(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 101132989 B
(45)授权公告日 2012.10.03

(21)申请号 200580048851.2

(22)申请日 2005.12.16

(30)优先权数据
11/027,426 2004.12.30 US

(85)PCT申请进入国家阶段日
2007.08.29

(86)PCT申请的申请数据
PCT/US2005/046006 2005.12.16

(87)PCT申请的公布数据
WO2006/073783 EN 2006.07.13

(73)专利权人 3M 创新有限公司
地址 美国明尼苏达州

(72)发明人 罗伯特·S·戴维森
布兰特·U·科尔布
丹尼·B·安德森
詹姆斯·A·希金斯
马克·J·亨德里克森
约翰·T·布拉迪

(74)专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责任公司 11219
代理人 樊卫民 郭国清

(51)Int.Cl.
C01G 25/02(2006.01)
C04B 35/119(2006.01)
C09C 1/00(2006.01)

(56)对比文件
US 20020004544 A1,2002.01.10,说明书第[0006]段至[0028]段,第[0043]段.
CN 1397597 A,2003.02.19,实施例 1-4.
EP 0337472 A2,1989.10.18,实施例 1.
US 5037579 ,1991.08.06,第1栏第5-17行,第3栏第26行-第6栏第2行,权利要求1以及实施例1.

审查员 万红波

权利要求书 2 页 说明书 19 页 附图 1 页

(54)发明名称

氧化锆粒子

(57)摘要

本发明描述了氧化锆粒子、制备氧化锆粒子的方法、包含氧化锆粒子的复合材料、制备该复合材料的方法、和包含氧化锆粒子的氧化锆溶胶。所述氧化锆粒子基本上是未缔合的,平均尺寸不大于50纳米,并且可包含钇。通过包括两次分开的湿热处理的方法来制备所述氧化锆粒子。

CN 101132989 B

1. 一种制备氧化锆粒子的方法，该方法包括 :

制备包含锆盐的第一原料 ;

对第一原料进行第一湿热处理以使第一原料中的锆盐发生部分水解，以形成含锆中间体和副产物 ;

通过除去第一湿热处理的至少一部分副产物，形成第二原料 ;和

对第二原料进行第二湿热处理以使含锆中间体进一步水解，以形成包括氧化锆粒子的氧化锆溶胶。

2. 如权利要求 1 所述的方法，其中所述锆盐的阴离子包括具有不超过四个碳原子的羧酸根。

3. 如权利要求 1 所述的方法，其中所述锆盐的阴离子包括羧酸根，该羧酸根包括具有不超过四个碳原子的第一羧酸根阴离子和作为聚醚羧酸根阴离子的第二羧酸根阴离子，其中至少 50mol％羧酸根阴离子具有不超过四个碳原子。

4. 如权利要求 3 所述的方法，其中所述聚醚羧酸根阴离子为 2-[2-(2- 甲氧基乙氧基) 乙氧基] 乙酸根、2-(2- 甲氧基乙氧基) 乙酸根、或其组合。

5. 如权利要求 2 所述的方法，其中所述羧酸根阴离子为乙酸根。

6. 如权利要求 1 所述的方法，其中第一原料还包括钇盐。

7. 如权利要求 1 所述的方法，其中制备第一原料包括 :制备包括锆盐的前体溶液，以及除去前体溶液中的至少一些锆盐阴离子。

8. 如权利要求 7 所述的方法，其中除去包括 :加热前体溶液以挥发由锆盐阴离子形成的酸。

9. 如权利要求 7 所述的方法，其中除去包括 :至少部分地干燥前体溶液以形成残渣 ;以及将残渣分散在水中。

10. 如权利要求 1 所述的方法，其中含锆中间体的转化率为 40 ～ 75％。

11. 如权利要求 1 所述的方法，其中形成第二原料包括 :除去在第一湿热处理过程中形成的酸性副产物。

12. 如权利要求 11 所述的方法，其中所述酸性副产物包括具有不超过四个碳原子的羧酸。

13. 如权利要求 1 所述的方法，其中除去包括 :至少部分地干燥含锆中间体，以形成中间体残渣 ;和用水稀释中间体残渣。

14. 如权利要求 1 所述的方法，还包括 :从氧化锆溶胶中除去液相、表面改性氧化锆粒子、或其组合。

15. 如权利要求 1 所述的方法，其中所述氧化锆溶胶包括分散在水性介质中的氧化锆粒子，所述介质包括羧酸，其中所述羧酸具有不超过四个碳原子并且基本上不含聚醚羧酸 ;

所述氧化锆粒子的平均初级粒度不大于 30 纳米，分散指数为 1 至 5，强度 - 平均粒度与体积 - 平均粒度的比率不大于 3.0，

其中按氧化锆粒子中无机氧化物的重量计，氧化锆粒子包括 0.1 ～ 8wt％的钇，所述氧化锆粒子的晶体结构有至少 70％为立方体、四方体、或其组合。

16. 氧化锆粒子，其通过权利要求 15 的方法制得。

17. 一种复合材料,其包括分散在有机基质中的权利要求 16 的氧化锆粒子。

18. 一种制备复合材料的方法,所述方法包括 :

形成权利要求 1 中的氧化锆溶胶 ;

添加有机基质材料至氧化锆溶胶中 ;以及

从氧化锆溶胶中除去至少一部分液相。

氧化锆粒子

技术领域

[0001] 本发明涉及氧化锆粒子、制备氧化锆粒子的方法、包含氧化锆粒子的氧化锆溶胶、包含氧化锆粒子的复合材料、和制备复合材料的方法。

[0002] 发明背景

[0003] 氧化锆粒子可添加到有机基质中，以提高有机基质的折射率或 X 射线不透性，同时保留有机基质的透光率。有机基质的 X 射线不透性和 / 或折射率可被提高的程度取决于有机基质中氧化锆的百分载量和氧化锆粒子的性质，如结晶度、晶体结构、初级粒度和初级粒子之间的缔合程度。

[0004] 与包含无定形氧化锆的材料相比，晶体氧化锆通常具有更高的折射率和更大的 X 射线散射能力。透光率通常是氧化锆粒度的函数。随着初级粒度增加和 / 或初级粒子之间的缔合程度增加，透光率降低。有机基质材料中氧化锆粒子百分载量限度通常是粒子缔合程度和粒子纵横比两者的函数。随着粒子缔合程度增加，有机基质中氧化锆粒子的百分载量限度趋于下降。类似地，随着氧化锆粒子的纵横比增加，有机基质中氧化锆粒子的百分载量限度也趋于下降。

[0005] 发明概述

[0006] 本发明提供了氧化锆粒子和制备氧化锆粒子的方法。所述氧化锆粒子是胶态（例如小于 100 纳米）晶体，并且基本上是未缔合的。可将氧化锆粒子添加到有机基质材料中，以提供例如透明或半透明的复合材料，该材料具有高折射率、高 X 射线不透性、或其组合。

[0007] 在一方面，提供了制备氧化锆粒子的方法。该方法包括 :制备包含锆盐的第一原料，对第一原料进行第一湿热处理，以形成含锆的中间体和副产物。该方法还包括 :通过除去第一湿热处理的至少一部分副产物，形成第二原料，对第二原料进行第二湿热处理，以形成包含氧化锆粒子的氧化锆溶胶。

[0008] 在另一方面，提供了包含钇的氧化锆粒子，按氧化锆粒子中无机氧化物的重量计，钇的量为 0.1 ～ 8wt％。所述氧化锆粒子的平均初级粒度不大于 50 纳米，分散指数为 1 至 3，强度 - 平均粒度与体积 - 平均粒度的比率不大于 3.0，晶体结构有至少 70％为立方体、四方体、或其组合。

[0009] 在另一方面，提供了包含氧化锆粒子的氧化锆溶胶，氧化锆粒子分散在包括羧酸的水性介质中。所述羧酸包含不超过四个碳原子，基本上不包含聚醚羧酸。所述氧化锆粒子的平均初级粒度不大于 50 纳米，分散指数为 1 至 5，强度 - 平均粒度与体积 - 平均粒度的比率不大于 3.0，晶体结构有至少 50％为立方体、四方体、或其组合。在氧化锆溶胶的一些实施方案中，按氧化锆粒子中无机氧化物的重量计，所述氧化锆粒子包含 0.1 ～ 8wt％钇，晶体结构有至少 70％为立方体、四方体、或其组合。所述氧化锆粒子的分散指数通常为 1 至 3。

[0010] 在还一方面，提供了包括氧化锆粒子的复合材料，氧化锆粒子分散在有机基质中。按粒子中无机氧化物的重量计，所述氧化锆粒子包含 0.1 ～ 8wt％钇。氧化锆粒子的平均初级粒度不大于 50 纳米，分散指数为 1 至 3，强度 - 平均粒度与体积 - 平均粒度的比率不大于

3.0,晶体结构有至少 70%为立方体、四方体、或其组合。

[0011] 此外,提供了制备复合材料的方法。第一方法包括:形成氧化锆溶胶,添加有机基质材料,和从氧化锆溶胶中除去至少一部分液相。如下形成所述氧化锆溶胶:制备包含锆盐的第一原料,对第一原料进行第一湿热处理,以形成含锆的中间体和副产物,通过除去第一湿热处理的至少一部分副产物,形成第二原料,并对第二原料进行第二湿热处理。

[0012] 制备复合材料的第二方法包括:提供包含氧化锆粒子的氧化锆溶胶,氧化锆粒子分散在水性介质中,添加有机基质材料,和从氧化锆溶胶中除去至少一部分水性介质。氧化锆溶胶的水性介质包括如下羧酸,其包含不超过四个碳原子,并且基本上不包含聚醚羧酸。所述氧化锆粒子的平均初级粒度不大于 50 纳米,分散指数为 1 至 5,强度-平均粒度与体积-平均粒度的比率不大于 3.0,晶体结构有至少 50%为立方体、四方体、或其组合。在氧化锆溶胶的一些实施方案中,按氧化锆粒子中无机氧化物的重量计,所述氧化锆粒子包含 0.1 ~ 8wt%钇,晶体结构有至少 70%为立方体、四方体、或其组合。

[0013] 上面的发明概述并非用于描述本发明的每个公开实施方案或每个实施方式。下面的附图、详述和实施例会更具体地例示这些实施方案。

[0014] 附图简述

[0015] 图 1 表示示例性氧化锆粒子的 X 射线衍射图案。

[0016] 发明详述

[0017] 本发明描述了氧化锆粒子、制备氧化锆粒子的方法、包含氧化锆粒子的氧化锆溶胶、包含氧化锆粒子的复合材料、和制备复合材料的方法。使用包括两次分开的湿热处理的方法制备所述氧化锆粒子。

[0018] 定义

[0019] 用于本文时,术语单数形式的"一个"和"所述"与"至少一个"互换使用,用于表示所述的一个或多个元素。

[0020] 用于本文时,术语"缔合"指聚集和/或附聚的两个或多个初级粒子组。类似地,术语"未缔合"指没有聚集和/或附聚的两个或多个初级粒子组。

[0021] 用于本文时,术语"聚集"指初级粒子之间的强缔合。例如,初级粒子可以相互化学键合。通常难以将聚集物破坏成较小的粒子(例如初级粒子)。

[0022] 用于本文时,术语"附聚"指初级粒子之间的弱缔合。例如,初级粒子可以通过电荷或极性保持在一起。与将聚集物破坏成较小的粒子相比,将附聚物破坏成较小的粒子(例如初级粒子)较为容易。

[0023] 用于本文时,术语"流体动力学粒度"指使用本文所述的方法,通过光子相关性光谱(PCS)测量的液相氧化锆粒子的体积-平均粒度。

[0024] 用于本文时,术语"湿热处理"指如下方法:在关闭的容器中,在压力下将水性介质加热到高于水性介质正常沸点的温度,该压力等于或大于防止水性介质沸腾所需的压力。

[0025] 用于本文时,术语"初级粒度"指未缔合单个晶体氧化锆粒子的尺寸。使用本文所述的方法,典型地使用 X 射线衍射(XRD)测量初级粒度。

[0026] 用于本文时,术语"溶胶"指胶粒在液相(例如水介质)中的分散体或悬浮液。溶胶中的粒子典型地没有附聚或聚集。

[0027] 用于本文时,术语"氧化锆"指氧化锆的各种化学计量物,最典型为 ZrO_2,也称为氧

化锆或二氧化锆。所述氧化锆可包含高至 30wt％的其它化学部分，如 Y_2O_3 和有机物。

[0028] 制备氧化锆粒子的方法

[0029] 可使用湿热技术制备所述氧化锆粒子。更具体地，对包含锆盐的第一原料进行第一湿热处理，以形成含锆的中间体和副产物。通过除去在第一湿热处理过程中形成的至少一部分副产物，制备第二原料。然后对第二原料进行第二湿热处理，以形成包含所述氧化锆粒子的氧化锆溶胶。

[0030] 通过形成包含锆盐的前体水溶液，制备第一原料。通常选择锆盐的阴离子，使得能够在用于制备氧化锆溶胶的方法的后续步骤中除去它。此外，通常选择的阴离子是非腐蚀性的，从而允许选择用于加工设备如湿热反应器的材料类型有更大的灵活性。

[0031] 锆盐的阴离子通常为羧酸根 (carboxylate)。至少 50mol％的羧酸根阴离子具有不超过四个碳原子。例如，在一些前体溶液中，至少 60mol％、至少 70mol％、至少 80mol％、至少 90mol％、至少 95mol％、至少 98mol％、或至少 99mol％的羧酸根阴离子具有不超过四个碳原子。

[0032] 具有不超过四个碳原子的合适羧酸根包括：甲酸根、乙酸根、丙酸根、丁酸根、或其组合。通过转化为相应的挥发性酸，通常可在加工过程中除去这些羧酸根阴离子。而且，与其它阴离子如氯化物或硝酸盐相比，这些羧酸根阴离子通常与有机基质材料更相容。

[0033] 在一些前体溶液中，所述阴离子是具有不超过四个碳原子的羧酸根与聚醚羧酸根阴离子的混合物。合适的聚醚羧酸根阴离子是具有聚醚尾部的水溶性单羧酸（即每个分子包含一个羧酸基团）的相应弱碱。所述聚醚尾部包含通式为 -O-R- 的重复双官能醚基团，其中 R 为亚烷基如亚甲基、亚乙基和亚丙基（包括亚正丙基和亚异丙基）或其组合。合适的聚醚羧酸根具有超过四个碳原子，包括但不限于由聚醚羧酸如 2-[2-(2- 甲氧基乙氧基）乙氧基］乙酸 (MEEAA) 和 2-(2- 甲氧基乙氧基）乙酸 (MEAA) 形成的酸根。如果包括在前体溶液中，则按前体溶液中羧酸根阴离子的摩尔量计，所述聚醚羧酸根的含量典型地不大于 50mol％。例如，在前体溶液的羧酸根阴离子中，聚醚羧酸根的量可为不大于 40mol％、不大于 30mol％、不大于 20mol％、不大于 10mol％、不大于 5mol％、不大于 2mol％、或不大于 1mol％。

[0034] 一些前体溶液基本上不含聚醚羧酸根、基本上不包含具有超过四个碳原子的羧酸根、或其组合。用于本文时，术语“基本上不含聚醚羧酸根”指前体溶液中小于 1mol％的羧酸根是聚醚羧酸根或相应的聚醚羧酸。例如，前体溶液中小于 0.5mol％、小于 0.2mol％、或小于 0.1mol％的羧酸根为聚醚羧酸根或相应的聚醚羧酸。用于本文时，术语“基本上不包含具有超过四个碳原子的羧酸根”指前体溶液中小于 1mol％的羧酸根或相应的羧酸具有超过四个碳原子。例如，小于 0.5mol％、小于 0.2mol％、或小于 0.1mol％的羧酸根或相应的羧酸具有超过四个碳原子。

[0035] 一些前体溶液基本上不含卤化物如氯化物。用于本文时，“基本上不含卤化物”指前体溶液包含的卤化物小于 10^{-2}mol/升、小于 10^{-3}mol/升、小于 10^{-4}mol/升、或小于 10^{-5}mol/升。

[0036] 所述锆盐通常为乙酸锆。乙酸锆可由式如 $ZrO_{((4-n)/2)}{}^{n+}(CH_3COO^-)_n$ 表示，其中 n 的范围为 1 至 2。锆离子可以各种结构存在，这取决于例如前体溶液的 pH。制备乙酸锆的方法描述于例如 W.B.Blumenthal 的“The Chemical Behavior ofZirconium”，pp.311-338，

D. Van NostrandCompany, Princeton, NJ(1958)。合适的乙酸锆水溶液购自例如 Magnesium Elektron, Inc. (Flemington, NJ), 其中包含高至 17wt%锆、高至 18wt%锆、高至 20wt%锆、或高至 22wt%锆。

[0037] 除了锆盐外,一些前体溶液还包含钇盐。当与锆盐在一起时,典型地选择钇盐阴离子,从而可在随后的加工步骤除去并且是无腐蚀性的。钇盐的阴离子通常为具有不超过四个碳原子的羧酸根。例如,所述阴离子可为乙酸根。钇盐的含量通常为高至 0.12 克钇 / 克锆、高至 0.10 克钇 / 克锆、高至 0.08 克钇 / 克锆、高至 0.06 克钇 / 克锆、或高至 0.04 克钇 / 克锆。

[0038] 前体溶液的液相典型地主要为水。但是,按液相的重量计,液相可包括高至 20wt% 的其它可混溶的共溶剂。合适的共溶剂包括但不限于 :1- 甲氧基 -2- 丙醇、乙醇、异丙醇、乙二醇、N,N- 二甲基乙酰胺和 N- 甲基吡咯烷酮。

[0039] 在一些实施方案中,如下制备第一原料 :形成包括锆盐和任选的钇盐的前体水溶液,然后除去前体溶液中的至少一部分阴离子。可使用本领域已知用于除去一部分阴离子的任何合适的方法。除去方法包括但不限于蒸发、透析、离子交换、沉淀、过滤等。在一些除去方法中,阴离子作为酸除去。尽管不希望受理论的约束,但除去前体溶液中的一部分阴离子可减少在一个或多种后续湿热处理步骤中形成附聚物和聚集物。

[0040] 在用于至少部分地除去前体溶液的阴离子的一种方法中,可将前体溶液加热,以蒸发酸形式的阴离子。例如,具有不超过四个碳原子的羧酸根阴离子可作为相应的羧酸除去。更具体地,乙酸根阴离子可作为乙酸除去。除了羧酸外,加热还可至少部分地除去前体溶液的液相(例如水性介质)。部分除去液相导致形成浓缩的前体。在一些方法中,固体可增加到高至 25wt%、高至 50wt%、高至 75wt%、或高至 100wt%。浓缩前体通常包含至少 10wt%锆、至少 15wt%锆、至少 20wt%锆、至少 25wt%锆、至少 30wt%锆、至少 35wt%锆、或至少 40wt%锆。例如,浓缩前体可包含 11 至 43wt%锆或 21 至 43wt%锆。

[0041] 在第一湿热处理前,可代替被除去以形成浓缩前体的全部或一部分液相。可用水(例如去离子水)稀释浓缩前体以提供第一原料。第一原料的固含量可低于、等于、或高于前体溶液的固含量。

[0042] 第一原料的固含量典型地为 0.5 ~ 20wt%或 2 ~ 15wt%。第一原料通常包含至少 0.2wt%锆、至少 0.5wt%锆、至少 1wt%锆、或至少 2wt%锆。在一些实施方案中,第一原料包含高至 6wt%锆、高至 8wt%锆、或高至 9wt%锆。例如,第一原料通常包含 0.2 至 9wt% 锆或 1 至 6wt%锆。

[0043] 第一原料的 pH 典型地处于酸性范围。例如,pH 通常小于 6、小于 5、小于 4、或小于 3。

[0044] 对第一原料进行第一湿热处理。第一原料中的锆物质发生部分水解,以形成含锆的中间体和副产物。类似地,第一原料所含的任何任选钇盐也可发生部分水解。当阴离子为羧酸根时,水解反应通常伴随着释放酸性副产物。例如,如果阴离子为甲酸根、乙酸根、丙酸根、或丁酸根,则可能在水解反应过程中释放相应的酸(即分别为甲酸、乙酸、丙酸、或丁酸)。

[0045] 可在间歇式反应器或连续反应器中进行湿热处理。与间歇式反应器相比,在连续反应器中的停留时间典型地更短,温度典型地更高。湿热处理的时间可根据反应器的温度

和原料的浓度而变化。反应器的压力可以是自动生成的(即水在反应器温度下的蒸气压)、可以是水压(即由抽吸流体对抗约束引起的压力)、或者可以来自添加惰性气体如氮或氩。合适的间歇式湿热反应器获自例如 Parr Instruments Co.(Moline, IL)。合适的连续湿热反应器描述于例如美国专利 5,453,262 号(Dawson 等人)和 5,652,192(Matson 等人);Adschiri 等人, J. Am. Ceram. Soc, 75, 1019-1022(1992);和 Dawson, Ceramic Bulletin, 67(10), 1673-1678(1988)。

[0046] 在一些方法中,至少一个湿热处理在连续反应器中进行。例如,第一湿热处理可在连续反应器中进行,而第二湿热处理可在间歇式反应器中进行。在另一个实施例中,第一湿热处理可在间歇式反应器中进行,而第二湿热处理可在连续反应器中进行。在还一个实施例中,第一和第二湿热处理两者均在连续反应器中进行。

[0047] 第一湿热处理可在间歇式反应器中进行,反应器温度范围为 150℃至 300℃、155℃至 250℃、或 160℃至 200℃。在间歇式反应器内的一些第一湿热处理中,可将反应器加热至所需的温度,然后立即冷却。需要例如约 1 小时来达到所需的温度。在间歇式反应器内的其它第一湿热处理中,可将反应温度保持至少 0.5 小时、至少 0.75 小时、至少 1 小时、或至少 2 小时。在间歇式反应器中,反应温度的保持时间可高至 3 小时、高至 3.5 小时、高至 4 小时、高至 5 小时、高至 6 小时、或高至 8 小时。例如,反应温度的保持时间可为 0.25 至 8 小时、0.5 至 6 小时、或 0.75 至 3.5 小时。

[0048] 或者,第一湿热处理可在连续反应器中进行,反应器温度范围为 150℃至 300℃、160℃至 250℃、170℃至 220℃、或 180℃至 215℃,保持至少 1 分钟。在一些连续反应器中,停留时间为至少 2 分钟、至少 3 分钟、至少 3.5 分钟、或至少 4 分钟。在连续反应器中的停留时间可高至 8 分钟、高至 10 分钟、高至 12 分钟、高至 15 分钟、或高至 20 分钟。例如,在连续反应器中的停留时间可为 1 至 20 分钟、2 至 15 分钟、或 3 至 10 分钟。

[0049] 在第一湿热处理过程中,第一原料中的锆盐和任选的钇盐仅部分水解。第一湿热处理的产物包括液相中的含锆中间体和各种副产物。如果第一原料包括任选的钇盐,则含锆中间体还包含钇。含锆中间体仅部分水解,并非晶体氧化锆。根据 X 射线衍射分析,含锆中间体本质上是无定形的。也就是说,含锆中间体的 X 射线衍射图案趋于包含宽峰,而不是暗示晶体物质的相对窄峰。

[0050] 可使用例如热重分析(TGA)计算转化率(即水解程度)。当第一原料中的羧酸根阴离子不包括聚醚羧酸根、不包括具有超过四个碳原子的羧酸根、或其组合时,这种计算转化率的方法特别合适。可由下面的等式给出含锆中间体的转化率:

[0051] 转化率% = 100(A-B)/(A-C)

[0052] 其中 A 为第一原料的重量损失百分比,B 为含锆中间体的重量损失百分比,C 为氧化锆溶胶的重量损失百分比。通过在分析前将各样品在 120℃干燥 30 分钟,确定第一原料、中间体和氧化锆溶胶的重量损失百分比。在 85℃的热重分析仪中平衡后,以 20℃/分钟的速率将各样品加热到 200℃。将温度在 200℃保持 20 分钟,以 20℃/分钟的速率升至 900℃,在 900℃保持 20 分钟。可由下列等式计算第一原料、含锆中间体和氧化锆溶胶的重量损失百分比:

[0053] 重量损失% = 100(重量$_{200℃}$ - 重量$_{900℃}$)/重量$_{900℃}$

[0054] 重量损失百分比对应各干燥样品中不是无机氧化物的部分。

[0055] 含锆中间体的转化率典型地为 40 ～ 75％。在一些方法中，含锆中间体的转化率为 45 ～ 70％、50 ～ 70％、55 ～ 70％、或 55 ～ 65％。转化率可用于选择第一湿热处理的合适条件。

[0056] 如果使第一湿热处理过程中的水解反应继续进行，以产生转化率大于约 75％的含锆中间体，则最终的氧化锆溶胶将包含缔合（例如聚集和／或附聚）而不是未缔合的氧化锆初级粒子。尽管不希望受理论的约束，但在反应过程中除去水解反应的至少一部分副产物是有益的。因此，在第二湿热处理前，对第一原料进行第一湿热处理并除去一部分副产物是有益的。

[0057] 第二原料即进行第二湿热处理的材料是由第一湿热处理的产物制备的。第二原料的制备通常包括除去在第一湿热处理过程中产生的至少一些副产物。可由锆盐和任选的钇盐的阴离子形成的酸通常是第一湿热处理的副产物之一。当酸性副产物是具有不超过四个碳原子的羧酸时，可通过各种方法如蒸发、透析、离子交换、沉淀、过滤等除去所述酸。

[0058] 除去第一湿热处理的至少一些副产物还可导致除去至少一些液相（例如水性介质）。也就是说，可形成中间体浓缩物。在一些实施方案中，仅除去一部分液相（即中间体浓缩物具有液相）。例如，第一湿热处理的一些产物包含可与液相部分分离的固相（例如，固相可从液相中沉淀出来）。通过方法如虹吸、倾析、或离心，可除去至少一部分液相。在其它实施方案中，将第一湿热处理的产物干燥以形成残渣（即中间体浓缩物具有少量液相或没有液相）。中间体浓缩物的固体通常为 10 ～ 100wt％。

[0059] 中间体浓缩物典型地包含至少 5wt％锆、至少 8wt％锆、至少 10wt％锆、至少 20wt％锆、或至少 30wt％锆。中间体浓缩物可包含高至 30wt％锆、高至 40wt％锆、高至 50wt％锆、或高至 52wt％锆。例如，中间体浓缩物可包含 5 ～ 52wt％锆或 8 ～ 52wt％锆。

[0060] 如果固体不大于 50wt％，则中间体浓缩物可用作第二原料。或者，可用水（例如去离子水）稀释中间体浓缩物，以形成第二原料。当第二湿热反应器为间歇式反应器时，第二原料通常包含 0.5 ～ 50wt％或 3 ～ 40wt％固体。当第二湿热反应器为连续反应器时，第二原料通常包含 0.5 ～ 25wt％或 7 ～ 22wt％固体。

[0061] 第二原料典型地包含至少 0.3wt％锆。当第二反应器为间歇式反应器时，第二原料通常包含至少 0.5wt％锆、至少 1wt％锆、或至少 2wt％锆。用于间歇式反应器的第二原料可包含高至 15wt％锆、高至 20wt％锆、高至 21wt％锆、高至 25wt％锆、或高至 26wt％锆。例如，用于间歇式反应器的第二原料可包含 0.3 ～ 26wt％锆或 2 ～ 21wt％锆。当第二反应器为连续反应器时，第二原料通常包含至少 1wt％锆、至少 2wt％锆、至少 4wt％锆、或至少 8wt％锆。用于连续反应器的第二原料通常包含高至 11wt％锆、高至 12wt％锆、或高至 13wt％锆。例如，用于连续反应器的第二原料可包含 0.3 ～ 13wt％锆或 8 ～ 11wt％锆。

[0062] 第二原料的 pH 典型地小于 7。例如，第二原料的 pH 可不大于 6 或不大于 5。

[0063] 对第二原料进行第二湿热处理以形成氧化锆溶胶。如果将间歇式反应器用于第二湿热处理，则反应温度通常为 150℃至 300℃、160℃至 250℃、或 175℃至 200℃，保持至少 30 分钟。在一些间歇式反应器中，停留时间为至少 1 小时、至少 2 小时、或至少 4 小时。在间歇式反应器中的停留时间可高至 8 小时、高至 10 小时、高至 12 小时、高至 14 小时、高至 16 小时、高至 18 小时、或高至 24 小时。例如，在间歇式反应器中的停留时间可为 0.5 至 24 小时、1 至 18 小时、或 1 至 14 小时。或者，第二湿热处理可在连续反应器中进行，反应器温

度范围为 150℃至 300℃、160℃至 250℃、180℃至 220℃、或 200℃至 215℃,保持至少 1 分钟。在一些连续反应器中,停留时间为至少 1 分钟、至少 2 分钟、至少 5 分钟、或至少 10 分钟。在连续反应器中的停留时间可高至 60 分钟、高至 80 分钟、高至 90 分钟、高至 100 分钟、或高至 120 分钟。例如,在连续反应器中的停留时间可为 1 至 120 分钟、5 至 100 分钟、或 10 至 90 分钟。

[0064] 在第二湿热处理过程中,含锆中间体进一步水解。第二湿热处理的产物是包含晶体氧化锆粒子的氧化锆溶胶。可在 120℃干燥氧化锆溶胶,以提供典型地包含 75 至 95wt%无机氧化物的氧化锆粒子。除了氧化锆(即 ZrO_2)外,氧化锆粒子还包含氧化钇(即 Y_2O_3)。氧化锆粒子还可包含一些有机物。

[0065] 在一些实施方案中,进一步处理氧化锆溶胶,以至少部分地除去在第二湿热处理过程中形成的副产物。所述副产物通常为由锆盐或任选的钇盐的阴离子形成的酸。如果氧化锆溶胶中的氧化锆粒子将与有机基质组合以形成复合材料,则通常希望除去酸性副产物。例如,酸性副产物可为羧酸,可通过蒸发、离子交换、沉淀、或透析除去它们。氧化锆溶胶通常包含 0.5 ~ 55wt%固体或 2 ~ 51wt%固体。

[0066] 氧化锆溶胶典型地包含至少 0.3wt%锆。例如,氧化锆溶胶可包含至少 1wt%锆、至少 2wt%锆、至少 5wt%锆、或至少 10wt%锆。氧化锆溶胶通常包含高至 34wt%锆、高至 35wt%锆、或高至 37wt%锆。例如,氧化锆溶胶可包含 0.3 ~ 37wt%锆、0.5 ~ 35wt%锆、或 1 ~ 34wt%锆。

[0067] 用于制备氧化锆粒子的方法还可包括:从溶胶中除去氧化锆粒子、对溶胶中的氧化锆粒子进行表面改性、或其组合。

[0068] 用于制备氧化锆溶胶的方法包括至少两次湿热处理。在一些实施方案中,使用多于两次湿热处理。在每次湿热处理之间,可除去在前面湿热处理中形成的至少一些酸性副产物。

[0069] 氧化锆粒子和氧化锆溶胶

[0070] 在另一方面,提供了如下氧化锆粒子:按氧化锆粒子中无机氧化物(例如 Y_2O_3 和 ZrO_2)的重量计,其中包含 0.1 ~ 8wt%的钇。所述氧化锆粒子的平均初级粒度不大于 50 纳米,分散指数为 1 至 3,强度 - 平均粒度与体积 - 平均粒度的比率不大于 3.0,晶体结构有至少 70%为立方体、四方体、或其组合。

[0071] 氧化锆粒子中的钇通常为氧化钇的形式。按氧化锆粒子中无机氧化物的重量计,钇的量为 0.1 ~ 8wt%。例如,按氧化锆粒子中无机氧化物的重量计,钇的量可为 0.5 ~ 8wt%、1 ~ 5wt%、或 1 ~ 4wt%。

[0072] 除了无机氧化物外,氧化锆粒子通常还包含至少一些有机物。有机物可连接至氧化锆粒子的表面,它们通常源自前体溶液中的盐的阴离子。按粒子的重量计,氧化锆粒子通常包含高至 15wt%、高至 12wt%、高至 10wt%、高至 8wt%、或高至 6wt%有机物。

[0073] 氧化锆粒子为晶体。与无定形氧化锆相比,氧化锆晶体将具有更高的折射率和更高的 X 射线散射能力。对于小粒子,由于难以用 X 射线衍射独立定量立方体和四方体晶体结构(即立方体氧化锆的 (111) 峰通常与四方体氧化锆的 (101) 峰的重叠),因此将这两种晶体结构合并。例如,在图 1 所示的 X 射线衍射图案中,这两个峰合并出现在约 30.5 度 2θ。至少 70%氧化锆为立方体结构、四方体结构、或其组合,余量为单斜晶。例如,在一些

氧化锆溶胶中，至少75％、至少80％、或至少85％氧化锆粒子为立方体晶体结构、四方体晶体结构、或其组合。立方体和四方体晶体结构可促进形成低纵横比的初级粒子，当在电子显微镜下观察时，它们具有类似立方体的形状。

[0074] 氧化锆粒子的平均初级粒度通常不大于50纳米、不大于40纳米、不大于30纳米、不大于25纳米、或不大于20纳米。可按照实施例部分所述，通过X射线衍射确定初级粒度，它指氧化锆粒子的未缔合粒度。

[0075] 氧化锆粒子趋于以基本上未缔合（即未聚集和未附聚）的形式存在于溶胶中。可由流体动力学粒度确定初级粒子之间的缔合程度。使用光子相关性色谱测量流体动力学粒度，如实施例部分的更详细详述。术语“流体动力学粒度”和“体积－平均粒度”在本文中是互换使用的。如果氧化锆粒子是缔合的，则流体动力学粒度可度量氧化锆溶胶中初级粒子的聚集物和／或附聚物的尺寸。如果氧化锆粒子是未缔合的，则流体动力学粒度可度量初级粒子的尺寸。

[0076] 氧化锆溶胶中初级粒子之间缔合程度的定量尺度是分散指数。用于本文时，“分散指数”定义为流体动力学粒度除以初级粒度。使用X射线衍射技术确定初级粒度（例如重均微晶大小），使用光子相关性光谱确定流体动力学粒度（例如体积－平均粒度）。随着溶胶中初级粒子之间的缔合减少，分散指数的值接近1。氧化锆粒子的分散指数典型地为1至5、1至4、1至3、1至2.5、或1至2。

[0077] 光子相关性光谱可用于进一步描述溶胶中氧化锆粒子的特征。例如，由粒子散射的光强与粒径的六次方成比例。因此，光强分布对较大的粒子比对较小的粒子更敏感。事实上，强度－平均粒度（例如以纳米测量）相当于由仪器测量的光强分布平均值。氧化锆粒子的强度－平均尺寸将不大于70纳米、不大于60纳米、不大于50纳米、不大于40纳米、不大于35纳米、或不大于30纳米。

[0078] 可将在使用光子相关性光谱分析的过程中获得的光强分布与粒子的折射率和悬浮介质的折射率合并，以计算球形粒子的体积分布。体积分布提供的粒子总体积百分比对应于给定尺寸范围的粒子。体积－平均粒度相当于体积分布均值。由于粒子体积与直径的三次方成比例，所以与强度－平均尺寸相比，该分布对更大的粒子较不敏感。也就是说，体积－平均尺寸值将典型地小于强度－平均尺寸值。氧化锆溶胶的体积－平均尺寸典型地不大于50纳米、不大于40纳米、不大于30纳米、不大于25纳米、不大于20纳米、或不大于15纳米。体积－平均尺寸用于计算分散指数。

[0079] 对于仅包含一种尺寸的粒子的样品，强度－平均尺寸和体积－平均尺寸将是相同的。因此，强度－平均尺寸与体积－平均尺寸的比率可度量粒度分布。较大的比率对应更宽的粒度分布。氧化锆粒子的强度－平均尺寸（即以纳米测量）与体积－平均尺寸（即以纳米测量）的比率典型地不大于3.0、不大于2.5、不大于2.0、不大于1.8、不大于1.7、或不大于1.6。

[0080] 由于溶胶中小尺寸和未缔合形式的初级氧化锆粒子，氧化锆溶胶通常具有高透光率。在制备透明或半透明复合材料时，溶胶的高透光率可能是合意的。用于本文时，“透光率”指透过样品（例如氧化锆溶胶）的光量除以射入样品的光总量，可使用下列等式计算：

[0081] 透过率％＝100(I/Io)

[0082] 其中I为透过样品的光强，Io为射入样品的光强。使用设置在600纳米波长处的

紫外 / 可见分光光度计，使用 1cm 光程长度，可确定透光率。

[0083] 透光率是溶胶中氧化锆量的函数。对于包含约 1wt％氧化锆的氧化锆溶胶，透光率典型地为至少 70％、至少 80％、或至少 90％。对于包含约 10wt％氧化锆的氧化锆溶胶，透光率典型地为至少 20％、至少 50％、或至少 70％。

[0084] 在另一方面，所提供的氧化锆溶胶包括分散在水性介质中的氧化锆粒子，该介质包含具有不超过四个碳原子的羧酸，并且基本上不包括聚醚羧酸。用于本文时，术语“基本上不含聚醚羧酸”指水性介质中小于 1mol％的羧酸是聚醚羧酸或相应的聚醚羧酸根。优选地，水性介质中小于 0.5mol％、小于 0.2mol％、或小于 0.1mol％的羧酸是聚醚羧酸或相应的聚醚羧酸根。氧化锆粒子的平均初级粒度不大于 50 纳米，分散指数为 1 至 5(例如 1 至 4 或 1 至 3)，强度 - 平均粒度与体积 - 平均粒度的比率不大于 3.0。

[0085] 在氧化锆溶胶的一些实施方案中，按氧化锆粒子中无机氧化物的重量计，氧化锆粒子包含 0.1 ～ 8wt％钇，晶体结构有至少 70％为立方体、四方体、或其组合。包含钇的氧化锆粒子的分散指数通常为 1 至 3。

[0086] 在氧化锆溶胶的其它实施方案中，氧化锆粒子基本不上含钇。用于本文时，术语“基本上不含钇”指氧化锆粒子不包含钇，或者按氧化锆粒子中无机氧化物的重量计，包含小于 0.1wt％的钇。基本上不含钇的氧化锆粒子的晶体结构中有至少 50％为立方体、四方体、或其组合。

[0087] 氧化锆溶胶通常基本上不含卤化物，并且基本上不含沸点大于或等于 200℃的分散剂。用于本文时，“基本上不含卤化物”指氧化锆溶胶包含的卤化物小于 10^{-2}mol/ 升、小于 10^{-3}mol/ 升、小于 10^{-4}mol/ 升、或小于 10^{-5}mol/ 升。用于本文时，术语“基本上不含分散剂”指氧化锆溶胶包含小于 10^{-2}mol/ 升、小于 10^{-3}mol/ 升、或小于 10^{-4}mol/ 升的沸点大于或等于 200℃的分散剂。

[0088] 复合材料

[0089] 在还一方面，提供了包括氧化锆粒子的复合材料，该粒子分散在有机基质中。所述有机基质材料可包括单体、低聚物、聚合物、共聚物、或其组合。所述氧化锆粒子可与有机基质材料组合，以提供透明或半透明的复合材料。与有机基质材料相比，复合材料可具有更高的折射率、更高的 X 射线不透性、或其组合。

[0090] 在复合材料的一个实施方案中，按氧化锆粒子中无机氧化物 (例如 Y_2O_3 和 ZrO_2) 的重量计，氧化锆粒子包含 0.1 ～ 8wt％的钇。所述氧化锆粒子的平均初级粒度不大于 50 纳米，分散指数为 1 至 3，强度 - 平均粒度与体积 - 平均粒度的比率不大于 3.0，晶体结构有至少 70％为立方体、四方体、或其组合。

[0091] 此外，还提供了制备复合材料的方法。第一方法包括 ：形成氧化锆溶胶，添加有机基质材料，和从氧化锆溶胶中除去至少一部分液相。如下形成氧化锆溶胶 ：制备包含锆盐的第一原料，对第一原料进行第一湿热处理，以形成含锆的中间体和副产物，通过除去第一湿热处理的至少一部分副产物，形成第二原料，和对第二原料进行第二湿热处理。

[0092] 制备复合材料的第二方法包括 ：提供包含氧化锆粒子的氧化锆溶胶，该粒子分散在水性介质中，添加有机基质材料，和从氧化锆溶胶中除去至少一部分水性介质。氧化锆溶胶的水性介质包括羧酸，该羧酸包含不超过四个碳原子并且基本上不含聚醚羧酸。所述氧化锆粒子的平均初级粒度不大于 50 纳米，分散指数为 1 至 5，强度 - 平均粒度与体积 - 平

均粒度的比率不大于 3.0，晶体结构有至少 50％为立方体、四方体、或其组合。在氧化锆溶胶的一些实施方案中，按氧化锆粒子中无机氧化物的重量计，所述氧化锆粒子包含 0.1 ～ 8wt％钇，晶体结构有至少 70％为立方体、四方体、或其组合。

[0093] 通常对氧化锆粒子进行表面改性，以提高与有机基质材料的相容性。表面改性包括使氧化锆粒子与表面改性剂或表面改性剂的组合反应，所述改性剂可连接至氧化锆粒子的表面，并改变氧化锆粒子的表面特性。

[0094] 表面改性剂可由式 A-B 表示，其中 A 基团能够连接至氧化锆粒子的表面，其中 B 基团为相容性基团。A 基团可通过吸附、形成离子键、形成共价键、或其组合连接至所述表面。A 基团的合适例子包括例如 ：羧酸或其盐、磺酸或其盐、磷酸或其盐、膦酸或其盐、硅烷等。相容性基团 B 可以是活性或无活性的，可以是极性或非极性的。

[0095] 可为氧化锆粒子赋予极性的相容性基团 B 包括例如聚醚。具有羧酸官能团的极性改性剂的代表性例子包括 MEEAA、MEAA 和单 (聚乙二醇) 琥珀酸酯。

[0096] 可为氧化锆粒子赋予非极性的相容性基团 B 包括例如线性或支化的芳族或脂族烃。具有羧酸官能团的非极性改性剂的代表性例子包括 ：辛酸、十二烷酸、硬脂酸、油酸、及其组合。

[0097] 硅烷的例子包括但不限于 ：烷基三烷氧基硅烷，如正辛基三甲氧基硅烷、正辛基三乙氧基硅烷、异辛基三甲氧基硅烷、十二烷基三甲氧基硅烷、十八烷基三甲氧基硅烷、丙基三甲氧基硅烷和己基三甲氧基硅烷 ；甲基丙烯酰氧基烷基三烷氧基硅烷或丙烯酰氧基烷基三烷氧基硅烷，例如 3- 甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、3- 丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷和 3-(甲基丙烯酰氧基) 丙基三乙氧基硅烷 ；甲基丙烯酰氧基烷基烷基二烷氧基硅烷或丙烯酰氧基烷基烷基二烷氧基硅烷，例如 3-(甲基丙烯酰氧基) 丙基甲基二甲氧基硅烷和 3-(丙烯酰氧基丙基) 甲基二甲氧基硅烷 ；甲基丙烯酰氧基烷基二烷基烷氧基硅烷或丙烯酰氧基烷基二烷基烷氧基硅烷，例如 3-(甲基丙烯酰氧基) 丙基二甲基乙氧基硅烷 ；巯基烷基三烷氧基硅烷，例如 3- 巯基丙基三甲氧基硅烷 ；芳基三烷氧基硅烷，例如苯乙烯基乙基三甲氧基硅烷、苯基三甲氧基硅烷、苯基三乙氧基硅烷和对甲苯基三乙氧基硅烷 ；乙烯基硅烷，例如乙烯基甲基二乙酰氧基硅烷、乙烯基二甲基乙氧基硅烷、乙烯基甲基二乙氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基三乙酰氧基硅烷、乙烯基三异丙氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三苯氧基硅烷、乙烯基三 (叔丁氧基) 硅烷、乙烯基三 (异丁氧基) 硅烷、乙烯基三 (异丙氧基) 硅烷和乙烯基三 (2- 甲氧基乙氧基) 硅烷 ；3- 环氧丙氧基丙基三烷氧基硅烷，例如环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷 ；聚醚硅烷，例如 N-(3- 三乙氧基甲硅烷基丙基) 甲氧基乙氧基乙氧基乙基氨基甲酸酯 (PEG3TES)、N-(3- 三乙氧基甲硅烷基丙基) 甲氧基乙氧基乙氧基乙基氨基甲酸酯 (PEG2TES) 和 SILQUEST A-1230 ；及其组合。

[0098] 对有机基质材料具有活性的非硅烷表面改性剂包括例如丙烯酸、甲基丙烯酸、β - 羧基乙基丙烯酸酯、单 -2-(甲基丙烯酰氧基乙基) 琥珀酸酯、及其组合。给予氧化锆粒子极性和活性两者的有用表面改性剂为单 (甲基丙烯酰氧基聚乙二醇) 琥珀酸酯。这种材料特别适合添加到可辐射固化的丙烯酸酯和 / 或甲基丙烯酸酯有机基质材料中。

[0099] 通常，通过向氧化锆溶胶中简单添加表面改性剂，可实现表面改性。任选地，可使用与水混溶的共溶剂来提高水相中表面改性剂的溶解度和 / 或经表面改性的氧化锆粒子

的相容性。合适的共溶剂包括与水混溶的有机化合物，例如：1- 甲氧基 -2- 丙醇、乙醇、异丙醇、乙二醇、N，N- 二甲基乙酰胺、N- 甲基吡咯烷酮等。共溶剂可提高表面改性剂的溶解度以及经表面改性粒子的溶解度。

[0100] 表面改性反应可在室温下（例如 20℃至 25℃）或高温下（例如高至约 95℃）发生。当表面改性剂为酸时，典型地可在室温下表面改性氧化锆粒子。表面改性反应可在酸性或碱性条件下进行，这取决于具体的表面改性剂。例如，可在酸性条件下将硅烷与氧化锆溶胶加热。可添加碱如氨水以沉淀氧化锆粒子。可从液相中分离（例如过滤）带有表面改性剂的沉淀氧化锆粒子。然后将分离的氧化锆粒子分散在与水混溶的溶剂中。

[0101] 可使用各种方法，将本发明的氧化锆溶胶与有机基质材料混合。在一个实施方案中，可利用溶剂交换程序。在溶剂交换程序中，首先将有机基质材料添加到经表面改性的氧化锆溶胶中。任选地，在添加有机基质材料前，可将共溶剂如 1- 甲氧基 -2- 丙醇或 N- 甲基吡咯烷酮添加到氧化锆溶胶中，以提高有机基质材料在水中的可混溶性。在添加有机基质材料后，可通过蒸发除去水和任选的共溶剂，留下分散在有机基质材料中的氧化锆粒子。合适的蒸发方法包括例如蒸馏、旋转蒸发、烘箱干燥等。

[0102] 或者，制备复合材料的另一种方法包括：将氧化锆溶胶干燥以产生氧化锆粒子的粉末，然后将氧化锆粒子分散在有机基质中。可使用常规方法如烘箱干燥或喷雾干燥，将氧化锆粒子干燥成粉末。例如，可在温度为至少 70℃的常规烘箱中干燥氧化锆溶胶。一些氧化锆溶胶可在 70℃至 90℃的温度干燥约 2 至 4 小时。

[0103] 在制备复合材料的还一种方法中，用非极性羧酸如油酸表面改性氧化锆溶胶中的氧化锆粒子。非极性酸表面改性氧化锆粒子，从而引起它们聚结成可过滤的团块。然后可通过过滤从氧化锆溶胶的液相分离氧化锆粒子，任选地干燥，并与有机基质材料混合。

[0104] 在制备复合材料的另一种方法中，用具有非极性 B 基团的表面改性剂表面改性氧化锆溶胶中的氧化锆粒子。可将经表面改性的氧化锆粒子萃取到与水不混溶的溶剂或单体中，例如甲苯、已烷、乙酸乙酯、苯乙烯等。

[0105] 可用于形成复合材料的有机基质的可聚合单体的代表性例子包括丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、苯乙烯、环氧化物等。而且，可使用活性的低聚物如丙烯酸酯化或甲基丙烯酸酯化的聚酯、聚氨酯、或丙烯酸类。可将所得复合材料定型或涂布，然后例如通过自由基原理聚合。通过使用光引发剂，例如以商品名“IRGACURE”和“DAROCUR”购自 Ciba Specialty Chemicals，Tarrytown，NY 的光引发剂、或以商品名“LUCERIN”购自 BASF，Mt. Olive，NY 的光引发剂，可引发光聚合反应。其它合适的光聚合引发剂包括例如有机过氧化物、叠氮化合物等。

[0106] 氧化锆溶胶可与其它类型的聚合物或共聚物混合，例如聚烯烃、聚酯、聚氨酯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚苯乙烯、聚碳酸酯、聚酰亚胺等。用于混合氧化锆溶胶与热塑性聚合物的合适技术包括例如挤出、研磨、或 Brabender 混合。应选择在所需加工温度下稳定的表面改性剂。

[0107] 使用上述任何方法制备的所得复合材料通常应具有至少一种下列性质：光学透明度、高折射率和高 X 射线不透性。所述复合材料还具有至少一种下列性质：高模量、硬度、以及有机基质的加工性能和柔韧性。

[0108] 复合材料的合适例子包括但不限于美国专利申请公开 2002/0156162A1 和美国专

利6,387,981号所述的牙科材料。通常,复合材料的折射率随着有机基质中氧化锆粒子的体积分数呈线性增加。为了获得高折射率,通常优选具有高折射率的有机基质材料。可使用来自本发明氧化锆溶胶的氧化锆粒子,以进一步提高有机基质的折射率。当与有机基质材料混合时,所得复合材料获得的折射率为至少1.60、至少1.66、或至少1.75。

[0109] 实施例

[0110] 这些实施例仅仅用于说明的目的,并不用于限制所附权利要求书的范围。除非另有说明,实施例和说明书剩余部分的所有部分、百分比、比率等均为按重量计。除非另有说明,所用的溶剂和其它试剂获自Sigma-Aldrich Chemical Company ;Milwaukee,WI。

[0111] 简写表

[0112]

商品名简写	描述
MEEAA	2-[2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基]乙酸
乙酸锆溶液	包含额定14.8wt% Zr的乙酸锆水溶液,购自Nyacol Nano Technologies,Inc.(Ashland,MA)和Magnesium Elektron,Inc.(Flemington,NJ)
DI水	去离子水
乙酸钇水合物	$Y(CH_3COO)_3 \cdot 4H_2O$
β-CEA	β-羧基乙基丙烯酸酯,购自UCB Chemicals(Atlanta,GA)
TBPEA	三溴苯氧基乙基丙烯酸酯,购自Dai-Chi Kogyo Seiyaku Co.Ltd(Kyoto,Japan)
丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷	购自Gelest(Tullytown,PA)
SILQUEST A1230	聚醚硅烷,购自OSI Specialties(Danbury,CT)
PEA	苯氧基乙基丙烯酸酯,购自Sartomer(Exton,PA)
PROSTABB5198	自由基抑制剂,购自Ciba Specialties(Hawthorne,NY)
1-甲氧基-2-丙醇	购自Aldrich Chemical(Milwaukee,WI)
LUCERIN TPO-L	光引发剂,购自BASF(Mt.Olive,NJ)
S ARTOMER SR399	二季戊四醇丙烯酸酯,购自Sartomer(Exton,PA)
丙酮	购自J.T.Baker

[0113] 实验方法

[0114] 光子相关性光谱(PCS)

[0115] 通过光子相关性光谱(PCS),使用Malvern Series4700粒度分析仪(获自Malvern Instruments Inc.,Southborough,MA),确定体积-平均粒度。使用注射器施加的压力,将稀释的氧化锆溶胶样品通过0.2μm过滤器过滤到玻璃池中,然后将池盖住。在开始采集数据前,在25℃平衡样品室的温度。使用供应的软件,以90度角进行CONTIN分析。CONTIN是广泛使用的数学方法,用于分析全面逆转换问题,它进一步描述于S.W.Provencher.Coniput.Phys.Commun.,27.229(1982)。使用24数据箱进行分析。使用下列值进行计算:水的折射率等于1.333,水的粘度等于0.890厘泊,氧化锆粒子的折射率等于1.9。

[0116] 基于PCS数据,计算两个粒度测量值。以纳米报告的强度-平均粒度相当于散射光强分布的平均值。散射光强与粒径的六次方成比例。也报告为纳米的体积-平均粒度源自体积分布,从散射光强分布计算体积分布,同时考虑氧化锆粒子的折射率和分散介质(即水)的折射率两者。体积-平均粒度相当于体积分布的平均值。

[0117] 将强度 - 平均粒度除以体积 - 平均粒度，以提供指示粒度分布的比率。

[0118] 晶体结构和尺寸 (XRD 分析)

[0119] 通过用玛瑙研钵和研杵手工研磨，减小干燥氧化锆样品的粒度。用刮刀将大量(liberal amount) 的样品应用到玻璃载片上，载片上已经粘有双面涂覆胶带。通过用刮刀刀锋将样品压向胶带，将样品压入胶带上的粘合剂中。通过用刮刀刀锋的边缘刮擦样品区域，除去过量的样品，留下粘至粘合剂的粒子薄层。通过对着硬表面大力敲打载片，除去刮擦后留下的松散粘着材料。通过类似的方式，制备刚玉 (Linde1.0μm 氧化铝抛光的粉末，批号 C062，Union Carbide，Indianapolis，IN)，用于校正衍射计的仪器加宽。

[0120] 使用 Philips 垂直衍射计获得 X 射线衍射图案，衍射计具有反射测角器、铜 K_{α} 辐射和散射的比例检测器登记。衍射计装配有可变入射束狭缝、固定衍射束狭缝和石墨衍射束单色器。使用 0.04 度步速和 8 秒停留时间，从 25 至 55 度 2θ (2θ) 进行测量扫描。使用设置为 45kV 和 35mA 的 X 射线发生器。在几个个体刚玉位置的三个独立区域上，收集刚玉标准数据。在薄层样品位置的三个独立区域上收集数据。

[0121] 通过与国际衍射数据中心 (ICDD) 粉末衍射数据库 (1-47 套，ICDD，Newton Square，PA) 内所含的参比衍射图案进行对比，鉴别观察到的衍射峰，并将其归类为氧化锆的立方体 / 四方体 (C/T) 或单斜晶形式 (M)。不能分离立方体相的 (111) 峰和四方体相的 (101) 峰，因此一起报告这些相。以相对的基础评价各氧化锆形式的量，将具有最强衍射峰的氧化锆形式指定为相对强度值 100。相对于所述最强线衡量剩余晶体氧化锆形式的最强线，给出在 1 和 100 之间的值。

[0122] 通过曲线配合测量观察到的刚玉最大衍射的峰宽。通过将多项式应用于这些数据，以产生用于评价刚玉实验范围内任何峰位置处的仪器宽度的连续函数，来确定刚玉平均峰宽与刚玉峰位置 (2θ) 之间的关系。通过曲线配合所观察到的衍射峰，测量观察到的氧化锆最大衍射的峰宽。根据发现存在的氧化锆相，评价下列峰宽 :

[0123] 立方体 / 四方体 (C/T) :(111)

[0124] 单斜晶 (M) :(-111) 和 (111)

[0125] 在所有情况下，使用 Pearson VII 峰形模型和线性背景模型，同时考虑 $K_{\alpha 1}$ 和 $K_{\alpha 2}$ 波长成分。以最大值一半处的完全峰宽 (FWHM) 作为宽度，单位为度。通过使用 JADE 衍射软件组，进行曲线配合。评价从相同薄层样品位置获得的三个独立数据集合的样品峰宽。

[0126] 通过插入来自刚玉仪器标准的仪器宽度值校正样品峰的仪器加宽，将经校正的峰宽转化为弧度单位。使用 Scherrer 方程计算初级晶体大小。

[0127] 微晶大小 (D) = Kλ/β(cosθ)

[0128] 在 Scherrer 方程中，

[0129] K =波形因数 (在这里为 0.9) ;

[0130] λ =波长 (1.540598A) ;

[0131] β =在校正仪器加宽后的计算峰宽 (弧度) = [计算宽度 FWHM- 仪器宽度](转化为弧度)，其中 FWHM 为最大值一半处的完全宽度 ;和

[0132] θ = 1/2 峰位置 (散射角)。

[0133] 立方体 / 四方体微晶大小计算为使用 (111) 峰测量三次的平均值。

[0134] 立方体 / 四方体平均微晶大小=

[0135] $[D(111)_{面积1}+D(111)_{面积2}+D(111)_{面积3}]/3$

[0136] 将单斜晶微晶大小测量为使用 (-111) 峰的三次测量和使用 (111) 峰的三次测量的平均值。

[0137] 单斜晶平均微晶大小 $=[D(-111)_{面积1}+D(-111)_{面积2}+D(-111)_{面积3}+D(111)_{面积1}+D(111)_{面积2}+D(111)_{面积3}]/6$

[0138] 计算立方体/四方体 (C/T) 和单斜晶相 (M) 的重量平均值。

[0139] 重量平均值= [(% C/T)(C/T 大小)+(% M)(M 大小)]/100

[0140] 在该等式中，

[0141] % C/T =由 ZrO_2 粒子的立方体和四方体微晶含量引起的结晶度；

[0142] C/T 大小=立方体和四方体微晶的大小；

[0143] % M =由 ZrO_2 粒子的单斜晶微晶含量引起的结晶度；和

[0144] M 大小=单斜晶微晶的大小。

[0145] 分散指数

[0146] 分散指数等于由 PCS 测量的体积-平均尺寸除以由 XRD 测量的重量-平均晶体尺寸。

[0147] 固体重量百分比

[0148] 通过将 3 至 6 克样品在 120℃干燥 30 分钟，确定固体重量百分比。可使用下列等式，由湿样品的重量（即干燥前的重量，$重量_{湿}$）和干样品的重量（即干燥后的重量，$重量_{干}$）计算固体百分比。

[0149] 固体 wt-% = $100(重量_{干})/重量_{湿}$

[0150] 热重分析 (TGA)

[0151] 使用来自 TA Instruments(New Castle,DE) 的 2950 型 TGA，通过热重分析确定含锆中间体的转化率和无机氧化物的重量百分比。

[0152] 为了确定含锆中间体的转化率，最初将样品（例如 3 至 6 克）在 120℃的烘箱中加热 30 分钟以干燥。将干燥样品（例如 30 至 60mg）在 85℃的 TGA 中平衡。然后以 20℃/分钟的速率将温度升至 200℃，在 200℃保持 20 分钟，以 20℃/分钟升至 900℃，在 900℃保持 20 分钟。有机物在 200℃至 900℃挥发，只剩下无机氧化物如 ZrO_2 和 Y_2O_3。可使用下列等式计算重量损失百分比：

[0153] 重量损失% = $100(重量\%_{200℃}-重量\%_{900℃})/重量\%_{900℃}$

[0154] 从样品在 200℃时的重量（$重量_{200℃}$）和用于分析的干燥样品（例如分析前在 120℃干燥的样品）的重量（$重量_{干}$）计算$重量\%_{200℃}$。

[0155] $重量\%_{200℃}=100(重量_{200℃})/重量_{干}$

[0156] 从样品在 900℃时的重量（$重量_{900℃}$）和用于分析的干燥样品（例如分析前在 120℃干燥的样品）的重量（$重量_{干}$）计算$重量\%_{900℃}$。

[0157] $重量\%_{900℃}=100(重量_{900℃})/重量_{干}$

[0158] 由下列等式给出含锆中间体的转化率：

[0159] 转化% = 100(A-B)/(A-C)

[0160] 其中 A 为第一原料的重量损失百分比，B 为含锆中间体的重量损失百分比，C 为氧化锆溶胶的重量损失百分比。

[0161]　由 900℃时的固体重量百分比和氧化物重量百分比计算无机氧化物的重量百分比。也就是说，可使用下列等式计算无机氧化物的重量百分比：

[0162]　无机氧化物 wt-％＝（固体 wt-％）（重量％ $_{900℃}$）/100

[0163]　折射率

[0164]　使用购自 Milton Roy Co.（Ivyland，PA）的 Abbe 折射计测量折射率。

[0165]　实施例 1

[0166]　在玻璃容器中，将 MEEAA（130.55 克）溶于乙酸锆溶液（735 克）中。将该混合物（即前体水溶液）放置在扁平的大玻璃盘中，在 75℃至 85℃的强制空气烘箱中干燥过夜，以获得 322 克干燥混合盐（即浓缩的前体）。

[0167]　将干燥混合盐的样品（54 克）溶于 900 克 DI 水中。将清澈的溶液放置在装配有搅拌器的 2 升 PARR 高压反应容器中。用氮清洗反应器，在搅拌下用电加热至 185℃的温度。将该混合物在 185℃保持 15 分钟，然后关闭电炉，将混合物再搅拌 15 分钟。此时，从加热器上取下容器，用冰水浴迅速冷却。该步骤提供液相和固相。将液体虹吸掉，将固相放到玻璃盘中，放置在 75℃至 85℃的预热强制空气干燥箱中，以获得浅色易碎的物质（即经干燥的固体）。

[0168]　在玻璃容器中，将经干燥固体的样品（6.0 克）分散在 14 克 DI 水中，将 10 克该混合物称重到 20mL Teflon 衬里的 PARR 反应池中。将小反应器在 200℃的预热烘箱中放置 4 小时，然后取出并在冷水浴中冷却。产物为透明和乳白的蓝色氧化锆溶胶。

[0169]　使用上述实验方法测定氧化锆溶胶。结果示于表 1（PCS 分析）和表 2（XRD 分析和分散指数）中。

[0170]　实施例 2

[0171]　在玻璃容器中，将 MEEAA（130.55 克）溶于乙酸锆溶液（735 克）中。将该混合物放置在扁平的大玻璃盘中，在 75℃至 85℃的强制空气烘箱中干燥过夜，以获得 322 克干燥的混合盐。

[0172]　将干燥混合盐的样品（30 克）溶于 985 克 DI 水中。将清澈的溶液放置在装配有搅拌器的 2 升 PARR 高压反应容器中。用氮清洗反应器，在搅拌下，在 1 小时内用电加热至 185℃的温度。关闭电炉，将容器从加热器上取下，用冰水浴迅速冷却。该步骤提供液相和固相。将液体虹吸掉，将固相放到玻璃盘中，放置在 75℃至 85℃的预热强制空气干燥箱中，以获得浅色易碎的物质（即经干燥的固体）。

[0173]　在玻璃容器中，将经干燥固体的样品（2.0 克）分散在 18 克 DI 水中，将 10 克该混合物称重到 20mL Teflon 衬里的 PARR 反应池中。将小反应器在 200℃的预热烘箱中放置 2.5 小时，然后取出并在冷水浴中冷却，以获得透明和乳白的蓝色溶液（即氧化锆溶胶）。

[0174]　使用上述实验方法测定氧化锆溶胶。结果示于表 1（PCS 分析）和表 2（XRD 分析和分散指数）中。

[0175]　实施例 3

[0176]　在玻璃容器中，将 MEEAA（26.46 克）溶于乙酸锆溶液（735 克）中。将该混合物放置在扁平的大玻璃盘中，在 75℃至 85℃的强制空气烘箱中干燥过夜，以获得干燥的混合盐。

[0177]　将干燥混合盐的样品（81 克）溶于 1,350 克 DI 水中。将该清澈的溶液放置在装

配有搅拌器的 2 升 PARR 高压反应容器中。用氮清洗反应器，在搅拌下用电加热至 185℃的温度。将该混合物在 185℃保持 15 分钟。此时将容器从加热器上取下，用冰水浴迅速冷却。该步骤提供液相和固相。将液体虹吸掉，将固相放到玻璃盘中，放置在 75℃至 85℃的预热强制空气干燥箱中，以获得浅色易碎的物质（即经干燥的固体）。将该程序再重复三次，将干燥固体合并。

[0178] 将干燥固体的样品（191.5 克）溶于 446.8 克 DI 水中。将细浆放置在装配有搅拌器的 2 升 PARR 高压反应容器中。用氮清洗反应器，在搅拌下用电加热至 200℃的温度。将该混合物在 200℃保持 1 小时。此时将容器从加热器上取下，用冰水浴迅速冷却，以获得透明和乳白的蓝色溶液（即氧化锆溶胶）。

[0179] 使用上述实验方法测定氧化锆溶胶。结果示于表 1(PCS 分析）和表 2(XRD 分析和分散指数）中。该实施例的 X 射线衍射图案为图 1。

[0180] 实施例 4

[0181] 将乙酸锆溶液放置在扁平的大玻璃盘中，在 75℃至 85℃的强制空气烘箱中干燥过夜，以获得干燥的盐。

[0182] 将干燥盐的样品溶于 DI 水中，以制备 5wt％的溶液。以 10mL/min 的速率将溶液泵过 80 英尺（24 米）的不锈钢管，该管浸没在加热至 206℃的油浴中。该不锈钢管的外径为 0.125 英寸（0.32cm)，壁厚为 0.028 英寸（0.071cm)。在经过反应器管后，使材料通过浸没在冰水浴中的另外 20 英尺（6 米）不锈钢管卷，以冷却材料。该不锈钢管的外径为 0.125 英寸（0.32cm)，壁厚为 0.028 英寸（0.071cm)。使用背压调节阀保持出口压力为 240 至 250psig(1.76 至 1.83MP)。产物为白色固体细粒的悬浮液。含锆中间体的转化率为 64％。

[0183] 使用旋转式蒸发器，将悬浮液浓缩至 10.2％固体。将 581g 细浆放置到装配有搅拌器的 2 升 PARR 高压反应容器中。用氮清洗反应器，在搅拌下用电加热至 200℃的温度。将该混合物在 200℃保持 1 小时。此时将容器从加热器上取下，用冰水浴迅速冷却，以获得透明和乳白的蓝色溶液（即氧化锆溶胶）。

[0184] 使用上述实验方法测定氧化锆溶胶。结果示于表 1(PCS 分析）和表 2(XRD 分析和分散指数）中。

[0185] 表 1

[0186]

实施例	强度 - 平均尺寸 (nm)	体积 - 平均尺寸 (nm)	强度 - 平均尺寸 :体积 - 平均尺寸的比例
1	23.7	16.8	1.41
2	43.7	22.1	1.98
3	38.0	17.5	2.17
4	57.0	24.2	2.36

[0187] 表 2

[0188]

实施例	M 强度	M 尺 (nm)	C/T 强度	C/T 尺寸 (nm)	C/T%	XRD 平均尺寸 (nm)	分散指数
1	100	11.3	97	10.0	49	10.7	1.6
2	23	6.0	100	9.5	81	8.8	2.5
3	43	9.0	100	8.5	70	8.7	2.0
4	73	8.8	100	8.0	58	8.3	2.9

[0189] 实施例 5

[0190] 在玻璃容器中，将乙酸钇水合物 (19.275 克) 溶于乙酸锆溶液 (750 克) 中，将溶液干燥。将固体溶于足够的 DI 水中，以得到 12.5wt％的溶液 (第一原料)。

[0191] 以 80mL/min 的速率，将第一原料泵过 100 英尺 (30 米) 的不锈钢管 (外径为 0.25 英寸 (0.64cm)，壁厚为 0.035 英寸 (0.089cm))，该管浸没在加热至 206℃的油浴中。在经过反应器管后，使材料通过浸没在冰水浴中的另外 20 英尺 (6 米) 不锈钢管卷，以冷却材料。该不锈钢管的外径为 0.25 英寸 (0.64cm)，壁厚为 0.035 英寸 (0.089cm)。使用背压调节阀保持出口压力为 240 至 310psig(1.76 至 2.24MP)。产物为白色固体细粒的悬浮液。含锆中间体的转化率为 55％。

[0192] 使用旋转式蒸发器，将悬浮液浓缩至 15.5wt％固体。以 15mL/min 的速率，将该浓缩物泵过 100 英尺 (30 米) 的不锈钢管，该管浸没在加热至 206℃的油浴中。该不锈钢管的外径为 0.25 英寸 (0.64cm)，壁厚为 0.035 英寸 (0.089cm)。在经过反应器管后，使材料通过浸没在冰水浴中的另外 20 英尺 (6 米) 不锈钢管卷，以冷却材料。该不锈钢管的外径为 0.25 英寸 (0.64cm)，壁厚为 0.035 英寸 (0.089cm)。使用背压调节阀保持出口压力为 240 至 290psig(1.76 至 2.10MP)。产物为氧化锆溶胶。

[0193] 使用上述实验方法测定氧化锆溶胶。结果示于表 3(PCS 分析) 和表 4(XRD 分析和分散指数) 中。

[0194] 实施例 6

[0195] 在玻璃容器中，将乙酸钇水合物 (51.4 克) 溶于乙酸锆溶液 (2,000 克) 中，使用旋转式蒸发器将溶液浓缩至 60％固体。用足够的 DI 水稀释浓缩物，以得到 12.5wt％的溶液 (即第一原料)。

[0196] 以 80mL/min 的速率，将第一原料泵过 100 英尺 (30 米) 的不锈钢管，该管浸没在加热至 206℃的油浴中。该管的外径为 0.25 英寸 (0.64cm)，壁厚为 0.035 英寸 (0.089cm)。在经过反应器管后，使材料通过浸没在冰水浴中的另外 20 英尺 (6 米) 不锈钢管卷，以冷却材料。该不锈钢管的外径为 0.25 英寸 (0.64cm)，壁厚为 0.035 英寸 (0.089cm)。使用背压调节阀保持出口压力为 240 至 310psig(1.76 至 2.24MP)。产物为白色固体细粒的悬浮液。含锆中间体的转化率为 52％。

[0197] 使用旋转式蒸发器，将悬浮液浓缩至 15wt％固体。以 15mL/min 的速率，将该浓缩物泵过 100 英尺 (30 米) 的不锈钢管，该管浸没在加热至 206℃的油浴中。该不锈钢管的外径为 0.25 英寸 (0.64cm)，壁厚为 0.035 英寸 (0.089cm)。在经过反应器管后，使材料通过浸没在冰水浴中的另外 20 英尺 (6 米) 不锈钢管卷，以冷却材料。该不锈钢管的外径为 0.25 英寸 (0.64cm)，壁厚为 0.035 英寸 (0.089cm)。使用背压调节阀保持出口压力为 250 至 300psig(1.83 至 2.17MP)。产物为氧化锆溶胶。

[0198] 使用上述实验方法测定所制备的氧化锆溶胶。结果示于表 3(PCS 分析) 和表 4(XRD 分析和分散指数) 中。

[0199] 实施例 7

[0200] 在玻璃容器中，将乙酸钇水合物 (12.7 克) 溶于乙酸锆溶液 (2,000 克) 中，将溶液干燥。将固体 (388g) 溶于足够的 DI 水中，以得到 12.5wt％的溶液 (即第一原料)。

[0201] 以 80mL/min 的速率，将第一原料泵过 100 英尺 (30 米) 的不锈钢管，该管浸没在

加热至206℃的油浴中。该管的外径为0.25英寸(0.64cm),壁厚为0.035英寸(0.089cm)。在经过反应器管后,使材料通过浸没在冰水浴中的另外20英尺(6米)不锈钢管卷,以冷却材料。该不锈钢管的外径为0.25英寸(0.64cm),壁厚为0.035英寸(0.089cm)。使用背压调节阀保持出口压力为230至280psig(1.69至2.03MP)。产物为白色固体细粒的悬浮液。含锆中间体的转化率为53%。

[0202] 使用旋转式蒸发器,将悬浮液浓缩至14.5wt%固体。以15mL/min的速率,将该浓缩物泵过100英尺(30米)的不锈钢管,该管浸没在加热至206℃的油浴中。该不锈钢管的外径为0.25英寸(0.64cm),壁厚为0.035英寸(0.089cm)。在经过反应器管后,使材料通过浸没在冰水浴中的另外20英尺(6米)不锈钢管卷,以冷却材料。该不锈钢管的外径为0.25英寸(0.64cm),壁厚为0.035英寸(0.089cm)。使用背压调节阀保持出口压力为260至290psig(1.89至2.10MP)。产物为氧化锆溶胶。

[0203] 使用上述实验方法测定氧化锆溶胶。结果示于表3(PCS分析)和表4(XRD分析和分散指数)中。

[0204] 表3

[0205]

实施例	强度-平均尺寸(nm)	体积-平均尺寸(nm)	强度-平均尺寸:体积-平均尺寸比例
5	39.6	19.3	2.05
6	34.4	17.4	1.98
7	35.5	19.9	1.78

[0206] 表4

[0207]

实施例	M强度	M尺寸(nm)	C/T强度	C/T尺寸(nm)	C/T%	XRD平均尺寸(nm)	分散指数
5	9	6.25	100	7.5	92	7.4	2.6
6	10	5.5	100	7.5	91	7.3	2.4
7	49	8.3	100	8.5	67	8.4	2.4

[0208] 实施例8

[0209] 通过旋转蒸发浓缩实施例5制备的氧化锆溶胶。浓缩溶胶包含36.16wt%无机氧化物。制备重量比为50/50的PEA和三溴苯氧基乙基丙烯酸酯的树脂混合物(折射率等于1.5466)。将1-甲氧基-2-丙醇(60克)、MEEAA(2.32克)、β-CEA(1.26克)、PROSTABB5198(0.01克,2wt%固体)和树脂混合物(12.46克)放置在玻璃容器中,在搅拌下添加浓缩的氧化锆溶胶,通过旋转蒸发除去挥发物。所得材料为透明、有点粘的可固化(例如未固化)组合物,包含53.00wt%无机氧化物。未固化组合物的折射率等于1.6522。

[0210] 将光引发剂LUCERIN TPO-L(0.022克)添加到可固化的组合物(5.104克)中,充分混合。将所得混合物放置在两个释放衬垫薄膜之间的圆形模具内,然后以35英尺/min(10.5米/分钟)的速率四次通过UV处理器(Fusion U.V.Systems Model MC-GRQN(Gaithersburg,MD),装配有H-灯泡)。形成厚度为1.3毫米的光学清晰的圆盘。光学透明度很高,使用McBeth型号TD504光学测量装置(Kollmorgen Corporation,Newburgh,NY)给出的值为0.1。

[0211] 实施例9

[0212] 通过旋转蒸发浓缩实施例6制备的氧化锆溶胶。将浓缩的氧化锆溶胶(280.12克,40.05wt%固体,36.02wt%无机氧化物)放置在玻璃容器中,在搅拌下添加DI水(150克)。将1-甲氧基-2-丙醇(456克)、丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(26.26克)和SILQUEST A1230(17.75克)的混合物与氧化锆溶胶混合。将容器密封,在90℃加热4小时。在加热后,通过旋转蒸发浓缩混合物,以得到359.4克经表面改性的材料。

[0213] 将去离子水(1,287克)和浓氨水(28.34克,29wt%)放置在玻璃容器中,在最小限度的搅拌下向其中添加上述经表面改性的材料。获得白色沉淀物。通过真空过滤,将沉淀物分离作为湿滤饼。将湿固体(336克)分散在1-甲氧基-2-丙醇(800克)中。然后通过旋转蒸发浓缩混合物(296.9克)。添加1-甲氧基-2-丙醇(200克),通过旋转蒸发浓缩混合物(280.7克)。添加1-甲氧基-2-丙醇(200克),通过旋转蒸发浓缩混合物。分离透明的稳定溶胶(258.6克),其中包含49.56wt%固体。使用1微米过滤器过滤混合物。

[0214] 将经过滤的混合物(5.06克)与树脂SARTOMER SR399(1.059克)和光引发剂LUCERIN TPO-L(0.01克)混合。在除去溶剂后,所得组合物的折射率等于1.616。单独树脂体系的折射率为1.491。用丙酮稀释上述组合物,以形成两种涂料组合物。第一涂料组合物包含34.5wt%固体,第二涂料溶液包含67wt%固体。使用#10Meyer棒,将两种涂料组合物涂布在4密耳PET薄膜上。使溶剂在室温下(例如20至25℃)蒸发10分钟。在空气气氛中,使用装配有H-灯泡的U.V.Systems ModelMC-GRQN UV(Gaithersburg,MD)处理器固化样品(35ft/min(10.5米/分钟),通过1次)。两种涂料溶液均导致清晰的硬涂层。第一涂层的厚度为0.25密耳(6微米),第二涂层的厚度为0.5密耳(12微米)。

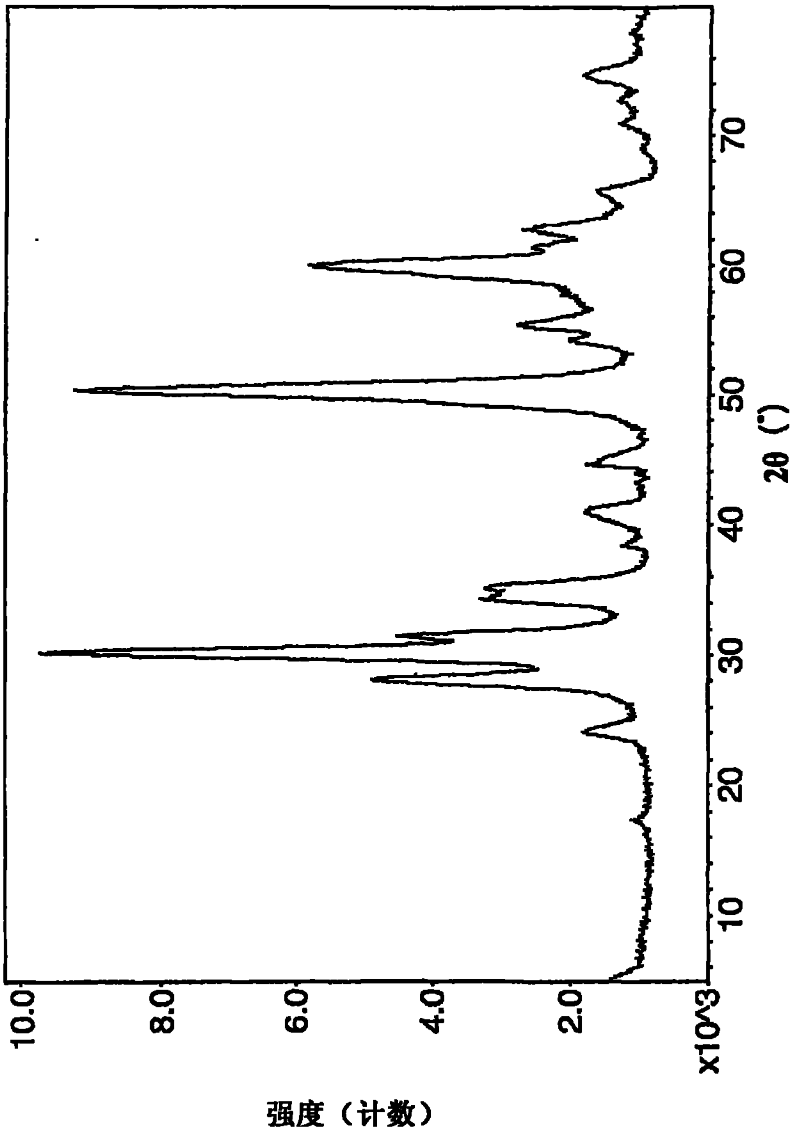

图1