



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102781839 B

(45) 授权公告日 2015. 08. 19

(21) 申请号 201180008793. 6

(22) 申请日 2011. 02. 04

(30) 优先权数据

12/701, 862 2010. 02. 08 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2012. 08. 08

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2011/023695 2011. 02. 04

(87) PCT国际申请的公布数据

W02011/097444 EN 2011. 08. 11

(73) 专利权人 莫门蒂夫性能材料股份有限公司

地址 美国纽约

(72) 发明人 安东尼奥·L·德韦拉

(74) 专利代理机构 北京品源专利代理有限公司

11332

代理人 杨生平 巩克栋

(51) Int. Cl.

C01G 9/02(2006. 01)

(56) 对比文件

US 7232556 B2, 2007. 06. 19, 说明书第 11 栏第 33-48 行, 第 19 栏第 37-38 行, .

US 5718907 A, 1998. 02. 17, 第 7 栏第 34-36 行.

US 2008/0070146 A1, 2008. 03. 20, 第 35 段.

US 2004/0253170 A1, 2004. 12. 16, 说明书第 55-56 段, 第 59 段, 第 83 段, 第 94 段, 图 1.

审查员 李旭

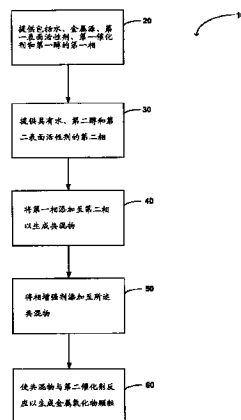
权利要求书3页 说明书9页 附图9页

(54) 发明名称

制造高纯度金属氧化物颗粒的方法及由其制造的材料

(57) 摘要

本发明涉及一种制造金属氧化物和混合的金属氧化物颗粒的方法。该方法包括在水介质中以非常高的金属氧化物收率处理由金属源(例如金属醇盐)、表面活性剂和第一醇形成的混合物。使用催化剂反应该混合物以在所述混合物中形成具有期望颗粒尺寸的金属氧化物颗粒。该方法特别适用于形成二氧化硅颗粒。然后可热处理该金属氧化物颗粒以形成合成的熔融金属氧化物, 例如合成的熔融二氧化硅。



1. 一种用于制造含有金属的颗粒的方法,包括:  
生成包括水、金属源、第一催化剂、第一表面活性剂和第一醇的混合物的第一相;  
将所述第一相添加至包括水、第二醇和第二表面活性剂的第二相以生成共混物;  
用相增强剂处理所述共混物,所述相增强剂经由不同于所述第一相和第二相组合物的组合物分开地加至所述共混物;和  
用第二催化剂处理所述共混物以生成含有金属的颗粒。
2. 如权利要求 1 所述的方法,其中,所述含有金属的颗粒含有少于 100ppb 的总阳离子杂质。
3. 如权利要求 2 所述的方法,其中,所述含有金属的颗粒含有少于 10ppb 的总阳离子杂质。
4. 如权利要求 1 所述的方法,其中,所述金属源包括可水解的有机金属化合物、含氧的金属低聚物,或以上中的两种或更多种的混合物。
5. 如权利要求 4 所述的方法,其中,所述可水解的有机金属化合物选自于金属醇盐。
6. 如权利要求 4 所述的方法,其中,所述金属源包括金属醇盐,并且在所述第一相中水对金属醇盐源的摩尔比为 0.5 至 4.0。
7. 如权利要求 1 所述的方法,其中,所述金属源包括二氧化硅源。
8. 如权利要求 7 所述的方法,其中,所述二氧化硅源包括源自烷氧基硅烷的硅氧烷低聚物,并且水对源自烷氧基硅烷的硅氧烷低聚物的摩尔比至少提供硅氧烷七聚物、环硅氧烷或以上的混合物。
9. 如权利要求 7 所述的方法,其中,所述二氧化硅源包括四烷基正硅酸盐、乙烯基正硅酸盐、芳基正硅酸盐或以上中的两种的组合中的至少一种。
10. 如权利要求 1 所述的方法,其中,所述第一和 / 或第二醇包括具有 1-10 个碳原子结构的直链醇。
11. 如权利要求 1 所述的方法,其中,所述第一表面活性剂为包括非极性化合物和弱极性化合物的助表面活性剂系统。
12. 如权利要求 11 所述的方法,其中,所述弱极性化合物为叔醇。
13. 如权利要求 1 所述的方法,其中,所述第二表面活性剂包括非离子表面活性剂。
14. 如权利要求 13 所述的方法,其中,所述非离子表面活性剂选自聚乙氧基化物、聚丙烯氧基化物、酚盐、具有 400-100000 的分子量的多醇、或以上中的两种或更多种的组合。
15. 如权利要求 5 所述的方法,其中,所述金属醇盐源被加入使得绝热温度上升在 10°C 至 100°C 的范围内。
16. 如权利要求 1 所述的方法,其中,将所述第一相添加至所述第二相的速率对应于 30 分钟至 150 分钟的范围。
17. 如权利要求 1 所述的方法,其中,生成所述第一相包括将所述金属源添加至含有水、所述第一表面活性剂和所述第一醇的混合物。
18. 如权利要求 17 所述的方法,其中,将所述金属源添加至所述第一相的速率在 20 分钟至 120 分钟的范围。
19. 如权利要求 1 所述的方法,其中,生成所述第一相包括将所述金属源添加至水、所述第一催化剂和所述第一醇的混合物,并且在添加所述金属源之后添加所述第一表面活性

剂。

20. 如权利要求 1 所述的方法,其中,所述相增强剂包括弱极性醇。

21. 如权利要求 1 所述的方法,其中,在所述共混物与所述第二催化剂反应之前共混物的 pH 值不大于 3.5,并且在反应步骤期间所述混合物的 pH 值不大于 6。

22. 如权利要求 21 所述的方法,其中,初级颗粒团聚至 5 微米至 1000 微米的尺寸。

23. 如权利要求 1 所述的方法,其中,所述含有金属的颗粒具有 0.5 微米至 100 微米的初级颗粒尺寸。

24. 如权利要求 23 所述的方法,其中,至少 80%的含有金属的颗粒具有 70 微米至 350 微米的尺寸。

25. 如权利要求 1 所述的方法,其中,所述第一催化剂包括酸性催化剂或碱性催化剂。

26. 如权利要求 25 所述的方法,其中,所述第一催化剂包括选自氢氧化铵、氢氧化季铵盐、羟胺、羟胺衍生物、氨基吡啶、或以上中的两种或更多种的组合的碱性催化剂。

27. 如权利要求 25 所述的方法,其中,所述碱性催化剂具有按重量计 0.01%至 10%的浓度。

28. 如权利要求 1 所述的方法,其中,所述含有金属的颗粒在水的量为按重量计从 50%至 99%的水溶液中生成。

29. 如权利要求 1 所述的方法,其中,在对于具有 0.2 至 -0.8 英尺每秒的端速的任一叶轮而言促进颗粒悬浮和使颗粒尺寸分布变窄的条件下混合所述共混物。

30. 一种用于制造高纯度合成二氧化硅的方法,包括:

生成包括水、烷氧基硅烷、第一催化剂、第一表面活性剂和第一醇的混合物的第一相;

将所述第一相添加至包括水、第二醇和第二表面活性剂的第二相以生成共混物;

用相增强剂处理所述共混物,所述相增强剂经由不同于所述第一相和第二相组合物的组合物分开地加至所述共混物;

用第二催化剂处理所述共混物以生成二氧化硅颗粒;和

热处理所述二氧化硅颗粒以生成熔融的合成二氧化硅。

31. 如权利要求 30 所述的方法,其中,所述相增强剂包括弱极性醇。

32. 如权利要求 30 所述的方法,其中,用所述第二催化剂处理所述共混物之前所述混合物的 pH 值不大于 3.5,并且在所述处理步骤期间所述混合物的 pH 值不大于 6。

33. 如权利要求 30 所述的方法,其中,所述第一表面活性剂为含有非极性化合物和弱极性化合物的助表面活性剂系统。

34. 如权利要求 30 所述的方法,其中,所述第二表面活性剂为非离子表面活性剂。

35. 如权利要求 33 所述的方法,其中,所述非离子表面活性剂选自聚乙氧基化物、聚丙烯基化物、酚盐、具有 400 至 100000 的分子量的多醇、或以上中的两种或更多种的组合。

36. 如权利要求 30 所述的方法,其中,所述第一相的温度为 30° 至 80°C。

37. 如权利要求 30 所述的方法,其中,所述第二相的温度为 30°C 至 100°C。

38. 如权利要求 30 所述的方法,其中,在对于具有 0.2 至 0.8 英尺每秒的端速的任一叶轮而言促进颗粒悬浮和使颗粒尺寸分布变窄的条件下混合所述共混物。

39. 由权利要求 30 所述的方法生产的二氧化硅颗粒。

40. 如权利要求 39 所述的二氧化硅颗粒,具有从 0.5 微米至 100 微米的初级颗粒尺寸。

41. 如权利要求 40 所述的二氧化硅颗粒,其中,大于 80%的初级颗粒在初级颗粒平均直径的  $\pm 15\%$  内。

42. 如权利要求 39 所述的二氧化硅颗粒,具有少于 50ppb 的总金属杂质。

43. 如权利要求 39 所述的二氧化硅颗粒,具有少于 1ppb 的 Fe。

44. 由权利要求 1 所述的方法生成的含有金属的颗粒。

45. 由权利要求 23 所述的方法生成的含有金属的颗粒,其中大于 80%的初级颗粒具有在初级颗粒平均直径的  $\pm 15\%$  内的直径。

46. 如权利要求 9 所述的方法,其中所述二氧化硅源包括四甲基正硅酸盐、四乙基正硅酸盐中的至少一种或其两种的组合。

47. 权利要求 44 所述的含有金属的颗粒,其中所述颗粒为金属氧化物颗粒。

## 制造高纯度金属氧化物颗粒的方法及由其制造的材料

[0001] 对相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求 2010 年 2 月 8 日申请的标题为“Method for Making High Purity Metal Oxide Particles and Materials Made Thereof”的第 12/701,862 号美国发明专利申请的优先权,其在此通过引用全部并入。

### 技术领域

[0003] 所公开技术涉及制造金属氧化物颗粒的方法以及由其制造的材料的生产,并且特别适用于合成用于熔融的合成二氧化硅材料的合成二氧化硅颗粒。

### 背景技术

[0004] 金属和混合金属氧化物可用作功能材料以提供耐热性 / 热传导,用作结构材料,用于燃料电池、太阳能电池、催化剂、控释、涂层、光扩散器、化妆品、陶瓷玻璃等的复合膜,其中,颗粒尺寸和形态诸如形状、内部孔隙度和表面积可能很重要。用于所述化合物中的金属包括过渡金属如锆、钒、钛、硅和钇,但是更低价的金属诸如铝也特别有用。氧化硅由于其相对丰富已是各种商业用途的优选材料,从用于聚合物复合材料的纳米颗粒到用于生产针对半导体应用的超高纯度熔融石英材料的合成二氧化硅。

[0005] 由于广泛的商业应用,可控的颗粒尺寸、目标表面积和目标孔隙度已经是近年来感兴趣的内容。然而,用于生产金属氧化物的当前技术具有许多局限性并且不能提供用于提供广泛性能的统一化学过程。

[0006] 更具体地,对于金属硅及其相应的二氧化硅(二氧化硅),用于合成人造二氧化硅粉末的当前技术基于溶胶凝胶方法,硅酸钠玻璃的离子交换,以及来自于在氧气和氢气存在时四氯化硅的火焰水解的煅制氧化硅的溶胶凝胶孔隙充填。可商购的合成二氧化硅玻璃主要利用以下制成:(1)一种方法,其中由在氧氢焰中四氯化硅或有机硅材料分解产生的烟气在基材上沉积并生长;(2)一种方法,其中通过例如硅醇盐的(例如)水解和凝胶化获得的二氧化硅凝胶被烘烤并且由此获得的合成二氧化硅粉末被进一步致密化以制造玻璃;或(3)通常用于更小部件的直接溶胶凝胶加工。

[0007] 然而,方法(1)具有生产成本非常高的问题。另一方面,在方法(2)中采用二氧化硅凝胶,特别是来源于硅醇盐的二氧化硅凝胶,可获得具有相对低含量的微量杂质的合成二氧化硅粉末,但是未必满足期望的杂质水平。

[0008] 在传统上通过使用称作水玻璃的硅酸钠溶液作为原材料制造二氧化硅溶胶。在这种方法中,使用阳离子交换树脂处理硅酸钠溶液,因此去除离子,诸如硅酸钠中的钠离子,以增加原材料的纯度。然后,所得物被用于生产二氧化硅溶胶。该技术被公开在美国公开 No. 2007/0237701 中,其通过引用并入。然而,由于上述方法采用离子交换树脂用于纯化,其纯度在一定程度上受限。因此,难以生产具有 1ppm 或更低含量的金属杂质(诸如碱金属(例如钠)、铜、镍和 / 或铝)的二氧化硅溶胶,其对于与电子材料一起使用是必需的。

[0009] 可替代地,用于制造相对高纯度的合成二氧化硅颗粒的方法包括水解并缩合烷氧

基硅烷并使用雾化术。使用雾化术制备可用于高纯度合成二氧化硅应用的二氧化硅颗粒的方法的例子被公开在第 6, 131, 409 号美国专利中,其通过引用并入。由于关于原材料纯度的限制和达到最终颗粒尺寸所需的许多方法步骤,尝试了多种其它方法。

[0010] 然而,这些方法和技术也具有很多局限性。例如,它们似乎不会产出很高收率的二氧化硅。并且,如在第 4, 767, 433 号美国专利所公开的那样,这些方法和技术不能生成具有期望颗粒尺寸(诸如一些熔融工艺需要的 200 至 300 微米的颗粒尺寸)的二氧化硅。这些相对更大的颗粒尺寸范围也可用于生产用于半导体和对半导体工艺有用的玻璃制品(例如,支架、窗口和外壳以及光纤)的坍塌。

## 发明内容

[0011] 本发明涉及制造高纯度金属氧化物、金属氢氧化物、金属羟基氧化物、金属碳酸盐和 / 或金属氧氮化物颗粒的方法。在一个实施方案中,该方法特别适于制造合成二氧化硅。该方法包括:处理由含金属源、表面活性剂系统和相增强剂的水悬浮液生成的混合物。该混合物与催化剂反应以生成具有期望尺寸的金属氧化物颗粒,并且在高固体含量时所述混合物不会凝胶化。

[0012] 更具体地,本发明一方面提供了一种用于制造颗粒的方法,包括:生成包括水、金属源、第一催化剂、第一表面活性剂和第一醇的混合物的第一相;将所述第一相添加至包括水、第二醇和第二表面活性剂的第二相中以生成共混物;用测定量的相增强剂处理所述共混物;并且将所述共混物与第二催化剂反应以生成颗粒。

[0013] 一方面,用碱性催化剂将所述颗粒缩合至金属氧化物颗粒以生成期望尺寸的颗粒而没有悬浮液的凝胶化。

[0014] 申请人已发现,在第二催化剂的加入和进一步的固化期间,使用弱极性醇(例如丁醇等)作为相增强剂防止了过度的颗粒团聚。相增强剂的量和类型可用于控制颗粒团聚的速率和程度。例如,现已发现,更少的相增强剂可引起全部反应物料的凝胶化。

## 附图说明

[0015] 图 1 显示了说明用于制造高纯度金属氧化物颗粒的方法的流程图;

[0016] 图 2 显示了说明图 1 的方法的各方面的流程图;

[0017] 图 3 显示了在本方法的一个实施方案中生成的高纯度二氧化硅颗粒的光学显微镜图;

[0018] 图 4 显示了源于本方法的高纯度二氧化硅颗粒的扫描电子显微镜图;

[0019] 图 5 显示了标识出按照本方法的一个实施方案在第二催化剂的加入期间早期生成的高纯度合成二氧化硅的颗粒尺寸分布图;

[0020] 图 6 显示了标识出按照本方法的一个实施方案在所述第二催化剂完全加入后生成的高纯度合成二氧化硅的颗粒尺寸分布图;

[0021] 图 7 显示了标识出在本方法的一个实施方案中生成的高纯度硅酸钛的颗粒尺寸分布图;

[0022] 图 8 显示了标识出在本方法的一个实施方案中在第二催化剂加入期间早期的高纯度甲基化二氧化硅的颗粒尺寸分布图;和

[0023] 图 9 显示了标识出按照本方法的一个实施方案在所述第二催化剂的加入完全后的高纯度甲基化二氧化硅的颗粒尺寸分布图。

### 具体实施方式

[0024] 本方法涉及产生高收率的用于各种应用中的高纯度合成金属氧化物颗粒。在一个实施方案中,该方法用于生成可用于生产熔融合成二氧化硅产品的合成二氧化硅颗粒。可从本发明方法生成的其它金属氧化物的非限制性例子包括例如  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、稀土氧化物、它们的分子混合物和化合物以及它们的复合材料和修饰结构。术语“金属氧化物”还可包含金属氢氧化物、金属碳酸盐、金属碳酸氧化物 (oxycarbonate)、金属碱式碳酸盐 (hydroxy carbonate)、甲基化金属氧化物等等。为了方便起见,下文描述可能记载或涉及其中被合成的颗粒为二氧化硅颗粒的特定实施方案,并且用于本发明方法的材料和由此产生的材料因此特定于该实施方案。然而,总体方法对于所有金属氧化物颗粒的合成将是相似的,因此这些描述和方法步骤应当被认为总体而言应用于由本发明方法制造的任意金属氧化物颗粒,仅相应的原材料和产品显著不同。

[0025] 本发明方法能够生成具有在期望范围内的颗粒尺寸的高纯度合成颗粒。在本方法中,控制合成颗粒生长至期望尺寸可通过控制以下性能中的至少一个来实现:颗粒反应器 pH;颗粒反应器温度;非离子表面活性剂的分子量;碱性催化剂的浓度和添加至颗粒反应器的速率;相增强剂的类型和量;和/或酸性水解过程中的温度。

[0026] 与用于生产合成二氧化硅和其它金属氧化物颗粒的现有方法或技术相反,本发明方法可包括加入相增强剂,诸如非强极性或弱极性醇,以生成稳定的乳剂作为从胶束颗粒生长颗粒的激励剂。此外,与已知方法或技术相反,本发明方法进一步包括第二催化剂的测定的添加速率,该速率允许颗粒逐步生长而不会有反应物料的凝胶化。第二催化剂的该测定的添加速率允许颗粒生长至期望尺寸并且随相增强剂分子量的类型而变。

[0027] 在与已知方法或技术的又一不同中,本发明方法提供了高纯度金属氧化物颗粒,而不需要生成凝胶块然后继而磨碎或粉碎该凝胶块以生成颗粒。

[0028] 图 1 和图 2 说明了用于制造金属氧化物颗粒的方法的各方面。参考图 1,生成金属氢氧化物的方法 10 包括提供包括水、金属源、第一催化剂、第一表面活性剂和第一醇的混合物的第一相,如方框 20 中所示。在方框 30,该方法包括提供包括水、第二醇和第二表面活性剂的第二相。在方框 40,将所述第一相添加至第二相以生成共混物。在方框 50,用相增强剂处理由所述第一和第二相生成的共混物。在方框 60,将第二催化剂添加至所述共混物以生成金属氧化物颗粒。

[0029] 图 2 说明了在图 1 中所述方法的其它方面。提供所述第一和第二相一方面可包括:制备所述第一和/或第二相。制备所述第一和第二相可通过将适当的组分添加至系统(其在本文中也可指容器、器皿、反应器等)中实现。所述方法 10 可包括生成金属氧化物、金属羟基氧化物等。所述方法可应用系统 100 用于提供或制备包括所述第一相的水解液反应器 110 和包括所述第二相的颗粒反应器 120。所述水解液反应器的内含物被装载或添加至所述颗粒反应器以进行所述反应,在下文中将对其更加详细讨论。

[0030] 所述方法应用水解液反应器 110 以生成或制备所述第一相。可通过与促进低聚物形成的金属源的量成比例地将第一表面活性剂 112、第一催化剂 114、第一醇 116 和水添加

至所述反应器 110 以在水解液反应器 110 中生成所述第一相。

[0031] 第一催化剂可包括酸性催化剂或碱性催化剂。在一个实施方案中,第一催化剂为酸型催化剂。合适的酸性催化剂的例子包括但不限于:盐酸、硝酸、硫酸、磷酸、氟酸、甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、戊酸、己酸、一氯乙酸、二氯乙酸、三氯乙酸、三氟乙酸、草酸、丙二酸、磺酸、邻苯二甲酸、富马酸、柠檬酸、马来酸、甲基丙二酸、己二酸、对甲苯磺酸或它们中的两种或更多种的组合。在一个实施方案中,第一催化剂包括选自氢氧化铵、氢氧化季铵盐、羟胺、羟胺衍生物、氨基吡啶或它们中的两种或更多种的组合的碱性催化剂。在一个实施方案中,所述碱性催化剂具有按重量计约 0.01% 至约 10% 的浓度。

[0032] 第一醇可选自伯醇、仲醇或它们中的两种或更多种的组合。在一个实施方案中,所述伯醇为具有 1 至 10 个碳的醇。合适的醇包括但不限于甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、戊醇、正己醇、庚醇、正辛醇、壬醇、正癸醇或它们中的两种或更多种的组合。

[0033] 一方面,所述第一表面活性剂可以是助表面活性剂系统。所述助表面活性剂可有助于将溶液变为含有金属氧化物低聚物(例如,低分子量聚甲氧基硅氧烷)的胶束。在一个实施方案中,所述助表面活性剂系统包括非极性化合物和弱极性化合物的混合物。所述非极性化合物可以是:碳氢化合物诸如环烃,包括环戊烷、环己烷、环辛烷,甚至它们的衍生物诸如甲基环己烷、对烷基环己烷等等;以及具有 5 至 12 个碳数量的直链或支链脂肪族烃和它们的烷基衍生物诸如异戊烷、异己烷、异辛烷等等,或两种或更多种非极性化合物的组合。所述助催化剂系统的弱极性化合物可以是弱极性醇。特别合适的弱极性醇可选自,例如叔醇、环醇,或它们的两种或更多种的组合。合适的叔醇包括,例如叔丁醇、2-甲基-2-丁醇或叔戊醇,或它们的衍生物,诸如 2-甲基-2-戊醇、2-甲基-2-己醇等等。合适的环醇的非限制性例子包括环戊醇、环己醇、环辛醇和它们的烷基衍生物诸如 4-甲基环己醇等等。

[0034] 适于助表面活性剂表面活性剂的其它例子包括,例如醇溶剂和酮溶剂。合适的醇溶剂的例子包括,例如叔戊醇、甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇、仲丁醇、叔丁醇、4-甲基-2-戊醇、环己醇、甲基环己醇,和/或丙三醇。合适的酮溶剂的例子包括丙酮、甲乙酮、甲基正丙基酮、甲基正丁基酮、甲基异丁基酮、二乙基酮、环己酮、甲基环己酮或乙酰丙酮。

[0035] 所述第一相包括金属源 118。所述金属源可包括单独的金属基材料或多种金属基材料。一方面,所述金属源可以是任何的可水解金属源。所述金属源可包括,例如金属醇盐、可水解的有机金属化合物、含氧的金属低聚物,或它们中的两种或更多种的组合。当然,期望作为最终产品的金属氧化物将决定所述金属源的身份。因此,在其中合成二氧化硅为所期望的产品的一个实施方案中,金属源 118 为硅醇盐。二氧化硅源的例子包括、但不限于四甲基正硅酸盐(TMOS)、四乙基正硅酸盐(TEOS)、四丙基正硅酸盐(TPOS)、四乙氧基硅烷、四甲氧基硅烷、四丁氧基硅烷、甲基三甲氧基硅烷(MTMS)、甲基三乙氧基硅烷(MTES)、苯基三甲氧基硅烷和异丁基三甲氧基硅烷、和更高的四烷氧基硅烷、衍生自烷氧基硅烷的硅氧烷低聚物和烷氧基硅烷的预聚物诸如聚甲氧基硅氧烷,只要它是易于生成胶束的,包括聚甲氧基硅氧烷的四聚物诸如甲基硅酸盐。在一个实施方案中,所述第一相具有的水对于源自烷氧基硅烷的硅氧烷低聚物的摩尔比至少提供硅氧烷七聚物、环硅氧烷或它们的混合物。高纯度二氧化硅源诸如烷氧基硅烷可从粗来源获得,所述粗来源诸如是从金属硅与甲醇在金属催化剂诸如铜存在时的反应生成的粗来源,诸如在 E. G. Rochow, "Methyl Silicate



from Silicon and Methanol”, *Jl. Amer. Chem. Soc.* 70, 2170-2171 (1948), 第 4, 727, 173、4, 999, 446 和 5, 084, 590 号美国专利 (其通过引用并入) 中示出的那些。烷氧基硅烷的纯化可通过如第 5, 902, 893 号美国专利 (其通过引用并入) 提供的蒸馏实现。

[0036] 用于生产其它金属氧化物颗粒的其它金属源的例子包括金属化合物如异丙氧化物、乙酸盐、乙酰丙酮化物、含氧盐 (oxylate)、丁醇金属、甲醇盐、乙醇盐、氯甲氧基、氯乙氧基、甲基、乙基等等。其它合适的金属的例子包括、但不限于 Ti、Fe、Al、Zr、Nb、Y、稀土金属和以上的两种或更多种的组合。

[0037] 在一个实施方案中, 所述第一相通过首先将水、第一表面活性剂 112、第一催化剂 114 和第一醇 116 装载至水解液反应器 110 生成。能够以可控或测定的方式将金属源 118 添加至水解液反应器 110。金属源在水解液反应器中反应以生成金属氧化物低聚物。所述金属源可被添加至水解液反应器中以控制系统的温度上升。例如, 在一个实施方案中, 以一定的速率将二氧化硅源添加至水解液反应器使得绝热温度上升处于从约 10°C 至约 100°C 的温度范围, 并且优选温度上升是约 72°C。当采用甲氧基硅烷时, 二氧化硅源可在水解液反应器 110 中反应生成甲氧基硅氧烷的低聚物。在一个实施方案中, 添加二氧化硅源的速率对于 2300gm 的批次大小可以为约 5-15gm/min (分钟)。在一个实施方案中, 可在约 20 分钟至约 120 分钟的时间段内将金属源添加至第一相。在一个实施方案中, 所述金属源包括金属醇盐, 并且在第一相中水对金属醇盐源的摩尔比为约 0.5 至约 4.0。

[0038] 尽管在图 2 中未被示为单独添加, 但是应当理解, 可在添加金属源 118 之后将第一表面活性剂 112 添加至水解液反应器 110。所述第一表面活性剂, 例如助表面活性剂, 能够以测量量或可控的方式添加或在所有金属源被添加至水解液反应器 110 之后添加。如颗粒反应器中的表面活性剂一样, 助表面活性剂有利于在相平衡所限定的胶束结构内生成金属氧化物聚合物。

[0039] 所述第二相可在颗粒反应器 120 中生成。这可能通过将水、第二表面活性剂 122 和第二醇 124 添加至颗粒反应器中实现。

[0040] 在一个实施方案中, 第二表面活性剂 122 是非离子表面活性剂。非离子表面活性剂, 包括、但不限于基于乙氧基化物、聚乙氧基化物、聚丙氧基化物、酚盐或多醇等等的非离子表面活性剂的分子量可为约 400 至约 100000。合适的非离子表面活性剂的例子包括但不限于聚乙烯乙二醇、聚丙烯乙二醇、酚盐、多元醇、聚氧乙烯硬脂酸酯、聚氧乙烯失水山梨醇单油酸酯、聚氧乙烯月桂醚、壬基苯氧聚 (乙烯氧基) 醇、壬基酚苯氧基聚 (乙烯氧基) 醇和以上两种或更多种的组合。

[0041] 所述第二醇 124 可选自伯醇、仲醇或它们的两种或更多种的组合。合适的伯醇包括具有一至十个碳原子的伯醇, 诸如前文关于第一醇所描述的那些。所述第二醇可与所述第一醇相同或不同。

[0042] 申请人已发现, 用于相增强剂的合适的材料包括适于增强颗粒生成的稳定性并防止悬浮液凝胶化的那些材料。适合相增强剂 126 的包括例如弱极性醇。用作第二相增强剂的示例性弱极性醇包括低碳醇。相增强剂 126 可包括例如一至十个碳原子的伯醇诸如甲醇, 乙醇, 正丙醇, 正丁醇, 正戊醇, 正己醇等等。所述相增强剂也可以选自一至十个碳原子醇的烷基衍生物, 包括但不限于异丙醇、异丁醇、异戊醇等等。仲醇也可适于用作相增强剂。

[0043] 在一个实施方案中, 所述相增强剂 126 在第一相被添加后通过将水解液反应器

110 的内含物添加至颗粒反应器 120 而添加至系统。所述相增强剂 126 被添加至颗粒反应器并能实现平衡。在将催化剂添加至颗粒反应器之前添加相增强剂 126 可增强大颗粒生成的稳定性,允许产生一致的颗粒生长并且防止悬浮液的凝胶化。

[0044] 所述方法包括将水解液反应器 110 的内含物添加至颗粒反应器 120。然后在颗粒反应器 120 内将所述第一和第二相混合在一起,以生成共混物。混合会影响初期胶束直径的尺寸以及颗粒生长和最终颗粒尺寸。湍流混合往往会产生更小的颗粒和近乎均匀的颗粒尺寸分布。具有更少湍流的更慢的混合往往会:(1) 产生宽的颗粒尺寸分布;和(2) 在获得进一步的颗粒生长之前引起金属氧化物颗粒过早沉淀在颗粒反应器的底部,形成不期望的成块的固体颗粒。因此,期望有合适的混合体系以在集群从胶束生长至最终稳定的颗粒尺寸和分布时使大颗粒有效地悬浮。该合适的混合体系可进一步由搅拌器的类型和端速叶轮速率限定。所述端速叶轮速率可为约 0.2 至 0.8 英尺每秒。在一个实施方案中,可在约 30 分钟至约 150 分钟的时间段内将第一相添加至第二相。

[0045] 在第一相添加至第二相之后,生成两相系统,如通过悬浮液或乳液的存在所示。第二表面活性剂帮助生成胶束至由相平衡限定的尺寸。颗粒反应器包括允许从胶束生长颗粒的两相系统。第一相的温度可为约 30° 至约 80°C,并且第二相的温度可为约 30° 至约 100°C。初始乳液的温度可以为约 30-80°C 以进一步增强在颗粒反应器中生成的两相系统。在一个实施方案中,所述温度为约 50-60°C,这是非离子表面活性剂 PEG 的熔点。

[0046] 如上文所述,可以在来自于水解液反应器的第一相被加入至颗粒反应器之后将相增强剂 126 添加至系统。添加相增强剂 126 后,所述方法包括以测定量或经规划地将第二催化剂 128 添加至颗粒反应器 120。以测定量或经规划的方式将所述第二催化剂 128 添加至颗粒反应器 120,使得在混合物内的金属氧化物低聚物生成所期望的金属氧化物颗粒,而不是生成不期望的凝胶化悬浮液或通过氢键形成的颗粒对颗粒粘附。因此,以测定量添加第二催化剂 128 帮助部分地展开非离子表面活性剂层以允许如图 3 和图 4 中所示的颗粒生长的模式下颗粒相互作用并与其它颗粒生成金属氧化物键。

[0047] 考虑到生成二氧化硅颗粒的具体例子,当低聚物经受内部自缩合或固化时,在二氧化硅颗粒之间的硅氧烷键的生成允许生成更大的颗粒。否则,一次添加过多催化剂可能会引起表面活性剂破碎并暴露含有被部分转化的聚甲氧基硅氧烷或更高的低聚物的胶束颗粒,这导致产生含有水和有机物的高度交联的凝胶和可溶硅酸盐。这导致悬浮液的永久凝胶化,不会有胶束颗粒的复原。因此,以测定量或经规划地添加催化剂可允许表面活性剂从所述颗粒的表面可控描述。

[0048] 第二催化剂 128 可选自酸或碱。在一示例性实施方案中,第二催化剂 128 是碱。合适的碱性催化剂材料包括例如非碱土金属碱、有机碱、促进亲核取代的非金属碱或以上两种或更多种的组合。合适的非碱土金属碱的例子大概包括诸如氢氧化铵,以及碳酸铵或碳酸氢铵的水溶液。合适的有机碱的例子包括四烷基胺基氢氧化物诸如四甲基胺氢氧化物。促进亲核取代的合适的非金属碱的例子包括羟胺和有机羟胺,诸如 N, N- 二甲基羟胺、N, N- 二乙基羟胺和 4- 二甲基胺基吡啶。

[0049] 也可使用酸性催化剂,但是随着颗粒生长而反应性变慢。合适的酸性催化剂的例子包括无机酸诸如盐酸、硝酸和硫酸等等。

[0050] 在一个实施方案中,碱性催化剂具有按重量计 0.01% 至约 10% 的浓度。在另一个

实施方案中,碱性催化剂可具有按重量计约 0.05%至约 5%的浓度。在所述方法被用于生成二氧化硅颗粒的实施方案中,碱性催化剂希望具有相对低的浓度,使得允许在胶束内的二氧化硅颗粒通过聚甲氧基硅氧烷或其低聚物的自缩合作用生成为二氧化硅;另外,将出现悬浮液的不希望的交联和凝胶化并伴随可溶性硅酸盐的生成。

[0051] 将碱性催化剂添加至混合物中,直到获得期望的平均二氧化硅颗粒尺寸。通常,二氧化硅颗粒的尺寸随着被加入至颗粒反应器的催化剂的量而增加,直到临界 pH 值。通过使用测量系统,例如 Horiba LA950 系统,测量二氧化硅颗粒尺寸作为颗粒直径。在催化剂的初期加入期间,悬浮液的 pH 值可以是约 1.3。根据加入的碱性催化剂的量,混合物的 pH 值可升高至约为 5 的 pH 值,这取决于烷氧基硅烷和在水解液中使用的酸性催化剂的水平。期望的是,在用第二催化剂处理之前混合物的 pH 值不大于约 3.5,并且在用第二催化剂处理期间不大于约 6。一旦二氧化硅颗粒生长至所期望的尺寸,不再加入催化剂并且允许二氧化硅颗粒在颗粒反应器的温度下老化。

[0052] 此外,虽然就生成二氧化硅颗粒描述了以上条件,但是应当理解,所述操作条件和程序可能适于生成其它金属氧化物颗粒。

[0053] 在使悬浮的金属氧化物颗粒老化之后,移除或分离有机物以基本上得到水浆或金属氧化物颗粒 140 的悬浮液 130。所述有机物主要是醇和可回收的非极性的碳氢化合物。可以所属领域已知的多种方式实现有机物的移除,诸如超过最高沸点化合物的高温蒸发或使用低温和负压分离。

[0054] 获得的金属氧化物颗粒为悬浮在水中的高纯度金属氧化物颗粒。在该溶液中水的浓度可以是按重量计约 50%至约 99%。在该水浆中,金属氧化物颗粒的浓度可以是按重量计约 1%至 50%。在一个实施方案中,金属氧化物颗粒的浓度为约 25%。并且,获得的金属氧化物颗粒是高纯度的并且通常没有杂质诸如金属、碱金属和硼。在一个实施方案中,金属氧化物颗粒具有的总杂质少于 100ppb,并且在另一个实施方案中,总杂质可少于 50ppb。此外在另一个实施方案中,总金属杂质可少于约 10ppb。另外在另一个实施方案中,总杂质可少于 1ppb。在一个具体的实施方案中,本方法提供了具有少于 1ppb 的 Fe 的二氧化硅颗粒。预计多数污染物来自于原材料诸如烷氧基硅烷和起促进作用的化学试剂诸如酸/碱或有机物——它们通常不采用金属或金属辅助的反应来制备。此外,后者可通过简单的蒸馏纯化,并且当回收时,后者被循环回到所述方法时,当通过玻璃分离柱时,这些有机物基本没有金属。

[0055] 前述的方法允许并能够提供金属源或由其衍生为金属氧化物的低聚物的高达约 100%的收率以及处于期望颗粒尺寸和范围的颗粒的高收率。在一个实施方案中,通过本发明方法生成的金属氧化物颗粒可具有约 0.5 微米至约 100 微米的初级颗粒尺寸。在一个实施方案中,至少约 80%的初级颗粒在初级颗粒尺寸的平均直径的  $\pm 15\%$  内。也可以理解,初级颗粒可能团聚。在一个实施方案中,初级颗粒可能团聚至约 5 微米至约 1000 微米的尺寸,而平均颗粒尺寸的范围为 150 微米至约 350 微米。在一个实施方案中,使用公开方法获得的金属氧化物颗粒的范围可为约 50 微米至约 600 微米。相比之下,已知的研磨和粉碎技术中的收率为不超过理论金属氧化物收率的 70%,然而在本发明的方法中,在 60 至 600 微米范围内,颗粒收率可高于 95%。在一个实施方案中,至少 80%的金属氧化物颗粒具有约 70 至约 350 微米的尺寸。通过使用合适的测量系统,例如 Horiba LA950 系统,可测量金属

氧化物颗粒尺寸作为颗粒直径。通过所述方法获得在煅烧和致密化之前的二氧化硅颗粒的表面积可为例如约 150 至约 800m<sup>2</sup>/g, 平均孔隙半径可为约 15-45 埃。

[0056] 形成为具有期望尺寸的金属氧化物颗粒随后可被进一步处理, 以生成熔融的合成金属氧化物。可对所述金属氧化物颗粒进行任意数量的已知步骤以生成合成金属氧化物, 诸如洗涤、快速沉淀脱水、加热干燥、煅烧和致密化(或烧结)二氧化硅颗粒以生成熔融的合成二氧化硅材料。

[0057] 实施例

[0058] 用于生产合成金属氧化物以下实施例仅仅旨在说明根据本发明的方法和实施方案, 因此不应当解释为对权利要求书的强加的限制。除非有特定说明, 所标识的所有成分或基材是可从常见化学供应商商购。

[0059] 实施例 1

[0060] 下文说明颗粒反应器的生成是如下进行的: 将 350.7 克高纯度水添加至 5.25 克电子级 1500MW 聚乙烯乙二醇中。在其中添加 39.4 克丁醇以生成以乳剂存在显示的颗粒反应器。该混合物在回流下保持在 52°C。

[0061] 水解液反应器如下制成: 将 40.89 克丁醇加入至 21 克水和 0.8 克 37% HCl 中。缓慢添加高纯度四甲基正硅酸盐 (TMOS), 使得温度上升达到约 72°C。添加的 TMOS 的总量使得在没有有机物的情况下产生 25% 二氧化硅。当添加所有 TMOS 后, 单独用 23.6 克环己烷和 76.2 克高纯度叔戊醇生成的助催化剂被加入并彻底混合。

[0062] 以 5 分钟内 52 至 54ml 的速率将水解液添加至颗粒反应器。在持续回流下, 温度大约为 52°C 恒温。当所有水解液被加入后, 加入约 150 克丁醇并老化 20 分钟。老化后, 将受控速率的氢氧化铵水溶液, 例如 7% 氢氧化铵加入以促进缩合和颗粒生长。典型的速率为 3gm/min。在反应中的该阶段, pH 仍然是酸性的, 约为 3.0。图 5 中示出在氢氧化铵添加的早期阶段中的颗粒尺寸分布的例子。

[0063] 氢氧化铵被持续缓慢加入直到获得的平均颗粒尺寸如图 6 所示。最终 pH 值为约 4.0 并且在约 1.5 小时内发生缩合反应 / 颗粒生长。允许二氧化硅颗粒老化至颗粒尺寸分布稳定的点。

[0064] 对所得混合物进行真空分离以移除有机相(其大多数为丁醇)以及助表面活性剂。进一步处理剩余的水和二氧化硅, 随后水洗以移除剩余的有机物, 主要是聚乙烯乙二醇。在该剩余混合物中, 二氧化硅收率为约 25wt. %, 而水为剩余的 75wt. %。不需要对干燥的二氧化硅颗粒分类以获得期望的颗粒尺寸分布。此外, 基于 TMOS 的量的二氧化硅颗粒回收为近 100%, 不像通过粉碎获得的溶胶-凝胶技术, 后者由于通过细颗粒和大颗粒的分类而存在大量的二氧化硅颗粒损失。

[0065] 实施例 2

[0066] 以下实施例说明硅酸钛的合成, 硅酸钛可用作例如作为光催化剂和用于光学应用, 诸如用于极紫外光刻、空间卫星、渐变折光率以及用于机床标准试样的极低膨胀玻璃。颗粒反应器如下生成: 将 577.45 克高纯度水添加至 5.625 克电子级 1500MW 聚乙烯乙二醇中。在其中加入 42.1875 克丁醇以生成以乳剂存在显示的颗粒反应器。该混合物在回流下保持在 52°C。

[0067] 如下制备水解液反应器: 将 54.76 克丁醇加入至 28.125 克水和 0.9813 克 37% HCl

中。在该实施例中,金属醇盐为 TMOS 和四异丙醇钛酸酯。所述四异丙醇钛酸酯被提供作为含有 20.9431 克四异丙醇钛酸酯和 271.0744 克丁醇的溶液。将四异丙醇钛酸酯溶液和 240 克 TMOS 以一定速率同时添加至丁醇 / 水 / HCl 混合物,该速率使得在 69 分钟内完成添加到水解液前体中。添加金属醇盐之后,单独用 73.9113 克叔戊醇和 44.775 克环己烷生成的助催化剂被添加并彻底混合。

[0068] 以 13.93 克每分钟的速率将水解液反应器的内容物添加至颗粒反应器;颗粒反应器搅拌器被设置为 205RPM。当所有水解液被添加后,添加约 169 克丁醇。在持续回流下,温度为大约 52°C 恒温。平衡后,以受控的速率添加 0.5% 的氢氧化铵水溶液以促进缩合和颗粒生长并且搅动(颗粒反应器搅拌器的速率被提高到 240RPM)混合物以获得硅酸钛颗粒。图 7 说明了在实施例 2 中获得的硅酸钛的颗粒尺寸分布。如在图 7 中所示,所述颗粒具有 237 微米的近乎均匀的颗粒尺寸。

### [0069] 实施例 3

[0070] 以下实施例说明具有相对窄的颗粒尺寸分布的甲基化二氧化硅的合成,其可应用于化妆品中和用作平板屏幕的光扩散器。

[0071] 如下制备颗粒反应器:将 1016.028 克水加入至 25.857 克 300MW 聚乙烯乙二醇中。在其中添加 38.025 克丁醇以生成以乳剂存在显示的颗粒反应器。该混合物在回流下保持在 56°C。

[0072] 如下制备水解液反应器:将 45.63 克丁醇加入至 17.49 克水和 0.5628 克 37% HCl 中。在该实施例中,硅醇盐为从 1.35 摩尔甲基三甲氧基硅烷和 0.14 摩尔四甲基硅氧烷制备的混合物。将硅醇盐组合物添加至水解液反应器使得最终甲基化二氧化硅的固体负载量为最终批次(在颗粒反应器中)的约 7.33%。在 34 分钟内将硅醇盐混合物添加至水解液反应器并且所述水解作用在强力混合下保持在绝热状态。允许水解液冷却至室温然后加入 114.08 克叔戊醇和 38.03 克环己烷,彻底混合并老化几分钟。

[0073] 一旦老化,在使用 4 叶片 45° 斜度搅拌器以 360RPM 持续搅拌下以 22.73 克每分钟的速率将水解液填入颗粒反应器。在水解液填入结束时,将 150 克丁醇加入至颗粒反应器,其在回流下保持在 56°C。一旦温度平衡,将 0.37% 的氢氧化铵溶液缓慢添加至颗粒反应器直到获得期望的颗粒尺寸。

[0074] 图 8 显示了添加丁醇 33 分钟后的颗粒尺寸分布。如在图 8 中所示,颗粒具有 6.8 微米的平均颗粒尺寸。图 9 显示了反应完成后(约 118 分钟后)的颗粒尺寸分布。如在图 9 中所示,颗粒具有 11.73 微米的平均颗粒尺寸。最终颗粒具有近乎均匀的颗粒尺寸和窄的颗粒尺寸分布(标准偏差仅为 0.81 微米)。

[0075] 本发明的实施方案已在上文中描述,并且明显地,在阅读和理解本说明书后可作出其它修改和改变,包括改变金属醇盐源以生产其它金属氧化物颗粒。所附的权利要求书旨在包括所有修改和改变范围,它们属于权利要求书或其等同内容的范围。

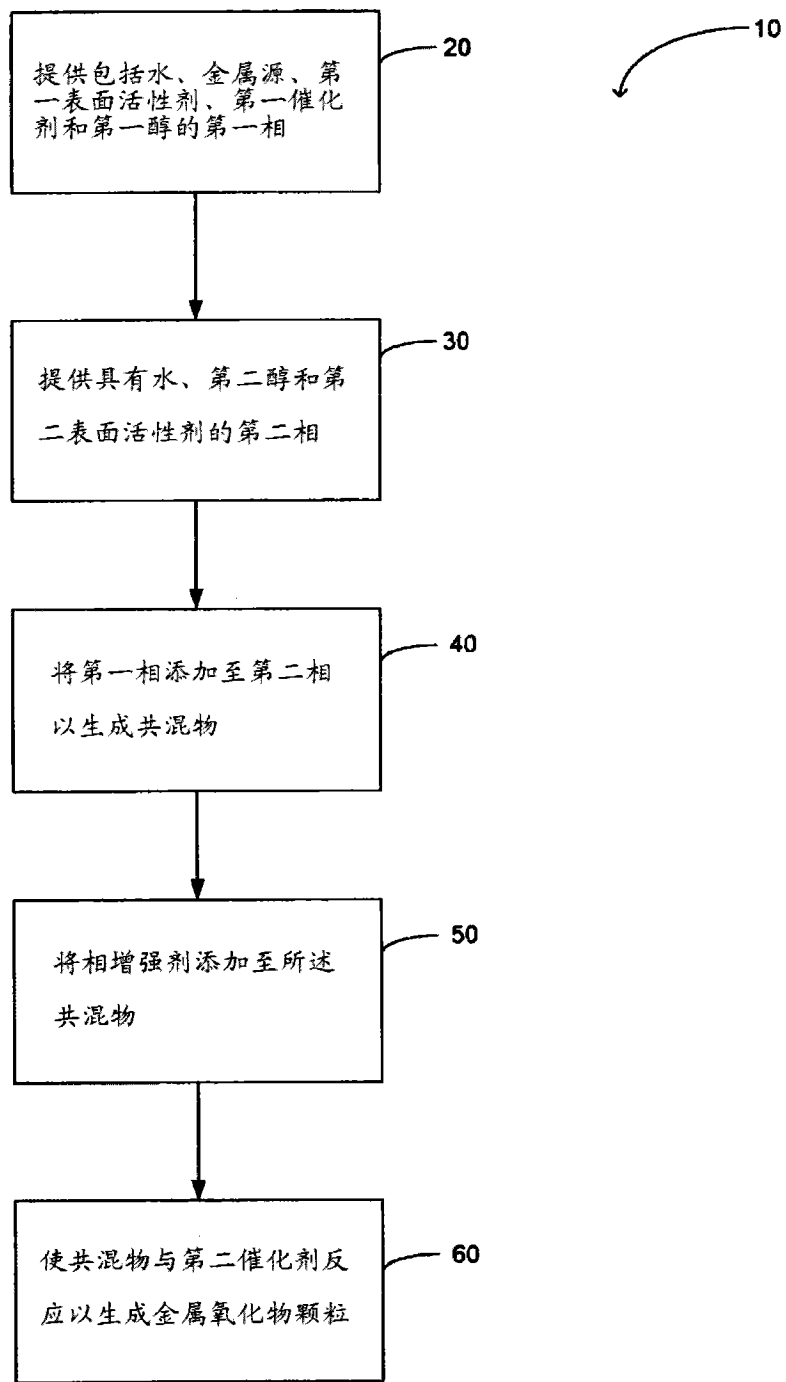


图 1

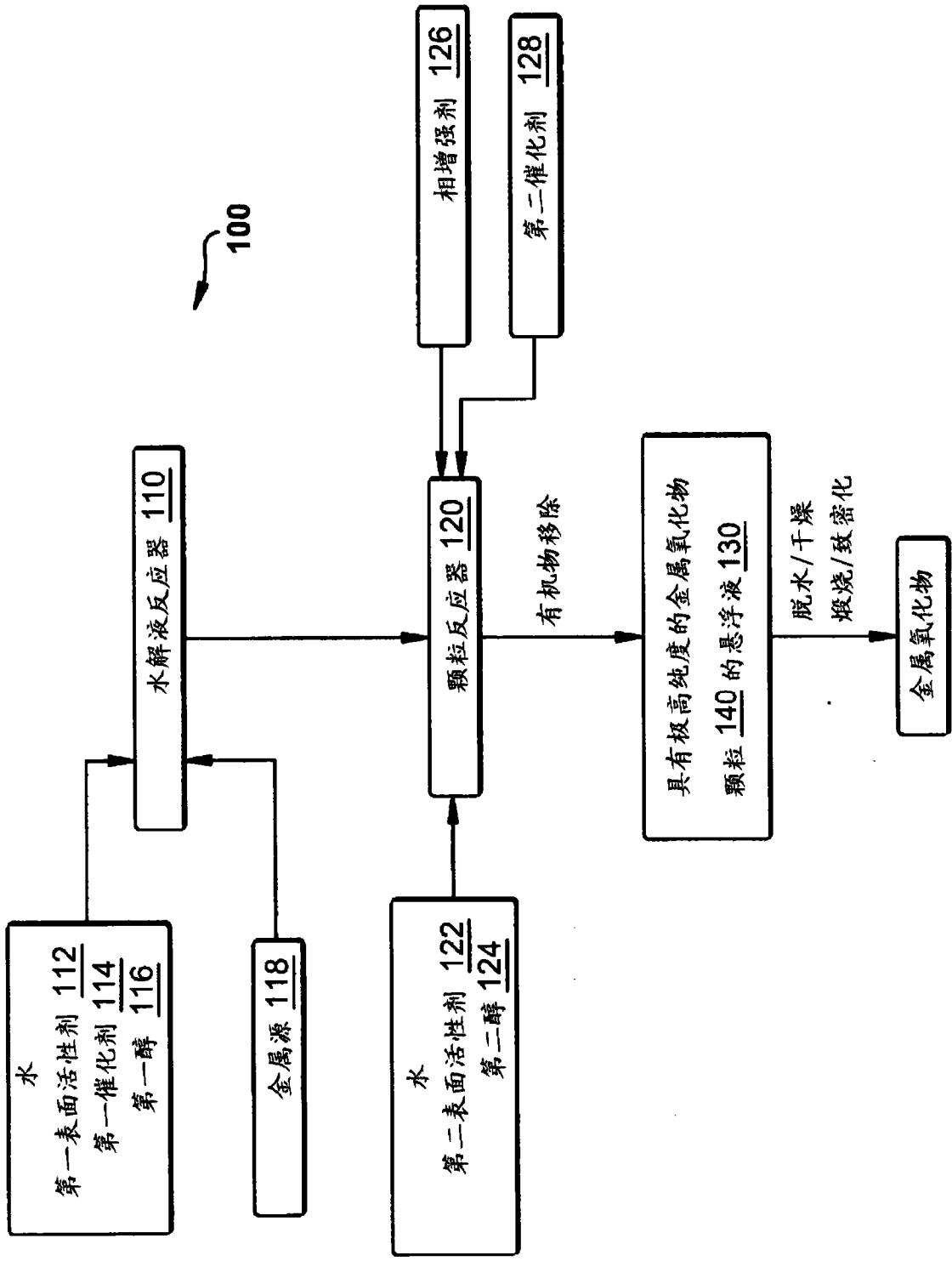


图 2



图 3



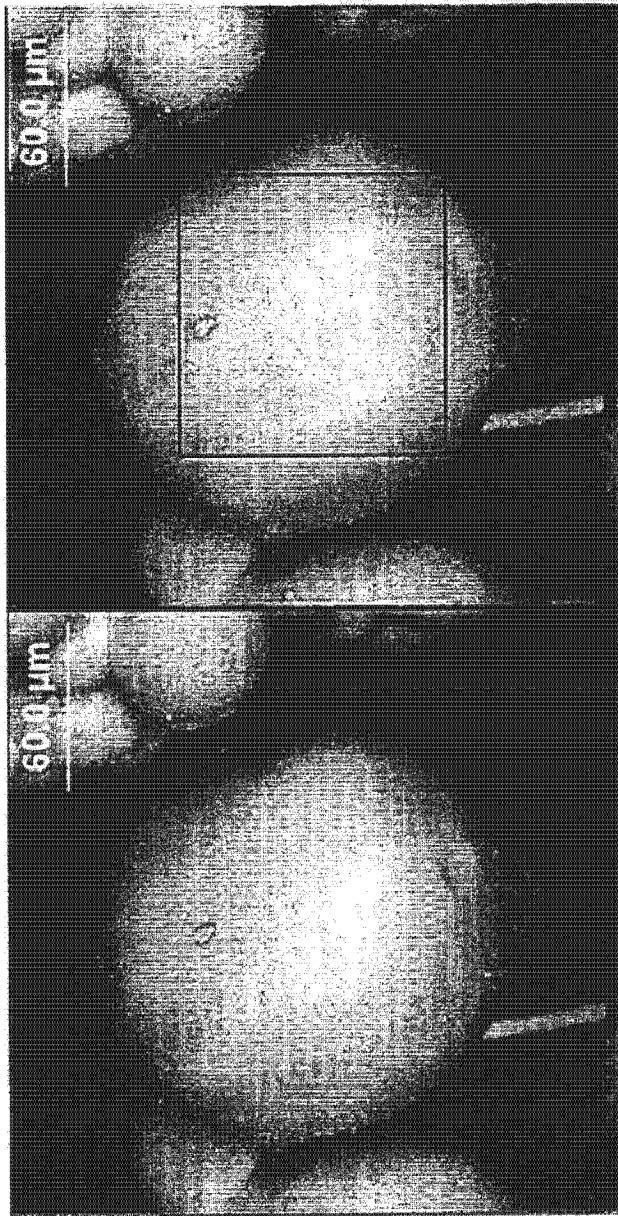


图 4

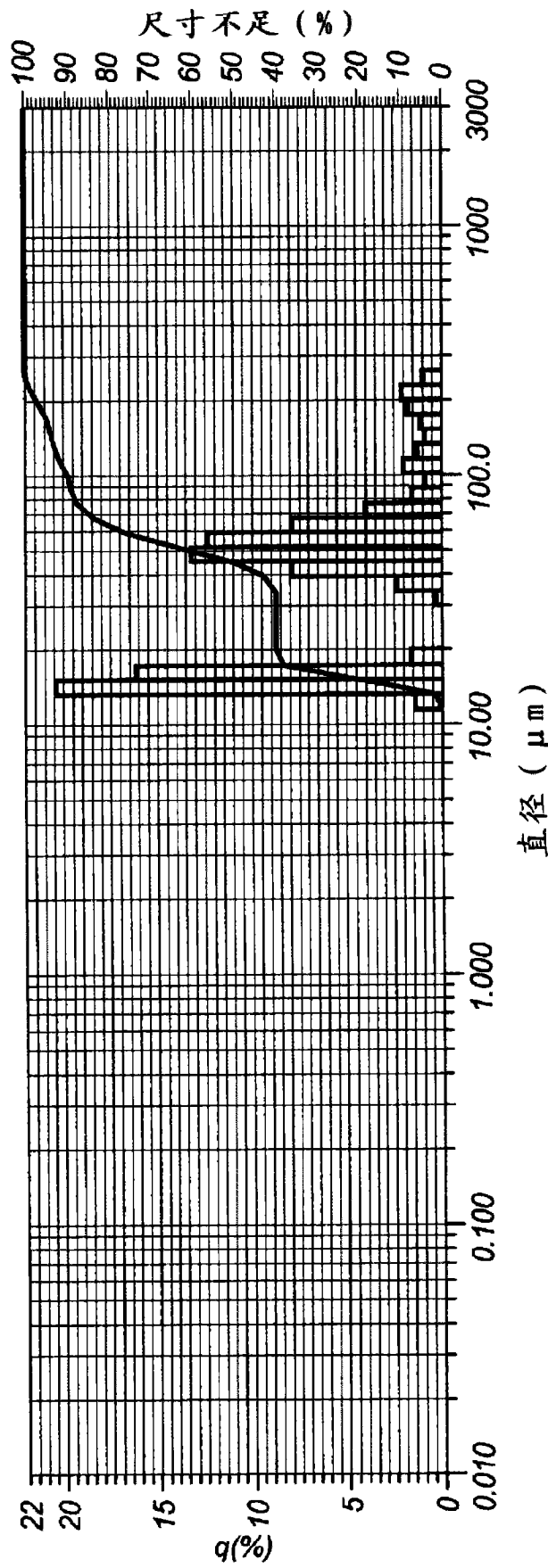


图 5

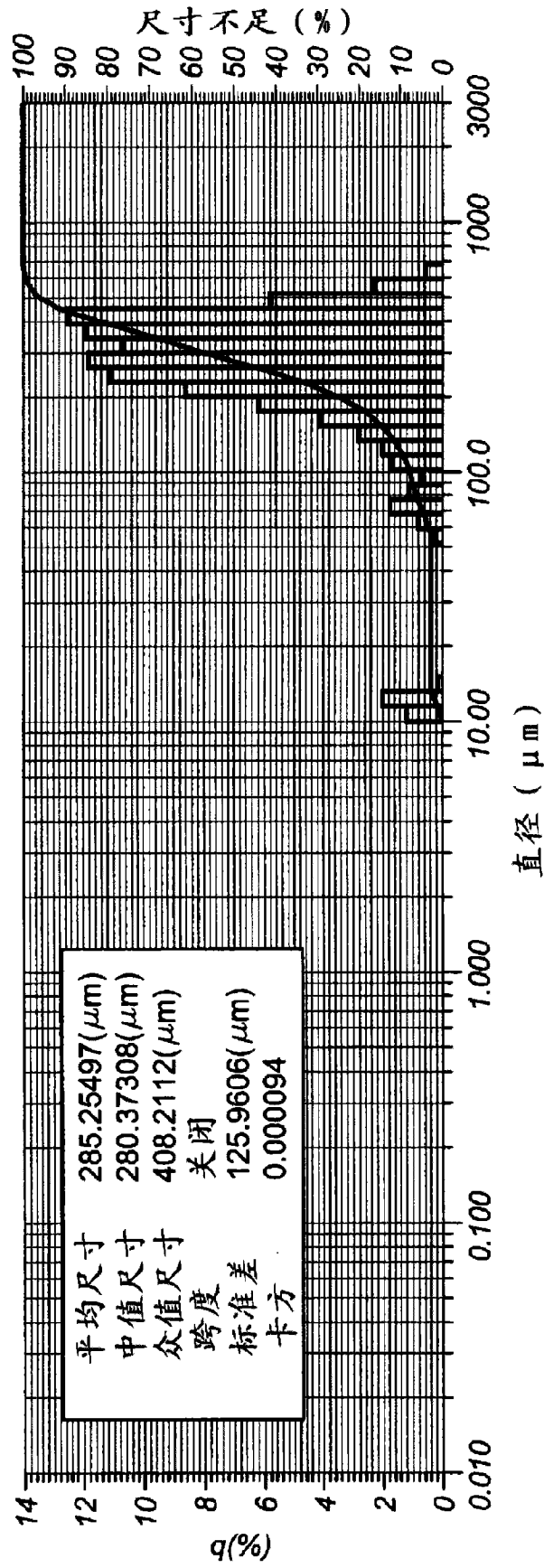


图 6

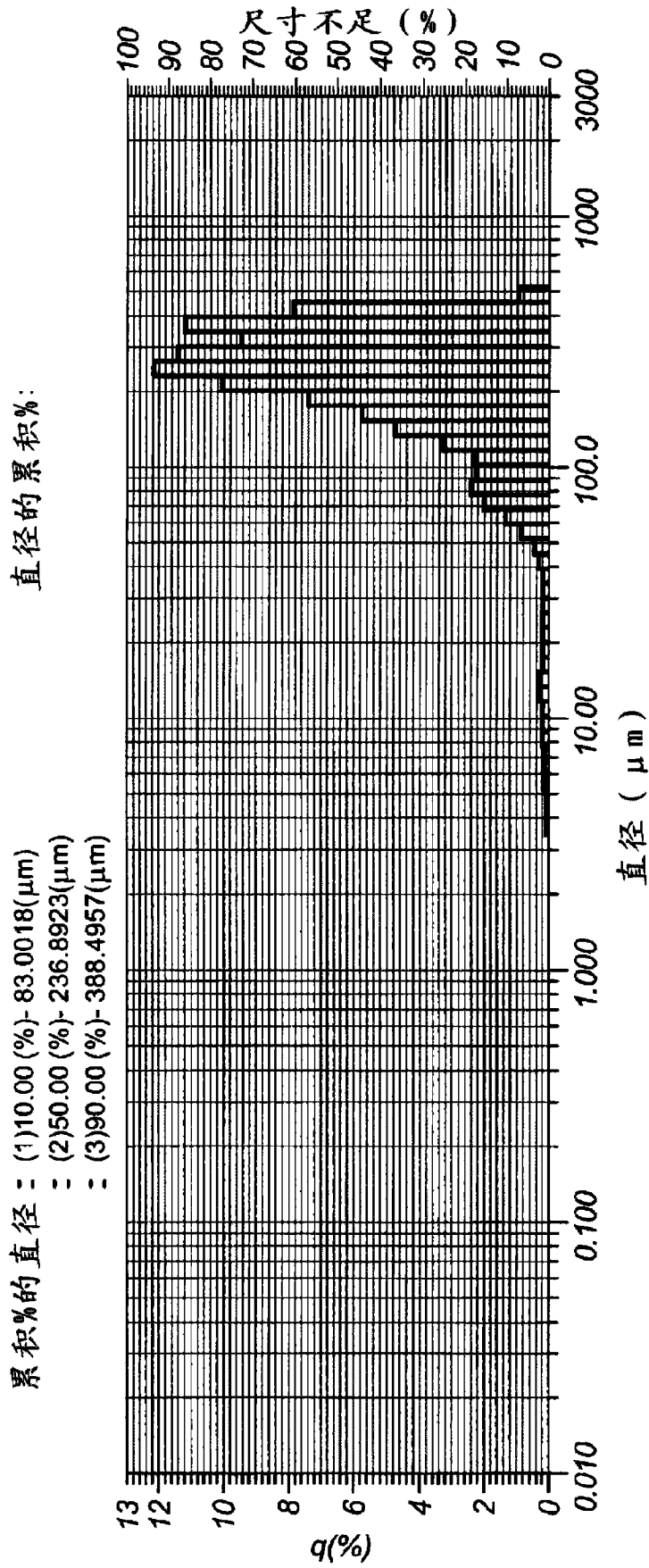


图 7

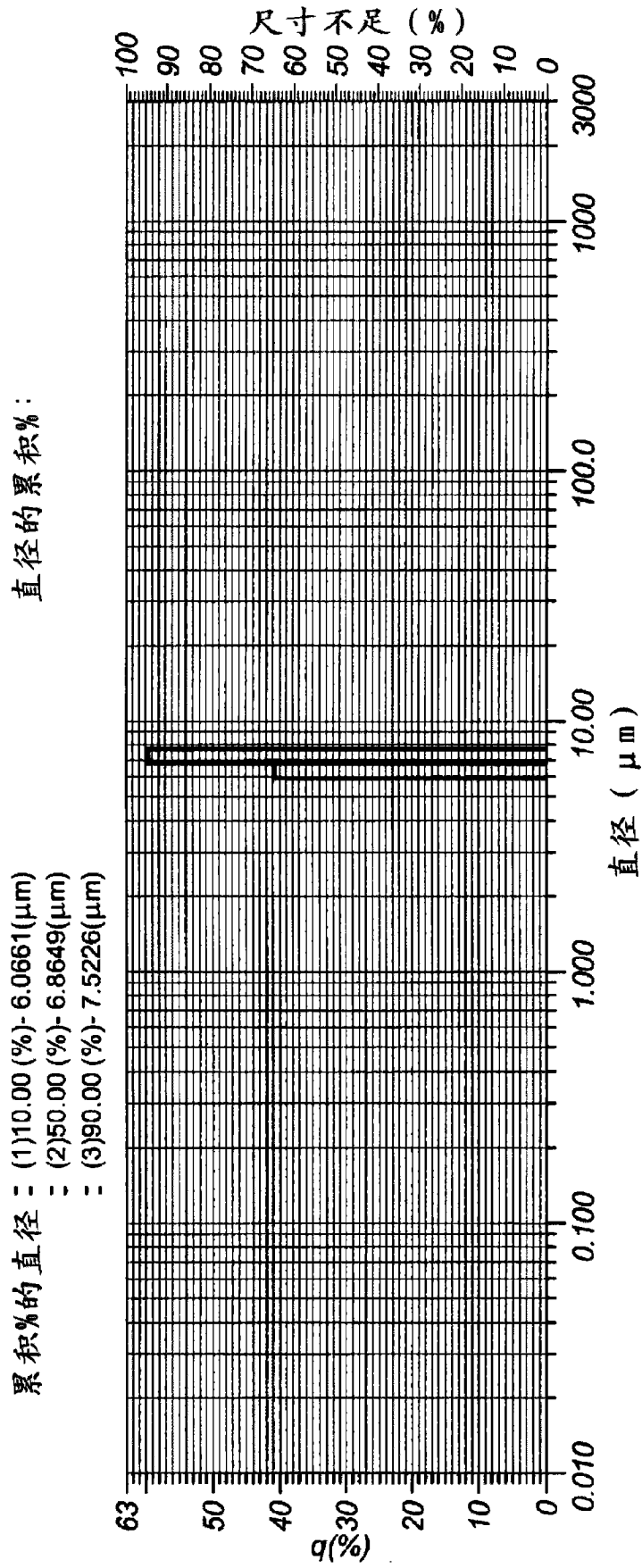


图 8

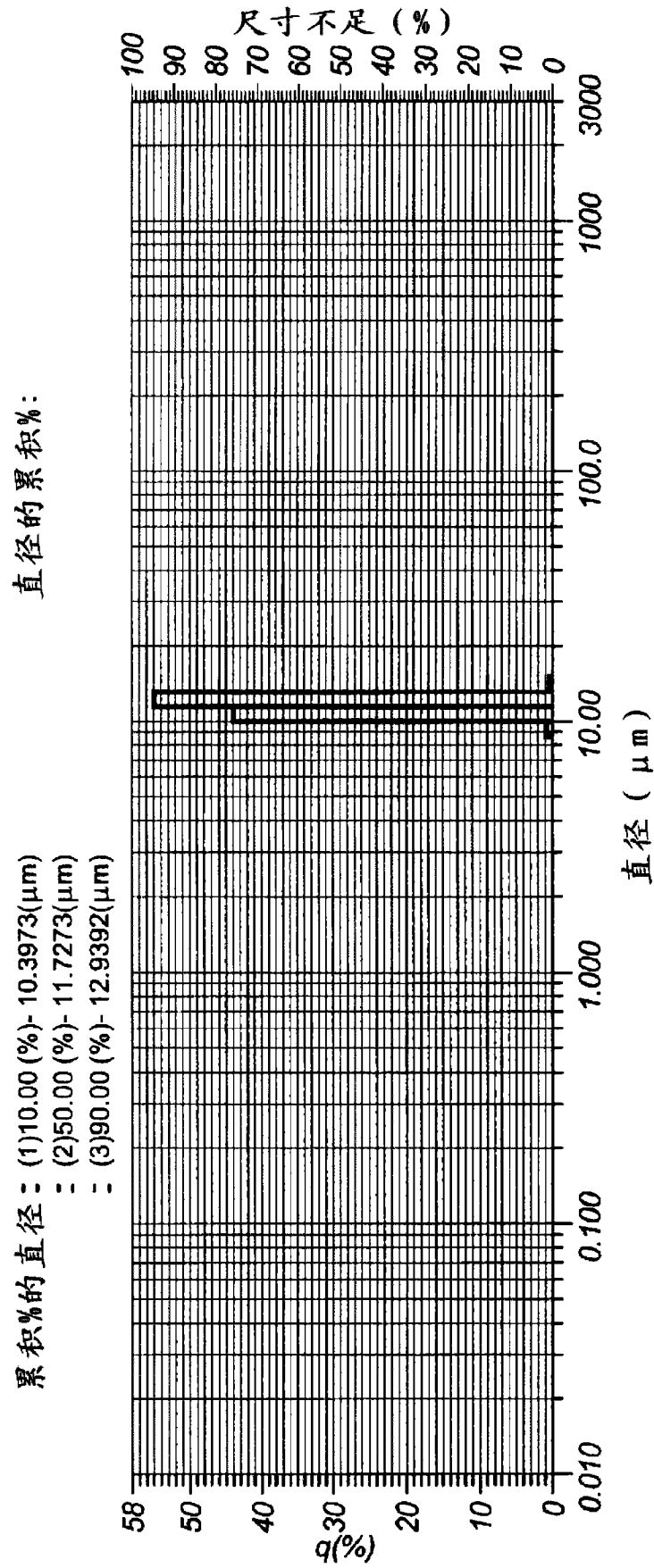


图 9