

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004 年 8 月 19 日 (19.08.2004)

PCT

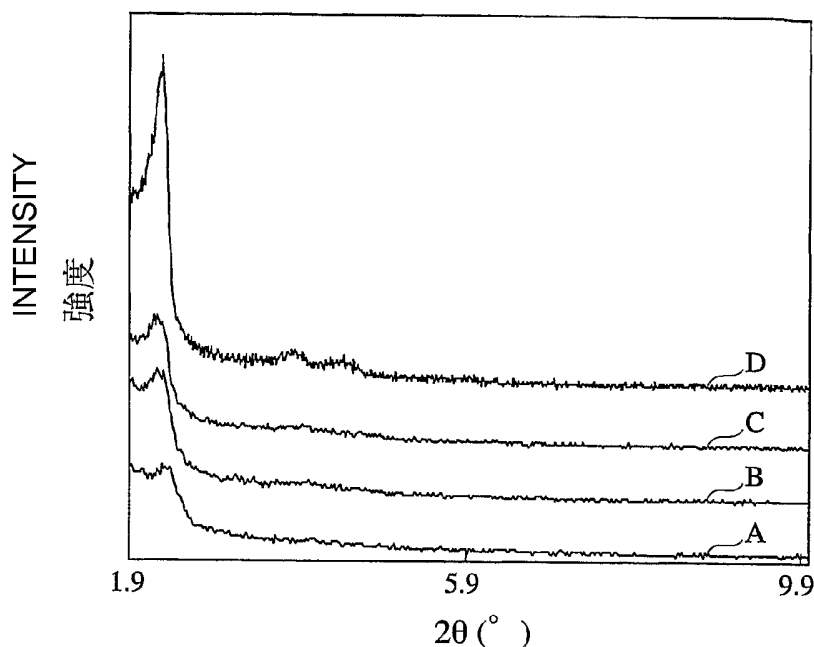
(10) 国際公開番号
WO 2004/069747 A1

- (51) 国際特許分類: **C01B 37/02**, 33/157, B01J 20/10 (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 松方 正彦 (MAT-SUKATA, Masahiko) [JP/JP]; 〒1520003 東京都目黒区碑文谷6丁目2-7 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/001204
- (22) 国際出願日: 2004 年 2 月 5 日 (05.02.2004) (74) 代理人: 高石 橋馬 (TAKAISHI, Kitsuma); 〒1620825 東京都新宿区神楽坂6丁目67 Tokyo (JP).
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2003-029044 2003 年 2 月 6 日 (06.02.2003) JP (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 学校法人早稲田大学 (WASEDA UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒1690071 東京都新宿区戸塚町1丁目104 Tokyo (JP).

[続葉有]

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING THREE-DIMENSIONAL, HIGHLY REGULAR, MESOPOROUS SILICATE

(54) 発明の名称: 三次元高規則性メソポーラスシリケートの製造方法



(57) Abstract: A process for producing a three-dimensional, highly regular, mesoporous silicate which comprises causing a mixture of a silica source, an organic template, a basic catalyst, and water to gel, drying the gel, and burning it, characterized in that the basic catalyst is weakly basic.

(57) 要約: シリカ源と、有機テンプレートと、塩基性触媒と、水との混合物をゲル化した後乾燥し、焼成することにより、三次元高規則性メソポーラスシリケートを製造する

[続葉有]

WO 2004/069747 A1



(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明細書

三次元高規則性メソポーラスシリケートの製造方法

技術分野

- 5 本発明は、均一径のメソ孔を有し、吸着材、触媒担体、触媒反応の反応場等として利用可能な三次元高規則性メソポーラスシリケートの製造方法に関する。

背景技術

- メソポーラスシリケートは大きな比表面積を有する多孔体であり、ゼオライト
10 と比べて大きな細孔を有している。一般的に、ゼオライト等の有する孔径20Å以下の細孔はマイクロ孔と呼ばれており、シリカゲル等の有する孔径20～500Åの細孔はメソ孔と呼ばれている。またメソポーラスシリケートの孔径は、メソ多孔体として知られるシリカゲルや活性炭と比べてばらつきが少ない。このため吸着、分離、触媒担体等の従来の多孔体の用途にとどまらず、ある程度大きな分子の関
15 与する選択的触媒反応の反応場として非常に注目されている。

メソポーラスシリケートはシリカ源、有機テンプレート、pH調整用の触媒を含む水溶液から合成することができる。シリカ源等を含む水溶液を攪拌してゲル化し、得られたゲルを一日から数日間100℃以上に保持する。次いで生成物を550℃で6時間程度焼結することにより、メソポーラスシリケートが得られる。

- 20 スタッキー (Stucky) 著、「ケミカルマテリアルズ (Chemical Materials)」
、アメリカンケミカルソサエティ (American Chemical Society)、アメリカ合衆国、1994年、第6号、pp.1176-1191は、シリカ源としてテトラエトキシシランを使用し、四級アンモニウム塩を有機テンプレートとし、水酸化ナトリウム等の強塩基又は塩酸等の強酸を触媒として、メソポーラスシリケートを製造する方法
25 を開示している。この方法によると、室温で短時間の反応によりメソポーラスシリケートを合成できる上に、有機テンプレートの種類、反応温度、原料の混合比等を制御することにより、ヘキサゴナル、キュービック及びラメラという3種の構造のメソポーラスシリケートを選択的に製造することができる。しかしながら触媒として強酸又は強塩基を使用するため、耐食性の反応容器を使用する必要がある

あり、かつ複雑な廃液処理が必要であるという問題がある。

特開平10-17319号は、シリカ源としてのケイ酸ナトリウムの水溶液を、塩酸でpH7程度に調整したヘキサデシニルピリジニウムクロライド水溶液に少量ずつ加えてゲル化し、得られたゲルを室温で3時間攪拌した後乾燥し、生成物を濾過水洗し、550℃で6時間程度焼結することによりメソポーラスシリケートを製造する方法を開示している。この方法によると、触媒として強酸又は強塩基を使用する必要がなく、安価なケイ酸ナトリウムを原料とするため、低コストでメソポーラスシリケートを製造できるものの、ヘキサデシニルピリジニウムクロライド水溶液を中性にする必要があるため、製造工程で複数の反応容器を必要とする上、ナトリウム等の塩を除去するために生成物を濾過水洗する必要があるため、作業が煩雑であるという問題がある。

発明の目的

従って本発明の目的は、強酸又は強塩基を使用することなく、簡易な工程で三次元高規則性メソポーラスシリケートを製造する方法を提供することである。

発明の開示

上記目的に鑑み鋭意研究の結果、本発明者は、アンモニア等の弱塩基性の触媒及び有機テンプレートを含む水溶液に、テトラエトキシシラン等のシリカ源を徐々に加えることにより、シリカ源が加水分解するとともに規則的に配向したメソ孔を有するシリケートが形成することを発見し、本発明に想到した。

すなわち本発明のメソポーラスシリケートの製造方法は、シリカ源と、有機テンプレートと、塩基性触媒と、水との混合物をゲル化した後乾燥し、焼成することにより、三次元高規則性メソポーラスシリケートを製造する方法において、塩基性触媒が弱塩基性であることを特徴とする。

シリカ源を滴下等により徐々に加えた混合物はpH 7.5～12であるのが好ましい。ゲルの乾燥温度は40～100℃であるのが好ましく、70～90℃であるのがより好ましい。またゲルの乾燥により塩基性触媒が消失するのが好ましい。乾燥ゲルの焼成温度は400～600℃であるのが好ましい。

塩基性触媒はアンモニア、アミン類及びこれらの塩からなる群から選ばれた少なくとも1種であるのが好ましく、アンモニアであるのがより好ましい。シリカ源はテトラエトキシシラン又はテトラメトキシシランであるのが好ましい。有機テンプレートは四級アンモニウム塩であるのが好ましい。四級アンモニウム塩は

5 アルキルトリメチルアンモニウム塩であり、アンモニウム塩中のアルキル基の炭素数は8～18であるのが好ましい。

図面の簡単な説明

図1は実施例1で作製したゲルとその乾燥体のX線回折パターンを示すチャートであり、

10

図2は実施例1で作製したゲルの焼成体及びメソポーラスシリケートのX線回折パターンを示すチャートであり、

図3は実施例2で作製したメソポーラスシリケートのX線回折パターンを示すチャートであり、

15 図4は実施例3で作製したメソポーラスシリケートのX線回折パターンを示すチャートである。

発明を実施するための最良の形態

[1] 原料

20 本発明の三次元高規則性メソポーラスシリケートの製造方法では、シリカ源、有機テンプレート及び塩基性触媒を原料とする。

(a) シリカ源

シリカ源としては、水溶液中で塩基性触媒により加水分解し、シリケートを形成するものであれば特に限定されず、一般的なものを使用することができる。具体的には、テトラエトキシシラン（テトラエチルオルトシリケート、TEOS）、

25 テトラメトキシシラン（テトラメチルオルトシリケート、TMOS）等のケイ素アルコキシド、コロイダルシリカ、ヒュームドシリカ、水ガラスが挙げられる。特にケイ素アルコキシドが好ましい。

(b) 有機テンプレート

- 有機テンプレートとしては、メソポーラスシリケートが形成される際にメソ孔の鑄型として機能するとともに、500～550℃程度に加熱すると分解してメソ孔から除去できる有機化合物であれば特に限定されず、界面活性剤、アルコール等一般的なものを使用することができる。界面活性剤としては四級アンモニウム塩が
- 5 好ましく、四級アンモニウム塩としてはアルキルトリメチルアンモニウム塩であるのが好ましい。アルキルトリメチルアンモニウム塩中のアルキル基の炭素数は、8～18であるのが好ましい。具体的にはセチルトリメチルアンモニウム、ミリスチルトリメチルアンモニウム、デシルトリメチルアンモニウム、これらの誘導体が挙げられる。
- 10 アルコールとしては炭素数4～10程度で、中程度の極性を有するものが好ましい。例えば1-ペンタノール、1-ヘキサノール、1-ヘプタノール、1-オクタノール、2-ヘキサノール、2-メチル-1-ペンタノールが挙げられる。

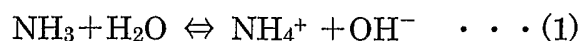
(c) 塩基性触媒

- 塩基性触媒としては、水溶液中で弱塩基性を示すものを使用する。また水溶液中で緩衝作用を示し、水溶液を弱塩基性に維持する効果を有するものがより好ましい。弱塩基性の触媒としては、アンモニア、アミン類及びこれらの塩からなる群から選ばれた少なくとも1種が好ましい。アミン類はピリジン、ピペリジン等の含窒素ヘテロ環化合物を含む。
- 15

- アミン類は一級アミン、二級アミン及び三級アミンのいずれでも良い。具体的
- 20 には、トリエチルアミン、エチレンジアミン、トリメチルアミン、メチルピペリジン、N-メチルピリジン、エチレンジアミン等が挙げられる。

- アンモニウム塩としては、硝酸アンモニウム、硫酸アンモニウム、塩化アンモニウム、リン酸アンモニウム、リン酸水素二アンモニウム、リン酸二水素アンモニウム、硫化アンモニウム、臭化アンモニウム、炭酸アンモニウム、炭酸水素ア
- 25 ンモニウム、チオ硫酸アンモニウム、フッ化アンモニウム、ヨウ化アンモニウム、ヨウ素酸アンモニウム等が挙げられる。

例えばアンモニア又はその塩を塩基性触媒として使用すると、水溶液中には下記式(1)：



に示す解離平衡が存在する。このため他の反応が原因で生じるpHの変化に対して緩衝作用を示し、水溶液のpH変化を小さくする効果がある。この緩衝作用により水溶液のpHが弱塩基性に保たれるため、シリカ源の加水分解が継続的に起こると考えられる。

5 [2] メソポーラスシリケートの製造方法

シリカ源としてテトラエトキシシランを使用し、有機テンプレートとして臭化セチルトリメチルアンモニウム（以下、CTABと言う。）を使用し、塩基性触媒として水酸化アンモニウムを使用する場合を例にとりてメソポーラスシリケートの製造方法を説明するが、本発明はこれに限定されない。

10 (a) 混合物の調製及びゲル化

(1) 第一の方法

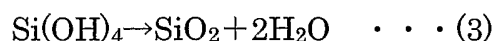
CTAB及び水酸化アンモニウムを含む水溶液を調製する。水溶液はpH 9～12程度とするのが好ましく、pH 11程度とするのがより好ましい。CTABの濃度は2.5～5質量％程度とするのが好ましい。

15 この水溶液にテトラエトキシシランを加える。テトラエトキシシラン添加後の混合物が均一になるように添加すればよく、例えば水溶液を攪拌しながら滴下する。滴下速度は特に限定されないが、水溶液10 g当たり 1 g/min以下とするのが好ましい。滴下するテトラエトキシシランの量は、水に対して10～30質量％程度とするのが好ましい。

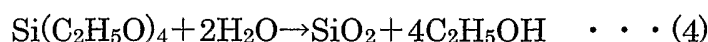
20 塩基性触媒の作用により水溶液は弱塩基性に保たれているため、水溶液中で下記式(2)：



に示す加水分解反応が起こる。さらに生成した $\text{Si}(\text{OH})_4$ は、下記式(3)：



25 に示す脱水縮合反応により SiO_2 を生成する。このため水溶液中では、式(2)と式(3)とを足し合わせた下記式(4)：



の反応が進行することとなり、シリケートの核が生成する。この核が成長することによりラメラ構造のシリケートが生成し、次いでアンモニア等の塩基性触媒の

作用により三次元のヘキサゴナル構造を有するメソポーラスシリケートに相転移すると考えられる。本発明のメソポーラスシリケートは、極めて均一な孔径を有する微細孔がヘキサゴナル状に並んだ構造を有する。このような微細孔構造は優れた三次元高規則性を有する。

- 5 上述のシリケート合成反応が進行すると、水溶液はゲル化する。滴下終了後、ゲル化を開始した混合物の攪拌を停止し、混合物を室温で静止状態に保持（エー
- 10 ジング）する。エーjingの間に、上述のシリケート合成反応の進行に伴って混合物のゲル化が進行し、混合物のpHが中性寄りに少し変化する。例えばテトラエトキシシランの滴下を終了した時の混合物のpHが11の場合、エーjing後の混合物はpH10程度となる。このことは、混合物のエーjingの間に、(1) CTABがシリ
- ケート核の表面に配列してシリケートが成長する反応が進行し、シリケートの合成が進んで副生物である C_2H_5OH が生成していること、及び(2) C_2H_5OH の生成に伴う水溶液のpH変化は、アンモニウムイオンの緩衝作用により小さくなっていることを示唆する。エーjingの時間は、一般的には1時間程度である。

15 (2) 第二の方法

- CTABを含む水溶液を調製し、この水溶液を攪拌しながらテトラエトキシシランを加える。混合物をエーjingした後、水酸化アンモニウム水溶液を加える。エーjingの前に水酸化アンモニウム水溶液を加えても良い。CTAB水溶液の好ましい濃度及びpH、並びに滴下するテトラエトキシシランの量は第一の方法と同じである。この方法によると、ラメラ構造を有するシリケートが形成した後で、
- 20 ヘキサゴナル構造のメソポーラスシリケートに変化することが確認されている。

(b) 混合物の乾燥

- エーjing終了後、ゲル化した混合物を乾燥する。乾燥工程の温度は40～100℃とするのが好ましく、70～90℃とするのがより好ましい。乾燥する方法としては特に限定されず、ヒータを使用して加熱する方法、ロータリーポンプを使用して混合物を入れた容器内を脱気する方法等が挙げられる。またこれらの方法を併用してもよい。ゲル化した混合物をヒータにより80℃程度に加熱し、約一時間保持すると、アンモニア臭が無くなり、混合物のpHはほぼ7になる。これは混合物中のアンモニアが蒸発したためであると考えられる。乾燥時間が2.5～3時間にな
- 25

ると、白色の固体が析出する。析出した固体はヘキサゴナル構造のメソ孔を有する多孔体となっている。このメソ多孔体の孔径は30～50Å程度である。

(c) メソ多孔体の焼成

- 得られたメソ多孔体を焼成し、CTAB、未反応のシリカ源等を除去することにより、メソポーラスシリケートを作製する。500～550℃に加熱した炉で、6時間程度焼成するのが好ましい。メソ多孔体中に取り込まれている有機物が局所的に燃焼してメソ孔の構造を破壊するのを防ぐため、少なくとも焼成の昇温工程初期、少なくとも320℃程度までは、炉内をアルゴン等の不活性ガス雰囲気としておくのが好ましい。
- 10 水熱合成等の一般的なメソポーラスシリケートの製造方法においては、焼成前と比較して焼成後のメソ孔は縮小しているのに対し、本発明の製造方法においては焼成の前後で孔径は変化せず、孔径30～50Åという比較的孔径の大きいメソポーラスシリケートを製造することができる。これはアンモニア等の含窒素化合物を塩基性触媒として使用することにより、焼成時に触媒がメソポーラスシリケートの構造を破壊するのを抑制できるためであると考えられる。孔径の大きいメソポーラスシリケートは、サイズの小さい分子ばかりでなく比較的大きな分子を孔内に入れることができるため、触媒反応の反応場として好適である。また本発明の製造方法は濾過、水洗等の工程を含んでいないため、全工程をワンポットで行うことができ、工程の簡略化の観点で優れている。
- 15 本発明を以下の実施例によってさらに詳細に説明するが、本発明はそれらに限定されるものではない。
- 20

実施例 1

- CTAB (Merck-Schchart社製、純度99%) 0.22 molを精製水5.2 molに溶解し、アンモニア水 (関東化学 (株) 製、29%水溶液) 2.4 molを加えてアルカリ性の水溶液を調製した。この水溶液を攪拌しながら、テトラエトキシシラン (Merck-Schchart社製、純度98%) 1 molを滴下した。次いでテトラエトキシシランを含む混合物を約1時間エージングし、混合物をゲル化させた。
- 25

ゲル化した混合物を80℃に約3時間保持することにより、乾燥体を得た。乾燥

体のpHはほぼ中性となっていた。この乾燥体を550℃で約6時間焼成した。

図1及び図2に、ゲル化した混合物、その乾燥体、及びそれらの焼成体のX線回折パターンを示す。図1中、Aはエージング終了後のゲル、Bは80℃で1時間乾燥後のゲル、Cは2時間乾燥後のゲル、Dは80℃に約3時間保持した後の乾燥
5 体を示す。図2中aはAの焼成体、bはBの焼成体、cはCの焼成体、dはDの焼成体を示す。乾燥体及び焼成体の細孔径を測定したところ、いずれも38Åであった。X線回折パターン及び細孔径から、乾燥に伴ってヘキサゴナル構造のメソ孔を有するシリケートが形成しており、焼成によって孔径が変化していないことが分かった。なお窒素吸着法により焼成後のメソポーラスシリケートの比表面積を測定
10 したところ、1300 m²/gであった。

実施例2

塩基性触媒として水酸化アンモニウムを使用しない以外、実施例1と同様にして乾燥体及び焼成体を作製した。図3に乾燥体のX線回折パターンを示す。図3
15 から、ラメラ構造のメソポーラスシリケートが生成していることが分かった。また焼成体のX線回折パターンを測定したところ、回折ピークが消失しており、焼成によりラメラ構造が消失したことが分かった。

実施例3

20 塩基性触媒として水酸化ナトリウムを使用した以外、実施例1と同様にして乾燥体及び焼成体を作製した。図4に乾燥体のX線回折パターンを示す。図4から、ラメラ構造のメソポーラスシリケートが生成していることが分かった。また焼成体のX線回折パターンを測定したところ、回折ピークが消失しており、焼成によりラメラ構造が消失したことが分かった。

25

産業上の利用の可能性

以上詳述したように、塩基性触媒として弱塩基性の触媒を使用し、塩基性触媒及び有機テンプレートを含む水溶液を攪拌しながらシリカ源を徐々に加えて水溶液をゲル化し、得られたゲルを乾燥する本発明の製造方法により、弱塩基性の触

媒の作用によりシリカ源が加水分解し、有機テンプレートを取り込みながらシリケートを形成する。このため強酸又は強塩基を使用することなく、室温で三次元高規則性メソポーラスシリケートを製造することができる。さらに本発明の製造方法は、反応中間体及び／又は最終生成物を濾過、水洗等により精製する工程を

5 必要としないため、工程が簡易である。

請求の範囲

1. シリカ源と、有機テンプレートと、塩基性触媒と、水との混合物をゲル化した後乾燥し、焼成することにより、三次元高規則性メソポーラスシリケート
- 5 を製造する方法において、前記塩基性触媒が弱塩基性であることを特徴とする方法。
2. 請求項 1 に記載の三次元高規則性メソポーラスシリケートの製造方法において、前記ゲルの焼成温度が400～600℃であることを特徴とする方法。
3. 請求項 1 又は 2 に記載の三次元高規則性メソポーラスシリケートの製造
- 10 方法において、前記混合物がpH 7.5～12であることを特徴とする方法。
4. 請求項 1～3 のいずれかに記載の三次元高規則性メソポーラスシリケートの製造方法において、前記ゲルの乾燥温度が40～100℃であることを特徴とする方法。
5. 請求項 1～4 のいずれかに記載の三次元高規則性メソポーラスシリケート
- 15 トの製造方法において、前記ゲルの乾燥により前記塩基性触媒が消失することを特徴とする方法。
6. 請求項 1～5 のいずれかに記載の三次元高規則性メソポーラスシリケートの製造方法において、前記塩基性触媒がアンモニア、アミン類及びこれらの塩からなる群から選ばれた少なくとも 1 種であることを特徴とする方法。
- 20 7. 請求項 1～6 のいずれかに記載の三次元高規則性メソポーラスシリケートの製造方法において、前記シリカ源がテトラエトキシシラン又はテトラメトキシシランであることを特徴とする方法。
8. 請求項 1～7 のいずれかに記載の三次元高規則性メソポーラスシリケートの製造方法において、前記有機テンプレートが四級アンモニウム塩であることを
- 25 を特徴とする方法。
9. 請求項 8 に記載の三次元高規則性メソポーラスシリケートの製造方法において、前記四級アンモニウム塩がアルキルトリメチルアンモニウム塩であり、前記アンモニウム塩中のアルキル基の炭素数が 8～18であることを特徴とする方法。

図1

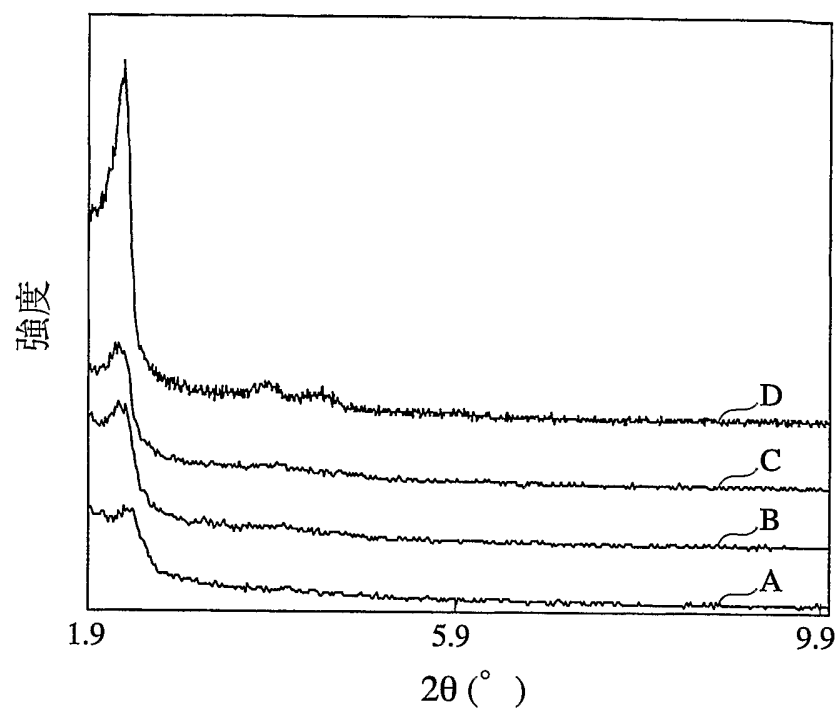


図2

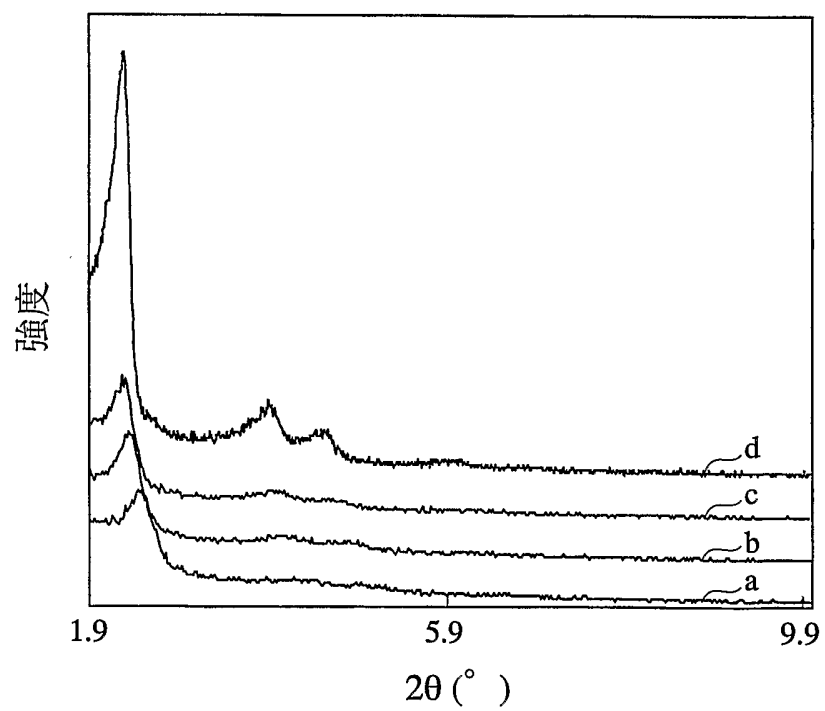


図3

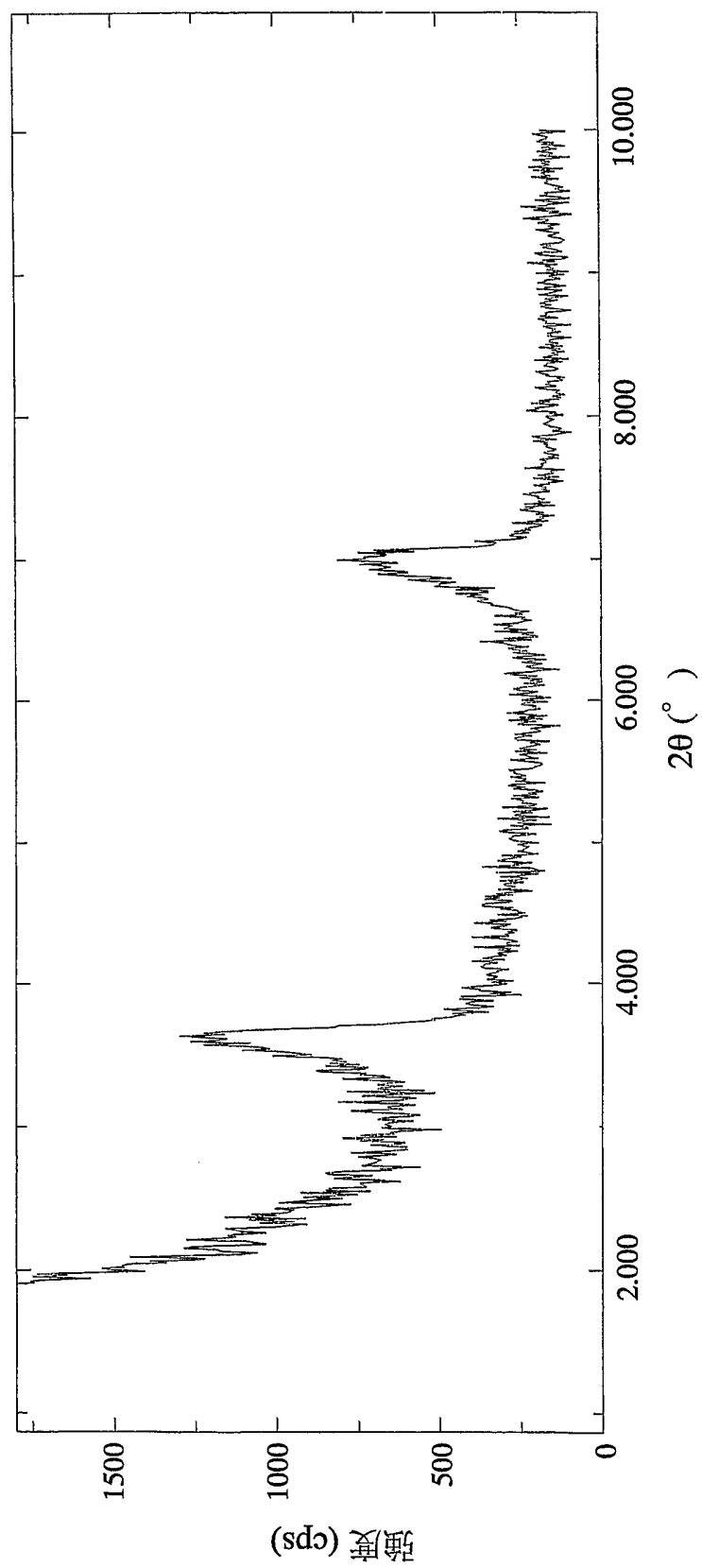
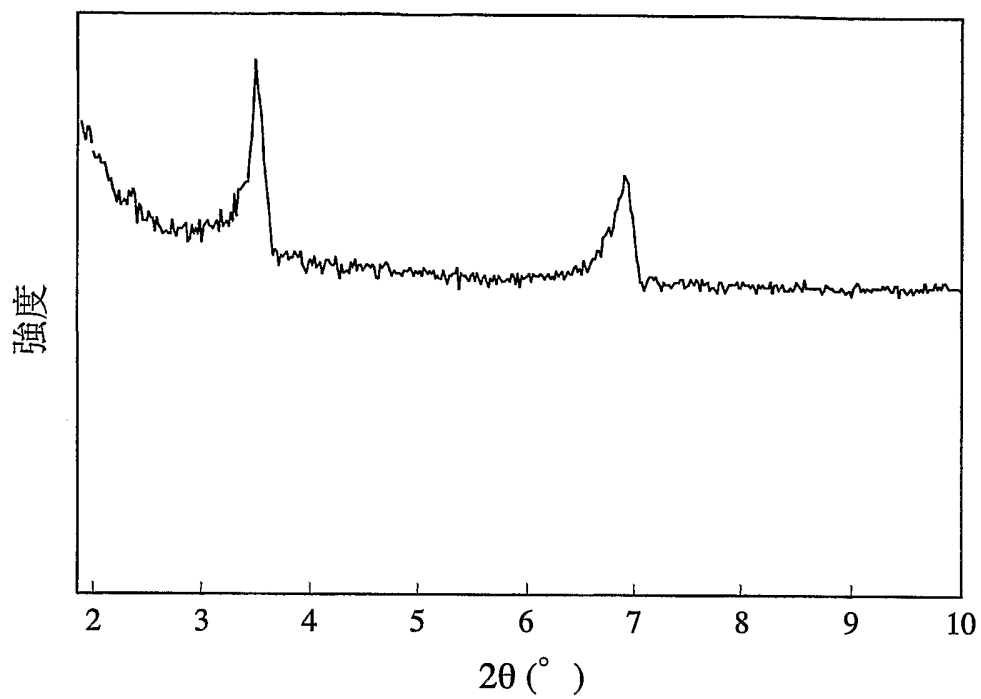


図4



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/001204

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C01B37/02, C01B33/157, B01J20/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C01B33/00-33/193, C01B33/20-39/54

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JSTPlus (JOIS)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WANG, L. et al., Synthesis of mesoporous silica material with sodium hexafluorosilicate as silicon source under ultra-low surfactant concentration., J.Mater.Sci.Lett. 2001, Vol.20, No.3, pages 277 to 280	1-9
X A	CHENG, C.-F. et al., Optimal parameters for the synthesis of the mesoporous molecular sieve [Si]-MCM-41., J.Chem.Soc., Faraday Trans., 1997, Vol.93, No.1, pages 193 to 197	1-4, 6-9 5

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

27 April, 2004 (27.04.04)

Date of mailing of the international search report

18 May, 2004 (18.05.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C01B37/02, C01B33/157, B01J20/10

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C01B33/00-33/193, C01B33/20-39/54

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2004年
日本国登録実用新案公報	1994-2004年
日本国実用新案登録公報	1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

JSTPlus (JOIS)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	WANG, L. et al. Synthesis of mesoporous silica material with sodium hexafluorosilicate as silicon source under ultra-low surfactant concentration. J. Mater. Sci. Lett. 2001, Vol. 20, No. 3, p. 277-280.	1-9
X A	CHENG, C.-F. et al. Optimal parameters for the synthesis of the mesoporous molecular sieve [Si]-MCM-41. J. Chem. Soc., Faraday Trans., 1997, Vol. 93, No. 1, p. 193-197.	1-4, 6-9 5

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 27. 04. 2004

国際調査報告の発送日 18. 5. 2004

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号 100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
廣野 知子

4G 3129

電話番号 03-3581-1101 内線 3416