

(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁵

C03C 1/00

C01G 1/02

(45) 공고일자 1995년01월26일

(11) 공고번호 특 1995-0000626

(21) 출원번호

특 1987-0001505

(65) 공개번호

특 1987-0007857

(22) 출원일자

1987년02월23일

(43) 공개일자

1987년09월22일

(30) 우선권주장

86, 02618 1986년02월24일 프랑스(FR)

(71) 출원인

솔베이 앤드 시에(소시에떼 아노님) 진-피에르 헤르만스

벨기에왕국 비-1050 부루셀 뤼 두 프린스 알버트 33

(72) 발명자

헨리 바우티에르

벨기에왕국 비-7490 브레인 레 콤테 뤼 루이스 카탈라 19

프란즈 레그란드

벨기에왕국 비-7300 콰레그논 뤼 데스 바췌스 71

루크 레로트

벨기에왕국 비-1200 부루셀 어베뉴 두 센터 31

(74) 대리인

이훈

심사관 : 정상섭 (책자공보 제3854호)**(54) 유리상의 금속산화물의 제조방법****요약**

내용 없음.

영세서

[발명의 명칭]

유리상의 금속산화물의 제조방법

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 유리상의 금속산화물의 제조방법에 관한 것이다. 금속 알콜레이트를 가수분해하여 유리상의 금속 산화물을 제조하는 방법은 공지되어 있다. 이 공지방법은 통상 "졸-겔 방법"이라 부른다 (TREATISE ON MATERIALS SCIENCE AND TECHNOLOGY, 22권, 1982, Academic Press; Inc. -S.SAKKA: "유리의 겔 제조방법", p129-167). 통상, 금속 산화물의 침전을 피하기 위하여, 가수분해를 산성매체에서 행하는 것을 뜻하며(상기 책자 p132) ; 염산 또는 질산과 같은 무기산을 첨가하여 반응매체에서 높은 산성(pH1-2.5)이 생성되도록 하고 있다(미국특허출원 제4,476,156호, 컬럼 4, 65행에서 컬럼 5, 1행).

유리상의 티탄산 납은 먼저 티타늄 이소프로포시드를 메톡시에탄올에 용해시킨 초산 납과 반응시키고, 생성된 알콜레이트를 메톡시에탄올에 용해시키고 이를 메톡시에탄올과 질산을 함유하는 물의 용액을 사용하여 가수분해하는 방법으로 제조한다(Proc. Int. Conf. (1984), p152-160). 이공지 방법에서, 메톡시에탄올과 사용된 물의 용액은 0.002몰의 HNO_3 /몰의 물을 함유하며 ; 물의 몰당 0.0005 몰 이상의 HNO_3 를 필수적으로 사용할 것을 강조하고 있다(p155).

반응매체에 강한 무기산이 존재하는 것은 결점의 근원이 된다. 특히, 금속 산화물 유리에서 불순물의 금원은 투명성에 역효과를 가져온다. 유리상의 금속 산화물이 기재자체에 형성될 때, 무기산은 기재의 부식을 일으킨다. 더욱이, 무기산이 존재하면 가수분해 반응에 사용되는 장치를 산에 대하여 내부식성을 갖는 고가의 재료로 만들어야 한다.

본 발명은 무기산의 사용을 피하여서 하는 유리상의 금속 산화물의 개량된 제조방법을 제공하므로써 이들 결점을 제거한다. 사실상, 알콜레이트를 현명하게 선택하므로서, 유리상의 금속 산화물의 성질을 저하시키지 않고 무기산을 피할 수 있음을 알 수 있다.

따라서, 본 발명은 금속 알콜레이트를 가수분해해서 하는 유리상의 금속산화물의 제조방법에 관한 것으로, 본 발명에 의하면 15.74 이하의 pKa 를 갖는 알콜로부터 유도된 알콜레이트를 사용하고, 가수분해를 1.5 이상의 pH를 갖는 수성매체에 행하는 것이다.

본 발명에 의한 방법에서 금속 알콜레이트는 산소 원자를 통하여 최소한 하나의 탄화수소기에 금속이 결합한 화합물을 나타낸다.

본 발명에서는, 알콜레이트를, 순수한 물의 pKa 값과 일반적으로 일치하는 15.74 이하의 pKa 를 갖는 알콜로부터 유도된 것으로부터 선택한다.(W.HUBER- "비수성 용매에서 적정"-1967-Academic Press.-

p220, 표 1.9)

알콜레이트는 pK_a 가 15.25를 초과하지 않는 것, 특히 12~15의 값을 갖는, 알콜로부터 유도된 것이 바람직하다.

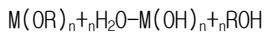
pK_a 에 관한 상기 조건에 불구하고, 모든 알콜이 금속 알콜레이트를 제조하는데 적합하다. 본 발명의 범위에서, 알콜 술이라는 일반적 의미를 나타내는 것으로, (비치환 부분적 또는 전체적 치환) 페놀과 비치환이나 부분적 또는 전체적 치환, 불포화 또는 포화, 환식 또는 직쇄 지방족 알콜을 포함한다. 지방족 알콜을 예를들며 특히 트리플루오로에탄올이 바람직하다.

본 발명에 따른 알콜은 다음 일반식의 화합물로부터 유도된 것이 바람직하다:



(상기식에서 R와 R'는 탄화수소기를 나타낸다.)

특히, 메톡시에탄올레이트와 같은 알콕시 알콜레이트가 바람직하다. 알콜레이트를 물로 분해하여 가수분해하면 다음 반응식과 같은 수화금속 산화물과 알콜이 생성된다.



(상기식에서 M과 R은 각각 금속과 탄화수소기를 나타낸다.)

본 발명에서는 pH가 1.5 이상인 수성매체를 가수분해에 사용한다. 수성 매체는 필요하면, 정제, 인화, 탈이온화 또는 증류처리와 같은 조건 처리를 한 천연수 또는 공업수와 같은 물이 바람직하다. 필요에 따라, 무기산, 특히 질산, 염산, 인산과 황산인 강산과 같은 첨가제를 함유할 수 있다. 그러나, 수성매체에서 무기산의 농도는 이의 pH가 1.5 이상, 바람직하기로는 최소한 2와 같거나 그 이상이 되도록 조정해야 한다.

수성 매체가 강한 무기산을 함유할 때, 이들은 수성매체에서 물의 몰당 0.002몰 이하의 양, 물의 몰당 0.0005몰 이하의 양인 것이 바람직하다. 다른 모든 것은 동일하기 때문에, 강한 무기산이 없이 가수분해를 행하는 것이 바람직하다.

전화제와 같이 가수분해를 행할 수 있으며, 필요에 따라 염기성 매체에서 행한다.

가수 분해는 금속 산화물이 결화하고 침전이 되지 않도록 조절된 조건하에서 행한다. 전체량의 알콜레이트를 분해하는데 필요한 양에 비례하여 그 이상 또는 그 이하의 물로 가수분해 할 수 있다. 일반적으로, 사용하는데 적합한 물의 최적량은 여러 가지 매개 변수, 특히, 금속 알콜레이트의 선택과, 섬유 또는 필름의 결화체의 형태도 생성된 겔의 형태에 따른다.

가수분해의 종료시에 수집된 겔은 공지된 방법으로 적당하게 열처리하여 이를 유리로 변환시킨다. 열처리조건, 특히 온도와 기간은 생성되는 금속 산화의 성질과 겔의 형태와 같은 여러 가지 매개 변수에 따른다.

이들 조건은 매일 실험 과정에서 매 경우마다 연구해야 한다.

본 발명의 방법에 따른 특징에 의하여, 가수분해를 행하기 위하여 혼합된 유기 용액 형태로 가수분해하기 위하여 금속 알콜레이트와 물을 사용하는 것이 유익함이 입증되었다.

본 발명에 따른 본 방법에서 같거나 다른 유기 용매를 한편으로는 알콜레이트를 사용하고, 다른편으로 물을 사용할 수 있다.

알콜레이트와 물을 다른 유기 용매에 용해시키는 경우에, 통상 혼합할 수 있는 유기 용제를 선택하는 것이 바람직하다.

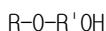
알콜과 이들의 유도체는 특히 에탄올, 에탄올, n-프로판올, 이소프로판올, n-부탄올, 이소부탄올과 메톡시에탄올과 같은 알콕시 알콜이 바람직하다.

이들 각 유기 용매에 알콜레이트와 물을 희석시키는 최적 수준은 여러 가지 요인, 특히 금속, 알콜레이트, 용매, 작업온도와 겔에 필요한 형태에 따르며 ; 이들 매일 실험과정에서 매 경우마다 측정해야 한다.

본 발명의 방법에서, 일반적으로 이들 각 용매에 금속 알콜레이트와 물을 분리하여 용해시킨다음, 알콜레이트의 유기 용액에 물의 유기 용액을 붓는 것으로 충분하다.

본 발명을 수행하는 방법에서, 금속 알콜레이트의 유기 용액은 pK_a 가 15.74 이하인 알콜에 pK_a 가 15.74이상인 알콜에서 유도된 알콜레이트를 용해시켜서 얻은 알콜용액이다.

본 발명에서, 각각 15.74 이하 및 이상의 pK_a 값을 갖는 알콜은 비치환 페놀, 부분적 또는 전체적으로 치환된 페놀과 비치환이나 부분적 또는 전체적으로 치환, 포화 또는 불포화 환식 또는 직쇄 지방족기를 함유하는 알콜과 같은 종류가 이에 속한다. 모든 다른 것은 동일하므로, 다음 일반식의 에테르-알콜 가운데에서 pK_a 가 15.74 이하인 알콜을 선택하는 것이 바람직하다.



(상기식에서 R와 R'는 탄화수소기를 나타낸다.)

에테르-알콜은 R과 R'가 포화 지방족기 예를 들면, 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸과 이소부틸기인 것이 바람직하다. 이러한 에테르-알콜을 예를들면, 메톡시에탄올, 메톡시에탄올과 이소

부록시에 탄올이 있다.

본 발명에서 pKa 가 15.74이상인 알콜은 포화 지방족 알콜 가운데에서 선택하는 것이 바람직하다.

본 발명에서, pKa 가 15.74이하인 알콜에 희석된 알콜레이트의 희석정도는 금속 산화물이 침전되지 않고 결화되도록 가수분해하는데 적합해야 한다. 그러나, 실제, 과한 희석의 정도는 불필요하며; 최적의 희석은 금속, 알콜, 작업온도와 겔의 형과 같은 여러 가지 매개 변수에 따른다. 이는 매우 우마다 연구해야 한다.

전술한 본 발명의 과정에서, 물의 유기 용액을 제조하고, pKa 가 15.74 이상인 알콜에서 유도된 알콜레이트를 pKa 가 15.74 이하인 알콜에 용해시키고 물의 유기 용액을 알콜레이트의 알콜 용액에 붓는다.

특히, 본 발명에 따른 방법의 유익한 특징은 침전을 일으키지 않고, 무기산이 없이 가수분해를 행할 수 있는데 있는 것이다.

본 발명의 방법은 원소 주기율표 III와 IV족 금속의 산화물을 제조하는데 이들 금속의 알콜레이트를 가수분해하여 가치있게 할 수 있음을 알 수 있다; 특히 유리화하기 어려운 금속 산화물에서 유리상의 금속 산화물의 제조에서 유리하게 사용할 수 있고, 본 발명전의 줄-겔 방법에서 필요하면 질산, 염산과 같은 강한 무기산의 사용도 가능함을 알 수 있다.

본 발명은 산화 지르코늄, 산화 알루미늄, 산화붕소 및 이들 산화물의 혼합물 또는 다른 금속 산화물과의 혼합물로부터 형성된 유리상의 금속 산화물의 제조에 이 방법으로 유익하게 행할 수 있다.

본 발명을 몇몇 예를 들어 예시하면 다음과 같다; 이들 실시예에서, 다음과 같이 분리하여 제조한다; -첫째, 최소한 하나의 금속 알콜레이트를 함유하는 유기용액-둘째, 물의 유기 용액 금속 알콜레이트의 가수 분해에 의하여 수화 금속 산화물을 형성하는데 충분한 양으로 물의 유기 용액을 알콜레이트의 유기 용액에 붓는다.

첫 연속 시험(비교)

후술한 바와 같이, 실시예 1과 2는 금속 알콜레이트의 유기 용액을 pKa 가 15.74 이상인 알콜로부터 독자적으로 제조하는 시험에 관한 것이다.

[실시예 1]

금속 알콜레이트의 유기 용액을 80ml의 에탄올에 0.1몰의 지르코늄 n-프로포시드를 희석시켜서 얻는다. 조작은 건조 질소 가스하에서 유지되는 방에서, 수분-유기 조건하에 행한다.

4.82ml의 70% 질산을 생성된 유기 용액에 가하여 물비가 0.75인 HNO_3/Zr 이 되도록 한다.

물의 유기 용액은 72ml의 에탄올로 3.4ml의 증류수를 희석시켜서 얻는다.

물의 유기 용액을 알콜레이트 용액에 붓고 이를 실온에서 교반한다.

실온에서 1시간 동안 숙성하면, 반응 매체는 겔 형태로 응결한다.

[실시예 2]

금속 알콜레이트의 유기 용액은 무기산이 없는, 에탄올에 지르코늄 n-부톡시드가 용해된 0.2몰의 용액으로 구성된다.

물의 유기 용액은 에탄올에 증류수가 용해된 0.7몰의 용액으로 구성된다. 수용액은 25°C에서 혼합하고, 실시예 1과 같이 조작한다. 약 20초동안 혼합한 후에 겔 형성은 없고 침전이 생긴다.

실시예 1과 2에서 금속 알콜레이트 용액을 pKa 가 15.74 이상인 알콜에서 얻는 경우에 가수분해하여 겔형성을 일으키게 하기 위하여 이에 강한 무기산을 첨가해야 함을 알 수 있다.

둘째 연속 시험(본 발명에 따라)

하술한 실시예3-5는 금속 알콜레이트의 유기 용액을 pKa 가 15.74 이하인 알콜로부터 제조하는 시험에 관한 것이다.

[실시예 3]

금속 알콜레이트와 유기 용액을 용액 리터당 0.2몰의 지르코늄 n-부톡시드의 비율로 2,2,2-트리플루오로에탄올($pKa=12.37$) 물의 유기 용액은 2,2,2-트리플루오로에탄올에 증류수를 용해시킨 0.7몰의 용액으로 구성된다. 이의 걸보기 pH는 메트롬 번호 제6,024,100모델의 Ag/AgCl 전극으로 복합된 유리 전극을 사용하여 전기 화학 방법으로 측정한다: pH=5.6 물의 유기 용액을 25°C에서 교반한 알콜레이트의 유기용액에 붓는다.

열린 성형기에서 실온으로 몇일을 숙성기간으로 하면, 반응 혼합물을 투명 겔의 형태로 응집된다.

[실시예 4]

금속 알콜레이트의 유기 용액은 무수 질소 가스하에 유지된 반응기에서, 80ml의 2-메톡시-1-에탄올($pKa=14.80$)에 0.1몰의 지르코늄 n-프로포시드를 용해시켜서 얻는다.

물의 유기용액을 72ml의 2-메톡시-1-에탄올에 5.4ml의 증류수를 용해시켜서 얻는다. 이의 걸보기 pH는 실시예 3에서와 같이 측정한다: pH=8.2 물의 유기 용액의 전체량을 실온에서 교반하고 유지된 알콜레이트의 유기 용액에 붓는다.

15분의 숙성기간 후, 반응 매체는 투명 겔의 형태로 응집된다.

실시예 3과 4에서 15.74 이하의 pKa를 갖는 알콜을 금속 알콜레이트의 유기 용액에 대하여 선택했을 때, 가수분해에 의한 겔을 얻기 위하여 무기산을 첨가하는 것이 필요없음을 알 수 있다.

[실시예 5]

금속 알콜레이트의 유기 용액은 용액 리터당 0.5몰의 부티르산 알루미늄의 비율로, 2-메톡시-1-에탄 올에 알루미늄의 이차 부티르산염을 용해시켜서 얻는다.

물의 유기 용액은 19.6ml의 프로판올에 0.4ml의 증류수를 희석시켜서 얻는다. 이의 겔보기 pH는 실시예 3과 같이 측정한다: pH=7.8 60°C로 예열시킨 30ml의 알콜레이트의 유기 용액을 사용하고, 이에 물의 용액 전량을 서서히 첨가한다. 생성된 혼합물을 성형기에 놓고 이를 60°C의 온도로 유지되는 오븐에 넣는다.

오븐에서, 성형기를 열어 용매가 증발되도록 한다. 반응 혼합물은 투명한 겔의 형태로 응집된다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

pKa가 15.74 이하인, 알콜에서 유도된 알콜레이트를 사용하고, pH가 1.5 이상인 수성매체에서 가수분해함을 특징으로 하는 금속알콜레이트를 가수분해하여, 유리상의 금속산화물을 제조하는 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서, pKa의 값이 15.25 이상이 아닌 알콜에서 유도된 알콜레이트를 사용하고, pH가 최소한 2의 수성매체에서 가수분해함을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 3

제 2 항에 있어서, pKa 값이 12-15인 알콜에서 유도된 알콜레이트를 선택함을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 4

제 1-3 항 중 어느 한 항에 있어서, 금속알콜레이트를 원소주기율로 III과 IV족의 금속의 알콜레이트 가운데서 선택함을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서, 알콜레이트를 다음 일반식의 화합물로부터 유도된 것 가운데서 선택함을 특징으로 하는 제조방법 :



(상기식에서 R가 R'는 탄화수소기를 나타낸다.)

청구항 6

제 5 항에 있어서, 알콜레이트를 알콜시알콜레이트 가운데서 선택함을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 7

제 1 항에 있어서, 금속알콜레이트를 가수분해하기 위하여, 물의 용기용액을 금속알콜레이트의 용기용액에 부음을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 8

제 7 항에 있어서, 금속알콜레이트의 유기용액이 알콜용액임을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 9

제 8 항에 있어서, 알콜레이트의 알콜용액을 사용하기 위하여, pKa가 15.74이상인, 알콜에서 유도된 알콜레이트를 pKa가 15.74이하인 알콜에 용해시킴을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 10

제 9 항에 있어서, pKa가 15.74 이하인 알콜을 다음 일반식의 에테르-알콜 가운데서 선택함을 특징으로 하는 제조방법 :



(상기식에서 R가 R'는 탄화수소기를 나타낸다.)

청구항 11

제 10 항에 있어서, R과 R'기가 포화지방족인 에테르-알콜을 선택하고, pKa가 15.74 이상인 알콜을 포화지방족 알콜 가운데서 선택함을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 12

제 9 항에 있어서, 물의 유기용액을 제조하고, pK_a 가 15.74 이상인, 알콜에서 유도된 알콜레이트를 pK_a 가 15.74 이하인 알콜에 용해시키고, 물의 용기용액을 알콜레이트의 알콜용액에 부음을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 13

제 1 항에 있어서, 가수분해를 물당 0~0.0005몰의 무기산을 함유하는 물의 행함을 특징으로 하는 제조방법.