

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C01G 23/053

C01B 13/32

C09C 1/36



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 98814183.3

[45] 授权公告日 2005 年 5 月 18 日

[11] 授权公告号 CN 1202015C

[22] 申请日 1998.7.30 [21] 申请号 98814183.3

[86] 国际申请 PCT/US1998/015843 1998.7.30

[87] 国际公布 WO2000/006495 英 2000.2.10

[85] 进入国家阶段日期 2001.1.31

[71] 专利权人 美国 3M 公司

地址 美国明尼苏达州

[72] 发明人 D·S·阿尼 T·E·伍德

审查员 焦 磊

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司

代理人 徐 迅

权利要求书 2 页 说明书 29 页 附图 3 页

[54] 发明名称 钛基氧化物粒子，含该粒子的胶体、组合物，及陶瓷体制品

[57] 摘要

本发明涉及可高度分散于有机材料中的金属氧化物粒子用于制造透明的胶体或陶瓷体。本发明的金属氧化物粒子具有附着分散助剂的表面，且结晶度大于 55%。金属氧化物粒子微晶的直径大于约 4 纳米而小于约 20 纳米。本发明也涉及用这些金属氧化物粒子制备的胶体和陶瓷体，以及与制备粒子、胶体和陶瓷体相关的方法。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 能与至少一种透明的聚合物前体混合、且基本不降低其透明度的钛基氧化物粒子，该粒子包括：
- 5 钛基的氧化物粒子，其上带有分散助剂，且结晶度大于 55%；其中，所述粒子微晶直径大于 4 纳米而小于 20 纳米，且其作为胶体吸光系数小于 3.00。
2. 如权利要求 1 所述的钛基氧化物粒子，其特征在於，所述钛基的氧化物粒子选自钛钡氧化物、氧化钛和它们的混合物。
3. 如权利要求 1 所述的钛基氧化物粒子，其特征在於，所述金属氧化物
- 10 粒子的结晶度指数大于 8.0 而小于 10.0。
4. 如权利要求 1 所述的钛基氧化物粒子，其特征在於，所述结晶度大于 55%而小于 86%。
5. 如权利要求 1 所述的钛基氧化物粒子，其特征在於，所述分散助剂选自烷氧基有机硅烷、羧酸和它们的混合物。
- 15 6. 如权利要求 1 所述的钛基氧化物粒子，其特征在於，所述的金属氧化物粒子的尺寸大于 5 纳米而小于 15 纳米。
7. 一种陶瓷制品，其特征在於，它含有分散于有机基体中的权利要求 1 所述的钛基氧化物粒子。
8. 如权利要求 7 所述的陶瓷制品，其特征在於，所述有机基体是聚丙烯
- 20 烯酸酯。
9. 如权利要求 7 所述的陶瓷制品，其特征在於，所述陶瓷制品的折射率大于 1.6。
10. 如权利要求 7 所述的陶瓷制品，其特征在於，该制品包括一基材，该基材的表面附着有涂层，该基材或涂层是陶瓷体，或两者都是陶瓷体。
- 25 11. 如权利要求 10 所述的陶瓷制品，其特征在於，所述有机基体是聚丙烯酸酯。
12. 如权利要求 10 所述的陶瓷制品，其特征在於，所述基材选自玻璃、塑料和金属。
13. 一种制造权利要求 1 所述的钛基氧化物粒子的方法，包括以下步骤：
- 30 (a) 提供烷氧基金属；

- (b) 将烷氧基金属与亚化学计量的配位剂反应；
- (c) 通过加入亚化学计量的水将步骤(b)的产物部分水解；和
- (d) 通过在 120°C-300°C 的温度范围和压力下加热一段足以形成结晶粒子的时间，来热处理部分水解的混合物，所述结晶粒子的微晶直径大于 5 纳米而小于 15 纳米且结晶度大于 55%。

14. 如权利要求 13 所述的方法，其特征在于，所述配位剂包括其碳链长 3-18 个碳原子的羧酸。

15. 如权利要求 13 所述的方法，其特征在于，所述的方法包括以下步骤：

- (e) 将结晶粒子与有机溶剂混合形成混合物；和
- 10 (f) 将所述的混合物与分散助剂混合形成可分散于有机溶剂的金属氧化物粒子。

16. 一种胶体，其特征在于，该胶体包含分散在有机溶剂中的权利要求 1 所述的钛基氧化物粒子，该胶体是稳定的分散液。

17. 一种用于制造陶瓷体的组合物，其特征在于，包含分散在至少一种聚
- 15 合物前体中的权利要求 1 所述的钛基氧化物粒子。

钛基氧化物粒子，含该粒子的胶体、组合物，及陶瓷体制品

5 技术领域

本发明涉及包含分散有高折射率的纳米大小的金属氧化物粒子的有机基体，和涉及制造纳米大小的钛基的氧化物粒子的方法，这种粒子有时可用于增加透明有机基体的折射率。

10 发明背景

一些光学应用需要具有高折射率的透明材料。如果通过部分原子的取代进行改善，如用溴或硫取代聚合物中的氢或氧，就可用折射率低于光学应用所需的聚合物。这些取代的聚合物通常具有增加的折射率，但一般颜色不理想而且缺少热和光化学稳定性。因此，这些取代的聚合物不是一些光学应用的最佳选择。

15

另一增加聚合物折射率的方法是将金属氧化物粒子与聚合物混合形成陶瓷体。陶瓷体可定义为硬化(hardened)或固化(cured)的组合物，其将陶瓷粒子嵌入或接入聚合物基体中，而且一般具有介于金属氧化物和有机成分之间的光学和物理特性。陶瓷体的透明度部分取决于其所含的金属氧化物粒子的大小和折射率。如果在制备陶瓷体所用的金属氧化物的平均直径大，则降低陶瓷体的透明度。含大金属氧化物粒子的陶瓷体中的直射光将被反射回光源或折射到侧面，减少了陶瓷体的表观透明度。而且，如果粒子在聚合物内聚结，加入很小的金属氧化物粒子也可能降低陶瓷体的透明度。这些粒子的聚集体与大粒子一样散射或反射光。另外，在制备陶瓷体过程中，金属氧化物粒子可能会沉淀，而造成看似低于最大透明度的分离层。对于透明的陶瓷体而言，小的金属氧化物粒子必须高度分散(非-聚结)在聚合物中以避免光散射。

20

25

制备陶瓷体的一种方法是在金属氧化物粒子与聚合物前体混合前，用某些有机酸或其它表面活性剂处理金属氧化物粒子。认为表面活性剂涂覆在金属氧化物粒子的表面，并形成对聚合体组合物的亲有机体界面。金属氧化物粒子外表面已吸附的有机层在空间上阻止了聚结，从而产生较好的金属氧化物粒子分

30

散的稳定性。另一增加聚合物组合中金属氧化物分散性的方法是，通过形成含水的胶体静电稳定金属氧化物粒子。金属氧化物粒子周围的带静电层提供了金属氧化物粒子间的斥力，从而阻止了聚结。这些分散金属氧化物的方法都是不完善的。所以，由于金属氧化物粒子与聚合物前体混合时会聚结从而降低得到的陶瓷体的透明度，难以获得希望的具有高折射率的透明聚合物/金属氧化物组合物。

陶瓷体或陶瓷体组合物的折射率部分取决于加入到有机基体中的金属氧化物粒子的折射率。单个陶瓷体的理论折射率仅能与金属氧化物粒子和聚合物基体折射率的体积加权平均折射率一样高。因此，希望能够用具有高折射率的金属氧化物粒子来制造陶瓷体。晶形的金属氧化物粒子通常较非晶态(即，非晶形)金属氧化物粒子具有更高的折射率。因此，希望用晶形金属氧化物来制造陶瓷体，虽然，由于其在聚合物组合中趋于聚结，故难以制造可分散的高度晶形的金属氧化物粒子。通常对于给定的粒度而言，聚结的趋势随着粒子折射率的增加而增加。对于大部分高折射率的氧化物，从溶液沉淀形成的形式通常为非晶形或较低折射率的形式。通常导致结晶的处理(如在升高的温度下加热)会导致金属氧化物粒子的絮凝或聚结。加热也会导致初级粒子聚结的烧结，尤其是有很大表面积和因此具有较高表面能的很小粒子。由于水的高介电系数，水是金属氧化物粒子结晶和稳定的优良介质。然而，若无粒子聚结以及水的同时转移，难以将在水中形成的金属氧化物粒子转移到有机溶液中。

发明概述

本发明涉及金属氧化物粒子，其可与透明的聚合物组合物混合，但不会明显降低制造出的陶瓷体组合物或陶瓷体的透明度。金属氧化物粒子其自身附着有分散助剂，而且其结晶度大于 55%。金属氧化物粒子的粒度或微晶直径约大于 4 纳米和约小于 20 纳米，作为有机胶体的吸光系数小于 3.00。优选的金属氧化物粒子是钛基的粒子。

本发明涉及包含在有机基体中分散有本发明的金属氧化物粒子的透明陶瓷体和陶瓷体组合物。本发明透明陶瓷体的折射率一般大于约 1.6。该陶瓷体的有机基体宜从聚合物前体制备，而这些聚合物前体选自具有烯键未饱和的可聚合官能团的分子和它们的混合物。

本发明涉及包括本发明金属氧化物粒子(在有机溶液中分散的其自身附着

有分散助剂)的胶体。这些胶体基本无水而且没有粒子聚结。

本发明涉及有涂层的制品，该有涂层的制品具有带一附着涂层的表面的基材。基材、涂层或这两者可包括本发明的陶瓷体。基材和涂层可包括相同的陶瓷体或不同的陶瓷体。

本发明涉及制造可分散晶体金属氧化物纳米粒子的方法。该方法包括(a)提供烷氧基金属，(b)将烷氧基金属与亚化学计量(substoichiometric)的配位剂(包括约有3-18个碳原子碳链的羧酸)反应。该方法也包括在步骤(c)中通过添加亚化学计量的水部分水解步骤(b)的产物，和步骤(d)通过在约150°C-265°C温度和压力下加热一段足以形成结晶粒子(其结晶度大于约50%，小于约86%)的时间，来热处理部分水解的混合物。通常在18-40大气压力下热处理部分水解的混合物。

对于本发明而言，本文所用的以下术语为：

“吸光系数”是指由散射或光吸收对光传输的阻碍。本文所用的吸光系数是通过下述的吸光测试测定的。

“自生的”是指自己产生的。如当在常压密封容器并加热时产生自生压力。容器内组分的挥发和容器中形成的气体增加了容器中的压力。

“陶瓷体”是指陶瓷体组合物，其中硬化了可硬化的组合物形成固体(基本不流动的材料)。

“陶瓷体组合物”是指可涂布分散体，包括基本未聚结的、分散在可硬化有机粘合剂组合物中的胶体无机氧化物粒子，其中粘合剂的硬化广义上可理解为粘合剂凝固(硬化)，可通过适当的方法进行，如熔融的热塑性材料的冷却、含溶剂组合物的干燥、热固性组合物的化学交联、可辐射固化组合物的辐射固化等。

“胶体”是指金属氧化物粒子在液体中的稳定分散液。

“偶联剂”是指有机成分，它的第一官能团能以共价或离子键结合于金属氧化物粒子，第二官能团能与有机前体反应，在第一和第二官能团间有任意的疏水部分。

“可硬化”是指通过冷却(使热熔体凝固)、加热(以干燥或凝固溶剂中的材料)、化学交联、辐射交联等方法，将可涂布材料转化成固体(基本不流动的材料)。

“分散”是指非聚结的初级粒子。

“分散剂或分散助剂”是指有机成分，它具有能以共价或离子键结合于金属氧化物粒子的第一官能团和疏水部分。术语分散剂或分散助剂包括带有第二官能团的偶联剂。

“亲有机的”是指能在非极性有机溶剂中分散的。

“晶种”是指作为生长位置以形成胶体粒子(通过沉淀)的预存在粒子。

“亚化学计量”是指烷氧基金属中的每摩尔金属原子中加入 2mol 或更少的水。在烷氧基钛($Ti(OR)_4$)中，亚化学计量的水应为每 mol 钛小于 2mol 水。

“钛基的氧化物粒子”是指包括负氧离子晶格的金属氧化物粒子，其中金属氧化物中大于或等于 33mol% 的阳离子为钛阳离子。

“热处理”是指制造本发明金属氧化物粒子的方法，该方法包括在压力下加热部分水解的烷氧基金属。

“均匀”是指由光散射或透射电子显微镜测定的金属氧化物粒度较窄的分布。本发明的金属氧化物粒子是均匀的，它们的粒度通常为大于 4 纳米和小于 15 纳米。

附图简述

图 1 为本发明陶瓷体的电子显微照片，其在聚丙烯酸壬基苯酯中分散有 15 重量%的本发明的氧化钛粒子。本显微照片是以 100,000 放大倍率拍摄的。

图 2 为镀膜透镜形式的陶瓷体草图。

图 3 为有涂层的光导纤维形式的陶瓷体草图。

图 4 为各种形状的含有本发明金属氧化物粒子的陶瓷体制品草图。

图 5 说明用于测定透明物体折射率的元件草图。用激光扫描共焦显微镜测定折射率。

发明详述

本发明通过在组合物中添加特定体积分率的金属氧化物粒子(本发明的)，可控的增加有机组合物的折射率。这些金属氧化物粒子具有很小的尺寸(大小范围为 4-20 纳米)、在有机基体中基本不聚结、易分散而且在非极性液体、极性液体或聚合物前体中空间稳定。重要的是，由于这种晶态粒子比非晶形金属氧化物粒子的折射率高，这些金属氧化物粒子实质上是天然结晶的。本发明涉及氧化钛粒子或混合的金属(包括钛)氧化物粒子，它们是在亚化学计量水存在

时，水解适当的烷氧基金属制得的。这些高度结晶氧化物形成的条件是在初级粒子开始明显聚结之前，用分散助剂或偶联剂处理，然后将表面处理过的粒子转移到包括聚合物前体或有机溶剂的介质中。此时粒子可任意干燥并易于再分散。这些粒子的大小分布、高折射率和无聚结，和易于直接转移到含有聚合物前体的介质相结合，简化了高折射率、具有优良特性的透明复合物(陶瓷体)的制造。

制造金属氧化物粒子的方法

本发明的金属氧化物粒子可从式(I)的烷氧基金属得到，式中 M 是金属，A 为烷氧基配体，X 代表键合于 M 的烷氧基配体数目。



适合用于制造本发明金属氧化物粒子的烷氧基金属所具有的 M 选自钡和钛或它们的混合。通常，A 选自 1-丁氧基、2-乙基己氧基、2-甲氧基-1-乙氧基、直链或支链烷氧基(如乙氧基、1-丙氧基、2-丙氧基、2-丁氧基、异丁氧基、叔丁氧基和己氧基)。两个或多个相同的或不同的烷氧基配体可连于 M。通常，当 M 是钡时，X 是 2；M 为钛时，X 是 4。较佳地，当 M 是钛时，A 是 1-丁氧基和/或 2-乙基己氧基。当 M 是钡时，优选的烷氧基是 2-甲氧基-1-乙氧基。用于制造本发明的分散的、均匀的、亲有机性的金属氧化物粒子的较佳烷氧基金属可购得或实验室合成。例如，可通过金属与醇反应直接合成钡烷氧基金属，如 Fery 等人, Chemistry of Materials 7, 123(1995)所述。

室温下将烷氧基金属与配位剂混合并水解。通常，购得的烷氧基金属为液体，理论氧化物的含量范围为 14-33 重量%。在将液体与配位剂混合前，可改善液体中烷氧基金属的浓度。通常，通过在烷氧基金属液体中加入无水溶剂如脂族醇(如乙醇、2-丙醇、1-丁醇、2-丁醇、2-乙基己醇)或烷氧基-醇(如 2-甲氧基乙醇)，改善浓度。较佳地，溶剂是直接对应于烷氧基配体质子化形式的醇。将烷氧基金属与配位剂，如醋酸、脂肪族酸(尤其是丁酸、己酸和 2-乙基己酸)和其它有机配位剂或它们的混合物混合。可将一种以上的配位剂与烷氧基金属混合。优选的配位剂是己酸。配位剂与钛的摩尔比通常为 0.1 比 2.0，优选的是 0.25 比 1.0。

通过加入亚化学计量的水到样品中和在压力下加热样品，基本水解了所有的烷氧化物。通常，每摩尔钛金属原子(在烷氧基金属中的)加入 2 摩尔或更少

的水。当金属是钛的一些情况中，无需添加水，例如，当有机酸配位剂能经历酯化而且有机酸与金属的比例约为 2.0 时。在其它情况中，可将水作为醇溶液加入。不希望束缚于理论，相信在稳定前通过添加分散剂和/或配位剂，用亚化学计量的水防止粒子的聚结。

添加水后，将烷氧基金属混合物置于压力容器中，如搅拌的或无搅拌的压力反应器(可从 Parr Instrument Co., Moline, IL 购得)。容器应能耐压并能密封。优选的容器是搅拌压力反应器(压力反应器 # 4560, 可从 Parr Instruments Co., Moline, IL 购得)。将含有烷氧化物混合物的容器密封，在自生蒸气压力下加热溶液至适于水解和浓缩反应物的温度。通常，以 5°C/分钟的速度加热容器直到达到所需的温度。所需的温度通常为高于 120°C 并低于 300°C。较佳地，温度在 150°C 到 250°C 之间。由温度和用于加热烷氧基金属溶液的容器来监控适当的自生蒸气压力。在密封容器中加热溶液产生压力。容器的压力通常在 18 到 40 大气压之间。通常，将溶液加热 0.5 到 5 小时，以保证完全水解，虽然较短的反应时间也是有效的。加热并冷却到室温后，观察到金属氧化物粒子为白色沉淀。通过将浆液转移到离心瓶，离心该浆液，倾析上清液将金属氧化物粒子与液体分开。也可用其它将金属氧化物粒子和反应混合物分开的方法，如过滤、沉积或冲洗。另外，可通过蒸发或选择性蒸馏除去反应混合物中不希望有的组分。此时，可干燥金属氧化物粒子用于测定微晶直径、结晶度%和金属氧化物粒子的结晶度指数。

胶体的形成

分离后，将金属氧化物粒子转移到一容器中，该容器含有有机溶剂(通常为非质子)或含有有机溶剂和分散助剂的溶液以形成浆液。适合的有机溶剂包括 C₆-C₈ 脂肪族化合物、芳族化合物和/或酮。这些溶剂的例子包括庚烷、甲苯、二甲苯、2-丁酮或 4-甲基-2-戊酮。本发明所用的溶剂是依据挥发性和与用于形成陶瓷体的聚合物前体的相容性考虑选择的。溶剂的量通常为沉淀中金属氧化物理论重量的 4 到 50 倍。较佳地，溶剂的量约为 9 到 20 倍沉淀中金属氧化物理论重量。样品中金属氧化物的理论重量可从原料用的金属氧化物的重量计算(假定其收率为 100%)。

本发明的金属氧化物粒子与至少一种分散助剂混合，这些分散助剂附着在金属氧化物粒子的表面。据信，分散剂混合物能让较高浓度的颗粒加入到陶瓷

体前体中(在等效粘度)。适合的分散助剂包括烷氧基有机硅烷、有机酸如羧酸、醇、聚乙二醇、脂肪酸的单酯或二酯、聚环氧乙烷和聚环氧丙烷或它们的混合物。优选的分散助剂包括烷氧基有机硅烷和羧酸、或它们的混合物。优选的烷氧基有机硅烷包括辛基三乙氧基硅烷、十八烷基三甲氧基硅烷、十六烷基三甲氧基硅烷和它们的混合物。其它适合的分散剂包括硬脂酸、油酸和 KEN-REACT 偶联剂 KRTTS(可从 Kenrich Petrochemicals, Bayonne, NJ. 购得)。可用为偶联剂的分散助剂。如本专利申请定义部分所述, 偶联剂为带有两个官能团的分散助剂。适合的偶联剂包括甲基丙烯酸、甘氨酸、乙醇酸、硫羟乙酸、甲基丙烯酰氧乙基乙酰乙酸酯、烯丙基乙酰乙酸酯、3-丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基三乙氧基硅烷、3-巯基丙基三甲氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、7-辛-1-烯基-三甲氧基硅烷和烯丙基三乙氧基硅烷。添加完分散助剂后, 浆液中固体的理论百分比为 2-20 重量%氧化物, 较佳地为 5-10 重量%金属氧化物。通常浆液中分散剂与金属氧化物产物的比例约为 0.1 到 6.0 毫摩尔/克, 较佳地为 0.2 到 2.0 毫摩尔/克。然后搅拌浆液, 较佳地在大于 60°C 而低于 95°C 温度下加热, 直到浆液粒子完全分散成初级纳米微晶, 以得到稳定、透明的胶体。然后可加入足量的水(中性、酸性或碱性)以除去任何残留的可水解基团, 然后浓缩分散剂到粒子表面上。对于本发明, 发现碱水解特别有利于烷氧基有机硅烷的水解及粒子表面上的浓缩。

任选步骤包括从稳定的胶体分散液中除去高沸点的副产物。通过加热或真空干燥将稳定的胶体分散液浓缩成糖浆状。如果稳定胶体分散液中含有极性液体, 通过加入非极性液体(絮凝液体)缓慢地絮凝晶状纳米粒子。如果稳定胶体分散液中含有非极性液体, 则通过加入极性液体(絮凝液体)缓慢地絮凝晶状纳米粒子。通常以离心分离絮凝的纳米粒子, 然后在一种絮凝液体中重新悬浮洗涤, 再离心分离。干燥沉淀形成粉末, 或将沉淀分散在有机液体或溶剂中形成胶体或溶胶。

通过在 2500rpm 下离心胶体样品 10 分钟测定, 本发明的胶体是稳定的分散液。如果离心后胶体(或溶胶)基本没有沉淀则为稳定分散液。本发明的胶体是稳定分散液, 其吸光系数小于 3.0, 较佳地约为小于 1.20。本发明的胶体吸光系数测量值范围约为-0.650 到 3.00, 较佳地约为-0.650 到 1.20。如吸光系数测试方法所述, 在胶体含有金属氧化物含量范围约为 10 到 35 重量%金属氧化物含量时, 测定胶体的吸光系数。

吸光系数测试方法

部分如前所述,当分散在有机液体中时,本发明的金属氧化物粒子具有特殊的吸光系数。当置于至少一种有机液体(四种有机液体)时,本发明的金属氧化物粒子必形成稳定的胶体分散液,其中含有含量范围约为10到35重量%的金属氧化物。用于形成胶体,以进行吸光测试方法和鉴定本发明粒子特性的有机液体选自:庚烷、二甲苯、甲苯和2-丁酮。在将其中的一种有机液体与本发明的金属氧化物粒子混合后,用International Equipment Co.,型号EXD(可从Fisher Scientific Company, Pittsburgh, PA购得)以No. 259转子,在2500rpm离心该混合液10分钟。离心后,目测样品的粒子的沉淀状况。本发明的金属氧化物粒子分散液基本没有粒子沉淀,因此认为是稳定的分散液。只有在四种有机液体中的一种或多种中形成的金属氧化物粒子的稳定分散液被视为是本发明的一部分。

还可通过测定上述金属氧化物粒子产生的胶体(稳定分散液)的吸光系数进一步表征本发明的金属氧化物粒子。胶体吸光系数(a_1)是对胶体光学透明度的量度。在650纳米波长下用1毫米行程(pathlength)的石英小池,用紫外线/可见光分光光度计(Perkin-Elmer Lambda19)测定胶体吸光系数(a_1)。用纯溶剂校准仪器,用透光度百分比(%T)记录光谱。然后将透光度百分比读数转化成透光度,然后再转化成吸光系数(a_1),公式如下: $a_1 = \log_{10}(1/T)/lc$,式中T是透光度,l为小池的行程(单位为cm),c是金属氧化物的浓度(单位为每克胶体中的金属氧化物粒子克数)。在650纳米测定每种胶体的吸光系数值(a_1)。

金属氧化物粒子

图1为含有在有机基体(64)中分散的本发明金属氧化物粒子(62)的陶瓷体(60)的显微照片。该陶瓷体(60)包括15重量%的分散在丙烯酸壬基苯酯聚合物(有机基体(64))中的氧化钛粒子(62)。图1显示了一般呈椭圆形均匀大小的氧化钛粒子,其直径(d)大小通常为4到20纳米。

一般而言,本发明的金属氧化物粒子尺寸约为大于5纳米而小于15纳米,或约在大于6纳米而小于11纳米的范围。如照片所示的d,陶瓷体中金属氧化物粒子是以端到端(粒子的最大直径)测量的。也可用此方法制得 TiO_2 和 $BaTiO_3$ 粒子。优选金属氧化物包括 TiO_2 和 $BaTiO_3$ 。用此方法制得的金属氧化物通常的

结晶度(测定为分离的金属氧化物粒子)大于 55%。金属氧化物粒子(从胶体中分离的)通常约在 55-86%。较佳地,测得金属氧化物粒子(从胶体分离的)的结晶度约在 60%到 70%之间。本发明金属氧化物粒子的微晶测得为四方晶或立方体。

- 5 对结晶的纳米粒子而言,结晶度随着微晶直径的差异而不同。粒子表面区域的原子和离子相对子晶(core)变形。因此,通常表面区域不作为测定的结晶度。一般而言,较大的粒子受表面作用变形的有效体积较小,因此测得具有较高的结晶度百分比。变形层的厚度取决于粒子的热加工过程。本发明中变形层的厚度范围约在 0.49 纳米到 0.55 纳米。理论上,具有 0.5 纳米变形表面的 12.0 10 纳米粒子表现为 77%结晶度。

金属氧化物粒子也具有特异性结晶度指数。结晶度指数的定义为结晶度百分比与微晶直径的比率(如表 4 所示的值)。通常,本发明的金属氧化物粒子的结晶度指数大于 8.0 而小于 10.0。测试方法 8 和 9 显示了对结晶度和微晶直径的测定。如下所示,测得本发明金属氧化物的结晶度指数约大于 8.1 而约小于 15 9.5。本发明金属氧化物粒子结晶度指数优选的是大于约 5.0,较佳的是大于 8.0,更佳的是大于 9.0。通常金属氧化物粒子不含二氧化硅。

图 1 显示了与有机基体(64)混合时,本发明金属氧化物粒子(62)是高度分散的(非聚结的)而且尺寸均匀。如测试方法 6 和 7 中所述,由光散射或光吸收对光透射的抑制测定在有机基体中金属氧化物粒子的分散能力。本发明的氧化 20 钛粒子基本不含水和其它金属氧化物粒子如二氧化硅。制造这些金属氧化物粒子的方法无需添加晶种,而这在制造氧化钛粒子的一些通常方法中是需要的。

制造 A 陶瓷体的方法

将呈粉末或胶体形式的金属氧化物粒子与有机聚合物前体混合。加入到有 25 机聚合物前体中金属氧化物粒子的量取决于陶瓷体所需的折射率和力学性能。加入到有机前体中的金属氧化物粒子的量可大于 0 重量百分比而小于 80 重量百分比。依据应用,陶瓷体可包括 1-80 重量百分比、50 到 78 重量百分比或 40 到 60 重量百分比的金属氧化物粒子。适合的通常可由游离基固化的聚合物前体常常称为烯键未饱和的单体,如烯烃、苯乙烯、乙烯醚、乙烯基酯、烯丙基 30 醚、烯丙基酯、丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、丙烯腈、甲基丙烯腈、丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、氮杂内酯、N-乙烯基吡啶和 N-乙烯基吡咯烷酮。其它适合的聚合物前体包括氮丙啶单体和适合的多官能共反应物。适合的丙烯酸酯包括单或多

官能丙烯酸酯。如果用于形成陶瓷体的金属氧化物粒子为胶体的一部分，在用有机聚合物前体混合金属氧化物粒子后，通过蒸发或蒸馏除去与胶体有关的溶剂。陶瓷体组合物可与引发剂混合。然后加热或辐射固化陶瓷体组合物。辐射固化包括微波、紫外光、可见光和/或电子束。较佳地，有机基体基本无以下试剂：水、醇和它们的混合物。

可用常规方法将陶瓷体制成光控制部件或光学元件，如透镜和光传输部件。图 2 显示的有涂层的光学透镜(30)包括透镜(32)和与透镜表面附着的涂层(34)。本发明的陶瓷体可用于制造透镜(32)、涂层(34)或有涂层的光学透镜(30)的这两个元件。透镜(32)陶瓷体的折射率或特性可与涂层(34)陶瓷体的不同。可通过改变陶瓷体中本发明的金属氧化物粒子的重量百分比改变陶瓷体的折射率。

图 3 显示了包括光传输长纤维(42)和粘附在光传输长纤维(42)表面上的涂层(44)的光导纤维(40)。可用本发明的陶瓷体制造光传输长纤维(42)、涂层(44)或有涂层的光导长纤维(40)的这两个部分。光传输长纤维(42)陶瓷体的折射率或特性可与涂层(44)陶瓷体不同。可通过改变金属氧化物粒子的重量百分比改变陶瓷体的折射率。有涂层的制品的特性受基材和涂层折射率的影响。例如，图 2 和 3 所示的涂层(34)和(44)可根据涂层和基材间界面折射率差而减反射或高度反射。可以在基材表面涂上多层陶瓷体涂层，每个涂层具有相同或不同的物理特性(如折射率)。适合的基体包括玻璃、塑料和金属。这些基体可为许多形式如透镜、片材、纤维、棱镜、电脑显示屏和/或 CRT 面板。

在制造有涂层的基材的过程中，将前体组合物至少涂覆在一部分基体上。较佳地和有利地，将此前体组合物直接涂在基材上。任选地，将此前体组合物涂在底涂过(primed)的基材上，如用常规的底涂料处理过的。制备了厚度为 125 微米的陶瓷体层，且该层是基本透明的。也同样制备了厚度约为 1-2 毫米的陶瓷体透明滴剂(drop)。在本专利申请的实施例部分可见到其它不同厚度的透明陶瓷体层的例子。

本发明的陶瓷体组合物可制成各种形状和尺寸的制品。图 4 显示了用本发明陶瓷体制成的形状各异的复合材料(50)。这些复合材料可为立方体(52)、圆锥体(54)、圆柱体(56)和球体(58)的形状。复合材料的形状也可是不规则的。这些复合材料可用常规方法(包括微型复制和挤出)制得。本发明的复合材料可为任何尺寸，但优选的范围为 1/10 到 10 毫米。这些复合材料可与其它聚合物

前体结合，从而在基材(如交通标志)上得到反射或减反射涂层。

包括约 40 重量百分比金属氧化物到 80 重量百分比金属氧化物的陶瓷体(如实施例中所示)的吸光系数范围约为-1.06 到 8.43。当测定折射率时这些相同的陶瓷体的折射率大于 1.6。通过将本发明的金属氧化物粒子加入到聚合物前体中，增加了实施例部分所述的用于制造陶瓷体的聚合物前体的折射率。表 2 列出了结果。较佳地，陶瓷体组合物的折射率约大于 1.65。

实施例

以下实施例是用标准方法进行的，除非特别指出，这些方法对本领域技术人员而言都是已知和常规的。实施例仅起说明作用，对本发明无任何限制。

除非特别指出，实施例中所用的化学试剂均是从 Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI 购得的。丙烯酸壬基苯酯、丙烯酸全氟环己基甲酯和乙烯基甲苯是从 Monomer-Polymer & Dajac Laboratories, Inc., Trevose, PA. 购得的。从 United Chemical Technologies, Inc., Bristol, PA 购得十六烷基三甲氧基硅烷、十八烷基三甲氧基硅烷、辛基三乙氧基硅烷、3-巯基丙基三甲氧基硅烷和 7-辛烯基三甲氧基硅烷。从 Sartomer Company, Inc., Exton, PA 购得商品名为 SR 285 的丙烯酸四氢糠酯。从 Sartomer Company, Inc., Exton, PA 购得商品名为 SR 351 的三羟甲基丙烷三丙烯酸酯。从 Ciba-Geigy Corp., Tarrytown, NY. 购得 irgacure 4265。Vazo 64 是从 Du Pont Chemicals, Wilmington, DE 购得的。

粒子和陶瓷体

实施例 1

粒子的制备

在充氮的手套箱中，将 10.2 克己酸逐滴加入到 60 克钛酸四丁酯中。然后再加入 5.56 克去离子水，剧烈振荡溶液 2 分钟，然后转移到 300 毫升的搅拌压力反应器(压力反应器 #4560，从 Parr Instruments Co., Moline, IL 购得)，该反应器已用干燥氮气吹扫过 10 分钟。以 5°C/分钟的速率加热压力反应器，直到液体被加热到 225°C。在 20.4 大气压力下，以 190rpm(转/分钟)搅拌液体约 2 小时。冷却后，溶液变得几乎无色，并形成白色沉淀。通过第一次将浆液转移到离心瓶，并用 International Equipment Company 型号 EXD 离心机(可从

Fisher Scientific Company, Pittsburgh, PA 购得)在 2500rpm 离心 10 分钟, 以分离沉淀。离心后, 倾析掉液体, 将固体转移到 1L 的圆底烧瓶中(含有 200 毫升无水间二甲苯和 4.00 克十六烷基三甲氧基硅烷)。搅拌混合物形成含均匀金属氧化物粒子的白色浆液。将该浆液加热到 90°C 1 小时, 得到透明胶体。40 °C 真空下在旋转式蒸发仪上浓缩此透明胶体直到间二甲苯停止蒸馏, 得到不透明浆状物。通过加入 500 克丙酮形成浆液来沉淀胶体氧化钛粒子。搅拌此浆液 1 小时, 然后转移到离心瓶中, 通过 2500rpm 离心 10 分钟将固体与上清液分开。倾析上清液, 真空干燥粒子过夜。将粒子分散在庚烷或甲苯中得到高氧化物含量的透明胶体。用测试方法 8, 发现金属氧化物粒子的微晶为四方晶。

实施例 2

粒子的制备

在充氮的手套箱中, 将 17.1 克己酸逐滴加入到 100 克钛酸四丁酯中。在充氮手套箱外将 9.26 克去离子水加入到溶液中, 剧烈振荡溶液 2 分钟, 然后转移到 300 毫升的搅拌压力反应器(压力反应器 # 4560, 从 Parr Instruments Co., Moline, IL 购得), 该反应器已用干燥氮气吹扫过 10 分钟。加热液体到 250°C (以 5°C/分钟的速率), 在 37.4 大气压力下, 以 190rpm(转/分钟)搅拌液体约 5 小时。冷却后, 溶液变得几乎无色, 并形成白色沉淀。通过第一次将浆液转移到离心瓶, 并用 International Equipment Company 型号 EXD 离心机(可从 Fisher Scientific Company, Pittsburgh, PA 购得)在 2500rpm 离心 10 分钟, 以分离沉淀。离心后, 倾析掉液体。通过将溶液重新悬浮在新鲜的己烷中, 在 2500rpm 离心 10 分钟, 再倾析掉己烷来进一步纯化粒子。用测试方法 8 和 9 测定结晶度百分比和微晶直径, 结果示于表 4。用测试方法 8, 发现金属氧化物粒子的微晶为四方晶。

实施例 3

粒子的制备

在充氮的手套箱中, 将 25.41 克 2-乙基-己酸迅速加入到 120 克钛酸四丁酯中。迅速将 13.0 克去离子水加入到溶液中, 剧烈振荡溶液 2 分钟, 然后转移到 300 毫升的搅拌压力反应器(压力反应器 # 4560, 从 Parr Instruments Co., Moline, IL 购得), 该反应器已用干燥氮气吹扫过 10 分钟。将液体加热到 220

℃, 在 18.7 大气压力, 以 190rpm 搅拌液体 2 小时。冷却后, 溶液变得几乎无色, 并形成白色沉淀。通过第一次将浆液转移到离心瓶, 并用 International Equipment Company 型号 EXD 离心机(可从 Fisher Scientific Company, Pittsburgh, PA 购得)在 2500rpm 离心 10 分钟, 以分离沉淀。通过将溶液重新悬浮在新鲜的己烷中, 在 2500rpm 离心 10 分钟, 再倾析掉己烷来进一步纯化粒子。用测试方法 8 和 9 测定结晶度百分比和微晶直径, 结果示于表 4。用测试方法 8, 发现金属氧化物粒子的微晶为四方晶。

胶体的制备

将湿的粒子转移到 1L 圆底烧瓶(含有 600 毫升无水间二甲苯、4.69 克辛基三乙氧基硅烷和 2.11 克十八烷基三甲氧基硅烷)。搅拌混合物形成白色浆液。将该浆液加热到 85℃2 小时, 得到透明分散液。通过将此胶体在 0.45 微米注射式过滤器(syringe filter)(Gelman Acrodisc, 可从 Fisher Scientific Company, Pittsburgh, PA 购得)上过滤除去小量的不溶物质。此时, 将此胶体加入到有机单体或聚合物前体中形成陶瓷体组合物。为了对此胶体作物理测定, 在旋转蒸发仪上浓缩胶体得到透明胶体, 用测试方法 2 测得其含有 34.53 重量百分比金属。用测试方法 7 测定此浓缩胶体的吸光系数(a_1), 结果示于表 3。

实施例 4

醇盐的制备

用 Frey 等人, Chemistry of Materials 7, 123(1995)所报导的步骤稍加改进制备钛酸钡前体溶液。该步骤以制备甲氧基乙醇钛溶液开始, 即在干燥氮气下将 61.9 克钛酸四丁酯加入到 700 克无水 2-甲氧基乙醇中。将溶液加热到 110℃, 回流 1 小时。通过在 114℃开始的常压蒸馏除去溶液中的 1-丁醇。当温度达到 125℃时, 停止蒸馏。将溶液冷却到室温, 另加入 200 克 2-甲氧基乙醇。然后将溶液冷却到 5℃, 在平缓流动的干燥氮气下将 25 克钡金属切片(可从 Cerac Inc., Milwaukee, WI 购得)加入到此溶液中, 同时搅拌溶液。干燥氮气下搅拌浆液 12 小时, 然后加热到 124℃2 小时。冷却溶液得到含有烷氧基钛钡盐的浆液, 且理论金属氧化物等效含量为 7.3 重量百分比。

粒子的制备

在充氮的手套箱中, 将 20 克烷氧基钛钡盐浆液转移到 40 毫升螺纹口瓶中。

在充氮手套箱外,将烷氧基钛钡盐浆液与 0.73 克己酸和 0.395 克去离子水混合。剧烈振荡混合液约 1 分钟,然后转移到 45 毫升内衬特氟龙 (Teflon) 的无搅拌压力容器(压力容器 #4744, 从 Parr Instruments Co., Moline, IL 购得)。此反应器上部空间用干燥氮气吹扫 2 分钟。然后加热此反应器到 225°C (以 5°C/分钟的速率), 并将此温度维持 2 小时。冷却此浆液, 然后倒入离心瓶, 通过用 International Equipment Company 型号 EXD 离心机(可从 Fisher Scientific Company, Pittsburgh, PA 购得)在 2500rpm 离心约 10 分钟, 将钛酸钡粒子从液体中分离。

用测试方法 8 和 9 测定结晶度百分比和微晶直径, 结果示于表 4。用测试方法 8, 发现金属氧化物粒子的微晶为立方体。

胶体的制备

倾析掉上清液, 并将湿的 BaTiO_3 粒子转移到玻璃管形瓶中(含有 20 克甲苯和 0.51 克十六烷基三甲氧基硅烷)。将此悬浮液加热到 85°C, 并搅拌 2 小时, 形成透明胶体并有少量不溶物质沉淀。通过将其在 0.45 微米聚四氟乙烯注射式过滤器(Gelman Acrodisc, 可从 Fisher Scientific Company, Pittsburgh, PA 购得)上过滤除去这些不溶物质。用旋转式蒸发仪浓缩此悬浮液直至甲苯停止蒸馏。在此浆状物中加入约 40 毫升丙酮, 在微絮凝粒子迅速沉淀后搅拌得到的混合物 3 小时。将浆液转移到离心瓶中, 在 2500rpm 离心 10 分钟, 然后倾析掉上清液以分离出粒子。通过将粒子重新悬浮在新鲜的丙酮中, 和在 2500rpm 离心浆液 10 分钟来进一步纯化粒子。分离粒子, 室温真空干燥约 12 小时。发现用轻微的搅拌将这些粒子再分散在庚烷和甲苯中得到高百分比固体的透明胶体。

实施例 5

粒子的制备

在充氮的手套箱中, 将 1.7 克己酸迅速加入到在 20 毫升螺纹口玻璃管形瓶的 10 克钛酸四丁酯中, 并剧烈振荡。在充氮手套箱外, 将 0.93 克去离子水加入到溶液中, 剧烈振荡溶液 1 分钟, 然后转移到 23 毫升内衬特氟龙的无搅拌压力容器中(压力容器 #4749, 从 Parr Instruments Co., Moline, IL 购得), 该容器已用氮气吹扫过 1 分钟。将反应器加热到 235°C 约 5 小时。冷却后, 溶

液变得几乎无色，并形成白色沉淀。通过将浆液置于离心瓶，这些离心瓶用 International Equipment Company 型号 EXD 离心机(可从 Fisher Scientific Company, Pittsburgh, PA 购得)在 2500rpm 离心 10 分钟，从液体中分离沉淀。倾析去液体。通过将粒子重新悬浮在新鲜的己烷中，和在 2500rpm 离心浆液 10 分钟，然后倾析掉己烷来进一步纯化粒子。在测试方法 8 和 9 进行前进行此项纯化。用测试方法 8 和 9 测定结晶度百分比和微晶直径，结果示于表 4。用测试方法 8，发现金属氧化物粒子的微晶为四方晶。

实施例 6

胶体的制备

将实施例 5 的湿 TiO_2 粒子(计算为 2.28 克二氧化钛)转移到含有 40 毫升无水 2-丁酮、0.21 克十八烷基三甲氧基硅烷、0.14 克环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷和 0.69 克 3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(methacryloyloxypropyltrimethoxysilane)的溶液中。搅拌此浆液，并加热到 68°C 2 小时，形成半透明的胶体。通过将 8 滴 30% 氢氧化铵水溶液加入到 3.64 克去离子水中来制备稀的氢氧化铵溶液。然后将 0.68 克稀的氢氧化铵与 3 毫升 2-丁酮混合，并在 68°C 加入到半透明的胶体中，得到透明胶体。在将混合物温度降至 45°C 后，搅拌混合物 12 小时，用旋转式蒸发仪(温度为 30°C)浓缩此混合物直至 2-丁酮停止蒸馏。在此混合物中加入约 40 毫升己烷，在微絮凝粒子的迅速沉淀后搅拌得到的混合物 1 小时形成浆液。然后将浆液转移到离心瓶中，在 2500rpm 离心 10 分钟，然后倾析掉上清液并分离出粒子。通过将粒子重新悬浮在新鲜的己烷中，和在 2500rpm 离心浆液 10 分钟，再倾析掉己烷来进一步纯化粒子。将二氧化钛粒子再悬浮于 30 毫升 2-丁酮，形成透明的浅黄色胶体溶液。

实施例 7

粒子的制备

在充氮的手套箱中，将 1.7 克己酸迅速加入到在 20 毫升螺纹口玻璃管形瓶中的 10 克钛酸四丁酯中，并剧烈振荡。在充氮手套箱外，将 0.93 克去离子水加入到溶液中，剧烈振荡溶液 1 分钟，然后转移到 23 毫升内衬特氟龙的无搅拌压力容器中(压力容器 #4749，从 Parr Instruments Co., Moline, IL 购得)，

该容器已用氮气吹扫过 1 分钟。将反应器加热到 220°C (以 5°C/分钟的速率) 约 2 小时。冷却后, 溶液变得几乎无色, 并形成白色沉淀。通过将浆液置于离心瓶, 并用 International Equipment Company 型号 EXD 离心机 (可从 Fisher Scientific Company, Pittsburgh, PA 购得) 在 2500rpm 离心 10 分钟, 来从液体中分离沉淀。

胶体的制备

离心后倾析去液体, 将固体转移到含有 40 毫升庚烷的管形瓶中得到白色浆液。将 0.63 克油酸加入到浆液中, 剧烈振荡此混合物约 3 分钟, 得到透明、浅黄色胶体。在旋转式蒸发仪上将此胶体浓缩至总重量 6.9 克。用测试方法 2 测定金属氧化物的重量百分比, 结果示于表 1。用测试方法 7 测定胶体的吸光系数 (a_1) 结果示于表 3。

实施例 8

胶体的制备

在旋转蒸发仪上浓缩实施例 3 中制备的胶体, 直至胶体基本不含二甲苯。得到的浓浆状物重量为 21 克。然后将 22.3 克庚烷加入到浆状物中得到透明胶体, 用测试方法 2 测定其中金属氧化物为 34.53 重量百分比。实施例 3 的金属氧化物粒子分散在庚烷中。

实施例 9

胶体的制备

在旋转蒸发仪上浓缩实施例 6 中制备的胶体, 至总重量 7.01 克和总金属氧化物含量为 31.11 重量百分比 (用测试方法 2 测定), 结果示于表 1。用测试方法 7 测定胶体的吸光系数 (a_1), 结果示于表 3。

实施例 10

粒子的制备

将 2.01 克油酸迅速加入到在 20 毫升螺纹口玻璃管形瓶中的 10 克钛酸四丁酯, 并剧烈振荡 2 分钟。将 0.46 克去离子水加入到此溶液中, 猛烈振荡 1 分

钟。将得到的溶液转移到 23 毫升的内衬特氟龙的无搅拌压力容器(压力容器 # 4749, 可从 Parr Instrument Co., Moline, IL 购得)。此反应器上部空间用氮气吹扫 1 分钟, 然后将反应器加热到 235°C (以 5°C/分钟的速率), 并维持 5 小时。冷却后, 溶液几乎无色, 并带有白色沉淀。通过将浆液置于离心管、用 International Equipment Company 型号 EXD 离心机(可从 Fisher Scientific Company, Pittsburgh, PA 购得)在 2500rpm 离心此浆液 10 分钟, 将沉淀与上清液分开。用测试方法 7 确定此胶体的吸光系数(a_1), 结果示于表 3。用测试方法 8 发现金属氧化物粒子的微晶是四方晶。

胶体的制备

离心完成后, 倾析去液体, 加入 7 克庚烷得到透明胶体。用测试方法 7 确定吸光系数, 结果示于表 3。用测试方法 2 确定金属氧化物的重量百分比, 结果示于表 1。

实施例 11

粒子的制备

将在 17.85 克甲苯中的实施例 5 的金属氧化物粒子(计算为 2.28 克二氧化钛)与 0.78 克数均分子量(M_n)为 350 的聚(乙二醇)甲醚混合。将混合物加热到 85°C 2 小时, 得到透明分散液。通过用 Gelman Acrodisc 0.45 微米的聚四氟乙烯注射式过滤器过滤除去少量的不溶物质。用测试方法 2 确定得到的胶体中金属氧化物的含量, 结果示于表 1。用测试方法 7 确定胶体的吸光系数(a_1), 结果示于表 3。

胶体的制备是作为形成陶瓷体有机前体的补充, 陶瓷体的制备见本专利申请的下一部分。

陶瓷体 1

将实施例 6 制备的胶体(在 30 毫升 2-丁酮中的 2.28 克二氧化钛)与 1.3 克丙烯酸异辛酯混合。然后在混合物中加入 0.04 克 Irgacure 4265, 用 Gelman Acrodisc 0.44 微米的聚四氟乙烯注射式过滤器过滤混合物。将混合物转移到 100 毫升圆底烧瓶中, 置于旋转式蒸发仪上除去 2-丁酮。按测试方法 4 和 6 将陶瓷体组合物涂覆和固化, 以分别测定折射率和吸光系数。用测试方法 1 测定陶瓷

体的金属氧化物含量，结果示于表 1。用测试方法 4 确定陶瓷体的折射率，结果示于表 2。用测试方法 6 在 650 纳米测定固化的陶瓷体的吸光系数(a_0)，结果示于表 3。

陶瓷体 2

将实施例 6 制备的胶体分散液(在 30 毫升 2-丁酮中的 2.28 克二氧化钛)与 1.3 克丙烯酸四氢糠酯和 0.04 克 Irgacure 4265 混合。然后将混合物转移到 100 毫升圆底烧瓶中，置于旋转式蒸发仪上除去 2-丁酮。按测试方法 4 和 6 将陶瓷体组合物涂覆和固化，以分别测定折射率和吸光系数。用测试方法 1 测定陶瓷体的金属氧化物含量，结果示于表 1。用测试方法 4 确定陶瓷体的折射率，结果示于表 2。用测试方法 6 在 650 纳米测定固化的陶瓷体的吸光系数(a_0)，结果示于表 3。

陶瓷体 3

将实施例 6 制备的胶体分散液(在 30 毫升 2-丁酮中的 2.28 克二氧化钛)与 1.3 克丙烯酸壬酯和 0.08 克 Irgacure 4265 混合。然后将混合物转移到 100 毫升圆底烧瓶中，置于旋转式蒸发仪上除去 2-丁酮。按测试方法 4 和 6 将陶瓷体组合物涂覆和固化，以分别测定折射率和吸光系数。用测试方法 1 测定陶瓷体的金属氧化物含量，结果示于表 1。用测试方法 4 确定陶瓷体的折射率，结果示于表 2。用测试方法 6 在 650 纳米测定陶瓷体的吸光系数(a_0)，结果示于表 3。

陶瓷体 4

制备偶联剂/分散剂

在干燥氮气下，将 7.32 克丙烯酸全氟环己基甲酯逐滴加入到 1.96 克搅拌的 3-巯基丙基三甲氧基硅烷(含有 0.4 克三乙胺)中。在加丙烯酸酯时溶液变热。室温搅拌此混合物 12 小时。真空(约 10^{-1} Torr)除去三乙胺，得到 $C_6F_{11}CH_2OC(O)(CH_2)_2S(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$ 。

将偶联剂/分散剂附着在金属氧化物粒子上

将实施例 5 的粒子(计算为 2.28 克二氧化钛)加入到 40 毫升含有 0.69 克 $C_6F_{11}CH_2OC(O)(CH_2)_2S(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$ 和 0.62 克 3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧

基硅烷的 2-丁酮中。将混合物加热到 68°C，并搅拌 1.5 小时。68°C 将混合物与 0.68 克稀的氢氧化铵溶液(8 滴 30% 氢氧化铵水溶液与 3.64 克去离子水混合)和 3 毫升 2-丁酮混合。将温度降至 45°C，搅拌胶体 12 小时。30°C 真空下用旋转式蒸发仪浓缩此透明的胶体，直至 2-丁酮停止蒸馏，形成微不透明的浆状物。将约 40 毫升的己烷加入到此浆状物中，在微絮凝的粒子迅速沉淀后搅拌得到的混合物 1 小时。将浆液转移到离心瓶中，在 2500rpm 离心 10 分钟，然后倾析掉上清液。通过将粒子重新悬浮在新鲜的己烷中，和在 2500rpm 离心浆液 10 分钟并倾析掉己烷来进一步纯化粒子。将二氧化钛粒子与 30 毫升 2-丁酮混合。

陶瓷体的形成

将胶体悬浮液加入到 2.0 克丙烯酸全氟环己基甲酯和 0.13 克 Irgacure 4265 中。将混合物转移到 100 毫升圆底烧瓶中，置于旋转式蒸发仪上除去 2-丁酮。按测试方法 4 和 6 将陶瓷体组合物涂覆和固化，以分别测定折射率和吸光系数。用测试方法 1 测定陶瓷体的金属氧化物含量，结果示于表 1。用测试方法 4 确定陶瓷体的折射率，结果示于表 2。用测试方法 6 在 650 纳米测定陶瓷体的吸光系数 (a_0)，结果示于表 3。

陶瓷体 5

如陶瓷体 2 一样制备陶瓷体组合物，但用 0.04 克 Vazo 64 替代 0.04 克 Irgacure 4265。如测试方法 4 所述将陶瓷体组合物涂覆以测定陶瓷体的折射率，并在 85°C 热固化 15 分钟。用测试方法 1 测定陶瓷体的金属氧化物含量，结果示于表 1。用测试方法 6 在 650 纳米测定陶瓷体的吸光系数 (a_0)，结果示于表 3。

陶瓷体 6

制备偶联剂/分散剂

在干燥氮气下，将 7.24 克 4, 6-二溴-2-仲丁基苯基丙烯酸酯(Minnesota Mining and Manufacturing Company, St. Paul, MN)逐滴加入到 1.96 克搅拌的 3-巯基丙基三甲氧基硅烷和 0.18 克三乙胺中。在加丙烯酸酯时溶液略微变热。室温搅拌此混合物 12 小时。真空(约 10^{-1} Torr)除去三乙胺，得到 4, 6- $\text{Br}_2\text{-2-C}_4\text{H}_9\text{-C}_6\text{H}_2\text{-OC(O)(CH}_2)_2\text{S(CH}_2)_3\text{Si(OCH}_3)_3$ 。

将偶联剂/分散剂附着在金属氧化物粒子上

将实施例 5 的粒子(计算为 2.28 克二氧化钛)加入到 40 毫升含有 0.35 克 4,6-Br₂-2-C₄H₉-C₆H₂-OC(O)(CH₂)₂S(CH₂)₃Si(OCH₃)₃ 和 0.35 克 3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷的 2-丁酮中。将混合物加热到 68°C, 并搅拌 1.5 小时。68°C 将混合物与 0.35 克稀的氢氧化铵溶液(8 滴 30%氢氧化铵水溶液与混有 3 毫升 2-丁酮的 3.64 克去离子水混合)。将温度降至 45°C, 搅拌胶体 12 小时。30°C 用旋转式蒸发仪浓缩此透明的胶体, 直至 2-丁酮停止蒸馏。将约 40 毫升的己烷加入到此混合物中, 在微絮凝的粒子迅速沉淀后搅拌得到的混合物 1 小时。将浆液转移到离心瓶中, 在 2500rpm 离心 10 分钟, 然后倾析掉上清液。通过将粒子重新悬浮在新鲜的己烷中, 和在 2500rpm 离心浆液 10 分钟并倾析掉己烷来进一步纯化粒子。将二氧化钛粒子分散于 30 毫升 2-丁酮中形成透明的浅黄色胶体溶液。

陶瓷体的形成

将胶体悬浮液与 0.2 克 4,6-二溴-2-仲丁基苯基丙烯酸酯和 0.05 克 Irgacure 4265 混合。通过真空蒸馏除去 2-丁酮, 直至样品的体积约为 5 毫升。按测试方法 3 所述将陶瓷体组合物涂覆和固化, 以测定陶瓷体折射率。用测试方法 1 测定陶瓷体的金属氧化物含量, 结果示于表 1。用测试方法 3 确定陶瓷体的折射率, 结果示于表 2。用测试方法 6 在 650 纳米测定陶瓷体的吸光系数(a_0), 结果示于表 3。

陶瓷体 7

将 1.50 克按陶瓷体 3 制备的折射率为 1.6418 的丙烯酸壬基苯酯纳米复合浆状物与 1.50 克按陶瓷体 2 制备的折射率为 1.6139 的丙烯酸四氢糠酯纳米复合浆状物混合。用 10 克 2-丁酮稀释此混合物。在此搅拌的溶液中加入 0.09 克三羟甲基丙烷丙烯酸酯和 0.08 克 Irgacure 4265。用旋转式蒸发仪除去 2-丁酮, 得到浅橙色浆状物, 其折射率为 1.6222。按测试方法 4 和 6 将陶瓷体组合物涂覆和固化, 以分别测定折射率和吸光系数。用测试方法 1 测定陶瓷体的金属氧化物含量, 结果示于表 1。用测试方法 4 确定陶瓷体的折射率, 结果示于表 2。用测试方法 6 在 650 纳米测定陶瓷体的吸光系数(a_0), 结果示于表 3。

陶瓷体组合物 8

制备偶联剂

在干燥氮气下，将 1.18 克乙烯基甲苯逐滴加入到用 10 毫升无水乙酸乙酯配制的 1.96 克 3-巯基丙基三甲氧基硅烷的搅拌溶液中。将 0.02 克 Vazo 64 加入到此搅拌的混合物中，将混合物加热到 65°C。65°C 搅拌此混合物 12 小时。真空(约 10^{-1} Torr)除去乙酸乙酯，得到 $\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2)_2\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 。

将偶联剂附着在金属氧化物粒子上

将实施例 5 的粒子(计算为 2.28 克二氧化钛)加入到 40 毫升含有 0.39 克 $\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2)_2\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 和 0.47 克 7-辛烯基三甲氧基硅烷的 4-甲基-2-戊酮中。将混合物加热到 68°C，并搅拌 1.5 小时。68°C 将混合物与 0.68 克混有 3 毫升 4-甲基-2-戊酮的稀氢氧化铵溶液(8 滴 30% 氢氧化铵水溶液与 3.64 克去离子水混合)混合。将温度降至 45°C，搅拌胶体 12 小时。室温下再持续搅拌 36 小时。如实施例 6 所述纯化此胶态粒子，然后分散在 30 毫升 2-甲基-4-戊酮中。

测试方法 1: 测定本发明陶瓷体中金属氧化物的重量百分比

用 DuPont Instrument #2950 热解重量分析仪(Thermal Gravimetric Analyzer)测定陶瓷体 1-7 中的金属氧化物含量，以重量百分比表示。用测试方法 2 测定胶体和陶瓷体组合物 8 中的金属氧化物的重量百分比。以 10°C/分钟，60cm³/分钟的空气流将样品加热到 200°C，并保持等温 30 分钟，从而在除去水和其它低沸点挥发性组分后测定样品的初始重量。然后以 20°C/分钟，60 cm³/分钟的空气流将样品加热到 900°C，以除去残留的有机组分，剩下的固体作为金属氧化物用热解重量分析仪测定。

测试方法 2: 测定胶体金属氧化物含量重量百分比

用重量法测定实施例 3、7-11 和陶瓷体 8 的陶瓷体组合物中的胶体金属氧化物含量，以重量百分比表示。空气中，用实验室烘箱将称过重的样品在预称重的铝土坩埚中加热到 100°C 2-4 小时，以除去挥发性的有机成分。然后以 10°C/分钟用实验室炉在空气中将样品加热到 900°C，以除去残留的有机成分，并

通过烧制前和后的重量差来测定作为金属氧化物的固体百分比。

测试方法 3: 测定陶瓷体折射率 (>1.8)

陶瓷体 6 的陶瓷体组合物置于 2cm 间隔的两条 50 微米厚的带条间的硅基材(从 Monsanto, St. Louis, MO 购得)上。通过用 2500 克的钢涂布棒在平面上挤压此组件将陶瓷体组合物在硅晶片和聚酯衬底间铺开。剥离除去聚酯衬底, 在硅晶片上固化此膜(在测试方法 4 中在聚酯基材上固化)。然后将固化的膜置于 80°C 的烘箱中 2 小时, 以除去残留的 2-丁酮。

通过测定因陶瓷体层折射引起的陶瓷体层和基材间交界面的表观位移, 用扫描共焦显微镜方法测定陶瓷体 6 薄陶瓷体层的折射率。如图 5 所示, 陶瓷体层(84)和基材(82)(AB)间交界面的成像移至 A'B'。表观位移的量用于得出此膜的折射率(折射率(n_1)= t_0/t_1), 式中 t_0 代表陶瓷体层的绝对厚度, t_1 代表由样品测得的陶瓷体层的表观厚度。然而, 此位移也取决于入射角 θ_0 , 其随着物镜的数值孔径不同而变化。为了减小这种影响, 用小数值孔径 20X/0.4 的物镜(从 Leica Lasertechnik Gmbh of Heidelberg, Germany 购得)来记录成像。用下式计算折射率:

$$t_0/t_1 = \tan \theta_0 / \tan \theta_1$$

如果 θ_0 小, 则 $n_1 = t_0/t_1$

将陶瓷体层置于扫描激光共焦显微镜(从 Leica Lasertechnik Gmbh of Heidelberg, Germany 购得)下, 并在显微镜下缓慢移动以找出明显的、薄膜边缘。用 xz 扫描方式记录在膜和基材(AB)间交界面上的成像以及移动的交界面(A'B')。从调整成像来得到厚度 t_1 和 t_0 。 θ_1 为折射角, n_0 为空气的折射率, (86) 是表观光程, (90) 是实际光程, (92) 是计算角的法向面, (94) 是光程, 以及 (96) 是第二光程。(88) 是 (82) 的移动过的成像。

测试方法 4: 测定陶瓷体 (折射率 <1.8)

测定约 25 微米厚的陶瓷体 1-4 和 7 层的折射率。将陶瓷体组合物置于两个带有 2cm 间隔的两条 50 微米厚的带条的聚酯衬里间。用 2500 克的钢涂布棒在平面上挤压此组件将陶瓷体组合物在聚酯衬里间铺开。在氮气下, 以 20 英尺/分钟移动速度, 用 UV 固化操作台(型号 #MC-6RQN, 可从 Fusion System Corp., Rochville, MD, 带有 "D" 灯泡)固化。固化后, 用 Aus Jena INTERPHAKO 干涉

显微镜测定膜的折射率。此显微镜可从 JENOPTIC JENA GmbH, Jena, Germany 购得，并用于测定相邻材料间的光路差。用 Mach-Zehnder 干涉仪使透射亮场成像相对于其自身错位和倾斜。通过在直接成像上覆盖错位的成像，产生干涉条纹。通过调整错位、倾斜方向和倾斜角将条纹定向和分开。

如下使用仪器测定折射率：（注意：此为折射率匹配技术。）

1. 将小部分膜(约 0.5 毫米×1.0 毫米)置于干净的载玻片上。
2. 将一滴折射率液体置于该膜上。用干净的号数 1-1/2 盖玻片覆盖此膜和液体。

3. 然后将载玻片放在干涉显微镜的载物台上。将样品匀边聚焦并对准，从而使膜的直边与水平十字线方向平行。（为了一致性，折射率液体应在视野的上半部分，而膜在视野的下半部分）。

4. 在白光照明下用干涉仪调节，得到一系列线性干涉条纹与垂直十字线平行，且零级条纹对准垂直十字线。

5. 再用干涉仪调节，使样品的成像与其自身错位。为了一致性，将错位的成像移至使折射率液体和膜间的交界面约为直接成像交界面下视野的 1/8 区域。

6. 如果膜与液体不具有相同的折射率，则条纹将偏移到直接成像的液体-膜交界面和错位成像的液体-膜交界面之间的区域内。如果是这种情况，用不同的折射率液体重复步骤 1-5。但如果膜和液体具有相同的折射率，则干涉条纹不会偏移。

7. 一旦找到匹配的折射率液体，就可用 Abbe 折射仪确定其折射率。可从 fisher Scientific Company, Pittsburgh, PA 购得 Abbe 折射仪，来测定折射率范围在 1.2 到 1.7 的液体折射率。

测试方法 5：测定陶瓷体组合物折射率

表 2 显示了用从 Fisher Scientific, Pittsburgh, PA 购得的 Abbe 折射仪测得的陶瓷体组合物的折射率。

测试方法 6：陶瓷体吸光系数的测定

通过测定吸光系数(a_0)来确定陶瓷体 1-7 的透明度。将氧化物粒子在 40-80 重量百分比浓度范围的过量未固化陶瓷体组合物加入到 2.54cm×5.08cm 的石英

玻片的中央，该石英玻片在两片厚度各为 0.127 毫米聚酯间隔膜间。将第二块 2.54cm×5.08cm 的石英玻片置于该组件上，并将陶瓷体组合物挤压成均匀层。通过固化石英玻片间的陶瓷体组合物测定透光百分比。在氮气下，以 20 英尺/分钟的速度通过 UV 固化操作台(型号 #MC-6RQN, 可从 Fusion System Corp., Rockville, MD, 带有“D”灯泡)来固化陶瓷体组合物。对于陶瓷体 6, 固化前, 室温空气中让样品组件干燥 48 小时。所有的吸光系数测定都是用 Perkin-Elmer Lambda 19 分光光度计测得的。此仪器用不带隔膜有两片石英玻片的元件校准, 且用透光度百分比(%T)表示 UV 光谱。将透光度百分比读数转化成透光度, 再转化成吸光系数(a_0), 公式如下: $a_0 = \log_{10}(1/T)/l$, 式中 T 是表示的透光度, l 是隔膜的厚度(单位为 cm), (所有样品浓度都视为 1)。表 3 中列出了吸光系数(在 650 纳米)。注意: 表观发射即 a_0 为负值可能与测试条件有关。

吸光系数实验参数

扫描速度:	240 纳米/分钟
数据间隔:	1.0 纳米
缝隙宽度:	5.00 纳米
平滑度:	3.00 纳米/数据点
方式:	%T

测试方法 7: 胶体吸光系数的测定

测试实施例 3、7、9-11 和陶瓷体 8 的陶瓷体组合物的胶体吸光系数, 以确定本发明金属氧化物粒子的明显特性。吸光系数测试的第一步是测定分散稳定性或粒子相对抗沉淀性。只有分散稳定的胶体是本发明的部分, 并作第二个测试以确定胶体的吸光系数。通常当胶体包括约 10-35 重量百分比金属氧化物时, 测定胶体的吸光系数。测试的第一步是取 15 克胶体(实施例 3、7、9-11), 其中金属氧化物粒子分散在庚烷、甲苯、二甲苯或 2-丁酮中, 用 International Equipment Co., 型号 EXD(可从 Fisher Scientific Company, Pittsburgh, PA)用 No. 259 转子以 2500rpm 离心 10 分钟。离心后, 目测粒子沉淀。如果观察到明显的沉淀, 则该样品不视为本发明的一部分, 并不对该样品测试吸光系数。如果样品基本无沉淀, 则通过测定胶体样品的光学吸光系数(a_1)确定胶体的透明度。所有的吸光系数 (a_1) 测定都是用 1 毫米行程的石英小池

在 Perkin-Elmer Lambda 19 分光光度计上进行的。用纯溶剂校准仪器，记录 UV 光谱在 650 纳米处的透光度 (%T)。将透光度百分比读数转化成透光度，再转化成吸光系数 (a_1)，公式如下： $a_1 = \log_{10}(1/T)/lc$ ，式中 T 是表示的透光度，l 是行程(单位为 cm)，c 是金属氧化物的浓度，以每克胶体中的金属氧化物克数表示。表 3 中列出了吸光系数 a_1 的值(在 650 纳米)。注意：表观发射即 a_0 为负值可能与测试条件有关。

测试方法 8：测定微晶相和尺寸

通过让在粒子或胶体组合中残留的溶剂在室温空气中蒸发 18 小时，来制备实施例 1-5 和 10(粒子或胶体)的粉末样品。然后室温将这些粉末置于真空(约 10^{-1} Torr)18 小时。

通过 X-射线衍射，用 Philips 垂直衍射仪(可从 Philips Electronic Instruments Company, Mahwah, NJ. 购得)测定金属氧化物粒子的结晶相和微晶直径。出于测试目的，用各种入射狭缝、固定的 0.2° 的接受狭缝、石墨衍射束单色仪和用于记录散射辐射的正比探测器来装备此衍射仪。用一密封的铜靶 X-射线源。发生器设置为 45kV 和 35mA。

将每一样品制备成在玻璃基材上干燥的乙醇浆液或以玻璃基材支持的双面涂覆带上的薄层粉末。用 0.04° 步进间隔和 4 秒计数时间，进行 $5-80^\circ$ (2θ) 的测量步进扫描。通过观察到的衍射最大值与 International Center for Diffraction Data 中的粉末数据文件(International Center for Diffraction Data, 12 Campus Boulevard, Newton Square, PA)中的图样进行比较来鉴定金属氧化物粒子的结晶相(如 Harold P. Klug 和 Leroy E. Alexander, 多晶体和非晶体材料的 X-射线衍射方法, John Wiley&Sons, New York 1954 中所述)。通过用 Gaussian 峰形模型和线性背景的外形拟合(profile fitting)测定锐钛型(101)宽度的最大值。在校准仪器的加宽后，用 Scherrer 公式和锐钛型(101)峰宽度计算表观微晶尺寸(如 Harold P. Klug 和 Leroy E. Alexander, 多晶体和非晶体材料的 X-射线衍射方法, John Wiley&Sons, New York 1954 和 P. Scherrer, *Gottinger Nachrichten*, 2, 第 98 页, 1918 中所述)。

测试方法 9：锐钛型量的测定

用装有各种入射狭缝、固定的 0.2° 的接受狭缝、石墨衍射束单色仪和用

于记录散射辐射的正比探测器的 Philips 垂直衍射仪(可从 Philips Electronic Instruments Company, Mahwah, NJ. 购得)测定晶态锐钛型(四方晶结构)的量。用一密封的铜靶 X-射线源。发生器设置为 45kV 和 35mA。

每种粒子样品都以 50: 50(重量)与钨金属混合制备, 并用 0.05° 步进间隔和 12 秒计数时间, 进行 $20-52^\circ$ (2θ) 的扫描。通过外形拟合观察得到的数据确定锐钛型(101)、(103)、(004)、(112) 和 (200) 最大值和钨(110) 最大值的峰面积。用 Gaussian 峰形模型和线性背景来外形拟合。计算每种未知的锐钛型峰面积($A_{\text{锐钛型}}$) (取上述各值的总和) 与钨峰面积(A_w) 的比值。也可扫描一参考锐钛型标样(可从 Aldrich Chemical, Milwaukee, WI 购得, 目录号为#23, 203-3), 得到类似的参考值(R_{std})。用 R_{exp} 与 R_{std} 的比值计算本发明晶态金属氧化物粒子中形成的锐钛型的重量百分比, 如下:

$A_{\text{锐钛型}} = A(101) + A(103) + A(004) + A(112) + A(200)$	各个锐钛型峰面积的总和
A_w	钨(110)的峰面积
$R_{\text{exp}} = A_{\text{锐钛型}} / A_w$	未知的锐钛型峰面积与钨峰面积的比值
$R_{\text{std}} = A_{\text{锐钛型-std}} / A_{w\text{-std}}$	锐钛型标样的锐钛型峰面积与钨峰面积的比值
$\text{Wt. \%锐钛型} = (R_{\text{exp}} / R_{\text{std}}) \times 100$	晶态锐钛型的重量百分比为 R_{exp} 与 R_{std} 的比值

对于钛酸钡(实施例 4) 进行类似的计算, 参考钛酸钡(BT-8, 可从 Cabot Performance Materials, Boyertown, PA 购得): 碳化钛。

本发明陶瓷体和粒子的特性

用测试方法 1 和 2 测定胶体和陶瓷体中金属氧化物的含量。结果示于表 1。

表 1

样品	金属氧化物的重量百分比
实施例 3(胶体)	34.53
实施例 7(胶体)	34.95
实施例 8(胶体)	34.53
实施例 9(胶体)	31.11

实施例 10(胶体)	11.11
实施例 11(胶体)	10.17
陶瓷体 1	54.09
陶瓷体 2	51.04
陶瓷体 3	54.03
陶瓷体 4	42.14
陶瓷体 5	43.24
陶瓷体 6	79.49
陶瓷体 7	42.60
陶瓷体 8	45.98

表 1 显示了一些金属氧化物含量约 10-35 重量百分比的本发明胶体。另外，本发明的一些陶瓷体的金属氧化物含量约为 40-80 重量百分比。

用测试方法 3、4 和 5 测定由本发明金属氧化物粒子制造的陶瓷体和陶瓷体组合物的折射率。结果示于表 2。

表 2

折射率的测定

样品	陶瓷体组合物	陶瓷体	聚合物前体
陶瓷体 1	1.65	1.67	1.43
2	1.66	1.68	1.46
3	1.69	1.70	1.50
4	1.58	1.62	1.35
5	1.61	NM	NM
6	NM	2.01	1.56
7	1.62	1.65	丙烯酸酯混合物
8	1.68	NM	1.54

NM=未测定

表 2 显示了用本发明粒子制造的陶瓷体组合物和陶瓷体，增加了用于制造本发明陶瓷体组合物和陶瓷体的初始聚合物前体(基本无金属氧化物粒子)的折

射率。例如，将金属氧化物粒子添加到陶瓷体 6 的 4, 6-二溴-2-仲丁基苯基丙烯酸酯，将聚合物前体(基本无金属氧化物粒子)的折射率从 1.56 增加到 2.01。陶瓷体组合物的折射率都比制造这些陶瓷体组合物的聚合物前体的折射率高。另外，本发明陶瓷体的折射率范围约为 1.62 到 2.01。由于这些测定与浓度有关并随溶剂的蒸发而改变，故没有测定本发明胶体的折射率。

用测试方法 6 和 7 测定用本发明粒子制造的陶瓷体和胶体的吸光系数。结果示于表 3。

表 3

样品	吸光系数
实施例 3	0.495 (a_1)
7	-0.649 (a_1)
9	0.510 (a_1)
10	1.170 (a_1)
11	2.720 (a_1)
陶瓷体 1	0.012 (a_0)
2	0.540 (a_0)
3	-0.249 (a_0)
4	-1.060 (a_0)
5	3.740 (a_0)
6	8.43 (a_0)
7	1.376 (a_0)
8	2.955 (a_1)

表 3 表明含有约 10-35 重量百分比本发明金属氧化物粒子的胶体的吸光系数 (a_1) 测定值范围为 -0.649 到约 2.955。本发明陶瓷体的吸光系数 (a_0) 测定值范围约为 -1.060 到 8.43。(a_0) 是用测试方法 6 测得的吸光系数，(a_1) 是用测试方法 7 测得的吸光系数。

用测试方法 8 和 9 测定实施例 1-5 和 10 金属氧化物粒子的结晶度和微晶尺寸。结果示于表 4。

表 4

样品	微晶直径	结晶度百分比	结晶度指数
实施例 1	7.5	NM	NM
2	8.4	68	8.1
3	6.3	60	9.5
4	6.0	55	9.1
5	7.8	63	8.1
10	10.6	NM	NM

NM=未测定

表 4 显示了实施例 1-5 和 10 金属氧化物粒子的微晶直径约在 6.0 到 10.6 纳米范围。实施例 2-5 金属氧化物粒子的结晶度百分比范围约为 55-68。结晶度指数的定义为结晶度百分比与微晶直径的比例。本发明样品的结晶度指数范围约为 8.1 到 9.5。

本文提到的所有专利、专利申请和出版物都单独全部纳入作为参考。对本领域技术人员在不偏离本发明的范围和精神下对本发明的各种改进和变化都是显而易见的，应理解本发明不受本文所述的实施例的限制。

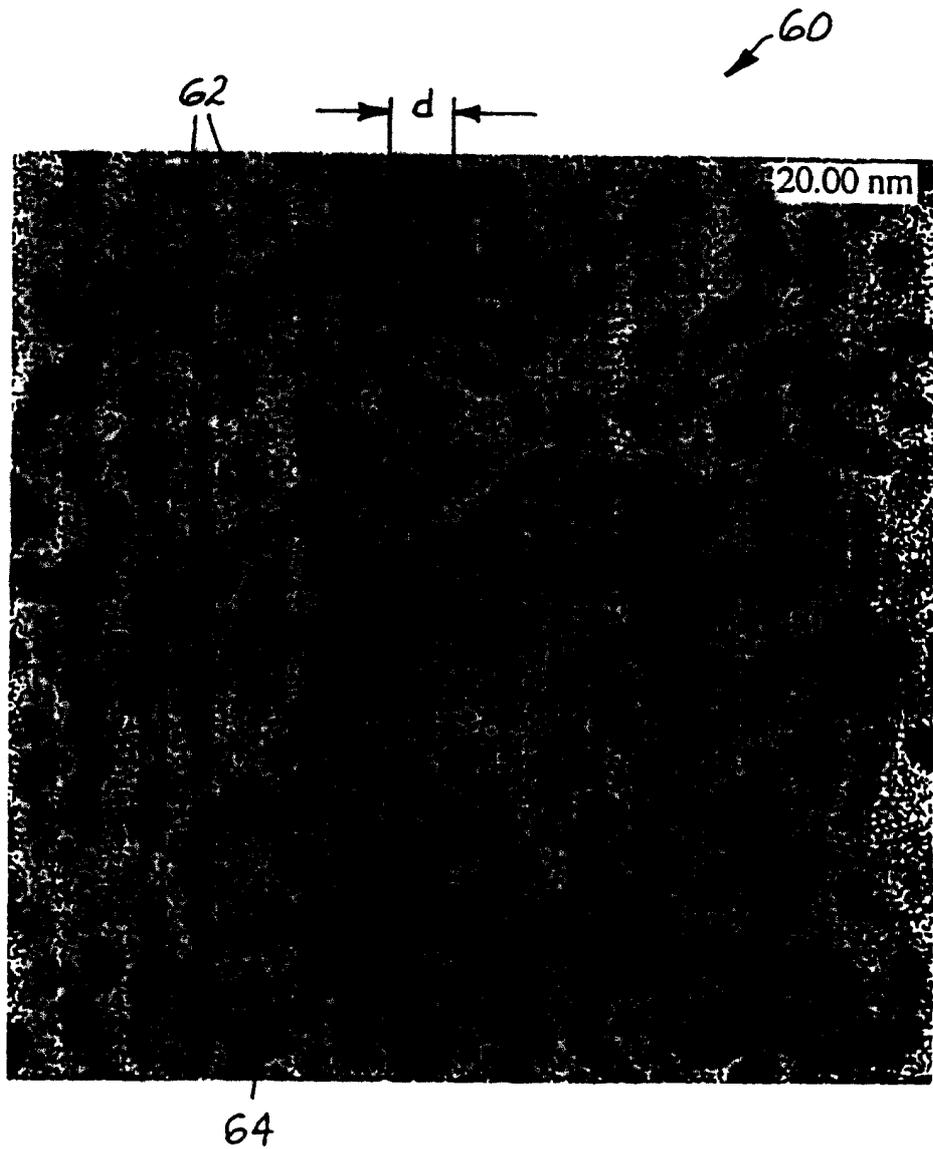


图 1

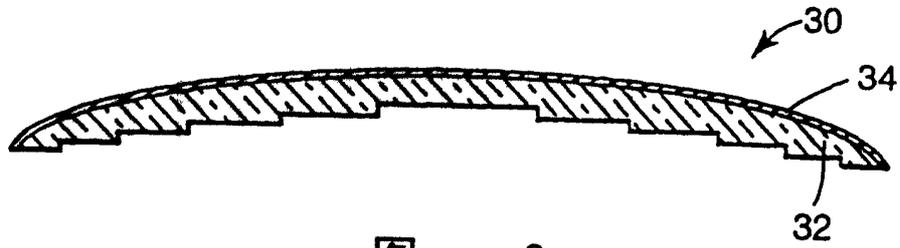


图 2

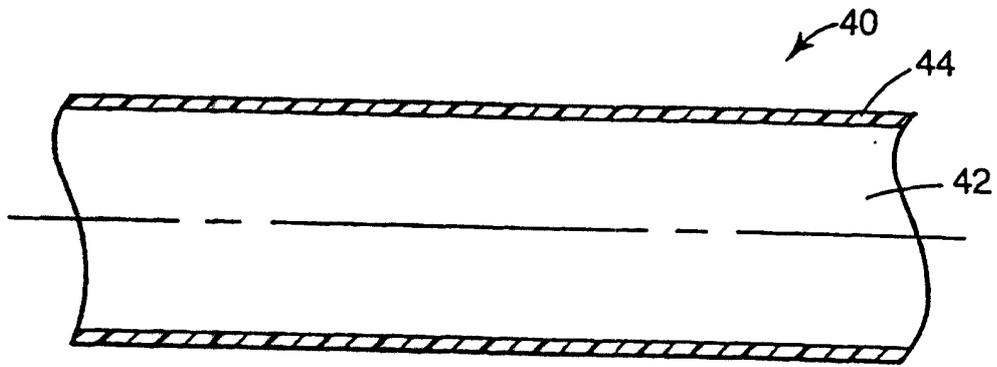


图 3

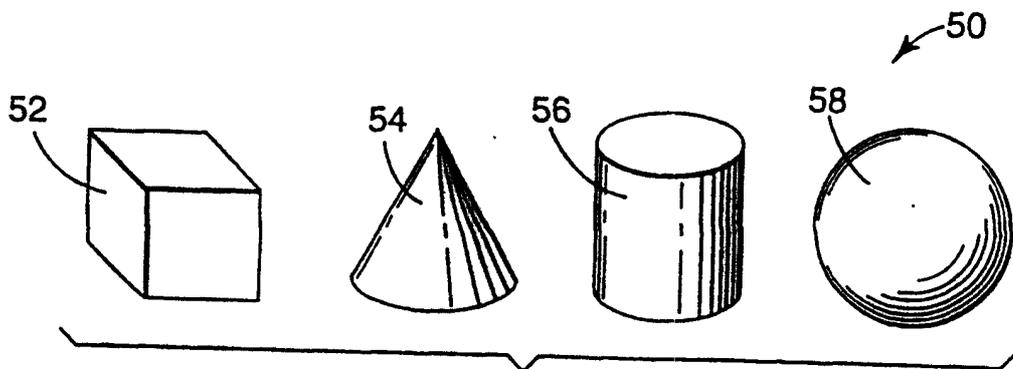


图 4

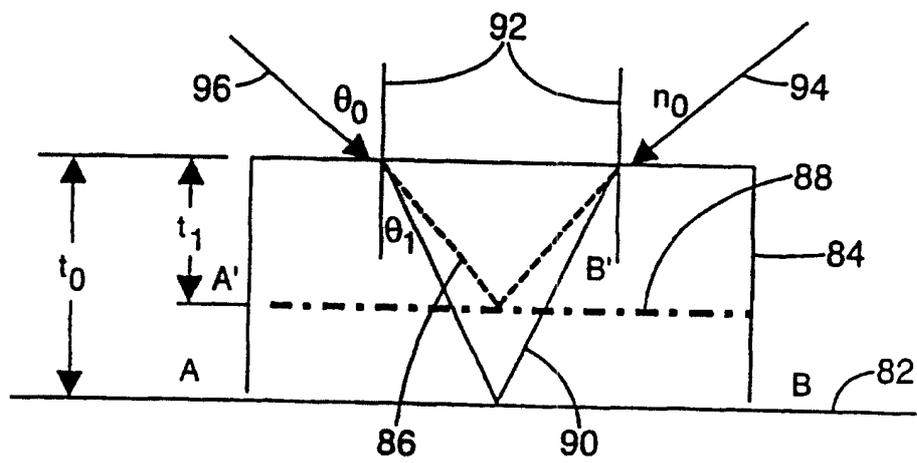


图 5