

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C01F 17/00 (2006.01)

C09K 3/14 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200680034036.5

[43] 公开日 2008年9月17日

[11] 公开号 CN 101268016A

[22] 申请日 2006.7.19

[21] 申请号 200680034036.5

[30] 优先权

[32] 2005.7.20 [33] AT [31] A1223/2005

[86] 国际申请 PCT/AT2006/000306 2006.7.19

[87] 国际公布 WO2007/009145 英 2007.1.25

[85] 进入国家阶段日期 2008.3.17

[71] 申请人 特莱巴赫工业有限公司

地址 奥地利特莱巴赫

[72] 发明人 K·谢曼茨 J·肖恩费尔德

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 刘冬 韦欣华

权利要求书1页 说明书11页 附图4页

[54] 发明名称

基于铈土的玻璃抛光组合物及其制备方法

[57] 摘要

本发明涉及一种基于铈土的抛光组合物的制备方法，所述方法包括(a)将无机铈盐或氢氧化铈悬浮在含水介质中，铈含量以二氧化铈计为基于总稀土氧化物(TREO)50% - 100%，由此获得水悬浮液，(b)用选自HF、H₃PO₄和H₂SO₄的酸或酸的盐处理所述水悬浮液，由此获得悬浮于所述含水介质中的固体，(c)从所述含水介质分离所述固体，和(d)在750°C - 1,200°C的温度下焙烧分离的固体，并将焙烧的固体粉碎到0.5 μm - 5.0 μm的粒度。

- 1.一种基于铈土的抛光组合物的制备方法，所述方法包括
 - (a)将无机铈盐或氢氧化铈悬浮在含水介质中，铈含量以二氧化铈计为基于总稀土氧化物(TREO)50%-100%，由此获得水悬浮液，
 - (b)用选自HF、H₃PO₄和H₂SO₄的酸或酸的盐处理所述水悬浮液，由此获得悬浮于所述含水介质中的固体，
 - (c)从所述含水介质分离所述固体，和
 - (d)在750°C-1,200°C的温度下焙烧分离的固体，并将焙烧的固体粉碎到0.5μm-5.0μm的粒度。
- 2.权利要求1的方法，其特征在于所述铈含量是基于TREO小于100%，余量为选自Y、La、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb和Lu的至少一种稀土金属。
- 3.权利要求1或2的方法，其特征在于将Zr(OH)₄和/或选自Y、La、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb和Lu的稀土金属的至少一种稀土氧化物加入所述悬浮液。
- 4.权利要求3的方法，其特征在于，作为所述至少一种稀土氧化物，将稀土氧化物前体加入所述悬浮液中。
- 5.权利要求4的方法，其特征在于，作为稀土氧化物前体，使用稀土的氢氧化物、氯化物或硝酸盐。
- 6.权利要求3的方法，其特征在于所述稀土氧化物是La₂O₃。
- 7.一种基于铈土的抛光组合物，所述组合物可通过权利要求1-6中任一项的方法获得。
- 8.权利要求7的基于铈土的抛光组合物，其特征在于所述组合物含有0.5-14%重量的氟化物、以P₂O₅计为0.5-5%重量的磷和以SO₃计为0.3-5%的硫。

基于铈土的玻璃抛光组合物及其制备方法

本发明涉及基于铈土的抛光组合物及其制备方法。此类组合物用于抛光玻璃或类似材料。

目前，在玻璃工业所用的抛光组合物中，基于铈的抛光组合物一般表现最佳。这类组合物的各种制备方法是已知的。例如，已经建议从其中铈已经预先氧化的稀土硝酸盐溶液通过氨沉淀氢氧化高铈来制备基于铈的抛光组合物[Chemical Abstracts, 80, 51688, (1974)]。

在US 4 942 697中描述了一种改善的抛光组合物制备方法。由此，通过沉淀铈和共沉淀铈与其他稀土制备了抛光组合物。此外，所述方法需要在沉淀步骤中分别加入元素和化合物例如F、PO₄、B₂O₃或其组合。干燥和焙烧所述共沉淀的中间产物后，形成了基于铈的氧化物，该氧化物在粉碎和分级后得到抛光组合物，抛光组合物显示出高切削率。根据US 4 942 697的实施例1，获得了含1% F的二氧化铈(99%)的组合物。在实施例10中披露了基于铈和镧之比大约为70/30的另一组合物的制备。该组合物也含F和PO₄。

自从多年前，这样的典型材料即可商业规模地获得，已知商品名为CEROX 1650。

共沉淀法的缺点是在获得定义的化学稀土组合物的过程中必须严格地控制pH。例如，在共沉淀步骤中US 4 942 697的实施例中披露的"pH-窗"仅为±0.1。

在"4th International Conference on f-elements(第4届f元素国际会议)"(Madrid, sept. 17-21, 2000)上发表的论文"Development of Polishing Powders Production at JSC", CHMP, Russia(作者: Kosynkin等)中，描述了含F铈化合物的晶格参数，其F含量在3-13%重量范围内，对应于晶格在5,5367至5,4439Å范围内(相当于0,55367到0,54439 nm)。作者声称

当所述化合物中F含量是6-8%重量时，抛光能力损失最小。

US 6 585 787描述了一种研磨剂，其基于CeO₂，并含有0.5-10%重量的氟，由晶格常数为0.544 nm至0.56 nm的晶体组成。

披露了使用二氧化铈作为原材料制备这样的化合物。由二氧化铈制备一种浆状物，进行球磨，然后用氟化铵溶液处理。干燥和焙烧后，使用另一粉碎步骤产生最终产品所需的粒度。

这种方法的缺点是在F处理步骤之前有需要单独制备的基于铈的氧化物的其他处理步骤。此外，不可避免地应用严重过量的危险化学试剂氟化铵以达到所述产品中F的终浓度。经过这样的处理，F很可能出现在废水滤液中，需要进一步的纯化步骤。

发明概述

尽管在世界范围内使用基于铈土的抛光粉这样的事实，仍需要改进制备途经和粉末的抛光性能(特别是切削率方面)。

本发明目的在于解决与具有改善的切削率的基于铈的氧化物的制备方法有关的问题，特别是避免了与同时加入添加剂(例如F、PO₄或其组合)相结合的共沉淀步骤，这需要复杂的设备和复杂的过程监控，例如化学试剂的通量的精确监控，以保持pH处于要求的严格窗内。

因此，本发明的主要目的是提供具有高切削率的抛光组合物的改进制备方法。本发明的基于铈土的抛光组合物可通过如下方法制备，其包括

(a)将无机铈盐或氢氧化铈悬浮在含水介质中，铈含量以二氧化铈计为基于总稀土氧化物(TREO)50%-100%，由此获得水悬浮液，

(b)用选自HF、H₃PO₄和H₂SO₄的酸或酸的盐处理所述水悬浮液，由此获得悬浮于所述含水介质中的固体，

(c)从所述含水介质分离所述固体，和

(d)在750°C-1,200°C的温度下焙烧分离的固体，并将焙烧的固体粉碎到0.5μm-5.0μm的粒度。

铈含量优选地是基于TREO(=总稀土氧化物)小于100%，余量为选自Y、La、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb和Lu的至少一种稀土金属。

本发明的方法的有利实施方案的特征在于将 $Zr(OH)_4$ 和/或选自Y、La、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb和Lu的稀土金属的至少一种稀土氧化物加入所述悬浮液。

代替所述至少一种稀土氧化物，所述稀土氧化物的前体可加入悬浮液中，稀土的氢氧化物、氯化物或硝酸盐是优选的。

在本发明的另一有利的实施方案中，稀土氧化物是 La_2O_3 。

本发明也涉及由本发明的方法可获得的基于铈土的抛光组合物。该组合物是新的，因为它的XRD谱显著不同于现有技术化合物，表明了不同的相组成。在本文中引用的例子和图表中，可以发现与参照材料的峰的主要区别。

本发明的基于铈土的抛光组合物优选地包含0.5-14%重量的氟化物、以 P_2O_5 计为0.5-5%重量的磷和以 SO_3 计为0.3-5%重量的硫。

根据所述方法制备的抛光组合物在化学上(烧失量、稀土氧化物、F、 P_2O_5 、 SO_3)、物理上(粒度、XRD)和抛光效率方面进行表征。

测试抛光效率的条件：

测量装置：抛光机LOH，PM 150

玻璃：无色光学冕玻璃

玻璃直径：6.5 cm

抛光机的转速：1500 rpm

压力：763 g/cm^2

抛光垫片：PU LP 66

悬浮液的浓度：50g/升

悬浮液的温度：25-30°C

在下面本发明的优选实施方案中更详细地描述。

1.原料的制备

1.1.氢氧化铈的制备(高CeO₂含量, >95% CeO₂/TREO)

氢氧化铈的制备是公知的方法。在例如Chem. Abstracts 80, 51688 (1974)中描述了所述材料的合成。也可根据以下方法进行制备:

将200 kg碳酸铈(市售散装材料, 51.1% TREO)溶于146升浓硝酸和1400升水的混合物。在pH值4.2-7、2小时期间向所得的硝酸铈溶液加入234升氨溶液(由250升15%氨水和250升水制备)和200升H₂O₂溶液(由200升H₂O₂ 30%和250升水制备)。完成沉淀后, 通过蒸汽加热混合物到70-80°C的温度另外2小时, 将混合物冷却至大约50°C。过滤和用水洗涤固体残渣后, 产生195 kg具有以下特征的氢氧化铈(湿滤饼):

LOI: 53%

TREO: 52%

CeO₂/TREO: >99.9%

CeIV/总Ce (= CeIII + CeIV): 92.5%

产率: >99%

1.2.氢氧化铈的制备(低CeO₂含量)

向769升含223.5 g TREO/升的混合稀土氯化物溶液(由具有大约45% TREO的固体混合稀土氯化物(CeO₂/TREO=50%)和水制备溶液)加入7.6升H₂O₂ (30%)。在1.5小时期间, 向所述混合物加入30.8升H₂O₂ (30%)和350升NaOH溶液(浓度=200.8 g/升)。另外搅拌所述反应混合物1小时后, 将所述混合物加热到70-75°C的温度30 min, 加入130升碳酸钠溶液(浓度=100 g/升)。通过过滤分离沉淀, 用水、随后0.01 n碳酸钠溶液洗涤, 然后用水再次洗涤, 产生248 kg具有以下特征的氢氧化铈(湿滤饼):

TREO: 47%

CeO₂/TREO: 71.9%

La₂O₃/TREO: 4.4%

Pr₆O₁₁/TREO: 4.8%
Nd₂O₃/TREO: 14.8%
Sm₂O₃/TREO: 0.2%
产率: 67.8%

2.本发明的抛光组合物的制备

实施例1

将18 kg氢氧化铈(TREO含量=52%, CeO₂/TREO=99.9%)悬浮于15升水, 然后连续加入1升36%(w/w)HCl、2 kg La₂O₃ (TREO=99%, La₂O₃/TREO=99.9%)、1升HF (40%w/w)和最后2 kg La₂O₃。

通过加入La₂O₃和HF将所述悬浮液升温到大约85°C。加入所述化合物后, 搅拌所述混合物1小时。用碳酸氢铵溶液(100 g ABC/升)处理所述悬浮液直到达到pH8-8.5, 以免La的任何溶解。另外搅拌所述混合物1小时, 通过过滤分离固体。不经任何进一步的洗涤过程, 将固体转移到马弗炉中, 并在1060°C(熔炉温度)焙烧8小时。

在喷射磨中粉碎焙烧产物, 产生具有以下特征的抛光组合物:

LOI: 0.43%
CeO₂: 68.4%
La₂O₃: 29.0%
F: 2.0%

XRD-谱, 与参照B的显著差别:

峰在(2θ度): 27.0、44.8、46.5、58.5

更多细节参见下图

粒度(d50): 0.98μm

小于0.01%不会通过32μm筛

抛光效率: 2.96 mg/cm²/min

实施例2

将10.6 kg 铈水合物 (ceriumhydrate)(TREO含量=55%、

CeO₂/TREO=98%)悬浮于30升水中，然后加入4.8 kg Zr(OH)₄ (ZrO₂含量=32%)和1.98升HF (40% w/w)。加入所述化合物后，在40-50°C的温度搅拌所述混合物3小时，然后通过过滤分离固体。用1升水洗涤过滤的固体，在150°C干燥所得的湿滤饼24小时。在950°C(炉温度)马弗炉中焙烧干物质8小时。

在喷射磨中粉碎焙烧产物，产生具有以下特征的抛光组合物：

LOI: 0.35%

CeO₂: 72%

ZrO₂: 18.4%

F: 1.7%

XRD -谱与参照Al的显著差别：

峰在(2θ度): 24.0、28.1、29.8、38.4、47.8、59.4、69.8、79.4

更多细节参见下图

粒度(d50): 1.76μm

小于0.03%不会通过32μm筛

抛光效率: 2.86 mg/cm²/min

实施例3

将7.8 kg 铈水合物(TREO含量=55%、CeO₂/TREO=98%)悬浮于30升水中，然后连续加入0.6升40%(w/w)HF和0.4 kg H₃PO₄ (80%)和1.8 kg La₂O₃ (TREO=99%, La₂O₃/TREO=99.9%)。

加入所述化合物后，在大约50°C搅拌所述混合物3小时。通过过滤分离固体，并用1升水洗涤沉淀。在150°C干燥所述固体24小时，然后在马弗炉中焙烧8小时。

在喷射磨中粉碎焙烧产物，产生具有以下特征的抛光组合物：

LOI: 0.49%

CeO₂: 65.2%

La₂O₃: 26.5%

F: 2.6%

P₂O₅: 2.6%

XRD -谱与参照A和Al的显著差别:

峰在(2θ度): 28.1、32.8、52.8、55.4、68.6、78、79.1

更多细节参见下图

粒度(d50): 2.04μm

小于0.01%不会通过32μm筛

抛光效率: 3.04 mg/cm²/min

实施例4

将16.8 kg 铈水合物(TREO含量=47.4%、CeO₂/TREO=94.1%、La₂O₃/TREO=3.8%、Nd₂O₃/TREO=1.5%)悬浮于30升水中,然后连续加入0.75升HF (40%w/w)和0.75 kg H₂SO₄ (33.8% w/w)。加入所述化合物后,搅拌所述混合物3小时。用固体碳酸氢铵处理所述悬浮液,直到达到pH7-8。通过过滤分离固体,并用1升水洗涤沉淀。在150°C干燥所述固体24小时,然后在马弗炉中焙烧8小时。

在喷射磨中粉碎焙烧产物,产生具有以下特征的抛光组合物:

LOI: 0.50%

CeO₂: 90.0%

La₂O₃: 4.8%

其它RE₂O₃: 2.1%

F: 0.8%

SO₃: 1.2%

XRD -谱与参照B的显著差别:

峰在(2θ度): 28.7、33.2、47.4、56.3、59.2、59.4、69.3、69.5、76.8、76.9

更多细节参见下图

粒度(d50): 2.04μm

小于0.01%不会通过32μm筛

抛光效率: 2.44 mg/cm²/min

实施例5

将12.6 kg 铈水合物(TREO含量=47.4%、 $\text{CeO}_2/\text{TREO}=94.1\%$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{TREO}=3.8\%$ 、 $\text{Nd}_2\text{O}_3/\text{TREO}=1.5\%$)悬浮于30升水中,然后连续加入2 kg La_2O_3 (TREO=99%、 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{TREO}=99.9\%$)、1.3 kg HCl (20%(w/w))和0.8升HF(40%w/w)。加入所述化合物后,在40-50°C搅拌所述混合物3小时。用固体碳酸氢铵处理所述悬浮液,直到达到pH7-8。通过过滤分离固体,并用1升水洗涤沉淀。在150°C干燥所述固体24小时,然后在950°C马弗炉中焙烧8小时。

在喷射磨中粉碎焙烧产物,产生具有以下特征的抛光组合物:

LOI: 0.47%

CeO_2 : 70.3%

La_2O_3 : 25.6%

F: 1.9%

XRD-谱与参照B的显著差别:

峰在(2 θ 度): 27.0、28.7、39.3、44.8、55.8

更多细节参见下图

粒度(d50): 1.24 μm

小于0.01%不会通过32 μm 筛

抛光效率: 2.69 mg/cm²/min

实施例6

将14 kg 氢氧化铈(TREO含量=52.7%、 $\text{CeO}_2/\text{TREO}=93.9\%$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{TREO}=3.9\%$)悬浮于30升水中,然后连续加入0.75升HF 40%(w/w)和0.4 kg H_3PO_4 (80%)。加入所述化合物后,在40-50°C搅拌所述混合物3小时。通过过滤分离固体,并用1升水洗涤沉淀。在150°C干燥所述固体24小时,然后在850°C马弗炉中焙烧8小时。

在喷射磨中粉碎焙烧产物,产生具有以下特征的抛光组合物:

LOI: 0.34%

CeO₂: 86.9%

La₂O₃: 5.2%

F: 0.8%

P₂O₅: 2.7

XRD-谱与参照A和Al的显著差别:

峰在(2θ度): 27.3、59.2、59.5

更多细节参见下图

粒度(d50): 1.57μm

小于0.02%不会通过32μm筛

抛光效率: 2.49 mg/cm²/min

实施例7

将 15 kg 氢氧化铈 (TREO 含量=50%、CeO₂/TREO=73.0% , La₂O₃/TREO=6.5% , Nd₂O₃+Pr₆O₁₁+Sm₂O₃/TREO=20.5) 悬浮于 30 升水中, 然后连续加入 0.75 升 40%(w/w)HF 和 0.5 升 H₃PO₄ (80%)。加入所述化合物后, 在 40-50°C 搅拌所述混合物 3 小时。通过过滤分离所述固体, 不经洗涤步骤在 150°C 干燥 24 小时, 然后在 950°C 马弗炉中焙烧 8 小时。

在喷射磨中粉碎焙烧产物, 产生具有以下特征的抛光组合物:

LOI: 0.32%

CeO₂: 69.7%

La₂O₃: 6.6%

Nd₂O₃+Pr₆O₁₁+Sm₂O₃: 18.5%

F: 1.7%

P₂O₅: 3.2%

XRD-谱与参照A和Al的显著差别:

峰在(2θ度): 24.4、28.0、35.2、45.3、51.2、53.2、59.2、79.1

更多细节参见下图

粒度(d50): 1.21 μm

小于0.01%不会通过32μm筛

抛光效率: 2.22 mg/cm²/min

实施例8

将11 kg氢氧化铈(TREO含量=54%、CeO₂/TREO=98%)悬浮于30升水中, 然后连续加入1升HF 40%(w/w)。加入HF后, 在40-50°C搅拌所述混合物3小时。通过过滤分离固体, 并用1升水洗涤。所述固体在150°C干燥24小时, 然后在950°C马弗炉中焙烧8小时。

在喷射磨中粉碎焙烧产物, 产生具有以下特征的抛光组合物:

LOI: 0.72%

CeO₂: 91.0%

La₂O₃: 1.7%

F: 2.9%

XRD-谱与参照B的显著差别:

峰在(2θ度): 27.3、28.7、33.2、45.3、47.4、56.3、59.2、69.5

更多细节参见下图

粒度(d₅₀): 1.72μm

小于0.01%不会通过32μm筛

抛光效率: 1.70 mg/cm²/min

3.通过共沉淀技术制备参照物质(A)

根据US 4 942 697实施例3不使用Nd而使用镧制备参照物质。由此在3升烧杯中加入1升水并升温到50°C。将1升1m硝酸铈溶液、1m硝酸镧溶液、1m HF溶液、0.08 m H₃PO₄溶液、6m H₂O₂溶液和0.4升5m氨溶液在pH控制在7.0(+/-0.1)、温度控制在50°C加入到烧杯中。将所得悬浮液加热直到80°C 1h; 通过过滤分离所述沉淀, 在300°C干燥, 并在850°C马弗炉中焙烧1小时。

在喷射磨中粉碎焙烧产物, 产生具有以下特征的抛光组合物:

LOI: 1.6%

TREO: 93.6%

CeO₂: 69.6%

La₂O₃: 29.1%

F: 4.75%

P₂O₅: 2.2%

XRD-谱: 参见下图

粒度(d50): 0.7μm

小于0.05%不会通过32μm筛。

抛光效率: 2.14 mg/cm²/min

4.市售材料-特性

参照B-"Cerox 1670"

LOI: 0.31%

TREO: 97.4%

CeO₂: 74.0%

La₂O₃: 23.4%

F: 0.94%

XRD-谱: 参见下图

粒度(d50): 2.0μm

小于0.05%不会通过32μm筛。

参照A1-"Cerox 1650"

LOI: 0.64%

TREO: 93.6%

CeO₂: 69.9%

La₂O₃: 26.8%

F: 2.5%

P₂O₅: 2.7%

粒度(d50): 1.5μm

小于0.05%不会通过32μm筛。

图-XRD 谱实施例 1-8 和参照 (B, A, A1)

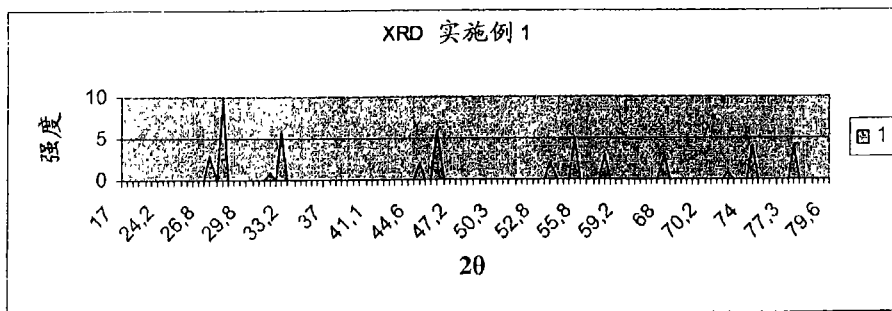


图 1

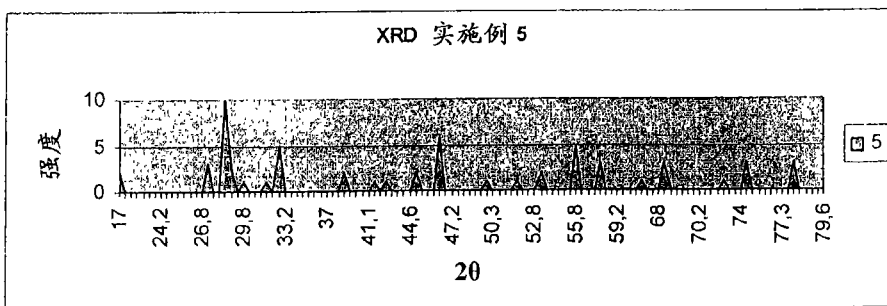


图 2

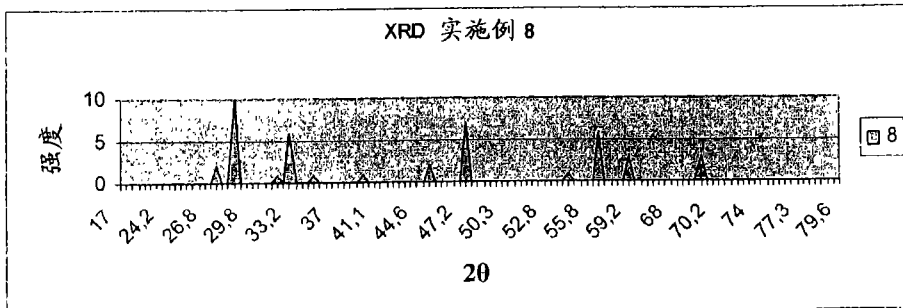


图 3

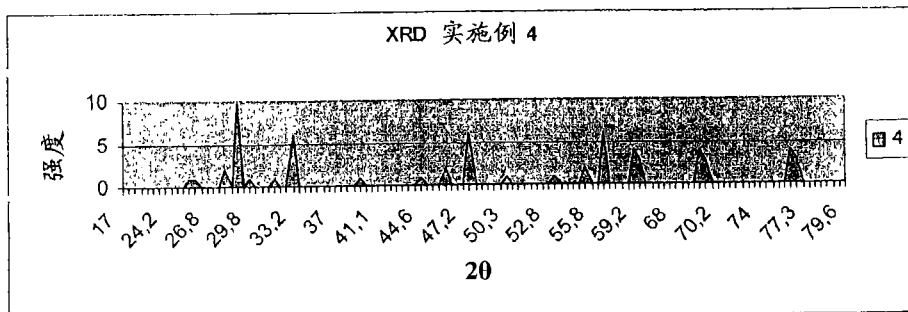


图 4

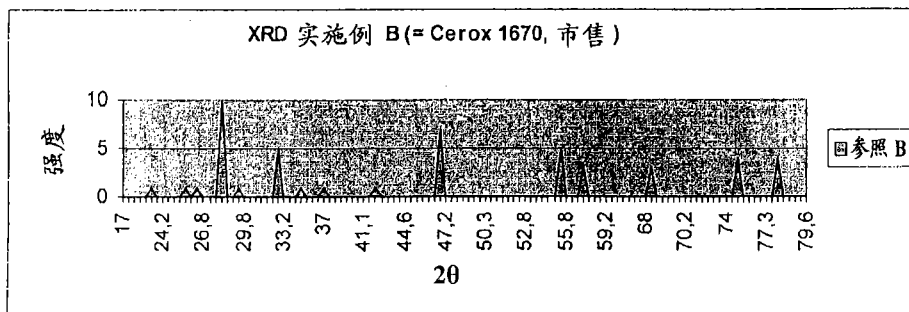


图 5

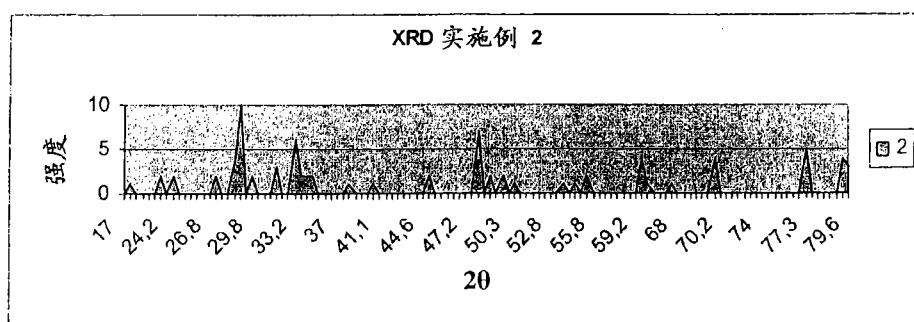


图 6

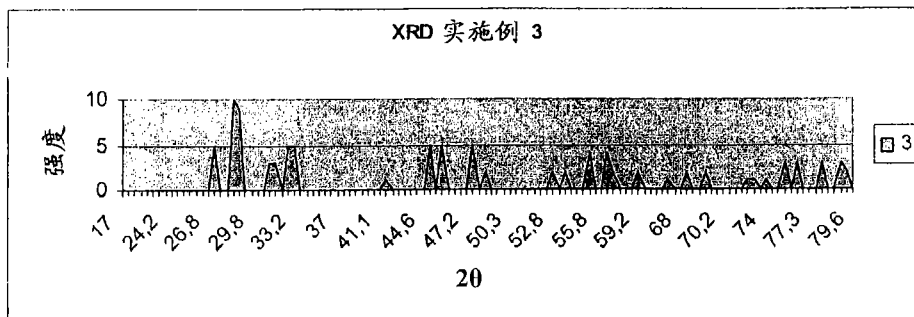


图 7

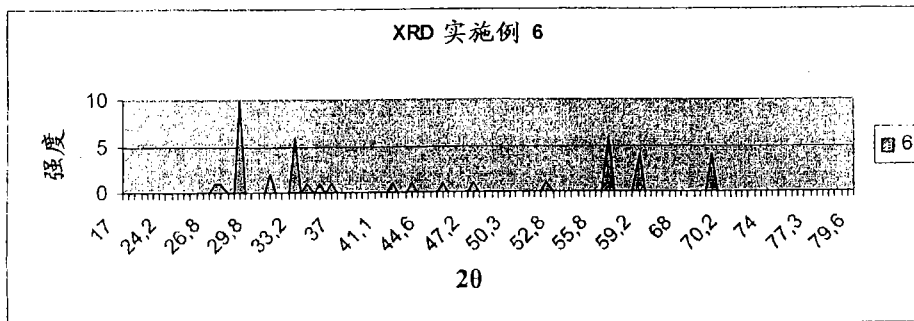


图 8

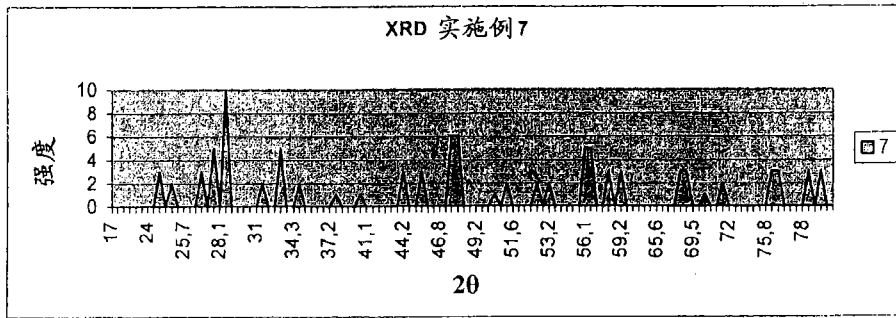


图 9

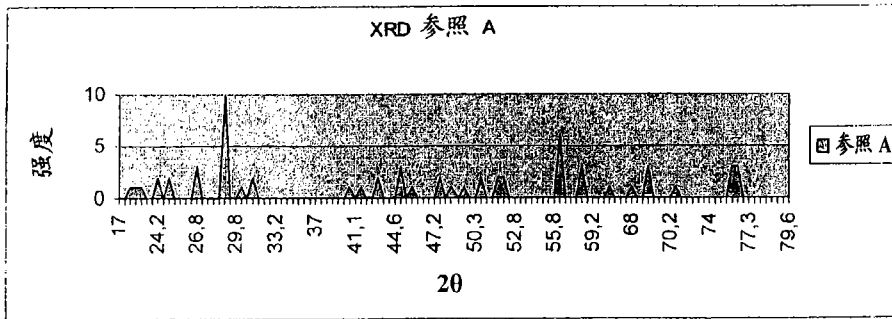


图 10

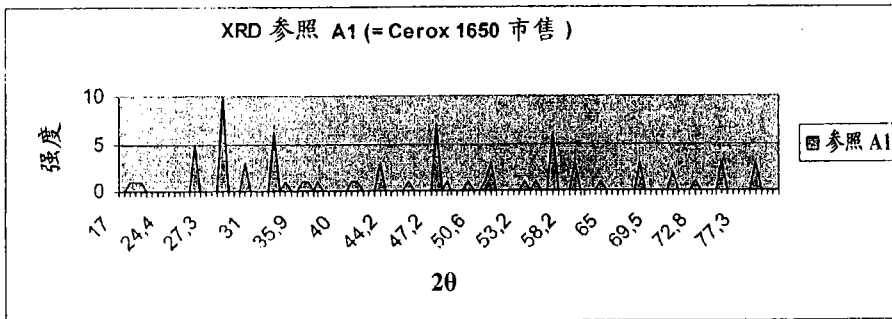


图 11

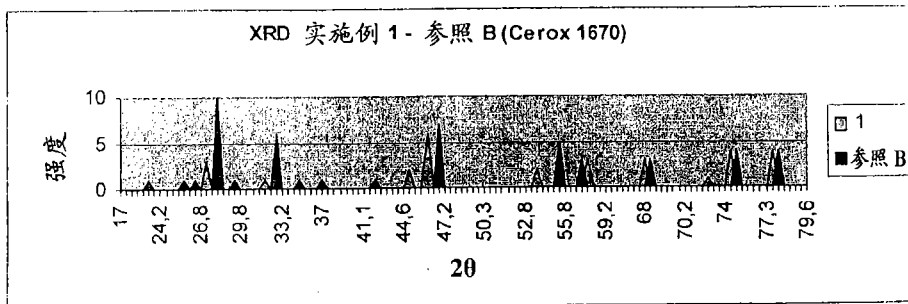


图 12

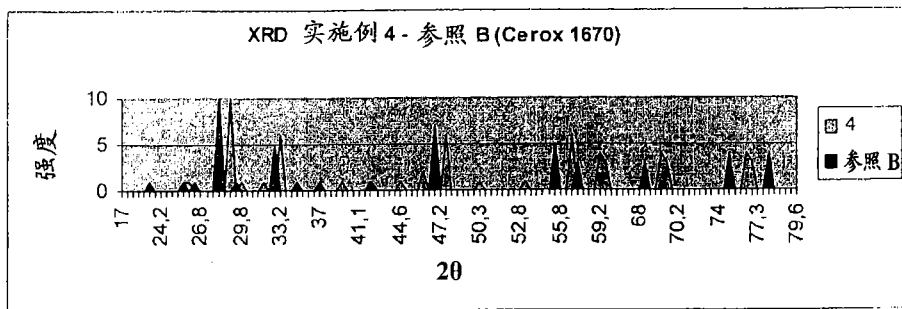


图 13

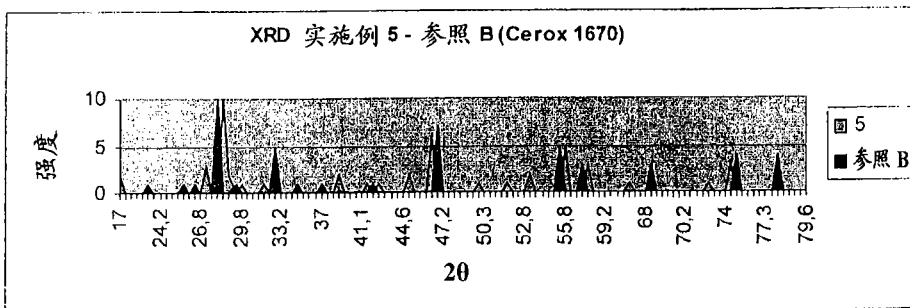


图 14

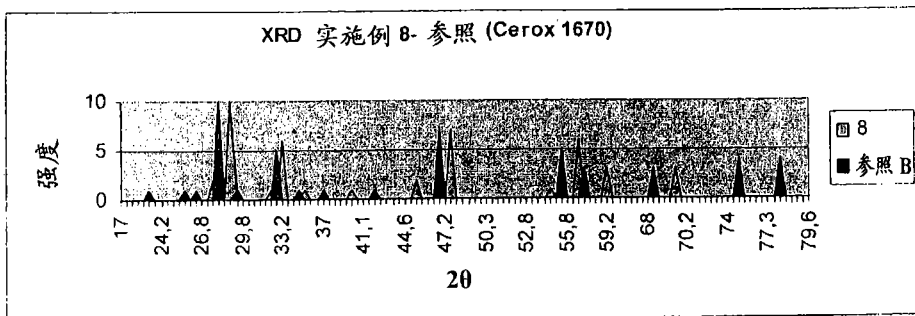


图 15