



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本 (11)證書號數：TW I465397 B

(45)公告日：中華民國 103 (2014) 年 12 月 21 日

(21)申請案號：099106793

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 03 月 09 日

(51)Int. Cl. : C01B33/18 (2006.01)

C01B33/193 (2006.01)

B01D61/46 (2006.01)

(30)優先權：2009/03/12 德國

102009001512.4

(71)申請人：贏創德固賽有限責任公司 (德國) EVONIK DEGUSSA GMBH (DE)

德國

(72)發明人：史坦納 派翠克 STENNER, PATRIK (DE)；茲鍾克 佛羅里恩 ZSCHUNKE, FLORIAN (DE)；班尼斯赫 喬根 BEHNISCH, JUERGEN (DE)；魯夫 馬克斯 RUF, MARKUS (DE)；唐納爾 曼菲德 DANNEHL, MANFRED (DE)；舒爾 席爾克 SUHR, SILKE (DE)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

TW I298059

CN 1431970A

CN 1922257A

US 4,508,607

審查人員：廖學章

申請專利範圍項數：20 項 圖式數：0 共 28 頁

(54)名稱

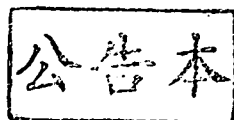
藉由電透析法進行之含有沉澱的二氧化矽之高純度懸浮液的製造

PRODUCTION OF HIGH-PURITY SUSPENSIONS CONTAINING PRECIPITATED SILICAS BY ELECTRODIALYSIS

(57)摘要

本發明係關於具有極低鹽含量並含有至少一種沉澱的二氧化矽之懸浮液，彼之製法及其用途。

The present invention relates to suspensions which have a very low salt content and contain at least one precipitated silica, a process for producing them and also their use.



發明專利說明書

(本申請書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：99106793

(dB $\frac{7}{18}$) (2006.01)

※申請日：99 年 03 月 09 日

※IPC 分類：C01B $\frac{33}{43}$ (2006.01)

一、發明名稱：(中文／英文)

B01D $\frac{6}{46}$ (2006.01)

藉由電透析法進行之含有沉澱的二氧化矽之高純度懸浮液的製造

Production of high-purity suspensions containing precipitated silicas by
electrodialysis

二、中文發明摘要：

本發明係關於具有極低鹽含量並含有至少一種沉澱的
二氧化矽之懸浮液，彼之製法及其用途。

三、英文發明摘要：

The present invention relates to suspensions which have a very low salt content and contain at least one precipitated silica, a process for producing them and also their use.

四、指定代表圖：

(一)、本案指定代表圖為：無

(二)、本代表圖之元件符號簡單說明：無

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無

六、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於具有極低鹽含量並含有至少一種沉澱的二氧化矽之懸浮液，彼之製法及其用途。

【先前技術】

沉澱的二氧化矽係藉由鹼金屬和 / 或鹼土金屬矽酸鹽與酸化劑(如氫氯酸、硫酸、硝酸、磷酸或 CO_2)反應而製造。此不僅形成所欲沉澱的二氧化矽，亦形成大量無機鹽，必須自沉澱的二氧化矽分離出該無機鹽。就許多應用(如作為彈性體中的填料)而言，以水清洗沉澱的二氧化矽足以移除大部分的鹽。但是，對於使用於沉澱的二氧化矽的一些應用(例如懸浮液)而言，鹽含量必須極低，因此，純化處理的支出顯著提高。此外，通常嚐試藉由慣用清洗的方式使粒子純化。這些清洗法是基於非理想的置換清洗原理，且因此，在較低 ppm 範圍之純化度極高的情況中，清洗用水的消耗非常高。

對於其他應用(如化學晶圓拋光)，由於不允許雜質通至晶圓，所以二氧化矽懸浮液的鹽含量必須符合更苛刻的要求。因此，迄今能取得之沉澱的二氧化矽無法用於此應用領域。

已提出各種藉由電透析法進行鹽雜質之移除以純化二氧化矽溶膠的提案。因此，例如，JP 2001072409 描述一種水玻璃通過離子交換樹脂以形成二氧化矽溶膠之方法。

其二氧化矽溶膠再藉電透析法純化。由於有時必須進行數次電透析，所以此處描述的方法非常複雜。此外，因為二氧化矽溶膠的製法中，水玻璃與離子交換樹脂反應而非與酸反應，因此溶膠中所帶有的鹽明顯低於開始時，所以這些方法與用於沉澱的二氧化矽之懸浮液的純化法無法比較。

EP 1 353 876 B1 提出一種藉水玻璃與稀釋的酸反應而製造溶膠的方法。水玻璃與酸反應之後，形成的酸直接藉由電透析法純化並釋出無機鹽。由於在水玻璃與酸反應之後，直接進行電透析法，所以此方法非常複雜且需要特定設備。此外，此方法僅適用於聚集和黏聚程度低的二氧化矽溶膠。此種溶膠粒子極小且內部孔隙比例低，因此僅有極少(若有的話)的鹽摻入粒子內部。此情況不同於沉澱的二氧化矽之懸浮液的情況，因為於製造沉澱的二氧化矽的期間內，形成有聚集體和黏聚體，且在聚集體和黏聚體的內部(如內部孔)有摻雜鹽存在。因此，EP 1 353 876 B1 的方法無法用於製造含有沉澱的二氧化矽之懸浮液。

因此，對於具有極低鹽含量之沉澱的二氧化矽之懸浮液之簡單且有效的製造方法仍有極大需求存在。特別地，對於具有高比例二氧化矽聚集粒和黏聚粒並因此而具有高比例的鹽摻於內部孔隙中的懸浮液之有效純化方法有需求存在。

【發明內容】

因此，本發明的目的係提供一種新穎之製造具有極低鹽含量並含有至少一種沉澱的二氧化矽之懸浮液之方法，該方法至少沒有先前技藝之方法的一些缺點或令這些缺點的度減低。此外，本發明的目的係提供具有極低鹽含量並含有至少一種沉澱的二氧化矽之懸浮液。

本發明之特定目的係提供含有至少一種沉澱的二氧化矽且具有的硫酸鈉含量低於 1000 ppm 之懸浮液，及亦提供彼之有效製法。

本發明的另一特定目的係提供含有至少一種沉澱的二氧化矽且其鈣、鐵和鎂的總含量低於 400 ppm 之懸浮液，及亦提供彼之有效製法。

可由描述、附圖、實例和申請專利範圍的全文衍生出未明確提及的其他目的。

藉描述、實例和申請專利範圍中更詳係描述之方法及經更詳細描述之懸浮液達到這些目的。

本發明之發明者訝異地發現，當含有至少一種沉澱的二氧化矽之懸浮液的 pH 設定於低於或等於 5，並在得以累積高電位的特定電透析設備中進行電透析，能夠以簡單且有效的方式，將含有至少一種沉澱的二氧化矽之懸浮液的硫酸鹽含量降低至低於 1000 ppm，較佳低於 500 ppm。已經發現，精確地說，懸浮液的這些高電位和 pH 係解決沉澱的二氧化矽粒子中含括的鹽問題需要者。不希望受限於特別的理論，本發明者相信高電位造成離子自二氧化矽粒子內部排出，即使通過非常窄的孔或沿著孔網絡

亦然。

不同於以前技藝藉清洗二氧化矽而分離鹽之方法，本發明之方法並非以清洗用水的無限稀釋為基礎。取而代之，鹽離子選擇性地轉移進入電透析槽的第二個槽室，該槽室與產物槽室隔開。此“電化學清洗”中，由於以解離形式存在的鹽立刻以高電場轉移至第二個槽室，所以鹽濃度一直接近 0。特別地，在具有大內部表面積的高度多孔材料的情況中，需要在粒子內部和水的外殼之間累積高濃度差，以造成足夠的鹽物質轉鹽至外部的情況發生。此方法的進一步優點在於清洗水消耗低。雜質累積在陽離子電解質和陰離子電解質中。

不同於 EP 1 353 876 B1 的方法，本發明之方法的優點在於可以先在慣用的製造設備中製造沉澱的二氧化矽之懸浮液且僅最終的懸浮液經純化。因此，在水玻璃與酸反應之後，不須直接轉移材料流及建構用於此目的之新的沉澱槽。

藉本發明之方法製造的懸浮液具有儲存安定性，其特別係藉由 pH 達成。尤其由於低 pH 的進一步優點在於根據本發明之懸浮液具有低黏度且因此而容易加工。不希望受限於特別的理論，本發明者相信，於選定的 pH 值，在二氧化矽粒子周圍形成水合殼且此水合殼降低黏度。

本發明之電透析設備優於目前已知設備之處在於其具有提高的電極間隔。不希望受限於特別的理論，本發明者相信，其製造懸浮液之最適化的渦流並因此而可能達到陰

離子的最適移除。

陰離子的高移除源自於高電位。由於本發明之電透析槽的產物區與陰離子電解液區藉陽離子交換膜隔開，所以僅能夠施用此高電位。

據此，本發明提供一種製造具有低鹽含量並含有至少一種沉澱的二氧化矽之懸浮液的方法，該方法包含下列步驟：

- a. 供應含有至少一種沉澱的二氧化矽之懸浮液
- b. 若來自步驟 a. 的懸浮液的 pH 值並非在 0.5 至 5 的範圍內，則將該懸浮液的 pH 值調整至該範圍內
- c. 藉由電透析法純化該懸浮液，其中
 - i. 電透析設備包含一或多個電透析槽，該電透析槽配置成使得產物區與陰極電解液區在各情況均以陽離子交換膜隔開，且電極間隔為 2 毫米至 200 毫米，
 - ii. 施以 5 至 1000 伏特的電位。

本發明進一步提供懸浮液，其具有低鹽雜質含量並含有如下列描述和申請專利範圍中更詳細定義之至少一種沉澱的二氧化矽。

本發明進一步提供一種電透析槽，其包含陽極、陽極電解液區（其藉隔膜和 / 或陰離子交換膜和 / 或另一適當的膜與產物區隔開）、陰極電解液區和陰極，其特徵在於

— 陽離子交換膜存在於產物區和陰極電解液區之間，和

- 電極的間隔為 2 毫米至 200 毫米。

本發明亦提供一種電透析設備，其包含至少一個根據本發明之電透析槽。

最後，本發明提供本發明之懸浮液於製造噴墨塗料和在 CMP(化學機械拋光)領域及用於製造鹽雜質含量低之經乾燥之沉澱的二氧化矽之用途。

下文將詳細說明本發明，再懸浮和流化處理及沉澱的二氧化矽之懸浮液和含有至少一種沉澱的二氧化矽之懸浮液在各情況中以同義字使用。

本發明之製造具有低鹽含量並含有至少一種沉澱的二氧化矽之懸浮液的方法包含下列步驟：

- a. 供應含有至少一種沉澱的二氧化矽之懸浮液
- b. 若來自步驟 a.的懸浮液的 pH 值並非在 0.5 至 5 的範圍內，則將該懸浮液的 pH 值調整至該範圍內
- c. 藉由電透析法純化該懸浮液，其中
 - i. 電透析設備包含一或多個電透析槽，該電透析槽配置成使得產物區與陰極電解液區在各情況均以陽離子交換膜隔開，且電極間隔為 2 毫米至 200 毫米，
 - ii. 施以 5 至 1000 伏特的電位。

步驟 a.中的懸浮液可為沉澱懸浮液，即，藉由令鹼金屬和 / 或鹼土金屬矽酸鹽與酸化劑反應得到之懸浮液。但是，其亦可為再懸浮的濾餅。此沉澱懸浮液藉爛於此技藝者已知的慣用方法過濾並較佳以水和 / 或蒸餾水和 / 或去

離子水清洗。此方法提供的優點在於存在於沉澱懸浮液中的鹽的主要部分在電透析之前洗除且在進行電透析時，所得的懸浮液之鹽量低。每一個步驟 a. 的該懸浮液亦可藉由令經事先乾燥之沉澱的二氧化矽再懸浮而製造。此經乾燥之沉澱的二氧化矽通常亦於乾燥之前清洗，以降低鹽含量。經乾燥之沉澱的二氧化矽可以粉末、顆粒或微粒形式使用。微粒是指沉澱的二氧化矽以基本上球狀粒子形式存在。再懸浮的濾餅或經乾燥之沉澱的二氧化矽需要使用切變聚集粒和 / 或添加酸化劑。此製造含有至少一種沉澱的二氧化矽之懸浮液的技巧為嫻於此技藝者已知者，如，自 DE 2447613 得知。

最後，亦可能為任何混合形式。因此，例如，經事先乾燥之沉澱的二氧化矽可以與濾餅混合並再懸浮，或濾餅與沉澱懸浮液混合。這些混合形式造成懸浮液的性質輪廓得以最適化，並因此而合併了，例如，不同之沉澱的二氧化矽的多種性質。在步驟 a. 的懸浮液中添加熱解二氧化矽 (fumed silica) 或二氧化矽凝膠或二氧化矽溶膠可得到類似的效果。因為完全不同製法的結果，熱解二氧化矽具有不同的表面本質和低鹽含量，使得藉由令沉澱的二氧化矽和熱解二氧化矽在懸浮液中合併能夠製造非常特殊的性質輪廓。但是，較佳地，在本發明之方法中使用由一或多種沉澱的二氧化矽、分散介質 (較佳地水和 / 或蒸餾水和 / 或去離子水和 / 或酸化劑) 待分離出的鹽所組成之懸浮液。

在本發明之方法中分離出的鹽包含沉澱反應中形成的

鹽、在沉澱反應之前或期間內添加作為電解質的鹽、或存在於每一步驟 a. 之懸浮液中之其他不欲的無機或有機鹽，如，原以雜質存在於用於沉澱反應之起始物中或存在於分散介質中的鹽。

欲製造本發明之方法之每個步驟 a. 中的懸浮液，較佳使用水，特別佳使用蒸餾水或去離子水。也可以使用選自氫氯酸、磷酸、硫酸和硝酸的酸化劑代替水或與前述水併用。若此處需要流化步驟，則能夠藉由添加酸或添加鋁酸鹽而降低流化步驟所須的機械能。此多價陰離子特別干擾許多應用（這些“黏附”陽離子化之沉澱的二氧化矽粒子，導致所不欲的聚集 / 黏聚作用），較佳使用具有單價陰離子的酸。特定情況中，省略添加酸，以免將更多的離子引至懸浮液中及之後必須再移除它們。

存在於根據本發明之懸浮液中之沉澱的二氧化矽可藉任何方法製造且可具有依據計畫的應用範圍打造的性質輪廓。此二氧化矽的例子可見於產品小冊“Sipernat - Performance Silica” of Degussa AG, 2003 年 11 月。當然也可以使用自其他製造商（例如 W.R.Grace & Co., Rhodia Chimie, PPG Industries, Nippon Silica, Huber Inc.,）得到之沉澱的二氧化矽。

取決於進行沉澱處理的 pH 或所使用之沉澱的二氧化矽的 pH、來自步驟 a. 的懸浮液之 pH，步驟 b. 中，設定於 0.5 至 5 的值，較佳由 0.5 至 4，特別佳由 1 至 4，極佳由 1.5 至 3 且特別佳由 2.5 至 3。此可以，取決於來自步驟 a.

之懸浮液的 pH，藉由添加酸化劑或鹼的方式進行。較佳地使用氫氯酸作為酸化劑。pH 設定於所述範圍有其重要性，此確保懸浮液的足夠安定性。此外，藉此調整懸浮液的黏度。

步驟 c. 中，懸浮液藉電透析法純化，取決於待純化之懸浮液的量，該電透析法在各由三個槽室構成的一或多個槽中進行。產物通過中間槽室，產物區。陽離子電解液和陰離子電解液分別通過兩個外側的槽室，即，陽離子電解液區和陰離子電解液區。產物區與陰離子電解液區藉陽離子交換膜(較佳為磺酸化的陽離子交換膜)隔開。此陽離子交換膜僅讓陽離子通過且粒子和陰離子無法通過。

陽離子電解液區與產物槽室藉隔膜或離子交換膜或另一適當的膜(如得自膜技術的分離器)隔開。膜或隔膜的孔開口經較佳選擇，以使得其小於待純化的粒子之粒子尺寸，使得沒有粒子能夠進入陽離子電解液區。因此，孔開口較佳為 5 奈米至 10 微米，特別為 10 奈米至 5 微米，特別佳為 20 奈米至 1 微米，極特別佳為 50 奈米至 500 奈米且特別佳為 50 奈米至 250 奈米。

電極材料並非特別的關鍵且在本情況中，可以使用電透析法中慣用的所有電極。作為陰極，可能使用，例如，鉛板、石墨或不銹鋼(1.4539)(陰極安定材料)，而作為陽極，可能使用鉑板、鍍鉑的金屬板、鑽石或 DSA[®]，即，尺寸安定的陽極(混合的氧化物)。但是，電極的間隔為關鍵，其在 2 毫米至 200 毫米的範圍內，較佳為 6 毫米至

80 毫米，特別佳為 10 毫米至 50 毫米，特別佳為 10 毫米至 40 毫米且極特別佳為 10 毫米至 30 毫米。重要的是，防止槽阻塞以確保槽之操作期間內的渦流。

一或多個槽施用的操作電位為 5 至 1000 伏特，較佳 10 至 500 伏特，特別佳 10 至 200 伏特，極特別佳 20 至 150 伏特。非常高的電位確保電位梯度並藉此確保粒子內部和外部水殼之間的濃度差。此導致鹽的迅速向外運送及陰離子和陽離子的高移除速率。本發明者已發現需要此高電位，在懸浮液含有沉澱的二氧化矽之情況中尤然，以有助於亦有效地移除存在於粒子內部的離子。但是，高電位需要槽的前述特定構造，即，陽離子交換膜和適當的電極間隔。特別地，於非常高電位，特別佳者係磺酸化的陽離子交換膜。

藉由陰離子交換膜或隔膜或其他分離器（例如陶瓷和燒結的金屬），較佳為隔膜，而使陽離子電解液區能夠與產物區隔離。

較佳地，電透析槽的各個槽室之配置形成渦流。因此，較佳體系中，渦流促進器，例如網目開口 5 毫米且材料厚度 1 毫米的梭織 PE 網，存在於兩個外側的槽室（即，陽離子電解液區和陰離子電解液區）中。另一方面，渦流促進器較佳地不存在於產物區中，以防止阻塞。上述三個物流之最適化的渦流能夠改良相邊界處的物質轉移及膜 / 分離器的安定性。

前述電透析槽較佳係電透析設備的一部分。該電透析

設備除了電透析槽以外，包含三個迴路，即，產物迴路、陽離子電解液迴路和陰離子電解液迴路。電透析期間內，懸浮液藉適當幫浦循環。陰離子累積在陽離子電解液中而陽離子累積在陰離子電解液區中。取決於方法的規模及待純化之懸浮液的量，此設備可以具有多個根據發明之電透析槽和對應的迴路。

較佳地，本發明之方法以利用幫浦使將陽離子電解液、陰離子電解液和沉澱的二氧化矽之懸浮液通過電透析設備，各情況均在循環系統中，陽離子電解液和陰離子電解液特別佳地以逆流方式運送至沉澱的二氧化矽之懸浮液。操作的逆流模式有助於進一步改良純化動作。但是，應確保陽離子電解液區中的壓力低於或等於產物區中的壓力以防止逆混合。在這方面，亦應確保陰極槽室中的陰離子濃度不會變得過高，此因否則會發生逆擴散之故。此可藉由，例如，陽離子電解液時而以新的陽離子電解液部分替代而達成。

較佳體系中，藉電源對槽供以直流電且極特別佳地在前述電位穩壓下操作。

更佳體系中，此方法係在電透析期間內，該懸浮液的 pH 維持恆定的情況下操作，使得其 pH 與在電透析開始時的 pH 變動不超過 ± 0.3 和 / 或在電透析終了時的 pH 比電透析開始時的初始值低不超過 25%，較佳不超過 15%。就此目的，較佳地，在電透析期間內，如，藉 pH 電極持續偵測 pH，及合宜時，藉由添加酸或鹼而調整。

本發明之方法中，較佳係使用水、蒸餾水或去離子水和 / 或 NaOH 作為陰離子電解液。適當的陽離子電解液特別是水或蒸餾水或去離子水。欲改良導電性，可以添加電解質鹽或酸（較佳具有單價陰離子，如 HNO_3 或 HCl ）。

取決於所欲用途，沉澱的二氧化矽或沉澱的二氧化矽之懸浮液可以在此方法的期間內進行研磨步驟。此處，沉澱的二氧化矽粒子之研磨可以在步驟 a) 之前和 / 或在步驟 a) 和 b) 之間和 / 或在步驟 b) 和 c) 之間和 / 或在步驟 c) 之後進行。此研磨以在步驟 c) 之後進行較佳。此研磨可以乾磨方式在步驟 a 之前進行，或以濕磨方式在步驟 a 期間或之後進行。適當的研磨法和設備為嫻於此技藝者已知者且它們的資訊可見於，例如，Ullmann, 5th edition, B2, 5-20。較佳使用衝擊研磨機或對向噴射式研磨機 (opposed jet mill) 用於乾磨。濕磨較佳藉球磨機 (如攪拌型球磨機或行星式球磨機) 或藉高壓均化機進行。較佳選擇研磨參數，以使得方法終了時，經純化和研磨的產物之平均粒子尺寸 d_{50} 由 100 奈米至 10 微米，較佳為 100 奈米至 5 微米，特別佳為 100 奈米至 1 微米，極特別佳為 100 奈米至 750 奈米，特別佳為 100 奈米至 500 奈米，且極特別佳為 150 奈米至 300 奈米。

本發明之方法的進一步較佳體系中，能夠令實質上已經藉本發明之方法去除鹽並任意經研磨之沉澱的二氧化矽粒子與表面改質劑 (如 p-DADMAC) 接觸。

藉本發明之方法能夠得到的懸浮液之特徵在於其包含

至少一種沉澱的二氧化矽且其含硫化合物的含量低。較佳地，硫酸鈉含量特別低。本發明的進一步較佳體系中，懸浮液中的鈣、鐵和鎂的總含量特別低。由於這些元素與多價陰離子(如硫酸和磷酸離子)形成安定的鹽，故此為有利者。

以經乾燥之沉澱的二氧化矽計，本發明之懸浮液中之含硫化合物的總量在各情況中均較佳低於 0.02[%克 / 克]，更佳低於 0.015[%克 / 克]，且特別佳低於 0.01[%克 / 克]。

較佳體系中，本發明之懸浮液的硫酸鈉含量低於或等於 1000 ppm，較佳低於或等於 500 ppm，特別佳低於或等於 500 ppm，極特別佳低於或等於 200 ppm，特別佳低於或等於 100 ppm，極特別佳低於 80 ppm，特別是低於 60 ppm，更特別佳低於 20 ppm，又更佳低於或等於 10 ppm，且最佳為 0.001 至 0.8 ppm。

更佳體系中，以經乾燥的物質計，本發明之懸浮液中的鈣、鐵和鎂的總含量低於 400 ppm，較佳為 1 ppm 至 350 ppm，特別佳為 10 ppm 至 300 ppm，且極特別佳為 50 ppm 至 260 ppm。

特別地，因為多價陰離子“黏附”二氧化矽粒子並因此而導致黏聚物形成，使得多價陰離子在許多應用中造成干擾，例如在吸收液態介質領域(如，噴墨印刷領域)中，所以本發明之懸浮液中的多價陰離子極低較佳。特定體系中，低於 50 ppm，較佳 20 ppm，特別佳 0.0001 至 10

ppm，且極特別佳由 0.001 至 5 ppm。

本發明之懸浮液中之沉澱的二氧化矽粒子的平均粒子尺寸 d_{50} 為 100 奈米至 10 微米，且當用以製造紙塗料時，藉此確保墨之吸收中達到夠小的液滴尺寸。

用於特定應用，如噴墨介質，本發明之懸浮液中之沉澱的二氧化矽粒子可覆以表面改質劑，較佳為聚電解質 (polyelectrolyte)，特別佳為 p-DADMAC。

如方法之描述中指出者，本發明之懸浮液亦可包含超過一種沉澱的二氧化矽和 / 或熱解二氧化矽和 / 或二氧化矽凝膠。以此方式，本發明之懸浮液的性質可以與個別應用領域的要求極為符合。但是，本發明之懸浮液較佳僅含有一或多種沉澱的二氧化矽形式之 SiO_2 ，且極特別佳僅含有一種沉澱的二氧化矽和分散介質和殘餘量的鹽雜質。

藉由乾燥經純化的懸浮液，能夠製造鹽雜質比例極低之高純度沉澱的二氧化矽。此處，基本上能夠使用關於此技藝者已知的任何乾燥方法，如在流動乾燥機、噴霧乾燥機、架乾燥機、帶乾燥機、旋轉管乾燥機、急速乾燥機、旋轉急速乾燥機或噴嘴塔乾燥機。這些乾燥變體包括使用霧化器、單流體或二流體噴嘴或整體化的流化床之操作。噴霧乾燥可以，例如，US 4094771 中所述方式實施。噴嘴塔乾燥可以，例如，EP 0937755 中描述的方式實施。經噴霧乾燥的粒子之平均直徑高於 15 微米，較佳由 15 至 80 微米，此藉雷射光散射測定。經噴嘴塔乾燥的粒子較佳具有平均粒子尺寸(藉過篩分析(Alpin)測定)高於 80 微

米，特別高於 90 微米，較佳高於 200 微米。

本發明之懸浮液可用以製造用於噴墨記錄介質的紙塗料和 / 或化學機械拋光領域。

【實施方式】

測定方法

1) 懸浮液之 pH

懸浮液之 pH 係藉已知方法藉已事先校正的組合電極測定。

2) 藉熱載氣萃取測定硫總含量

硫含量之測定係藉熱載氣萃取在 LECO analyzer SC 144 DR 上進行。

用於此分析，約 250 毫克未經處理的樣品稱入陶磁舟皿中。樣品在氧流下在電阻爐中燃燒。樣品中的硫被氧化成二氧化硫，此二氧化硫在各種純化步驟之後，在分析儀中藉紅外光偵測器定量。

3) 硫酸鈉含量之測定

樣品經離心。取決於硫酸鹽濃度，上層清液以蒸餾水稀釋 1：10 至 1：200 倍。經稀釋的溶液經過濾。藉離子層析術測定硫酸鹽含量。然後自硫酸鹽含量計算硫酸鈉含量。

4) 鈣、鐵和鎂的總含量之測定

鈣、鐵和鎂的總含量之測定係藉 ICP-MS 進行。此結果係以經乾燥的材料為基礎。因此，先藉由稱重約 25 克

的樣品，在熱板上於 95℃ 蒸發及然後在乾燥爐中於 105℃ 乾燥至恆重，測定材料灼燒失量。

欲測定鈣、鐵和鎂的含量，然後將約 25 克的樣品材料稱入白金盤中並添加濃硫酸和氫氟酸使其在高溫爐中於 450℃ 灰化數小時。灰殘渣溶解在濃硫酸中，轉移至聚丙烯試管並以高純度水補充。欲進行重覆測定，可以使用各樣品的這些分解物之二者進行。

樣品溶液經稀硝酸在聚丙烯試管中稀釋。此外，自多元素原料液製備空白溶液和各種校正溶液。空白、校正和樣品溶液皆另添加元素銦作為內標準品。藉高解析感應耦合電漿質譜儀 (HR-ICPS) 於對於元素砷和硒之質譜解析度 ($m/\Delta m$) 為 4000 或 10,000，測定以此方式製備的空白、校正和樣品溶液的元素含量，並藉外部校正定量。

5) 二氧化矽的平均粒子尺寸之測定

高純度二氧化矽的平均粒子尺寸 d_{50} 之測定係使用 Coulter LS 230 雷射光繞射儀器進行。

描述：

使用雷射光繞射，根據用以測定粒子尺寸的 Fraunhofer 模型係基於粒子散射單色光在所有方向上的強度型式不同的現象。此散射取決於粒子尺寸。粒子越小，散射角度越高。粒子尺寸低於 1 微米的情況中，使用 Mie 理論進行評估。

程序：

Coulter LS 230 雷射光散射儀器在啟動之後需要 1.5

至 2.0 小時的熱機時間，以得到恆定的測定值。樣品在測定之前，必須經過非常充分的振盪。先雙擊開啓“Coulter LS 230”程式。此處，必須確認“Optische Bank benutzen”啓動及 Coulter 儀器上的顯示器顯示“Speed off”。按壓鈕“Drain”並維持此按壓直到測定槽中的水流掉，然後按壓在流體轉移幫浦上的鈕“On”且亦維持其按壓狀態直到水進入儀器上的溢流爲止。執行此操作共兩次。然後按壓“Fill”。程式自動啓動並移除系統的任何氣泡。速率自動提高並再度降低。必須設定選用於測定的幫浦功率。測定之前，必須決定測定是否以 PIDS 進行測定。欲啓動測定，選擇“Messung”、“Messzyklus”。

a) 未使用 PIDS 之測定

測定時間是 60 秒，延遲時間是 0 秒。然後選擇以雷射光散射爲基礎的計算模型。

背景測定係於各次測定之前自動進行。在背景測定之後，必須將樣品引至測定槽中直到濃度達到 8 至 12%。程式以上部顯示“OK”告知。最後，敲擊在“Ferting”上。然後，程式自動進行所有的必須步驟，並在測定完畢之後產生所檢測的樣品之粒子尺寸分佈。

b) 使用 PIDS 之測定

預期粒子尺寸分佈在次微米範圍內時，進行使用 PIDS 之測定。

測定時間是 90 秒，延遲時間是 0 秒。然後選擇以雷射光散射爲基礎的計算模型。

背景測定係於各次測定之前自動進行。在背景測定之後，必須將樣品引至測定槽中直到濃度達到 45%。程式以上部顯示“OK”告知。最後，敲擊在“Ferting”上。然後，程式自動進行所有的必須步驟，並在測定完畢之後產生所檢測的樣品之粒子尺寸分佈。

下列實例完全用以有助於更瞭解本發明，但不欲以任何方式限制本發明。

實例 1：

含有 20 重量 % 沉澱的二氧化矽 (Ultrasil 7000) 且具有 pH 4 的 500 毫升懸浮液置於包含三個迴路 (即，產物迴路、陽離子電解液迴路和陰離子電解液迴路) 及電透析槽的電透析設備中。懸浮液的硫酸鈉初含量是 800 ppm。在各約 500 毫升去離子水中的陽離子電解液和陰離子電解液置於設備中。此懸浮液和溶液藉適當的幫浦循環，以使得產物流以逆流方式流經電透析槽到達陽離子電解液和陰離子電解液流。此電透析槽包含三個槽室，描述中的前述渦流促進器配置於兩個外側的槽室。產物各自通過中間的槽室及陽離子電解液和陰離子電解液，通過兩個外側的槽室。產物槽和陰離子電解液藉陽離子交換膜 (DuPont, Nafion 450) 隔開。陽離子電解液槽室和產物槽室藉孔開口約 100 奈米的隔膜隔開。使用鉛板作為陰極及使用鉑箔作為陽極。電極面積為 100 平方公分。電極間隔 30 毫米。欲防止 H_2O_2 爆炸，所有的容器均充滿氮氣。調整產物槽

室中的壓力，以使得陽離子電解液槽中的壓力不高於產物槽室中的壓力，以防止逆混合。槽室藉電源以直流電供以電位並於 75 伏特操作。電透析開始 2 小時之後，懸浮液的硫酸鈉濃度約 50 ppm，電流自約 0.01 安培提高至 0.05 安培。pH 降至 3.5。

實例 2：

含有 16 重量 % 沉澱的二氧化矽 (Sipernat 200) 且具有 pH 3.3 的 500 毫升懸浮液置於包含三個迴路 (即，產物迴路、陽離子電解液迴路和陰離子電解液迴路) 及電透析槽的電透析設備中。懸浮液的硫酸鈉初含量是 450 ppm。在各約 500 毫升去離子水中的陽離子電解液和陰離子電解液置於設備中。此懸浮液和溶液藉適當的幫浦循環，以使得產物流以逆流方式流經電透析槽到達陽離子電解液和陰離子電解液流。此電透析槽包含三個槽室，描述中的前述渦流促進器配置於兩個外側的槽室。產物各自通過中間的槽室及陽離子電解液和陰離子電解液，通過兩個外側的槽室。產物槽室和陰離子電解液槽室藉陽離子交換膜 (DuPont, Nafion 450) 隔開。陽離子電解液和產物槽室藉孔開口約 100 奈米的隔膜隔開。使用鉛板作為陰極及使用鉑箔作為陽極。電極面積為 100 平方公分。電極間隔 30 毫米。欲防止 H_2O_2 爆炸，所有的容器均充滿氮氣。調整產物槽室中的壓力，以使得陽離子電解液槽室中的壓力不高於產物槽室中的壓力，以防止逆混合。槽室藉電源以直

流電供以電位並於 75 伏特操作。電透析開始 75 分鐘之後，懸浮液的硫酸鈉濃度約 50 ppm，電流自約 0.01 安培提高至 0.05 安培。pH 降至 3.1。根據本發明之分散液中的重要雜質含量示於下面的表 1：

表 1：

雜質	電透析開始之前	電透析開始之後
硫含量[%克 / 克]	0.039±0.002	0.009±0.002
鈣[ppm]	230	55
鐵[ppm]	140	130
鎂[ppm]	90	70

七、申請專利範圍

1. 一種製造具有低鹽含量並含有至少一種沉澱的二氧化矽之懸浮液的方法，該方法包含下列步驟：

- a) 供應含有至少一種沉澱的二氧化矽之懸浮液，
- b) 若來自步驟 a) 的懸浮液的 pH 值並非在 0.5 至 5 的範圍內，則將該懸浮液的 pH 值調整至該範圍內，及
- c) 藉由電透析法純化該懸浮液，其中
 - i. 電透析設備包含一或多個電透析槽，該電透析槽配置成使得產物區與陰極電解液區在各情況均以陽離子交換膜隔開，及該產物區與至少一個陽極電解液區以隔膜隔開，且電極間隔為 2 毫米至 200 毫米，及
 - ii. 施以 5 至 1000 伏特的電位。

2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中在步驟 a) 中的該懸浮液係藉鹼金屬矽酸鹽和 / 或鹼土金屬矽酸鹽與至少一種酸化劑之反應直接得到的沉澱懸浮液，或藉濾餅的液化處理而得到的懸浮液，或藉濾餅的清洗和液化處理而得到的懸浮液。

3. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該懸浮液係藉由令粉狀、粒狀或微粒狀沉澱的二氧化矽懸浮於分散介質中而得。

4. 如申請專利範圍第 3 項之方法，其中該分散介質為水和 / 或蒸餾水和 / 或去離子水和 / 或酸化劑。

5. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之方法，其

中該電透析係以在循環系統中利用幫浦使陽極電解液、陰極電解液和該懸浮液通過電透析槽的方式進行。

6. 如申請專利範圍第 5 項之方法，其中該陽極電解液和陰極電解液係以逆流方式運送至沉澱的二氧化矽懸浮液。

7. 如申請專利範圍第 5 項之方法，其中該方法係以在該產物區和 / 或陽極電解液區和 / 或陰極電解液中產生渦流的方式進行。

8. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中在陽極電解液區中的壓力低於或等於在產物區中的壓力。

9. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該隔膜的孔開口為 5 奈米至 10 微米。

10. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中在電透析期間內，該懸浮液的 pH 維持恆定，使得其在電透析開始時的 pH 變動不超過 ± 0.3 和 / 或在電透析終了時的 pH 比電透析開始時的初始值低不超過 25%。

11. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中使用鉛、石墨或不銹鋼電極作為陰極，及使用鉑電極、鍍鉑的金屬電極、鑽石或 DSA[®]作為陽極。

12. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中在步驟 a) 之前，和 / 或步驟 a) 和 b) 之間，和 / 或步驟 b) 和 c) 之間，和 / 或步驟 c) 之後，進行至少一個研磨步驟。

13. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中其包含令沉澱的二氧化矽粒子與表面改質劑接觸的步驟。

14. 一種沉澱的二氧化矽懸浮液，其可藉如申請專利範圍第 1 至 13 項中任一項之方法得到。

15. 一種如申請專利範圍第 14 項之含有至少一種沉澱的二氧化矽之懸浮液的用途，其用以製造用於噴墨記錄介質的紙塗料，和 / 或用於化學機械拋光領域，或用以製造經乾燥之沉澱的二氧化矽。

16. 一種電透析槽，其包含陽極、陽極電解液區（其藉隔膜與產物區隔開）、陰極電解液區和陰極，其特徵在於

- 陽離子交換膜存在於產物區和陰極電解液區之間，和

- 電極的間隔為 2 毫米至 200 毫米。

17. 如申請專利範圍第 16 項之電透析槽，其中該電透析槽進一步包括渦流促進器於陽極電解液區和陰極電解液區中。

18. 如申請專利範圍第 16 或 17 項之電透析槽，其包含磺酸化的陽離子交換膜。

19. 一種電透析設備，其包含至少一個如申請專利範圍第 16 至 18 項中任一項之電透析槽。

20. 如申請專利範圍第 19 項之電透析設備，其中其係配置成使得陽極電解液和陰極電解液可以逆流方式被運送通過該設備而到達產物流。