

【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28年3月17日(2016.3.17)

【公表番号】特表2015-512364(P2015-512364A)
 【公表日】平成27年4月27日(2015.4.27)
 【年通号数】公開・登録公報2015-028
 【出願番号】特願2015-503565(P2015-503565)
 【国際特許分類】

C 0 1 B 39/48 (2006.01)

【F I】

C 0 1 B 39/48

【手続補正書】

【提出日】平成28年1月27日(2016.1.27)

【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】

(a) 反応媒体と、イミダゾレートまたは置換イミダゾレート反応物(IM)の源と、金属M¹およびM²の反応物源とから本質的に構成される成分をともに混合することによって合成混合物を形成するステップであって、M¹およびM²が、同一または異なる金属陽イオンを含み、その金属M¹およびM²の反応物源の少なくとも1つが、前記反応媒体自体および前記合成混合物中に比較的不溶性であり、前記反応媒体が、N,N-ジメチルホルムアミド(DMF)、N,N-ジエチルホルムアミド(DEF)、N,N-ジメチルアセトアミド(DMAC)、1,3-ジメチルプロピレン尿素(DMPU)、スルホキシド、ホスホルアミド、アセトニトリル(MeCN)、トリエチルアミン(TEA)およびこれらの組合せからなる群から選択される、ステップと；

(b) 少なくとも1つの比較的不溶性の金属の反応物源を有する前記合成混合物を、一般構造：M¹-IM-M²を含む四面体骨格を有するゼオライトイミダゾレート骨格組成物を形成させるのに十分な条件下で維持するステップであって、前記金属M¹およびM²の源の平均粒径が、200nm未満であり、当該ステップ(b)において、純度が少なくとも約80%の前記ゼオライトイミダゾレート骨格組成物が得られるステップとを含む、ゼオライトイミダゾレート骨格組成物を形成させるための方法。

【請求項2】

実質的に可溶性のM¹、M²およびIMの源を同じ反応媒体中で結晶化させることによりゼオライトイミダゾレート骨格組成物を製造した場合に得られる骨格型とは異なる骨格型を前記ゼオライトイミダゾレート骨格組成物の生成物が有する、請求項1に記載の方法。

【請求項3】

実質的に可溶性のM¹、M²およびIMの源を別の反応媒体中で結晶化させることによりゼオライトイミダゾレート骨格組成物を製造した場合に得られる骨格型と同じ骨格型を前記ゼオライトイミダゾレート骨格組成物の生成物が有する、請求項1に記載の方法。

【請求項4】

前記ゼオライトイミダゾレート骨格組成物の生成物が、ABW、ACO、AEI、AEL、AEN、AET、AFG、AFI、AFN、AFO、AFR、AFS、AFT、AFX、AFY、AHT、ANA、APC、APD、AST、ASV、ATN、ATO、AT

S、ATT、ATV、AWO、AWW、BCT、BEA、BEC、BIK、BOG、BPH、BRE、CAG、CAN、CAS、CDO、CFI、CGF、CGS、CHA、CHI、CLO、CON、CRB、CZP、DAC、DDR、DFO、DFT、DIA、DOH、DON、EAB、EDI、EMT、EON、EPI、ERI、ESV、ETR、EUO、EZT、FAR、FAU、FER、FRA、FRL、GIS、GIU、GME、GON、GOO、HEU、IFR、IHW、ISV、ITE、ITH、ITW、IWR、IWW、JBW、KFI、LAU、LCS、LEV、LIO、LIT、LOS、LOV、LTA、LTL、LTN、MAR、MAZ、MEI、MEL、MEP、MER、MFI、MFS、MON、MOR、MOZ、MSE、MSO、MTF、MTN、MTT、MTW、MWW、NAB、NAT、NES、NON、NPO、NSI、OBW、OFF、OSI、OSO、OWE、PAR、PAU、PHI、PON、POZ、RHO、RON、RRO、RSN、RTE、RTH、RUT、RWR、RWY、SAO、SAS、SAT、SAV、SBE、SBS、SBT、SFE、SFF、SFG、SFH、SFN、SFO、SGT、SIV、SOD、SOS、SSY、STF、STI、STT、SZR、TER、THO、TON、TSC、TUN、UEI、UFI、UOZ、USI、UTL、VET、VFI、VNI、VSV、WEI、WEN、YUG、ZNI、ZONおよびこれらの組合せからなる群から選択される骨格型を示す、請求項1に記載の方法。

【請求項5】

前記ゼオライトイミダゾレート骨格組成物の生成物が、CRB、DFT、CAG、SOD、MER、RHO、ANA、LTA、DIA、ZNI、GME、LCS、FRL、GIS、POZ、MOZおよびこれらの組合せからなる群から選択される骨格型を示す、請求項1に記載の方法。

【請求項6】

前記反応媒体が、約20において、約1.0kPa～約30kPaの蒸気圧を有するか、約25～約140の沸点を有するか、あるいはその両方を有する、請求項1に記載の方法。

【請求項7】

前記反応媒体が、約20において、約2.5kPa～約20kPaの蒸気圧を有するか、約35～99の沸点を有するか、あるいはその両方を有する、請求項1に記載の方法。

【請求項8】

前記金属が、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Ra、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Y、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、Lu、Hf、Ta、W、Re、Os、Ir、Pt、Au、Hg、Lr、Rf、Db、Sg、Bh、Hs、Mt、Ds、Rg、Uubおよびこれらの組合せからなる群から選択される、請求項1に記載の方法。

【請求項9】

M¹が、1族を含むか、あるいはLi、Na、K、Cs、Rb、Cu、Ag、Auおよびこれらの組合せからなる群から選択される一価の遷移金属を含み、M²が、13族を含むか、あるいはB、Al、Ga、In、Fe、Cr、Sc、Y、Laおよびこれらの組合せからなる群から選択される三価の遷移金属を含む、請求項1に記載の方法。

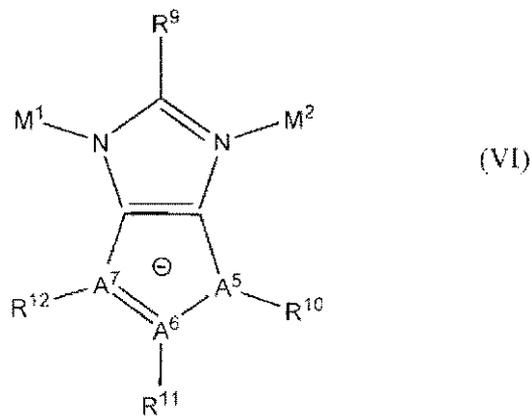
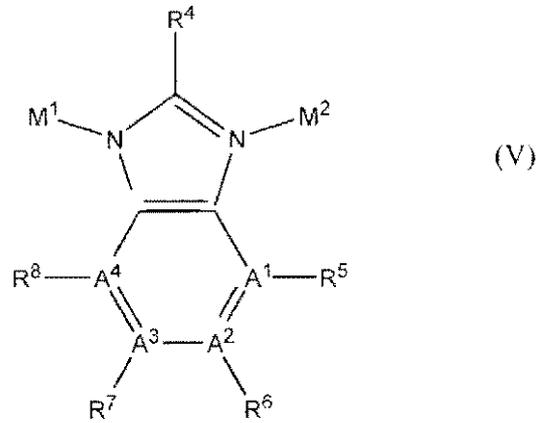
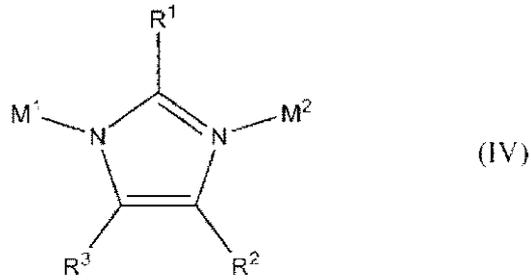
【請求項10】

前記金属M¹およびM²の源の少なくとも1つが、酸化物、水酸化物、オキシ水酸化物、窒化物、リン化物、硫化物、ハロゲン化物またはこれらの組合せを含む、請求項1に記載の方法。

【請求項11】

前記イミダゾレートまたは置換イミダゾレート(IM)が、IV、V、VIまたはこれらの任意の組合せ：

【化 1】



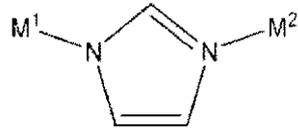
[式中、 A^1 、 A^2 、 A^3 および A^4 は、C、N、P および B からなる元素の群から選択され、 A^5 、 A^6 および A^7 は、C または N のいずれかであってよく、 $R^5 \sim R^8$ は、 $A^1 \sim A^4$ が C を含む場合に存在し、 R^1 、 R^4 または R^9 は、隣接した M^1 も M^2 も妨害しない立体障害を引き起こさない基を含み、 R^2 、 R^3 、 R^5 、 R^6 、 R^7 および R^8 は、それぞれ別個に、水素、アルキル、ハロ、シアノまたはニトロであり、 M^1 および M^2 は、同一または異なる金属陽イオンを含み、さらに R^{10} 、 R^{11} および R^{12} は、それぞれ別個に電子吸引基である]

からなる群から選択される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 12】

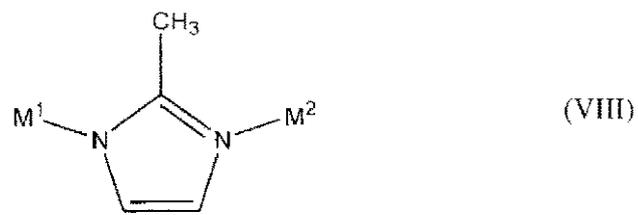
前記イミダゾレートまたは置換イミダゾレート (IM) が、VII、VIII、IX、X、XI、XII、XIII、XIV、XV、XVI、XVII および / または XVIII :

【化 2】

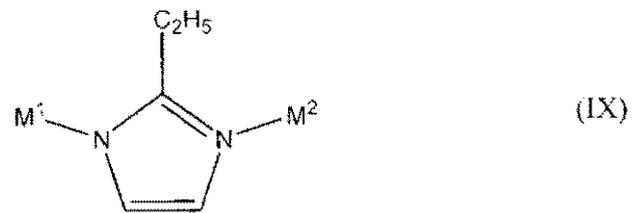


(VII)

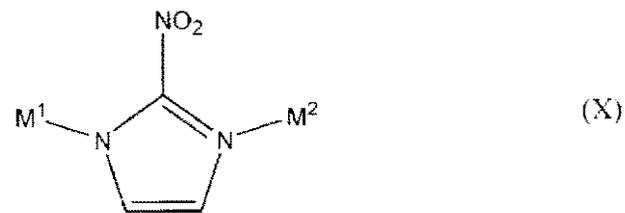
【化 3】



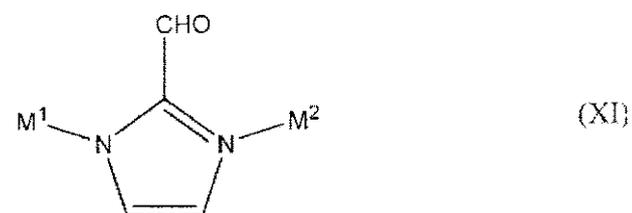
(VIII)



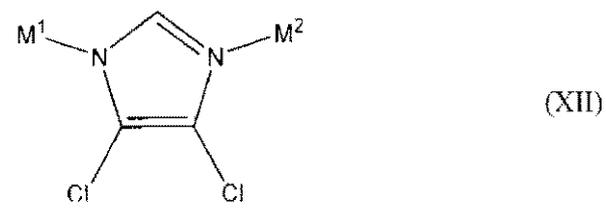
(IX)



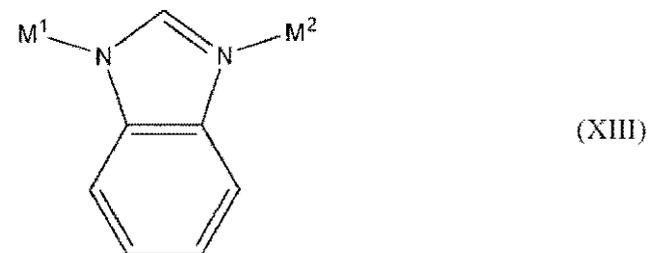
(X)



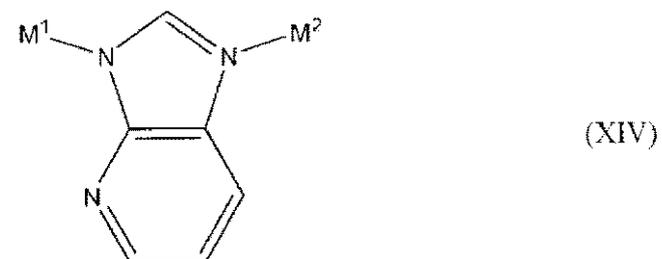
(XI)



(XII)

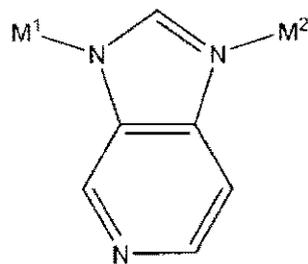


(XIII)

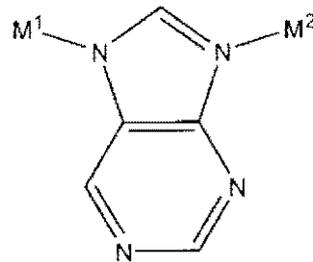


(XIV)

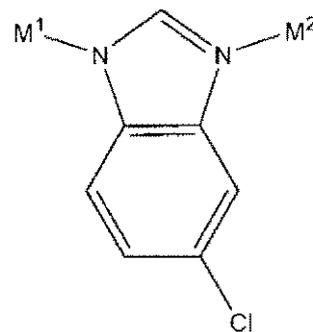
【化 4】



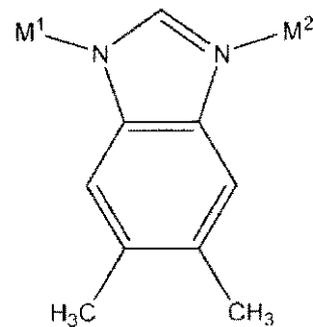
(XV)



(XVI)



(XVII)



(XVIII)

からなる群から選択される、請求項 1 1 に記載の方法。

【請求項 1 3】

前記十分な条件が、1 時間 ~ 1 0 日間の接触 / 結晶化時間、約 - 7 8 ~ 前記反応媒体の沸点の温度、および約 1 k P a a ~ 約 1 0 M P a a の反応圧力を含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 1 4】

前記十分な条件が、1 2 時間 ~ 7 日間の接触 / 結晶化時間、約 1 5 ~ 約 1 5 0 の温度、および約 1 0 0 k P a a ~ 約 1 0 M P a a の反応圧力を含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 1 5】

前記イミダゾレートまたは置換イミダゾレート (I M) が、5 - アザベンゾイミダゾレートであり、前記ゼオライトイミダゾレート骨格組成物が、S O D 骨格型を有する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 1 6】

(a) 反応媒体中にイミダゾレートまたは置換イミダゾレート (I M) の源を含む液体

組成物を用意するステップであって、前記反応媒体が、 N, N -ジメチルホルムアミド (DMF)、 N, N -ジエチルホルムアミド (DEF)、 N, N -ジメチルアセトアミド ($DMAc$)、 $1, 3$ -ジメチルプロピレン尿素 ($DMPU$)、スルホキシド、ホスホルアミド、アセトニトリル ($MeCN$)、トリエチルアミン (TEA) およびこれらの組合せからなる群から選択される、ステップと；

(b) 金属 M^1 および M^2 (式中、 M^1 および M^2 は、同一または異なる金属陽イオンを含む) の源を用意するステップであって、その金属源の少なくとも1つが、前記反応媒体中および前記液体組成物中に比較的不溶性である金属酸化物である、ステップと；

(c) 一般構造： $M^1 - IM - M^2$ を含む四面体骨格を有するゼオライトイミダゾレート骨格組成物を製造するのに十分な条件下で、前記液体組成物を前記金属源と接触させることによって、前記金属 M^1 および M^2 の源と、前記イミダゾレートまたは置換イミダゾレートの源と、前記反応媒体とから本質的に構成される合成混合物を形成するステップであって、前記金属酸化物の平均粒径が、 200 nm 未満であり、当該ステップ(c)において、純度が少なくとも約80%の前記ゼオライトイミダゾレート骨格組成物が得られるステップと

を含む、ゼオライトイミダゾレート骨格組成物を形成させるための方法。

【請求項17】

実質的に可溶性の M^1 、 M^2 および IM の源を同じ反応媒体中で結晶化させることによりゼオライトイミダゾレート骨格組成物を製造した場合に得られる骨格型とは異なる骨格型を前記ゼオライトイミダゾレート骨格組成物の生成物が有する、請求項16に記載の方法。

【請求項18】

実質的に可溶性の M^1 、 M^2 および IM の源を別の反応媒体中で結晶化させることによりゼオライトイミダゾレート骨格組成物を製造した場合に得られる骨格型と同じ骨格型を前記ゼオライトイミダゾレート骨格組成物の生成物が有する、請求項16に記載の方法。

【請求項19】

前記ゼオライトイミダゾレート骨格組成物の生成物が、 CRB 、 DFT 、 CAG 、 SOD 、 MER 、 RHO 、 ANA 、 LTA 、 DIA 、 ZNI 、 GME 、 LCS 、 FRL 、 GIS 、 POZ 、 MOZ およびこれらの組合せからなる群から選択される骨格型を示す、請求項16に記載の方法。

【請求項20】

前記反応媒体が、約 20°C において、約 1.0 kPa ~ 約 30 kPa の蒸気圧を有するか、約 25°C ~ 約 140°C の沸点を有するか、あるいはその両方を有する、請求項16に記載の方法。

【請求項21】

前記反応媒体が、約 20°C において、約 2.5 kPa ~ 約 20 kPa の蒸気圧を有するか、約 35°C ~ 99°C の沸点を有するか、あるいはその両方を有する、請求項16に記載の方法。

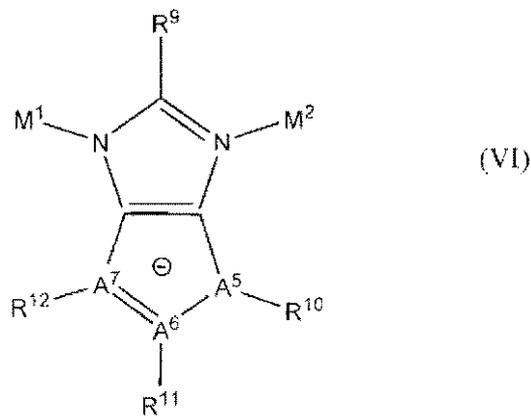
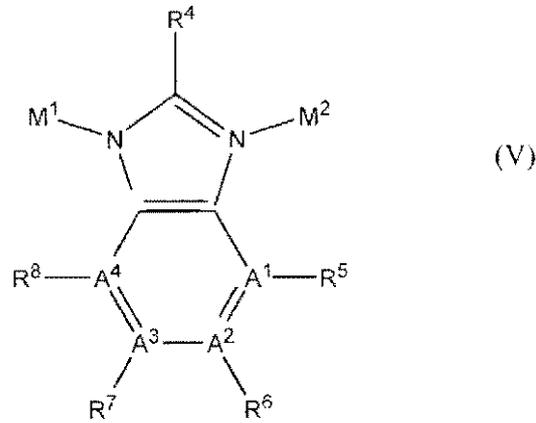
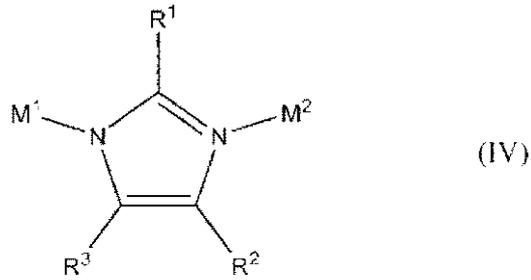
【請求項22】

前記金属が、 Be 、 Mg 、 Ca 、 Sr 、 Ba 、 Ra 、 Sc 、 Ti 、 V 、 Cr 、 Mn 、 Fe 、 Co 、 Ni 、 Cu 、 Zn 、 Y 、 Zr 、 Nb 、 Mo 、 Tc 、 Ru 、 Rh 、 Pd 、 Ag 、 Cd 、 Lu 、 Hf 、 Ta 、 W 、 Re 、 Os 、 Ir 、 Pt 、 Au 、 Hg 、 Lr 、 Rf 、 Db 、 Sg 、 Bh 、 Hs 、 Mt 、 Ds 、 Rg 、 Uub およびこれらの組合せからなる群から選択される、請求項16に記載の方法。

【請求項23】

前記イミダゾレートまたは置換イミダゾレート (IM) が、 IV 、 V 、 VI またはこれらの任意の組合せと；

【化5】



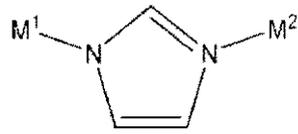
[式中、 A^1 、 A^2 、 A^3 および A^4 は、C、N、P および B からなる元素の群から選択され、 A^5 、 A^6 および A^7 は、C または N のいずれかであってよく、 $R^5 \sim R^8$ は、 $A^1 \sim A^4$ が C を含む場合に存在し、 R^1 、 R^4 または R^9 は、隣接した M^1 も M^2 も妨害しない立体障害を引き起こさない基を含み、 R^2 、 R^3 、 R^5 、 R^6 、 R^7 および R^8 は、それぞれ別個に、水素、アルキル、ハロ、シアノまたはニトロであり、 M^1 および M^2 は、同一または異なる金属陽イオンを含み、さらに R^{10} 、 R^{11} および R^{12} は、それぞれ別個に電子吸引基である]

からなる群から選択される、請求項 16 に記載の方法。

【請求項 24】

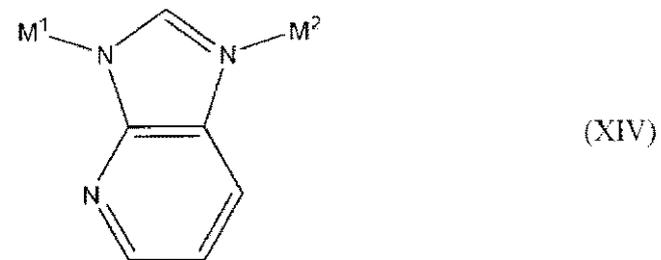
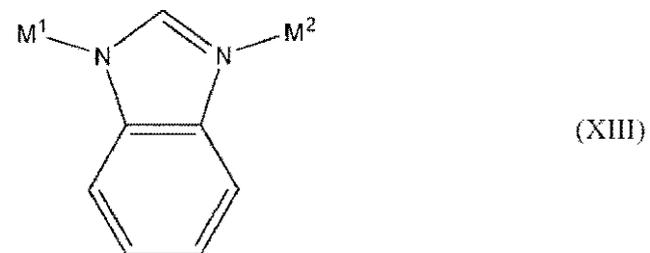
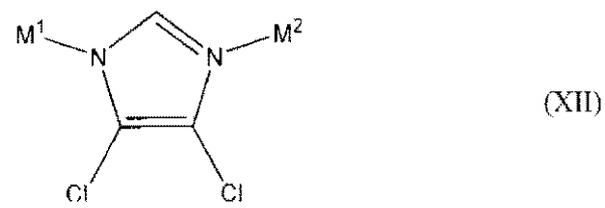
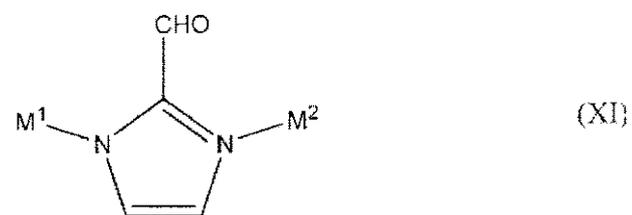
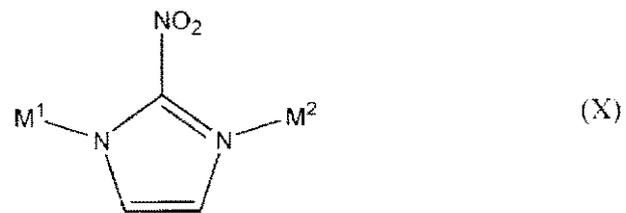
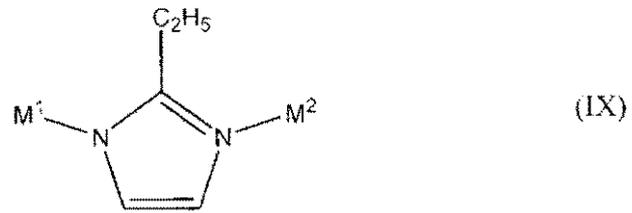
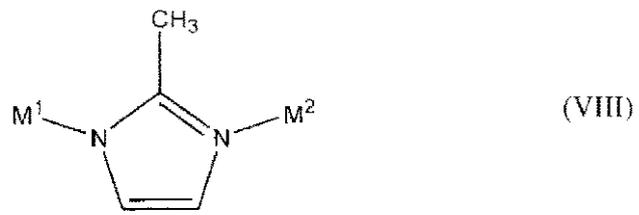
前記イミダゾレートまたは置換イミダゾレート (IM) が、VII、VIII、IX、X、XI、XII、XIII、XIV、XV、XVI、XVII および / または XVIII :

【化 6】

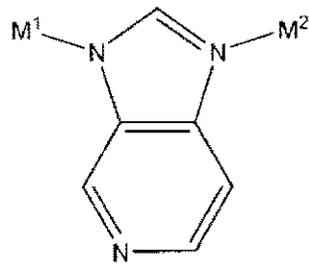


(VII)

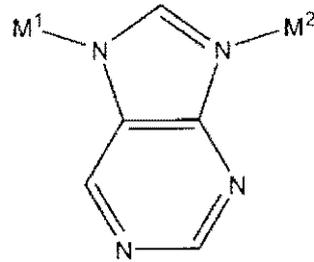
【化 7】



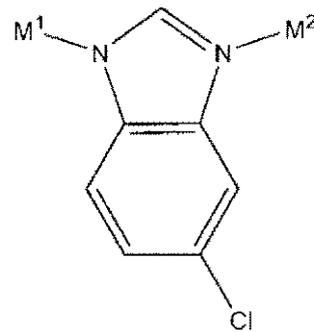
【化 8】



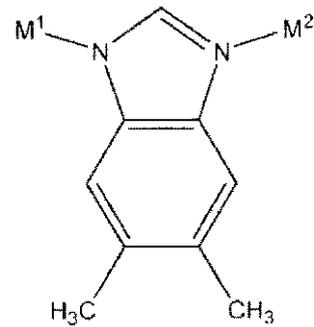
(XV)



(XVI)



(XVII)



(XVIII)

からなる群から選択される、請求項 2 3 に記載の方法。

【請求項 2 5】

前記十分な条件が、1 時間 ~ 1 0 日間の接触 / 結晶化時間、約 - 7 8 ~ 前記反応媒体の沸点の温度、および約 1 k P a a ~ 約 1 0 M P a a の反応圧力を含む、請求項 1 6 に記載の方法。