



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2024년11월12일

(11) 등록번호 10-2729622

(24) 등록일자 2024년11월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07F 7/00 (2024.01) **B01J 13/00** (2018.01)
B01J 37/00 (2006.01)

(52) CPC특허분류
C07F 7/00 (2024.01)
B01J 13/0004 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2018-7014081

(22) 출원일자(국제) 2016년10월27일

심사청구일자 2021년10월25일

(85) 번역문제출일자 2018년05월17일

(65) 공개번호 10-2018-0101328

(43) 공개일자 2018년09월12일

(86) 국제출원번호 PCT/GB2016/053332

(87) 국제공개번호 WO 2017/072507

국제공개일자 2017년05월04일

(30) 우선권주장

1518996.2 2015년10월27일 영국(GB)

(56) 선행기술조사문헌

JP2009525250 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

마그네슘 일렉트론 리미티드

영국 맨체스터 림스 레인 (우: 엠27 8엘엔)

(72) 발명자

스캐펜스, 데이비드 알라스테어

영국 엠27 8엘에스 맨체스터 그레이터 맨체스터 스윈튼 림스 레인 피오 박스 6 마그네슘 일렉트론 리미티드 케미칼스 (내)

(74) 대리인

특허법인(유)남아이피그룹, 특허법인 남앤남

전체 청구항 수 : 총 18 항

심사관 : 정상우

(54) 발명의 명칭 구조화된 지르코늄 용액

(57) 요약

본 발명은 지르코늄 용액 또는 졸로서, (a) 지르코늄, (b) 니트레이트, 아세테이트 및/또는 클로라이드 이온, 및 (c) 아민, 오가노설페이트, 설포네이트, 하이드록실, 에테르 또는 카복실산 기와 같은 작용기 중 적어도 하나를 포함하는 유기 화합물인 하나 이상의 착화제를 포함하고, 성분 (a):(b)의 몰비가 1:0.7 내지 1:4.0이고, 성분 (a):(c)의 몰비가 1:0.0005 내지 1:0.1이고, 지르코늄 용액 또는 졸의 pH가 5 미만인, 지르코늄 용액 또는 졸에 관한 것이다. 본 발명은 또한 지르코늄 용액 또는 졸을 제조하기 위한 방법으로서, 방법이 (a) 니트르산, 아세트산 및/또는 염산에 지르코늄 염을 용해시키는 단계; (b) 생성된 용액에 하나 이상의 착화제를 첨가하는 단계로서, 하나 이상의 착화제가 아민, 오가노설페이트, 설포네이트, 하이드록실, 에테르 또는 카복실산 기와 같은 작용기 중 적어도 하나를 포함하는 유기 화합물인 단계, 및 (c) 용액 또는 졸을 적어도 75℃의 온도로 가열하는 단계를 포함하는 방법에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 지르코늄 용액 또는 졸로부터 형성되거나 상기 방법에 의해 수득가능한 제품에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류
B01J 37/0009 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

지르코늄 용액 또는 졸로서,

- (a) 지르코늄,
- (b) 니트레이트, 아세테이트 및/또는 클로라이드 이온, 및
- (c) 다음 작용기: 아민, 오가노설페이트, 설포네이트, 하이드록실, 에테르 또는 카복실산 기 중 적어도 하나를 포함하는 유기 화합물인 하나 이상의 착화제를 포함하고,

성분 (a):(b)의 물비가 1:0.7 내지 1:4.0이고, 성분 (a):(c)의 물비가 1:0.0005 내지 1:0.1이고, 지르코늄 용액 또는 졸의 pH가 5 미만인, 지르코늄 용액 또는 졸.

청구항 2

제1항에 있어서, 용액 또는 졸이 성분 (b)로서 니트레이트 이온을 포함하는 경우, 성분 (a):(b)의 물비가 1:0.8 내지 1:2.0이고; 용액 또는 졸이 성분 (b)로서 아세테이트 이온을 포함하는 경우, 성분 (a):(b)의 물비가 1:1.5 내지 1:4.0이고; 용액 또는 졸이 성분 (b)로서 클로라이드 이온을 포함하는 경우, 성분 (a):(b)의 물비가 1:0.7 내지 1:2.2인, 지르코늄 용액 또는 졸.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 성분 (b)로서 니트레이트 이온을 포함하는, 지르코늄 용액 또는 졸.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 적어도 1.34의 굴절률을 지니는, 지르코늄 용액 또는 졸.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 전도도(mS/cm)가 2 시간의 드웰 시간으로 1℃/min의 가열 속도에서 94℃의 온도로 가열된 후에 적어도 10% 더 높은, 지르코늄 용액 또는 졸.

청구항 6

제3항에 있어서, 용액이 2시간의 드웰 시간으로 1℃/min의 가열 속도에서 94℃의 온도로 가열된 후에, UV-Vis 분광법에 의해 측정하는 경우, 361nm에서 흡광도 피크의 크기가 2.7배 증가되는, 지르코늄 용액 또는 졸.

청구항 7

제1항 또는 제2항에 있어서, 성분 (a)가 염기성 지르코늄 설페이트(zirconium basic sulphate)인, 지르코늄 용액 또는 졸.

청구항 8

지르코늄 용액 또는 졸을 제조하기 위한 방법으로서, 방법이

- (a) 니트르산, 아세트산 및/또는 염산에 지르코늄 염을 용해시키는 단계;
- (b) 생성된 용액에 하나 이상의 착화제를 첨가하는 단계로서, 하나 이상의 착화제가 다음 작용기: 아민, 오가노설페이트, 설포네이트, 하이드록실, 에테르 또는 카복실산 기 중 적어도 하나를 포함하는 유기 화합물인 단계, 및
- (c) 용액 또는 졸을 적어도 75℃의 온도로 가열하는 단계를 포함하는 방법.

청구항 9

제8항에 있어서, 지르코늄 염이 염기성 지르코늄 카보네이트(zirconium basic carbonate)인 방법.

청구항 10

제8항 또는 제9항에 있어서, 단계 (a)에서 용액 또는 졸이 적어도 40℃의 온도로 가열되는 방법.

청구항 11

제8항 또는 제9항에 있어서, 방법이 염기를 첨가함으로써 용액 또는 졸의 pH를 증가시키는 단계를 포함하는 방법.

청구항 12

제8항 또는 제9항에 있어서, 단계 (c)에서 가열이 용액 또는 졸을 적어도 80℃의 온도로 가열함을 포함하는 방법.

청구항 13

제8항 또는 제9항에 있어서, 단계 (c)에서 용액이 그 온도에서 1-5 시간 동안 유지되는 방법.

청구항 14

제8항 또는 제9항에 있어서, 단계 (c) 후에 (d) 설페이트 이온을 첨가하는 단계를 포함하는 방법.

청구항 15

제1항 또는 제2항에 있어서, 용액 또는 졸이 ZrO_2 당량을 기준으로 5-30중량%의 양의 지르코늄을 포함하는, 지르코늄 용액 또는 졸.

청구항 16

제1항 또는 제2항에 있어서, 착화제가 알파 하이드록시카복실산인, 지르코늄 용액 또는 졸.

청구항 17

제8항 또는 제9항에 있어서, 용액 또는 졸이 ZrO_2 당량을 기준으로 5-30중량%의 양의 지르코늄을 포함하는, 방법.

청구항 18

제8항 또는 제9항에 있어서, 착화제가 알파 하이드록시카복실산인, 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 지르코늄 졸/용액 및 지르코늄 졸/용액을 제조하기 위한 방법에 관한 것이다. 본 발명은 또한 지르코늄 혼합된 금속 하이드록사이드, 옥사이드, 포스페이트, 설페이트 또는 다른 지르코늄 화학종의 제조에서 지르코늄 졸/용액의 용도뿐만 아니라 가교제로서(특히, 오일 분야 및 파쇄 적용에서), 및 코팅 또는 촉매에서 기능성 또는 비-기능성 결합제로서 지르코늄 졸/용액의 용도에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 특허 GB1181794호, US3518050호 및 US3645910호, 및 공개 특허 출원 US20030069132A1호에서, Woodhead는 지르코늄 졸의 형성을 기술하고 있다. 이러한 문헌에 기재된 공정은 본 발명에 정의된 바와 같은 착화제(complexing agent)를 포함하지 않고, 그에 따라서 이들은 후속적인 적용에서의 사용을 위한 졸에서 불충분한 구조 발생(중합 정도)을 야기한다. Woodhead 특허에서 언급되는 옥사이드 제품은 매우 조밀한 것으로 기재되어 있고, 예를 들어, 촉매적 적용에는 전혀 부적합할 것이다.

[0003] US3776987호는 US3518050호에서 제조된 바와 같은 지르코니아 졸을 포함하는 다양한 금속 졸에 관한 것이고, 여

기에는 유기 폴리머(즉, 하이드록시, 카복실 및 아미노 기 함유)가 첨가된다. 그러나, 유기 물질의 존재하에서는 가열 단계가 수행되지 않고, 이는 졸-형성 스테이지에서 Zr-전구체의 열적 가수분해를 제어하는데 아무런 역할을 하지 않는다. 또한, 졸은 대략 9-10의 pH를 지닌다. 유사하게, US5750459호에서는 니트르산에 염기성 지르코늄 카보네이트를 용해시킴으로써 제조된 지르코늄 전구체가 사용된다. 증점제(thickening agent)가 이후 알칼리성 겔화 배스에 적하되기 전에 첨가된다. 본 발명에 정의된 바와 같은 착화제는 사용되지 않는다.

- [0004] CN102040379호, CN102775143호 및 CN102464353호는 모두 지르코니아 콜로이드/졸의 형성에 관한 것이다. 그러나, 여기에는 지르코늄 졸의 형성에서 본 발명에 정의된 바와 같은 착화제의 용도가 개시되어 있지 않다.
- [0005] US4788045호에는 150℃/24시간에서 가열된 지르코늄 옥시니트레이트 전구체의 용도가 언급되어 있다. US3359213호에는 지르코니아의 콜로이드성 수화 산화물의 형성이 논의되어 있다. US20060115397호에는 니트르산에서 염기성 지르코늄 카보네이트의 용해에 의해 제조된 지르코니아 졸의 용도가 언급되어 있다. 이러한 문헌들에는 본 발명에 정의된 바와 같은 착화제의 용도가 언급되어 있지 않다.
- [0006] EP1994979A1호는 디카복실산(예를 들어, 옥살산)의 수용액에서 지르코늄 화합물(예를 들어, 염기성 지르코늄 카보네이트)의 용해에 의한 지르코니아 졸의 형성에 관한 것이다. 최종 제품은 전형적으로, 본 발명의 조성물과는 상당히 다르게, 매우 저농도(~2% ZrO₂)이고 ~6-7의 pH를 지닌다. 또한, 공정에는 니트르산, 아세트산 또는 염산에서의 지르코늄 염의 용해가 수반되지 않는다.
- [0007] US5466846호는 만델산, 예를 들어, 소듐 지르코늄 만델레이트, 포타슘 지르코늄 만델레이트 및 아민 지르코늄 만델레이트가 특히 언급된 지르코늄 킬레이트(α -하이드록시카복실산)의 수용액의 제조에 관한 것이다. [α -하이드록시카복실레이트]:Zr 비율은 본 발명에서 사용되는 착화제의 양보다 상당히 더 높은 0.5:1 내지 20:1이다.
- [0008] US5234870호는 유기 킬레이트제(예를 들어, 산소산)의 존재에서 암모늄 지르코늄 카보네이트의 열 처리(가수 분해)에 의한 지르코니아 졸의 형성에 관한 것이다. 암모늄 지르코늄 카보네이트의 사용으로 본 발명의 pH보다 상당히 더 높은 >7의 pH를 지니는 졸이 생성된다.
- [0009] 지르코늄 졸/용액을 제조하기 위한 개선된 방법으로서, 졸/용액이 이로부터 형성된 제품에서 유리한 특성을 제공할 수 있는 방법이 추구된다.

발명의 내용

- [0010] **발명의 기술**
- [0011] 본 발명의 한 가지 양태에 따르면, 지르코늄 용액 또는 졸로서,
- [0012] (a) 지르코늄,
- [0013] (b) 니트레이트, 아세테이트 및/또는 클로라이드 이온, 및
- [0014] (c) 아민, 오가노실페이트, 설포네이트, 하이드록실, 에테르 또는 카복실산 기와 같은 작용기 중 적어도 하나를 포함하는 유기 화합물인 하나 이상의 착화제를 포함하고,
- [0015] 성분 (a):(b)의 몰비가 1:0.7 내지 1:4.0이고, 성분 (a):(c)의 몰비가 1:0.0005 내지 1:0.1이고, 지르코늄 용액 또는 졸의 pH가 5 미만인, 지르코늄 용액 또는 졸이 제공된다.
- [0016] 더욱 특히, 용액 또는 졸은 5-30중량% (ZrO₂ 당량 기준), 더욱 더 특히 10-20중량%, 더욱 특히 12-16중량%의 양의 지르코늄을 포함할 수 있다. ZrO₂로서 표현되는 당량의 지르코늄 함량은, 예를 들어, 100g의 15중량% 용액이 15g의 ZrO₂와 동일한 지르코늄 함량을 지닐 것임을 의미한다.
- [0017] 특히, 용액 또는 졸은 성분 (b)로서 니트레이트 이온을 포함할 수 있다. 어떠한 이론으로 국한시키려는 것은 아니지만, 다른 산들이 사용될 수 있지만, 니트르산에 의해 제공되는 니트레이트 이온은 수용액에서 지르코늄 이온과 특히 잘 배위하는 것으로 사료된다.
- [0018] 용액 또는 졸이 성분 (b)로서 니트레이트 이온을 포함하는 경우, 성분 (a):(b)의 몰비는 바람직하게는 1:0.8 내지 1:2.0이다. 용액 또는 졸이 성분 (b)로서 아세테이트 이온을 포함하는 경우, 성분 (a):(b)의 몰비는 바람직하게는 1:1.5 내지 1:4.0이다. 용액 또는 졸이 성분 (b)로서 클로라이드 이온을 포함하는 경우, 성분 (a):(b)의 몰비는 바람직하게는 1:0.7 내지 1:2.2이다.

- [0019] 더욱 특히, 용액 또는 졸이 성분 (b)로서 니트레이트 또는 클로라이드 이온을 포함하는 경우, 용액 또는 졸의 pH는 2 미만, 일부 구체예에서 1 미만이다. 특히, 용액 또는 졸이 성분 (b)로서 아세테이트 이온을 포함하는 경우, 용액 또는 졸의 pH는 5 미만, 일부 구체예에서, 4 미만이다.
- [0020] 본 발명의 문맥에서, 용어 착화제는 지르코늄에 결합하는 리간드를 의미하기 위해 사용된다. 일부 구체예에서, 착화제는 카복실산, 디카복실산, 알과 하이드록시카복실산, 아미노산, 오가노설페이트, 설포네이트 또는 폴리올일 수 있다. 특히, 착화제는 여러자리, 더욱 특히 두자리 리간드일 수 있다. 일부 구체예에서, 착화제는 비-폴리머일 수 있다. 폴리올은 다당류 또는 탄수화물, 예를 들어, 전분일 수 있다. 특히, 착화제는 알과 하이드록시카복실산일 수 있다. 착화제는 일반적으로 지르코늄에 배위하는 극성 기(즉, 아민, 오가노설페이트, 설포네이트, 하이드록실, 에테르 또는 카복실산 기), 및 하나 이상의 탄화수소 기를 지닌다. 일부 구체예에서, 하나 이상의 탄화수소 기는 하나 이상의 방향족 치환기, 더욱 특히, 하나 이상의 페닐 치환기를 포함할 수 있다. 어떠한 이론으로 국한시키려는 것은 아니지만, 여러자리 리간드는 금속 이온에 효과적으로 배위한다. 동일한 분자 내에서 상이한 작용기의 조합이 금속 이온에 대한 상이한 배위 환경과 상호작용하여 입체 효과와 전자 효과 둘 모두를 제공하는데 유리할 수 있다. 따라서, 지르코늄 용액 또는 졸로부터 형성된 물질에서 요망되는 공극 크기 및 공극 네트워크의 성질에 좌우하여, 상이한 탄화수소 기를 지니는 착화제가 사용될 수 있다. 예를 들어, 알과 하이드록시 카복실산은 방향족(예를 들어, 페닐) 또는 비-방향족 알과 하이드록시카복실산, 더욱 특히, 만델산 또는 벤질산 또는 락트산, 더욱 더 특히 만델산일 수 있다.
- [0021] 더욱 특히, 성분 (a):(c)의 몰비는 1:0.001 내지 1:0.05, 더욱 더 특히 1:0.002 내지 1:0.02이다.
- [0022] 일부 구체예에서, 지르코늄 용액 또는 졸은 적어도 1.34의 굴절률을 지닌다. 굴절률은 탈이온수로 제로화된 589nm 조명원을 이용하여 20℃에서 측정되었다. 사용된 장비는 Bellingham and Stanley RFM970-T 굴절계였다. 더욱 특히, 졸의 지르코늄 용액은 적어도 1.05g/cm³의 밀도를 지닌다. 밀도는 공지된 부피를 칭량함으로써 측정되었다; 1000μl Thermo scientific FINNPIPETTE F2 및 4 소수 자리 OHAUS Pioneer 저울.
- [0023] 지르코늄 용액 또는 졸은 열 처리에 의해 "노화(matured)"될 수 있다. 용액은 일반적으로 실온(즉, 25℃) 내지 60-100℃, 더욱 특히 80-100℃ 범위의 온도로 가열된다. 가열 속도는 일반적으로 0.1-5℃/min, 더욱 바람직하게는 0.2-1.5℃/min의 범위이다. 용액 또는 졸은 이후 대략 0.5-15 시간, 더욱 특히 1-5 시간, 일반적으로 약 2 시간 동안 최대 온도에서 유지된다. 이는 드웰 시간(dwell time)으로 알려져 있다. 그 후에, 용액은 실온으로 냉각되거나, 냉각될 수 있다. 열 처리의 실시예에서, 용액 또는 졸은 2 시간의 드웰 시간으로 1℃/min의 가열 속도에서 94℃의 온도로 가열된다. 일부 구체예에서, 지르코늄 용액 또는 졸은, 2 시간의 드웰 시간으로 1℃/min의 가열 속도에서 94℃의 온도로 가열되는 경우에, 3000cp의 최대 점도를 지닌다. 점도는 100s⁻¹의 전단 속도로 Chandler 5550 점도계를 사용하여 측정되었다.
- [0024] 일부 구체예에서, 지르코늄 용액 또는 졸의 전도도는 2 시간의 드웰 시간으로 1℃/min의 가열 속도에서 94℃의 온도로 가열된 후에 더 높다. 더욱 특히, 전도도(mS/cm)는 2 시간의 드웰 시간으로 1℃/min의 가열 속도에서 94℃의 온도로 가열된 후에 적어도 10% 더 높고, 더욱 더 특히 적어도 20% 더 높다. 2 시간의 드웰 시간으로 1℃/min의 가열 속도에서 94℃의 온도로 가열된 후에 지르코늄 용액 또는 졸의 전도도는 일반적으로 10-1000mS/cm, 바람직하게는 25-450mS/cm이다. 전도도는 2로 설정된 온도 보정으로 HANNA HI8733 전도도 미터를 이용하여 측정되었다. 보정 검사를 HI70030 표준(25℃에서 12880 μS/cm)을 이용하여 매일 수행하였다. 사용된 미터의 최대 범위는 200mS/cm였다. 따라서, 200mS/cm가 넘는 어떠한 값의 경우, 샘플은 탈이온수로 3배 희석된 후, 이 희석으로 결과가 재계산될 수 있었다.
- [0025] 특히, 용액 또는 졸이 성분 (b)로서 니트레이트 이온을 포함하는 경우, 용액이 2시간의 드웰 시간으로 1℃/min의 가열 속도에서 94℃의 온도로 가열된 후에, UV-Vis 분광법에 의해 측정하는 경우, 361nm에서 흡광도(즉, 세기)가 증가된다. 바람직하게는, >2.7 배로 흡광도가 증가되었다(즉, 특정 가열 조건 후 흡광도는 초기 값의 2.7 배 초과임). Heλiosβ UV-가시광선 분광광도계 v4.55를 이용하여 UV-Vis 분석을 수행하였다.
- [0026] 더욱 특히, 2 시간의 드웰 시간으로 1℃/min의 가열 속도에서 94℃의 온도로 가열된 후 지르코늄 용액 또는 졸 중의 적정가능한 산의 양은 4.5-15 mmolH⁺/gZrO₂일 수 있다. 적정가능한 산의 양을 자동-적정기인 TitroLine (SCHOTT Instruments)를 이용하여 측정하였다. 800ml의 탈이온수 중에서 1ml의 샘플로 0.1M NaOH를 사용하여 당량점(pH7.0-7.1)으로 적정하였다. 각각의 사용 전에 pH4 및 pH7 완충액을 사용하여 pH 미터를 보정하고, 기기를 공지된 유리 산도의 표준을 이용하여 검사하였다. 일부 구체예에서, 지르코늄 용액 또는 졸 중의 적정가

능한 산의 양은 2 시간의 드웰 시간으로 1℃/min의 가열 속도에서 94℃의 온도로 가열된 후에 더 낮다. 특히, 용액 또는 졸이 성분 (b)로서 니트레이트 이온을 포함하는 경우, 지르코늄 용액 또는 졸 중의 적정가능한 산의 양은 2 시간의 드웰 시간으로 1℃/min의 가열 속도에서 94℃의 온도로 가열된 후에 더 낮다.

[0027] 본 발명의 추가의 양태에 따르면, 지르코늄 용액 또는 졸을 제조하기 위한 공정으로서, 공정이

[0028] (a) 니트르산, 아세트산 및/또는 염산에 지르코늄 염을 용해시키는 단계;

[0029] (b) 생성된 용액에 하나 이상의 착화제를 첨가하는 단계로서, 하나 이상의 착화제가 아민, 오가노설페이트, 셀 포네이트, 하이드록실, 에테르 또는 카복실산 기와 같은 작용 기 중 적어도 하나를 포함하는 유기 화합물인 단계, 및

[0030] (c) 용액 또는 졸을 적어도 75℃의 온도로 가열하는 단계를 포함하는 공정이 제공된다.

[0031] 일부 구체예에서, 지르코늄 염은 염기성 지르코늄 카보네이트 또는 지르코늄 하이드록사이드일 수 있다. 특정 구체예에서, 염기성 지르코늄 카보네이트 (ZBC)는 무기산에서 쉽게 용해되고, 상업적으로 입수가능하며, 생성된 카보네이트 음이온이 일시적이므로 이들은 후속 반응에 관여하거나 이를 복잡하게 만들지 않기 때문에 바람직하다. 일부 대안적인 음이온은 환경친화적이지 않을 수 있다. 일부 구체예에서, 지르코늄 염은 니트르산에서 용해된다.

[0032] 공정에 의해 형성된 지르코늄 용액 또는 졸의 특성뿐만 아니라 용액 또는 졸의 성분의 특성은 바람직하게는 지르코늄 용액 또는 졸 자체에 대하여 상기 정의된 바와 같다.

[0033] 특히, 단계 (a)에서 형성된 용액 또는 졸이 가열될 수 있다. 특히, 용액 또는 졸은 25℃ 초과, 더욱 특히 적어도 40℃, 더욱 더 특히 적어도 50℃의 온도, 더욱 특히 50-70℃ 범위의 온도로 가열될 수 있다. 더욱 특히, 용액 또는 졸은 대략 60℃로 가열될 수 있다. 일부 구체예에서, 단계 (a)에서의 가열은 지르코늄 염의 용해를 돕고, 용액 또는 졸로부터 용해된 이산화탄소를 제거할 수 있다.

[0034] 일부 구체예에서, 방법은 염기를 첨가함으로써 용액 또는 졸의 pH를 증가시키는(즉, 부분적으로 중화시키는) 추가의 단계를 포함할 수 있다. 이러한 추가의 단계는 단계 (a) 또는 단계 (b) 전에, 그 동안에 또는 그 후에 수행될 수 있다. 이는 또한 용액 또는 졸이 60℃의 온도에 이르기 전에 수행된다면 단계 (c) 동안에 실시될 수 있다. 이러한 pH의 증가는 또한 유리 산도의 감소로 나타날 수 있다. 특히, pH 증가는 용액을 가열하기 전에 수행될 수 있다. 적합한 염기는 소듐 하이드록사이드, 소듐 카보네이트, 소듐 하이드로젠 카보네이트, 포타슘 하이드록사이드, 포타슘 카보네이트, 포타슘 하이드로젠 카보네이트, 암모늄 하이드록사이드, 암모늄 카보네이트, 암모늄 하이드로젠 카보네이트 및 유기 아민을 포함한다. 특히, 염기는 무기 염기일 수 있다.

[0035] 일부 구체예에서, 단계 (a) 후이되 단계 (b) 전에 용액이 회석될 수 있다. 이러한 회석은 일반적으로 물, 바람직하게는 탈이온수로 이루어진다. 더욱 특히, 회석 단계 없이 또는 회석 단계와 함께, 용액 또는 졸은 5-30중량%(ZrO₂ 당량 기준), 더욱 더 특히 10-20중량%, 더욱 특히 12-16중량%의 양의 지르코늄을 포함할 수 있다.

[0036] 특히, 단계 (b)에서의 유기 착화제는 지르코늄 용액 또는 졸에 대하여 상기 정의된 바와 같다.

[0037] 더욱 특히, 단계 (c)에서 가열은 용액 또는 졸을 적어도 80℃, 더욱 특히 90℃의 온도로 가열함을 포함할 수 있다. 용액 또는 졸은 이러한 온도에서 0.5-15 시간 동안 유지될 수 있다. 이는 드웰 시간으로 알려져 있다. 특히, 용액 또는 졸은 이러한 온도에서 1-5 시간, 더욱 특히 약 2 시간 동안 유지될 수 있다. 더욱 특히, 단계 (c)에서 용액의 온도는 0.1-5℃/min, 더욱 더 특히 0.2-1.5℃/min의 속도로 증가될 수 있다. 그 후에, 용액 또는 졸은 냉각되거나, 냉각될 수 있다. 더욱 특히, 용액 또는 졸은 40℃ 미만, 더욱 더 특히 30℃ 미만의 온도, 더욱 특히 실온으로 냉각되거나, 냉각될 수 있다.

[0038] 일부 구체예에서, 방법은 단계 (c) 후에 (d) 설페이트 이온을 첨가하는 단계를 포함한다. 이러한 단계는 일반적으로 침전물로서 형성되는 지르코늄 설페이트를 형성시키기 위해 수행된다. 이러한 물질은 또한 지르코늄 (IV) 설페이트, 염기성 지르코늄 설페이트 또는 ZBS로서 알려져 있다. 바람직하게는, 설페이트 이온은 지르코늄 용액 또는 졸에 설페이트 이온 대 지르코늄의 몰비가 0.1-1.5가 되게 하는 양으로 첨가된다. 단계 (d)는 일반적으로 98℃ 이하의 온도에서 수행된다. 놀랍게도, 본 발명의 공정을 이용함으로써 ZBS는 당해 기술 분야에 알려져 있는 온도보다 더 낮은 온도에서 형성될 수 있다는 것이 본 발명자에 의해서 밝혀졌다. ZBS를 제조하는 상업적인 공정에는 산업적으로 허용가능한 기간에 ZBS를 침전시키기 위해 98℃ 이하의 고온이 일반적으로 이용된다. 특히, 단계 (d)는 40℃ 미만, 바람직하게는 30℃ 미만의 온도에서, 더욱 바람직하게는 실온에서 수행될

수 있다(즉, 용액 또는 졸이 상술된 바와 같이 생각될 수 있거나 생각된 후에). 본 발명의 세 번째 양태에 따르면, 상기 정의된 공정에 의해 수득가능한 염기성 지르코늄 설페이트가 제공된다. 본 발명의 네 번째 양태에 따르면, (a) 아민, 오가노설페이트, 설포네이트, 하이드록실, 에테르 또는 카복실산 기와 같은 작용기 중 적어도 하나를 포함하는 유기 화합물인 하나 이상의 착화제를 포함하는 염기성 지르코늄 설페이트로서, 지르코늄:착화제의 몰비가 1:0.0005 내지 1:0.1인 염기성 지르코늄 설페이트가 제공된다. 더욱 특히, 지르코늄:착화제의 몰비는 1:0.001 내지 1:0.05, 더욱 더 특히 1:0.002 내지 1:0.02이다.

[0039] 지르코늄 용액 또는 졸은 상기 단계들 중 하나 이상의 단계 동안 섞이고/교반될 수 있다.

[0040] 본 발명의 다섯 번째 양태에 따르면, 상기 정의된 공정에 의해 수득가능한 지르코늄 용액 또는 졸이 제공된다.

[0041] 본 발명의 여섯 번째 양태에 따르면, 본 발명의 지르코늄 용액 또는 졸로부터 또는 본 발명의 공정에 의해 수득되는 지르코늄 용액 또는 졸로부터 형성되는, 혼합된 금속 하이드록사이드 및 옥사이드, 가교제(특히 오일 분야 및 파쇄 적용에서), 및 코팅에서 기능성 또는 비-기능성 결합제가 제공된다.

[0042] 본원에 정의되거나 상기 정의된 공정에 의해 제조된 조성물이 특히 고온에서 열수 에이징 조건에서 에이징되는 경우, 제조 다공성 영역에서 공극 부피가 인상적으로 유지될 수 있다는 것을 알 수 있다. 이러한 효과는 두 가지 이점을 지닐 수 있는데, 하나는 생성된 고체에서 어떠한 가스 확산 제한을 최소화시키는 공극 크기를 유지하는 것이고, 두 번째는 지지된 금속 분산의 손실에 의한 촉매적 활성의 감소가 최소화되게 하는 적절한 크기의 충분한 공극 부피를 유지하는 것이다. 공극 크기 분포 및 공극 부피에 대한 변화의 결핍은, 그에 따라 캡슐화를 통해 지지된 금속 분산에서 요망되는 작은 변화를 초래할 수 있는 고체 상태 소결 공정의 억제에 대한 지표이다.

[0043] 본 발명은 이제 하기 실시예를 참조로 실시예에 의해 기술될 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0044] 실시예 1-11

[0045] 이 실시예들은 모두 첫 번째 실시예인 실시예 1에 대한 변형예이다. 실시예 1에서, 0.9:1의 $\text{NO}_3:\text{Zr}$ 몰비를 제 공하도록 니트르산에 염기성 지르코늄 카보네이트를 용해시킴으로써 스톡 용액을 제조하였다. 이러한 스톡 용액을 60℃로 가열하여 용해를 완료하였다. "ZHN-1"(즉, 지르코늄 하이드록시 니트레이트)로 지칭되는 이러한 스톡 용액의 농도는(몰 기준의 ZrO_2 당량으로 인용됨) 26.0%였다.

[0046] 그 후에, 필요량의 탈이온수, 니트르산, 소듐 하이드록사이드, 만델산을 출발 지르코늄 농도가 14%(몰 기준으로 ZrO_2 당량)가 되도록 각각의 실험에 필요한 만큼 첨가하였다.

[0047] 만델산 (8.0중량%)의 스톡 용액을 탈이온수에 상업적으로 입수가능한 만델산을 용해시킴으로써 제조하였다. 하기에서 명시되지 않는 한, 만델산 ("Mand")을 1.5mol%(지르코늄 기준)의 양으로 첨가하였고, 가열 속도는 1℃/min이고, 최고 온도는 94℃이고, 최고 온도에서의 드웰 시간은 2 시간이었다.

[0048] 실시예 1-11에 대한 실험 조건은 하기 표 1 및 하기 표 2에서의 결과에 기재되어 있다. 하기 표 1에서, "ZOC"는 지르코늄 옥시클로라이드를 지칭한다. 착화제는 달리 명시되지 않는 한 만델산이다.

[0049] 표 2에서, "전"은 초기 용액에 대하여 측정된 값을 나타낸다(즉, 최고 온도로 가열되고 최고 온도에서의 드웰링 전). "후"는 이러한 열 처리가 수행되고 주위 온도(즉, 실온)로 냉각되는 때의 값을 나타낸다.

실시예 번호	NO ₃ :Zr	Na:Zr	착화제 (mol%)	최고 온도 (℃)	가열 속도 (℃/min)	드웰 (hr)	ZrO ₂ (%)
1	1:1	0	5	94	1	2	14
2*	1:1	0	0	94	1	2	14
3	ZOC	0	1.5	94	1	2	14
4	1.3:1	0.3:1	0.5	94	1	2	14
5	1:1	0	1.5	94	1	2	14
6	1:1	0	1.5	85	1	2	14
7	1:1	0	전분, 1.5	94	1	2	14
8	1:1	0	0.1	94	1	2	14
9	0.8:1	0	1.5	94	1	2	14
10	1:1	0	1.5	94	0.25	2	14
11	2:1	0	1.5	94	1	2	14

* = 비교예

표 1

표 1에서 실시예를 위한 용액의 제조에 대한 추가의 세부 사항은 하기에 주어져 있다.

실시예 1

65.38g의 ZHN-1 스톱 용액을 2.877g의 30% HNO₃, 13.03g의 만델산 스톱 용액 및 40.14g의 탈이온수와 혼합하였다. 이를 10분 동안 교반하였다. 그 후에, 53cm³의 상기 용액을 Chandler 5550 점도계의 반응 용기에 첨가하고, 100s⁻¹의 전단 속도와 함께 질소하에 500psi로 가압하였다(실험 기간 전체에 걸쳐 일정하게 유지됨).

온도를 주위에서 60℃로 15분에 걸쳐 증가시킨 후, 60℃에서 10분 동안 드웰링시켰다. 그 후에, 온도를 60℃에서 94℃로 1℃/min의 속도로 증가시키고, 이어서 94℃에서 2시간 동안 드웰링시켰다. 마지막으로, 온도를 주위로 대략 20분에 걸쳐 감소시켰다. 이 프로그램 동안 동일 반응계 점도(in-situ viscosity)를 기록하였다.

생성된 졸을 점도계 용기로부터 제거하고, pH, 전도도, 굴절률, 밀도, 염기-적정 및 UV-Vis 측정으로 특징화시켰다. 본래의 용액(즉, 상기 온도 프로그램에 주어지지 않은)을 동일하게 특징화시켰다.

비교예 2

65.38g의 ZHN-1 스톱 용액을 2.877g의 30% HNO₃ 및 53.17g의 탈이온수와 혼합하였다(즉, 착화제를 첨가하지 않았음). 이를 10분 동안 교반하였다. 그 후에, 53cm³의 상기 용액을 Chandler 5550 점도계의 반응 용기에 첨가한 후, 실시예 1과 정확하게 동일한 방식으로 처리하였다.

실시예 3

82.13g의 지르코늄 옥시클로라이드 용액(상업적 촉매로부터 제조된 20.7% ZrO₂ 당량)을 3.909g의 만델산 스톱 용액 및 35.39g의 탈이온수와 혼합하였다(즉, 착화제를 첨가하지 않았음). 이를 10분 동안 교반하였다. 그 후에, 53cm³의 상기 용액을 Chandler 5550 점도계의 반응 용기에 첨가한 후, 실시예 1과 정확하게 동일한 방식으로 처리하였다.

실시예 4

- [0062] 65.38g의 ZHN-1 스톡 용액을 11.51g의 30% HNO_3 , 1.303g의 만델산 스톡 용액, 16.44g의 소듐 하이드록사이드 용액 (10중량%) 및 26.79g의 탈이온수와 혼합하였다. 이를 10분 동안 교반하였다. 그 후에, 53cm^3 의 상기 용액을 Chandler 5550 점도계의 반응 용기에 첨가한 후, 실시예 1과 정확하게 동일한 방식으로 처리하였다.
- [0063] 실시예 5
- [0064] 65.38g의 ZHN-1 스톡 용액을 2.877g의 30% HNO_3 , 3.909g의 만델산 스톡 용액 및 49.26g의 탈이온수와 혼합하였다. 이를 10분 동안 교반하였다. 그 후에, 53cm^3 의 상기 용액을 Chandler 5550 점도계의 반응 용기에 첨가한 후, 실시예 1과 정확하게 동일한 방식으로 처리하였다.
- [0065] 실시예 6
- [0066] 65.38g의 ZHN-1 스톡 용액을 2.877g의 30% HNO_3 , 3.909g의 만델산 스톡 용액 및 49.26g의 탈이온수와 혼합하였다. 이를 10분 동안 교반하였다. 그 후에, 53cm^3 의 상기 용액을 Chandler 5550 점도계의 반응 용기에 첨가한 후, 온도를 60°C 에서 85°C 로 $1^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 속도로 증가시키고 이어서 85°C 에서 2시간 동안 드웰링시킨 점을 제외하고, 실시예 1과 정확하게 동일한 방식으로 처리하였다.
- [0067] 실시예 7
- [0068] 65.38g의 ZHN-1 스톡 용액을 2.877g의 30% HNO_3 , 0.333g의 가용성 전분 분말 및 52.83g의 탈이온수와 혼합하였다. 이를 10분 동안 교반하였다. 그 후에, 53cm^3 의 상기 용액을 Chandler 5550 점도계의 반응 용기에 첨가한 후, 실시예 1과 정확하게 동일한 방식으로 처리하였다.
- [0069] 실시예 8
- [0070] 65.38g의 ZHN-1 스톡 용액을 2.877g의 30% HNO_3 , 0.261g의 만델산 스톡 용액 및 52.91g의 탈이온수와 혼합하였다. 이를 10분 동안 교반하였다. 그 후에, 53cm^3 의 상기 용액을 Chandler 5550 점도계의 반응 용기에 첨가한 후, 실시예 1과 정확하게 동일한 방식으로 처리하였다.
- [0071] 실시예 9
- [0072] 실시예 1-8에 대한 상술된 ZHN-1와 유사한 용액을 동일한 시약/조건이된 0.8:1의 $\text{NO}_3:\text{Zr}$ 몰비를 이용하여 제조하였다. 농도(몰 기준의 ZrO_2 당량으로 인용됨)는 18.0%였다. 94.44g의 상기 용액을 3.909g의 만델산 스톡 용액 및 23.07g의 탈이온수와 혼합하였다. 이를 10분 동안 교반하였다. 그 후에, 53cm^3 의 상기 용액을 Chandler 5550 점도계의 반응 용기에 첨가한 후, 실시예 1과 정확하게 동일한 방식으로 처리하였다.
- [0073] 실시예 10
- [0074] 65.38g의 ZHN-1 스톡 용액을 2.877g의 30% HNO_3 , 3.909g의 만델산 스톡 용액 및 49.26g의 탈이온수와 혼합하였다. 이를 10분 동안 교반하였다. 그 후에, 53cm^3 의 상기 용액을 Chandler 5550 점도계의 반응 용기에 첨가한 후, $0.25^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 램프 속도를 60°C 에서 94°C 로 적용한 점을 제외하고, 실시예 1과 정확하게 동일한 방식으로 처리하였다.
- [0075] 실시예 11
- [0076] 65.38g의 ZHN-1 스톡 용액을 31.65g의 30% HNO_3 , 3.909g의 만델산 스톡 용액 및 20.49g의 탈이온수와 혼합하였다. 이를 10분 동안 교반하였다. 그 후에, 53cm^3 의 상기 용액을 Chandler 5550 점도계의 반응 용기에 첨가한 후, 실시예 1과 정확하게 동일한 방식으로 처리하였다.

실험 No	pH		전도도 (ms)		밀도 (g/cm³)		굴절률		유리 산도 (mmolH ⁺ /gZrO ₂)		UV-Vis (361nm에서의 흡광도)		동일 반응계 최고 점도 (cp)
	전	후	전	후	전	후	전	후	전	후	전	후	
1	0.63	0.52	107	158	1.20	1.20	1.37001	1.37000	7.02	6.69	0.078	1.820	610
2*	0.60	0.52	95	168	1.20	1.20	1.37020	1.37021	6.87	6.50	0.040	0.107	18
3	0.41	0.3	203	233	1.23	1.24	1.37480		15.81	15.98			1.3
4	0.96	0.88	117	176	1.23	1.23	1.37064	1.37444	6.74	6.28	0.050	0.33	2300
5	0.99	0.91	97	162	1.20	1.20	1.37008	1.37066	6.98	6.64	0.056	0.336	21
6	0.87	0.78	99	150	1.20	1.19	1.37444	1.37049	6.90	6.59	0.045	0.176	2.5
7	0.65	0.53	96	154	1.20	1.19	1.37066	1.37037	6.12	5.75	0.030	0.187	6.4
8	0.41	0.3	92	154	1.20	1.20	1.37078	1.37015	6.70	6.26	0.036	0.109	2.7
9	0.9	0.54	35	82	1.19	1.19	1.37924	1.36825	5.25	4.91	0.060	0.176	1600
10	0.33	0.21	99	159	1.21	1.20	1.37138	1.37087	6.73	6.33	0.056	0.576	3.2
11	<0	<0	366	410	1.26	1.26	1.37445	1.38354	15.50	14.55	0.107	2.694	0.91

* = 비교예

표 2