

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 95116891.6

[45] 授权公告日 2001 年 7 月 18 日

[11] 授权公告号 CN 1068563C

[22] 申请日 1995.9.12 [24] 颁证日 2001.5.2

[21] 申请号 95116891.6

[30] 优先权

[32] 1994.9.12 [33] FR [31] 9410856

[73] 专利权人 罗纳·布朗克化学公司

地址 法国库伯瓦

[72] 发明人 J-Y·查尼-青 T·朝平

J·伯瑟劳

[56] 参考文献

US5132048 1992.7.1 C01F17/00

审查员 左嘉勋

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事
务所

代理人 徐汝巽

权利要求书 2 页 说明书 13 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 铈化合物的高 pH 胶态分散体及其制备方法

[57] 摘要

在本发明的第一实施方案中,铈化合物的胶态分散体的特征在于它的 pH 值至少是 4,电率至多是 5mS/cm。在第二实施方案中,胶态分散体的特征在于它的 pH 值高于 5。在第三实施方案中,胶态分散体的特征在于胶体的碳含量必须满足 碳/铈摩尔比至少是 0.01 和在于 pH 大于 5。这些分散体的制备方法,其特征将 pH 值比所要制备的分散体的 pH 值低的第一种胶态分散体用作起始原料,第一分散体在降低离子强度的同时升高了 pH 值。对于第三实施方案,将有机酸加入到起始分散体中。

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



权 利 要 求 书

1. 基于氧化铈 IV 或氢氧化铈 IV 的铈化合物在含水液相中的胶态分散体,其特征在于它的 pH 值大于 5,电导率至多是 2mS/cm,并且它是通过对由硝酸铈热水解制得的胶态分散体进行进一步处理而得到的。

2. 根据权利要求 1 的胶态分散体,其特征在于所述胶体的平均直径为 4 - 20nm 之间。

3. 根据权利要求 1 的胶态分散体,其特征在于所述胶体的平均直径为 4 - 100nm 之间。

4. 根据权利要求 3 的胶态分散体,其特征在于其电导率至多是 1mS/cm。

5. 根据权利要求 4 的胶态分散体,其特征在于其电导率至多是 0.3mS/cm。

6. 前述权利要求任一项所述的胶态分散体的制备方法,其特征在于,通过硝酸铈的热水解制得胶态分散体,再用阳离子树脂和用阴离子树脂处理前述的胶态分散体,从而升高其 pH 值,并降低其离子强度。

7. 根据权利要求 6 的方法,其中向起始分散体中加入有机酸。

8. 根据权利要求 7 的方法,其特征在于有机酸选自可溶于水的且 PKa 在 2.5 - 5.0 之间的酸。

9. 根据权利要求 6 或 7 的方法,其特征在于它包括浓缩分散体的一个补充步骤。

10. 根据权利要求 9 的方法,其特征在于分散体通过蒸发、渗

透压缩或超滤来浓缩。

11. 根据权利要求 1-5 中任一项的分散体之用途, 是在基体上作为防腐剂。

12. 根据权利要求 1-5 中任一项的分散体之用途, 用于化妆品组合物。

13. 根据权利要求 1-5 中任一项的分散体之用途, 用于汽车后燃催化、润滑或陶瓷。

说 明 书

铈化合物的高 pH 胶态分散体及其 制备方法

本发明涉及铈化合物的高 pH 胶态分散体及其制备方法。

铈化合物的分散体有许多用途，特别是多相催化，尤其来自内燃机的废气处理（汽车后燃催化）。这些分散体还可用作防腐涂料或用于化妆品。

许多制备这些分散体的方法已经有人叙述过。然而，已知的方法只能制备高酸性 pH（即一般低于 5）和高杂质浓度（即离子浓度）的分散体。

但是，在上述应用中，尤其化妆品工业，能否获得低酸性 PH 和 / 或高纯度的胶态分散体是十分重要的。

因此，本发明的目的是提供高 pH 和（如果需要的话）高纯度的胶态分散体。

在第一个实施方案中，根据本发明的铈化合物的胶态分散体的特征在于它的 pH 至少是 4，电导率至多是 5mS/cm。

在第二实施方案中，根据本发明的铈化合物的胶态分散体的特征在于它的 pH 高于 5。

在第三实施方案中，本发明的铈化合物的胶态分散体的特征在于碳含量要满足碳/铈摩尔比至少是 0.01，和 pH 高于 5。

本发明还涉及制备根据第一和第二实施方案的分散体的方法，其特征在于，它是从pH值比欲要制备的分散体的pH低的第一种胶态分散体制取的，在降低第一种分散体的离子强度的同时其pH值升高。

最后，本发明涉及制备根据第三实施方案的分散体的方法，其特征在于，它是从pH比欲要制备的分散体的pH低的用作起始原料的第一种胶态分散体制备的，将有机酸加入到这一分散体中，在降低第一种分散体的离子强度的同时其pH值升高。

本发明的特征、细节和优点从以下叙述和那些用来说明本发明的非限制性实施例将变得更清楚。

在下面的叙述中，表达短语“铈化合物的胶态分散体”指由在含水液相的悬浮体中的基于氧化铈和/或氢氧化铈的具有胶体尺寸的细固体颗粒构成的任何体系，这类体系还任意性地含有痕量的受束缚或被吸附的离子，如硝酸根、乙酸根、柠檬酸根或铵离子。应注意到，在这些分散体中，铈可以完全是胶体形式，或者同时是离子和胶体形式的。

还应注意到，胶体的平均直径指其平均流体动力学直径，是由光的准弹性散射测定的，使用 Michael L Mc Connell 在 *Analytical Chemistry* 53, no 8, 1007A (1981) 中描述的方法。

此外，这里的术语“纯度”指以离子类物质存在于分散体中的杂质。这一纯度可由分散体的电导率表示。

最后，铈化合物一般是铈(IV)化合物。

在本发明的第一实施方案中，胶态分散体同时具有至少4的高pH和高纯度，由电导率表示至多是5mS/cm，优选至多是2mS/cm。

第二实施方案的胶态分散体，主要特征在于 pH 高于 5。

本发明的第三实施方案的胶态分散体的特征在于，胶体含有特定比例的碳。这一比例表示为碳/铈或 CeO_2 摩尔比。它至少是 0.01。这一比例一般至多是 0.5，尤其在 0.1~0.15 之间。这里的碳一般相当于位于胶体表面的碳。

本发明的第二和第三实施方案的胶态分散体优选具有的纯度，按电导率表示至多是 5mS/cm，尤其至多是 2mS/cm。

在上述三个实施方案中的每一个中，pH 优选是至多 6。

这三种实施方案中的每一种都有胶体尺寸不同的两种派生形式。

在第一派生形式中，分散体中胶体的平均直径在 4—20nm，尤其在 4—12nm 之间。

在该第一派生形式中，胶态分散体的浓度一般在 10g/l 和 250g/l 之间，尤其在 15g/l 和 210g/l 之间。这一浓度是按 CeO_2 表示的。

电导率作为胶态分散体的 pH 的函数而变化。一般，pH 高，电导率低。对于第一派生形式，电导率特别是至多 2mS/cm。它可在 0.1~1.6mS/cm 之间。

胶态分散体的 pH 一般在 4 或 5（如果需要）至 7 之间，尤其在 4 或 5（如果需要）~5.5 之间。

在第二派生形式中，平均胶体直径在 40~100nm 之间，尤其在 40~60nm 之间。

胶态分散体的浓度一般在 10g/l 和 1000g/l 之间，尤其在 10g/l 和 600g/l 之间，更好在 15g/l 和 300g/l 之间。

电导率按如上所述方式变化。在第二派生形式中，电导率至多

是 2mS/cm, 优选至多是 1mS/cm。特别是, 它低于 0.3mS/cm。它可以低于 0.5mS/cm。

pH 一般在 4 或 5 (如果需要) ~7 之间, 尤其 4 或 5 (如果需要) ~6.5 之间。

本发明的胶态分散体优选具有单分散粒径分布。

最后, 在由使用硝酸铈作为起始产品的方法所获得的分散体的情况下, NO_3/Ce 摩尔比低于 0.7, 尤其在 0.01~0.7 之间, 特别是在 0.15~0.3 之间。

下面将叙述本发明胶态分散体的制备方法。

这些方法全部从 pH 比欲要制备的分散体的 pH 低的第一种胶态分散体开始。

起始胶态分散体可使用已知方法制备。尤其可以参考 EP—A—0 206 906, EP—A—0 208 581 和 EP—A—0 316 205 中叙述的方法。尤其可以使用这样一种胶态分散体, 它是由铈(IV)的含水盐(如硝酸盐), 尤其在酸性介质中热水解制备的。此类方法在 EP—A—0, 239, 477 或 EP—A—0, 208, 580 中有叙述。本发明的单分散胶态分散体是从本身为单分散的起始分散体获得的。

当从具有高浓度 CeO_2 的悬浮体开始时, 悬浮体必然具有高浓度的杂质并趋向于沉淀出来, 这有助于提纯它, 例如通过将悬浮体或起始悬浮体洗涤和滗析。起始悬乳体在添加去离子水之后滗析, 并除去上层清液。向剩余部分添加更多的水, 它再次变为悬浮体。这一操作可以一次接一次地进行多次, 直到达到所要求的电导率为止。

前两种实施方案的胶态分散体的制备方法主要包括: 在降低离子强度的同时, 提高起始分散体的 pH 值。

可以使用几种方法。

首先，可使用透析。

在透析处理的情况下，可以使用一种透析膜，它耐悬浮体或分散体的 pH，它的临界直径使得胶体不能透过。例如，它可以是具有薄壁的和具有对应于分子量 12000~14000 道尔顿的临界直径的纤维素膜。

还可使用超滤方法。在这种情况下，超滤与用去离子水稀释超滤过的悬浮体交替进行。

还可使电渗析和稀释方法。在这种情况下，胶态分散体在电解槽的中心室中循环和被稀释，该电解槽具有由中心室的膜分开的阳极室和阴极室。

在优选的方法中，使用了阴离子和阳离子交换树脂。

优选使用高酸性阳离子树脂和高碱性阴离子树脂。

阳离子和阴离子交换树脂是众所周知的。例子是含有聚苯乙烯骨架的阳离子树脂。尤其可使用带磺酸根或 H^+ 官能团的那些树脂。合适的阳离子树脂的实例是 Amberlite IR 120^R 或 Amberlite IRN 77^R。

例子是含有苯乙烯—二乙烯基苯共聚物骨架的阴离子树脂。尤其可使用带季铵或 OH^- 官能团的树脂。合适的阴离子树脂的实例是 Amberlite IRN 78^R 或 Duolite A 101^R。

使用两种类型的树脂是必要的。它们可以同时使用。它们可以交替使用，如果阴离子树脂（就是它引起 pH 升高）不过高地升高 pH 值的话。

树脂处理能以任何合适的方法进行。树脂能与胶态分散体直接

接触。优选的方法包括将树脂置于从上述类型的透析膜形成的袋中，然后将这些袋放入要处理的分散体中。

阳离子树脂的质量与阴离子树脂的质量之比可以在 0.1~1 之间。阴离子树脂的量由将要获得的 pH 来定。树脂处理的动力学可以由获得 pH 的单位增量所需要的时间来确定。因此，树脂加进去后，能使得在 5—7000 分钟内获得 pH 的单位增量。

制备本发明第三实施方案的胶态分散体的方法包括一附加特征。

这一特征包括将有机酸加入到第一起始分散体中。

这种有机酸选自可溶于水的和其 PKa 在 2.5~5.0 之间的酸类。它较好是脂肪酸，更好是饱和脂肪酸。实例是甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、戊酸、柠檬酸和丙二酸。

酸添加量一般在相当于 CaO_2 的 0.1~20 摩尔%之间。

方法的后一部分等同于关于制备前两个实施方案的胶态分散体所描述的方法，即在加入酸的同时，或加入酸后，降低了分散体的离子强度。

增加一辅助后续步骤，可制备更浓缩的胶态分散体。

浓缩可通过蒸发、渗透压缩或超滤来进行。

渗透压缩的原理是膜两侧水的化学势的平衡。

这可通过如下来进行：将胶态分散体装入透析袋，例如纤维素材料的透析袋；将该袋放入水的化学势不同于分散体的水相的化学势的一种水溶液中。例如可以使用聚乙二醇 (PEG) 和 NaNO_3 的水溶液来进行这种操作。PEG 的浓度固定了渗透压，因而确定了钕化合物的胶态分散体的最终浓度。

在这一阶段按照上述方式可以进行超滤。

所有上述方法的步骤优选在室温下进行。

如上所述的或使用将要描述的方法得到的本发明的胶态分散体可用于许多应用。实例是汽车后燃催化、润滑和陶瓷。它们尤其可用于化妆品组合物，特别是用来制备UV屏蔽乳油。它们还可在基体上用作防腐剂。

本发明的胶态分散体特别适合于处理金属基体，尤其含铬的钢基体和/或铝基体或含铬和/或铝的合金基体。

实例是马氏体不锈钢，铁素体不锈钢和奥氏体不锈钢；后一类可用钛或铌稳定。其它实例是耐热钢或合金如Fe—Cr—Al, Ni—Cr—Al—Y, Co—Cr—Al—Y 或 Fe—Al 或 Ni—Al 合金。

在除常规脱脂和清洗以外，该基体在处理之前不需要特殊的预处理。该基体可以或不必要预氧化。

使用常规的涂敷技术如浸渍或喷雾，分散体可以从本发明的悬浮体中直接沉积在基体上。

沉积之后，基体有一粘附在表面的层，它可以加以处理。

然后，基体必须加热处理，尤其为了除去水。

加热处理通常在至多600℃的温度下进行。这一温度还可以低一些，例如至多400℃，依基体的性质而定。

下面将给出实施例。在实施例中，使用CDM 83 (Radiometer Copenhagen) 电导仪 (带CDC 304测量元件) 测量电导率。

实施例1

将200cc含水胶态分散体置于Pyrex^R烧瓶中，该分散体是通过将水加入到一种按照专利EP—A—0 208 580的叙述合成的可分散

铈(IV)化合物中而获得的。

胶体直径是5nm, 铈(IV)浓度, 按 CeO_2 表示, 是172g/l。电导率是57mS/cm, pH是1.1。含有18g RH阳离子树脂(Amberlite IRN 77)的一密封的纤维素材料透析袋(临界直径相当于 M_w 13000~15000)和含有20g ROH阴离子树脂(Amberlite IRN 78)的透析袋同时浸入溶胶中。然后, 该胶体在塞好的Pyrex(派热克斯)烧瓶中在树脂存在下于室温保存。

树脂的供给情况、pH值的评价和溶胶的电导率示于下表中:

表 1

时间	引入树脂前的 pH	引入树脂前的 电导率	引入RH树脂 的质量	引入ROH树脂 的质量
0天	1.1	57 mS/cm	18 g	20 g
3天	1.32	34.6 mS/cm	17 g	18 g
6天	1.68	16.9 mS/cm	18 g	17.5 g
8天	2.69	2.14 mS/cm	17 g	17 g
10天	3.3	1.82 mS/cm	17 g	17 g
13天	3.93	1.62 mS/cm	19 g	18 g
15天	3.97	1.58 mS/cm	17.5 g	17.5 g
17天	4.04	1.57 mS/cm	17.5 g	18 g
20天			16.5 g	16.5 g
22天	4.54		17.5 g	18.2 g
24天	5.4	1.54 mS/cm	0	0

由烘箱干燥溶胶的等分试样并在1000℃下煅烧, 测得 CeO_2 的浓度为138g/l。在观察至少6个月后的沉淀和凝胶形成情况后, (发现)所得到的溶胶是稳定的。胶体的平均直径是5nm。

实施例2

将 400cc 去离子水加入到 500g 可分散的铈 (IV) 化合物中, 该化合物是按照专利 EP-A-0 208 580 所叙述的那样由硝酸铈溶液热水解而得到的 ($CeO_2=60g/l$ 和 $\gamma=OH/Ce^{4+}=2$)。第一提纯步骤是通过对分散体进行澄清和除去上层清液而完成的。在通过搅拌将前面得到的分散体均化之后, 让沉淀物沉淀一夜, 除去上层清液。再加入另外 300cc 去离子水, 通过搅拌均化分散体。再一次沉淀一夜, 并除去上层清液。加入 150cc 去离子水, 均化后, 绝大部分铈 (IV) 化合物处在胶体形式。在消除少量非分散的部分之后, 回收了一种溶胶, 其 CeO_2 浓度为大约 $510 g/l CeO_2$ 。

1 升这种溶胶在 Pyrex 烧瓶中调节至 $172g CeO_2/l$ 。胶体直径 $5nm$ 。pH 是 1.56, 电导率是 $21.1mS/cm$ 。

4 只密封的纤维索材料透析袋 (临界直径相当于 $M_w 13000 \sim 15000$), 每只含大约 $15g$ RH 阳离子树脂 (Amberlite IRN 77), 和 4 只相同的透析袋, 每只含大约 $15g$ ROH 阴离子树脂 (Amberlite IRN 78), 同时浸入溶胶中。然后, 溶胶在塞好的 Pyrex 烧瓶中在树脂的存在下室温保存。

树脂的供给情况、pH 值的评价和溶胶的电导率示于下表:

表 2

时间	引入树脂前的 pH	引入树脂前的 电导率	引入 RH 树脂 的质量	引入 ROH 树脂 的质量
0	1.56	21.1 mS/cm	4 x 15 g	4 x 15 g
2 天	1.76	9.7 mS/cm	4 x 15 g	4 x 15 g
8 天	2.8	2.3 mS/cm	4 x 15 g	4 x 15 g
10 天	3.7	1.7 mS/cm	4 x 15 g	4 x 15 g
13 天	3.86	1.64 mS/cm	4 x 15 g	4 x 15 g
15 天	3.9		4 x 15 g	4 x 15 g
17 天	4.11	1.62 mS/cm	4 x 15 g	4 x 15 g
20 天	4.22	1.5 mS/cm	4 x 15 g	4 x 15 g
22 天	4.61	1.38 mS/cm	0	0

溶胶按如下方式由渗透压缩来浓缩。

将溶胶倾入上述纤维素膜中并封闭其下端。

该组合体在 pH 为 4.61 的 0.005M 的 NaNO_3 中平衡 7 天。

然后将纤维素膜/溶胶组合体浸入一种具有如下组成的水溶液中：

—5% (重量) 的聚乙二醇，分子量为 35000，

— 5×10^{-3} NaNO_3 和

—pH=4.61 (HNO_3)。

三天后回收溶胶。

溶胶的浓度是 178g/1000g 的分散体，相当于 210g/l 的 CeO_2 。

平均胶体尺寸是 5nm。

实施例 3

3 只密封的纤维素透析袋 (临界直径 13000~15000)，每只含有大约 20g RH 阳离子树脂 (Amberlite IRN 77)，和 3 只同样的透析袋，每只含有大约 20g ROH 阴离子树脂 (Amberlite IRN 78)，同时浸入 500cc 的胶体直径为 50nm 的溶胶中，该溶胶已经使用实施例 2 中所描述的技术浓缩至 705g/l 的 CeO_2 ，其 pH 为 1.04 和电导率为 43.9 mS/cm。溶胶在塞好的 Pyrex 烧瓶中在树脂存在下于室温下保存。

树脂供给情况、pH 值的评价和浓胶的电导率示于下表中：

表 3

时间	引入树脂前的 pH	引入树脂前的 电导率	引入RH树脂 的质量	引入ROH树脂 的质量
0	1.04	43.9 mS/cm	3 x 20 g	3 x 20 g
5 天	1.2	19.8 mS/cm	3 x 20 g	3 x 20 g
7 天	1.9	6.11 mS/cm	3 x 20 g	3 x 20 g
10 天	2.46	2.56 mS/cm	3 x 20 g	3 x 20 g
12 天	2.54	2.14 mS/cm	3 x 20 g	3 x 20 g
14 天	2.86	1.68 mS/cm	3 x 20 g	3 x 20 g
17 天	3.07	1.56 mS/cm	3 x 20 g	3 x 20 g
19 天	3.24	1.24 mS/cm	3 x 30 g	3 x 30 g
21 天	3.40	1.19 mS/cm	3 x 30 g	3 x 30 g
25 天	3.51	1.00 mS/cm	3 x 30 g	3 x 30 g
31 天	3.52	0.92 mS/cm	3 x 30 g	3 x 30 g
35 天	3.75	0.84 mS/cm	3 x 30 g	3 x 30 g
38 天	4.01	0.80 mS/cm	0	0

溶胶按如下方式由渗透压缩来浓缩。

将溶胶倾入上述纤维素膜并封闭其下端。

该组合体在 pH 为 4 的 0.0075M NaNO₃ 溶液中平衡 7 天。

然后将纤维素膜/溶胶组合体浸入具有下面组成的水溶液中：

—5% PEG, Mw 35000,

—0.0075M NaNO₃, 和

—pH=4。

2 天后回收溶胶。

在干燥和煅烧溶胶的等分试样后，测得溶胶的浓度为 518g

$\text{CeO}_2/1000\text{g}$ 分散体，相当于浓度 935g/l 的 CeO_2 。

平均胶体尺寸是 50nm 。

实施例 4

将 200cc 的含有 81g/l 的 CeO_2 的 CeO_2 溶胶引入到烧杯中。胶体直径是 50nm 。溶胶的 pH 是 1。离子电导率是 32mS/cm 。将 1.2g 商品浓醋酸 (Prolabo)，即醋酸/ CeO_2 摩尔比大约为 20%，和 20cc 阳离子树脂 (Amberlite IRN 77) (已用 1N HCl 溶液预处理和用去离子水洗涤使 pH 为 6) 在搅拌下引入溶胶中。12 分钟后，引入 10cc 阴离子树脂 (Amberlite 78) (已用 1N NaOH 处理和用水洗涤使 pH 为 6)。重复这一过程，直到 pH 达到 6.5。在通过透析分离树脂后，溶胶的离子电导率为 $48\mu\text{S/cm}$ 。胶体直径为 50nm 。该溶液表现出长期稳定性。硝酸根的浓度按 NO_3/CeO_2 表示是 0.66% (重量)。碳测量结果表明 C/CeO_2 的百分数为 0.97%。 CeO_2 浓度为 60g/l 。

实施例 5

重复实施例 4，用柠檬酸代替醋酸。在 1.2g 固体柠檬酸溶于 10cc 的水后的 1 小时 20 分，再一起引入到溶胶中并搅拌。柠檬酸/ CeO_2 摩尔比是 $2\text{mol}\%$ 。

按实施例 4 中叙述的那样添加阳离子/阴离子树脂，直至 pH 为 6。在通过透析分出树脂后，溶胶的 CeO_2 浓度为大约 60g/l 。该溶液表现出长期稳定性。

实施例 6

200cc 的含有 141g/l 的 CeO_2 的 CeO_2 溶液引入 1 升烧杯中。在搅拌下添加 100cc 水。 pH 是 1.1 和电导率是 29.9mS/cm 。准弹性光散射测量结果表明粒径为 5nm 。

添加 50cc 用盐酸处理过的阳离子树脂 (Amberlite IR 120)。在 $t=8$ 分钟时, 再加入 50cc 的阳离子树脂。在 $t=16$ 分钟时, 再加入另外的 50cc 阳离子树脂。在 $t=24$ 分钟时, 进一步添加 50cc 阳离子树脂。在 $t=32$ 分钟时停止搅拌, 通过透析从反应介质中消除树脂。回收的溶胶然后在以下过程中处理: 25cc 阴离子树脂 (Duolite A 101, 用 NaOH 处理) 和 8 分钟后, 25cc 阳离子树脂。重复这一周期直到 pH 达到 7。

在停止搅拌和透析之后, 消除树脂。回收的溶胶含有 30g/l 的 CeO_2 。准弹性光散射测量结果表明平均直径为 50nm, 表明初级胶体有聚集作用。离子电导率是 $152\mu\text{S}/\text{cm}$ 。该溶液在沉淀和形成凝胶方面表现出长期稳定性。

等分试样进行超离心处理, 通过透析回收胶体。胶体中 NO_3 的测量结果, 获得 NO_3/CeO_2 浓度大约为 0.3% (重量)。