



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년10월24일  
(11) 등록번호 10-1911566  
(24) 등록일자 2018년10월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C01B 33/193 (2006.01) C03B 19/10 (2006.01)  
C03C 3/06 (2006.01)  
(21) 출원번호 10-2013-7024272  
(22) 출원일자(국제) 2012년02월10일  
심사청구일자 2016년12월28일  
(85) 번역문제출일자 2013년09월13일  
(65) 공개번호 10-2014-0022380  
(43) 공개일자 2014년02월24일  
(86) 국제출원번호 PCT/EP2012/052251  
(87) 국제공개번호 WO 2012/113655  
국제공개일자 2012년08월30일  
(30) 우선권주장  
10 2011 004 532.5 2011년02월22일 독일(DE)  
(56) 선행기술조사문헌  
KR1020020066336 A\*  
WO2010037702 A1\*  
\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자  
에보닉 데구사 게엠베하  
독일 45128 에센 렐링하우저 스트라쎄 1-11  
(72) 발명자  
판츠, 크리스티안  
독일 50389 베젤링-베르츠도르프 엠스슈트라쎄 1  
4아  
티츠, 구이도  
독일 52396 하임바흐 장크트-미하엘-슈트라쎄 37  
(뒷면에 계속)  
(74) 대리인  
양영준, 김영

전체 청구항 수 : 총 33 항

심사관 : 정현아

(54) 발명의 명칭 석영 유리 응용분야를 위한 고순도 이산화규소 과립 및 상기 과립의 제조 방법

(57) 요약

본 발명에 이르러, 통상적인 저렴한 물유리 등급이 강산성 매질에서 반응하여 고순도 실리카 유형을 형성하고 이를 염기로 처리하면 낮은 실란올 기 함량을 갖는 유리 제품으로 추가로 가공될 수 있는 생성물을 야기하는 것으로 밝혀졌다.

(72) 발명자

**필러, 스벤**

독일 53125 본 하인리히-디트마이어-슈트라쎈 33

**루프, 마르쿠스**

독일 53347 알프터-비터술릭크 겔토프슈트라쎈 44  
아

**프링스, 보도**

독일 33758 솔로스 홀테 그라우토프베크 106베

**라울레데르, 하르트비크**

독일 79618 라인펠덴 울란베크 51아

**베니슈, 유르겐**

독일 53359 라인바흐 칸배커슈트라쎈 1

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

알칼리 금속 함량 0.01 내지 10.0 ppm, 알칼리 토금속 함량 0.01 내지 10.0 ppm, 붕소 함량 0.001 내지 1.0 ppm, 인 함량 0.001 내지 1.0 ppm, 질소 기공 부피 0.01 내지 1.5 ml/g, 최대 기공 치수 5 내지 500 nm, 및 탄소 함량 0.01 내지 40.0 ppm을 특징으로 하는 고순도 실리카 과립.

#### 청구항 2

제1항에 있어서, 최대 기공 치수 5 내지 200 nm를 특징으로 하는 고순도 실리카 과립.

#### 청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 질소 기공 부피 0.01 내지 1.0 ml/g을 특징으로 하는 고순도 실리카 과립.

#### 청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 질소 기공 부피 0.01 내지 0.6 ml/g을 특징으로 하는 고순도 실리카 과립.

#### 청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 염소 함량 0.01 내지 100.0 ppm을 특징으로 하는 고순도 실리카 과립.

#### 청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서, 입자 크기 분포 0.1 내지 2000  $\mu\text{m}$ 를 특징으로 하는 고순도 실리카 과립.

#### 청구항 7

제1항 또는 제2항에 있어서, 입자 크기 분포 10 내지 1000  $\mu\text{m}$ 를 특징으로 하는 고순도 실리카 과립.

#### 청구항 8

제1항 또는 제2항에 있어서, 입자 크기 분포 100 내지 800  $\mu\text{m}$ 를 특징으로 하는 고순도 실리카 과립.

#### 청구항 9

규소-결합된 OH 기의 함량 0.1 내지 150 ppm을 특징으로 하는, 제1항 또는 제2항에 따른 고순도 실리카 과립을 사용하여 제조된 제품.

#### 청구항 10

제9항에 있어서, 규소-결합된 OH 기의 함량 0.1 내지 80 ppm을 특징으로 하는 제품.

#### 청구항 11

제9항에 있어서, 규소-결합된 OH 기의 함량 0.1 내지 60 ppm을 특징으로 하는 제품.

#### 청구항 12

제1항 또는 제2항에 있어서, 유리 제품의 제조, 또는 불순물-민감성 석영 유리 응용분야를 위해 사용되는 고순도 실리카 과립.

#### 청구항 13

점도가 0.1 내지 10,000 포이즈인 실리케이트 용액을 산성화제를 포함하며 2.0 미만의 pH를 갖는 초기 충전물에 첨가하되, 첨가 동안 pH가 항상 2.0 미만이 되도록 하며 첨가하고, 여기서 수득된 실리카를 후속적으로 2.0 미만의 pH를 갖는 산성 세척 매질로 1회 이상 처리한 후, 중성이 되도록 세척하고, 이를 염기 처리에 적용시키고, 마지막으로 200 내지 1000  $\mu\text{m}$  범위의 입자 크기 분획을 제거하고 600°C 이상에서 소결시키는, 고순도 실리카

과립의 제조 방법.

#### 청구항 14

제13항에 있어서, 산성화제를 포함하는 초기 충전물의 pH가 1.5 미만인 방법.

#### 청구항 15

제13항에 있어서, 산성화제를 포함하는 초기 충전물의 pH가 1.0 미만인 방법.

#### 청구항 16

제13항에 있어서, 산성화제를 포함하는 초기 충전물의 pH가 0.5 미만인 방법.

#### 청구항 17

제13항 내지 제16항 중 어느 한 항에 있어서, 첨가된 실리케이트 용액의 점도가 0.4 내지 1000 포이즈인 방법.

#### 청구항 18

제13항 내지 제16항 중 어느 한 항에 있어서, 첨가된 실리케이트 용액의 점도가 5 포이즈 초과인 방법.

#### 청구항 19

제13항 내지 제16항 중 어느 한 항에 있어서, 첨가된 실리케이트 용액의 점도가 2 포이즈 미만인 방법.

#### 청구항 20

제13항 내지 제16항 중 어느 한 항에 있어서, 실리케이트 용액의 첨가 동안 pH가 항상 1.5 미만이고 세척 매질의 pH가 또한 1.5 미만인 방법.

#### 청구항 21

제13항 내지 제16항 중 어느 한 항에 있어서, 실리케이트 용액의 첨가 동안 pH가 항상 1.0 미만이고 세척 매질의 pH가 또한 1.0 미만인 방법.

#### 청구항 22

제13항 내지 제16항 중 어느 한 항에 있어서, 실리케이트 용액의 첨가 동안 pH가 항상 0.5 미만이고 세척 매질의 pH가 또한 0.5 미만인 방법.

#### 청구항 23

제13항 내지 제16항 중 어느 한 항에 있어서, 염기 처리 전에 실리카를 중성이 되도록 세척하되, 그 목적으로 사용된 탈염수가 100  $\mu$ S 미만, 또는 10  $\mu$ S 미만의 전도성을 가질 때까지 중성이 되도록 세척하는 방법.

#### 청구항 24

제13항 내지 제16항 중 어느 한 항에 있어서, 실리카의 염기 처리를 질소 염기를 사용하여 수행하는 방법.

#### 청구항 25

제24항에 있어서, 질소 염기가 암모니아인 방법.

#### 청구항 26

제24항에 있어서, 질소 염기가 1급 아민, 2급 아민 또는 3급 아민이거나, 또는 1급 아민, 2급 아민 및 3급 아민 중 적어도 하나를 포함하는 것인 방법.

#### 청구항 27

제13항 내지 제16항 중 어느 한 항에 있어서, 염기 처리를 승온 및/또는 승압에서 수행하는 방법.

#### 청구항 28

제13항 내지 제16항 중 어느 한 항에 있어서, 탈염수를 사용한 염기 처리 후 실리카를 세척하고, 건조시키고, 분쇄하는 방법.

#### 청구항 29

제13항 내지 제16항 중 어느 한 항에 있어서, 200 내지 600  $\mu\text{m}$  범위의 입자 크기 분획을 제거하는 방법.

#### 청구항 30

제13항 내지 제16항 중 어느 한 항에 있어서, 200 내지 400  $\mu\text{m}$  범위의 입자 크기 분획을 제거하는 방법.

#### 청구항 31

제13항 내지 제16항 중 어느 한 항에 있어서, 250 내지 350  $\mu\text{m}$  범위의 입자 크기 분획을 제거하는 방법.

#### 청구항 32

제13항 내지 제16항 중 어느 한 항에 있어서, 제거된 입자 크기 분획을 1000℃ 이상에서 소결시키는 방법.

#### 청구항 33

제13항 내지 제16항 중 어느 한 항에 있어서, 제거된 입자 크기 분획을 1200℃ 이상에서 소결시키는 방법.

#### 청구항 34

삭제

### 발명의 설명

### 기술 분야

[0001] 본 발명은 고순도 실리카 과립, 그의 제조 방법 및 석영 유리 응용분야를 위한 그의 용도에 관한 것이다.

### 배경 기술

[0002] 특정 유리 응용분야, 특히 석영 유리 응용분야는 최종 유리 제품에서의 최소 함량의 기포 또는 OH 기와 함께, 사용된 고순도의 실리카를 필요로 한다.

[0003] 무정형 실리카에서 비롯된, 과립을 제조하는 많은 방법이 알려져 있다. 적합한 출발 물질은 졸-겔 방법에 의해 제조된 실리카, 침강 실리카 또는 발연 실리카일 수 있다. 제조는 통상적으로 실리카의 응집을 포함한다. 이는 습식 과립화에 의해 수행할 수 있다. 습식 과립화의 경우에, 졸은 콜로이드 실리카 분산액으로부터 끊임없는 혼합 또는 교반에 의해 생성되고, 그로부터 수분의 점차적인 제거로 부서지기 쉬운 물질이 생성된다. 습식 과립화에 의한 제조는, 특히 과립의 순도에 관한 요구가 높은 경우는, 번거롭고 비용이 많이 든다.

[0004] 게다가 실리카를 압축시킴으로써 과립을 수득할 수 있다. 발연 실리카는 매우 건조하기 때문에 결합제 없이 발연 실리카를 압축하기가 어렵고, 모세관력으로는 입자 결합을 초래할 수 없다. 발연 실리카는 극도의 분말도(fineness), 낮은 벌크 밀도, 높은 비표면적, 매우 높은 순도, 매우 실질적으로 구형인 입자 입자 형상 및 기공(pore)의 부재가 주목할 만하다. 발연 실리카는 흔히 정전기 이유로 응집을 더욱 어렵게 만드는 높은 표면 전하를 갖는다.

[0005] 그럼에도 불구하고, 발연 실리카의 압축은, 대안이 없기 때문에, 지금까지 실리카 과립(실리카 유리로도 칭해짐)을 제조하는 바람직한 방법이 되어 왔다.

[0006] US 4042361은 발연 실리카를 사용하는, 실리카 유리의 제조 방법을 개시한다. 발연 실리카를 물에 혼입하여 조가능한 분산액을 형성한 다음, 물을 열적으로 제거하고, 단편화된 잔류물을 1150 내지 1500℃에서 하소시킨 다음 크기 1 내지 100  $\mu\text{m}$ 의 과립으로 분쇄하고 유리로 만든다. 이렇게 제조된 실리카 유리의 순도는 현재의 응용분야에서 불충분하다. 제조 방법은 번거롭고 비용이 많이 든다.

[0007] WO 91/13040은 또한 발연 실리카를 사용하여 실리카 유리를 제조하는 방법을 개시한다. 방법은 약 5 내지 약

55 중량%의 고체 함량을 갖는 발연 실리카의 수성 분산액을 제공하고, 수성 분산액을 약 100 내지 약 200℃ 온도의 오븐에서 건조시키고 다공성 잔류물을 분쇄함으로써 수성 분산액을 다공성 입자로 전환시키는 것을 포함한다. 그 후 약 1200℃ 미만의 온도에서 0.2 내지 0.8 기압 범위의 부분 증기압을 갖는 분위기에서 다공성 입자를 소결시킨다. 약 3 내지 1000  $\mu\text{m}$ 의 입자 직경, 약 1  $\text{m}^2/\text{g}$  미만의 질소 BET 표면적 및 약 50 ppm 미만의 총 불순물 함량 (금속 불순물의 함량은 15 ppm 미만임)을 갖는 고순도 실리카 유리 과립이 수득된다.

[0008] EP-A-1717202는 특정 방법에 의해 탬핑 밀도(tamped density) 150 내지 800 g/l로 압축된 발연 실리카를 소결시키는, 실리카 유리 과립의 제조 방법을 개시한다. DE-A-19601415에 개시된 해당 압축은 물에 분산된 실리카에 대한 분무 건조 조작과 150 내지 1100℃에서의 후속 열 처리이다. 이렇게 수득된 과립은 소결시킬 수 있지만, 기포가 없는 실리카 유리 과립을 제공하지는 않는다.

[0009] 또한, 졸-겔 방법에서 비롯되는 실리카 과립의 제조 방법이 알려져 있다.

[0010] EP-A-1258456은, 예를 들어, 규소 알콕시드를 가수분해시킨 다음 발연 실리카 분말을 첨가하여 졸을 형성한 다음; 졸을 겔로 전환시키고, 겔을 건조시키고 마지막으로 소결시키는, 모노리스(monolith) 유리체의 제조 방법을 개시한다.

[0011] 규소 알콕시드 및 발연 실리카 분말을 사용하는 졸-겔 방법을 기반으로 하는 방법이 또한 문서 EP-A-1283195에 개시되어 있다.

[0012] 원칙적으로, 후자의 방법은 모두 동일한 패턴에 따른다. 먼저, 알콕시드를 가수분해시켜 겔로 전환되는 졸의 형성과 함께 실리카를 제공하고, 겔을 건조시키고 마지막으로 소결시킨다. 해당 방법은 수개의 단계를 포함하고, 힘이 들며, 공정 변수에 민감하며, 불순물을 생성하기 쉽다. 추가의 인자는, 졸-겔 방법에 의해 수득가능한 제품의 경우에, 비교적 많은 양의 문제가 되는 실란을 기가 최종 유리체에 잔류하게 되고 거기에 원치않는 기포의 형성을 야기한다는 것이다.

[0013] 또한 가능한, 클로로실란을 사용하는 제조는, 유리에 염소 기의 농도가 상승하게 되고, 이는 석영 유리 제품의 사용의 특정 분야에 허용되지 않는다는 단점을 갖는다. 알킬- 또는 알킬실란의 유기 라디칼의 잔기는 또한 최종 유리체에 문제, 예컨대 검은 반점 또는 기포 형성을 야기할 수 있다. 이러한 실리카 품질의 경우에, 탄소 함량은 복잡한 산화 처리에 의해 감소되어야 하고 (예를 들어 DE69109026에 기재됨), 실란을 기 함량은 에너지 집약적이고 비용이 많이 드는 방식으로 부식성 염소화제의 사용으로 감소되어야 한다 (예를 들어, US3459522에 기재됨).

[0014] 매우 높은 순도의 요구의 경우에, 원칙적으로 열수 실리카를 사용할 수 있다. 그러나, 이들 석영 품질의 성장 속도가 매우 낮아, 의도된 석영 유리 응용분야를 위한 비용이 용납될 수 없다.

[0015] 특정의 가공된 천연 석영, 예를 들어 유니민(Unimin)으로부터의 IOTA 품질의 사용은, 고순도 및 낮은 실란을 기 함량을 보장하지만, 충분히 높은 품질을 갖는 침착물이 전세계적으로 거의 없다. 제한된 공급 상황으로 비용이 높아지고, 이 또한 표준 석영 유리 응용분야에 용납될 수 없다.

### 발명의 내용

[0016] 따라서 본 발명의 목적은 석영 유리 응용분야를 위한 고순도 실리카 과립 및 그의 저렴한 제조 방법을 제공하는 것이었다.

[0017] 본 발명의 추가의 목적은 해당 과립 및 이를 사용하여 수득가능한 제품이 석영 유리 응용분야에 적합함을 보장하는 것이었고; 이러한 맥락에서, 낮은 함량의 실란을 기가 특히 필요하며 그 이유는 이것이 유리체의 제조 과정에서 원치않는 기포 형성의 정도에 결정적으로 영향을 미치기 때문이다.

[0018] 해당 조사 연구는 통상적인 저렴한 물유리 품질은 강산성 매질에서 반응하여 고순도 실리카 유형을 제공하고, 이를 염기로 처리하면 추가로 가공되어 낮은 실란을 기 함량을 갖는 유리체를 제공할 수 있는 생성물을 야기한다는 것을 밝혀냈다.

[0019] 상기 언급된 목적, 및 선행 기술로부터 명백한 추가의 목적은, 특허청구범위의 청구항 1에 따른 신규한 고순도 실리카 유형, 및 청구항 14에 따른 방법에 의해 달성된다. 본 발명의 유리한 실시양태 및 구성은 종속항 및 설명으로부터 추론될 수 있다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0020] 본 발명은 방법 단계 a. 내지 j.로 나뉘 수 있지만, 모든 방법 단계가 반드시 수행될 필요는 없고; 더욱 특히, 단계 c.에서 수득된 실리카의 건조 (단계 f.)는 임의로 생략할 수 있다. 본 발명에 따른 방법의 개요는 다음과 같이 제시될 수 있다:
- [0021] a. 2.0 미만, 바람직하게는 1.5 미만, 보다 바람직하게는 1.0 미만, 가장 바람직하게는 0.5 미만의 pH를 갖는 산성화제의 초기 충전물을 제조하는 단계,
- [0022] b. 실리케이트 용액을 제공하는 단계 (유리하게는 특정 점도 범위 이내에 침전에 의해 정제된 특히 산화규소의 제조를 위한 점도를 확립하는 것이 가능하고;
- [0023] 특히 0.1 내지 10,000 포이즈의 점도가 바람직하지만, 이러한 점도 범위는 - 추가 공정 파라미터의 결과로서 - 하기 상세히 설명된 바와 같이 - 방법 체제에 따라 추가로 확대될 수 있음),
- [0024] c. 생성된 침전 현탁액의 pH가 항상 2.0 미만, 바람직하게는 1.5 미만, 보다 바람직하게는 1.0 미만, 가장 바람직하게는 0.5 미만이도록 하는 방식으로, 단계 b.로부터의 실리케이트 용액을 단계 a.로부터의 초기 충전물에 첨가하는 단계,
- [0025] d. 생성 실리카를 제거하고 세척하는 단계 (세척 매질은 2.0 미만, 바람직하게는 1.5 미만, 보다 바람직하게는 1.0 미만, 가장 바람직하게는 0.5 미만의 pH를 가짐),
- [0026] e. 탈염수의 전도성이 100  $\mu$ S 미만, 바람직하게는 10  $\mu$ S 미만의 값을 가질 때까지 탈염수를 사용하여 실리카를 중성이 되도록 세척하는 단계,
- [0027] f. 생성 실리카를 건조시키는 단계,
- [0028] g. 실리카를 염기로 처리하는 단계,
- [0029] h. 실리카를 탈염수로 세척하고, 건조시키고 건조 잔류물을 분쇄하는 단계,
- [0030] i. 생성된 실리카 파립을 200 내지 1000  $\mu$ m, 바람직하게는 200 내지 600  $\mu$ m, 보다 바람직하게는 200 내지 400  $\mu$ m, 특히 250 내지 350  $\mu$ m 범위의 입자 크기 분획으로 체질하는 단계, 및
- [0031] j. 실리카 분획을 600°C 이상, 바람직하게는 1000°C 이상, 보다 바람직하게는 1200°C 이상에서 소결시키는 단계.
- [0032] 본 발명에 따르면, 이하에 침전 산으로서 지칭되는 매질 (여기로 수성상에 용해된 산화규소, 특히 물유리 용액이 방법 단계 c.에서 적가됨)은 항상 강산성이어야 한다. "강산성"은 2.0 미만, 특히 1.5 미만, 바람직하게는 1.0 미만, 보다 바람직하게는 0.5 미만의 pH를 의미하는 것으로 이해된다. 목적은 pH가 그다지 많이 변화하지 않아 재현가능한 제품을 수득한다는 점에서 pH를 관측하는 것일 수 있다. 일정하거나 실질적으로 일정한 pH가 목적인 경우, pH는 +/- 1.0, 특히 +/- 0.5, 바람직하게는 +/- 0.2의 변동의 범위만을 나타내야 한다.
- [0033] 침전 산으로서 바람직하게는 사용되는 산성화제는 진한 형태 또는 묽은 형태의, 염산, 인산, 질산, 황산, 클로로술폰산, 술폴릴 클로라이드, 과염소산, 포름산 및/또는 아세트산, 또는 상기 언급된 산의 혼합물이다. 상기 언급된 무기산, 즉 광산이 특히 바람직하고, 이들 중에서 특히 황산이 바람직하다.
- [0034] 침전 생성물을 (침전) 산을 사용한 반복 처리, 즉 침전 생성물의 반복된 산 세척이 본 발명에 따라 바람직하다. 산 세척은 또한 상이한 농도의 상이한 산으로 그리고 상이한 온도에서 수행할 수 있다. 실리케이트 용액 또는 산의 첨가 동안 산성 반응 용액의 온도를 20 내지 95°C, 바람직하게는 30 내지 90°C, 보다 바람직하게는 40 내지 80°C에서 가열 또는 냉각함으로써 유지한다.
- [0035] 세척 매질은 바람직하게는 유기 및/또는 무기 수용성 산, 예를 들어 상기 언급된 산 또는 푸마르산, 옥살산 또는 고순도 물과 함께 완전히 제거될 수 있기 때문에 정제된 산화규소의 오염에 그 자체가 원인이 되지 않는 당업자에게 알려진 다른 유기 산의 수용액일 수 있다. 따라서, 침전 산으로서 및 세척 매질로서 둘 다 이들 자체가 산화규소의 오염을 야기하지 않을 경우 특히 C, H 및 O 원소로 이루어진 모든 유기 (수용성) 산의 수용액이 일반적으로 적합하다.
- [0036] 필요한 경우 세척 매질은 또한 물과 유기 용매의 혼합물을 포함할 수 있다. 적절한 용매는 고순도 알콜, 에컨대 메탄올, 에탄올, 프로판올 또는 이소프로판올이다.
- [0037] 본 발명에 따른 방법에서, 통상적으로는 침전 또는 산 정제의 과정에서 킬레이트제를 첨가하는 것은



불필요하다. 그럼에도 불구하고, 본 발명은 또한, 특정 실시양태로서, 착화제를 사용하여 행해지는 침전 또는 세척 산으로부터 금속 불순물의 제거를 포함하며, 이를 위해 착화제는 바람직하게는 - 반드시는 아니지만 - 고 체상에 대해 고정되는 것을 사용한다. 본 발명에 따라 사용가능한 금속 착화제의 한 예는 EDTA (에틸렌디아민 테트라아세테이트)이다. 또한 원치않는 금속 불순물용 지시약 또는 색 마커(colour marker)로서 과산화물을 첨가할 수 있다. 예를 들어, 존재하는 임의의 티탄 불순물을 색으로 확인하기 위하여 히드로퍼옥시드를 침전 현탁액 또는 세척 매질에 첨가할 수 있다.

- [0038] 산화규소 수용액은 알칼리 금속 및/또는 알칼리 토금속 실리케이트 용액, 바람직하게는 물유리 용액이다. 이러한 용액은 상업적으로 구매할 수 있거나 고체 실리케이트를 용해시킴으로써 제조할 수 있다. 게다가, 용액은 알칼리 금속 탄산염을 사용한 실리카의 분해로부터 수득하거나 실리카, 알칼리 금속 수산화물 및 물로부터 직접 승온에서 열수 공정을 통해 제조할 수 있다. 열수 공정은 소다 또는 칼리(potash) 공정에 비해 바람직할 수 있는데, 그 이유는 이것이 더 순수한 침강 실리카를 야기할 수 있기 때문이다. 열수 공정의 한 단점은 수득가능한 모듈러스 범위가 제한된다는 것이고; 예를 들어,  $\text{Na}_2\text{O}$ 에 대한  $\text{SiO}_2$ 의 모듈러스는 2 이하이고, 바람직한 모듈러스는 3 내지 4이며; 게다가, 열수 공정 후 물유리는 일반적으로 임의의 침전 전에 농축되어야 한다. 일반 용어로, 물유리의 제조는 당업자에게 그대로 알려져 있다.
- [0039] 구체적 실시양태에서, 물유리, 특히 나트륨 물유리 또는 칼륨 물유리의 수용액을 본 발명의 사용 전에 여과한 다음, 필요한 경우 농축한다. 고체의 용해되지 않은 구성성분을 제거하기 위한 물유리 용액 또는 실리케이트의 수용액의 임의의 여과는 공지된 공정에 의해 및 당업자에게 알려진 장치를 사용하여 수행될 수 있다.
- [0040] 산 침전 전에 실리케이트 용액은 바람직하게는 10 중량% 이상의 실리카 함량을 갖는다. 본 발명에 따라, 실리케이트 용액, 특히 나트륨 물유리 용액은 산 침전에 사용되고, 그의 점도는 0.1 내지 10,000 포이즈, 바람직하게는 0.2 내지 5000 포이즈, 보다 바람직하게는 0.3 내지 3000 포이즈, 가장 바람직하게는 0.4 내지 1000 포이즈 (실온, 20°C에서)이다.
- [0041] 침전을 수행하기 위해, 고점도 물유리 용액을 바람직하게는 산성화제에 첨가하고, 이는 산성 침전 현탁액을 형성한다. 본 발명에 따른 방법의 특정 실시양태에서, 점도가 약 5 포이즈, 바람직하게는 5 포이즈 초과인 실리케이트 또는 물유리 용액을 사용한다 (실온, 20°C에서).
- [0042] 추가의 구체적 실시양태에서, 점도가 약 2 포이즈, 바람직하게는 2 포이즈 미만인 실리케이트 또는 물유리 용액을 사용한다 (실온, 20°C에서).
- [0043] 본 발명에 따라 사용된 산화규소 또는 실리케이트 용액은 바람직하게는 모듈러스, 즉 실리카에 대한 금속 산화물의 중량비 1.5 내지 4.5, 바람직하게는 1.7 내지 4.2, 보다 바람직하게는 2.0 내지 4.0을 갖는다.
- [0044] 다양한 물질을 실리카의 염기성 처리를 위한 단계 g.에서 사용할 수 있다. 그 자체가 휘발성이거나 실온에서 물과 비교하여 상승된 증기압을 갖거나, 휘발성 물질을 방출할 수 있는 염기를 사용하는 것이 바람직하다. 화학 원소의 주기율표 주족 5족의 원소를 함유하는 염기, 특히 질소 염기가 추가로 바람직하고 이들 중에서도 암모니아가 매우 바람직하다. 본 발명에 따라 하나 이상의 1급 및/또는 2급 및/또는 3급 아민을 포함하는 물질 또는 물질 혼합물을 추가로 사용할 수 있다. 일반적으로, 염기성 물질 혼합물을 매우 다양한 상이한 조성물로 사용할 수 있고, 이들은 바람직하게는 하나 이상의 질소 염기를 함유한다.
- [0045] 바람직하게는, 반드시는 아니지만, 염기 처리는 승온 및/또는 승압에서 수행한다.
- [0046] 상이한 방법 단계를 수행하기 위해 사용되는 장치 구성은 본 발명에 따라 그다지 중요하지 않다. 건조 장치, 필터 등의 선택에서 중요한 것은 단지 방법 단계의 과정에서 실리카가 불순물로 오염되는 것을 배제하는 것이다. 이러한 조건을 고려해볼 때 개별 단계에 사용될 수 있는 유닛은 당업자에게 충분히 주지되어 있고 따라서 임의의 추가의 설명을 필요로 하지 않고; 실리카와 접촉하게 되는 부품 또는 부품 표면 (코팅)에 바람직한 물질은 특정 공정 조건 및/또는 석영 유리 하에 안정한 중합체이다.
- [0047] 신규 실리카 과립이 알칼리 금속 및 알칼리 토금속 함량 0.01 내지 10.0 ppm, 붕소 함량 0.001 내지 1.0 ppm, 인 함량 0.001 내지 1.0 ppm, 질소 기공 부피 0.01 내지 1.5 ml/g 및 최대 기공 치수 5 내지 500 nm, 바람직하게는 5 내지 200 nm를 갖는다는 점에 주목할 만하다. 실리카 과립의 질소 기공 부피는 바람직하게는 0.01 내지 1.0 ml/g, 특히 0.01 내지 0.6 ml/g이다.
- [0048] 본 발명의 과립의 추가 분석은 그의 탄소 함량이 0.01 내지 40.0 ppm이고 염소 함량은 0.01 내지 100.0 ppm이고; 본 발명의 맥락에서 ppm 수치는 항상 해당 화학 원소 또는 구조 단위의 중량부이다.



- [0049] 실리카 과립의 추가 가공을 위해, 적합한 입자 크기 분포는 0.1 내지 3000  $\mu\text{m}$ , 바람직하게는 10 내지 1000  $\mu\text{m}$ , 보다 바람직하게는 100 내지 800  $\mu\text{m}$ 이다. 바람직하지만 의무적인 것은 아닌 실시양태에서, 추가 공정은 과립을 규정된 스팀 농도 (이는 바람직하게는 처음에는 비교적 높고 그 다음 감소됨)의 존재하에 가열 단계에 의해 용융시켜 낮은 수준의 기포와 함께 유리체를 제공하는 방식으로 수행한다.
- [0050] 본 발명의 고순도 실리카 과립은 다양한 응용분야를 위해, 예를 들어 석영 튜브 및 석영 도가니의 제조를 위해, 광섬유의 제조를 위해 및 에폭시드 성형 조성물을 위한 충전제로서 사용될 수 있다. 본 발명의 생성물은 또한 석영 도가니 제조를 위해 몰드에서 우수한 유동 특성 및 높은 패킹(packing) 밀도를 보장하기 위해 사용될 수 있고; 이들 생성물 특성은 또한 에폭시드 성형 조성물에서 높은 고형물 로딩을 달성하기 위해 유용할 수 있다. 본 발명의 실리카 과립은 각 경우에 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 함량 10 ppm 미만을 갖고 1 ml/g 미만의 작은 질소 기공 부피를 특징으로 한다.
- [0051] 특히 입자 크기 범위 50 내지 2000  $\mu\text{m}$ 에서, 생성물은 놀랍게도 소결되어 총 150 ppm 미만의 실란을 기 함량을 갖는 사실상 기포가 없는 유리체를 제공한다. 해당 생성물은 바람직하게는 실란을 기 함량 (규소-결합된 OH 기의 중량부) 0.1 내지 100 ppm, 보다 바람직하게는 0.1 내지 80 ppm, 특히 0.1 내지 60 ppm을 갖는다.
- [0052] 이와 달리, 이들 고품질 유리체의 제조는 염소화제를 사용하는 임의의 종류의 처리에 대한 필요가 전혀 없이 가능하고 또한 열적 처리에서의 구체적 기체, 예컨대 오존 또는 헬륨의 사용을 생략한다.
- [0053] 따라서 본 발명의 실리카 과립은, 모든 종류, 즉 고투명성 응용분야를 비롯한 석영 유리 응용분야를 위한 성형체의 제조용 원료로서 현저히 적합하다. 더욱 특히, 적합성은 전자 공학 및 반도체 산업을 위한 제품의 제조 및 유리 또는 광도파관의 제조를 포함한다. 실리카 과립은 게다가 도가니의 제조에 매우 적합하고, 태양전지 규소 제조를 위한 도가니에 특히 강조된다.
- [0054] 본 발명의 고순도 실리카 과립을 사용하는 추가의 바람직한 분야는 고온 저항 절연 물질, 극히 매우 낮은 방사능을 가질 수 있는 중합체 및 수지용 충전제, 및 마지막으로 고순도 세라믹, 촉매 및 촉매 지지체의 제조에서의 그의 원료의 사용이다.
- [0055] 본 발명이 실시예에 의해 이하에 설명되지만, 이러한 설명이 본 발명의 응용분야 범위에 관해 어떤 제한을 야기하고자 하는 것은 아니다:
- [0056] 1.) 방법 단계 a. 내지 f.에 따른 실리카의 제조
- [0057] 1800 리터의 14.1% 황산을 처음에 충전하고 이러한 초기 충전물에 1시간 이내에 펌프 순환으로 350 리터의 수성 37/40 물유리 용액 (밀도 = 1350  $\text{kg/m}^3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  함량 = 8%,  $\text{SiO}_2$  함량 = 26.8%,  $\%\text{SiO}_2/\%\text{Na}_2\text{O}$  모듈러스 = 3.35)을 첨가하였다. 첨가 과정에서, 밀리미터-크기 프리틀(prill)이 자발적으로 형성되었고, 이는 투수층을 형성하고, 물유리의 계속되는 첨가 동안, 800 리터/시간으로 체관을 통해 초기 충전물 함량의 펌핑된 순환 및 액상의 영구 균질화를 가능하게 한다.
- [0058] 물유리 용액의 첨가 동안 온도는 35°C 값을 초과하지 않아야 하며; 필요한 경우, 초기 충전물을 냉각함으로써 이러한 최대 온도의 준수가 보장되어야 한다. 물유리의 완전한 첨가 후, 내부 온도는 60°C로 상승되었고 1시간 동안 이 값에서 유지한 후, 합성 용액을 체관을 통해 방출시켰다.
- [0059] 수득된 생성물을 세척하기 위해, 초기 충전물을 60°C에서 대략 20분 이내에 1230 리터의 9.5% 황산으로 보충하였고, 이를 대략 20분 동안 순환으로 펌핑하고 다시 방출시켰다. 후속적으로 이러한 세척 조작을 80°C에서 황산을 사용하여 3회 더; 처음에는 16%로 그리고 그 다음은 9% 황산으로 2회 더 반복하였다. 마지막으로, 25°C에서 0.7% 황산을 사용하여 동일한 방식으로 4회 더 반복한 다음, 세척수가 6  $\mu\text{S}$ 의 전도성을 가질 때까지 탈염수를 사용한 세척을 실온에서 계속하였다. 수득된 고순도 실리카의 건조는 선택사항이다.
- [0060] 2.) 방법 단계 g. 내지 j.에 따른 실리카 과립의 제조
- [0061] 실시예 1
- [0062] 500 g의, 상기 기재된 방법에 의해 제조된 습윤 실리카 (고체 함량 23.6%)를 5 리터 캐니스터에서 500 g의 탈염수 및 50 g의 25% 암모니아 용액과 혼합하였다. 격렬하게 진탕한 후, 이 혼합물을 뚜껑을 채운 채 건조 캐비닛에서 밤새 방치하여 에이징시키고; 알칼리 에이징 공정 동안의 온도는 80°C이었다. 그 다음날, 생성물을 3000 ml 비커 (석영 유리)에 옮기고 500 ml의 탈염수로 매번 총 5회 세척한 후, 경사분리 해내고; 후속적으로, 비커 (석영 유리) 내 생성물을 밤새 160°C로 가열된 건조 캐비닛에서 건조시켰다. 건조 생성물을

250 내지 350  $\mu\text{m}$ 의 분획으로 분쇄하고 체질하였다. 20 g의 이러한 분획을 머플 가마에서 4시간 이내로 1000 ml 비커 (석영 유리)에서 1050℃로 가열하고 이 온도에서 1시간 동안 유지하고; 이를 가마에서 방치함으로써 서서히 냉각하였다.

[0063] 상기 언급된 체 분획의 추가의 20 g을 1250℃에서 소결시켰다 (이 외에는 동일한 조건 하임). 건조 캐비넷 건조 후 수득된 2개의 소결 생성물 및 물질의 BET 표면적 및 기공 부피를 측정하고; 게다가, 유리 막대를 이들 물질로부터 용해시키고, 이들 3개 모두는 높은 투명성과 낮은 기포 함량을 가졌다.

	BET 측정 1 [ $\text{m}^2/\text{g}$ ]	BET 측정 2 [ $\text{m}^2/\text{g}$ ]	PV 측정 1 [cc/g]	PV 측정 2 [cc/g]
출발 물질	795	823	0.510	0.528
$\text{NH}_3$ 및 160℃ 처리 후	131	131	0.464	0.439
1050℃ 처리 후	81.2	80.4	0.269	0.274
1250℃ 처리 후	0.1	0.0	0.006	0.007

[0064]

실시예 2

[0065]

2000 g의, 상기 기재된 방법에 의해 제조된 습윤 실리카 (고체 함량 35%)를 5 리터 캐니스터에서 2000 g의 탈염수 및 20 g의 25% 암모니아 용액과 혼합하였다. 격렬하게 진탕한 후, 이 혼합물을 뚜껑을 채운 채 건조 캐비넷에서 밤새 방치하여 에이징시키고; 알칼리 에이징 공정 동안의 온도는 80℃이었다. 그 다음날, 생성물을 5000 ml 비커 (석영 유리)에 옮기고 1000 ml의 탈염수로 매번 총 3회 세척한 후, 경사분리 해내고; 후속적으로, 생성물을 포셀린 접시에서 밤새 160℃로 가열된 건조 캐비넷에서 건조시켰다. 이러한 절차는 2000 g 초과 수율을 수득하기 위해 수회 반복하였다. 건조 생성물을 석영 유리 플라스크와 함께 3000 ml 석영 유리 비커에서 분쇄하여 125 내지 500  $\mu\text{m}$ 의 분획으로 체질하였다.

[0067]

600 g의 분획을 머플 가마에서 8시간 이내로 3000 ml 석영 유리 비커에서 600℃로 가열하고 이 온도에서 4시간 동안 유지한 후 밤새 냉각하였다. 그 다음날, 동일 샘플을 8시간 이내에 1200℃로 가열하고 이 온도에서 추가의 4시간 동안 유지하고; 밤새 냉각을 다시 수행하였다. 소결 생성물이 분쇄된 후, 500  $\mu\text{m}$  체를 통해 이를 다시 한번 여과하였다.

[0068]

이러한 소결 물질 및 건조 캐비넷에서 단지 건조된 생성물의 BET 표면적 및 기공 부피 둘 다를 측정하고; 유리 막대를 또한 생성물 각각으로부터 용해시켰다. 게다가, IR 분광법에 의해 실란올 기 측정을 소결 물질에 대해 수행하였다. 실란올 기 측정에서 보고된 값은 항상 ppm (중량부)으로 규모-결합된 OH 기의 함량에 상응한다.

	BET 측정 [ $\text{m}^2/\text{g}$ ]	PV 측정 [cc/g]	실란올 기 함량 (과립)	실란올 기 함량 (유리 막대)
출발 물질	828	0.545	77 400 ppm	측정불가
$\text{NH}_3$ 및 160℃ 처리 후	149	0.492	-	82 ppm
1200℃ 처리 후	0.1	0.004	395 ppm	85 ppm

[0069]

비교 실시예

[0070]

실시예 2에서 사용된 습윤 실리카의 분량 (고체 함량 35%)을, 50℃에서 온화하게 건조시킨 후, 사용하여 진동 체질에 의해 물질의 125 내지 500  $\mu\text{m}$  분획을 생성시켰고, 이는 본 발명의 처리 없이 유리 막대에 융합시켰다. 이 경우에 실란올 기 함량을 측정하기 위한 시도는 실패하였는데, 그 이유는 유리 막대의 높은 기포 함량, 즉 그로 인한 불투명성 때문이었다.

[0072]

실란올 기 함량의 측정을 위한 유리 막대의 제조:

[0073]

용해될 실리카 과립을 한쪽 말단에서 용해된 유리관으로 도입하고 고진공하에 제거하였다. 일단 안정한 진공이 확립되면, 유리 막대를 과립 수준의 적어도 20 cm 초과로 용해시켰다. 후속적으로, 관 내 분말을 수소/산소 기체 버너로 용융시켜 유리 막대를 수득하였다. 유리 막대를 대략 5 mm 두께의 슬라이스로 절단하고 평면-평행 말단 면을 광택이 나도록 연마하였다. 유리 슬라이스의 정확한 두께를 슬라이드 규칙에 따라 측정하고 평가에 포함시켰다. 슬라이스를 IR 측정 기기의 빔 경로에 고정시켰다. 실란올 기 함량의 IR 분광법의 측정을 슬라이스의 가장자리 영역에서 수행하지 않았는데, 그 이유는 이것이 용해 물질을 포위하는 유리관의 물질로 이루어져 있기 때문이다.

[0074]

BET 표면적 및 질소 기공 부피의 측정:

- [0075] 질소 비표면적 (BET 표면적)을 다지점 표면적으로서 ISO 9277로 측정하였다.
- [0076] 기공 부피를 측정하기 위해, 77 K에서 질소 수착의 측정 원리, 즉 부피 측정 방법을 이용하고; 이 방법은 기공 직경 2 nm 내지 50 nm의 메조다공성 고체에 적합하다.
- [0077] 먼저, 무정형 고체를 건조 캐비닛에서 건조시켰다. 샘플 제조 및 측정을 분석 기체로서 질소 5.0 또는 헬륨 5.0 및 냉각조로서 액체 질소를 사용하여 마이크로메리틱스(Micromeritics)로부터의 ASAP 2400 기기로 수행하였다. 출발 중량을 정확도 1/10 mg로 분석 밸런스(analytic balance)에 대해 측정하였다.
- [0078] 분석될 샘플을 105℃에서 15 내지 20시간 동안 예비건조시켰다. 0.3 g 내지 1.0 g의 예비건조된 물질을 샘플 용기에 측량 공급하였다. 샘플 용기를 ASAP 2400 기기에 부착하고 200℃에서 진공하에 60분 동안 베이킹하였다 (최종 부피 < 10  $\mu$ m Hg). 샘플을 감압 하에 실온으로 냉각하고, 질소로 블랭킷(blanket)하고 측량하였다. 고형물 없이 질소-충전 샘플 용기의 중량과의 차이로 정확한 출발 중량을 제공하였다. ASAP 2400 기기의 조작 설명서에 따라 측정을 수행하였다.
- [0079] 질소 기공 부피 (기공 직경 < 50 nm)의 평가를 위해, 흡착 부피를 탈착 브랜치(branch)를 사용하여 측정하였다 (기공 직경 < 50 nm를 갖는 기공의 기공 부피).