

【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24年4月12日(2012.4.12)

【公表番号】特表2011-516383(P2011-516383A)

【公表日】平成23年5月26日(2011.5.26)

【年通号数】公開・登録公報2011-021

【出願番号】特願2011-502411(P2011-502411)

【国際特許分類】

C 01 B 39/02 (2006.01)

B 01 J 20/16 (2006.01)

B 01 J 20/18 (2006.01)

B 01 J 20/30 (2006.01)

【F I】

C 01 B 39/02

B 01 J 20/16

B 01 J 20/18 E

B 01 J 20/30

【手続補正書】

【提出日】平成24年2月23日(2012.2.23)

【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】

メソ構造化材料であって、少なくとも2つの基本球状粒子からなり、前記球状粒子はそれぞれ酸化アルミニウムをベースとするメソ構造化マトリクスを含み、前記マトリクスは1.5~30nmの範囲の細孔径を有し、酸化アルミニウム含有量は前記マトリクスの質量の46重量%超を示し、前記マトリクスは1~30nmの範囲の厚さの無定形壁を有し、前記基本球状粒子の径Dは10μm超かつ100μm以下(10< D(μm)<100)である、材料。

【請求項2】

前記球状粒子の径Dは11~70μmの範囲である、請求項1に記載の材料。

【請求項3】

前記球状粒子の径Dは11~50μmの範囲である、請求項2に記載の材料。

【請求項4】

前記球状粒子の径Dは15~50μmの範囲である、請求項3に記載の材料。

【請求項5】

酸化アルミニウムをベースとする前記メソ構造化マトリクスは酸化ケイ素を含む、請求項1~4のいずれか1つに記載の材料。

【請求項6】

前記メソ構造化マトリクスのSi/A1モル比は厳密に1未満である、請求項5に記載の材料。

【請求項7】

前記メソ構造化マトリクスは立方晶系、バーミキュラ、コレステリック、ラメラ、連続二相状または六方晶系の構造を有する、請求項1~6のいずれか1つに記載の材料。

【請求項8】

100～1200m²/gの範囲にわたる比表面積を有する、請求項1～7のいずれか1つに記載の材料。

【請求項9】

前記球状粒子はそれぞれ0.2～2nmの範囲にわたる細孔開口を有するゼオライトナノ結晶を含む、請求項1～8のいずれか1つに記載の材料。

【請求項10】

前記ゼオライトナノ結晶は、MFI、BEA、FAUおよびLTAの構造型のゼオライトの中から選択される少なくとも1種のゼオライトを含む、請求項9に記載の材料。

【請求項11】

前記ゼオライトナノ結晶は少なくとも1種の全体的にケイ素であるゼオライトを含む、請求項9または10に記載の材料。

【請求項12】

前記ゼオライトナノ結晶はケイ素およびアルミニウムを含有する少なくとも1種のゼオライトを含む、請求項9または10に記載の材料。

【請求項13】

請求項1～8のいずれか1つに記載のメソ構造化材料を調製する方法であって、
a) 少なくとも1種の界面活性剤と、少なくとも1種のアルミナ前駆体と、場合による少なくとも1種のシリカ前駆体とを溶液に混合する段階；
b) スプレーノズルを用いて段階a)において得られた溶液をエアロゾル噴霧し、300μm以下の径の液状小滴を形成させる段階；
c) 前記小滴を乾燥させる段階；
d) 段階c)において得られた固体生成物を粉碎する段階；
e) 少なくとも1種の界面活性剤と、少なくとも1種のアルミナ前駆体と、場合による少なくとも1種のシリカ前駆体と、段階d)において得られた固体生成物の少なくとも一部とを溶液に混合して、懸濁液を形成させる段階；
f) スプレーノズルを用いて段階e)において得られた懸濁液をエアロゾル噴霧し、懸濁小滴を形成させる段階であって、該小滴は、本発明による材料の径D(10< D(μm)
100)の構成基本球状粒子の前駆体である、段階；
g) 段階f)において得られた前記小滴を乾燥させる段階；および
h) 前記段階a)および段階e)において導入された前記界面活性剤を除去して、メソ構造化多孔性材料を得る段階、
を含む方法。

【請求項14】

前記段階e)による前記懸濁液中に存在する不揮発性化合物の体積百分率は、少なくとも7%である、請求項13に記載の調製方法。

【請求項15】

請求項9～12のいずれか1つに記載のメソ構造化材料を調製する方法であって、
a₀) 少なくとも1種の構造化剤の存在下に、1000nmに等しい最大ナノメートルサイズのゼオライトナノ結晶を合成して、前記ナノ結晶が分散しているコロイド溶液を得る段階；
a') 少なくとも1種の界面活性剤と、少なくとも1種のアルミナ前駆体と、場合による少なくとも1種のシリカ前駆体と、段階a₀)によって得られた少なくとも1種のコロイド溶液とを溶液に混合する段階；
b') スプレーノズルを用いて段階a')において得られた溶液をエアロゾル噴霧し、300μm以下の径の液状小滴を形成させる段階；
c') 前記小滴を乾燥させる段階；
d') 段階c')において得られた固体生成物を粉碎する段階；
e') 少なくとも1種の界面活性剤と、少なくとも1種のアルミナ前駆体と、場合による少なくとも1種のシリカ前駆体と、段階a₀)によって得られた少なくとも1種のコロイド溶液と、段階d')において得られた固体生成物の少なくとも一部とを溶液に混合して

、懸濁液を形成させる段階；

f') スプレーノズルを用いて段階 e') において得られた懸濁液をエアロゾル噴霧し、懸濁小滴を形成させる段階であって、該小滴は、本発明による材料の径 D ($10 < D (\mu m) < 100$) の構成基本球状粒子の前駆体である、段階；

g') 段階 f') において得られた前記小滴を乾燥させる段階；および

h') 段階 a') および段階 e') において導入された前記界面活性剤を除去して、メソ構造化 / ゼオライト混合型材料を得る段階、

を含む方法。

【請求項 16】

前記段階 e') による前記懸濁液中に存在する不揮発性化合物の体積百分率は、少なくとも 7 % である、請求項 15 に記載のメソ構造化材料を調製する方法。

【請求項 17】

請求項 9 ~ 12 のいずれか 1 つに記載のメソ構造化材料を調製する方法であって、

a' ') 少なくとも 1 種の界面活性剤と、少なくとも 1 種のアルミナ前駆体と、場合による少なくとも 1 種のシリカ前駆体と、 $1000 nm$ に等しい最大ナノメートルサイズのナノ結晶の形態で溶液中に分散するゼオライト結晶とを溶液に混合する段階；

b' ') スプレーノズルを用いて段階 a' ') において得られた溶液をエアロゾル噴霧し、 $300 \mu m$ 以下の径の液状小滴を形成させる段階；

c' ') 前記小滴を乾燥させる段階；

d' ') 段階 c' ') において得られた固体生成物を粉碎する段階；

e' ') 少なくとも 1 種の界面活性剤と、少なくとも 1 種のアルミナ前駆体と、場合による少なくとも 1 種のシリカ前駆体と、 $1000 nm$ に等しい最大ナノメートルサイズのナノ結晶の形態で溶液中に分散するゼオライト結晶と、段階 d' ') において得られた固体生成物の少なくとも一部とを溶液に混合して、懸濁液を形成させる段階；

f' ') スプレーノズルを用いて段階 e' ') において得られた懸濁液をエアロゾル噴霧し、懸濁小滴を形成させる段階であって、該小滴は、本発明による材料の径 D ($10 < D (\mu m) < 100$) の構成基本球状粒子の前駆体である、段階；

g' ') 段階 f' ') において得られた前記小滴を乾燥させる段階；および

h' ') 段階 a' ') および段階 e' ') において導入された前記界面活性剤を除去して、メソ構造化 / ゼオライト混合型材料を得る段階、を含む方法。

【請求項 18】

前記段階 e' ') による前記懸濁液中に存在する不揮発性化合物の体積百分率は、少なくとも 7 % である、請求項 17 に記載のメソ構造化材料を調製する方法。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0008

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0008】

本発明はまた、本発明による材料の調製に関する。「本発明による主要な調製方法」と称される、本発明による材料の調製方法は、a) 少なくとも 1 種の界面活性剤と、少なくとも 1 種のアルミナ前駆体と、場合による少なくとも 1 種のシリカ前駆体とを溶液に混合する段階； b) スプレーノズルを用いて段階 a) において得られた溶液をエアロゾル噴霧し、 $300 \mu m$ 以下の径の液状小滴を形成させる段階； c) 前記小滴を乾燥させる段階； d) 段階 c) において得られた固体生成物を粉碎する段階； e) 少なくとも 1 種の界面活性剤と、少なくとも 1 種のアルミナ前駆体と、場合による少なくとも 1 種のシリカ前駆体と、段階 d) において得られた固体生成物の少なくとも一部とを溶液に混合して、懸濁液を形成させる段階； f) スプレーノズルを用いて段階 e) において得られた懸濁液をエアロゾル噴霧し、懸濁小滴を形成させる段階であって、該小滴は、本発明による材料の径 D ($10 < D (\mu m) < 100$) の構成基本球状粒子の前駆体である、段階； g) 段階 f)

において得られた前記小滴を乾燥させる段階；h) 前記段階a) および段階e) において導入された前記界面活性剤を除去して、メソ構造化多孔性材料を得る段階、を含む。以下、本明細書において、前記方法は、「本発明による主要な調製方法」と記載される。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0020

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0020】

本発明のメソ構造化材料の第3の実施形態によると、ゼオライトナノ結晶は有利には、本発明による材料の0.1～30重量%、好ましくは0.1～20重量%、より好ましくは0.1～10重量%を示す。あらゆるゼオライト、特に（しかし限定的な方法で）、“Atlas of zeolite framework types”，6th revised Edition, 2007, C. Baerlocher, L. B. McCusker, D. H. Olsonに列挙されるものが、本発明による材料を構成する各基本球状粒子中に存在するゼオライトナノ結晶において用いられ得る。ゼオライトナノ結晶は好ましくは以下のゼオライトの中から選択される少なくとも1種のゼオライトを含む：ZSM-5、ZSM-48、ZSM-22、ZSM-23、ZBM-30、EU-2、EU-11、シリカライト、ベータ、ゼオライトA、フォージャサイト、Y、USY、VUSY、SDUSY、モルデナイト、NU-87、NU-88、NU-86、NU-85、IM-5、IM-12、フェリエライトおよびEU-1。より好ましくは、ゼオライトナノ結晶は、MFI、BEA、FAUおよびLTAの構造型のゼオライトの中から選択される少なくとも1種のゼオライトを含む。異なるゼオライト、特に、異なる構造型のゼオライトのナノ結晶が、本発明による材料を構成する各球状粒子中に存在し得る。特に、本発明による材料を構成する各球状粒子は、有利には、少なくとも第一ゼオライトナノ結晶および第二ゼオライトナノ結晶を含み得、この第一ゼオライトナノ結晶のゼオライトは、ZSM-5、ZSM-48、ZSM-22、ZSM-23、ZBM-30、EU-2、EU-11、シリカライト、ベータ、ゼオライトA、フォージャサイト、Y、USY、VUSY、SDUSY、モルデナイト、NU-87、NU-88、NU-86、NU-85、IM-5、IM-12、フェリエライトおよびEU-1の中から、好ましくは、MFI、BEA、FAUおよびLTAの構造型のゼオライトの中から選択され、第二ゼオライトナノ結晶のゼオライトは第一ゼオライトナノ結晶のゼオライトとは異なり、ZSM-5、ZSM-48、ZSM-22、ZSM-23、ZBM-30、EU-2、EU-11、シリカライト、ベータ、ゼオライトA、フォージャサイト、Y、USY、VUSY、SDUSY、モルデナイト、NU-87、NU-88、NU-86、NU-85、IM-5、IM-12、フェリエライトおよびEU-1の中から、好ましくは、MFI、BEA、FAUおよびLTAの構造型のゼオライトの中から選択される。ゼオライトナノ結晶は有利には、全体的にケイ素であるか、またはそれはケイ素に加えて、アルミニウム、鉄、ホウ素、インジウムおよびガリウムの中から選択される少なくとも1種の元素T、好ましくはアルミニウムを含む。ゼオライトナノ結晶は、1000nmの最大サイズを有し、好ましくは30～500nmの範囲のサイズを有する。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0022

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0022】

本発明の対象はまた、本発明による材料の調製である。本発明は、第一に、全体的にアルミナのメソ構造化マトリクス、またはアルミニノケイ酸塩の性質のメソ構造化マトリクスを含む、本発明によるメソ構造化材料の調製方法を提供する。「本発明による主要な調製方法」と称される、本発明による材料の調製方法は、a) 少なくとも1種の界面活性剤と

、少なくとも 1 種のアルミナ前駆体と、場合による少なくとも 1 種のシリカ前駆体とを溶液に混合する段階； b) スプレーノズルを用いて段階 a) において得られた溶液をエアロゾル噴霧し、 $300 \mu m$ 以下の径の液状小滴を形成させる段階； c) 前記小滴を乾燥させる段階； d) 段階 c) において得られた固体生成物を粉碎する段階； e) 少なくとも 1 種の界面活性剤と、少なくとも 1 種のアルミナ前駆体と、場合による少なくとも 1 種のシリカ前駆体と、段階 d) において得られた固体生成物の少なくとも一部とを溶液に混合して、懸濁液を形成させる段階； f) スプレーノズルを用いて段階 e) において得られた懸濁液をエアロゾル噴霧し、懸濁小滴を形成させる段階であって、該小滴は、本発明による材料の径 $D (10 < D (\mu m) < 100)$ の構成基本球状粒子の前駆体である、段階； g) 段階 f) において得られた前記小滴を乾燥させる段階；および h) 段階 a) および段階 e) において導入された前記界面活性剤を除去して、メソ構造化多孔性材料を得る段階、を含む。以下、本明細書において、前記方法は、「本発明による主要な調製方法」と称される。

【手続補正 5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0032

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0032】

本発明によるメソ構造化酸化物マトリクス中に捕捉されたゼオライトナノ結晶を有する材料の 2 つの主要な調製方法のうちの一方の第 1 の実施形態は、「本発明によるメソ構造化 / ゼオライト混合型材料の第 1 の主要な調製方法」と称されるが、全体的にアルミナのメソ構造化マトリクスを有し、またはアルミニケイ酸塩の性質のメソ構造化マトリクスを有する、メソ構造化材料の調製のための、上記記載の本発明による主要な調製方法と同じ段階 a) 、段階 b) 、段階 c) 、段階 d) 、段階 e) 、段階 f) 、段階 g) 、および段階 h) を含む。本発明によるメソ構造化 / ゼオライト混合型材料の前記第 1 の主要な調製方法はまた、構造化剤の存在下に、 $1000 nm$ に等しい最大ナノメートルサイズのゼオライトナノ結晶を合成して、前記ナノ結晶が分散しているコロイド溶液を得ることからなる前段階 a₀) を含む。段階 a₀) によって得られた前記コロイド溶液は、本明細書中に上述した本発明による主要な調製方法の段階 a) および段階 e) による混合物中に供送される。従って、本発明によるメソ構造化 / ゼオライト混合型材料の前記第 1 の主要な調製方法は、 a₀) 少なくとも 1 種の構造化剤の存在下に、 $1000 nm$ に等しい最大ナノメートルサイズのゼオライトナノ結晶を合成して、前記ナノ結晶が分散しているコロイド溶液を得る段階、 a') 少なくとも 1 種の界面活性剤と、少なくとも 1 種のアルミナ前駆体と、場合による少なくとも 1 種のシリカ前駆体と、段階 a₀) によって得られた少なくとも 1 種のコロイド溶液とを溶液に混合する段階； b') スプレーノズルを用いて段階 a') において得られた溶液をエアロゾル噴霧し、 $300 \mu m$ 以下の径の液状小滴を形成させる段階； c') 前記小滴を乾燥させる段階； d') 段階 c') において得られた固体生成物を粉碎する段階； e') 少なくとも 1 種の界面活性剤と、少なくとも 1 種のアルミナ前駆体と、場合による少なくとも 1 種のシリカ前駆体と、段階 a₀) によって得られた少なくとも 1 種のコロイド溶液と、段階 d') において得られた固体生成物の少なくとも一部とを溶液に混合して、懸濁液を形成させる段階； f') スプレーノズルを用いて段階 e') において得られた懸濁液をエアロゾル噴霧し、懸濁小滴を形成させる段階であって、該小滴は、本発明による材料の、径 D が $10 < D (\mu m) < 100$ である構成基本球状粒子の前駆体である、段階； g') 段階 f') において得られた前記小滴を乾燥させる段階；および h') 段階 a') および段階 e') において導入された前記界面活性剤を除去して、メソ構造化 / ゼオライト混合型材料を得る段階、を含む。

【手続補正 6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0037

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0037】

基本球状粒子からなる本発明による材料であって、該基本球状粒子の径Dは11～50μm、好ましくは15～50μmの範囲であり、全体的にアルミナであるか若しくはアルミニノケイ酸塩性であるメソ構造化マトリクスと、0.2～2nmの範囲の細孔開口を有するゼオライトナノ結晶とを含む、材料の特定の場合のために、以下の段階を含む「本発明によるメソ構造化／ゼオライト混合型材料の第1の単純化された調製方法」と称される単純化された調製方法が、好ましくは行われる：a₀)少なくとも1種の構造化剤の存在下に、1000nmに等しい最大ナノメートルサイズのゼオライトナノ結晶を合成して、前記ナノ結晶が分散しているコロイド溶液を得る段階、a')少なくとも1種の界面活性剤と、少なくとも1種のアルミナ前駆体と、場合による少なくとも1種のシリカ前駆体と、段階a₀)によって得られた少なくとも1種のコロイド溶液とを溶液に混合する段階；b')スプレーノズルを用いて段階a')において得られた溶液をエアロゾル噴霧し、300μm以下の径の液状小滴を形成させる段階；c')前記小滴を乾燥させる段階；およびh')前記界面活性剤を除去して、メソ構造化／ゼオライト混合型材料を得る段階、を含む。

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0040

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0040】

本発明によるメソ構造化／ゼオライト混合型材料を調製する方法の第2の実施形態（以後において「本発明によるメソ構造化／ゼオライト混合型材料を調製する方法の第2の主要な方法」と称される）において、ゼオライト結晶が最初に用いられ、これは、1000nmに等しい最大ナノメートルサイズのナノ結晶の形態で溶液中、例えば、酸性の水・有機溶液中に分散する特定の特徴を有する。全体的にアルミナまたはアルミニノケイ酸塩の性質のメソ構造化マトリクスを有するメソ構造化材料を調製するために、前記ゼオライト結晶は、前記記載の本発明の主要な調製方法の段階a)および段階e)による混合物中に導入される。本発明によるメソ構造化／ゼオライト混合型材料を調製する前記第2の主要な方法は、a')少なくとも1種の界面活性剤と、少なくとも1種のアルミナ前駆体と、場合による少なくとも1種のシリカ前駆体と、1000nmに等しい最大ナノメートルサイズのナノ結晶の形態で前記溶液中に分散しているゼオライト結晶とを溶液に混合する段階；b')スプレーノズルを用いて段階a')において得られた溶液をエアロゾル噴霧し、300μm以下の径の液状小滴を形成させる段階；c')前記小滴を乾燥させる段階；d')段階c')において得られた固体生成物を粉碎する段階；e')少なくとも1種の界面活性剤と、少なくとも1種のアルミナ前駆体と、場合による少なくとも1種のシリカ前駆体と、1000nmに等しい最大ナノメートルサイズのナノ結晶の形態で前記溶液中に分散しているゼオライト結晶と、段階d')において得られた固体生成物の少なくとも一部とを溶液に混合して、懸濁液を形成させる段階；f')スプレーノズルを用いて段階e')において得られた懸濁液をエアロゾル噴霧し、懸濁小滴を形成させる段階であって、該小滴は、本発明による材料の径D(10< D(μm)<100)の構成基本球状粒子の前駆体である、段階；g')段階f')において得られた前記小滴を乾燥させる段階；およびh')段階a')および段階e')において導入された前記界面活性剤を除去して、メソ構造化／ゼオライト混合型材料を得る段階、を含む。

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0045

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0045】

球状粒子からなる本発明による材料であって、該基本球状粒子の径Dは11～50μm、好ましくは15～50μmの範囲であり、基本球状粒子は全体的にアルミナであるか若しくはアルミニノケイ酸塩性であるメソ構造化マトリクスと、0.2～2nmの範囲の細孔開口を有するゼオライトナノ結晶とを含む、材料の特定の場合のために、以下の段階を含む「本発明によるメソ構造化／ゼオライト混合型材料の第2の単純化された調製方法」と称される単純化された調製方法が、好ましくは行われる：a'')少なくとも1種の界面活性剤と、少なくとも1種のアルミナ前駆体と、場合による少なくとも1種のシリカ前駆体と、1000nmに等しい最大ナノメートルサイズのナノ結晶の形態で溶液中に分散するゼオライト結晶とを溶液に混合する段階；b'')スプレーノズルを用いて段階a'')において得られた溶液をエアロゾル噴霧し、300μm以下の径の液状小滴を形成させる段階；c'')前記小滴を乾燥させる段階；およびh'')段階a'')において導入された前記界面活性剤を除去して、メソ構造化／ゼオライト混合型材料を得る段階、を含む。

【手続補正9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0048

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0048】

本発明によるメソ構造化／ゼオライト混合型材料を調製する2つの主要な方法および本発明によるメソ構造化／ゼオライト混合型材料を調製する2つの単純化された方法のそれによると、本発明によるメソ構造化／ゼオライト混合型材料の第1の主要な調製方法の段階a')および段階e')と本発明によるメソ構造化／ゼオライト混合型材料の第1の単純化された調製方法の段階a')のそれぞれ、または本発明によるメソ構造化／ゼオライト混合型材料の第2の主要な調製方法の段階a'')および段階e'')と本発明によるメソ構造化／ゼオライト混合型材料の第2の単純化された調製方法の段階a'')のそれぞれにおいて用いられるアルミナ前駆体および場合によるシリカ前駆体は、全体的にアルミナであるか若しくはアルミニノケイ酸塩性であるメソ構造化マトリクスを有するメソ構造化材料を調製するための本発明による主要な調製方法の記載においてすでに上述されているものである。同様のことが、本発明によるメソ構造化／ゼオライト混合型材料の第1の主要な調製方法の段階a')および段階e')と本発明によるメソ構造化／ゼオライト混合型材料の第1の単純化された調製方法の段階a')のそれぞれ、または本発明によるメソ構造化／ゼオライト混合型材料の第2の主要な調製方法の段階a'')および段階e'')と本発明によるメソ構造化／ゼオライト混合型材料の第2の単純化された調製方法の段階a'')のそれぞれにおいて用いられる界面活性剤についても言える。それは、イオン性または非イオン性の界面活性剤であり得る。ポリ(アルキレンオキシド)鎖からなるブロック共重合体の形でもたらされる界面活性剤が特に好ましい。界面活性剤のこの形態の正確な記載は、全体的にアルミナであるか若しくはアルミニノケイ酸塩性であるメソ構造化マトリクスを有するメソ構造化材料を調製するための本明細書の記載(本発明による主要な調製方法の段階a')および段階e'))において上述されている。

【手続補正10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0053

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0053】

EISA法によって、特に、本発明に特有のエアロゾル技術を用いて、径Dが10< D

(μm) 100 である基本球状粒子を得るには、界面活性剤の自己集合を通じたメソ構造化方法と共に種々の無機前駆体の加水分解 / 縮合反応を維持するように、本質的には本発明による主要な調製方法の段階 a)、段階 b)、段階 e)、および段階 f)、または本発明による単純化された調製方法の段階 a) および段階 b)、または本発明によるメソ構造化 / ゼオライト混合型材料の第1の主要な調製方法の段階 a')、段階 b')、段階 e')、および段階 f')、または本発明によるメソ構造化 / ゼオライト混合型材料の第1の単純化された調製方法の段階 a') および段階 b')、または本発明によるメソ構造化 / ゼオライト混合型材料の第2の主要な調製方法の段階 a'')、段階 b'')、段階 e'')、および段階 f'')、または本発明によるメソ構造化 / ゼオライト混合型材料の第2の単純化された調製方法の段階 a'') および b'') についての合成操作パラメータのさらなる知識および制御を必要とする。実際、300 μm 以下の径の小滴の製造においては、小滴が大きいため、水 - 有機溶液または懸濁液の蒸発の反応速度がますます遅くなる（蒸発させられるべき滴体の径の二乗に比例するため）。蒸発にかかる合計時間が滴体周辺の無機物質の縮合時間より遅い場合、蒸発界面において縮合された材料層が生じ、これにより追加的蒸発バリアが生じる。十分な溶媒、すなわち、場合によっては有機溶媒が添加された水が蒸発する前にこの追加層が強固になる場合、本発明の主要な調製方法の段階 a) および段階 e) による混合物中、本発明による単純化された調製方法の段階 a) による混合物中、本発明のメソ構造化 / ゼオライト混合型材料の第1の主要な調製方法の段階 a') および段階 e') による混合物中、本発明のメソ構造化 / ゼオライト混合型材料の第1の単純化された調製方法の段階 a') による混合物中、本発明のメソ構造化 / ゼオライト混合型材料の第2の主要な調製方法の段階 a'') および段階 e'') による混合物中、または本発明のメソ構造化 / ゼオライト混合型材料の第2の単純化された調製方法の段階 a'') による混合物中の極性構成要素の体積対非極性構成要素の体積の比 ($V_{\text{pol}} / V_{\text{apol}}$) = ($V_{\text{inorg}} + V_{\text{solvent}} + V_{\text{org polar}}$) / ($V_{\text{org hydrophobic}}$) で表され、メソ構造化の出現を条件付ける臨界パラメータである）は、「強固な表面フィルム」と「粒子コア」ゾーンの間で可変である（本明細書において上記に定義される通り $V_{\text{inorg}} = m_{\text{inorg}} / \rho_{\text{inorg}}$ であり、同様に本明細書において上記に定義される通り $V_{\text{org polar}} + V_{\text{org hydrophobic}} = V_{\text{org}}$ であり、 V_{solvent} = 溶媒の総体積であり、溶媒は、水と場合による有機溶媒とからなり、 $V_{\text{org polar}}$ = 有機反応物の極性部分の体積であり、 $V_{\text{org hydrophobic}}$ = 有機反応物の非極性部分の体積である）。コア部では、存在する要素（element）は、最適値より大きい総体積（堅い表皮部内に内接される体積によって規定される）にメソ構造化を提供しなければならない。比 $V_{\text{pol}} / V_{\text{apol}}$ が最適メソ構造化値からかけ離れている場合、生じた粒子のメソ構造化均質性が、悪化し、消滅して、十分メソ構造化された表皮部およびメソ構造化されていないコア部（無定形、または用いられる構成要素および溶媒に応じたスピノーダル分解由来のもの）からなる粒子を形成する可能性がある。本発明による材料の合成を妨げる可能性のあるこの現象を避けるために、蒸発させられるべき溶媒の体積は、本発明による主要な方法の段階 b) および段階 f) ならびに本発明による単純化された方法の段階 b) のそれぞれ、本発明のメソ構造化 / ゼオライト混合型材料の第1の主要な調製方法の段階 b') および段階 f') ならびに本発明のメソ構造化 / ゼオライト混合型材料の第1の単純化された調製方法の段階 b') のそれぞれ、本発明のメソ構造化 / ゼオライト混合型材料の第2の主要な調製方法の段階 b'') および段階 f'') ならびに本発明のメソ構造化 / ゼオライト混合型材料の第2の単純化された調製方法の段階 b'') のそれぞれにおいて限定されなければならず、言い換えれば、エアロゾル噴霧された溶液は、 C_{mc} に近似するか C_{mc} 以上の値 C で好ましくは作用するように濃縮されなければならない。これは、本発明の主要な調製方法の段階 e) による懸濁液中、本発明の単純化された調製方法の段階 a) による溶液中、本発明のメソ構造化 / ゼオライト混合型材料の第1の主要な調製方法の段階 e') による懸濁液中、本発明によるメソ構造化 / ゼオライト混合型材料の第1の単純化された調製方法の段階 a') による溶液中、本発明によるメソ構造化 / ゼオライ

ト混合型材料の第2の主要な調製方法の段階e'')による懸濁液中、および本発明によるメソ構造化/ゼオライト混合型材料の第2の単純化された調製方法の段階a'')による溶液中のそれぞれの不揮発性化合物が、前記懸濁液中および前記溶液中にそれぞれ存在する前記化合物の体積百分率が少なくとも7%であるような量で存在すると言い換えられる。この体積百分率の最大値は各系に固有のものであり、これは主に3つの基準によって限定される：(i)本発明の主要な方法の段階a)および段階e)、ならびに本発明の単純化された方法の段階a)のそれぞれにおいて得られた溶液、本発明のメソ構造化/ゼオライト混合型材料の第1の主要な調製方法の段階a')および段階e')、ならびに本発明によるメソ構造化/ゼオライト混合型材料の第1の単純化された調製方法の段階a')のそれぞれにおいて得られた溶液、本発明のメソ構造化/ゼオライト混合型材料の第2の主要な調製方法の段階a'')および段階e'')、ならびに本発明のメソ構造化/ゼオライト混合型材料の第2の単純化された調製方法の段階a'')のそれぞれにおいて得られた溶液の経時安定性の欠如、(ii)高すぎる濃度での溶液の自然沈降(本発明の主要な方法の段階a)および段階e)、ならびに本発明の単純化された方法の段階a)のそれぞれにおいて得られた溶液中、本発明のメソ構造化/ゼオライト混合型材料の第1の主要な調製方法の段階a')および段階e')、ならびに本発明によるメソ構造化/ゼオライト混合型材料の第1の単純化された調製方法の段階a')のそれぞれにおいて得られた溶液中、本発明のメソ構造化/ゼオライト混合型材料の第2の主要な調製方法の段階a'')および段階e'')、ならびに本発明のメソ構造化/ゼオライト混合型材料の第2の単純化された調製方法の段階a'')のそれぞれにおいて得られた溶液中に存在する、1つ以上の構成要素の溶解性の欠如を通してか、あるいは、無機構成要素の縮合反応を通しての自然沈降)、および(iii)本発明の主要な方法の段階a)および段階e)、ならびに本発明の単純化された方法の段階a)のそれぞれにおいて得られた溶液、本発明のメソ構造化/ゼオライト混合型材料の第1の主要な調製方法の段階a')および段階e')、ならびに本発明のメソ構造化/ゼオライト混合型材料の第1の単純化された調製方法の段階a')のそれぞれにおいて得られた溶液、本発明のメソ構造化/ゼオライト混合型材料の第2の主要な調製方法の段階a'')および段階e'')、ならびに本発明のメソ構造化/ゼオライト混合型材料の第2の単純化された調製方法の段階a'')のそれぞれにおいて得られた溶液の流動学的特性(これは、スプレーノズルを経る小滴形成には、例えば粘度が高すぎる等で、不適切となるかもしれない)。

【手続補正11】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0054

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0054】

本発明のメソ構造化/ゼオライト混合型材料の第1の主要な調製方法による段階b')、段階f')段階c')、段階g')、段階d')、および段階h')ならびに本発明のメソ構造化/ゼオライト混合型材料の第1の単純化された調製方法による段階b')、段階c')、および段階h')のそれぞれ、または本発明のメソ構造化/ゼオライト混合型材料の第2の主要な調製方法による段階b'')、段階f'')段階c'')、段階g'')、段階d'')、および段階h'')ならびに本発明のメソ構造化/ゼオライト混合型材料の第2の単純化された調製方法による段階b'')、段階c'')、および段階h'')のそれぞれは、本発明による主要な調製方法の段階b)、段階f)段階c)、段階g)、段階d)、および段階h)ならびに本発明による単純化された調製方法の段階b)、段階c)、および段階h)のそれぞれにおける操作条件と同様の操作条件下に行われる。

【手続補正12】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0056

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0056】

小角X線回折法(0.5~6°にわたる角度 2θ の値)により、本発明による材料のメソ構造化マトリクスの組織化されたメソ多孔性によって生じた、ナノメートルスケールの周期性を特徴付けることが可能となる。以降の記載では、X線の分析は、粉体について、後方モノクロメータを備えた反射回折計により、銅放射線(波長:1.5406Å)を用いて行われる。所与の角度 2θ の値に相当するディフラクトグラムに通常見られるピークは、プラグの関係式: $2d_{(hkl)} * \sin(\theta) = n^*$ によって、材料が構造上対称であることの特徴である格子面間隔(inter-reticular distances) $d_{(hkl)}$ と関連づけられる((hkl) は、逆数のネットワークのミラー指数である)。この指數付けにより、直結ネットワークの格子パラメータ($a b c$)の決定が可能となり、これらのパラメータの値は、得られた六方晶系、立方晶系、コレステリック、ラメラ、連続二相状(bicontinuous)、またはバーミキュラ状の構造物と相關関係がある。例えば、基本球状粒子からなるメソ構造化材料であって、該基本球状粒子は、アルミニケイ酸塩マトリクスを含み、上記の6つの調製方法の1つにより、特定のブロック共重合体であるポリ(エチレンオキシド)₂₀-ポリ(プロピレンオキシド)₇₀-ポリ(エチレンオキシド)₂₀(PEO₂₀-PPO₇₀-PEO₂₀またはPluronic(登録商標)123)の使用を介して得られる、メソ構造化材料の小角X線ディフラクトグラムは、バーミキュラ状の構造物の特徴であり、かつプラグの関係式: $2d * \sin(\theta) = n^*$ によって定義される細孔間の相關距離 d に相当する完全に分解された相關ピークを有する。広角X線回折法(5~100°にわたる角度 2θ の値)により、分子スケールでのユニットモチーフまたは基本格子の繰り返しにより定義される結晶固体を特徴付けることが可能となる。これは、小角X線回折技術を支配する原理と同じ物理的原理に従っている。したがって、広角XRD技術は、メソ構造化/ゼオライト混合型材料を分析するために使用される。それというのも、これは、本発明によるメソ構造化/ゼオライト混合型材料を構成する各基本球状粒子中に存在するゼオライトナノ結晶の構造的特徴付けのために特に適しているからである。特に、これにより、ゼオライトナノ結晶の細孔サイズを得ることが可能となる。例えば、本発明のメソ構造化/ゼオライト混合型材料を調製する第1または第2の方法により得られ、かつ、ZSM-5(MFI)型のゼオライトナノ結晶を含み、メソ構造化マトリクスは、アルミニケイ酸塩性であり、特定のブロック共重合体であるポリ(エチレンオキシド)₁₀₆-ポリ(プロピレンオキシド)₇₀-ポリ(エチレンオキシド)₁₀₆(PEO₁₀₆-PPO₇₀-PEO₁₀₆、すなわちF127)を用いて得られる、メソ構造化/ゼオライト混合型材料の広角および小角のX線ディフラクトグラムは、それぞれ、広角においてZSM-5ゼオライトの対称群Pnma(No.62)と関連するディフラクトグラムおよび小角において細孔間の相關距離 d に相当するメソ構造化マトリクスのバーミキュラタイプの構造と関連する完全に分解された相關ピークを示す。X線ディフラクトグラムで得られた角度の値により、プラグの法則: $2d_{(hkl)} * \sin(\theta) = n^*$ により相關距離 d を見出すことが可能となる。ゼオライトナノ結晶の特徴化のために得られた格子パラメータ(a, b, c)の値は、当業者に知られているZSM-5(MFI)型ゼオライトについて得られた値と一貫している(Collection of simulated XRD powder patterns for zeolites, 4th revised Edition, 2001, M.M.J.Treacy, J.B. Higgins)。

【手続補正13】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0071

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0071】

(実施例3(本発明))：本発明によるメソ構造化/ゼオライト混合型材料の第1の主要な調製方法により得られる、アルミニウム含有量が多く(Si/A1モル比=100)、

ZSM-5 (MFI) 型のゼオライトナノ結晶を、メソ構造化アルミノケイ酸塩マトリクス (Si / Al モル比 = 0.9) 中に捕捉されて含む（最終材料の 10 重量%）メソ構造化アルミノケイ酸塩材料の調製）

140 g のアルミニウム トリ - sec - ブキシドを水酸化テトラプロピルアンモニウム 溶液 (tetrapropylammonium hydroxide : TPAOH) 3.5 L、水酸化ナトリウム NaOH 10 g、および水 4.3 L を含む溶液に添加する。アルミニウムアルコキシドの溶解の後、6 kg のオルトケイ酸テトラエチル (TEOS) を添加する。溶液を周囲温度で 5 時間攪拌し、その後、95 °C で 12 時間オートクレーブ処理する。得られた白色溶液は、135 nm の ZSM-5 型ナノ結晶を含む。この溶液を 20,000 rpm で 30 分間遠心分離にかける。固体を再び水中に分散させた後再び 20,000 rpm で 30 分間遠心分離にかける。この洗浄サイクルを 2 回行う。ナノ結晶はゲルを形成する。これを 60 °C 一夜の間ストーブ中で乾燥させる。24 時間にわたる超音波攪拌により、これらの結晶 460 mg を、エタノール 11 kg、水 5 L、TEOS 2 kg、AlCl₃ · 6H₂O 2.6 kg、HCl 36 mL、および界面活性剤 (P123) 1.4 kg を含む溶液中に再分散させる。

集合物を、キャリアガスである乾燥空気 / 窒素混合物が送られる室内に「一流体型」スプレーノズルによって噴霧する。噴霧により得られた小滴を、本発明の明細書に上記された手順によって、本発明の第 1 の主要な調製方法の段階 c') に従い、100 °C で乾燥させる。粒子をバッグフィルター中に集める。前記粒子を、ジェットミルを用いて数 μm (3 ~ 5 μm) になるまで粉碎する。次いで、これらの粉碎された粒子の 30 重量% 分を最初の溶液と同じ配合を有する溶液へと再び供給した後、懸濁液を上述の「一流体型」ノズルによって再び噴霧し、小滴を本発明の明細書に上記された手順によって、本発明の第 1 の主要な方法の段階 g') に従い、100 °C で乾燥させる。次いで、バッグフィルター中に集められた粉体を T = 550 °C で 5 時間にわたり空気中で焼成し、界面活性剤 (P123) を除去する。第二の噴霧の前の、懸濁液中に存在する不揮発性化合物の体積百分率は、9.8 % である。固体物は、小角 X 線回折、窒素容積測定分析、透過型電子顕微鏡法 (TEM)、走査型電子顕微鏡法 (SEM)、および誘導結合プラズマ発光分光分析 (ICP) によって特徴づけられる。TEM 分析により、最終材料は、ZSM-5 ゼオライトナノ結晶と、これを内部に捕捉する、バーミキュラ状の構造によって特徴付けられる組織化されたメソ多孔性のアルミノケイ酸塩マトリクスとからなることが示される。窒素容積測定分析により、最終材料の比表面積が S_{BET} = 310 m² / g であり、アルミノケイ酸塩メソ構造化マトリクスの特徴であるメソ細孔径が d = 5.6 nm であることがわかる。広角 X 線回折分析により、ZSM-5 ゼオライトの特徴であるディフラクトグラムが得られる (0.55 nm 程度のミクロ細孔サイズ)。小角 X 線回折分析により、メソ構造化マトリクスのバーミキュラ状の対称性に関連する相關ピークが可視化される。バッグの関係式によると $2d * \sin(0.32) = 1.5406$ であり、すなわち、d = 13.1 nm である。式 e = d - d によって定義されるメソ構造化アルミノケイ酸塩マトリクスの無定形壁の厚さは、従って e = 7.5 nm である。誘導結合プラズマ発光分光分析 (ICP) によるとマトリクスの Si / Al モル比 = 0.9 である。このようにして得られた基本球状粒子の SEM 画像により、これらの粒子が 15 ~ 100 μm の範囲にわたる径によって特徴付けられるサイズを有することが示され、これらの粒子のサイズ分布はおよそ 50 μm である。