

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C23C 16/40

C23C 16/04

F17C 13/00



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02814218.7

[45] 授权公告日 2005 年 10 月 19 日

[11] 授权公告号 CN 1223701C

[22] 申请日 2002.7.15 [21] 申请号 02814218.7

[30] 优先权

[32] 2001. 7. 17 [33] US [31] 60/306,014

[32] 2002. 5. 29 [33] US [31] 10/157,466

[86] 国际申请 PCT/IB2002/002770 2002.7.15

[87] 国际公布 WO2003/008664 英 2003.1.30

[85] 进入国家阶段日期 2004.1.15

[71] 专利权人 液体空气乔治洛德方法利用和研究的具有监督和管理委员会的有限公司

地址 法国巴黎

[72] 发明人 T·杰克西尔 R·贝尼希

审查员 张亮

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

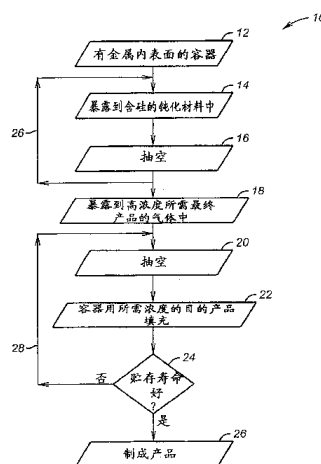
代理人 蔡胜有

权利要求书 2 页 说明书 14 页 附图 3 页

[54] 发明名称 高稳定性低浓度气体,含有它的产品及其制备方法

[57] 摘要

公开了钝化金属表面的方法。所述的方法包括以下步骤: i) 将金属表面暴露到含硅的钝化材料中; ii) 将金属表面抽空; iii) 将处理的表面暴露到这样一种气体组合物中,所述的气体组合物的活性气体浓度大于通过金属表面输送的指定活性气体浓度; iv) 将金属表面抽空,以便除去基本上所有气体组合物,使高贮存寿命低浓度活性气体保持在指定的浓度;以及 v) 将金属表面暴露到指定的活性气体浓度下的活性气体中。还公开了制备的产品、高稳定性流体及其制备方法。



ISSN 1008-4274

1. 一种制备有钝化金属内表面的设备的方法，所述的方法包括以下步骤：

i) 将容器的金属内表面暴露到含有含硅化合物的第一种流体组合中这样一段时间，以致足以使至少一部分含硅化合物与存在的含氧化合物反应，在至少一部分金属内表面上生成硅处理过的表面，该含硅化合物选自以下通式中的化合物：



式中 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 独立选自氢、卤素、胺、烷基、芳基、卤代烷基和卤代芳基；

ii) 将金属表面抽空这样一段时间，以致足以除去未与含氧化合物反应生成硅处理的表面的含硅材料；

iii) 将硅处理的表面暴露到这样一种气体组合物中，所述的气体组合物的活性气体浓度大于待通过金属表面输送的指定活性气体浓度；

iv) 将表面抽空这样一段时间，以致足以除去所述气体组合物，因此形成钝化的金属表面。

2. 根据权利要求 1 的方法，所述的方法还包括以下步骤：

v) 用含有用于所述产品的指定活性气体浓度的第三种流体组合物填充容器。

3. 根据权利要求 2 的方法，其中含硅化合物选自硅烷和含甲基的硅烷。

4. 根据权利要求 3 的方法，其中所述的含甲基的硅烷选自甲基硅烷、二甲基硅烷、三甲基硅烷和四甲基硅烷。

5. 根据权利要求 2 的方法，其中第二流体组合物的活性气体浓度为指定的活性气体浓度的至少 10 倍。

6. 根据权利要求 2 的方法，其中在步骤 iii) 以前重复步骤 i) 和 ii)。

7. 根据权利要求 2 的方法，其中步骤 iii) 中使用的含硅气体的组成为 100ppm 至 100%。

8. 根据权利要求2的方法, 其中在步骤i)的过程中, 将第一流体组合物加热到不大于74°C。

9. 根据权利要求2的方法, 其中在步骤iii)的过程中, 将第二流体组合物加热到不大于74°C。

10. 一种根据权利要求2的方法制备的包括所述活性气体和所述容器的产品。

11. 根据权利要求10的产品, 其中所述的活性气体选自一氧化二氮、一氧化一氮、氯化氢、氯、三氯化硼以及酸性气体, 所述酸性气体选自二氧化碳、羰基硫化物以及分子式(I)的化合物:



式中S为硫, X和Y为相同的或不同的, 并独立选自氢、烷基、芳基、氧、羟基、氨基和氨基硅烷。

12. 根据权利要求10的产品, 其中所述的金属选自铝、铝合金、钢、铁及其组合物。

13. 根据权利要求11的产品, 其中所述的金属选自铝、铝合金、钢、铁及其组合物。

14. 根据权利要求10的产品, 其中所述的含硅化合物为含甲基的硅烷。

15. 根据权利要求14的产品, 其中所述的含甲基的硅烷选自甲基硅烷、二甲基硅烷、三甲基硅烷和四甲基硅烷。

16. 根据权利要求10的产品, 其中所述活性气体的浓度为低于1000ppb, 其变化不大于+/-10%。

17. 根据权利要求10的产品, 其中所述活性气体浓度低于500ppb, 其变化不大于+/-15%。

18. 根据权利要求10的产品, 其中所述活性气体浓度低于100ppb, 其变化不大于+/-20%。

19. 根据权利要求10的产品, 其中组合物含有与选自惰性气体、烃类气体及其混合物的气体混合的唯一活性气体。

高稳定性低浓度气体，含有它的产品及其制备方法

发明背景

1. 发明领域

一般来说，本发明涉及气体领域及其包装和应用。更具体地说，本发明涉及高稳定性低浓度的活性气体，含有它的产品及其制备方法。

2. 相关技术

已知水份要与所谓的“酸性气体”例如硫化氢、羰基硫化物、二硫化碳和硫醇反应，生成复杂的化合物。（除非具体指出相，术语“酸性气体”在这里表示气相、液相或其混合物。）

本身产生的一个问题是：如果人们希望生产酸性气体标准组合物，换句话说酸性气体其中之一在基质或载体流体中有已知的浓度，那么人们必需考虑如何减少或除去水份。标准气体可能必需有且优选一定有长的贮存寿命，因为标准酸性气体可能不需在生产以后立即使用。酸性气体和/或基质气体源可能含有相当数量的水份。所以，如果需要保持酸性气体在标准气体中的稳定性，那么从酸性气体中减少或除去水份是头等重要的。

US 5255445 和 5480677 公开了干燥和钝化金属表面的方法，以便提高含有一种或多种低浓度气态氢化物的气体混合物在与金属表面接触中的稳定性。所述的方法包括用惰性气体冲洗与金属表面接触的气体，以便除去冲洗的气体；将金属表面暴露到含有效数量硅、锆、锡或铅的气态氢化物的一定数量钝化剂或干燥剂中一段足以使金属表面钝化的时间；以及用惰性气体冲洗气态钝化剂。任选的是，在第三步以后，将氧化剂加入，以便使吸收的稳定剂稳定。所述专利还提到以前的已知方法，例如饱和钝化，在那里在充入所研究的低浓度氢化物混合物以前，容器经过几次抽空和用更高浓度相同气态氢化物充气。所述两

个专利都未提到或描述钝化适合用于贮存含硫气体的容器的方法，它们都未提到首先将钝化剂送至表面，随后与要贮存的更高浓度气体接触的技术。

同样日期提交的待审申请书 10/_____(5718)公开了某些耐酸性气体的分子筛用于从含有硫化化合物的流体组合物中减少或除去水份的应用。但是，没有公开或提到用于装低水份的组合物的容器钝化。这样的容器可存在附着到内表面的水份，它可与且一定与酸性气体反应，从而降低其稳定性和贮存寿命。

通常已知水份与酸性气体和活性气体反应的问题，因此如果可提供在这些气体贮存过程中提高贮存寿命的钝化方法是有利的。

发明概述

根据本发明，钝化已清洗的容器内表面的方法用于提高气体组合物特别是低浓度的气体产品的贮存寿命。这里使用的术语“贮存寿命”指贮存在容器中的气体的初始浓度基本上保持在指定的或需要的浓度的这段时间。在这方面，表述“基本上保持”指对于约 1000ppb 的浓度来说，浓度变化不大于+/-10%；对于约 500ppb 的浓度来说，浓度变化不大于+/-15%；对于约 100ppb 的浓度来说，浓度变化不大于+/-20%。

“低浓度”指气体在其他气体例如惰性气体中的浓度为 1000ppb 或更低。

有利于本发明钝化技术的气体包括一氧化二氮、一氧化一氮、氯化氢、氯、三氯化硼，以及除了那些能与含硅化合物反应外的任何酸性气体。

这里使用的术语“酸性气体”指含硫的化合物，包括二硫化碳、羰基硫化物以及分子式(I)的化合物：



式中 S 为硫，X 和 Y 为相同的或不同的，并独立选自氢、烷基、芳基、氧、羟基、胺、氨基硅烷、氧和醇。

在分子式(I)中优选的含硫化合物的例子包括硫化氢、甲基硫醇、

乙基硫醇、正丙基硫醇、异丙基硫醇、苄基硫醇等。

本发明的第一方面涉及一种制备产品，所述的产品包含：

- a) 有内部空间和经钝化的金属内表面的容器；
- b) 含有装在内部空间并与钝化的金属内表面接触的活性气体的组合物，活性气体有基本上保持不变的指定浓度；以及
- c) 钝化的金属内表面包含：
 - 1) 含硅材料与含氧材料(优选自水份、分子氧、金属氧化物及其混合物)的反应产物，以及
 - 2) 有效数量的活性气体，有效数量为基本上保持不变的活性气体指定浓度的许多倍。

本发明优选的制备产品为那些产品，其中活性气体选自氯以及选自二硫化碳、羰基硫化物以及分子式(I)中化合物的酸。其他优选的制备产品包括这样的产品，其中经钝化的内表面为钝化的金属。优选的是，金属选自铝、铝合金、钢、铁及其组合物。本发明其他的优选制备产品为那些产品，其中含硅材料选自通式(II)中的化合物：



式中 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 为相同的或不同的，并独立选自氢、卤素、胺、烷基、芳基、卤代烷基和卤代芳基；以及那些制备产品，其中化合物为硅烷或含甲基的硅烷，更优选其中含甲基的硅烷选自甲基硅烷、二甲基硅烷、三甲基硅烷和四甲基硅烷。

本发明优选的制备产品为这些产品，其中组合物含浓度为约 1000ppb 以及浓度变化不大于 $\pm 10\%$ 的活性气体；为这样的产品，其中组合物含浓度为约 500ppb 以及浓度变化不大于 $\pm 15\%$ 的活性气体；为这样的产品，其中组合物含浓度为约 100ppb 以及浓度变化不大于 $\pm 20\%$ 的活性气体。组合物含有或高或低的活性气体浓度以及浓度有或大或小的变化的产品也包括在本发明内。

本发明优选的制备产品仅含单一的活性气体以及象氮、氩、氦等那样的惰性气体。组合物可含有两种或两种以上活性气体的混合物。此外，在某些优选的实施方案中，流体组合物的其余部分为烃类，例

如乙烯、丙烯等。

本发明的第二方面为一种制备本发明的制备产品的方法，所述的方法包括以下步骤：

i) 将容器的内表面暴露到含有含硅化合物的第一种流体组合物中这样一段时间，以致足以使至少一部分含硅化合物与存在的含氧化合物(优选自水份、分子氧、金属氧化物及其混合物)反应，至少在一部分金属内表面上生成硅处理过的表面，含硅化合物选自通式(II)中的化合物：



式中 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 为相同的或不同的，并独立选自氢、卤素、烷基、芳基、胺、卤代烷基和卤代芳基；

ii) 将容器抽空这样一段时间，以致足以除去基本上所有未与含氧化合物反应生成硅处理的表面的含硅化合物；

iii) 将硅处理的表面暴露到第二种流体组合物中，第二种流体组合物含有浓度大于制备产品的指定活性气体浓度的活性气体；

iv) 将容器抽空这样一段时间，以致足以除去第二种流体组合物，使高贮存寿命低浓度活性气体在容器中保持在指定的浓度；以及

v) 用有指定活性气体浓度的用于制备产品的第三种流体组合物充气容器。

在本发明这一方面中，优选的方法为那样一些方法，其中含硅化合物为硅烷或含甲基的有机硅烷；特别是那样一些方法，其中含甲基的有机硅烷选自硅烷、甲基硅烷、二甲基硅烷、三甲基硅烷和四甲基硅烷。这样一些方法也是优选的，其中第二种流体组合物的活性气体浓度为制备产品的指定活性气体浓度的至少 10 倍；其中在步骤 iii) 以前重复步骤 i) 和 ii) 的方法；其中在步骤 i) 以前清洗金属表面的方法；其中用于步骤 i) 的含硅化合物的浓度为约 100ppm 至 100% 的方法；其中在步骤 i) 过程中将含硅化合物加热到不高于 74℃ 的温度的方法；其中在步骤 iii) 的过程中将第二种组合物加热到不高于 74℃ 的温度的方法。其他优选的方法是那样一些方法，其中容器为装有汽瓶阀的气瓶，

在步骤 i) 以前去掉气瓶阀。在所有步骤完成以后, 优选步骤 i) 和 iii) 在很高的温度下, 重新连接气瓶阀, 然后重复步骤 i) 至 v), 但步骤 i) 和 iii) 在不高于 74°C 下进行。

本发明的第三方面为一种金属表面钝化的方法, 所述的方法包括以下步骤:

i) 将金属表面暴露到含有含硅化合物的第一种流体组合物中这样一段时间, 以致足以使至少一部分含硅化合物与存在的含氧化合物反应, 至少在一部分金属内表面上生成硅处理过的表面, 含硅化合物选自通式 (II) 中的化合物:



式中 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 为相同的或不同的, 并独立选自氢、卤素、胺、烷基、芳基、卤代烷基和卤代芳基;

ii) 将表面抽空这样一段时间, 以致足以除去基本上所有未与含氧化合物反应生成硅处理的表面的含硅化合物;

iii) 将硅处理的表面暴露到第二种流体组合物中, 第二种流体组合物含有浓度大于待与硅处理的表面接触的指定活性气体浓度的活性气体;

iv) 将表面抽空这样一段时间, 以致足以刚好充分除去第二种流体组合物, 使低浓度活性气体保持在指定的浓度; 以及

v) 将金属处理的表面暴露到活性气体浓度为指定的活性气体浓度下的第三种流体组合物中。

优选的是, 金属表面为管 (pipe)、管网、管道 (tubing)、管网集管、ton unit、拖管 (tube trailer)、拖罐、气瓶、流速调节器、压力调节器、阀、气瓶阀或其他减压设备的组成部分。优选在步骤 i) 以前清洗金属表面, 正如在这里进一步公开的。

通过阅读随后的优选实施方案的描述, 本发明另外一些方面和优点将变得很清楚。

附图简介

图 1 为本发明方法的逻辑图；

图 2 说明在 65℃ 和 1 微米汞柱下使铝气瓶“真空烘焙”3 天的现有技术方法不足以以前暴露到水分中的气瓶的 150ppb H₂S 的氮混合物提供稳定性；

图 3 说明一种真空烘焙以后用制备的高浓度气体混合物钝化气瓶和阀门的现有技术方法，它还用于延长高纯混合物的贮存寿命，但证明是不成功的；以及

图 4 和 5 说明本发明制备的气体产品的稳定性。

优选实施方案的描述

虽然以下的讨论集中在有金属内表面的容器，但描述不限于此，还可应用到管系或导管系、管网、有气瓶阀的气瓶、ton unit 等。

已知通式 (II) 的含硅化合物与含氧化合物例如 H₂O、N₂O、CO₂ 等反应，特别是当含硅化合物处于气态或蒸汽态时。这一事实在本发明的各方面的实践中被利用。含硅化合物和含氧化物例如水的反应产物在它沉积的表面上形成无定形的或结晶形的玻璃状材料。如果容器或处理的表面含铝，无定形的或结晶形的玻璃状材料可包括硅化铝。虽然沉积的材料在这里称为“涂层”，但应当理解，事实上所述的材料可能不均匀地沉积，即并不是所有的都在处理表面的某些区域。这一涂层然后起钝化吸附最终以低浓度装在容器或管系中的气体分子的表面的作用。换句话说，涂层使处理的金属表面上的活性中心数目减少。为了简化，化学式 (II) 中的含硅化合物称为有机硅烷，虽然它们的 IUPAC 联合会命名可能不同。

通式 (II) 的含硅化合物与含氧材料例如水的反应在室温 (25℃) 和没有催化剂下进行；但是，优选反应在中等升温例如 25-100℃ 下进行，以便在合理的时间内生成涂层。有机硅烷与水蒸汽反应通常也在常压下进行，但是容器中的压力或在处理表面的附近的压力可为真空或常压以上。当然，这与有机硅烷与含氧化合物的反应速率、所需的涂层沉积速率和所需的涂层厚度有关。当然，制成两种或两种以上有机硅

烷/含氧化合物反应产物的层状涂层也在本发明领域内。同时用两种或两种以上有机硅烷制成“混合”涂层也在本发明内。的确，有机硅烷可与非有机硅烷一起生成层状的或混合的涂层也是可能的。

硅烷和有机硅烷是有毒的材料，并是自燃的，视有机硅烷而定。在处理这些材料中应特别小心，优选良好通风的通风柜。瓶装电子级硅烷(SiH_4)可从 Air Liquide America Corporation, Houston, Texas 商业提供。三甲基硅烷可从 Dow Corning Corporation 商业提供。

优选的含硅化合物包括硅烷和含甲基的有机硅烷；特别是那些选自甲基硅烷、二甲基硅烷、三甲基硅烷和四甲基硅烷的含甲基的有机硅烷。优选的有机硅烷化合物包括具有结构 $\text{SiH}_n(\text{CH}_3)_{4-n}$ 的甲基硅烷化合物，式中 $n=1-3$ ，即甲基硅烷、二甲基硅烷或三甲基硅烷，或具有结构 $\text{Si}_2\text{H}_m(\text{CH}_3)_{6-m}$ 的甲基硅烷化合物，式中 $m=1-5$ 。最优选的有机硅烷化合物为甲基硅烷， CH_3SiH_3 。有机硅烷化合物通过与水、氧或含水气体例如潮湿空气和/或其他含氧气体反应被水解，以致沉积膜的碳含量为 1-50% (原子量)、优选约 20%。

在有机硅烷与水的反应过程中，使用辅助剂是可能的。在本发明实施中，“辅助剂”包括物理辅助剂和化学辅助剂及其组合。适合的物理辅助剂包括在适合这些方法的温度和压力下使用的静电放电、等离子体放电、激光激发等。例如，等离子体优选用于中等真空。化学辅助剂可包括氧化剂气体，例如氧、臭氧、二氧化氯及其组合物等。当使用物理辅助剂和化学辅助剂的组合例如臭氧和等离子体放电时，反应产物类似 US 6054379 中公开的 b 方法生产的膜，有关这样的膜生产的公开内容在这里作为参考并入。

处理的容器或表面可选自铁、不锈钢(例如 301、316、401)、铝、铝合金、钢合金等。在有机硅烷与水蒸汽反应以前，可将容器的内表面即处理的表面进行研磨，以便提高反应产物对金属的附着。可通过各种机械手段例如擦洗、研磨和敲击来除去残留物。可用无纺磨料进行擦洗。有弹性的纤维无纺磨料产品用于擦净表面例如弄脏的筒和槽的表面是大家熟悉的。这些产品通常是由在某些点粘合在一起的短纤

维制成的有弹性的无纺开式垫，在这些点短纤维彼此相交和接触。这类低密度磨料产品的短纤维可在通常与粘合剂接触的点粘合在一起，粘合剂可含或可不含磨料颗粒物。短纤维通常是卷曲的，长度为约 3.8 厘米，直径为约 25 至 250 微米，例如用“兰多制网机”和“兰多喂给机”设备(由 Curlator Corporation, of Rochester, N.Y. 销售，并在 US 2451915、2700188、2703441 和 2744294 中公开)制成有弹性的开式垫。这样的磨料产品的一个很成功的商业实施方案是由 Minnesota Mining and Manufacturing Company of St. Paul, Minn. (3M) 以商标“Scotch-Brite”出售的磨料产品。这类低密度磨料产品可用 Hoover 等在 US 2958593 中公开的方法制备，在这里作为参考并入。

低密度有弹性的磨料产品也可由长丝的纤网或垫制成。例如，在 US 4227350 中，Fitzer 公开了一种含有自粘合的卷曲咬合的长丝制得的有均匀截面通常扁平表面的开式多孔纤网的低密度磨料产品，所述专利在这里作为参考并入。Fitzer 的纤网通过将多股热塑性有机(例如聚酰胺、聚酯)长丝从喷丝板向下挤压到急冷浴中制成。当长丝进入急冷浴中时，它们开始成圈和卷曲，因此对熔融长丝的流动产生一定程度的阻力，使熔融长丝刚好在浴面上摆动。制成长丝的挤压开口的间隙是这样的，以致当熔融长丝在浴面上成圈和卷曲时，相邻的长丝彼此接触。当这一点出现时，成圈和卷曲的长丝仍足够粘，并在这里长丝彼此接触，因此大多数彼此粘合，自粘合生成有弹性的开式多孔可处理的长丝纤网。然后用粘稠的粘合剂树脂浸渍如此制成的纤网，粘稠的粘合剂树脂将纤网的长丝粘合在一起，也将大量均匀分散在纤网中的磨料颗粒物粘合到长丝表面上。可用 Zimmer 等在 US 3260582 中公开的方法由连续的或基本上连续的合成长丝制备纤维抛光材料和/或研磨材料，所述专利在这里作为参考并入。在这一方法中，将卷曲的长丝在拉伸下弄直成彼此基本上平行，在拉伸下用可含有或可不含磨料颗粒物的粘合剂均匀涂覆，通过去掉这样的拉伸使它们彼此连锁，然后使粘合剂固化，得到永久连锁的有弹性的开式三维状态。低密度有弹性的开式多孔无纺擦拭产品可更容易和更经济地用 Heyer

等在 US 4991362 和 5025596 中公开的方法由长丝制备，所述的两专利在这里作为参考并入。在这些专利中公开的擦拭垫为许多卷曲的有机热塑性长丝，它们两端粘合在一起(例如通过熔合或粘合)。用以下步骤制成所述的垫：将许多卷曲的有机热塑性长丝排列成有弹性的开式排列，所述排列中每一长丝的一个点对应于第一长丝粘合位，每一长丝的第二点对应于第二长丝粘合位。通过使基本上所有有机热塑性长丝在第一和第二粘合处粘合在一起，按长丝排列制成垫。当希望更大磨蚀的垫时，优选在由长丝排列切割成单个垫以前，可将研磨颗粒物粘合到垫的长丝上。这些垫也得到商业成功，并经济制成。US 5363604 公开了含有低密度有弹性的开式多孔无纺纤维网的无纺擦拭制品，所述的纤维网含有许多卷曲的预制的有机热塑性长丝，至少部分用有机热固性粘合剂涂覆，它使长丝至少在部分接触点粘合，所述专利在这里作为参考并入。在用热固性粘合剂前体溶液涂覆纤维网以前，优选为丝束形式的有机热塑性长丝沿其长度的许多点缠卷在一起，为纤维网提供至少约 0.02 公斤/厘米、优选至少约 0.03 公斤/厘米的横向拉伸强度。长丝优选用针刺法由许多垂直于纵向的多个方向“缠卷”。其他背景参考文献包括 US 3688453、4622253、4669163、4902561、4927432、4931358 和 4935295；1992 年 2 月 6 日公开的世界专利申请书 W092/01536；1992 年 7 月 1 日公开的欧洲专利申请书 0492868A1，其公开内容在这里作为参考并入。

从金属表面除去残留物的其他方法包括研磨，例如用所谓的粘合研磨剂。粘合研磨剂通常由粘合剂粘合在一起的研磨颗粒成型体组成。所述的成型体可为任何数目的传统形状物，例如轮形物、尖状物、盘状物和圆柱形物，但是优选为研磨轮形物形状。适合于本发明的优选粘合研磨剂产品含有约 50 至约 90%(重量)分散和粘附在粘合剂内的研磨颗粒物。粘合研磨剂产品优选用模压法制备，有不同程度的多孔性，以便控制断裂。可用于这一目的的粘合研磨剂例如为 US 5250085、5269821 和 5273558 中公开的，在这里它们作为参考并入。含有研磨颗粒物分散和粘合其中的固体或发泡有机聚合物基质的研磨剂产品是

大家熟悉的和广泛应用的。通常，聚合物基质由坚硬的热固性树脂例如催化的苯酚-甲醛或者回弹性弹性体例如聚氨酯或硫化橡胶组成。

粘合研磨剂在其制作和操作方式上与涂覆研磨剂不同。粘合研磨剂(例如研磨轮形物)为粘合剂和研磨颗粒物的三维结构物，依靠切割表面上的研磨颗粒物不断断裂和除去，对研磨的材料不断产生锋利的切割点。另一方面，涂覆研磨剂通常仅有单一的研磨颗粒物层。例如参见 US 5011512，在这里作为参考并入。

当弹性体粘合剂基质用于粘合研磨剂时，它们通常生成有一定程度柔软性和回弹性的研磨剂制品。这些研磨剂制品通常比用坚硬的热固性树脂制作的粘合研磨剂制品提供较平滑的研磨作用和更细的表面成品。由于这一点，弹性粘合研磨制品已在金属和木材加工工业找到广泛的工业应用，例如去毛刺、精加工和砂磨。但是，这些弹性粘合研磨制品常常过早失去研磨颗粒物；在某些情况下，部分弹性粘合剂不希望地弄脏或转移到工件的表面。

传统的柔软粘合研磨制品通常使用弹性聚氨酯作为粘合剂基质。聚氨酯粘合剂基质可为泡沫体，如在 US 4613345、4459779、2972527、3850589、UK 1245373(1971.9.8 公开)公开的；或者聚氨酯粘合剂可为固体，如在 US 3982359、4049396、4221572 和 4933373 中公开的，它们在这里作为参考并入。

对于很大的容器来说，例如 ton units、锥形体和球形体，敲击(peening)可用来成功地除去这些容器内表面上残留物、水垢和其他沉积物。US 3638464 和 3834200 公开了一种高强度敲击悬片结构，它包括一长的柔软的抗撕裂材料带，而至少一种金属敲击颗粒物载体基固定到长的带上。许多难熔的坚硬的抗断裂敲击颗粒物用冶金法结合到载体基的暴露表面，这些专利在这里作为参考并入。在使用中，一个或多个悬片安装在轂盘上，轂盘旋转，同时悬片对要敲击的工件施加力。每一载体基上的敲击颗粒物又碰击工件，从而使敲击颗粒物起到它们通常的敲击功能，但防止了传统短敲击中出现的通常不可控制的扩散。这些制品的改进在 US 5179852 和 5203189 中公开，它们在

这里作为参考并入，在这里必需认识到它们在除去残留物中的应用。

金属容器内表面，即要处理的金属表面被清洗，以及有机硅烷与含氧化合物的反应完全(使用或不使用辅助剂)，生成涂层的情况下，本发明的方法包括将容器抽空一段时间，其真空足以除去基本上所有未与含氧化合物反应的有机硅烷。这第一抽空步骤优选包括抽空到约1_七、更优选0.01七。在这一抽空过程中的温度并不重要，但较高的温度常常使有机硅烷的除去速率提高。这一点应与安全问题均衡考虑，越高的温度可能越危险。所以，室温(约25℃)或稍低于或稍高于室温是优选的。

第一抽空步骤以后，下一步是将涂层暴露到这样一种气体组合物中，所述的气体组合物的活性气体浓度大于制备产品的指定活性气体浓度。将活性气体与涂层接触，使表面甚至进一步钝化。活性气体的浓度优选至少为最终贮存在容器中的或暴露到表面上的活性气体浓度的10倍，更优选所述的浓度大于最终浓度的500倍，甚至更优选为贮存在容器中的或暴露到表面上的活性气体浓度的50000倍。

活性气体吸附到涂层中的程度以一种复杂的方式取决于涂层的组成和物理性能、在这一步骤中所用的温度和压力，以及取决于吸附在涂层上的特定活性气体的化学性质和物理性质。这些参数又受贮存在容器中的活性气体最终的浓度支配。有助这方面的气态物种在表面上吸附的讨论包括在Daniels, F.等, “实验物理化学”, 第七版, McGraw-Hill, 第369-374页(1970)。虽然本发明人不确定, 但据认为在性质上, 活性气体吸引到涂层上是物理的, 涉及偶极子或诱发的偶极子的相互作用, 但性质上也可为化学的, 涉及化学键, 象氧吸附在木炭上时。物理力和化学力的组合也可能起作用。因此, 本发明实施生成的涂层的表面积可用B. E. T.法测定; 优选为至少约1米²/克、更优选至少10米²/克。如果涂层稍有孔, 那么孔体积可用氮吸附等温线法来测定; 优选为至少0.1毫升/克。B. E. T.法在Brunauer, S. Emmet, P. H., and Teller, E., 美国化学学会杂志, 第60卷, 第309-316页(1938)中详细描述。氮吸附等温线法在

Barrett, E. P., Joyner, L. G. and Helenda, P. P., 美国化学学会杂志, 第 73 卷, 第 373-380 页 (1951) 详细描述, 它在这里作为参考并入。通常, 如果贮存在容器中的活性气体的浓度为 100ppb, 那么对于相同活性气体、相同温度和压力以及相同涂层来说, 在这一步骤中使用的活性气体的浓度将高于如果活性气体的最终浓度仅为 50ppb 时使用的活性气体浓度, 假设吸附为控制途径。温度的升高常常需要活性气体浓度升高、压力升高或两者都升高, 以便达到相同的吸附程度。相反, 温度的下降常常需要活性气体浓度下降、压力下降或两者都下降, 以便达到相同的吸附程度。

通过在高浓度下暴露到活性气体中使表面进一步钝化以后, 进行第二抽空步骤, 以便除去过量的活性气体。在这一步骤中, 容器的抽空进行这样一段时间, 以致足以除去基本上所有未吸附的活性气体, 留下吸附在涂层上的活性气体。然后用含有指定低浓度活性气体的气体组合物充气容器。

现参考图 1, 有一图示说明用于实施本发明方法的逻辑图。在 12 处, 选择一个有金属内表面的容器。在 14 处, 在足以使大多数含硅材料与金属表面上存在的含氧化合物反应的温度和压力下, 将金属表面暴露到含硅的钝化材料一段时间。在 16 处, 将容器抽空这样一段时间, 以致足以除去大量未反应的含硅材料。其次在 18 处, 将金属表面暴露到容器中所装的所需目的产品的高浓度活性气体或液体中。在 20 处, 再次将容器抽空这样一段时间, 以致足以除去基本上所有未吸附的活性气体, 然后在 22 处, 用所需浓度的所需材料的组合物充气容器。在此处, 使容器平衡, 并在不同时间测试容器中气体的浓度, 以便确定活性气体在容器中的浓度。如果在 24 处贮存寿命是合格的, 那么在 26 处用随后的步骤制得产品。如果气体的浓度的增高或降低超过可接受的允许值, 那么就重复步骤 20、22 和 24。任选的是, 也可重复步骤 14 和 16, 如在 26 处表明的。

实施例

在以下实施例中，用化学发光检测器测量硫化氢的浓度。

对比例 1.

真空烘焙用于降低气瓶中的水份，以防止和/或降低由于酸性气体与水份反应引起气瓶壁(和气瓶阀)的腐蚀。但是，正如图 2 中说明的，铝气瓶在 65℃ 和 1 微米汞柱真空下真空烘焙 3 天仍不能足以为以前暴露到水份中的气瓶的 150ppb H₂S 的氮气混合物提供稳定性。

对比例 2

真空烘焙后用制备的高浓度气体混合物对气瓶和阀的钝化也用于延长高纯混合物的贮存寿命。但是，未证明这一点是成功的。象在对比例 1 中最初的真空烘焙后，气瓶用 5000ppm H₂S 的氮混合物充气，然后在 80℃ 下加热 3 天。3 天后，抽空物料，使气瓶抽真空，以便除去所有残留的 H₂S。随后气瓶用 150ppb H₂S 的氮混合物充气。正如图 3 中说明的，虽然混合物的稳定性提高，但仍观测到迅速下降。

实施例 1

已知硅烷(一种分子式为 SiH₄ 的含硅材料)与水份和其他含氧化物和氢反应。还报导 SiO₂ 可键联到铝上，我们的数据表明，当处理商标为“Calgaz 3003”的铝合金气瓶时，生成弱 Si-Al 键。在这一实施例中，将 1% 硅烷的氮混合物送入铝气瓶(注意：它不是商标为“Calgaz 3003”的气瓶)，并在气瓶中过夜。随后将其抽空，再用 250ppb H₂S 的氮混合物充气。正如图 4 中说明的，“未 H₂S 钝化”标注的曲线的信号下降比以前观测的缓慢，表明水份与 H₂S 的反应不是 H₂S 稳定性下降的唯一原因。随后将气瓶抽空，再用 5000ppm H₂S 的混合物在 62℃ 下钝化。将气瓶抽空并用 150ppb H₂S 充气。观测到信号随时间提高，表明在充气以前，基本上所有钝化混合物并未除去。

实施例 2

象在实施例 1 中那样，用相同的硅烷处理随后用 H₂S 钝化，但使

用更长的真空时间，以便除去额外的硅烷，有可能得到稳定的 H₂S 混合物，正如图 5 中“H₂S 钝化的”标注的曲线说明的。

虽然这里的描述用来说明本发明，但不打算用它来限制附后权利要求书的范围。

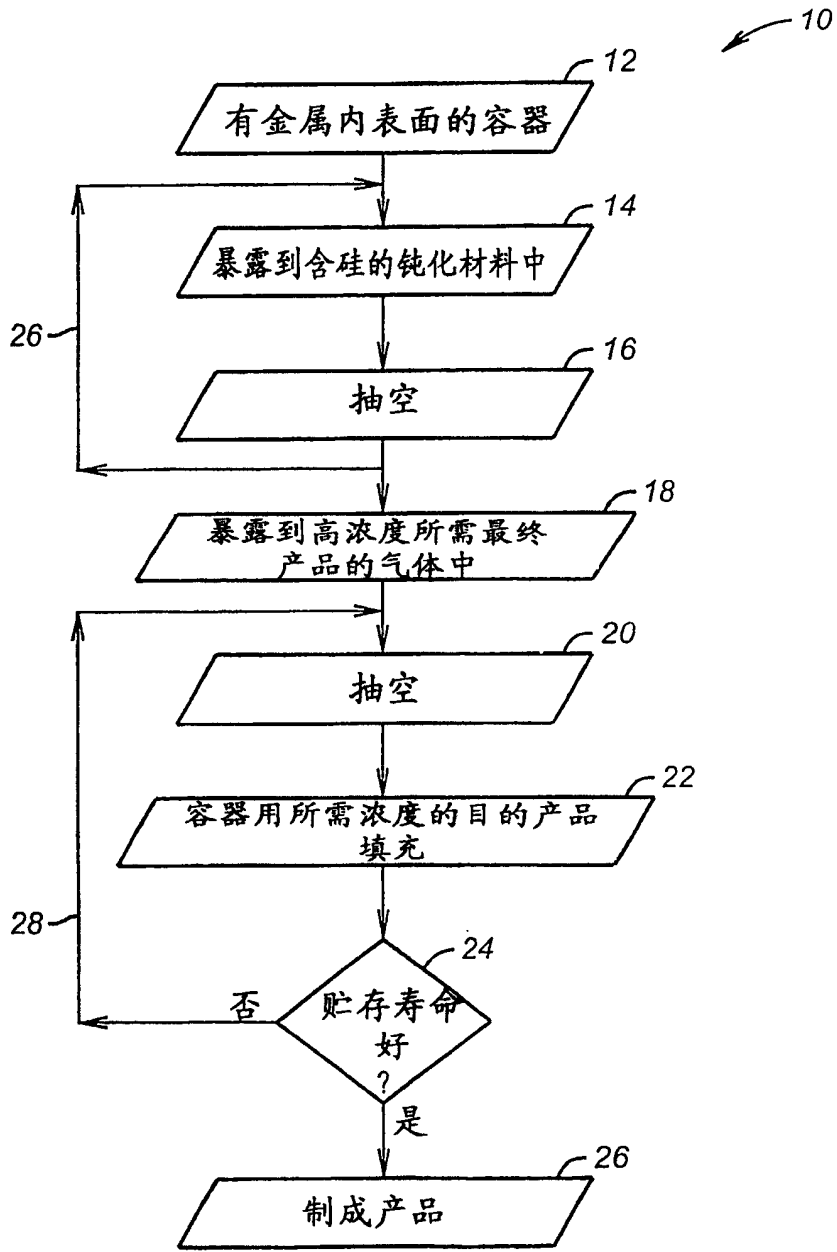


图1

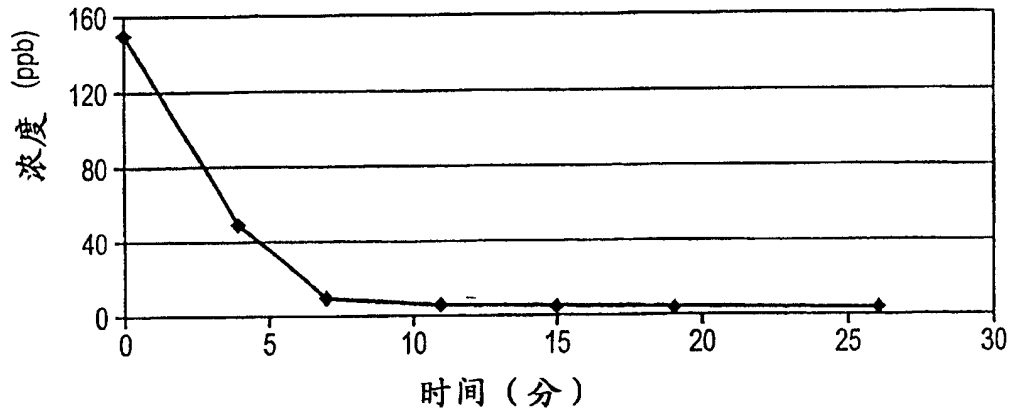


图 2

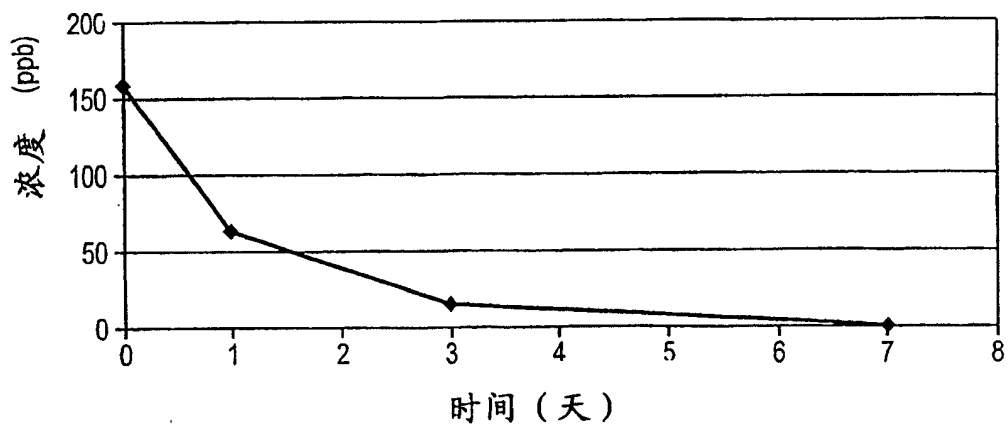


图 3

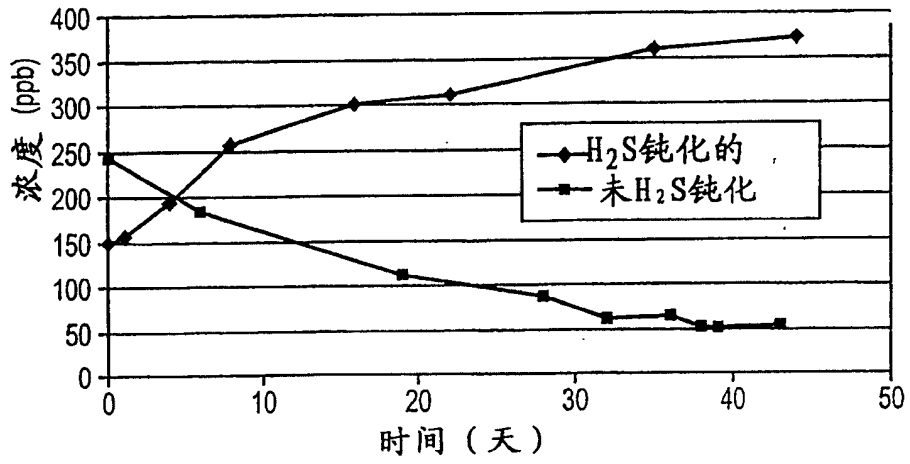


图 4

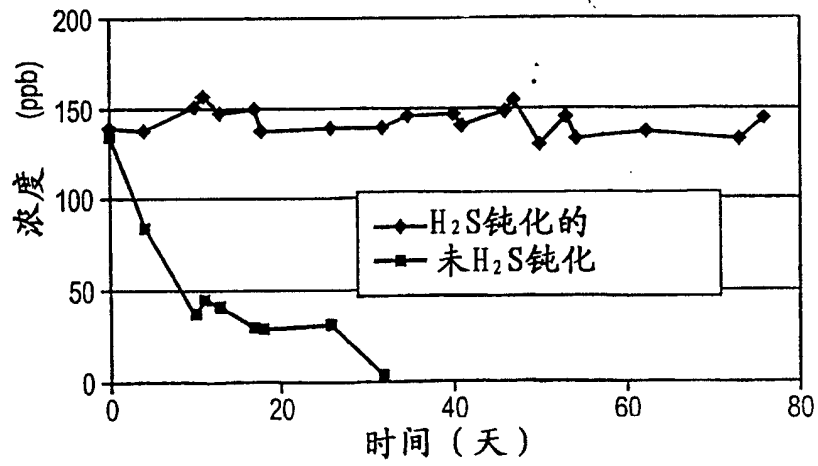


图 5