

【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18年1月5日(2006.1.5)

【公表番号】特表2005-502061(P2005-502061A)

【公表日】平成17年1月20日(2005.1.20)

【年通号数】公開・登録公報2005-003

【出願番号】特願2003-526515(P2003-526515)

【国際特許分類】

**G 0 1 N 30/46 (2006.01)**

**B 0 1 J 20/10 (2006.01)**

**B 0 1 J 20/281 (2006.01)**

**G 0 1 N 30/88 (2006.01)**

**B 0 1 J 20/286 (2006.01)**

**G 0 1 N 30/90 (2006.01)**

G 0 1 N 30/00 (2006.01)

G 0 1 N 30/54 (2006.01)

G 0 1 N 30/56 (2006.01)

G 0 1 N 30/74 (2006.01)

【F I】

G 0 1 N 30/46 G

B 0 1 J 20/10 C

G 0 1 N 30/48 C

G 0 1 N 30/48 D

G 0 1 N 30/48 L

G 0 1 N 30/90

G 0 1 N 30/00 J

G 0 1 N 30/54 F

G 0 1 N 30/54 K

G 0 1 N 30/56 A

G 0 1 N 30/74 E

G 0 1 N 30/88 C

【手続補正書】

【提出日】平成17年7月5日(2005.7.5)

【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】

クロマトグラフィーを促進する細孔形状を有する多孔質有機・無機ハイブリッド粒子を含み、このとき前記粒子が約 $110\text{m}^2/\text{g}$ 未満～約 $50\text{m}^2/\text{g}$ 未満の範囲のミクロ細孔表面積を有する、多孔質有機・無機ハイブリッド物質。

【請求項2】

前記粒子が、有機基表面修飾剤、シラノール基表面修飾剤、ポリマーコーティング表面修飾剤、及びこれらの組み合わせ物からなる群から選択される表面修飾剤によって表面修飾されている、請求項1記載のハイブリッド物質。

【請求項3】

前記粒子が、式  $Z_a(R')_bSi-R$  (式中、Zは、Cl、Br、I、 $C_1-C_5$ アルコキシ、ジアルキルアミノ、又はトリフルオロメタンスルホネートであり；aとbはそれぞれ、 $a+b=3$ という条件にて0~3の整数であり； $R'$ は、 $C_1-C_6$ の直鎖アルキル基、環状アルキル基、もしくは分岐鎖アルキル基であり；Rは官能化基である)を有する表面修飾剤で表面修飾されている、請求項2記載のハイブリッド物質。

【請求項4】

前記官能化基Rが、組み込まれた極性官能価を含有するアルケニル基、アルキニル基、エステル基、及びアルキル基もしくはアリール基からなる群から選択される、請求項3記載のハイブリッド物質。

【請求項5】

前記官能化基Rが $C_1-C_{30}$ アルキル基である、請求項3記載のハイブリッド物質。

【請求項6】

前記表面修飾剤がオクチルトリクロロシランと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3記載のハイブリッド物質。

【請求項7】

前記粒子が、有機基表面修飾剤とシラノール基表面修飾剤との組み合わせ物によって表面修飾されている、請求項2記載のハイブリッド物質。

【請求項8】

前記粒子が、有機基表面修飾剤とポリマーコーティング表面修飾剤との組み合わせ物によって表面修飾されている、請求項2記載のハイブリッド物質。

【請求項9】

前記粒子が、シラノール基表面修飾剤とポリマーコーティング表面修飾剤との組み合わせ物によって表面修飾されている、請求項2記載のハイブリッド物質。

【請求項10】

前記粒子が、粒子の有機基と表面修飾剤との間の有機共有結合の形成によって表面修飾されている、請求項2記載のハイブリッド物質。

【請求項11】

前記粒子が、有機基表面修飾剤とシラノール基表面修飾剤とポリマーコーティング表面修飾剤との組み合わせ物によって表面修飾されている、請求項2記載のハイブリッド物質。

【請求項12】

前記粒子がシラノール基表面修飾剤で表面修飾されている、請求項2記載のハイブリッド物質。

【請求項13】

クロマトグラフィーを促進する細孔形状を有していて、式  $SiO_2/(R^2_p R^4_q SiO_t)_n$  又は  $SiO_2/[R^6(R^2_r SiO_t)_m]_n$  (式中、 $R^2$ と $R^4$ は独立的に、 $C_1-C_{18}$ 脂肪族部分、スチリル部分、ビニル部分、プロパノール部分、又は芳香族部分であり； $R^6$ は、2つ以上のケイ素原子を橋架けしている、置換もしくは未置換の $C_1-C_{18}$ アルキレン部分、 $C_1-C_{18}$ アルケニレン部分、 $C_1-C_{18}$ アルキニレン部分、又は $C_1-C_{18}$ アリーレン部分であり；pとqは、 $p+q=1$ 又は2であるという条件にて、そして $p+q=1$ のとき $t=1.5$ であって、 $p+q=2$ のとき $t=1$ であるという条件にて0、1、又は2であり；rは、 $r=0$ のとき $t=1.5$ であって、 $r=1$ のとき $t=1$ であるという条件にて0又は1であり；mは2以上の整数であり；nは0.03~1の数である)を有する多孔質有機・無機ハイブリッド粒子を含んだ多孔質有機・無機ハイブリッド物質。

【請求項14】

nが0.1~1の数である、請求項13記載のハイブリッド物質。

【請求項15】

約100~300 の平均細孔直径を有する、請求項1又は13記載のハイブリッド物質。

【請求項16】

nが0.2~0.5の数である、請求項1又は13記載のハイブリッド物質。

【請求項17】

前記粒子が約 $110\text{m}^2/\text{g}$ 未満～約 $50\text{m}^2/\text{g}$ 未満の範囲のミクロ細孔表面積を有する、請求項1又は13記載のハイブリッド物質。

【請求項18】

- a) 多孔質有機・無機ハイブリッド粒子を形成させる工程、及び
- b) 前記多孔質粒子の細孔構造を修飾する工程

を含み、このとき前記粒子が約 $110\text{m}^2/\text{g}$ 未満～約 $50\text{m}^2/\text{g}$ 未満の範囲のミクロ細孔表面積を有する、クロマトグラフィーを促進する細孔形状を有する多孔質有機・無機ハイブリッド粒子の製造法。

【請求項19】

有機基表面修飾剤、シラノール基表面修飾剤、ポリマーコーティング表面修飾剤、及びこれらの組み合わせ物からなる群から選択される表面修飾剤によって前記粒子を表面修飾する工程をさらに含む、請求項18記載の製造法。

【請求項20】

1種以上のオルガノアルコキシシランとテトラアルコキシシランとを予備重合してポリオルガノアルコキシシロキサンを生成させ、前記ポリオルガノアルコキシシロキサンの水性懸濁液を作製し、そして多孔質粒子が得られるように塩基触媒の存在下でゲル化することによって前記多孔質粒子を製造する、請求項19記載の製造法。

【請求項21】

オルガノトリアルコキシシランとテトラアルコキシシランとを予備重合してポリアルキルオキシシロキサンを生成させ、前記ポリアルキルオキシシロキサンの水性懸濁液を作製し、そして多孔質粒子が得られるように塩基触媒の存在下でゲル化することによって前記多孔質粒子を製造する、請求項19記載の製造法。

【請求項22】

前記懸濁液中に異なった界面活性剤の組み合わせ物をさらに組み込み、そして前記多孔質粒子に水熱処理を施すことによって前記多孔質粒子の前記細孔構造を修飾する、請求項20又は21に記載の製造法。

【請求項23】

- a) 多孔質有機・無機ハイブリッド粒子を形成させる工程、
- b) 前記多孔質粒子の細孔構造を修飾する工程、及び
- c) 前記粒子を表面修飾する工程

を含み、このとき前記粒子が、有機基表面修飾剤、シラノール基表面修飾剤、ポリマーコーティング表面修飾剤、及びこれらの組み合わせ物からなる群から選択される表面修飾剤によって表面修飾されている、クロマトグラフィーを促進する細孔形状を有する多孔質有機・無機ハイブリッド粒子の製造法。

【請求項24】

前記粒子がポリマーコーティング表面修飾剤によって表面修飾されている、請求項19又は23記載の製造法。

【請求項25】

前記粒子が、有機基表面修飾剤とシラノール基表面修飾剤との組み合わせ物によって表面修飾されている、請求項19又は23記載の製造法。

【請求項26】

前記粒子が、有機基表面修飾剤とポリマーコーティング表面修飾剤との組み合わせ物によって表面修飾されている、請求項19又は23記載の製造法。

【請求項27】

前記粒子が、シラノール基表面修飾剤とポリマーコーティング表面修飾剤との組み合わせ物によって表面修飾されている、請求項19又は23記載の製造法。

【請求項28】

前記粒子が、有機基表面修飾剤とシラノール基表面修飾剤とポリマーコーティング表面修飾剤との組み合わせ物によって表面修飾されている、請求項19又は23記載の製造法。

【請求項29】

前記粒子がシラノール基表面修飾剤によって表面修飾されている、請求項19又は23記載の製造法。

【請求項30】

前記粒子が、粒子の有機基と表面修飾剤との間の有機共有結合の形成によって表面修飾されている、請求項19又は23記載の製造法。

【請求項31】

前記表面修飾工程が、式 $Z_a(R')_bSi-R$ (式中、Zは、Cl、Br、I、 $C_1-C_5$ アルコキシ、ジアシルキルアミノ、又はトリフルオロメタンスルホネートであり；aとbはそれぞれ、 $a+b=3$ という条件にて0~3の整数であり； $R'$ は、 $C_1-C_6$ の直鎖アルキル基、環状アルキル基、もしくは分岐鎖アルキル基であり；Rは官能化基である)を有する表面修飾剤で前記多孔質粒子を表面修飾することを含む、請求項19又は23記載の製造法。

【請求項32】

前記オルガノアルコキシシランが式 $R^6[Si(OR^1)_3]_m$ (式中、 $R^1$ は $C_1-C_4$ アルキル部分であり； $R^6$ は、2つ以上のケイ素原子を橋架けしている $C_1-C_{18}$ アルキレン部分、 $C_1-C_{18}$ アルケニレン部分、 $C_1-C_{18}$ アルキニレン部分、又は $C_1-C_{18}$ アリーレン部分であり；mは2以上の整数である)を有する、請求項20記載の製造法。

【請求項33】

前記オルガノアルコキシシランが式 $R^2Si(OR^1)_3$ (式中、 $R^2$ は、メチル、エチル、フェニル、ビニル、メタクリルオキシプロピル、又はスチリルエチルであり、 $R^1$ はエチルである)又は $R^6[Si(OR^1)_3]_m$ (式中、 $R^6$ は橋架けエチレン基であり、m=2であり、 $R^1$ はエチル又はメチルである)を有する、請求項20記載の製造法。

【請求項34】

請求項1~17のいずれか1項に記載の多孔質有機・無機ハイブリッド粒子を含んでなる固定相を有する分離装置。

【請求項35】

前記分離装置が薄層プレートである、請求項34記載の分離装置。

【請求項36】

前記分離装置がクロマトグラフィーカラムである、請求項34記載の分離装置。

【請求項37】

a) 充填物質を受け入れるための円柱状内部を有するカラム；及び

b) 式 $SiO_2/(R^2_pR^4_qSiO_t)_n$ 又は $SiO_2/[R^6(R^2_rSiO_t)_m]_n$ (式中、 $R^2$ と $R^4$ は独立的に、 $C_1-C_{18}$ 脂肪族部分、スチリル部分、ビニル部分、プロパノール部分、又は芳香族部分であり； $R^6$ は、2つ以上のケイ素原子を橋架けしている、置換もしくは未置換の $C_1-C_{18}$ アルキレン部分、 $C_1-C_{18}$ アルケニレン部分、 $C_1-C_{18}$ アルキニレン部分、又は $C_1-C_{18}$ アリーレン部分であり；pとqは、 $p+q=1$ 又は2であるという条件にて、そして $p+q=1$ のとき $t=1.5$ であって、 $p+q=2$ のとき $t=1$ であるという条件にて0、1、又は2であり；rは、 $r=0$ のとき $t=1.5$ であって、 $r=1$ のとき $t=1$ であるという条件にて0又は1であり；mは2以上の整数であり；nは0.03~1の数である)で示される、クロマトグラフィーを促進する細孔形状を有する多孔質有機・無機ハイブリッド粒子を含む充填されたクロマトグラフィーベッド、このとき前記多孔質ハイブリッドシリカのクロマトグラフィーマトリックスが、クロマトグラフィーを促進する細孔形状と約100~300の平均細孔直径を有し、前記ハイブリッドシリカの多孔質粒子が表面修飾されている；

を含む、改善された耐用年数を有するクロマトグラフィーカラム。

【請求項38】

a) 充填物質を受け入れるための円柱状内部を有するカラム；及び

b) クロマトグラフィーを促進する細孔形状を有する多孔質有機・無機ハイブリッド粒子を含む充填されたクロマトグラフィーベッド、このとき前記粒子が、有機基表面修飾剤、シラノール基表面修飾剤、ポリマーコーティング表面修飾剤、及びこれらの組み合わせ物からなる群から選択される表面修飾剤によって表面修飾されている；

を含む、改善された耐用年数を有するクロマトグラフィーカラム。

## 【請求項 39】

前記表面修飾剤が、式  $Z_a(R')_bSi-R$  (式中、Zは、Cl、Br、I、 $C_1-C_5$  アルコキシ、ジアルキルアミノ、又はトリフルオロメタンスルホネートであり；aとbはそれぞれ、 $a+b=3$  という条件にて0～3の整数であり； $R'$  は、 $C_1-C_6$  の直鎖アルキル基、環状アルキル基、もしくは分岐鎖アルキル基であり；Rは官能化基である)を有する、請求項38記載のクロマトグラフィーカラム。

## 【請求項 40】

a) 1種以上のオルガノアルコキシシランとテトラアルコキシシランとの混合物を酸触媒の存在下にて予備重合して、ポリオルガノアルコキシシロキサンを生成させる工程；

b) 前記ポリオルガノアルコキシシロキサンの水性懸濁液を作製し、多孔質粒子が得られるように塩基触媒の存在下でゲル化する工程、このとき前記懸濁液が界面活性剤又は界面活性剤の組み合わせ物をさらに含む；及び

c) 前記多孔質粒子の細孔構造を水熱処理によって修飾する工程；  
を含み、これによってクロマトグラフィーを促進する細孔形状を有するハイブリッドシリカの多孔質粒子が製造される、クロマトグラフィーを促進する細孔形状を有するハイブリッドシリカの多孔質粒子の製造法。

## 【請求項 41】

a) 1種以上のオルガノアルコキシシランとテトラアルコキシシランとの混合物を酸触媒の存在下にて予備重合して、ポリアルキルオキシシロキサンを生成させる；

b) 前記ポリアルキルオキシシロキサンの水性懸濁液を作製し、多孔質粒子が得られるように塩基触媒の存在下でゲル化する、このとき前記懸濁液が、界面活性剤又は界面活性剤の組み合わせ物をさらに含む；及び

c) 前記多孔質粒子の細孔構造を水熱処理によって修飾する；  
というプロセスによって製造され、これによってクロマトグラフィーを促進する細孔形状を有するハイブリッドシリカの多孔質粒子が製造される、クロマトグラフィーを促進する細孔形状を有するハイブリッドシリカの多孔質粒子。

## 【請求項 42】

前記オルガノアルコキシシランとテトラアルコキシシランとのモル比が約0.5:1～0.2:1である、請求項41記載の多孔質ハイブリッドシリカ粒子。

## 【請求項 43】

前記粒子が約75～600 $m^2/g$ の比表面積を有する、請求項41記載の多孔質ハイブリッドシリカ粒子。

## 【請求項 44】

前記粒子が約110 $m^2/g$ 未満のミクロ細孔表面積を有する、請求項41記載の多孔質ハイブリッドシリカ粒子。

## 【請求項 45】

前記粒子が約0.4～1.2 $cm^3/g$ の比細孔容積を有する、請求項41記載の多孔質ハイブリッドシリカ粒子。

## 【請求項 46】

前記粒子が約50～500 の平均細孔直径を有する、請求項41記載の多孔質ハイブリッドシリカ粒子。

## 【請求項 47】

前記界面活性剤がアルキルフェノキシポリエトキシエタノールである、請求項41記載の多孔質ハイブリッドシリカ粒子。

## 【請求項 48】

前記懸濁液が細孔形成剤をさらに含む、請求項41記載の多孔質ハイブリッドシリカ粒子。

## 【請求項 49】

前記テトラアルコキシシランがテトラメトキシシランとテトラエトキシシランからなる群から選択される、請求項41記載の多孔質ハイブリッドシリカ粒子。

## 【請求項 50】

式  $\text{SiO}_2 / (\text{R}^2_p \text{R}^4_q \text{SiO}_t)_n$  又は  $\text{SiO}_2 / [\text{R}^6 (\text{R}^2_r \text{SiO}_t)_m]_n$  (式中、 $\text{R}^2$  と  $\text{R}^4$  は独立的に、 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{18}$  脂肪族部分、スチリル部分、ビニル部分、プロパノール部分、又は芳香族部分であり； $\text{R}^6$  は、2つ以上のケイ素原子を橋架けしている、置換もしくは未置換の  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{18}$  アルキレン部分、 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{18}$  アルケニレン部分、 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{18}$  アルキニレン部分、又は  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{18}$  アリーレン部分であり； $p$  と  $q$  は、 $p+q=1$  又は  $2$  であるという条件にて、そして  $p+q=1$  のとき  $t=1.5$  であって、 $p+q=2$  のとき  $t=1$  であるという条件にて  $0$ 、 $1$ 、又は  $2$  であり； $r$  は、 $r=0$  のとき  $t=1.5$  であって、 $r=1$  のとき  $t=1$  であるという条件にて  $0$  又は  $1$  であり； $m$  は  $2$  以上の整数であり； $n$  は  $0.03 \sim 1$  の数である)を有する、請求項41記載の多孔質ハイブリッドシリカ粒子。

## 【請求項 51】

前記粒子が約  $0.4 \sim 1.2 \text{ cm}^3/\text{g}$  の比細孔容積を有する、請求項1記載のハイブリッド物質。

## 【請求項 52】

クロマトグラフィーを促進する細孔形状を含む、多孔質有機・無機ハイブリッド物質。

## 【請求項 53】

約  $34$  未満の直径を有する細孔が当該物質の比表面積の約  $110 \text{ m}^2/\text{g}$  未満～約  $50 \text{ m}^2/\text{g}$  未満を構成する多孔質有機・無機ハイブリッド物質。

## 【請求項 54】

約  $35$  ～約  $500$  の範囲の直径を有する細孔が当該物質の比表面積の約  $35 \text{ m}^2/\text{g}$  ～約  $750 \text{ m}^2/\text{g}$  を構成する、請求項52記載のハイブリッド物質。