

【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 2 部門第 1 区分

【発行日】平成21年12月24日(2009.12.24)

【公表番号】特表2009-529422(P2009-529422A)

【公表日】平成21年8月20日(2009.8.20)

【年通号数】公開・登録公報2009-033

【出願番号】特願2009-500277(P2009-500277)

【国際特許分類】

B 0 1 J 20/22 (2006.01)

B 0 1 J 20/30 (2006.01)

【F I】

B 0 1 J 20/22 A

B 0 1 J 20/30

【手続補正書】

【提出日】平成21年10月30日(2009.10.30)

【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】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

> 1 0 0 0 m²/g 表面積、> 1.0 mL/g 細孔体積、0.5 乃至 2 nm の細孔窓サイズを有し、金属前駆体と有機化合物から選ばれるリガンドの反応によって得られる有機無機混成体を用いた水分吸着剤。

【請求項 2】

金属前駆体と有機化合物から選ばれるリガンドの反応によって得られる有機無機混成体を含み、前記有機無機混成体の平均粒子サイズが、500 nm 以下である水分吸着剤。

【請求項 3】

前記金属前駆体が、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Re、Fe、Ru、Os、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Hg、Mg、Ca、Sr、Ba、Sc、Y、Al、Ga、In、Tl、Si、Ge、Sn、Pb、As、Sb または Bi から選ばれる 1 つ以上の金属または Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Re、Fe、Ru、Os、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Hg、Mg、Ca、Sr、Ba、Sc、Y、Al、Ga、In、Tl、Si、Ge、Sn、Pb、As、Sb または Bi から選ばれる 1 つ以上の金属化合物であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の水分吸着剤。

【請求項 4】

前記リガンドとして作用できる有機化合物が、カルボン酸基、カルボン酸アニオン基 (carboxylate)、アミノ基 (-NH₂)、イミノ基 (

>NH

)、アミド基 (-CONH₂)、スルホン酸基 (-SO₃H)、スルホン酸アニオン基 (-SO₃⁻)、メタンジチオ酸基 (-CS₂H)、メタンジチオ酸アニオン基 (-CS₂⁻)、ピリジン基、またはピラジン基から選ばれる 1 つ以上の官能基を有する分子またはその混合物であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の水分吸着剤。

【請求項 5】

前記カルボン酸官能基を有する有機化合物が ベンゼンジカルボン酸、ナフタレンジカルボン酸、ベンゼントリカルボン酸、ナフタレントリカルボン酸、ピリジンジカルボン酸、ビピリジルジカルボン酸、ギ酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、ヘキサンジオン酸、ヘプタンジオン酸、およびシクロヘキシルジカルボ

キシル酸から選ばれることを特徴とする請求項4に記載の水分吸着剤。

【請求項 6】

前記多孔性有機無機混成体が、クロムテレフタレート、鉄テレフタレート、またはバナジウムテレフタレートであることを特徴とする請求項5に記載の水分吸着剤。

【請求項 7】

前記多孔性有機無機混成体が、クロムテレフタレートであることを特徴とする請求項6に記載の水分吸着剤。

【請求項 8】

前記多孔性有機無機混成体が、細孔を有する立方体のクロムテレフタレートであることを特徴とする請求項7に記載の水分吸着剤。

【請求項 9】

前記多孔性有機無機混成体が、厚膜、薄膜、またはメンブレイン形態であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の水分吸着剤。

【請求項 10】

前記厚膜、薄膜、またはメンブレイン形態である多孔性有機無機混成体が、アルミナ、シリコン、ガラス、酸化インジウムスズ (ITO)、酸化インジウム亜鉛 (IZO)、耐熱性ポリマー材質または前記材質で表面処理された基板を反応物混合液に浸漬し、マイクロ波で加熱して製造することを特徴とする請求項9に記載の水分吸着剤。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0010

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0010】

本発明は水分吸着剤に関するものであって、より詳しくはナノサイズの細孔窓サイズを有する多孔性の有機無機混成体を活用した吸着剤であることを特徴とする。

【手続補正 3】

【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】

本発明は低温でも脱着が容易であり、低温吸着量と高温吸着量との差が大きい多孔性有機無機混成体を用いた吸着剤を提供することであって、本発明による吸着剤は $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ より大きな表面積、 1.0 mL/g より大きな細孔体積、 0.5 乃至 2 nm の細孔窓サイズを有し、有機物と無機物とを全て骨格の構成成分として含んでいることを特徴とし、室温の水分吸着量に対する 100 での水分吸着量の割合が 0.2 より小さい場合、さらに望ましい。

【手続補正 4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0012

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0012】

表面積及び細孔体積は前記の値より小さい場合、水分吸着剤としての効果が大きくなく、表面積及び細孔体積は大きければ大きいほど良いが、製造方法上、実質的に実現可能な範囲は表面積の場合の上限は $10000 \text{ m}^2/\text{g}$ 程度であり、細孔体積の上限は 1.0 mL/g 程度である。細孔窓サイズは 0.5 nm 以下であれば吸脱着の速度が遅くて吸脱着に必要な時間が増加するという問題点があり、 2.0 nm 以上であれば吸着体の構造が不安定になり、従って吸着剤の耐久性が非常に弱いという問題がある。また、従来の吸着剤の場合、

室温の水分吸着量に対する 100 における水分吸着量の割合が 0.5 乃至 1 程度の値であって、100 以下の温度では吸着された水分の 50 % 以下が脱着されて低温での脱着特性が良くない問題点があったが、本発明による吸着剤の場合は 100 以下の温度で吸着された水分の 80 % 以上が脱着される特性を有する。

【手続補正 5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0016

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0016】

本発明による吸着剤として使用される多孔性有機無機混成体は

1) 金属前駆体、リガンドとして作用できる有機化合物及び溶媒を混合して反応物混合液を製造する段階；及び

2) 前記反応物混合液に 0.3 GHz 乃至 300 GHz のマイクロ波を照射して 100 以上で加熱する段階；

とを含む製造方法によって製造され、前記の製造方法によって製造された多孔性有機無機混成体はナノサイズの細孔窓サイズを有し、粒子サイズの分布が均一であり、平均粒径が 500 nm 以下であり、望ましくは 10 乃至 500 nm であり、さらに望ましくは 200 nm 以下、なおさら望ましくは 100 nm 以下、最も望ましくは 50 nm 以下である多孔性有機無機混成体である。

【手続補正 6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0022

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0022】

有機無機混成体の代表的な例としては、クロムテレフタレート、バナジウムテレフタレート、鉄テレフタレートが挙げられ、その中でクロムテレフタレートが最もよく知られており、クロムテレフタレートの中でも巨大な細孔窓サイズを有する立方体 (Cubic) 形態の物質が現在効用性の側面から最も注目されている。

【手続補正 7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0030

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0030】

(Cr-BDCA-1)

テフロン (登録商標) 反応器に $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、HF 水溶液及び 1,4-ベンゼンジカルボン酸 (BDCA) を加えた後、蒸留水を加え、反応物の最終のモル比は $\text{Cr} : \text{HF} : \text{BDCA} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 1 : 1 : 275$ になるように行った。混合された反応物を室温で超音波を照射し、1 分間前処理して最大限均一な反応物になるように施して核の形成を容易にした。前処理された反応物を含有したテフロン (登録商標) 反応器をマイクロ波反応器 (CEM 社、モデル Mars-5) に装着し、2.45 GHz のマイクロ波を照射して 3 分かけて 210 に昇温させた。その後、210 で 1 分保持して反応させた後、室温で冷却後遠心分離、蒸留水を用いた洗滌、乾燥して有機無機混成体、クロムテレフタレート (Cr-BDCA) を得た。製造された Cr-BDCA の X-線回折分析の結果、2θ 値が略 3.3、5.2、5.9、8.5 及び 9.1 で特徴的な回折ピークを有することが示され、これから立方体の結晶性クロムテレフタレートが得られたことがわかった。本実施例から得られたクロムテレフタレート結晶の電子顕微鏡の写真は図 1 に示され、1.3 nm の平均細孔窓サイズを有する 30 乃至 40 nm の最も均一な粒子から構成されたことを示している。これで反応物の前処理を行い、マ

マイクロ波を照射して合成することにより、最も短い時間に非常に効果的に有機無機混成体が得られたことがわかった。

【手続補正 8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0031

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0031】

(Cr-BDCA-2)

実施例 1 から超音波による前処理を行わず、210 における反応時間を 1 分の代わりに 2 分で保持することを除いては実施例 1 と同一な方法で有機無機混成体を製造した。X - 線回折形態 (図 3 の a) から実施例 1 と同一な構造の物質が得られ、電子顕微鏡の写真から 40 乃至 50 nm 程度の均一な特性を有する有機無機混成体が得られたことがわかった。150 の真空において脱水の後、液体窒素の温度で測定した窒素吸着量は窒素相対圧 0.5 ($P/P_0 = 0.5$) で 1050 mL/g (46.9 mmol/g) と高く示され、また 30 で得られたベンゼンの吸着実験の結果、ベンゼン相対圧 0.5 ($P/P_0 = 0.5$) で 16 mmol/g の非常に高い吸着量を示した。この際、有機無機混成体の平均細孔窓サイズは 1.3 nm であった。図 4 には窒素及びベンゼンの吸着の等温線を示した。本実施例から製造された多孔性有機無機混成体の表面積と細孔体積はそれぞれ 3700 m^2/g 及び 1.9 mL/g であった。従って、本実施例から製造されたクロムテレフタレートナノ粒子は非常に大きな吸着容量を示し、細孔を有する結晶性の多孔性物質であることがわかり、吸着剤、触媒、触媒担体などで使用できることがわかる。