

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2005-501790

(P2005-501790A)

(43) 公表日 平成17年1月20日(2005.1.20)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

C O 1 B 31/08

G O 1 N 30/48

F I

C O 1 B 31/08

G O 1 N 30/48

テーマコード (参考)

4 G 1 4 6

J

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 39 頁)

(21) 出願番号 特願2003-524912 (P2003-524912)  
 (86) (22) 出願日 平成14年8月26日 (2002.8.26)  
 (85) 翻訳文提出日 平成16年2月27日 (2004.2.27)  
 (86) 国際出願番号 PCT/US2002/027296  
 (87) 国際公開番号 W02003/020639  
 (87) 国際公開日 平成15年3月13日 (2003.3.13)  
 (31) 優先権主張番号 09/944, 064  
 (32) 優先日 平成13年8月31日 (2001.8.31)  
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

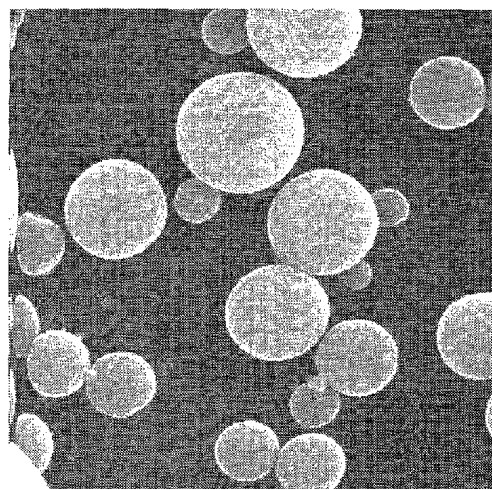
(71) 出願人 391010758  
 キャボット コーポレイション  
 CABOT CORPORATION  
 アメリカ合衆国、マサチューセッツ 02  
 210-2019, ボストン, トウー シ  
 ーポート レーン, スイート 1300  
 (74) 代理人 100099759  
 弁理士 青木 篤  
 (74) 代理人 100077517  
 弁理士 石田 敬  
 (74) 代理人 100087413  
 弁理士 古賀 哲次  
 (74) 代理人 100123593  
 弁理士 関根 宣夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 クロマトグラフィ用材料とその材料の製造方法

## (57) 【要約】

顆粒状生成物が提供され、これらは炭素質粒子と炭化剤又はバインダーとを含む。この炭化剤又はバインダーは好ましくは合成樹脂、ピッチ成分、又はこれらの混合物である。クロマトグラフ分離に用いる充填カラム用充填材料がまた、この材料を用いたクロマトグラフ分離の方法と同じく提供される。これに加えて様々な異なるタイプの炭素質生成物を実現する方法が提供される。熱処理の前又は後に様々な化学基をその顆粒と結合させて変性した顆粒を形成することができる。



SEM Picture of Particles SP-5 taken under 5000x magnification.

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

炭素質粒子と、少なくとも1種類の炭化した合成樹脂、炭化したピッチ成分又はこれらの混合物とを含む顆粒状生成物であって、前記顆粒状生成物に少なくとも1種類の有機基が結合している、顆粒状生成物。

## 【請求項 2】

前記炭素質粒子の比表面積が約15～約550m<sup>2</sup>/gであり、且つ全微細孔容積が約0.01～約2.0 mL/gである、請求項1に記載の顆粒状生成物。

## 【請求項 3】

前記充填材の $V_{0.5}/V_{1.0}$ 比が0.4又はそれ未満であり、ここで $V_{0.5}$ は、窒素ガス吸着等温線において、相対圧力 $P/P_0$  0.5における窒素ガス吸着体積であり、また $V_{1.0}$ は、相対圧力 $P/P_0$  約1.0における窒素ガス吸着体積である、請求項1に記載の顆粒状生成物。 10

## 【請求項 4】

前記炭素質粒子がカーボンブラック粒子である、請求項1に記載の顆粒状生成物。

## 【請求項 5】

前記顆粒状生成物が炭化した合成樹脂を含み、前記合成樹脂が、フェノール樹脂、フラン樹脂、フルフラール樹脂、ジビニルベンゼン樹脂、尿素樹脂、又はそれらの組合せである、請求項1に記載の顆粒状生成物。

## 【請求項 6】

前記顆粒状生成物が炭化したピッチ成分を含み、前記ピッチ成分が、少なくとも1種類のトルエンに可溶なピッチ成分又はベンゼンに可溶なピッチ成分、あるいはそれらの組合せである、請求項1に記載の顆粒状生成物。 20

## 【請求項 7】

前記ピッチ成分が、石油ピッチ、コールタールピッチ、又は液化石炭オイルである、請求項1に記載の顆粒状生成物。

## 【請求項 8】

前記炭素質粒子が、カーボンブラック100重量部を含み、且つ前記混合物が、前記合成樹脂、ピッチ成分又はその両方を約5～約500重量部含む、請求項1に記載の顆粒状生成物。

## 【請求項 9】

前記有機基が、イオン性基又はイオン化可能基を有する、請求項1に記載の顆粒状生成物 30

## 【請求項 10】

前記炭素質粒子がほぼ球形である、請求項1に記載の顆粒状生成物。

## 【請求項 11】

前記炭素質粒子が、炭素相及びケイ素含有化学種相を含む凝集体である、請求項1に記載の顆粒状生成物。

## 【請求項 12】

前記炭化した合成樹脂、炭化したピッチ成分、又は炭化した合成樹脂/ピッチ成分混合物が、約400～800 未満の温度に加熱することによって炭化された、請求項1に記載の顆粒状生成物。 40

## 【請求項 13】

前記炭化した合成樹脂、炭化したピッチ成分、又は炭化した合成樹脂/ピッチ成分混合物が、約400～約700 の温度に加熱することによって炭化された、請求項1に記載の顆粒状生成物。

## 【請求項 14】

分離すべき成分を含有する試料を、複数の請求項1に記載の顆粒状生成物に通すことを含む、クロマトグラフ分離又は固相抽出の方法。

## 【請求項 15】

分離すべき成分を含有する試料を、複数の請求項1に記載の顆粒状生成物に通すことを含む、液体クロマトグラフ分離又は固相抽出の方法。 50

## 【請求項 16】

炭素質粒子を、少なくとも1種類の合成樹脂、ピッチ成分又はこれらの混合物及び溶媒と混合して、混合物を形成すること、  
前記混合物を粒状化して顆粒を形成すること、  
前記顆粒を炭化すること、及び  
前記顆粒に少なくとも1種類の有機基を結合させること、  
を含む、炭素質粒子を含有する顆粒の製造方法。

## 【請求項 17】

前記顆粒を約400 ～ 800 未満の温度に加熱することによって炭化する、請求項16に記載の方法。

10

## 【請求項 18】

前記顆粒を、合成樹脂、ピッチ成分又はその両方を炭化するのに十分な温度に加熱する、請求項16に記載の方法。

## 【請求項 19】

前記温度が、前記顆粒を黒鉛化することなく、前記合成樹脂、ピッチ成分又はその両方を炭化し、且つ前記溶媒を蒸発させるのに十分な温度である、請求項16に記載の方法。

## 【請求項 20】

前記溶媒が非水性溶媒である、請求項16に記載の方法。

## 【請求項 21】

前記溶媒が水性溶媒である、請求項16に記載の方法。

20

## 【請求項 22】

前記混合物がピッチ成分を含み、前記ピッチ成分が、トルエンに可溶なピッチ成分又はベンゼンに可溶なピッチ成分、あるいはそれらの組合せである、請求項16に記載の方法。

## 【請求項 23】

前記混合物を顆粒化するのに用いられる方法が噴霧乾燥である、請求項16に記載の方法。

## 【請求項 24】

前記ピッチ成分が、石油ピッチ、コールタールピッチ、液化石炭オイル、又はそれらの組合せを含む、請求項20に記載の方法。

## 【請求項 25】

前記混合物が合成樹脂を含み、前記合成樹脂が、フェノール樹脂、フラン樹脂、フルフラール樹脂、ジビニルベンゼン樹脂、尿素樹脂、又はそれらの組合せを含む、請求項16に記載の方法。

30

## 【請求項 26】

前記炭素質粒子がカーボンブラック100重量部を含み、前記混合物がさらに、前記合成樹脂、ピッチ成分又はその両方を約10～約500重量部含む、請求項16に記載の方法。

## 【請求項 27】

前記炭素質粒子が、短軸の直径 $L_{min}$ と主軸の直径 $L_{max}$ の比 $L_{min}/L_{max}$ 約0.95～約1.0、粒径約2～約200 $\mu m$ 、比表面積約10～約650 $m^2/g$ 、全微細孔容積約0.3～約2.0 $mL/g$ 、且つ $V_{0.5}/V_{1.0}$ 比0.4又はそれ未満のカーボンブラック粒子を含み、上式で $V_{0.5}$ は、窒素ガス吸着等温線において、相対圧力 $P/P_0$  0.5におけるガス吸着体積であり、また $V_{1.0}$ は、相対圧力 $P/P_0$  約1.0における窒素ガス吸着体積である、請求項16に記載の方法。

40

## 【請求項 28】

前記炭素質粒子がほぼ球形である、請求項16に記載の方法。

## 【請求項 29】

前記炭素質粒子が炭素相及びケイ素含有化学種相を含む凝集体である、請求項16に記載の方法。

## 【請求項 30】

前記顆粒化するステップが、噴霧造粒法又はエマルション造粒法を含む、請求項16に記載の方法。

## 【請求項 31】

50

前記炭素質粒子が平均粒径約12～約40nmのカーボンブラックを含み、前記混合のステップが、前記カーボンブラック100重量部を、前記合成樹脂、ピッチ成分又はその両方約10～約250重量部と混合することを含む、請求項16に記載の方法。

【請求項32】

前記炭素質粒子が、平均粒径約12～約30nm、比表面積約80～約250m<sup>2</sup>/g、DBP吸油量約80～約200mL/100gのカーボンブラックを含む、請求項16に記載の方法。

【請求項33】

前記顆粒化するステップが、前記混合物を噴霧造粒又はエマルジョン造粒により粒状化して、短軸の直径 $L_{min}$ と主軸の直径 $L_{max}$ の比 $L_{min}/L_{max}$ が約0.90～約1.0の顆粒を得ることを含む、請求項16に記載の方法。

10

【請求項34】

前記結合のステップが、前記顆粒をジアゾニウム塩と反応させることを含む、請求項16に記載の方法。

【請求項35】

前記有機基が、イオン性基又はイオン化可能基を含む、請求項16に記載の方法。

【請求項36】

前記顆粒状生成物が、短軸の直径 $L_{min}$ と主軸の直径 $L_{max}$ の比 $L_{min}/L_{max}$ 約0.75～約1.25、粒径約2～約200μm、比表面積約10～約650m<sup>2</sup>/g、全微細孔容積約0.08～約2.0mL/gを有する、請求項1に記載の顆粒状生成物。

【請求項37】

少なくとも1種類の結合した有機基を有する炭素質粒子を、少なくとも1種類の合成樹脂、ピッチ成分又はこれらの混合物、及び少なくとも1種類の溶媒と混合し、混合物を形成すること、

20

前記混合物を粒状化して顆粒を形成すること、及び

前記顆粒を炭化すること、

を含む、炭素質粒子を含有する顆粒の製造方法。

【請求項38】

炭化の後に前記顆粒に第二の有機基を結合させることを更に含み、前記第二の有機基が、前記有機基と同一又は異なる、請求項37に記載の方法。

【請求項39】

炭素質粒子及び少なくとも1種類の炭化したバインダーを含む、顆粒状炭素質生成物であって、

30

炭素質粒子を、少なくとも1種類の炭化可能なバインダー及び水性溶媒と混合すること、前記混合物を粒状化して顆粒を形成すること、及び

前記顆粒を、約400～800未満の温度で炭化すること、

を含む方法によって製造される、顆粒状炭素質生成物。

【請求項40】

前記炭素質粒子がカーボンブラックであり、且つ前記炭化可能なバインダーが水相溶性フェノール樹脂であり、前記混合物が、カーボンブラック100重量部及び前記炭化可能なバインダー約5～約100重量部を含む、請求項39に記載の生成物。

40

【請求項41】

炭素質粒子及び少なくとも1種類の炭化したバインダーを含む、顆粒状炭素質生成物であって、

炭素質粒子を、少なくとも1種類の炭化可能なバインダー及び水性溶媒と混合すること、前記混合物を粒状化して顆粒を形成すること、及び

前記混合物がカーボンブラック100重量部及び炭化可能なバインダー約5～50重量部未満を含む前記顆粒を、炭化すること、

を含む方法によって製造される、顆粒状炭素質生成物。

【請求項42】

前記顆粒が、炭化可能なバインダーと結合している、請求項39に記載の顆粒状炭素質生成

50

物。

【請求項 4 3】

前記生成物の粒径が約2～約5 $\mu$ mである、請求項39に記載の顆粒状炭素質生成物。

【請求項 4 4】

炭素質粒子及び少なくとも1種類の未炭化バインダーを含む顆粒状炭素質生成物であって

、炭素質粒子を、少なくとも1種類のバインダー及び少なくとも1種類の溶媒と混合すること

、前記混合物を粒状化して顆粒を形成すること、及び

前記顆粒を、バインダーの炭化温度未満の温度に加熱して、前記顆粒状炭素質生成物を形成すること、

を含む方法によって製造される、顆粒状炭素質生成物。

【請求項 4 5】

前記炭素質粒子に少なくとも1種類の有機基が結合している、請求項44に記載の顆粒状炭素質生成物。

【請求項 4 6】

炭素質粒子及び少なくとも1種類の炭化したバインダーを含む顆粒状炭素質生成物であって、

炭素質粒子を、少なくとも1種類の炭化可能なバインダー及び水性溶媒と混合すること、

前記混合物を粒状化して顆粒を形成すること、及び

前記炭素質粒子上に前記少なくとも1種類の炭化可能なバインダーが結合している前記顆粒を炭化すること、

を含む方法によって製造される、顆粒状炭素質生成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、クロマトグラフ分離用充填材及びその製造方法に関する。より詳細には本発明は、カーボンブラックなどの炭素生成物を合成樹脂及び／又はピッチ成分と混合し、この混合物を粒状化し、得られた顆粒を熱処理することによって生成される、液体クロマトグラフィ用充填材に関する。本発明はまた、これらの顆粒を使用するクロマトグラフ分離法

【背景技術】

【0002】

従来、液体クロマトグラフィ用充填材としては、シリカゲル材料及び合成樹脂ベースの材料があった。しかしながら溶解度を含む化学的安定性などの問題の結果、充填材として不満足な耐久性を示すシリカゲルベースの材料が用いられるようになった。

【0003】

クロマトグラフィ及び他の分離法では、固定相が混合物中の様々な成分を分離するのに必要な或る選択度の大きさが存在する。こうした理由で、カーボンブラックなどの炭素生成物は分離システムにおける標準的な固定相として使用されていない。これは、炭素が強力な非特異的吸着材であるためである。これは残念なことであった。なぜなら、炭素生成物が非特異的な吸着材でなければ、これは市販の吸着材を凌ぐ多くの利点を有するはずであるからである。例えば炭素生成物には腐食の問題がなく、また炭素生成物には膨潤の問題がまったくない。これに加えて炭素生成物は、広い温度範囲及び／又は極端な圧力にさらすことができる。これは或る種の吸着、例えばいくつかのタイプのクロマトグラフィに用いられる温度の揺動に対して有利である。これに加えて臨床的用途の生物薬物の生産に用いられる或る種の分離プロセスの場合、滅菌の要求基準又は勧告は、熱した水酸化ナトリウムの使用を定めている。このような滅菌手順の場合、シリカカラムなどの現在の分離装置を用いることができない。さらにセルロースポリマーなどの高分子カラムは、このような滅菌処理に対して化学的には安定だが物理的に安定でない。

## 【 0 0 0 4 】

米国特許第5,270,280号は、特定の寸法比、特定の粒径と表面積、及び特定の微細孔容積を有する液体クロマトグラフィ用カーボンブラック充填材の使用に関する。この特許はその全体が参照により本明細書に組み込まれる。米国特許第5,270,280号による充填材の製造方法には、カーボンブラック含有混合物を粒状化するステップ、及びこの顆粒を不活性雰囲気中において800 ~ 約3000 の範囲の高温で熱処理するステップが含まれる。この高温熱処理は、黒鉛層を形成するためにバインダー材料を炭化及び黒鉛化するのにおそらく必要である。この特許によれば、その温度が800 未満の場合、バインダーの黒鉛化は十分でなく、強度が不十分な充填材を生ずる。この特許は、改良された機械的耐久性及び分離特性を可能にする充填材について述べているが、機械的耐久性及び分離特性を向上させた改良型液体クロマトグラフィ充填材に対する必要性はまだ存在する。

10

## 【 発明の開示 】

## 【 発明が解決しようとする課題 】

## 【 0 0 0 5 】

改良型液体クロマトグラフィ充填材、並びに高温熱処理又は黒鉛化のステップを必要としないそのような材料の製造方法を提供することが望ましい。

## 【 0 0 0 6 】

これに加えて、試料成分の分離の改良を実現するクロマトグラフ分離法を提供することが望ましい。

## 【 課題を解決するための手段 】

20

## 【 0 0 0 7 】

本発明は、炭素質粒子を含有する顆粒、好ましくはそれに結合した少なくとも1種類の有機基を有する顆粒から製造される改良型液体クロマトグラフィ充填材に関する。この顆粒は、炭素質粒子と、及び炭化可能な合成樹脂、ピッチ成分又はこれらの両方の炭化生成物とを含む。好ましい顆粒は、結合した有機基を有するカーボンブラック粒子と、炭化した合成樹脂、ピッチ成分又はこれらの両方とを含む。

## 【 0 0 0 8 】

本発明はさらに本発明の充填材の製造方法に関する。この方法は、炭素質粒子を、少なくとも1種類の合成樹脂、ピッチ成分又はこれらの両方、及び少なくとも1種類の有機又は水性溶媒と混合して、混合物を作ること、この混合物を粒状化して顆粒を形成すること、約400 ~ 800 未満の比較的低温でこの顆粒を加熱して、合成樹脂、ピッチ成分又はこれらの両方を炭化し、且つ溶媒を蒸発させることを含む。いったん形成されたら、この充填材は、炭素表面に1又は複数の有機基を結合することによって、特定の用途のためにさらに個別化することができる。

30

## 【 0 0 0 9 】

炭化した合成樹脂、ピッチ成分又はこれらの両方は、ペレット状カーボンブラックからのカーボンブラック粒子の迅速な分散を容易にするように設計された造粒剤又は結合剤の一時的な結合作用とははなはだしく異なり、好ましくは炭素質粒子を強く結び付けて丈夫な顆粒にする役割を果たす。

## 【 0 0 1 0 】

本発明の充填材は、好ましくはすぐれた機械的耐久性を示し、且つ好ましくはクロマトグラフ分離の用途において分離能力の向上を実現する。本発明の表面変性した顆粒状充填材は、液体クロマトグラフ分離の用途において特に役立つ。

40

## 【 0 0 1 1 】

本発明の追加の特徴及び利点は、次の記述において一部分が述べられており、また一部分はこの記述から明らかであり、又は本発明の実施によって知ることができる。本発明の目的及び他の利点は、本明細書の記載及び特許請求の範囲で個々に指摘する要素及びその組合せによって理解され、また達せられるはずである。

## 【 0 0 1 2 】

上記の一般的記述及び下記の詳細な説明は、ともに単に例示的且つ説明的なものであり、

50

特許請求される本発明の更なる説明を提供することを意図していることを理解されたい。

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

本発明はクロマトグラフ充填材に関する。この炭素質粒子は、好ましくは少なくとも1種類の合成樹脂、少なくとも1種類のピッチ成分又はこれらの両方の炭化生成物（例えばバインダー）と結合している。

【0014】

処理して本発明の充填材を形成することができるこの炭素質粒子は、好ましくは黒鉛粉末、黒鉛繊維、炭素繊維、炭素織物、ガラス質炭素生成物、活性炭生成物、及びカーボンブラックから選択される。好ましい炭素質粒子材料はカーボンブラックである。これに加えてこの炭素質粒子としては、炭素エーロゲル、熱分解型イオン交換樹脂、熱分解型ポリマー樹脂、メソ炭素ミクロビーズ、ペレット状炭素粉末、ナノチューブ、バッキーボール、ケイ素処理したカーボンブラック、シリカをコーティングしたカーボンブラック、金属処理したカーボンブラック、高密度型カーボンブラック、活性炭、あるいはセルロース系、燃料油、高分子又はその他の前駆物質の熱分解によって得られる他の炭素質材料、及びこれらの組合せ又はこれらの活性化されたものを挙げることができるが、これらには限定されない。また、その炭素質粒子が少なくとも1種類の吸着質を吸着する能力を有し、且つ好ましくは本発明に従って化学的に変性させることができるかぎり、この炭素質粒子としては、これらには限定されないが、小さな炭素粒子や他の細かく分割された形態の炭素の圧密化によって得られる材料を挙げるができる。この炭素質粒子はまた、熱分解により得られる炭素質材料の廃棄物又は副産物であってもよい。

10

20

【0015】

これに加えてこの炭素質粒子は、少なくとも1つの炭素相及び少なくとも1つのケイ素含有化学種の相を有する凝集体であることができる。この凝集体は、米国特許第6,008,271号、同第5,977,213号、同第5,948,835号、同第5,919,841号、同第5,904,762号、同第5,877,238号、同第5,869,550号、同第5,863,323号、同第5,830,930号、同第5,749,950号、同第5,622,557号、及び同第5,747,562号に記載の凝集体の1又は複数種であることができる。さらに国際出願公開第W098/47971号、同第W096/37547号、及び同第W098/13418号に記載の凝集体もまた用いることができる。これら各特許及び特許公開は、その全体が参照により本明細書に組み込まれる。

30

【0016】

この炭素質粒子は、少なくとも部分的にシリカでコーティングされているカーボンブラックであってもよい。このような凝集体の例は、米国特許第5,916,934号及び国際出願公開第W098/13428号に記載されている。これらの文献は、その全体が参照により本明細書に組み込まれる。

【0017】

上記で述べた凝集体に加えて、この炭素質粒子はまた、その全体が参照により本明細書に組み込まれる国際出願公開第W098/47971号に記載のように、少なくとも炭素相と金属含有化学種の相とを有する凝集体であることもできる。

【0018】

これに加えて米国特許第6,211,279号、同第6,057,387号、及び米国特許出願第09/453,419号の凝集体並びに多相凝集体の製造方法を用いることができる。これらすべての特許及び公開は、その全体が参照により本明細書に組み込まれる。これに加えて、結合したポリマー基を有する米国特許出願第60/163,716号の凝集体は、米国特許出願第60/178,257号に記載の変性顔料と同じく用いることができる。これら両出願もまた、その全体が参照により本明細書に組み込まれる。

40

【0019】

好ましくはこの炭素質粒子は、吸着質を吸着することができる活性炭又はカーボンブラックである。市販のカーボンブラックの例には、すべてCabot Corporationから入手可能な、カーボンブラックBlack Pearls<sup>(登録商標)</sup> 2000、カーボンブラックBlack Pearls<sup>(登録</sup>

50

商標) 430、カーボンブラックBlack Pearls(登録商標) 900、及びカーボンブラックBlack Pearls(登録商標) 120があるがこれらには限定されない。市販の活性炭の例には、Norit社から入手可能なDarco S51、Norit社から入手可能なSorbonorit 3、及びCalgon社の活性炭BPLがある。本明細書中で述べた手順によって変性される炭素質粒子は、顆粒又はペレット形態の微細多孔質又はメソ多孔質の活性炭、ふわふわとした又はペレットの形態の様々な構造のカーボンブラック、あるいは炭素繊維や炭素織物などの本発明に適用可能なことが当業技術者にとって明らかな他の任意の炭素質粒子であることができる。結局、使用される炭素質粒子の選択は、意図する用途を含めて様々な相異なる因子に左右される。これら炭素質粒子のタイプそれぞれが、少なくとも1種類の吸着質を吸着する能力を有する。この炭素質材料の所望の最終用途に応じて、様々なBET表面積、微細孔容積、及び全細孔容積が利用可能である。

10

#### 【0020】

好ましくは本発明の充填材を形成するために用いられる炭素質粒子は、造粒前の平均粒径が約12~約40ナノメートル(nm)、例えば約12~約30nm、且つ比表面積が約50~約550m<sup>2</sup>/g、例えば約80~約250m<sup>2</sup>/gである粒子を含む。好ましい粒子材料はこれらの特性を有するカーボンブラックである。混合物を形成するために用いられる炭素質粒子は、好ましくはDBP吸油量が約50~約200mL/100g、例えば約80~約150mL/100gである。

#### 【0021】

合成樹脂及び/又はピッチ成分は、好ましくは炭素質粒子との間で堅固な結合を達成し、且つ好ましくはバインダーとして作用する。この合成樹脂及び/又はピッチ成分は、加熱によって好ましくは容易に炭化される。本発明により使用することができる典型的な合成樹脂には、フェノール樹脂、フラン樹脂、フルフラール樹脂、ジビニルベンゼン樹脂、尿素樹脂、及びこれらの混合物がある。

20

#### 【0022】

ピッチ成分を使用する場合、それは好ましくはトルエンに可溶又はベンゼンに可溶である。このピッチ成分は、好ましくは石油ピッチ、コールタールピッチ、又は石炭から得られる液化オイルである。

#### 【0023】

ピッチ成分と合成樹脂成分との両方を一緒に用いることができ、例えば好ましくは、炭素質粒子と接触する前に、ピッチ成分を合成樹脂と組み合わせる。合成樹脂とピッチ成分の混合物は好ましくは、炭素質粒子100重量部当たり、約5重量部~約500重量部、例えば約40重量部~約300重量部の量で用いることができる。

30

#### 【0024】

炭素質粒子と、合成樹脂、ピッチ成分又はこれら両方との均質化を容易にするために、これら成分を適切な溶媒中に分散させることが好ましい。好ましくはこの溶媒は、非水性又は溶剤ベースではなく水性である。使用することができる典型的な溶媒には、水や、メタノール、エタノール、プロパノールなどのアルコールや、ベンゼン、トルエンなどの芳香族基を有する有機溶剤や、アセトン、メチルエチルケトンなどの一般的な有機溶剤などがあるが、これらには限定されない。水と相溶性の合成樹脂の場合、取扱い及び加工が容易であるという理由から水が好ましい溶媒である。好ましくは溶媒は、組み合わせた炭素質粒子と合成樹脂/ピッチ成分100重量部当たり、約70~約400重量部の量で用いられる。粒径約12~約30nm、比表面積約80~約200m<sup>2</sup>/g、DBP吸油量約80~約200mL/100gの炭素質粒子の場合、その炭素質粒子の重量に対して、溶媒約0.60重量部を用いることができる。

40

#### 【0025】

有機基が結合している炭素質粒子は、界面活性剤が不在の場合でさえ容易に分散可能な炭素質粒子としてそれ自体単独で用いることができ、本発明のいくつかの実施形態によれば好ましい。

#### 【0026】

本発明の好ましい方法によれば、クロマトグラフィ用材料の製造方法が提供される。この方法は、炭素質粒子約100重量部を、加熱によって炭化することができる少なくとも1種類

50



の合成樹脂、及びピッチ成分、及び有機又は水性溶媒約10～約500重量部と混合することを含む。好ましくは、炭素質粒子100重量部当たり、合成樹脂及び/又はピッチ成分約40～約250重量部を用いる。この混合物は、成分を組み合わせるのに用いられる任意の方法によって形成することができる。次いで混合物を粒状化して顆粒を形成することができる。この造粒は、湿式（エマルジョン）造粒技術によって又は噴霧乾式造粒技術によって行うことができる。米国特許第5,270,280号に記載の造粒技術のいずれかを用いることができる。次いで合成樹脂及び/又はピッチ成分を炭化し、且つ溶媒を蒸発させるのに十分な条件に顆粒をさらす。顆粒を炭化した後、この顆粒に有機基を結合することによって、この顆粒を更に変性することができる。

#### 【0027】

造粒方法は、噴霧乾燥造粒法、液中造粒法（エマルジョン造粒法）、又は球形の顆粒をもたらす任意の他の適切な造粒法であることができる。好ましい噴霧乾燥造粒技術によれば、顆粒は、高温で液体混合物を噴霧し、存在する場合の分散剤（例えば界面活性剤）及び溶媒を蒸発させて得られる。好ましい液中造粒法によれば、液体混合物を、その液体混合物と混和できない加熱した薬品に加える。この接触の結果、液体混合物の球が形成される。

#### 【0028】

炭化は、炭化に十分な任意の温度を用いた熱処理によって行うことができる。好ましくは熱処理は、温度約400～800未満、例えば約400～約700又は約400～約790の不活性ガス雰囲気中で行う。より好ましくはこの顆粒状の炭素質粒子含有材料を加熱する炭化温度は、約400～約600の範囲である。使用される特定の合成樹脂及びピッチ成分次第で、炭化の条件は変わる可能性がある。しかしながら、好ましくは炭化の条件は、充填材の収率及び強度を損なわずに、合成樹脂及び/又はピッチ成分を炭化するのに十分なものである。好ましくは熱処理は、約1～約8kgf/cm<sup>2</sup>Gの圧力で行うが、別の圧力を用いることもできる。

#### 【0029】

得られた顆粒状粒子は、好ましくは炭素質粒子と、炭化の際に高破砕強度の顆粒の形成を助ける薬品とを含有する複合体である。この薬品は好ましくはバインダーとして働き、例えば合成樹脂、ピッチ成分、又は合成樹脂/ピッチ成分の混合物の炭化生成物である。この顆粒は好ましくは、 $L_{min}/L_{max}$ 比が約0.75～約1.25、例えば約0.90～約1.0である。好ましい $L_{min}/L_{max}$ 比は約0.95～約1.0である。この顆粒は好ましくは、粒径が約1～約200μmで、高度に多孔の表面で、比表面積が約10～約650m<sup>2</sup>/g、好ましくは約15～約550m<sup>2</sup>/gで、全微細孔容積が約0.01～約2.0mL/g、好ましくは約0.3～約2.0mL/gで、 $V_{0.5}/V_{1.0}$ 比（ただし窒素ガス吸着等温線において、 $V_{0.5}$ は相対圧力 $P/P_0$ が0.5のときの窒素ガス気体吸着体積であり、また $V_{1.0}$ は相対圧力 $P/P_0$ が約1.0のときの窒素ガス吸着体積である）が約0.4又はそれ未満、好ましくは0.2又はそれ未満である。この粒子は好ましくは、粒径が約2～約5μmであり、この範囲未満及びこれを超える他の範囲で製造することもできる。

#### 【0030】

この顆粒は、表面に有機基を結合（例えば共有結合）することによって、表面変性することができる。この有機基は、好ましくは少なくとも1種類の $C_1 \sim C_{100}$ アルキル基及び/又は少なくとも1種類の芳香族基、脂肪族基、環状有機基、若しくは脂肪族部分と環状部分を有する有機化合物である。好ましくはこの有機基は、直接その顆粒と結合している。炭素質材料、例えばカーボンブラックを含有する顆粒と結合させることができる有機基の好ましい組は、官能基としてのイオン性基又はイオン化可能基で置換された有機基である。イオン性基は好ましくは、アニオン性基又はカチオン性基であることができ、またイオン化可能基は、アニオン又はカチオンを形成することができる。有機基の例は、2001年8月31日出願の米国特許出願第09/654,182号及びその一部継続出願に記載されており、これら両方ともがその全体が参照により本明細書に組み込まれる。

#### 【0031】

好ましくはこの有機基は、フェニル又はナフチル基などの芳香族基と、第四アンモニウム

10

20

30

40

50

基又は第四ホスホニウム基とを有する。この芳香族基は、好ましくは直接に炭素質粒子含有顆粒と結合する。

【0032】

一実施形態において、この炭化可能なバインダー又は炭化可能な合成樹脂又は炭化可能なピッチ成分は、炭素質粒子に結合して本発明の顆粒状生成物を形成する。

【0033】

異なる有機基の組合せもまた可能である。例えば2種類以上の有機基を同じ顆粒に結合させること、又は顆粒のいくつかが或る有機基で変性され、顆粒の別の部分が違う有機基で変性されている顆粒の組合せを用いることは、本発明の範囲内にある。低い重量パーセントでの変性又は少ない表面の変性、又は高い重量パーセントでの変性又は多くの表面の変性など、変性の度合いを変えることもまた可能である。また、変性炭素質顆粒と非変性炭素質顆粒との混合物を用いることもできる。

10

【0034】

好ましい本発明の変性炭素質顆粒は、特に結合有機基がスルホン酸、カルボン酸若しくは第四アンモニウム、又はそれらの塩などの置換基を有するフェニル又はナフチル基である場合、高分子イオン交換樹脂に著しく似ている可能性がある。本発明のこれらタイプの炭素質顆粒は、従来高分子イオン交換樹脂と比べて、次の1又は複数の特性を有する可能性がある。

【0035】

- a) 比較的大きい高温安定性
- b) 比較的大きい膨潤抵抗性
- c) 捕捉動力学に悪影響を及ぼすことなしに得られる比較的大きい機械的強度

20

【0036】

さらに本発明の変性炭素質顆粒はまた、吸着材として用いられるほかに、水処理から金属類の分離/回収、イオン交換、触媒などまで及ぶ分離において使用することができる。上記のように交換可能な基をもつ吸着材の追加の利点は、イオン交換手順を用いてさらに表面変性されることができる能力を顆粒に付与することである。

【0037】

本発明の顆粒は複数の用途、例えばクロマトグラフ分離用の固定相として用いることができる。一般にクロマトグラフシステムは、可動相、固定相、ポンピングシステム、及び検出器を包含する。一般に固定相は、好ましくは球形の、及び/又は好ましくは大きさが約 $2\mu\text{m}$ ~約 $300\mu\text{m}$ 、より好ましくは約 $2\mu\text{m}$ ~約 $5\mu\text{m}$ の範囲の不溶性の粒子を有する。これら粒子の選択は、分離によって利用する必要がある物理的、化学的、及び/又は生物学的相互作用によって決まる。従来の固定相、例えばシリカ、アガロース、ポリスチレン-ジビニルベンゼン、ポリアクリルアミド、デキストリン、ヒドロキシアパタイト、架橋した多糖類、及びポリメタクリル酸エステルなどは、混合物から特定の化合物の選択的分離を行うために或る種の基で官能基化される。この所望の仕様を達成する正確な官能基は、例えばその全体が参照により本明細書に組み込まれるGarcia、Bonnen等の著「Bioseparation Process Science」、Blackwell Science刊(1999)中に述べられている(以後「Garcia等」とする)。

30

40

【0038】

分離の別の形態は、荷電分子の方向をもった運動を作り出すために加えた電場を用いる電気泳動法である。このプロセスは、分離を容易にするために固定バリア相又は固定相を用いる点でクロマトグラフの方法に似ている。本発明では、本発明の炭素質材料を含有する固定相を用いて、電気泳動法を達成することができる。

【0039】

同様に磁気分離、例えば磁気生体分離は、固定相として本発明の炭素質材料を用いて達成することができる。

【0040】

これに加えて、膜分離、例えば逆浸透法は、炭素質材料を含有するようにして膜を形成す

50

ることによって達成することができる。この膜は、ポリマー中に炭素質材料を分散させ、ポリマー混合物を注型して膜を形成することによって形成することができる。

【0041】

一般に固定相の使用を伴う任意の分離技術は、本発明により改良することができる。具体的にはこの固定相は、本発明の炭素質顆粒であってもよく又はそれを含有してもよい。分離すべき所望の化合物又は化学種が分かると、必要とされる分離に適合するように炭素質顆粒上に1又は複数の有機基群を結合させることによって、目標の化学種に対して選択的であるように炭素質顆粒を調整することができる。分離において特定の選択性を引き起こす多くの官能基が知られているので、これらの基を炭素質顆粒上に結合させて、本発明の変性炭素質顆粒を形成し、分離プロセスのための所望の選択性を得ることができる。

10

【0042】

一実施形態において本発明の吸着材組成物は、吸着質を吸着することができる変性炭素質顆粒を含有する。ここで、少なくとも1種類の有機基がこの炭素質顆粒と結合している。

【0043】

別個の実施形態として本発明はさらに、炭素質粒子及び炭化可能であってもよい少なくとも1種類のバインダーを含有する顆粒状炭素質生成物に関する。この実施形態における顆粒状炭素質生成物は、炭素質粒子を少なくとも1種類のバインダー及び好ましくは水性溶媒又は非水性溶媒と混合する方法によって製造される。次にこの混合物を粒状化して顆粒を形成し、次いで存在するバインダーを炭化する温度未満の温度で顆粒を加熱する。好ましくは顆粒を約150 ~ 約250 の温度で加熱する。この方法において形成される未炭化粒子は、顆粒上に存在する硬化/架橋したポリマーバインダーを含有し、吸着及びクロマトグラフィといった用途に有用である。

20

【0044】

上記で示したように、いったん所望の分離技術が選択され、好ましくはその特定の化学種が分かると、その分離プロセスを行うのに必要な選択性を達成するために、特定の1又は複数の官能基を選択して炭素質材料上に結合させることができる。例えばGarcia等が述べているように、リポタンパク質の分離にはヘパリンが用いられ、従って所望の分離を遂行するためにヘパリンを炭素質材料上に結合することができる。同様にカチオン交換プロセスを必要とする場合、例えばスルホン酸を炭素質材料上に結合することができる。またアニオン交換を必要とする場合、第四アミンを炭素質材料上に結合することができる。従って本発明及び当業技術者が所持する知識によれば、所望の選択性を得るように、変性炭素質材料を用いて分離技術を実施することができる。従って本発明は、腐食、膨潤及び/又は極端な温度及び圧力に対する抵抗力を示す炭素質材料を提供し、また所望の選択性も提供する。本質的には本発明は、分離分野に両方の利点、すなわち耐久性のある固定相と組み合わせられた選択性を提供する。

30

【0045】

本発明の顆粒は、好ましくはクロマトグラフィ用の充填材又は固定相材料として用いることができる。例えば液体クロマトグラフカラムなどのクロマトグラフカラムに、少なくとも本発明の充填材を充填する。次いで分離すべき2種類以上の成分を含有する試料を通過させ、流し、又はその他の方法で充填カラムに通す。試料成分の個別の親和性及び個々の試料成分に対する充填材の保持特性により、試料が充填カラムを通過するに従って成分の化学的分離が行われる。この充填材はまた、ガスクロマトグラフ、高性能液体クロマトグラフ、固相抽出、及びその他のクロマトグラフ分離技術に役立つ。

40

【0046】

本発明は下記の実施例によりさらに明らかになるはずである。ただしこれらは本発明を単に例示するものである。

【実施例】

【0047】

[実施例1]

炭化多孔性粒子 (SP-1) の調製：

50

カーボンブラックVulcan-6<sup>(商標)</sup>600gをピンミキサーに入れた。520gの脱イオン水及び180gのRutgers-Plenco Resin 12868を混ぜ合わせた。続いてこの混合物を、100rpmで回転しているピンミキサーに注入した。液相の添加が終った後、ミキサーのスピードを1000rpmに上げ、このスピードを1分間保った。次いで粒子をミキサーから取出し、過剰の水の除去とフェノール樹脂の硬化のために180℃で夜通し乾燥した。次いで粒子をふるい分けによって分級した。45～125 $\mu$ mの範囲の粒径を有する120メッシュと325メッシュのふるいの間に保持される画分を分離した。次いでこの画分を管状炉に入れ、4時間で650℃まで加熱し、次いで窒素中でさらに1時間にわたって650℃に保った。これらの粒子(SP-1)は、BET  $N_2$  表面積が138m<sup>2</sup>/g、またt - 表面積が61.5m<sup>2</sup>/gであることが分かった。

【0048】

10

[ 実施例 2 ]

表面変性した炭化多孔性粒子(SP-2)の調製：

スルファニル酸0.76gを脱イオン水100mLと混ぜ、続いて60℃に加熱した。この混合物にSP-1粒子10gを加え、5分間攪拌した。続いてこの混合物に、NaNO<sub>2</sub>の20%水溶液1.5gを加えて処理反応を開始させた。混合物を60℃で1時間反応させ、次いで室温まで冷却するに任せた。次いでこの表面変性した粒子(SP-2)を反応媒体から濾過して取り出し、1%NaOH溶液、水、及びエタノールで洗浄し、エタノール中で12時間ソックスレー抽出した。表面変性の効率は、表面変性後の粒子のイオウ含量の増加によって示される。始めのSP-1粒子のイオウ含量は0.9重量%であり、表面変性後の粒子のイオウ含量は1.38重量%であった。イオウ含量の増加は、ベンゼンスルホン酸基が粒子表面に結合したことによる。

20

【0049】

[ 実施例 3 ]

ポリマー結合型多孔性炭素ベース粒子(SP-3)の調製：

安息香酸変性カーボンブラックの水性分散体Cabojet-300<sup>(商標)</sup>7.6Lを、保留タンクに入れた。これに166.7gのフェノール樹脂Dynachem Phenalloy 2175を混ぜた。この混合物を二流体ノズルを介して110ml/分で噴霧乾燥した。乾燥粒子を回収し、続いて180℃で窒素中において4時間硬化した。得られた粒子SP-3は、BET  $N_2$  表面積126.8m<sup>2</sup>/g及びt - 表面積106.2m<sup>2</sup>/gであった。

【0050】

30

[ 実施例 4 ]

安息香酸で表面変性したポリマー結合型多孔性炭素ベース粒子(SP-4)の調製：

スルファニル酸1.384gを、ピーカー中で脱イオン水50mLと混ぜ、60℃に加熱した。SP-3粒子5gをこの混合物に加えた。亜硝酸ナトリウムの20%水溶液2.76gをゆっくり加え、この混合物を90分間反応するに任せた。反応混合物を濾過し、粒子を再度スラリーにし、1%NaOH水溶液で洗浄した。この粒子を再度濾過し、脱イオン水で洗浄し、続いてエタノールとテトラヒドロフランで洗浄した。この粒子をエタノール中で夜通しソックスレー抽出した。粒子の初期イオウ含量は0.39重量%であった。表面変性後のイオウ含量は、ベンゼンスルホン酸基の結合を示す1.39重量%であった。

【0051】

40

[ 実施例 5 ]

多孔性炭素粒子(SP-5)の調製：

SP-3粒子80gを管状炉中で窒素下において700℃に加熱し、この温度に2時間保った。次いでこの粒子を室温まで冷却した。これら粒子のSEM写真を図1に示す。

【0052】

[ 実施例 6 ]

ベンゼンスルホン酸で表面変性した多孔性炭素粒子(SP-6)の調製：

スルファニル酸1.384gをピーカー中で脱イオン水30mLと混ぜ、60℃に加熱した。SP-5粒子5gをこの混合物に加えた。亜硝酸ナトリウムの20%水溶液2.76gをゆっくり加え、混合物を90分間反応するに任せた。反応混合物を濾過し、この粒子を再度スラリーにし、1%NaOH水溶液で洗浄した。この粒子を再度濾過し、脱イオン水で洗浄し、続いてエタノールで

50

洗浄した。この粒子をエタノール中で夜通しソックスレー抽出した。粒子の初期イオウ含量は0.36重量%であった。表面変性後のイオウ含量は、ベンゼンスルホン酸基の結合を示す1.79重量%であった。

【0053】

[ 実施例 7 ]

オクタデシルフェニルで表面変性した多孔性炭素粒子 ( SP-7 ) の調製 :

4 - オクタデシルアニリン5.07gをビーカー中で、脱イオン水22mL、エタノール50g、及びHNO<sub>3</sub>の30%水溶液6.17gと混合し、50 に加熱した。粒子 ( 管状炉中で窒素下において900 に加熱したことを除いて実施例5と同様の方法で作製した ) 15gを、この混合物に加えた。亜硝酸ナトリウムの20%水溶液5.07gをゆっくり加え、混合物を90分間反応するに任せた。反応混合物を濾過し、この粒子を再度スラリーにし、エタノールで洗浄した。この粒子を再度濾過し、水酸化ナトリウム溶液、テトラヒドロフラン及びエタノールで洗浄した。この粒子をまずエタノール中で夜通しソックスレー抽出し、次にDionex ASE-300抽出器中でエタノール及びエタノール / テトラヒドロフラン 50 / 50混合物により抽出し、乾燥するに任せた。表面変性後、粒子の揮発性成分含量は、オクタデシルフェニル基の結合を示す7.59重量%であった。

10

【0054】

本明細書の検討及び本明細書中に開示した本発明の実施から、当業技術者には本発明の他の実施形態が明らかなはずである。本明細書は単に例示的なものとみなされ、本発明の真の範囲及び精神は添付の特許請求の範囲及びそれらの等価物により示されるものである。

20

【図面の簡単な説明】

【0055】

【図1】本発明のクロマトグラフ充填材の顕微鏡写真 ( 倍率 : 5,000倍 ) である。

【図1】

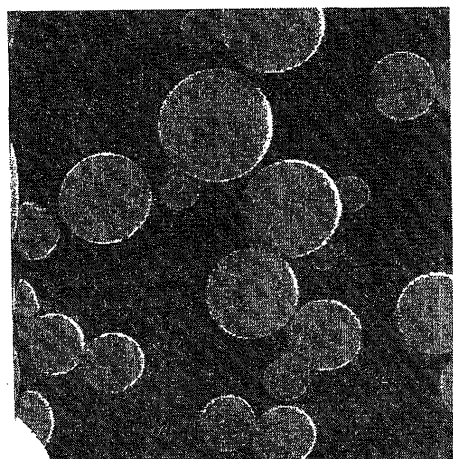


Figure 1. 5000倍で撮ったSP-5粒子のSEM写真

## 【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization  
International Bureau(43) International Publication Date  
13 March 2003 (13.03.2003)

PCT

(10) International Publication Number  
WO 03/020639 A1(51) International Patent Classification: C01B 31/08,  
B01J 20/20, C09C 1/48, B01J 20/22, G01N 30/48(74) Agent: CHEATHAM, Timothy, A.; Cabot Corporation,  
157 Concord Road, Billerica, MA 01821-7001 (US).

(21) International Application Number: PCT/US02/27296

(81) Designated States (national): AI, AG, AL, AM, AT, AU,  
AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CZ,  
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GI, GM,  
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,  
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,  
MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI,  
SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VC, VN,  
YU, ZA, ZM, ZW.

(22) International Filing Date: 26 August 2002 (26.08.2002)

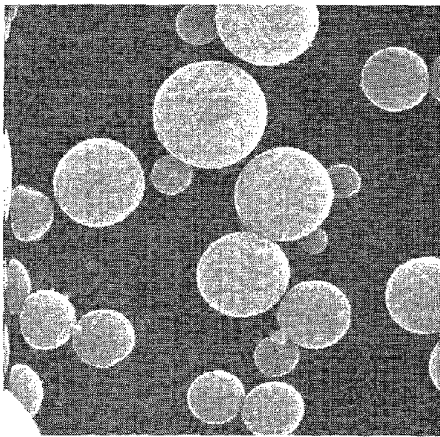
(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:  
09/944,064 31 August 2001 (31.08.2001) US(71) Applicant: CABOT CORPORATION [US/US]; Seiso  
1300, Two Seaport Lane, Boston, MA 02210-2019 (US).(72) Inventors: GAUDET, Gregory, T.; 119 Nonsot Path, Ac-  
ton, MA 01720 (US); KYRIIDIS, Agathagelos; 36 Dart-  
mouth Street, Apt. 1103, Malden, MA 02148 (US).(84) Designated States (regional): ARIPO patent (GH, GM,  
KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),  
Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),  
European patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,  
ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK,  
TR), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,  
GW, ML, MR, NI, SN, TD, TG).

[Continued on next page]

(54) Title: MATERIAL FOR CHROMATOGRAPHY AND METHOD FOR MANUFACTURING THE MATERIAL



SEM Picture of Particles SP-5 taken under 5000x magnification.

(57) Abstract: Granulated products are provided and include carbonaceous particles and a carbonized agent or binder. The agent or binder is preferably a synthetic resin, pitch component, or mixture thereof. Packing materials for packing columns used in chromatographic separations are also provided as are methods of chromatographic separation using the materials. In addition, methods are provided to provide a variety of different types of carbonaceous products. A variety of chemical groups can be, prior to heat-treatment and/or thereafter, attached to the granules to form modified granules.

WO 03/020639 A1

---

**WO 03/020639 A1** **Published:**

- with international search report
- before the expiration of the time limit for amending the claims and to be republished in the event of receipt of amendments

*For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.*

WO 03/020639

PCT/US02/27296

MATERIAL FOR CHROMATOGRAPHY AND METHOD FOR MANUFACTURING THE MATERIAL

**BACKGROUND OF THE INVENTION**

5 The present invention relates to a packing material for chromatographic separations and to a method of manufacturing the same. More particularly, the present invention relates to a packing material for liquid chromatography produced by mixing a carbon product, such as carbon black with a synthetic resin and/or a pitch component, granulating the mixture, and heat treating the resultant granules. The present invention also relates to methods of chromatographic separation that employ the granules.

10 Conventionally, packing materials for liquid chromatography have included silica gel materials and synthetic resin-based materials. However, problems such as chemical stability, including solubility, have resulted in silica gel-based materials exhibiting poor durability as a packing material.

15 In chromatography and other separation methods, there is a certain amount of selectivity that is necessary in order for the stationary phase to separate the various components in a mixture. For this reason, carbon products, such as carbon black, have not been used as a standard stationary phase in separation systems because carbon is a strong non-specific adsorbent. This has been disappointing in the past, because carbon products, otherwise, would have many advantages over commercially available adsorbents. For instance, 20 there are no corrosion problems with carbon products nor are there any swelling problems with carbon products. In addition, carbon products can be subjected to large temperature ranges and/or extreme pressures which would be beneficial for certain types of adsorptions, such as temperature swings used in some types of chromatography. In addition, with certain separation processes used in the production of biopharmaceuticals for clinical applications, the 25 sterilization requirements or recommendations provide for the use of hot sodium hydroxide. With such sterilization procedures, the current separation devices such as silica columns, cannot be used. Further, the polymeric columns such as cellulose polymers, are chemically but not physically stable to such sterilization treatments.

30 U.S. Patent No. 5,270,280 relates to the use of carbon black packing materials for liquid chromatography, wherein the carbon blacks have specific dimensional ratios, specific particle diameters and surface areas, and specific micropore volumes. The patent is



WO 03/020639

PCT/US02/27296

2

incorporated herein in its entirety by reference. The methods of making the packing material according to U.S. Patent No. 5,270,280 include granulating a carbon black-containing mixture and heat-treating the granules at a high temperature in the range of from 800° C to about 3000° C, in an inert atmosphere. The high temperature heat-treatment is most likely necessary to carbonize and graphitize the binder material in order to form a graphitic layer. According to the patent, if the temperature is below 800° C, the graphitization of the binder is not sufficient, resulting in the packing material having insufficient strength. While the patent describes the packing material as providing improved mechanical durability and separating characteristics, a need still exists for an improved liquid chromatography packing material that has improved mechanical durability and improved separating properties.

It is desired to provide an improved liquid chromatographic packing material and a method of producing such a material which does not require a high temperature heat-treatment or graphitization step.

In addition, it is desired to provide a method of chromatographic separation that provides improved separation of sample components.

#### **SUMMARY OF THE INVENTION**

The present invention relates to an improved chromatographic packing material made of carbonaceous particle-containing granules preferably having at least one organic group attached thereto. The granules include carbonaceous particles and the carbonized product of a carbonizable synthetic resin, pitch component, or both. Preferred granules include carbon black particles having attached organic groups and a carbonized synthetic resin, pitch component, or both.

The present invention further relates to a process for making the packing material of the present invention and includes: mixing carbonaceous particles with at least one synthetic resin, pitch component, or both, and with at least one organic or aqueous solvent, to form a mixture; granulating the mixture to form granules; heating the granules at a relatively low temperature of from about 400° C to less than 800° C to carbonize the synthetic resin, pitch component, or both, and to evaporate the solvent. Once formed, the packing material can be further customized for specific uses by attaching an organic group or groups to the carbon surface.

WO 03/020639

PCT/US02/27296

3

The carbonized synthetic resin, pitch component, or both, preferably acts to strongly bind the carbonaceous particles into a strong granule, very differently than the temporary binding action of pelletizing or binding agents designed to facilitate ready dispersal of carbon black particles from a pelletized carbon black.

5 The packing materials of the present invention preferably exhibit excellent mechanical durability and preferably provide improved separating abilities in chromatographic separation applications. The surface-modified granular packing materials of the present invention are particularly useful in liquid chromatographic separation applications.

10 Additional features and advantages of the present invention will be set forth in part in the description that follows, and in part will be apparent from the description, or may be learned by practice of the present invention. The objectives and other advantages of the present invention will be realized and attained by means of the elements and combinations particularly pointed out in the description and appended claims.

15 It is to be understood that both the foregoing general description and the following detailed description are exemplary and explanatory only and are intended to provide further explanation of the present invention, as claimed.

#### **BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWING**

20 Figure 1 is a microphotograph (at 5,000x magnification) of chromatographic packing materials of the present invention.

#### **DETAILED DESCRIPTION OF THE PRESENT INVENTION**

The present invention relates to a chromatographic packing material. The carbonaceous particles are preferably bound together with the carbonized product (e.g., binder) of at least one synthetic resin, at least one pitch component, or both.

25 The carbonaceous particles that can be treated to form the packing material of the present invention are preferably selected from graphite powder, graphite fibers, carbon fibers, carbon cloth, vitreous carbon products, activated carbon products, and carbon black. A preferred carbonaceous particulate material is carbon black. In addition, the carbonaceous  
30 particles can include, but are not limited to, carbon aerogels, pyrolyzed ion exchange resins, pyrolyzed polymer resins, meso carbon microbeads, pelleted carbon powder, nanotubes,

WO 03/020639

PCT/US02/27296

4

buckey balls, silicon-treated carbon black, silica-coated carbon black, metal-treated carbon black, densified carbon black, activated carbon or other carbonaceous material obtained by the pyrolysis of cellulosic, fuel oil, polymeric, or other precursors and combinations thereof or activated versions thereof. The carbonaceous particles can also include, but are not limited to, material obtained by the compaction of small carbon particles and other finely divided forms of carbon as long as the carbonaceous particles have the ability to adsorb at least one adsorbate and is preferably capable of being chemically modified in accordance with the present invention. The carbonaceous particles can also be a waste product or by-product of carbonaceous material obtained by pyrolysis.

10 In addition, the carbonaceous particles can be an aggregate having at least one carbon phase and at least one silicon-containing species phase. The aggregate can be one or more of the aggregates described in U.S. Patent Nos. 6,008,271; 5,977,213; 5,948,835; 5,919,841; 5,904,762; 5,877,238; 5,869,550; 5,863,323; 5,830,930; 5,749,950; 5,622,557; and 5,747,562. Furthermore, the aggregates described in WO 98/47971; WO 96/37547; and WO 98/13418  
15 can also be used, and each of these patents and publications is incorporated herein in its entirety by reference.

The carbonaceous particles can be a carbon black which is at least partially coated with silica. Examples of such an aggregate are described in U.S. Patent No. 5,916,934 and WO 98/13428 which are incorporated herein in their entireties by reference.

20 Besides the above-described aggregates, the carbonaceous particles can also be an aggregate having at least a carbon phase and a metal-containing species phase as described in PCT Publication WO 98/47971 which is incorporated herein in its entirety by reference.

In addition, the aggregates and methods of making multi-phase aggregates from U.S. Patent Nos. 6,211,279; and 6,057,387; and U.S. Patent Application No. 09/453,419 can be used, and all of these patents and application are incorporated herein in their entireties by reference. Additionally, the aggregates of U.S. Patent Application No. 60/163,716 having attached polymer groups can be used as can the modified pigments described in U.S. Patent Application No. 60/178,257, both of which applications are also incorporated herein in their entireties by reference.

30 Preferably, the carbonaceous particles are activated carbon or carbon black capable of adsorbing an adsorbate. Commercial examples of carbon black include, but are not limited to,

WO 03/020639

PCT/US02/27296

5

Black Pearls® 2000 carbon black, Black Pearls® 430 carbon black, Black Pearls® 900 carbon black, and Black Pearls® 120 carbon black, all available from Cabot Corporation. Commercial examples of activated carbon include Darco S51, available from Norit; Sorbonorit 3, available from Norit; and BPL activated carbon from Calgon. The carbonaceous particles modified by the procedures described herein may be a microporous or mesoporous activated carbon in granular or pellet form; a carbon black of different structures in fluffy or pelleted form; or any other carbonaceous particles whose applicability to this invention is apparent to those skilled in the art, such as carbon fibers or carbon cloth. The choice of carbonaceous particles used eventually depends on a variety of different factors, including the application for which it is intended. Each of these types of carbonaceous particles has the ability to adsorb at least one adsorbate. A variety of BET surface areas, micropore volumes, and total pore volumes are available depending on the desired end use of the carbonaceous material.

The carbonaceous particles used to form the packing material of the present invention preferably comprise particles having an average particle diameter of from about 12 to about 40 nanometers (nm) prior to granulation, for example, from about 12 to about 30 nm, and a specific surface area of from about 50 to about 550 m<sup>2</sup>/g, for example, from about 80 to about 250 m<sup>2</sup>/g. A preferred particulate material is a carbon black having these properties. The carbonaceous particles used to form the mixture preferably have a DBP oil adsorption of from about 50 to about 200 ml/100g, for example, from about 80 to about 150 ml/100g.

The synthetic resin and/or pitch component preferably attains a firm bonding among the carbonaceous particles and preferably acts as a binder. The synthetic resin and/or pitch component is preferably easily carbonized by heating. Exemplary synthetic resins that can be used according to the present invention include phenolic resins, furan resins, furfural resins, divinyl benzene resins, urea resins, and mixtures thereof.

If a pitch component is used, it is preferably toluene-soluble or benzene-soluble. The pitch component is preferably a component of petroleum pitches, coal-tar pitches, or liquefied oil from coal.

Both a pitch component and a synthetic resin component can be used together, for example, whereby the pitch component is preferably combined with the synthetic resin before contacting the carbonaceous particles. The synthetic resin and pitch component mixture can

WO 03/020639

PCT/US02/27296

6

preferably be used in an amount of from about 5 parts by weight to about 500 parts by weight, for example, from about 40 parts by weight to about 300 parts by weight, per 100 parts by weight of carbonaceous particles.

To facilitate homogenization of the carbonaceous particles with the synthetic resin, pitch component, or both, it is preferable to disperse the components in a suitable solvent. Preferably, the solvent is aqueous as opposed to non-aqueous or solvent based. Exemplary solvents that can be used include, but are not limited to, water, alcohols such as methanol, ethanol, propanol, or the like, organic solvents having an aromatic group such as benzene, toluene, or the like, and general organic solvents such as acetone, methylethylketone, or the like. With water-compatible synthetic resins, water is a preferred solvent because of its ease of handling and processing. Preferably, the solvent is used in an amount of from about 70 to about 400 parts by weight per 100 parts by weight of the combined carbonaceous particles and synthetic resin/pitch component. For carbonaceous particles having particle diameters of from about 12 to about 30 nm, specific surface areas of from about 80 to about 200 m<sup>2</sup>/g, and DBP oil adsorptions of from about 80 to about 200 ml/100g, about 0.60 part by weight solvent can be used, based on the weight of the carbonaceous particles.

Carbonaceous particles having organic groups attached thereto can in and of themselves be used as readily dispersible carbonaceous particles, even in the absence of a surfactant, and are preferred according to some embodiments of the present invention.

According to a preferred method of the present invention, a process for producing a material for chromatography is provided and includes mixing about 100 parts by weight of carbonaceous particles with: from about 10 to about 500 parts by weight of at least one of a synthetic resin that can be carbonized by heating, and a pitch component, and an organic or aqueous solvent. Preferably, from about 40 to about 250 parts by weight synthetic resin and/or pitch component are used per 100 parts by weight carbonaceous particles. The mixture can be formed by any manner used to combine the components. The mixture can then be granulated to form granules. The granulation can be accomplished by a wet (emulsion) granulation technique or by a spray drying granulation technique. Any of the granulation techniques described in U.S. Patent No. 5,270,280 can be used. The granules are then subjected to conditions sufficient to carbonize the synthetic resin and/or pitch component and to evaporate

WO 03/020639

PCT/US02/27296

7

the solvent. After carbonizing the granules, they can be further modified by attaching organic groups to the granules.

The granulating method may be a spray drying granulation method, a submerged granulating method (an emulsion granulating method), or any other suitable granulating method that results in spherical granules. According to a preferred spray granulation technique, granules are obtained from spraying a liquid mixture at an elevated temperature and evaporating, if present, the dispersing agent (e.g., surfactant) and solvent. According to a preferred submerged granulating method, a liquid mixture is added to a heated agent that is not miscible with the liquid mixture. The contact results in the formation of spheres of the liquid mixture.

Carbonization may be performed by a heat-treatment using any temperature sufficient for carbonization. Preferably, the heat-treatment occurs in an inert gas atmosphere at from about 400° C to less than 800° C, for example, at a temperature of from about 400° C to about 700° C, or 400° C to 790° C. More preferably, the carbonization temperature to which the granulated carbonaceous particle-containing material is heated, is in the range of from about 400° C to about 600° C. Depending upon the particular synthetic resin and pitch components used, the conditions for carbonization can vary, but preferably are sufficient to carbonize the synthetic resin and/or pitch component without compromising the yield and strength of the packing material. Preferably, heat-treatment occurs under a pressure of from about 1 to about 8 kgf/cm<sup>2</sup>G though other pressures can be used.

The granulated particles obtained are preferably composite bodies containing the carbonaceous particles and an agent that upon carbonization aids in forming a granule of high crush strength. The agent preferably acts as a binder and includes the carbonized product of a synthetic resin, pitch component, or synthetic resin/pitch component mixture. The granules preferably have a  $L_{min}/L_{max}$  ratio of from about 0.75 to about 1.25, for example, a ratio of from about 0.90 to about 1.0. A preferred  $L_{min}/L_{max}$  ratio is from about 0.95 to about 1.0. The granules preferably have a particle diameter of from about 1 to about 200  $\mu\text{m}$ , a highly porous surface, a specific surface area of from about 10 to about 650  $\text{m}^2/\text{g}$ , preferably from about 15 to about 550  $\text{m}^2/\text{g}$ , a total micropore volume of from about 0.01 to about 2.0  $\text{ml/g}$ , preferably 0.3 to about 2.0  $\text{ml/g}$ , and a  $V_{0.5}/V_{1.0}$  ratio of about 0.4 or smaller, preferably 0.2 or smaller, wherein  $V_{0.5}$  is the gas adsorption volume at a relative pressure  $P/P_0$  of 0.5 and  $V_{1.0}$  is the

WO 03/020639

PCT/US02/27296

8

nitrogen gas adsorption volume at a relative pressure  $P/P_0$  of about 1.0 at nitrogen gas adsorption isotherm. The particles preferably have a particle size of from about 2 to about 5 microns, and other ranges below and above this range can be made.

The granules can be surface modified by attaching (e.g., covalently bonding) organic groups to the surface. The organic group is preferably at least one  $C_1$ - $C_{100}$  alkyl group and/or at least one aromatic group, an aliphatic group, a cyclic organic group, or an organic compound having an aliphatic portion and a cyclic portion. Preferably, the organic group is directly attached to the granules. A preferred set of organic groups which may be attached to the carbonaceous material, such as carbon black-containing granules, are organic groups substituted with an ionic or an ionizable group as a functional group. The ionic group may preferably be an anionic group or a cationic group and the ionizable group may form an anion or a cation. Examples of organic groups are described in U.S. Patent Application No. 09/654,182 and its continuation in part filed August 31, 2001 both incorporated in their entirety by reference herein.

Preferably, the organic group contains an aromatic group such as a phenyl or a naphthyl group and a quaternary ammonium or a quaternary phosphonium group. The aromatic group is preferably directly attached to the carbonaceous particle-containing granule.

In one embodiment, the carbonizable binder or carbonizable synthetic resin or carbonizable pitch component are attached onto carbonaceous particles to form the granulated product of the present invention.

A combination of different organic groups is also possible. For instance, it is within the bounds of the present invention to attach more than one type of organic group to the same granule or use a combination of granules, wherein some of the granules have been modified with one organic group and another portion of the granules has been modified with a different organic group. Varying degrees of modification are also possible, such as low weight percent or surface area modification, or a high weight percent or surface area modification. Also, mixtures of modified carbonaceous granules and unmodified carbonaceous granules can be used.

Preferably, the modified carbonaceous granules of the present invention, especially when the attached organic group is a phenyl or naphthyl group having substituents like sulfonic acid, carboxylic acid, or quaternary ammonium or salts thereof, can be directly

WO 03/020639

PCT/US02/27296

9

analogous to polymeric ion exchange resins. These types of carbonaceous granules of the present invention can have one or more of the following properties as compared to conventional polymeric ion exchangers:

- a) higher temperature stability;
- 5 b) greater resistance to swelling; and
- c) greater mechanical strength without adversely affecting uptake kinetics.

Furthermore, the modified carbonaceous granules of the present invention, besides being used as adsorbents, can also be used in separations ranging from water treatment to metals separation/recovery, ion exchange, catalysis, and the like. An additional advantage of an adsorbent possessing exchangeable groups as described above is that it confers on the granules the ability to be further surface modified using ion exchange procedures.

The granules of the present invention can be used in a number of applications, for example, as a stationary phase for chromatographic separations. Typically, a chromatographic system contains a mobile phase, a stationary phase, a pumping system, and a detector. Generally, the stationary phase contains insoluble particles which are preferably spherical and/or preferably range in size from about 2 microns to about 300 microns, more preferably from about 2 to about 5 microns. The choice of these particles depends on the physical, chemical, and/or biological interactions that need to be exploited by the separation. Conventional stationary phases, such as silica, agarose, polystyrene-divinylbenzene, polyacrylamide, dextrin, hydroxyapatite, cross-linked polysaccharides, and polymethacrylates are functionalized with certain groups in order to accomplish the selective separation of particular chemical compounds from a mixture. The precise functional groups that accomplish this desired specification are set forth, for instance, in Garcia, Bonen et al., "Bioseparation Process Science," Blackwell Science (1999), incorporated herein in its entirety by reference (hereinafter "Garcia et al.").

Another form of separation is electrophoresis which uses an applied electric field to produce directed movement of charged molecules. The process is similar to chromatographic methods in that a fixed barrier phase or stationary phase is used to facilitate separation. In the present invention, electrophoresis can be accomplished by using a stationary phase which contains the carbonaceous materials of the present invention.



WO 03/020639

PCT/US02/27296

10

Similarly, magnetic separations, such as magnetic bioseparations, can be accomplished using the carbonaceous materials of the present invention as the stationary phase.

In addition, membrane separations, such as reverse osmosis, can be accomplished by forming the membrane such that it contains carbonaceous materials. The membrane can be  
5 formed by dispersing the carbonaceous material in a polymer and casting the polymer mixture to form a membrane.

Generally, any separation technique which involves the use of a stationary phase can be improved by the present invention. In particular, the stationary phase can be or can contain the carbonaceous granules of the present invention. Upon knowing the desired chemical  
10 compound or species to be separated, the carbonaceous granules can be tailored to be selective to the targeted chemical species by attaching an organic group or organic groups onto the carbonaceous granules to suit the separation needed. Since many functional groups are known to cause particular selectivity in separations, these groups can be attached onto the carbonaceous granules to form the modified carbonaceous granules of the present invention  
15 and achieve the desired selectivity for separation processes.

In one embodiment, an adsorbent composition of the present invention contains modified carbonaceous granules capable of adsorbing an adsorbate wherein at least one organic group is attached to the carbonaceous granules.

As a separate embodiment, the present invention further relates to a granulated  
20 carbonaceous product which contains carbonaceous particles and at least one binder which can be carbonizable. The granulated carbonaceous product in this embodiment is produced by the process of mixing the carbonaceous particles with at least one binder and preferably an aqueous solvent or nonaqueous solvent. The mixture is then granulated to form granules and then the granules are heated at a temperature below the temperature to carbonize the binder  
25 that is present. Preferably, the granules are heated at a temperature of from about 150°C to about 250°C. In this process, the uncarbonized particles that are formed contain a cured/crosslinked polymer binder which is present on the granules and are useful in such applications as adsorption and chromatography.

As indicated above, once the desired separation technique is chosen and the particular  
30 chemical species preferably known, a particular functional group or multiple functional groups can be chosen to be attached onto the carbonaceous material in order to accomplish the

WO 03/020639

PCT/US02/27296

11

selectivity needed to conduct the separation process. For instance, as set forth in Garcia et al., heparin is used in the separation of lipoproteins, accordingly, heparin can be attached onto carbonaceous material in order to accomplish the desired separation. Similarly, when cationic exchange processes are needed, a sulfonic acid, for instance, can be attached on a carbonaceous material and when anionic exchanges are needed, a quaternary amine can be attached onto the carbonaceous material. Thus, with the present invention, and the knowledge possessed by one skilled in the art, separation techniques can be conducted using modified carbonaceous material to achieve the selectivity desired. Thus, the present invention provides a carbonaceous material which is resistant to corrosion, swelling, and/or extreme temperatures and pressures, but also provides the desired selectivity. In essence, the present invention gives the separation field the best of both worlds, namely, selectivity combined with a resilient stationary phase.

The granules of the present invention can preferably be used as a packing material or stationary phase material for chromatography. For example, a chromatographic column, such as a liquid chromatographic column, is packed with at least the packing material of the present invention. Then, a sample containing two or more components to be separated is passed, flowed, or otherwise forced through the packed column. Due to the independent affinities of the sample components, and the retention properties of the packing material with respect to the individual sample components, chemical separation of the components is achieved as the sample passes through the packed column. The packing material is also useful in gas chromatographic, high performance liquid chromatographic, solid phase extraction, and other chromatographic separation techniques.

The present invention will be further clarified by the following examples, which are intended to be purely exemplary of the present invention.

**EXAMPLE 1****Preparation of carbonized porous particles (SP-1)**

600g of Vulcan-6™ carbon black were placed inside a pin-mixer. 520 g deionized water and 180 g of Rutgers-Plenco Resin 12868 were blended together. The mixture was subsequently injected into the pin mixer while it was running at 100 rpm. After the end of the addition of the liquid phase, the speed of the mixer was increased to 1000 rpm and held at that speed for 1 minute. The particles were then discharged from the mixer and dried at 180 °C

WO 03/020639

PCT/US02/27296

12

overnight in order to both remove the excess water and cure the phenolic resin. The particles were then classified by screening. The fraction held between the 120 mesh and 325 mesh screens with particles sizes ranging between 45 and 125 microns was separated. This fraction was then placed in a tube furnace and ramped to 650 °C in 4 hours and then held at 650 °C for an additional hour under nitrogen. These particles (SP-1) were found to have a BET N<sub>2</sub> surface area of 138 m<sup>2</sup>/g and a t-surface area of 61.5 m<sup>2</sup>/g.

**EXAMPLE 2**Preparation of surface modified carbonized porous particles (SP-2)

0.76 g of sulfanilic acid were mixed with 100 ml of deionized water and subsequently heated to 60 °C. 10 g of the SP-1 particles were added to the mixture and stirred for 5 minutes. Subsequently, 1.5 g of a 20% solution of NaNO<sub>2</sub> in water were added to the mixture to initiate the treatment reaction. The mixture was reacted at 60 °C for 1 hour and then left to cool down to room temperature. The surface modified particles (SP-2) were then filtered out of the reaction medium, washed with a 1% NaOH solution, water, and ethanol and soxhlet extracted for 12 hours in ethanol. The efficiency of the surface modification is shown by the increase in the sulfur content of the particles after surface modification. The sulfur content of the starting particles SP-1 was 0.9 wt% and the sulfur content of the particles after surface modification was 1.38%. The increase in sulfur content is due to the attachment of benzenesulfonate groups to the surface of the particles.

**EXAMPLE 3**Preparation of polymer bound porous carbon based particles (SP-3)

7.6 liters of a Cabojet-300<sup>TM</sup> aqueous dispersion of benzoic acid modified carbon black were placed in a holding tank. 166.7 g of Dynachem Phenalloy 2175 phenolic resin were mixed in. The mixture was spray dried at 110 ml/min through a 2-fluid nozzle. The dry particles were collected, and subsequently cured at 180 °C for 4 hours under nitrogen. The resulting particles SP-3 had a BET N<sub>2</sub> surface area of 126.8 m<sup>2</sup>/g and a t-surface area of 106.2 m<sup>2</sup>/g.

30

WO 03/020639

PCT/US02/27296

13

**EXAMPLE 4**

Preparation of benzenesulfonic acid surface modified polymer bound porous carbon based particles (SP-4)

1.384 g of sulfanilic acid were mixed with 50 ml of deionized water in a beaker and heated to 60 °C. 5 g of SP-3 particles were added to the mixture. 2.76 g of a 20% solution of sodium nitrite in water were added slowly, and the mixture was left to react for 90 minutes. The reaction mixture was filtered and the particles were reslurried and washed with a 1% NaOH solution in water. The particles were refiltered and washed with deionized water, and subsequently washed with ethanol and tetrahydrofuran. The particles were soxhlet extracted in ethanol overnight. The starting sulfur content of the particles was 0.39 wt%. After the surface modification the sulfur content was 1.39 wt% indicating the attachment of benzenesulfonic groups.

**EXAMPLE 5**

Preparation of porous carbon particles (SP-5)

80 g of particles SP-3 were heated under nitrogen in a tube furnace to 700 °C and held at that temperature for 2 hours. The particles were then cooled to room temperature. A SEM picture of these particles is shown in Figure 1.

**EXAMPLE 6**

Preparation of benzenesulfonic acid surface modified porous carbon particles (SP-6)

1.384 g of sulfanilic acid were mixed with 30 ml of deionized water in a beaker and heated to 60 °C. 5 g of SP-5 particles were added to the mixture. 2.76 g of a 20% solution of sodium nitrite in water were added slowly and the mixture was left to react for 90 minutes. The reaction mixture was filtered and the particles were reslurried and washed with a 1% NaOH solution in water. The particles were refiltered and washed with deionized water, and subsequently washed with ethanol. The particles were soxhlet extracted in ethanol overnight. The starting sulfur content of the particles was 0.36 wt%. After the surface modification the sulfur content was 1.79 wt% indicating the attachment of benzenesulfonic groups.

WO 03/020639

PCT/US02/27296

14

**EXAMPLE 7**Preparation of octadecylphenyl surface modified porous carbon particles (SP-7)

5        5.07 g of 4-octadecylaniline were mixed with 22 ml of deionized water, 50 g of ethanol, and 6.17 g of a 30% aqueous solution of  $\text{HNO}_3$  in a beaker and heated to 50 °C. 15 g of particles (made in a similar manner as in Example 5, except heated under nitrogen in a tube furnace to 900 °C) were added to the mixture. 5.07 g of a 20% solution of sodium nitrite in water were added slowly and the mixture was left to react for 90 minutes. The reaction  
10       mixture was filtered and the particles were reslurried and washed with ethanol. The particles were refiltered and washed with a sodium hydroxide solution, tetrahydrofuran and ethanol. The particles were first soxhlet extracted in ethanol overnight and then extracted in a Dionex ASE-300 extractor with ethanol and a 50/50 ethanol/tetrahydrofuran mixture and left to dry. After the surface modification the volatile content of the particles was 7.59 wt% indicating the  
15       attachment of octadecylphenyl groups.

Other embodiments of the present invention will be apparent to those skilled in the art from consideration of the present specification and practice of the present invention disclosed herein. It is intended that the present specification be considered as exemplary only with a true scope and spirit of the invention being indicated by the following claims and equivalents  
20       thereof.

WO 03/020639

PCT/US02/27296

15

**WHAT IS CLAIMED IS:**

1. A granulated product comprising: carbonaceous particles and at least one carbonized synthetic resin, carbonized pitch component, or mixtures thereof, wherein said granulated product has attached at least one organic group.
- 5 2. The granulated product of claim 1, wherein said carbonaceous particles have a specific surface area of from about 15 to about 550 m<sup>2</sup>/g and a total micropore volume of from about 0.01 to about 2.0 ml/g.
3. The granulated product of claim 1, wherein said packing material has a ratio  $V_{0.9}/V_{1.0}$  of about 0.4 or smaller, wherein  $V_{0.9}$  is the nitrogen gas adsorption volume at a relative pressure  $P/P_0$  of 0.5 and  $V_{1.0}$  is the nitrogen gas adsorption volume at a relative pressure  $P/P_0$  of about 1.0 at a nitrogen gas adsorption isotherm.
- 10 4. The granulated product of claim 1, wherein said carbonaceous particles are carbon black particles.
5. The granulated product of claim 1, wherein said granulated product comprises a carbonized synthetic resin and said synthetic resin is a phenol resin, a furan resin, a furfural resin, a divinyl benzene resin, a urea resin, or a combination thereof.
- 15 6. The granulated product of claim 1, wherein said granulated product comprises a carbonized pitch component and said pitch component is at least one of a toluene-soluble pitch component or a benzene-soluble pitch component, or a combination thereof.
- 20 7. The granulated product of claim 6, wherein said pitch component comprises a petroleum pitch, a coal-tar pitch, a liquefied coal oil, or a combination thereof.
8. The granulated product of claim 1, wherein said carbonaceous particles comprise 100 parts by weight carbon black and said mixture comprises from about 5 to about 500 parts by weight said synthetic resin, pitch component, or both.
- 25 9. The granulated product of claim 1, wherein said organic group contains an ionic group or an ionizable group.
10. The granulated product of claim 1, wherein said carbonaceous particles are substantially spherical.
11. The granulated product of claim 1, wherein said carbonaceous particles are aggregates comprising a carbon phase and a silicon-containing species phase.
- 30

WO 03/020639

PCT/US02/27296

16

12. The granulated product of claim 1, wherein said carbonized synthetic resin, carbonized pitch component, or carbonized synthetic resin/pitch component mixture has been carbonized by heating to a temperature of from about 400° C to less than 800° C.

13. The granulated product of claim 1, wherein said carbonized synthetic resin, carbonized pitch component, or carbonized synthetic resin/pitch component mixture has been carbonized by heating to a temperature of from about 400° C to about 700° C.

14. A method of chromatographic separation or solid phase extraction comprising passing a sample having components to be separated through a plurality of the granulated products of claim 1.

15. A method of liquid chromatographic separation or solid phase extraction comprising passing a sample having components to be separated through a plurality of the granulated products of claim 1.

16. A method of making carbonaceous particles-containing granules comprising: mixing carbonaceous particles with: at least one synthetic resin, pitch component, or a mixture thereof; and a solvent, to form a mixture; granulating said mixture to form granules; carbonizing said granules; and attaching at least one organic group to said granules.

17. The method of claim 16, wherein said granules are carbonized by heating to a temperature of from about 400° C to less than 800° C.

18. The method of claim 16, wherein said granules are heated to a temperature sufficient to carbonize the synthetic resin, pitch component, or both.

19. The method of claim 16, wherein said temperature is sufficient to carbonize said synthetic resin, pitch component, or both, and to evaporate said solvent without graphitizing said granules.

20. The method of claim 16, wherein said solvent is a non-aqueous solvent.

21. The method of claim 16, wherein said solvent is aqueous solvent.

22. The method of claim 16, wherein said mixture comprises a pitch component and said pitch component is a toluene-soluble pitch component, a benzene-soluble pitch component, or a combination thereof.

WO 03/020639

PCT/US02/27296

17

23. The method of claim 16, wherein the process used to granulate said mixture is spray drying.
24. The method of claim 20, wherein said pitch component comprises a petroleum pitch, a coal-tar pitch, a liquefied coal oil, or a combination thereof.
- 5 25. The method of claim 16, wherein said mixture comprises a synthetic resin and said synthetic resin comprises a phenol resin, a furan resin, a furfural resin, a divinyl benzene resin, a urea resin, or a combination thereof.
26. The method of claim 16, wherein said carbonaceous particles comprise 100 parts by weight carbon black and said mixture further comprises from about 10 to about 500 parts by weight said synthetic resin, pitch component, or both.
- 10 27. The method of claim 16, wherein said carbonaceous particles comprise carbon black particles having a ratio  $L_{\min}/L_{\max}$  of a minor axis diameter  $L_{\min}$  to a major axis diameter  $L_{\max}$  of from about 0.95 to about 1.0, a particle diameter of from about 2 to about 200  $\mu\text{m}$ , a specific surface area of from about 10 to about 650  $\text{m}^2/\text{g}$ , a total micropore volume of from about 0.3 to about 2.0  $\text{ml/g}$ , and a  $V_{0.5}/V_{1.0}$  ratio of about 0.4 or smaller wherein  $V_{0.5}$  is the gas adsorption volume at a relative pressure  $P/P_0$  of 0.5 and  $V_{1.0}$  is the nitrogen gas adsorption volume at a relative pressure  $P/P_0$  of about 1.0 at nitrogen gas adsorption isotherm.
- 15 28. The method of claim 16, wherein said carbonaceous particles are substantially spherical.
- 20 29. The method of claim 16, wherein said carbonaceous particles are aggregates comprising a carbon phase and a silicon-containing species phase.
30. The method of claim 16, wherein said granulating comprises a spray granulation or an emulsion granulation method.
31. The method of claim 16, wherein said carbonaceous particles comprise carbon black having an average particle diameter of from about 12 to about 40 nm and said mixing comprises mixing 100 parts by weight said carbon black with about 10 to about 250 parts by weight of said synthetic resin, pitch component, or both.
- 25 32. The method of claim 16, wherein said carbonaceous particle comprises carbon black having an average particle diameter of from about 12 to about 30 nm, a specific surface area of from about 80 to about 250  $\text{m}^2/\text{g}$ , and a DBP oil adsorption of from about 80 to about 200  $\text{ml}/100\text{g}$ .
- 30



WO 03/020639

PCT/US02/27296

18

33. The method of claim 16, wherein said granulating comprises granulating said mixture by spray granulation or emulsion granulation to obtain granules whose ratio  $L_{min}/L_{max}$  of a minor axis diameter  $L_{min}$  to a major axis diameter  $L_{max}$  is from about 0.90 to about 1.0.

34. The method of claim 16, wherein said attaching comprises reacting said  
5 granules with a diazonium salt.

35. The method of claim 16, wherein said organic group comprises an ionic group or an ionizable group.

36. The granulated product of claim 1, wherein said granulated product has a ratio  $L_{min}/L_{max}$  of a minor axis diameter  $L_{min}$  to a major axis diameter  $L_{max}$  of from about 0.75 to  
10 about 1.25, a particle diameter of from about 2 to about 200 microns, a specific surface area of from about 10 to about 650  $m^2/g$ , and a total micropore volume of from about 0.08 to about 2.0  $ml/g$ .

37. A method of making carbonaceous particles-containing granules comprising:  
mixing carbonaceous particles having attached at least one organic group with: at least one  
15 synthetic resin, pitch component, or a mixture thereof; and at least one solvent, to form a mixture;

granulating said mixture to form granules; and  
carbonizing said granules.

38. The method of claim 37, further comprising attaching a second organic group  
20 to said granules after carbonizing, wherein said second organic group is the same or different from said organic group.

39. A granulated carbonaceous product comprising carbonaceous particles and at least one carbonized binder, produced by the process of:

mixing the carbonaceous particles with at least one carbonizable binder and an aqueous  
25 solvent;

granulating said mixture to form granules; and  
carbonizing said granules, at a temperature of from about 400° C to less than 800° C.

40. The product of claim 39, wherein the carbon particles are carbon black and the carbonizable binder is a water-compatible phenolic resin, and wherein the mixture comprises  
30 100 parts by weight of carbon black and from about 5 to about 100 parts by weight of said carbonizable binder.

WO 03/020639

PCT/US02/27296

19

41. A granulated carbonaceous product comprising carbonaceous particles and at least one carbonized binder, produced by the process of:

mixing the carbonaceous particles with at least one carbonizable binder and an aqueous solvent;

5 granulating said mixture to form granules; and

carbonizing said granules, wherein the mixture comprises 100 parts by weight of carbon black and from about 5 to less than 50 parts by weight of at least one carbonizable binder.

42. The granulated carbonaceous product of claim 39, wherein said granules have attached a carbonizable binder.

43. The granulated carbonaceous product of claim 39, wherein said product has a particle size of from about 2 to about 5 microns.

44. A granulated carbonaceous product comprising carbonaceous particles and at least one uncarbonized binder, produced by the process of:

15 mixing the carbonaceous particles with at least one binder and at least one solvent;

granulating said mixture to form granules; and

heating said granules at a temperature below the carbonaceous temperature of the binder to form said granulated carbonaceous product.

45. The granulated carbonaceous product of claim 44, wherein said carbonaceous particles have attached at least one organic group.

46. A granulated carbonaceous product comprising carbonaceous particles and at least one carbonized binder, produced by the process of:

mixing the carbonaceous particles with at least one carbonizable binder and an aqueous solvent;

25 granulating said mixture to form granules; and

carbonizing said granules, wherein said at least one carbonizable binder is attached onto said carbonaceous particles.

30

WO 03/020639

1/1

PCT/US02/27296

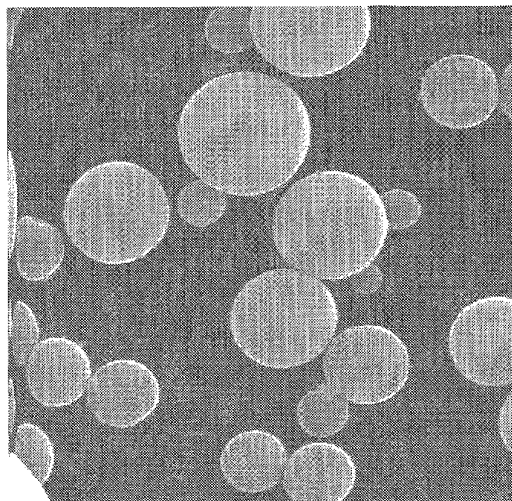


Figure 1. SEM Picture of Particles SP-5 taken under 5000x magnification.

## 【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No. PCT/US 02/27296
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC 7 C01B31/08 B01J20/20 C09C1/48 B01J20/22 G01N30/48		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C01B B01J C09C G01N		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) WPI Data, EPO-Internal, PAJ		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category <sup>a</sup>	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 199025 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A28, AN 1990-188854 XP002226490 & JP 02 122828 A (NIPPON CARBON CO LTD), 19 May 1990 (1990-05-10) abstract ---	1-46
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 199036 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class J04, AN 1990-272346 XP002226491 & JP 02 193066 A (OSAKA GAS CO LTD), 30 July 1990 (1990-07-30) abstract --- -/--	1-46
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
<sup>a</sup> 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 document 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 "B" document number of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 8 January 2003		Date of mailing of the international search report 17. 01. 03
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel: (+31-70) 340-2040, Tx: 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-2016		Authorized officer LINDA MELIN / ELY

Form PCT/ISA210 (second sheet) (July 1992)

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/US 02/27296

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 270 280 A (ICHIKAWA HIROSHI ET AL) 14 December 1993 (1993-12-14) abstract ---	1-46
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 197919 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A81, AN 1979-35987B XP002226492 & JP 54 041296 A (MITSUBISHI CHEM IND LTD) , 2 April 1979 (1979-04-02) abstract ---	1-13, 16-46
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 198726 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A26, AN 1987-180912 XP002226493 & JP 62 109821 A (MITSUBI TOATSU CHEM INC), 21 May 1987 (1987-05-21) abstract ---	1-5
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 011, no. 229 (C-436), 25 July 1987 (1987-07-25) & JP 62 041709 A (MITSUBISHI HEAVY IND LTD), 23 February 1987 (1987-02-23) abstract -----	1,4

Form PCT/AR/510 (continuation of second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT  
Information on patent family members

International Application No.  
PCT/US 02/27296

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 2122828	A	10-05-1990	JP 2646383 B2	27-08-1997
JP 2193066	A	30-07-1990	NONE	
US 5270280	A	14-12-1993	JP 3205938 B2	04-09-2001
			JP 4357183 A	10-12-1992
			JP 2700354 B2	21-01-1998
			JP 4169844 A	17-06-1992
			DE 69102244 D1	07-07-1994
			DE 69102244 T2	17-11-1994
			EP 0484176 A1	06-05-1992
JP 54041296	A	02-04-1979	JP 1374815 C	22-04-1987
			JP 61041842 B	18-09-1986
JP 62109821	A	21-05-1987	JP 1669900 C	12-06-1992
			JP 3034773 B	23-05-1991
JP 62041709	A	23-02-1987	JP 2001652 C	20-12-1995
			JP 7032856 B	12-04-1995

## フロントページの続き

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT, BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,SK,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW, ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,ES,FI, GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,NO,N Z,OM,PH,PL,PT,RO,RU,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,UZ,VC,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(74)代理人 100082898

弁理士 西山 雅也

(72)発明者 ゴーデット, グレゴリー ティー .

アメリカ合衆国, マサチューセッツ 01720, アクトン, ノンセット パス 119

(72)発明者 キルリディス, アガサゲロス

アメリカ合衆国, マサチューセッツ 02148, マルデン, ダートマウス ストリート 36, アpartment 1103

F ターム(参考) 4G146 AC02A AC04A AC07A AC07B AC08A BA03 BA13 BA18 BA22 BA24  
BA25 BB03 BB04 BB07 BB09 BC07 BC32A BC33A BC33B