

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4290348号  
(P4290348)

(45) 発行日 平成21年7月1日(2009.7.1)

(24) 登録日 平成21年4月10日(2009.4.10)

(51) Int.Cl.

F I

**C O 1 B 33/32 (2006.01)**  
**B O 1 D 61/02 (2006.01)**  
**B O 1 D 61/44 (2006.01)**  
**B O 1 D 61/58 (2006.01)**  
**B O 1 D 69/12 (2006.01)**

C O 1 B 33/32  
 B O 1 D 61/02 5 0 0  
 B O 1 D 61/44 5 0 0  
 B O 1 D 61/58  
 B O 1 D 69/12

請求項の数 6 (全 14 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-81298 (P2001-81298)  
 (22) 出願日 平成13年3月21日 (2001.3.21)  
 (65) 公開番号 特開2002-274838 (P2002-274838A)  
 (43) 公開日 平成14年9月25日 (2002.9.25)  
 審査請求日 平成15年12月19日 (2003.12.19)

前置審査

(73) 特許権者 390028093  
 東曹産業株式会社  
 東京都千代田区六番町12番地  
 (73) 特許権者 000219314  
 東レエンジニアリング株式会社  
 東京都中央区日本橋本石町三丁目3番16  
 号 (日本橋室町ビル)  
 (74) 代理人 100081994  
 弁理士 鈴木 俊一郎  
 (72) 発明者 官 原 行 治  
 東京都墨田区緑4-27-4 パールハウ  
 ス501号室

審査官 西山 義之

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】珪酸アルカリ水溶液の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記特性(A)および(B)を満たす珪酸アルカリ水溶液の製造方法であって、  
 モル比( $\text{SiO}_2/(\text{A}_2\text{O}+\text{B})$  (A:アルカリ金属、B: $\text{NH}_3$ )) 4未満であり、ケイ素の酸化物換算  
 濃度( $\text{SiO}_2$ 濃度)が2.0~12.0重量%の原料珪酸アルカリ水溶液を電気透析装置により  
 脱アルカリして脱アルカリ溶液を得て、

該脱アルカリ溶液を、分画分子量100~800の耐アルカリ複合膜を用いた逆浸透膜法により濃縮して濃縮珪酸アルカリ水溶液を得て、

該濃縮珪酸アルカリ水溶液を陽イオン交換樹脂と接触処理すること  
 を特徴とする珪酸アルカリ水溶液の製造方法；

(A) ケイ素とアルカリのモル比( $\text{SiO}_2/(\text{A}_2\text{O}+\text{B})$  (A:アルカリ金属、B: $\text{NH}_3$ )) が4~30である、

(B) ケイ素の酸化物換算濃度( $\text{SiO}_2$ 濃度)が14~30重量%である。

【請求項2】

下記特性(A)および(B)を満たす珪酸アルカリ水溶液の製造方法であって、

モル比( $\text{SiO}_2/(\text{A}_2\text{O}+\text{B})$  (A:アルカリ金属、B: $\text{NH}_3$ )) 4未満の原料珪酸アルカリ水溶液を  
 電気透析装置により脱アルカリして脱アルカリ溶液を得て、

該脱アルカリ溶液を、分画分子量100~800の耐アルカリ複合膜を用いた逆浸透膜法により濃縮して濃縮珪酸アルカリ水溶液を得て、

該濃縮珪酸アルカリ水溶液を陽イオン交換樹脂と接触処理する

ことを特徴とする珪酸アルカリ水溶液の製造方法；

( A ) ケイ素とアルカリのモル比 (  $\text{SiO}_2 / (\text{A}_2\text{O} + \text{B})$  ( A : アルカリ金属、 B :  $\text{NH}_3$  ) ) が 4 ~ 30 である、

( B ) ケイ素の酸化物換算濃度 (  $\text{SiO}_2$  濃度 ) が 14 ~ 30 重量 % である。

【請求項 3】

請求項 1 または 2 に記載の珪酸アルカリ水溶液の製造方法であって、該製造方法によって製造される珪酸アルカリ水溶液が下記特性 ( C ) を満たすことを特徴とする珪酸アルカリ水溶液の製造方法；

( C ) ゼータ電位が - 40 M V ~ - 80 M V である。

【請求項 4】

請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の珪酸アルカリ水溶液の製造方法であって、該製造方法によって製造される珪酸アルカリ水溶液が下記特性 ( D ) を満たすことを特徴とする珪酸アルカリ水溶液の製造方法；

( D )  $^{29}\text{Si}$ -NMR測定時に、ケミカルシフト - 100 ~ - 120 ppmにおけるピーク面積が、同一条件下で $^{29}\text{Si}$ -NMR測定した水ガラスのケミカルシフト - 100 ~ - 120 ppmにおけるピーク面積の1.35倍以上であり、かつ同一条件下で $^{29}\text{Si}$ -NMR測定したコロイダルシリカのケミカルシフト - 100 ~ - 120 ppmにおけるピーク面積の1.20倍以上である。

【請求項 5】

請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の珪酸アルカリ水溶液の製造方法であって、該製造方法によって製造される珪酸アルカリ水溶液が下記特性 ( E ) を満たすことを特徴とする珪酸アルカリ水溶液の製造方法；

( E ) 吸光光度法における波長領域1000 ~ 200 nmでの透過率が90 ~ 100 % である。

【請求項 6】

請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の珪酸アルカリ水溶液の製造方法であって、該製造方法によって製造される珪酸アルカリ水溶液が下記特性 ( F ) を満たすことを特徴とする珪酸アルカリ水溶液の製造方法；

( F ) 電気伝導度が2.1 ~ 30 m S / cm である。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明は、モル比 (  $\text{SiO}_2 / (\text{A}_2\text{O} + \text{B})$  ( A : アルカリ金属、 B :  $\text{NH}_3$  ) ) 、ケイ素含量ならびにアニオン活性化度の高い珪酸アルカリ水溶液、その製造方法ならびにその利用方法に関する。

【 0 0 0 2 】

【発明の技術的背景】

水ガラスと呼ばれる珪酸アルカリ水溶液では、溶液状態を保つためアルカリイオンを比較的多量に包含するので、ケイ素とアルカリのモル比 (  $\text{SiO}_2 / (\text{A}_2\text{O} + \text{B})$  ( A : アルカリ金属、 B :  $\text{NH}_3$  ) ) は通常 4 未満である。溶液中には、珪酸イオン、アルカリイオンが含まれるものの、負の電荷量が少ないためアニオン活性も低くなり、アニオン活性の指標となるゼータ電位は - 14 ~ - 40 M V 未満の範囲にある。

【 0 0 0 3 】

一方、珪酸ゾル、コロイダルシリカと呼ばれる一次粒子においては、内部表面積や結晶質部分はなく、これらはアルカリ性媒体に分散されている。アルカリはシリカ表面と反応してアルカリ表面に負電荷をつくり、シリカ粒子は負電荷を持つため粒子同士による負電荷の反発力により安定化されている。しかし、基本的にシリカコロイド物質の表面には負電荷を形成する珪酸アニオン以外にシラノール基 (  $\text{Si-OH}$  ) も多く存在するため、負の電荷量が少なくゼータ電位は - 25 ~ - 38 M V の範囲にある。

【 0 0 0 4 】

水ガラスの脱アルカリにより、珪酸ゾルが得られるが、水ガラスと珪酸ゾルとの間での安定な中間体は得られていない。すなわち、脱アルカリの進行によりモル比が高くなり、水ガラスが溶液状態を保ち得なくなるためである。一般に、モル比が4.2以上になると、シ

10

20

30

40

50

リカの析出が起こり、水ガラスが溶液状態を保ち得なくなる。

【 0 0 0 5 】

一方、水ガラスのような溶液的性質を有し、しかも珪酸ゾルのようにモル比ならびに  $\text{SiO}_2$  濃度が高い、高モル比珪酸アルカリ水溶液が得られれば、多様な用途展開が期待できる。

すなわち、水ガラスの溶液的性質を残しつつ、モル比、活性度ならびに  $\text{SiO}_2$  濃度を高くするプロセスが要望されている。

【 0 0 0 6 】

しかし、水ガラスを単純に蒸発濃縮により濃縮するだけではモル比を上げることはできず、たとえば水ガラスの中でもモル比の一番高い4.0の製品を  $\text{SiO}_2$  濃度が30重量%まで濃縮すると完全にゲル化してしまう。

また一方、コロイダルシリカを限外ろ過法により濃縮することも行われている（たとえば米国特許第3,969,266号、英国特許第1,148,950号、特開昭58 15022号公報参照）。シリカが粒子成長した状態であるコロイダルシリカであれば限外ろ過法によっても十分に濃縮できるが、水ガラスではイオンなどの低分子量成分が多く、限外ろ過法による歩留りは低い。またイオンの損失が多いため、水ガラスが本来有するアニオン活性も失われてしまう。

【 0 0 0 7 】

【発明の目的】

本発明は、水ガラスとコロイダルシリカとの中間的性質を有し、モル比 ( $\text{SiO}_2 / (\text{A}_2\text{O} + \text{B})$  (A : アルカリ金属、B :  $\text{NH}_3$ )) およびケイ素含量が高く、しかもアニオン活性化度の高い珪酸アルカリ水溶液、その製造方法ならびにその利用方法を提供することを目的としている。

【 0 0 0 8 】

【発明の概要】

本発明に係る珪酸アルカリ水溶液は、

( A ) ケイ素とアルカリのモル比 ( $\text{SiO}_2 / (\text{A}_2\text{O} + \text{B})$  (A : アルカリ金属、B :  $\text{NH}_3$ )) が 4 ~ 30 であり、

( B ) ケイ素の酸化物換算濃度 ( $\text{SiO}_2$  濃度) が 6.8 ~ 30 重量%であることを特徴としている。

【 0 0 0 9 】

このような本発明の珪酸アルカリ水溶液は、上記特性 ( A ) および ( B ) に加えて、好ましくは下記特性 ( C ) ~ ( F ) の少なくとも一つを満たす。

( C ) ゼータ電位が - 40 mV ~ - 80 mV であり、

( D )  $^{29}\text{Si}$ -NMR測定時に、ケミカルシフト - 100 ~ - 120 ppmにおけるピーク面積が、同一条件下で  $^{29}\text{Si}$ -NMR測定した水ガラスのケミカルシフト - 100 ~ - 120 ppmにおけるピーク面積の1.35倍以上であり、かつ同一条件下で  $^{29}\text{Si}$ -NMR測定したコロイダルシリカのケミカルシフト - 100 ~ - 120 ppmにおけるピーク面積の1.20倍以上である。

【 0 0 1 0 】

( E ) 吸光光度法における波長領域1000 ~ 200 nmでの透過率が90 ~ 100 % である。

( F ) 電気伝導度が2.1 ~ 35 mS / cmである。

本発明に係る珪酸アルカリ水溶液の第1の製造方法は、

モル比 ( $\text{SiO}_2 / (\text{A}_2\text{O} + \text{B})$  (A : アルカリ金属、B :  $\text{NH}_3$ )) 4 未満であり、ケイ素の酸化物換算濃度 ( $\text{SiO}_2$  濃度) が 2.0 ~ 12.0 重量%の原料珪酸アルカリ水溶液を電気透析装置により脱アルカリすることを特徴としている。

【 0 0 1 1 】

第1の製造方法においては、得られた脱アルカリ溶液を逆浸透膜法により濃縮することが好ましい。

本発明に係る珪酸アルカリ水溶液の第2の製造方法は、

モル比 ( $\text{SiO}_2 / (\text{A}_2\text{O} + \text{B})$  (A : アルカリ金属、B :  $\text{NH}_3$ )) 4 未満の原料珪酸アルカリ水溶液を電気透析装置により脱アルカリし、

10

20

30

40

50

脱アルカリ溶液を逆浸透膜法により濃縮することを特徴としている。

【 0 0 1 2 】

ここで、上記逆浸透は、分画分子量100～20000の耐アルカリ複合膜を用いて行うことが好ましい。

また、本発明においては、電気透析後および／または逆浸透後に、得られた珪酸アルカリ水溶液をさらに陽イオン交換樹脂と接触処理してもよい。

本発明に係る珪酸アルカリ水溶液は、特に地盤固結剤の主剤として好ましく用いられる。

【 0 0 1 3 】

【発明の具体的説明】

以下、本発明について、さらに具体的に説明する。

10

本発明に係る珪酸アルカリ水溶液は、水ガラスとコロイダルシリカとの中間的性質を有し、モル比 ( $\text{SiO}_2 / (\text{A}_2\text{O} + \text{B})$  (A:アルカリ金属、B: $\text{NH}_3$ )) およびケイ素含量が高く、しかも高いアニオン活性化度を有する。

【 0 0 1 4 】

すなわち、本発明に係る珪酸アルカリ水溶液は、通常の水ガラスに比べて、アルカリに対するケイ素の含有量が高いという特徴を有する。ここで、アルカリとしては、リチウム、ナトリウム、カリウム、アンモニウム等が用いられるが、最も一般的にはナトリウムである。

本発明に係る珪酸アルカリ水溶液においては、ケイ素とアルカリのモル比 (A) ( $\text{SiO}_2 / (\text{A}_2\text{O} + \text{B})$  (A:アルカリ金属、B: $\text{NH}_3$ )) が4～30であり、好ましくは9～26、さらに好ましくは12～21である。なお、アルカリがリチウム、ナトリウム、カリウム等である場合には、モル比は酸化物換算 ( $\text{A}_2\text{O}$ 、ただしAはアルカリ金属) で算出された値であり、アルカリがアンモニウムである場合には、アンモニア基準で算出された値である。また、アルカリ金属とアンモニウムとを併用してもよい。以下、本明細書では、( $\text{SiO}_2 / (\text{A}_2\text{O} + \text{B})$  (A:アルカリ金属、B: $\text{NH}_3$ )) を単純に「モル比」と略記することがある。

20

【 0 0 1 5 】

通常の水ガラスにおいては、脱アルカリが進行し、モル比 ( $\text{SiO}_2 / (\text{A}_2\text{O} + \text{B})$  (A:アルカリ金属、B: $\text{NH}_3$ )) が高くなると、シリカが析出し、溶液状態を保ち得なくなるが、本発明においては、溶液として安定に存在しうる。上記のようなアニオンの存在が大きく寄与していると考えられる。アニオン活性が高いと水ガラス中の重合ストッパーであるNaを脱塩しても珪酸アニオンが活発に寄与し、電氣的二重層をつくるため安定に保たれる。

30

【 0 0 1 6 】

本発明に係る珪酸アルカリ水溶液においては、酸化物換算のケイ素濃度、 $\text{SiO}_2$ 濃度 (B) が6.8～30重量%であり、好ましくは8～26、さらに好ましくは14～22である。

このような本発明に係る珪酸アルカリ水溶液は、珪酸ゾルあるいはコロイダルシリカと同程度のケイ素濃度を有する。

【 0 0 1 7 】

また本発明の珪酸アルカリ水溶液は、上記特性 (A) および (B) に加えて、好ましくは下記特性 (C) ～ (F) の少なくとも一つを満たす。

すなわち、アニオン活性化度はゼータ電位によって評価され、本発明の珪酸アルカリ水溶液においては、ゼータ電位 (C) が好ましくは -40 mV ～ -80 mV、さらに好ましくは -50 mV ～ -80 mV、特に好ましくは -58 mV ～ -80 mV の範囲にある。

40

【 0 0 1 8 】

ゼータ電位は、粒子の分散、凝集に関与するパラメータである。同種類の粒子が液中に多く分散している場合、各々の粒子は同符号の電荷を持つことになる。そして、その電荷が高ければ高い程、お互いに反発し、凝集せずに長期間安定を保つ。逆に電荷を持たない場合、あるいは反対符号の物質が混在する場合は、粒子はすぐに凝集、沈殿する。この粒子の電荷は溶液のpHにも依存する。

【 0 0 1 9 】

本発明の珪酸アルカリ水溶液では、上記のようにゼータ電位は負であり、多くのアニオン

50

性分子が含まれていることから、高いアニオン活性を有する。

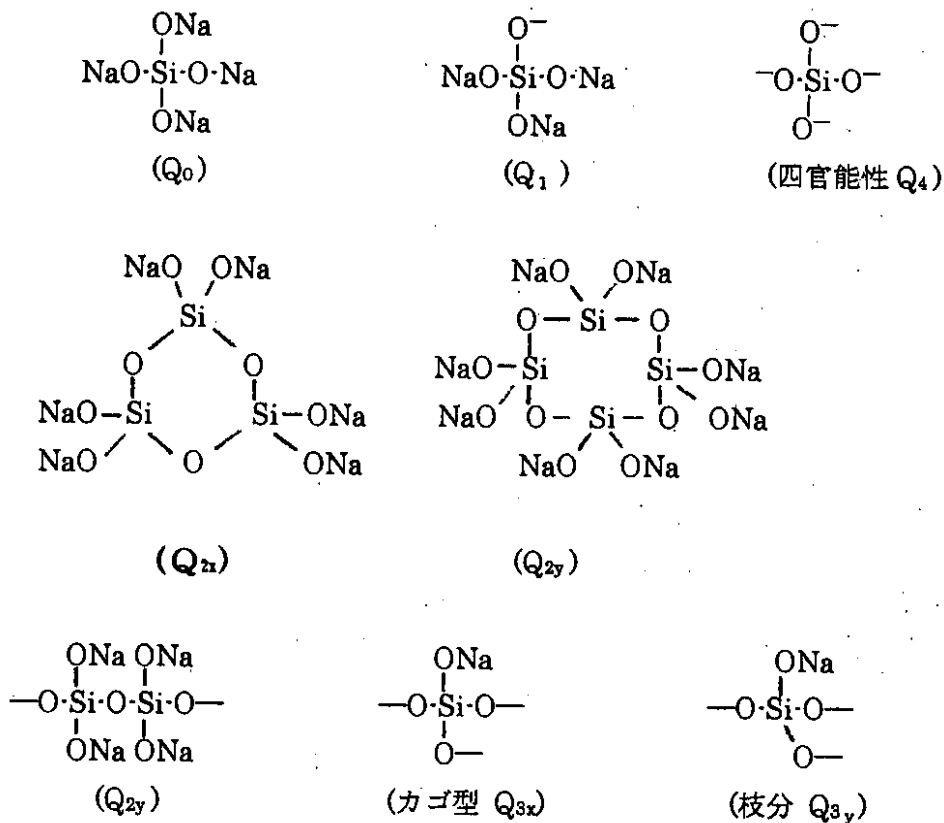
本発明の珪酸アルカリ水溶液に含まれるアニオン性分子は極めて微小であり、コロイダルシリカのようなコロイドと比べても小さい。したがって、本発明においては、アニオン性粒子が存在するとしても、ゾルのような挙動は観察されず、実質的には溶液として取扱える。このことは、後述する透過率によっても裏付けられる。

#### 【 0 0 2 0 】

アニオン性粒子の存在形態は、必ずしも明らかではないが、表面に $\text{SiO}^-$ を有するナノメートルオーダーの超微粒子として存在していると思われる。珪酸アニオンの構造は、下記のように種々知られているが、本発明に係る珪酸アルカリ水溶液では、1～2官能性で直鎖重合体や多環珪酸アニオンに帰属するものは少なく、3官能性 $\text{Q}_3\text{x}$ 、3官能性 $\text{Q}_3\text{y}$ 、4官能性 $\text{Q}_4$ が多く含まれていると考えられる。

#### 【 0 0 2 1 】

##### 【 化 1 】



#### 【 0 0 2 2 】

通常のコロイダルシリカでは、上記のようなアニオンの存在は少なく、ゼータ電位は、-25M V～-38M V程度である。また、水ガラスはアニオンを含むものの、高官能性のアニオン部が少ないため、ゼータ電位は、-14M V～-40M V程度である。

このように本発明に係る珪酸アルカリ水溶液は、アニオン活性が高いため、抄紙の歩留向上剤、耐熱バインダー、触媒、無機コーティング剤、補強剤、防滑・光沢剤、接着剤、多孔体原料、絶縁材料のような用途展開が期待できる。

#### 【 0 0 2 3 】

(D)<sup>29</sup>Si-NMR測定時に、ケミカルシフト-100～-120ppmにおけるピーク面積が、同一条件下で<sup>29</sup>Si-NMR測定した水ガラスのケミカルシフト-100～-120ppmにおけるピーク面積の好ましくは1.35倍以上、さらに好ましくは1.35～2.5倍であり、かつ同一条件下で<sup>29</sup>Si-NMR測定したコロイダルシリカのケミカルシフト-100～-120ppmにおけるピーク面積の1.20倍以上、さらに好ましくは1.20～1.33倍である。この結果から、本発明の珪酸アルカリ溶液には、1～2官能性で直鎖重合体や多環珪酸アニオンに帰属するものは少なく、3官能性 $\text{Q}_3\text{x}$ 、3官能性 $\text{Q}_3\text{y}$ 、4官能性 $\text{Q}_4$ が多く含まれていることがわかる。

## 【 0 0 2 4 】

なお、ピーク面積は、ベースライン補正をした後、- 100ppmにおける縦軸と、- 120ppmにおける縦軸とスペクトル曲線により囲まれた面積により算出される。

また本発明の珪酸アルカリ水溶液は、吸光光度法における波長領域1000 ~ 200nmでの透過率 ( E ) が好ましくは90 ~ 100 % であり、さらに好ましくは95 ~ 100 % である。

## 【 0 0 2 5 】

通常の水ガラスの透過率は上記と同様であるが、コロイダルシリカの透過率は200 ~ 380nm未満では極めて低く10 ~ 0 % である。この結果、本発明の珪酸アルカリ水溶液が水ガラスに近い特性を有することがわかる。

さらに本発明の珪酸アルカリ水溶液は、電気伝導度 ( F ) が好ましくは2.1 ~ 35 m S / cm であり、さらに好ましくは2.1 ~ 16 m S / cm であり、特に好ましくは5.0 ~ 11.0 m S / cm である。このように本発明の珪酸アルカリ水溶液は、電気伝導度が高いことから、高脱塩溶液であり、珪酸アニオンによって凝集せずに安定を保つ溶液である。

10

## 【 0 0 2 6 】

このような本発明に係る珪酸アルカリ水溶液は、水ガラスとコロイダルシリカとの中間的性質を有し、モル比およびケイ素含量が高く、しかも高いアニオン活性化度を有する。

上記のような新規な珪酸アルカリ水溶液の製法は特に限定はされないが、本発明者らは、以下に説明する第1および第2の製造方法により、効率よく安定して新規珪酸アルカリ水溶液を製造し得ることを見出している。

## 【 0 0 2 7 】

本発明に係る珪酸アルカリ水溶液の第1の製造方法は、

モル比 (  $\text{SiO}_2 / (\text{A}_2\text{O} + \text{B})$  (A: アルカリ金属、B:  $\text{NH}_3$ ) ) 4 未満であり、ケイ素の酸化物換算濃度 (  $\text{SiO}_2$  濃度 ) が2.0 ~ 12重量%の原料珪酸アルカリ水溶液を電気透析装置により脱アルカリすることを特徴としている。

原料珪酸アルカリ水溶液における珪酸とアルカリ ( アルカリは前記と同義 ) は、モル比 (  $\text{SiO}_2 / (\text{A}_2\text{O} + \text{B})$  (A: アルカリ金属、B:  $\text{NH}_3$ ) ) が、4 未満、好ましくは1.5 ~ 4.0、さらに好ましくは2.8 ~ 3.5程度が適当である。またケイ素の酸化物換算濃度 (  $\text{SiO}_2$  濃度 ) は2.0 ~ 12.0重量%、好ましくは3.0 ~ 12.0重量%、さらに好ましくは4.5 ~ 12.0重量%程度が適当である。

20

## 【 0 0 2 8 】

電気透析装置は、図1に示すように、陽極と陰極との間に、陽イオン交換膜1と陰イオン交換膜2を交互に並べて配置され、脱塩室3と濃縮室4とが交互に形成されている。このような電気透析装置としては、従来公知のものが特に制限されることなく使用することができる。即ち、このような電気透析装置を構成する電極、イオン交換膜、そのほか必要な部材についても、特に制限なく公知のものが用いられる。例えば、イオン交換膜としては、一般に陽イオン交換基がスルホン酸基、陰イオン交換基が第四級アンモニウム基であり、補強基材を用いてスチレン - ジビニルベンゼン共重合体の素材からなる炭化水素系陽イオン交換膜および陰イオン交換膜が工業的にも用いられる。また、イオン交換膜の素材が含フッ素重合体よりなる含フッ素系イオン交換膜も用いることができる。なお、電気透析装置では、電気透析に供する原料珪酸アルカリ水溶液がアルカリ性であるとともに、苛性アルカリを濃縮 ( 生成 ) するため、耐アルカリ性のイオン交換膜を用いることが望ましい。

30

40

## 【 0 0 2 9 】

電気透析時には、電気透析装置の脱塩室3に原料珪酸アルカリ水溶液を供給し、濃縮室4に水または希薄の苛性アルカリ水溶液を供給して電気透析を行う。脱塩室3では、アルカリ金属イオン ( たとえば  $\text{Na}^+$  ) が陽イオン交換膜1を通して濃縮室4側に移行し、また水酸化物イオン (  $\text{OH}^-$  ) が陰イオン交換膜2を通して濃縮室側4に移行して脱塩が行われる。一方、濃縮室4では、脱塩室3から移行してきたアルカリ金属イオンおよび水酸化物イオンの濃縮が行われ、苛性アルカリ水溶液が得られる。

## 【 0 0 3 0 】

50

電気透析装置の運転条件は、装置の大きさ、原料珪酸アルカリ水溶液の濃度等により様々であるが、0.6V / 対で一定となるように電圧調整し、原料珪酸アルカリ水溶液の脱塩室への供給速度約3 . 1リットル / 分程度が適当である。なお、濃縮室へは、水または希薄苛性アルカリ水溶液を約3 . 1リットル / 分程度の速度で供給する。

【0031】

脱塩室3からは脱アルカリにより、アルカリ濃度の低下した珪酸アルカリ水溶液（脱アルカリ溶液）が得られる。

モル比（ $\text{SiO}_2 / (\text{A}_2\text{O} + \text{B})$ ）を高めながら、かつシリカ固形分の析出を抑えるため、脱塩室3から得られる珪酸アルカリ水溶液のモル比は、好ましくは4.0~30、さらに好ましくは9~26、特に好ましくは12~21程度に調節しておくことが望ましい。

10

【0032】

電気透析条件、特に電気伝導度を適宜に選択することで、珪酸アルカリ水溶液のモルバランス（ $\text{SiO}_2 / (\text{A}_2\text{O} + \text{B})$ ）を調整することができる。一般的には、電気伝導度が高い場合に、 $\text{SiO}_2 / (\text{A}_2\text{O} + \text{B})$ が低くなり、また電気伝導度が低い場合に、 $\text{SiO}_2 / (\text{A}_2\text{O} + \text{B})$ が高くなる傾向がある。

また、この第1の製造方法において原料珪酸アルカリ水溶液として、ケイ素分濃度の比較的高いものを用いているため、得られる珪酸アルカリ水溶液のケイ素分濃度は、 $\text{SiO}_2$ 換算で好ましくは6.8~12重量%、さらに好ましくは6.8~9重量%程度となる。

【0033】

従来、珪酸アルカリ水溶液の電気透析においては、イオン交換膜の目詰まりを防止し、連続運転を行う観点から、比較的低濃度の原料珪酸アルカリ水溶液が用いられており、その濃度は、 $\text{SiO}_2$ 換算で、せいぜい6.0重量%程度であり、得られる脱アルカリ溶液の $\text{SiO}_2$ 換算濃度も、せいぜい6.2重量%程度であった。これに対して、本発明の第1の製法では、上述したように比較的 $\text{SiO}_2$ 換算濃度の高い、原料珪酸アルカリ水溶液を用いているので、 $\text{SiO}_2$ 換算濃度の高い脱アルカリ溶液（珪酸アルカリ水溶液）が得られる。この結果、前述したような特性（A）および（B）、さらに好ましくは（C）~（F）をも満たす、本発明に係る高モル比の活性珪酸アルカリ水溶液が得られる。

20

【0034】

電気透析においては、濃縮室4からは苛性アルカリ水溶液が得られる。この苛性アルカリ水溶液には、透析の過程において、珪酸がイオン交換膜を通して移行し、0 . 1~1重量%程度の微量の珪酸が混入する場合があるが、微量の珪酸の混入を問題としない用途、たとえば、珪酸ゾル製造の際の出発物質である珪酸アルカリ水溶液を調整するためのアルカリ源として使用する場合には、そのままりサイクルできる。また $\text{SiO}_2 / \text{A}_2\text{O}$ 比の低いJIS 1号、2号珪酸アルカリ、メタケイ酸ソーダ、オルトケイ酸ソーダの製造に用いることも可能である。

30

【0035】

また、電気透析中に濃縮室4の溶液を滞留させることでアルカリ濃度を低減させることができる。

本発明の第1の製造方法においては、上記脱塩室から得られた脱アルカリ溶液（珪酸アルカリ水溶液）をさらに濃縮するために逆浸透膜法を用いてもよい。

40

なお、脱アルカリ溶液には微量のアルカリが含まれるため、逆浸透膜として耐アルカリ複合膜を用いることが望ましい。また、この逆浸透膜は、分画分子量が好ましくは100~20000、さらに好ましくは100~1000、特に好ましくは100~800の範囲にある。逆浸透膜法の特長として、水を蒸発させないで、エネルギー消費の少ない形で水分を除去し、有価物回収（ここでは珪酸アルカリ）が溶液の状態で安定的かつ効率的に濃縮することができる点があげられる。たとえば、従来法におけるコロイダルシリカを濃縮する方法である、水の沸点である100℃に昇温して行う蒸発濃縮法や減圧下で水の沸点を下降せしめて行う減圧蒸留法では、あえて加熱条件下にてコロイダルシリカを粒子成長させているため、珪酸アニオンがその粒子表面に若干存在するだけで、活性度が失われやすい。

【0036】

50

一方、圧力をかけてポリスルホン、ポリアクリロニトリル、酢酸セルロース、ニトロセルロース、セルロース等の有機薄膜を用いて水分の除去を行う、限外ろ過膜法が、エネルギー的な面と条件コントロールの簡便さから一般的に用いられている（米国特許第3,969,266号や英国特許第1,148,950号、さらには特開昭58-15022号公報等参照）。

【0037】

しかし、限外ろ過膜法では、電気透析により発現する有効な活性度の高い珪酸アニオンを除去してしまう欠点がある。

これに対し、強アルカリ水溶液中で安定な有機薄膜を容積効率の優れたモジュールとして立体構成した逆浸透膜法は、省エネルギー型でコンパクト、条件コントロールが容易で熱を加えないで有機物を変質させることなく濃縮回収できる方法である。

10

【0038】

逆浸透時の圧力は、好ましくは4.0MPa以下（逆浸透モジュール入り口）であり、さらに好ましくは3.2～3.8MPa程度に調節しておくことが望ましい。

また、溶液温度は、35～40 程度に調整することが望ましい。

このような逆浸透膜法を併用することで、電気透析を経て得られた珪酸アルカリ水溶液をさらに濃縮することができ、そのケイ素分濃度を、 $\text{SiO}_2$ 換算で好ましくは3.0～30.0重量%、さらに好ましくは6.5～30重量%程度まで濃縮できる。

【0039】

なお、逆浸透膜法を併用する場合には、原料珪酸アルカリ水溶液として、上記のような高ケイ素濃度の溶液を使用する必要は必ずしもない。

20

すなわち、本発明に係る珪酸アルカリ水溶液の第2の製造方法は、

モル比（ $\text{SiO}_2/\text{A}_2\text{O}$ ）4未満の原料珪酸アルカリ水溶液を電気透析装置を用いて脱アルカリし、

脱アルカリ溶液を逆浸透膜法により濃縮することを特徴としている。

【0040】

原料珪酸アルカリ水溶液における珪酸とアルカリ（アルカリは前記と同義）は、モル比（ $\text{SiO}_2/(\text{A}_2\text{O}+\text{B})$ ）が、4未満、好ましくは1.5～4.0、さらに好ましくは2.8～3.5程度が適当である。またケイ素の酸化物換算濃度（ $\text{SiO}_2$ 濃度）は特に限定はされないが、2.0～12.0重量%、好ましくは3.0～12.0重量%、さらに好ましくは4.5～12.0重量%程度が適当である。

30

【0041】

電気透析に用いる装置および条件は前記第1の製法と同様である。

脱塩室3から得られる、アルカリ濃度の低下した希薄珪酸アルカリ水溶液（脱アルカリ溶液）は、モル比（ $\text{SiO}_2/(\text{A}_2\text{O}+\text{B})$ ）を高めながら、かつシリカ固形分の析出を抑えるため、モル比（ $\text{SiO}_2/(\text{A}_2\text{O}+\text{B})$ ）は、好ましくは4.0～30、さらに好ましくは9～26、特に好ましくは12～21程度に調節しておくことが望ましい。

【0042】

また、この第2の製造方法における脱アルカリ溶液のケイ素分濃度は、 $\text{SiO}_2$ 換算で好ましくは3.0～10.0重量%、さらに好ましくは4.0～8.0重量%程度に調節しておくことが望ましい。

40

次に、第2の製造方法においては、脱塩室から得られた脱アルカリ溶液を逆浸透膜法により濃縮する。

【0043】

逆浸透は前記と同様にして行われる。

このような逆浸透膜法により、脱アルカリ溶液中の水分が除去され、脱アルカリ溶液（珪酸アルカリ水溶液）の濃縮が行われる。この結果、前述したような特性（A）および（B）、さらに好ましくは（C）～（F）をも満たす、本発明に係る高モル比の活性珪酸アルカリ水溶液が得られる。

【0044】

本発明により得られる高モル比の活性珪酸アルカリ水溶液のアルカリ濃度（酸化物換算）

50



は、0.4重量%以下まで低減されるが、必要に応じ、陽イオン交換樹脂と接触処理することで、さらにアルカリ濃度を低下できる。イオン交換樹脂としては、 $R-SO_3H$ 型、 $R-COOH$ 型、 $R-OH$ 型の陽イオン交換樹脂が特に制限されることなく用いられる。なお、イオン交換樹脂との接触処理は、電気透析の後、あるいは逆浸透の後のいずれにおいて行ってもよい。

#### 【0045】

電気透析法により得た、またはさらに電気透析法および逆浸透膜法により高モル比の活性珪酸アルカリ水溶液を直接陽イオン交換膜と接触処理することにより、アルカリ溶液中で脱塩が進行し、さらにモル比( $SiO_2/(A_2O+B)$ )を高く調整することが可能である。陽イオン交換樹脂との接触は、たとえば200~1000 $cm^3$ のカラム塔中に、240~530 $cm^3$ の陽イオン交換樹脂を充填し、水洗後pH5.0~6.0、流速4~25ml/秒にて珪酸アルカリ水溶液を通過させることにより行われる。

10

#### 【0046】

上記したような本発明の高モル比の活性珪酸アルカリ水溶液は、広く種々の用途に用いられるが、アルカリ含量が少ないので、地盤固結剤として有用である。地盤固結剤は、たとえば軟弱地盤上に建設工事を行う際に、地盤に強度と耐久性を与えるために地盤内に注入される。地盤固結剤にアルカリが含まれていると、土壌や地下水を汚染する虞があるが、本発明によれば、アルカリ含量を極めて低くできるので、汚染の虞無く、使用できる。

#### 【0047】

また、本発明の高モル比の活性珪酸アルカリ水溶液は、コロイダルシリカの前駆体としての機能も有する。本発明の高モル比の活性珪酸アルカリ水溶液からコロイダルシリカを調製する場合には、いったん鉱酸により酸性域にしてから、アルカリ珪酸塩あるいはその他の塩濃度を調整し、安定を保つために塩を含まないコロイダルシリカとし、表面電荷とつりあう量の正のカウンターイオンを粒子のまわりに広く分布させ、粒子成長を平均して行う。このような方法によれば、高品質のコロイダルシリカを容易にかつ安価に製造できる。

20

#### 【0048】

このように本発明の高モル比の活性珪酸アルカリ水溶液は、従来シリカ微粒子が用いられていた様々な分野で利用でき、たとえば、耐熱バインダー、触媒、包装紙滑り止め、滑り止めつや消し、各種コーティング剤、ウエハ研磨用の研磨剤、補強剤、凝集剤、インクジェット用定着剤等にも使用できる。

30

#### 【0049】

##### 【発明の効果】

上記したような本発明によれば、水ガラスとコロイダルシリカとの中間的性質を有し、モル比( $SiO_2/(A_2O+B)$ )およびケイ素含量が高く、しかもアニオン活性化度の高い珪酸アルカリ水溶液、その製造方法ならびにその利用方法が提供される。

#### 【0050】

##### 【実施例】

以下、本発明の実施例および参考例を示すが、本発明はこれらの実施例に限られるものでない。用いた電気透析装置および逆浸透装置の仕様はともに以下のとおり。

40

電気透析装置（（株）トクヤマ製）

陰イオン交換膜（10枚）：AHA（商品名）、（株）トクヤマ製

陽イオン交換膜（12枚）：CMB（商品名）、（株）トクヤマ製

電極材料：Ni板

電極間距離：26.2mm

陰イオン交換膜と陽イオン交換膜との距離：0.7mm

イオン交換膜の面積：2 $dm^2$ /枚

逆浸透装置（東レエンジニアリング製）

逆浸透膜：ミニスパイラル膜（耐アルカリ性合成複合膜：分画分子量200、膜面積1.6 $m^2$ 、2.0×40L）

50

高圧循環ポンプ ( SUS316L/NBR )

常用 : 5 ~ 12.5 L / 分、40kgf/cm<sup>2</sup>

耐圧 : 10 L / 分、70kgf/cm<sup>2</sup>

スパイラルベッセル : 2.0 × 40 L 用、FRP耐圧70kgf/cm<sup>2</sup>

アキュムレータ : ブラダ式、100cc、最高使用圧70kgf/cm<sup>2</sup>

#### 【 0 0 5 1 】

##### [ 参考例 1 ]

原料として用いた珪酸アルカリ水溶液の比重、組成は以下のとおりであった。

比重 ( 1 5 ) : 1.404

SiO<sub>2</sub> ( % ) : 2 8 . 1 2

Na<sub>2</sub>O ( % ) : 9 . 2 1

SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O ( モル比 ) : 3 . 1 5

これをさらに水で稀釈し、珪酸濃度 ( SiO<sub>2</sub> 換算 ) 6 重量 % の珪酸アルカリ水溶液を得た。

#### 【 0 0 5 2 】

かくして得られた原料珪酸アルカリ水溶液を、上記の仕様の電気透析装置の脱塩室に供給し、濃縮室には希薄苛性ソーダ溶液を供給した。

定電圧運転にて0.6V/対 ( スタック電圧 6 V / 10 対 ) で電極室を含めた槽電圧 9 ~ 1 0 V で電気透析を開始したところ、初期伝導度は 2 4 m S / cm であった。電気透析を開始後、伝導度が 4 . 5 m S / cm 未満に低下するまで運転した。伝導度が 4 . 5 m / cm 未満に低下するまでの平均透析時間は、8 0 分であった。脱塩室から得られた脱アルカリ溶液は、シリカ含量 ( SiO<sub>2</sub> ) が 6 . 4 重量 % 、アルカリ含量 ( Na<sub>2</sub>O ) が 0 . 3 5 重量 % であった。

#### 【 0 0 5 3 】

脱塩室から得られた脱アルカリ溶液を、30 ~ 40 に温度制御し、逆浸透装置の濃縮タンクに供給し、入口流量 1 0 L / 分、平均圧力 3.0 M P a 、フラックス ( 3 0 ) 35 ~ 28kg/m<sup>2</sup>hr で濃縮し、以下のような組成および特性の高モル珪酸ソーダ水溶液を得た。

( A ) モル比 ( SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O ) : 14.8

( B ) SiO<sub>2</sub> 濃度 : 16.3 重量 %

( C ) ゼータ電位 : - 58.6 M V

( D ) <sup>29</sup>Si-NMR スペクトルを図 2 に示す。比較のため、同一条件下で測定された下記水ガラスおよびコロイダルシリカの<sup>29</sup>Si-NMR スペクトルを合わせて図 2 に示す。水ガラス : 希釈 3 号珪酸ソーダ ( 東曹産業株式会社製 )

比重 ( 1 5 ) : 1.064

SiO<sub>2</sub> ( % ) : 5 . 8 0

Na<sub>2</sub>O ( % ) : 1 . 9 0

SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O ( モル比 ) : 3 . 1 5

ゼータ電位 : - 27.5 M V

コロイダルシリカ : デュポン社製 S M

比重 ( 1 5 ) : 1.216

SiO<sub>2</sub> ( % ) : 3 0

Na<sub>2</sub>O ( % ) : 0 . 5 6

SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O ( モル比 ) : 5 5 . 2 6

ゼータ電位 : - 34.0 M V

本発明の珪酸ソーダ水溶液の<sup>29</sup>Si-NMR スペクトルにおけるケミカルシフト - 100 ~ - 120ppm におけるピーク面積は、水ガラスのピーク面積に対して 2.28 倍であり、コロイダルシリカ ( デュポン社製 S M ) に対して 1.27 倍であった。

( E ) 波長 1000 ~ 200nm の透過率 : 95 ~ 100 %

紫外可視吸光光度分析の結果を図 3 に示す。比較のため、同一条件下で測定されたコロイダルシリカ ( デュポン社製 S M ) および下記コロイダルシリカの紫外可視吸光光度分析の

結果を合わせて図 3 に示す。

【 0 0 5 4 】

コロイダルシリカ：デュポン社製 HS - 40

比重 ( 1 5 ) : 1.305

$\text{SiO}_2$  ( % ) : 4 0

$\text{Na}_2\text{O}$  ( % ) : 0 . 4 1

$\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  ( モル比 ) : 1 0 0 . 6 8

ゼータ電位 : - 36.7 M V

( F ) 電気伝導度 : 7.5 m S / cm

なお、各物性値の測定法、測定装置等は以下のとおりである。

10

( A ) モル比 (  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  ) : JIS K1408により  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ を分析し、算出した。

( B )  $\text{SiO}_2$ 濃度 : JIS K1408により  $\text{SiO}_2$ を分析した。

( C ) ゼータ電位 : ベックマン・コールター社製 DELSA 4403Xを用い、電気泳動光散乱法により測定した。

( D )  $^{29}\text{Si}$ -NMR測定 : 日本電子製 ALPHA-500型 ( 500 MHz ) を用いた。

( E ) 透過率 : 日本分光製 UV-550型を用いた。

( F ) 電気伝導度 : 堀場製作所製 ES-12型を用いた。

【 0 0 5 5 】

[ 参考例 2 ]

原料として用いた珪酸アルカリ水溶液の比重、組成は以下のとおりであった。

20

比重 ( 1 5 ) : 1.404

$\text{SiO}_2$  ( % ) : 28.12

$\text{Na}_2\text{O}$  ( % ) : 9.21

$\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  ( モル比 ) : 3.15

これをさらに水で稀釈し、珪酸濃度 (  $\text{SiO}_2$  換算 ) 7.7重量%の珪酸アルカリ水溶液を得た。

【 0 0 5 6 】

かくして得られた原料珪酸アルカリ水溶液を、上記の仕様の電気透析装置の脱塩室に供給し、濃縮室には希薄苛性ソーダ溶液を供給した。

定電圧運転にて 0.6 V / 対 ( スタック電圧 6 V / 10 対 ) で電極室を含めた槽電圧 9 ~ 1 0 V

30

で電気透析を開始したところ、初期伝導度は 2 4 m S / cm であった。電気透析を開始後、伝導度が 4 . 5 m S / cm 未満に低下するまで運転した。伝導度が 4 . 5 m / cm 未満に低下するまでの平均透析時間は、8 0 分であった。脱塩室から得られた脱アルカリ溶液の比重、組成は以下のとおりであった。

【 0 0 5 7 】

比重 ( 1 5 ) : 1.060

$\text{SiO}_2$  ( % ) : 8 . 0 3

$\text{Na}_2\text{O}$  ( % ) : 0 . 7 8

$\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  ( モル比 ) : 1 0 . 6 2

脱塩室から得られた脱アルカリ溶液をイオン交換樹脂と接触させた。すなわち、カラム塔 ( 2.8 x H63 cm ) に弱酸性陽イオン交換樹脂ダイヤイオン WK40 ( 日本錬水 ( 株 ) ) を 280  $\text{cm}^3$  充填し、水洗後 pH 5.79 にして、脱アルカリ水溶液 2000 ml を流速 12.7 ml / 秒で導入し、脱塩処理を行った。

40

【 0 0 5 8 】

以下のような組成および特性の高モル珪酸ソーダ水溶液を得た。

( A ) モル比 (  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  ) : 2 1 . 2 2

( B )  $\text{SiO}_2$ 濃度 : 8 . 0 2 重量%

【 0 0 5 9 】

【 実施例 1 】

原料として用いた珪酸アルカリ水溶液の比重、組成は以下のとおりであった。

50

比重 ( 1 5 ) : 1.404  
 $\text{SiO}_2$  ( % ) : 28.12  
 $\text{Na}_2\text{O}$  ( % ) : 9.21  
 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  ( モル比 ) : 3.15

これをさらに水で希釈し、珪酸濃度 (  $\text{SiO}_2$  換算 ) 7.7重量%の珪酸アルカリ水溶液を得た。

【 0 0 6 0 】

かくして得られた原料珪酸アルカリ水溶液を、上記の仕様の電気透析装置の脱塩室に供給し、濃縮室には希薄苛性ソーダ溶液を供給した。

定電圧運転にて0.6V/対 ( スタック電圧 6 V / 10対 ) で電極室を含めた槽電圧 9 ~ 1 0 V で電気透析を開始したところ、初期伝導度は 2 4 mS / cmであった。電気透析を開始後、伝導度が 4 . 5 mS / cm未満に低下するまで運転した。伝導度が 4 . 5 m / cm未満に低下するまでの平均透析時間は、8 0 分であった。脱塩室から得られた脱アルカリ溶液の比重、組成は以下のとおりであった。

【 0 0 6 1 】

比重 ( 1 5 ) : 1.060  
 $\text{SiO}_2$  ( % ) : 8.03  
 $\text{Na}_2\text{O}$  ( % ) : 0.78  
 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  ( モル比 ) : 10.62

脱塩室から得られた脱アルカリ溶液を、30 ~ 40 に温度制御し、逆浸透装置の濃縮タンクに供給し、入口流量 1 0 L / 分、平均圧力 3.0 M P a 、フラックス ( 30 ) 35 ~ 28kg/m<sup>2</sup>hr で濃縮し、以下のような比重、組成の珪酸ソーダ水溶液を得た。

【 0 0 6 2 】

比重 ( 1 5 ) : 1.121  
 $\text{SiO}_2$  ( % ) : 1 6 . 3  
 $\text{Na}_2\text{O}$  ( % ) : 1 . 4 5  
 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  ( モル比 ) : 1 1 . 6 0

得られた珪酸ソーダ水溶液をイオン交換樹脂と接触させた。すなわち、カラム塔 ( 2.8 × H63 cm ) に弱酸性陽イオン交換樹脂ダイヤイオンWK40 ( 日本錬水 ( 株 ) ) を197cm<sup>3</sup>充填し、水洗後pH 5.60にして、珪酸アルカリ水溶液1000 mlを流速6.41 ml/秒で導入し、脱塩処理を行った。

【 0 0 6 3 】

以下のような組成および特性の高モル珪酸ソーダ水溶液を得た。

( A ) モル比 (  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  ) : 2 8 . 8 8  
 ( B )  $\text{SiO}_2$  濃度 : 1 6 . 2 3 重量 %

【 図面の簡単な説明 】

【 図 1 】 本発明で用いる電気透析装置の概略図である。

【 図 2 】 本発明の珪酸ソーダ水溶液、水ガラスおよびコロイダルシリカ ( デュポン社製 S M ) の<sup>29</sup>Si-NMRスペクトルを示す。

【 図 3 】 本発明の珪酸ソーダ水溶液、コロイダルシリカ ( デュポン社製 S M ) およびコロイダルシリカ ( デュポン社製 HS - 40 ) の紫外可視吸光光度分析の結果を示す。

【 符号の説明 】

- 1 ... 陽イオン交換膜
- 2 ... 陰イオン交換膜
- 3 ... 脱塩室
- 4 ... 濃縮室

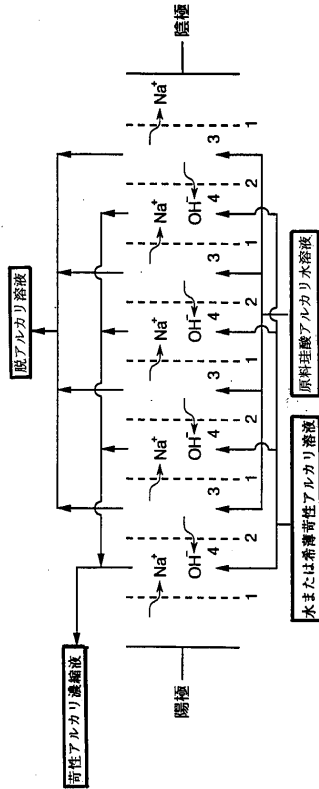
10

20

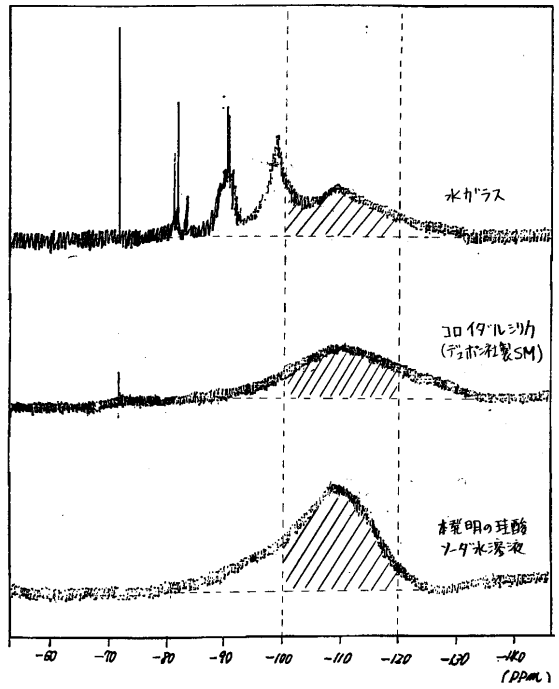
30

40

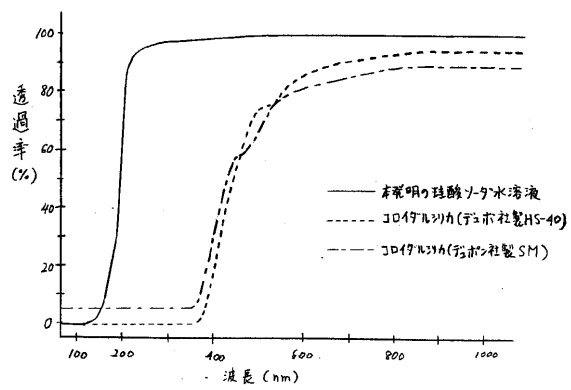
【図 1】



【図 2】



【図 3】



---

 フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
**B 0 1 J 39/04 (2006.01)** B 0 1 J 39/04 H  
**C 0 2 F 1/469 (2006.01)** C 0 2 F 1/46 1 0 3

(56)参考文献 特開平 1 1 - 0 6 1 1 2 4 ( J P , A )  
 特開平 0 8 - 0 3 8 1 2 3 ( J P , A )  
 特開 2 0 0 1 - 0 0 9 4 5 9 ( J P , A )  
 特開 2 0 0 2 - 0 7 9 2 5 7 ( J P , A )  
 特公昭 5 2 - 0 4 3 1 8 7 ( J P , B 1 )  
 特表平 0 4 - 5 0 2 2 7 4 ( J P , A )  
 米国特許第 0 4 3 0 3 4 8 7 ( U S , A )  
 英国特許出願公開第 0 1 1 4 8 9 5 0 ( G B , A )  
 特許第 3 1 1 3 2 4 9 ( J P , B 2 )  
 特開平 0 5 - 3 0 6 1 1 2 ( J P , A )  
 米国特許第 0 5 6 2 4 6 5 1 ( U S , A )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)  
 C01B 33/20-39/54