

【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30年12月13日 (2018.12.13)

【公表番号】特表2017-512132(P2017-512132A)

【公表日】平成29年5月18日 (2017.5.18)

【年通号数】公開・登録公報2017-018

【出願番号】特願2016-568118(P2016-568118)

【国際特許分類】

B 0 1 J 20/10 (2006.01)

G 0 1 N 30/88 (2006.01)

C 0 1 B 33/159 (2006.01)

B 0 1 J 20/30 (2006.01)

B 0 1 D 15/08 (2006.01)

B 0 1 J 20/281 (2006.01)

C 0 8 G 77/04 (2006.01)

【F I】

B 0 1 J 20/10 A

G 0 1 N 30/88 1 0 1 L

G 0 1 N 30/88 2 0 1 G

G 0 1 N 30/88 2 0 1 X

C 0 1 B 33/159

B 0 1 J 20/30

B 0 1 D 15/08

B 0 1 J 20/26 L

C 0 8 G 77/04

【誤訳訂正書】

【提出日】平成30年10月31日 (2018.10.31)

【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】

シリカ粒子を含む、液体クロマトグラフィーおよび固相抽出における使用のための粒子状クロマトグラフィー材料であって、前記シリカ粒子が、球形及び単分散であり、0.2～50 μmの中央粒径を有し、かつ前記シリカ粒子が、内部である骨格構造と、表面とを有し、前記骨格構造内ならびに前記表面上に、籠構造を有するシルセスキオキサン部分が含有されている、粒子状クロマトグラフィー材料。

【請求項 2】

前記シリカ粒子がハイブリッドオルガノシリカ粒子であり、前記シルセスキオキサン部分が、籠の角部に位置するケイ素原子を有する籠構造を備え、前記籠の前記角部に位置する1つ以上のケイ素原子が有機基を有する、請求項 1 に記載の粒子状クロマトグラフィー材料。

【請求項 3】

前記有機基が炭化水素基である、請求項 2 に記載の粒子状クロマトグラフィー材料。

【請求項 4】

前記炭化水素基がアルキル基またはアリアル基である、請求項 3 に記載の粒子状クロマ

トグラフィー材料。

【請求項 5】

前記籠構造が 1 つ以上の欠けた角部を有する、請求項 2 に記載の粒子状クロマトグラフィー材料。

【請求項 6】

前記籠構造が 7 つまたは 6 つの角部ケイ素原子を備え、各角部ケイ素原子が有機基を有する、請求項 5 に記載の粒子状クロマトグラフィー材料。

【請求項 7】

前記ハイブリッドオルガノシリカ粒子が、 $\text{SiO}_2 / [\text{RSiO}_{10/8}]_n$ 、 $\text{SiO}_2 / [\text{RSiO}_{11/8}]_n$ 、及び $\text{SiO}_2 / [\text{RSiO}_{11/7}]_n$ からなる群から選択される式を有し、式中、 $n = 0.01 \sim 3$ であり、R はシルセスキオキサン部分上の有機基である、請求項 2 に記載の粒子状クロマトグラフィー材料。

【請求項 8】

前記シリカ粒子が無機シリカ粒子である、請求項 1 に記載の粒子状クロマトグラフィー材料。

【請求項 9】

前記無機シリカ粒子が、式 $\text{SiO}_2 / [\text{SiO}_{3/2}]_n$ を有し、式中、 $n = 0.01 \sim 3$ である、請求項 8 に記載の粒子状クロマトグラフィー材料。

【請求項 10】

前記シリカ粒子が多孔質である、請求項 1 に記載の粒子状クロマトグラフィー材料。

【請求項 11】

前記シリカ粒子が非多孔質であり、 $0.2 \sim 5 \mu\text{m}$ の中央粒径を有する、請求項 1 に記載の粒子状クロマトグラフィー材料。

【請求項 12】

前記シルセスキオキサン籠構造が 8 つのケイ素原子または 7 つ以下のケイ素原子を備える、請求項 1 に記載の粒子状クロマトグラフィー材料。

【請求項 13】

前記骨格構造が 2 つ以上の異なるシルセスキオキサン部分を含有する、請求項 1 に記載の粒子状クロマトグラフィー材料。

【請求項 14】

前記シリカ粒子が、 $80 \sim 2000$ の平均孔径を有し、かつ $1 \sim 500 \text{ m}^2 / \text{g}$ の BET 比表面積を有する、請求項 1 に記載の粒子状クロマトグラフィー材料。

【請求項 15】

前記シリカ粒子がクロマトグラフィーの固定相としての使用のために表面改質されている、請求項 1 に記載の粒子状クロマトグラフィー材料。

【請求項 16】

液体クロマトグラフィーまたは固相抽出における使用のための、請求項 1 に記載の粒子状クロマトグラフィー材料で充填されたクロマトグラフィーカラム。

【請求項 17】

塩基性条件下での縮合反応においてシルセスキオキサンを加水分解して、シリカ粒子を生成することを含む、粒子状材料を調製する方法であって、前記シリカ粒子が、球形及び単分散であり、 $0.2 \sim 50 \mu\text{m}$ の中央粒径を有し、かつ前記シリカ粒子が、内部である骨格構造と、表面とを有し、前記骨格構造内ならびに前記表面上に、籠構造を有するシルセスキオキサン部分が含有されている、前記方法。

【請求項 18】

前記シルセスキオキサンが、前記シルセスキオキサンをシランと共縮合することで粒子を生成する、前記シランとの加水分解混合物の共成分である、請求項 17 に記載の粒子状材料を調製する方法。

【請求項 19】

前記方法が、Stober 法または修正された Stober 法においてシルセスキオキ

サンを縮合させることを含む、請求項 17 に記載の粒子状材料を調製する方法。

【請求項 20】

前記方法が、水、有機溶媒、及び塩基を含む塩基性加水分解混合物において、前記シルセスキオキサンをテトラアルコキシシランと共縮合することを含む、請求項 18 に記載の粒子状材料を調製する方法。

【請求項 21】

前記加水分解混合物が、ボロゲンとして作用する界面活性剤をさらに含む、請求項 20 に記載の粒子状材料を調製する方法。

【請求項 22】

シルセスキオキサン及びテトラアルコキシシランの共縮合がゾルの形成をもたらし、前記方法が、前記ゾルの粒子をゲル化してシリカ粒子の沈殿を形成することを含む、請求項 20 に記載の粒子状材料を調製する方法。

【請求項 23】

前記シルセスキオキサンがシルセスキオキサン - シラノールを含む、請求項 17 に記載の粒子状材料を調製する方法。

【請求項 24】

前記シルセスキオキサンが、籠の角部に位置するケイ素原子を有する籠構造を備え、前記籠の前記角部に位置する 1 つ以上のケイ素原子が有機基を有する、請求項 17 に記載の粒子状材料を調製する方法。

【誤訳訂正 2】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】0080

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【0080】

多孔質のシリカ粒子の合成

修正された Stober 法

一般的な手順 1

メソ多孔質シリカマイクロ球は、室温で単純なバッチ工程で合成された。まず、0.785 g の界面活性剤 (CTAB) が、室温 (22) で、2 L の丸底フラスコ内で、250 mL の DI 水及び 400 mL の無水エタノールを含有する溶液に溶解された。懸濁液を混合することが、1 時間、低速で磁気攪拌 (200 rpm) することで可能にされた。10 mL の NH₄OH (25%) を混合物に添加し、さらに 15 分間攪拌して加水分解溶液を作り、その後、3.56 mL の TEOS 及び x mL (x は 0.44 または 2 mL のいずれか) の POSS の予め混合された溶液の 1 段階の添加によって、以下のモル比、すなわち 1 モルの TEOS : 0.022 ~ 0.3 モルの POSS : 0.12 モルの CTAB : 75.4 モルの H₂O : 37.2 モルの EtOH : 7.3 モルの NH₃ であるゾルをもたらした。

一般的に、出発原料及び / または粒子におけるアルコキシシランのシルセスキオキサン (POSS) に対するモル比は、1 : x の範囲内であってもよく、x が 0.01 ~ 3 であり、好ましくは 0.02 ~ 2 であり、さらに好ましくは 0.1 ~ 1.5 であり、特には 0.1 ~ 1 または 0.3 ~ 1 である。ゾルは、300 rpm で 24 時間攪拌することが可能にされた。シリカの沈殿は、遠心分離 (3700 rpm で 5 分) によって分離され、メタノールで洗浄され (5 回)、かつ 80 で 16 時間乾燥された (0.2 / 分の加熱速度)。界面活性剤は、150 mL の無水エタノール及び 1.7 mL の濃縮 HCl の溶液に追加された 1 g のシリカ球を含む酸抽出によって、除去された。酸性溶液は、60 に加熱され、24 時間反応することを可能にされた。この手順はさらに 2 回繰り返された。異なる POSS 分子が、例えば、トリシラノールイソオクチル POSS、トリシラノールフェニル POSS、またはトリシラノールエチル POSS、トリシラノールブチル POSS など、異なる例において使用された。

【誤訳訂正 3】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】0086

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【0086】

結果

実施例1～7について選択された測定は、表1に示される。用語SSA、MPV、及びMPDはそれぞれ、比表面積、メジアン孔体積、及び中央孔径を表す。

【表1】

表1

実施例	C 抽出前%	C 抽出後%	SSA、 m ² /g	MPVc m ³ /g	MPD、 nm	D ₅₀ 、 μm	D _{90/10}
1	18.2	17.8	483	0.1	2.8	1.5*	1.4*
2	35	32				1.5*	1.4*
3	18.099						
4	18.25						
5	18.5						
6	17.99						
6a	0.005		1000	0.22	2.2	1.47**	1.16**
7	18.12						

*コールターカウンタによって測定

**遠心分離粒子測定器によって測定(CPS)

【誤訳訂正4】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】0123

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【0123】

メソ多孔質シリカマイクロ球は、室温で単純なバッチ工程で合成された。まず、0.785gの界面活性剤(CTAB)が、室温(22℃)で、2Lの丸底フラスコ内で、250mLのDI水及び400mLの無水エタノールを含有する溶液に溶解された。懸濁液を混合することが、1時間、低速で磁気攪拌(200rpm)することで可能にされた。10mLのNH₄OH(25%)を混合物に添加し、さらに15分間攪拌して加水分解溶液を作り、その後、3.56mLのTEOS及びxmL(xは0.44または2mLのいずれか)のPOSSの予め混合された溶液の1段階の添加によって、以下のモル比、すなわち1モルのTEOS:0.022~0.3モルのPOSS:0.12モルのCTAB:75.4モルのH₂O:37.2モルのEtOH:7.3モルのNH₃であるゾルをもたらした。ゾルは、300rpmで24時間攪拌することが可能にされた。シリカの沈殿は、遠心分離(3700rpmで5分)によって分離され、メタノールで洗浄され(5回)、かつ80℃で16時間乾燥された(0.2℃/分の加熱速度)。

【誤訳訂正5】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】0145

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【0145】

実施例 24 - 焼結が後続するトリシラノールアルキル - POSS (イソブチルまたはイソ C8 様式) を伴う修正された Stober 法

24.1 修正された Stober 法

典型的に、メソ多孔質シリカマイクロ球は、室温で単純なバッチ工程で合成された。典型的に、0.785 g の界面活性剤 (CTAB) が、室温 (22 °C) で、2 L の丸底フラスコ内で、250 mL の DI 水及び 400 mL の無水エタノールを含有する溶液に溶解された。懸濁液を混合することが、1 時間、低速で磁気攪拌 (200 rpm) することで可能にされた。10 mL の NH₄OH (25%) を混合物に添加し、さらに 15 分間攪拌して加水分解溶液を作り、その後、3.56 mL の TEOS 及び x mL (x は 0.44 または 2 mL のいずれか) の POSS の予め混合された溶液の 1 段階の添加によって、以下のモル比、すなわち 1 モルの TEOS : 0.022 ~ 0.3 モルの POSS : 0.12 モルの CTAB : 754 モルの H₂O : 372 モルの EtOH : 7.3 モルの NH₃ であるゾルをもたらした。ゾルは、300 rpm で 24 時間攪拌することが可能にされた。シリカの沈殿は、遠心分離 (3700 rpm で 5 分) によって分離され、メタノールで洗浄され (5 回)、かつ 80 °C で 16 時間乾燥された (0.2 °C / 分の加熱速度)。