

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5268640号  
(P5268640)

(45) 発行日 平成25年8月21日(2013.8.21)

(24) 登録日 平成25年5月17日(2013.5.17)

(51) Int.Cl.

F I

C O 1 G 25/00 (2006.01)

C O 1 G 25/00

C O 8 L 101/00 (2006.01)

C O 8 L 101/00

C O 8 K 3/22 (2006.01)

C O 8 K 3/22

請求項の数 8 (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2008-527411 (P2008-527411)  
 (86) (22) 出願日 平成18年7月14日 (2006.7.14)  
 (65) 公表番号 特表2009-505928 (P2009-505928A)  
 (43) 公表日 平成21年2月12日 (2009.2.12)  
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2006/064286  
 (87) 国際公開番号 W02007/023033  
 (87) 国際公開日 平成19年3月1日 (2007.3.1)  
 審査請求日 平成20年4月11日 (2008.4.11)  
 (31) 優先権主張番号 102005040156.2  
 (32) 優先日 平成17年8月25日 (2005.8.25)  
 (33) 優先権主張国 ドイツ (DE)

(73) 特許権者 501073862  
 エボニック デグサ ゲーエムベーハー  
 Evonik Degussa GmbH  
 ドイツ連邦共和国 エッセン レリングハ  
 ウザー シュトラーセ 1-11  
 Rellinghauser Stras  
 se 1-11, D-45128 Es  
 sen, Germany  
 (74) 代理人 100061815  
 弁理士 矢野 敏雄  
 (74) 代理人 100099483  
 弁理士 久野 琢也  
 (74) 代理人 100128679  
 弁理士 星 公弘

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 安定化されたアルミニウムジルコニウム混合酸化物粉末

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

二酸化ジルコニウム、酸化アルミニウムおよび酸化イットリウムを成分として有する粒子から成る混合酸化物粉末の製造方法において、当該混合酸化物粉末は、

- 酸化アルミニウム含量が 0.01 ~ 10 質量%であり、かつ、混合酸化物粒子中で均一に分散されており、

- 酸化アルミニウム、二酸化ジルコニウムおよび酸化イットリウムの含量が、粉末の全量に対して少なくとも 99.5 質量%であり、かつ、

- BET 表面積が 20 ~ 80 m<sup>2</sup> / g であって、

- 混合酸化物粉末中で後に望ましい割合に依存して、酸化アルミニウム、二酸化ジルコニウムおよび酸化イットリウムのそれぞれに関して少なくとも 1 種の出発化合物を含有する溶液を噴霧し、

- 噴霧された溶液を、反応チャンパー中で、700 ~ 1500 の反応温度で、酸素と反応させることが可能であり、その際、酸素の量は、出発化合物を完全に変換させるために少なくとも十分であり、

- ホットガスおよび固体生成物を冷却し、かつ、

- その後に、固体生成物をガスから分離することを特徴とする、前記混合酸化物粉末の製造方法。

【請求項 2】

出発化合物を、酸素、水素含有燃焼ガスおよび溶液の反応によって形成される火炎中で

10

20

変換する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

酸化アルミニウムのための出発化合物が、有機化合物由来である、請求項 1 または 2 に記載の方法。

【請求項 4】

二酸化ジルコニウムのための出発化合物が、有機化合物由来である、請求項 1 から 3 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 5】

酸化イットリウムのための出発化合物が、無機および/または有機化合物由来である、請求項 1 から 4 までのいずれか 1 項に記載の方法。

10

【請求項 6】

出発化合物が、1 種または複数種の有機溶剤中に溶解されて存在する、請求項 1 から 5 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 7】

高温帯域中での出発化合物の滞留時間が 5 ~ 30 ミリ秒である、請求項 1 から 6 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 8】

火炎下 500 mm で測定された反応温度が 800 ~ 1200 である、請求項 2 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

20

【技術分野】

【0001】

本発明は、安定化されたアルミニウムジルコニウム混合酸化物粉末ならびにその製造方法およびその使用に関する。

【0002】

EP-A-495662では、個々の成分を一緒に融合させることによって形成された、酸化アルミニウム、二酸化ジルコニウムおよび酸化イットリウムから成る難燃性材料を開示している。

【0003】

JP-A-6234526では、約 0.1 質量%の酸化アルミニウムを含有する粒子が、酸化アルミニウム、二酸化ジルコニウムおよび酸化イットリウムと一緒に融合することにより得られる。粒子の BET 表面積は 3 ~ 12 m<sup>2</sup> / g であり、かつこれらは 0.5 ~ 2 μm の平均粒径を有する。

30

【0004】

JP-A-2001080919では、5 ~ 30 m<sup>2</sup> / g の BET 表面積を有する粉末が、アルミニウム化合物と、二酸化ジルコニウム水化物、この場合、これは、少なくとも 1 種のイットリウム、マグネシウム、カルシウムまたはセシウム化合物を含有する、とを、か焼させることにより得られる。酸化アルミニウム含量は好ましくは 0.01 ~ 2 質量%である。粉末は、二酸化ジルコニウムゾル、塩化イットリウムおよび塩化アルミニウムを含有する反応混合物を、約 1000 で処理し、その後粒子の粉砕をおこなうことにより得られる。

40

【0005】

技術水準による方法における欠点は、酸化アルミニウム成分の不均一な分散であり、この場合、これは、製造の間に、特にセラミックスの分解を招きうる。他の欠点は、生成物中の不純物の高い含量であり、この場合、これは出発材料、たとえば塩化物によって引き起こされる。さらにコンタミネーションが、工程の操作、たとえば粉末の補足的粉砕から生じうる。他の欠点は、技術水準による粉末が、しばしばセラミックに関して十分に微粉砕されないことである。

【0006】

したがって本発明の課題は、従来技術の欠点を克服し、かつ、高い質のセラミックスを製造するために使用することができる二酸化ジルコニウムをベースとする粉末を提供する

50

ことである。

【 0 0 0 7 】

本発明の対象は、二酸化ジルコニウム、酸化アルミニウムおよび少なくとも 1 種の第 3 の成分、この場合、これは、酸化イットリウム、酸化マグネシウムまたは酸化カルシウムから成る群から選択されるものであって、その際、

- 酸化アルミニウム含量は 0 . 0 1 ~ 1 0 質量 % であり、かつ、混合酸化物粒子中で均一に分散されており、

- 酸化アルミニウム、二酸化ジルコニウムおよび酸化イットリウムの含量は、粉末の全量に対して少なくとも 9 9 . 5 質量 % であり、かつ、

- B E T 表面積は 2 0 ~ 8 0 m<sup>2</sup> / g である。

10

【 0 0 0 8 】

酸化アルミニウムの含量は、粉末の全量に対して好ましくは 0 . 1 ~ 1 質量 % であってもよい。

【 0 0 0 9 】

酸化アルミニウム、二酸化ジルコニウムおよび酸化イットリウムの含量は、粉末の全量に対して、好ましくは少なくとも 9 9 . 7 質量 % であってもよい。

【 0 0 1 0 】

本発明による混合酸化物粉末の二酸化ジルコニウムの含量は、好ましくは粉末の全量に対して少なくとも 7 5 質量 % であってもよい。

【 0 0 1 1 】

20

特に好ましくは、 8 5 ~ 9 5 質量 % の二酸化ジルコニウムの含量である。ここで、二酸化ジルコニウム画分は、二酸化ハフニウム 0 ~ 4 質量 % を含有していてもよい。

【 0 0 1 2 】

第 3 の成分は、好ましくは、正方晶または立方晶の二酸化ジルコニウム相が安定である程度の量で存在する。この量は、前記化合物および前記二酸化ジルコニウム相について異なり、かつ当業者に公知である。

【 0 0 1 3 】

好ましくは、酸化イットリウムは、本発明による混合酸化物粉末中の第 3 の成分である。粉末の全量に対して 5 ~ 1 5 質量 % の酸化イットリウムの含量がここでは好ましい。

【 0 0 1 4 】

30

さらに本発明による混合酸化物粉末は、炭素を含有していてもよい。炭素含量は、それぞれ混合酸化物粉末に対して好ましくは 0 . 3 質量 % であり、かつ特に好ましくは 0 . 1 5 質量 % 未満である。

【 0 0 1 5 】

さらに本発明による混合酸化物粉末は、塩化物を含有していてもよい。塩化物の含量は、それぞれ混合酸化物粉末に対して好ましくは 2 0 0 p p m 未満であり、かつ特に好ましくは 1 0 0 p p m 未満である。

【 0 0 1 6 】

本発明による混合酸化物粉末の粒子は、好ましくは非晶質成分を含有しない。さらに、X 線回折図において、これらは好ましくは正方晶の二酸化ジルコニウムのパターンを示し、かつ、酸化アルミニウム変性 (modification) 由来のシグナルを示すことはない。

40

【 0 0 1 7 】

本発明による混合酸化物粉末の B E T 表面積は、好ましくは > 3 0 ~ 7 0 m<sup>2</sup> / g である。

【 0 0 1 8 】

本発明による混合酸化物粉末は、好ましくは凝集された粒子の形状である。

【 0 0 1 9 】

本発明の他の対象は方法であり、この場合、この方法は、

- 混合酸化物粉末中で後に望ましい割合に依存して、それぞれ酸化アルミニウム、二酸化ジルコニウムおよび第 3 の化合物のための少なくとも 1 種の出発化合物を含有する溶液を

50

噴霧し、

- 噴霧された溶液を、反応チャンバー中で700～1500の反応温度で酸素と反応させることが可能であり、その際、酸素の量は、出発化合物を完全に変換させるために少なくとも十分であり、
- ホットガスおよび固体生成物を冷却し、かつ、
- その後に固体生成物をガスから分離する。

#### 【0020】

好ましい実施態様において、出発化合物を、酸素、水素含有燃焼ガスおよび溶液の反応により形成される火炎中で変換する。酸素は、一般に、空気または酸素に富む空気の使用形式で使用する。その際、水素含有燃焼ガスとして、水素、メタン、エタン、プロパン、ブタンおよび/または天然ガスを使用することができ、その際、水素が特に好ましい。

10

#### 【0021】

酸化アルミニウムのための出発化合物として、有機化合物を好ましくは使用することができる。特に適しているのはアルミニウムアルコラート、たとえばアルミニウム *tri-sec* - ブチラートである。

#### 【0022】

二酸化ジルコニウムのための出発化合物として、有機化合物を好ましくは使用することができる。特に適しているのはジルコニウム(IV)エチラート、ジルコニウム(IV)n-プロピラート、ジルコニウム(IV)イソ-プロピラート、ジルコニウム(IV)n-ブチラート、ジルコニウム(IV)*tert* - ブチラートおよび/またはジルコニウム(IV)2-エチルヘキサノエートである。

20

#### 【0023】

第3の成分のための出発化合物として、有機および無機の双方の化合物を使用することができる。これらは、たとえば塩化物、硝酸塩、炭酸塩、硫酸塩またはカルボン酸塩であってもよい。特に適しているのは、硝酸イットリウム、塩化イットリウム、炭酸イットリウム、硫酸イットリウムまたはイットリウム2-エチルヘキサノエートである。

#### 【0024】

出発化合物は、好ましくは1種または複数種の有機溶剤中に溶解されている。メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、*tert* - ブタノール、2-プロパノン、2-ブタノン、ジエチルエーテル、*tert* - ブチルメチルエーテル、テトラヒドロフラン、カルボキシレートエステル、トルエンおよび/または石油エーテルが特に適している。

30

#### 【0025】

火炎中の滞留時間は、好ましくは5～30ミリ秒である。反応温度は、好ましくは800～1200であり、この場合、これは、火炎下500mmで測定される。

#### 【0026】

さらに本発明の対象は、充填剤として、支持材料として、触媒活性物質として、燃料ガスにおいて、歯科用材料として、膜の製造のため、シリコン及びゴム工業における添加剤として、液体系のレオロジーを調整するため、熱シールド安定化のため、塗料工業における使用である。

40

#### 【0027】

実施例

BET: DIN 66131により測定

TEM/EDX: エネルギー分散X-線分析(EDX)

TEM: Jeol 2070-F; EDX: Noran Voyager 4.2.3

含量: 粉末成分の含量は、X-線蛍光分析および/または化学分析により測定

分散液中の平均凝集体サイズ( $d_{50}$ 値): 粉末と水との1%混合物を、まず、ディソルバーを用いて予備分散させた。この予備分散液を、その後に超音波を用いて分散させた。粒径を測定するための方法として光子相関分光(PCS)を使用した。

#### 【0028】

50

使用した溶液（すべての値は質量％）

#### 二酸化ジルコニウム出発化合物

Zr - 1 : 2 - エチルヘキサン酸のジルコニウム塩 ( $ZrO_2$  として) 25.4 ; 2 - エチルヘキサン酸 39.6 ; 2 - ブトキシエトキシシロエタノール 3.5 ; 溶剤ナフサ 31.5

Zr - 2 : ジルコニウムテトラプロパニエート 70 ; 1 - プロパノール 30

Zr - 3 : 2 - エチルヘキサン酸のジルコニウム塩 70 ; ナフサ 30

#### 酸化イットリウム化合物

Y - 1 :  $Y(NO_3)_3 \times 6H_2O$  33.9 ; アセトン 66.1

Y - 2 :  $Y(NO_3)_3 \times 6H_2O$  16.9 ; 2 - ブタノール 41.5 ; メチル - 2 - プロピルアセテート 41.5 10

Y - 3 : 2 - エチルヘキサン酸のイットリウム塩 30、ホワイトスピリット 50 ; 2 - エチルヘキサン酸 20

#### 酸化アルミニウム出発化合物

Al - 1 : Al (sec - ブチレート) <sub>3</sub> 24.2、アセトン 75.8

Al - 2 : Al (sec - ブチレート) <sub>3</sub> 24.2、溶剤ナフサ 75.8

酸化ジルコニウム、イットリウムおよびアルミニウム出発材料の溶液を、表中に示された濃度で混合した。得られる混合物は安定なままであり、沈殿を形成しなかった。

#### 【0029】

次に、得られる溶液を空気と一緒に噴霧した。得られた液滴は  $5 \sim 15 \mu m$  の液滴サイズスペクトル  $d_{30}$  を有していた。液滴を、水素および一次空気から形成された火炎中で、反応チャンバー中で灰化 (incinerate) させた。さらに、二次空気を反応チャンバー内に導入した。その後、ホットガスおよび粉末を冷却ストレッチ中で冷却した。粉末をフィルター中で分離した。 20

#### 【0030】

さらにこの表は、得られた粉末に対する分析値を含む。

#### 【0031】

本発明による例 1 ~ 15 の例からの粉末は、 $60 m^2 / g$  までの BET 表面積を有する。得られた粒子の値は、X 線回折図から測定することができる。得られた値は、これがナノスケールの粒子であることを示した。製造された試料の炭素含量は 0.15 質量％を下回り、かつ塩素含量は最大 100 ppm であった。 30

#### 【0032】

TEM 写真は、例 1 ~ 15 の粉末が凝集された一次粒子の形で存在することを確認した。図 1 は、例 10 からの混合酸化物粉末の高解像度 TEM 写真を示し、この場合、これは、一次粒子が結晶構造を有することを証明する。格子面を、明確に認識することができる。0.29 および 0.25 nm は d 値として見出された。

#### 【0033】

さらに、例 1 ~ 15 の TEM / EDX 測定は、すべての一次粒子中の Zr / Y / Al 比が本質的に同一であることを示す。これはさらに、Al 成分の極めて低い含量を有する粉末 (例 1、2 および 11) に関してもあてはまる。高解析度 TEM 中のナノスポット - EDX 分析の結果 (図 1 中のスポット 1 ~ 5) は、Al が、Zr / Y マトリックス中に主に均一に分布して存在することを示した。Zr / Y マトリックスとは別個に、酸化アルミニウム変性の単離された画分は存在しない。非晶質沈殿物は存在しない。 40

#### 【0034】

X 線回折図は、例 1 ~ 15 の粉末の二酸化ジルコニウム画分が、正方晶相中にのみ存在することを示す。さらに例 1 ~ 15 からの粉末の X 線回折図は、酸化アルミニウム変性のシグナルを何ら示すことはない。Al 原子は、Zr / Y 酸化物マトリックス中に極めて均一に存在する。酸化アルミニウムクラスターは見出されなかった。

#### 【0035】

超音波を用いて製造された例 1 ~ 8 の粉末の 1% 分散液は、分散液中で 105 ~ 161 50

n mの平均凝集体サイズを有していた。

【 0 0 3 6 】

【 表 1 】

表：使用された物質および得られた粉末のための分析値

| 例                              | 1                   | 2     | 3     | 4     | 5     | 6     | 7     | 8     | 9     | 10    | 11    | 12    | 13    | 14    | 15    |
|--------------------------------|---------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 溶液 Zr-                         | g/hr                | 2     | 2     | 2     | 2     | 1/3   | 1     | 3     | 2     | 2     | 2     | 1     | 3     | 3     | 1     |
|                                | 1682                | 1513  | 1345  | 1345  | 1261  | *)    | 1223  | 1313  | 1163  | 1012  | 1021  | 1400  | 1500  | 1300  | 1248  |
| 溶液 Y-                          | g/hr                | 1     | 1     | 1     | 1     | 2     | 2     | 2     | 1     | 1     | 1     | 1     | 1     | 1     | 3     |
|                                | 272                 | 245   | 218   | 218   | 204   | 192   | 356   | 366   | 194   | 176   | 461   | 300   | 250   | 200   | 218   |
| 溶液 Al-                         | g/hr                | 2     | 2     | 2     | 2     | 2     | 2     | 2     | 2     | 2     | 2     | 1     | 1     | 2     | 1     |
|                                | 26                  | 23    | 21    | 21    | 19    | 18    | 20    | 20    | 242   | 512   | 17    | 30    | 25    | 20    | 34    |
| 溶液全量                           | g/hr                | 2000  | 1800  | 1600  | 1600  | 1600  | 1600  | 1700  | 1600  | 1700  | 1500  | 1730  | 1775  | 1520  | 1500  |
| 水素                             | Nm <sup>2</sup> /hr | 3.0   | 2.5   | 1.6   | 1.4   | 1.6   | 1.8   | 2.1   | 2.0   | 2.0   | 3.0   | 3.0   | 3.0   | 3.0   | 3.0   |
| 噴霧空気                           | Nm <sup>2</sup> /hr | 2.0   | 3.0   | 4.0   | 6.0   | 6.0   | 6.0   | 7.0   | 5.0   | 5.0   | 5.0   | 5.0   | 5.0   | 5.0   | 5.0   |
| 一次空気                           | Nm <sup>2</sup> /hr | 10.0  | 10.0  | 10.0  | 10.0  | 10.0  | 10.0  | 10.0  | 10.0  | 10.0  | 10.0  | 10.0  | 10.0  | 10.0  | 10.0  |
| 二次空気                           | Nm <sup>2</sup> /hr | 16.0  | 16.0  | 20.0  | 20.0  | 21.0  | 20.0  | 23.0  | 20.0  | 20.0  | 22.0  | 22.0  | 20.0  | 20.0  | 20.0  |
| 空気全量                           | Nm <sup>2</sup> /hr | 28.0  | 29.0  | 34.0  | 36.0  | 37.0  | 36.0  | 40.0  | 35.0  | 35.0  | 37.0  | 37.0  | 35.0  | 35.0  | 35.0  |
| 温度                             | °C                  | 1065  | 1050  | 955   | 903   | 910   | 915   | 944   | 943   | 940   | 1065  | 1065  | 1100  | 1100  | 1065  |
| 滞留時間                           | msec                | 40    | 39    | 25    | 25    | 24    | 25    | 20    | 25    | 25    | 24    | 24    | 23    | 24    | 25    |
| ZrO <sub>2</sub>               | wt. %               | 94.59 | 94.33 | 94.43 | 94.42 | 94.68 | 94.29 | 94.30 | 91.40 | 87.09 | 86.23 | 91.86 | 93.28 | 93.77 | 94.50 |
| Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  |                     | 5.31  | 5.41  | 5.31  | 5.31  | 5.26  | 5.40  | 5.40  | 5.29  | 5.26  | 13.52 | 7.75  | 6.41  | 5.93  | 5.5   |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |                     | 0.25  | 0.25  | 0.26  | 0.25  | 0.24  | 0.30  | 0.29  | 3.30  | 7.65  | 0.24  | 0.38  | 0.31  | 0.29  | 0.5   |
| BET 表面積                        | m <sup>2</sup> /g   | 25    | 29    | 45    | 55    | 60    | 58    | 56    | 44    | 47    | 23    | 70    | 62    | 61    | 66    |
| 炭素                             | wt. %               | 0.09  | 0.10  | 0.11  | 0.14  | 0.13  | 0.11  | 0.12  | 0.1   | 0.11  | 0.15  | 0.11  | 0.12  | 0.09  | 0.09  |
| 塩素                             | ppm                 | 90    | 70    | 99    | 100   | 86    | 75    | 66    | 90    | 80    | 40    | 60    | 75    | 60    | 60    |
| d <sub>50</sub> **)            | nm                  | 161   | 160   | 148   | 130   | 129   | 105   | 107   | 110   | 106   | 120   | 116   | 106   | 101   | 101   |

\*) 1: 680, 2: 709 \*\*) 火炎下 500 mm ; \*\*\*) 水中 1 %分散液 ; PCS;

【 図 面 の 簡 単 な 説 明 】

【 0 0 3 7 】

10

20

30

40

50

【図 1】例 1 0 からの混合酸化物粉末の高解像度 T E M 写真を示す図

【図 1】



Figure 1

## フロントページの続き

- (74)代理人 100135633  
弁理士 二宮 浩康
- (74)代理人 100114890  
弁理士 アインゼル・フェリックス＝ラインハルト
- (72)発明者 シュティパン カトゥジック  
ドイツ連邦共和国 バート ゴーデン ケーニヒシュタイナー シュトラーセ 142
- (72)発明者 ユルゲン マイヤー  
ドイツ連邦共和国 シュトックシュタット/マイン グロースオストハイマー シュトラーセ 5  
1
- (72)発明者 ホルスト ミース  
ドイツ連邦共和国 カール ブルフヴァルトシュトラーセ 8
- (72)発明者 モニカ オズヴァルト  
ドイツ連邦共和国 ハーナウ ブルクアレー 6 ツェー
- (72)発明者 マティアス ロホニア  
ドイツ連邦共和国 オルテンベルク シュタインベルクシュトラーセ 16

審査官 壺内 信吾

- (56)参考文献 特開2001-080962(JP,A)  
特開2004-115343(JP,A)  
特開2001-080919(JP,A)  
特表2005-537204(JP,A)  
特開2003-206137(JP,A)  
特開2001-253714(JP,A)  
特開平05-170444(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C01G25/00-47/00, 49/10-99/00  
C04B35/42-35/51