

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2019 年 12 月 19 日 (19.12.2019)



(10) 国际公布号
WO 2019/237692 A1

- (51) 国际专利分类号:
C04B 35/488 (2006.01) *H04M 1/02* (2006.01)
C04B 35/622 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2018/121026
- (22) 国际申请日: 2018 年 12 月 14 日 (14.12.2018)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201810623598.8 2018年6月15日 (15.06.2018) CN
- (71) 申请人: 广东工业大学 (GUANGDONG UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) [CN/CN]; 中国广东省广州市番禺区广州大学城外环西路 100 号, Guangdong 510006 (CN)。

- (72) 发明人: 黄荣厦 (HUANG, Rongxia); 中国广东省广州市番禺区广州大学城外环西路 100 号, Guangdong 510006 (CN)。刘胜岚 (LIU, Shenglan); 中国广东省广州市番禺区广州大学城外环西路 100 号, Guangdong 510006 (CN)。李文杰 (LI, Wenjie); 中国广东省广州市番禺区广州大学城外环西路 100 号, Guangdong 510006 (CN)。叶顺达 (YE, Shunda); 中国广东省广州市番禺区广州大学城外环西路 100 号, Guangdong 510006 (CN)。林华泰 (LIN, Huatay); 中国广东省广州市番禺区广州大学城外环西路 100 号, Guangdong 510006 (CN)。
- (74) 代理人: 广州嘉权专利商标事务所有限公司 (JIAQUAN IP LAW FIRM); 中国广东省广州市天河区黄埔大道西 100 号富力盈泰广场 A 栋 910 郑勇, Guangdong 510627 (CN)。

(54) Title: MULTI-COLOR ZIRCONIUM OXIDE CERAMIC SHEET, PREPARATION METHOD AND APPLICATION THERE-OF

(54) 发明名称: 一种多色氧化锆陶瓷片及其制备方法和应用

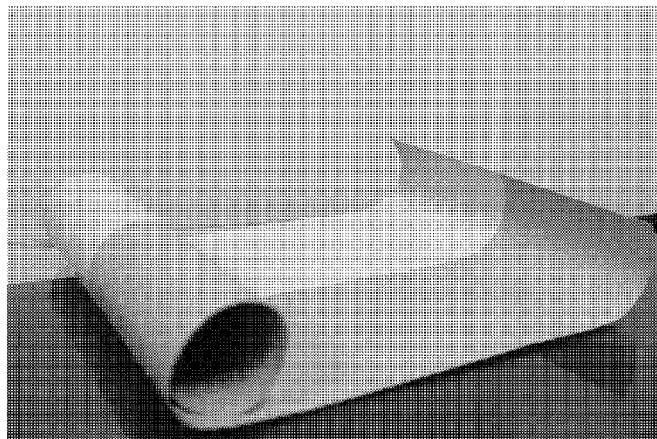


图 3

(57) Abstract: Disclosed is a multi-color zirconium oxide ceramic sheet, a preparation method, and an application thereof. The zirconium oxide ceramic sheet is prepared by using yttrium-stabilized zirconium oxide powder as the main material, adding a reinforcing agent, a color toner, a pH adjuster, a binder, a plasticizer, a dispersant, and anhydrous ethanol-butanone azeotrope thereto, and ball-milling to obtain a single-color casting slurry. The single-color casting slurry is prepared by a multi-channel casting method to obtain a multi-color zirconium oxide plain blank strip, which is cut into a plain blank sheet and then molded by an isothermal pressing to obtain a three-dimensional multi-color blank body, followed by performing a binder removal process and a sintering process. The zirconium oxide ceramic sheet can be applied in the field of mobile phone back covers after shape processing, rough grinding and polishing.



WO 2019/237692 A1

(81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

根据细则4.17的声明:

— 发明人资格(细则4.17(iv))

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

(57) 摘要: 一种多色氧化锆陶瓷片及其制备方法和应用, 所述氧化锆陶瓷片是以钇稳定氧化锆粉体为主要原料, 通过添加增强剂、调色剂、pH调整剂、粘接剂、增塑剂、分散剂和无水乙醇-丁酮共沸物, 通过球磨获得单色流延浆料; 采用多通道流延法将单色流延浆料制备得到多色氧化锆陶瓷素坯带, 将其裁切成素坯片后经过温等静压进行成型, 得到三维的多色素坯体, 再经排胶、烧结后制得。将该氧化锆陶瓷片经过外形加工、粗磨和抛光, 可应用在手机背壳制备领域中。

一种多色氧化锆陶瓷片及其制备方法和应用

技术领域

本发明属于功能陶瓷技术领域，更具体地，涉及一种多色氧化锆陶瓷片及其制备方法和应用。

背景技术

近年来，由于氧化锆具有断裂强度高，断裂韧性高，硬度高等优点，被认为是手机后盖的理想材料之一。并且已经逐步应用在手机或者可穿戴产品上。然而，目前的氧化锆陶瓷手机后盖的颜色基本均为单一的颜色，例如专利CN 104003714 B中提到一种氧化锆陶瓷制备多种颜色手机零件的方法，该方法可以制备出多种颜色的手机零件，此专利所谓的多种颜色，指的是可以制备多种颜色是手机零件，但是每一个手机零件只有单一的颜色（如黑色，钛银色，白色，粉色等）。如果可以使单个氧化锆陶瓷手机零部件上同时具有多种颜色，将会使得产品具有更多的选择性，满足更广泛的需求。

发明内容

为了解决上述现有技术存在的不足和缺点，本发明首要目的在于提供一种多色氧化锆陶瓷片。

本发明的另一目的在于提供上述多色氧化锆陶瓷片的制备方法。

本发明的再一目的在于提供上述多色氧化锆陶瓷片的应用。

本发明的目的通过下述技术方案来实现：

一种多色氧化锆陶瓷片，所述氧化锆陶瓷片是以钇稳定氧化锆粉体为主要原料，通过添加增强剂、调色剂、pH调整剂、粘接剂、增塑剂、分散剂和无水乙醇-丁酮共沸物，通过球磨获得单色流延浆料；采用多通道流延法将单色流延浆料制备得到多色氧化锆陶瓷素坯带，将其裁切成素坯片后经过温等静压进行成型，得到三维的多色素坯体，再经排胶、烧结后制得。

优选地，所述钇稳定氧化锆粉的粒径为 30~300nm，其纯度为 99%~100%；所述 pH 调整剂为氧氯化锆；所述增强剂为无水氯化铝、六水氯化铝或六水硝酸钇的一种以上；所述的粘接剂为聚乙烯醇缩丁醛；所述增塑剂为三甘醇二异辛酸酯或/和二丙二醇二苯甲酸酯；所述分散剂为聚乙二醇、双十二烷基二甲基溴化铵或十六烷基三甲基溴化铵的一种或任意两种混合。

优选地，所述调色剂为稀土金属盐或过渡金属盐，所述稀土金属盐或过渡金属盐可溶于乙醇或丁酮。

更为优选地，所述稀土金属盐为稀土金属硝酸盐，稀土金属硫酸盐，稀土金属氯化盐，稀土金属氧氟化盐，稀土金属柠檬酸盐或稀土金属乙酸盐中的一种以上；所述过渡金属盐为过渡金属硝酸盐，过渡金属硫酸盐，过渡金属氯化盐，过渡金属氧氟化盐，过渡金属柠檬酸盐或过渡金属乙酸盐中的一种以上。

进一步地，所述稀土金属为铈、镨、钕、钐、铕、铽、铈、铟、铪、铌、钽、钨、铼、钼、铯或钇，所述过渡金属为钒、铬、锰、铁、钴、镍或铜。

优选地，所述钇稳定氧化锆粉和增强剂的质量比为（8~100）：1；所述钇稳定氧化锆粉和分散剂的质量比为（40~60）：1；所述钇稳定氧化锆粉和粘接剂的质量比为（7~20）：1；所述钇稳定氧化锆粉和增塑剂的质量比为（7~20）：1；所述调色剂和钇稳定氧化锆粉的质量比为 1：（5~50）。

优选地，所述温等静压的温度为 75~90℃，压力为 100~150MPa；所述排胶的最高温度为 600~1000℃，排胶的升温速率为 0.3~3℃/min，在排胶的最高温度保温 0.5~1 h；所述烧结的温度为 1300~1500℃，烧结的升温速率为 5~15℃/min，在烧结的保温时间为 2~4 h。

所述的多色氧化锆陶瓷片的制备方法，包括如下具体步骤：

S1. 多色流延浆料的制备：①称取钇稳定氧化锆粉、增强剂、调色剂、浆料 pH 调整剂和分散剂，添加无水乙醇-丁酮共沸物，进行第一次球磨，制得浆料 A；②将粘接剂和增塑剂加入浆料 A 中，进行第二次球磨，制得浆料 B；③将浆料 B 在真空度为 0.1Pa 的条件下脱泡，得到单色浆料 C；

S2. 多色氧化锆陶瓷素坯带的制备：采用多通道流延法将不同颜色的单色浆料 C 进行素坯成型，具体方式如下：将不同颜色的单色浆料 C 通过流延浆料注入管注入到被分隔开的流延浆料料槽内，同时通过可编程伺服电机组控制器控制可编程伺服电机推动可移动料槽隔板进行左右移动，并调节卷膜电机的速率，使与卷膜电机相连接的卷筒带动聚酯膜移动，此时，任一可移动料槽隔板相邻的两种不同单色浆料将在流延浆料料槽和流延刮刀 1 之间的空隙处相互接触，再流经流延刮刀 1 和流延刮刀 2 后，经干燥后，获得素坯带；

S3. 将步骤 S2 所得素坯带裁切和打孔，获得素坯片；

S4. 将素坯片放置在模具中，用温等静压成型，得到具有三维的多色素坯体；

S5. 将多色素坯体在脱脂炉中进行埋粉排胶，再经过烧结后，获得多色氧化

锆陶瓷片。

优选地，步骤S1中所述增强剂和钇稳定氧化锆粉的总质量与无水乙醇-丁酮共沸物的质量比为1：（1.2~1.5），所述第一次球磨的时间为15~20h，所述第二次球磨的总时间为15~24 h；步骤S2中所述素坯带的厚度为0.6~1.5mm。

所述的多色氧化锆陶瓷片在制备手机背壳领域中的应用。

本发明以纳米钇稳定氧化锆粉体为主要原料，通过添加一定量的增强剂及依据颜色所需的调色剂，采用经过改进的流延机料槽和针对多色浆料流延易于在浆料界面处产生裂纹而发明的配方，使用流延法制备出多色氧化锆陶瓷手机后盖生坯，直接裁切成所需形状的坯片或者裁切坯片后经过温等静压进行三维造型，再经过排胶、烧结制备出多色氧化锆陶瓷件，最后经过外形加工、粗磨和抛光，获得多色氧化锆陶瓷手机背壳。

与现有技术相比，本发明具有以下有益效果：

1. 本发明通过配备不同颜色的浆料，采用多通道流延的方式，经造型、脱脂和烧结后，制备出同板多色氧化锆陶瓷片，此多色氧化锆陶瓷片可应用在手机背壳的制备。一方面是实现低成本大规模生产，另一方面使得单一氧化锆手机背壳同时具有多种颜色，满足个性化和艺术效果的需求。
2. 本发明的方法使多色浆料流延在浆料界面处不易于产生裂纹，使所制得的素坯带无气孔、无裂纹。

附图说明

图 1 是多通道流延装置示意图。

图 2 是双通道料槽示意图。

图 3 是实施例 1 中采用双通道流延制备的灰白双色素坯的照片。

具体实施方式

下面结合具体实施例进一步说明本发明的内容，但不应理解为对本发明的限制。若未特别指明，实施例中所用的技术手段为本领域技术人员所熟知的常规手段。除非特别说明，本发明采用的试剂、方法和设备为本技术领域常规试剂、方法和设备。

图 1 是多通道流延装置的示意图。其中，S1 为流延浆料注入管；S2 为可移动料槽隔板；S3 为可移动料槽隔板连接杆；S4 为可编程伺服电机组；S5 为可编

程伺服电机组控制器；S6 为流延机头外框；S7 为流延刮刀 1；S8 为流延刮刀 2；S9 为流延浆料料槽；S10 为流延浆料料槽 S9 与流延刮刀 1 之间的间隙；S11 为卷膜电机；S12 为卷筒；S13 为聚酯膜。

利用多通道流延法采用上述装置将不同颜色的单色浆料进行素坯成型，具体方式如下：将不同颜色的单色浆料通过流延浆料注入管 S1 注入到被分隔开的流延浆料料槽 S9 内，同时通过可编程伺服电机组控制器 S5 控制可编程伺服电机组 S4，控制可移动料槽隔板连接杆 S3 推动可移动料槽隔板 S2 进行左右移动，并调节卷膜电机 S11 的速率，使与卷膜电机相 S11 连接的卷筒 S12 带动聚酯膜 S13 移动，此时，任一可移动料槽隔板相邻的两种不同单色的浆料将在流延浆料料槽 S9 和流延刮刀 1-S7 之间的空隙 S10 处相互接触，再流经流延刮刀 1-S7 和流延刮刀 2-S8 后，经干燥后，获得素坯带。

实施例 1

1. 灰色流延浆料的制备：①称量钇稳定氧化锆粉($d_{50}=300\text{nm}$)、增强剂六水氯化铝、调色剂六水硝酸钆和分散剂聚乙二醇；其中，增强剂：钇稳定氧化锆粉的重量比为1：10.6；调色剂与钇稳定氧化锆粉的重量比为1：7，分散剂与钇稳定氧化锆粉的重量比为1：50；添加重量为增强剂与钇稳定氧化锆粉总重量的1.2倍的无水乙醇-丁酮共沸物，以氧化锆球为球磨介质，混合球磨20 h，制得浆料A1；②往浆料A1中加入粘接剂聚乙烯醇缩丁醛和增塑剂二丙二醇二苯甲酸酯；增塑剂与钇稳定氧化锆粉的质量比为1：12；粘接剂与钇稳定氧化锆粉的质量为1：12；再次混合球磨24 h，制得浆料B1；③将浆料B1在真空度为0.1Pa的条件下脱泡，得到灰色流延浆料C1，其粘度大约为10000mPa·s；

2. 白色流延浆料的制备：①称量钇稳定氧化锆粉($d_{50}=300\text{nm}$)、增强剂六水氯化铝和分散剂聚乙二醇；其中，增强剂和钇稳定氧化锆粉的重量比为1：10.6；分散剂与钇稳定氧化锆粉的质量比为1：50；添加重量为增强剂与钇稳定氧化锆粉总重量1.2倍的无水乙醇-丁酮共沸物，以氧化锆球为球磨介质，混合球磨20 h，制得浆料A2；②往浆料A2中加入粘接剂聚乙烯醇缩丁醛和增塑剂二丙二醇二苯甲酸酯；增塑剂与钇稳定氧化锆粉的质量比为1：8；粘接剂与钇稳定氧化锆粉的质量比为1：8，再次混合球磨16 h，制得浆料B2；依据灰色浆料C2的pH值，添加氧氯化锆，将白色浆料的pH值调整到与灰色浆料pH值相近，再继续球磨8 h，制得浆料D1。③将浆料D1在真空度为0.1Pa的条件下脱泡，得到白色流延浆料C2，

其粘度大约为10000mPa·s;

3. 灰白双色素坯带的制备: 将灰色浆料 C1 和白色浆料 C2 采用双通道流延法进行素坯成型, 双通道料槽如图 2 所示。在流延浆料料槽 S9 中间有一个可移动料槽隔板 S2, 流延刮刀 1-S7 刀口距离聚脂膜 S13 的高度为 2mm, 流延刮刀 2-S8 刀口距离聚酯膜 S13 的高度为 1.9mm, 将灰色浆料 C1 倒入可移动料槽隔板 S2 的一侧, 将白色浆料 C2 倒入料槽隔板 S2 的另一侧。可移动料槽隔板 S2 相邻的灰色浆料 C1 和白色浆料 C2 将在流延浆料料槽 S9 和流延刮刀 1-S7 之间的空隙处相互接触, 再流经流延刮刀 1-S7 和流延刮刀 2-S8 后, 浆料流经 25°C-35°C-45°C-55°C-65°C 分区段干燥后经干燥后, 获得灰白双色素坯带, 该灰白双色素坯带无气孔和无裂纹, 其灰白双色素坯带的颜色和形貌如图 3 所示。

实施例 2

1. 灰色流延浆料的制备: ①称量钇稳定氧化锆粉(d_{50} 小于50nm)、增强剂六水氯化铝、调色剂六水硝酸钆和复合分散剂(十六烷基三甲基溴化铵: 双十二烷基二甲基溴化铵的质量比为1: 1); 增强剂和钇稳定氧化锆粉的重量比为1: 10.6; 调色剂与钇稳定氧化锆粉的质量比为1: 7; 复合分散剂与钇稳定氧化锆粉的质量比为1: 40; 添加重量为增强剂与钇稳定氧化锆粉总重量1.2倍的无水乙醇-丁酮共沸物, 以氧化锆球为球磨介质, 混合球磨20 h, 制得浆料A3; ②往浆料A3中加入粘接剂聚乙烯醇缩丁醛和复合增塑剂(二丙二醇二苯甲酸酯: 三甘醇二异辛酸酯的质量比为1: 1); 复合增塑剂与钇稳定氧化锆粉的质量比为1: 8; 粘接剂与钇稳定氧化锆粉的质量比为1: 8, 再次混合球磨24 h, 制得浆料B3; ③将浆料B3在真空度为0.1Pa的条件下脱泡, 得到灰色浆料C3, 其粘度大约为10000mPa·s;

2. 白色流延浆料的制备: ①称量钇稳定氧化锆粉(d_{50} 小于50nm)、增强剂六水氯化铝和复合分散剂(十六烷基三甲基溴化铵: 双十二烷基二甲基溴化铵的质量比为1: 1); 增强剂和钇稳定氧化锆粉的重量比为1: 10.6; 复合分散剂与钇稳定氧化锆粉的质量比为1: 40; 添加重量为增强剂与钇稳定氧化锆粉总重量1.2倍的无水乙醇-丁酮共沸物, 以氧化锆球为球磨介质, 混合球磨20 h, 制得浆料A4; ②往浆料A4中加入粘接剂聚乙烯醇缩丁醛和复合增塑剂(二丙二醇二苯甲酸酯: 三甘醇二异辛酸酯的质量比为1: 1), 增塑剂与钇稳定氧化锆粉的质量比为1: 8; 粘接剂与钇稳定氧化锆粉的质量比为1: 8, 再次混合球磨16 h, 制得浆料B4; 依据灰色流延浆料C3的pH值, 添加氧氯化锆, 将白色浆料的pH值调整到

与灰色流延浆料C3的pH值相近,再继续球磨8 h,制得浆料D2。③将浆料D2在真空度为0.1Pa的条件下脱泡,得到白色浆料C4,其粘度大约为10000mPa·s;

3. 灰白双色素坯带的制备:采用双通道流延法将灰色浆料 C3 和白色 C4 进行素坯成型,双通道料槽如图 2 所示。在流延机的料槽 S9 中间有一个可移动料槽隔板 S2,流延刮刀 1-S7 刀口距离聚酯膜 S13 的高度为 2mm,流延刮刀 2-S8 刀口距离聚酯膜 S13 的高度为 1.9mm,将灰色浆料 C3 倒入料槽隔板 S2 的一侧,将白色浆料 C4 倒入料槽隔板 S2 的另一侧,可移动料槽隔板 S2 相邻的灰色浆料 C3 和白色浆料 C4 将在流延浆料料槽 S9 和流延刮刀 1-S7 之间的空隙处相互接触,再流经流延刮刀 1-S7 和流延刮刀 2-S8 后,浆料流经 25℃-35℃-45℃-55℃-65℃分区段干燥后经干燥后,获得灰白双色素坯带,该灰白双色素坯带无气孔也无裂纹。

4. 多色氧化锆陶瓷片的制备:将灰白双色素坯带按照所需的要求进行裁切成素坯片,在脱脂炉中进行排胶脱脂,脱脂升温曲线为在20℃,以2℃/min升温到200℃,再以0.3℃/min升温到500℃,再以1℃/min升温到650℃,在650℃保温1 h,然后随炉降温,获得生坯;将生坯放入刚玉坩埚中,置入烧结炉中,以10℃/min的速率升温至1450℃,保温2 h,之后进行自然冷却,制得灰白双色氧化锆陶瓷片,将该双色陶瓷激光开孔、粗磨和抛光后,获得平板式氧化锆陶瓷后盖,经测试该氧化锆陶瓷的断裂韧性为9.1MPa·m^{1/2},抗弯强度为1028MPa。

实施例3

1. 黄色流延浆料的制备:①按配比称量钇稳定氧化锆粉(d_{50} 小于50nm)、增强剂六水氯化铝、调色剂六水氯化钆和复合分散剂(十六烷基三甲基溴化铵:双十二烷基二甲基溴化铵=1:1);增强剂和钇稳定氧化锆粉的重量比为1: 10.6;调色剂与钇稳定氧化粉的重量比为1: 7;复合分散剂与钇稳定氧化锆粉的质量比为1:40;添加重量为增强剂与钇稳定氧化锆粉总重量1.2倍的无水乙醇-丁酮共沸物,以氧化锆球为球磨介质,混合球磨20h,制得浆料A5;②往浆料A5中加入粘接剂聚乙烯醇缩丁醛和复合增塑剂(二丙二醇二苯甲酸酯:三甘醇二异辛酸酯的质量比为1: 1),增塑剂与钇稳定氧化锆粉的质量为1: 8;粘接剂与钇稳定氧化锆粉的质量比为1:8,再次混合球磨24 h,制得浆料B5;③将浆料B5在真空度为0.1Pa的条件下脱泡,得到黄色浆料C5,其粘度约为10000mPa·s;

2. 粉色流延浆料的制备:①按配比称量钇稳定氧化锆粉(d_{50} 小于50nm)、调色剂四水醋酸铀、增强剂六水氯化铝和复合分散剂(十六烷基三甲基溴化铵:双

十二烷基二甲基溴化铵的质量比为1:1)；增强剂和钇稳定氧化锆粉的重量比为1:10.6；调色剂与钇稳定氧化粉的重量比为1:6；复合分散剂与钇稳定氧化锆粉的质量为1:40；添加重量为增强剂与钇稳定氧化锆粉总重量1.2倍的无水乙醇-丁酮共沸物，以氧化锆球为球磨介质，混合球磨20 h，制得浆料A6；②往浆料A6中加入粘接剂聚乙烯醇缩丁醛和复合增塑剂（二丙二醇二苯甲酸酯:三甘醇二异辛酸酯的质量比为1:1），增塑剂与钇稳定氧化锆粉的质量为1:8；粘接剂与钇稳定氧化锆粉的质量比为1:8，再次混合球磨16 h，制得浆料B6；依据黄色浆料C5的pH值，添加氧氯化锆，将粉色浆料C6的pH值调整到与黄色浆料C6的pH值相近，再继续球磨8h，制得浆料D3。③将浆料D3在真空度为0.1Pa的条件下脱泡，得到粉色浆料C6，其粘度约为10000mPa·s；

3. 黄粉双色素坯带的制备：采用双通道流延法将黄色浆料 C5 和粉色浆料 C6 进行素坯成型，双通道料槽如图 2 所示。在流延机的料槽 S9 中间有一个可移动料槽隔板 S2，流延刮刀 1-S7 刀口距离聚酯膜 S13 的高度为 2mm，流延刮刀 2-S8 刀口距离聚酯膜 S13 的高度为 1.9mm，将黄色浆料 C5 倒入料槽隔板 S2 的一侧，将粉色浆料 C6 倒入料槽隔板的另一侧。可移动料槽隔板 S2 相邻的黄色浆料 C5 和粉色浆料 C6 将在流延浆料料槽 S9 和流延刮刀 1-S7 之间的空隙处相互接触，再流经流延刮刀 1-S7 和流延刮刀 2-S8 后，黄色浆料 C5 和粉色浆料 C6 流经 25℃-35℃-45℃-55℃-65℃分区段干燥后，获得黄粉双色素坯带，该素坯带无气孔、无裂纹。

4. 黄粉双色氧化锆素坯体的制备：将黄粉双色素坯带按照所需的要求进行裁切成素坯片后，放入烘箱110℃保温3 h去除残余水和有机溶剂，再将素坯片放置在凹型模具中，将素坯片和模具一体放入真空袋中，抽真空，然后放入温等静压机进行立体造型，等静压水温为80℃，压力为100MPa，保压时间为15min，温等静压机泄压后，得到三维的黄粉双色素坯体。

5. 黄粉双色氧化锆陶瓷片的制备：将黄粉双色素坯体放置在坩锅中，并埋上氧化锆粉，轻微压实后，在脱脂炉中进行排胶脱脂，脱脂升温曲线为：在20℃，以2℃/min升温至200℃，再以0.3℃/min升温到500℃，再以1℃/min升温到650℃，再以3℃/min升温到1000℃，在1000℃保温1h，然后随炉降温，获得黄粉双色氧化锆生坯；将该生坯体放入刚玉坩锅中，埋上氧化锆粉，置入烧结炉中，以10℃/min升温至1400℃，保温2 h，之后进行常规冷却，获得三维的黄粉双色氧化锆陶瓷片。将该陶瓷片经外形加工、3D粗磨、3D抛光后，得到3D氧化锆陶瓷手

机后盖。该后盖断裂韧性为 $8.5\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ ，抗弯强度为 1070MPa 。

上述实施例为本发明较佳的实施方式，但本发明的实施方式并不受上述实施例的限制，其他的任何未背离本发明的精神实质与原理下所作的改变、修饰、替代、组合和简化，均应为等效的置换方式，都包含在本发明的保护范围之内。

权利要求

1. 一种多色氧化锆陶瓷片，其特征在于，所述氧化锆陶瓷片是以钇稳定氧化锆粉体为主要原料，通过添加增强剂、调色剂、pH调整剂、粘接剂、增塑剂、分散剂和无水乙醇-丁酮共沸物，通过球磨获得单色流延浆料；采用多通道流延法将单色流延浆料制备得到多色氧化锆陶瓷素坯带，将其裁切成素坯片后经过温等静压进行成型，得到三维的多色素坯体，再经排胶、烧结后制得。

2. 根据权利要求1所述的多色氧化锆陶瓷片，其特征在于，所述钇稳定氧化锆粉的粒径为30~300nm，其纯度为99~100%；所述pH调整剂为氧氯化锆；所述增强剂为无水氯化铝、六水氯化铝或六水硝酸钇中的一种以上；所述粘接剂为聚乙烯醇缩丁醛；所述增塑剂为三甘醇二异辛酸酯或/和二丙二醇二苯甲酸酯；所述分散剂为聚乙二醇、双十二烷基二甲基溴化铵或十六烷基三甲基溴化铵中的一种或任意两种混合。

3. 根据权利要求1所述的多色氧化锆陶瓷片，其特征在于，所述调色剂为稀土金属盐或过渡金属盐，所述稀土金属盐或过渡金属盐可溶于乙醇或丁酮。

4. 根据权利要求3所述的多色氧化锆陶瓷片，其特征在于，所述稀土金属盐为稀土金属硝酸盐，稀土金属硫酸盐，稀土金属氯化盐，稀土金属氧氟化盐，稀土金属柠檬酸盐或稀土金属乙酸盐中的一种以上；所述过渡金属盐为过渡金属硝酸盐，过渡金属硫酸盐，过渡金属氯化盐，过渡金属氧氟化盐，过渡金属柠檬酸盐或过渡金属乙酸盐中的一种以上。

5. 根据权利要求4所述的多色氧化锆陶瓷片，其特征在于，所述稀土金属为铈、镨、钆、钇、铈、铽、铈、铈、铈、铈、铈、铈、铈或钆，所述过渡金属为钒、铬、锰、铁、钴、镍或铜。

6. 根据权利要求1所述的多色氧化锆陶瓷片，其特征在于，所述钇稳定氧化锆粉和增强剂的质量比为(8~100):1；所述钇稳定氧化锆粉和分散剂的质量比为(40~60):1；所述钇稳定氧化锆粉和粘接剂的质量比为(7~20):1；所述钇稳定氧化锆粉和增塑剂的质量比为(7~20):1；所述调色剂和钇稳定氧化锆粉的质量比为1:(5~50)。

7. 根据权利要求1所述的多色氧化锆陶瓷片，其特征在于，所述温等静压的温度为75~90℃，压力为100~150MPa；所述排胶的最高温度为600~1000℃，排胶的升温速率为0.3~3℃/min，在排胶的最高温度保温0.5~1h；所述烧结的温度为1300~1500℃，烧结的升温速率为5~15℃/min，在烧结的保温时间为2~4h。

8. 根据权利要求1-7任一项所述的多色氧化锆陶瓷片的制备方法，其特征在于

于，包括如下具体步骤：

S1. 多色流延浆料的制备：①称取钇稳定氧化锆粉、增强剂、调色剂、浆料pH调整剂和分散剂，添加无水乙醇-丁酮共沸物，进行第一次球磨，制得浆料A；②将粘接剂和增塑剂加入浆料A中，进行第二次球磨，制得浆料B；③将浆料B在真空度为0.1Pa的条件下脱泡，得到单色浆料C；

S2. 多色氧化锆陶瓷素坯带的制备：采用多通道流延法将不同颜色的单色浆料C进行素坯成型，具体方式如下：将不同颜色的单色浆料C通过流延浆料注入管注入到被分隔开的流延浆料料槽内，同时通过可编程伺服电机组控制器控制可编程伺服电机推动可移动料槽隔板进行左右移动，并调节卷膜电机的速率，使与卷膜电机相连接的卷筒带动聚酯膜移动，此时，任一可移动料槽隔板相邻的两种不同单色浆料将在流延浆料料槽和流延刮刀1之间的空隙处相互接触，再流经流延刮刀1和流延刮刀2后，经干燥后，获得素坯带；

S3. 将步骤S2所得素坯带裁切和打孔，获得素坯片；

S4. 将素坯片放置在模具中，用温等静压成型，得到具有三维的多色素坯体；

S5. 将多色素坯体在脱脂炉中进行埋粉排胶，再经过烧结后，获得多色氧化锆陶瓷片。

9. 根据权利要求8所述的多色氧化锆陶瓷片的制备方法，其特征在于，步骤S1中所述增强剂和钇稳定氧化锆粉的总质量与无水乙醇-丁酮共沸物的质量比为1：（1.2~1.5），所述第一次球磨的时间为15~20h，所述第二次球磨的总时间为15~24 h；步骤S2中所述素坯带的厚度为0.6~1.5mm。

10. 根据权利要求1-7任一项所述的多色氧化锆陶瓷片在制备手机背壳领域中的应用。

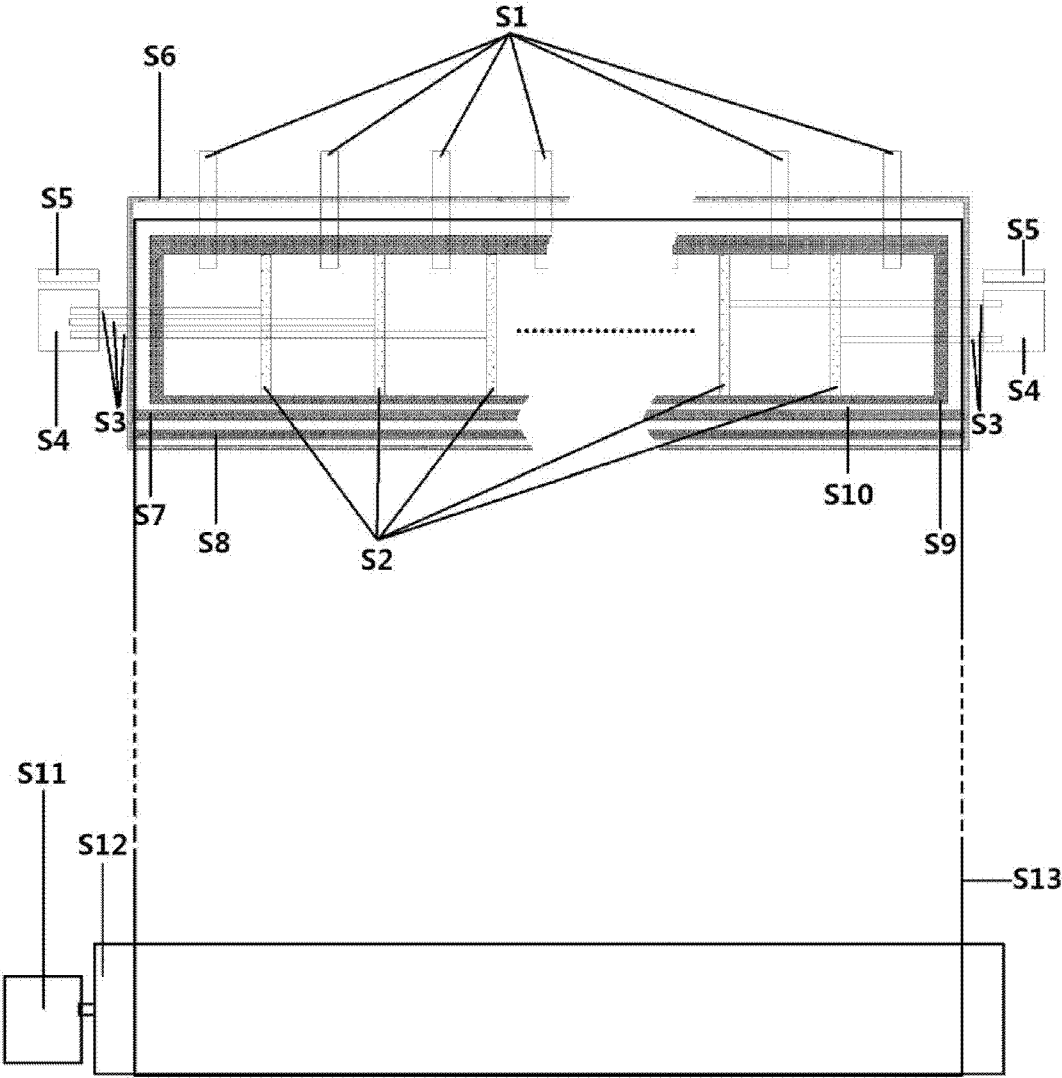


图 1

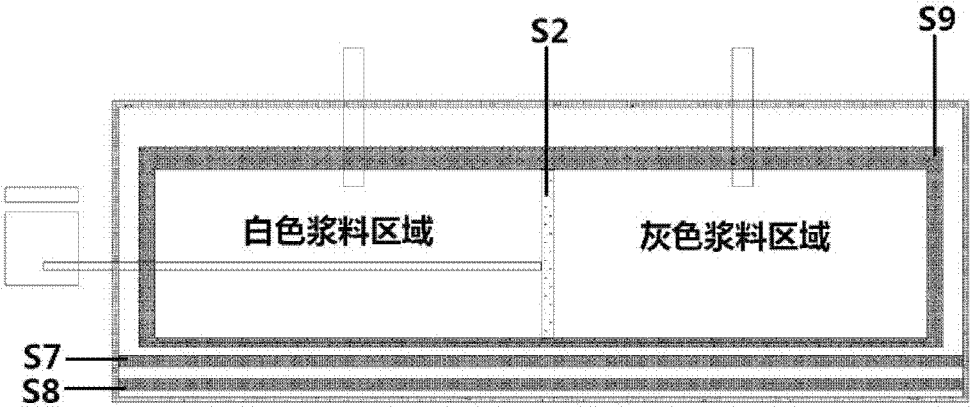


图 2

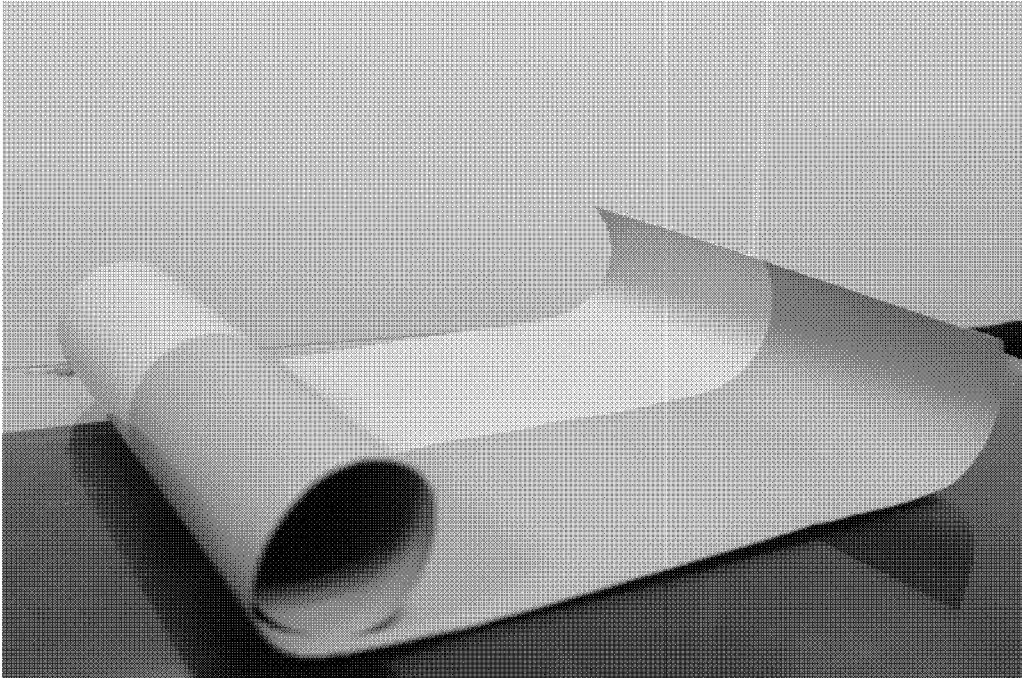


图 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2018/121026

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C04B 35/488(2006.01)i; C04B 35/622(2006.01)i; H04M 1/02(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C04B35; H04M1

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNABS, CNTXT, VEN, 中国期刊网全文数据库, CJFD: 广东工业大学, 黄荣厦, 氧化锆, ZrO2, 流延, 色, 多通道, 道, 管, 多, 不同, 隔板, 乙醇, 丁酮, zirconia, slip cast+, cast+, color

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 108863357 A (GUANGDONG UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) 23 November 2018 (2018-11-23) claims 1-10	1-10
Y	CN 105849064 A (TOSOH CORPORATION) 10 August 2016 (2016-08-10) description, paragraphs 16-34 and 631	1-10
Y	CN 1603141 A (LI, XINGBING) 06 April 2005 (2005-04-06) description, p. 3, paragraphs 1 and 2	1-10
Y	CN 106495691 A (HUNAN ZHENGYANG PRECISION CERAMIC CO., LTD.) 15 March 2017 (2017-03-15) description, paragraphs 15-23	1-10
A	WO 2013/130553 A1 (JAMES R. GLIDEWELL DENTAL CERAMICS INC.) 06 September 2013 (2013-09-06) claims 1-24	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

22 February 2019

Date of mailing of the international search report

06 March 2019

Name and mailing address of the ISA/CN

National Intellectual Property Administration, PRC (ISA/
CN)
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing
100088
China

Authorized officer

Facsimile No. (86-10)62019451

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2018/121026

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	108863357	A	23 November 2018	None			
CN	105849064	A	10 August 2016	EP	3088372	A1	02 November 2016
				TW	201527257	A	16 July 2015
				EP	3088372	A4	16 August 2017
				WO	2015099048	A1	02 July 2015
				US	2016347666	A1	01 December 2016
				US	9919971	B2	20 March 2018
CN	1603141	A	06 April 2005	CN	100386218	C	07 May 2008
CN	106495691	A	15 March 2017	None			
WO	2013/130553	A1	06 September 2013	US	2017044068	A1	16 February 2017
				DE	112013001245	T5	27 November 2014
				US	2013231239	A1	05 September 2013
				US	9365459	B2	14 June 2016
				US	2016251268	A1	01 September 2016
				JP	2015515434	A	28 May 2015
				JP	6322585	B2	09 May 2018
				US	9505662	B2	29 November 2016

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2018/121026

A. 主题的分类

C04B 35/488(2006.01)i; C04B 35/622(2006.01)i; H04M 1/02(2006.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

C04B35; H04M1

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

CNABS, CNTXT, VEN, 中国期刊网全文数据库: 广东工业大学, 黄荣厦, 氧化锆, ZrO₂, 流延, 色, 多通道, 道, 管, 多, 不同, 隔板, 乙醇, 丁酮, zirconia, slip cast+, cast+, color

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
PX	CN 108863357 A (广东工业大学) 2018年 11月 23日 (2018 - 11 - 23) 权利要求1-10	1-10
Y	CN 105849064 A (东曹株式会社) 2016年 8月 10日 (2016 - 08 - 10) 说明书第16-34、631段	1-10
Y	CN 1603141 A (李兴兵) 2005年 4月 6日 (2005 - 04 - 06) 说明书第3页第1-2段	1-10
Y	CN 106495691 A (湖南正阳精密陶瓷有限公司) 2017年 3月 15日 (2017 - 03 - 15) 说明书第15-23段	1-10
A	WO 2013/130553 A1 (JAMES R. GLIDEWELL DENTAL CERAMICS INC.) 2013年 9月 6日 (2013 - 09 - 06) 权利要求1-24	1-10

☐ 其余文件在C栏的续页中列出。☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件 (如具体说明的)

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

2019年 2月 22日

国际检索报告邮寄日期

2019年 3月 6日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中国国家知识产权局 (ISA/CN)
中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088

受权官员

吴紫平

传真号 (86-10)62019451

电话号码 86-(10)-53962699

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2018/121026

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	108863357	A	2018年 11月 23日	无			
CN	105849064	A	2016年 8月 10日	EP	3088372	A1	2016年 11月 2日
				TW	201527257	A	2015年 7月 16日
				EP	3088372	A4	2017年 8月 16日
				WO	2015099048	A1	2015年 7月 2日
				US	2016347666	A1	2016年 12月 1日
				US	9919971	B2	2018年 3月 20日
CN	1603141	A	2005年 4月 6日	CN	100386218	C	2008年 5月 7日
CN	106495691	A	2017年 3月 15日	无			
WO	2013/130553	A1	2013年 9月 6日	US	2017044068	A1	2017年 2月 16日
				DE	112013001245	T5	2014年 11月 27日
				US	2013231239	A1	2013年 9月 5日
				US	9365459	B2	2016年 6月 14日
				US	2016251268	A1	2016年 9月 1日
				JP	2015515434	A	2015年 5月 28日
				JP	6322585	B2	2018年 5月 9日
				US	9505662	B2	2016年 11月 29日

表 PCT/ISA/210 (同族专利附件) (2015年1月)