間。高度充填量易產生乾燥收縮率低而無裂紋之生坯。本發明分散液亦可於高充填度下傾倒。

(7)

特定具體實例中，本發明分散液可包含具有高 BET 表面積之矽/鈦混合氧化物粉末及具有低 BET 表面積者，該高 BET 表面積之矽/鈦混合氧化物粉末的表面積至少為該低 BET 表面積之矽/鈦混合氧化物粉末的表面積之兩倍，而低 BET 表面積之矽/鈦混合氧化物粉末相對於高 BET 表面積者之重量比係介於 60:40 及 99.5:0.5 之間。含有此種矽/鈦混合氧化物粉末組成物之分散液特別適用於製造具有極低膨脹係數之成形玻璃物件。

本發明亦提供一種製備本發明分散液之方法，其特徵為該矽/鈦混合氧化物粉末係於水介質及至少一種 pH 調節物質(其可於加熱時完全自反應混合物移除)中，藉由分散裝置分散。可採用溶解器、齒盤、轉子-定子機、珠磨機、攪動珠磨機、行星式捏和機、行星式混合機、高壓均質機或此等裝置之組合物，以作為分散裝置。

本發明亦提供一種使用本發明分散液製得之生坯，其中相對生坯密度係介於 40 及 85% 之間，以至少 50% 為佳，尤其是 60 及 80% 之間。本發明生坯不具有裂紋且具有高值強度。

本發明亦提供一種製造生坯之方法，其特徵為本發明分散液倒入模具中，以疏水性材料為佳，且在介於 20 及 40 °C 間之溫度下乾燥，視情況在移除模具後於 60 至 120 °C 下後乾燥，且視情況於約 800 °C (750 至 850 °C) 之溫度下煅燒。之後，該生坯之線性乾燥收縮率通常不大於 10%。

乾燥或後乾燥之後，該生坯可於約 800 °C (750 至 850 °C

(8)

)下於包含氮或氟及氧之氛圍中處理。

本發明亦提供一種具有光學品質之成形玻璃物件，其熱膨脹係數不大於 $0.5 \cdot 10^{-6}/K$ ，其包含熱解製備矽/鈦混合氧化物粉末，此粉末之 BET 表面積係為 5 至 500 米²/克，二氧化鈦含量以粉末計為 0.5 至 20 重量%，以 2 至 12 重量% 為佳，尤其是 6 至 8 重量%。

已知光學品質係意指該燒結成形玻璃物件具有下列特性：

- 無氣泡
- 不具有可偵測之孔隙度
- 密度及折射率對應於理論值
- 於 X-射線中係非晶性
- 藉羅曼 (Raman) 光譜測定法未測得晶狀 TiO_2 成份
- 成份玻璃物件之線性熱膨脹 (CTE) 於 20°C 至 900°C 範圍內係低於 $0.5 \cdot 10^{-6}/K$
- 成形玻璃物件於 1,000 奈米下測定之透光度大於 99%。此時測定十毫米厚方格之透光度，藉前後之反射損失校正。

本發明亦提供一種製造成形玻璃物件之方法，其特徵為該生坯係於介於 1,050 及 1,600°C 間之溫度下於氣體氛圍或於真空中燒結，以介於 1,100 及 1,300°C 之間為佳。

該氣體氛圍可為氣體氮、氬、氫、二氧化碳、此等氣體彼此之混合物及/或與氧之混合物，或還原性氣體氛圍。該氣體氛圍可另外包含少量水蒸汽。

較佳具體實例中，該燒結可於氮/氧氣體氛圍中進行

(9)

，其氧含量可介於 0.1 及 70 體積 % 氧之間，以介於 1 及 20 體積 % 之間為佳，而介於 2 及 5 體積 % 之間特佳。

該方法亦可另外包括另一程序步驟，其中，在燒結之後，成形之玻璃物件完全熔融或僅表面熔融。

本發明亦提供本發明成份玻璃物件之用途，其係使用於光學設備之領域，諸如例如面鏡及透鏡，作為極端 UV 範圍之設備用的組件，例如作為面鏡支架、用於製造光波傳導器。

實施例 1：

分散液：總容量約 500 毫升且底部具有四組件攪拌器(四個各相距 90° 之槳片)之高速溶解器(最高約 10,000 rpm)中充分 53 毫升二次蒸餾水。添加 1.2 克 25 重量 % TMAH(氫氧化四甲基銨)水溶液。之後，攪入 46 克熱解製備之 $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ 混合氧化物粉末，其 $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ 比例為 93:7 且 BET 表面積為 40 米²/克，且根據 DE-A-42 35 996 製備。攪拌之後，分散液之 pH 約為 9。添加另外 4.8 克 TMAH 溶液，之後添加 1.15 克甲酸甲酯。分散液視情況過篩(40 微米篩目寬度)。分散液具有約 42 重量 % 之充填程度。

生坯：該分散液或倒入塑料或乳膠之開放模具內，或於稍高壓力下封閉於任何幾何形狀而不透水之塑料密閉薄膜中，例如管膜。於加熱箱中加熱至約 40°C 之後，分散液於約 4 分鐘之後開始固化，在約 2 小時之後，試樣係為固體。

該開放模具於空氣中於室溫下乾燥約一日。或，於循

(10)

環空氣乾燥箱中之乾燥時間可縮短。

密閉模具係保持於室溫下歷經約一日，之後開啓，之後於空氣中如前文所述般地乾燥。

後乾燥係於 75°C 及 120°C 下於循環空氣乾燥箱中各進行一日。時間可藉著將氛圍濕度或溫度曲線最佳化而縮短，或亦可例如使用微波加熱而縮短。乾燥之後，可於 160°C 下移除之試樣水含量係 <0.1 %。

該試樣隨之於 800°C 下煨燒約四小時。此時使用兩側上具有氣體連接器且導入電熱罩爐之二氧化矽玻璃管。

試樣之純化可使用與煨燒相同之裝置進行。其係於環境壓力下於 50 毫升/分鐘半導體品質之氯化氫氣體的氣流中進行。該試樣附近之溫度約為 950°C。程序歷程係視試樣尺寸而定。若試樣具有 10 厘米直徑，則該過程花費約 4 小時。

成形玻璃物件：該生坯隨之燒結。此時使用三種燒結方法：

A) 於 1100 型真空爐中燒結，使用鎢電阻加熱元件，Thermal Technologie, Bayreuth: 壓力 $<1 \cdot 10^{-4}$ mbar，燒結溫度 1,350°C，保持時間 30 分鐘。試樣在燒結後顯示輕度藍色著色，因為 TiO_2 還原成 Ti^{3+} 。該藍色可藉由改變溫度曲線來避免(例如 1,260°C，300 分鐘保持時間)。

B) 於純氫(工業級，500 毫升/分鐘)下於垂直分區燒結爐中在下列條件下燒結

(1) 1,350°C 及約 10 毫米/分鐘之前進速度或

(11)

(2) 1,200°C，1毫米/分鐘前進速度。

該爐具有直徑為150毫米之垂直二氧化矽玻璃操作管，該試樣係保持於位在氧化鋁桿上之二氧化矽玻璃燒杯中。該氧化鋁桿係壓入二氧化矽玻璃管中心，垂直集中地通經該分區燒結爐之加熱區。該分區燒結爐具有相對於高度對稱之溫度曲線，約於爐中間具有最大值。該試樣在 B1具有低於真空燒結輕微之藍色著色情況。使用最佳溫度曲線 B2得到無任何藍色著色之試樣。

C)如 B)所述之分區燒結，但使用氮/氧混合物。氧含量相對於氮含量係為3莫耳%。溫度參數之變化係如 B1及 B2所描述。

該燒結成形玻璃物件具有下列特色：

- 無氣泡
- 不具有可偵測之孔隙度
- 密度及折射率對應於理論值
- 於 X-射線中係非晶性
- 藉羅曼 (Raman)光譜測定法未測得晶狀 TiO_2 成份
- 成份玻璃物件之線性熱膨脹 (CTE)於 20°C 至 900°C 範圍內係低於 $0.5 * 10^{-6}/\text{K}$
- 成形玻璃物件於 1,000奈米下測定之透光度大於 99%。此時測定十毫米厚方格之透光度，藉前後之反射損失校正。

成形玻璃物件可進行各種後處理：

D)試樣之較低接觸熔融：

試樣藉著於玻璃車床上於火焰中不接觸下逐區移動而

(12)

熔融。未發現有任何再沸效應或發泡。

E) 試樣之熱等張壓壓縮：

試樣於不高於 1,600°C 之溫度下，於 2,000 巴最大值下進行熱等張壓縮。使用氫、氮、氬及氧 (最大 1,200°C，2,000 巴) 作為氛圍。

F) 試樣於 D) 或 E) 以後的回火：

該試樣經回火以建立均勻折射率曲線。此係與試樣中虛擬溫度之均勻度有關。

在後處理期間，存在個別試樣中之成形玻璃物件的藍化消失。不發現相分離。在後處理步驟之後，該試樣於 X-射線中持續為非晶性。通經 F) 之試樣顯示下列性質：

(Q1) 包括第 0 至 5 類。包括類別係取自康寧之康寧編號 7940 石英玻璃 (Corning Code 7940 Quartz Glass, Corning)。

(Q2) 於 100 毫米試樣直徑及 100 毫米試樣厚度下之折射率均勻性 $< 0.5 * 10^{-6}$ 。

其他實施例與實施例 1 相異處為分散液之組成及製備。表中列出實施例 1 至 8 之分散液的組成。實施例 1 至 6 之成形玻璃物件的品質係對應於實施例 1 者。實施例 7 顯示於 20°C 及 900°C 範圍中於 $0.2 * 10^{-6}/K$ 下稍高之膨脹係數。對照例 (實施例 8) 非以矽/鈦混合氧化物粉末為主，而係以 SiO_2 粉末與 TiO_2 粉末之物理性混合物為主。所得之成形玻璃物件不透明，不論使用何種方法。顯示有重要結晶含量，其係藉羅曼光譜測定法及 X-射線繞射法偵測。部分試樣具有髒污之藍色。即使使用後處理步驟，仍未製得均勻透

(13)

明之玻璃。

表：分散液之組成⁽¹⁾

實施例	粉末		pH 調節劑	
	BET	固體含量	1	2
	m ² /g	wt. %		
1	40	42	TMAH	甲酸甲酯
2	40	65	TMAH	甲酸甲酯
3	10	70	TMAH	甲酸甲酯
	50			
4	42	67	NH ₄ F	-
5	42	51	TMAH	HCl
6	42	67	HCl	-
7	42	51	NH ₄ F	-
8	50	44	TMAH	甲酸甲酯
	50			

(1) 實施例 1 至 7：SiO₂/TiO₂ 混合氧化物粉末；SiO₂/TiO₂ 比例：實施例 1 至 6：93:7；實施例 7：97:3；實施例 8：SiO₂ 粉末與 TiO₂ 粉末之物理性混合物，SiO₂/TiO₂ 比例 = 97:3。

實施例 2：

製備實施例 1 之分散液，但使用 53 毫升之二次蒸餾水，總量 6 克之 25 重量 % TMAH 水溶液，105 克熱解製備

(14)

SiO₂/TiO₂混合氧化物粉末及1.15克甲酸甲酯。該分散液具有約65重量%之充填度。發現較實施例1低之乾燥及燒結收縮率。

實施例3：

製備實施例1之分散液，但使用53毫升之二次蒸餾水，總量6克之25重量% TMAH 水溶液，128克熱解製備SiO₂/TiO₂混合氧化物粉末(BET=10米²/克)、6克熱解製備SiO₂/TiO₂混合氧化物粉末(BET=50米²/克)，兩粉末之SiO₂/TiO₂比例皆為93:7，及1.15克甲酸甲酯。該分散液具有約70重量%之固體含量。該生坯具有高機械強度及低乾燥收縮率。

實施例4：

300毫升二次蒸餾水、2.4克氟化銨、610克 SiO₂/TiO₂混合氧化物粉末(BET=42米²/克，SiO₂/TiO₂=93:7)藉溶解器分散。該分散液之固體含量係為67重量%。該分散液於真空中攪拌兩小時，期間儘可能移除氣泡。之後，該分散液使用60微米篩目寬度之篩網過篩。試樣導入開放模具內及密閉模具內，如實施例1所述。在室溫下48小時之後，自模具取出試樣。

實施例5：

210克 SiO₂/TiO₂混合氧化物粉末(BET=42米²/克，

(15)

$\text{SiO}_2/\text{TiO}_2=93:7$)藉溶解器分散於300毫升二次蒸餾水中。分散液之固體含量係為41重量%。添加2毫升 TMAH(25百分比溶液)之後，再添加另外100克 $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ 混合氧化物粉末。分散液之固體含量現在係為51重量%。之後，添加0.5毫升鹽酸(30重量%)，分散液倒入模具內。如實施例1所述般地進行乾燥及燒結。

實施例6：

300毫升二次蒸餾水及總量610克之 $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ 混合氧化物粉末(BET=42米²/克， $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2=93:7$)藉溶解器分散。操作期間，在各添加100克混合氧化物粉末之後，該 pH 各藉由添加濃鹽酸調至 pH 2.0。該分散液之固體含量在分散整體量之粉末之後係為67重量%。該分散液於真空中攪拌兩小時，期間儘可能移除氣泡。之後，該分散液使用60微米篩目寬度之篩網過篩。試樣如實施例1所述般地導入開放模具內。在室溫下歷經48小時之後，自模具取出試樣。之後，如實施例1般地進行其他方法。

實施例7：

如同實施例4，但使用 $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ 為97:3之熱解製備 $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ 粉末。

實施例8：

300毫升二次蒸餾水、2.4克氟化銨、220克熱解製備

(16)

SiO₂粉末 (BET=50米²/克, OX 50, Degussa AG)及17克熱解製備之TiO₂粉末 (BET=50米²/克)藉溶解器分散。此法所得之分散液的SiO₂/TiO₂為97:3。該分散液之固體含量係為44重量%。該分散液於真空中攪拌兩小時,期間儘可能移除氣泡。之後,該分散液使用60微米篩目寬度之篩網過篩。試樣導入開放模具內及密閉模具內,如實施例1所述。在室溫下48小時之後,自模具取出試樣。其他方法對應於實施例1。

肆、中文發明摘要

發明之名稱：含有矽/鈦混合氧化物粉末之分散液及由其製成的生坯與成形的玻璃物件

一種包含矽/鈦混合氧化物粉末之分散液，該粉末具有5至500米²/克之 BET 表面積，係藉由火焰水解法製備，且以該粉末計係具有0.5至20重量%之二氧化鈦含量，該分散液另外包含水及至少一種 pH 調節物質，其可在加熱時完全自反應混合物移除，該粉末具有以該分散液計介於40及80重量%之間的固體含量。一種自該分散液製成之生坯，其相對生坯密度係介於40及85%之間。一種具有光學品質之成形玻璃物件，其熱膨脹係數不大於 $0.5 \cdot 10^{-6}/K$ 且係自該生坯製得。

伍、英文發明摘要

發明之名稱：

**Dispersion comprising silicon/titanium mixed oxide powder,
and green bodies and shaped glass articles produced
therefrom**

Dispersion comprising silicon/titanium mixed oxide powder with a BET surface area of 5 to 500 m²/g which has been prepared by flame hydrolysis and has a titanium dioxide content of 0.5 to 20 wt.%, based on the powder, furthermore water and at least one pH-regulating substance which can be removed completely from the reaction mixture on heating, the powder having a solids content of between 40 and 80 wt.%, based on the dispersion. A green body produced therefrom with a relative green density of between 40 and 85%. A shaped glass article of optical quality with a coefficient of thermal expansion of not more than $0.5 \cdot 10^{-6}/K$ produced from the green body.

- 陸、(一)、本案指定代表圖為：第____圖
(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：

無

- 柒、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無

拾、申請專利範圍

附件二A：第92103694號修正後無劃線之
中文申請專利範圍替換本 民國93年9月24日呈

1. 一種分散液，其特徵在於其包含矽/鈦混合氧化物粉末，該粉末之 BET 表面積為 5 至 500 米²/克，係藉火焰水解法製備，且二氧化鈦含量以該粉末計係為 0.5 至 20 重量%，該分散液另外包含水及至少一種 pH 調節物質，此物質可在加熱時完全自反應混合物中移除，且該粉末具有以該分散液計介於 40 及 80 重量%之間的固體含量。

2. 如申請專利範圍第 1 項之分散液，其中係包含具有高 BET 表面積之矽/鈦混合氧化物粉末及具有低 BET 表面積者，該高 BET 表面積之矽/鈦混合氧化物粉末的表面積為該低 BET 表面積之矽/鈦混合氧化物粉末的表面積之至少兩倍，而低 BET 表面積之矽/鈦混合氧化物粉末對高 BET 表面積者之重量比係介於 60:40 及 99.5:0.5 之間。

3. 一種製備如申請專利範圍第 1 或 2 項之分散液的方法，其特徵為藉由分散裝置將該矽/鈦混合氧化物粉末分散於水及至少一種 pH 調節物質之介質中，該 pH 調節物質可於加熱時完全自反應混合物中移除。

4. 一種生坯，其特徵在於係由申請專利範圍第 1 或 2 項之分散液製得，且其相對生坯密度係介於 40 及 85% 之間。

5. 如申請專利範圍第 4 項之生坯，其中該相對生坯密

I263626

(2)

度為至少 50%。

6. 如申請專利範圍第 4 或 5 項之生坯，其中該相對生坯密度係介於 60% 至 80% 之間。

7. 一種製造如申請專利範圍第 4 至 6 項中任一項之生坯的方法，其特徵為將申請專利範圍第 1 或 2 項之分散液倒入模具（以疏水性材料者為佳）中，且在介於 20 及 40°C 間之溫度下乾燥，選擇性在移除模具後於 60 至 120°C 下後乾燥，然後選擇性於 750 至 850°C 之溫度下煅燒。

8. 如申請專利範圍第 7 項之方法，其中在乾燥或後乾燥之後，該生坯係於 750 至 850°C 下於包含氮、氯化氫、氟及 / 或 氧之氛圍中處理。

9. 一種具有光學品質之成形玻璃物件，其熱膨脹係數不大於 $0.5 \cdot 10^{-6}/K$ ，且係由以熱解製備之矽 / 鈦混合氧化物粉末製得，此粉末之 BET 表面積係為 5 至 500 米²/克，且二氧化鈦含量以粉末計為 0.5 至 20 重量%。

10. 一種製造如申請專利範圍第 9 項之成形玻璃物件的方法，其特徵在於令申請專利範圍第 4 至 6 項中任一項之生坯於介於 1,050 及 1,600°C 間之溫度下於氣體氛圍或於真空中燒結。

11. 如申請專利範圍第 10 項之方法，其中在燒結之後，將該成形玻璃物件完全熔化或僅表面熔化。

12. 一種如申請專利範圍第 9 項之成形玻璃物件的用途，其係用於光學設備之領域，例如面鏡及透鏡，作為極端 UV 範圍之設備用的組件，例如作為面鏡支架，用於預

I263626

(3)

成形以製造光波傳導器。