

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第1区分

【発行日】令和4年2月18日(2022.2.18)

【国際公開番号】WO2019/163992

【出願番号】特願2020-501086(P2020-501086)

【国際特許分類】

C 0 1 B 3 3 / 1 4 2 ( 2 0 0 6 . 0 1 )

B 8 2 Y 4 0 / 0 0 ( 2 0 1 1 . 0 1 )

【 F I 】

C 0 1 B 3 3 / 1 4 2

B 8 2 Y 4 0 / 0 0

10

【手続補正書】

【提出日】令和4年2月9日(2022.2.9)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

20

【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記(a)および(b)の工程を含むシリカゾルの製造方法であって、該シリカゾルの動的光散乱法による平均粒子径( $D_L$  nm)と窒素ガス吸着法による一次粒子径( $D_B$  nm)との比 $D_L / D_B$ が2.5以上であり、該 $D_L$ は30 nm乃至300 nmであり、かつ、電子顕微鏡観察による50 nm乃至1000 nmの範囲内の長さの粒子長を有する、細長い形状の非晶質コロイダルシリカ粒子が液状媒体に分散してなる $SiO_2$ 濃度が6質量%乃至30質量%のシリカゾルの製造方法；

(a)工程： $SiO_2$ 濃度が1質量%乃至30質量%であり、かつ、pHが2乃至5である原料となるシリカゾルに、 $SiO_2$ に対して質量比0.5%乃至1.9%となる量の無機酸、有機酸、及びそのアンモニウム塩からなる群より選ばれる少なくとも1種のアニオン源となる化合物と、アンモニアとを加える事を含む原料液を作製する工程、

30

(b)工程：(a)工程により得られた原料液を80乃至200で0.5時間乃至20時間加熱して、シリカゾルを製造する工程。

【請求項2】

(a)工程に用いる原料となるシリカゾルは、活性珪酸のコロイド水溶液が $SiO_2 / M_2O$ モル比(ただしMはナトリウム又はカリウムを表す。)1乃至4.5の珪酸アルカリ水溶液を、強酸型陽イオン交換樹脂、又は強酸型陽イオン交換樹脂及び強塩基型陰イオン交換樹脂に接触させる事により得られた活性珪酸のコロイド水溶液から製造されたものである請求項1に記載のシリカゾルの製造方法。

40

【請求項3】

(a)工程に用いる原料となるシリカゾルは、活性珪酸のコロイド水溶液が、前記珪酸アルカリ水溶液に更に強酸を加えて1乃至98の温度で処理した後に、該処理した水溶液を強酸型陽イオン交換樹脂、又は強酸型陽イオン交換樹脂及び強塩基型陰イオン交換樹脂に接触させる事により得られた活性珪酸のコロイド水溶液から製造されたものである請求項2に記載のシリカゾルの製造方法。

【請求項4】

(a)工程に用いる原料となるシリカゾルは、活性珪酸のコロイド水溶液が、前記珪酸アルカリ水溶液又は前記処理した水溶液を、強酸型陽イオン交換樹脂、又は強酸型陽イオン交換樹脂及び強塩基型陰イオン交換樹脂に接触する前又は後に更にカルボン酸型キレー

50

ト樹脂、水酸基型キレート樹脂、及び／又はアミン型キレート樹脂に接触させる事により得られた活性珪酸のコロイド水溶液から製造されたものである請求項 2 又は請求項 3 に記載のシリカゾルの製造方法。

【請求項 5】

(a) 工程に使用するアニオン源となる化合物が、硝酸、硫酸、リン酸、ホウ酸、フッ化水素酸、塩酸、酢酸、ギ酸、シュウ酸、クエン酸、乳酸、リンゴ酸、グルコン酸、酒石酸、エチレンジアミン四酢酸 (EDTA)、ジエチレントリアミン五酢酸 (DTPA)、及びそれらのアンモニウム塩からなる群より選ばれた少なくとも 1 種のアニオン源となる化合物である請求項 1 乃至請求項 4 のいずれか 1 項に記載のシリカゾルの製造方法。

【請求項 6】

(a) 工程に用いる原料となるシリカゾルのコロイド粒子の一次粒子径 ( $D_B$  または  $D_S$  nm) が 5 nm 乃至 50 nm である請求項 1 乃至請求項 5 の何れか 1 項に記載のシリカゾルの製造方法。

10

【請求項 7】

(a) 工程で加えられるアンモニアが、アンモニアガス又はアンモニア水溶液の形態で加えられるものである、請求項 1 乃至請求項 6 の何れか 1 項に記載のシリカゾルの製造方法。

【請求項 8】

(a) 工程が原料となるシリカゾルに上記アニオン源となる化合物を加え、その後前記アンモニアを加える工程を含む請求項 1 乃至請求項 7 の何れか 1 項に記載のシリカゾルの製造方法。

20

【請求項 9】

(a) 工程が原料となるシリカゾルに前記アンモニアを加え、その後前記アニオン源となる化合物を加え、その後前記アンモニアを加える工程を含む請求項 1 乃至請求項 7 の何れか 1 項に記載のシリカゾルの製造方法。

【請求項 10】

(a) 工程で得られる原料液の pH が 8 乃至 12 である請求項 1 乃至請求項 9 の何れか 1 項に記載のシリカゾルの製造方法。

【請求項 11】

(b) 工程における原料液の加熱は、オートクレーブ装置内で原料液を 100 乃至 180 で加熱する方法によりなされる請求項 1 乃至請求項 10 の何れか 1 項に記載のシリカゾルの製造方法。

30

【請求項 12】

(b) 工程で得られたシリカゾルを強酸性イオン交換樹脂及び／又は強塩基性イオン交換樹脂に接触させる工程を更に含む請求項 1 乃至請求項 11 の何れか 1 項に記載のシリカゾルの製造方法。

【請求項 13】

(b) 工程で得られたシリカゾルを、強酸性イオン交換樹脂及び／又は強塩基性イオン交換樹脂に接触させる前又は後に、カルボン酸型キレート樹脂、水酸基型キレート樹脂、及び／又はアミン型キレート樹脂と接触させる工程を更に含む請求項 12 に記載のシリカゾルの製造方法。

40

【請求項 14】

得られたシリカゾルの水性媒体を有機媒体に溶媒置換する工程を更に有する、請求項 1 乃至請求項 13 の何れか 1 項に記載のシリカゾルの製造方法。

【請求項 15】

前記シリカゾルにおいて、 $SiO_2$  に対する Ca 及び Mg の質量比がそれぞれ 0.01 ppm 乃至 50 ppm である請求項 1 乃至請求項 14 の何れか 1 項に記載のシリカゾルの製造方法。

【請求項 16】

前記シリカゾルにおいて、 $SiO_2$  に対する Na の質量比が 0.1 ppm 乃至 50 ppm

50

m及びKの質量比が0.1ppm乃至50ppmである請求項1乃至請求項15の何れか1項に記載のシリカゾルの製造方法。

【請求項17】

前記非晶質コロイダルシリカ粒子は、動的光散乱法による平均粒子径( $D_L$  nm)と窒素ガス吸着法による一次粒子径( $D_B$  nm)との比 $D_L/D_B$ が3乃至30である請求項1乃至請求項16の何れか1項に記載のシリカゾルの製造方法。

【請求項18】

前記シリカゾルが、酸性シリカゾル又はアンモニア型アルカリ性シリカゾルである請求項1乃至請求項17の何れか1項に記載のシリカゾルの製造方法。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0011

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0011】

すなわち本発明は、第1観点として、下記(a)および(b)の工程を含むシリカゾルの製造方法であって、該シリカゾルの動的光散乱法による平均粒子径( $D_L$  nm)と窒素ガス吸着法による一次粒子径( $D_B$  nm)との比 $D_L/D_B$ が2.5以上であり、該 $D_L$ は30nm乃至300nmであり、かつ、電子顕微鏡観察による50nm乃至1000nmの範囲内の長さの粒子長を有する、細長い形状の非晶質コロイダルシリカ粒子が液状媒体に分散してなる $SiO_2$ 濃度が6質量%乃至30質量%のシリカゾルの製造方法に関する；

(a)工程： $SiO_2$ 濃度が1質量%乃至30質量%であり、かつ、pHが2乃至5である原料となるシリカゾルに、 $SiO_2$ に対して質量比0.5%乃至1.9%となる量の無機酸、有機酸、及びそのアンモニウム塩からなる群より選ばれる少なくとも1種のアニオン源となる化合物と、アンモニアとを加える事を含む原料液を作製する工程、

(b)工程：(a)工程により得られた原料液を80乃至200で0.5時間乃至20時間加熱して、シリカゾルを製造する工程。

第2観点として、(a)工程に用いる原料となるシリカゾルは、活性珪酸のコロイド水溶液が $SiO_2/M_2O$ モル比(ただしMはナトリウム又はカリウムを表す。)1乃至4.5の珪酸アルカリ水溶液を、強酸型陽イオン交換樹脂、又は強酸型陽イオン交換樹脂及び強塩基型陰イオン交換樹脂に接触させる事により得られた活性珪酸のコロイド水溶液から製造されたものである第1観点到に記載のシリカゾルの製造方法に関する。

第3観点として、(a)工程に用いる原料となるシリカゾルは、活性珪酸のコロイド水溶液が、上記珪酸アルカリ水溶液に更に強酸を加えて1乃至98の温度で処理した後に、該処理した水溶液を強酸型陽イオン交換樹脂、又は強酸型陽イオン交換樹脂及び強塩基型陰イオン交換樹脂に接触させる事により得られた活性珪酸のコロイド水溶液から製造されたものである第2観点到に記載のシリカゾルの製造方法に関する。

第4観点として、(a)工程に用いる原料となるシリカゾルは、活性珪酸のコロイド水溶液が、上記珪酸アルカリ水溶液又は前記処理した水溶液を、強酸型陽イオン交換樹脂、又は強酸型陽イオン交換樹脂及び強塩基型陰イオン交換樹脂に接触する前又は後に更にカルボン酸型キレート樹脂、水酸基型キレート樹脂、及び/又はアミン型キレート樹脂に接触させる事により得られた活性珪酸のコロイド水溶液から製造されたものである第2観点又は第3観点到に記載のシリカゾルの製造方法に関する。

第5観点として、(a)工程に使用するアニオン源となる化合物が、硝酸、硫酸、リン酸、ホウ酸、フッ化水素酸、塩酸、酢酸、ギ酸、シュウ酸、クエン酸、乳酸、リンゴ酸、グルコン酸、酒石酸、エチレンジアミン四酢酸(EDTA)、ジエチレントリアミン五酢酸(DTPA)、及びそれらのアンモニウム塩からなる群より選ばれた少なくとも1種のアニオン源となる化合物である第1観点乃至第4観点的のいずれか一に記載のシリカゾルの製造方法に関する。

10

20

30

40

50

第 6 観点として、( a ) 工程に用いる原料となるシリカゾルのコロイド粒子の一次粒子径 (  $D_B$  または  $D_S$  nm ) が 5 nm 乃至 50 nm である第 1 観点乃至第 5 観点の何れかーに記載のシリカゾルの製造方法に関する。

第 7 観点として、( a ) 工程で加えられるアンモニアが、アンモニアガス又はアンモニア水溶液の形態で加えられるものである、第 1 観点乃至第 6 観点の何れかーに記載のシリカゾルの製造方法に関する。

第 8 観点として、( a ) 工程が原料となるシリカゾルに上記アニオン源となる化合物を加え、その後に上記アンモニアを加える工程を含む第 1 観点乃至第 7 観点の何れかーに記載のシリカゾルの製造方法に関する。

第 9 観点として、( a ) 工程が原料となるシリカゾルに上記アンモニアを加え、その後に上記アニオン源となる化合物を加え、その後に上記アンモニアを加える工程を含む第 1 観点乃至第 7 観点の何れかーに記載のシリカゾルの製造方法に関する。

第 10 観点として、( a ) 工程で得られる原料液の pH が 8 乃至 12 である第 1 観点乃至第 9 観点の何れかーに記載のシリカゾルの製造方法に関する。

10

20

30

40

50