

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7663074号
(P7663074)

(45)発行日 令和7年4月16日(2025.4.16)

(24)登録日 令和7年4月8日(2025.4.8)

(51)国際特許分類	F I
C 0 1 B 33/141 (2006.01)	C 0 1 B 33/141
C 0 7 C 211/10 (2006.01)	C 0 7 C 211/10
C 0 7 C 53/10 (2006.01)	C 0 7 C 53/10
C 0 1 B 33/32 (2006.01)	C 0 1 B 33/32

請求項の数 24 (全25頁)

(21)出願番号	特願2021-527659(P2021-527659)	(73)特許権者	000003986 日産化学株式会社 東京都中央区日本橋二丁目5番1号
(86)(22)出願日	令和2年6月23日(2020.6.23)	(74)代理人	110001999 弁理士法人はなぶさ特許商標事務所
(86)国際出願番号	PCT/JP2020/024667	(72)発明者	大岩本 雅紀 千葉県袖ヶ浦市北袖11番1 日産化学 株式会社袖ヶ浦工場内
(87)国際公開番号	WO2020/262406	(72)発明者	小山 欣也 千葉県袖ヶ浦市北袖11番1 日産化学 株式会社袖ヶ浦工場内
(87)国際公開日	令和2年12月30日(2020.12.30)	(72)発明者	鈴木 睦子 千葉県袖ヶ浦市北袖11番1 日産化学 株式会社袖ヶ浦工場内
審査請求日	令和5年3月16日(2023.3.16)	(72)発明者	敷井 和彰
(31)優先権主張番号	特願2019-116288(P2019-116288)		
(32)優先日	令和1年6月24日(2019.6.24)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 キレート剤含有水ガラス及びシリカゾルの製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記(a)工程乃至(c)工程：

(a)工程：無水ケイ酸ナトリウムと、キレート剤と、水とを100～270 で加熱混合する工程を含み、

該加熱混合する工程が、キレート剤含有水溶液を準備する工程と、前記無水ケイ酸ナトリウムと、該キレート剤含有水溶液とを100～270 で加熱混合する工程とを含む工程である、

ケイ酸ナトリウム水溶液の製造方法で得られたケイ酸ナトリウム水溶液と、陽イオン交換樹脂とを接触させ活性ケイ酸水溶液を得る工程、

(b)工程：(a)工程で得られた活性ケイ酸水溶液を加熱してシリカゾルを得る工程、

(c)工程：(b)工程で得られたシリカゾルを限外ろ過する工程

を含み、

該無水ケイ酸ナトリウムが、多価金属化合物を含むカレットであり、かつ、

(c)工程で得られるシリカゾルに含まれるCuの含有量がSiO₂成分の全質量に対して180ppb以下であり且つNiの含有量がSiO₂成分の全質量に対して100ppb以下である、

シリカゾルの製造方法。

【請求項2】

前記キレート剤の添加割合が、前記無水ケイ酸ナトリウムに含まれるSiO₂成分の全質

量に対して 0.1 ~ 3000 ppm である請求項 1 に記載のシリカゾルの製造方法。

【請求項 3】

加熱時間が 0.1 ~ 50 時間である請求項 1 又は請求項 2 に記載のシリカゾルの製造方法。

【請求項 4】

1 ~ 60 気圧の圧力下で加熱混合する請求項 1 乃至請求項 3 のいずれか 1 項に記載のシリカゾルの製造方法。

【請求項 5】

前記ケイ酸ナトリウム水溶液中の SiO_2 / Na_2O のモル比が 1 ~ 10 である請求項 1 乃至請求項 4 の何れか 1 項に記載のシリカゾルの製造方法。

【請求項 6】

前記キレート剤がカルボキシル基、ヒドロキシル基、ホスホン酸基、又はそれらの基の組み合わせを有するキレート剤である請求項 1 乃至請求項 5 のいずれか 1 項に記載のシリカゾルの製造方法。

【請求項 7】

前記キレート剤がアミノカルボン酸系キレート剤、ホスホン酸系キレート剤、グルコン酸系キレート剤、又はそれらの金属塩である請求項 1 乃至請求項 6 のいずれか 1 項に記載のシリカゾルの製造方法。

【請求項 8】

前記キレート剤がエチレンジアミン四酢酸、ヒドロキシエチレンジアミン三酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、ニトリロ三酢酸、グルコン酸、ヒドロキシエチルイミノ三酢酸、L-アスパラギン酸-N, N-二酢酸、ヒドロキシイミノジコハク酸、アミノトリメチレンホスホン酸、若しくはヒドロキシエタンホスホン酸、又はそれらの塩である請求項 1 乃至請求項 7 のいずれか 1 項に記載のシリカゾルの製造方法。

【請求項 9】

前記陽イオン交換樹脂が、H型陽イオン交換樹脂である、シリカゾルの製造方法。

【請求項 10】

(a) 工程が、前記ケイ酸ナトリウム水溶液と陽イオン交換樹脂とを接触させる前又は接触させた後に更に陰イオン交換する工程を含む請求項 1 乃至請求項 9 のいずれか 1 項に記載のシリカゾルの製造方法。

【請求項 11】

(c) 工程が、前記シリカゾルを限外ろ過する前又は限外ろ過した後に陽イオン交換及び/又は陰イオン交換を行う工程を含む請求項 1 乃至請求項 9 のいずれか 1 項に記載のシリカゾルの製造方法。

【請求項 12】

無水ケイ酸ナトリウムと、キレート剤と、水とを 100 ~ 270 で加熱混合する工程を含み、

該加熱混合する工程が、キレート剤含有水溶液を準備する工程と、前記無水ケイ酸ナトリウムと、該キレート剤含有水溶液とを 100 ~ 270 で加熱混合する工程とを含む工程であり、かつ、

該無水ケイ酸ナトリウムが多価金属化合物を含むカレットであり、

該多価金属イオンのキレート化合物を含むケイ酸ナトリウム水溶液の製造方法。

【請求項 13】

前記キレート剤の添加割合が、前記無水ケイ酸ナトリウムに含まれる SiO_2 成分の全質量に対して 0.1 ~ 3000 ppm である請求項 12 に記載のケイ酸ナトリウム水溶液の製造方法。

【請求項 14】

加熱時間が 0.1 ~ 50 時間である請求項 12 又は請求項 13 に記載のケイ酸ナトリウム水溶液の製造方法。

【請求項 15】

1 ~ 60 気圧の圧力下で加熱混合する請求項 12 乃至請求項 14 のいずれか 1 項に記載の

10

20

30

40

50

ケイ酸ナトリウム水溶液の製造方法。

【請求項 16】

前記ケイ酸ナトリウム水溶液中の $\text{SiO}_2 / \text{Na}_2\text{O}$ のモル比が 1 ~ 10 である請求項 12 乃至請求項 15 の何れか 1 項に記載のケイ酸ナトリウム水溶液の製造方法。

【請求項 17】

前記キレート剤がカルボキシル基、ヒドロキシル基、ホスホン酸基、又はそれらの基の組み合わせを有するキレート剤である請求項 12 乃至請求項 16 のいずれか 1 項に記載のケイ酸ナトリウム水溶液の製造方法。

【請求項 18】

前記キレート剤がアミノカルボン酸系キレート剤、ホスホン酸系キレート剤、グルコン酸系キレート剤、又はそれらの金属塩である請求項 12 乃至請求項 17 のいずれか 1 項に記載のケイ酸ナトリウム水溶液の製造方法。

10

【請求項 19】

前記キレート剤がエチレンジアミン四酢酸、ヒドロキシエチレンジアミン三酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、ニトリロ三酢酸、グルコン酸、ヒドロキシエチルイミノ三酢酸、L-アスパラギン酸-N,N-二酢酸、ヒドロキシイミノジコハク酸、アミノトリメチレンホスホン酸、若しくはヒドロキシエタンホスホン酸、又はそれらの塩である請求項 12 乃至請求項 18 のいずれか 1 項に記載のケイ酸ナトリウム水溶液の製造方法。

【請求項 20】

請求項 12 乃至請求項 19 のいずれか 1 項に記載の製造方法で得られたケイ酸ナトリウム水溶液と、H型陽イオン交換樹脂とを接触させる工程を含む活性ケイ酸水溶液の製造方法。

20

【請求項 21】

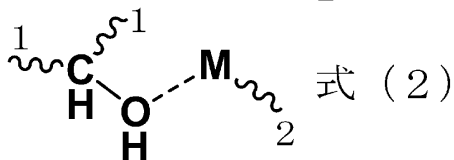
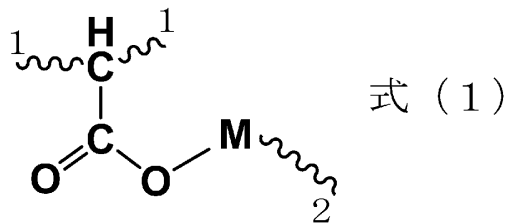
ナトリウム含有ケイ酸イオンモノマー (A1) と、カルボキシル基、ヒドロキシル基、ホスホン酸基、又はそれらの基の組み合わせを有するキレート剤と多価金属イオン M とが結合した化合物 (B) とを含むケイ酸ナトリウム水溶液。

【請求項 22】

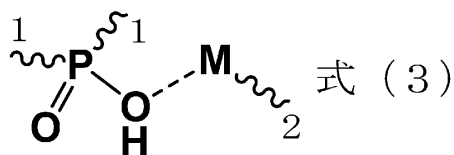
ナトリウム含有ケイ酸イオンモノマー (A1) と、下記式 (1) ~ 式 (3) で示される部分構造のうちの少なくとも 1 つの部分構造を含む化合物 (B) とを含むケイ酸ナトリウム水溶液。

【化 1】

30



40



(式中、Mは多価金属イオンを示し、波線 1 は炭素原子又はリン原子と隣接原子との共有結合を示し、波線 2 は多価金属イオン M と酸素原子とのイオン結合を示すか又は多価金属イオン M と窒素原子若しくは酸素原子との配位結合を示し、但し波線 2 は多価金属イオン M に対して複数存在していてもよく、及び点線は多価金属イオン M と酸素原子との配位結

50

合を示す。)

【請求項 2 3】

多価金属イオン M が銅イオン又はニッケルイオンである請求項 2 1 又は請求項 2 2 に記載のケイ酸ナトリウム水溶液。

【請求項 2 4】

更にナトリウム含有コロイド状ケイ酸イオンミセル (A 2) を含む請求項 2 1 乃至請求項 2 3 のいずれか 1 項に記載のケイ酸ナトリウム水溶液。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は多価金属化合物の含有量が低いシリカゾルの製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

ケイ酸アルカリ水溶液 (水ガラス) は鋳物砂バインダー、結合剤、紙パルプ用添加剤、石鹼用添加剤、医薬品原料、土木建築材料用添加剤等の広い分野で用いられている。

また、ケイ酸アルカリ水溶液を出発原料として各種シリカ製品、例えばコロイダルシリカ分散液 (シリカゾル)、シリカゲル、シリカパウダー、ケイ酸リチウム水溶液、ケイ酸カリウム水溶液が生産されていて、上記シリカゾルはケイ酸アルカリ水溶液を陽イオン交換して得られる活性ケイ酸を加熱して製造されるものである。

これらの材料を用いた組成物の中にはシリカ以外の金属酸化物の含有量が極めて低い組成物を必要とする用途、例えば半導体ウエハーや半導体デバイス用研磨剤がある。

ケイ酸アルカリ水溶液中で不純物としてのシリカ以外の金属酸化物は、ケイ酸アルカリ水溶液を製造する原料に由来し、その製造工程で含有される。

無水ケイ酸ナトリウム (カレット) は珪砂や珪石を水洗し乾燥した後にソーダ灰 (炭酸ナトリウム) や苛性ソーダと混ぜ溶解反応後に冷却して得られる。珪砂中には天然物に由来したシリカ以外の金属化合物が存在し、またソーダ灰や苛性ソーダにもシリカ以外の金属化合物が存在し、それら金属化合物がカレット中に残存する。

ケイ酸アルカリ水溶液 (水ガラス) は、ポイラーを具備した高圧溶解釜等で上記カレットを溶解して得られる。従来の方法で製造されたケイ酸アルカリ水溶液はシリカ以外の金属化合物が比較的多量に存在している水溶液として製造されていた。

【0003】

ケイ酸アルカリ水溶液を用いて高純度化された活性ケイ酸、その活性ケイ酸を製造する方法として、例えばケイ酸アルカリ水溶液にイミノ二酢酸型キレート剤を混合して、キレート剤を含有するケイ酸アルカリ水溶液を得て、次いでキレート剤を含有するケイ酸アルカリ水溶液を H 型陽イオン交換体に接触させ、キレート剤を含有する活性ケイ酸水溶液を陰イオン交換体に接触させる高純度活性ケイ酸水溶液の製造方法が開示されている (特許文献 1 参照)。

また、上記方法で製造された活性ケイ酸水溶液を用いて製造されたシリカゾルの製造方法が開示されている (特許文献 2 参照)。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【文献】特許第 3 6 9 1 0 4 7 号公報

【文献】特許第 3 6 9 1 0 4 8 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

無水ケイ酸ナトリウム (カレット) 中に含まれる多価金属化合物とキレート剤との錯化反応においては、ケイ酸イオンの形態によって、キレート形成能が大きく異なる事がある。無水ケイ酸ナトリウム (カレット) を水に加熱溶解する過程で、ナトリウム含有ケイ酸

10

20

30

40

50

イオンモノマーは、ナトリウム含有コロイド状ケイ酸イオンミセルを形成し高分子化する。多価金属イオンはそれらケイ酸イオンモノマーの状態と共存するか、コロイド状ケイ酸イオンミセルが形成されその高分子中に取り込まれるかにより、キレート剤との錯体形成能に大きな違いがある事を発明者らは見出した。本発明は無水ケイ酸ナトリウム（カレット）を水に加熱溶解する過程で、ケイ酸イオンがポリマー化する前に多価金属イオンがキレート剤と錯体を形成するので、そのキレート錯体はシリカマトリックス中に取り込まれることなく、陽イオン交換や限外ろ過により除去できる事を見出しそこに着目し、高純度の活性ケイ酸水溶液及び高純度のシリカゾルを製造しようとするものである。

【 0 0 0 6 】

即ち、本発明は無水ケイ酸ナトリウム（カレット）とキレート剤と水とを加熱してケイ酸ナトリウム水溶液を得る方法と、そのケイ酸ナトリウム水溶液（水ガラス）を用いた高純度シリカゾルの製造方法を提供することを目的とするものである。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 7 】

本願発明は第 1 観点として、無水ケイ酸ナトリウムと、キレート剤と、水とを 1 0 0 ~ 2 7 0 で加熱混合する工程を含むケイ酸ナトリウム水溶液の製造方法、

第 2 観点として、前記加熱混合する工程が、キレート剤含有水溶液を準備する工程と、前記無水ケイ酸ナトリウムと、該キレート剤含有水溶液を 1 0 0 ~ 2 7 0 で加熱混合する工程とを含む工程である、第 1 観点到記載のケイ酸ナトリウム水溶液の製造方法、

第 3 観点として、前記キレート剤の添加割合が、前記無水ケイ酸ナトリウムに含まれる $S i O_2$ 成分の全質量に対して 0 . 1 ~ 3 0 0 0 p p m である第 1 観点到第 2 観点到記載のケイ酸ナトリウム水溶液の製造方法、

第 4 観点として、加熱時間が 0 . 1 ~ 5 0 時間である第 1 観点到第 3 観点的のいずれか一つに記載のケイ酸ナトリウム水溶液の製造方法、

第 5 観点として、1 ~ 6 0 気圧の圧力下で加熱混合する、第 1 観点到第 4 観点的のいずれか一つに記載のケイ酸ナトリウム水溶液の製造方法、

第 6 観点として、前記ケイ酸ナトリウム水溶液中の $S i O_2 / N a_2 O$ のモル比が 1 ~ 1 0 である第 1 観点到第 5 観点的の何れか一つに記載のケイ酸ナトリウム水溶液の製造方法、

第 7 観点として、前記キレート剤がカルボキシル基、ヒドロキシル基、ホスホン酸基、又はそれらの基の組み合わせを有するキレート剤である第 1 観点到第 6 観点的のいずれか一つに記載のケイ酸ナトリウム水溶液の製造方法、

第 8 観点として、前記キレート剤がアミノカルボン酸系キレート剤、ホスホン酸系キレート剤、グルコン酸系キレート剤、又はそれらの金属塩である第 1 観点到第 7 観点的のいずれか一つに記載のケイ酸ナトリウム水溶液の製造方法、

第 9 観点として、前記キレート剤がエチレンジアミン四酢酸、ヒドロキシエチルエチレンジアミン三酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、ニトリロ三酢酸、グルコン酸、ヒドロキシエチルイミノ三酢酸、L - アスパラギン酸 - N , N - 二酢酸、ヒドロキシイミノジコハク酸、アミノトリメチレンホスホン酸、若しくはヒドロキシエタンホスホン酸、又はそれらの塩である第 1 観点到第 8 観点的のいずれか一つに記載のケイ酸ナトリウム水溶液の製造方法、

第 1 0 観点として、第 1 観点到第 9 観点的のいずれか一つに記載の製造方法で得られたケイ酸ナトリウム水溶液と、H 型陽イオン交換樹脂とを接触させる工程を含む活性ケイ酸水溶液の製造方法、

第 1 1 観点として、下記 (a) 工程乃至 (c) 工程：

(a) 工程：第 1 観点到第 9 観点的のいずれか一つに記載の製造方法で得られたケイ酸ナトリウム水溶液と、陽イオン交換樹脂とを接触させ活性ケイ酸水溶液を得る工程、

(b) 工程：(a) 工程で得られた活性ケイ酸水溶液を加熱してシリカゾルを得る工程、

(c) 工程：(b) 工程で得られたシリカゾルを限外ろ過する工程を、含むシリカゾルの製造方法、

10

20

30

40

50

第 1 2 観点として、(a) 工程が、前記ケイ酸ナトリウム水溶液と陽イオン交換樹脂とを接触させる前及び / 又は接触させた後に更に陰イオン交換する工程を含む第 1 1 観点到記載のシリカゾルの製造方法、

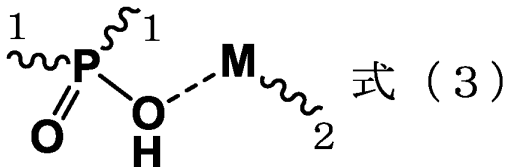
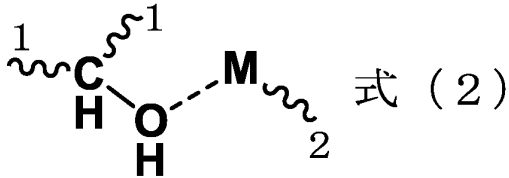
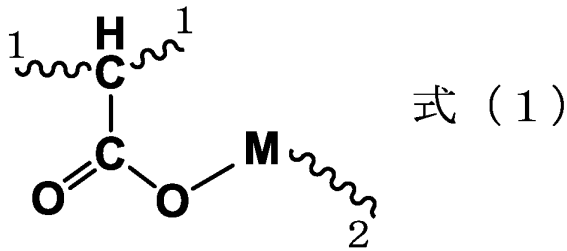
第 1 3 観点として、(c) 工程が、前記シリカゾルを限外ろ過する前及び / 又は限外ろ過した後に陽イオン交換及び / 又は陰イオン交換を行う工程を含む第 1 1 観点到記載のシリカゾルの製造方法、

第 1 4 観点として、前記無水ケイ酸ナトリウムがカレットであり、前記(c) 工程で得られるシリカゾルに含まれる Cu の含有量が Si O₂ 成分の全質量に対して 1 8 0 p p b 以下であり且つ Ni の含有量が Si O₂ 成分の全質量に対して 1 0 0 p p b 以下である第 1 1 観点到第 1 3 観点的いずれか一つに記載のシリカゾルの製造方法、

第 1 5 観点として、ナトリウム含有ケイ酸イオンモノマー(A 1) と、カルボキシル基、ヒドロキシル基、ホスホン酸基、又はそれらの基の組み合わせを有するキレート剤と多価金属イオン M とが結合した化合物(B) とを含むケイ酸ナトリウム水溶液、

第 1 6 観点として、ナトリウム含有ケイ酸イオンモノマー(A 1) と、下記(1) ~ 式(3) で示される部分構造のうちの少なくとも 1 つの部分構造を含む化合物(B) とを含むケイ酸ナトリウム水溶液、

【化 1】



(式中、M は多価金属イオンを示し、波線 1 は炭素原子又はリン原子と隣接原子との共有結合を示し、波線 2 は多価金属イオン M と酸素原子とのイオン結合を示すか又は多価金属イオン M と窒素原子若しくは酸素原子との配位結合を示し、但し波線 2 は多価金属イオン M に対して複数存在していてもよく、及び点線は多価金属イオン M と酸素原子との配位結合を示す。)、

第 1 7 観点として、多価金属イオン M が銅イオン又はニッケルイオンである第 1 5 観点又は第 1 6 観点到記載のケイ酸ナトリウム水溶液、及び

第 1 8 観点として、更にナトリウム含有コロイド状ケイ酸イオンミセル(A 2) を含む第 1 5 観点到第 1 7 観点的いずれか一つに記載のケイ酸ナトリウム水溶液である。

【発明の効果】

【0 0 0 8】

本発明によれば、無水ケイ酸ナトリウム(カレット) とキレート剤と水とを加熱又は加熱混合してケイ酸ナトリウム水溶液を得る方法と、そのケイ酸ナトリウム水溶液を用いた高純度シリカゾルの製造方法を提供できる。

本発明の一態様では無水ケイ酸ナトリウム(カレット) を溶解する段階、即ちケイ酸ナトリウム水溶液が形成される前に、無水ケイ酸ナトリウム(カレット) と共にキレート剤

10

20

30

40

50

を共存させ、その状態で無水ケイ酸ナトリウム（カレット）を水に加熱溶解させ、得られたケイ酸ナトリウム水溶液と陽イオン交換体とを接触させて活性ケイ酸水溶液を得、更に活性ケイ酸水溶液の加熱工程を経てシリカゾルが製造され、更に限外ろ過を行う事で高純度のシリカゾルが形成される。

【0009】

無水ケイ酸ナトリウム（カレット）は珪砂や珪石とソーダ灰（炭酸ナトリウム）や苛性ソーダとを加熱溶解して冷却して得られたものである。ケイ酸ナトリウム水溶液（水ガラス）を製造する場合には無水ケイ酸ナトリウム（カレット）と水とを加熱溶解するものである。

無水ケイ酸ナトリウム（カレット）製造時の原料となる珪砂や珪石、及びソーダ灰や苛性ソーダに由来したシリカ以外の金属化合物はカレット中に残存するので、それを元に製造されたケイ酸ナトリウム水溶液は、シリカ以外の金属化合物を含んでいる。

本発明では無水ケイ酸ナトリウム（カレット）が水に加熱溶解する過程での、ケイ酸イオンと多価金属イオンとの挙動に着目して、カレット溶解時にキレート剤が存在している事が必要であることを見出した。カレットを水に加熱溶解していく工程で、無水ケイ酸ナトリウムはナトリウムイオンや多価金属イオンとケイ酸イオンとを含むが、ケイ酸イオンは加熱により重合されやすく、ケイ酸イオンモノマーは、ケイ酸イオンダイマーやコロイド状ケイ酸イオンミセルへと重合が進む。コロイド状ケイ酸イオンミセルへと重合が進むとシリカマトリックス（即ちポリシロキサン）中に多価金属イオンが閉じ込められ、多価金属イオンとキレート剤とのキレート化合物を形成することができず、多価金属イオンは活性ケイ酸、更にはシリカ粒子中に存在し、その結果として多価金属を多く含むシリカゾルとなる。一方、無水ケイ酸ナトリウム（カレット）の水への溶解時において、初期状態で即ちまだケイ酸イオンの重合が十分に進まない状態でキレート剤が存在する事で、キレート剤によって多価金属イオンがキレート化合物を形成することができるので、ナトリウムイオンや多価金属イオンを含有するケイ酸イオンモノマーから、H型陽イオン交換樹脂によりナトリウムを除去して活性ケイ酸を製造する時に、シリカマトリックス中に多価金属イオンが取り込まれる事がない。また、ケイ酸アルカリ水溶液をH型陽イオン交換樹脂に施す時に、スルホン酸基と接触した多価金属イオンのキレート化合物は、多価金属イオンがナトリウムイオンと共に陽イオン交換されるので、活性ケイ酸の製造の段階で一部の多価金属イオンは除去され高純度の活性ケイ酸が得られる。更にその高純度の活性ケイ酸を使って加熱重合によりシリカゾルを製造する時に、シリカゾル中に残存する多価金属イオンは、多価金属イオンのキレート化合物として存在するので、シリカ粒子中に取り込まれる事はなく、シリカゾルはシリカ粒子と多価金属イオンのキレート化合物とが存在し、このシリカゾルは限外ろ過を行う事で、シリカゾル中から多価金属イオンのキレート化合物が系外に排出されるので高純度のシリカゾルが得られる。

【0010】

従来、カレットを水に溶解しケイ酸ナトリウム水溶液が形成された後にキレート剤を添加しても、もはやナトリウム含有ケイ酸イオンは、ナトリウム含有コロイド状ケイ酸イオンミセルへと重合が進むため、多価金属イオンはシリカマトリックス（ポリシロキサン）中に取り込まれているので、それら多価金属イオンは、キレート剤を加えても多価金属イオンのキレート化合物を形成する事はできない。つまり、多価金属イオンはシリカマトリックス中に存在し、活性ケイ酸中にも、活性ケイ酸から製造されるシリカ粒子中にも多価金属イオンが残存し、陽イオン交換や陰イオン交換や限外ろ過を行っても多価金属イオンを取り除く事はできない。

即ち、本発明の無水ケイ酸ナトリウム（カレット）の水への加熱溶解時にキレート剤を加えた場合には、ナトリウム含有ケイ酸イオンモノマーと上記式（1）～（3）で示される部分構造のうち少なくとも1つを含む多価金属イオンのキレート化合物とが存在するものである。

【0011】

しかし、従来技術では無水ケイ酸ナトリウム（カレット）の水への加熱溶解時にキレ

10

20

30

40

50

ト剤が存在せず、ケイ酸ナトリウム水溶液（水ガラス）が形成された後にキレート剤を加えた場合には、ナトリウム含有ケイ酸イオンモノマーは存在しなく、ナトリウム含有コロイド状ケイ酸イオンミセルが存在し、その状態では多価金属イオンのキレート錯体は形成されないの、上記式（１）～（３）で示される部分構造のうち少なくとも一つを含む多価金属イオンのキレート化合物を形成できない。すなわち、高純度のシリカゾルは得られない。

【 0 0 1 2 】

本発明は無水ケイ酸ナトリウム（カレット）を水に加熱溶解するときにキレート剤が存在する事で、多価金属イオンのキレート化合物を形成でき、陽イオン交換処理で高純度の活性ケイ酸が得られ、更に高純度の活性ケイ酸を加熱してシリカゾルを製造するときに、製造されたシリカゾルを限外ろ過する事で残存している多価金属イオンのキレート加工物は限外ろ過膜の系外に排出されるので、更に高純度のシリカゾルが得られるという製造方法を見出した。

10

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 3 】

本発明は無水ケイ酸ナトリウム（カレット）と、キレート剤と、水とを100～270、又は100～180、又は110～180で加熱又は加熱混合するケイ酸ナトリウム水溶液の製造方法である。

好ましくは、無水ケイ酸ナトリウムと、キレート剤と水とを混合して得られるキレート剤含有水溶液とを加熱混合するケイ酸ナトリウム水溶液の製造方法である。

20

【 0 0 1 4 】

無水ケイ酸ナトリウム（カレット）は珪砂や珪石（ SiO_2 ）とソーダ灰（炭酸ナトリウム）や苛性ソーダを加熱溶融したものを冷却して得られるものであり、珪砂や珪石とソーダ灰や苛性ソーダの混合割合により、 SiO_2/Na_2O モル比が約2～10の割合である種々カレットが製造される。例えば、モル比2.1、モル比2.3、モル比3.1、モル比3.2、モル比3.7であり、これらを水（熱水）に溶解し上記モル比のケイ酸ナトリウム水溶液（水ガラス）が得られる。これらはJIS規格の1号、2号、3号、4号、5号のケイ酸ナトリウム水溶液（水ガラス）として用いられる。

本発明では原料として上記モル比の無水ケイ酸ナトリウム（カレット）を使用する事ができる。

30

これらの無水ケイ酸ナトリウム（カレット）は、株式会社トクヤマ、オリエンタルシリカコーポレーション、PQコーポレーション等より入手することが出来る。

【 0 0 1 5 】

キレート剤は無水ケイ酸ナトリウムに対して、0.00005～0.15質量%、又は0.00005～0.015質量%、又は0.00005～0.01質量%の添加割合で用いることができ、典型的には0.00001～0.001質量%の添加割合で用いることができる。これはppm単位で表せば、キレート剤は無水ケイ酸ナトリウムに対して0.5ppm～1500ppm、又は0.5ppm～150ppm、又は0.5ppm～100ppmの添加割合で用いることができ、典型的には0.1ppm～10ppmの添加割合で用いる事ができる。

40

また、キレート剤は無水ケイ酸ナトリウム（カレット）のシリカ（ SiO_2 ）成分の全質量に対して、0.00001～0.3質量%、又は0.00001～0.03質量%、又は0.00001～0.02質量%、又は0.0001～0.02質量%の添加割合で用いることができ、典型的には0.0001～0.002質量%の添加割合で用いる事ができる。これはppm単位で表せば、キレート剤は無水ケイ酸ナトリウム（カレット）のシリカ（ SiO_2 ）成分の全質量に対して、0.1ppm～3000ppm、又は0.1ppm～300ppm、又は0.1ppm～200ppm、又は1ppm～200ppmの添加割合で用いることができ、典型的には1ppm～20ppmの添加割合で用いる事ができる。

【 0 0 1 6 】

50

本発明に用いるキレート剤としては、カルボキシル基、ヒドロキシル基、ホスホン酸基、又はそれらの基の組み合わせを含むキレート剤を挙げる事ができる。

これらキレート剤は例えばアミノカルボン酸系キレート剤、ホスホン酸系キレート剤、グルコン酸系キレート剤、又はこれらの金属塩（キレート金属塩系キレート剤）である。カルボキシル基を有するキレート剤の塩（キレート金属塩）としてはアルカリ金属塩とする事が可能であり、ナトリウム塩、カリウム塩、リチウム塩が挙げられる、好ましくはナトリウム塩が挙げられる。

キレート剤の中でも窒素含有キレート剤であるアミノカルボン酸系キレート剤を用いる事が好ましい。アミノカルボン酸系キレート剤は構造中にアミノ基とカルボキシル基を有し、更にヒドロキシル基を有していてもよい。また、カルボキシル基は上記の塩を形成でき、例えばナトリウム塩を形成していてもよい。

10

アミノカルボン酸系キレート剤の有するアミノ基としては第2級アミノ基、又は第3級アミノ基を用いる事ができる。キレート剤の1分子中に第2級アミノ基、及び第3級アミノ基を、それぞれ単独で有することも、組み合わせて有することもできる。第3級アミノ基を有するキレート剤が好ましく用いられる。上記キレート剤は1分子中にアミノ基を1個又は複数個有する事が可能で、例えば1～6個、又は1～4個、又は2～4個のアミノ基を有する事ができる。

【0017】

キレート剤が金属イオンとキレート錯体を形成する構造は、キレート形成の官能基としてカルボキシル基、ヒドロキシル基、ホスホン酸基、又はそれらの基の組み合わせを含む基である。また、キレート剤分子中の窒素原子がキレート形成の官能基として関与する事もでき、またヒドロキシル基やホスホン酸基を含む場合にはそれらの基がキレート形成の官能基として関与することもできる。

20

キレート剤が金属イオンと錯体を形成する場合に、複数のカルボキシル基を有するキレート剤であればキレート剤1分子と多価金属イオン1分子がキレート錯体を形成するが、単数のカルボキシル基を有するキレート剤である場合はヒドロキシル基やホスホン酸基がキレート形成を行う事が可能であり、また多価金属イオン1分子に複数のキレート剤によるキレート構造を形成する事ができる。

【0018】

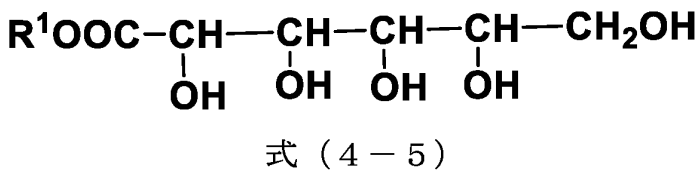
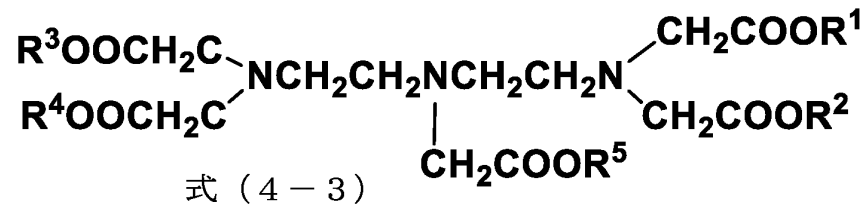
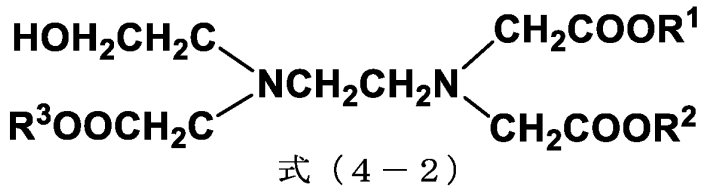
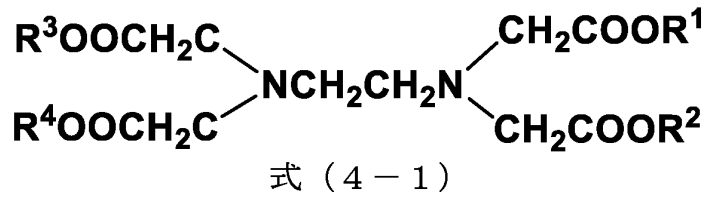
上記キレート剤としては、以下に例示する事ができる。

30

40

50

【化2】



10

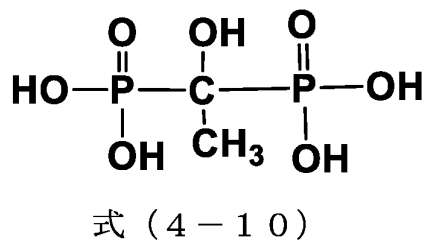
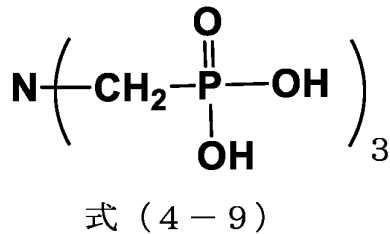
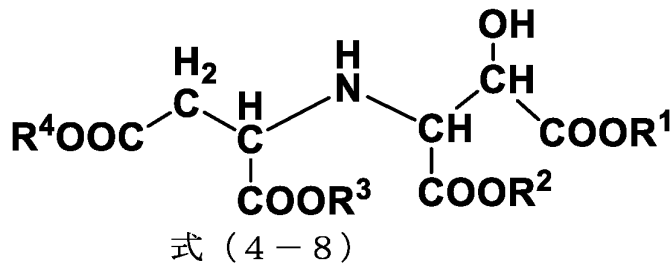
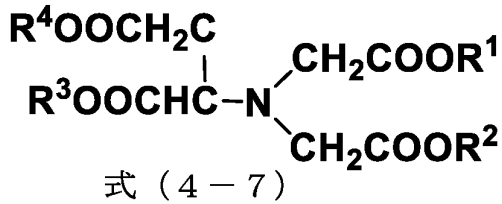
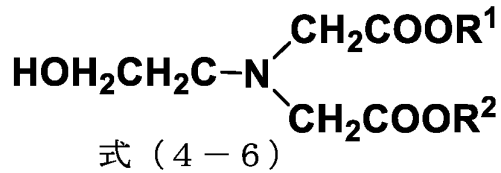
20

30

40

50

【化3】



上記式(4-1)~式(4-10)中の $\text{R}^1 \sim \text{R}^5$ はそれぞれ水素原子、アルカリ金属、又は NH_4 を示し、アルカリ金属としてはナトリウム、リチウムが挙げられる。 $\text{R}^1 \sim \text{R}^5$ はそれぞれ同一であっても、異なってもよい。特に $\text{R}^1 \sim \text{R}^5$ はそれぞれ水素原子、ナトリウムが好ましく用いられる。

【0019】

式(4-1)はエチレンジアミン四酢酸又はその塩を示し、式(4-2)はヒドロキシエチルエチレンジアミン三酢酸又はその塩を示し、式(4-3)はジエチレントリアミン五酢酸又はその塩を示し、式(4-4)はニトリロ三酢酸又はその塩を示し、式(4-5)はグルコン酸又はその塩を示し、式(4-6)はヒドロキシエチルイミノ三酢酸又はその塩を示し、式(4-7)はL-アスパラギン酸-N, N-二酢酸又はその塩を示し、式(4-8)はヒドロキシイミノジコハク酸又はその塩を示し、式(4-9)はアミノトリメチレンホスホン酸又はその塩を示し、式(4-10)はヒドロキシエタンホスホン酸又はその塩を示す。

【0020】

本発明ではキレート剤を1種類で使用する事も、2種以上のキレート剤を組合わせて用いることもできる。

10

20

30

40

50

本発明では上記キレート剤として式(4-1)で示されるエチレンジアミン四酢酸又はその塩が代表的なキレート剤であり、エチレンジアミン四酢酸四ナトリウムを好適に用いる事ができる。

【0021】

本発明のケイ酸ナトリウム水溶液の製造方法は、無水ケイ酸ナトリウムと、キレート剤と、水とを100~270 で加熱又は加熱混合する工程を含む製造方法であるが、典型的には無水ケイ酸ナトリウムと、キレート剤含有水溶液とを100~180 で加熱又は加熱混合する工程を含む製造方法である。キレート剤含有水溶液を用いる場合は、キレート剤を水に溶解させ、キレート剤の濃度が例えば0.001~10質量%濃度、又は0.01~5質量%濃度のキレート剤水溶液を準備して用いる事ができる。

10

【0022】

加熱温度が100~270、又は100~180、又は110~180 であるので、キレート剤を含有する水蒸気を用いる事ができる。例えばケイ酸ナトリウム水溶液の製造方法においては、1気圧~60気圧、又は1気圧~10気圧、又は1.5気圧~10気圧の圧力下で加熱又は加熱混合し、加熱時間は0.1~50時間とすることができる。加熱時間は50時間以上とすることもできるが、経済上50時間までとすることができる。

【0023】

ケイ酸ナトリウム水溶液は、ケイ酸ナトリウム水溶液中のSiO₂/Na₂Oのモル比が1~10、又は1~4、又は2~4程度の範囲のものが得られる。このモル比は無水ケイ酸ナトリウム(カレット)に含まれる成分のモル比に依存する。

20

【0024】

また、ケイ酸ナトリウム水溶液の濃度は、無水ケイ酸ナトリウム(カレット)と水(キレート剤含有水溶液)の配合割合で決まり、低濃度で製造して濃縮する事や、高濃度となる様に無水ケイ酸ナトリウム(カレット)を溶解する事ができる。一般的にはケイ酸ナトリウム水溶液は30質量%~50質量%で市販される事があるが、このケイ酸ナトリウムを原料として製品を製造する時は、ケイ酸ナトリウム水溶液を水で1質量%~10質量%に希釈して用いる事もできる。

【0025】

無水ケイ酸ナトリウム(カレット)が水(熱水)に加熱溶解するときにキレート剤が存在する事で効率的に多価金属イオンがキレート剤と錯体を形成し、ケイ酸ナトリウム水溶液中には式(1)~式(3)で示される部分構造のうちの何れか一つの部分構造、又はそれらの部分構造のうちの2つ以上組み合わせた部分構造を有するキレート錯体が存在すると考えられる。式(1)~式(3)中、多価金属イオンは多価金属イオンMで示されている。

30

しかし、pHが9~14、又は10~13の高アルカリ水溶液中にキレート剤が曝されるため、キレート剤は一部構造が分解する可能性はあるが、後に活性ケイ酸水溶液を製造する時にH型陽イオン樹脂でケイ酸ナトリウムのナトリウムイオンと共に多価金属イオンMを除去する事が可能であるので、ケイ酸ナトリウム水溶液中には少なくとも式(1)~式(3)で示される部分構造のうちの何れか一つの部分構造、又はそれらを2つ以上組み合わせた部分構造を有するキレート錯体が存在すると考えられる。

40

【0026】

本発明では、無水ケイ酸ナトリウム(カレット)を水(熱水)に溶解するときに上記キレート剤を含有する事で、ケイ酸イオンの重合が進む前のケイ酸イオンモノマーと多価金属イオンMのキレート化合物が存在する事となる。即ち、ナトリウム含有ケイ酸イオンモノマー(A1)と、カルボキシル基、ヒドロキシル基、ホスホン酸基、又はそれらの基の組み合わせを有するキレート剤と多価金属イオンMとが結合した化合物(B)とを含むケイ酸アルカリ水溶液(水ガラス)が存在する。

より具体的には、ナトリウム含有ケイ酸イオンモノマー(A1)と、下記式(1)~式(3)で示される部分構造のうちの少なくとも1つの部分構造を含む化合物(B)とを含むケイ酸アルカリ水溶液(水ガラス)が存在する。

50

無水ケイ酸ナトリウム（カレット）が水（熱水）に溶解するとき、ナトリウム含有ケイ酸イオンはモノマーであるが、加熱により時間が経過して上記ナトリウム含有ケイ酸イオンモノマーは、ナトリウム含有コロイド状ケイ酸イオンミセルへと変化する。従って、無水ケイ酸ナトリウム（カレット）を水（熱水）に溶解したものは、ナトリウム含有ケイ酸イオンモノマー（A1）と、カルボキシル基、ヒドロキシル基、ホスホン酸基、又はそれらの基の組み合わせを有するキレート剤と多価金属イオンMとが結合した化合物（B）とを含み、更にナトリウム含有コロイド状ケイ酸イオンミセル（A2）を含むケイ酸アルカリ水溶液と言える。

より具体的には、ナトリウム含有ケイ酸イオンモノマー（A1）と、下記式（1）～式（3）で示される部分構造のうち少なくとも1つの部分構造を含む化合物（B）とを含み、更にナトリウム含有コロイド状ケイ酸イオンミセル（A2）を含むケイ酸アルカリ水溶液と言える。

10

この変化の過程では多価金属イオンMはキレート剤によりキレート錯体を形成しているため、コロイド状ケイ酸イオンミセル等のポリケイ酸イオンを構成するシリカネットワーク中に組み込まれることはないので、陽イオン交換で除去が可能であり、後の限外ろ過でも除去が可能である。

【0027】

上記多価金属イオンMは原料の無水ケイ酸ナトリウム（カレット）中に含まれるアルカリ金属イオン以外の多価金属イオンMである。多価金属イオンMとしては例えば、カルシウムイオン、マグネシウムイオン、アルミニウムイオン、バリウムイオン、銅イオン、ニッケルイオン、コバルトイオン、鉄イオン、チタンイオン、クロムイオン、マンガンイオン、亜鉛イオン、ジルコニウムイオン、ズイオン等がカレット中に含まれている。多価金属イオンMの低減、特に銅イオンとニッケルイオンの低減したケイ酸ナトリウム水溶液及びシリカゾルを得ることを目的として本発明は成される。

20

本発明では無水ケイ酸ナトリウム（カレット）を水に加熱して得られるケイ酸ナトリウム水溶液は、ケイ酸ナトリウム中のシリカに対して300ppb以上の銅イオン、120ppb以上のニッケルイオンを含んでいる。

【0028】

本発明では（a）工程乃至（c）工程を経てシリカゾルを製造する事ができる。

（a）工程：上記製造方法で得られたケイ酸ナトリウム水溶液と、陽イオン交換樹脂とを接触させ活性ケイ酸水溶液を得る工程、

30

（b）工程：（a）工程で得られた活性ケイ酸水溶液を加熱してシリカゾルを得る工程、

（c）工程：（b）工程で得られたシリカゾルを限外ろ過する工程を、含むシリカゾルの製造方法。

【0029】

（a）工程で用いられる陽イオン交換樹脂は水素イオンを、その他の陽イオンと交換できる官能基を有する陽イオン交換樹脂である。スルホン酸型のH型強酸性陽イオン交換樹脂、又はカルボン酸型のH型弱酸性陽イオン交換樹脂が使用でき、なかでもスルホン酸型強酸性陽イオン交換樹脂をH型に調整して用いる事が好ましい。

これらスルホン酸型の強酸性陽イオン交換樹脂は、例えばオルガノ株式会社製、商品名アンバーライトIR-120Bを用いる事ができる。

40

【0030】

（a）工程はケイ酸アルカリ水溶液からアルカリ金属イオン（特にナトリウム）を陽イオン交換により除去して活性ケイ酸水溶液を得る工程である。陽イオン交換では多価金属イオンを含有したキレート剤からも陽イオン交換によって一部の多価金属イオンが陽イオン交換で除去する事ができる。

（a）工程では、SiO₂成分の濃度として1～10質量%、又は1～6質量%程度の濃度のケイ酸ナトリウム水溶液と陽イオン交換樹脂とを接触させる事ができる。接触はバッチ式やカラム式で行う事も可能であり、工業的にはイオン交換塔に陽イオン交換樹脂を充填し、ケイ酸ナトリウム水溶液を通液する方法を用いる事ができる。通液速度は空間速

50

度 (1 / h r) で 1 ~ 3 0 であり、温度は 1 0 ~ 8 0 で行うことができる。

【 0 0 3 1 】

(a) 工程では、得られる活性ケイ酸水溶液に含まれる C u の含有量を S i O ₂ 成分の質量に対して 2 3 0 p p b 以下、例えば 1 8 0 p p b 以下、典型的には 5 0 p p b ~ 1 8 0 p p b であり且つ N i の含有量を S i O ₂ 成分の質量に対して 1 4 0 p p b 以下、例えば 1 0 0 p p b 以下、典型的には 5 0 p p b ~ 1 0 0 p p b にする事ができる。

【 0 0 3 2 】

(a) 工程で得られる活性ケイ酸水溶液の S i O ₂ 成分の濃度は、例えば 1 ~ 1 0 質量 %、又は 1 ~ 6 質量 % 程度の濃度である。

(a) 工程では陽イオン交換の前又は後に任意に陰イオン交換を行う事ができる。例えば、ケイ酸ナトリウム水溶液と陽イオン交換樹脂とを接触させる前又は接触させた後に、陰イオン交換樹脂と接触させることができる。陰イオン交換樹脂としては強塩基性陰イオン交換樹脂や、弱塩基性陰イオン交換樹脂を用いる事ができる。

【 0 0 3 3 】

(b) 工程は (a) 工程で得られた活性ケイ酸水溶液を加熱熟成してシリカゾルを製造する工程である。加熱温度は 5 0 ~ 1 8 0 程度の温度である。1 0 0 を超える温度でも加圧整粒が可能であり、密閉式の加圧器又は開放式の加圧器を用いる事ができる。

攪拌下に上記温度で加熱してシリカの整粒を行い、シリカゾルを製造する事ができる。整粒には多段階のビルドアップ工程を用いる事ができる。即ち、上記活性ケイ酸水溶液にアルカリ性物質を添加して、p H が 9 ~ 1 1 のヒール液とした後、ヒール液に上記活性ケイ酸水溶液をチャージしてシリカ粒子を整粒する事ができる。シリカ粒子を形成するための整粒時間は 1 ~ 1 0 0 時間程度であり、所望のシリカ粒子径にするために整粒時間を調整する事ができる。

【 0 0 3 4 】

(c) 工程は (b) 工程で得られたシリカゾルを限外ろ過する工程である。限外ろ過とする工程としては、例えば限外ろ過装置に通す工程が挙げられる。限外ろ過装置を通す事により、シリカゾルの S i O ₂ 濃度を上昇させ濃縮する事ができる。本発明では濃縮と共に、シリカゾル中のフリーの金属イオンや、キレート剤、上記ケイ酸アルカリ水溶液に由来する金属化合物含有キレート剤 (多価金属イオンのキレート化合物) をシリカゾル中から除去する事ができる。

上記 (b) 工程でのシリカ粒子の整粒工程で加熱した際に、(a) 工程で除去されずに活性ケイ酸水溶液中に残存している多価金属イオンは、キレート剤に捕獲されキレート錯体を形成しているため、活性ケイ酸中のケイ酸モノマーやオリゴマーがポリケイ酸 (ポリシロキサン構造) を形成しシリカ粒子になる過程で、ポリシロキサン骨格中に取り込まれる事がなく、シリカゾル中にフリーな状態で存在する。従って、(c) 工程の限外ろ過により多価金属イオンのキレート化合物は系外に排出され、更にシリカゾル中の金属イオンが低減されたシリカゾルを製造する事ができる。

(c) 工程では限外ろ過の前後に陽イオン交換及び / 又は陰イオン交換を行う事もできる。

【 0 0 3 5 】

本発明の (c) 工程を経て得られるシリカゾルは C u の含有量が S i O ₂ 成分の全質量に対して 1 8 0 p p b 以下、典型的には 5 0 p p b ~ 1 8 0 p p b であり且つ N i の含有量が S i O ₂ 成分の全質量に対して 1 0 0 p p b 以下、典型的には 5 0 p p b ~ 1 0 0 p p b である。

(c) 工程での限外ろ過は酢酸セルロース膜、芳香族ポリアミド膜、ポリビニルアルコール膜、ポリスルホン膜等の有機膜、又はセラミック膜を用い、膜の表面に沿って一定方向にシリカゾルを流し続け、不純物 (本件ではキレート剤と多価金属イオンとが結合した化合物) が濃縮された水を連続的に排出し、シリカゾルを高純度化すると共に、シリカゾルのシリカ濃度を上昇させ濃縮するものである。膜の孔径が約 0 . 1 μ m ~ 0 . 0 0 1 μ m、又は約 0 . 0 1 μ m ~ 0 . 0 0 1 μ m であり、分画分子量が 3 万 ~ 3 0 0 万程度のも

10

20

30

40

50

のをを用いる事ができる。限外ろ過の条件としては膜の耐熱性、耐圧性等により可能な範囲で実施することができ、例えば、有機膜の場合には温度が10～80、圧力が0.3MPa以下でろ過でき、セラミック膜の場合には温度が300以下、圧力が10MPa以下でろ過できる。

【0036】

(c)工程で得られるシリカゾル中のシリカ粒子の粒子径は平均一次粒子径(nm)で表され、窒素ガス吸着法(BET法)により測定された比表面積から計算される。(c)工程では、平均一次粒子径が1～500nm、又は1～200nm、又は5～100nmのシリカ粒子が水性媒体に分散したシリカゾルを得る事ができる。また、シリカゾルのシリカ濃度は、SiO₂が1～40質量%、5～40質量%、10～30質量%、20～30質量%の範囲で任意に調整する事ができる。

10

【0037】

本発明の(c)工程では、限外ろ過の前、限外ろ過の後、限外ろ過の前と後のいずれでイオン交換を任意に実施する事ができる。イオン交換としては陽イオン交換、陰イオン交換、及び陽イオン交換と陰イオン交換の組み合わせを実施する事ができる。

本発明では(a)工程で得られた活性ケイ酸水溶液、及び(c)工程で得られたシリカゾルをフィルターでろ過して粗大粒子を除去する事ができる。例えば、一次粒子径1.0μm以上のシリカ粒子の除去率が50%以上であるフィルターを用いてろ過する事ができる。これらフィルターとしてはメンブレン型フィルター、プリーツ型フィルター、デプス型フィルター、糸巻型フィルター、サーフェス型フィルター、ロール型フィルター、デプスプリーツ型フィルター、珪藻土含有型フィルター等を用いることができ、なかでもメンブレン型フィルターを好適に用いる事ができる。上記フィルターの絶対孔径は0.3μm～3.0μmに設定する事ができる。

20

【0038】

(c)工程では得られたシリカゾルにpH調整剤を加えてpH0.5～13に任意に設定することができ、アルカリ性シリカゾル、酸性シリカゾルとする事ができる。pH調整剤としては公知の酸、アルカリを使用できる。酸としては硫酸、塩酸、硝酸等の無機酸、ギ酸、酢酸、シュウ酸、クエン酸、パラトルエンスルホン酸等の有機酸が挙げられ、アルカリとしてはNaOH、KOH、アンモニア等の無機アルカリ、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアミン等、水酸化テトラメチルアンモニウム、水酸化テトラエチルアンモニウム、水酸化テトラプロピルアンモニウム、水酸化テトラブチルアンモニウム等の水酸化第4級アンモニウムが挙げられる。これらは単独でも混合物としても用いる事ができる。

30

【0039】

上記シリカゾル中のシリカ粒子の形状は(b)工程のシリカ粒子の整粒工程により変化させる事が可能であり、(動的光散乱法平均粒子径nm)/(窒素ガス吸着法で測定された平均一次粒子径nm)が例えば1.1～40、又は1.1～20、又は1.1～10、又は1.1～5、又は1.1～4のシリカ粒子を得ることができる。

【0040】

また、上記シリカゾルは分散媒を水性媒体から有機溶媒に変更する事ができる。溶媒変更はエバポレーターを用いた蒸発法や、限外ろ過膜を用いた限外ろ過法によって行うことができる。有機溶媒としては例えば、メタノール、エタノール、n-プロパノール、iso-プロパノール、ブタノール、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、メチルイソブチルカルピノール、プロピレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノブチルエーテルアセテート、トルエン、キシレン、メチルエチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、エトキシ酢酸エチル、ヒド

40

50

ロキシ酢酸エチル、2 - ヒドロキシ - 3 - メチルブタン酸メチル、3 - メトキシプロピオン酸メチル、3 - メトキシプロピオン酸エチル、3 - エトキシプロピオン酸メチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジプロピルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテルプロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールジプロピルエーテル、プロピレングリコールジブチルエーテル、乳酸エチル、乳酸プロピル、乳酸イソプロピル、乳酸ブチル、乳酸イソブチル、ギ酸メチル、ギ酸エチル、ギ酸プロピル、ギ酸イソプロピル、ギ酸ブチル、ギ酸イソブチル、ギ酸アミル、ギ酸イソアミル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸アミル、酢酸イソアミル、酢酸ヘキシル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸プロピル、プロピオン酸イソプロピル、プロピオン酸ブチル、プロピオン酸イソブチル、酪酸メチル、酪酸エチル、酪酸プロピル、酪酸イソプロピル、酪酸ブチル、酪酸イソブチル、ヒドロキシ酢酸エチル、2 - ヒドロキシ - 2 - メチルプロピオン酸エチル、3 - メトキシ - 2 - メチルプロピオン酸メチル、2 - ヒドロキシ - 3 - メチル酪酸メチル、メトキシ酢酸エチル、エトキシ酢酸エチル、3 - メトキシプロピオン酸メチル、3 - エトキシプロピオン酸エチル、3 - メトキシプロピオン酸エチル、3 - メトキシブチルアセテート、3 - メトキシプロピルアセテート、3 - メチル - 3 - メトキシブチルアセテート、3 - メチル - 3 - メトキシブチルプロピオネート、3 - メチル - 3 - メトキシブチルブチレート、アセト酢酸メチル、トルエン、キシレン、メチルエチルケトン、メチルプロピルケトン、メチルブチルケトン、2 - ヘプタノン、3 - ヘプタノン、4 - ヘプタノン、シクロヘキサノン、N、N - ジメチルホルムアミド、N - メチルアセトアミド、N、N - ジメチルアセトアミド、N - メチルピロリドン、4 - メチル - 2 - ペンタノール、1 - ペンタノール、1 - ヘキサノール、1 - オクタノール、2 - エチル - 1 - ヘキサノール、アリルアルコール、ベンジルアルコール、シクロヘキサノール、1, 2 - エタンジオール、1, 2 - プロパンジオール、2 - メトキシエタノール、2 - エトキシエタノール、2 - プロポキシエタノール、2 - (メトキシエトキシ)エタノール、1 - メトキシ - 2 - プロパノール、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジアセトンアルコール、エチルカルビトール、ブチルカルビトール、ジメチルアセトアミド、Nメチルピロリドン、Nエチルピロリドン、ブチルラクトン、シクロヘキサノン等が挙げられる。有機溶媒は、1種類で用いてもよく、また、2種以上を混合して用いてもよい。

10

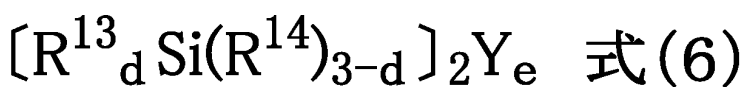
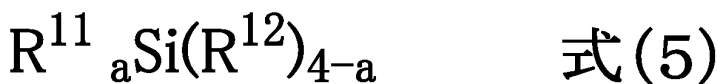
20

30

【0041】

上記シリカゾルはシリカ粒子表面を下記式(5)及び式(6)で示されるシラン化合物からなる群から選ばれた少なくとも1種のシラン化合物(シランカップリング剤)で表面被覆する事ができる。

【化4】



式(5)中、R¹¹はアクリロキシ基、メタクリロキシ基、アリール基、アルキル基、又はエポキシ基、メルカプト基、アミノ基、もしくはシアノ基を有する有機基、又はそれらの組み合わせを示し、上記官能基は窒素原子、酸素原子、イオウ原子を含んでいてもよく、上記官能基はSi原子にSi-C結合で結合しているものであり、R¹²はアルコキ

40

50

シ基、アシルオキシ基、又はハロゲン基からなる加水分解基を示し、 a は0～3、又は1～3の整数を示す。式(5)で示されるシラン化合物がシリカ粒子表面を被覆する場合、少なくとも1つの R^{12} を示す加水分解基はシリカ粒子表面で $Si-O-Si$ の結合を形成する。

式(6)中、 R^{13} はアルキル基を示し且つ $Si-C$ 結合によりケイ素原子と結合しているものであり、 R^{14} はアルコキシ基、アシルオキシ基、又はハロゲン基を示し、 Y はアルキレン基、アリーレン基、NH基、又は酸素原子を示し、 d は0～3の整数を示し、 e は0又は1の整数である。式(6)で示されるシラン化合物がシリカ粒子表面を被覆する場合、少なくとも1つの R^{14} を示す基はシリカ粒子表面で $Si-O-Si$ の結合を形成する。

10

【0042】

上記アルキル基としては、炭素原子数1～10のアルキル基が挙げられ、例えばメチル基、エチル基、 n -プロピル基、 i -プロピル基、シクロプロピル基、 n -ブチル基、 i -ブチル基、 s -ブチル基、 t -ブチル基、シクロブチル基、1-メチル-シクロプロピル基、2-メチル-シクロプロピル基、 n -ペンチル基、1-メチル- n -ブチル基、2-メチル- n -ブチル基、3-メチル- n -ブチル基、1,1-ジメチル- n -プロピル基、1,2-ジメチル- n -プロピル基等が挙げられる。

また、アルキレン基としては上述のアルキル基から誘導されるアルキレン基を挙げる事ができる。

アリール基としては例えばフェニル基、ナフチル基、アントリル基等が挙げられ、アリーレン基としては上記アリール基から誘導される基であり、フェニレン基、ナフチレン基、アントリレン基等が挙げられる。

20

上記アルコキシ基としては炭素原子数1～10のアルコキシ基が挙げられ、例えばメトキシ基、エトキシ基、 n -プロポキシ基、 i -プロポキシ基、 n -ブトキシ基、 i -ブトキシ基、 s -ブトキシ基、 t -ブトキシ基、 n -ペンチロキシ基、1-メチル- n -ブトキシ基、2-メチル- n -ブトキシ基等が挙げられる。

上記アシルオキシ基としては炭素原子数2～10のアシルオキシ基が挙げられ、例えばメチルカルボニルオキシ基、エチルカルボニルオキシ基、 n -プロピルカルボニルオキシ基、 i -プロピルカルボニルオキシ基、 n -ブチルカルボニルオキシ基等が挙げられる。

上記ハロゲン基としてはフッ素、塩素、臭素、ヨウ素等が挙げられる。

30

【0043】

上記式(5)で示されるシラン化合物(シランカップリング剤)としては例えば、テトラメトキシシラン、テトラクロルシラン、テトラアセトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ n -プロポキシシラン、テトライソプロポキシシラン、テトラ n -ブトキシシラン、テトラアセトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリクロロシラン、メチルトリアセトキシシラン、メチルトリプロポキシシラン、メチルトリアセチキシシラン、メチルトリブトキシシラン、メチルトリプロポキシシラン、メチルトリアミロキシシラン、メチルトリフェノキシシラン、メチルトリベンジルオキシシラン、メチルトリフェネチルオキシシラン、グリシドキシメチルトリメトキシシラン、グリシドキシメチルトリエトキシシラン、 α -グリシドキシエチルトリメトキシシラン、 β -グリシドキシエチルトリエトキシシラン、 α -グリシドキシエチルトリメトキシシラン、 β -グリシドキシエチルトリエトキシシラン、 α -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 β -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 α -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 β -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 α -グリシドキシプロピルトリブトキシシラン、 β -グリシドキシプロピルトリフェノキシシラン、 α -グリシドキシブチルトリメトキシシラン、 β -グリシドキシブチルトリエトキシシラン、 α -グリシドキシブチルトリメトキシシラン、 β -グリシドキシブチルトリエトキシシラン、(

40

50

3, 4 - エポキシシクロヘキシル)メチルトリメトキシシラン、(3, 4 - エポキシシクロヘキシル)メチルトリエトキシシラン、 - (3, 4 - エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 - (3, 4 - エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン、 - (3, 4 - エポキシシクロヘキシル)エチルトリプロポキシシラン、 - (3, 4 - エポキシシクロヘキシル)エチルトリブトキシシラン、 - (3, 4 - エポキシシクロヘキシル)エチルトリフェノキシシラン、 - (3, 4 - エポキシシクロヘキシル)プロピルトリメトキシシラン、 - (3, 4 - エポキシシクロヘキシル)プロピルトリエトキシシラン、 - (3, 4 - エポキシシクロヘキシル)ブチルトリメトキシシラン、 - (3, 4 - エポキシシクロヘキシル)ブチルトリエトキシシラン、グリシドキシメチルメチルジメトキシシラン、グリシドキシメチルメチルジエトキシシラン、 - グリシドキシエチルメチルジメトキシシラン、 - グリシドキシエチルメチルジエトキシシラン、 - グリシドキシエチルメチルジメトキシシラン、 - グリシドキシエチルエチルジメトキシシラン、 - グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 - グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 - グリシドキシプロピルエチルジメトキシシラン、 - グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 - グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 - グリシドキシプロピルメチルジブトキシシラン、 - グリシドキシプロピルメチルジフェノキシシラン、 - グリシドキシプロピルエチルジメトキシシラン、 - グリシドキシプロピルエチルジエトキシシラン、 - グリシドキシプロピルビニルジメトキシシラン、 - グリシドキシプロピルビニルジエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリアセトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、メトキシフェニルトリメトキシシラン、メトキシフェニルトリエトキシシラン、メトキシフェニルトリアセトキシシラン、メトキシフェニルトリクロロシラン、メトキシベンジルトリメトキシシラン、メトキシベンジルトリエトキシシラン、メトキシベンジルトリアセトキシシラン、メトキシベンジルトリクロロシラン、メトキシフェネチルトリメトキシシラン、メトキシフェネチルトリエトキシシラン、メトキシフェネチルトリアセトキシシラン、メトキシフェネチルトリクロロシラン、エトキシフェニルトリメトキシシラン、エトキシフェニルトリエトキシシラン、エトキシフェニルトリアセトキシシラン、エトキシフェニルトリクロロシラン、エトキシベンジルトリメトキシシラン、エトキシベンジルトリエトキシシラン、エトキシベンジルトリアセトキシシラン、エトキシベンジルトリクロロシラン、イソプロポキシフェニルトリメトキシシラン、イソプロポキシフェニルトリエトキシシラン、イソプロポキシフェニルトリアセトキシシラン、イソプロポキシフェニルトリクロロシラン、イソプロポキシベンジルトリメトキシシラン、イソプロポキシベンジルトリエトキシシラン、イソプロポキシベンジルトリアセトキシシラン、イソプロポキシベンジルトリクロロシラン、t - ブトキシフェニルトリメトキシシラン、t - ブトキシフェニルトリエトキシシラン、t - ブトキシフェニルトリアセトキシシラン、t - ブトキシフェニルトリクロロシラン、t - ブトキシベンジルトリメトキシシラン、t - ブトキシベンジルトリエトキシシラン、t - ブトキシベンジルトリアセトキシシラン、t - ブトキシベンジルトリクロロシラン、メトキシナフチルトリメトキシシラン、メトキシナフチルトリエトキシシラン、メトキシナフチルトリアセトキシシラン、メトキシナフチルトリクロロシラン、エトキシナフチルトリメトキシシラン、エトキシナフチルトリエトキシシラン、エトキシナフチルトリアセトキシシラン、エトキシナフチルトリクロロシラン、 - クロロプロピルトリメトキシシラン、 - クロロプロピルトリエトキシシラン、 - クロロプロピルトリアセトキシシラン、3, 3, 3 - トリフロロプロピルトリメトキシシラン、 - メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、 - メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 - メルカプトプロピルトリエトキシシラン、 - シアノエチルトリエトキシシラン、クロロメチルトリメトキシシラン、クロロメチルトリエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、フェニルメチルジエトキシシラン、 - クロロプロピルメチルジメト

10

20

30

40

50

キシシラン、 γ -クロロプロピルメチルジエトキシシラン、ジメチルジアセトキシシラン、 γ -メタクリルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メタクリルオキシプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メルカプトメチルジエトキシシラン、メチルビニルジメトキシシラン、メチルビニルジエトキシシラン等が挙げられる。

【0044】

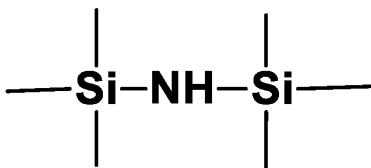
式(6)で示されるシラン化合物(シランカップリング剤)としては例えばメチレンビストリメトキシシラン、メチレンビストリクロロシラン、メチレンビストリアセトキシシラン、エチレンビストリエトキシシラン、エチレンビストリクロロシラン、エチレンビストリアセトキシシラン、プロピレンビストリエトキシシラン、ブチレンビストリメトキシシラン、フェニレンビストリメトキシシラン、フェニレンビストリエトキシシラン、フェニレンビスメチルジエトキシシラン、フェニレンビスメチルジメトキシシラン、ナフチレンビストリメトキシシラン、ビストリメトキシジシラン、ビストリエトキシジシラン、ビスエチルジエトキシジシラン、ビスメチルジメトキシジシラン等が挙げられる。

10

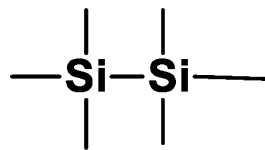
【0045】

また、式(6)で示されるシラン化合物(シランカップリング剤)は以下の化合物も例示する事ができる。

【化5】

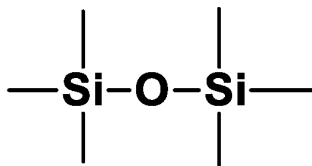


式(6-1)



式(6-2)

20



式(6-3)

30

式(6-1)はヘキサメチルジシラザン、式(6-2)はヘキサメチルジシラン、式(6-3)はヘキサメチルジシロキサンである。これらのシラン化合物(シランカップリング剤)は東京化成工業(株)から入手する事ができる。

【0046】

本発明で得られるシリカゾルは一般用途、例えば鋳物砂バインダー、結合剤、紙パルプ用添加剤、石鹼用添加剤、医薬品原料、土木建築材料用添加剤に用いる事ができる。特に高純度である特徴を生かして、シリコンウエハ用研磨剤や、半導体デバイス用研磨剤(CMP)、触媒、触媒用担体、高純度セラミック原料、医薬用精製のカラム、プラスチックレンズやガラス表面のコート剤成分等に有用である。

40

【実施例】

【0047】

(材料の準備)

無水ケイ酸ナトリウム(カレット)：オリエンタルシリカコーポレーション社製のカレットを準備した。SiO₂/Na₂Oモル比は3.2であった。

エチレンジアミン四酢酸四ナトリウム：キレスト株式会社製、商品名キレストODを準備した。

ヒドロキシエタンホスホン酸：キレスト株式会社製、商品名キレストPH-210を準備した。

50

グルコン酸ナトリウム：キレスト株式会社製、商品名キレストGBを準備した。

H型強酸性陽イオン交換樹脂：市販の陽イオン交換樹脂を硫酸水溶液でH型にして準備した。

【0048】

(測定方法)

平均一次粒子径の測定：窒素ガス吸着法(BET法)による平均一次粒子径(nm)を測定した。

pHの測定：東亜ディーケーケー株式会社製、pH測定装置を用いて測定した。

電気伝導度の測定：東亜ディーケーケー株式会社製、電気伝導度測定装置を用いて測定した。

多価金属成分及びその含有量の測定：パーキンエルマーインク製、ICP発光分析装置により定性および定量を行った。

【0049】

(実施例1)

容量3リットルのステンレス製オートクレーブ容器に無水ケイ酸ナトリウムカレット15.9gと純水104.1g及び1質量%のエチレンジアミン四酢酸四ナトリウム水溶液0.02gを加えて150℃で1時間加熱し、シリカ濃度10質量%のケイ酸ナトリウム水溶液を作成した。このケイ酸ナトリウム水溶液は、水溶液に含まれるシリカ当たりのCu、Niの含有率がそれぞれ364ppb、152ppbであった。このケイ酸ナトリウム水溶液に純水を添加してシリカ濃度4質量%に希釈し、H型強酸性陽イオン交換樹脂(商品名：アンバーライトIR-120B)を充填したカラムに通液してシリカ濃度3.4質量%の活性ケイ酸水溶液を得た。

次いで、内容積3リットルのガラス製容器に前述シリカ濃度10質量%のケイ酸ナトリウム水溶液2.9gと純水26.5gを入れ、攪拌下オイルバスで80℃に加熱した。そこに、前述シリカ濃度3.4質量%の活性ケイ酸水溶液22.61gを6時間掛けて連続的に供給し、液温は80℃で1時間40分保持した後100℃に調節して4時間20分保持した。活性ケイ酸の供給が終了した後、液温を98℃に調節して4時間加熱を継続し、反応液を得た。この反応液は、シリカ濃度3.2質量%、pH10.0、電導度427µS/cm、窒素ガス吸着法によるシリカ粒子の平均一次粒子径(BET法比表面積換算粒子径)13nmを有するシリカゾルであった。

引き続き、この反応液24.27gを70℃に加熱し、市販の限外ろ過膜(分画分子量20万)を用いてシリカ濃度が約30質量%になるまで濃縮して、シリカゾル23.6gを得た。

このシリカゾルは、シリカ濃度30.5質量%、pH9.2、電導度2020µS/cm、シリカに対するCu含有量108ppb、シリカに対するNi含有量92ppbであった。

実施例1と同様の操作を行い実施例2~9、比較例1~3及び参考例1を行った。その操作と結果を以下の表に示した。

【0050】

10

20

30

40

50

【表 1】

表 1 無水ケイ酸ナトリウム溶解条件

	X 1	X 2	X 3	X 4	X 5	X 6	X 7	X 8
実施例 1	1 5 9	1 0 4 1	0. 0 2	0. 5	1. 7	1 0	1 5 0	1
実施例 2	1 5 9	1 0 4 1	0. 2 1	5. 0	1 7. 2	1 0	1 5 0	1
実施例 3	1 5 9	4 4 1	0. 0 2	0. 5	1. 7	2 0	1 5 0	1
実施例 4	1 5 9	1 0 4 1	2. 0 6	5 0	1 7 2	1 0	1 5 0	1
実施例 5	1 5 9	1 0 4 1	0. 0 2	0. 5	1. 7	1 0	1 0 0	1
実施例 6	1 5 9	1 0 4 1	0. 0 2	0. 5	1. 7	1 0	2 5 0	0. 5
実施例 7	1 5 9	2 5 5	0. 0 4	1. 0	3. 4	2 9	1 5 0	3
実施例 8	1 5 9	1 0 4 1	0. 0 2	0. 5	1. 7	1 0	1 5 0	1
実施例 9	1 5 9	1 0 4 1	0. 0 2	0. 5	1. 7	1 0	1 5 0	1
比較例 1	1 5 9	1 0 4 1	0	0	0	1 0	1 5 0	1
比較例 2	1 5 9	1 0 4 1	0	0	0	1 0	1 5 0	1
比較例 3	1 5 9	1 0 4 1	0. 0 2	0. 5	1. 7	1 0	6 0	1 0
参考例 1	1 5 9	1 0 4 1	0. 0 2	0. 0 1	0. 0 3	1 0	1 5 0	1

表 1 は、無水ケイ酸ナトリウム（カレット）の水への加熱溶解時の操作を示している。

表 1 中、項目 X 1 はステンレス製オートクレーブ装置に仕込んだ無水ケイ酸ナトリウム（カレット）の質量（g）を示し、項目 X 2 はステンレス製オートクレーブ装置に仕込んだ純水の質量（g）を示し、項目 X 3 はステンレス製オートクレーブ装置に仕込んだキレート剤含有水溶液の質量（g）であり、実施例 1～7 と比較例 3 は 1 質量%濃度のエチレンジアミン四酢酸四ナトリウム水溶液の質量（g）を示し、実施例 8 は 1 質量%濃度のヒドロキシエタンホスホン酸水溶液の質量（g）を示し、実施例 9 は 1 質量%濃度のグルコン酸ナトリウム水溶液の質量（g）を示し、参考例 1 は 0. 0 2 質量%濃度のエチレンジアミン四酢酸四ナトリウム水溶液の質量（g）を示す。項目 X 4 は無水ケイ酸ナトリウム（カレット）溶解時の無水ケイ酸ナトリウム（カレット）に対するキレート剤の添加量（ppm）を示し、項目 X 5 は無水ケイ酸ナトリウム（カレット）溶解時の無水ケイ酸ナトリウム（カレット）中のシリカに対するキレート剤の添加量（ppm）を示し、項目 X 6 はステンレス製オートクレーブ装置中の無水ケイ酸ナトリウム（カレット）中のシリカ濃度（%）を示し、項目 X 7 は無水ケイ酸ナトリウム（カレット）の水への加熱溶解温度（ ）を示し、項目 X 8 は無水ケイ酸ナトリウム（カレット）の水への加熱溶解時間（時間）を示す。

【 0 0 5 1 】

10

20

30

40

50

【表 2】

表 2 ケイ酸ナトリウム水溶液（水ガラス）を作成した後の操作と物性

	X 9	X 1 0	X 1 1	X 1 2	X 1 3
実施例 1	0	0	0	3 6 4	1 5 2
実施例 2	0	0	0	3 2 9	1 4 0
実施例 3	0	0	0	3 4 7	1 4 6
実施例 4	0	0	0	3 4 8	1 3 9
実施例 5	0	0	0	3 1 4	1 6 2
実施例 6	0	0	0	3 6 9	1 7 0
実施例 7	0	0	0	3 7 0	2 4 9
実施例 8	0	0	0	3 2 5	1 8 7
実施例 9	0	0	0	3 4 4	1 6 7
比較例 1	0	0	0	3 6 9	1 4 3
比較例 2	0. 0 2	0. 5	1. 7	3 5 4	1 4 7
比較例 3	0	0	0	不溶解で測定できず	不溶解で測定できず
参考例 1	0	0	0	3 5 9	1 4 0

10

表 2 は、項目 X 9 ~ X 1 3 はケイ酸ナトリウム水溶液（水ガラス）を作成した後の操作と物性を示している。

20

表 2 中、項目 X 9 は無水ケイ酸ナトリウム（カレット）を水に加熱溶解してケイ酸ナトリウム水溶液（水ガラス）を作成した後に、ケイ酸ナトリウム水溶液（水ガラス）に添加する 1 質量%濃度のエチレンジアミン四酢酸四ナトリウム水溶液の質量（g）を示し、項目 X 1 0 は無水ケイ酸ナトリウム（カレット）を水に加熱溶解してケイ酸ナトリウム水溶液（水ガラス）を作成した後のケイ酸ナトリウム水溶液（水ガラス）に対するキレート剤の添加量（ppm）を示し、項目 X 1 1 は無水ケイ酸ナトリウム（カレット）を水に溶解してケイ酸ナトリウム水溶液（水ガラス）を作成した後のケイ酸ナトリウム水溶液（水ガラス）中のシリカに対するキレート剤の添加量（ppm）を示し、項目 X 1 2 は得られたケイ酸ナトリウム水溶液（水ガラス）中のシリカに対する銅の含有量（ppb）を示し、項目 X 1 3 は得られたケイ酸ナトリウム水溶液（水ガラス）中のシリカに対するニッケルの含有量（ppb）を示す。

30

【0 0 5 2】

なお、実施例 7 は無水ケイ酸ナトリウム（カレット）を水に加熱溶解してケイ酸ナトリウム水溶液（水ガラス）を作成するまでの試験を行った。また、比較例 3 は無水ケイ酸ナトリウム（カレット）を水に加熱溶解する事ができなかったため以後の試験は行わなかった。

【0 0 5 3】

40

50

【表 3】

表 3 活性ケイ酸水溶液の製造時の操作と、活性ケイ酸水溶液の物性

	Y 1	Y 2	Y 3	Y 4	Y 5
実施例 1	29	265	2261	138	81
実施例 2	29	265	2261	95	66
実施例 3	15	279	2261	134	87
実施例 4	29	265	2261	23	66
実施例 5	30	265	2261	225	104
実施例 6	28	266	2261	191	67
実施例 8	29	265	2261	114	131
実施例 9	29	265	2261	117	131
比較例 1	30	264	2261	140	128
比較例 2	29	265	2261	161	124
参考例 1	29	265	2261	134	111

表 3 は活性ケイ酸水溶液の製造時の操作と、得られた活性ケイ酸水溶液の物性を示している。

表 3 中、項目 Y 1 はケイ酸ナトリウム水溶液（水ガラス）の質量（g）を示し、項目 Y 2 は希釈するために添加した純水の質量（g）を示し、項目 Y 3 は得られた活性ケイ酸水溶液の質量（g）を示し、項目 Y 4 は得られた活性ケイ酸水溶液中のシリカ（SiO₂）に対する銅の含有量（ppb）を示し、項目 Y 5 は得られた活性ケイ酸水溶液中のシリカ（SiO₂）に対するニッケルの含有量（ppb）を示す。

【0054】

【表 4】

表 4 反応液（限外ろ過前のシリカゾル）の物性

	Z 1	Z 2	Z 3	Z 4
実施例 1	3.2	10.0	427	13
実施例 2	3.1	10.0	434	14
実施例 3	3.1	10.1	407	13
実施例 4	3.2	10.0	434	13
実施例 5	3.1	10.0	414	13
実施例 6	3.1	9.9	442	13
実施例 8	3.2	9.9	427	13
実施例 9	3.2	9.9	433	13
比較例 1	3.2	10.0	441	14
比較例 2	3.1	9.9	437	13
参考例 1	3.1	10.0	435	13

表 4 は反応液（限外ろ過前のシリカゾル）の物性を示している。

表 4 中、項目 Z 1 はシリカゾルのシリカ濃度（質量%）を示し、項目 Z 2 はシリカゾルの pH を示し、項目 Z 3 はシリカゾルの電気電導度（ $\mu\text{S}/\text{cm}$ ）を示し、項目 Z 4 は窒素ガス吸着法（BET 法）による平均一次粒子径（nm）を示す。

【0055】

10

20

30

40

50

【表 5】

表 5 限外ろ過後のシリカゾルの物性

	Z 5	Z 6	Z 7	Z 8	Z 9	Z 10	Z 11
実施例 1	2 4 2 7	2 3 6	3 0 . 5	9 . 2	2 0 2 0	1 0 8	9 2
実施例 2	2 4 5 5	2 5 1	2 8 . 2	9 . 3	1 7 8 3	6 4	5 0
実施例 3	2 4 6 8	2 5 8	2 8 . 3	9 . 3	1 8 6 7	1 0 2	6 7
実施例 4	2 4 6 1	2 4 1	3 1 . 1	9 . 1	2 1 2 0	1 3	3 5
実施例 5	2 4 8 0	2 3 1	3 0 . 6	9 . 2	2 0 4 0	1 5 7	9 2
実施例 6	2 4 7 6	2 4 4	3 0 . 4	9 . 2	2 0 2 0	1 6 8	4 9
実施例 8	2 4 7 1	2 2 4	3 2 . 2	9 . 1	2 1 4 0	5 9	7 8
実施例 9	2 4 7 0	2 0 7	3 3 . 9	9 . 0	2 3 4 0	7 7	1 1 5
比較例 1	2 4 5 1	2 3 6	3 0 . 8	9 . 2	2 0 6 0	1 5 6	1 3 6
比較例 2	2 4 6 5	2 2 0	3 2 . 1	9 . 2	2 1 3 0	1 1 2	1 1 5
参考例 1	2 4 6 0	2 4 1	2 9 . 5	9 . 2	1 9 5 5	1 4 6	1 1 5

表 5 は限外ろ過後のシリカゾルの物性を示している。

表 5 中、項目 Z 5 は限外ろ過装置に仕込むシリカゾルの質量 (g) を示し、項目 Z 6 は限外ろ過装置を通過して得られたシリカゾルの質量 (g) を示し、項目 Z 7 は限外ろ過装置を通過して得られたシリカゾルのシリカ濃度 (%) を示し、項目 Z 8 は限外ろ過装置を通過して得られたシリカゾルの pH を示し、項目 Z 9 は限外ろ過装置を通過して得られたシリカゾルの電気伝導度 ($\mu S / c m$) を示し、項目 Z 10 は限外ろ過装置を通過して得られたシリカゾルのシリカに対する銅の含有量 (p p b) を示し、項目 Z 11 は限外ろ過装置を通過して得られたシリカゾルのシリカに対するニッケルの含有量 (p p b) を示す。

【 0 0 5 6 】

上記実施例 1 ~ 6 と、実施例 8 ~ 9 とは無水ケイ酸ナトリウム (カレット) を水に加熱溶解させるときにキレート剤が存在しており、キレート剤の種類に関係なく (a) 工程の活性ケイ酸水溶液の段階、及び (c) 工程のシリカゾルの生成段階で多価金属が低減されている事が分かった。

【 0 0 5 7 】

一方、比較例 2 は活性ケイ酸水溶液が形成された後にキレート剤を添加したものであり、得られたシリカゾルは多価金属が十分に低減されたものにはならなかった。

また、比較例 3 は無水ケイ酸ナトリウム (カレット) を水に加熱溶解する温度が 6 0 であり、無水ケイ酸ナトリウム (カレット) は十分に溶解する事はできなかった。

【 0 0 5 8 】

更に、無水ケイ酸ナトリウム (カレット) を水に加熱溶解する時のキレート剤の含有量は、参考例 1 から少量でも本発明の効果を発揮する事が分かった。しかし、高度に多価金属を不純物として嫌う用途においては、更にそれらを低減する必要がある、無水ケイ酸ナトリウム (カレット) 中のシリカに対して 0 . 1 ~ 3 0 0 0 p p m、又は 0 . 1 ~ 3 0 0 p p m に設定する事ができる。

【産業上の利用可能性】

【 0 0 5 9 】

無水ケイ酸ナトリウム (カレット) とキレート剤と水とを加熱してケイ酸ナトリウム水溶液を得る方法と、そのケイ酸ナトリウム水溶液 (水ガラス) を用いた高純度シリカゾルの製造方法であり、得られる高純度のシリカゾルは一般用途、例えば鋳物砂バインダー、結合剤、紙パルプ用添加剤、石鹼用添加剤、医薬品原料、土木建築材料用添加剤に用いる事ができる。特に高純度である特徴を生かして、シリコンウエハ用研磨剤や、半導体デバイス用研磨剤 (C M P)、触媒、触媒用担体、高純度セラミック原料、医薬用精製のガラス、プラスチックレンズやガラス表面のコート剤成分等に有用である。

フロントページの続き

- 千葉県袖ヶ浦市北袖 1 1 番 1 日産化学株式会社袖ヶ浦工場内
(72)発明者 松本 朋之
千葉県袖ヶ浦市北袖 1 1 番 1 日産化学株式会社袖ヶ浦工場内
審査官 廣野 知子
(56)参考文献 特公平 04 - 081526 (JP, B2)
特開 2000 - 247625 (JP, A)
特公平 05 - 005766 (JP, B2)
特開 2006 - 036605 (JP, A)
特許第 3691047 (JP, B1)
特許第 3691048 (JP, B1)
特開 2005 - 179159 (JP, A)
特開 2013 - 032276 (JP, A)
特開 2005 - 289702 (JP, A)
(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
C01B 33/00 - 33/193
C01B 33/20 - 39/54
C07C 211/10
C07C 53/10
C07B 31/00 - 61/00
C07B 63/00 - 63/04