



(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 I888388 B

(45)公告日：中華民國 114 (2025) 年 07 月 01 日

(21)申請案號：109121413

(22)申請日：中華民國 109 (2020) 年 06 月 23 日

(51)Int. Cl. : C01B33/143 (2006.01)

C01B33/148 (2006.01)

(30)優先權：2019/06/24 日本

2019-116288

(71)申請人：日商日產化學股份有限公司 (日本) NISSAN CHEMICAL CORPORATION (JP)
日本(72)發明人：大岩本雅紀 OIWAMOTO, MASAKI (JP)；小山欣也 KOYAMA, YOSHINARI
(JP)；鈴木睦子 SUZUKI, MUTSUKO (JP)；數井和彰 SHIKII, KAZUAKI (JP)；松
本朋之 MATSUMOTO, TOMOYUKI (JP)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

TW I372727B

JP 4-81526B2

審查人員：陳子明

申請專利範圍項數：18 項 圖式數：0 共 46 頁

(54)名稱

含螯合劑之水玻璃及二氧化矽溶膠之製造方法

(57)摘要

本發明提供將無水矽酸鈉(玻璃屑)、螯合劑與水加熱獲得矽酸鈉水溶液之方法，及使用該矽酸鈉水溶液(水玻璃)之高純度二氧化矽溶膠之製造方法。

一種將無水矽酸鈉、螯合劑與水於 100~270°C 加熱混合之矽酸鈉水溶液之製造方法。一種將無水矽酸鈉與含有螯合劑之水溶液於 100~270°C 加熱混合之矽酸鈉水溶液之製造方法。一種螯合劑相對於 SiO₂ 為 0.1~3000ppm 之矽酸鈉水溶液之製造方法。一種二氧化矽溶膠之製造方法，其包含(a)步驟：將上述製造方法所得之矽酸鈉水溶液與陽離子交換樹脂接觸獲得活性矽酸水溶液之步驟，(b)步驟：將(a)步驟所得之活性矽酸水溶液加熱獲得二氧化矽溶膠之步驟，(c)步驟：將(b)步驟所得之二氧化矽溶膠進行超過濾之步驟。



I888388

【發明摘要】

【中文發明名稱】

含螯合劑之水玻璃及二氧化矽溶膠之製造方法

【英文發明名稱】

METHOD FOR PRODUCING WATER GLASS CONTAINING
CHELATING AGENT AND SILICA SOL

【中文】

本發明提供將無水矽酸鈉(玻璃屑)、螯合劑與水加熱獲得矽酸鈉水溶液之方法，及使用該矽酸鈉水溶液(水玻璃)之高純度二氧化矽溶膠之製造方法。

一種將無水矽酸鈉、螯合劑與水於 $100\sim 270^{\circ}\text{C}$ 加熱混合之矽酸鈉水溶液之製造方法。一種將無水矽酸鈉與含有螯合劑之水溶液於 $100\sim 270^{\circ}\text{C}$ 加熱混合之矽酸鈉水溶液之製造方法。一種螯合劑相對於 SiO_2 為 $0.1\sim 3000\text{ppm}$ 之矽酸鈉水溶液之製造方法。一種二氧化矽溶膠之製造方法，其包含(a)步驟：將上述製造方法所得之矽酸鈉水溶液與陽離子交換樹脂接觸獲得活性矽酸水溶液之步驟，(b)步驟：將(a)步驟所得之活性矽酸水溶液加熱獲得二氧化矽溶膠之步驟，(c)步驟：將(b)步驟所得之二氧化矽溶膠進行超過濾之步驟。

【指定代表圖】 無

【代表圖之符號簡單說明】 無

【特徵化學式】 無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

含螯合劑之水玻璃及二氧化矽溶膠之製造方法

【英文發明名稱】

METHOD FOR PRODUCING WATER GLASS CONTAINING
CHELATING AGENT AND SILICA SOL

【技術領域】

【0001】本發明有關多價金屬化合物之含量低的二氧化矽溶膠之製造方法。

【先前技術】

【0002】矽酸鹼水溶液(水玻璃)已使用於鑄造用砂黏合劑、結合劑、紙漿用添加劑、皂用添加劑、醫藥品原料、土木建築材料用添加劑等之廣泛領域。

且，以矽酸鹼水溶液為起始原料，生產各種二氧化矽製品例如膠體二氧化矽分散液(二氧化矽溶膠)、二氧化矽水凝膠、二氧化矽粉末、矽酸鋰水溶液、矽酸鉀水溶液中，上述二氧化矽溶膠係使矽酸鹼水溶液進行陽離子交換並使所得之活性矽酸加熱而製造者。

使用該等材料之組成物中，有必須使二氧化矽以外之金屬氧化物含量極低之組成物的用途例如半導體晶圓或半導體裝置用研磨劑。

矽酸鹼水溶液中作為雜質之二氧化矽以外的金屬氧化物係源自製造矽酸鹼水溶液之原料，於其製造步驟中含有。

無水矽酸鈉(玻璃屑)係將矽砂或矽石水洗並乾燥後，與蘇打灰(碳酸鈉)或苛性鈉混合進行熔融反應後冷卻而獲得。矽砂中存在源自天然物之二氧化矽以外之金屬化合物，且蘇打灰或苛性鈉中亦存在二氧化矽以外之金屬化合物，該等金屬化合物殘存於玻璃屑中。

矽酸鹼水溶液(水玻璃)係藉由具備鍋爐之高壓溶解釜等溶解上述玻璃屑而獲得。藉以往方法製造之矽酸鹼水溶液被製造為存在有比較大量的二氧化矽以外之金屬化合物的水溶液。

【0003】作為使用矽酸鹼水溶液而高純度化之活性矽酸、製造該活性矽酸之方法，揭示有例如於矽酸鹼水溶液中混合亞胺二乙酸型螯合劑，獲得含有螯合劑之矽酸鹼水溶液，其次使含有螯合劑之矽酸鹼水溶液與H型陽離子交換體接觸，使含有螯合劑之活性矽酸鹼水溶液與陰離子交換體接觸之高純度活性矽酸水溶液之製造方法(參考專利文獻1)。

且揭示使用以上述方法製造之活性矽酸水溶液製造之二氧化矽溶膠的製造方法(參考專利文獻2)。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【 0004】

[專利文獻1] 日本專利第3691047號公報

[專利文獻2] 日本專利第3691048號公報

【發明內容】

[發明欲解決之課題]

【0005】 無水矽酸鈉(玻璃屑)中所含之多價金屬化合物與螯合劑之錯化反應中，根據矽酸離子之形態，而有螯合形成能大為不同之情況。本發明人等發現無水矽酸鈉(玻璃屑)以水加熱溶解之過程，含鈉之矽酸離子單體形成含鈉之膠體狀矽酸離子微胞而高分子化。發明者們發現多價金屬離子以該等矽酸離子單體之狀態共存，或形成膠體狀矽酸離子微胞被拉入其高分子中，因此與螯合劑之錯合物形成能有大幅差異。本發明中發現於無水矽酸鈉(玻璃屑)以水加熱溶解之過程中，由於於矽酸離子聚合化之前多價金屬離子與螯合劑形成錯合物，故其螯合錯合物不被拉至二氧化矽基質中，而發現可藉由陽離子交換或超過濾而去除，並著眼於此而欲製造高純度的活性矽酸水溶液及高純度之二氧化矽溶膠。

【0006】 亦即，本發明之目的在於提供將無水矽酸鈉(玻璃屑)、螯合劑與水加熱獲得矽酸鈉水溶液之方法，及使用該矽酸鈉水溶液(水玻璃)之高純度二氧化矽溶膠之製造方法。

[用以解決課題之手段]

【0007】本發明之第1觀點係一種矽酸鈉水溶液之製造方法，係包含將無水矽酸鈉、螯合劑與水於100~270℃加熱混合之步驟，

作為第2觀點，係第1觀點之矽酸鈉水溶液之製造方法，其中前述加熱混合步驟係包含下述步驟之步驟：準備含有螯合劑之水溶液之步驟，與將前述無水矽酸鈉與該含有螯合劑之水溶液於100~270℃加熱混合之步驟，

作為第3觀點，係第1觀點或第2觀點之矽酸鈉水溶液之製造方法，其中前述螯合劑之添加比例，相對於無水矽酸鈉中所含之 SiO_2 成分總質量，為0.1~3000ppm，

作為第4觀點，係第1觀點至第3觀點中任一觀點之矽酸鈉水溶液之製造方法，其中加熱時間為0.1~50小時，

作為第5觀點，係第1觀點至第4觀點中任一觀點之矽酸鈉水溶液之製造方法，其中於1~60大氣壓之壓力下加熱混合，

作為第6觀點，係第1觀點至第5觀點中任一觀點之矽酸鈉水溶液之製造方法，其中前述矽酸鈉水溶液中之 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 之莫耳比為1~10，

作為第7觀點，係第1觀點至第6觀點中任一觀點之矽酸鈉水溶液之製造方法，其中前述螯合劑為具有羧基、羥基、磷酸基或該等基之組合之螯合劑，

作為第8觀點，係第1觀點至第7觀點中任一觀點之矽酸鈉水溶液之製造方法，其中前述螯合劑為胺基羧酸系螯

合劑、膦酸系螯合劑、葡萄糖酸系螯合劑或該等之金屬鹽，

作為第9觀點，係第1觀點至第8觀點中任一觀點之矽酸鈉水溶液之製造方法，其中前述螯合劑為乙二胺四乙酸、羥基乙基乙二胺三乙酸、二仲乙基三胺五乙酸、氨基三乙酸、葡萄糖酸、羥基乙基亞胺基三乙酸、L-天門冬胺酸-N,N-二乙酸、羥基亞胺基二琥珀酸、胺基三亞甲基膦酸或羥基乙烷膦酸或該等之鹽，

作為第10觀點，係一種活性矽酸水溶液之製造方法，其包含將第1觀點至第9觀點中任一觀點之製造方法所得之矽酸鈉水溶液與H型陽離子交換樹脂接觸之步驟，

作為第11觀點，係一種二氧化矽溶膠之製造方法，其包含下述(a)步驟至(c)步驟：

(a)步驟：將第1觀點至第9觀點中任一觀點之製造方法所得之矽酸鈉水溶液與陽離子交換樹脂接觸獲得活性矽酸水溶液之步驟，

(b)步驟：將(a)步驟所得之活性矽酸水溶液加熱獲得二氧化矽溶膠之步驟，

(c)步驟：將(b)步驟所得之二氧化矽溶膠進行超過濾之步驟。

作為第12觀點，係第11觀點之二氧化矽溶膠之製造方法，其中(a)步驟於上述矽酸鈉水溶液與陽離子交換樹脂接觸之前及/或接觸之後進而包含陰離子交換之步驟，

作為第13觀點，係第11觀點之二氧化矽溶膠之製造方

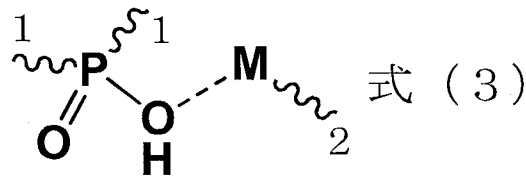
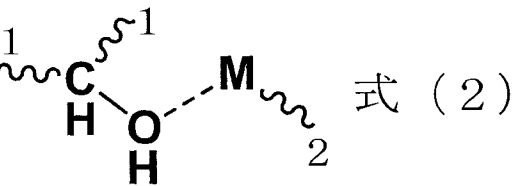
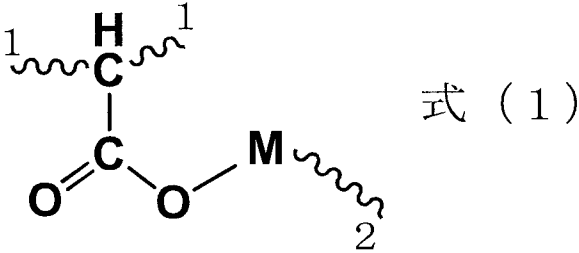
法，其中(c)步驟於將前述二氧化矽溶膠進行超過濾之前及/或超過濾之後包含進行陽極子交換及/或陰離子交換之步驟，

作為第14觀點，係第11觀點至第13觀點中任一觀點之二氧化矽溶膠之製造方法，其中前述無水矽酸鈉係玻璃屑，前述(c)步驟所得之二氧化矽溶膠所含之Cu含量相對於SiO₂成分之總質量為180ppb以下，且Ni含量相對於SiO₂成分之總質量為100ppb以下。

作為第15觀點，係一種矽酸鈉水溶液，其包含含鈉之矽酸離子單體(A1)及化合物(B)，該化合物(B)係具有羧基、羥基、膦酸基或該等基之組合之螯合劑與多價金屬離子M鍵結而成者，

作為第16觀點，係一種矽酸鈉水溶液，其包含含鈉之矽酸離子單體(A1)及化合物(B)，該化合物(B)含有以下述(1)~(3)表示之部分構造中之至少1個部分構造，

【化1】



(式中，M表示多價金屬離子，波浪線1表示碳原子或磷原子與鄰接原子之共價鍵，波浪線2表示多價金屬離子M與氧原子之離子鍵或表示多價金屬離子M與氮原子或氧原子之配位鍵，但波浪線2對於多價金屬離子M可存在複數個，及虛線表示多價金屬離子M與氧原子之配位鍵)，

作為第17觀點，係第15觀點或第16觀點之矽酸鈉水溶液，其中多價金屬離子M係銅離子或鎳離子，及

作為第18觀點，係第15觀點至第17觀點中任一觀點之矽酸鈉水溶液，其中進而包含含鈉之膠體狀矽酸離子微胞(A2)。

[發明效果]

【0008】依據本發明，可提供將無水矽酸鈉(玻璃屑)、螯合劑與水加熱或加熱混合獲得矽酸鈉水溶液之方

法，及使用該矽酸鈉水溶液之高純度二氧化矽溶膠之製造方法。

本發明之一態樣中，於溶解無水矽酸鈉(玻璃屑)之階段，亦即形成矽酸鈉水溶液之前，使無水矽酸鈉(玻璃屑)一起與螯合劑共存，以該狀態將無水矽酸鈉(玻璃屑)以水加熱溶解，使所得矽酸鈉水溶液與陽離子交換體接觸，獲得活性矽酸水溶液，進而經過活性矽酸水溶液之加熱步驟，製造二氧化矽溶膠，進而進行超過濾，形成高純度之二氧化矽溶膠。

【0009】無水矽酸鈉(玻璃屑)係使矽砂或矽石與蘇打灰(碳酸鈉)或苛性鈉加熱溶解並冷卻所得者。製造矽酸鈉水溶液(水玻璃)之情況，係將無水矽酸鈉(玻璃屑)與水加熱溶解者。

由於成為無水矽酸鈉(玻璃屑)製造時之原料的矽砂或矽石及源自蘇打灰或苛性鈉之二氧化矽以外之金屬化合物殘存於玻璃屑中，故基於此而製造之矽酸鈉水溶液包含二氧化矽以外之金屬化合物。

本發明係著眼於無水矽酸鈉(玻璃屑)以水加熱溶解之過程中之矽酸離子與多價金屬離子之行為，而發現於玻璃屑溶解時必須存在螯合劑。玻璃屑以水加熱溶解之步驟中，無水矽酸鈉包含鈉離子或多價金屬離子與矽酸離子，但矽酸離子容易因加熱而聚合，矽酸離子單體進行聚合至矽酸離子二聚物或膠體狀矽酸離子微胞。若聚合進行至膠體狀矽酸離子微胞，則二氧化矽基質(即聚矽氧烷)中鎖入

多價金屬離子，而無法形成多價金屬離子與螯合劑之螯合化合物，多價金屬離子存在於活性矽酸中，進而存在於二氧化矽粒子中，其結果成為包含較多多價金屬之二氧化矽溶膠。另一方面，無水矽酸鈉(玻璃屑)朝水溶解時，於初期狀態亦即矽酸離子之聚合尚未充分進行之狀態存在螯合劑，而可藉由螯合劑將多價金屬離子形成螯合化合物，故自含有鈉離子或多價金屬離子之矽酸離子單體藉由H型陽離子交換樹脂去除鈉而製造活性矽酸時，多價金屬離子不會被拉至二氧化矽基質中。且，將矽酸鹼水溶液施加至H型陽離子交換樹脂時，與膾酸基接觸之多價金屬離子之螯合化合物由於使多價金屬離子與鈉離子一起進行陽離子交換，故於活性矽酸之製造階段，一部分多價金屬離子被去除而獲得高純度之活性矽酸。進而使用該高純度之活性矽酸藉由加熱聚合而製造二氧化矽溶膠時，由於二氧化矽溶膠中殘存之多價金屬離子係作為多價金屬離子之螯合化合物而存在，故不會被拉至二氧化矽粒子中，二氧化矽溶膠存在二氧化矽粒子與多價金屬離子之螯合化合物，該二氧化矽溶膠藉由進行超過濾，而可將多價金屬離子之螯合化合物自二氧化矽溶膠排出至系外故而獲得高純度之二氧化矽溶膠。

【0010】以往，將玻璃屑溶解於水中形成矽酸鈉水溶液後，即使添加螯合劑，由於含鈉之矽酸離子已進行聚合為含鈉之膠體狀矽酸離子微胞，故多價金屬離子被拉至二氧化矽基質(聚矽氧烷)中，因此該等多價金屬離子即使添

加螯合劑亦無法形成多價金屬離子之螯合化合物。亦即，多價金屬離子存在於二氧化矽基質中，於活性矽酸中、自活性矽酸所製造之二氧化矽粒子中均殘存有多價金屬離子，即使進行陽離子交換或陰離子交換或超過濾，亦無法去除多價金屬離子。

即本發明之無水矽酸鈉(玻璃屑)朝水之加熱溶解時添加螯合劑之情況，存在有含鈉之矽酸離子單體與包含上述式(1)~(3)所示之部分構造中之至少1者之多價金屬離子之螯合化合物。

【0011】然而，以往之技術，於無水矽酸鈉(玻璃屑)朝水之加熱溶解時不存在螯合劑，而於形成矽酸鈉水溶液(水玻璃)後添加螯合劑之情況，不存在含鈉之矽酸離子單體，而存在含鈉之膠體狀矽酸離子微胞，以該狀態不形成多價金屬離子之螯合錯合物，故無法形成包含上述式(1)~(3)所示之部分構造中之至少1者之多價金屬離子之螯合化合物。亦即無法獲得高純度之二氧化矽溶膠。

【0012】本發明係發現於無水矽酸鈉(玻璃屑)以水加熱溶解時存在螯合劑，可形成多價金屬離子之螯合化合物，藉由陽離子交換處理獲得高純度之活性矽酸，進而將高純度之活性矽酸加熱而製造二氧化矽溶膠時，藉由使所製造之二氧化矽溶膠進行超過濾，而將殘存之多價金屬離子之螯合加工物排出至超過濾膜之系外，故可獲得更高純度之二氧化矽溶膠之製造方法。

【實施方式】

【0013】 本發明係將無水矽酸鈉(玻璃屑)、螯合劑與水於 100~270℃ 或 100~180℃ 或 110~180℃ 加熱或加熱混合之矽酸鈉水溶液之製造方法。

較佳係將無水矽酸鈉與將螯合劑與水混合所得之含螯合劑之水溶液加熱混合之矽酸鈉水溶液之製造方法。

【0014】 無水矽酸鈉(玻璃屑)係使矽砂或矽石(SiO_2)與蘇打灰(碳酸鈉)或苛性鈉加熱熔融者予以冷卻所得者，藉由矽砂或矽石與蘇打灰或苛性鈉之混合比例，而製造 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 莫耳比約 2~10 之比例的各種玻璃屑。例如為莫耳比 2.1、莫耳比 2.3、莫耳比 3.1、莫耳比 3.2、莫耳比 3.7，將該等溶解於水(熱水)中獲得上述莫耳比之矽酸鈉水溶液(水玻璃)。該等係使用作為 JIS 規格之 1 號、2 號、3 號、4 號、5 號之矽酸鈉水溶液(水玻璃)。

本發明中，可使用上述莫耳比之無水矽酸鈉(玻璃屑)作為原料。

該等無水矽酸鈉(玻璃屑)可自 TOKUYAMA、ORIENTAL SILICA CORPORATION、PQ CORPORATION 等取得。

【0015】 螯合劑相對於無水矽酸鈉可以 0.00005~0.15 質量%、或 0.00005~0.015 質量%、或 0.00005~0.01 質量%之添加比例使用，典型上可以 0.00001~0.001 質量%之添加比例使用。其若以 ppm 單位表示，則螯合劑相對於無水矽酸鈉可以 0.5ppm~1500ppm、或 0.5ppm~150ppm、或 0.5ppm~

100ppm之添加比例使用，典型上可以0.1ppm~10ppm之添加比例使用。

又，螯合劑相對於無水矽酸鈉(玻璃屑)之二氧化矽(SiO_2)成分之總質量，可以0.00001~0.3質量%、或0.00001~0.03質量%、或0.00001~0.02質量%、或0.0001~0.02質量%之添加比例使用，典型上可以0.0001~0.002質量%之添加比例使用。其若以ppm單位表示，則螯合劑相對於無水矽酸鈉(玻璃屑)之二氧化矽(SiO_2)成分之總質量，可以0.1ppm~3000ppm、或0.1ppm~300ppm、或0.1ppm~200ppm、或1ppm~200ppm之添加比例使用，典型上可以1ppm~20ppm之添加比例使用。

【0016】作為本發明所用之螯合劑可舉例為具有羧基、羥基、磷酸基或該等基之組合之螯合劑。

該等螯合劑為例如胺基羧酸系螯合劑、磷酸系螯合劑、葡萄糖酸系螯合劑或該等之金屬鹽(螯合金屬鹽系螯合劑)。作為具有羧基之螯合劑之鹽(螯合金屬鹽)可為鹼金屬鹽，舉例為鈉鹽、鉀鹽、鋰鹽，較佳為鈉鹽。

螯合劑中亦較佳使用含氮螯合劑的胺基羧酸系螯合劑。胺基羧酸系螯合劑於構造中具有胺基與羧基，進而亦可具有羥基。且，羧基可形成上述鹽，例如可形成鈉鹽。

作為胺基羧酸系螯合劑具有之胺基可使用2級胺基或3級胺基。螯合劑之1分子中可各單獨具有2級胺基及3級胺基，亦可組合具有。較佳使用具有3級胺基之螯合劑。上述螯合劑於1分子中可具有1個或複數個胺基，例如可具有

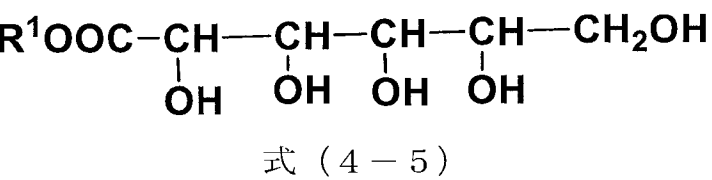
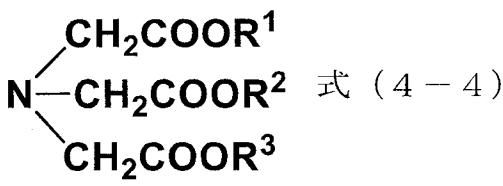
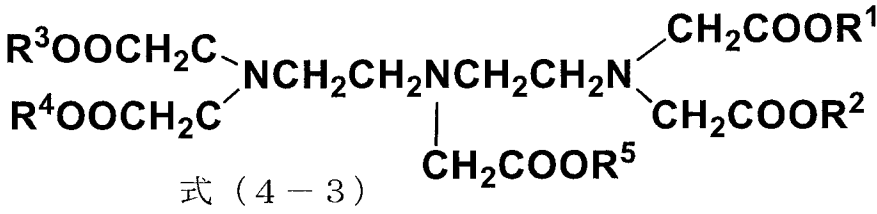
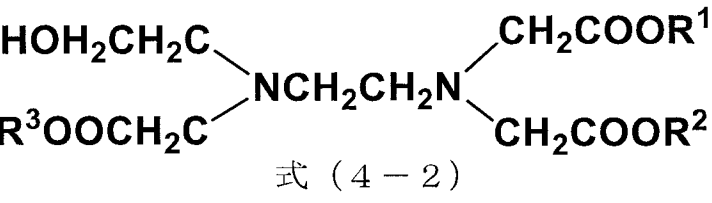
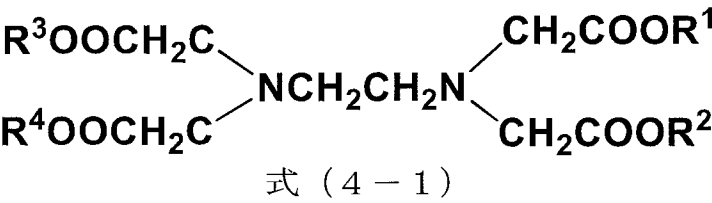
1~6個、或1~4個、或2~4個胺基。

【0017】螯合劑與金屬離子形成螯合錯合物之構造，係包含羧基、羥基、磷酸基或該等基之組合作為形成螯合之官能基的基。且，螯合劑分子中之氮原子亦可參與作為形成螯合之官能基，且包含羥基或磷酸基之情況該等基亦可參與作為形成螯合之官能基。

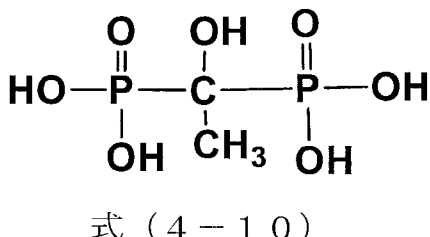
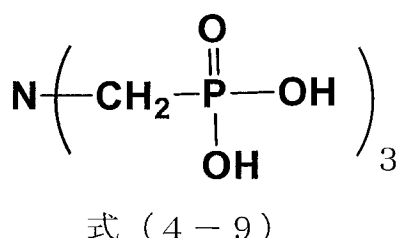
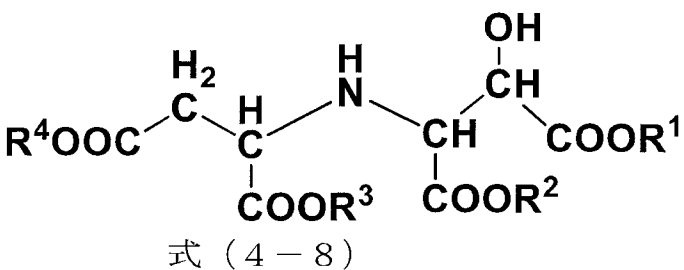
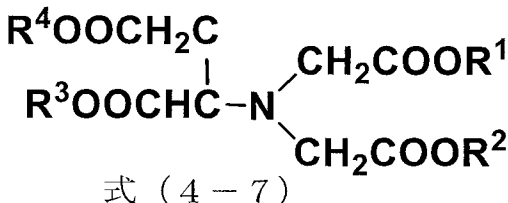
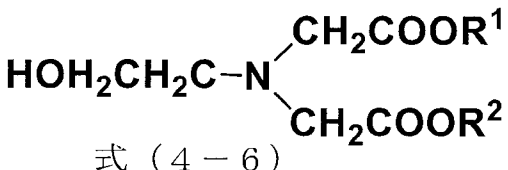
螯合劑與金屬離子形成錯合物之情況，若為具有複數羧基之螯合劑，雖螯合劑1分子與多價金屬離子1分子形成螯合錯合物，但於具有單數羧基之螯合劑之情況，羥基或磷酸基可進行螯合形成，且可形成於多價金屬離子1分子螯合複數螯合劑之螯合構造。

【0018】作為上述螯合劑可例示於下述。

【化4】



【化5】



上述式(4-1)~式(4-10)中之R¹~R⁵分別表示氫原子、鹼金屬或NH₄，作為鹼金屬舉例為鈉、鉀。R¹~R⁵可相同，亦可不同。尤其較佳使用R¹~R⁵分別為氫、鈉。

【0019】式(4-1)表示乙二胺四乙酸或其鹽，式(4-2)表示羥基乙二胺三乙酸或其鹽，式(4-3)表示二伸乙基三胺五乙酸或其鹽，式(4-4)表示氮基三乙酸或其鹽，式(4-5)

表示葡萄糖酸或其鹽，式(4-6)表示羥基乙基亞胺基三乙酸或其鹽，式(4-7)表示L-天門冬胺酸-N,N-二乙酸或其鹽，式(4-8)表示羥基亞胺基二琥珀酸或其鹽，式(4-9)表示胺基三亞甲基膦酸或其鹽，式(4-10)表示羥基乙烷膦酸或其鹽。

【0020】本發明中可使用1種螯合劑，亦可組合2種以上之螯合劑使用。

本發明中作為上述螯合劑係以式(4-1)表示之乙二胺四乙酸或其鹽為代表之螯合劑，可較佳地使用乙二胺四乙酸四鈉。

【0021】本發明之矽酸鈉水溶液之製造方法係包含將無水矽酸鈉、螯合劑與水於100~270℃加熱或加熱混合之步驟的製造方法，但典型上係將無水矽酸鈉與含有螯合劑之水溶液於100~180℃加熱或加熱混合之步驟的製造方法。使用含有螯合劑之水溶液之情況，可將螯合劑溶解於水中，準備螯合劑之濃度為例如0.001~10質量%濃度、或0.01~5質量%濃度之螯合劑水溶液而使用。

【0022】加熱溫度為100~270℃、或100~180℃、或110~180℃，可使用含有螯合劑之水蒸氣。例如於矽酸鈉水溶液之製造方法中，可於1大氣壓~60大氣壓、或1大氣壓~10大氣壓、或1.5大氣壓~10大氣壓之壓力下加熱或加熱混合，加熱時間可設為0.1~50小時。加熱時間亦可設為50小時以上，但就經濟上可設為至多50小時。

【0023】矽酸鈉水溶液可為矽酸鈉水溶液中之

$\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 之莫耳比為1~10，或1~4，或2~4左右之範圍者。該莫耳比依存於無水矽酸鈉(玻璃屑)中所含成分之莫耳比。

【0024】且，矽酸鈉水溶液之濃度係以無水矽酸鈉(玻璃屑)與水(含螯合劑之水溶液)之調配比例而決定，可以低濃度製造並濃縮，亦可將無水矽酸鈉(玻璃屑)溶解為如高濃度。一般矽酸鈉水溶液係以30質量%~50質量%銷售，但以此矽酸鈉作為原料製造製品時，亦可將矽酸鈉水溶液以水稀釋至1質量%~10質量%而使用。

【0025】認為無水矽酸鈉(玻璃屑)以水(熱水)加熱溶解時因存在螯合劑而使多價金屬離子與螯合劑高效率形成錯合物，於矽酸鈉水溶液中存在有具有以式(1)~式(3)表示之部分構造中之任一部分構造或該等部分構造中之2個以上之組合成之部分構造的螯合錯合物。式(1)~式(3)中，多價金屬離子以多價金屬離子M表示。

然而，由於螯合劑暴露於pH為9~14或10~13之高鹼水溶液中，故有螯合劑一部分構造分解之可能性，但隨後於製造活性矽酸水溶液時，由於藉由H型陽離子樹脂可將矽酸鈉之鈉離子與多價金屬離子一起去除，故認為矽酸鈉水溶液中存在有至少具有以式(1)~式(3)表示之部分構造中之任一部分構造或該等部分構造中之2個以上之組合成之部分構造的螯合錯合物。

【0026】本發明中，無水矽酸鈉(玻璃屑)以水(熱水)溶解時因含有上述螯合劑，而存在有於矽酸離子進行聚合

之前的矽酸離子單體與多價金屬離子 M 之螯合化合物。亦即，存在有包含含鈉之矽酸離子單體 (A1) 及化合物 (B) 之矽酸鹼水溶液 (水玻璃)，該化合物 (B) 係具有羧基、羥基、膦酸基或該等基之組合之螯合劑與多價金屬離子 M 鍵結而成者。

更具體而言，存在有包含含鈉之矽酸離子單體 (A1) 及化合物 (B) 之矽酸鹼水溶液 (水玻璃)，該化合物 (B) 含有以下述式 (1)~式 (3) 表示之部分構造中之至少 1 個部分構造。

無水矽酸鈉 (玻璃屑) 以水 (熱水) 溶解時，含鈉之矽酸離子為單體，但藉由加熱隨著時間經過，上述含鈉之矽酸離子單體變化為含鈉之膠體狀矽酸離子微胞。因此，無水矽酸鈉 (玻璃屑) 以水 (熱水) 溶解者，包含含鈉之矽酸離子單體 (A1) 及化合物 (B)，該化合物 (B) 係具有羧基、羥基、膦酸基或該等基之組合之螯合劑與多價金屬離子 M 鍵結而成者，進而可說是包含含鈉之膠體狀矽酸離子微胞 (A2) 之矽酸鹼水溶液。

更具體而言，包含含鈉之矽酸離子單體 (A1) 及化合物 (B)，該化合物 (B) 含有以下述 (1)~式 (3) 表示之部分構造中之至少 1 個部分構造，進而可說是包含含鈉之膠體狀矽酸離子微胞 (A2) 之矽酸鹼水溶液。

該變化過程由於多價金屬離子 M 係藉由螯合劑而形成螯合錯合物，故不會被組入至構成膠體狀矽酸離子微胞等之聚矽酸離子的二氧化矽網絡中，因此可藉陽離子交換而去除，亦可藉之後之超過濾去除。

【0027】上述多價金屬離子M係原料的無水矽酸鈉(玻璃屑)中所含之鹼金屬離子以外之多價金屬離子M。作為多價金屬離子M為例如鈣離子、鎂離子、鋁離子、鉍離子、銅離子、鎳離子、鈷離子、鐵離子、鈦離子、鉻離子、錳離子、鋅離子、銦離子、錫離子等係含於玻璃屑中。本發明之目的係獲得多價金屬離子M經減低，尤其是銅離子與鎳離子經減低之矽酸鈉水溶液及二氧化矽溶膠。

本發明中無水矽酸鈉(玻璃屑)以水加熱水所得之矽酸鈉水溶液，相對於矽酸鈉中之二氧化矽，含有300ppb以上之銅離子、120ppb以上之鎳離子。

【0028】本發明經過(a)步驟至(c)步驟可製造二氧化矽溶膠。

(a)步驟：將上述製造方法所得之矽酸鈉水溶液與陽離子交換樹脂接觸獲得活性矽酸水溶液之步驟，

(b)步驟：將(a)步驟所得之活性矽酸水溶液加熱獲得二氧化矽溶膠之步驟，

(c)步驟：將(b)步驟所得之二氧化矽溶膠進行超過濾之步驟。

【0029】(a)步驟所用之陽離子交換樹脂係具有可將氫離子與其他陽離子進行交換之官能基的陽離子交換樹脂。可使用磺酸型之H型強酸性陽離子交換樹脂或羧酸型之H型弱酸性陽離子交換樹脂，其中較佳將磺酸型強酸性陽離子交換樹脂調整為H型而使用。

該等磺酸型之強酸性陽離子交換樹脂可使用例如

ORGANO股份有限公司製，商品名AMBERLITE IR-120B。

【0030】(a)步驟係藉由陽離子交換而自矽酸鹼水溶液去除鹼金屬離子(尤其是鈉)而獲得活性矽酸水溶液之步驟。藉由陽離子交換亦自含有多價金屬離子之螯合劑將一部分多價金屬離子以陽離子交換而去除。

(a)步驟可使以 SiO_2 成分之濃度計為1~10質量%、或1~6質量%左右之濃度的矽酸鈉水溶液與陽離子交換樹脂接觸。接觸亦可以批式或管柱式進行，工業上可使用於離子交換塔中填充陽離子交換樹脂，並通液矽酸鈉水溶液之方法。可於通液速度以空間速度(1/hr)表示為1~30，溫度為10~80℃進行。

【0031】(a)步驟中，所得活性矽酸水溶液中所含之Cu含量，相對於 SiO_2 成分之質量為230ppb以下，例如180ppb以下，典型上為50ppb~180ppb且Ni含量相對於 SiO_2 成分之質量為140ppb以下，例如100ppb以下，典型上為50ppb~100ppb。

【0032】(a)步驟所得之活性矽酸水溶液之 SiO_2 濃度為例如下1~10質量%、或1~6質量%左右之濃度。

(a)步驟於陽離子交換之前或之後可任意進行陰離子交換。例如於矽酸鈉水溶液與陽離子交換樹脂接觸之前或接觸之後，可與陰離子交換樹脂接觸。作為陰離子交換樹脂可使用強鹼性陰離子交換樹脂或弱鹼性陰離子交換樹脂。

【0033】(b)步驟係將(a)步驟所得之活性矽酸水溶液加熱熟成製造二氧化矽溶膠之步驟。加熱溫度為50~180℃

左右之溫度。於超過 100°C 之溫度亦可加壓整粒，可使用密閉式加壓器或開放式加壓器。

攪拌下於上述溫度加熱進行二氧化矽之整粒，可製造二氧化矽溶膠。整粒時可使用多階段堆積(build up)步驟。亦即於上述活性矽酸水溶液中添加鹼性物質，作成 pH 為 9~11 之渣滓(heel)液後，於渣滓液中將上述活性矽酸水溶液帶電，可將二氧化矽粒子整粒。用以形成二氧化矽粒子之整粒時間為 1~100 小時左右，為了成為期望之二氧化矽粒徑而可調整整粒時間。

【0034】(c)步驟係將(b)步驟所得之二氧化矽溶膠進行超過濾之步驟。作為超過濾之步驟舉例為例如通過超過濾裝置之步驟。藉由通過超過濾裝置，可使二氧化矽溶膠之 SiO_2 濃度提高而濃縮。本發明中，可與濃縮一起將二氧化矽溶膠中之游離金屬離子、或螯合劑、源自上述矽酸鹼水溶液之含有金屬化合物之螯合劑(多價金屬離子之螯合化合物)自二氧化矽溶膠中去除。

於上述(b)步驟之二氧化矽粒子之整粒步驟中加熱之際，由於可將於(a)步驟未去除之殘存於活性矽酸水溶液中之多價金屬離子由螯合劑捕獲而形成螯合劑錯合物，故於活性矽酸中之矽酸單體或寡聚物形成聚矽酸(聚矽氧烷構造)成為二氧化矽粒子之過程，不會被拉至聚矽氧烷骨架中，而於二氧化矽溶膠中以游離狀態存在。因此，可藉由(c)步驟之超過濾步驟，將多價金屬離子之螯合化合物排出至系外，可製造二氧化矽溶膠中之金屬離子更減低之二氧

化矽溶膠。

(c)步驟於超過濾之前後亦可進行陽極子交換及/或陰離子交換。

【0035】經過本發明之(c)步驟所得之二氧化矽溶膠之Cu含量相對於SiO₂成分之總質量為180ppb以下，典型上為50ppb~180ppb，且Ni含量相對於SiO₂成分之總質量為100ppb以下，典型上為50ppb~100ppb。

(c)步驟之超過濾係使用乙酸纖維素膜、芳香族聚醯胺膜、聚乙烯醇膜、聚砜膜等之有機膜，或陶瓷膜，二氧化矽溶膠沿膜表面持續於一定方向流動，連續排出雜質(本案係螯合劑與多價金屬離子鍵結成之化合物)經濃縮之水，使二氧化矽溶膠高純度化，同時使二氧化矽溶膠之二氧化矽濃度提升而濃縮者。可使用膜之孔徑約為0.1μm~0.001μm或約0.01μm~0.001μm，劃分分子量為3萬~300萬左右者。作為超過濾條件，可根據膜之耐熱性、耐壓性等於可能範圍內實施，例如於有機膜之情況，可於溫度為10~80℃、壓力為0.3MPa以下過濾，於陶瓷膜之情況，可於溫度為300℃以下、壓力為10MPa以下過濾。

【0036】(c)步驟所得之二氧化矽溶膠中之二氧化矽粒子之粒徑係以平均一次粒徑(nm)表示，自藉由氮氣吸附法(BET法)測定之比表面積計算。(c)步驟中可獲得平均一次粒徑為1~500nm，或1~200nm，或5~100nm之二氧化矽粒子分散於水性介質中之二氧化矽溶膠。且，二氧化矽溶膠之二氧化矽濃度可於SiO₂為1~40質量%，5~40質量%，

10~30質量，20~30質量%之範圍內任意調整。

【0037】本發明之(c)步驟中，可於超過濾之前、超過濾之後、超過濾之前及之後之任一者中任意實施離子交換。作為離子交換可實施陽離子交換、陰離子交換、及陽離子與陰離子交換之組合。

本發明中，可將(a)步驟所得之活性矽酸水溶液及(c)步驟所得之二氧化矽溶膠以過濾器過濾去除粗大粒子。例如，可使用一次粒徑 $1.0\mu\text{m}$ 以上的二氧化矽粒子之去除率為50%以上之過濾器進行過濾。作為該等過濾器，可使用膜型過濾器、褶皺型過濾器、深型過濾器、線繞型過濾器、表面型過濾器、輥型過濾器、深褶皺型過濾器、含矽藻土型過濾等，其中可較佳地使用膜型過濾器。上述過濾器之絕對孔徑可設定為 $0.3\mu\text{m}\sim 3.0\mu\text{m}$ 。

【0038】可對(c)步驟所得之二氧化矽溶膠添加pH調整劑而任意設定於pH0.5~13，可設成鹼性二氧化矽溶膠、酸性二氧化矽溶膠。作為pH調整劑可使用習知之酸、鹼。作為酸舉例為硫酸、鹽酸、硝酸等之無機酸，甲酸、乙酸、草酸、檸檬酸、對甲苯磺酸等之有機酸，作為鹼舉例為NaOH、KOH、氨等之無機鹼，乙胺、二乙胺、三乙胺、單乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺等之胺等，氫氧化四甲銨、氫氧化四乙銨、氫氧化四丙銨、氫氧化四丁銨等之氫氧化4級銨。該等可單獨使用亦可作為混合物使用。

【0039】上述二氧化矽溶膠中之二氧化矽粒子之形狀可根據(b)步驟之二氧化矽粒子之整粒步驟而變化，可獲

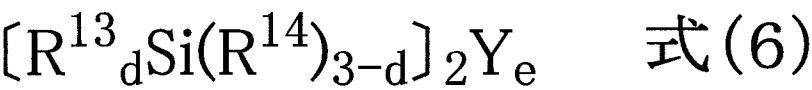
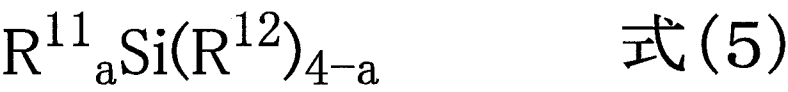
得(動態光散射法平均粒徑 nm)/(以氮氣吸附法測定之平均一次粒徑 nm)為例如 1.1~40，或 1.1~20，或 1.1~10，或 1.1~5，或 1.1~4之二氧化矽粒子。

【0040】又，上述二氧化矽溶膠之分散介質可自水性介質變更為有機溶劑。溶劑變更可藉由使用蒸發器之蒸發法，或使用超過濾膜之超過濾法進行。作為有機溶劑舉例為例如甲醇、乙醇、正丙醇、異丙醇、丁醇、甲基溶纖素乙酸酯、乙基溶纖素乙酸酯、丙二醇、丙二醇單甲醚、丙二醇單乙醚、甲基異丁基卡必醇、丙二醇單丁醚、丙二醇單甲醚乙酸酯、丙二醇單乙醚乙酸酯、丙二醇單丙醚乙酸酯、丙二醇單丁醚乙酸酯、甲苯、二甲苯、甲基乙基酮、環戊酮、環己酮、2-羥基丙酸乙酯、2-羥基-2-甲基丙酸乙酯、乙氧基乙酸乙酯、羥基乙酸乙酯、2-羥基-3-甲基丁酸甲酯、3-甲氧基丙酸甲酯、3-甲氧基丙酸乙酯、3-乙氧基丙酸乙酯、3-乙氧基丙酸甲酯、丙酮酸甲酯、丙酮酸乙酯、乙二醇單甲醚、乙二醇單乙醚、乙二醇單丙醚、乙二醇單丁醚、乙二醇單甲醚乙酸酯、乙二醇單乙醚乙酸酯、乙二醇單丙醚乙酸酯、乙二醇單丁醚乙酸酯、二乙二醇二甲醚、二乙二醇二乙醚、二乙二醇二丙醚、二乙二醇二丁醚、丙二醇二甲醚、丙二醇二乙醚、丙二醇二丙醚、丙二醇二丁醚、乳酸乙酯、乳酸丙酯、乳酸異丙酯、乳酸丁酯、乳酸異丁酯、甲酸甲酯、甲酸乙酯、甲酸丙酯、甲酸異丙酯、甲酸丁酯、甲酸異丁酯、甲酸戊酯、甲酸異戊酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸戊酯、乙酸異戊酯、乙酸

己酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、丙酸丙酯、丙酸異丙酯、丙酸丁酯、丙酸異丁酯、丁酸甲酯、丁酸乙酯、丁酸丙酯、丁酸異丙酯、丁酸丁酯、丁酸異丁酯、羥基乙酸乙酯、2-羥基-2-甲基丙酸乙酯、3-甲氧基-2-甲基丙酸甲酯、2-羥基-3-甲基丁酸甲酯、甲氧基乙酸乙酯、乙氧基乙酸乙酯、3-甲氧基丙酸甲酯、3-乙氧基丙酸乙酯、3-甲氧基丙酸乙酯、乙酸3-甲氧基丁酯、乙酸3-甲氧基丙酯、乙酸3-甲基-3-甲氧基丁酯、丙酸3-甲基-3-甲氧基丁酯、丁酸3-甲基-3-甲氧基丁酯、乙醯基乙酸甲酯、甲苯、二甲苯、甲基乙基酮、甲基丙基酮、甲基丁基酮、2-庚酮、3-庚酮、4-庚酮、環己酮、N,N-二甲基甲醯胺、N-甲基乙醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、N-甲基吡咯啉酮、4-甲基-2-戊醇、1-戊醇、1-己醇、1-辛醇、2-乙基-1-己醇、烯丙醇、苄醇、環己醇、1,2-乙二醇、1,2-丙二醇、2-甲氧基乙醇、2-乙氧基乙醇、2-丙氧基乙醇、2-(甲氧基乙氧基)乙醇、1-甲氧基-2-丙醇、二丙二醇單甲醚、二丙酮醇、乙基卡必醇、丁基卡必醇、二甲基乙醯胺、N-甲基吡咯啉酮、N-乙基吡咯啉酮、 γ -丁內酯、環己酮等。有機溶劑可使用1種或混合2種以上使用。

【0041】上述二氧化矽溶膠可於二氧化矽粒子表面經選自下述式(5)及式(6)表示之矽烷化合物所成之群中之至少一種矽烷化合物(矽烷偶合劑)進行表面被覆。

【化6】



式(5)中， R^{11} 表示丙烯醯氧基、甲基丙烯醯氧基、芳基、烷基、或具有環氧基、巰基、胺基或氰基之有機基，或該等之組合，上述官能基可含有氮原子、氧原子、硫原子，上述官能基為藉Si-C鍵鍵結於Si原子者， R^{12} 表示由烷氧基、醯氧基或鹵基所成之水解基， a 表示0~3，或1~3之整數。式(5)所示之矽烷化合物被覆二氧化矽粒子表面之情況，表示至少1個 R^{12} 之水解基於二氧化矽粒子表面形成Si-O-Si鍵。

式(6)中， R^{13} 表示烷基且藉由Si-C鍵與矽原子鍵結者， R^{14} 表示烷氧基、醯氧基或鹵基， Y 表示伸烷基、伸芳基、NH基或氧原子， d 表示0~3之整數， e 表示0或1之整數。式(6)所示之矽烷化合物被覆二氧化矽粒子表面之情況，表示至少1個 R^{14} 之基於二氧化矽粒子表面形成Si-O-Si鍵。

【0042】作為上述烷基，舉例為碳原子數1~10之烷基，例如甲基、乙基、正丙基、異丙基、環丙基、正丁基、異丁基、第二丁基、第三丁基、環丁基、1-甲基-環丙基、2-甲基-環丙基、正戊基、1-甲基-正丁基、2-甲基-正丁基、3-甲基-正丁基、1,1-二甲基-正丙基、1,2-二甲基-正丙基等。

且作為伸烷基可舉例為自上述烷基衍生之伸烷基。

作為芳基舉例為苯基、萘基、蒽基等，作為伸芳基為自上述芳基衍生之基，舉例為伸苯基、伸萘基、伸蒽基等。

作為上述烷氧基舉例為碳原子數1~10之烷氧基，例如甲氧基、乙氧基、正丙氧基、異丙氧基、正丁氧基、異丁氧基、第二丁氧基、第三丁氧基、正戊氧基、1-甲基-正丁氧基、2-甲基-正丁氧基等。

作為上述醯氧基舉例為碳原子數2~10之醯氧基，例如甲基羧氧基、乙基羧氧基、正丙基羧氧基、異丙基羧氧基、正丁基羧氧基等。

作為上述鹵基舉例為氟、氯、溴、碘等。

【0043】作為上述式(5)所示之矽烷化合物(矽烷偶合劑)舉例為例如四甲氧基矽烷、四氯矽烷、四乙醯氧基矽烷、四乙氧基矽烷、四正丙氧基矽烷、四異丙氧基矽烷、四正丁氧基矽烷、四乙醯氧基矽烷、甲基三甲氧基矽烷、甲基三氯矽烷、甲基三乙醯氧基矽烷、甲基三丙氧基矽烷、甲基三乙醯氧基矽烷、甲基三丁氧基矽烷、甲基三丙氧基矽烷、甲基三戊氧基矽烷、甲基三苯氧基矽烷、甲基三苄氧基矽烷、甲基三苯乙氧基矽烷、縮水甘油氧基甲基三甲氧基矽烷、縮水甘油氧基甲基三乙氧基矽烷、 α -縮水甘油氧基乙基三甲氧基矽烷、 α -縮水甘油氧基乙基三乙氧基矽烷、 β -縮水甘油氧基乙基三甲氧基矽烷、 β -縮水甘油氧基乙基三乙氧基矽烷、 α -縮水甘油氧基丙基三甲氧基矽

烷、 α -縮水甘油氧基丙基三乙氧基矽烷、 β -縮水甘油氧基丙基三甲氧基矽烷、 β -縮水甘油氧基丙基三乙氧基矽烷、 γ -縮水甘油氧基丙基三甲氧基矽烷、 γ -縮水甘油氧基丙基三乙氧基矽烷、 γ -縮水甘油氧基丙基三丙氧基矽烷、 γ -縮水甘油氧基丙基三丁氧基矽烷、 γ -縮水甘油氧基丙基三苯氧基矽烷、 α -縮水甘油氧基丁基三甲氧基矽烷、 α -縮水甘油氧基丁基三乙氧基矽烷、 β -縮水甘油氧基丁基三乙氧基矽烷、 γ -縮水甘油氧基丁基三甲氧基矽烷、 γ -縮水甘油氧基丁基三乙氧基矽烷、 δ -縮水甘油氧基丁基三甲氧基矽烷、 δ -縮水甘油氧基丁基三乙氧基矽烷、(3,4-環氧基環己基)甲基三甲氧基矽烷、(3,4-環氧基環己基)甲基三乙氧基矽烷、 β -(3,4-環氧基環己基)乙基三甲氧基矽烷、 β -(3,4-環氧基環己基)乙基三乙氧基矽烷、 β -(3,4-環氧基環己基)乙基三丙氧基矽烷、 β -(3,4-環氧基環己基)乙基三丁氧基矽烷、 β -(3,4-環氧基環己基)乙基三苯氧基矽烷、 γ -(3,4-環氧基環己基)丙基三甲氧基矽烷、 γ -(3,4-環氧基環己基)丙基三乙氧基矽烷、 δ -(3,4-環氧基環己基)丁基三甲氧基矽烷、 δ -(3,4-環氧基環己基)丁基三乙氧基矽烷、縮水甘油氧基甲基甲基二甲氧基矽烷、縮水甘油氧基甲基甲基二乙氧基矽烷、 α -縮水甘油氧基乙基甲基二甲氧基矽烷、 α -縮水甘油氧基乙基甲基二乙氧基矽烷、 β -縮水甘油氧基乙基乙基二甲氧基矽烷、 β -縮水甘油氧基乙基乙基二甲氧基矽烷、 α -縮水甘油氧基丙基甲基二甲氧基矽烷、 α -縮水甘油氧基丙基甲基二甲氧基矽烷、 β -縮水甘油氧基丙基甲基二甲氧基矽烷、 β -縮水甘油氧基丙基甲基二甲氧基矽烷

甲氧基矽烷、β-縮水甘油氧基丙基乙基二甲氧基矽烷、γ-縮水甘油氧基丙基甲基二甲氧基矽烷、γ-縮水甘油氧基丙基甲基二乙氧基矽烷、γ-縮水甘油氧基丙基甲基二丙氧基矽烷、γ-縮水甘油氧基丙基甲基二丁氧基矽烷、γ-縮水甘油氧基丙基甲基二苯氧基矽烷、γ-縮水甘油氧基丙基乙基二甲氧基矽烷、γ-縮水甘油氧基丙基乙基二乙氧基矽烷、γ-縮水甘油氧基丙基乙烯基二甲氧基矽烷、γ-縮水甘油氧基丙基乙烯基二乙氧基矽烷、乙基三甲氧基矽烷、乙基三乙氧基矽烷、乙烯基三甲氧基矽烷、乙烯基三氯矽烷、乙烯基三乙醯氧基矽烷、乙烯基三乙氧基矽烷、乙烯基三乙醯基矽烷、甲氧基苯基三甲氧基矽烷、甲氧基苯基三乙氧基矽烷、甲氧基苯基三乙醯氧基矽烷、甲氧基苯基三氯矽烷、甲氧基苄基三甲氧基矽烷、甲氧基苄基三乙氧基矽烷、甲氧基苄基三乙醯氧基矽烷、甲氧基苄基三氯矽烷、甲氧基苯乙基三甲氧基矽烷、甲氧基苯乙基三乙氧基矽烷、甲氧基苯乙基三乙醯氧基矽烷、甲氧基苯乙基三氯矽烷、乙氧基苯基三甲氧基矽烷、乙氧基苯基三乙氧基矽烷、乙氧基苯基三乙醯氧基矽烷、乙氧基苯基三氯矽烷、乙氧基苄基三甲氧基矽烷、乙氧基苄基三乙氧基矽烷、乙氧基苄基三乙醯氧基矽烷、乙氧基苄基三氯矽烷、異丙氧基苯基三甲氧基矽烷、異丙氧基苯基三乙氧基矽烷、異丙氧基苯基三乙醯氧基矽烷、異丙氧基苯基三氯矽烷、異丙氧基苄基三甲氧基矽烷、異丙氧基苄基三乙氧基矽烷、異丙氧基苄基三乙醯氧基矽烷、異丙氧基苄基三氯矽烷、第

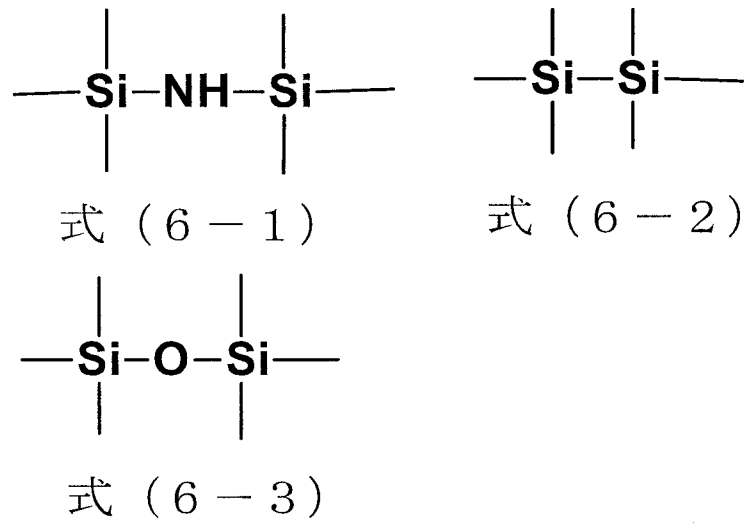
三丁氧基苯基三甲氧基矽烷、第三丁氧基苯基三乙氧基矽烷、第三丁氧基苯基三乙醯氧基矽烷、第三丁氧基苯基三氯矽烷、第三丁氧基苳基三甲氧基矽烷、第三丁氧基苳基三乙氧基矽烷、第三丁氧基苳基三乙醯氧基矽烷、第三丁氧基苳基三氯矽烷、甲氧基萘基三甲氧基矽烷、甲氧基萘基三乙氧基矽烷、甲氧基萘基三乙醯氧基矽烷、甲氧基萘基三氯矽烷、乙氧基萘基三甲氧基矽烷、乙氧基萘基三乙氧基矽烷、乙氧基萘基三乙醯氧基矽烷、乙氧基萘基三氯矽烷、 γ -氯丙基三甲氧基矽烷、 γ -氯丙基三乙氧基矽烷、 γ -氯丙基三乙醯氧基矽烷、3,3,3-三氯丙基三甲氧基矽烷、 γ -甲基丙烯氧基丙基三甲氧基矽烷、 γ -巰基丙基三甲氧基矽烷、 γ -巰基丙基三乙氧基矽烷、 β -氰基乙基三乙氧基矽烷、氯甲基三甲氧基矽烷、氯甲基三乙氧基矽烷、二甲基二甲氧基矽烷、苯基甲基二甲氧基矽烷、二甲基二乙氧基矽烷、苯基甲基二乙氧基矽烷、 γ -氯丙基甲基二甲氧基矽烷、 γ -氯丙基甲基二乙氧基矽烷、二甲基二乙醯氧基矽烷、 γ -甲基丙烯氧基丙基甲基二甲氧基矽烷、 γ -甲基丙烯氧基丙基甲基二乙氧基矽烷、 γ -巰基丙基甲基二甲氧基矽烷、 γ -巰基甲基二乙氧基矽烷、甲基乙烯基二甲氧基矽烷、甲基乙烯基二乙氧基矽烷等。

【0044】作為上述式(6)所示之矽烷化合物(矽烷偶合劑)舉例為例如亞甲基雙三甲氧基矽烷、亞甲基雙三氯矽烷、亞甲基雙三乙醯氧基矽烷、伸乙基雙三乙氧基矽烷、伸乙基雙三氯矽烷、伸乙基雙三乙醯氧基矽烷、伸丙基雙

三乙氧基矽烷、伸丁基雙三甲氧基矽烷、伸苯基雙三甲氧基矽烷、伸苯基雙三乙氧基矽烷、伸苯基雙甲基二乙氧基矽烷、伸苯基雙甲基二甲氧基矽烷、伸萘基雙三甲氧基矽烷、雙三甲氧基二矽烷、雙三乙氧基二矽烷、雙乙基二乙氧基二矽烷、雙甲基二甲氧基二矽烷等。

【0045】作為式(6)所示之矽烷化合物(矽烷偶合劑)可例示以下化合物。

【化7】



用。

[實施例]

【0047】

(材料準備)

無水矽酸鈉(玻璃屑)：準備 ORIENTAL SILICA CORPORATION公司製之玻璃屑。 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 莫耳比3.2。

乙二胺四乙酸四鈉：準備 CHELEST股份有限公司製，商品名 CHELEST OD。

經基乙烷膦酸：準備 CHELEST股份有限公司製，商品名 CHELEST PH-210。

葡萄糖酸鈉：準備 CHELEST股份有限公司製，商品名 CHELEST GB。

H型強酸性陽離子交換樹脂：市售之陽離子交換樹脂以硫酸水溶液作成H型而準備。

【0048】

(測定方法)

平均一次粒徑之測定：藉由氮氣吸附法(BET法)測定平均一次粒徑(nm)。

pH之測定：使用東亞 DKK股份有限公司製 pH測定裝置進行測定。

導電度之測定：使用東亞 DKK股份有限公司製導電度測定裝置進行測定。

多價金屬成分及其含量之測定：藉由 PERKIN ELMER

INC製ICP發光分析裝置進行定性及定量。

【0049】

(實施例1)

於容量3升之不鏽鋼製高壓釜容器中添加無水矽酸鈉玻璃屑159g及純水1041g及1質量%之乙二胺四乙酸四鈉水溶液0.02g，於150℃加熱1小時，作成二氧化矽濃度10質量%之矽酸鈉水溶液。該矽酸鈉水溶液於水溶液中所含之每二氧化矽之Cu、Ni之含有率分別為364 ppb、152ppb。於該矽酸鈉水溶液中添加純水，稀釋至二氧化矽濃度4質量%，通液至經填充H型強酸性陽離子交換樹脂(商品名：AMBERLITE IR-120B)之管柱，獲得二氧化矽濃度3.4質量%之活性矽酸水溶液。

其次，於內容積3升之玻璃製容器中饋入前述二氧化矽濃度10質量%之矽酸鈉水溶液29g與純水265g，攪拌下以油浴加熱至80℃。於其中花費6小時連續供給前述二氧化矽濃度3.4質量%之活性矽酸水溶液2261g，將液溫於80℃保持1小時40分鐘後，調節至100℃並保持4小時20分鐘。活性矽酸之供給結束後，液溫調節至98℃繼續加熱4小時，獲得反應液。該反應液係具有二氧化矽濃度3.2質量%，pH10.0，導電度427 μ S/cm，藉由氮氣吸附法所得之二氧化矽粒子之平均一次粒徑(BET法比表面積換算粒徑)13nm之二氧化矽溶膠。

接著，將該反應液2427g加熱至70℃，使用市售超過濾膜(劃分分子量20萬)濃縮至二氧化矽濃度成為約30質量

%，獲得二氧化矽溶膠236g。

該二氧化矽溶膠係二氧化矽濃度30.5質量%，pH9.2，導電度2020μS/cm，相對於二氧化矽之Cu含量為108ppb，相對於二氧化矽之Ni含量為92ppb。

進行與實施例1同樣操作，進行實施例2~9、比較例1~3及參考例1。其操作與結果示於下表。

【0050】

表1 無水矽酸鈉溶解條件

	X 1	X 2	X 3	X 4	X 5	X 6	X 7	X 8
實施例1	1 5 9	1 0 4 1	0. 0 2	0. 5	1. 7	1 0	1 5 0	1
實施例2	1 5 9	1 0 4 1	0. 2 1	5. 0	1 7. 2	1 0	1 5 0	1
實施例3	1 5 9	4 4 1	0. 0 2	0. 5	1. 7	2 0	1 5 0	1
實施例4	1 5 9	1 0 4 1	2. 0 6	5 0	1 7 2	1 0	1 5 0	1
實施例5	1 5 9	1 0 4 1	0. 0 2	0. 5	1. 7	1 0	1 0 0	1
實施例6	1 5 9	1 0 4 1	0. 0 2	0. 5	1. 7	1 0	2 5 0	0. 5
實施例7	1 5 9	2 5 5	0. 0 4	1. 0	3. 4	2 9	1 5 0	3
實施例8	1 5 9	1 0 4 1	0. 0 2	0. 5	1. 7	1 0	1 5 0	1
實施例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
參考例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顯示無水矽酸鈉(玻璃屑)朝水中之加熱溶解時之操作。

表1中，項目X1表示饋入不鏽鋼製高壓釜裝置之無水矽酸鈉(玻璃屑)之質量(g)，項目X2表示饋入不鏽鋼製高壓

釜裝置之純水質量(g)，項目X3係饋入不鏽鋼製高壓釜裝置之含螯合劑之水溶液質量(g)，實施例1~7與比較例3表示1質量%濃度之乙二胺四乙酸四鈉水溶液之質量(g)，實施例8表示1質量%濃度之羥基乙烷膦酸水溶液之質量(g)，實施例9表示1質量%濃度之葡萄糖酸鈉水溶液之質量(g)，參考例1表示0.02質量%濃度之乙二胺四乙酸四鈉水溶液之質量(g)。項目X4表示無水矽酸鈉(玻璃屑)溶解時之螯合劑相對於無水矽酸鈉(玻璃屑)之添加量(ppm)，項目X5表示無水矽酸鈉(玻璃屑)溶解時之螯合劑相對於無水矽酸鈉(玻璃屑)中之二氧化矽之添加量(ppm)，項目X6表示不鏽鋼製高壓釜裝置中之無水矽酸鈉(玻璃屑)中之二氧化矽濃度(%)，項目X7表示無水矽酸鈉(玻璃屑)於水中之加熱溶解溫度(℃)，項目X8表示無水矽酸鈉(玻璃屑)於水中之加熱溶解時間(小時)。

【0051】

表2 作成矽酸鈉水溶液（水玻璃）後之操作及物性

	X 9	X 1 0	X 1 1	X 1 2	X 1 3
實施例1	0	0	0	3 6 4	1 5 2
實施例2	0	0	0	3 2 9	1 4 0
實施例3	0	0	0	3 4 7	1 4 6
實施例4	0	0	0	3 4 8	1 3 9
實施例5	0	0	0	3 1 4	1 6 2
實施例6	0	0	0	3 6 9	1 7 0
實施例7	0	0	0	3 7 0	2 4 9
實施例8	0	0	0	3 2 5	1 8 7
實施例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	不溶解而無法測定	不溶解而無法測定
參考例1	0	0	0	3 5 9	1 4 0

表2中項目X9~X13係顯示作成矽酸鈉水溶液(水玻璃)後之操作與物性。

表2中，項目X9表示無水矽酸鈉(玻璃屑)以水加熱溶解作成矽酸鈉水溶液(水玻璃)後，添加於矽酸鈉水溶液(水玻璃)中之1質量%濃度之乙二胺四乙酸四鈉水溶液之質量(g)，項目X10表示無水矽酸鈉(玻璃屑)以水加熱溶解作成矽酸鈉水溶液(水玻璃)後，螯合劑相對於矽酸鈉水溶液(水玻璃)之添加量(ppm)，項目X11表示無水矽酸鈉(玻璃屑)以水加熱溶解作成矽酸鈉水溶液(水玻璃)後，螯合劑相對於矽酸鈉水溶液(水玻璃)中之二氧化矽的添加量(ppm)，項

目 X12 表示所得矽酸鈉水溶液(水玻璃)中之銅相對於二氧化矽的含量(ppb)，項目 X13 表示所得矽酸鈉水溶液(水玻璃)中之鎳相對於二氧化矽的含量(ppb)。

【0052】又，實施例 7 係進行至將無水矽酸鈉(玻璃屑)以水加熱溶解作成矽酸鈉水溶液(水玻璃)之試驗。且，比較例 3 由於無水矽酸鈉(玻璃屑)無法以水加熱溶解，故未進行以後之試驗。

【0053】

表3 製造活性矽酸水溶液時之操作及活性矽酸水溶液之物性

	Y 1	Y 2	Y 3	Y 4	Y 5
實施例1	2 9	2 6 5	2 2 6 1	1 3 8	8 1
實施例2	2 9	2 6 5	2 2 6 1	9 5	6 6
實施例3	1 5	2 7 9	2 2 6 1	1 3 4	8 7
實施例4	2 9	2 6 5	2 2 6 1	2 3	6 6
實施例5	3 0	2 6 5	2 2 6 1	2 2 5	1 0 4
實施例6	2 8	2 6 6	2 2 6 1	1 9 1	6 7
實施例8	2 9	2 6 5	2 2 6 1	1 1 4	1 3 1
實施例9	2 9	2 6 5	2 2 6 1	1 1 7	1 3 1
比較例1	3 0	2 6 4	2 2 6 1	1 4 0	1 2 8
比較例2	2 9	2 6 5	2 2 6 1	1 6 1	1 2 4
參考例1	2 9	2 6 5	2 2 6 1	1 3 4	1 1 1

表 3 顯示製造活性矽酸水溶液時之操作與所得活性矽酸水溶液之物性。

表 3 中，項目 Y1 表示矽酸鈉水溶液(水玻璃)之質量(g)，項目 Y2 表示用於稀釋而添加之純水質量(g)，項目 Y3

表示所得活性矽酸水溶液之質量(g)，項目Y4表示所得活性矽酸水溶液中銅相對於二氧化矽(SiO₂)之含量(ppb)，項目Y5表示所得活性矽酸水溶液中鎳相對於二氧化矽(SiO₂)之含量(ppb)。

【 0054】

表4 反應液(超過濾前之二氧化矽溶膠)之物性

	Z 1	Z 2	Z 3	Z 4
實施例1	3. 2	1 0. 0	4 2 7	1 3
實施例2	3. 1	1 0. 0	4 3 4	1 4
實施例3	3. 1	1 0. 1	4 0 7	1 3
實施例4	3. 2	1 0. 0	4 3 4	1 3
實施例5	3. 1	1 0. 0	4 1 4	1 3
實施例6	3. 1	9. 9	4 4 2	1 3
實施例8	3. 2	9. 9	4 2 7	1 3
實施例9	3. 2	9. 9	4 3 3	1 3
比較例1	3. 2	1 0. 0	4 4 1	1 4
比較例2	3. 1	9. 9	4 3 7	1 3
參考例1	3. 1	1 0. 0	4 3 5	1 3

表4顯示反應液(超過濾前之二氧化矽溶膠)之物性。

表4中，項目Z1表示二氧化矽溶膠之二氧化矽濃度(質量%)，項目Z2表示二氧化矽溶膠之pH，項目Z3表示二氧化矽溶膠之導電度(μS/cm)，項目Z4表示氮氣吸附法(BET法)所得之平均一次粒徑(nm)。

【 0055】

表5 超過濾後之二氧化矽溶膠之物性

	Z 5	Z 6	Z 7	Z 8	Z 9	Z 10	Z 11
實施例1	2 4 2 7	2 3 6	3 0. 5	9. 2	2 0 2 0	1 0 8	9 2
實施例2	2 4 5 5	2 5 1	2 8. 2	9. 3	1 7 8 3	6 4	5 0
實施例3	2 4 6 8	2 5 8	2 8. 3	9. 3	1 8 6 7	1 0 2	6 7
實施例4	2 4 6 1	2 4 1	3 1. 1	9. 1	2 1 2 0	1 3	3 5
實施例5	2 4 8 0	2 3 1	3 0. 6	9. 2	2 0 4 0	1 5 7	9 2
實施例6	2 4 7 6	2 4 4	3 0. 4	9. 2	2 0 2 0	1 6 8	4 9
實施例8	2 4 7 1	2 2 4	3 2. 2	9. 1	2 1 4 0	5 9	7 8
實施例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
參考例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顯示超過濾後之二氧化矽溶膠之物性。

表5中，項目Z5表示饋入超過濾裝置之二氧化矽溶膠之質量(g)，項目Z6表示通過超過濾裝置所得之二氧化矽溶膠之質量(g)，項目Z7表示通過超過濾裝置所得之二氧化矽溶膠之二氧化矽濃度(%)，項目Z8表示通過超過濾裝置所得之二氧化矽溶膠之pH，項目Z9表示通過超過濾裝置所得之二氧化矽溶膠之導電度(μS/cm)，項目Z10表示通過超過濾裝置所得之二氧化矽溶膠之銅相對於二氧化矽之含量(ppb)，項目Z11表示通過超過濾裝置所得之二氧化矽溶膠之鎳相對於二氧化矽之含量(ppb)。

【0056】上述實施例1~6與實施例8~9係於將無水矽酸鈉(玻璃屑)以水加熱溶解時事先存在螯合劑，可知與螯合

劑種類無關地，於(a)步驟之活性矽酸水溶液之階段及(c)步驟之二氧化矽溶膠之生成階段多價金屬經減低。

【0057】另一方面，比較例2係於活性矽酸水溶液形成後添加螯合劑者，所得二氧化矽溶膠無法成為多價金屬被充分減低者。

又，比較例3係將無水矽酸鈉(玻璃屑)以水加熱溶解之溫度為60℃，無法使無水矽酸鈉(玻璃屑)充分溶解。

【0058】進而，將無水矽酸鈉(玻璃屑)以水加熱溶解時之螯合劑含量，由參考例1可知即使為少量亦可發揮本發明效果。然而，於高度嫌棄多價金屬為雜質之用途中，有必要將該等進一步減低，相對無水矽酸鈉(玻璃屑)中之二氧化矽可設定為0.1~3000ppm，或0.1~300ppm。

[產業上之可利用性]

【0059】將無水矽酸鈉(玻璃屑)、螯合劑與水加熱獲得矽酸鈉水溶液之方法與使用該矽酸鈉水溶液(水玻璃)製造高純度二氧化矽溶膠之方法，所得之高純度二氧化矽溶膠可使用於一般用途例如鑄造用砂黏合劑、結合劑、紙漿用添加劑、皂用添加劑、醫藥品原料、土木建築材料用添加劑。尤其活用高純度之特徵，而於矽晶圓用研磨劑，或半導體裝置用研磨劑(CMP)、觸媒、觸媒用載體、高純度陶瓷原料、醫藥用純化之管柱、塑膠鏡片或玻璃表面之塗覆劑成分等中有用。

【發明申請專利範圍】

【請求項1】一種矽酸鈉水溶液之製造方法，係包含將無水矽酸鈉、螯合劑與水於100~270℃加熱混合之步驟，前述無水矽酸鈉係玻璃屑。

【請求項2】如請求項1之矽酸鈉水溶液之製造方法，其中前述加熱混合步驟係包含下述步驟之步驟：準備含有螯合劑之水溶液之步驟，與將前述無水矽酸鈉與該含有螯合劑之水溶液於100~270℃加熱混合之步驟。

【請求項3】如請求項1或2之矽酸鈉水溶液之製造方法，其中前述螯合劑之添加比例，相對於無水矽酸鈉中所含之 SiO_2 成分總質量，為0.1~3000 ppm。

【請求項4】如請求項1或2之矽酸鈉水溶液之製造方法，其中加熱時間為0.1~50小時。

【請求項5】如請求項1或2之矽酸鈉水溶液之製造方法，其中於1~60大氣壓之壓力下加熱混合。

【請求項6】如請求項1或2之矽酸鈉水溶液之製造方法，其中前述矽酸鈉水溶液中之 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 之莫耳比為1~10。

【請求項7】如請求項1或2之矽酸鈉水溶液之製造方法，其中前述螯合劑為具有羧基、羥基、磷酸基或該等基之組合之螯合劑。

【請求項8】如請求項1或2之矽酸鈉水溶液之製造方法，其中前述螯合劑為胺基羧酸系螯合劑、磷酸系螯合劑、葡萄糖酸系螯合劑或該等之金屬鹽。

【請求項9】如請求項1或2之矽酸鈉水溶液之製造方法，其中前述螯合劑為乙二胺四乙酸、羥基乙基乙二胺三乙酸、二仲乙基三胺五乙酸、氨基三乙酸、葡萄糖酸、羥基乙基亞胺基三乙酸、L-天門冬胺酸-N,N-二乙酸、羥基亞胺基二琥珀酸、胺基三亞甲基膦酸或羥基乙烷膦酸或該等之鹽。

【請求項10】一種活性矽酸水溶液之製造方法，其包含將如請求項1至9中任一項之製造方法所得之矽酸鈉水溶液與H型陽離子交換樹脂接觸之步驟。

【請求項11】一種二氧化矽溶膠之製造方法，其包含下述(a)步驟至(c)步驟：

(a)步驟：將如請求項1至9中任一項之製造方法所得之矽酸鈉水溶液與陽離子交換樹脂接觸獲得活性矽酸水溶液之步驟，

(b)步驟：將(a)步驟所得之活性矽酸水溶液加熱獲得二氧化矽溶膠之步驟，

(c)步驟：將(b)步驟所得之二氧化矽溶膠進行超過濾之步驟。

【請求項12】如請求項11之二氧化矽溶膠之製造方法，其中(a)步驟於上述矽酸鈉水溶液與陽離子交換樹脂接觸之前或接觸之後進而包含陰離子交換之步驟。

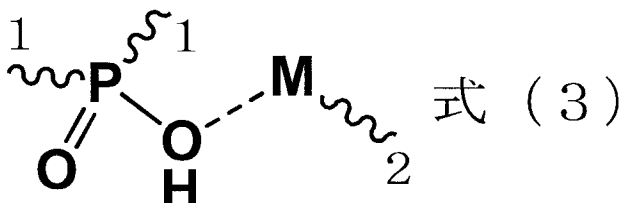
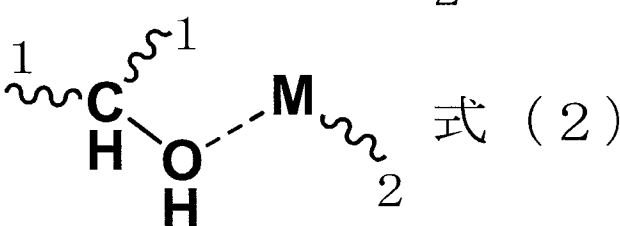
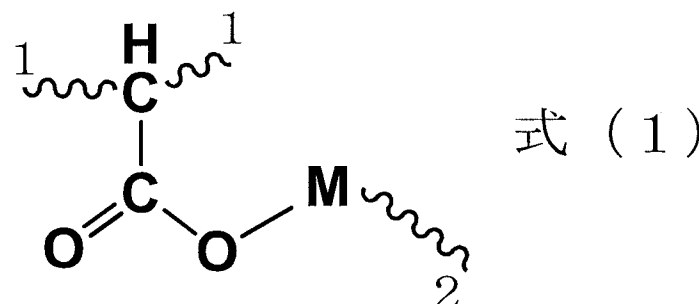
【請求項13】如請求項11之二氧化矽溶膠之製造方法，其中(c)步驟於將前述二氧化矽溶膠進行超過濾之前或超過濾之後包含進行陽極子交換及/或陰離子交換之步

驟。

【請求項 14】如請求項 11 至 13 中任一項之二氧化矽溶膠之製造方法，其中，(c)步驟所得之二氧化矽溶膠所含之 Cu 含量相對於 SiO₂ 成分之總質量為 180ppb 以下，且 Ni 含量相對於 SiO₂ 成分之總質量為 100ppb 以下。

【請求項 15】一種矽酸鈉水溶液，其包含含鈉之矽酸離子單體 (A1) 及化合物 (B)，該化合物 (B) 係具有羧基、羥基、膦酸基或該等基之組合之螯合劑與多價金屬離子 M 鍵結而成者。

【請求項 16】一種矽酸鈉水溶液，其包含含鈉之矽酸離子單體 (A1) 及化合物 (B)，該化合物 (B) 含有以下述 (1)~(3) 表示之部分構造中之至少 1 個部分構造，



(式中，M 表示多價金屬離子，波浪線 1 表示碳原子或磷原

子與鄰接原子之共價鍵，波浪線2表示多價金屬離子M與氧原子之離子鍵或表示多價金屬離子M與氮原子或氧原子之配位鍵，但波浪線2對於多價金屬離子M可存在複數個，及虛線表示多價金屬離子M與氧原子之配位鍵)。

【請求項17】如請求項15或16之矽酸鈉水溶液，其中多價金屬離子M係銅離子或鎳離子。

【請求項18】如請求項15或16之矽酸鈉水溶液，其中進而包含含鈉之膠體狀矽酸離子微胞(A2)。