

【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】平成25年12月26日 (2013.12.26)

【公表番号】特表2010-527890(P2010-527890A)

【公表日】平成22年8月19日 (2010.8.19)

【年通号数】公開・登録公報2010-033

【出願番号】特願2010-509261(P2010-509261)

【国際特許分類】

C 0 1 G 37/06 (2006.01)

B 0 1 J 31/34 (2006.01)

C 0 7 C 63/28 (2006.01)

C 0 7 C 211/10 (2006.01)

C 0 7 C 211/14 (2006.01)

C 0 7 C 321/04 (2006.01)

C 0 7 C 309/18 (2006.01)

C 0 7 C 309/46 (2006.01)

C 0 7 C 51/41 (2006.01)

B 0 1 J 31/14 (2006.01)

C 0 1 G 37/00 (2006.01)

C 0 7 F 11/00 (2006.01)

C 0 7 B 61/00 (2006.01)

【 F I 】

C 0 1 G 37/06

B 0 1 J 31/34 Z

C 0 7 C 63/28

C 0 7 C 211/10

C 0 7 C 211/14

C 0 7 C 321/04

C 0 7 C 309/18

C 0 7 C 309/46

C 0 7 C 51/41

B 0 1 J 31/14 Z

C 0 1 G 37/00

C 0 7 F 11/00 A

C 0 7 B 61/00 3 0 0

【誤訳訂正書】

【提出日】平成25年11月6日 (2013.11.6)

【誤訳訂正 1】

【訂正対象書類名】特許請求の範囲

【訂正対象項目名】全文

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

多孔性有機無機ハイブリッド材料又は多孔性メソポーラス材料の細孔内に存在する溶媒及び不純物を除去して、不飽和金属部位を有する多孔性有機無機ハイブリッド材料又は不飽和金属部位を有する多孔性メソポーラス材料を製造し、

前記得られた不飽和金属部位を有する多孔性有機無機ハイブリッド材料又は不飽和金属

部位を有する多孔性メソポーラス材料を、有機物、無機物、イオン性液体及び有機金属化合物からなる群から選択される一つ以上と反応させることを含む、表面官能基化された多孔性有機無機ハイブリッド材料又は多孔性メソポーラス材料の製造方法であって、前記多孔性有機無機ハイブリッド材料は、中心金属イオンが有機リガンドと結合して形成された結晶性高分子化合物であって、分子サイズ又はナノサイズの細孔構造を有するものであり、前記多孔性メソポーラス材料は、異種金属が置換されて不飽和金属部位を有する分子篩である、上記方法。

【請求項 2】

前記多孔性有機無機ハイブリッド材料の中心金属イオンの前駆体は、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及びBiのうちから選択される一つ以上の金属又はその金属化合物である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記有機リガンドとして作用できる有機物は、カルボン酸基、カルボン酸アニオン基、アミノ基、イミノ基、アミド基、スルホン酸基、スルホン酸アニオン基、メタンジチオ酸基、メタンジチオ酸アニオン基、ピリジン基又はピラジン基から選択される一つ以上の官能基を有する化合物又はその混合物である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

前記カルボン酸基を有する化合物は、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、蔞酸、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、又はシクロヘキシルジカルボン酸から選択されるいずれか一つ以上である、請求項 3 に記載の方法。

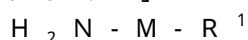
【請求項 5】

前記多孔性有機無機ハイブリッド材料は、薄膜構造、メンブレイン構造、ペレット、インク、押出し体又は球の形態を有するものである、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 6】

前記有機物は、下記の化学式 1 乃至 3 で表される化合物から 1 種以上の化合物である、請求項 1 に記載の方法。

[ 化学式 1 ]



[ 化学式 2 ]



[ 化学式 3 ]



(前記 1 ~ 3 式において、M は、不飽和炭化水素を含むか、又は含まない  $\text{C}_{10} \sim \text{C}_{20}$  のアルキレン又はアラルキレン基であり、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$  及び  $\text{R}^3$  は、独立的に、ハロゲン、ビニル基 ( $-\text{C}=\text{CH}_2$ )、アミノ基 ( $-\text{NH}_2$ )、イミノ基 ( $-\text{NHR}^{14}$ )、メルカプト基 ( $-\text{SH}$ )、ヒドロキシ基 ( $-\text{OH}$ )、カルボン酸基 ( $-\text{COOH}$ )、スルホン酸基 ( $-\text{SO}_3\text{H}$ )、アルコキシ基 ( $-\text{OR}$ ) 又はホスホリック基 ( $-\text{PO}(\text{OH})_2$ ) から選択される一つ以上に置換されるか、又は置換されていない有機物質アルキレン又はアラルキレン基であり、前記  $\text{R}^{14}$  は、ハロゲン、アミノ基、メルカプト基又はヒドロキシ基に置換されるか、又は置換されていない  $\text{C}_{10} \sim \text{C}_{100}$  のアルキル基、アルケニル基又はアルキニル基である。)

【請求項 7】

前記無機物はポリオキソメタレートであり、該ポリオキソメタレートは、ケギン構造 (Keggin structure) のアニオン  $[(\text{XM}_{12}\text{O}_{40})^{\text{n}-}]$ 、 $\text{n} = 1 \sim 10$  ;  $\text{X} = \text{P}, \text{Si}, \text{H}, \text{Ga}, \text{Ge}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}$  又は  $\text{Fe}$  ;  $\text{M} = \text{W}, \text{Mo}, \text{Co}$  のうちから一つ以上]、リンドクビスト構造 (Lindqvist structure) の

アニオン  $[(M_6O_{19})^{n-}]$ 、 $n = 1 \sim 10$ ； $M = W、Mo、Ta、V$  又は  $W$  ]、Anderson-Evans 構造 (Anderson-Evans structure) のアニオン  $[(M_x(OH)_6M_6O_{18})^{n-}]$ 、 $n = 1 \sim 10$ ； $M_x = Cr、Ni、Fe、Mn$ ； $M = Mo、W$  ] 又は  $[(M_4(H_2O)_4(P_2W_{15}O_{56})_2)^{n-}]$ 、 $n = 1 \sim 10$ ； $M = Cu、Zn、Ni、Mn$  等から選択される 1 種以上の遷移金属又は遷移金属クラスタ] 又は Dawson-Wells 構造 (Dawson-Wells structure) の  $(P_2W_{15}O_{56})_2$  から選択される 1 種以上である、請求項 1 に記載の方法。

#### 【請求項 8】

前記イオン性液体は、アンモニウム (ammonium)、ホスホニウム (Phosphonium)、スルホニウム (Sulphonium)、ピロリジニウム (Pyrrolidinium)、イミダゾリウム (Imidazolium)、チアゾリウム (Thiazolium)、ピリジニウム (Pyridium) 及びトリアゾリウム (Triazolium) から選択される 1 種以上の塩である、請求項 1 に記載の方法。

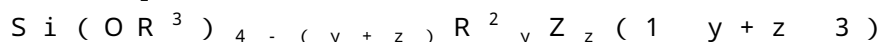
#### 【請求項 9】

前記有機金属化合物は、下記の化学式 4 乃至 11 で表される有機金属化合物から選択される 1 種以上である、請求項 1 に記載の方法。

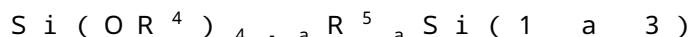
#### [化学式 4]



#### [化学式 5]



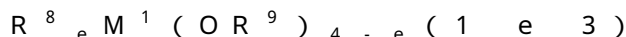
#### [化学式 6]



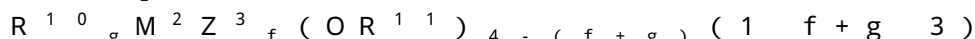
#### [化学式 7]



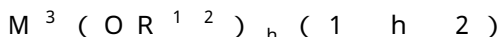
#### [化学式 8]



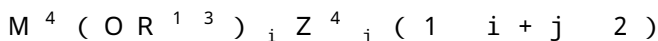
#### [化学式 9]



#### [化学式 10]



#### [化学式 11]



(前記化学式 4 ~ 11 において、A は、不飽和炭化水素を含むか、又は含まない  $C_1 \sim C_{20}$  のアルキレン又はアラルキレン基であり、 $Z^1$  乃至  $Z^4$  は、独立的に、ハロゲン元素から選択され、 $M^1$  及び  $M^2$  は、独立的に、遷移金属、ランタン系列及びアクチニウム系列金属から選択された 1 種以上の元素であり、 $M^3$  及び  $M^4$  は、独立的に、アルカリ土類金属又はアルカリ金属から選択される 1 種以上の元素であり、R と  $R^1$  乃至  $R^{13}$  は、独立的に、ハロゲン元素、ビニル基 ( $-C=CH_2$ )、アミノ基 ( $-NH_2$ )、イミノ基 ( $-NHR^{14}$ )、メルカプト基 ( $-SH$ )、ヒドロキシ基 ( $-OH$ ) 又はカルボン酸基 ( $-COOH$ ) から選択される一つ以上に置換されるか、又は置換されていない  $C_1 \sim C_{20}$  のアルキル (alkyl) 基、アルケニル (alkenyl) 基又はアルキニル (alkynyl) 基であるか、又は、ビニル基 ( $-C=CH$ )、アミノ基 ( $-NH_2$ )、イミノ基 ( $-NHR^{14}$ )、メルカプト基 ( $-SH$ )、ヒドロキシ基 ( $-OH$ ) 又はカルボン酸基 ( $-COOH$ ) から選択され、前記  $R^{14}$  は、ハロゲン、アミノ基、メルカプト基又はヒドロキシ基に置換されるか、又は置換されていない  $C_1 \sim C_{10}$  のアルキル基、アルケニル基又はアルキニル基である。)

#### 【請求項 10】

前記方法は、下記のステップを更に含む請求項 1 に記載の方法：

表面官能基化された多孔性有機無機ハイブリッド材料又は多孔性メソポーラス材料を 2

次的にイオン性液体又は無機ポリオキシメタレートで担持させるステップ。

【請求項 1 1】

前記表面官能基化された多孔性有機無機ハイブリッド材料に、貴金属、遷移金属、典型金属及びランタン族から選択される 1 種以上の金属又はその酸化物を担持するステップを更に含む、請求項 1 乃至 1 0 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 1 2】

前記多孔性有機無機ハイブリッド材料は、クロムテレフタレート、鉄テレフタレート又はバナジウムテレフタレート、アルミニウムテレフタレート、クロムベンゼントリカルボキシレート、鉄ベンゼントリカルボキシレート、バナジウムベンゼントリカルボキシレート又はアルミニウムベンゼントリカルボキシレートである、請求項 1 1 に記載の方法。

【請求項 1 3】

多孔性有機無機ハイブリッド材料又は多孔性メソポーラス材料の細孔内に存在する溶媒及び不純物を除去して、不飽和金属部位を有する多孔性有機無機ハイブリッド材料又は不飽和金属部位を有する多孔性メソポーラス材料を製造し、

前記得られた不飽和金属部位を有する多孔性有機無機ハイブリッド材料又は不飽和金属部位を有する多孔性メソポーラス材料を、有機物、無機物、イオン性液体及び有機金属化合物からなる群から選択される一つ以上と反応させること

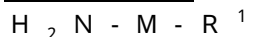
を含む、請求項 1、2、5、1 0、1 1 及び 1 2 のいずれか 1 項に記載の製造方法により製造された、表面官能基化された多孔性有機無機ハイブリッド材料又は多孔性メソポーラス材料を含む触媒組成物であって、

前記触媒組成物は、酸又は塩基反応、水素化反応、脱水素化反応、炭素 - 炭素結合反応、又は酸素、空気、過酸化水素を利用した酸化反応に用いられ、

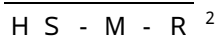
前記有機物は、下記の化学式 1 乃至 3 で表される化合物からの 1 種以上の化合物であり

、

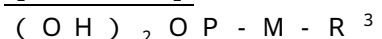
[ 化学式 1 ]



[ 化学式 2 ]



[ 化学式 3 ]



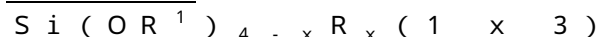
( 前記 1 ~ 3 式において、M は、不飽和炭化水素を含むか、又は含まない  $C_{1 \sim 20}$  のアルキレン又はアラルキレン基であり、 $R^1$ 、 $R^2$  及び  $R^3$  は、独立的に、ハロゲン、ビニル基 (  $-C=CH_2$  )、アミノ基 (  $-NH_2$  )、イミノ基 (  $-NHR^{1 \sim 4}$  )、メルカプト基 (  $-SH$  )、ヒドロキシ基 (  $-OH$  )、カルボン酸基 (  $-COOH$  )、スルホン酸基 (  $-SO_3H$  )、アルコキシ基 (  $-OR$  ) 又はホスホリック基 (  $-PO(OH)_2$  ) から選択される一つ以上に置換されるか、又は置換されていない有機物質アルキレン又はアラルキレン基であり、前記  $R^{1 \sim 4}$  は、ハロゲン、アミノ基、メルカプト基又はヒドロキシ基に置換されるか、又は置換されていない  $C_{1 \sim 10}$  のアルキル基、アルケニル基又はアルキニル基である。 )

前記無機物はポリオキシメタレートであり、該ポリオキシメタレートは、ケギン構造 ( *Keggin structure* ) のアニオン [  $(XM_{12}O_{40})^{n-}$ 、 $n=1 \sim 10$  ;  $X=P, Si, H, Ga, Ge, V, Cr, Me$  又は  $Fe$  ;  $M=W, Mo, Co$  のうちから一つ以上 ]、リンドクビスト構造 ( *Lindqvist structure* ) のアニオン [  $(M_6O_{19})^{n-}$ 、 $n=1 \sim 10$  ;  $M=W, Mo, Ta, V$  又は  $W$  ]、アンダーソン - エバンス構造 ( *Anderson - Evans structure* ) のアニオン [  $(M_x(OH)_6M_6O_{18})^{n-}$ 、 $n=1 \sim 10$  ;  $M_x=Cr, Ni, Fe, Mn$  ;  $M=Mo, W$  ] 又は [  $(M_4(H_2O)_4(P_2W_{15}O_{56})_2)^{n-}$ 、 $n=1 \sim 10$  ;  $M=Cu, Zn, Ni, Mn$  等から選択される 1 種以上の遷移金属又は遷移金属クラスタ ] 又はドーソン - ウェルズ構造 ( *Dawson - Wells structure* ) の  $(P_2W_{15}O_{56})_2$  から選択される 1 種以上であり、

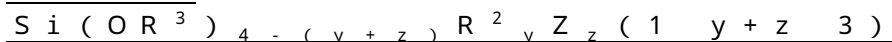
前記イオン性液体は、アンモニウム、ホスホニウム、スルホニウム、ピロリジニウム、イミダゾリウム、チアゾリウム、ピリジニウム及びトリアゾリウムから選択される１種以上の塩であり、

前記有機金属化合物は、下記の化学式４乃至１１で表される有機金属化合物から選択される１種以上である、上記触媒組成物。

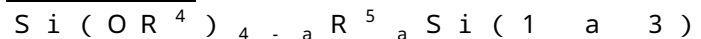
[化学式４]



[化学式５]



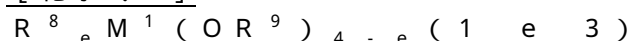
[化学式６]



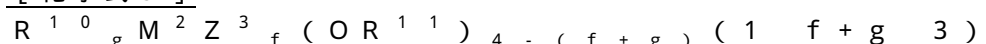
[化学式７]



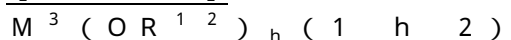
[化学式８]



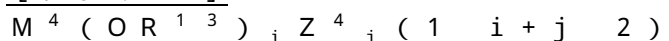
[化学式９]



[化学式１０]



[化学式１１]



(前記化学式４～１１において、Ａは、不飽和炭化水素を含むか、又は含まない $\text{C}_{10} \sim \text{C}_{20}$ のアルキレン又はアラルキレン基であり、 $\text{Z}^1$ 乃至 $\text{Z}^4$ は、独立的に、ハロゲン元素から選択され、 $\text{M}^1$ 及び $\text{M}^2$ は、独立的に、遷移金属、ランタン系列及びアクチニウム系列金属から選択された１種以上の元素であり、 $\text{M}^3$ 及び $\text{M}^4$ は、独立的に、アルカリ土類金属又はアルカリ金属から選択される１種以上の元素であり、 $\text{R}$ と $\text{R}^1$ 乃至 $\text{R}^{13}$ は、独立的に、ハロゲン元素、ビニル基( $-\text{C}=\text{CH}_2$ )、アミノ基( $-\text{NH}_2$ )、イミノ基( $-\text{NHR}^{14}$ )、メルカプト基( $-\text{SH}$ )、ヒドロキシ基( $-\text{OH}$ )又はカルボン酸基( $\text{COOH}$ )から選択される一つ以上に置換されるか、又は置換されていない $\text{C}_{10} \sim \text{C}_{20}$ のアルキル基、アルケニル基又はアルキニル基であるか、又は、ビニル基( $-\text{C}=\text{CH}$ )、アミノ基( $-\text{NH}_2$ )、イミノ基( $-\text{NHR}^{14}$ )、メルカプト基( $-\text{SH}$ )、ヒドロキシ基( $-\text{OH}$ )又はカルボン酸基( $\text{COOH}$ )から選択され、前記 $\text{R}^{14}$ は、ハロゲン、アミノ基、メルカプト基又はヒドロキシ基に置換されるか、又は置換されていない $\text{C}_{10} \sim \text{C}_{10}$ のアルキル基、アルケニル基又はアルキニル基である。)

【誤訳訂正２】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】００１５

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【００１５】

前記多孔性有機無機ハイブリッド材料は、中心金属イオンが有機リガンドと結合して形成された細孔構造の結晶性高分子化合物を意味し、前記多孔性(有機無機)メソポーラス材料は、リガンド及び異種金属で置換されて配位的に不飽和な金属部位を有する分子篩を意味する。前記多孔性(有機無機)メソポーラス材料は、 $2 \sim 50 \text{ nm}$ 程度の気孔分布を有する規則性のある分子篩であり、前記多孔性有機無機ハイブリッド材料は、一般的に、分子サイズ又は数 $\text{nm}$ 程度の細孔を有する。