

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号
特許第6401612号
(P6401612)

(45) 発行日 平成30年10月10日 (2018. 10. 10)

(24) 登録日 平成30年9月14日 (2018. 9. 14)

(51) Int. Cl.

F I

CO 1 B 33/18 (2006. 01)

CO 1 B 33/20 (2006. 01)

CO 1 B 33/18 Z

CO 1 B 33/20

請求項の数 18 (全 28 頁)

(21) 出願番号	特願2014-523076 (P2014-523076)	(73) 特許権者	506390498
(86) (22) 出願日	平成24年7月27日 (2012. 7. 27)		モーメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ・インク
(65) 公表番号	特表2014-529561 (P2014-529561A)		アメリカ合衆国 ニューヨーク州 121
(43) 公表日	平成26年11月13日 (2014. 11. 13)		88 ウォーターフォード ハドソン リバー ロード 260
(86) 国際出願番号	PCT/US2012/048589	(74) 代理人	100124431
(87) 国際公開番号	W02013/085574		弁理士 田中 順也
(87) 国際公開日	平成25年6月13日 (2013. 6. 13)	(74) 代理人	100174160
審査請求日	平成27年7月23日 (2015. 7. 23)		弁理士 水谷 馨也
審判番号	不服2017-7613 (P2017-7613/J1)	(74) 代理人	100175651
審判請求日	平成29年5月29日 (2017. 5. 29)		弁理士 迫田 恭子
(31) 優先権主張番号	13/455, 824		
(32) 優先日	平成24年4月25日 (2012. 4. 25)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		
(31) 優先権主張番号	61/513, 278		
(32) 優先日	平成23年7月29日 (2011. 7. 29)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高純度金属酸化物粒子の製造方法およびそのために製造される材料

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

水と、金属アルコキシドと、第 1 の触媒と、第 1 の界面活性剤と、第 1 のアルコールを混合して有機金属オキソオリゴマーを含む第 1 の相を形成し、

水と、第 2 のアルコールと、第 2 の界面活性剤とを含む第 2 の相に第 1 の相を添加してブレンドを形成し、

ブレンドを、測定された量の微極性アルコールからなる相エンハンサーで処理し、塩基触媒からなる第 2 の触媒を反応させることにより、所望の大きさの金属酸化物粒子を形成し、

得られた金属酸化物粒子を非プロトン性溶媒で洗浄処理することにより、残留有機物及び残留無機炭素を低減する、
多孔質金属酸化物粒子の製造方法。

【請求項 2】

金属酸化物粒子の形成に続いて、かつ金属酸化物粒子の洗浄処理の前および／または後に、金属酸化物粒子を 20℃から 110℃に加熱し、ガススパーキングを実施しながら、または実施せずに−89631Paから+3447Paの圧力で金属酸化物粒子から有機材料をストリッピングすることをさらに含む請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

洗浄処理操作の前に第 1 の時間にわたって金属酸化物粒子を加熱し、続いて水を系に添加し、金属酸化物粒子からの有機材料の除去を促進するのに十分な 20℃から 110℃に

金属酸化物粒子を加熱することによって金属酸化物粒子から有機材料をストリッピングすることを含む請求項 1 または 2 に記載の方法。

【請求項 4】

非プロトン性溶媒で洗淨処理することは、

(a) 金属酸化物粒子を非プロトン性溶媒で洗淨して、有機材料を金属酸化物粒子から除去すること；

(b) 有機材料を担持する非プロトン性溶媒をデカントすること；および

(c) 金属酸化物粒子が所望の量の炭化水素材料を有するまで (a) および (b) を繰り返すことを含み、

非プロトン性溶媒による連続的な洗淨の間に金属酸化物粒子を水で洗淨することを任意に含む請求項 1 から 3 のいずれかに記載の方法。

10

【請求項 5】

非プロトン性溶媒で金属酸化物粒子を洗淨処理することは、水および非プロトン性溶媒を金属酸化物粒子に添加し、金属酸化物粒子を加熱して、残留有機材料の大部分、非プロトン性溶媒の大部分および水の少なくとも一部を除去することを含み、

水および非プロトン性溶媒の溶液で金属酸化物粒子を洗淨処理すること、および金属酸化物粒子を加熱することは、所望の残留炭化水素量が得られるまでそれぞれ 2 回以上任意に実施される請求項 1 から 4 のいずれかに記載の方法。

【請求項 6】

非プロトン性溶媒は、アセトン、ジメチルエーテル、ジクロロメタン、テトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミド、アセトニトリル、ジメチルスルホキシド、酢酸エチル、またはそれらの 2 種以上の組合せから選択される請求項 1 から 5 のいずれかに記載の方法。

20

【請求項 7】

非プロトン性溶媒で金属酸化物粒子を洗淨処理した後に、または該処理の一部として、洗淨処理時に形成された溶液の 1 種または複数種を、溶液から界面活性剤およびアルコールを除去するためにデカントする請求項 1 から 6 のいずれかに記載の方法。

【請求項 8】

20 から 110℃ の温度で金属酸化物粒子を非プロトン性溶媒で洗淨処理することを含む請求項 1 から 7 のいずれかに記載の方法。

【請求項 9】

30

金属酸化物粒子を非プロトン性溶媒で洗淨処理する前に硬化させることをさらに含み、硬化は、金属酸化物粒子を熟成すること、金属酸化物粒子を加熱すること、または金属酸化物粒子を加熱および熟成することを含む請求項 1 から 8 のいずれかに記載の方法。

【請求項 10】

金属酸化物粒子を熱処理して、金属酸化物粒子を仮焼および／または高密度化することをさらに含む請求項 1 から 9 のいずれかに記載の方法。

【請求項 11】

事前の仮焼処理を実施し、または実施せずに金属酸化物粒子を高密度化することを含む請求項 1 から 10 のいずれかに記載の方法。

【請求項 12】

40

有機金属オキシオリゴマーは、Si、Ti、Fe、Al、Zr、Nb、Y、Mg、Mn、Co、Ni、Cu、V、Ce、アルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類金属、またはそれらの 2 種以上の組合せから選択される金属を含む請求項 1 から 11 のいずれかに記載の方法。

【請求項 13】

有機金属オキシオリゴマーはポリアルコキシシロキサンであり、第 1 の溶液は、珪素アルコキシドを少なくとも部分的に加水分解してポリアルコキシシロキサンを形成することによって調製され、

第 1 の混合物は、ポリアルコキシシロキサンと、水、第 1 の界面活性剤、第 1 のアルコールおよび第 1 の触媒とを混合することによって形成される請求項 1 から 12 のいずれか

50

に記載の方法。

【請求項 1 4】

第 1 の触媒は、酸または塩基であり得る請求項 1 3 に記載の方法。

【請求項 1 5】

ポリアルコキシシロキサンに対する水のモル比は、0.25 から 4 である請求項 1 3 または 1 4 のいずれかに記載の方法。

【請求項 1 6】

第 1 の触媒は、有機塩基、無機塩基、またはそれらの 2 種以上の組合せから選択される塩基触媒であり得る請求項 1 3 から 1 5 のいずれかに記載の方法。

【請求項 1 7】

第 1 の触媒は、水酸化アンモニウムを含む請求項 1 6 に記載の方法。

【請求項 1 8】

ポリアルコキシシロキサンは、4 から 20 の Si-O 単位を含む請求項 1 3 から 1 7 のいずれかに記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【関連出願の相互参照】

【0001】

本出願は、その全体が参照により本明細書に組み込まれている、2011 年 7 月 29 日に出願された米国仮出願第 61/513,278 号の優先権を主張するものである。本出願は、それぞれその全体が参照により本明細書に組み込まれている現米国特許第 8,197,782 号である、2010 年 2 月 8 日に出願された米国特許仮出願第 12/701,862 号の継続出願である、2012 年 4 月 25 日に出願された米国特許第 13/455,824 号の一部継続出願としての優先権をも主張するものである。

【技術分野】

【0002】

開示の技術は、金属酸化物の粒子を製造および処理する方法、ならびにそれにより製造される材料の製造に関し、無気泡溶融合成シリカ材料用の高純度合成シリカ粒子の合成における特定の用途に対応する。

【背景技術】

【0003】

金属および混合金属酸化物は、粒径、および形状などの形態、内部多孔性、ならびに表面積が重要であり得る、耐熱性／伝熱性を与える機能的材料、構造材料、燃料電池、太陽電池のための複合膜、触媒、制御送達系、コーティング、光拡散体、化粧品、セラミックガラス等として有用である。当該配合物に使用される金属には、ジルコニウム、バナジウム、チタンおよび珪素などの四価金属が含まれるが、アルミニウムまたはイットリウムなどのより低価の金属も特に有用である。珪素酸化物は、比較的豊富であるため、ポリマー複合体に使用されるナノ粒子から、半導体用途の超高純度溶融石英材料を製造するための合成シリカに至る多種多様な商業的用途に向けたえり抜きの材料であった。

【0004】

粒径、表面積および多孔性の制御は、広範な商業的用途により、近年では興味の対象となっている。しかし、金属酸化物を製造するための現行の技術では、いくつかの制限があり、広範な特性を提供するための単一の化学系が得られない。

【0005】

より具体的には、珪素金属および対応する二酸化珪素（シリカ）について、合成シリカ粉末を合成するための現行の技術は、ゾルーゲル法、ケイ酸ナトリウムガラスのイオン交換、四塩化珪素または他の被酸化性珪素源、すなわち酸素および／または水の存在下でのオクタメチルシクロテトラシロキサンから誘導されたヒュームドシリカのゾルーゲルに基づく。商業的に入手可能な合成シリカガラスは、主に、（1）酸水素炎中での四塩化珪素または有機珪素材料の分解によって生成したヒュームを基板上に堆積および成長させる方法、（2）珪素アルコキシドの加水分解およびゲル化により得られたシリカゲルを焼成し

10

20

30

40

50

、それにより得られた合成シリカ粉末をさらに高密度化してガラスを製造する方法、または（３）より小さな部分に対して通常使用される直接的なゾル－ゲル処理を利用して製造される。

【０００６】

しかし、方法（１）は、製造コストが極めて高いという点で問題がある。一方、シリカゲル、特に珪素アルコキシドから誘導されたシリカゲルを採用する方法（２）では、低級な不純物の含有量が比較的小さい合成シリカ粉末を得ることが可能であるが、所望の不純物レベルは、必ずしも満たされない。方法３は、亀裂のない部分を製造するために緩慢かつ長時間の乾燥を必要とし、より大きな形状に対してはこの点で経済的に実行可能であると認められなかった。

10

【０００７】

シリカゾルは、従来、水ガラスと呼ばれるケイ酸ナトリウム溶液を出発材料として使用することによって製造されている。このように、ケイ酸ナトリウム溶液は、出発材料の純度を高めるためにケイ酸ナトリウム中のナトリウムイオンなどのイオンを除去するように陽イオン交換樹脂を使用して処理される。次いで、得られた材料が、シリカゾルを製造するために使用される。当該技術は、参照により組み込まれている米国特許出願公開第２００７／０２３７７０１号に開示されている。しかし、上記方法は、精製のためにイオン交換樹脂を採用するため、その純度はある程度限定される。したがって、電子材料に使用することが必要とされる、アルカリ金属（例えばナトリウム）、銅、ニッケルおよび／またはアルミニウムなどの金属不純物の含有量が１ppm以下のシリカゾルを製造するのが困難である。

20

【０００８】

あるいは、比較的高純度の合成シリカ粒子を製造するための方法には、アルコキシシランの加水分解および縮合、ならびに粉碎技術の使用が含まれる。高純度合成シリカ用途に有用なシリカ粒子を調製するための粉碎技術を使用する方法の例は、参照により組み込まれている米国特許第６，１３１，４０９号に開示されている。出発材料の純度に関して制限があり、最終的な粒径を達成するのに多くの処理工程を要するため、様々な他の処理が試みられた。

【０００９】

しかし、これらの方法および技術には、いくつかの制限もある。例えば、それらは、非常に高い収率のシリカを製造しないものと思われる。また、米国特許第４，７６７，４３３号に開示されているように、これらの方法および技術では、いくつかの融合処理に必要とされる２００から３００ミクロンの粒径などの所望の粒径を有するシリカが形成されない。これらの比較的大きな粒径範囲は、例えばラック、窓および格納容器などの半導体処理に有用な半導体およびガラス製品用の坩堝、ならびに光ファイバーの製造にも有用である。

30

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【００１０】

本発明は、高純度の金属酸化物、金属水酸化物、金属オキシ水酸化物、金属炭酸塩および／または金属酸窒化物粒子の製造方法を提供する。

40

【課題を解決するための手段】

【００１１】

一実施形態において、該方法は、合成シリカの製造に特に好適である。該方法は、金属源、界面活性剤系および相エンハンサー（phase enhancer，相促進剤）を含む水懸濁物から形成された混合物を処理することを含む。混合物を触媒と反応させて、高固形分で前記混合物をゲル化させることなく、所望の大きさを有する金属酸化物粒子を形成する。

【００１２】

より具体的には、本発明は、一態様において、水と、金属源と、第１の触媒と、第１の

50

界面活性剤と、第1のアルコールとの混合物を含む第1の相を形成すること；水と、第2のアルコールと、第2の界面活性剤とを含む第2の相に第1の相を添加してブレンドを形成すること；ブレンドを、測定された量の相エンハンサーで処理すること；およびブレンドと第2の触媒とを反応させて粒子を形成することを含む粒子の製造方法を提供する。

【0013】

一態様において、塩基触媒を用いて該粒子を金属酸化物粒子に縮合させて、懸濁物をゲル化させることなく所望の大きさの粒子を形成する。

【0014】

出願人は、例えばブタノール等の微極性のアルコールを使用すると、第2の触媒の添加およびさらなる硬化時における過度の粒子凝集が防止されることを見いだした。相エンハンサー（1つまたは複数）の量および種類を利用して、粒子凝集の速度および程度を制御することができる。例えば、相エンハンサーをより少なくすると、反応塊全体のゲル化が生じ得る。

【0015】

別の態様において、本発明は、金属酸化物、金属水酸化物および金属炭酸塩粒子等処理して、残留有機物および炭化水素材料の濃度が低い粒子を得る方法を提供する。出願人は、粒子を非プロトン性溶媒で洗浄処理すると、粒子中の残留（無機）炭素を有意に低減できることを見いだした。焼成前に、残留炭素が少ないシリカ粒子を供給すると、それから製造される熔融石英の気泡品質を改善するシリカ粒子が得られる。

【0016】

一態様において、本発明は、多孔質金属酸化物、金属水酸化物、金属炭酸塩または金属シュウ酸塩粒子の製造方法であって、アルコキシドまたは有機金属材料から金属酸化物、水酸化物、炭酸塩、硫酸塩またはシュウ酸塩粒子を形成すること；および粒子をストリッピング（stripping）、洗浄またはそれらの組合せにより、水、少なくとも1つの非プロトン性溶媒またはそれらの組合せで処理することによって粒子中の残留有機材料を除去することを含む方法を提供する。

【0017】

別の態様において、本発明は、（i）水と、シリカ源と、第1の触媒と、第1の界面活性剤と、第1のアルコールとの混合物を含む第1の相を形成すること；（ii）水と、第2のアルコールと、第2の界面活性剤とを含む第2の相に第1の相を添加してブレンドを形成すること；（iii）ブレンドを、測定された量の相エンハンサーで処理すること；（iv）ブレンドを第2の触媒で処理してシリカ粒子を形成すること；（v）（iv）によるシリカ粒子をストリッピング、洗浄またはそれらの組合せによって処理し、水、非プロトン性溶媒またはそれらの組合せを使用して（v）の操作の処理を行うことを含む高純度合成シリカの製造方法を提供する。

【0018】

本発明は、当該方法によって形成される金属粒子をも提供する。一実施形態において、粒子は、0.001重量%から約1重量%、約0.01重量%から約0.5重量%、さらには約0.05重量%から約0.25重量%の残留炭素含有量を有することが可能である。

【0019】

一実施形態において、粒子は、粒径分布の90%が1から1500 μm である粒径分布、粒径分布の90%が50から750 μm である粒径分布、粒径分布の90%が75から500 μm である粒径分布を有することが可能である。

【0020】

さらに別の実施形態において、粒子は、5から1300 m^2/g 、350から900 m^2/g 、さらには450から700 m^2/g の表面積を有する。

【0021】

別の実施形態において、粒子は、金属元素毎に約100 ppb以下、金属元素毎に約50 ppb以下、金属元素毎に約10 ppb以下、金属元素毎に約5 ppb以下、さらには

10

20

30

40

50

金属元素毎に約 3 p p b 以下の金属不純物を有する。

【0022】

別の実施形態において、粒子は、アセトニトリル抽出およびGC-MS分析によって測定された残留炭化水素含有量が1000 p p m以下、さらには1 p p m以下である。

【0023】

さらに別の実施形態において、中間仮焼工程を行わずに、粒子を高密度化し、焼結させて無気泡パックにすることができる。

【0024】

別の態様において、本発明は、本発明の態様により形成されたシリカ粒子から形成されるガラス製品を提供する。一実施形態において、シリカ粒子は、約 5 p p m以下、約 2 p p m以下、さらには約 1 p p m以下のOH濃度を有する。

【図面の簡単な説明】

【0025】

【図1】高純度金属酸化物粒子の製造方法を示すフローチャートを示す。

【図2】図1の方法の態様を示すフローチャートを示す。

【図3】該方法の一実施形態で形成された高純度シリカ粒子の光学顕微鏡写真を示す。

【図4】該方法から導かれた高純度シリカ粒子の走査型電子顕微鏡写真を示す。

【図5】高純度金属シリカ粒子の製造方法の実施形態を示すフローチャートである。

【図6A】実施形態による高純度金属酸化物および合成シリカを製造するためのシステムを示す概略図である。

【図6B】実施形態による高純度金属酸化物および合成シリカを製造するためのシステムを示す概略図である。

【図7】該方法の一実施形態による第2の触媒の添加中の早期に形成された高純度合成シリカの粒径分布を表すグラフを示す。

【図8】該方法の一実施形態による第2の触媒の添加完了の後に形成された高純度合成シリカの粒径分布を表すグラフを示す。

【図9】該方法の一実施形態において形成された高純度ケイ酸チタンの粒径分布を表すグラフを示す。

【図10】該方法の一実施形態による第2の触媒の添加中の早期の高純度メチル化シリカの粒径分布を表すグラフを示す。

【図11】該方法の一実施形態による第2の触媒の添加完了の後の高純度メチル化シリカの粒径分布を表すグラフを示す。

【図12】該方法の一実施形態において形成された高純度ケイ酸チタンの粒径分布を表すグラフを示す。

【図13】該方法の一実施形態において形成された高純度ケイ酸チタンの粒径分布を表すグラフを示す。

【図14】該方法の一実施形態において形成された高純度ケイ酸チタンの粒径分布を表すグラフを示す。

【発明を実施するための形態】

【0026】

本方法は、様々な用途に使用される高収率の高純度合成金属粒子、例えば、金属酸化物、金属水酸化物、金属炭酸塩、金属オキシ炭酸塩、金属ヒドロキシ炭酸塩、メチル化金属酸化物、金属硫酸塩等を生成することに向けられる。一実施形態において、該方法は、溶融合成シリカ製品の製造に使用できる合成シリカ粒子を形成するために使用される。本方法により形成することができる他の金属酸化物の非限定的な例としては、例えば、 TiO_2 、 Fe_2O_3 、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 Nb_2O_5 、 Y_2O_3 、希土類酸化物、それらの分子混合物および配合物、ならびにそれらの複合体および装飾構造体が挙げられる。該方法および本発明をシリカなどの金属酸化物に関して説明するが、該方法は、金属水酸化物、金属炭酸塩、金属オキシ炭酸塩、金属ヒドロキシ炭酸塩、メチル化金属酸化物、硫酸塩等を含むが、それらに限定されない他の金属粒子に適用され得ることが理解され、「金

10

20

30

40

50

属粒子」という用語は、すべての当該粒子を包含するものとする。便宜上、以下の説明は、合成されている粒子がシリカ粒子である具体的な実施形態に言及または関連し得るため、発明の方法に使用され、それにより生成される材料は、本実施形態に特異的なものである。しかし、一般的な方法は、すべての金属粒子の合成について同様であるため、これらの説明および処理工程は、広い意味において、本方法により製造される任意の金属粒子に適用され、対応する原料および製品のみが有意に異なるものと見なされるべきである。

【0027】

本方法は、所望の範囲内の粒径を有する高純度合成粒子を形成することが可能である。この方法では、以下の特性、すなわち粒子リアクタのpH、粒子リアクタの温度、非イオン性界面活性剤の分子量、粒子リアクタへの塩基触媒の濃度および添加率、相エンハンサーの種類および量、および／または酸加水分解中の温度の少なくとも1つを制御することによって、合成粒子の成長を所望の大きさに制御することができる。

10

【0028】

合成シリカおよび他の金属酸化物粒子を製造するための既存の方法または技術と対照的に、本方法は、非高極性または微極性アルコールなどの相エンハンサーを添加して、ミセル粒子からの粒子成長のためのイネーブラ (enabler) としての安定エマルジョンを生成することを含み得る。既知の方法または技術と対照的に、本方法は、反応塊をゲル化させることなく漸進的な粒子成長を可能にする第2の触媒の測定添加率をもさらに含む。第2の触媒の測定添加率は、所望の大きさへの粒子の成長を可能にし、相エンハンサー分子量のタイプの関数である。

20

【0029】

既知の方法または技術とのさらなる対照において、本方法は、粒子を形成するために後に研磨または粉砕されるゲルを形成することを必要とすることなく高純度金属酸化物粒子を提供する。

【0030】

図1および図2は、金属酸化物粒子の製造方法の態様を示す。図1を参照すると、金属水酸化物を形成する方法10は、ブロック20に示されるように、水と、金属源と、第1の触媒と、第1の界面活性剤と、第1のアルコールとを含む第1の相を用意することを含む。ブロック30において、該方法は、水と、第2のアルコールと、第2の界面活性剤とを含む第2の相を用意することを含む。ブロック40において、第1の相を第2の相に添加してブレンドを形成する。ブロック50において、第1および第2の相から形成されたブレンドを相エンハンサーで処理する。ブロック60において、第2の触媒をブレンドに添加して、金属酸化物粒子を形成する。

30

【0031】

図2は、図1に記載の方法10のさらなる態様を示す。第1および第2の相を用意することは、一態様において、第1および／第2の相を調製することを含んでいてもよい。本明細書では容器、器およびリアクタ等と称することもあるシステムに適宜の構成要素を添加することによって第1および第2の相を用意してもよい。方法10は、金属酸化物、金属オキシ水酸化物等を形成することを含み得る。該方法は、第1の相を含む加水分解物リアクタ110および第2の相を含む粒子リアクタ120を用意または調製するためのシステム100を採用してもよい。加水分解物リアクタの内容物を粒子リアクタに充填または添加して、反応を実施するが、それについては以下により詳細に述べる。

40

【0032】

該方法は、第1の相を形成または調製するために加水分解物リアクタ110を採用する。第1の界面活性剤112、第1の触媒114、第1のアルコール116および水を、オリゴマーの形成を促進する金属源の量に比例させてリアクタ110に添加することによって、加水分解物リアクタ110に第1の相を形成してもよい。

【0033】

第1の触媒は、酸触媒または塩基触媒を含んでいてもよい。一実施形態において、第1の触媒は、酸型触媒である。好適な酸触媒の例としては、塩酸、硝酸、硫酸、リン酸、フ

50

ッ素酸、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、ブタン酸、ペンタン酸、ヘキサン酸、モノクロロ酢酸、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸、トリフルオロ酢酸、シュウ酸、マロン酸、スルホン酸、フタル酸、フマル酸、クエン酸、マレイン酸、メチルマロン酸、アジピン酸、p-トルエンスルホン酸、またはそれらの2種以上の組合せが挙げられるが、それらに限定されない。一実施形態において、第1の触媒は、水酸化アンモニウム、水酸化第四級アンモニウム、ヒドロキシルアミン、ヒドロキシルアミンの誘導体、アミノピリジン、またはそれらの2種以上の組合せから選択される塩基触媒を含む。一実施形態において、塩基触媒は、約0.01重量%から約10重量%の濃度を有する。

【0034】

第1のアルコールは、第一級アルコール、第二級アルコール、またはそれらの2種以上の組合せから選択されてもよい。一実施形態において、第一級アルコールは、1から10個の炭素原子を有するアルコールである。好適なアルコールとしては、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、ヘプタノール、オクタノール、ノナノール、デカノール、またはそれらの2種以上の組合せが挙げられるが、それらに限定されない。

【0035】

一態様において、第1の界面活性剤は、共界面活性剤系であってもよい。共界面活性剤は、例えば低分子量ポリメトキシシランなどの金属酸化物オリゴマーを含有するミセルに溶液を輸送するのに役立つことができる。一実施形態において、共界面活性剤系は、無極性化合物と微極性化合物との混合物を含む。無極性化合物は、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロオクタン、ならびにさらにメチルシクロヘキサンおよびp-アルキルシクロヘキサン等のそれらの誘導体を含む環式炭化水素、ならびに炭素数が5から12の直鎖状もしくは分枝状脂肪族炭化水素、ならびにイソペンタン、イソヘキサンおよびイソオクタン等のそれらのアルキル誘導体などの炭化水素、または2種以上の無極性化合物の組合せであってもよい。共界面活性剤系の微極性化合物は、微極性アルコールであってもよい。特に好適な微極性アルコールは、例えば、第三級アルコール、環式アルコール、またはそれらの2種以上の組合せから選択されてもよい。好適な第三級アルコールとしては、例えば、第三級ブチルアルコール、2-メチル-2-ブタノールもしくは第三級アミルアルコール、または2-メチル-2-ペンタノールおよび2-メチル-2-ヘキサノール等のそれらの誘導体が挙げられる。好適な環式アルコールの非限定的な例としては、シクロペンタノール、シクロヘキサノール、シクロオクタノール、および4-メチルシクロヘキサノール等のアルキル誘導体が挙げられる。

【0036】

共界面活性剤に好適な界面活性剤のさらなる例としては、例えば、アルコール系溶媒およびケトン系溶媒が挙げられる。好適なアルコール系溶媒の例としては、例えば、第三級アミルアルコール、メチルアルコール、エチルアルコール、n-プロパノール、i-プロパノール、n-ブタノール、i-ブタノール、sec-ブタノール、t-ブタノール、4-メチル-2-ペンタノール、シクロヘキサノール、メチルシクロヘキサノールおよび/またはグリセロールが挙げられる。好適なケトン系溶媒の例としては、アセトン、メチルエチルケトン、メチル-n-プロピルケトン、メチル-n-ブチルケトン、メチル-i-ブチルケトン、ジエチルケトン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノンまたはアセチルアセトンが挙げられる。

【0037】

第1の相は、金属源118を含む。金属源は、単一の金属系材料または複数の金属系材料を含んでいてもよい。一態様において、金属源は、オリゴマーを形成することができる任意の加水分解性または部分加水分解性金属源であってもよい。金属源は、例えば、金属アルコキシド、加水分解性有機金属化合物、オキシ金属オリゴマー、またはそれらの2種以上の混合物を含んでいてもよい。勿論、最終製品として所望される金属酸化物は、金属源の本質を決定づけることになる。したがって、合成シリカが所望の製品である一実施形態において、金属源118は、珪素アルコキシド、またはアルコキシドの少なくとも1つ

10

20

30

40

50

が2つの加水分解性基を含有するアルコキシドの混合物である。シリカ源の例としては、オルトケイ酸テトラメチル (T M O S)、オルトケイ酸テトラエチル (T E O S)、オルトケイ酸テトラプロピル (T P O S)、テトラメトキシシラン、テトラブトキシシラン、メチルトリメトキシシラン (M T M S)、メチルトリエトキシシラン (M T E S)、フェニルトリメトキシシランおよびイソブチルトリメトキシシラン、ならびに高級テトラアルコキシシラン、アルコキシシランから誘導されたシロキサンオリゴマー、ならびにメチルケイ酸塩などのポリメトキシシロキサンの四量体を含めてミセル形成に順応性のあるポリメトキシシロキサンなどの予備重合アルコキシシランが挙げられるが、それらに限定されない。一実施形態において、第1の相は、少なくともシロキサンヘプタマー、環式シロキサンまたはそれらの混合物を与える、水と、アルコキシシランから誘導されたシロキサンオリゴマーとのモル比を有する。アルコキシシランなどの高純度シリカ源を、銅などの金属触媒の存在下での珪素金属とメタノールとの反応から形成されたもの、例えば、参照により組み込まれている E. G. Rochow, 「Methyl Silicate from Silicon and Methanol」、J. I. Amer. Chem. Soc. 70, 2170~2171頁 (1948年)、米国特許第4, 727, 173号、同第4, 999, 446号および同第5, 084, 590号に例示されているものなどの粗製源から得ることができる。アルコキシシランの精製を、参照により組み込まれている米国特許第5, 902, 893号に示されているように蒸留によって実施することができる。

10

【0038】

20

他の金属酸化物粒子を製造するための他の金属源の例としては、イソプロポキシド、酢酸塩、アセチルアセトネート、オキシレート、ブトキシド、メトキシド、エトキシド、クロロメトキシ、クロロエトキシ、メチルおよびエチル等の金属化合物が挙げられる。他の好適な金属の例としては、Ti、Fe、Al、Zr、Nb、Y、Mg、Mn、Co、Ni、Cu、V、Ce、アルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類金属、またはそれらの2種以上の組合せが挙げられるが、それらに限定されない。

【0039】

第1の相は、一実施形態において、最初に水、第1の界面活性剤112、第1の触媒114および第1のアルコール116を加水分解物リアクタ110に充填することによって形成されてもよい。金属源118を、加水分解物リアクタ110に制御または測定添加することができる。金属源は、加水分解物リアクタで反応して、金属酸化物オリゴマーを形成する。金属源を加水分解物リアクタに添加して、系の温度上昇を制御してもよい。例えば、一実施形態において、シリカ源は、断熱温度上昇が約10℃から約100℃の温度範囲になり、好ましくは温度上昇が約72℃までになる速度で加水分解物リアクタに添加される。メトキシシランが採用される場合は、シリカ源は加水分解物リアクタ110で反応して、メトキシシロキサンのオリゴマーを形成することが可能である。一実施形態において、シリカ源を添加する速度は、2300 gmバッチサイズでは約5~15 gm/分であり得る。一実施形態において、シリカ源を約20から約120分の時間にわたって第1の相に添加してもよい。一実施形態において、金属源は、金属アルコキシドを含み、第1の相における金属アルコキシド源に対する水のモル比は、約0.5から約4.0である。

30

40

【0040】

図2では個別の添加として描かれていないが、金属源118の添加後に第1の界面活性剤112を加水分解物リアクタ110に添加することができることが理解される。例えば共界面活性剤などの第1の界面活性剤を、測定もしくは制御添加するか、またはすべての金属源が加水分解物リアクタ110に添加された後に添加することができる。粒子リアクタにおける界面活性剤と同様に、共界面活性剤は、相平衡によって規定されるミセル構造内の金属酸化物ポリマーの形成を容易にする。

【0041】

第2の相を粒子リアクタ120で形成してもよい。これは、水、第2の界面活性剤122および第2のアルコール124を粒子リアクタに添加することによって実施されてもよ

50

い。

【0042】

一実施形態において、第2の界面活性剤122は、非イオン性界面活性剤である。エトキシレート、ポリエトキシレート、ポリプロポキシレート、フェノレートまたはポリオール等に基づくものを含むが、それらに限定されない非イオン性界面活性剤の分子量は、約400から約100000であってもよい。好適な非イオン性界面活性剤の例としては、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、フェノレート、ポリオール、ステアリン酸ポリオキシエチレン、モノオレイン酸ポリオキシエチレンソルビタン、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ノニルフェノキシポリ（エチレンオキシ）エタノール、ノニルフェニオキシポリ（エチレンオキシ）エタノール、およびそれらの2種以上の組合せが挙げられるが、それらに限定されない。

10

【0043】

第2のアルコール124は、第一級アルコール、第二級アルコール、またはそれらの2種以上の組合せから選択されてもよい。好適な第一級アルコールとしては、第1のアルコールに関して既に記載したものなどの、1から10個の炭素原子を有する第一級アルコールが挙げられる。第2のアルコールは、第1のアルコールと同じであっても異なってもよい。

【0044】

出願人は、相エンハンサーに好適な材料が、粒子形成の安定性を高め、懸濁物のゲル化を防止するのに好適な材料を含むことを見いだした。相エンハンサー126に好適な材料としては、例えば、微極性アルコールが挙げられる。第2の相エンハンサーとして使用される例示的な微極性アルコールとしては、低炭素アルコールが挙げられる。相エンハンサー126としては、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノールおよびヘキサノール等の、1から10個の炭素原子の第一級アルコールを挙げることができる。相エンハンサーは、イソプロパノール、イソブタノール、およびイソペンタノール等を含むが、それらに限定されない1から10個の炭素原子のアルコールのアルキル誘導体から選択されてもよい。第二級アルコールも相エンハンサーとしての使用に好適であり得る。

20

【0045】

一実施形態において、相エンハンサー126は、加水分解物リアクタ110の内容物を粒子リアクタ120に添加することによって、第1の相が添加された後に系に添加される。相エンハンサー126は、粒子リアクタに添加され、平衡化される。一実施形態において、相エンハンサーは、加水分解物からのすべての材料が粒子リアクタに供給され、ミセル内で平衡化された直後に添加される。触媒を粒子リアクタに添加する前に相エンハンサー126を添加すると、大粒子の形成の安定性が高められ、一貫した粒子成長が生じ、懸濁物のゲル化が防止される。

30

【0046】

該方法は、加水分解物リアクタ110の内容物を粒子リアクタ120に添加することを含む。次いで、第1および第2の相を、粒子リアクタ120にて混ぜ合わせて、ブレンドを形成する。混合は、初期ミセル径の大きさ、ならびに粒子成長および最終粒径に影響を及ぼす。乱流混合は、より小さな粒子、およびほぼ均一の粒径分布を生じさせる傾向がある。乱流が小さいより緩慢な混合は、（1）広い粒径分布を生じさせ、かつ（2）さらなる粒子成長を達成する前に、金属酸化物粒子を粒子リアクタの底部に尚早に沈降させて、望ましくない凝集固形粒子を形成させる傾向がある。したがって、好適な混合手法は、集団がミセルから最終的な安定粒径および分布に成長する際に大粒子を効果的に懸濁させることが望ましい。好適な混合手法は、さらに、攪拌機の種類および先端速度回転翼速度によって規定されてもよい。先端速度回転翼速度は、約0.2から0.8フィート毎秒であってもよい。一実施形態において、第1の相を約30分から約150分の時間にわたって第2の相に添加してもよい。

40

【0047】

50

第1の相を第2の相に添加した後、懸濁物またはエマルジョンの存在によって示されるように二相系が形成する。第2の界面活性剤は、ミセルを相平衡によって規定される大きさに形成する上で役立つ。粒子リアクタは、ミセルから粒子成長させる二相系を含む。第1の相の温度は約30℃から約80℃であってもよく、第2の相の温度は約30℃から約100℃であってもよい。粒子リアクタで形成される二相系をさらに増強するために、初期エマルジョンの温度を約30～80℃とすることができる。一実施形態において、その温度は、非イオン性界面活性剤PEGの曇り点である約50～60℃である。

【0048】

上述のように、相エンハンサー126は、加水分解物リアクタからの第1の相が粒子リアクタに添加された後に、系に添加されてもよい。該方法は、相エンハンサー126の添加後に、粒子リアクタ120への第2の触媒128の測定またはプログラム添加を含む。第2の触媒128は、混合物中の金属酸化物オリゴマーが、水素結合による粒子接着に至る望ましくないゲル化懸濁物またはゲルを形成するのではなく、所望の金属酸化物粒子を形成するように、粒子リアクタ120に測定またはプログラム添加される。したがって、第2の触媒128の測定添加は、特に、非イオン性界面活性剤の層を広げて、図3および図4に示される粒子成長の態様として、粒子が他の粒子と相互作用し、金属酸化物結合を形成することを可能にする。

【0049】

シリカ粒子を形成する具体的な例を考慮すると、シリカ粒子間のシロキサン結合の形成は、オリゴマーが内的な自己縮合または硬化を生じている間に大粒子の形成を可能にする。そうでなく、過度に多くの触媒を添加すると、界面活性剤を分解させ、それから部分的に変換されたポリメトキシシロキサンまたは高級オリゴマーを含むミセル粒子を露出させることにより、水および有機物ならびに可溶性ケイ酸塩を含有する高度に架橋されたゲルが形成される。これにより、ミセル粒子が回収されることなく懸濁物が永久的にゲル化する。したがって、触媒の測定またはプログラム添加は、粒子の表面からの界面活性剤の制御描写を可能にする。

【0050】

第2の触媒128は、酸または塩基から選択されてもよい。例示的な実施形態において、第2の触媒128は塩基である。好適な塩基触媒材料としては、例えば、有機塩基などの非アルカリ性金属塩基、および求核置換を促進する非金属塩基、またはそれらの2種以上の組合せが挙げられる。好適な非アルカリ性金属塩基の例としては、水酸化アンモニウム、ならびに炭酸アンモニウムまたは重炭酸アンモニウムの水溶液が挙げられる。好適な有機塩基の例としては、水酸化テトラメチルアンモニウムなどの水酸化第四級アルキルアンモニウムが挙げられる。求核置換を促進する好適な非金属塩基の例としては、ヒドロキシルアミン、およびN,N-ジメチルヒドロキシルアミン、N,N-ジエチルヒドロキシルアミンなどの有機ヒドロキシルアミン、ならびに4-ジメチルアミノピリジンが挙げられる。

【0051】

酸触媒を使用することもできるが、粒子成長に向かって反応性が低下する。好適な酸触媒の例としては、塩酸、硝酸および硫酸などの無機酸等が挙げられる。

【0052】

一実施形態において、塩基触媒は、0.01重量%から約10重量%の濃度を有する。別の実施形態において、塩基触媒は、約0.05重量%から約5重量%の濃度を有し得る。さらに別の実施形態において、塩基触媒は、約0.1重量%から約2.5重量%の濃度を有する。さらなる実施形態において、塩基触媒は、約0.5重量%から約1重量%の濃度を有する。ここで、ならびに本明細書の他の箇所および特許請求の範囲において、個々の範囲を組み合わせて、追加的および／または非開示の範囲を形成することができる。シリカ粒子を形成するために該方法を採用する一実施形態において、塩基触媒は、望ましくは、ミセル中のシリカ粒子が、シリカへのポリメトキシシロキサンまたはそのオリゴマーの自己縮合を介して形成することを可能にするように比較的低濃度を有し、そうでなければ

ば、懸濁物の望ましくない架橋およびゲル化が生じ、それに伴って可溶性ケイ酸塩が形成する。

【0053】

塩基触媒は、所望の平均シリカ粒径が得られるまで混合物に添加される。一般に、シリカ粒径は、臨界的な pH まで、粒子リアクタに添加される触媒の量とともに増加する。シリカ粒径は、例えばホリバ LA 950 システムなどの測定システムを使用して粒子直径として測定される。触媒の初期添加時は、懸濁物の pH が約 1.3 であってもよい。添加される塩基触媒の量にもよるが、混合物の pH は、アルコキシシランの量および加水分解物に使用される酸触媒に応じて、約 5 の pH まで上昇してもよい。望ましくは、混合物の pH は、第 2 の触媒による処理の前は約 3.5 以下であり、第 2 の触媒による処理工程中は約 6 以下である。シリカ粒子が所望の大きさまで成長すると、触媒を添加せず、シリカ粒子を粒子リアクタの温度で熟成させる。

10

【0054】

ここでも、上記条件をシリカ粒子に関して説明したが、当該操作条件および手順は、他の金属酸化物粒子の形成においても好適であり得ることが理解される。

【0055】

次いで、粒子を、選択された時間、例えば数分から数時間にわたって等温条件で放置することによって熟成させてもよい。この点において、粒子は、一般には軟質であり、独特の形態を示す傾向があり得る。特定の理論に縛られるわけではないが、粒子は、内的に半固体であり、例えばシリカへの完全変換が、メタノールなどの有機物の除去の最中または後に生じる。

20

【0056】

懸濁した金属酸化物粒子を熟成させた後に、有機物を除去またはストリッピングして、実質的に、金属酸化物粒子 140 の水性スラリーまたは懸濁物 130 を得る。有機物は、主として、リサイクルできるアルコールおよび無極性炭化水素である。最も沸点の高い化合物を上回る高温の蒸発、または低温および負圧ストリッピングの使用などの多種多様な方法で、初期スラリーから有機物のほとんどを除去することができる。しかし、固-液混合相からの残留有機物の除去は、はるかに困難であり、本発明は、当該材料を除去するための方法を提供する。特定の理論に縛られるわけではないが、残留有機物は、粒子内に結合された、または取り込まれた有機物であると考えられ、乾燥量基準での炭素が約 5% 以下であり得る。有機物をストリッピングするための方法およびシステムの実施形態を図 5、6A および 6B に関して以下に説明する。一実施形態において、高温ストリッピングは、還流せずに約 80℃ の温度で実施されてもよい。特定の理論に縛られるわけではないが、有機物をストリッピングすると、金属酸化物（例えばシリカ）スラリー中の粒子が硬化され、または堅くなって、頑健な粒径分布を有する比較的粉碎抵抗性の高い粒子が得られる。

30

【0057】

得られる金属酸化物粒子は、水に懸濁された高純度金属酸化物粒子である。この溶液における水の濃度は、約 50 重量% から約 99 重量% であってもよい。この水性スラリーにおける金属酸化物粒子の濃度は、約 1 重量% から約 50 重量% であってもよい。一実施形態において、金属酸化物粒子の濃度は約 25% である。

40

【0058】

さらに、得られる金属酸化物粒子は、高純度であり、全般的に不純物がなくてもよい。不純物は、最終製品において意図しない含有物および／または望ましくない含有物であり、例えば、加工およびハンドリングに起因し得る。他の不純物は、原料における汚染物質に起因し得る。いくつかの不純物は、選択された原料により密接に関連し得る。不純物は、製品の機能に意図的に役立つことがなく、または最終製品に望ましくない影響をもたらす点でドーパントと区別される。望ましくない影響としては、色、吸光、または（キャリア移動性、抵抗もしくは導電性などの）電気特性等を挙げることができる。ドーパントは、特定の目的、または用途、例えば医薬もしくは半導体分野での使用に応じてシリカの特

50

性を調整するのに望ましいことがあることが理解される。

【0059】

一実施形態において、金属酸化物粒子（1つまたは複数）は、金属元素不純物毎に約100ppb以下の金属不純物を有する。別の実施形態において、粒子は、金属元素不純物毎に約50ppb以下の金属不純物濃度を有する。さらに別の実施形態において、金属不純物濃度は、金属元素不純物毎に約10ppb以下であってもよい。別の実施形態において、金属不純物濃度は、金属元素不純物毎に約5ppb以下であってもよい。さらに別の実施形態において、全金属不純物は、金属元素不純物毎に約3ppb以下であってもよい。さらなる実施形態において、金属酸化物粒子は、金属元素不純物毎に約1から約100ppbの不純物濃度を有してもよい。さらなる実施形態において、金属酸化物粒子は、金属元素不純物毎に約3から約50ppbの不純物濃度を有してもよい。ここで、ならびに本明細書の他の箇所および特許請求の範囲において、個々の範囲を組み合わせ、追加的および／または非開示の範囲を形成することができる。

10

【0060】

一実施形態において、金属酸化物粒子（1つまたは複数）は、全不純物が100ppb未満であり、別の実施形態において、全不純物が50ppb未満であってもよい。さらなる実施形態において、全金属不純物は、約10ppb未満であってもよい。別の実施形態において、全金属不純物は、約5ppb未満であってもよい。さらに別の実施形態において、全金属不純物は、約3ppb未満であってもよい。さらに別の実施形態において、全不純物は、1ppb未満であってもよい。具体的な実施形態において、該方法は、1ppb未満のFeを有するシリカ粒子を提供する。ここで、ならびに本明細書の他の箇所および特許請求の範囲において、個々の範囲を組み合わせ、追加的および／または非開示の範囲を形成することができる。汚染の大部分は、アルコキシシランなどの原料、ならびに典型的には金属または金属支援反応を使用することなく調製される酸／塩基または有機物質などの補助化学物質に由来すると想定される。さらに、後者を単純な蒸留によって精製し、回収されるとプロセスにリサイクルすることができ、これらの有機物は、ガラス分離カラムで処理される場合は基本的に金属が存在しない。

20

【0061】

既に述べたように、該方法は、ストリッピング法などによって有機物を粒子から除去することを含んでいてもよい。これは、アルコールおよび無極性炭化水素などの有機物を除去するのに好適であり得るが、形成された粒子に無機炭素が存在し得る。無機炭素は、シリカにおける不純物と見なされ、残留無機炭素を含有するシリカ粒子から形成される溶融石英材料の気泡品質を低下させ得る。一実施形態において、該方法は、粒子を非プロトン性溶媒で洗浄することを含む洗浄工程に金属酸化物粒子を供することをさらに含む。洗浄工程は、金属酸化物粒子を非プロトン性溶媒単体で洗浄すること、非プロトン性溶媒で洗浄した後に、水洗すること、非プロトン性溶媒／水組成物で洗浄し、非プロトン性溶媒／水ストリッピング操作を実施すること、またはそれらの2つ以上の組合せを含んでいてもよい。洗浄操作を、要望に応じて1回または2回以上実施してもよい。例えば、非プロトン性溶媒で洗浄した後に、水洗することを含む洗浄操作を金属酸化物粒子に対して1回または2回以上実施してもよい。非プロトン性溶媒は、アセトン、ジメチルエーテル、ジクロロメタン、テトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミド、アセトニトリル、ジメチルスルホキシド、酢酸エチル等、およびそれらの2種以上の組合せから選択されてもよい。一実施形態において、非プロトン性溶媒はアセトンである。

30

40

【0062】

一実施形態において、金属酸化物粒子を非プロトン性溶媒で洗浄することは、高温で洗浄することを含む。一実施形態において、非プロトン性溶媒で洗浄することは、約25℃を超える温度で洗浄することを含む。別の実施形態において、非プロトン性溶媒で洗浄することは、約20℃から非プロトン性溶媒のほぼ沸点までの温度を有する非プロトン性溶媒で粒子を洗浄することを含む。還流しながら洗浄を実施してもよい。一実施形態において、非プロトン性溶媒はアセトンであり、洗浄は、約20℃から約110℃の温度で還流

50

しながら実施される。

【0063】

非プロトン性溶媒による洗浄工程の後に、金属酸化物粒子は、残留炭素含有量が約1重量%未満であってもよい。一実施形態において、金属酸化物粒子は、残留炭素含有量が約0.5重量%未満である。別の実施形態において、金属酸化物粒子は、残留炭素含有量が約0.1重量%未満である。さらに別の実施形態において、金属酸化物粒子は、残留炭素含有量が約500ppm(0.05重量%)未満である。さらに別の実施形態において、金属酸化物粒子は、残留炭素含有量が約100ppm(0.01重量%)未満である。金属酸化物粒子は、約10ppm(0.001重量%)から約1重量%の残留炭素、0.01から約0.5重量%の残留炭素、約0.05から約0.25重量%の残留炭素、さらには約0.1から約0.2重量%の残留炭素を含有してもよい。ここで、ならびに本明細書の他の箇所および特許請求の範囲において、個々の範囲を組み合わせ、追加的および/または非開示の範囲を形成することができる。

10

【0064】

最終的な所望の金属酸化物粒子を製造するために、洗浄工程に続いて粒子を乾燥し、仮焼し、かつ/または高密度化してもよい。非プロトン性溶媒洗浄に続いて水洗することを含む洗浄工程により、粒子は、水に懸濁された水和粒子になる。大量の水を除去し、金属酸化物粒子の高固体スラリーを得るために、懸濁物をデカントすることによって水を除去してもよい。脱水および乾燥を任意の好適な条件下で実施して、水をスラリーおよび粒子から除去することができる。高固体スラリーを、例えばロトエボレータなどの任意の好適な乾燥装置に移し、スラリーおよび粒子を真空下で加熱して水を除去してもよい。加熱を、一実施形態において、約70℃から約110℃の温度で実施してもよい。脱水/乾燥工程により得られる生成物は、乾燥した水和金属酸化物粒子である。

20

【0065】

次いで、乾燥した水和金属酸化物粒子を加熱して、あらゆる残留有機物もしくは炭素を粒子から脱離させること、粒子を仮焼すること、またはその両方を行ってもよい。乾燥した水和粒子を好適な温度および圧力下で加熱して、あらゆる有機物を粒子から脱離させ、蒸気化し、かつ/またはパージガス(例えばArまたはN₂)の引掃によって除去してもよい。加熱を振動または回転炉などの任意の好適なヒーターで実施してもよい。加熱を約100℃から約250℃の温度で実施してもよい。加熱を、窒素パージしながら(例えば約-96526Paから約-689Paの)真空下で実施してもよい。加熱を、窒素パージしながら大気圧で実施してもよい。

30

【0066】

次いで、粒子を仮焼してもよい。振動炉、回転炉、流動床等を含むが、それらに限定されない任意の好適な加熱装置を使用して仮焼工程を実施してもよい。加熱を、酸素を含む環境において、大気圧で実施してもよい。酸素を含む環境は、酸素、または酸素とオゾンの混合物を含んでいてもよい。酸素を含む環境は、100%の酸素または酸素/オゾンの環境である必要がなく、空気であってもよく、または不活性ガス、窒素等を含む他の気体を含んでいてもよい。仮焼工程を約350℃から約1000℃の温度で実施してもよい。出願人は、本方法によって製造された粒子を比較的低温で仮焼できることを見いだした。

40

【0067】

仮焼工程に続いて、粒子を高密度化して、望ましい表面積を有する高密度のシリカ粒子を製造してもよい。高密度化工程を回転炉もしくは流動床または他の好適な加熱装置で実施してもよい。加熱を大気圧にて約600℃から約1300℃の温度で実施してもよい。粒子は、理想的にはヘリウムなどの気体、またはシリカ中で急速に拡散する他の気体とともに高温帯域で保持され、温度は、粒子を高密度化し、表面積を所望の値に低減するのに十分高く保持される。

【0068】

図5、6Aおよび6Bは、合成シリカを製造するための実施形態を示す。図5は、合成シリカを製造するための方法200を示すフローチャートであり、図6Aおよび6Bは、

50

それぞれの工程を実施するためのシステム 300 の概略図である。図 5 の工程 210 において、該方法は、アルコキシシランを水および触媒の存在下で加水分解または部分加水分解し、アルコールおよび界面活性剤（例えば共界面活性剤）などの変性剤で加水分解物を処理することを含む。図 6 A を参照すると、アルコキシシランを供給源 312 から、水および触媒を含む加水分解物リアクタ 310 に供給することができる。次いで、アルコールおよび界面活性剤（例えば、シクロヘキサンおよび第三級アミルアルコールの共界面活性剤）などの変性剤を供給源 314（1 つまたは複数）から加水分解物に充填することができ、加水分解物リアクタ 300 の内容物を混合する。共界面活性剤は、ミセル粒子の形成を増強し得る。

【0069】

10

図 5 の工程 220 において、加水分解物の内容物が、非イオン性界面活性剤（例えばポリエチレングリコール）を含有する粒子リアクタ（例えば図 6 A の粒子リアクタ 320）に供給される。工程 230 において、相エンハンサー（例えばブタノール）が粒子リアクタに添加される。一実施形態において、相エンハンサーは、すべての加水分解物が粒子リアクタに供給された後に粒子リアクタに添加される。図 6 A に示されるように、このシステムは、還流コンデンサ 322 を含んでもよい。粒子リアクタは、例えば、約 50℃ から約 70℃ の温度に維持されてもよく、還流コンデンサ 322 は、シクロヘキサンをリアクタ内に維持し、それにより、特定の理論に縛られるわけではないが、良好なミセル形成が維持されると考えられる。

【0070】

20

工程 240 において、塩基触媒（例えば水酸化アンモニア）を粒子リアクタに添加して、凝集および粒子成長を促進および制御する。選択された時間にわたって、粒子を反応させて所望の粒径を達成する。

【0071】

工程 250 において、有機物の大部分を粒子リアクタからストリッピングしてシリカスラリーを得る。ストリッピングを、真空下でのストリッピング、または（還流せずに約 80℃ の温度の）高温ストリッピングによって実施してもよい。有機材料を除去するのに十分な時間にわたって約 30℃ から約 100℃ で金属酸化物粒子（例えばシリカ）を加熱することによってストリッピング工程 250 を実施することができる。

【0072】

30

シリカ粒子を形成するための方法は、分離し、プロセスにリサイクルすることができる材料を採用する。したがって、このシステムには、様々な界面活性剤、相エンハンサーおよびアルコールを分離し、それらを加水分解物リアクタまたは粒子リアクタにリサイクルするための好適な構成要素を設けてもよい。一実施形態において、ストリッピングカラム 330 は、材料を分離させるのに十分であり得る。それらの材料の沸点が比較的近い別の実施形態において、分離は些細なことではなく、第 2 のカラムが必要であり得る。例えば、該方法が、界面活性剤として第三級アミルアルコールを、アルコール成分（1 つまたは複数）または相エンハンサーとしてブタノールを採用する場合は、第三級アミルアルコールおよびブタノールが約 15℃ の沸点差を有するため、第 2 のカラムが必要であり得る。これらの成分の分離には、共沸蒸留が必要であり得る。シクロヘキサンは、好適な共沸剤であり得るため、シクロヘキサンを界面活性剤として使用すると、材料を分離およびリサイクルする時に内蔵共沸剤の付加された利点を得られる。材料をストリッピングカラムならびにカラム 332 および 334 により分離し、加水分解物リアクタまたは粒子リアクタにリサイクルしてもよい。図 6 A を参照すると、有機リサイクルシステムは、ストリッピングカラム 330 を含んでもよい。ストリッピングカラムは、得られる有機材料が高純度になるように金属不純物を一掃するスリップストリームを含んでもよい。一実施形態において、ガススパーキングを用いて、ストリッピングおよび有機相除去を強化することができる。

40

【0073】

図 5 の方法 200 および図 6 A および 6 B のシステムは、有機物を粒子からストリッピ

50

ングする熱処理工程 250 を含む実施形態を示すが、当該工程は、任意であり、該方法から除外されてもよい。一実施形態において、非プロトン性溶媒単体で粒子を処理することによって残留有機物を効果的に除去することができる。

【0074】

次いで、残留有機物および無機炭素の除去を支援するために、シリカ粒子を非プロトン性溶媒で処理する。一実施形態において、非プロトン性溶媒で処理することは、非プロトン性溶媒で粒子を洗浄することを含む。非プロトン性溶媒をデカント処理してもよく、デカント溶液は、非プロトン性溶媒および有機材料を含有する。所望の有機物量および無機炭素量が達成されるまで、粒子を 1 回または 2 回以上洗浄してもよい。

【0075】

別の実施形態において、図 5 に示すように、非プロトン性溶媒で処理することは、上記のような非プロトン性溶媒で洗浄することを含むが、粒子を水で洗浄すること（工程 270）をさらに含む。要望に応じて工程 260 および 270 を繰り返して、残留有機炭素を効果的に除去することができる。

【0076】

さらに別の実施形態において、非プロトン性溶媒で処理することは、非プロトン性溶媒／水ストリッピング工程を含む。非プロトン性溶媒／水ストリッピング工程は、非プロトン性溶媒および水を金属酸化物粒子の懸濁物に添加することを含んでいてもよい。次いで、懸濁物を加熱して、蒸気化により非プロトン性溶媒および水とともに有機材料を除去する。有機材料および無機炭素が所望の量になるまでこれらの工程を繰り返してもよい。加熱を、例えば、約 75℃ から約 100℃ の温度で実施してもよい。複数の非プロトン性溶媒／水ストリッピング工程が採用される場合は、それぞれの工程の温度は、同じであっても異なってもよい。一実施形態において、非プロトン性溶媒／水ストリッピング操作における加熱工程の温度は、各々の連続的処理毎に高められる。一実施形態において、非プロトン性溶媒／水ストリッピング処理が完了した後に 1 回または複数回の熱水による洗浄を採用してもよい。追加的な水洗は、系から有機物を完全除去させるのに有用であり得る。

【0077】

処理工程（1 つまたは複数）に続いて、工程 280 において、乾燥、仮焼、高密度化、またはそれらの 2 つ以上の組み合わせを行うことなどによって粒子を熱処理して、所望の粒径分布および密度の粒子を得る。一実施形態において、本発明の処理操作は、炭素または炭化水素材料の酸化除去を必要としない十分に低炭素含有量の金属酸化物粒子を提供することができる。粒子を高密度化操作（および望まれる場合は焼結）に供して、最終的な金属酸化物粒子を得ることができる。

【0078】

図 6 B は、非プロトン性溶媒処理操作および仮焼または高密度化などの熱処理操作を実施する上での使用に好適な構成要素を示す。シリカー水スラリーは、まずスラリーから水を除去し、シリカ粒子をアセトン洗浄器に供給することによって処理される。沈降槽 340 を使用して、重力により粒子をスラリーから分離させてもよい。水が除去または濾別され、粒子がアセトン洗浄器 350 に供給される。アセトンまたは水-シリカスラリーがシリカ沈降槽 352 に供給され、粒子が重力により分離される。粒子は、再度処理される場合は、アセトン洗浄器 350 に戻される。このシステムは、アセトンおよび重有機物を除去するためのアセトンストリッパ 354 を含んでいてもよい。最後の処理に続いて、それらは、脱着および水の除去のために回転式乾燥器 360 などの乾燥器に供給される。図 6 B のシステムにおいて、次いで粒子は、高密度化のために流動床に供給される。

【0079】

図 5 ならびに 6 A および 6 B に関して説明した実施形態を、合成シリカの製造の観点から説明したが、該方法およびシステムは、他の金属酸化物粒子の製造にも好適であり得ることが理解される。また、特定の工程を特定の処理操作に関して説明するものであったが

10

20

30

40

50

、それらの工程は、本明細書に記載および主張されている方法を限定することを決して意図するものではない。

【0080】

さらに、（例えばストリッピングにより）粒子から有機物を除去し、粒子を非プロトン性溶媒で処理するための上記の処理操作を、図5ならびに6Aおよび6Bに示し、これらの図に関して説明した実施形態に関して説明したが、当該処理操作は、その実施形態に限定されず、特定の操作順序に限定されないことが理解される。一実施形態において、処理方法は、有機物ストリッピング操作を実施した後に、非プロトン性溶媒で処理することを含んでいてもよい。一実施形態において、これらの操作を2つ以上のサイクルのストリッピングおよび非プロトン性溶媒処理について繰り返すことができる。一実施形態において、粒子を非プロトン性溶媒で処理し、次いでストリッピング法などによって有機物を除去してもよい。別の実施形態において、処理方法は、非プロトン性溶媒で処理し、ストリッピングなどによって有機物を除去した後に、非プロトン性溶媒でさらに処理（1回または複数回）することを含んでいてもよい。

10

【0081】

前述の金属酸化物粒子の製造方法は、約100%までの収率の金属源またはそれから金属酸化物に誘導されるオリゴマー、ならびに所望の粒径および範囲の高収率の粒子を提供することを可能にし、提供することが可能である。一実施形態において、本方法によって形成された金属酸化物粒子は、約0.5ミクロンから約100ミクロンの一次粒径を有してもよい。一実施形態において、一次粒子の少なくとも約80%は、一次粒径の平均直径の $\pm 15\%$ 以内である。一次粒子は凝集し得ることも理解される。一実施形態において、一次粒子は、約5ミクロンから約1000ミクロンの大きさまで凝集し、平均粒径が150ミクロンから350ミクロンの範囲であってもよい。一実施形態において、開示の方法を使用して得られた金属酸化物粒子は、約50ミクロンから約600ミクロンの範囲であってもよい。これに対し、既知の研磨および粉碎技術における収率は、理論的金属酸化物収率の70%以下であるが、本発明の方法では、粒子収率が、60から600ミクロンの範囲で95%より良好であり得る。一実施形態において、金属酸化物粒子の少なくとも80%が約70ミクロンから約350ミクロンの粒径を有する。一実施形態において、粒子は、粒子の90%が約1から約1500 μm の粒径を有する粒径分布を有する。別の実施形態において、粒子の約90%が約20から約1000 μm の粒径を有する。さらに別の実施形態において、粒子の約90%が約50から約500 μm の粒径を有する。さらに別の実施形態において、粒子の約90%が約75から約40 μm の粒径を有する。ここで、本明細書の他の箇所および特許請求の範囲において、個々の範囲を組み合わせ、追加的および／または非開示の範囲を形成することができる。金属酸化物粒径は、例えばホリバルLA950システムなどの好適な測定システムを使用して粒子直径として測定されてもよい。

20

30

【0082】

該方法により得られる仮焼および高密度化前のシリカ粒子の表面積は、例えば、約150から約800 m^2/g であってもよく、平均孔半径は、約15～45オングストロームであってもよい。一実施形態において、粒子は、約50から約1300 m^2/g の表面積を有する。別の実施形態において、粒子は、約100から約1000 m^2/g の表面積を有する。別の実施形態において、粒子は、約350から約900 m^2/g の表面積を有する。さらに別の実施形態において、粒子は、約450から約700 m^2/g の表面積を有する。ここで、本明細書の他の箇所および特許請求の範囲において、個々の範囲を組み合わせ、追加的および／または非開示の範囲を形成することができる。

40

【0083】

本方法によって製造される粒子を多種多様な用途に使用することができる。例えば、シリカ粒子を使用して、任意の好適な方法を使用して任意の所望の形状または大きさのガラス製品を形成することができる。一実施形態において、シリカ粒子を使用して溶融製品を形成することができる。記載の方法を使用して形成される高純度シリカ粒子を利用して、

50

低ヒドロキシル（OH）濃度を有するシリカ製品を形成することができる。一実施形態において、高純度シリカ粒子から形成されるガラス製品は、約 5 ppm 以下の OH 濃度を有する。別の実施形態において、高純度シリカ粒子から形成されるガラス製品は、約 2 ppm 以下の OH 濃度を有する。さらに別の実施形態において、高純度シリカ粒子から形成されるガラス製品は、約 1 ppm 以下の OH 濃度を有する。さらに別の実施形態において、高純度シリカから形成されるガラス製品は、約 1 から約 5 ppm の OH 濃度を有する。ここで、本明細書の他の箇所および特許請求の範囲において、個々の範囲を組み合わせ、追加的および／または非開示の範囲を形成することができる。

【0084】

また、粒子を処理するための方法は、有機物含有量、無機炭素含有量、またはその両方が低い高純度金属酸化物粒子を提供することを可能にする。粒子を処理するための方法を、粒子を形成するための特定の方法に関して説明したが、有機物ストリッピング操作、非プロトン性溶媒による処理またはその両方を含む処理方法を、他の方法によって形成された金属酸化物粒子に対しても利用できることが理解される。

【0085】

本発明の態様を、本発明を限定することを決して意図しない以下の実施例に関してさらに理解および説明することができる。

【実施例】

【0086】

合成金属酸化物の製造についての以下の実施例は、本発明による方法および実施形態を単に例示することを意図するものであるため、特許請求の範囲に制限を加えるものと解釈されるべきでない。他に指定される場合を除いて、特定されるすべての成分または基質は、一般的な化学品供給者から商業的に入手可能である。

【0087】

実施例 1

以下のように形成された粒子リアクタの製造を以下に例示する。350.7 グラムの高純度の水を 5.25 グラムの電子グレードの 1500 MW ポリエチレングリコールに添加する。これに 39.4 グラムのブタノールを添加して、エマルジョンの存在によって示される粒子リアクタを形成する。この混合物を還流下で 52℃ に維持した。

【0088】

加水分解物リアクタを以下のように調製した。40.89 グラムのブタノールを 21 グラムの水および 0.8 グラムの 37% HCl に添加する。高純度オルトケイ酸テトラメチル（TMOS）を、温度上昇が約 72℃ になるように徐々に添加する。TMOS の総添加量は、有機物のない状態で 25% のシリカが得られる量である。すべての TMOS を添加した後、23.6 グラムのシクロヘキサンおよび 76.02 グラムの高純度第三級アミルアルコールで別途形成された共界面活性剤を添加し、十分に混合する。

【0089】

加水分解物を 5 分間に 52 から 54 ml の量で粒子リアクタに添加する。温度は、連続的な還流下でほぼ一定の 52℃ である。すべての加水分解物を添加した後に、約 150 グラムのブタノールを添加し、20 分間熟成させる。熟成後、制御された量の水酸化アンモニウム、例えば 7% 水酸化アンモニウムを添加して、縮合および粒子成長を促進する。典型的な量は、3 gm/分である。反応におけるこの段階で、pH は、約 3.0 でまだ酸性である。水酸化アンモニウムの添加の初期段階における粒径分布の例を図 7 に示す。

【0090】

図 8 に示すように平均粒径が得られるまで、水酸化アンモニウムを継続的に徐々に添加した。最終 pH は約 4.0 であり、縮合反応／粒子成長が約 1.5 時間で生じた。粒径分布が安定化する時点までシリカ粒子を熟成させた。

【0091】

得られた混合物を真空でストリッピングして、多くがブタノールである有機相を共界面活性剤とともに除去した。残留する水およびシリカを後の水洗によりさらに処理して、残

10

20

30

40

50

留有機物、主にポリエチレングリコールを除去した。この残留混合物では、シリカ収率が約25重量%であったのに対して、水が残りの75重量%を占めていた。所望の粒径分布を得るのに乾燥シリカ粒子を分級する必要はなかった。さらに、有意な量のシリカ粒子が細粒と大粒子の篩い分けによる分級により失われる粉碎によって得られるゾルーゲル技術と異なり、シリカ粒子の回収率は、TMO Sの量に対してほぼ100%であった。

【0092】

実施例2

以下の実施例では、例えば、光触媒として、かつ極紫外線リソグラフィ、宇宙衛星、グレーテッド屈折率および工作機械基準ブロック用超低膨張ガラスなどの光学用途に有用であり得るケイ酸チタンの合成を例示する。粒子リアクタを以下のように形成した。577.45グラムの高純度の水を5.625グラムの電子グレードの1500MWポリエチレングリコールに添加する。これに42.1875グラムのブタノールを添加して、エマルジョンの存在によって示される粒子リアクタを形成する。この混合物を還流下で52℃に維持した。

【0093】

加水分解物リアクタを以下のように調製した。54.76グラムのブタノールを28.125グラムの水および0.9813グラムの37% HClに添加する。本実施例の金属アルコキシドは、TMO Sおよびオルトチタン酸テトライソプロピルである。オルトチタン酸テトライソプロピルを、20.9431グラムのオルトチタン酸テトライソプロピルおよび271.0744グラムのブタノールを含む溶液として用意する。オルトチタン酸テトライソプロピル溶液および240グラムのTMO Sを、加水分解物前駆体への添加が69分で完了する速度でブタノール／水／HCl混合物に同時に添加する。金属アルコキシドを添加した後、73.9113グラムの第三級アミルアルコールおよび44.775グラムのシクロヘキサンで別途形成された共界面活性剤を添加し、十分に混合する。

【0094】

加水分解物リアクタを13.93グラム毎分の速度で粒子リアクタに添加し、粒子リアクタ攪拌機を205RPMに設定する。すべての加水分解物を添加した後に、約169グラムのブタノールを添加する。温度は、連続的な還流下でほぼ一定の52℃である。平衡後、水酸化アンモニウムの0.5%水溶液を、縮合および粒子成長を促進する制御速度で添加し、(粒子リアクタ攪拌機を240RPMまで上昇させて)混合物を攪拌して、ケイ酸チタン粒子を得る。図9は、実施例2で得られたケイ酸チタンの粒径分布を示す。図9に示すように、粒子は、237ミクロンのほぼ単峰形の粒径を有する。

【0095】

実施例3

以下の実施例では、化粧品、およびフラットパネルスクリーン用光拡散体としての用途に有用であり得る、比較的狭い粒径分布を有するメチル化シリカの合成を例示する。

【0096】

粒子リアクタを以下のように調製した。1016.028グラムの水を25.857グラムの300MWポリエチレングリコールに添加する。これに38.025グラムのブタノールを添加して、エマルジョンの存在によって示される粒子リアクタを形成する。この混合物を還流下で56℃に維持した。

【0097】

加水分解物リアクタを以下のように調製した。45.63グラムのブタノールを17.49グラムの水および0.5628グラムの37% HClに添加する。本実施例の珪素アルコキシドは、1.35モルのメチルトリメトキシシランおよび0.14モルのテトラメチルシロキサンから調製された混合物である。珪素アルコキシド組成物を加水分解物リアクタに、最終メチル化シリカの固体充填量が(粒子リアクタにおける)最終バッチの約7.33%になるように添加する。珪素アルコキシド混合物を34分で加水分解物リアクタに添加し、加水分解を活発な混合下で断熱条件に維持する。加水分解物を室温まで冷却させ、次いで114.08グラムの第三級アミルアルコールおよび38.03グラムのシク

ロヘキサンを添加し、十分に混合し、数分間熟成させた。

【0098】

熟成すると、360RPMで4羽根45°ピッチの攪拌機を使用して絶えず攪拌しながら、加水分解物を22.73グラム毎分の速度で粒子リアクタに供給した。加水分解物の供給の終了時に、150グラムのブタノールを、還流下で56度に維持された粒子リアクタに添加した。温度が平衡に達すると、0.37%の水酸化アンモニウム溶液を、所望の粒径が得られるまで粒子リアクタに徐々に添加した。

【0099】

図10は、33分間にわたってブタノールを添加した後の粒径分布を示す。図10に示すように、粒子は、6.8ミクロンの平均粒径を有していた。図11は、反応が完了した後（約118分後）の粒径分布を示す。図11に示すように、粒子は、11.73ミクロンの平均粒径を有していた。最終的な粒子は、ほぼ均一な粒径および（標準偏差がわずかに0.81ミクロンの）狭い粒径分布を有していた。

【0100】

実施例4

500.8グラムのオルトケイ酸テトラメチルを、113.9グラムのブタノールと56.5グラムの水と1.93mlの濃HClとの混合物に添加する。添加速度は、断熱リアクタにおいて最大断熱上昇が20分で約72℃になるようにする。加水分解物を平衡させ、約30℃にする。この得られた加水分解物に、153.5グラムの第三級アミルアルコールおよび93.1グラムのシクロヘキサンで構成された共界面活性剤系を添加し、混合物を平衡させる。その後、この加水分解物を、781.6グラムの水、87.75グラムのブタノールおよび11.7グラムの1500MWのポリエチレングリコールで構成された粒子リアクタに添加する。添加速度は、52℃の制御温度で約12グラム毎分である。加水分解物を粒子リアクタに供給した後、約29.5グラムのブタノールを添加し、平衡させる。続いて、0.5%の水酸化アンモニウムを4グラム毎分の速度で粒子リアクタに添加し、好適な粒径分布が得られたときに停止する。塩基添加の終了時のpHは2.5であり、部分的なゲルの形成を示していた。それでも283.1ミクロンの平均粒径が達成された。約500グラムのオーバーヘッドが回収されるまでスラリーから有機物をストリッピングした。ストリッピングを-27.579Paおよび62℃で実施した。有機物のストリッピング後に連続的な2回のアセトン洗浄を実施した。アセトンの使用量は、湿性シリカスラリーの重量の約2倍である。最終水洗も使用した。アセトン洗浄は還流下で63℃であった。これらのアセトン洗浄の結果を、900℃で動作するUIC炭素分析装置型式CM-5414を使用した乾燥シリカ基準の炭素の割合（ppm）で以下に示す。

【表1】

洗浄工程	炭素（ppm）
洗浄なし	99
第1のアセトン洗浄	79
第2のアセトン洗浄	31

【0101】

実施例5

535.1グラムのオルトケイ酸テトラメチルを、121.7グラムのブタノールと62.5グラムの水と2.06mlの濃HClとの混合物に添加する。添加速度は、断熱リアクタにおいて最大断熱上昇が20分で約72℃になるようにする。加水分解物を平衡させ、約30℃まで冷却させる。この得られた加水分解物に、174.1グラムの第三級アミルアルコールおよび99.51グラムのシクロヘキサンで構成された共界面活性剤系を添加し、混合物を平衡させる。その後、この加水分解物を、835グラムの水、93.75グラムのブタノールおよび16.7グラムの1500MWのポリエチレングリコールで構成された粒子リアクタに添加する。添加速度は、52℃の制御リアクタ温度で約12グラム毎分である。加水分解物供給工程後、約300グラムのブタノールを添加し、平衡さ

せる。0.5%の水酸化アンモニウム溶液を4.4グラム毎分の速度で成長用粒子リアクタに添加し、好適な粒径分布が得られたときに停止する。塩基添加の終了時のpHは2.5であり、部分的ゲル化を示さない。395ミクロンの平均粒径が達成された。

【0102】

粒径分布を図12に示す。オルトケイ酸テトラメチル(TMOS)のシリカに対する収率は、60から600ミクロンの粒径範囲における約87.3%の粒子収率で100%である。

【0103】

実施例6

535.1グラムのオルトケイ酸テトラメチルを、121.7グラムのn-ペンタノールと62.5グラムの水と2.06mlの濃HClとの混合物に添加する。添加速度は、断熱リアクタにおいて最大断熱上昇が76分で約72℃になるようにする。加水分解物を平衡させ、約30℃まで冷却させる。この得られた加水分解物に、174.1グラムの第三級アミルアルコールおよび99.5グラムのシクロヘキサンで構成された共界面活性剤系を添加し、混合物を平衡させる。その後、この加水分解物を、835グラムの水、93.75グラムのn-ペンタノールおよび15.3グラムの1500MWのポリエチレングリコールで構成された粒子リアクタに添加する。添加速度は、52℃の制御リアクタ温度で約12グラム毎分である。加水分解物供給工程後、約300グラムのブタノールを添加し、平衡させる。0.5%の水酸化アンモニウムを4.4グラム毎分の速度で粒子リアクタに添加し、好適な粒径分布が得られたときに停止する。塩基添加の終了時のpHは1.950であり、部分的ゲル化を示さない。

【0104】

約-75842Paの真空下および60℃にてスラリーからほぼすべての有機物をストリッピングした。これに続いて、その通常の沸点での2回のアセトン洗浄、次いで最終の低温水洗を行った。この材料を回転式乾燥器にて乾燥し、流動床で仮焼して、0.47ppmの無機炭素を得る。

【0105】

粒径分布を図13に示す。70から350ミクロンの範囲では、収率は、TMOSからシリカへの100%変換に対して93.8%である。

【0106】

実施例7

535.1グラムのオルトケイ酸テトラメチルを、121.7グラムのn-ペンタノールと62.5グラムの水と2.06mlの濃HClとの混合物に添加する。添加速度は、断熱リアクタにおいて最大断熱上昇が75分で約77℃になるようにする。加水分解物を平衡させ、約30℃まで冷却させる。この得られた加水分解物を、174.1グラムの第三級アミルアルコールおよび99.75グラムのシクロヘキサンで構成された共界面活性剤系と混合し、混合物を平衡させる。その後、この加水分解物を、835グラムの水、93.75グラムのn-ペンタノールおよび15.3グラムの1500MWのポリエチレングリコールで構成された粒子リアクタに添加する。添加速度は、52℃の制御粒子温度で約12グラム毎分である。加水分解物供給後、約300グラムのブタノールを添加し、平衡させる。0.5%の水酸化アンモニウムを4.4グラム毎分の速度で粒子リアクタに添加し、好適な粒径分布が得られたときに停止する。塩基添加の終了時のpHは2.1であり、部分的ゲル化を示さない。この場合、二峰形分布の大きな粒径が得られる。粒径分布を図14に示す。

【0107】

75℃で材料から有機物をストリッピングした後に2回のアセトン洗浄を実施した。n-ペンタノールのほとんどが除去されたときにストリッピングを停止する。アセトン洗浄の間に水洗を行う2回のアセトン洗浄を実施した後の残留無機炭素は、48.4ppmである。続いてこれを、純粋酸素の連続流を使用して仮焼し、乾燥シリカゲルを流動化する

。温度を10分間で300℃まで変化させ、それを300度で2時間保持することによって仮焼を実施する。その後、温度を1℃/分で950℃まで変化させる。温度が950℃に達すると、気体をヘリウムに切り替え、再び温度を変化させて1230℃とする。使用した気体流は、シリカの良好な流動化が得られるものである。

【0108】

仮焼後の残留無機炭素は1.37ppmである。材料を後に真空融合させて、ガラス製品を製造する。

【0109】

実施例8

水洗工程の前に実施例1においてこの方法によって生成された、有機物をストリッピングした4リットルのシリカー水スラリーに、3リットルの高純度アセトンを追加し、攪拌機を140RPMに設定する。これに、別途3リットルの高純度の水を添加する。得られたシリカー水スラリーを75℃に加熱し、濃縮物を蒸留物受容フラスコに回収する。シリカー水スラリーの体積を約8リットルまで低下させ、次いで高純度の水の連続添加によって維持する。オーバーヘッド蒸留物の量が一定になり始めたとき、または2リットルのオーバーヘッド蒸留物が回収されたときに、この第1のストリッピングを完了する。完了時に、3リットルの高純度の水を添加し、粒子を沈降させ、上澄みをデカントして、約4リットルのスラリーとする。次いで、シリカのアセトニトリル抽出を伴うGC/MSDによって粒子内の有機物の量を測定する。有機物、例えばメタノール、ブタノール、シクロヘキサンおよび第三級アミルアルコールの量がまだ検出可能である場合は、さらなるストリッピングが必要である。

【0110】

第2のストリッピングにおいて、2リットルの高純度アセトンを追加し、4リットルの高純度の水を添加する。このシリカスラリーを85℃でストリッピングし、体積を約8リットルまで低下させ、次いで高純度の水の連続添加によって維持する。オーバーヘッド蒸留物の受器が水平になり始めたとき、または2リットルのオーバーヘッド蒸留物が回収されたときにストリッピングの終点を確認する。完了時に、3リットルの高純度の水を添加し、粒子を沈降させ、上澄みをデカントして、約4リットルのスラリーとする。シリカのGC/MSD抽出により、有機物の量についてシリカを再度分析する。有機物の量がまだ検出可能である場合は、さらなるストリッピングが必要である。

【0111】

第3のストリッピングにおいて、1リットルの高純度アセトンを追加し、4リットルの高純度の水をシリカスラリーに添加する。ストリッピングを約100℃で実施し、体積を約8リットルまで低下させ、次いで高純度の水の連続添加によって維持する。このストリッピングの典型的な終点は、8リットルのオーバーヘッド蒸留物が回収されたときである。GC/MSDにより有機物についてシリカを分析し、有機物の量がまだ検出可能である場合は、この第3のストリッピングと同様の別のストリッピングを実施する。典型的には、第4のストリッピングでは、以下の表に見られる終点が達成される。以下の表において、NDは、ピークが検出されないこと、すなわちGC-MS装置の検出限界より上に信号が観察されないことを表す。

【表2】

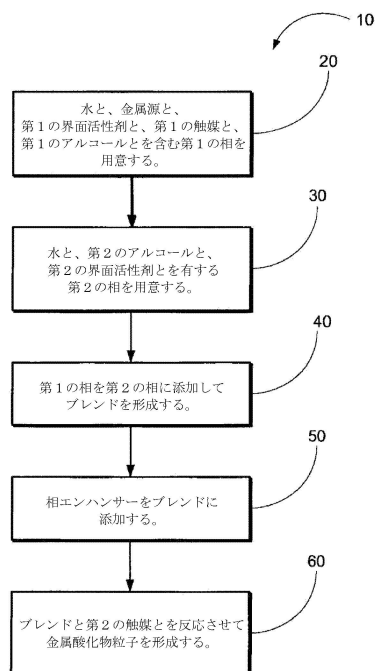
ストリッピング 順序	相対的面積百分率			
	MeOH	BuOH	TAM	シクロヘキサン
1	5.79	2.582	ND	ND
2	2.862	0.714	ND	ND
3A (~100℃)	0.102	ND	ND	ND
4	ND	ND	ND	ND

【0112】

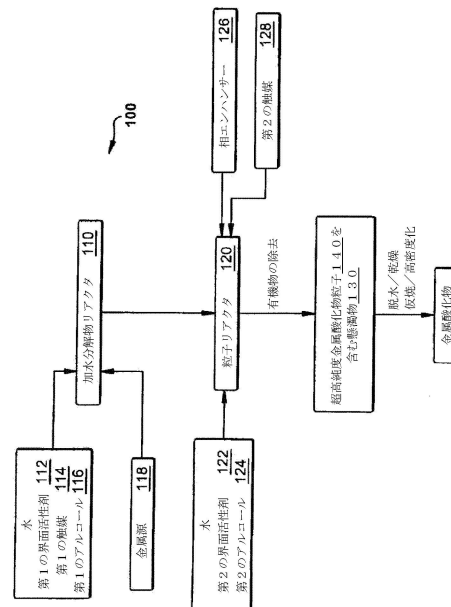
本発明の実施形態を以上に説明したが、本明細書を読解すると、金属アルコキシド源の内容を変更して他の金属酸化物粒子を製造することを含めて、変形および変更が存在する

ことが明らかになる。以下に記載される特許請求の範囲は、請求項およびその同等物の範囲内であればすべての変形および変更を含むことを意図するものである。

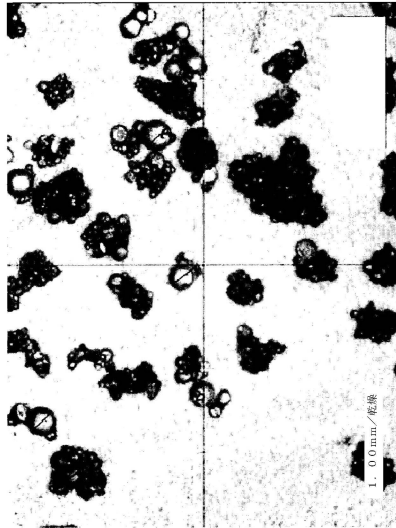
【図 1】



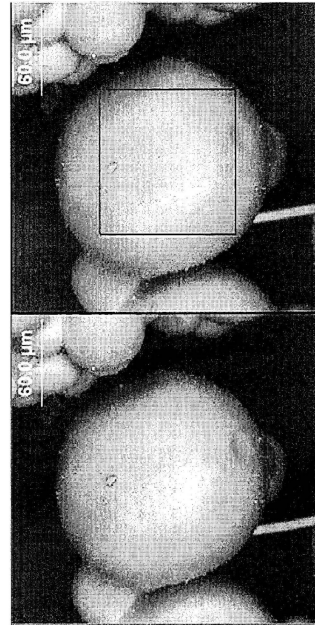
【図 2】



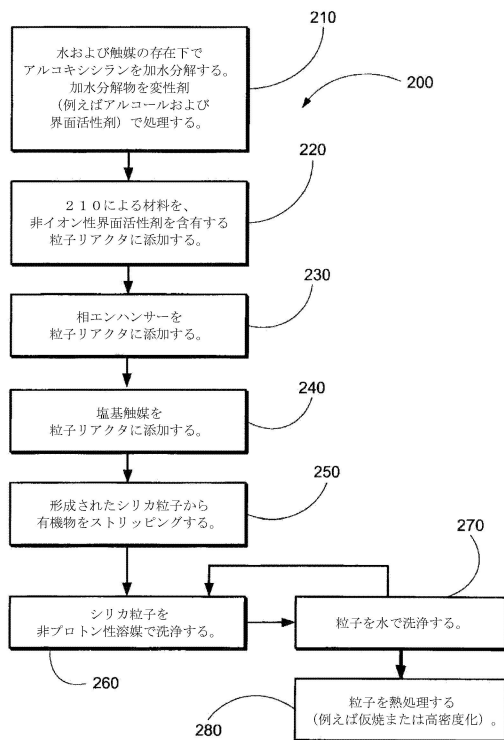
【図 3】



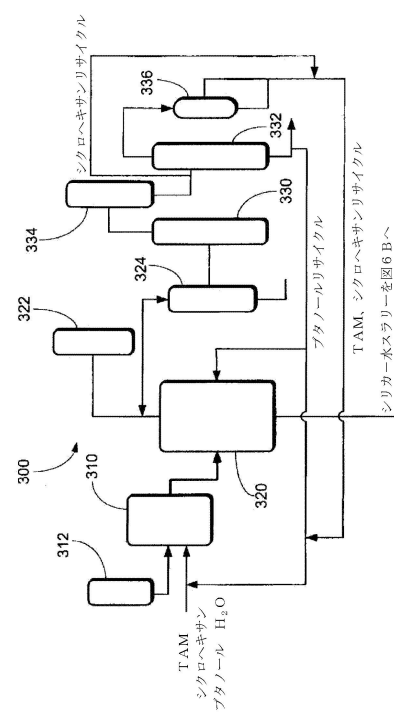
【図 4】



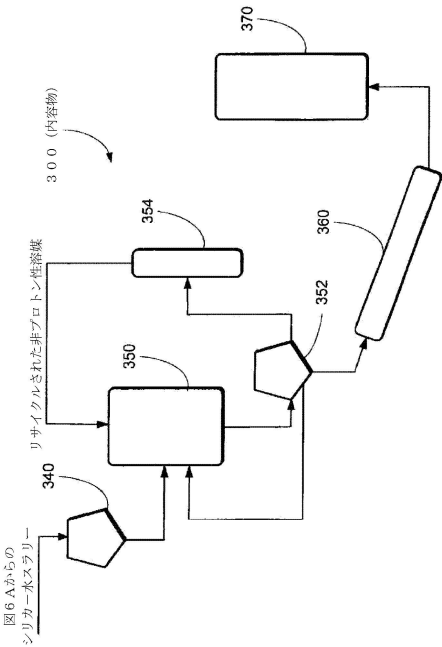
【図 5】



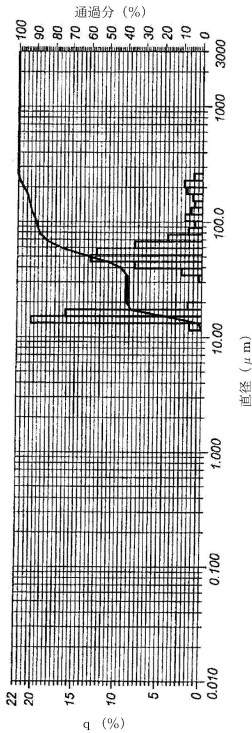
【図 6 A】



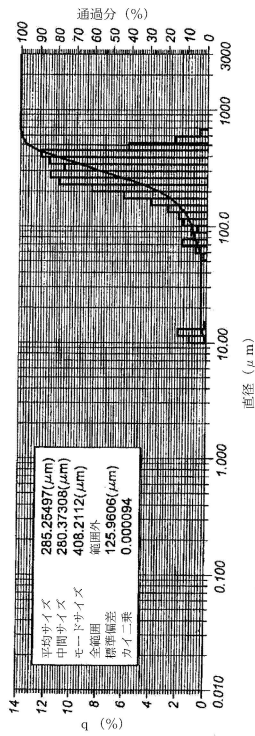
【図 6 B】



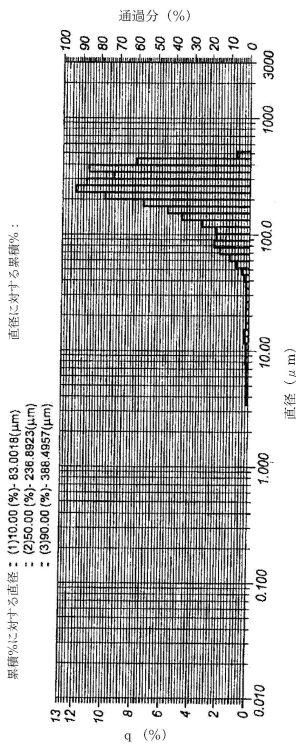
【図 7】



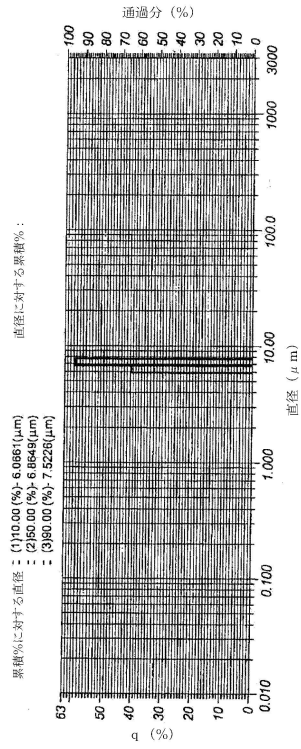
【図 8】



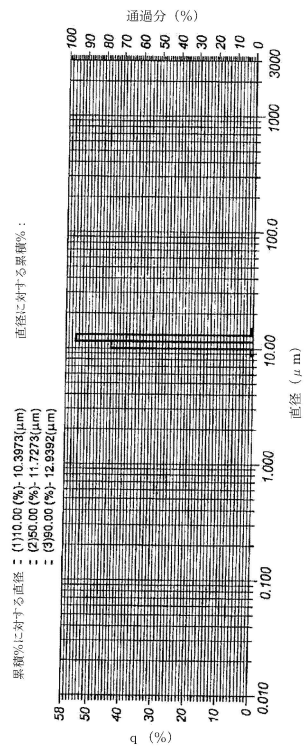
【図 9】



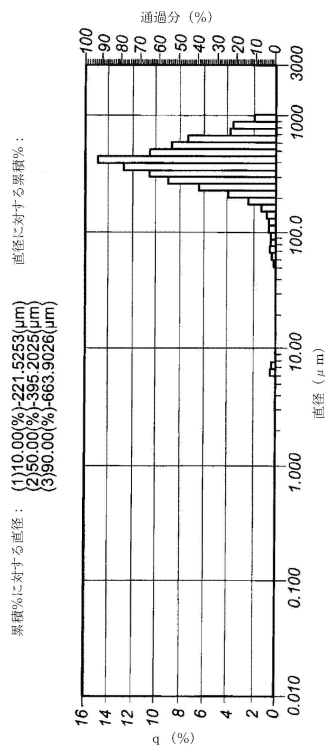
【図 10】



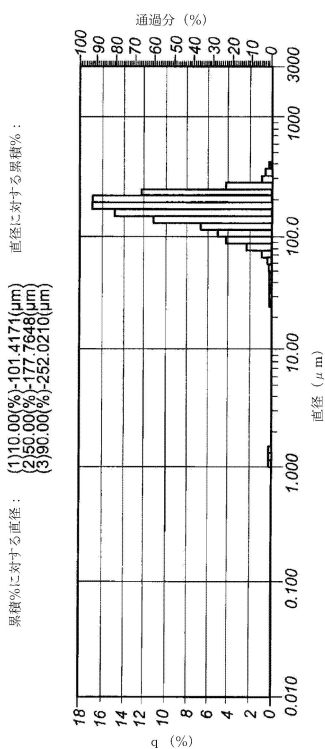
【図 11】



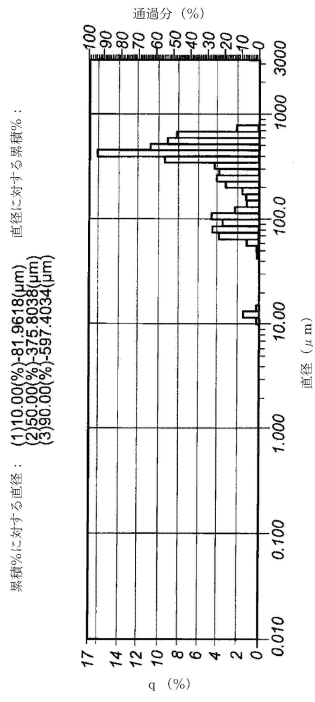
【図 12】



【図 13】



【図 1 4】



フロントページの続き

(72)発明者 デヴェラ アントニオ エル.

アメリカ合衆国 44012 オハイオ州 アヴォン レイク ホースシュー ウェイ 760

(72)発明者 パンチュラ マーティン

アメリカ合衆国 44095 オハイオ州 イーストレイク レイクショア ブルーバード 36
646

合議体

審判長 豊永 茂弘

審判官 大橋 賢一

審判官 山崎 直也

(56)参考文献 特許第 (JP, B2) 5870040

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C01B 33/00-33/193