



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108137991 A

(43)申请公布日 2018.06.08

(21)申请号 201780003720.5

(22)申请日 2017.06.22

(30)优先权数据

15/191,294 2016.06.23 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2018.04.25

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2017/038737 2017.06.22

(87)PCT国际申请的公布数据

W02017/223308 EN 2017.12.28

(71)申请人 PPT研究公司

地址 美国宾夕法尼亚州

(72)发明人 I.E.沃德

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司  
72001

代理人 徐晶 鲁炜

(51)Int.Cl.

G09G 1/02(2006.01)

C10M 103/06(2006.01)

权利要求书2页 说明书16页

(54)发明名称

用于分离和悬浮惰性磨料颗粒的凝胶状颗粒的稳定的浆料悬浮体的原位形成

(57)摘要

本发明涉及一种稳定的水性、半水性或非水性的悬浮介质,用于将惰性有机或无机颗粒悬浮于该悬浮介质中,该悬浮介质包含凝胶颗粒作为惰性有机或无机颗粒的分离剂,该凝胶颗粒防止经延长时段沉降时惰性颗粒的硬附聚。

1. 用于将惰性胶体或非胶体磨料或非磨料惰性颗粒悬浮于稳定的水性、半水性或有机载体介质中的方法,其包括产生原位形成的悬浮颗粒,以便针对惰性颗粒确立悬浮颗粒的适合浓度,以在所述载体介质中对所述惰性颗粒的沉降产生足够的干扰,所述载体介质包含0.1至60重量%范围的悬浮颗粒,所述悬浮颗粒与所述惰性颗粒不同,且选自在4和12之间的pH下在所述载体介质内(within and inclusive of said carrier medium)原位形成所述悬浮颗粒的碱土金属和过渡金属氢氧化物、羟基氧化物和氧化物水合物,悬浮颗粒在载体介质中的原位形成导致悬浮颗粒表现出基本上均匀的性质:具有与载体介质截然不同的分子、构造、流变和物理结构,大于载体介质密度的密度,不同于载体介质的视觉上可识别并且分离的物理结构,在约2-3 $\mu\text{m}$ 和500 $\mu\text{m}$ 之间范围内的可测量尺寸差异,以及包含悬浮颗粒在其内形成的载体分子,但没有与载体介质进一步反应的能力,并且独立于形成机制或组分来源,籍此所述惰性颗粒通过以下中的至少一种悬浮于所述载体介质中:悬浮颗粒和惰性颗粒之间的物理干扰,悬浮颗粒和惰性颗粒之间的吸引力以提供化学、物理或物理化学干扰的接近度,以及悬浮颗粒与惰性颗粒和它们自身的静电荷排斥,所有这些都是为了防止所述惰性颗粒经延长时段在所述载体介质中附聚和聚结。

2. 权利要求1的方法,其中所述悬浮颗粒在与最终载体介质不同的介质中形成。

3. 权利要求1的方法,其中所述水性载体介质包含至少一种惰性极性溶剂。

4. 权利要求3的方法,其中所述惰性极性溶剂选自二亚烷基二醇、亚烷基二醇、二醇醚、聚亚烷基二醇、烷基内酯、N-甲基吡咯烷酮、碳酸亚烷基酯、乙腈和二甲基乙酰胺。

5. 权利要求1的方法,其中所述悬浮颗粒是由碱土金属或过渡金属氢氧化物、羟基氧化物或氧化物水合物形成的凝胶颗粒、溶胶凝胶颗粒和凝胶状沉淀物。

6. 权利要求5的方法,其中所述悬浮颗粒由选自以下的成员形成:氢氧化铝、羟基氧化铝、氢氧化锌、氢氧化铜、氢氧化镁和氢氧化锡。

7. 权利要求1的方法,其中所述悬浮颗粒是由过渡金属的碱中和盐形成的凝胶颗粒、溶胶凝胶颗粒和凝胶状沉淀物,所述碱中和盐使用布朗斯台德或非布朗斯台德碱在水性介质或碱性介质中原位中和Fe、Cr、Al、Zn、Cu、Ni等的盐使得所述悬浮颗粒为金属的水合氧化物来形成。

8. 权利要求1的方法,其中所述悬浮颗粒是由改性淀粉、纤维素衍生物形成的凝胶颗粒、溶胶凝胶颗粒和凝胶状沉淀物,所述纤维素衍生物包括羟基纤维素、羟丙基纤维素、甲基羧甲基纤维素和乙酰纤维素。

9. 权利要求1的方法,其中所述悬浮颗粒是由在载体介质外部形成的多糖形成的凝胶颗粒、溶胶凝胶颗粒和凝胶状沉淀物,所述多糖包括瓜尔豆(guar)、瓜尔胶(guar gum)、琼脂、琼脂-瓜尔豆混合物、角叉菜胶、果胶、结冷胶、藻酸盐和金属藻酸盐、植物衍生的多糖及其混合物。

10. 权利要求1的方法,其中所述悬浮颗粒是由在非离子或极性载体介质中形成的聚电解质形成的凝胶颗粒、溶胶凝胶颗粒和凝胶状沉淀物,所述聚电解质包括磺化的聚苯乙烯、聚丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸或其共聚物、聚(甲基丙烯酸)铵、聚酯酰胺以及聚胺的共聚物,以及聚(氨基酸)聚电解质。

11. 权利要求1的方法,其中被悬浮的所述惰性颗粒选自二氧化钛、碳化硅、氧化锆、硅石、氧化铈、氧化铝、氮化硅、碳化硼、碳化钨、金刚石、二氧化硅和干颜料颗粒。

12. 权利要求1的方法,包括腐蚀抑制剂。

13. 权利要求1的方法,包括惰性盐以提供在悬浮颗粒和惰性颗粒之间进一步的密度差或静电排斥。

14. 权利要求13的方法,包括除去由悬浮颗粒的形成产生的惰性盐。

15. 一种用于将惰性胶体或非胶体磨料或非磨料惰性颗粒悬浮于稳定的水性、半水性或有机载体介质中的在所述稳定的载体介质中原位形成的悬浮凝胶颗粒,所述悬浮凝胶颗粒与所述惰性颗粒不同,占所述载体介质的0.1至60重量%范围,以便针对惰性颗粒确立悬浮颗粒的适合浓度,以在所述载体介质中对所述惰性颗粒的沉降产生足够的干扰,所述悬浮凝胶颗粒选自在4和12之间的pH下在所述载体介质内原位形成所述悬浮颗粒的碱土金属和过渡金属氢氧化物、羟基氧化物和氧化物水合物,悬浮颗粒在载体介质中的原位形成导致悬浮凝胶颗粒表现出基本上均匀的性质:具有与载体介质截然不同的分子、构造、流变和物理结构,大于载体介质密度的密度,不同于载体介质的视觉上可识别并且分离的物理结构,在约2-3 $\mu\text{m}$ 和500 $\mu\text{m}$ 之间范围内的可测量尺寸差异,以及包含悬浮颗粒在其内形成的载体分子,但没有与载体介质进一步反应的能力,并且独立于形成机制或组分来源,籍此所述惰性颗粒通过以下中的至少一种悬浮于所述载体介质中:悬浮凝胶颗粒和惰性颗粒之间的物理干扰,悬浮颗粒和惰性颗粒之间的吸引力以提供化学、物理或物理化学干扰的接近度,以及悬浮凝胶颗粒与惰性颗粒和它们自身的静电荷排斥,所有这些都是为了防止所述惰性颗粒经延长时段在所述载体介质中附聚和聚结。

16. 权利要求15的悬浮凝胶颗粒,其是与所述载体介质分离的可延展的、柔韧的物理实体,可以机械地粘附到载体介质内的任何所述惰性颗粒,在所述惰性颗粒周围形成软垫并用于增加惰性颗粒在载体介质内的悬浮能力。

17. 权利要求15的悬浮凝胶颗粒,其中所述凝胶颗粒将仅在使得所述凝胶颗粒保持半液体的条件下继续存在,其中所述凝胶颗粒内的载体分子保持完整。

18. 权利要求15的悬浮凝胶颗粒,其在非离子极性有机载体中具有选自以下的组分化合物:碱土金属氢氧化物和氧化物水合物、过渡金属的碱中和盐、硅酸盐、原硅酸盐和某些聚硅酸盐、改性淀粉、纤维素衍生物、多糖和聚电解质。

## 用于分离和悬浮惰性磨料颗粒的凝胶状颗粒的稳定的浆料悬浮体的原位形成

### 发明领域

[0001] 本发明涉及作为悬浮介质的单独的或在液体介质内的溶胶或凝胶颗粒。更具体地说,提供了一种载体体系,其对颗粒悬浮体具有长期分散稳定性特性,在本文中称为软沉降(soft-settle)性质,用于可悬浮的宽范围的惰性颗粒,包括磨料、非磨料、惰性固体有机颗粒、陶瓷颗粒,可用于精研应用、线锯切割、金属成型和精整中的化学机械抛光和/或平面化、自由磨料研磨等。

### [0002] 背景

非胶体高密度磨料颗粒的非水性、半水性和水性悬浮体先前已用于晶片的线锯切割和精研,但尚未成功地获得随时间推移能够在悬浮体内维持惰性颗粒的分离的颗粒的稳定的浆料悬浮体。授予Stricot的美国专利第5,099,820号公开了碳化硅颗粒在水或油中的悬浮体的磨料浆料。但是,该悬浮体不稳定并且未提供均匀的润滑和线切割。这样的组合物需要剧烈搅拌以维持颗粒的均匀悬浮,且悬浮体在停滞条件下快速沉降出来,甚至在同时仍在搅拌下的工件切片期间也如此。

[0003] 授予Ward等人的美国专利6,602,834(其通过引用并入本文)公开了与线锯一起使用的非水性或半水性切割和润滑组合物,其依赖于表面活性剂、有机聚电解质和pH,以提供静电排斥以及颗粒与颗粒之间的干扰以维持磨料颗粒的稳定悬浮体。Ward等人的美国专利6,054,422(其也通过引用并入本文)公开了一种润滑组合物,其在悬浮体中包含至多70重量%的磨料砂粒材料,使用高分子量和低分子量聚亚烷基二醇的混合物作为悬浮剂。

[0004] 在各种行业(即微电子、太阳能电池、LED、宽带宽器件、光学/激光器、晶片抛光、CMP应用和许多其他行业)中使用的硅、SiC、蓝宝石、GaAs、光学玻璃和其他晶片的生产中,从较大的晶块(ingot)、晶砖(brick)、晶锭(boule)等切下晶片。在晶片、盘片、片件(piece)等的初始切割之后的下一个步骤涉及切割晶片的精研以使表面光滑、降低总厚度变化(Total Thickness Variation,TTV)(其不适用于太阳能晶片)、消除损伤深度缺陷并且准备用于最终“抛光”的晶片,即,主要适用于半导体和光学晶片生产。一般而言,水性载体用作在该步骤中使用的精研磨料的悬浮介质。精研磨料可包括但不限于:SiC、铝氧化物、ZrO<sub>2</sub>、硅石、CeO<sub>2</sub>、金刚石等。精研浆料使用尺寸为约0.1-10 $\mu$ m范围的磨料颗粒。这意味着悬浮的磨料颗粒在尺寸和性质方面典型地是非胶体的。这并不排除使用胶体精研磨料(即尺寸为约0.001-0.5  $\mu$ m的磨料颗粒),但是这样的颗粒通常不用于精研浆料中。

[0005] 在晶片精研处理期间用于晶片、自动化工业用的机械齿轮组、陶瓷等的精研浆料经受许多剪切力、研磨力和磨蚀力。在“行星式精研”处理期间,将浆料注入到固定在两块大金属(例如通常为铁和/或钢)板之间的晶片表面上。固定晶片的上板和下板的反向旋转在上板和晶片表面之间挤压浆料。被压浆料内的固体与晶片接触,角动量引起研磨作用以除去表面晶片缺陷并且“蚀刻”掉所需量的晶片表面材料。对于目前用于精研的所有水性浆料,对浆料的这种作用以及精研设备的设计使颗粒附聚蔓延到晶片上、储器内、进料管道内、精研机中、金属板上等。这样的颗粒附聚具有在经精研晶片上产生损伤性“暗划痕

(dark-scratches)”的额外有害作用。随后必须以巨大代价将这样的晶片废弃。

[0006] 几十年来非胶体(即NCOL)、高密度磨料颗粒的水性悬浮体对于“晶片”制造商而言一直是严重和令人头痛的问题。到目前为止,不存在将维持NCOL磨料颗粒悬浮体超过数分钟至若干分钟的极短时段的低粘度水基载体。其后,磨料颗粒开始附聚并作为非常硬的“水泥样”饼状物从悬浮体快速沉降到容器底部。甚至在不断混合或再循环期间,在当前使用的“水性”浆料中这样的磨料颗粒沉降也快速地发生。

[0007] 在容器底部作为“硬沉降饼状物”形式沉降的该颗粒对于任何重新悬浮的努力极其有抵抗性。可维持初始磨料的原始粒径分布的使浆料再生的任何尝试均不能通过简单混合、搅拌、摇动等来实现。结果是,这种浆料变得不可用且马上被废弃,浪费了昂贵的磨料、时间、人力和精力。

[0008] 在现有技术的悬浮体中,温度和pH对悬浮体在长期停滞贮存中保持同质和均匀的时间长短起作用。无机颗粒可保持在水性和非水性溶剂中的悬浮体中,取决于颗粒的尺寸、晶格结构和密度,但在停滞贮存中趋于附聚并从悬浮体中沉降出来。此外,没有订制的悬浮介质。悬浮剂保持在它们在其中形成的相同介质中。

[0009] 本发明的一般目的是提供各种各样的凝胶颗粒,该凝胶颗粒在丰富多样的条件下由许多不同的化合物、聚合物和材料形成或起源,其中凝胶颗粒的“原位”形成在宽且不同的形成条件、组分材料组合物和跨越有机、无机和半有机基质的可变原位形成介质的集合下进行;均具有提供长期惰性颗粒在稳定的浆料悬浮体中的分离和悬浮的性质。这些稳定的浆料悬浮体可用于线锯应用中,用于将晶块或其他大材料切割成晶片、盘片或其他机械加工、切片的、研磨的或成型的片片;用于精研应用、CMP应用、机械加工、研磨(grinding)和研磨(milling)应用;用于汽车金属齿轮形成应用、光学和光电子切片、研磨和精研应用以及颗粒分离中。

[0010] 本发明的另一个目的还是提供在非水性介质内原位形成的凝胶颗粒,并且还提供了实例以表现出与在水性介质内原位产生的那些凝胶颗粒相同的性能和悬浮性质以及凝胶颗粒特性。这些“非水性”凝胶颗粒优选由在有机介质(优选聚乙二醇、聚丙二醇、二甘醇或其他合适的二醇)内原位中和或部分中和的聚丙烯酸、聚马来酸、聚烷基丙烯酸或其共聚物组成,以在满足其他凝胶颗粒的相同性能悬浮性质的形成介质内产生典型凝胶颗粒物质。在非水介质中形成的凝胶颗粒还包含在使用的或作为“凝胶颗粒”形成介质的悬浮介质内原位产生的凝胶颗粒的典型特征,形成的凝胶颗粒由其转化为惰性或非磨料颗粒悬浮体的第二适合介质;条件是第二介质不反应、相互作用、影响或降低在最终选定介质内的“凝胶颗粒”的悬浮性能。

[0011] 本发明的另一个目的是提供凝胶颗粒,该凝胶颗粒具有确保惰性磨料或非磨料颗粒在长期稳定的悬浮体中持续分离,在悬浮体内没有或表面上没有颗粒附聚或聚结,或者在悬浮体浆料容器底部没有收集到聚结的固体,在低毒性和/或低至中等粘度的载体中,其中所述悬浮载体的密度稍微小于悬浮的“凝胶颗粒”的密度。本发明的又一个目的是提供用于胶体或NCOL磨料或非磨料颗粒在中性或近中性pH介质中的稳定的悬浮体的非反应性凝胶颗粒。

[0012] 本发明的另一个目的是提供一种不依赖于最终浆料粘度而将胶体或NCOL磨料或其它颗粒悬浮于液体中的手段。本发明的另一个目的是提供凝胶颗粒,该凝胶颗粒可以加

入各种基础载体中来分离和悬浮惰性颗粒并且还充当润滑剂。本发明的又一目的是提供不会引起金属(诸如铁、碳钢等)腐蚀的水性或半水性载体/浆料体系。

[0013] 其他目的将在下文中呈现。

[0014] 发明概述

本发明涉及颗粒在载体中的悬浮体并涉及可以单独或在有机或水性介质中用于悬浮固体惰性颗粒的溶胶-凝胶或凝胶颗粒。凝胶颗粒包括溶胶-凝胶、凝胶颗粒、凝胶状沉淀物等(以下称为“凝胶颗粒”),作为单独的颗粒或在液体介质中在各种应用中用于悬浮惰性颗粒和用作润滑剂。所形成的悬浮体浆料组合可以包含为载体重量的约0.1%至高至约60%范围的量的凝胶颗粒。可以使用凝胶颗粒和基础载体,无需添加其他悬浮颗粒作为润滑剂。载体的水性内容物可以包含约1至100重量%的水,水小于100%时添加有机溶剂作为任何载体。取决于用途,有机介质可以包含多种溶剂,优选亚烷基二醇和聚亚烷基二醇,所述溶剂为惰性的且不与水性介质和悬浮的“凝胶颗粒”反应,其包括被凝胶颗粒悬浮的磨料材料。悬浮的凝胶颗粒具有与载体-溶剂组合物相似或稍大的密度。

[0015] 用于原位水性形成和悬浮用途的凝胶颗粒(其优选为氢氧化铝 $\text{Al}(\text{OH})_3$ ;氢氧化镁 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ;氢氧化锌 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ;氢氧化铜 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 等)可以在水性或水基介质中产生、分离并转移到第二介质中,第二介质不论是水性的还是非水性的,或在各种情况下单独使用。可能需要凝胶颗粒作为润滑剂或来定制配制稳定的悬浮磨料或非磨料颗粒的悬浮体或浆料(其将统称为浆料)。然而,凝胶颗粒可以与其他金属硫化物、氢氧化物和氧化物水合物一起形成,这些物质可以在3和12之间的pH范围内在水中形成悬浮沉淀物。

[0016] 本发明包括用于将惰性胶体或非胶体磨料或非磨料惰性颗粒悬浮于稳定的水性、半水性或有机载体介质中的方法。载体介质形成液体,悬浮颗粒在该液体中原位形成,以便针对惰性颗粒确立悬浮颗粒的适合浓度,以在所述载体介质中对所述惰性颗粒的沉降产生足够的干扰。所述载体介质包含0.1至60重量%范围的悬浮颗粒,所述悬浮颗粒与所述惰性颗粒不同,选自在4和12之间的pH下在所述载体介质内(within and inclusive of said carrier medium)原位形成所述悬浮颗粒的碱土金属和过渡金属氢氧化物、羟基氧化物和氧化物水合物。悬浮颗粒在载体介质中的原位形成导致悬浮颗粒表现出一组基本上均匀的性质:具有与载体介质截然不同的分子、构造、流变和物理结构,大于载体介质密度的密度,不同于载体介质的视觉上可识别并且分离的物理结构,在约2-3 $\mu\text{m}$ 和500 $\mu\text{m}$ 之间范围内的可测量尺寸差异,以及包含悬浮颗粒在其内形成的载体分子,但没有与载体介质进一步化学反应的能力,尽管凝胶颗粒结构和内部包含的载体分子之间的相互作用是可能的(possible)并且是很可能的(probable)。最后,悬浮颗粒显示这些性质独立于其形成机制或组分来源。

[0017] 作为原位形成悬浮颗粒的直接结果,惰性颗粒通过以下中的至少一种悬浮于载体介质中:悬浮颗粒和惰性颗粒之间的物理干扰、悬浮颗粒和惰性颗粒之间的吸引力以提供化学、物理或物理化学干扰的接近性,以及悬浮颗粒与惰性颗粒和它们本身之间的静电荷排斥,所有这些都是为了防止所述惰性颗粒经延长时段在所述载体介质中附聚和聚结。

[0018] 下面更详细地描述由其形成所述原位形成的悬浮颗粒的组分,该组分可以是许多化学化合物的凝胶颗粒、溶胶-凝胶颗粒或凝胶状沉淀物。此外,取决于悬浮颗粒的组分的组成,悬浮颗粒可以在与最终载体介质不同的介质(separate medium from the final

carrier medium) 中形成。

#### [0019] 优选实施方案的描述

本发明提供了用于提供各种各样的凝胶颗粒的手段,该凝胶颗粒在丰富多样的条件下由许多不同的化合物、聚合物和材料形成或起源,其中凝胶颗粒的“原位”形成在一组宽且不同的形成条件、组分材料组合物和跨越有机、无机和半有机基质的可变原位形成介质下进行,提供惰性或磨料颗粒在水性、半水性或有机介质中的稳定的悬浮体,在使用溶胶或凝胶颗粒时没有附聚或颗粒硬沉降,并且用于以下具体目的:将硬材料的精整件切削、切片、机械加工、研磨(grinding)、研磨(milling)、精研、再成型、制备为精整件(诸如但不限于晶片、盘片);由较大的硬材料件通过使用稳定的切削、切片、研磨等得到的特种硬金属、半金属或陶瓷部件;借助于凝胶颗粒的独特的“稳定性性质”使其稳定的浆料。

[0020] 根据本发明的一个特征,提供了用于线锯应用的悬浮体和/或润滑载体和浆料组合物,诸如切割或切片浆料、润滑剂、精研或抛光浆料、非磨料浆料等,其中颗粒的悬浮体保持在环境温度以及升高的温度下。凝胶颗粒以载体介质的约0.1至80重量%维持为水性、半水性或非水性悬浮体,其提供了足够的颗粒与颗粒之间的干扰,对抗磨料或惰性颗粒的附聚或硬沉降,“凝胶颗粒”的密度稍微大于载体介质的密度。取决于凝胶颗粒与载体介质的悬浮相容性,凝胶颗粒可以单独制备,然后单独或在载体中用作润滑剂和/或悬浮剂或与适合的极性或非极性溶剂组合使用。作为实例,凝胶颗粒可以有利地用于不同类型的二醇中,使得润滑组合物可以为特定用途定制。

[0021] 在许多情况下,期望使用多于一种悬浮剂,以便尽可能长时间地具有均匀的分散体。其原因是,待悬浮的颗粒可能具有不同密度和/或来自悬浮凝胶颗粒的静电荷。例如,在线锯切割操作中,存在来自被切割晶块的切割颗粒(cutting particle)和切口颗粒(kerf particle)。在其他操作中,可能存在与悬浮介质相比具有更高密度或类似密度的污染物。

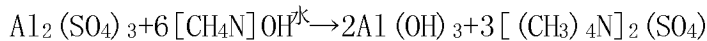
[0022] 对于水性实例情形,这些悬浮颗粒为原位形成的碱土金属或过渡金属氢氧化物、羟基氧化物和氧化物水合物(也称为水合氧化物),其在约3至12的pH范围下在水性或半水性介质中形成悬浮颗粒状沉淀物,即溶胶-凝胶、凝胶颗粒、凝胶状沉淀物等。待悬浮的颗粒包括常规磨料或非磨料颗粒、惰性颗粒,其粒度为用于颜料制造、线锯切割、金属精整应用的约1至100 $\mu\text{m}$ ,和用于晶片精研应用的通常在约0.1至10 $\mu\text{m}$ 范围内的较小尺寸,以及对于CMP应用的在约10至500 nm范围的甚至更小尺寸。优选的悬浮颗粒是原位或单独地形成的那些,诸如当金属盐形成为金属氢氧化物时。在这种情况下,原位制备的沉淀的凝胶状“凝胶颗粒”的密度更大,原位形成的凝胶颗粒的表面积通常小于“干燥的”市售形式,如果这样的形式完全可得。原位形成的凝胶颗粒通常将保持比原位载体介质或形成的“凝胶颗粒”置于其中的任何第二介质更高的密度。另外,本发明的原位形成的凝胶颗粒通常具有更宽的粒度分布。使凝胶颗粒与载体介质分离的优点允许在某些应用中混合不同的粒度,特别是用于涂料。

[0023] 用于上述组合物的研磨材料可以包括金刚石、硅石、碳化钨、碳化硅、碳化硼、氮化硅、二氧化硅、氧化铈、氧化锆、氧化铝的粉末或其它硬质砂石“粉末”材料。通常,中间(mean)或平均粒度范围为约0.5-100微米,优选约2-50微米或其混合。对于大多数应用,悬浮于悬浮介质或载体中的惰性颗粒的浓度通常可以为总悬浮体的约0.1至60重量%范围内。

[0024] 可以与水性介质一起使用的溶剂是极性溶剂,包括醇、酰胺、酯、醚、酮、二醇、二醇醚、烷基内酯或亚砷。具体而言,极性溶剂的实例为二甲亚砷(DMSO)、二甲基乙酰胺(DMAC)、N-甲基吡咯烷酮(NMP)、 $\gamma$ -丁内酯、二甘醇乙醚、二丙二醇甲醚、三丙二醇单甲醚、各种二醇、聚乙二醇和聚丙二醇等。

[0025] 在某些情况下使用有机溶剂来提供正被制备的所得浆料的所需粘度水平。有机溶剂的其他用途可包括降低浆料/载体的凝固点。有机溶剂的选择相对不重要,只要溶剂是惰性的、完全可混溶于水或可溶于水即可,对于水性形成的凝胶颗粒,与水或与悬浮颗粒或悬浮凝胶颗粒不具反应性,并且具有低毒性且具有低气味。

[0026] 在水性形成的凝胶颗粒情况下可使用的悬浮颗粒包括但不限于除了磨料颗粒之外的形成水性或半水性悬浮体(即凝胶颗粒、胶凝状沉淀、溶胶-凝胶、胶体或非胶体悬浮体等)的金属氢氧化物、氧化物水合物(或水合氧化物)和氧化物。作为本发明重要组分的这些悬浮颗粒随时间推移可能沉降到容器底部,但是不会随时间推移沉降出以在容器底部形成硬附聚体或颗粒“饼状物”。这包括但不限于在介质内或在无介质的情况下原位转化为氢氧化物形式的那些化合物,例如金属硫酸盐,使用金属或非金属布朗斯台德(Bronstead)碱例如氢氧化钾、氢氧化四甲基铵、氢氧化钠、碳酸钠、氢氧化四乙基铵/碳酸四乙基铵等将其转化为氢氧化物形式,如通过以下实例方程所描述:



在约4至12之间的pH范围内形成铝的不溶性完全悬浮的凝胶状沉淀或沉淀物。

[0027] 在用于水性形成的凝胶颗粒的适合金属氢氧化物中,本发明的实例包括但不限于氢氧化铜、氢氧化铝、氢氧化钡、氢氧化亚铁或氢氧化铁和 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 。在本发明的水性实例中的可用于形成或原位形成悬浮颗粒的金属硫化物、盐或氧化物水合物为过渡金属氧化物诸如Zn盐、 $\text{ZnS}$ 、 $\text{SnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 、锡盐、 $\text{SnS}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 、Al盐等。这些盐、硫化物、羟基氧化物、氧化物水合物(或水合氧化物)等也可用于形成相应的氢氧化物以提供稳定的悬浮介质,其包括用于本发明的水性载体体系实例的溶胶-凝胶、凝胶颗粒和凝胶状颗粒悬浮体。在 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 或其他铝氧化物或氢氧化物物类的情况下,用于载体的pH范围是约3-12。优选的pH范围是5-10,最优选的pH范围是6-9。

[0028] 作为悬浮沉淀物或凝胶颗粒包括的是那些密度大于载体溶剂密度的颗粒,以及为天然沉淀性(precipitous)或可悬浮(suspendable)的那些。应当理解的是,除了当在水性或半水性介质中原位形成或沉淀随后将其加入本发明的载体体系中时之外,存在具有较高密度的那些金属羟基氧化物、氢氧化物或水合氧化物。

[0029] 为了定量确定磨料浆料例如SiC浆料的“软沉降”特性水平,使用精确的测量工具。特定悬浮载体的浆料稳定性通过其软沉降保持特性(soft-settle retention characteristics, SSR),或者换言之,对固体悬浮体在容器底部形成硬饼状物的对抗性来测量。也可通过其悬浮体体积保持(suspension volume retention, SVR)来测量,该SVR测量固体颗粒如何有效地在悬浮体中保持彼此分离。为了确定载体是否能产生稳定的浆料,制备含有15-25%碳化硅(SiC) JIS 1000等级(即;平均粒径为约13-16  $\mu\text{m}$ 之间)的浆料并在环境和50°C下贮存在具有锥形底部的50 mL刻度管中,经延长时段测量SSR和SVR。

[0030] 软沉降保持特性使用IMADA垂直手动杠杆力试验台(Vertical Manual Lever Force Test Stand), LV-100型进行测量。IMADA测量在轴底部具有标准直径圆垫的探针穿



过浆料并到达容器底部所需的力。为了测量所需的力,通过延长探针轴来改进IMADA的设置以便探针可延伸入并到达刻度管的锥形底部的1 mm内;该底部具有小于1mm的直径,大于环形探针底部的直径。通过将细长螺杆连接到探针而使探针延长。通过IMADA测量的力以百分之英镑进行记录。低SSR表示磨料可容易地再次悬浮,而高的值例如大于1.0表示磨料已硬沉降且不易于再次悬浮。

[0031] 悬浮体体积保持[SVR]通过以下进行计算:测量固体在管内所占的体积(mL),用该体积除以刻度管中浆料的总体积(mL)并且结果乘以100作为百分读数。通常但不总是,SVR值越高(即越接近100%),载体将磨料保持在悬浮体中的能力越好。浆料的SVR通常随时间推移而降低,并且不一定指示浆料的软沉降特性。不定期地(on an irregular basis),在被研究浆料的“软沉降”实验条件下SVR读数与预期值不一致。这意味着,虽然SVR可以为定性指示,但是它对于“软沉降”浆料未提供预期的恒定值,与精确得多的恒定且定量的软沉降特征性[SSR]值相反。因此,SVR通常但不总是指示性的,也不是浆料的总体稳定性的定量标准,而SSR是。

[0032] 作为通过如本发明的一部分所描述的典型地形成的凝胶颗粒悬浮的磨料浆料的稳定程度和经长期储存浆料的SSR值与相同浆料的SVR之间的不规则反直觉关系的实例,示例性给出了以下情形。

[0033] 以下面方式在PEG-200内原位形成表面上非水性的“凝胶颗粒”悬浮载体。通过部分中和最终分子量大于3000道尔顿的丙烯酸和马来酸的共聚物形成悬浮体凝胶颗粒。所述聚合物最初以50/50(wt/wt)的水溶液形式购得,并添加到悬浮载体PEG-200中,在该载体中制备了所述共聚物酸的澄清至轻微混浊的“溶液”。使用氨基-氢氧化物碱部分中和该聚合物酸,直到在足以悬浮约48%重量的SiC磨料的浓度下在PEG悬浮介质内形成适当的“凝胶颗粒”。

[0034] 该浆料用于将许多Si晶块切成晶片,之后浆料“变废”并储存在300加仑、4英尺x4英尺x4英尺容器内,每容器总重量超过3000磅。用过的浆料在没有温度和/或湿度控制的环境中以停滞模式“冷藏”4年。使用在轴端具有直径为约8英寸的圆盘的5英尺长的钢制轴(过大尺寸IMADA棒),通过使该“IMADA棒”在没有任何外力的情况下向下缓慢落入在每个容器内的浆料中来定性地测定沉降固体的硬度来定性地测定该长期储存的用过的浆料的“软沉降”特性。测得这些固体的SVR小于30%。IMADA棒在没有任何外力的情况下成功地落到容器内浆料的最底部,表明甚至在停滞储存4年后仍然证明了约0的SSR。

[0035] 用至少一打其他基于二醇的非水性用过的浆液储存容器重复该实验,在所有情况下具有相似的结果。在4年后的高固体加载浆料的这种“软沉降”清楚地证明了本发明的“凝胶颗粒”分离和悬浮性质的概念的有效性和持久性。

[0036] 为了用于确定软沉降阻力(SSR)的测量工具以可重复且精确的方式正确测量“饼渗透阻力”,每天检查标准杆渗透深度和工具校准两者。为了在优异的悬浮载体内形成浆料,期望在受控测试条件下经长达4至6周的长期储存期渗透的SSR低,约<0.1磅。对于在不存在“凝胶颗粒”的不良悬浮载体例如标准PEG-200、PEG-300或PEG-400或水内形成的浆料,在一天到数天的相当短的存储时段内,测得软沉降阻力通常在1.5-2.0磅的范围内。换句话说,随着时间的推移,给定浆料的SSR越低,则浆料在性能、稳定的储存容量、随时间推移聚结或附聚固体的防止、浆料悬浮体维持和可循环能力及在长时间储存后初始浆料悬浮特性

的容易性方面更好。

[0037] 因为本发明涉及水性、非水性和半水性介质,因此本发明制剂与为线锯、金属精整精研剂、晶片精研剂的典型部件的金属诸如碳钢、铁、弹簧钢等的延长接触会导致这样的金属腐蚀或生锈。在需要时可以将腐蚀抑制剂添加到本发明的载体制剂中以抑制或消除金属腐蚀。适合的抑制剂不应引起起泡、干扰制剂提供长期稳定的磨料或固体悬浮体的能力,或折损载体制剂及其相关的磨料或固体悬浮体的粘度、流变学或均匀性。

[0038] 可加入到本发明的水性和半水性载体中的合适的腐蚀抑制剂可包括但不限于脂族和芳族羧酸,使用链烷醇胺(即二乙醇胺、单乙醇胺等)、氢氧化四烷基铵、其他类似的非金属氢氧化物碱、烷基或芳族胺或其他布朗斯台德碱中和的羧酸。还可以包括本领域已知的其他金属腐蚀抑制剂,诸如以商品名称如DeForest DeCoreAPCI-95、DeTrobe CA-100市售可得的长链改性羧酸盐。同样适用于CMP工艺中使用的金属(即,Al/Cu、Cu、Al/Si、Al/Si/Cu、GaAs、InP等)的腐蚀防止或抑制的已知腐蚀抑制剂的其他实例可以包括但不限于不限于苯甲酸、连苯三酚、没食子酸、硫代硫酸铵、8-羟基喹啉、儿茶酚、苯并三唑、三乙醇胺、咪唑类(即,诸如苯并咪唑和烷基取代的苯并咪唑等)、噻吩化合物诸如环丁砜、改性的聚丙烯酸或聚丙烯酸酯、多糖、多元醇诸如聚乙烯醇等或其组合。此外,还存在其它合适的腐蚀抑制剂,其起到氧吸收剂或清除剂的作用,其包括但不限于对苯二酚(即对苯醌)、多羟基芳族化合物诸如儿茶酚或没食子酸、8-羟基喹啉、亚硝酸盐、亚硫酸盐、抗坏血酸等

用于本发明目的的腐蚀抑制剂的选择是不重要的,只要该抑制剂符合上述性能标准,包括:

- 抑制或消除金属腐蚀;
- 不会导致载体或所得浆料明显起泡;
- 不折损或干扰悬浮载体提供浆料长期稳定性的能力;
- 不会有害地影响载体或所得凝胶颗粒或惰性固体悬浮体的粘度、性能或流变性;
- 不会有害地影响载体悬浮体或凝胶颗粒或惰性固体悬浮体在载体内的均匀性(uniformity)或均一性(homogeneity);
- 不会与载体的基础介质或凝胶颗粒或惰性颗粒发生化学反应,因为浆料被凝胶颗粒悬浮。

[0039] 作为形成凝胶颗粒的反应的副产物产生的某些盐可以适当地增加离子强度,以便在所述产生盐的正确浓度和结构下有助于排斥并增加悬浮的惰性颗粒的沉降时间。然而,冲洗掉在凝胶颗粒形成期间形成的该产生的溶解盐也可能是有利的,取决于整个浆料悬浮体的应用,这种情况下在中和或部分中和的基础介质优选水中只留下原位形成的凝胶颗粒。

[0040] 以下实施例说明了本发明方法的实践。然而,应该理解,列出的实施例不应被解释为以任何方式限制本发明的全部范围,因为根据以上阐述的指导原则在此包含各种变化。除非另有说明,否则本文所述的所有百分比均基于重量。

#### [0041] 实施例1

A. 凝胶颗粒的制备:将固体硫酸铝十六水合物加入到自来水中,使得水中硫酸铝的百分比为10.76%。在恒定混合下经30分钟的时段用25%氢氧化四甲基铵(TMAH)溶液将该溶液中和至pH 7.7。所得Al(OH)<sub>3</sub>凝胶颗粒表现为白色混浊悬浮体。然后用水冲洗悬浮体3次

以除去悬浮体中溶解的副产物盐。所得载体悬浮体具有非常低的离子特性/性质,或没有离子特性/性质。

[0042] B. 磨料颗粒的悬浮体浆料的制备-A部分的凝胶颗粒经过滤,加入该凝胶颗粒的浓缩物中的是水性载体以得到特定的凝胶颗粒浓度。向该水性悬浮体中加入干燥的氧化钛固体,总固体负载为25%,用作包含约10%凝胶颗粒的涂料组合物。制剂的软沉降阻力(SSR)和悬浮体体积保持(SVR)数据显示在下表1a和1b中。

[0043] 表1a. - 制剂数据

% 固体 Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> · 16 H <sub>2</sub> O	g 自来水	g 固体负载 (equiv) Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	g 25% TMABH	% 凝胶负载	pH
10.8	267.7	32.3	99.25	15	7.60

表1b. - 粘度、SSR和SVR数据

%固体 Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> · 16 H <sub>2</sub> O	粘度 @ 25°C (cP)		环境温度软沉降 & SVR				50°C软沉降 & SVR			
			第1天		第4周		第1天		第4周	
10.8	低	高	%SVR	SSR	%SVR	SSR	%SVR	SSR	%SVR	SSR
	16	74	66	0	42	0	56	0	51	0

TiO<sub>2</sub>固体悬浮浆料的“0”SSR读数证明了优异的悬浮体。在4周结束时42%的环境温度SVR读数以及所有测量点“0”的SSR值与良好的“软沉降”悬浮体一致。

[0044] 实施例2

A. 凝胶颗粒的制备-将固体硫酸铝十八水合物加入到自来水中,使得水中活性硫酸铝的浓度为15.5%。在恒定混合下用KOH(25%水溶液)将该溶液缓慢且均匀地中和至pH 7.7。原位形成的凝胶颗粒在水基质内表现为白色混浊悬浮体。

[0045] B. 磨料颗粒的悬浮体浆料的制备-将约48%的平均粒径约9-10μm的磨料SiC颗粒的浆液悬浮于上述(A)中制备的凝胶颗粒载体内。将悬浮体充分混合并在环境温度和高温条件下静置以确定软沉降和悬浮体均匀性特征。下表中列出了制剂、粘度、软沉降保持(SSR)和悬浮体体积保持(SVR)数据。同样,即使在4周后,SSR和SVR读数也证明了优异的稳定的颗粒悬浮体。然而,应该指出的是,与相同浆料的环境温度类似物的SVR相比,通常预期在高温下SVR较低。在这种情况下,如更早所述,虽然SVR是稳定的“软沉降”浆料的指示,但是不会产生预期的定量或定性读数,即,“虽然SVR可以为定性指示,但是它对于“软沉降”浆料未提供预期的恒定值……”。

[0046] 表2 - 粘度、SSR和SVR

%固体 Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	粘度, 25°C (cP)		浆料的环境温度沉降 & SVR				50°C 沉降 & SVR			
	载体	浆料	第 1 天		第 4 周		第 1 天		第 4 周	
			SVR%	SSR	SVR%	SSR	SVR%	SSR	SVR%	SSR
15.5	29.4	236.5	71	0	58	0	71	0	74	0

实施例3

将固体硫酸铝十八水合物加入到自来水中,使得硫酸铝在水中的浓度为15.54%。该溶液用KOH(25%水溶液)中和至pH 7.7。往该白色混浊载体体系中加入48重量%的平均尺寸为约8-9.5µm的SiC颗粒。将整个悬浮浆料充分混合约5分钟。制剂、粘度、SSR和SVR数据列于下表中。

[0047] 表3a-制剂数据

%固体 Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> · 18 H <sub>2</sub> O	g 自来水	g 0.4M Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	g 0.5M NaOH	pH
15.54	233.37	46.62	146.03	7.73

可以使用硫酸锌或硫酸亚锡代替硫酸铝。可以将形成的凝胶过滤并混合以用于不同的液体介质中。观察到与先前实施例的那些相似的浆料稳定性结果。然而,在这个实施例中,在50°C下4周后SVR为71,说明了格外稳定的浆料。

[0048] 表3b - 粘度、SSR和SVR数据\*

%固体 Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	粘度, 25°C (cP)		浆料的环境沉降 & SVR				浆料的50°C沉降 & SVR			
	载体	浆料	第 1 天		第 4 周		第 1 天		第 4 周	
			SVR	SSR	SVR	SSR	SVR	SSR	SVR	SSR
15.54	29.4	236.5	71	0	58	0	71	0	49	0

\* SVR 总是以总浆料体积的百分比给出

可加入惰性盐以提供颗粒的额外静电排斥。而且,由凝胶颗粒形成产生的溶解盐可以用水或适当的载体介质溶剂冲洗以产生具有相对很少或没有离子特性的凝胶颗粒悬浮体。

[0049] 实施例4a

A. 凝胶颗粒的制备-在该实施例中,代替使用自来水作为溶剂,而是使用半水性溶剂,该半水性溶剂使用二乙二醇(DEG)。由于硫酸铝不溶于DEG,因此必须在将其加入DEG之前制备硫酸铝水溶液。通常在水中制备Al(OH)<sub>3</sub>凝胶颗粒,并且一旦形成,将凝胶颗粒加入另一种溶剂如DEG中。在这种情况下,制备0.4M硫酸铝溶液并用TMAH的25%水溶液中和至约7.8-8.8的pH。将凝胶颗粒从原位水介质中分离出来,然后加入到DEG中以提供适用于悬浮研磨料的“凝胶颗粒”悬浮体。测量了SSR、SVR和粘度。用18%的氧化锆(ZrO<sub>2</sub>)代替SiC制备沉降测量管。测量结果在下表4a-1和4a-2中提供。

[0050] 表4a-1-制剂数据

% 固体 $Al_2(SO_4)_3$	% 0.4 M $Al_2(SO_4)_3$	DEG* 的重量 (g)	0.4M $Al_2(SO_4)_3$ 的重量 (g)	25% TMAH 的重量 (g)	pH
0.49	2.03	386.16	7.99	5.84	8.01
0.99	4.12	703.91	30.25	22.09	8.05
1.50	6.28	589.22	39.45	28.83	7.80
2.03	8.5	566.14	52.57	38.42	7.79
2.58	10.77	336.74	40.66	29.20	8.80

\* DEG = 二乙二醇

表4a-2中的SSR结果表明,在环境温度下,当活性 $Al_2(SO_4)_3$ 的起始量超过2.0%时,在一周后存在稳定的悬浮体。在这种情况下,SVR=0.16,这指示非常“软沉降”和稳定的悬浮体。在50°C下,即使AIS水平为0.49%,一周后也产生稳定的悬浮体。

[0051] 表4a-2 - SSR和延长的SSR数据

% 活性固体 $Al_2(SO_4)_3$	粘度, 25°C (cP)		环境温度 SSR		50°C SSR	
	载体	含有 18% $ZrO_2$ 的浆料	第 1 天	第 1 周	第 1 天	第 1 周
			SSR	SSR	SSR	SSR
0.49	31	212	0	1.16	0	0.21
0.99	49	218	0	1.24	0	0
1.50	27	217	0	1.03	0	0.51
2.03	34	353	0	0.16	0	0
2.58	32	330	0	0	0	0

#### 实施例4b

A. 凝胶颗粒的制备-在该实施例中,如刚刚上面的实施例4a中所示,代替使用自来水作为溶剂,而是使用半水性溶剂,该半水性溶剂使用丙二醇甲基醚(PGME)。因为硫酸亚锡不能充分溶于PGME中,所以制备硫酸亚锡的水溶液,在其中制备 $Sn(OH)_2$ 凝胶颗粒,随后将其加入PGME中。在这种情况下,制备0.5M硫酸亚锡溶液并用足量的25% TMAH水溶液中和以得到7.9的pH。过滤凝胶颗粒并将湿凝胶固体在密闭条件下储存4周以保持湿凝胶固体内的含水量。

[0052] B. 涂布颗粒的悬浮体浆料的制备-随后将湿凝胶颗粒加入PGME与水的2:1混合物中,使其为总混合物的33%。向混合物中加入与凝胶颗粒等重量的二氧化钛以形成涂料组合物。可以加入适量的硫酸四甲基铵以提供悬浮颗粒之间的额外静电排斥。

#### [0053] 实施例4c

以下制剂的目的是通过用自来水稀释载体来降低实施例4a中所述制剂的粘度。载体用

水稀释25%和50%，保持硫酸铝浓度在不同稀释液之间恒定。对于本实施例，在下表中记录了50%稀释。用18%氧化锆 (ZrO<sub>2</sub>) 代替SiC制备软沉降管。测量结果在表4c-1和4c-2中提供。

[0054] 表4c-1 - 制剂数据

%固体 Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	实施例 4a 的载体的重量 (g)	自来水的重量(g)	pH
0.25	140	140	7.77
0.50	140	140	7.86
0.75	140	140	7.63
1.01	140	140	7.71
1.29	140	140	7.61

表4c-2中的SSR结果证明了当用于在水性介质中原位形成“Al(OH)<sub>3</sub>”凝胶颗粒的硫酸铝百分含量大于约0.75%时环境温度浆料的软沉降性质的最低可接受读数。在50℃时，当硫酸铝百分含量大于0.50%时，SSR表明在一周后稳定的软沉降浆料。

[0055] 表4c-2 - 粘度、SSR & SVR数据

%固体 Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	粘度, 25°C (cP)		环境温度 SSR		50°C SSR	
	载体	含有 18% ZrO <sub>2</sub> 的浆料	第 1 天	第 1 周	第 1 天	第 1 周
			SSR	SSR	SSR	SSR
0.25	6	63	0	1.3	0	1.6
0.50	8	73	0	1.5	0	1.16
0.750	10	86	0	0.76	0	0.53
1.01	9	87	0	1.1	0	0.14
1.29	16	185	0	0.73	0	0

该实施例表明，悬浮凝胶颗粒的含量必须足以在物理和/或物理化学上干扰包含在目标浆料内的磨料或惰性颗粒的沉降水平。当“凝胶颗粒”含量低于适当防止磨料颗粒附聚、聚结和硬沉降所需时，产生表现出显著渗透阻力的硬沉降饼状物，并且浆料变得不可用于以一致且均匀的方式从更大晶块或晶砖切割来均匀切片、切割、研磨或精研硬质材料成所需形状、表面质量的晶片或切片盘片。

[0056] 实施例5

将根据实施例2步骤A制备的分离的凝胶颗粒与足够的PEG200组合以产生30%wt/wt浓

度的湿凝胶颗粒。向其中加入足够的水以将载体悬浮体稀释25%、50%和75%，以在这三种不同稀释液之间提供三种不同的凝胶颗粒浓度。对于这个实施例，整体pH、SSR和SVR的变化记录在下表5中。与本文中的其它实施例一致，将18%氧化锆 (ZrO<sub>2</sub>) 添加到混合物中，并测量浆料性质。下表列出了各种稀释液的测量结果。

[0057] 表5 - 制剂、SSR & SVR数据\*

Al <sub>2</sub> (OH) <sub>3</sub> 湿凝胶颗粒在载体中的%	来自实施例-6的载体的重量 (g)	自来水的重量 (g)	载体稀释度%	凝胶颗粒在稀释载体中的%	pH	在3周后浆料 SSR (SVR) (18% ZrO <sub>2</sub> )
30	140	140	50	15	7.77	0 (52%)
30	140	46.7	25	22.5	7.86	0 (61%)
30	140	420	75	7.5	7.43	0 (41%)

\* SVR 为总浆料体积的百分比。

所描述的凝胶颗粒是基本上可延展的或凝胶状的颗粒，其在悬浮介质内原位形成，或者可以在最终悬浮介质外部形成，但是与悬浮介质混合、暴露于混合介质或以别的方式与悬浮介质直接相互作用，使得在形成凝胶颗粒和悬浮介质之间发生物理化学反应、吸收相互作用、静电相互作用或其他“结合”机制，以形成变得悬浮于所述介质内的最终凝胶状可延展颗粒。

[0058] 实施例6

A. 凝胶颗粒的制备-在该实施例中，代替使用水性溶剂，而是使用非水性溶剂，该非水性溶剂使用聚乙二醇 (PEG-200)。此外，代替“原位”制备的金属氢氧化物作为悬浮凝胶颗粒，而是使用部分中和的有机聚合物在非水性PEG-200溶剂内产生悬浮“凝胶颗粒”。

[0059] B. 磨料颗粒的悬浮浆料的制备-通过部分中和最终分子量大于3000道尔顿的丙烯酸和马来酸的共聚物形成悬浮体凝胶颗粒。该聚合物最初以50/50 (wt/wt) 水溶液的形式购买，并加入到悬浮载体PEG-200中，在该载体中制备该共聚物酸的澄清至轻微混浊的“溶液”。使用氨基-氢氧化物碱将该聚合物酸部分中和，直到在足以悬浮约47%重量SiC磨料的浓度下在PEG悬浮介质内形成适当的“凝胶颗粒”。对于上述制备的非水浆料，关键制剂参数、软沉降阻力 (SSR) 和悬浮体体积保持 (SVR) 数据显示在下表6a和6b中。

[0060] 表6a. - 制剂数据

% 丙烯酸/马来酸 酯“凝胶颗粒” (#11383)	g PEG-200	g 氨基-氢氧化物碱	载体粘度 cP	pH	wt/wt % 磨料加载	浆料粘度 cP
0.9-1.0	446	13	75	5.3	47.5	300-320

表6b. - 粘度、SSR和SVR数据

%凝胶颗粒	粘度 @ 25°C (cP)		环境温度沉降 & SVR				50°C 沉降 & SVR			
			第 1 天		第 4 周		第 1 天		第 4 周	
	载体	染料	%SVR	SSR	%SVR	SSR	%SVR	SSR	%SVR	SSR
0.9-1.0	74	~310	87	0	61	0	79	0	51	0

应该理解,凝胶颗粒不被认为是乳液、溶胶或凝胶。它是清晰的(distinct)“凝胶状”颗粒,实际上在其内包含一些液体介质的分子,其使用任何上述或其他形成凝胶状颗粒机制由该液体介质形成。凝胶颗粒是部分固体,但不是如乳液情况下的悬浮液体。用于本发明目的的凝胶颗粒将具有共同的性质,而不管实际凝胶颗粒化学或其形成机理方面的差异。

[0061] 凝胶颗粒是具有不同性质的分离(separate)且清晰的分子和物理结构,其是分离的并且独立于它在其中形成的整体介质,无论通过采用、实施或使用何种方式来形成“凝胶颗粒”。凝胶颗粒可以使用化合物、聚合物、低聚物、有机或无机材料在非常不同的悬浮体或载体介质中形成,除了对所得到的形成的“凝胶颗粒”典型的那些性质之外,它们之间没有其它类似的特征。

[0062] 为了以不同方式对此进行阐明,已产生的颗粒表现出类似的特征,而不管其在何种不同的介质中形成,例如:

1) 高度离子性的有机悬浮聚合物颗粒,其在物理上、构造上、分子上以及在“电荷”方面与它最初形成于其中的PEG“二醇”介质有很大不同。

[0063] 2) 非常低离子性的无机悬浮非聚合物颗粒,其在物理上、构造上、分子上以及在“电荷”方面与它最初形成于其中的“水基”介质有很大不同。

[0064] 关于上面刚刚提到的这两个实例,这些是凝胶颗粒的两种很大不同的“分子种类”,它们在显著不同的介质中形成,具有类似的形成步骤,可以列举如下:

- a) 凝胶颗粒使用类似方法制备;
- b) 凝胶颗粒在其悬浮介质中“原位”制备;
- c) 凝胶颗粒作为分离且清晰的分子环境产生,该分子环境存在于它们由其产生的介质的非常不同的分子环境中;
- d) 凝胶颗粒的密度稍大于它们形成于其中的介质的密度;
- e) 通过物理干扰、密度差异、静电荷贡献(排斥)和凝胶颗粒与惰性颗粒之间的相互作用,例如机械、次生(即,内和内部分子电荷分布效应(偶极力)、氢键力或范德华力),凝胶颗粒有效且高效地(efficiently and effectively)悬浮惰性颗粒,导致附接和/或物理化学颗粒干扰;

f) 凝胶颗粒通过与它们形成于其中的分离且清晰的“原位”介质内另一分子的化学相互作用或化学反应制备。

[0065] 不管这些凝胶颗粒形成于何种介质中,或由什么组分形成最终凝胶颗粒,这些凝胶颗粒还具有与其他形式的物质非常相似且清晰的特性或性质,包括以下:凝胶颗粒总是在与凝胶颗粒本身截然不同的分子、构造、流变学和物理性质的载体介质内原位形成。甚至在最终载体介质外部最初形成的凝胶颗粒,例如诸如一些多糖,其可以暴露于载体、与载体相互作用、与载体混合或与载体反应合适时间以形成最终凝胶颗粒。因此,最终凝胶颗粒仍然可以称为与载体介质原位形成。凝胶颗粒的密度总是稍大于它们由其形成的介质,因为



它们在其结构内包含该介质的一部分,并且随着时间推移趋向于向容器底部沉降。所形成的凝胶颗粒是截然不同于它们由其形成的介质的环境,即,在物理上、构造上、结构上和视觉上不同。凝胶颗粒具有可测量的尺寸,并且是与它们形成和悬浮于其中的载体介质不同的物理实体。凝胶颗粒是可延展的、“柔软”且柔韧的实体,并且可以机械地粘附到悬浮介质内的其他惰性颗粒上,在惰性颗粒周围形成一种软垫(cushion),用于增加惰性颗粒在介质内悬浮的能力。凝胶颗粒在该凝胶颗粒本身内包含它们由其形成的载体介质分子。尽管尺寸为“微米级”,但凝胶颗粒的物理结构和尺寸可以在约2-3 $\mu\text{m}$ 至500 $\mu\text{m}$ 或者可能甚至更大之间很大地变化,取决于它们由其制备的分子或聚合物组分的尺寸。所形成的凝胶颗粒不是乳液、溶胶、凝胶或可溶性颗粒,虽然它们在其内包含载体介质分子,但是它们是清晰的半凝胶状颗粒,是与载体介质完全分离且清晰的实体和环境。一旦形成,凝胶颗粒不再与它由其形成的介质反应。其内的确包含载体分子,但与载体介质不存在进一步的化学反应。尽管本发明的凝胶颗粒不是乳液,它们也不具有定义的乳液性质,但它们被认为是“半固体”颗粒,享有固体颗粒、凝胶和乳液一起的性质。但是,它们不归于这些类别中的任何一个。

[0066] 作为悬浮颗粒的凝胶颗粒主要仅在它们保持“湿润”的条件下存在,颗粒内的载体分子保持完整。如果被干燥或使其“蒸发”或从凝胶颗粒中除去载体介质分子,则颗粒的悬浮特征将失效并且“干燥的”颗粒将停止显示任何磨料或惰性颗粒悬浮性质。

[0067] 有许多将满足本发明的特征和性质的凝胶颗粒的实例。这些潜在的凝胶颗粒材料落入许多可如下描述的组群:

- a) 碱土金属氢氧化物和氧化物水合物,即 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ;  $\text{MgO} - x \text{H}_2\text{O}$ ;
- b) 在水或其它碱性介质中碱中和的过渡金属盐,使用布朗斯台德碱或非布朗斯台德碱以原位中和Fe、Cr、Al、Zn、Cu、Ni等的盐,其中形成的原位最终产物为金属的“水合的”或载体浸渍的氢氧化物,也可称作水合氧化物;
- c) 硅酸盐、原硅酸盐和某些聚硅酸盐;
- d) 合成和天然的改性淀粉(即,诸如玉米淀粉等)
- e) 纤维素衍生物,诸如但不限于:羟基纤维素、羟丙基纤维素、甲基羧甲基纤维素、乙酰纤维素;
- f) 在悬浮介质外部形成的多糖,但在与悬浮介质长时间混合后“研磨”成清晰的凝胶状颗粒,然后研磨成可充当悬浮颗粒的凝胶颗粒,并重新悬浮于载体介质内,诸如但不限于:瓜耳豆胶(guar)、瓜尔胶(guar gum)、琼脂、琼脂-瓜尔豆混合物、角叉菜胶、果胶、结冷胶、藻酸盐和金属藻酸盐(藻酸钙)、植物衍生的多糖以及这些材料的混合物;
- g) 在非离子极性有机载体中的聚电解质,可以包括:磺化聚苯乙烯(PSS)、聚丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸或其共聚物(中和或部分中和)(PAA)、聚(甲基丙烯酸)铵(APMA)、聚酯酰胺和所述聚胺的共聚物、聚(氨基酸)聚电解质,例如聚(L-天冬氨酸)(PAA)、聚(L-谷氨酸)(PGA)和聚(L-赖氨酸)(PLL)。

[0068] 对于与本发明有关的应用而言独立于形成机理或初始“凝胶颗粒”的共同性质和特性,全部具有将结构、化合物、聚合物和材料的巨大多样性结合在一起的许多共同性质、行为和特征线索。不管形成机理或来源如何,如上文实施例中所定义并描述的所有“凝胶颗粒”具有上述可用应用所需的相同共同性能和行为性质。

[0069] 多糖已在水性载体中用作涂料组合物。形成涂料组合物的一个这样的实例开始于

制备改性多糖,做法是将5g选定的纯多糖-琼脂和瓜尔胶悬浮于100ml蒸馏水中。使用磁力搅拌器以500rpm搅拌悬浮体24小时。将得到的溶胀物在搪瓷盘上铺展并在40℃下干燥72小时。将干燥的产物从托盘中刮出并在玻璃杵臼中粉碎,以获得经处理的多糖处理的琼脂和经处理的瓜尔胶的粗制非自由流动的非均相颗粒。然后将该经处理的多糖与甘露醇以1:1的比率在玻璃杵臼中共研磨20分钟,并通过#22号筛,以获得改性的多糖共研磨处理的琼脂和共研磨处理的瓜尔胶。然后所得产物用作药物的凝胶状涂层以供人类摄取。该实施例表明,凝胶颗粒可以通过除了将适当组合物在液体载体中混合之外的其它方式制备,但仍然保持关于本发明所讨论的性质和特性。

[0070] 多糖也已用于形成凝胶状颗粒来有助于基墙的建设,作为替代物增稠用于维持开放的沟渠,同时防止保持在沟渠中的水以免向内塌陷迁移到土壤中。当加入水中时,具有适合粘度和溶剂化性质的多糖(例如淀粉、瓜尔豆、羧甲基纤维素、甜菜渣衍生物和羟乙基纤维素)产生增稠的凝胶状浆料,该浆料不会快速转化为溶液。发现作为粉末或以油基浆料形式加入水中时,多糖聚合物具有长溶剂化时间。这是被用作粉末或作为有机浆料以形成用于主要载体体系中的凝胶颗粒的不同聚合物的实例。

[0071] 聚电解质是能够通过静电相互作用来稳定(或去稳定)胶体乳液的“偶极”带电聚合物。聚电解质的有效性取决于分子量、pH值、溶剂极性、离子强度和亲水-亲油平衡。聚电解质由带正电荷或带负电荷的重复单元组成。聚电解质通过单体侧基的解离而带电。如果更多数量的单体侧基被解离,则所得电荷将更大。聚合物的电荷将聚电解质分类为阳性(阳离子型)或阴性(阴离子型)。聚电解质的电荷水平和离子强度决定了聚电解质层的厚度。以上列出了有用的聚电解质的一些实例。

#### [0072] 实施例7

还考虑了载体体系中的凝胶颗粒分布,以保持凝胶颗粒与添加的磨料或惰性颗粒之间的分离。考虑了一个测试以确定凝胶颗粒稀释度是否会改变凝胶颗粒在防止浆料中添加的磨料或惰性颗粒附聚中的有效性。制备具有形成的凝胶颗粒的水基水性溶液。所有测试均在环境温度22℃下进行,不管稀释因子如何,体积恒定为40ml。下表7示出了稀释因子和悬浮体体积保持[SVR],SVR表示为在经校准容器中40ml初始悬浮体体积的百分比。

#### [0073] 表7

凝胶颗粒 稀释比率	第1天 - [t=0]*		第2天		第21天	
	SVR, ml	初始悬浮体 的%	SVR, ml	初始悬浮体 的%	SVR, ml	初始悬浮体 的%
3:1	40	100	28.75	72	27	67.5
5:1	40	100	20	50	17.5	44
6:1	40	100	21.25	53	19	47.5
8:1	40	100	18.75	47	17	42.5
9:1	40	100	17.5	44	15	37.5
10:1	40	100	16	40	12.5	31.3

\* t=0是指新鲜制备的悬浮体,其中SVR为100%,表明尚未发生沉降。

SVR随时间推移的降低只有在凝胶颗粒密度大于它在其中悬浮的介质的密度时才是可

能的。不管凝胶颗粒浆料的稀释水平如何,所有样品的SVR值随时间推移降低,表明凝胶颗粒和悬浮颗粒的密度大于水性悬浮介质。事实上,对于所有凝胶颗粒稀释水平而言,在首个24小时时段期间,发生凝胶颗粒和悬浮颗粒的最大程度的“软沉降”。

[0074] 上述实施例决不意味着都是包括性的或完整的,而是,任何材料、化合物、聚合物(无论在性质上是有机的、金属有机的还是无机的)符合以上所列出的独特的“惰性颗粒稳定/悬浮”标准和性质的共有性能和行为性质;所有这些多样的材料仅仅成为“凝胶颗粒”的相同独特概念的不同实例,该“凝胶颗粒”具有长期稳定其他惰性颗粒所需的共同但独特的性质,这些其他惰性颗粒否则将在载体体系容器底部沉降为硬质或固体附聚饼状物。

[0075] 因此,不管“凝胶颗粒”来源、化合物的具体组分的性质、它由其形成的材料或聚合物如何;以及无论在结构上是有机的、金属有机的还是无机的,并且无论所述凝胶颗粒是否存在于有机或无机或组合的液体载体体系内,所有所述组分系列都仅仅是相同类型的独特形式的凝胶状物质的不同实例,具有用作载体介质或体系中悬浮颗粒的必要性质和特性。

[0076] 在不偏离本发明的精神或基本属性的情况下,本发明可以涵盖在其他具体形式中,所描述的实施方案在所有方面都应被认为是说明性的而非限制性的,本发明的范围由随附权利要求而不是前面的详细描述指出,因为指出了本发明的范围以及可能落入等同物(也意欲涵盖在本文中)范围内的所有改变。