

【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19年2月8日(2007.2.8)

【公表番号】特表2002-535137(P2002-535137A)
 【公表日】平成14年10月22日(2002.10.22)
 【出願番号】特願2000-595785(P2000-595785)
 【国際特許分類】

B 0 1 J 31/10 (2006.01)
B 0 1 J 35/10 (2006.01)
C 0 8 J 9/28 (2006.01)
 C 0 7 B 61/00 (2006.01)
 C 0 8 L 29/10 (2006.01)

【F I】

B 0 1 J 31/10 Z
 B 0 1 J 35/10 3 0 1 G
 C 0 8 J 9/28 C E R
 C 0 7 B 61/00 3 0 0
 C 0 8 L 29:10

【手続補正書】

【提出日】平成18年12月7日(2006.12.7)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 多孔性で高度にフッ素化された酸性ポリマーを含む固体の酸触媒であって、該ポリマー中の一価原子の総数の少なくとも90%がフッ素原子であり、前記触媒は、少なくとも90質量%の高度にフッ素化された酸性ポリマーを含み、および0.01 m²/gから5 m²/gの表面積を有することを特徴とする固体の酸触媒。

【請求項2】 前記触媒は、BET吸収法によって測定される際に1.7から300 nmのサイズを有する孔隙を本質的に持たないことを特徴とする請求項1に記載の固体の酸触媒。

【請求項3】 前記高度にフッ素化された酸性ポリマーは、高度にフッ素化されたスルホン酸ポリマーを含むことを特徴とする請求項1に記載の固体の酸触媒。

【請求項4】 高度にフッ素化された酸性ポリマーまたはその前駆体を、加圧された流体にさらして流体膨潤ポリマーまたはポリマー前駆体を生産する工程であって、該ポリマーまたはポリマー前駆体中の一価原子の総数の少なくとも90%がフッ素原子である工程と、

前記流体膨潤ポリマーまたは前駆体の軟化点を上回る温度まで前記流体膨潤ポリマーまたはポリマー前駆体を加熱する工程と、

前記加圧された流体の圧力を、ガスが前記流体膨潤ポリマーから流出し、前記流出するガスが前記ポリマーまたはポリマー前駆体を多孔性構造に膨張させるのに十分に急速に減少させる工程と、

前記ポリマーまたはポリマー前駆体を冷却して前記多孔性構造を少なくとも部分的に保持する工程と

を含むことを特徴とする固体の酸触媒を作成する方法。

【請求項5】 前記ポリマーは高度にフッ素化されたスルホニルハライドポリマーで

あり、および前記流体は SO_2 および CO_2 からなる群から選択されることを特徴とする請求項4に記載の方法。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0052

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0052】

(実施例19)

(多孔性スルホン酸触媒の調製)

60gのペルフルオロ化されたスルホニルフルオリドポリマーおよび150g二酸化硫黄を用いて実施例1のように生成物を調製した。その条件は、250で3時間、および200まで冷却し、その次に二酸化硫黄をガス抜きした。ポリマーのプラグを圧縮して全ての独立気泡を破壊し、小さな塊に切断し、および室温でWiley粉砕機中へと供給した。粉砕された生成物を、30%のジメチルスルホオキシド、14%の水酸化カリウム、および56%の水を用いて、室温にて3日間にわたる処理、引き続いて湯浴中で2時間の加熱を行うことによって遊離酸に転換した。その生成物を水で洗浄し、および15% HNO_3 を用いて遊離酸へ転換した。空気乾燥後の重量は57gである。かさ密度は、約0.35であると測定された。

以下に、本発明の好ましい態様を示す。

[1] 多孔性で高度にフッ素化された酸性ポリマーを含む固体の酸触媒であって、該ポリマー中の一価原子の総数の少なくとも90%がフッ素原子であり、前記触媒は、少なくとも90質量%の高度にフッ素化された酸性ポリマーを含み、および $0.01\text{m}^2/\text{g}$ から $5\text{m}^2/\text{g}$ の表面積を有することを特徴とする固体の酸触媒。

[2] 0.1 から $0.9\text{g}/\text{cc}$ のかさ密度を有することを特徴とする[1]に記載の固体の酸触媒。

[3] 前記触媒は、BET吸収法によって測定される際に1.7から300nmのサイズを有する孔隙を本質的に持たないことを特徴とする[1]に記載の固体の酸触媒。

[4] 少なくとも95質量%の高度にフッ素化された酸性ポリマーを含むことを特徴とする[1]に記載の固体の酸触媒。

[5] 80%のレジリエンス係数を有することを特徴とする[1]に記載の固体の酸触媒。

[6] 前記触媒は寸法的に安定であることを特徴とする[1]に記載の固体の酸触媒。

[7] 前記高度にフッ素化された酸性ポリマーは、高度にフッ素化されたスルホン酸ポリマーを含むことを特徴とする[1]に記載の固体の酸触媒。

[8] 高度にフッ素化された酸性ポリマーまたはその前駆体を、加圧された流体にさらして流体膨潤ポリマーまたはポリマー前駆体を生産する工程であって、該ポリマーまたはポリマー前駆体中の一価原子の総数の少なくとも90%がフッ素原子である工程と、

前記流体膨潤ポリマーまたは前駆体の軟化点を上回る温度まで前記流体膨潤ポリマーまたはポリマー前駆体を加熱する工程と、

前記加圧された流体の圧力を、ガスが前記流体膨潤ポリマーから流出し、前記流出するガスが前記ポリマーまたはポリマー前駆体を多孔性構造に膨張させるのに十分に急速に減少させる工程と、

前記ポリマーまたはポリマー前駆体を冷却して前記多孔性構造を少なくとも部分的に保持する工程と

を含むことを特徴とする固体の酸触媒を作成する方法。

[9] 前記ポリマーは高度にフッ素化されたスルホニルハライドポリマーであり、および前記流体は SO_2 および CO_2 からなる群から選択されることを特徴とする[8]に記載の方法。

[10] 前記ポリマーは高度にフッ素化されたスルホン酸ポリマーであり、および前記

流体は SO_2 および CO_2 からなる群から選択され、前記流体は水をさらに含むことを特徴とする [8] に記載の方法。

[11] 前記多孔性構造を少なくとも部分的に保持する前記ポリマーまたはポリマー前駆体の前記冷却工程は、前記圧力の減少によって引き起こされる冷却であることを特徴とする [8] に記載の方法。