

【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6部門第1区分

【発行日】平成23年1月13日(2011.1.13)

【公表番号】特表2010-519542(P2010-519542A)

【公表日】平成22年6月3日(2010.6.3)

【年通号数】公開・登録公報2010-022

【出願番号】特願2009-550915(P2009-550915)

【国際特許分類】

G 01 N 30/88 (2006.01)

B 01 J 20/281 (2006.01)

【F I】

G 01 N 30/88 201G

G 01 N 30/88 101H

G 01 N 30/88 101K

G 01 N 30/88 101E

G 01 N 30/88 101D

G 01 N 30/88 201X

G 01 N 30/88 201W

G 01 N 30/88 101C

B 01 J 20/26 L

【手続補正書】

【提出日】平成22年11月16日(2010.11.16)

【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】

(i)ハイブリッド粒子の無機分が0モル%から25モル%以下の範囲の量で存在し、粒子の細孔が実質的に無秩序化されている；または

(ii)ハイブリッド粒子の無機分が25モル%から50モル%以下の範囲の量で存在し、粒子の細孔が実質的に無秩序化されており、粒子がクロマトグラフィー向上性細孔形状(C E P G)を有する。

多孔質無機／有機ハイブリッド粒子。

【請求項2】

ハイブリッド粒子の無機分が、アルミナ、シリカ、酸化チタン、酸化ジルコニアおよびセラミック材料からなる群から選択される、請求項1に記載の多孔質無機／有機ハイブリッド粒子。

【請求項3】

(i)SiO₂を0モル%から25モル%以下の範囲の量で含み、粒子の細孔が実質的に無秩序化されている；または

(ii)SiO₂を25モル%から50モル%以下の範囲の量で含み、粒子の細孔が実質的に無秩序化されており、粒子がクロマトグラフィー向上性細孔形状(C E P G)を有する。

多孔質無機／有機ハイブリッド粒子。

【請求項4】

粒子がクロマトグラフィー向上性細孔形状(C E P G)を有する、請求項1(i)また

は請求項 3 (i i) に記載の多孔質無機 / 有機ハイブリッド粒子。

【請求項 5】

多孔質無機 / 有機ハイブリッド粒子が、

(i) 式 I :

$$(\text{SiO}_2)_d / [R^2 ((R)_p (R^1)_q \text{SiO}_t)_m] ; (\text{I})$$

[式中、

R および R^1 は、それぞれ独立して、 $C_1 - C_{18}$ アルコキシ、 $C_1 - C_{18}$ アルキル、 $C_2 - C_{18}$ アルケニル、 $C_2 - C_{18}$ アルキニル、 $C_3 - C_{18}$ シクロアルキル、 $C_1 - C_{18}$ ヘテロシクロアルキル、 $C_5 - C_{18}$ アリール、 $C_5 - C_{18}$ アリールオキシまたは $C_1 - C_{18}$ ヘテロアリールであり；

R^2 は、 $C_1 - C_{18}$ アルキル、 $C_2 - C_{18}$ アルケニル、 $C_2 - C_{18}$ アルキニル、 $C_3 - C_{18}$ シクロアルキル、 $C_1 - C_{18}$ ヘテロシクロアルキル、 $C_5 - C_{18}$ アリール、 $C_1 - C_{18}$ ヘテロアリールであり；または不存在であり；各 R^2 は、2 個以上のケイ素原子に結合しており；

p および q は、それぞれ独立して、0 . 0 ~ 3 . 0 であり；

t は、0 . 5、1 . 0 または 1 . 5 であり；

d は、0 ~ 0 . 9 であり；

m は、1 ~ 20 の整数であり； R 、 R^1 および R^2 は、場合によって置換されており；但し：

(1) R^2 が不存在の場合、 $m = 1$ であり、 $0 < p + q \leq 3$ の場合、

【数 1】

$$t = \frac{(4-(p+q))}{2}$$

であり；

(2) R^2 が存在する場合、 $m = 2 ~ 20$ であり、 $p + q \geq 2$ の場合、

【数 2】

$$t = \frac{(3-(p+q))}{2}$$

である] を有する；

(i i) 式 II :

$$(\text{SiO}_2)_d / [(R)_p (R^1)_q \text{SiO}_t] \quad (\text{II})$$

[式中、

R および R^1 は、それぞれ独立して、 $C_1 - C_{18}$ アルコキシ、 $C_1 - C_{18}$ アルキル、 $C_2 - C_{18}$ アルケニル、 $C_2 - C_{18}$ アルキニル、 $C_3 - C_{18}$ シクロアルキル、 $C_1 - C_{18}$ ヘテロシクロアルキル、 $C_5 - C_{18}$ アリール、 $C_5 - C_{18}$ アリールオキシまたは $C_1 - C_{18}$ ヘテロアリールであり；

d は、0 ~ 0 . 9 であり；

p および q は、それぞれ独立して、0 . 0 ~ 3 . 0 であり、但し $p + q = 1$ の場合、 $t = 1 . 5$ あり； $p + q = 2$ の場合、 $t = 1$ あり；または $p + q = 3$ の場合、 $t = 0 . 5$ ある] を有する；

(i i i) 式 III :

$$(\text{SiO}_2)_d / [R^2 ((R^1)_r \text{SiO}_t)_m] \quad (\text{III})$$

[式中、

R^1 は、 $C_1 - C_{18}$ アルコキシ、 $C_1 - C_{18}$ アルキル、 $C_2 - C_{18}$ アルケニル、 $C_2 - C_{18}$ アルキニル、 $C_3 - C_{18}$ シクロアルキル、 $C_1 - C_{18}$ ヘテロシクロアルキル、 $C_5 - C_{18}$ アリール、 $C_5 - C_{18}$ アリールオキシまたは $C_1 - C_{18}$ ヘテロアリールであり；

R^2 は、 $C_1 - C_{18}$ アルキル、 $C_2 - C_{18}$ アルケニル、 $C_2 - C_{18}$ アルキニル、 $C_3 - C_{18}$ シクロアルキル、 $C_1 - C_{18}$ ヘテロシクロアルキル、 $C_5 - C_{18}$ アリ-

ル、 $C_1 - C_{1,8}$ ヘテロアリールであり；または不存在であり；各 R^2 は、2 個以上のケイ素原子に結合しており；

d は、0 ~ 0.9 であり；

r は、0 または 1 であり、但し、 $r = 0$ の場合、 $t = 1.5$ であり；または $r = 1$ の場合、 $t = 1$ であり；または $r = 2$ の場合、 $t = 0.5$ であり；

m は、1 ~ 20 の整数である] を有する；

(i v) 式 I V :

$(A)_x (B)_y (C)_z \quad (I V)$

[式中、繰り返し単位 A、B および C の順序は、ランダム、ブロックまたはランダムおよびブロックの組合せであって良く；

A は、1 個以上の繰り返し単位 A または B に有機結合を介して共有結合している有機繰り返し単位であり；

B は、1 個以上の繰り返し単位 B または C に無機シロキサン結合を介して結合しており、1 個以上の繰り返し単位 A または B に有機結合を介してさらに結合していくオルガノシロキサン繰り返し単位であり；

C は、1 個以上の繰り返し単位 B または C に無機結合を介して結合している無機繰り返し単位であり；

x および y は正数であり、 z は非負数であり、 $z = 0$ の場合、 $0.002 \times / y^{2/10}$ であり、 $z = 0$ の場合、 $0.0003(y/z)^{5/00}$ であり、 $0.002 \times / (y+z)^{2/10}$ である] を有する；または

(v) 式 V :

$(A)_x (B)_y (B^*)_y^* (C)_z \quad (V)$

[式中、繰り返し単位 A、B、 B^* および C の順序は、ランダム、ブロックまたはランダムおよびブロックの組合せであって良く；

A は、1 個以上の繰り返し単位 A または B に有機結合を介して共有結合している有機繰り返し単位であり；

B は、1 個以上の繰り返し単位 B または B^* または C に無機シロキサン結合を介して結合しており、1 個以上の繰り返し単位 A または B に有機結合を介してさらに結合していくオルガノシロキサン繰り返し単位であり；

B^* は、1 個以上の繰り返し単位 B または B^* または C に無機シロキサン結合を介して結合しているオルガノシロキサン繰り返し単位であり； B^* は、反応性（即ち、重合可能な）有機成分を有さず、重合後に脱保護ができる保護官能基をさらに有して良いオルガノシロキサン繰り返し単位であり；

C は、1 個以上の繰り返し単位 B または B^* または C に無機結合を介して結合している無機繰り返し単位であり；

x および y は正数であり、 z は非負数であり、 $z = 0$ の場合、 $0.002 \times / (y+y^*)^{2/10}$ であり、 $z = 0$ の場合、 $0.0003(y+y^*)/z^{5/00}$ であり、 $0.002 \times / (y+y^*+z)^{2/10}$ である] を有する、請求項 3 に記載の多孔質無機／有機ハイブリッド粒子。

【請求項 6】

粒子が、

(i) $40 \sim 1100 \text{ m}^2 / \text{g}$ の表面積、好ましくは $80 \sim 500 \text{ m}^2 / \text{g}$ の表面積、または $800 \sim 1100 \text{ m}^2 / \text{g}$ の表面積を有し、

(i i) $0.2 \sim 1.5 \text{ cm}^3 / \text{g}$ 、好ましくは $0.6 \sim 1.3 \text{ cm}^3 / \text{g}$ のマイクロ細孔体積を有し、

(i i i) $110 \text{ m}^2 / \text{g}$ 未満、好ましくは $105 \text{ m}^2 / \text{g}$ 未満、より好ましくは $80 \text{ m}^2 / \text{g}$ 未満、さらにより好ましくは $50 \text{ m}^2 / \text{g}$ 未満のマイクロ細孔表面積を有し、

(i v) $20 \sim 1000$ 、好ましくは $30 \sim 300$ 、より好ましくは $60 \sim 200$ 、さらにより好ましくは $80 \sim 140$ の平均細孔直径を有し、または

(v) $0.1 \mu\text{m} \sim 300 \mu\text{m}$ 、好ましくは $0.1 \mu\text{m} \sim 30 \mu\text{m}$ の平均サイズを有す

る、

請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の多孔質無機 / 有機ハイブリッド粒子。

【請求項 7】

粒子が、1 ~ 14 の pH、好ましくは 10 ~ 14 の pH、または 1 ~ 5 の pH において加水分解安定性である、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の多孔質無機 / 有機ハイブリッド粒子。

【請求項 8】

有機物含有量が、10 ~ 40 % 炭素、好ましくは 25 ~ 40 % 炭素、または 15 ~ 35 % 炭素、より好ましくは 25 ~ 35 % 炭素である、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の多孔質無機 / 有機ハイブリッド粒子。

【請求項 9】

粒子が、式 I を有し； p が 0 であり、q が 0 であり、t が 1.5 であり、m が 2 であり、および R² が、C₁ - C₁₈ アルキル、C₂ - C₁₈ アルケニル、C₂ - C₁₈ アルキニル、C₃ - C₁₈ シクロアルキル、C₁ - C₁₈ ヘテロシクロアルキル、C₅ - C₁₈ アリールまたは C₁ - C₁₈ ヘテロアリールであり、各 R² が 2 個以上のケイ素原子に結合している、請求項 5 に記載の多孔質無機 / 有機ハイブリッド粒子。

【請求項 10】

d が 0、0.11、0.33 または 0.83 である、請求項 9 に記載の多孔質無機 / 有機ハイブリッド粒子。

【請求項 11】

粒子が、式 I を有し； d が 0 であり、q が 0 であり、R² が、C₁ - C₁₈ アルキル、C₂ - C₁₈ アルケニル、C₂ - C₁₈ アルキニル、C₃ - C₁₈ シクロアルキル、C₁ - C₁₈ ヘテロシクロアルキル、C₅ - C₁₈ アリールまたは C₁ - C₁₈ ヘテロアリールであり、各 R² が 2 個以上のケイ素原子に結合している、請求項 5 に記載の多孔質無機 / 有機ハイブリッド粒子。

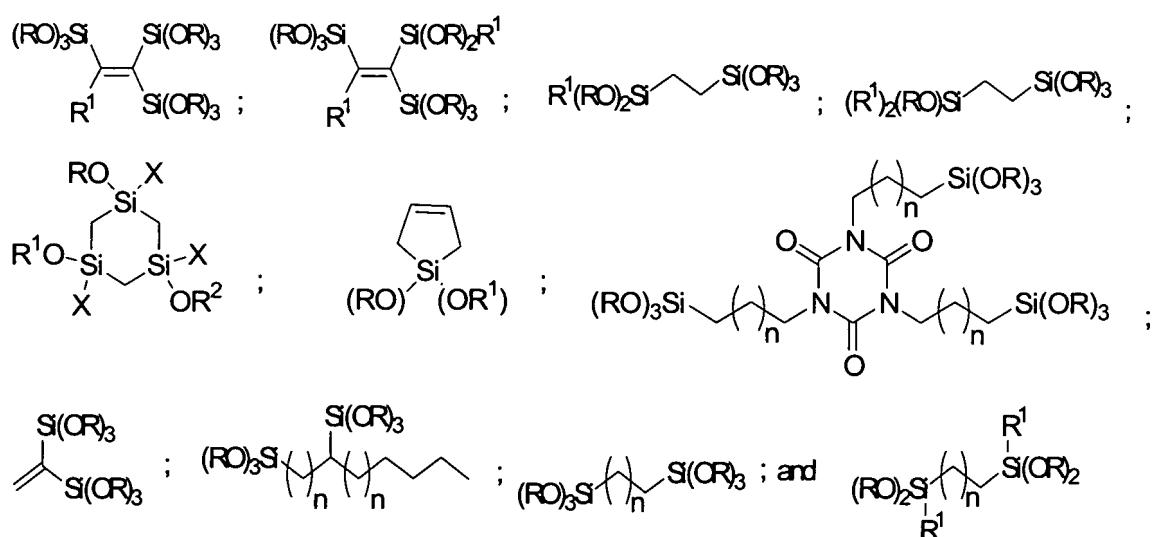
【請求項 12】

p が、0、1 または 2 であり、t が、1.0 または 1.5 であり、m が、1 または 2 である、請求項 11 に記載の多孔質無機 / 有機ハイブリッド粒子。

【請求項 13】

粒子が、以下：

【化 1】

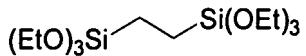


[式中、R、R¹ および R² は、請求項 5 に定義される通りであり；

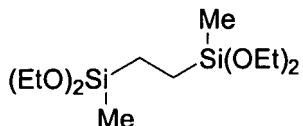
X は、C₁ - C₁₈ アルコキシまたは C₁ - C₁₈ アルキルであり； および

n は、1 ~ 8 である] からなる群から選択される 1 種以上のモノマーの加水分解縮合により形成されており、

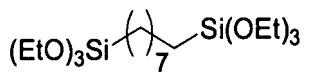
モノマーが、好ましくは、
1，2-ビス（トリエトキシシリル）エタン：
【化2】



1, 2-ビス(メチルジエトキシシリル)エタン：
【化3】



または、1,8-ビス(トリエトキシシリル)オクタン：
【化4】



である、請求項1～5のいずれか1項に記載の多孔質無機／有機ハイブリッド粒子。

【請求項 14】

粒子が、式 $Z_a(R')_bSi - R''$ [式中、 $Z = Cl, Br, I, C_1 - C_5$ アルコキシ、ジアルキルアミノまたはトリフルオロメタンスルホネートであり； a および b は、それぞれ $0 \sim 3$ の整数であり、但し、 $a + b = 3$ であり； R' は、 $C_1 - C_6$ 直鎖、環式または分枝鎖アルキル基であり、好ましくはメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、 t -ブチル、sec-ブチル、ペンチル、イソペンチル、ヘキシリルおよびシクロヘキシリルからなる群から選択され、および R'' は、官能基であり、好ましくはアルキル、好ましくは $C_1 - C_{30}$ アルキル基、より好ましくは $C_1 - C_{20}$ アルキル基、アルケニル、アルキニル、アリール、シアノ、アミノ、ジオール、ニトロ、エステル、カチオンまたはアニオン交換基、内包極性官能基を含有するアルキルまたはアリール基およびキラル部分からなる群から選択される] を有する表面改質剤により表面改質されている、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の多孔質無機 / 有機ハイブリッド粒子。

【請求項15】

粒子が、
(i) ポリマーによるコーティングにより、
(i i) 有機基改質により、
(i i i) シラノール基改質により、
(i v) 有機基およびシラノール基改質の組合せにより、
(v) 有機基改質およびポリマーによるコーティングの組合せにより（前記有機基は好ましくはキラル部分を含む）、
(v i) シラノール基改質およびポリマーによるコーティングの組合せにより、
(v i i) 粒子の有機基と改質試薬との間の有機共有結合の形成を介して、または
(v i i i) 有機基改質、シラノール基改質およびポリマーによるコーティングの組合せにより。

表面改質されている、請求項1～5および14のいずれか1項に記載の多孔質無機／有機ハイブリッド粒子。

【請求項 16】

表面改質剤が、オクチルトリクロロシラン、オクタデシルトリクロロシラン、オクチルジメチルクロロシランおよびオクタデシルジメチルクロロシランからなる群から選択され、好ましくはオクチルトリクロロシランおよびオクタデシルトリクロロシランからなる群から選択される、請求項1-4に記載の多孔質無機／有機ハイブリッド粒子。

【請求項 17】

粒子が球状である、請求項 1～16 のいずれか 1 項に記載の多孔質無機／有機ハイブリッド粒子。

【請求項 18】

球状粒子が、非結晶性またはアモルファス分子秩序性を有する、または非周期性の細孔構造を有する、請求項 17 に記載の多孔質無機／有機ハイブリッド粒子。

【請求項 19】

請求項 1～18 のいずれか 1 項に記載の多孔質無機／有機ハイブリッド粒子、または請求項 1～18 のいずれか 1 項に記載の多孔質無機／有機ハイブリッド粒子の組合せを含む、多孔質無機／有機ハイブリッド材料。

【請求項 20】

モノリスである、請求項 19 に記載の多孔質無機／有機ハイブリッド材料。

【請求項 21】

請求項 1 に記載の多孔質無機／有機ハイブリッド粒子を製造する方法であって、

a) オルガノアルコキシランおよびテトラアルコキシランからなる群から選択される 1 種以上のモノマーを、オルガノアルコキシラン、テトラアルコキシラン、金属酸化物前駆体およびセラミック前駆体からなる群から選択される 1 種以上のモノマーと加水分解縮合させてポリオルガノアルコキシロキサンを生成する段階；

b) ポリオルガノアルコキシロキサンをさらに縮合させて球状多孔質粒子を形成する段階；および

c) 得られた粒子を水熱処理に供する段階

を含み；これにより請求項 1 に記載の多孔質無機／有機ハイブリッド粒子を製造する、方法。

【請求項 22】

金属酸化物前駆体が、酸化物、水酸化物、エトキシド、メトキシド、プロポキシド、イソプロポキシド、ブトキシド、sec-ブトキシド、tert-ブトキシド、イソ-ブトキシド、フェノキシド、エチルヘキシリオキシド、2-メチル-2-ブトキシド、ノニルオキシド、イソオクチルオキシド、グリコレート、カルボキシレート、ニトレート、塩化物、ならびにチタン、ジルコニウムおよびアルミニウムのこれらの混合物からなる群から選択され、ここで金属酸化物前駆体が、好ましくはメチルチタントリイソプロポキシド、メチルチタントリフェノキシド、チタンアリルアセトアセテートトリイソプロポキシド、チタンメタクリレートトリイソプロポキシド、チタンメタクリルオキシエチルアセトアセテートトリイソプロポキシド、ペンタメチルシクロペンタジエニルチタントリメトキシド、ペンタメチルシクロペンタジエニルチタントリクロリド、またはジルコニウムメタクリルオキシエチルアセトアセテートトリ-n-プロポキシドである、請求項 21 に記載の方法。

【請求項 23】

請求項 3 に記載の多孔質無機／有機ハイブリッド粒子を製造する方法であって、

a) オルガノアルコキシランおよびテトラアルコキシランからなる群から選択される 1 種以上のモノマーを加水分解縮合させてポリオルガノアルコキシロキサンを生成する段階；

b) ポリオルガノアルコキシロキサンをさらに縮合させて球状多孔質粒子を形成する段階；および

c) 得られた粒子を水熱処理に供する段階

を含み；これにより請求項 3 に記載の多孔質無機／有機ハイブリッド粒子を製造する、方法。

【請求項 24】

請求項 1 または 3 に記載の多孔質無機／有機ハイブリッド粒子を製造するための請求項 21 または 23 に記載の方法であって、前記 1 種以上のモノマーがテトラアルコキシランを除く、方法。

【請求項 25】

請求項 5 に記載の多孔質無機 / 有機ハイブリッド粒子を調製する方法であって、
粒子が、式 I V または V を有し、

(i) 下記：

(a) アルケニル官能化オルガノシランをテトラアルコキシシランと加水分解縮合させ
る段階；

(b) 段階 (a) の生成物を有機オレフィンモノマーと共に重合させる段階；および

(c) 段階 (b) の生成物をさらに縮合させて球状多孔質粒子を形成する段階
を含む、または

(i i) 下記：

(a) 有機オレフィンモノマーをアルケニル官能化オルガノシランと共に重合させる段階
；

(b) 段階 (a) の生成物を非光学活性の細孔形成剤の存在下でテトラアルコキシシラ
ンと加水分解縮合させる段階；および

(c) 段階 (b) の生成物をさらに縮合させて球状多孔質粒子を形成する段階
を含む、方法。

【請求項 2 6】

請求項 2 1 ~ 2 5 のいずれか 1 項に記載の方法によって製造される、請求項 3 または 5
に記載の多孔質無機 / 有機ハイブリッド粒子。

【請求項 2 7】

粒子が、クロマトグラフィー向上性細孔形状 (C E P G) を有する、請求項 2 6 に記載
の多孔質無機 / 有機ハイブリッド粒子。

【請求項 2 8】

請求項 1 ~ 1 8 、 2 6 および 2 7 のいずれか 1 項に記載の多孔質無機 / 有機ハイブリッ
ド粒子、或いは請求項 1 9 または 2 0 に記載の多孔質無機 / 有機ハイブリッド材料を含む
固定相を有する分離装置であって、好ましくはクロマトグラフィーカラム、薄層プレート
、濾過膜、試料クリーンアップ装置およびマイクロタイタープレートからなる群から選択
される、分離装置。

【請求項 2 9】

a) 充填材料受容用の円筒形内部を有するカラム、および

b) 請求項 1 ~ 1 8 、 2 6 および 2 7 のいずれか 1 項に記載の多孔質無機 / 有機ハイブ
リッド粒子、或いは 1 9 または 2 0 に記載の多孔質無機 / 有機ハイブリッド材料を含む充
填クロマトグラフィーベッド

を含む、改善された寿命を有するクロマトグラフィーカラム。

【請求項 3 0】

請求項 1 ~ 1 8 、 2 6 および 2 7 のいずれか 1 項に記載の多孔質無機 / 有機ハイブリッ
ド粒子、或いは 1 9 または 2 0 に記載の多孔質無機 / 有機ハイブリッド材料、および使用
説明書、好ましくは分離装置と共に使用する使用説明書を含む、キット。