

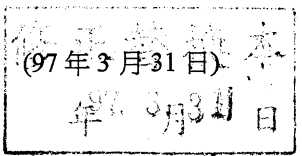
I298059

(此處由本局於收
文時黏貼條碼)

公告本

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

發明專利說明書



※申請案號：091105365

※申請日期：91年03月20日

※IPC分類：C01B³³/193

一、發明名稱：(中文/英文)

高莫耳比之活性矽酸鹼水溶液，其製造方法及利用方法

(Active alkali silicate solution with high mole ratio, its preparation and use)

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

東曹產業股份有限公司

(TOSOSANGYO CO., LTD.)

代表人：山本康志 (YAMAMOTO, YASUSHI) (中文/英文)

住居所或營業所地址：(中文/英文)

日本國東京都千代田區九段南 2-2-4

(2-2-4, Kudanminami, Chiyoda-Ku, Tokyo, Japan)

國籍：(中文/英文) 日本國 (JAPAN)

三、發明人：(共 1 人)

姓名：(中文/英文)

宮原行治 (MIYABARA Kouji)

國籍：(中文/英文) 日本國 (JAPAN)

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項☐第一款或☐第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1.日本國；2001年03月21日；特願2001-81298

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明有關一種莫耳比($\text{SiO}_2/(\text{A}_2\text{O}+\text{B})$)(A：鹼金屬，B： NH_3)、矽元素含量以及陰離子活性度高之矽酸鹼水溶液、其製造方法及其利用方法。

【先前技術】

一般稱為水玻璃之矽酸鹼水溶液為了保持溶液狀態而包含較多量之鹼離子，因而矽與鹼之莫耳比($\text{SiO}_2/(\text{A}_2\text{O}+\text{B})$)(A：鹼金屬，B： NH_3)通常小於 4。雖然溶液中含有矽酸離子及鹼離子，但由於負電荷量少而使陰離子活性低，因此陰離子活性指標之 ζ 電位在-14 至-40MV 以下之範圍。

另外，矽酸溶膠亦稱為膠體二氧化矽，其一次粒子中內部表面積並無結晶質部分，因此會分散於鹼性介質中。鹼係與矽膠表面反應而在鹼表面上作成負電荷，矽膠粒子由於具有負電荷而與粒子間因負電荷之排斥力而安定化。然而，由於基本上矽膠膠體物質表面大多存在有可形成負電荷之矽酸陰離子以外之矽烷醇(Si-OH)，因此負電荷量少而使 ζ 電位在-25 至-38MV 之範圍。

水玻璃藉由脫鹼作用獲得矽酸溶膠，但難以獲得在水玻璃及矽酸溶膠間之安定之中間體。亦即，脫鹼作用進行後之莫耳比會變高，所以水玻璃無法以溶液狀態保存。通常，莫耳比在 4.2 以上時，易引起二氧化矽析出，因此水玻璃無法以溶液狀態保存。

另一方面，期待獲得一種具有水玻璃之溶液性質、且矽酸溶膠之莫耳比及 SiO_2 濃度均高、及高莫耳比之矽酸鹼水溶液而可發展多樣用途。

亦即，期望出現一種可保有水玻璃之溶液性質、莫耳比、活性度及 SiO_2 濃度高之製程。

然而，水玻璃無法藉由簡單蒸發濃縮而提高莫耳比，例如水玻璃中莫耳比一般高如 4.0 之製品濃縮至 SiO_2 濃度為 30 重量%時會完全膠化。

又另一方面，膠體二氧化矽藉由截止過濾法進行濃縮(例如參考美國專利號 3,969,266、英國專利號 1,148,950、日本特開昭 58-15022 號)。二氧化矽呈粒子成長狀態之膠體二氧化矽雖然可藉截止過濾法充分濃縮，但水玻璃之離子等低分子量成分多，藉由截止過濾法之留持率低。又由於離子損

失多，因此水玻璃將失去原有之陰離子活性。

【發明內容】

本發明之目的係提供一種具有介於水玻璃及膠體二氧化矽之中間性質、莫耳比($\text{SiO}_2/(\text{A}_2\text{O}+\text{B})$)(A：鹼金屬，B： NH_3)以及矽含量高、且陰離子活性度高之矽酸鹼水溶液、其製造方法及利用方法。

本發明之矽酸鹼水溶液之特徵為：

(A) 矽與鹼以氧化物換算之莫耳比($\text{SiO}_2/(\text{A}_2\text{O}+\text{B})$)(A：鹼金屬，B： BH_3)為 4 至 30；

(B) SiO_2 濃度為 6.8 至 30 重量%。

據此本發明之矽酸鹼水溶液除了上述特徵(A)及(B)以外，較好滿足下列特徵(C)至(F)之一。

(C) ζ 電位在 -40 至 -80mV 之範圍。

(D) 測定 ^{29}Si -NMR 時，化學位移在 -100 至 -120ppm 內之峰面積為同一條件下測定 ^{29}Si -NMR 之水玻璃之化學位移在 -100 至 -120ppm 內之峰面積之 1.35 倍以上，且為同一條件下測定 ^{29}Si -NMR 之膠體二氧化矽之化學位移在 -100 至 -120ppm 內之峰面積之 1.20 倍以上。

(E) 依據吸光分光法測定之在波長領域 1000 至 200nm 範圍之透過率為 90 至 100%。

(F) 電傳導度為 2.1 至 35m S/cm。

本發明有關矽酸鹼水溶液之第一種製造方法，其特徵為：

使莫耳比($\text{SiO}_2/(\text{A}_2\text{O}+\text{B})$)(A：鹼金屬，B： NH_3)在 4 以下、矽之氧化物換算濃度(SiO_2 濃度)為 2.0 至 12.0 重量%之原料矽酸鹼水溶液依據電透析裝置進行脫鹼化作用。

第一種製造方法中，所得之脫鹼化溶液較好依據逆浸透膜法予以濃縮。

本發明又有關矽酸鹼水溶液之第二種製造方法，其特徵為：

使莫耳比($\text{SiO}_2/(\text{A}_2\text{O}+\text{B})$)(A：鹼金屬，B： NH_3)在 4 以下之原料矽酸鹼水溶液依據電透析裝置進行脫鹼化作用，

脫鹼化之溶液依據逆浸透膜法予以濃縮。

上述逆浸透較好使用截止分子量 100 至 20000 之耐鹼性複合膜進行。

又，本發明中，電透析後及/或逆浸透後所得之矽酸鹼水溶液亦可與陽

離子交換樹脂進行接觸處理。

本發明有關之矽酸鹼水溶液較好作為地基黏合劑之基劑。

【實施方式】

以下本發明將以具體例加以說明。

本發明有關之矽酸鹼水溶液具有介於水玻璃及膠體二氧化矽之中間性質、莫耳比($\text{SiO}_2/(\text{A}_2\text{O}+\text{B})(\text{A}:\text{鹼金屬}, \text{B}:\text{NH}_3)$)以及矽含量高、且陰離子活性度高。

亦即，本發明有關之矽酸鹼水溶液與一般之水玻璃相較，具有相對於鹼之矽含有量高之特徵。此處，所用之鹼代表鋰、鈉、鉀、銨等，最好為鈉。

本發明有關之矽酸鹼水溶液中，矽與鹼之莫耳比($\text{A})(\text{SiO}_2/(\text{A}_2\text{O}+\text{B})(\text{A}:\text{鹼金屬}, \text{B}:\text{NH}_3))$ 為4至30，較好9至26，又較好為12至21。又，鹼為鋰、鈉、鉀、銨等之時，莫耳比為換算為氧化物(A_2O ，但A:鹼金屬)算出之值，而鹼為銨之例中，係以氨為基準算出之值。又，鹼金屬可與銨併用。以下本說明書中，($\text{SiO}_2/(\text{A}_2\text{O}+\text{B})(\text{A}:\text{鹼金屬}, \text{B}:\text{NH}_3)$)僅單純略稱為"莫耳比"。

一般之水玻璃中進行脫鹼作用後，莫耳比($\text{SiO}_2/(\text{A}_2\text{O}+\text{B})(\text{A}:\text{鹼金屬}, \text{B}:\text{NH}_3)$)變高、二氧化矽析出而無法以溶液狀態保存，但本發明中可以溶液狀態安定存在。上述係認為可使陰離子存在變大。陰離子活性高及水玻璃中停止聚合可使鈉經脫鹽之矽酸陰離子活化，而因為電雙層作用而保持安定之故。

本發明有關之矽酸鹼水溶液中，矽換算氧化物之濃度， SiO_2 濃度(B)為6.8至30重量%，較好8至26重量%，更好為14至22重量%。

如此本發明有關之矽酸鹼水溶液具有與矽酸溶膠或膠體二氧化矽相同程度之矽濃度。

又，本發明之矽酸鹼水溶液，除了上述特徵(A)及(B)以外，較好滿足下列特徵(C)至(F)之一。

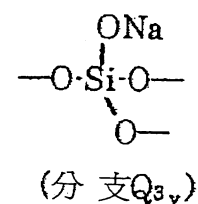
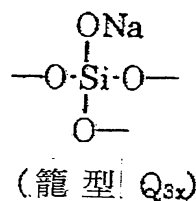
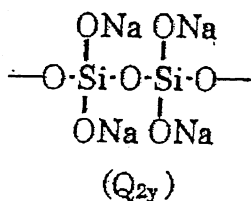
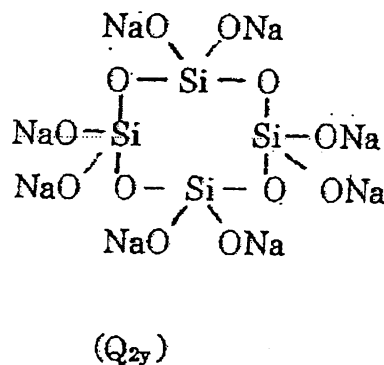
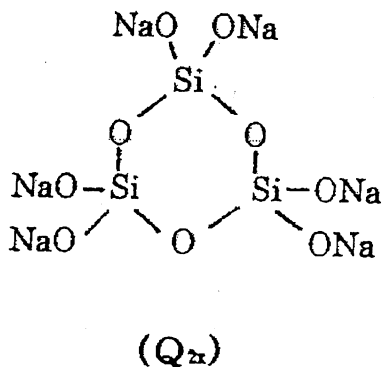
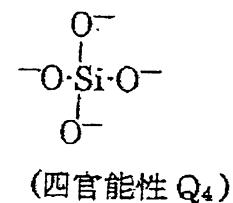
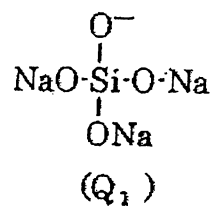
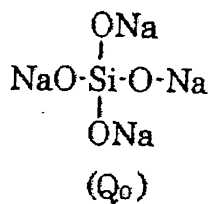
亦即，陰離子活性度以 ζ 電位評估，而本發明之矽酸鹼水溶液中 ζ 電位(C)較好為-40MV至-80MV，更好-50MV至-80MV，特佳為-58MV至-80MV之範圍。

ζ 電位係與粒子分散、凝集有關之參數。同種類之粒子於溶液中多數分散時，各粒子保有相同符號之電荷。因此，其電荷愈高愈好，其互相會排斥而不會凝集可長期保持安定。相反地，無電荷之例中，或混有相反符號物質之例中，粒子馬上凝集、沉澱。該粒子之電荷視溶液之 pH 而定。

本發明之矽酸鹼水溶液之上述 ζ 電位為負值，由於含有多數陰離子性分子，而具有高陰離子活性。

本發明之矽酸鹼水溶液中所含之陰離子性分子極微小，亦比膠體二氧化矽之膠體小。因而，本發明中亦存在有陰離子性粒子而未觀察到溶膠，可以實質上以溶液處理。前述情形可藉由後述之透過率加以證實。

陰離子性粒子之存在型態未必完全清楚，但認為可能係表面上有 SiO_2 之奈米等級之超微粒子存在。矽酸鹼之構造已知有下列數種，但本發明有關之矽酸鹼水溶液中認為屬於 1 至 2 種官能性之直鏈聚合物或多環矽酸陰離子少，而大多包含 3 官能性之 Q_{3x} 、3 官能性 Q_{3y} 、4 官能性 Q_4 。



一般之膠體二氧化矽存在有上述陰離子少，其 ζ 電位在-25MV 至-38MV 之程度。又，水玻璃含有陰離子，因為其高官能性之陰離子部分少，因此 ζ 電位在-14MV 至-40MV 之程度。

據此本發明有關之矽酸鹼水溶液由於具有高陰離子活性，因此預期可發展作為抄紙之留持改良劑、耐熱黏合劑、觸媒、無機塗佈劑、補強劑、防滑光澤劑、黏著劑、多孔質原料、絕緣材料等用途。

(D)測定 ^{29}Si -NMR 時，化學位移在-100 至-120ppm 內之峰面積為同一條件下測定 ^{29}Si -NMR 之水玻璃之化學位移在-100 至-120ppm 內之峰面積之 1.35 倍以上，更好為 1.35 至 2.5 倍，且為同一條件下測定 ^{29}Si -NMR 之膠體二氧化矽之化學位移在-100 至-120ppm 內之峰面積之 1.20 倍以上，更好為 1.20 至 1.33 倍。由此結果，本發明之矽酸鹼水溶液中屬於 1 至 2 個官能性直鏈聚合物或多環矽酸陰離子者少，而含有 3 官能性之 Q3x、3 官能性 Q3y、4 官能性 Q4。

又，峰面積係在基準線校正後，依據-100ppm 所得之縱軸與-120ppm 所得之縱軸與光譜曲線所圍出之面積計算出。

又本發明之矽酸鹼水溶液依據吸光分光法測得之波長領域 1000 至 200nm 內之透過率(E)較好為 90 至 100%，更好 95 至 100%。

通常之水玻璃之透過率雖與上述相同，但膠體二氧化矽之透過率在 200 至 380nm 以下極低為 10 至 0%。結果，本發明之矽酸鹼水溶液具有與水玻璃相近之特性。

又本發明之矽酸鹼水溶液之電傳導度(F)較好為 2.1 至 35mS/cm，更好 2.1 至 16 mS/cm，特佳 5.0 至 11.0 mS/cm。因此本發明之矽酸鹼水溶液由於電傳導度高，因此高脫鹽脂溶液由於矽酸陰離子不會凝集而可以安定地維持溶液態。

因此本發明之矽酸鹼水溶液具有介於水玻璃與膠體二氧化矽之中間性質、莫耳比及矽含量高且具有高陰離子活性度。

上述之新穎矽酸鹼水溶液之製法並無特別限制，但本發明者發現藉由以下說明之第一及第二製造方法，可有效率製得安定之新穎矽酸鹼水溶液。

本發明有關矽酸鹼水溶液之第一種製造方法，其特徵為：

使莫耳比 $(\text{SiO}_2/(\text{A}_2\text{O}+\text{B}))$ (A：鹼金屬，B： NH_3)在 4 以下、矽之氧化物

換算濃度(SiO_2 濃度)為 2.0 至 12.0 重量%之原料矽酸鹼水溶液依據電透析裝置進行脫鹼化作用。

原料矽酸鹼水溶液中矽酸與鹼(與前述鹼相同定義)之莫耳比($\text{SiO}_2/(\text{A}_2\text{O}+\text{B})(\text{A}: \text{鹼金屬}, \text{B}: \text{NH}_3)$)宜為 4 以下, 較好 1.5 至 4.0, 更好為 2.8 至 3.5 之程度。又, 矽之氧化物換算濃度(SiO_2 濃度)宜為 2.0 至 12.0 重量%, 較好 3.0 至 12.0 重量%, 更好為 4.5 至 12.0 重量%之程度。

電透析裝置如第 1 圖所示, 在陰極與陽極間, 交替平行配置陽離子交換膜 1 與陰離子交換膜 2, 交互形成脫鹽室 3 與濃縮室 4。該電透析裝置並未特別限定於使用以往公知者。亦即, 構成此種電透析裝置之電極、離子交換膜、及其他必要元件並未特別限定在公知使用者。例如, 離子交換膜可使用工業上使用之由磺酸基之一般陽離子交換基、四級銨基之陰離子交換基、及苯乙烯-二乙烯基苯共聚物等材料之補強基材所構成之碳氫化合物系陽離子交換膜及陰離子交換膜。又, 離子交換膜之材料可使用含氟聚合物所得之含氟離子交換膜。又, 電透析裝置由於供應至電透析之原料矽酸鹼水溶液為鹼性且濃縮成強鹼之故, 期望使用耐鹼性之離子交換膜。

電透析時, 於電透析裝置脫鹽室 3 中供應原料矽酸鹼水溶液, 於濃縮室 4 中供應水或稀氫氧化鹼水溶液而進行電透析。脫鹽室 3 使鹼金屬離子(例如 Na^+)通過陽離子交換膜 1 向濃縮室 4 側移動, 又氫氧化物離子(OH^-)通過陰離子交換膜 2 向濃縮室 4 側移動而進行脫鹽。另一方面, 濃縮室 4 為使自脫鹽室 3 移動出之鹼金屬離子與氫氧化物離子進行濃縮, 獲得氫氧化鹼水溶液。

電透析裝置之運轉條件係依據裝置大小、原料矽酸鹼水溶液之濃度等而異, 但較好調整至 0.6V/對之恆定電壓、原料矽酸鹼水溶液對脫鹽室之供給速度約 3.1 升/分鐘之程度。又, 水或稀氫氧化鹼水溶液供給至濃縮室之速度約 3.1 升/分鐘。

自脫鹽室 3 脫鹽後, 獲得鹼濃度降低之矽酸鹼水溶液(脫鹽溶液)。

為了使莫耳比($\text{SiO}_2/(\text{A}_2\text{O}+\text{B})$)高同時可抑制二氧化矽固形分析出, 由脫鹽室 3 脫鹽所得之矽酸鹼水溶液之莫耳比較好調整至 4.0 至 30, 更好 9 至 26, 特佳為 12 至 21 之程度。

電透析條件, 尤其是選擇適宜之電傳導度, 可調整矽酸鹼水溶液之莫

耳比平衡($\text{SiO}_2/(\text{A}_2\text{O}+\text{B})$)。通常，電傳導度高之例中， $\text{SiO}_2/(\text{A}_2\text{O}+\text{B})$ 低，又電傳導度之例中($\text{SiO}_2/(\text{A}_2\text{O}+\text{B})$)有變高之傾向。

又，第一製造方法中，原料矽酸鹼水溶液由於使用矽濃度較高者，因此所得矽酸鹼水溶液之矽濃度換算成 SiO_2 較好為 6.8 至 12 重量%，更好為 6.8 至 9 重量%之程度。

過去，矽酸鹼水溶液之電透析中，由防止離子交換膜阻塞及進行連續運轉之觀點觀之，通常使用相對較低濃度之原料矽酸鹼水溶液，其濃度換算成 SiO_2 ，頂多在 6.2 重量%之程度。相反地，本發明第一製法中，使用比上述 SiO_2 換算濃度高之原料矽酸鹼水溶液，而獲得 SiO_2 換算濃度高之脫鹼溶液(矽酸鹼水溶液)。該結果，可獲得具有前述特性(A)及(B)又更好滿足(C)至(F)之本發明有關之高莫耳比之活性矽酸鹼水溶液。

電透析中，自濃縮室 4 獲得氫氧化鹼水溶液。該氫氧化鹼水溶液在透析過程中，矽酸通過離子交換膜而移動，而有混入 0.1 至 1 重量%程度之微量矽酸之情況，但該微量矽酸混入對用途而言不成問題，例如，在為了調整製造矽酸溶膠時之起始物之矽酸鹼水溶液而使用鹼源時，可就此回收使用。又，亦可能用以製造 $\text{SiO}_2/\text{A}_2\text{O}$ 比低例之 JIS 1 號、2 號矽酸鹼、偏矽酸鈉、原矽酸鈉等。

又，電透析中使濃度室 4 之溶液滯留可降低鹼濃度。

本發明第一製造方法中，自上述脫鹽室所得之脫鹼溶液(矽酸鹼水溶液)亦可使用逆浸透膜法進一步濃縮。

又，脫鹼溶液中由於含有微量鹼，因此較好使用耐鹼性之複合膜做為逆浸透膜。又，該等逆浸透膜之截止分子量較好為 100 至 20000，更好 100 至 1000，特佳為 100 至 800 之範圍。逆浸透膜法之特點為可以不使水蒸發、以能量消耗小之形式除去水分，而是有價值回收物(此處為矽酸鹼)以溶液狀態安定且有效率地濃縮。例如，習知方法中膠體二氧化矽之濃縮方法，係升溫至水的沸點 100°C 而進行蒸發濃縮或減壓降低水的沸點而進行減壓蒸餾法，此特定加熱條件下為了使膠體二氧化矽粒子成長而在粒子表面上存在有若干矽酸陰離子而失去活性度。

另一方面，加壓下使用聚砒、聚丙烯腈、乙酸纖維素、硝基纖維素、纖維素等有機薄膜進行水分移除時，由能量方面及條件控制簡便觀之，一

般使用截止膜過濾法(參考美國專利號 3,969,266 或英國專利號 1,148,950 以及日本特開昭 58-15022)。

然而，截止過濾法依據電透析發現具有移除有效活性度高之矽酸陰離子之缺點。

相反地，以容積效率優異模組而言，在強鹼水溶液中安定之有機薄膜以立體方式構成之逆浸透膜法為一種省能源型之精簡、條件控制容易、不需加熱且不使有價值物質變質之濃縮回收方法。

逆浸透時之壓力較好調整至 4.0MPa 以下(逆浸透模組入口)，更好 3.2 至 3.8MPa 之程度。

又，溶液溫度宜調整至 35 至 40℃ 之程度。

如此併用逆浸透膜法，經電透析所得之矽酸鹼水溶液進一步濃縮時，宜濃縮為矽濃度換算為 SiO_2 較好為 3.0 至 30.0 重量%，更好 6.5 至 30 重量%之程度。

又，併用逆浸透膜法之例中，未必須使用上述之高矽濃度之溶液作為原料矽酸鹼水溶液。

亦即，本發明有關之矽酸鹼水溶液之第二種製造方法，其特徵為莫耳比($\text{SiO}_2/\text{A}_2\text{O}$)為 4 以下之原料矽酸鹼水溶液使用電透析裝置進行脫鹼，

經脫鹼之溶液依據逆浸透膜法濃縮。

原料矽酸鹼水溶液中矽酸與鹼(鹼同前述定義)之莫耳比($\text{SiO}_2/(\text{A}_2\text{O}+\text{B})$)為 4 以下，較好 1.5 至 4.0，更好為 2.8 至 3.5 之程度。又矽換算為氧化物之濃度(SiO_2 濃度)並無特別限定，但宜為 2.0 至 12.0 重量%，較好 3.0 至 12.0 重量%，更好 4.5 至 12.0 量%。

所用之電透析裝置及條件與前述第一製造方法相同。

脫鹽室 3 所得之鹼濃度降低之稀矽酸鹼水溶液(脫鹼溶液)，為了使莫耳比($\text{SiO}_2/(\text{A}_2\text{O}+\text{B})$)變高同時抑制二氧化矽固形分析出，莫耳比($\text{SiO}_2/(\text{A}_2\text{O}+\text{B})$)宜調整為 4.0 至 30，更好 9 至 26，特佳為 12 至 21 之程度。

又，該第二種製造方法脫鹼溶液之矽濃度換算為 SiO_2 計，較好為 3.0 至 10.0 重量%，更好 4.0 至 8.0 重量%之程度。

其次，第二種製造方法中，脫鹽室所得之脫鹼溶液依據逆浸透膜法濃

縮。

逆浸透膜法與前述相同方式進行。

依據該逆浸透膜法，可除去脫鹽溶液中之水分而進行脫鹼溶液(矽酸鹼水溶液)之濃縮。結果，可獲得符合前述特性(A)及(B)，更好符合(C)至(F)之本發明有關之高莫耳比之活性矽酸鹼水溶液。

本發明所得之高莫耳比比活性矽酸鹼水溶液之鹼濃度(換算氧化物計)雖減低至 0.4 重量%以下，但視需要，可進行與離子交換樹脂之接觸處理而進一步降低鹼濃度。離子交換樹脂並無特別限制但可使用 R-SO₃H 型、R-COOH 型、R-OH 型之陽離子交換樹脂。又，與離子交換樹脂之接觸處理在電透析後或逆浸透後進行均可。

依據電透析法所得或依據電透析法及逆浸透膜法所得之高莫耳比之活性矽酸鹼水溶液與陽離子交換膜直接進行接觸處理，進行鹼溶液中之脫鹼，可能使莫耳比($\text{SiO}_2/(\text{A}_2\text{O}+\text{B})$)調高。與陽離子交換樹脂之接觸，例如於 200 至 1000cm³ 之管柱塔中，充填 240 至 530 cm³ 之陽離子交換樹脂，水洗後 pH5.0 至 6.0，使矽酸鹼水溶液以流速 4 至 25 毫升/秒通過該管柱塔而進行。

上述本發明之高莫耳比之活性矽酸鹼水溶液具有廣泛種類之用途，而鹼含量少因此可作為地基固結劑。地基固結劑係在柔軟地基進行工地建築時，為了賦予地基強度及耐久性而注入地基內者。地基固結劑中若含鹼將有污染土壤或地下水之虞，但本發明中因為鹼含量極低而無污染之虞，而可使用。

又，本發明之高莫耳比之活性矽酸鹼水溶液具有作為膠體二氧化矽之前驅物之功能。由本發明之高莫耳比之活性矽酸鹼水溶液調製膠體二氧化矽時，一旦以無機酸調成酸性之後，為求安定調整矽酸鋁鹽或其他鹽濃度，作成不含鹽之膠體二氧化矽，使與表面電荷相平衡之量之正電離子廣泛分布於粒子周圍，使粒子可進行平均生長。依據該等方法可容易且價廉地製造高品質膠體二氧化矽。

依據本發明之高莫耳比之活性矽酸鹼水溶液，可應用於習知使用二氧化矽微粒子之各種領域中，例如可使用於耐熱性黏合劑、觸媒、包裝紙止滑、去止滑、各種塗料劑、晶圓研磨用之研磨劑、補強劑、凝集劑、噴墨

用固定劑等。

發明效果

依據上述本發明，提供一種具有介於水玻璃及膠體二氧化矽之中間性質、莫耳比($\text{SiO}_2/(\text{A}_2\text{O}+\text{B})$)以及矽含量高、且具有陰離子活性度之高矽酸鹼水溶液;其製造方法及其利用方法。

實施例

以下以實施例說明本發明，但本發明不限於該等實施例。

所用之電透析裝置以及逆滲透裝置之操作方法如下。

電透析裝置(德山公司製造)

陰離子交換膜(10片): AHA(商品名), 德山公司製造

陽離子交換膜(12片): AHA(商品名), 德山公司製造

電極材料: Ni 板

電極間距離: 26.2 毫米

陰離子交換膜與陽離子交換膜間之距離: 0.7 毫米

離子交換膜面積: $2\text{d m}^2/\text{片}$

逆浸透裝置(東麗工程公司製)

逆浸透膜: Millipore 膜(耐鹼性合成複合膜: 截止分子量 200, 膜面積 1.6 m^2 , $\phi 2.0 \times 40\text{L}$)

高壓循環泵(SUS316L/NBR)

常用: 5 至 12.5 升/分鐘, 40 kgf/cm^2

耐壓: 10 升/分鐘, 70 kgf/cm^2

螺旋容器: $\phi 2.0 \times 40\text{L}$ 用, FRP 耐壓 70 kgf/cm^2

蓄電池: 葉片式, 100c.c, 最高使用壓力 70 kgf/cm^2

實施例 1

作為原料之矽酸鹼水溶液具有下列比重及組成。

比重(15°C): 1.404

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

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

$\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ (莫耳比): 3.15

其進一步以水稀釋, 獲得矽酸濃度(換算為 SiO_2)為 6 重量%之矽酸鹼水

溶液。

所得之原料矽酸鹼水溶液供給至上述操作之電透析裝置之脫鹽室中，及對濃縮室供給稀氫氧化鈉溶液。

含有以 0.6V/對(累積電壓 6V/10 對)定電壓運轉之電極室之槽以電壓 9 至 10V 開始進行電透析，初期傳導度為 24mS/cm。電透析開始後，在傳導度為 4.5mS/cm 以下運轉。傳導度為 4.5mΩ/cm 以下之平均透析時間為 80 分鐘。由脫鹽室所得之脫鹼溶液之矽含量(SiO_2)為 6.4 量%，鹼含量(Na_2O)為 0.35 重量%。

由脫鹽室所得之脫鹼溶液供應至溫度控制在 30 至 40°C 之逆浸透裝置之濃縮槽中，以入口流量 10 升/分鐘、平均壓力 3.0MPa、通量(30°C)35 至 28kg/m² hr 之下濃縮，獲得具有下列組成及特性之高莫耳矽酸鈉水溶液。

(A) 莫耳比($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$)：14.8

(B) SiO_2 濃度：16.3 重量%

(C) ζ 電位：-58.6MV

(D) ^{29}Si -NMR 光譜圖示於第 2 圖。為比較用，在同一條件下測定之下列水玻璃及膠體二氧化矽之 ^{29}Si -NMR 光譜一起示於第 2 圖。

水玻璃：稀釋之 3 號矽酸鹼(東曹股份有限公司製造)

比重(15°C)：1.064

SiO_2 (%)：5.80

Na_2O (%)：1.90

$\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ (莫耳比)：3.15

ζ 電位：-27.5MV

膠體二氧化矽：杜邦公司製造 SM

比重(15°C)：1.216

SiO_2 (%)：30

Na_2O (%)：0.56

$\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ (莫耳比)：55.26

ζ 電位：-34.0MV

本發明之矽酸鹼水溶液之 ^{29}Si -NMR 光譜中化學位移在 -100 至 -120ppm 中之峰面積為水玻璃之峰面積之 2.28 倍，為膠體二氧化矽(杜邦公司製造 SM)

之 1.27 倍。

(E) 波長 1000 至 200nm 透過率：95 至 100%

紫外可見光吸光分光度分析結果示於第 3 圖。為比較用，在同一條件下測定之膠體二氧化矽(杜邦公司製造 SM)及下列膠體二氧化矽之紫外可見光分光度分析結果亦一起示於第 3 圖。

膠體二氧化矽：杜邦公司製造 HS-40

比重(15°C)：1.305

SiO₂(%)：40

Na₂O(%)：0.41

SiO₂/Na₂O(莫耳比)：100.68

ζ 電位：-36.7MV

(F) 電傳導度：7.5mS/cm

又，各種性質之測定法、測定裝置等如下。

(A) 莫耳比(SiO₂/Na₂O)：依據 JIS K1408 分析及算出 SiO₂、Na₂O。

(B) SiO₂ 濃度：依據 JIS K1408 分析 SiO₂。

(C) ζ 電位：使用 Backman Coluter 公司製之 DELSA 4403X 依據電泳光散射法測定。

(D) ²⁹Si-NMR 測定：使用日本電子公司製之 ALPHA-500 型(500MHz)。

(E) 透過率：使用日本分光公司製之 UV-550 型。

(F) 電傳導度：堀場製作所製之 ES-12 型。

實施例 2

作為原料之矽酸鹼水溶液具有下列比重及組成。

比重(15°C)：1.404

SiO₂(%)：28.12

Na₂O(%)：9.21

SiO₂/Na₂O(莫耳比)：3.15

其進一步以水稀釋，獲得矽酸濃度(換算為 SiO₂)為 7.7 重量%之矽酸鹼水溶液。

所得之原料矽酸鹼水溶液供給至上述操作之電透析裝置之脫鹽室中，及對濃縮室供給稀氫氧化鈉溶液。

含有以 0.6V/對(累積電壓 6V/10 對)定電壓運轉之電極室之槽以電壓 9 至 10V 開始進行電透析，初期傳導度為 24mS/cm。電透析開始後，在傳導度為 4.5 mS/cm 以下運轉。傳導度為 4.5mΩ/cm 以下之平均透析時間為 80 分鐘。由脫鹽室所得之脫鹼溶液之比重及組成如下。

比重(15°C)：1.060

SiO₂(%)：8.03

Na₂O(%)：0.78

SiO₂/Na₂O(莫耳比)：10.62

由脫鹽室所得之脫鹼溶液與離子交換樹脂接觸。亦即，於管柱塔(φ2.8xH63cm)中填入 280 cm³之弱酸性陽離子交換樹脂 Dianion WK40(日本鍊水公司製)，水洗後之 pH5.79，以流速 12.7 毫升/秒導入脫鹼水溶液 2000 毫升，進行脫鹽處理。

獲得具有下列組成及特性之高莫耳矽酸鈉水溶液。

(A) 莫耳比(SiO₂/Na₂O)：21.22

(B) SiO₂ 濃度：8.02 重量%

實施例 3

作為原料之矽酸鹼水溶液具有下列比重及組成。

比重(15°C)：1.404

SiO₂(%)：28.12

Na₂O(%)：9.21

SiO₂/Na₂O(莫耳比)：3.15

其進一步以水稀釋，獲得矽酸濃度(換算為 SiO₂)為 7.7 重量%之矽酸鹼水溶液。

所得之原料矽酸鹼水溶液供給至上述操作之電透析裝置之脫鹽室中，及對濃縮室供給稀氫氧化鈉溶液。

含有以 0.6V/對(累積電壓 6V/10 對)定電壓運轉之電極室之槽以電壓 9 至 10V 開始進行電透析，初期傳導度為 24mS/cm。電透析開始後，在傳導度為 4.5 mS/cm 以下運轉。傳導度為 4.5mΩ/cm 以下之平均透析時間為 80 分鐘。由脫鹽室所得之脫鹼溶液之比重及組成如下。

比重(15°C)：1.060

$\text{SiO}_2(\%)$: 8.03

$\text{Na}_2\text{O}(\%)$: 0.78

$\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ (莫耳比) : 10.62

由脫鹽室所得之脫鹼溶液供應至溫度控制在 30 至 40°C 之逆浸透裝置之濃縮槽中，以入口流量 10 升/分鐘、平均壓力 3.0MPa、通量(30°C)35 至 28kg/m²hr 之下濃縮，獲得具有下列組成及特性之矽酸鈉水溶液。

比重(15°C) : 1.121

$\text{SiO}_2(\%)$: 16.3

$\text{Na}_2\text{O}(\%)$: 1.45

$\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ (莫耳比) : 11.60

所得之矽酸鈉水溶液與離子交換樹脂接觸。亦即，於管柱塔($\phi 2.8 \times H 63 \text{cm}$)中填入 197 cm³之弱酸性陽離子交換樹脂 Dianion WK40(日本鍊水公司製)，水洗後之 pH5.60，以流速 6.41 毫升/秒導入脫鹼水溶液 1000 毫升，進行脫鹽處理。

獲得具有下列組成及特性之高莫耳矽酸鈉水溶液。

(A) 莫耳比($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$) : 28.88

(B) SiO_2 濃度 : 16.23 重量%

【圖式簡單說明】

第 1 圖為本發明所用電透析裝置之概略圖。

第 2 圖顯示本發明矽酸鈉水溶液、水玻璃及膠體二氧化矽(杜邦公司製 SM)之 ²⁹Si-NMR 光譜圖。

第 3 圖顯示本發明矽酸鈉水溶液、膠體二氧化矽(杜邦公司製 SM)及膠體二氧化矽(杜邦公司製 HS-40)之紫外可見光吸光分光分析結果。

【主要元件符號說明】

五、中文發明摘要：

本發明有關一種具有介於水玻璃及膠體二氧化矽之中間性質、莫耳比($\text{SiO}_2/\text{A}_2\text{O}$)以及矽含量高、且陰離子活性度高之矽酸鹼水溶液。

本發明之矽酸鹼水溶液之特徵為：

(A) 矽與鹼以氧化物換算之莫耳比($\text{SiO}_2/(\text{A}_2\text{O}+\text{B})$ (A：鹼金屬，B： NH_3)) 為 4 至 30；

(B) SiO_2 濃度為 6.8 至 30 重量%。

本發明又有關該矽酸鹼水溶液之製造方法，其特徵係使用電透析裝置使原料矽酸鹼水溶液進行脫鹼，視必要使脫鹼之溶液依據逆滲透膜法進行濃縮。

六、英文發明摘要：

The present invention provides an aqueous alkali silicate solution having an intermediate property between water glass and colloidal silica, a high mole ratio ($\text{SiO}_2/\text{A}_2\text{O}$) and high silicon content, and a high anion activity.

The aqueous alkali silicate solution of the present invention is characterized by (A) a mole ratio of silicon element to alkali metal element converting to their oxides ($\text{SiO}_2/(\text{A}_2\text{O}+\text{B})$ (A: alkali metal, B: NH_3)) is from 4 to 30, (B) the concentration of SiO_2 is from 6.8 to 30% by weight.

The present invention further provides a method for preparing an aqueous alkali silicate solution, which is characterized by dealkalizing a raw alkali silicate aqueous solution through use of electric dialysis device, and optionally concentrating the dealkalized solution by reverse osmosis.

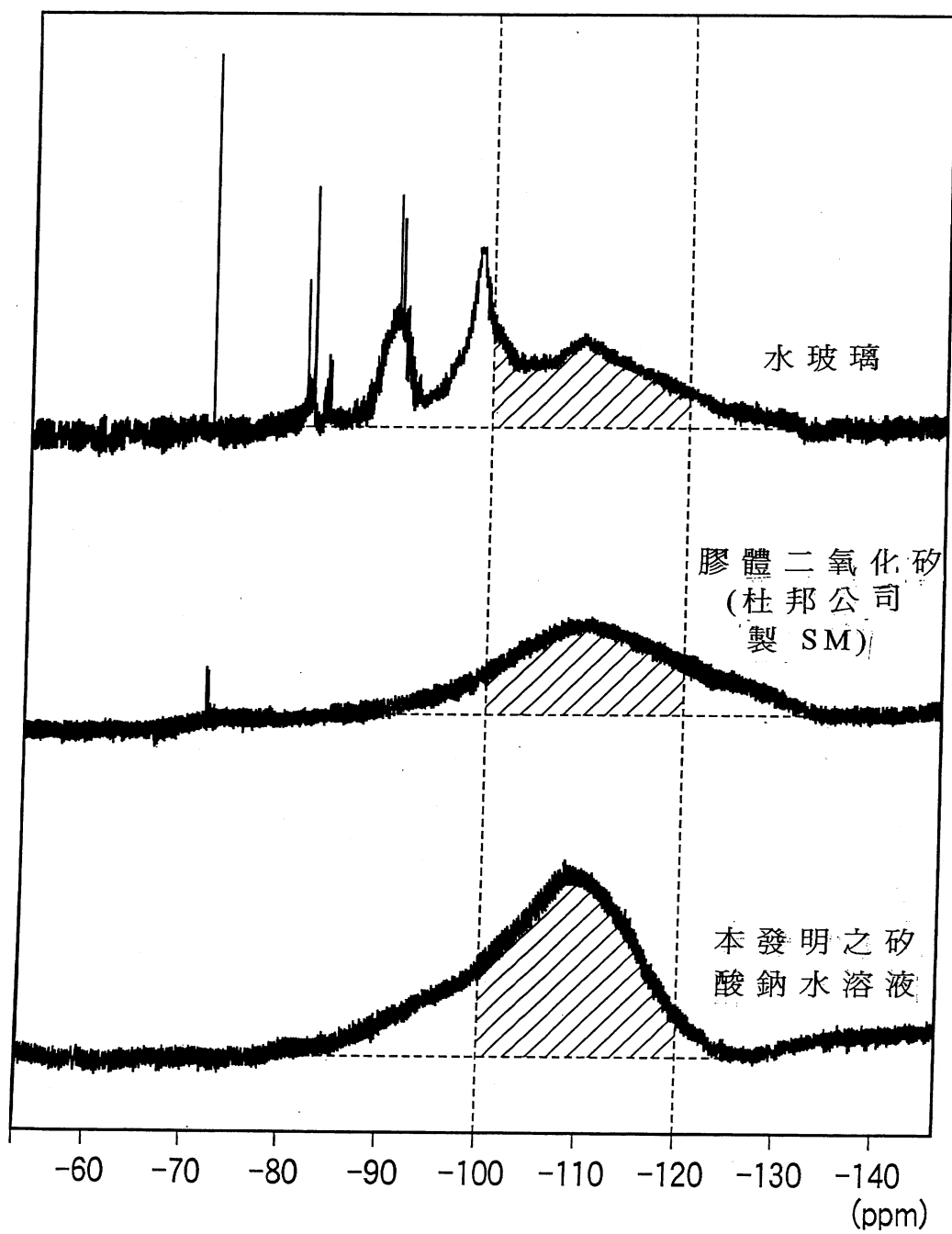
十、申請專利範圍：

1. 一種矽酸鹼水溶液，其特徵為
 - (A) 矽與鹼以氧化物換算之莫耳比($\text{SiO}_2/(\text{A}_2\text{O}+\text{B})$ (A：鹼金屬，B： NH_3)) 為 9 至 26；
 - (B) 矽之氧化物換算濃度(SiO_2 濃度) 為 6.8 至 30 重量%；且
 - (C) ζ 電位在 -40 至 -80MV 之範圍。
2. 如申請專利範圍第 1 項之矽酸鹼水溶液，其特徵為(D)測定 ^{29}Si -NMR 時，化學位移在 -100 至 -120ppm 內之峰面積為同一條件下測定 ^{29}Si -NMR 之水玻璃之化學位移在 -100 至 -120ppm 內之峰面積之 1.35 倍以上，且為同一條件下測定 ^{29}Si -NMR 之膠體二氧化矽之化學位移在 -100 至 -120ppm 內之峰面積之 1.20 倍以上。
3. 如申請專利範圍第 2 項之矽酸鹼水溶液，其特徵為(E)依據吸光分光法測定之在波長領域 1000 至 200nm 範圍之透過率為 90 至 100%。
4. 如申請專利範圍第 3 項之矽酸鹼水溶液，其特徵為(F)電傳導度為 2.1 至 35mS/cm。
5. 一種如申請專利範圍第 1 項之矽酸鹼水溶液之製造方法，其特徵為使莫耳比($\text{SiO}_2/(\text{A}_2\text{O}+\text{B})$ (A：鹼金屬，B： NH_3)) 在 4 以下、矽之氧化物換算濃度(SiO_2 濃度) 為 2.0 至 12.0 重量%之原料矽酸鹼水溶液藉由在陽極與陰極間交互配置有陽離子交換膜與陰離子交換膜而交互形成脫鹽室與濃縮室之電透析裝置而進行脫鹼化作用。
6. 如申請專利範圍第 5 項之方法，其特徵為所得之脫鹼化溶液藉由逆浸透膜法予以濃縮。
7. 一種如申請專利範圍第 1 項之矽酸鹼水溶液之製造方法，其特徵為使莫耳比($\text{SiO}_2/(\text{A}_2\text{O}+\text{B})$ (A：鹼金屬，B： NH_3)) 在 4 以下之原料矽酸鹼水溶液藉由在陽極與陰極間交互配置有陽離子交換膜與陰離子交換膜而交互形成脫鹽室與濃縮室之電透析裝置而進行脫鹼化作用，
脫鹼化之溶液藉由逆浸透膜法予以濃縮。
8. 如申請專利範圍第 6 或 7 項之矽酸鹼水溶液之製造方法，其特徵係使用截止分子量為 100 至 20000 之耐鹼複合膜進行逆浸透。
9. 如申請專利範圍第 5 或 7 項之矽酸鹼水溶液之製造方法，其特徵係電透析

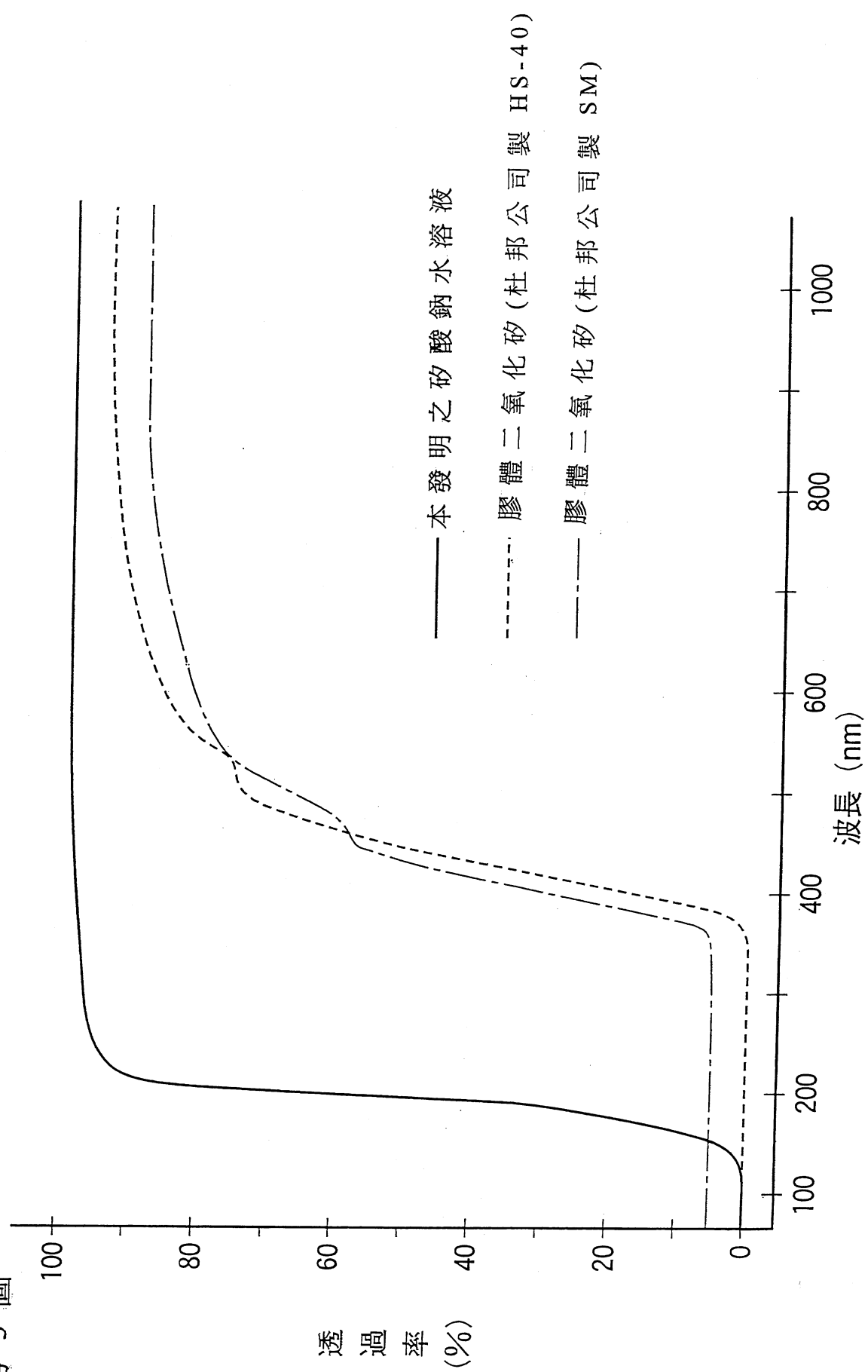
後及/或逆浸透後所得之矽酸鹼水溶液與陽離子交換樹脂進行接觸處理。

10. 如申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項之矽酸鹼水溶液，其使用於地基固結劑。

第 2 圖



第 3 圖



七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 () 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：