

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号
特許第5856162号
(P5856162)

(45) 発行日 平成28年2月9日 (2016.2.9)

(24) 登録日 平成27年12月18日 (2015.12.18)

(51) Int.Cl.

F I

CO8L 83/00 (2006.01)

CO8K 3/36 (2006.01)

BO1D 15/08 (2006.01)

BO1D 15/00 (2006.01)

BO1J 20/281 (2006.01)

CO8L 83/00

CO8K 3/36

BO1D 15/08

BO1D 15/00

BO1J 20/26

1 O 1 B

L

請求項の数 124 (全 115 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2013-521881 (P2013-521881)	(73) 特許権者	509131764
(86) (22) 出願日	平成23年7月25日 (2011.7.25)		ウオーターズ・テクノロジーズ・コーポレイション
(65) 公表番号	特表2013-535544 (P2013-535544A)		イシヨン
(43) 公表日	平成25年9月12日 (2013.9.12)		アメリカ合衆国、マサチューセッツ・01757、ミルフオード、メープル・ストリート・34
(86) 国際出願番号	PCT/US2011/045246	(74) 代理人	110001173
(87) 国際公開番号	W02012/018596		特許業務法人川口国際特許事務所
(87) 国際公開日	平成24年2月9日 (2012.2.9)	(72) 発明者	ウインダム、ケビン・デー
審査請求日	平成25年12月5日 (2013.12.5)		アメリカ合衆国、マサチューセッツ・01568、アツプトン、サウスボロ・ロード・40
(31) 優先権主張番号	61/367,797		
(32) 優先日	平成22年7月26日 (2010.7.26)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 粒度分布の狭い実質的に非多孔質のハイブリッドコアを含む表面多孔質材料

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

細孔容積が $0.10\text{ cm}^3/\text{g}$ 未満である実質的に非多孔質の無機／有機ハイブリッドコアと前記コアを包囲する1層以上の多孔質シェル材料を含み、

前記無機／有機ハイブリッドコアが、

式：

$$(\text{SiO}_2)_d / [\text{R}^2 ((\text{R})_p (\text{R}^1)_q \text{SiO}_t)_m] \quad (\text{I})$$

[式中、

R 及び R^1 は各々独立して $\text{C}_1 - \text{C}_{18}$ アルコキシ、 $\text{C}_1 - \text{C}_{18}$ アルキル、 $\text{C}_1 - \text{C}_{18}$ アルケニル、 $\text{C}_2 - \text{C}_{18}$ アルケニル、 $\text{C}_2 - \text{C}_{18}$ アルキニル、 $\text{C}_3 - \text{C}_{18}$ シクロアルキル、 $\text{C}_1 - \text{C}_{18}$ ヘテロシクロアルキル、 $\text{C}_5 - \text{C}_{18}$ アリール、 $\text{C}_5 - \text{C}_{18}$ アリールオキシ又は $\text{C}_1 - \text{C}_{18}$ ヘテロアリールであり；

R^2 は $\text{C}_1 - \text{C}_{18}$ アルキル、 $\text{C}_2 - \text{C}_{18}$ アルケニル、 $\text{C}_2 - \text{C}_{18}$ アルキニル、 $\text{C}_3 - \text{C}_{18}$ シクロアルキル、 $\text{C}_1 - \text{C}_{18}$ ヘテロシクロアルキル、 $\text{C}_5 - \text{C}_{18}$ アリール、 $\text{C}_1 - \text{C}_{18}$ ヘテロアリール又は不在であり；各 R^2 は2個以上のケイ素原子と結合しており；

p 及び q は各々独立して 0.0 から 3.0 であり、

t は 0.5、1.0 又は 1.5 であり；

d は 0 から 30 であり；

m は 1 ～ 20 の整数であり；

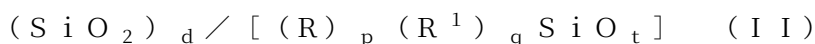
R、R¹及びR²は場合により置換されており；

但し、(1) R²が存在しないとき、m=1及びt=(4-(p+q))/2(但し、0<p+q≤3)であり；及び

(2) R²が存在するとき、m=2~20及びt=(3-(p+q))/2(但し、p+q≤2)である]

を有するか、

式：



[式中、

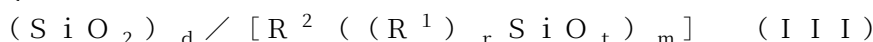
R及びR¹は各々独立してC₁-C₁₈アルコキシ、C₁-C₁₈アルキル、C₁-C₁₈アルケニル、C₂-C₁₈アルケニル、C₃-C₁₈シクロアルキル、C₁-C₁₈ヘテロシクロアルキル、C₅-C₁₈アリール、C₅-C₁₈アリールオキシ又はC₁-C₁₈ヘテロアリールであり；

dは0から30であり；

p及びqは各々独立して0.0から3.0であり、但し、p+q=1のとき、t=1.5であり；p+q=2のとき、t=1であり；又はp+q=3のとき、t=0.5である]

を有するか、

式：



[式中、

R¹はC₁-C₁₈アルコキシ、C₁-C₁₈アルキル、C₁-C₁₈アルケニル、C₂-C₁₈アルケニル、C₃-C₁₈シクロアルキル、C₁-C₁₈ヘテロシクロアルキル、C₅-C₁₈アリール、C₅-C₁₈アリールオキシ又はC₁-C₁₈ヘテロアリールであり；

R²はC₁-C₁₈アルキル、C₂-C₁₈アルケニル、C₂-C₁₈アルケニル、C₃-C₁₈シクロアルキル、C₁-C₁₈ヘテロシクロアルキル、C₅-C₁₈アリール、C₁-C₁₈ヘテロアリール又は不在であり；各R²は2個以上のケイ素原子と結合しており；

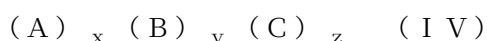
dは0から30であり；

rは0、1又は2であり、但し、r=0のとき、t=1.5であり；r=1のとき、t=1であり；又はr=2のとき、t=0.5であり；並びに

mは1~20の整数である]

を有するか、

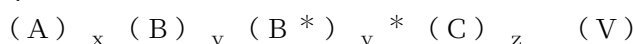
式：



[式中、反復単位A、B及びCの順序はランダム、ブロック又はランダムとブロックの組合せとすることができ；Aは有機結合を介して1以上の反復単位A又はBと共有結合した有機反復単位であり；Bは無機シロキサン結合を介して1以上の反復単位B又はCと結合しており、並びに更に有機結合を介して1以上の反復単位A又はBと結合していてもよいオルガノシロキサン反復単位であり；Cは無機結合を介して1以上の反復単位B又はCと結合した無機反復単位であり；x及びyは正の数であり、並びにzは負以外の数であり、x+y+z=1である。]

を有するか、または、

式：



[式中、反復単位A、B、B*及びCの順序はランダム、ブロック又はランダムとブロックの組合せとすることができ；Aは有機結合を介して1以上の反復単位A又はBと共有結合した有機反復単位であり；Bは無機シロキサン結合を介して1以上の反復単位B又はB*又はCと結合しており、並びに更に有機結合を介して1以上の反復単位A又はBと結合していてもよいオルガノシロキサン反復単位であり；B*は無機シロキサン結合を介して1以上の反復単位B又はB*又はCと結合したオルガノシロキサン反復単位であり、B*

10

20

30

40

50

は反応性（即ち重合性）有機成分をもたず、並びに更に重合後に脱保護され得る保護官能基をもっているもよいオルガノシロキサン反復単位であり；Cは無機結合を介して1以上の反復単位B又はB*又はCと結合した無機反復単位であり；x及びyは正の数であり、並びにzは負以外の数であり、 $x + y + z = 1$ である。]を有することを特徴とする、表面多孔質材料。

【請求項2】

材料が表面多孔質粒子から構成される請求項1の表面多孔質材料。

【請求項3】

材料が表面多孔質モノリスである請求項1の表面多孔質材料。

【請求項4】

材料が、粒径の d_{90}/d_{10} 比が1.00～1.55である実質的に狭い粒度分布をもつ請求項2の表面多孔質材料。

【請求項5】

コアが、粒径の d_{90}/d_{10} 比が1.00～1.55である実質的に狭い粒度分布をもつ請求項2の表面多孔質材料。

【請求項6】

粒径の d_{90}/d_{10} 比が1.00～1.55である請求項2の表面多孔質材料。

【請求項7】

粒径の d_{90}/d_{10} 比が1.00～1.10である請求項6の表面多孔質材料。

【請求項8】

粒径の d_{90}/d_{10} 比が1.05～1.10である請求項7の表面多孔質材料。

【請求項9】

粒径の d_{90}/d_{10} 比が1.10～1.55である請求項5の表面多孔質材料。

【請求項10】

粒径の d_{90}/d_{10} 比が1.10～1.50である請求項9の表面多孔質材料。

【請求項11】

粒径の d_{90}/d_{10} 比が1.30～1.45である請求項10の表面多孔質材料。

【請求項12】

材料がクロマトグラフィー強化性細孔形状をもつ請求項1の表面多孔質材料。

【請求項13】

材料が小集団のマイクロポアをもつ請求項12の表面多孔質材料。

【請求項14】

粒子ハイブリッドコアが式(IV)を有し、 $z = 0$ のとき、 $0.002 \leq x/y \leq 2.10$ であり、及び $z \neq 0$ のとき、 $0.0003 \leq y/z \leq 5.00$ 且つ $0.002 \leq x/(y+z) \leq 2.10$ であることを特徴とする、請求項1に記載の表面多孔質材料。

【請求項15】

粒子ハイブリッドコアが式(V)を有し、 $z = 0$ のとき、 $0.002 \leq x/(y+y^*) \leq 2.10$ であり、 $z \neq 0$ のとき、 $0.0003 \leq (y+y^*)/z \leq 5.00$ 且つ $0.002 \leq x/(y+y^*+z) \leq 2.10$ であることを特徴とする、請求項1に記載の表面多孔質材料。

【請求項16】

多孔質シェル材料が多孔質無機/有機ハイブリッド材料である請求項1から15のいずれか一項の表面多孔質材料。

【請求項17】

多孔質シェル材料が多孔質シリカである請求項1から15のいずれか一項の表面多孔質材料。

【請求項18】

多孔質シェル材料が多孔質複合材料である請求項1から15のいずれか一項の表面多孔質材料。

【請求項19】

10

20

30

40

50

2層以上の多孔質シェル材料を含み、各層が独立して多孔質無機／有機ハイブリッド材料、多孔質シリカ、多孔質複合材料又はその混合物から選択される請求項1から15のいずれか一項の表面多孔質材料。

【請求項20】

ハイブリッドコアがコアの表面付近のハイブリッド含量が高い請求項1から19のいずれか一項の表面多孔質材料。

【請求項21】

ハイブリッドコアがコアの表面付近のハイブリッド含量が低い請求項1から19のいずれか一項の表面多孔質材料。

【請求項22】

材料が表面多孔質材料の表面付近のハイブリッド含量が高い請求項1から21のいずれか一項の表面多孔質材料。

【請求項23】

材料が表面多孔質材料の表面付近のハイブリッド含量が低い請求項1から21のいずれか一項の表面多孔質材料。

【請求項24】

材料が真球度の高い球状コア形態である請求項1から23のいずれか一項の表面多孔質材料。

【請求項25】

材料がロッド状コア形態である請求項1から23のいずれか一項の表面多孔質材料。

【請求項26】

材料が湾曲ロッド状コア形態である請求項1から23のいずれか一項の表面多孔質材料。

【請求項27】

材料がトロイド状コア形態である請求項1から23のいずれか一項の表面多孔質材料。

【請求項28】

材料がダンベル状コア形態である請求項1から23のいずれか一項の表面多孔質材料。

【請求項29】

材料が真球度の高い球状、ロッド状、湾曲ロッド状、トロイド状又はダンベル状コア形態の混合である請求項1から23のいずれか一項の表面多孔質材料。

【請求項30】

同一サイズの完全多孔質シリカ粒子に比較して透過性を改善した充填ベッドを形成することが可能である請求項1から29のいずれか一項の表面多孔質材料。

【請求項31】

同一サイズの表面多孔質シリカ粒子に比較して透過性を改善した充填ベッドを形成することが可能である請求項1から29のいずれか一項の表面多孔質材料。

【請求項32】

同一サイズの未結合完全多孔質シリカ粒子に比較して高pH移動相に対する化学的安定性を改善した請求項1から31のいずれか一項の表面多孔質材料。

【請求項33】

同一サイズの未結合表面多孔質シリカ粒子に比較して高pH移動相に対する化学的安定性を改善した請求項1から32のいずれか一項の表面多孔質材料。

【請求項34】

コアが0.5～10μmの粒径である請求項1から33のいずれか一項の表面多孔質材料。

【請求項35】

コアが0.8～5.0μmの粒径である請求項34の表面多孔質材料。

【請求項36】

コアが1.3～3.0μmの粒径である請求項35の表面多孔質材料。

【請求項37】

10

20

30

40

50

非多孔質コアの表面に対して垂直に測定した場合に多孔質層が独立して $0.05 \mu\text{m}$ から $5 \mu\text{m}$ の厚さである 請求項 1 から 36 のいずれか一項の表面多孔質材料。

【請求項 38】

非多孔質コアの表面に対して垂直に測定した場合に多孔質層が独立して $0.06 \mu\text{m}$ から $1 \mu\text{m}$ の厚さである 請求項 37 の表面多孔質材料。

【請求項 39】

非多孔質コアの表面に対して垂直に測定した場合に多孔質層が独立して $0.20 \mu\text{m}$ から $0.70 \mu\text{m}$ の厚さである 請求項 38 の表面多孔質材料。

【請求項 40】

材料の平均粒径が $0.8 \sim 10.0 \mu\text{m}$ である 請求項 1 から 39 のいずれか一項の表面多孔質材料。 10

【請求項 41】

材料の平均粒径が $1.1 \sim 5.0 \mu\text{m}$ である 請求項 40 の表面多孔質材料。

【請求項 42】

材料の平均粒径が $1.3 \sim 2.9 \mu\text{m}$ である 請求項 41 の表面多孔質材料。

【請求項 43】

細孔が平均直径 $25 \sim 600 \text{ \AA}$ である 請求項 1 から 42 のいずれか一項の表面多孔質材料。

【請求項 44】

細孔が平均直径 $60 \sim 350 \text{ \AA}$ である 請求項 43 の表面多孔質材料。 20

【請求項 45】

細孔が平均直径 $80 \sim 300 \text{ \AA}$ である 請求項 44 の表面多孔質材料。

【請求項 46】

細孔が平均直径 $90 \sim 150 \text{ \AA}$ である 請求項 45 の表面多孔質材料。

【請求項 47】

平均細孔容積が $0.11 \sim 0.50 \text{ cm}^3 / \text{g}$ である 請求項 1 から 46 のいずれか一項の表面多孔質材料。

【請求項 48】

平均細孔容積が $0.09 \sim 0.45 \text{ cm}^3 / \text{g}$ である 請求項 47 の表面多孔質材料。

【請求項 49】

平均細孔容積が $0.17 \sim 0.30 \text{ cm}^3 / \text{g}$ である 請求項 48 の表面多孔質材料。 30

【請求項 50】

細孔表面積が $10 \text{ m}^2 / \text{g}$ から $400 \text{ m}^2 / \text{g}$ である 請求項 1 から 49 のいずれか一項の表面多孔質材料。

【請求項 51】

細孔表面積が $15 \text{ m}^2 / \text{g}$ から $300 \text{ m}^2 / \text{g}$ である 請求項 50 の表面多孔質材料。

【請求項 52】

細孔表面積が $60 \text{ m}^2 / \text{g}$ から $200 \text{ m}^2 / \text{g}$ である 請求項 51 の表面多孔質材料。

【請求項 53】

更に表面修飾されている 請求項 1 から 52 のいずれか一項の表面多孔質材料。 40

【請求項 54】

更に、

ポリマーコーティング；

有機基修飾とシラノール基修飾の併用によるポリマーコーティング；

有機基修飾とポリマーコーティングの併用；

シラノール基修飾とポリマーコーティングの併用；

材料の有機基と修飾剤の間の有機共有結合の形成；又は

有機基修飾とシラノール基修飾とポリマーコーティングの併用

により表面修飾されている 請求項 1 から 53 のいずれか一項の表面多孔質材料。

【請求項 55】

平滑面をもつ請求項 1 から 5 4 のいずれか一項の表面多孔質材料。

【請求項 5 6】

粗面をもつ請求項 1 から 5 4 のいずれか一項の表面多孔質材料。

【請求項 5 7】

細孔容積が $0.10 \text{ cm}^3 / \text{g}$ 未満である表面多孔質材料の製造方法であって、

a.) 細孔容積が $0.10 \text{ cm}^3 / \text{g}$ 未満である実質的に非多孔質のハイブリッドコア材料を準備する工程；及び

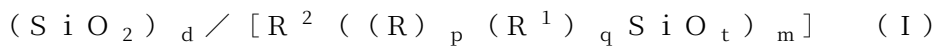
b.) 前記コア材料に 1 層以上の多孔質シェル材料を適用し、表面多孔質材料を形成する工程

を含み、

10

前記ハイブリッドコア材料が、

式：



[式中、

R 及び R^1 は各々独立して $\text{C}_1 - \text{C}_{18}$ アルコキシ、 $\text{C}_1 - \text{C}_{18}$ アルキル、 $\text{C}_1 - \text{C}_{18}$ アルキル、 $\text{C}_2 - \text{C}_{18}$ アルケニル、 $\text{C}_2 - \text{C}_{18}$ アルキニル、 $\text{C}_3 - \text{C}_{18}$ シクロアルキル、 $\text{C}_1 - \text{C}_{18}$ ヘテロシクロアルキル、 $\text{C}_5 - \text{C}_{18}$ アリール、 $\text{C}_5 - \text{C}_{18}$ アリールオキシ又は $\text{C}_1 - \text{C}_{18}$ ヘテロアリールであり；

R^2 は $\text{C}_1 - \text{C}_{18}$ アルキル、 $\text{C}_2 - \text{C}_{18}$ アルケニル、 $\text{C}_2 - \text{C}_{18}$ アルキニル、 $\text{C}_3 - \text{C}_{18}$ シクロアルキル、 $\text{C}_1 - \text{C}_{18}$ ヘテロシクロアルキル、 $\text{C}_5 - \text{C}_{18}$ アリール、 $\text{C}_1 - \text{C}_{18}$ ヘテロアリール又は不在であり；各 R^2 は 2 個以上のケイ素原子と結合しており；

20

p 及び q は各々独立して 0.0 から 3.0 であり、

t は 0.5、1.0 又は 1.5 であり；

d は 0 から 30 であり；

m は 1 ~ 20 の整数であり；

R、 R^1 及び R^2 は場合により置換されており；

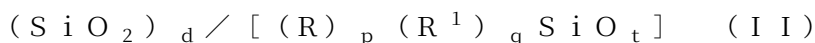
但し、(1) R^2 が不在のとき、 $m = 1$ 及び $t = (4 - (p + q)) / 2$ (但し、 $0 < p + q \leq 3$) であり；及び

(2) R^2 が存在するとき、 $m = 2 \sim 20$ 及び $t = (3 - (p + q)) / 2$ (但し、 $p + q \leq 2$) である]

30

を有するか、

式：



[式中、

R 及び R^1 は各々独立して $\text{C}_1 - \text{C}_{18}$ アルコキシ、 $\text{C}_1 - \text{C}_{18}$ アルキル、 $\text{C}_1 - \text{C}_{18}$ アルキル、 $\text{C}_2 - \text{C}_{18}$ アルケニル、 $\text{C}_2 - \text{C}_{18}$ アルキニル、 $\text{C}_3 - \text{C}_{18}$ シクロアルキル、 $\text{C}_1 - \text{C}_{18}$ ヘテロシクロアルキル、 $\text{C}_5 - \text{C}_{18}$ アリール、 $\text{C}_5 - \text{C}_{18}$ アリールオキシ又は $\text{C}_1 - \text{C}_{18}$ ヘテロアリールであり；

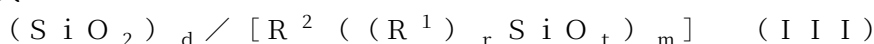
d は 0 から 30 であり；

40

p 及び q は各々独立して 0.0 から 3.0 であり、但し、 $p + q = 1$ のとき、 $t = 1.5$ であり； $p + q = 2$ のとき、 $t = 1$ であり；又は $p + q = 3$ のとき、 $t = 0.5$ である]

を有するか、

式：



[式中、

R^1 は $\text{C}_1 - \text{C}_{18}$ アルコキシ、 $\text{C}_1 - \text{C}_{18}$ アルキル、 $\text{C}_1 - \text{C}_{18}$ アルキル、 $\text{C}_2 - \text{C}_{18}$ アルケニル、 $\text{C}_2 - \text{C}_{18}$ アルキニル、 $\text{C}_3 - \text{C}_{18}$ シクロアルキル、 $\text{C}_1 - \text{C}_{18}$ ヘテロシクロアルキル、 $\text{C}_5 - \text{C}_{18}$ アリール、 $\text{C}_5 - \text{C}_{18}$ アリールオキシ又は $\text{C}_1 - \text{C}_{18}$ ヘテロアリールであり；

50

R^2 は C_{1-18} アルキル、 C_{2-18} アルケニル、 C_{2-18} アルキニル、 C_{3-18} シクロアルキル、 C_{1-18} ヘテロシクロアルキル、 C_{5-18} アリール、 C_{1-18} ヘテロアリール又は不在であり；各 R^2 は 2 個以上のケイ素原子と結合しており；

d は 0 から 30 であり；

r は 0、1 又は 2 であり、但し、 $r = 0$ のとき、 $t = 1.5$ であり； $r = 1$ のとき、 $t = 1$ であり；又は $r = 2$ のとき、 $t = 0.5$ であり；並びに

m は 1 ～ 20 の整数である]

を有するか、

式：

$(A)_x (B)_y (C)_z (IV)$

[式中、反復単位 A、B 及び C の順序はランダム、ブロック又はランダムとブロックの組合せとすることができ；A は有機結合を介して 1 以上の反復単位 A 又は B と共有結合した有機反復単位であり；B は無機シロキサン結合を介して 1 以上の反復単位 B 又は C と結合しており、並びに更に有機結合を介して 1 以上の反復単位 A 又は B と結合していてもよいオルガノシロキサン反復単位であり；C は無機結合を介して 1 以上の反復単位 B 又は C と結合した無機反復単位であり；x 及び y は正の数であり、並びに z は負以外の数であり、 $x + y + z = 1$ である。] を有するか、または、

式：

$(A)_x (B)_y (B^*)_y^* (C)_z (V)$

[式中、反復単位 A、B、 B^* 及び C の順序はランダム、ブロック又はランダムとブロックの組合せとすることができ；A は有機結合を介して 1 以上の反復単位 A 又は B と共有結合した有機反復単位であり；B は無機シロキサン結合を介して 1 以上の反復単位 B 又は B^* 又は C と結合しており、並びに更に有機結合を介して 1 以上の反復単位 A 又は B と結合していてもよいオルガノシロキサン反復単位であり； B^* は無機シロキサン結合を介して 1 以上の反復単位 B 又は B^* 又は C と結合したオルガノシロキサン反復単位であり、 B^* は反応性（即ち重合性）有機成分をもたず、並びに更に重合後に脱保護され得る保護官能基をもっているよいオルガノシロキサン反復単位であり；C は無機結合を介して 1 以上の反復単位 B 又は B^* 又は C と結合した無機反復単位であり；x 及び y は正の数であり、並びに z は負以外の数であり、 $x + y + z = 1$ である。] を有する

ことを特徴とする、方法。

【請求項 58】

更に、

c.) 表面多孔質材料の 1 種以上の特性を最適化させる工程を含む請求項 57 の表面多孔質材料の製造方法。

【請求項 59】

多孔質シェル材料の各層が独立して多孔質無機／有機ハイブリッド材料、多孔質シリカ、多孔質複合材料又はその混合物から選択される請求項 58 の表面多孔質材料の製造方法。

【請求項 60】

ゾル、高分子電解質又は化学分解性ポリマーを使用して多孔質シェル材料の各層を適用し、

a) ゾルが無機ゾル、ハイブリッドゾル、ナノ粒子又はその混合物であり；及び

b) 化学的抽出、分解もしくは 500℃未満の温度の熱処理又はその組合せを使用して高分子電解質又は化学分解性ポリマーを材料から除去する

請求項 57 から 59 のいずれか一項の表面多孔質材料の製造方法。

【請求項 61】

静電的又は酸／塩基相互作用によるイオン性基の形成により多孔質シェル材料の各層を適用し、

a) イオン性基をもつアルコキシシランと実質的に非多孔質のコアを予め結合させる工程

10

20

30

40

50

；

b) コアの表面のイオン性基に対して逆電荷のイオン性基をもつアルコキシシランと予め結合させた無機、ハイブリッド、ナノ粒子又はその混合物であるゾルで実質的に非多孔質のコアを処理する工程；及び

c) 前の層のイオン性基に対して逆電荷のイオン性基をもつアルコキシシランと予め結合させた無機、ハイブリッド、ナノ粒子又はその混合物であるゾルを使用して材料上に追加の層を形成する工程

を含む請求項 5 7 から 6 0 のいずれか一項の表面多孔質材料の製造方法。

【請求項 6 2】

実質的に非多孔質のコア又はゾルを予め結合させる工程が酸もしくは塩基又は電荷をもつ高分子電解質による洗浄を含む請求項 6 1 の方法。

10

【請求項 6 3】

実質的に非多孔質のコア又はゾルを予め結合させる工程が利用可能なハイブリッド有機基の化学的変換を含む請求項 6 1 の方法。

【請求項 6 4】

利用可能なハイブリッド有機基がスルホン化、ニトロ化、アミノ化又はクロロメチル化後に酸化又はアミン含有基による求核置換によりイオン性基を形成することができる芳香族基である請求項 6 3 の方法。

【請求項 6 5】

利用可能なハイブリッド有機基が酸化、交差メタセシス又は重合によりイオン性基を形成することができるアルケン基である請求項 6 3 の方法。

20

【請求項 6 6】

利用可能なハイブリッド有機基が酸化、ラジカル付加、求核置換又は重合によりイオン性基を形成することができるチオール基である請求項 6 3 の方法。

【請求項 6 7】

実質的に非多孔質のコア又はゾルを予め結合させる工程が式 1：



[式中、 $n = 1 \sim 30$ であり；

x は $0 \sim 3$ であり；

Y は塩素、ジメチルアミノ、トリフラート、メトキシ、エトキシ又は長鎖アルコキシ基を表し；

30

R は塩基性基を表し、(限定されないが) $-NH_2$ 、 $-N(R')H$ 、 $-N(R')_2$ 、 $-N(R')_3^+$ 、 $-NH(CH_2)_mNH_2$ 、 $-NH(CH_2)_mN(R')H$ 、 $-NH(CH_2)_mN(R')_2$ 、 $-NH(CH_2)_mN(R')_3^+$ 、ピリジル、イミダゾリル、ポリアミンを含み；

R' は独立してアルキル、分岐アルキル、アリール又はシクロアルキル基を表し；

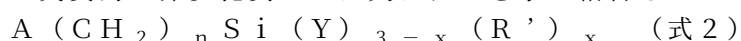
m は $2 \sim 6$ である]

のイオン性基をもつアルコキシシランとの結合を含む請求項 5 7 から 6 6 のいずれか一項の表面多孔質材料の製造方法。

【請求項 6 8】

40

実質的に非多孔質のコア又はゾルを予め結合させる工程が式 2：



[式中、 $n = 1 \sim 30$ であり；

x は $0 \sim 3$ であり；

Y は塩素、ジメチルアミノ、トリフラート、メトキシ、エトキシ又は長鎖アルコキシ基を表し；

A は酸性基を表し、(限定されないが) スルホン酸、カルボン酸、リン酸、ボロン酸、アリールスルホン酸、アリールカルボン酸、アリールホスホン酸及びアリールボロン酸を含み；

R' は独立してアルキル、分岐アルキル、アリール又はシクロアルキル基を表す]

50

のイオン性基をもつアルコキシシランとの結合を含む請求項 57 から 67 のいずれか一項の表面多孔質材料の製造方法。

【請求項 69】

高分子電解質又は化学分解性ポリマーを使用して多孔質シェル材料の各層を適用する請求項 57 から 68 のいずれか一項の表面多孔質材料の製造方法。

【請求項 70】

材料からの除去が化学的抽出、分解もしくは 500℃未満の温度の熱処理又はその組合せを使用する請求項 69 の方法。

【請求項 71】

アルコキシシラン、オルガノアルコキシシラン、ナノ粒子、ポリオルガノアルコキシシロキサン又はその組合せを使用して多孔質シェル材料の各層を適用し、

a) エタノール、水及び水酸化アンモニウムを含み、更に場合により非イオン性界面活性剤、イオン性界面活性剤、高分子電解質又はポリマーも含有する反応混合物中で実質的に非多孔質のコア上にシロキサン前駆体を縮合させ、多孔質シェル材料を形成する工程と；
b) ハイブリッド基、イオン性界面活性剤又は非イオン性界面活性剤の抽出、分解、酸化、加水分解、脱保護もしくは変換又はその組合せにより気孔を導入する工程を含む請求項 67 から 70 のいずれか一項の表面多孔質材料の製造方法。

【請求項 72】

エタノール、水、水酸化アンモニウム、イオン性界面活性剤及び非イオン性界面活性剤を含有する溶液中でアルコキシシラン、オルガノアルコキシシラン、ナノ粒子、ポリオルガノアルコキシシロキサン又はその組合せを実質的に非多孔質のコア上に縮合させる請求項 71 の方法。

【請求項 73】

イオン性界面活性剤が $C_{10}-C_{30}N(R)_3^+X^-$ であり、式中、R はメチル、エチル、プロピル、アルキル、フルオロアルキルであり；X はハロゲン、水酸化物又は $R'SO_3^-$ もしくは $R'CO_2^-$ の形態であり、ここで R' はメチル、エチル、ブチル、プロピル、イソプロピル、tert-ブチル、アリール、トリル、ハロアルキル又はフルオロアルキル基である請求項 71 から 72 のいずれか一項の方法。

【請求項 74】

イオン性界面活性剤がオクタデシルトリメチルアンモニウムブロミド、オクタデシルトリメチルアンモニウムクロリド、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロミド、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムクロリド、ドデシルトリメチルアンモニウムブロミド又はドデシルトリメチルアンモニウムクロリドである請求項 71 から 72 のいずれか一項の方法。

【請求項 75】

イオン性界面活性剤の濃度を反応溶液中で 5～17 mM に維持する請求項 71 から 74 のいずれか一項の方法。

【請求項 76】

イオン性界面活性剤の濃度を反応溶液中で 8～14 mM に維持する請求項 75 の方法。

【請求項 77】

非イオン性界面活性剤が二元ブロック又は三元ブロックコポリマーである請求項 71 から 72 のいずれか一項の方法。

【請求項 78】

コポリマーが $(PEO)_x(PPG)_y(PEO)_x$ であり、式中、
PEO はポリエチレンオキシド反復単位であり、
PPG はポリプロピレンオキシド反復単位であり、
x は 5～106 の整数であり、
y は 30～85 の整数である
請求項 77 の方法。

【請求項 79】

三元ブロックコポリマーが (PEO)₂₀ (PPO)₇₀ (PEO)₂₀ を有する、請求項 78 の方法。

【請求項 80】

エタノール、水、水酸化アンモニウム又はその組合せと；

オクタデシルトリメチルアンモニウムブロミドと；

(PEO)₂₀ (PPO)₇₀ (PEO)₂₀ で表わされる三元ブロックコポリマーを含有する溶液中でアルコキシシラン、オルガノアルコキシシラン又はその組合せを実質的に非多孔質のコア上に縮合させ、ここで PEO はポリエチレンオキシド反復単位であり、PPO はポリプロピレンオキシド反復単位である、請求項 71 から 79 のいずれか一項の方法。

10

【請求項 81】

使用するアルコキシシランがテトラメトキシシラン又はテトラエトキシシランから構成される群から選択される 請求項 71 から 80 のいずれか一項の方法。

【請求項 82】

オルガノシロキサンがフェニルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルエチルトリエトキシシラン、フェニルエチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、1, 4-ビス (トリエトキシシリル) ベンゼン、1, 4-ビス (トリメトキシシリル) ベンゼン、1, 3-ビス (トリエトキシシリル) ベンゼン、1, 3-ビス (トリメトキシシリル) ベンゼン、1, 8-ビス (トリエトキシシリル) オクタン、1, 8-ビス (トリメトキシシリル) オクタン、1, 2-ビス (トリメトキシシリル) エタン、1, 2-ビス (トリエトキシシリル) エタン、1, 2-ビス (メチルジエトキシシリル) エタン、1, 2-ビス (メチルジメトキシシリル) エタン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、メルカプトプロピルトリメトキシシラン、メルカプトプロピルトリエトキシシラン、1, 2-ビス (トリエトキシシリル) エテン、1, 2-ビス (トリメトキシシリル) エテン、1, 1-ビス (トリエトキシシリル) エタン、1, 1-ビス (トリメトキシシリル) エタン、1, 4-ビス (トリエトキシシリルエチル) ベンゼン、1, 4-ビス (トリメトキシシリルエチル) ベンゼン、1, 3-ビス (トリエトキシシリルエチル) ベンゼン又は 1, 3-ビス (トリメトキシシリルエチル) ベンゼンから構成される群から選択される 請求項 71 から 81 のいずれか一項の方法。

20

30

【請求項 83】

使用するアルコキシシランがテトラエトキシシランであり、使用するオルガノアルコキシシランが 1, 2-ビス (トリエトキシシリル) エタンである 請求項 71 から 82 のいずれか一項の方法。

【請求項 84】

オクタデシルトリメチルアンモニウムブロミドの濃度を 8 ~ 14 mM に維持する 請求項 71 から 83 のいずれか一項の方法。

【請求項 85】

オクタデシルトリメチルアンモニウムブロミドと三元ブロックコポリマーのモル比を 1 . 30 以上に維持

40

前記三元ブロックコポリマーは (PEO)₂₀ (PPO)₇₀ (PEO)₂₀ で表わされ、ここで PEO はポリエチレンオキシド反復単位であり、PPO はポリプロピレンオキシド反復単位である、請求項 71 から 84 のいずれか一項の方法。

【請求項 86】

オルガノアルコキシシランに対するアルコキシシランのモル比が 30 : 1 から 1 : 30 である 請求項 71 から 85 のいずれか一項の方法。

【請求項 87】

アルコキシシラン、オルガノアルコキシシラン又はその組合せをエタノールで予め希釈する 請求項 71 から 86 のいずれか一項の方法。

50

【請求項 8 8】

アルコキシシラン、オルガノアルコキシシラン又はその組合せの予め希釈したエタノール溶液を 5 ～ 5 0 0 μ L / 分の速度で添加する請求項 7 1 から 8 7のいずれか一項の方法。

【請求項 8 9】

反応容量に対する粒子表面積 (m^2) の一定の比を維持するために必要な速度から反応容量に対する粒子容量 (m^3) の一定の比を維持するために必要な速度までの範囲内でエタノール、水、水酸化アンモニウム、イオン性界面活性剤及び非イオン性界面活性剤を含有する二次溶液を添加する請求項 7 1 から 8 8のいずれか一項の方法。

【請求項 9 0】

酸、水もしくは有機溶媒による抽出、オゾン分解処理、 $< 5 0 0 ^\circ C$ の熱処理又は $5 0 0 \sim 1 0 0 0 ^\circ C$ の熱処理の 1 種以上により界面活性剤混合物を除去する請求項 7 1 から 8 9のいずれか一項の方法。

【請求項 9 1】

酸抽出とオゾン分解処理の併用により界面活性剤混合物を除去する請求項 9 0の方法。

【請求項 9 2】

アルコキシシラン、オルガノアルコキシシラン、ナノ粒子、ポリオルガノアルコキシシロキサン又はその組合せを使用して多孔質シェル材料の各層を適用し、

a) エタノール、水又は水酸化アンモニウムを含有する反応混合物中で実質的に非多孔質のコア上にシロキサン前駆体を縮合させ、非多孔質ハイブリッド無機／有機シェル材料を形成する工程；及び

b) ハイブリッド基の抽出、分解、酸化、加水分解、脱保護もしくは変換又はその組合せにより気孔を導入する工程

を含む請求項 5 7 から 9 1のいずれか一項の表面多孔質材料の製造方法。

【請求項 9 3】

使用するアルコキシシランがテトラメトキシシラン又はテトラエトキシシランから構成される群から選択される請求項 9 2の方法。

【請求項 9 4】

オルガノシロキサンがフェニルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルエチルトリエトキシシラン、フェニルエチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、1, 4-ビス(トリエトキシシリル)ベンゼン、1, 4-ビス(トリメトキシシリル)ベンゼン、1, 3-ビス(トリエトキシシリル)ベンゼン、1, 3-ビス(トリメトキシシリル)ベンゼン、1, 8-ビス(トリエトキシシリル)オクタン、1, 8-ビス(トリメトキシシリル)オクタン、1, 2-ビス(トリメトキシシリル)エタン、1, 2-ビス(トリエトキシシリル)エタン、1, 2-ビス(メチルジエトキシシリル)エタン、1, 2-ビス(メチルジメトキシシリル)エタン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、メルカプトプロピルトリメトキシシラン、メルカプトプロピルトリエトキシシラン、1, 2-ビス(トリエトキシシリル)エテン、1, 2-ビス(トリメトキシシリル)エテン、1, 1-ビス(トリエトキシシリル)エタン、1, 1-ビス(トリメトキシシリル)エタン、1, 4-ビス(トリエトキシシリルエチル)ベンゼン、1, 4-ビス(トリメトキシシリルエチル)ベンゼン、1, 3-ビス(トリエトキシシリルエチル)ベンゼン又は1, 3-ビス(トリメトキシシリルエチル)ベンゼン、オクタデシルトリメトキシシラン、オクタデシルトリエトキシシラン、オクチルトリメトキシシラン、オクチルトリエトキシシラン、ドデシルトリメトキシシラン及びドデシルトリエトキシシランから構成される群からの 1 種以上として選択される請求項 9 2の方法。

【請求項 9 5】

使用するアルコキシシランがテトラエトキシシランであり、使用するオルガノアルコキシシランがオクタデシルトリメトキシシランである請求項 9 2の方法。

10

20

30

40

50

【請求項 9 6】

アルコキシシラン、1 種以上のオルガノアルコキシシラン又はその組合せをエタノールで予め希釈する請求項 9 2 から 9 5 のいずれか一項の方法。

【請求項 9 7】

アルコキシシラン、1 種以上のオルガノアルコキシシラン又はその組合せの予め希釈したエタノール溶液を 5 ～ 5 0 0 μ L / 分の速度で添加する請求項 9 6 の方法。

【請求項 9 8】

反応容量に対する粒子表面積 (m^2) の比を一定に維持するために必要な速度から反応容量に対する粒子容量 (m^3) の比を一定に維持するために必要な速度までの範囲内でエタノール、水及び水酸化アンモニウムを含有する二次溶液を添加する請求項 9 2 から 9 7 のいずれか一項の方法。

10

【請求項 9 9】

酸、水もしくは有機溶媒による抽出、オゾン分解処理、 $< 5 0 0 ^\circ C$ の熱処理又は $5 0 0 \sim 1 0 0 0 ^\circ C$ の熱処理の 1 種以上によるハイブリッド基の抽出、分解、加水分解、脱保護又は変換により気孔を導入する請求項 9 2 から 9 8 のいずれか一項の方法。

【請求項 1 0 0】

酸抽出、オゾン分解処理及び／又は $< 5 0 0 ^\circ C$ の熱処理の併用によるハイブリッド基の抽出、分解、加水分解、脱保護又は変換により気孔を導入する請求項 9 2 から 9 9 のいずれか一項の方法。

20

【請求項 1 0 1】

式 X X :

(D)_d (E)_e (F)_f (式 X X)

[式中、

- a) $d + e + f = 1$ であり、
- b) D は初期縮合後の 1 種以上の無機成分であり、
- c) E は初期縮合後の 1 種以上のハイブリッド成分であり、
- d) F は表面多孔質層の気孔率を増加させるために更に反応させることができる初期縮合後の 1 種以上のハイブリッド成分である]

の混合物を使用して各層を適用する請求項 5 7 から 1 0 0 のいずれか一項の方法。

【請求項 1 0 2】

30

初期縮合後の無機成分 (D) の前駆体がケイ素、チタン、ジルコニウム又はアルミニウムの酸化物、水酸化物、エトキシド、メトキシド、プロポキシド、イソプロポキシド、ブトキシド、sec-ブトキシド、tert-ブトキシド、イソブトキシド、フェノキシド、エチルヘキシルオキシド、2-メチル-2-ブトキシド、ノニルオキシド、イソオクチルオキシド、グリコール酸塩、カルボン酸塩、硝酸塩、塩化物及びその混合物から選択される請求項 1 0 1 の方法。

【請求項 1 0 3】

初期縮合後の無機成分 (D) の前駆体がテトラエトキシシラン、テトラメトキシシラン、メチルチタントリイソプロポキシド、メチルチタントリフェノキシド、チタンアリルアセトアセテートトリイソプロポキシド、チタンメタクリレートトリイソプロポキシド、チタンメタクリルオキシエチルアセトアセテートトリイソプロポキシド、ペンタメチルシクロペンタジエニルチタントリメトキシド、ペンタメチルシクロペンタジエニルチタントリクロリド及びジルコニウムメタクリルオキシエチルアセトアセテートトリ-n-プロポキシドから選択される請求項 1 0 1 の方法。

40

【請求項 1 0 4】

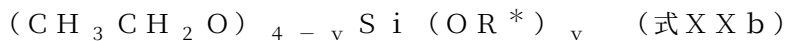
初期縮合後のハイブリッド成分 (E) の前駆体が 1, 2-ビス (トリエトキシシリル) エタン、1, 2-ビス (トリメトキシシリル) エタン、1, 4-ビス (トリエトキシシリル) ベンゼン、1, 4-ビス (トリメトキシシリル) ベンゼン、1, 3-ビス (トリエトキシシリル) ベンゼン、1, 3-ビス (トリメトキシシリル) ベンゼン、1, 3, 5-トリリス (トリエトキシシリル) ベンゼン、1, 3, 5-トリリス (トリメトキシシリル) ベン

50

ゼン及びビス（４－トリエトキシシリルフェニル）ジエトキシシランから選択される請求項１０１の方法。

【請求項１０５】

表面多孔質層の気孔率を増加するために更に反応させることができる初期縮合後のハイブリッド成分（Ｆ）の前駆体がフェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、アセチルオキシエチルトリメトキシシラン、アセチルオキシエチルトリエトキシシラン、クロロエチルトリエトキシシラン、クロロエチルトリメトキシシラン、メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、メタクリルオキシプロピルトリエトキシシラン、プロモエチルトリメトキシシラン、プロモエチルトリエトキシシラン、フルオロトリエトキシシラン、フルオロトリメトキシシラン、及び



型のアルコキシシランから選択され、上記式中、

R*は対応するオクタデシル、ドデシル、オクチル、２－エトキシエチル又は３－エチル－３－ペンチル基であり、

vは１～４の整数である

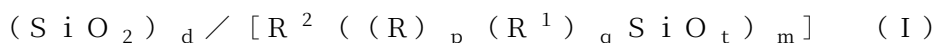
請求項１０１の方法。

【請求項１０６】

プロト脱シリル化、加水分解、脱保護、酸抽出、＜５００℃の熱処理、酸化、オゾン分解又は分解によるハイブリッド基Ｆの反応により気孔を導入する請求項１０５の方法。

【請求項１０７】

コアの表面付近のハイブリッド含量を高くしたハイブリッドコアの製造方法であって、オルガノシロキサン、オルガノシロキサンとアルコキシシランの混合物、ポリオルガノアルコキシシラン、ハイブリッド無機／有機周囲材料又はその組合せを使用して形成した１層以上で非多孔質シリカコアを修飾し、得られる前記ハイブリッドコアの細孔容積が０．１０ｃｍ^３／ｇ未満であり、得られる前記ハイブリッドコアが、式：



[式中、

R及びR^１は各々独立してC_１－C_{１８}アルコキシ、C_１－C_{１８}アルキル、C_１－C_１_８アルキル、C_２－C_１_８アルケニル、C_２－C_１_８アルキニル、C_３－C_１_８シクロアルキル、C_１－C_１_８ヘテロシクロアルキル、C_５－C_１_８アリール、C_５－C_１_８アリールオキシ又はC_１－C_１_８ヘテロアリールであり；

R^２はC_１－C_１_８アルキル、C_２－C_１_８アルケニル、C_２－C_１_８アルキニル、C_３－C_１_８シクロアルキル、C_１－C_１_８ヘテロシクロアルキル、C_５－C_１_８アリール、C_１－C_１_８ヘテロアリール又は不在であり；各R^２は２個以上のケイ素原子と結合しており；

p及びqは各々独立して０．０から３．０であり、

tは０．５、１．０又は１．５であり；

dは０から３０であり；

mは１～２０の整数であり；

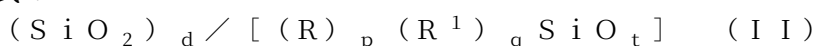
R、R^１及びR^２は場合により置換されており；

但し、（１）R^２が不在のとき、m＝１及びt＝（４－（p＋q））／２（但し、０＜p＋q≤３）であり；及び

（２）R^２が存在するとき、m＝２～２０及びt＝（３－（p＋q））／２（但し、p＋q≤２）である]

を有するか、

式：



[式中、

10

20

30

40

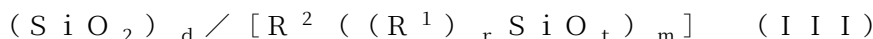
50

R 及び R¹ は各々独立して C₁ - C₁₈ アルコキシ、C₁ - C₁₈ アルキル、C₁ - C₁₈ アルキル、C₂ - C₁₈ アルケニル、C₂ - C₁₈ アルキニル、C₃ - C₁₈ シクロアルキル、C₁ - C₁₈ ヘテロシクロアルキル、C₅ - C₁₈ アリール、C₅ - C₁₈ アリールオキシ又は C₁ - C₁₈ ヘテロアリールであり；

d は 0 から 30 であり；

p 及び q は各々独立して 0.0 から 3.0 であり、但し、p + q = 1 のとき、t = 1.5 であり；p + q = 2 のとき、t = 1 であり；又は p + q = 3 のとき、t = 0.5 である] を有するか、

式：



10

[式中、

R¹ は C₁ - C₁₈ アルコキシ、C₁ - C₁₈ アルキル、C₁ - C₁₈ アルキル、C₂ - C₁₈ アルケニル、C₂ - C₁₈ アルキニル、C₃ - C₁₈ シクロアルキル、C₁ - C₁₈ ヘテロシクロアルキル、C₅ - C₁₈ アリール、C₅ - C₁₈ アリールオキシ又は C₁ - C₁₈ ヘテロアリールであり；

R² は C₁ - C₁₈ アルキル、C₂ - C₁₈ アルケニル、C₂ - C₁₈ アルキニル、C₃ - C₁₈ シクロアルキル、C₁ - C₁₈ ヘテロシクロアルキル、C₅ - C₁₈ アリール、C₁ - C₁₈ ヘテロアリール又は不在であり；各 R² は 2 個以上のケイ素原子と結合しており；

d は 0 から 30 であり；

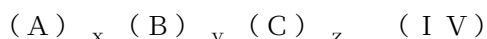
20

r は 0、1 又は 2 であり、但し、r = 0 のとき、t = 1.5 であり；r = 1 のとき、t = 1 であり；又は r = 2 のとき、t = 0.5 であり；並びに

m は 1 ~ 20 の整数である]

を有するか、

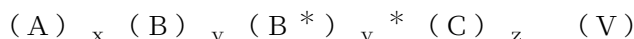
式：



[式中、反復単位 A、B 及び C の順序はランダム、ブロック又はランダムとブロックの組合せとすることができ；A は有機結合を介して 1 以上の反復単位 A 又は B と共有結合した有機反復単位であり；B は無機シロキサン結合を介して 1 以上の反復単位 B 又は C と結合しており、並びに更に有機結合を介して 1 以上の反復単位 A 又は B と結合していてもよいオルガノシロキサン反復単位であり；C は無機結合を介して 1 以上の反復単位 B 又は C と結合した無機反復単位であり；x 及び y は正の数であり、並びに z は負以外の数であり、x + y + z = 1 である。] を有するか、または、

30

式：



[式中、反復単位 A、B、B* 及び C の順序はランダム、ブロック又はランダムとブロックの組合せとすることができ；A は有機結合を介して 1 以上の反復単位 A 又は B と共有結合した有機反復単位であり；B は無機シロキサン結合を介して 1 以上の反復単位 B 又は B* 又は C と結合しており、並びに更に有機結合を介して 1 以上の反復単位 A 又は B と結合していてもよいオルガノシロキサン反復単位であり；B* は無機シロキサン結合を介して 1 以上の反復単位 B 又は B* 又は C と結合したオルガノシロキサン反復単位であり、B* は反応性（即ち重合性）有機成分をもたず、並びに更に重合後に脱保護され得る保護官能基をもっているオルガノシロキサン反復単位であり；C は無機結合を介して 1 以上の反復単位 B 又は B* 又は C と結合した無機反復単位であり；x 及び y は正の数であり、並びに z は負以外の数であり、x + y + z = 1 である。] を有する

40

ことを特徴とする、方法。

【請求項 108】

前記プロセスで 1 ~ 15 層を形成する請求項 57 から 107 のいずれか一項の方法。

【請求項 109】

2 ~ 5 層を形成する請求項 108 の方法。

50

【請求項 1 1 0】

1～2層を形成する請求項 1 0 8 の方法。

【請求項 1 1 1】

酸抽出、分級、オゾン分解処理、水熱処理、酸処理又はその組合せにより表面多孔質材料を最適化させる請求項 5 7 から 1 1 0 のいずれか一項の表面多孔質材料の製造方法。

【請求項 1 1 2】

更に表面多孔質材料を表面修飾する工程を含む請求項 5 7 から 1 1 1 のいずれか一項の表面多孔質材料の製造方法。

【請求項 1 1 3】

ポリマーコーティング；

有機基修飾とシラノール基修飾の併用によるポリマーコーティング；

有機基修飾とポリマーコーティングの併用；

シラノール基修飾とポリマーコーティングの併用；

材料の有機基と修飾剤の間の有機共有結合の形成；又は

有機基修飾とシラノール基修飾とポリマーコーティングの併用

により表面修飾を行う請求項 1 1 2 の表面多孔質材料の製造方法。

【請求項 1 1 4】

細孔容積が $0.10 \text{ cm}^3 / \text{g}$ 未満である実質的に非多孔質の材料の気孔率を増加させる方法であって、

a.) 細孔容積が $0.10 \text{ cm}^3 / \text{g}$ 未満である実質的に非多孔質のハイブリッドコア材料を準備する工程；及び

b.) 前記コア材料に 1 層以上の多孔質シェル材料を適用し、表面多孔質材料を形成する工程

を含み、

前記ハイブリッドコア材料が、

式：

$$(\text{SiO}_2)_d / [\text{R}^2 ((\text{R})_p (\text{R}^1)_q \text{SiO}_t)_m] \quad (\text{I})$$

[式中、

R 及び R^1 は各々独立して $\text{C}_1 - \text{C}_{18}$ アルコキシ、 $\text{C}_1 - \text{C}_{18}$ アルキル、 $\text{C}_1 - \text{C}_{18}$ アルキル、 $\text{C}_2 - \text{C}_{18}$ アルケニル、 $\text{C}_2 - \text{C}_{18}$ アルキニル、 $\text{C}_3 - \text{C}_{18}$ シクロアルキル、 $\text{C}_1 - \text{C}_{18}$ ヘテロシクロアルキル、 $\text{C}_5 - \text{C}_{18}$ アリール、 $\text{C}_5 - \text{C}_{18}$ アリールオキシ又は $\text{C}_1 - \text{C}_{18}$ ヘテロアリールであり；

R^2 は $\text{C}_1 - \text{C}_{18}$ アルキル、 $\text{C}_2 - \text{C}_{18}$ アルケニル、 $\text{C}_2 - \text{C}_{18}$ アルキニル、 $\text{C}_3 - \text{C}_{18}$ シクロアルキル、 $\text{C}_1 - \text{C}_{18}$ ヘテロシクロアルキル、 $\text{C}_5 - \text{C}_{18}$ アリール、 $\text{C}_1 - \text{C}_{18}$ ヘテロアリール又は不在であり；各 R^2 は 2 個以上のケイ素原子と結合しており；

p 及び q は各々独立して 0.0 から 3.0 であり、

t は 0.5、1.0 又は 1.5 であり；

d は 0 から 30 であり；

m は 1～20 の整数であり；

R、 R^1 及び R^2 は場合により置換されており；

但し、(1) R^2 が不在のとき、 $m = 1$ 及び $t = (4 - (p + q)) / 2$ (但し、 $0 < p + q \leq 3$) であり；及び

(2) R^2 が存在するとき、 $m = 2 \sim 20$ 及び $t = (3 - (p + q)) / 2$ (但し、 $p + q \leq 2$) である]

を有するか、

式：

$$(\text{SiO}_2)_d / [(\text{R})_p (\text{R}^1)_q \text{SiO}_t] \quad (\text{II})$$

[式中、

R 及び R^1 は各々独立して $\text{C}_1 - \text{C}_{18}$ アルコキシ、 $\text{C}_1 - \text{C}_{18}$ アルキル、 $\text{C}_1 - \text{C}_{18}$ アルキル、 $\text{C}_2 - \text{C}_{18}$ アルケニル、 $\text{C}_2 - \text{C}_{18}$ アルキニル、 $\text{C}_3 - \text{C}_{18}$ シクロアルキル、 $\text{C}_1 - \text{C}_{18}$ ヘテロシクロアルキル、 $\text{C}_5 - \text{C}_{18}$ アリール、 $\text{C}_5 - \text{C}_{18}$ アリールオキシ又は $\text{C}_1 - \text{C}_{18}$ ヘテロアリールであり；

10

20

30

40

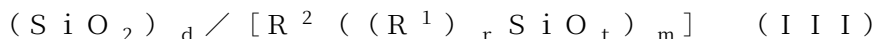
50

₈ アルキル、C₂－C₁₈ アルケニル、C₂－C₁₈ アルキニル、C₃－C₁₈ シクロアルキル、C₁－C₁₈ ヘテロシクロアルキル、C₅－C₁₈ アリール、C₅－C₁₈ アリールオキシ又はC₁－C₁₈ ヘテロアリールであり；

dは0から30であり；

p及びqは各々独立して0.0から3.0であり、但し、p+q=1のとき、t=1.5であり；p+q=2のとき、t=1であり；又はp+q=3のとき、t=0.5である]を有するか、

式：



[式中、

R¹はC₁－C₁₈ アルコキシ、C₁－C₁₈ アルキル、C₁－C₁₈ アルキル、C₂－C₁₈ アルケニル、C₂－C₁₈ アルキニル、C₃－C₁₈ シクロアルキル、C₁－C₁₈ ヘテロシクロアルキル、C₅－C₁₈ アリール、C₅－C₁₈ アリールオキシ又はC₁－C₁₈ ヘテロアリールであり；

R²はC₁－C₁₈ アルキル、C₂－C₁₈ アルケニル、C₂－C₁₈ アルキニル、C₃－C₁₈ シクロアルキル、C₁－C₁₈ ヘテロシクロアルキル、C₅－C₁₈ アリール、C₁－C₁₈ ヘテロアリール又は不在であり；各R²は2個以上のケイ素原子と結合しており；

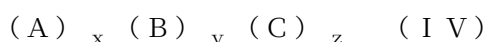
dは0から30であり；

rは0、1又は2であり、但し、r=0のとき、t=1.5であり；r=1のとき、t=1であり；又はr=2のとき、t=0.5であり；並びに

mは1～20の整数である]

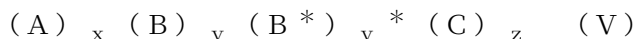
を有するか、

式：



[式中、反復単位A、B及びCの順序はランダム、ブロック又はランダムとブロックの組合せとすることができ；Aは有機結合を介して1以上の反復単位A又はBと共有結合した有機反復単位であり；Bは無機シロキサン結合を介して1以上の反復単位B又はCと結合しており、並びに更に有機結合を介して1以上の反復単位A又はBと結合していてもよいオルガノシロキサン反復単位であり；Cは無機結合を介して1以上の反復単位B又はCと結合した無機反復単位であり；x及びyは正の数であり、並びにzは負以外の数であり、x+y+z=1である。]を有するか、または、

式：



[式中、反復単位A、B、B*及びCの順序はランダム、ブロック又はランダムとブロックの組合せとすることができ；Aは有機結合を介して1以上の反復単位A又はBと共有結合した有機反復単位であり；Bは無機シロキサン結合を介して1以上の反復単位B又はB*又はCと結合しており、並びに更に有機結合を介して1以上の反復単位A又はBと結合していてもよいオルガノシロキサン反復単位であり；B*は無機シロキサン結合を介して1以上の反復単位B又はB*又はCと結合したオルガノシロキサン反復単位であり、B*は反応性（即ち重合性）有機成分をもたず、並びに更に重合後に脱保護され得る保護官能基をもっているよいオルガノシロキサン反復単位であり；Cは無機結合を介して1以上の反復単位B又はB*又はCと結合した無機反復単位であり；x及びyは正の数であり、並びにzは負以外の数であり、x+y+z=1である。]を有する

ことを特徴とする、方法。

【請求項115】

多孔質シェル材料の各層が独立して多孔質無機／有機ハイブリッド材料、多孔質シリカ、多孔質複合材料又はその混合物から選択される請求項114の実質的に非多孔質の材料の気孔率を増加させる方法。

【請求項116】

10

20

30

40

50

請求項 1 から 5 6 のいずれか一項の表面多孔質材料を含む固定相を有する分離装置。

【請求項 1 1 7】

前記装置がクロマトグラフィーカラム、薄層プレート、濾過膜、マイクロフルイディク分離装置、試料清浄化装置、固相担体、固相抽出装置、マイクロチップ分離装置及びマイクロタイタープレートから構成される群から選択される請求項 1 1 6 の分離装置。

【請求項 1 1 8】

分離装置が固相抽出、高圧液体クロマトグラフィー、超高压液体クロマトグラフィー、コンビナトリアルケミストリー、合成、バイオアッセイ、超高性能液体クロマトグラフィー、超高速液体クロマトグラフィー、超高压液体クロマトグラフィー、超臨界流体クロマトグラフィー及び質量分析から構成される群から選択される用途に有用である請求項 1 1 7 の分離装置。

10

【請求項 1 1 9】

分離装置がバイオアッセイに有用であり、バイオアッセイがアフィニティーアッセイ又はイオン交換アッセイである請求項 1 1 8 の分離装置。

【請求項 1 2 0】

a) 充填材を受容するための円筒形内部を有するカラム、及び

b) 請求項 1 から 5 6 のいずれか一項の表面多孔質材料を含む充填クロマトグラフィーベッドを含むクロマトグラフィーカラム。

【請求項 1 2 1】

20

a) 充填材を受容するための内部チャネル、及び

b) 請求項 1 から 5 6 のいずれか一項の表面多孔質材料を含む充填クロマトグラフィーベッドを含むクロマトグラフィー装置。

【請求項 1 2 2】

請求項 1 から 5 6 のいずれか一項の表面多孔質材料と使用説明書を含むキット。

【請求項 1 2 3】

説明書が分離装置用である請求項 1 2 2 のキット。

【請求項 1 2 4】

分離装置がクロマトグラフィーカラム、薄層プレート、マイクロフルイディク分離装置、固相抽出装置、濾過膜、試料清浄化装置及びマイクロタイタープレートから構成される群から選択される請求項 1 2 3 のキット。

30

【発明の詳細な説明】

【背景技術】

【0001】

表面多孔質粒子（ペリキュラー、融合コア又はコア－シェル粒子とも言う）は 1970 年代にクロマトグラフィー用吸着材として日常的に使用されていた。これらの初期の表面多孔質材料は輪郭の明確でない多分散非多孔質シリカコア（ $> 20 \mu\text{m}$ ）の表面にシリカゾルを吸着させることにより作製された多孔質薄層を有するものであった。ゾル溶液を粒子ベッドにスプレーコーティング又は流す方法が広く使用されていた。Kirkland はこの時代を通して表面多孔質粒子の使用について詳しく検討し、1970 年代に Zipax の商品名の表面多孔質材料の開発に寄与した。Kirkland の業績については Unger により記載されている（Journal of Chromatography A, 1060（2004）1）。

40

【0002】

表面多孔質粒子は過去 5 年間に非常に活発な研究分野となっている。テトラアルコキシシランと YSi(OR)_3 （式中、Y はアルキル又はアリール基を含み、R はメトキシ又はエトキシである）型のオルガノシランの混合縮合を使用する 1 件の従来報告が完全多孔質（EP84, 979B1, 1996）及び表面多孔質粒子（Advanced Materials 1998, 10, 1036）の両者について Unger により報告されて

50

いる。これらの粒子はUPLCで有効に使用するのに十分なサイズ(1~2 μm)でないばかりか、クロマトグラフィー強化性細孔形状でもない。Kirkland(米国出願第20070189944号)により交互吸着(Layer-by-Layer)アプローチ(LBL)を使用して分布の狭い表面多孔質粒子が報告されているが、これらの粒子は真球度の高い球状ではない。界面活性剤を利用した他のアプローチでは低収率で分布の狭い完全多孔質粒子を得られる場合もあるが、これらのアプローチはクロマトグラフィー強化性細孔形状をもつ単分散球状表面多孔質粒子を製造するためには使用されていない。

【0003】

現代の市販表面多孔質粒子は粒径の小さい(<2 μm)単分散球状高純度非多孔質シリカコアを使用している。多孔質層を形成し、これらの粒子を最終粒径1.7~2.7 μmまで成長させる。特定用途(例えば低分子と高分子の分離)に合わせて多孔質層の厚さと細孔直径を最適化させる。高分子電解質、界面活性剤又は結合剤(合成中に添加された他の試薬)を除去し、HPLC又はUPLC用途に使用できるように粒子を強化するために、これらの材料を焼成する(大気中で500~1000℃)。更に細孔拡大、酸処理、再水酸化及び結合工程も報告されている。

10

【0004】

表面多孔質材料の評価(例えばJournal of Chromatography A, 1217(2010)1604-1615; Journal of Chromatography A, 1217(2010)1589-1603)によると、これらの表面多孔質材料を充填したカラムを使用してカラム性能の改良を達成できるようである。理論に限定するものではないが、van Deemterの式の改善と熱伝導率の改善が認められた。コーク大学も表面多孔質粒子について最近特許出願している(WO2010/061367A2)。

20

【0005】

報告されているこれらの表面多孔質粒子法は様々であるが、予め形成しておいたゾルの積層(例えばAMT法)又は高純度テトラアルコキシシランモノマーを使用する成長(例えばコーク大学法)として分類することができる。AMT法とコーク大学法は遠心後に再分散を使用する反復インプロセスワークアップ(7回超)を含む点において類似している。AMT法では、これは正電荷をもつ高分子電解質と負電荷をもつシリカゾルの交互層を適用する交互吸着アプローチの要件である。コーク大学法では、再シード及び凝集イベントを抑制するためにインプロセスワークアップを使用している。このアプローチにより製造された粒子は粒子表面が滑らかであり、FIB/SEM解析によると成層が顕著である。どちらのアプローチも多孔質層の増加と共に粒径が増加する同様の球状単分散シリカコアを使用しているが、表面多孔質粒子の最終粒子形態が相違する。AMT法は図8に示すように表面形態がでこぼこになり、多孔質層の厚さが一定でない。表面形態のこの相違はゾルの初期積層の差異に起因すると思われる。特筆すべき点として、どちらの方法も添加剤(高分子電解質又は界面活性剤)を除去してその表面多孔質粒子の機械的性質を改善するために大気中での高温熱処理を使用している。ハイブリッド材料は600℃を超えると熱安定でなくなるため、このアプローチはハイブリッド表面多孔質粒子の形成には適用できない。

30

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】欧州特許第84,979号明細書

【特許文献2】米国特許出願公開第2007/0189944号明細書

【特許文献3】国際公開第2010/061367号

【非特許文献】

【0007】

【非特許文献1】Journal of Chromatography A, 1060(2004)1

50

【非特許文献2】Advanced Materials 1998, 10, 1036

【非特許文献3】Journal of Chromatography A, 1217 (2010) 1604-1615

【非特許文献4】Journal of Chromatography A, 1217 (2010) 1589-1603

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

粒度分布の狭い多孔質クロマトグラフィー粒子の合成はクロマトグラフィー分離に極めて有益であると期待される。このような粒子はカラム効率と背圧のバランスが最適になることが望ましい。単分散表面多孔質シリカ粒子については文献に記載されているが、これらの粒子はクロマトグラフィー強化性細孔形状と多くのクロマトグラフィー用途に望ましい細孔直径を示さない。従って、望ましい細孔直径とクロマトグラフィー強化性細孔形状をもちながら粒度分布の狭い多孔質材料を製造できる方法が依然として必要とされている。同様に、高pH移動相に対する化学的安定性を改善させた粒度分布の狭い多孔質材料を製造できる製法も依然として必要とされている。

10

【課題を解決するための手段】

【0009】

1態様において、本発明は実質的に非多孔質の無機／有機ハイブリッドコアと前記コアを包囲する1層以上の多孔質シェル材料を含む表面多孔質材料を提供する。

20

【0010】

所定実施形態において、本発明の材料は表面多孔質粒子から構成される。他の実施形態において、本発明の材料は表面多孔質モノリスから構成される。

【0011】

所定実施形態において、本発明の材料は粒度分布が実質的に狭い。特定実施形態において、材料の粒径の d_{90}/d_{10} 比は1.00～1.55、1.00～1.10、又は1.05～1.10である。特定実施形態において、コアは粒度分布が実質的に狭い。特定実施形態において、コアの粒径の d_{90}/d_{10} 比は1.00～1.55、1.00～1.10、又は1.05～1.10である。

30

【0012】

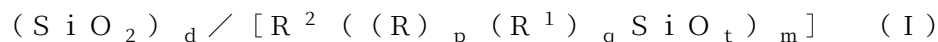
所定実施形態において、本発明の材料はクロマトグラフィー強化性細孔形状をもつ。

【0013】

他の実施形態において、本発明の材料は小集団のマイクロポアをもつ。

【0014】

所定実施形態において、本発明の材料は式：



[式中、

R及びR¹は各々独立してC₁－C₁₈アルコキシ、C₁－C₁₈アルキル、C₁－C₁₈アルキル、C₂－C₁₈アルケニル、C₂－C₁₈アルキニル、C₃－C₁₈シクロアルキル、C₁－C₁₈ヘテロシクロアルキル、C₅－C₁₈アリール、C₅－C₁₈アリールオキシ又はC₁－C₁₈ヘテロアリールであり；

40

R²はC₁－C₁₈アルキル、C₂－C₁₈アルケニル、C₂－C₁₈アルキニル、C₃－C₁₈シクロアルキル、C₁－C₁₈ヘテロシクロアルキル、C₅－C₁₈アリール、C₁－C₁₈ヘテロアリール又は不在であり；各R²は2個以上のケイ素原子と結合しており；

p及びqは各々独立して0.0～3.0であり、

tは0.5、1.0又は1.5であり；

dは0～約30であり；

mは1～20の整数であり；

R、R¹及びR²は場合により置換されており；

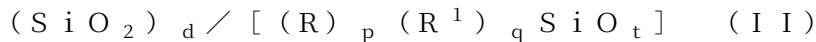
50

但し、(1) R^2 が不在のとき、 $m=1$ 及び $t=(4-(p+q))/2$ (但し、 $0 < p+q \leq 3$) であり；

(2) R^2 が存在するとき、 $m=2 \sim 20$ 及び $t=(3-(p+q))/2$ (但し、 $p+q \leq 2$) である] を有するハイブリッドコアを含む。

【0015】

他の実施形態において、本発明の材料は式：



[式中、

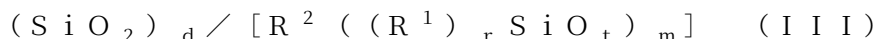
R 及び R^1 は各々独立して C_1-C_{18} アルコキシ、 C_1-C_{18} アルキル、 C_1-C_{18} アルケニル、 C_2-C_{18} アルケニル、 C_2-C_{18} アルキニル、 C_3-C_{18} シクロアルキル、 C_1-C_{18} ヘテロシクロアルキル、 C_5-C_{18} アリール、 C_5-C_{18} アリールオキシ又は C_1-C_{18} ヘテロアリールであり；

d は $0 \sim$ 約 30 であり；

p 及び q は各々独立して $0.0 \sim 3.0$ であり、但し、 $p+q=1$ のとき、 $t=1.5$ であり； $p+q=2$ のとき、 $t=1$ であり；又は $p+q=3$ のとき、 $t=0.5$ である] を有するハイブリッドコアを含む。

【0016】

更に他の実施形態において、本発明の材料は式：



[式中、

R^1 は C_1-C_{18} アルコキシ、 C_1-C_{18} アルキル、 C_1-C_{18} アルケニル、 C_2-C_{18} アルケニル、 C_2-C_{18} アルキニル、 C_3-C_{18} シクロアルキル、 C_1-C_{18} ヘテロシクロアルキル、 C_5-C_{18} アリール、 C_5-C_{18} アリールオキシ又は C_1-C_{18} ヘテロアリールであり；

R^2 は C_1-C_{18} アルキル、 C_2-C_{18} アルケニル、 C_2-C_{18} アルキニル、 C_3-C_{18} シクロアルキル、 C_1-C_{18} ヘテロシクロアルキル、 C_5-C_{18} アリール、 C_1-C_{18} ヘテロアリール又は不在であり；各 R^2 は 2 個以上のケイ素原子と結合しており；

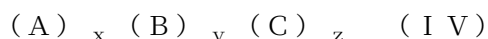
d は $0 \sim$ 約 30 であり；

r は $0, 1$ 又は 2 であり、但し、 $r=0$ のとき、 $t=1.5$ であり； $r=1$ のとき、 $t=1$ であり；又は $r=2$ のとき、 $t=0.5$ であり；

m は $1 \sim 20$ の整数である] を有するハイブリッドコアを含む。

【0017】

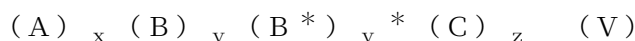
更に他の実施形態において、本発明の材料は式：



[式中、反復単位 A 、 B 及び C の順序はランダム、ブロック又はランダムとブロックの組合せとすることができ； A は有機結合を介して 1 以上の反復単位 A 又は B と共有結合した有機反復単位であり； B は無機シロキサン結合を介して 1 以上の反復単位 B 又は C と結合しており、更に有機結合を介して 1 以上の反復単位 A 又は B と結合していてもよいオルガノシロキサン反復単位であり； C は無機結合を介して 1 以上の反復単位 B 又は C と結合した無機反復単位であり； x 及び y は正の数であり、 z は負以外の数であり、但し、 $x+y+z=1$ である] を有するハイブリッドコアを含む。所定実施形態において、 $z=0$ のとき、 $0.002 \leq x/y \leq 210$ であり、 $z \neq 0$ のとき、 $0.0003 \leq y/z \leq 500$ 且つ $0.002 \leq x/(y+z) \leq 210$ である。

【0018】

他の実施形態において、本発明の材料は式：



[式中、反復単位 A 、 B 、 B^* 及び C の順序はランダム、ブロック又はランダムとブロックの組合せとすることができ； A は有機結合を介して 1 以上の反復単位 A 又は B と共有結合した有機反復単位であり； B は無機シロキサン結合を介して 1 以上の反復単位 B 又は B^*

*又はCと結合しており、更に有機結合を介して1以上の反復単位A又はBと結合していてもよいオルガノシロキサン反復単位であり；B*は無機シロキサン結合を介して1以上の反復単位B又はB*又はCと結合したオルガノシロキサン反復単位であり、なお、B*は反応性（即ち重合性）有機成分をもたず、更に重合後に脱保護され得る保護官能基をもっているてもよいオルガノシロキサン反復単位であり；Cは無機結合を介して1以上の反復単位B又はB*又はCと結合した無機反復単位であり；x及びyは正の数であり、zは負以外の数であり、但し、 $x + y + z = 1$ である]を有するハイブリッドコアを含む。所定実施形態において、 $z = 0$ のとき、 $0.002 \leq x / (y + y^*) \leq 210$ であり、 $z \neq 0$ のとき、 $0.0003 \leq (y + y^*) / z \leq 500$ 且つ $0.002 \leq x / (y + y^* + z) \leq 210$ である。

10

【0019】

所定実施形態において、多孔質シェル材料は多孔質シリカである。

【0020】

他の実施形態において、多孔質シェル材料は多孔質複合材料である。

【0021】

本発明の材料が2層以上の多孔質シェル材料を含む所定実施形態において、各層は独立して多孔質無機／有機ハイブリッド材料、多孔質シリカ、多孔質複合材料又はその混合物から選択される。

【0022】

所定実施形態において、本発明の材料のハイブリッドコアはコアの表面付近のハイブリッド含量が高い。

20

【0023】

他の実施形態において、本発明の材料のハイブリッドコアはコアの表面付近のハイブリッド含量が低い。

【0024】

所定実施形態において、本発明の材料は表面多孔質材料の表面付近のハイブリッド含量が高い。

【0025】

他の実施形態において、本発明の材料は表面多孔質材料の表面付近のハイブリッド含量が低い。

30

【0026】

所定実施形態において、本発明の材料は真球度の高い球状コア形態、ロッド状コア形態、湾曲ロッド状コア形態、トロイド状コア形態又はダンベル状コア形態である。

【0027】

特定実施形態において、本発明の材料は真球度の高い球状、ロッド状、湾曲ロッド状、トロイド状又はダンベル状コア形態の混合である。

【0028】

特定実施形態において、本発明の材料は同一サイズの完全多孔質シリカ粒子よりも熱伝導率が有意に高い。他の実施形態において、本発明の材料は同一サイズの表面多孔質シリカ粒子よりも熱伝導率が有意に高い。

40

【0029】

特定実施形態において、本発明の材料は同一サイズの完全多孔質シリカ粒子に比較して透過性を改善した充填ベッドを形成することが可能である。更に他の実施形態において、本発明の材料は同一サイズの表面多孔質シリカ粒子に比較して透過性を改善した充填ベッドを形成することが可能である。

【0030】

特定実施形態において、本発明の材料は同一サイズの未結合完全多孔質シリカ粒子に比較して高pH移動相に対する化学的安定性が改善される。更に他の実施形態において、本発明の材料は同一サイズの未結合表面多孔質シリカ粒子に比較して高pH移動相に対する化学的安定性が改善される。

50

【0031】

所定実施形態において、コアは粒径が $0.5 \sim 10 \mu\text{m}$ 、 $0.8 \sim 5.0 \mu\text{m}$ 、又は $1.3 \sim 3.0 \mu\text{m}$ である。

【0032】

他の実施形態において、各多孔質層は独立して非多孔質コアの表面に対して垂直に測定した場合に厚さが $0.05 \mu\text{m} \sim 5 \mu\text{m}$ であり、非多孔質コアの表面に対して垂直に測定した場合に厚さが $0.06 \mu\text{m} \sim 1 \mu\text{m}$ であり、又は非多孔質コアの表面に対して垂直に測定した場合に厚さが $0.20 \mu\text{m} \sim 0.70 \mu\text{m}$ である。

【0033】

特定実施形態において、本発明の材料は平均粒径が $0.8 \sim 10.0 \mu\text{m}$ 、 $1.1 \sim 5.0 \mu\text{m}$ 、又は $1.3 \sim 2.9 \mu\text{m}$ である。 10

【0034】

他の実施形態において、本発明の材料は細孔の平均直径が約 $25 \sim 600 \text{ \AA}$ 、約 $60 \sim 350 \text{ \AA}$ 、約 $80 \sim 300 \text{ \AA}$ 、又は約 $90 \sim 150 \text{ \AA}$ である。

【0035】

更に他の実施形態において、本発明の材料は平均細孔容積が約 $0.11 \sim 0.50 \text{ cm}^3/\text{g}$ 、約 $0.09 \sim 0.45 \text{ cm}^3/\text{g}$ 、又は約 $0.17 \sim 0.30 \text{ cm}^3/\text{g}$ である。

【0036】

更に他の実施形態において、本発明の材料は細孔表面積が約 $10 \text{ m}^2/\text{g} \sim 400 \text{ m}^2/\text{g}$ 、約 $15 \text{ m}^2/\text{g} \sim 300 \text{ m}^2/\text{g}$ 、又は約 $60 \text{ m}^2/\text{g} \sim 200 \text{ m}^2/\text{g}$ である。 20

【0037】

更に他の実施形態において、本発明の材料は表面修飾されている。特定実施形態において、本発明の材料は、

ポリマーコーティング；

有機基修飾とシラノール基修飾の併用によるポリマーコーティング；

有機基修飾とポリマーコーティングの併用；

シラノール基修飾とポリマーコーティングの併用；

材料の有機基と修飾剤の間の有機共有結合の形成；又は

有機基修飾とシラノール基修飾とポリマーコーティングの併用 30

により表面修飾されている。

【0038】

本発明の所定実施形態において、表面多孔質材料は平滑面をもつ。本発明の他の実施形態において、表面多孔質材料は粗面をもつ。

【0039】

別の態様において、本発明は表面多孔質材料の製造方法として、

a.) 実質的に非多孔質のハイブリッドコア材料を準備する工程と；

b.) 前記コア材料に1層以上の多孔質シェル材料を適用し、表面多孔質材料を形成する工程

を含む方法を提供する。 40

【0040】

所定実施形態において、表面多孔質材料の製造方法は更に、

c.) 表面多孔質材料の1種以上の特性を最適化させる工程を含む。

【0041】

他の実施形態において、多孔質シェル材料の各層は独立して多孔質無機／有機ハイブリッド材料、多孔質シリカ、多孔質複合材料又はその混合物から選択される。

【0042】

更に他の実施形態では、ゾル、高分子電解質又は化学分解性ポリマーを使用して多孔質シェル材料の各層を適用し、

a) ゾルは無機ゾル、ハイブリッドゾル、ナノ粒子又はその混合物であり； 50

b) 化学的抽出、分解もしくは500℃未満の温度の熱処理又はその組合せを使用して高分子電解質又は化学分解性ポリマーを材料から除去する。

【0043】

所定実施形態では、静電的又は酸／塩基相互作用によるイオン性基の形成により多孔質シェル材料の各層を適用し、

a) イオン性基をもつアルコキシシランと実質的に非多孔質のコアを予め結合させる工程と；

b) コアの表面のイオン性基に対して逆電荷のイオン性基をもつアルコキシシランと予め結合させた無機、ハイブリッド、ナノ粒子又はその混合物であるゾルで実質的に非多孔質のコアを処理する工程と；

c) 前の層のイオン性基に対して逆電荷のイオン性基をもつアルコキシシランと予め結合させた無機、ハイブリッド、ナノ粒子又はその混合物であるゾルを使用して材料上に適用層を形成する工程

を含む。

【0044】

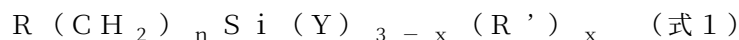
特定実施形態において、実質的に非多孔質のコア又はゾルを予め結合させる工程は酸もしくは塩基又は電荷をもつ高分子電解質による洗浄を含む。他の実施形態において、実質的に非多孔質のコア又はゾルを予め結合させる工程は利用可能 (accessible) なハイブリッド有機基の化学的変換を含む。

【0045】

更に他の実施形態において、利用可能なハイブリッド有機基はスルホン化、ニトロ化、アミノ化又はクロロメチル化後に酸化又はアミン含有基による求核置換によりイオン性基を形成することができる芳香族基である。更に他の実施形態において、利用可能なハイブリッド有機基は酸化、交差メタセシス又は重合によりイオン性基を形成することができるアルケン基である。特定実施形態において、利用可能なハイブリッド有機基は酸化、ラジカル適用、求核置換又は重合によりイオン性基を形成することができるチオール基である。

【0046】

更に他の実施形態において、実質的に非多孔質のコア又はゾルを予め結合させる工程は式1：



[式中、 $n=1\sim30$ 、有利には2～3であり；

x は0～3、有利には0であり；

Y は塩素、ジメチルアミノ、トリフラート、メトキシ、エトキシ又は長鎖アルコキシ基を表し；

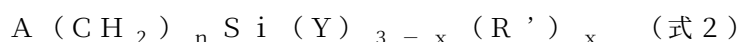
R は塩基性基を表し、(限定されないが) $-NH_2$ 、 $-N(R')H$ 、 $-N(R')_2$ 、 $-N(R')_3^+$ 、 $-NH(CH_2)_mNH_2$ 、 $-NH(CH_2)_mN(R')H$ 、 $-NH(CH_2)_mN(R')_2$ 、 $-NH(CH_2)_mN(R')_3^+$ 、ピリジル、イミダゾリル、ポリアミンを含み；

R' は独立してアルキル、分岐アルキル、アリール又はシクロアルキル基を表し；

m は2～6である]のイオン性基をもつアルコキシシランとの結合を含む。

【0047】

更に他の実施形態において、実質的に非多孔質のコア又はゾルを予め結合させる工程は式2：



[式中、 $n=1\sim30$ 、有利には2～3であり；

x は0～3、有利には0であり；

Y は塩素、ジメチルアミノ、トリフラート、メトキシ、エトキシ又は長鎖アルコキシ基を表し；

A は酸性基を表し、(限定されないが)スルホン酸、カルボン酸、リン酸、ボロン酸、ア

10

20

30

40

50

リールスルホン酸、アリールカルボン酸、アリールホスホン酸及びアリールボロン酸を含み；

R' は独立してアルキル、分岐アルキル、アリール又はシクロアルキル基を表す] のイオン性基をもつアルコキシシランとの結合を含む。

【0048】

特定実施形態では、高分子電解質又は化学分解性ポリマーを使用して多孔質シェル材料の各層を適用する。

【0049】

他の実施形態では、化学的抽出、分解もしくは500℃未満の温度の熱処理又はその組合せにより高分子電解質又は化学分解性ポリマーを材料から除去する。

10

【0050】

所定実施形態では、アルコキシシラン、オルガノアルコキシシラン、ナノ粒子、ポリオルガノアルコキシシロキサン又はその組合せを使用して多孔質シェル材料の各層を適用し、

a) エタノール、水及び水酸化アンモニウムを含み、更に場合により非イオン性界面活性剤、イオン性界面活性剤、高分子電解質又はポリマーも含有する反応混合物中で実質的に非多孔質のコア上にシロキサン前駆体を縮合させ、多孔質シェル材料を形成する工程と；

b) ハイブリッド基、イオン性界面活性剤又は非イオン性界面活性剤の抽出、分解、酸化、加水分解、脱保護もしくは変換又はその組合せにより気孔を導入する工程を含む。

20

【0051】

特定実施形態では、エタノール、水、水酸化アンモニウム、イオン性界面活性剤及び非イオン性界面活性剤を含有する溶液中でアルコキシシラン、オルガノアルコキシシラン、ナノ粒子、ポリオルガノアルコキシシロキサン又はその組合せを実質的に非多孔質のコア上に縮合させる。

【0052】

他の実施形態において、イオン性界面活性剤は $C_{10}-C_{30}N(R)_3^+X^-$ であり、式中、Rはメチル、エチル、プロピル、アルキル、フルオロアルキルであり；Xはハロゲン、水酸化物又は $R'SO_3^-$ もしくは $R'CO_2^-$ の形態であり、ここでR'はメチル、エチル、ブチル、プロピル、イソプロピル、tert-ブチル、アリール、トリル、ハロアルキル又はフルオロアルキル基である。

30

【0053】

更に他の実施形態において、イオン性界面活性剤はオクタデシルトリメチルアンモニウムブロミド、オクタデシルトリメチルアンモニウムクロリド、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロミド、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムクロリド、ドデシルトリメチルアンモニウムブロミド又はドデシルトリメチルアンモニウムクロリドである。

【0054】

特定実施形態では、イオン性界面活性剤の濃度を反応溶液中で5～17mM、又は所定実施形態では8～14mMに維持する。

【0055】

40

他の実施形態において、非イオン性界面活性剤は二元ブロック又は三元ブロックコポリマーである。所定実施形態において、コポリマーは $(PEO)_x(PPO)_y(PEO)_x$ であり、式中、

PEOはポリエチレンオキシド反復単位であり、

PPOはポリプロピレンオキシド反復単位であり、

xは5～106の整数であり、

yは30～85の整数である。

【0056】

特定実施形態において、三元ブロックコポリマーは $(PEO)_{20}(PPO)_{70}(PEO)_{20}$ を有するPluronic（登録商標）P123である。更に他の実施形態で

50

は、

エタノール、水、水酸化アンモニウム又はその組合せと；

オクタデシルトリメチルアンモニウムブロミドと；

Pluronic（登録商標）P123

を含有する溶液中でアルコキシシラン、オルガノアルコキシシラン又はその組合せを実質的に非多孔質のコア上に縮合させる。

【0057】

所定実施形態において、使用するアルコキシシランはテトラメトキシシラン又はテトラエトキシシランから構成される群から選択される。

【0058】

更に他の実施形態において、オルガノシロキサンはフェニルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルエチルトリエトキシシラン、フェニルエチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、1，4－ビス（トリエトキシシリル）ベンゼン、1，4－ビス（トリメトキシシリル）ベンゼン、1，3－ビス（トリエトキシシリル）ベンゼン、1，3－ビス（トリメトキシシリル）ベンゼン、1，8－ビス（トリエトキシシリル）オクタン、1，8－ビス（トリメトキシシリル）オクタン、1，2－ビス（トリメトキシシリル）エタン、1，2－ビス（トリエトキシシリル）エタン、1，2－ビス（メチルジエトキシシリル）エタン、1，2－ビス（メチルジメトキシシリル）エタン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、メルカプトプロピルトリメトキシシラン、メルカプトプロピルトリエトキシシラン、1，2－ビス（トリエトキシシリル）エテン、1，2－ビス（トリメトキシシリル）エテン、1，1－ビス（トリエトキシシリル）エタン、1，1－ビス（トリメトキシシリル）エタン、1，4－ビス（トリエトキシシリルエチル）ベンゼン、1，4－ビス（トリメトキシシリルエチル）ベンゼン、1，3－ビス（トリエトキシシリルエチル）ベンゼン又は1，3－ビス（トリメトキシシリルエチル）ベンゼンから構成される群から選択される。

【0059】

更に他の実施形態において、使用するアルコキシシランはテトラエトキシシランであり、使用するオルガノアルコキシシランは1，2－ビス（トリエトキシシリル）エタンである。

【0060】

所定の他の実施形態では、オクタデシルトリメチルアンモニウムブロミドの濃度を8～14mMに維持する。

【0061】

所定の他の実施形態では、オクタデシルトリメチルアンモニウムブロミドとPluronic（登録商標）P123のモル比を1．30以上に維持する。

【0062】

更に他の実施形態において、オルガノアルコキシシランに対するアルコキシシランのモル比は30：1～1：30である。

【0063】

所定実施形態では、アルコキシシラン、オルガノアルコキシシラン又はその組合せをエタノールで予め希釈する。所定のこのような実施形態では、微粒子生成、凝結及び凝集を防止するためにアルコキシシラン、オルガノアルコキシシラン又はその組合せの予め希釈したエタノール溶液を一定の低速で添加する。他のこのような実施形態では、アルコキシシラン、オルガノアルコキシシラン又はその組合せの予め希釈したエタノール溶液を5～500μL／分の速度で添加する。

【0064】

他の実施形態では、微粒子生成、凝結及び凝集を防止するためにエタノール、水、水酸化アンモニウム、イオン性界面活性剤及び非イオン性界面活性剤を含有する二次溶液を一

10

20

30

40

50

定の低速で添加する。所定のこのような実施形態では、反応容量に対する粒子表面積 (m^2) の比を一定に維持するために必要な速度から反応容量に対する粒子容量 (m^3) の比を一定に維持するために必要な速度までの範囲内でエタノール、水、水酸化アンモニウム、イオン性界面活性剤及び非イオン性界面活性剤を含有する二次溶液を添加する。

【0065】

所定実施形態では、酸、水もしくは有機溶媒による抽出、オゾン分解処理、 $< 500^\circ C$ の熱処理又は $500 \sim 1000^\circ C$ の熱処理の1種以上により界面活性剤混合物を除去する。

【0066】

更に他の実施形態では、酸抽出とオゾン分解処理の併用により界面活性剤混合物を除去する。

10

【0067】

所定実施形態では、アルコキシシラン、オルガノアルコキシシラン、ナノ粒子、ポリオルガノアルコキシシロキサン又はその組合せを使用して多孔質シェル材料の各層を適用し、

a) エタノール、水又は水酸化アンモニウムを含有する反応混合物中で実質的に非多孔質のコア上にシロキサン前駆体を縮合させ、非多孔質ハイブリッド無機/有機シェル材料を形成する工程と；

b) ハイブリッド基の抽出、分解、酸化、加水分解、脱保護もしくは変換又はその組合せにより気孔を導入する工程を含む。

20

【0068】

所定のこのような実施形態において、使用するアルコキシシランはテトラメトキシシラン又はテトラエトキシシランから構成される群から選択される。

【0069】

他のこのような実施形態において、オルガノシロキサンはフェニルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルエチルトリエトキシシラン、フェニルエチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、1, 4-ビス(トリエトキシシリル)ベンゼン、1, 4-ビス(トリメトキシシリル)ベンゼン、1, 3-ビス(トリエトキシシリル)ベンゼン、1, 3-ビス(トリメトキシシリル)ベンゼン、1, 8-ビス(トリエトキシシリル)オクタン、1, 8-ビス(トリメトキシシリル)オクタン、1, 2-ビス(トリメトキシシリル)エタン、1, 2-ビス(トリエトキシシリル)エタン、1, 2-ビス(メチルジエトキシシリル)エタン、1, 2-ビス(メチルジメトキシシリル)エタン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、メルカプトプロピルトリメトキシシラン、メルカプトプロピルトリエトキシシラン、1, 2-ビス(トリエトキシシリル)エテン、1, 2-ビス(トリメトキシシリル)エテン、1, 1-ビス(トリエトキシシリル)エタン、1, 1-ビス(トリメトキシシリル)エタン、1, 4-ビス(トリエトキシシリルエチル)ベンゼン、1, 4-ビス(トリメトキシシリルエチル)ベンゼン、1, 3-ビス(トリエトキシシリルエチル)ベンゼン又は1, 3-ビス(トリメトキシシリルエチル)ベンゼン、オクタデシルトリメトキシシラン、オクタデシルトリエトキシシラン、オクチルトリメトキシシラン、オクチルトリエトキシシラン、ドデシルトリメトキシシラン及びドデシルトリエトキシシランから構成される群からの1種以上として選択される。

30

40

【0070】

更に他のこのような実施形態において、使用するアルコキシシランはテトラエトキシシランであり、使用するオルガノアルコキシシランはオクタデシルトリメトキシシランである。

【0071】

所定のこのような実施形態では、アルコキシシラン、1種以上のオルガノアルコキシシ

50

ラン又はその組合せをエタノールで予め希釈する。

【0072】

所定のこのような実施形態では、微粒子生成、凝結及び凝集を防止するためにアルコキシシラン、1種以上のオルガノアルコキシシラン又はその組合せの予め希釈したエタノール溶液を一定の低速で添加する。

【0073】

他のこのような実施形態では、アルコキシシラン、1種以上のオルガノアルコキシシラン又はその組合せの予め希釈したエタノール溶液を5～500 μL /分の速度で添加する。

【0074】

所定実施形態では、微粒子生成、凝結及び凝集を防止するためにエタノール、水及び水酸化アンモニウムを含有する二次溶液を一定の低速で添加する。

【0075】

所定の他の実施形態では、反応容量に対する粒子表面積 (m^2) の比を一定に維持するために必要な速度から反応容量に対する粒子容量 (m^3) の比を一定に維持するために必要な速度までの範囲内でエタノール、水及び水酸化アンモニウムを含有する二次溶液を添加する。

【0076】

所定実施形態では、酸、水もしくは有機溶媒による抽出、オゾン分解処理、 $< 500^\circ\text{C}$ の熱処理又は $500 \sim 1000^\circ\text{C}$ の熱処理の1種以上によるハイブリッド基の抽出、分解、加水分解、脱保護又は変換により気孔を導入する。

【0077】

更に他の実施形態では、酸抽出、オゾン分解処理及び／又は $< 500^\circ\text{C}$ の熱処理の併用によるハイブリッド基の抽出、分解、加水分解、脱保護又は変換により気孔を導入する。

【0078】

所定実施形態では、式XX：

(D)_d (E)_e (F)_f (式XX)

[式中、

- a) $d + e + f = 1$ であり、
- b) Dは初期縮合後の1種以上の無機成分であり、
- c) Eは初期縮合後の1種以上のハイブリッド成分であり、
- d) Fは表面多孔質層の気孔率を増加させるために更に反応させることができる初期縮合後の1種以上のハイブリッド成分である]の混合物を使用して各層を適用する。

【0079】

所定のこのような実施形態において、初期縮合後の無機成分(D)の前駆体はケイ素、チタン、ジルコニウム又はアルミニウムの酸化物、水酸化物、エトキシド、メトキシド、プロポキシド、イソプロポキシド、ブトキシド、sec-ブトキシド、tert-ブトキシド、イソブトキシド、フェノキシド、エチルヘキシルオキシド、2-メチル-2-ブトキシド、ノニルオキシド、イソオクチルオキシド、グリコール酸塩、カルボン酸塩、硝酸塩、塩化物及びその混合物から選択される。

【0080】

他のこのような実施形態において、初期縮合後の無機成分(D)の前駆体はテトラエトキシシラン、テトラメトキシシラン、メチルチタントリイソプロポキシド、メチルチタントリフェノキシド、チタンアリルアセトアセテートトリイソプロポキシド、チタンメタクリレートトリイソプロポキシド、チタンメタクリルオキシエチルアセトアセテートトリイソプロポキシド、ペンタメチルシクロペンタジエニルチタントリメトキシド、ペンタメチルシクロペンタジエニルチタントリクロリド及びジルコニウムメタクリルオキシエチルアセトアセテートトリ-n-プロポキシドから選択される。

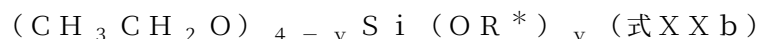
【0081】

更に他のこのような実施形態において、初期縮合後のハイブリッド成分(E)の前駆体

は1, 2-ビス(トリエトキシシリル)エタン、1, 2-ビス(トリメトキシシリル)エタン、1, 4-ビス(トリエトキシシリル)ベンゼン、1, 4-ビス(トリメトキシシリル)ベンゼン、1, 3-ビス(トリエトキシシリル)ベンゼン、1, 3-ビス(トリメトキシシリル)ベンゼン、1, 3, 5-トリス(トリエトキシシリル)ベンゼン、1, 3, 5-トリス(トリメトキシシリル)ベンゼン及びビス(4-トリエトキシシリルフェニル)ジエトキシシランから選択される。

【0082】

更に他のこのような実施形態において、表面多孔質層の気孔率を増加するために更に反応させることができる初期縮合後のハイブリッド成分(F)の前駆体はフェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、アセチルオキシエチルトリメトキシシラン、アセチルオキシエチルトリエトキシシラン、クロロエチルトリエトキシシラン、クロロエチルトリメトキシシラン、メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、メタクリルオキシプロピルトリエトキシシラン、プロモエチルトリメトキシシラン、プロモエチルトリエトキシシラン、フルオロトリエトキシシラン、フルオロトリメトキシシラン、及び



型のアルコキシシランから選択され、上記式中、

R*は対応するオクタデシル、ドデシル、オクチル、2-エトキシエチル又は3-エチル-3-ペンチル基とし、

vは1~4の整数とした。

【0083】

このような実施形態では、プロト脱シリル化、加水分解、脱保護、酸抽出、<500℃の熱処理、酸化、オゾン分解又は分解によるハイブリッド基Fの反応により気孔を導入する。

【0084】

本発明の別の態様はオルガノシロキサン、オルガノシロキサンとアルコキシシランの混合物、ポリオルガノアルコキシシラン、ハイブリッド無機/有機周囲材料又はその組合せを使用して形成した1層以上で非多孔質シリカコアを修飾することによりコアの表面付近のハイブリッド含量を高くしたハイブリッドコアの製造方法を提供する。

【0085】

本発明の更に別の態様はオルガノシロキサン、オルガノシロキサンとアルコキシシランの混合物、ポリオルガノアルコキシシラン、ハイブリッド無機/有機周囲材料又はその組合せを使用して形成した1層以上で表面多孔質材料を修飾することにより材料の外面付近のハイブリッド含量を高くした表面多孔質ハイブリッド材料の製造方法を提供する。

【0086】

本発明の更に別の態様はオルガノシロキサン、オルガノシロキサンとアルコキシシランの混合物、ポリオルガノアルコキシシラン、ハイブリッド無機/有機周囲材料又はその組合せを使用して形成した1層以上で表面多孔質粒子を修飾することにより粒子の外面付近のハイブリッド含量を高くした表面多孔質ハイブリッド粒子の製造方法を提供する。

【0087】

本発明の更に別の態様はオルガノシロキサン、オルガノシロキサンとアルコキシシランの混合物、ポリオルガノアルコキシシラン、ハイブリッド無機/有機周囲材料又はその組合せを使用して形成した1層以上で実質的にシリカである(>90モル%)表面多孔質粒子を修飾することにより粒子の外面付近のハイブリッド含量を高くした表面多孔質ハイブリッド粒子の製造方法を提供する。

【0088】

本発明の更に別の態様は粒子の外面付近のハイブリッド含量を高くした表面多孔質ハイブリッド粒子の製造方法として、

a.) 実質的にシリカであり(>90モル%)、細孔容積が0.18~0.50 cm³/gである表面多孔質粒子を形成する工程と；

b.) オルガノシロキサン、オルガノシロキサンとアルコキシシランの混合物、ポリオル

ガノアルコキシシラン、ハイブリッド無機／有機周囲材料又はその組合せを使用して形成した1層以上でこの粒子を修飾することによりこの粒子の気孔率を $0.01 \sim 0.20 \text{ cm}^3 / \text{g}$ 低下させる工程を含む方法を提供する。

【0089】

本発明の所定実施形態において、上記方法は前記プロセスで1～15層を形成する材料を提供する。他の態様では、2～5層を形成する。更に他の態様では、1～2層を形成する。

【0090】

本発明の所定実施形態では、酸抽出、分級、オゾン分解処理、水熱処理、酸処理又はその組合せにより表面多孔質材料を最適化させる。

10

【0091】

本発明の更に他の実施形態では、表面多孔質材料を更に表面修飾する。所定態様では、ポリマーコーティング、有機基修飾とシラノール基修飾の併用によるポリマーコーティング、有機基修飾とポリマーコーティングの併用、シラノール基修飾とポリマーコーティングの併用、材料の有機基と修飾剤の間の有機共有結合の形成、又は有機基修飾とシラノール基修飾とポリマーコーティングの併用により表面修飾する。

【0092】

別の態様において、本発明は実質的に非多孔質の材料の気孔率を増加させる方法として、

20

- a.) 実質的に非多孔質のコア材料を準備する工程と；
 - b.) 前記コア材料に1層以上の多孔質シェル材料を適用し、表面多孔質材料を形成する工程
- を含む方法を提供する。

【0093】

別の態様において、本発明は本発明の表面多孔質材料を含む固定相を有する分離装置を提供する。所定実施形態において、前記装置はクロマトグラフィーカラム、薄層プレート、濾過膜、マイクロフルイディクス分離装置、試料清浄化装置、固相担体、固相抽出装置、マイクロチップ分離装置及びマイクロタイタープレートから構成される群から選択される。

30

【0094】

所定の他の実施形態において、分離装置は固相抽出、高圧液体クロマトグラフィー、超高圧液体クロマトグラフィー、コンビナトリアルケミストリー、合成、バイオアッセイ、超高性能液体クロマトグラフィー、超高速液体クロマトグラフィー、超高圧液体クロマトグラフィー、超臨界流体クロマトグラフィー及び質量分析から構成される群から選択される用途に有用である。更に他の実施形態において、分離装置はバイオアッセイに有用であり、バイオアッセイはアフィニティーアッセイ又はイオン交換アッセイである。

【0095】

別の態様において、本発明は、

- a) 充填材を受容するための円筒形内部を有するカラムと、
 - b) 本発明の表面多孔質材料を含む充填クロマトグラフィーベッド
- を含むクロマトグラフィーカラムを提供する。

40

【0096】

別の態様において、本発明は、

- a) 充填材を受容するための内部チャンネルと、
 - b) 本発明の表面多孔質材料を含む充填クロマトグラフィーベッド
- を含むクロマトグラフィー装置を提供する。

【0097】

別の態様において、本発明は本発明の表面多孔質材料と使用説明書を含むキットを提供する。所定実施形態において、説明書は分離装置用である。所定の他の実施形態において

50

、分離装置はクロマトグラフィーカラム、薄層プレート、マイクロフルイディクス分離装置、固相抽出装置、濾過膜、試料清浄化装置及びマイクロタイタープレートから構成される群から選択される。

【図面の簡単な説明】

【0098】

【図1】実施例1からの生成物1h（上段）及び1l（下段）のSEM解析である。

【図2】実施例5からの生成物5aのSEM解析である。

【図3】実施例11からの生成物11bのSEM解析である。

【図4】実施例73からのダイヤモンドコア生成物（上段）及び生成物73L1（下段）のSEM解析である。

10

【図5】実施例74からの生成物74L3のSEM解析である。

【図6】実施例76及び77からの生成物76L2（上段）及び77L2（下段）のSEM解析である。

【図7】実施例44からの選択表面多孔質粒子のSEM（左）及びFIB/SEM（中央，右）解析である。

【図8】HALO（AMT）表面多孔質粒子のSEM（左）及びFIB/SEM解析である。

【発明を実施するための形態】

【0099】

本発明は例えばクロマトグラフィー分離用の新規クロマトグラフィー材料、その製造方法及び前記クロマトグラフィー材料を含む分離装置を提供する。下記定義を参照することにより本発明を更に詳細に説明する。

20

【0100】

定義

「ハイブリッド無機／有機材料」を含む「ハイブリッド」は内部ないし「骨格」無機構造とハイブリッド材料表面の両方に有機官能基が結合した無機系構造を包含する。ハイブリッド材料の無機部分は例えばアルミナ、シリカ、チタン、セリウムとすることができ、又は「ハイブリッド」は内部ないし「骨格」無機構造とハイブリッド材料表面の両方に有機官能基が結合した無機系構造を包含する。ハイブリッド材料の無機部分は例えばアルミナ、シリカ、酸化チタン、酸化セリウム、酸化ジルコニウム又はセラミック材料とすることができ、有利な実施形態において、ハイブリッド材料の無機部分はシリカである。上記のように、典型的なハイブリッド材料は米国特許第4,017,528号、6,528,167号、6,686,035号及び7,175,913号と国際出願公開第WO2008/103423号に示されている。

30

【0101】

「脂環式基」なる用語は炭素原子数3以上の閉環構造を包含する。脂環式基としては、飽和環状炭化水素であるシクロパラフィンないしナフテン、2個以上の二重結合をもつ不飽和炭化水素であるシクロオレフィン、及び三重結合をもつシクロアセチレンが挙げられる。脂環式基は芳香族基を含まない。シクロパラフィンの例としては、シクロプロパン、シクロヘキサン及びシクロペンタンが挙げられる。シクロオレフィンの例としては、シクロペンタジエンとシクロオクタテトラエンが挙げられる。脂環式基は更に縮合環構造と、置換脂環式基（例えばアルキル置換脂環式基）を包含する。脂環式基の場合、このような置換基としては更に低級アルキル、低級アルケニル、低級アルコキシ、低級アルキルチオ、低級アルキルアミノ、低級アルキルカルボキシル、ニトロ、ヒドロキシル、 $-CF_3$ 、 $-CN$ 等が挙げられる。

40

【0102】

「脂肪族基」なる用語は通常では炭素原子数1～22の直鎖又は分岐鎖であることを特徴とする有機化合物を包含する。脂肪族基としては、アルキル基、アルケニル基及びアルキニル基が挙げられる。複雑な構造では、鎖が分岐又は架橋している場合もある。アルキル基としては、直鎖アルキル基と分岐鎖アルキル基を含めて炭素原子数1以上の飽和炭化

50

水素が挙げられる。このような炭化水素部分は1個以上の炭素上を例えばハロゲン、ヒドロキシル、チオール、アミノ、アルコキシ、アルキルカルボキシ、アルキルチオ又はニトロ基で置換してもよい。特に炭素数を指定しない限り、本願で使用する「低級脂肪族」とは上記定義による脂肪族基のうちで炭素原子数が1～6のものを意味する（例えば低級アルキル、低級アルケニル、低級アルキニル）。このような低級脂肪族基（例えば低級アルキル基）の代表例はメチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、2-クロロプロピル、*n*-ブチル、*sec*-ブチル、2-アミノブチル、イソブチル、*tert*-ブチル、3-チオペンチル等である。本願で使用する「ニトロ」なる用語は-NO₂を意味し、「ハロゲン」なる用語は-F、-Cl、-Br又は-Iを意味し、「チオール」なる用語はSHを意味し、「ヒドロキシル」なる用語は-OHを意味する。従って、本願で使用する「アルキルアミノ」なる用語はアミノ基が結合した上記定義によるアルキル基を意味する。適切なアルキルアミノ基としては、炭素原子数1～約12、有利には炭素原子数1～約6の基が挙げられる。「アルキルチオ」なる用語はスルフィド基が結合した上記定義によるアルキル基を意味する。適切なアルキルチオ基としては、炭素原子数1～約12、有利には炭素原子数1～約6の基が挙げられる。本願で使用する「アルキルカルボキシル」なる用語はカルボキシル基が結合した上記定義によるアルキル基を意味する。本願で使用する「アルコキシ」なる用語は酸素原子が結合した上記定義によるアルキル基を意味する。代表的なアルコキシ基としては、炭素原子数1～約12、有利には炭素原子数1～約6の基、例えばメトキシ、エトキシ、プロポキシ、*tert*-ブトキシ等が挙げられる。「アルケニル」及び「アルキニル」なる用語は夫々少なくとも1個の二重結合又は三重結合を含む以外はアルキルと同様の不飽和脂肪族基を意味する。適切なアルケニル及びアルキニル基としては、炭素原子数2～約12、有利には炭素原子数1～約6の基が挙げられる。

【0103】

「アルキル」なる用語は直鎖アルキル基、分岐鎖アルキル基、シクロアルキル（脂環式）基、アルキル置換シクロアルキル基及びシクロアルキル置換アルキル基を含む飽和脂肪族基を包含する。所定実施形態において、直鎖又は分岐鎖アルキルはその主鎖の炭素原子数が30以下であり、例えば直鎖ではC₁～C₃₀又は分岐鎖ではC₃～C₃₀である。所定実施形態において、直鎖又は分岐鎖アルキルはその主鎖の炭素原子数が20以下であり、例えば直鎖ではC₁～C₂₀又は分岐鎖ではC₃～C₂₀であり、より有利には18以下である。同様に、有利にシクロアルキルはその環構造における炭素原子数が4～10であり、より有利には環構造における炭素原子数が4～7である。「低級アルキル」なる用語は鎖中の炭素数が1～6のアルキル基と、環構造中の炭素数が3～6のシクロアルキルを意味する。

【0104】

更に、本明細書及び特許請求の範囲の随所で使用する「アルキル」（「低級アルキル」を含む）なる用語は「非置換アルキル」と「置換アルキル」の両者を包含し、このうち、後者は炭化水素主鎖の1個以上の炭素上で水素に置換する置換基をもつアルキル部分を意味する。このような置換基としては、例えば、ハロゲン、ヒドロキシル、アルキルカルボニルオキシ、アリールカルボニルオキシ、アルコキシカルボニルオキシ、アリールオキシカルボニルオキシ、カルボン酸、アルキルカルボニル、アルコキシカルボニル、アミノカルボニル、アルキルチオカルボニル、アルコキシ、リン酸、ホスホナト、ホスフィナト、シアノ、アミノ（アルキルアミノ、ジアルキルアミノ、アリールアミノ、ジアリールアミノ及びアルキルアリールアミノを含む）、アシルアミノ（アルキルカルボニルアミノ、アリールカルボニルアミノ、カルバモイル及びウレイドを含む）、アミジノ、イミノ、スルフィド、アルキルチオ、アリールチオ、チオカルボン酸、硫酸、スルホナト、スルファモイル、スルホンアミド、ニトロ、トリフルオロメチル、シアノ、アジド、ヘテロシクリル、アラルキル又は芳香族もしくは複素芳香族部分が挙げられる。当業者に自明の通り、炭化水素鎖上で置換される部分は必要に応じてそれ自体置換されていてもよい。シクロアルキルは更に例えば上記置換基で置換することができる。「アラルキル」部分とは、

例えば1～3個の非縮合又は縮合環をもつ環炭素原子数6～約18のアリールで置換されたアルキル（例えばフェニルメチル（ベンジル））である。

【0105】

本願で使用する「アミノ」なる用語は式-NR^aR^bの非置換又は置換部分を意味し、式中、R^a及びR^bは各々独立して水素、アルキル、アリール又はヘテロシクリルであり、あるいはR^aとR^bはそれらが結合している窒素原子と一緒に、3～8員環の環状部分を形成する。従って、特に指定しない限り、「アミノ」なる用語はピペリジニル又はピロリジニル基等の環状アミノ部分を包含する。「アミノ置換アミノ基」とは、R^a及びR^bの少なくとも一方が更にアミノ基で置換されたアミノ基を意味する。

【0106】

「芳香族基」なる用語は1個以上の環を含む不飽和環状炭化水素を包含する。芳香族基としては、0～4個のヘテロ原子を含んでもよい5及び6員単環基（例えばベンゼン、ピロール、フラン、チオフェン、イミダゾール、オキサゾール、チアゾール、トリアゾール、ピラゾール、ピリジン、ピラジン、ピリダジン及びピリミジン等）が挙げられる。芳香環は1個以上の環位置を例えばハロゲン、低級アルキル、低級アルケニル、低級アルコキシ、低級アルキルチオ、低級アルキルアミノ、低級アルキルカルボキシル、ニトロ、ヒドロキシル、-CF₃、-CN等で置換してもよい。

【0107】

「アリール」なる用語は0～4個のヘテロ原子を含んでもよい5及び6員単環芳香族基（例えば非置換又は置換ベンゼン、ピロール、フラン、チオフェン、イミダゾール、オキサゾール、チアゾール、トリアゾール、ピラゾール、ピリジン、ピラジン、ピリダジン及びピリミジン等）を包含する。アリール基は更に、ナフチル、キノリル、インドリル等の多環式縮合芳香族基も包含する。芳香環は1個以上の環位置を例えばアルキル基について上述したような置換基で置換してもよい。適切なアリール基としては、非置換及び置換フェニル基が挙げられる。本願で使用する「アリールオキシ」なる用語は酸素原子が結合した上記定義によるアリール基を意味する。本願で使用する「アラルコキシ」なる用語は酸素原子が結合した上記定義によるアラルキル基を意味する。適切なアラルコキシ基は1～3個の非縮合又は縮合環をもち、環炭素原子数6～約18である（例えばO-ベンジル）。

【0108】

「セラミック前駆体」なる用語はセラミック材料の形成をもたらす任意化合物を包含するものとする。

【0109】

「キラル部分」なる用語はキラル又は立体選択的合成を可能にする任意官能基を包含するものとする。キラル部分としては、限定されないが、少なくとも1個のキラル中心をもつ置換基、天然及び非天然アミノ酸、ペプチド及び蛋白質、誘導体化セルロース、大環状抗生物質、シクロデキストリン、クラウンエーテル、並びに金属錯体が挙げられる。

【0110】

「クロマトグラフィー強化性細孔形状」なる用語は、例えば従来技術における他のクロマトグラフィー媒体と区別されるように、材料のクロマトグラフィー分離能を強化することが判明した本願に開示する材料の細孔構造の形状を包含する。例えば、材料のクロマトグラフィー分離能が例えば当分野で公知であるか又は従来使用されている形状に比較して「強化」されているか否かを判定するためには、形状を形成、選択又は作製し、各種特性及び／又は因子を使用することができる。これらの因子の例としては、（例えばバンドの広がりの減少と良好なピーク形状により立証されるような）高い分離効率、カラム耐用期間延長及び高い物質移動特性が挙げられる。これらの特性は当分野で周知の技術を使用して測定又は観測することができる。例えば、本発明の多孔質材料のクロマトグラフィー強化性細孔形状は「インクびん」又は「貝殻形」細孔形状又は形態の不在により従来技術の粒子から区別され、これらの形状はいずれも例えば物質移動速度を低下させ、効率低下をもたらすため、望ましくない。クロマトグラフィー強化性細孔形状はマイクロポアを小集

10

20

30

40

50

団しか含まない多孔質材料に認められる。このようにマイクロポア表面積（M S A）が小さい多孔質材料は（例えばバンドの広がりやの減少と良好なピーク形状により立証されるような）高い分離効率と良好な物質移動特性を含むクロマトグラフィー強化をもたらす。マイクロポア表面積（M S A）はB J H法を使用して等温線の吸着側からの多点法窒素吸着解析により求めた場合に直径3 4 Å以下の細孔群の表面積として定義される。本願で使用する略称「M S A」及び「M P A」は同義に使用し、「マイクロポア表面積」を意味する。

【0 1 1 1】

「機能付与基」なる用語はクロマトグラフィー固定相に所定のクロマトグラフィー機能を付与する有機官能基を包含する。

10

【0 1 1 2】

「複素環基」なる用語は環内の原子の1個以上が炭素以外の元素（例えば窒素、硫黄又は酸素）である閉環構造を包含する。複素環基は飽和でも不飽和でもよく、ピロールやフラン等の複素環基は芳香族性をもつことができる。このような基としてはキノリンやイソキノリン等の縮合環構造が挙げられる。複素環基の他の例としては、ピリジンとプリンが挙げられる。複素環基は1個以上の構成原子を例えばハロゲン、低級アルキル、低級アルケニル、低級アルコキシ、低級アルキルチオ、低級アルキルアミノ、低級アルキルカルボキシル、ニトロ、ヒドロキシル、 $-CF_3$ 、 $-CN$ 等で置換することもできる。適切な複素芳香族及び複素脂環式基は一般に3～約8員非縮合又は縮合環1～3個と、1個以上のN、O又はS原子をもつ（例えばクマリニル、キノリニル、ピリジル、ピラジニル、ピリミジル、フリル、ピロリル、チエニル、チアゾリル、オキサゾリル、イミダゾリル、インドリル、ベンゾフラニル、ベンゾチアゾリル、テトラヒドロフラニル、テトラヒドロピラニル、ペペリジニル、モルホリノ及びピロリジニル）。

20

【0 1 1 3】

「金属酸化物前駆体」なる用語は、金属を含有しており、金属酸化物（例えばアルミナ、シリカ、酸化チタン、酸化ジルコニウム又は酸化セリウム）の形成をもたらす任意化合物を包含するものとする。

【0 1 1 4】

「モノリス」なる用語は個々の粒子の形状及び形態が維持されるように層構造に充填された個々の粒子の集合を包含するものとする。粒子を団結させる材料を使用して粒子を充填すると有利である。例えば、ジビニルベンゼン、メタクリレート、ウレタン、アルケン、アルキン、アミン、アミド、イソシアネート又はエポキシ基の線状又は架橋ポリマーや、オルガノアルコキシシラン、テトラアルコキシシラン、ポリオルガノアルコキシシロキサン、ポリエトキシシロキサン及びセラミック前駆体の縮合反応物等の当分野で周知の多数の結合材を使用することができる。所定実施形態において、「モノリス」なる用語は更に米国特許第7, 250, 214号に詳述されているハイブリッドモノリス等の他の方法により製造されたハイブリッドモノリス、0～99モルパーセントのシリカ（例えば SiO_2 ）を含有する1種以上のモノマーの縮合から製造されたハイブリッドモノリス、融合多孔質無機／有機粒子から製造されたハイブリッドモノリス、クロマトグラフィー強化性細孔形状をもつハイブリッドモノリス、クロマトグラフィー強化性細孔形状をもたないハイブリッドモノリス、規則的細孔構造をもつハイブリッドモノリス、非周期的細孔構造をもつハイブリッドモノリス、非結晶質又は非晶質分子秩序をもつハイブリッドモノリス、結晶ドメインないし領域をもつハイブリッドモノリス、種々の異なるマクロポア特性及びメソポア特性をもつハイブリッドモノリス、並びに種々の異なるアスペクト比のハイブリッドモノリスも包含する。所定実施形態において、「モノリス」なる用語は更にG. Guiochon / J. Chromatogr. A 1168 (2007) 101-168に記載されているもの等の無機モノリスも包含する。

30

40

【0 1 1 5】

「ナノ粒子」なる用語は、少なくとも1つの寸法が約100 nm未満、例えば直径又は粒子厚みが約100 nm（0.1 μm）未満であり、結晶質でも非結晶質でもよい微細粒

50

子／粒状物又は粉末／ナノ粉末の微視的メンバーである。ナノ粒子は従来のバルク材料とは特性が異なり、多くの場合には優れており、例えば、特に強度、硬度、靱性、焼結性及び反応性が向上している。ナノ材料の特性を決定するために多大な科学研究が続けられており、コロイド沈殿、機械的粉碎及び気相核生成・成長を含む多数の方法により、（主にナノサイズ粉末として）少量が合成されている。ナノ相材料の最近の開発については、Gleiter, H. (1989) "Nano-crystalline materials," Prog. Mater. Sci. 33: 223-315及びSiegel, R. W. (1993) "Synthesis and properties of nanophase materials," Mater. Sci. Eng. A168: 189-197に詳細に記載されており、これらの文献を本願に援用する。所定実施形態において、ナノ粒子は炭化ケイ素、アルミニウム、ダイヤモンド、セリウム、カーボンブラック、カーボンナノチューブ、ジルコニウム、バリウム、セリウム、コバルト、銅、ユーロピウム、ガドリニウム、鉄、ニッケル、サマリウム、ケイ素、銀、チタン、亜鉛、ホウ素の酸化物又は窒化物、及びその混合物を含む。所定実施形態において、本発明のナノ粒子はダイヤモンド、酸化ジルコニウム（アモルファス型、単斜晶系、正方晶系及び立方晶系）、酸化チタン（アモルファス型、アナターゼ型、ブルカイト型及びルチル型）、アルミニウム（アモルファス型、 α 型及び γ 型）及び窒化ホウ素（立方晶系）から選択される。特定実施形態において、本発明のナノ粒子はナノダイヤモンド、炭化ケイ素、二酸化チタン（アナターゼ型）、立方晶窒化ホウ素及びその任意組合せから選択される。更に、特定実施形態において、ナノ粒子は結晶質でも非晶質でもよい。特定実施形態において、ナノ粒子は直径100 nm以下、例えば直径50 nm以下、例えば直径20 nm以下である。

【0116】

更に、当然のことながら、本発明の複合体内に分散していると記載するナノ粒子は外部から添加されたナノ粒子を意味するものとする。これは内部で形成することが可能なナノ粒子又は推定ナノ粒子と有意類似性をもつ構造とは対照的であり、内部で形成される場合には、例えば、粒子等のマクロ分子構造がこれらの内部で形成された粒子の凝集物を含んでいる可能性がある。

【0117】

「実質的に不規則」なる用語は粉末X線回折解析に基づく細孔規則性の欠如を意味する。具体的に、「実質的に不規則」とはX線回折パターンにおける少なくとも1 nmのd値（ないしd間隔）に対応する回折角のピークの不在により定義される。

【0118】

「表面修飾剤」とは所定のクロマトグラフィー機能をクロマトグラフィー固定相に付与する（通常では）有機官能基を包含する。多孔質無機／有機ハイブリッド粒子は表面修飾剤で更に置換又は誘導体化することが可能な有機基とシラノール基を併有する。

【0119】

「表面修飾」なる用語は本願では表面修飾剤で更に置換又は誘導体化することが可能な有機基とシラノール基を併有する本発明の複合材料の意味で使用する。「表面修飾剤」とは所定のクロマトグラフィー機能をクロマトグラフィー固定相に付与する（通常では）有機官能基を包含する。例えば誘導体化又はコーティング後に架橋することにより、本願に開示するもの等の表面修飾剤を基材に結合し、表面修飾剤の化学的性質を基材に付与する。1実施形態において、ハイブリッド材料（例えば粒子）の有機基は表面修飾剤と反応し、有機共有結合を形成する。修飾剤は、限定されないが、求核反応、求電子反応、シクロ適用反応、フリーラジカル反応、カルベン反応、ニトレン反応及びカルボカチオン反応を含む有機・ポリマー化学で周知の多数のメカニズムを介して材料の有機基と有機共有結合を形成することができる。有機共有結合は、限定されないが、水素、ホウ素、炭素、窒素、酸素、ケイ素、リン、硫黄及びハロゲンを含む有機化学でよく知られている元素間の共有結合の形成を伴うものとして定義される。更に、炭素－ケイ素結合と炭素－酸素－ケイ素結合は有機共有結合として定義されるが、ケイ素－酸素－ケイ素結合は有機共有結合として定義されない。各種合成変換が文献から周知であり、例えば、March, J. Ad

vanced Organic Chemistry, 3rd Edition, Wiley, New York, 1985を参照されたい。

【0120】

「ナノ粒子」なる用語は、少なくとも1つの寸法が約100nm未満、例えば直径又は粒子厚みが約100nm(0.1 μ m)未満であり、結晶質でも非結晶質でもよい微細粒子/粒状物又は粉末/ナノ粉末の微視的メンバーである。ナノ粒子は従来のバルク材料とは特性が異なり、多くの場合には優れており、例えば、特に強度、硬度、靱性、焼結性及び反応性が向上している。ナノ材料の特性を決定するために多大な科学研究が続けられており、コロイド沈殿、機械的粉碎及び気相核生成・成長を含む多数の方法により、(主にナノサイズ粉末として)少量が合成されている。ナノ相材料の最近の開発については、Gleiter, H. (1989) "Nano-crystalline materials," Prog. Mater. Sci. 33:223-315及びSiegel, R. W. (1993) "Synthesis and properties of nanophase materials," Mater. Sci. Eng. A168:189-197に詳細に記載されており、これらの文献を本願に援用する。所定実施形態において、ナノ粒子は炭化ケイ素、アルミニウム、ダイヤモンド、セリウム、カーボンブラック、カーボンナノチューブ、ジルコニウム、バリウム、セリウム、コバルト、銅、ユーロピウム、ガドリニウム、鉄、ニッケル、サマリウム、ケイ素、銀、チタン、亜鉛、ホウ素の酸化物又は窒化物、及びその混合物を含む。所定実施形態において、本発明のナノ粒子はダイヤモンド、酸化ジルコニウム(アモルファス型、単斜晶系、正方晶系及び立方晶系)、酸化チタン(アモルファス型、アナターゼ型、ブルカイト型及びルチル型)、アルミニウム(アモルファス型、 α 型及び γ 型)及び窒化ホウ素(立方晶系)から選択される。特定実施形態において、本発明のナノ粒子はナノダイヤモンド、炭化ケイ素、二酸化チタン(アナターゼ型)、立方晶窒化ホウ素及びその任意組合せから選択される。更に、特定実施形態において、ナノ粒子は結晶質でも非晶質でもよい。特定実施形態において、ナノ粒子は直径100 μ m以下、例えば直径50 μ m以下、例えば直径20 μ m以下である。

【0121】

更に、当然のことながら、ナノ粒子が本発明の複合体内に分散されていると言う場合には、外部から添加されたナノ粒子を意味するものとする。これは内部で形成することが可能なナノ粒子又は推定ナノ粒子と有意類似性をもつ構造とは対照的であり、内部で形成される場合には、例えば、粒子等のマクロ分子構造がこれらの内部で形成された粒子の凝集物を含んでいる可能性がある。

【0122】

ナノ粒子はバルク材料と原子又は分子構造の間に有効に架橋を形成するので科学的に非常に重要である。バルク材料はそのサイズに関係なく一定の物性をもつと考えられるが、ナノスケールではそうでないことが多い。半導体粒子内の量子閉じ込め、所定の金属粒子における表面プラズモン共鳴及び磁性材料における超常磁性等のサイズ依存的物性が認められる。

【0123】

そのサイズがナノスケールに近付くにつれて、また、材料表面における原子の百分率が高くなるにつれて材料の物性は変化する。1 μ m超のバルク材料では、表面における原子の百分率は材料の総原子数に対して極僅かである。ナノ粒子の物性は興味深く、場合によっては予想外であるが、その一因は物性を支配するのがバルク物性ではなく、材料表面の性状であるという点にある。所定実施形態において、ナノ粒子の選択はクロマトグラフィー材料の選択性に影響を与える。例えば、TiO₂又は酸化ジルコニウムの分散は表面電荷、表面酸性度、従って、クロマトグラフィー選択性を変化させる可能性がある。

【0124】

「複合材料」なる用語及び「複合体」なる用語は本願では分散ナノ粒子と共に本願に記載する1以上の成分から構成される本発明の工学材料の意味で同義に使用し、各成分/ナノ粒子は最終構造内に巨視的レベルで別個に維持される。本発明の複合材料は形状を問わ

ず、本質的にモノリスでも粒状でもよい。更に、分散ナノ粒子を含む複合材料を表すために略記法 $Np / (A)_w (B)_x (C)_y$ を使用することができ、スラッシュ記号の左側は分散ナノ粒子を表し、スラッシュ記号の右側は（スラッシュ記号の左側に示す）ナノ粒子を内側に分散した材料を構成する成分を表すとみなすことができる。所定実施形態において、本発明の複合材料は少なくとも例えばナノ／ナノ型、イントラ型、インター型及びイントラ／インター型を含むことが知られているナノ複合体とすることができる（Nanocomposites Science and Technology, P. M. Ajayan, L. S. Schadler, P. V. Braun 編, Wiley-VCH (Weinheim, Germany), 2003)。

【0125】

10

「熱伝導率の高い材料」、「熱伝導率の高いコア」及び「熱伝導率の高い添加剤」なる用語は熱伝導率が $20 \text{ W} / (\text{m} \cdot \text{K})$ を上回る材料、コア材料又は複合添加剤として定義される。各種実施形態において、添加剤は熱伝導率が約 $20 \text{ W} / (\text{m} \cdot \text{K})$ から $3500 \text{ W} / (\text{m} \cdot \text{K})$ 以下まで、約 $100 \text{ W} / (\text{m} \cdot \text{K})$ から $3300 \text{ W} / (\text{m} \cdot \text{K})$ 以下まで、及び $400 \text{ W} / (\text{m} \cdot \text{K})$ から $3000 \text{ W} / (\text{m} \cdot \text{K})$ 以下までである。熱伝導率の高いコア又は添加剤は限定されないが、例えば $0.1 \sim 8 \mu\text{m}$ コア粒子、ナノ粒子添加剤又は金属酸化物前駆体とすることができる。各種実施形態において、熱伝導率の高いコア又は添加剤としては、（限定されないが）アルミニウム、銅、金及びダイヤモンドが挙げられる。

【0126】

20

「熱拡散率の高い」コア又は添加剤とは表面多孔質材料で使用される添加剤であって、熱拡散率が $20 \text{ mm}^2 / \text{s}$ を上回るものとして定義される。各種実施形態において、コア又は添加剤は熱拡散率が約 $20 \text{ mm}^2 / \text{s}$ から $2000 \text{ mm}^2 / \text{s}$ 以下まで、約 $100 \text{ mm}^2 / \text{s}$ から $1600 \text{ mm}^2 / \text{s}$ 以下まで、及び $150 \text{ mm}^2 / \text{s}$ から $1400 \text{ mm}^2 / \text{s}$ 以下までである。この熱伝導率の高いコア又は添加剤は $0.1 \sim 8 \mu\text{m}$ コア粒子、ナノ粒子添加剤又は金属酸化物前駆体とすることができる。各種実施形態において、熱伝導率の高いコア又は添加剤としては、（限定されないが）アルミニウム、銅、金及びダイヤモンドが挙げられる。

【0127】

30

「熱伝導率の高い表面多孔質材料（又は粒子）」とは同一サイズの多孔質シリカ粒子よりも熱伝導率又は熱拡散率が改善された材料として定義される。各種実施形態において、熱伝導率の高い表面多孔質材料は同一サイズの表面多孔質シリカ粒子よりも熱伝導率又は熱拡散率が改善された材料である。各種実施形態において、熱伝導率の高い表面多孔質材料は同一サイズの完全多孔質ハイブリッド粒子よりも熱伝導率が改善された材料である。粒子熱伝導率の測定はバルク材料物性、細孔容積、表面修飾タイプ及び被覆率の相違を考慮して Gritti and Guiochon の方法（J. Chromatogr. A, 2010, 1217, 5137）により実施することができる。

【0128】

40

「磁性材料」、「磁性コア」及び「磁性添加剤」なる用語は室温での質量磁化率（ σ , 単位質量当たりの磁気モーメント、磁気飽和又は飽和磁化）が $15 \text{ emu} / \text{g} (\text{Am}^2 / \text{kg})$ を上回る材料、コア材料又は複合添加剤として定義される。これはフェロ磁性及びフェリ磁性材料を包含し、（限定されないが）マグネタイト（酸化第一鉄第二鉄）、マグヘタイト、イットリウム鉄ガーネット、コバルト、 CrO_2 、及び鉄と Al、Mg、Ni、Zn、Mn 又は Co を含有するフェライトが挙げられる。磁性コア粒子は質量磁化率が $10 \text{ emu} / \text{g}$ 未満の他の鉄酸化物（例えばヘマタイトやゲーサイト）を含まない。ヘマタイト（ $0.4 \text{ emu} / \text{g}$ ）は室温で反フェロ磁性とみなされる。

【0129】

本願で使用する「微粒子」なる用語は本発明の方法で生成される望ましくない材料であり、目標粒度分布の 10 容量%を下回るものを意味する。微粒子は再シードイベント又は粒子破碎により形成されると考えられる。その結果として形成される微粒子は非多孔質又

50

は完全多孔質となる可能性がある。多くの場合に微粒子は目標粒度分布の10容量%を実質的に下回る。多くの場合に微粒子は粒径 $<1\mu\text{m}$ である。非常に小さな微粒子は充填ベッドを透過して出口フリットに堆積するという点でクロマトグラフィーに問題を生じる可能性がある。その結果、カラム圧力が上昇する。あるいは、充填ベッドと出口フリットを透過するに十分に小さい微粒子は検出器で問題となり、生成物を汚染する可能性がある。検出器の問題としては、流路の目詰まり、検出器窓の閉塞及び検出器読み値の異常が挙げられる。このような問題は検出器の耐用期間を縮め、長時間の洗浄プロトコルが必要になる場合がある。このような問題は生成される分析データの精度、確度、信頼性、再現性及び堅牢性に影響を与える可能性もある。微粒子は分級により除去することができる。

【0130】

本願で使用する「凝結物」及び「凝集物」なる用語は本発明の方法で生成される望ましくない材料であり、目標粒度分布の90容量%を上回るものを意味する。凝結物及び／又は凝集物はコア材料の不備、工程における混合もしくは分散不良、又はワークアップ時の過剰な力により形成されると考えられる。凝結物又は凝集物はクロマトグラフィーカラム内の充填ベッドの効率、透過性、再現性及び堅牢性に影響を与える可能性がある。多量の凝結物及び凝集物を含む材料をクロマトグラフィーカラムに最適に充填することは困難である。凝結物及び凝集物は高圧及び剪断に暴露されると充填ベッド構造の内側で分解する可能性がある。その結果、充填ベッドが機械的に不安定になり、カラムの上部に空隙が生じる可能性がある。凝結物及び凝集物のこの分解の結果、微粒子が生成する可能性もある。凝結物及び凝集物は分級により除去することができる。

【0131】

ハイブリッド無機／有機表面多孔質粒子

ハイブリッド粒子技術は化学的安定性の向上とシラノール活性の低下が得られるため、多くのクロマトグラフィー用途に非常に望ましい。クロマトグラフィー用途においてハイブリッド粒子がシリカ及びハイブリッド被覆シリカ粒子に勝る1つの重要な利点はアルカリ性移動相(pH8~12)と共に使用する場合にカラム安定性が優れているという点である。シリカ及びハイブリッド被覆シリカ充填材はこれらの条件下ではシリカの溶解と充填ベッドの崩壊により耐用期間が限られている。

【0132】

現時点でクロマトグラフィー用のハイブリッド表面多孔質粒子を製造する手段は存在しない。その一因として、表面多孔質粒子合成中に1工程以上の焼成工程($\geq 500^\circ\text{C}$)を利用する必要がある点が挙げられる。このような温度ではハイブリッド材料の大半の有機基は分解する。

【0133】

ハイブリッド表面多孔質粒子の合成アプローチ

1つのアプローチでは、標準プロトコルに従って球状シリカ又はハイブリッド非多孔質コアを作製する。TEOS、熱分解性有機官能性シラン(例えばアセトキシプロピルトリアルコキシシラン又はプロモエチルトリアルコキシシラン)の2種以上を(限定されないが)フェニレン架橋シラン等の熱安定性の高いハイブリッドシランと併用して表面多孔質層を形成する。この方法では、熱安定性の高いハイブリッド基を維持しながら、気孔を導入するための手段として低温熱処理($<500^\circ\text{C}$)を実施し、熱分解性有機官能性シランを分解させる。温度は大気中で実施されるTGA実験により決定される。更に、本願に詳述するように、分級、細孔修飾、酸処理及び結合工程を実施する。

【0134】

別のアプローチでは、標準プロトコルに従って球状ハイブリッド非多孔質コアを作製する。(限定されないが)TEOS、低温分解性有機官能性シラン(例えばアセトキシプロピルトリアルコキシシラン又はプロモエチルトリアルコキシシラン)、エチレン架橋アルコキシシラン又はフェニレン架橋アルコキシシラン等の1種以上のシランを使用する界面活性剤又は混合界面活性剤アプローチを使用して表面多孔質層を作製する。酸エタノール法(例えば塩酸エタノール溶液)を使用して界面活性剤を除去する。あるいは、界面活性

剤を除去しながらハイブリッド基を維持する温度での熱処理 ($< 500^{\circ}\text{C}$) により界面活性剤を除去する。温度は大気中で実施される TGA 実験により決定される。あるいは、酸化 (例えばオゾン分解) により界面活性剤を除去する。あるいは、この方法で使用する界面活性剤の 1 種以上を酸不安定、塩基不安定又は他の不安定界面活性剤の群から選択する。適正な化学的条件 (例えば酸加水分解、塩基加水分解、還元又は酸化、水素化又は水素化分解) を選択することによりこれらの不安定界面活性剤を反応させた後に除去することができる。更に、上記に詳述したように、分級、細孔修飾、酸処理及び結合工程を実施する。別のアプローチでは、標準プロトコルに従って球状シリカ又はハイブリッド非多孔質コアを作製する。別に、(限定されないが) TEOS、低温分解性有機官能性シラン (例えばアセトキシプロピルトリアルコキシシラン又はブロモエチルトリアルコキシシラン)、エチレン架橋アルコキシシラン又はフェニレン架橋アルコキシシラン等の 1 種以上のシランを使用してハイブリッドゾル ($< 100\text{ nm}$) 溶液を調製する。次に適切な正電荷をもつ高分子電解質を使用して交互吸着 (layer-by-layer) アプローチで均一な表面多孔質層を作製する。適切な高分子電解質としては、(限定されないが) アルキル、シクロアルキル、アリール、エチレンオキシド基の 1 種以上と、第 1 級、第 2 級、第 3 級及び第 4 級アミノ基、ピロリドン、ピリジン並びにイミダゾール基の 1 種以上を含有する線状、分岐及びブロックポリマーが挙げられる。高分子電解質を除去しながらハイブリッド基を維持する温度での熱処理 ($< 500^{\circ}\text{C}$) により高分子電解質を除去する。温度は大気中で実施される TGA 実験により決定される。あるいは、オゾン分解により高分子電解質を除去する。更に、本願に詳述するように、分級、細孔修飾、酸処理及び結合工程を実施する。

10

20

【0135】

熱伝導率の高い表面多孔質粒子

最近の研究 (Gritti, F. Journal of Chromatography A, 1217 (2010) 5069-5083) によると、表面多孔質シリカ粒子は同一サイズの完全多孔質粒子と比較した場合に熱伝導率が有意に高いようである。表面多孔質粒子はクロマトグラフィー性能が改善されることが判明したが、その理由の 1 つはこの熱伝導率の高さにある。

【0136】

熱伝導率の高い表面多孔質粒子の合成アプローチ

多くの材料がシリカよりも熱伝導率が高いことはよく知られている。ダイヤモンドもその 1 つである。ミクロンサイズ及びサブミクロンサイズのダイヤモンド粒子は周知であり、自然及び化学的プロセスから製造することができる。あるいは、非多孔質コア (非多孔質シリカを含む) の内側にダイヤモンドナノ粒子を配合することもできる。表面多孔質粒子にダイヤモンドコア ($0.5 \sim 3\text{ }\mu\text{m}$) を使用すると、同等サイズのシリカ系表面多孔質粒子に比較して測定可能な熱伝導率の上昇を生じることができる。ダイヤモンドコアに起因し得る望ましくないクロマトグラフィー相互作用を減らすためには、非多孔質シリカ又はハイブリッド表面コーティングを使用すると有利な場合がある。所望の厚さを達成するためには、この表面コーティング工程を成長工程で反復又は実施すると有利な場合がある。この工程後に焼成及び表面再水酸化を使用すると有利な場合がある。

30

40

【0137】

表面多孔質層はシリカ又はハイブリッドとすることができ、本願に記載する方法のいずれかにより作製することができる。その後、本願に詳述するように、更に (必要に応じて) 分級、焼成、細孔修飾、再焼成、再水酸化及び結合工程を実施する。

【0138】

表面多孔質技術を用いた透過性改善

Kozeny-Carmen の式を用いて充填ベッド透過性に及ぼす粒子属性の影響をモデル化することができる。この式を使用して空隙率 (ϵ) と粒径 (d_p) の変動する粒子を充填したカラムに溶媒を流すために必要な圧力をモデル化することができる。圧力は粒径 (個数基準) の 2 乗と共に変化し、カラム効率は粒径 (体積基準) と線形相関する。

50

その結果、効率を改善するために粒径を小さくすると、カラム圧力が著しく上昇する。高いカラム圧力に対応することが可能なクロマトグラフィーシステムは存在するが、所与粒径に利用可能な最低カラム圧力を得ることが望ましい。これを達成する1つの手段は個数平均粒径と体積平均粒径の差を少なくする方法である。例えば、単分散粒子を使用する。単分散非多孔質、完全多孔質及び表面多孔質粒子が報告されている。この場合、単分散粒子を作製できるか否かは非多孔質コアと多孔質層の均一性に依存する。本願に記載するように、本発明の材料は透過性を改善すると共に高pH移動相に対する化学的安定性を改善する。

【0139】

透過性を改善した充填ベッドを形成する表面多孔質粒子の合成アプローチ

10

粒子形状を変えるならば、透過性を更に改善することができる。例えば、真球度の高い球状コアの代わりに均一なミクロンサイズのドーナツ、ロッド、ダンベル、星形又は湾曲ロッド状コアを使用する。その他の形状としては、(限定されないが)螺旋、円盤、凹状円盤、糸巻き、リング、ヘリックス、鞍形、十字、立方体、山高帽形、ヘリックス、円筒形及びチューブ状が挙げられる。ダンベル状、ドーナツ状、ロッド状、螺旋状及びジャイロイド状粒子の例が報告されている {Doshi, N. PNAS, 2009, 106, 51, 21495; Alexander, L. Chem. Commun., 2008, 3507; Naik, S. J. Phys. Chem. 2007, 111, 11168; Pang, X. Microporous and Mesoporous Materials 85 (2005) 1; Kievsky, Y. IEEE Transactions on Nanotechnology, 2005, 4, 5, 490; Sugimoto, T. in Monodispersed Particles, (Elsevier Science BV, Amsterdam) 2001; Ozin, G. Adv. Mater., 1997, 9, 662}。

20

【0140】

非球状コアの重要な因子は寸法が比較的均一であり、自由流動性であり、非多孔質であり、HPLC及びUPLC用として十分な機械的強度であることである。これらのコアの組成は、(限定されないが)シリカ、金属酸化物、ダイヤモンド、強く架橋されたポリマー及びハイブリッド材料から選択することができる。コア均一性の改善は分級により達成することができる。気孔率の低下は類似又は異なる組成物による細孔充填(例えば架橋ポリマー組成物によるシリカ材料の細孔充填)により達成することができる。機械的強度の改善は同一又は異なる組成物による架橋強化(例えばポリマー組成物の内側にシリカ網目構造を形成)又は焼成により達成される。後者の場合、高温(例えば $>800^{\circ}\text{C}$)を使用すると有利な場合がある。

30

【0141】

コアに起因する望ましくないクロマトグラフィー相互作用を減らすためには、シリカ、ハイブリッド又はポリマー組成物による非多孔質表面コーティングを使用すると有利な場合がある。所望の厚さを達成するためには、この表面コーティング工程を成長工程で反復又は実施することが必要な場合がある。コア形態を実質的に変えないようにするためには、この工程は均一な表面層が得られるという利点がある。この工程後に焼成及び表面再水酸化を使用すると有利な場合がある。

40

【0142】

上記方法のいずれか1種から均一なシリカ又はハイブリッド表面多孔質層を形成することができる。コア形態を実質的に変えないようにするためには、この工程は著しく均一な多孔質層が得られるという利点がある。その後、上記に詳述したように、更に(必要に応じて)分級、焼成、細孔修飾、再焼成、再水酸化及び結合工程を実施する。これらの非球状表面多孔質材料を単独又は他の形状もしくは球状粒子との混合物としてクロマトグラフィーカラムに充填することができる。これらの混合システムに合わせてカラム充填条件を最適化することが重要である。異なる材料間で同等の分散度、バルク密度及び沈降速度を維持するように考慮する必要がある。

50

【0143】

表面多孔質材料の改良型製造方法

本願に記載するように、AMT法とコーク大学法はいずれも表面多孔質層の形成中に遠心後に再分散を使用する反復インプロセスワークアップを必要とする。反復遠心に伴う問題は凝結／凝集、粒子を再分散させにくいこと、生成物均一性及びこの方法に必要な長い作業時間である。凝結及び凝集はこの方法に非常に有害である。これらの方法のどちらでも凝結物／凝集物に更に被覆することが可能である。本来、反復遠心はこれらの未熟成な「未処理」材料を団結させる。過剰の遠心時間と重力加速度の結果、再分散させにくい緻密な層構造となる可能性がある。遠心の代わりに緻密度の低い層を形成することが可能な方法は濾過（タンジェンシャル濾過を含む）である。しかし、サブミクロン微粒子を含んでいる可能性のある $< 3 \mu\text{m}$ 材料を濾過するために必要な時間は著しく長時間となる。これらのサブミクロン微粒子は濾材を塞ぎ易く、完全な濾過を妨げる。

10

【0144】

粒子を再分散させるために利用可能な方法も多く、ソニックバス、インラインソニケーター、インタンクソニケーター、ソニックホーンを使用する超音波処理、ローターステーターミキサー、粉碎、低剪断及び高剪断混合（例えば鋸歯形インペラ）が挙げられる。最適な超音波処理には振幅、周波数及びパルスシーケンスの最適化を使用する。（溶媒洗浄又は順序を制御した試薬添加により）粒子を最適に再分散させるように導電率、pH及び界面活性剤混合物の調節を使用することもできる。これらの再分散法の1つの問題は表面多孔質層を傷つける可能性がある点である。高剪断は多孔質層の破損につながる可能性があると予想される。その結果、得られる材料は無メッキ状態になったり、不均一な多孔質層になる可能性がある。

20

【0145】

AMT及びコーク大学により記載されている方法等の反復法には長い反応時間が必要になるという問題もある。このような材料は実験室及びバッチ規模で製造することができるが、これらの方法に必要な時間は完全多孔質粒子の合成に通常使用される時間を超過する可能性がある。

【0146】

このような均一シェル方法の別の問題は再シードの影響である。成長工程中に再シード粒子（ $< 0.5 \mu\text{m}$ ）が出現する可能性がある。このような粒子は有効に除去しないと、更に広い多孔質層固体コア材料上に優先的に成長し始める。所定点で2つの粒子分布が重なる可能性がある。この最終結果として、更に処理工程後に、表面多孔質粒子と完全多孔質粒子の重複混合物となる。粒子のこれらの重複混合物は分離や定量がしにくく、クロマトグラフィー性能（クロマトグラフィー再現性を含む）に及ぼす影響を判断しにくい。

30

【0147】

表面多孔質材料の改良型合成アプローチ

このアプローチでは、磁性コア粒子を捕集するために遠心又は濾過の代わりに磁気吸着法を使用する。これらの方法としては、インタンク、インライン又はオフライン磁気吸着法が挙げられる。

【0148】

インタンク磁気吸着法は可動式又は固定式ガラススリーブ又はバッフルの内側に配置した取出し可能な磁気棒（あるいは電磁石）を使用する。このアプローチでは、吸着時に磁気棒をガラススリーブの内側に配置する。残りの反応溶液がなくなり、新たに洗浄液又は反応溶媒を添加した後に、磁気棒を取出し、結合した磁性コア粒子を再分散させる。あるいは、反応器の態様に外部磁石を配置し、反応器の側壁に磁性コア粒子を吸着させる。残りの反応溶液がなくなり、新たに洗浄液又は反応溶媒を添加した後に、外部磁石を取外し、結合した磁性コア粒子を再分散させる。

40

【0149】

インライン磁気吸着法は捕集容器を介して反応溶液を再循環ループにポンプ供給する。この捕集容器を磁気保持ブロックの内側に配置する。磁性コア粒子をこの容器に捕集する

50

。残りの反応溶液がなくなり、新たに洗浄液又は反応溶媒を添加した後に、捕集容器を磁気保持ブロックから取出し、結合した磁性コア粒子を反応容器にポンプで逆流させながら再分散させる。適切な寸法の捕集容器（1以上の平坦面を含むものが有利である）を使用することにより、このアプローチは磁場に暴露される表面積を良好に制御できるという利点がある。

【0150】

オフライン磁気吸着法は反応溶液を二次容器に移すという点で濾過と同様である。この二次容器で磁場を印加し、磁性コア粒子を制御下に捕集する。濾過、デカント又はサイホンにより反応溶液又は洗浄溶媒を除去する。磁性コア粒子を適当な溶媒に再分散させ、反応容器に戻す。

10

【0151】

これらの全アプローチでは磁気吸着工程中に磁性コア粒子の遊離集合が形成される。コア粒子のこれらの集合は過剰な遠心により形成されるケーキほど緻密ではない。従って、これらの粒子は再分散させ易い。磁性コア粒子を再分散させる方法は上記アプローチと同様である。

【0152】

このアプローチでは、非多孔質シリカ又はハイブリッドコアの代わりに非多孔質磁性コアを使用する。この磁性コアは（限定されないが）磁性形態の酸化鉄、鉄、金属、金属酸化物、二酸化クロム、フェライト又はコバルトを含有することができる。磁性コアはマグネタイト、マグヘマイトを含有するものが有利である。磁性コアは純金属又は金属酸化物として存在することもできるし、（限定されないが）シリカ、ハイブリッド、ポリマー又は非磁性材料等の第2の材料と共に存在することもできる。例えば、磁性コアは<100nmマグネタイト又はコバルトナノ粒子を非多孔質シリカ又はポリマー粒子の内側に配合することにより形成することができる。磁性ナノ粒子は均一に分散したナノ粒子でもよいし、この材料の内側に分散したナノ粒子束でもよく、表面のみに吸着させてもよいし、非多孔質コア粒子の内部のみに配合してもよい。あるいは0.3~1.5µmマグネタイト又はコバルト粒子を非多孔質コアとして使用することもできる。この方法では遠心又は濾過の代わりに磁気吸着法を使用する。

20

【0153】

コアに起因する望ましくないクロマトグラフィー相互作用を減らすためには、シリカ、ハイブリッド又はポリマー組成物による非多孔質表面コーティングを使用すると有利な場合がある。所望の厚さを達成するためには、この表面コーティング工程を成長工程で反復又は実施すると有利な場合がある。この方法では遠心又は濾過の代わりに磁気吸着法を使用する。コア形態を実質的に変えないようにするためには、この工程は均一な表面層が得られるという利点がある。この工程後に焼成及び表面再水酸化を使用すると有利な場合がある。

30

【0154】

上記方法のいずれか1種から均一なシリカ又はハイブリッド表面多孔質層を形成することができる。コア形態を実質的に変えないようにするためには、この工程は著しく均一な多孔質層が得られるという利点がある。この方法では遠心又は濾過の代わりに磁気吸着法を使用する。その後、上記に詳述したように、更に（必要に応じて）分級、焼成、細孔修飾、再焼成、再水酸化及び結合工程を実施する。

40

【0155】

上記新規方法又はコーク大学法等の均一層方法の再シード粒子に伴う問題を考慮すると、磁性コア粒子は多孔質層材料を再シード粒子から分離するためのユニークな手段となる。これはインプロセス又は生成物ワークアップ中に利用することができる。

【0156】

磁性コア粒子及び磁気吸着法の使用は表面多孔質粒子の合成を自動化するユニークな方法となる。（例えば電磁石を使用する）インタック磁気吸着法を使用すると、粒子捕集の完全自動化が可能になる。合成条件を完全自動化するためには自動底部弁及び溶媒添加弁

50

を使用する。インタンク又はインライン粒度測定を使用して反応性能をモニターし、反応完了を判定する。

【0157】

コア及びシェル材料

本発明は実質的に非多孔質の無機／有機ハイブリッドコアと、前記コアを包囲する1層以上の多孔質シェル材料を含む表面多孔質材料、粒子及び／又はモノリスを提供する。

【0158】

所定実施形態において、本発明の表面多孔質材料は粒度分布が実質的に狭い。所定の他の実施形態において、粒径の d_{90}/d_{10} 比は1.00～1.55である。特定実施形態において、粒径の d_{90}/d_{10} 比は1.00～1.10、又は1.05～1.10である。他の特定実施形態において、粒径の d_{90}/d_{10} 比は1.10～1.55、1.10～1.50、又は1.30～1.45である。

10

【0159】

所定実施形態において、本発明の表面多孔質材料はクロマトグラフィー強化性細孔形状をもつ。即ち、所定実施形態において、本発明の表面多孔質材料はマイクロポアを小集団しか含まない。

【0160】

ハイブリッドコア

本発明の新規無機／有機ハイブリッド材料は実質的に非多孔質の無機／有機ハイブリッドコアを含む。即ち、本発明の無機／有機ハイブリッドコアは細孔容積が0.10cc/g未満である。ハイブリッドコアはコポリマー構造をもつものでもよいし、もたないものでもよい。所定実施形態において、ハイブリッドコアは複合材料のナノ粒子をもつものでもよいし、もたないものでもよい。

20

【0161】

従って、1態様において、本発明はハイブリッドコアの無機部分が約0モル%から約99モル%以下までの量で存在し、コアの細孔が実質的に不規則である無機／有機ハイブリッドコアを含む。他の実施形態において、ハイブリッドコアの無機部分は約0モル%から約75モル%以下までの量で存在する。更に他の実施形態において、ハイブリッドコアの無機部分は約0モル%から約50モル%以下までの量で存在する。更に他の実施形態において、ハイブリッドコアの無機部分は約0モル%から約25モル%以下までの量で存在する。

30

【0162】

本発明の上記態様の各種実施形態において、ハイブリッドコアの無機部分の量は約0モル%から約1モル%以下まで、約0モル%から約2モル%以下まで、約0モル%から約3モル%以下まで、約0モル%から約4モル%以下まで、約0モル%から約5モル%以下まで、約0モル%から約6モル%以下まで、約0モル%から約7モル%以下まで、約0モル%から約8モル%以下まで、約0モル%から約9モル%以下まで、約0モル%から約10モル%以下まで、約0モル%から約11モル%以下まで、約0モル%から約12モル%以下まで、約0モル%から約13モル%以下まで、約0モル%から約14モル%以下まで、約0モル%から約15モル%以下まで、約0モル%から約16モル%以下まで、約0モル%から約17モル%以下まで、約0モル%から約18モル%以下まで、約0モル%から約19モル%以下まで、約0モル%から約20モル%以下まで、約0モル%から約21モル%以下まで、約0モル%から約22モル%以下まで、約0モル%から約23モル%以下まで、約0モル%から約24モル%以下まで、約0モル%から約25モル%以下まで、約0モル%から約26モル%以下まで、約0モル%から約27モル%以下まで、約0モル%から約28モル%以下まで、約0モル%から約29モル%以下まで、約0モル%から約30モル%以下まで、約0モル%から約31モル%以下まで、約0モル%から約32モル%以下まで、約0モル%から約33モル%以下まで、約0モル%から約34モル%以下まで、約0モル%から約35モル%以下まで、約0モル%から約36モル%以下まで、約0モル%から約37モル%以下まで、約0モル%から約38モル%以下まで、約0モル%から約

40

50

39モル%以下まで、約0モル%から約40モル%以下まで、約0モル%から約41モル%以下まで、約0モル%から約42モル%以下まで、約0モル%から約43モル%以下まで、約0モル%から約44モル%以下まで、約0モル%から約45モル%以下まで、約0モル%から約46モル%以下まで、約0モル%から約47モル%以下まで、約0モル%から約48モル%以下まで、約0モル%から約49モル%以下まで、約0モル%から約50モル%以下まで、約0モル%から約100モル%以下まで、約50モル%から約99モル%以下まで、及び約75モル%から約99モル%以下までの範囲である。

【0163】

ハイブリッドコアの無機部分はアルミナ、シリカ (SiO_2)、酸化チタン、酸化ジルコニウム又はセラミック材料とすることができる。無機部分が SiO_2 である本発明のハイブリッド材料は特に有利である。

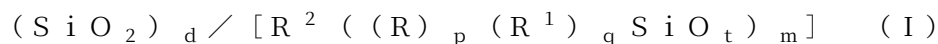
10

【0164】

1実施形態において、有機含量は炭素約1～約40%である。別の実施形態において、有機含量は炭素約5～約35%である。更に別の実施形態において、本発明は有機含量が炭素約25～約40%である多孔質無機／有機ハイブリッド粒子を提供する。別の実施形態において、有機含量は炭素約25～約35%である。別の実施形態において、有機含量は炭素約5～約15%である。

【0165】

1実施形態において、本発明のハイブリッド材料は式I：



20

[式中、

R及びR¹は各々独立してC₁－C₁₈アルコキシ、C₁－C₁₈アルキル、C₁－C₁₈アルケニル、C₂－C₁₈アルケニル、C₃－C₁₈シクロアルキル、C₁－C₁₈ヘテロシクロアルキル、C₅－C₁₈アリール、C₅－C₁₈アリールオキシ又はC₁－C₁₈ヘテロアリールであり；

R²はC₁－C₁₈アルキル、C₂－C₁₈アルケニル、C₂－C₁₈アルケニル、C₃－C₁₈シクロアルキル、C₁－C₁₈ヘテロシクロアルキル、C₅－C₁₈アリール、C₁－C₁₈ヘテロアリール又は不在であり；各R²は2個以上のケイ素原子と結合しており；

p及びqは各々独立して0.0～3.0であり、

30

tは0.5、1.0又は1.5であり；

dは0～約30であり；

mは1～20の整数であり；

R、R¹及びR²は場合により置換されており；

但し、(1) R²が不在のとき、m=1及びt=(4-(p+q))/2(但し、0<p+q≤3)であり；

(2) R²が存在するとき、m=2～20及びt=(3-(p+q))/2(但し、p+q≤2)である]のハイブリッドコアを含む。

【0166】

所定実施形態において、R²は不在であり、p+q=1のとき、t=1.5であり、又はp+q=2のとき、t=1である。他の実施形態において、R²は存在し、p=0であり、qは0又は1であり、q=0のとき、t=1.5であり、あるいはq=1のとき、t=1である。

40

【0167】

所定実施形態において、R²は不在である。他の実施形態において、R²は存在する。R²が存在する式Iの実施形態において、本発明はpが0であり、qが0であり、tが1.5であり、mが2であり、R²がC₁－C₁₈アルキル、C₂－C₁₈アルケニル、C₂－C₁₈アルケニル、C₃－C₁₈シクロアルキル、C₁－C₁₈ヘテロシクロアルキル、C₅－C₁₈アリール又はC₁－C₁₈ヘテロアリールであり、各R²が2個以上のケイ素原子と結合している式Iのハイブリッドコアを含む。別の実施形態において、dは

50

0である。別の実施形態において、dは0.11である。更に別の実施形態において、dは0.33である。所定実施形態において、dは0.83である。

【0168】

R^2 が存在する式Iの他の実施形態において、本発明はdが0であり、qが0であり、 R^2 が C_1-C_{18} アルキル、 C_2-C_{18} アルケニル、 C_2-C_{18} アルキニル、 C_3-C_{18} シクロアルキル、 C_1-C_{18} ヘテロシクロアルキル、 C_5-C_{18} アリール又は C_1-C_{18} ヘテロアリールであり、各 R^2 が2個以上のケイ素原子と結合している式Iのハイブリッドコアを含む。別の実施形態において、pは0、1又は2である。更に別の実施形態において、tは1.0又は1.5である。別の実施形態において、mは1又は2である。

10

【0169】

R^2 が存在する式Iのハイブリッドコアの所定の有利な実施形態を下表に示す（生成物番号は下記実施例で使用した番号を表す）。

【0170】

【表 1】

参考資料	参考資料 における 生成物	式	d	p	q	t	m
US 6686035 B2	3i	$(\text{SiO}_2)_{0.96}(\text{O}_{1.5}\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{SiO}_{1.5})_{0.04}$	27	0	0	1.5	2
US 6686035 B2	3j	$(\text{SiO}_2)_{0.89}(\text{O}_{1.5}\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{SiO}_{1.5})_{0.11}$	8	0	0	1.5	2
US 6686035 B2	3k	$(\text{SiO}_2)_{0.85}(\text{O}_{1.5}\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{SiO}_{1.5})_{0.2}$	4	0	0	1.5	2
US 6686035 B2	3l	$(\text{SiO}_2)_{0.66}(\text{O}_{1.5}\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{SiO}_{1.5})_{0.33}$	2	0	0	1.5	2
US 6686035 B2	3n	$(\text{SiO}_2)_{0.5}(\text{O}_{1.5}\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{SiO}_{1.5})_{0.5}$	1	0	0	1.5	2
WO 2008/103423 A1	13a	$(\text{SiO}_2)_{0.45}(\text{O}_{1.5}\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{SiO}_{1.5})_{0.55}$	0.83	0	0	1.5	2
WO 2008/103423 A1	13b, 13d- 13g	$(\text{SiO}_2)_{0.25}(\text{O}_{1.5}\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{SiO}_{1.5})_{0.75}$	0.33	0	0	1.5	2
WO 2008/103423 A1	13c	$(\text{SiO}_2)_{0.1}(\text{O}_{1.5}\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{SiO}_{1.5})_{0.9}$	0.11	0	0	1.5	2
WO 2008/103423 A1	5h	$(\text{O}_{1.5}\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{SiO}_{1.5})$	0	0	0	1.5	2
WO 2008/103423 A1	11a-i, 1-q, t	$(\text{O}_{1.5}\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{SiO}_{1.5})_x(\text{YSiO}_{1.5})_{1-x}$	0	0, 1	0	1.5, 1.5	2, 1
WO 2008/103423 A1	11j	$(\text{O}_{1.5}\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{SiO}_{1.5})_x(\text{YSiO}_{1.5})_w(\text{ZSiO}_{1.5})_{1-x-w}$	0	0, 1, 1	0, 0, 0	1.5, 1.5, 1.5	2, 1, 1
WO 2008/103423 A1	11k, s	$(\text{O}_{1.5}\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{SiO}_{1.5})_x(\text{O}_{1.5}\text{Si-Y-SiO}_{1.5})_{1-x}$	0	0, 0	0, 0	1.5, 1.5	2, 2
WO 2008/103423 A1	11e	$(\text{O}_{1.5}\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{SiO}_{1.5})_x(\text{Y}_2\text{SiO}_4)_{1-x}$	0	0, 2	0, 0	1.5, 1.0	2, 1
WO 2008/103423 A1	11r	$(\text{O}_{1.5}\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{SiO}_{1.5})_x(\text{FSiO}_{1.5})_{1-x}$	0	0, 0	0, 0	1.5, 1.5	2, 1

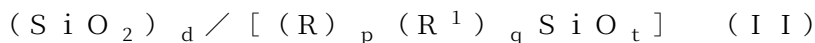
10

20

30

【0171】

別の実施形態において、本発明のハイブリッド材料は式 I I :



[式中、

R 及び R¹ は各々独立して C₁ - C₁₈ アルコキシ、C₁ - C₁₈ アルキル、C₁ - C₁₈ アルケニル、C₂ - C₁₈ アルケニル、C₃ - C₁₈ シクロアルキル、C₁ - C₁₈ ヘテロシクロアルキル、C₅ - C₁₈ アリール、C₅ - C₁₈ アリールオキシ又は C₁ - C₁₈ ヘテロアリールであり；

d は 0 ~ 約 3.0 であり；

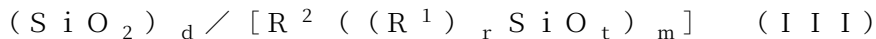
p 及び q は各々独立して 0.0 ~ 3.0 であり、但し、p + q = 1 のとき、t = 1.5 であり；p + q = 2 のとき、t = 1 であり；又は p + q = 3 のとき、t = 0.5 である] のハイブリッドコアを含む。

【0172】

40

50

更に別の実施形態において、本発明のハイブリッド材料は式 I I I :



[式中、

R^1 は $\text{C}_1 - \text{C}_{18}$ アルコキシ、 $\text{C}_1 - \text{C}_{18}$ アルキル、 $\text{C}_1 - \text{C}_{18}$ アルキル、 $\text{C}_2 - \text{C}_{18}$ アルケニル、 $\text{C}_2 - \text{C}_{18}$ アルキニル、 $\text{C}_3 - \text{C}_{18}$ シクロアルキル、 $\text{C}_1 - \text{C}_{18}$ ヘテロシクロアルキル、 $\text{C}_5 - \text{C}_{18}$ アリール、 $\text{C}_5 - \text{C}_{18}$ アリールオキシ又は $\text{C}_1 - \text{C}_{18}$ ヘテロアリールであり；

R^2 は $\text{C}_1 - \text{C}_{18}$ アルキル、 $\text{C}_2 - \text{C}_{18}$ アルケニル、 $\text{C}_2 - \text{C}_{18}$ アルキニル、 $\text{C}_3 - \text{C}_{18}$ シクロアルキル、 $\text{C}_1 - \text{C}_{18}$ ヘテロシクロアルキル、 $\text{C}_5 - \text{C}_{18}$ アリール、 $\text{C}_1 - \text{C}_{18}$ ヘテロアリール又は不在であり；各 R^2 は 2 個以上のケイ素原子と結合して

10

おり；

d は 0 ～ 約 30 であり；

r は 0、1 又は 2 であり、但し、 $r = 0$ のとき、 $t = 1.5$ であり； $r = 1$ のとき、 $t = 1$ であり；又は $r = 2$ のとき、 $t = 0.5$ であり；

m は 1 ～ 20 の整数である] のハイブリッドコアを含む。

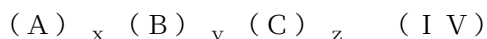
【0173】

各種実施形態において、本発明は R が $\text{C}_1 - \text{C}_{18}$ アルコキシ、 $\text{C}_1 - \text{C}_{18}$ アルキル又は $\text{C}_1 - \text{C}_{18}$ アルキルである式 I 及び I I のハイブリッドコアを含む。各種実施形態において、本発明は R^1 が $\text{C}_1 - \text{C}_{18}$ アルコキシ、 $\text{C}_1 - \text{C}_{18}$ アルキル又は $\text{C}_1 - \text{C}_{18}$ アルキルである式 I、I I 及び I I I のハイブリッドコアを含む。各種実施形態において、本発明は R^2 が $\text{C}_1 - \text{C}_{18}$ アルキル、 $\text{C}_2 - \text{C}_{18}$ アルケニル、 $\text{C}_2 - \text{C}_{18}$ アルキニル、 $\text{C}_3 - \text{C}_{18}$ シクロアルキル、 $\text{C}_1 - \text{C}_{18}$ ヘテロシクロアルキル、 $\text{C}_5 - \text{C}_{18}$ アリール又は $\text{C}_1 - \text{C}_{18}$ ヘテロアリールである式 I 及び I I I のハイブリッドコアを含む。

20

【0174】

更に別の実施形態において、本発明のハイブリッド材料は式 I V :

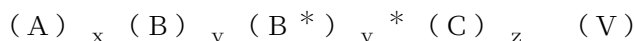


[式中、反復単位 A、B 及び C の順序はランダム、ブロック又はランダムとブロックの組合せとすることができ；A は有機結合を介して 1 以上の反復単位 A 又は B と共有結合した有機反復単位であり；B は無機シロキサン結合を介して 1 以上の反復単位 B 又は C と結合しており、更に有機結合を介して 1 以上の反復単位 A 又は B と結合していてもよいオルガノシロキサン反復単位であり；C は無機結合を介して 1 以上の反復単位 B 又は C と結合した無機反復単位であり； x 及び y は正の数であり、 z は負以外の数であり、但し、 $x + y + z = 1$ である] のハイブリッドコアを含む。所定実施形態において、 $z = 0$ のとき、 $0.002 \leq x / y \leq 210$ であり、 $z \neq 0$ のとき、 $0.0003 \leq y / z \leq 500$ 且つ $0.002 \leq x / (y + z) \leq 210$ である。

30

【0175】

関連実施形態において、本発明のハイブリッド材料は式 V :



[式中、反復単位 A、B、 B^* 及び C の順序はランダム、ブロック又はランダムとブロックの組合せとすることができ；A は有機結合を介して 1 以上の反復単位 A 又は B と共有結合した有機反復単位であり；B は無機シロキサン結合を介して 1 以上の反復単位 B 又は B^* 又は C と結合しており、更に有機結合を介して 1 以上の反復単位 A 又は B と結合していてもよいオルガノシロキサン反復単位であり； B^* は無機シロキサン結合を介して 1 以上の反復単位 B 又は B^* 又は C と結合したオルガノシロキサン反復単位であり、なお、 B^* は反応性（即ち重合性）有機成分をもたず、更に重合後に脱保護され得る保護官能基をもっている。所定実施形態において、 $z = 0$ のとき、 $0.002 \leq x / (y + y^*) \leq 210$ であり

40

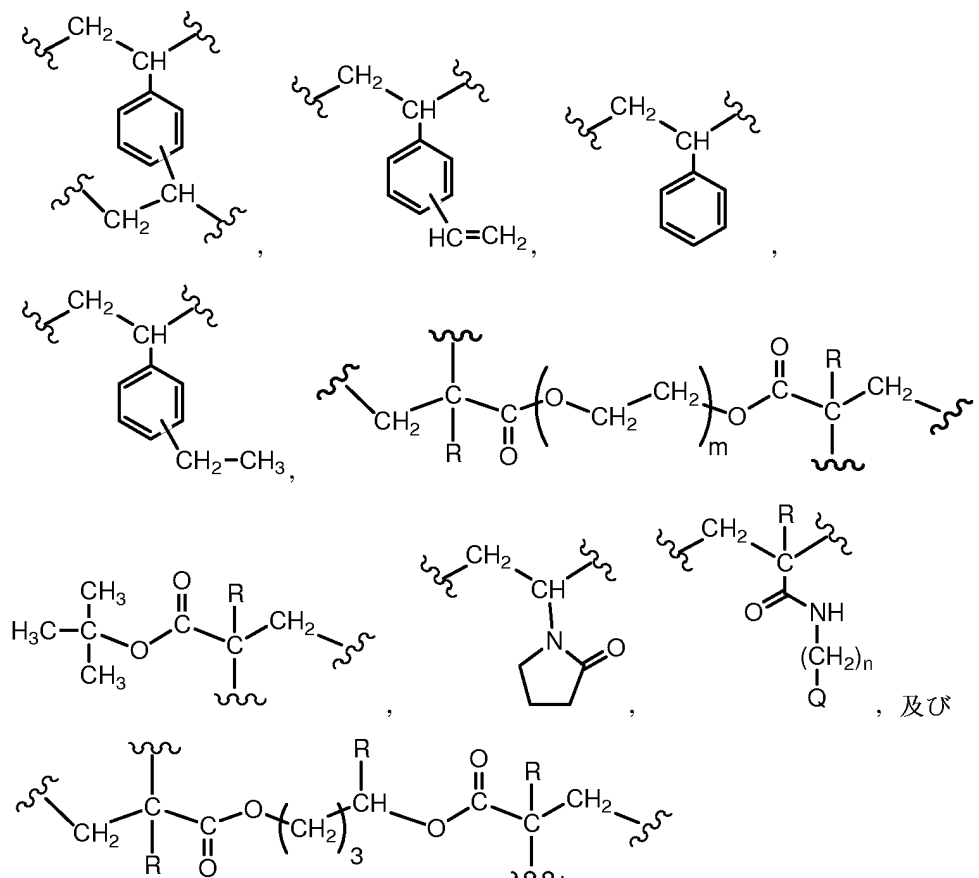
50

【 0 1 7 6 】

【 0 1 7 7 】

【 0 1 7 8 】

【化 1】



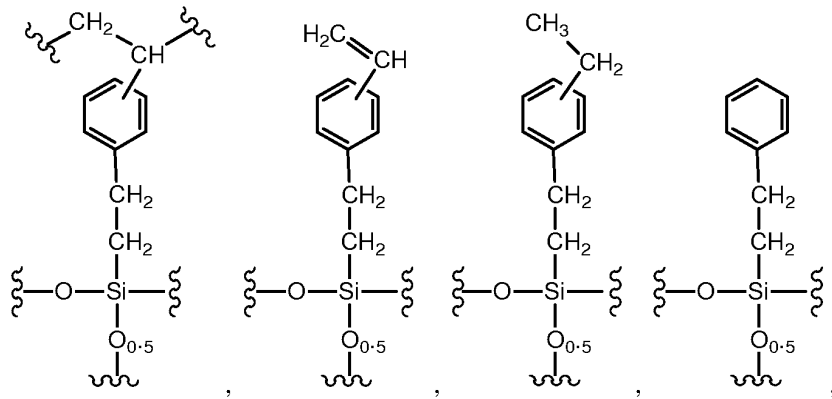
【 0 1 7 9 】

【 0 1 8 0 】

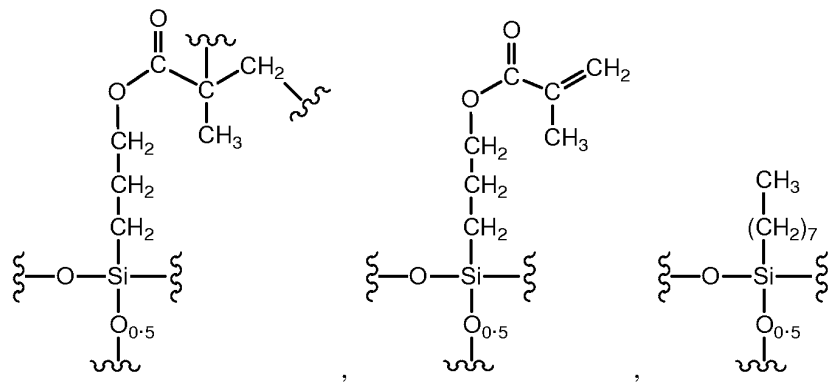
B は以下の基：

【0181】

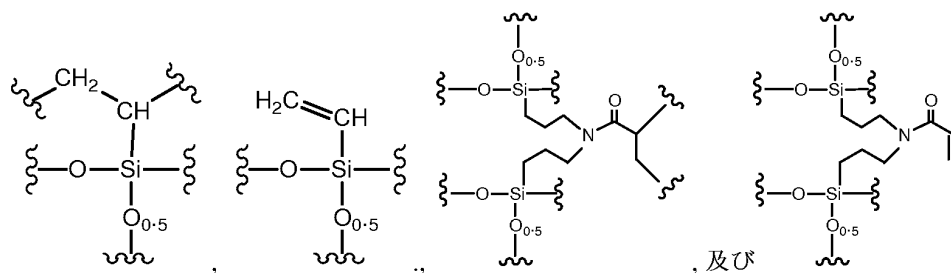
【化2】



10



20



30

の1種でもよい。

【0182】

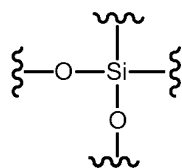
反復単位Cは $-\text{SiO}_2-$ とすることができ、テトラエトキシシラン (TEOS) やテトラメトキシシラン (TMOS) 等のアルコキシシランに由来することができる。

【0183】

1実施形態において、Aは置換エチレン基であり、Bはオキシシリル置換アルキル基であり、Cオキシシリル基、例えば以下の基：

【0184】

【化3】



40

である。

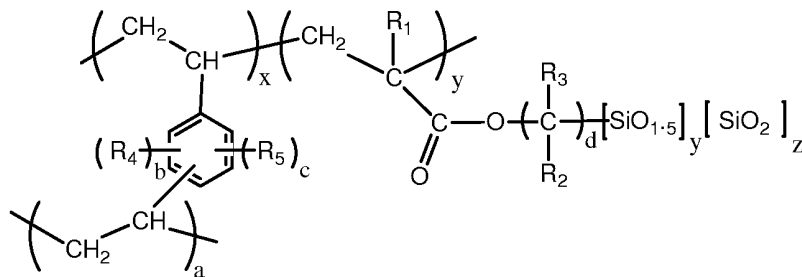
【0185】

50

式 I V の多孔質ハイブリッドコアの 1 特定実施形態は下式：

【0186】

【化4】



10

であり、式中、

R_1 は H、F、Cl、Br、I、低級アルキル（例えば CH_3 又は CH_2CH_3 ）であり；

R_2 及び R_3 は各々独立して H、F、Cl、Br、I、アルカン、置換アルカン、アルケン、置換アルケン、アリール、置換アリール、シアノ、エーテル、置換エーテル、内包型極性基であり；

R_4 及び R_5 は各々独立して H、F、Cl、Br、I、アルカン、置換アルカン、アルケン、置換アルケン、アリール、置換アリール、エーテル、置換エーテル、シアノ、アミノ、置換アミノ、ジオール、ニトロ、スルホン酸、カチオン又はアニオン交換基であり、
 $0 \leq a \leq 2x$ 、 $0 \leq b \leq 4$ 且つ $0 \leq c \leq 4$ であり、但し、 $a = 1$ のとき、 $b + c \leq 4$ であり；

20

$1 \leq d \leq 20$ であり、

$0.0003 \leq y/z \leq 500$ 且つ $0.002 \leq x/(y+z) \leq 210$ である。

【0187】

更に別の実施形態において、ハイブリッドコアは球状である。別の実施形態において、球状コアは非結晶質又は非晶質分子秩序をもつ。別の実施形態において、球状コアは非周期的細孔構造をもつ。

30

【0188】

別の実施形態において、ハイブリッドコアは平均粒径約 $0.1 \mu m$ ～ 約 $300 \mu m$ である。別の実施形態において、ハイブリッドコアは平均粒径約 $0.1 \mu m$ ～ 約 $30 \mu m$ である。別の実施形態において、ハイブリッドコアは平均粒径約 $0.5 \mu m$ ～ 約 $30 \mu m$ である。別の実施形態において、ハイブリッドコアは平均粒径約 $0.9 \mu m$ ～ 約 $10 \mu m$ である。別の実施形態において、ハイブリッドコアは平均粒径約 $1.0 \mu m$ ～ 約 $3.0 \mu m$ である。

【0189】

所定実施形態において、本発明のハイブリッドコア材料は粒度分布が実質的に狭い。所定の他の実施形態において、粒径の d_{90}/d_{10} 比は $1.00 \sim 1.55$ である。特定実施形態において、粒径の d_{90}/d_{10} 比は $1.00 \sim 1.10$ 又は $1.05 \sim 1.10$ である。他の特定実施形態において、粒径の d_{90}/d_{10} 比は $1.10 \sim 1.55$ 、 $1.10 \sim 1.50$ 、又は $1.30 \sim 1.45$ である。

40

【0190】

所定実施形態において、ハイブリッドコアは約 $1 \sim 14$ の pH で加水分解安定性である。1 実施形態において、ハイブリッドコアは約 $10 \sim 14$ の pH で加水分解安定性である。別の実施形態において、ハイブリッドコアは約 $1 \sim 5$ の pH で加水分解安定性である。

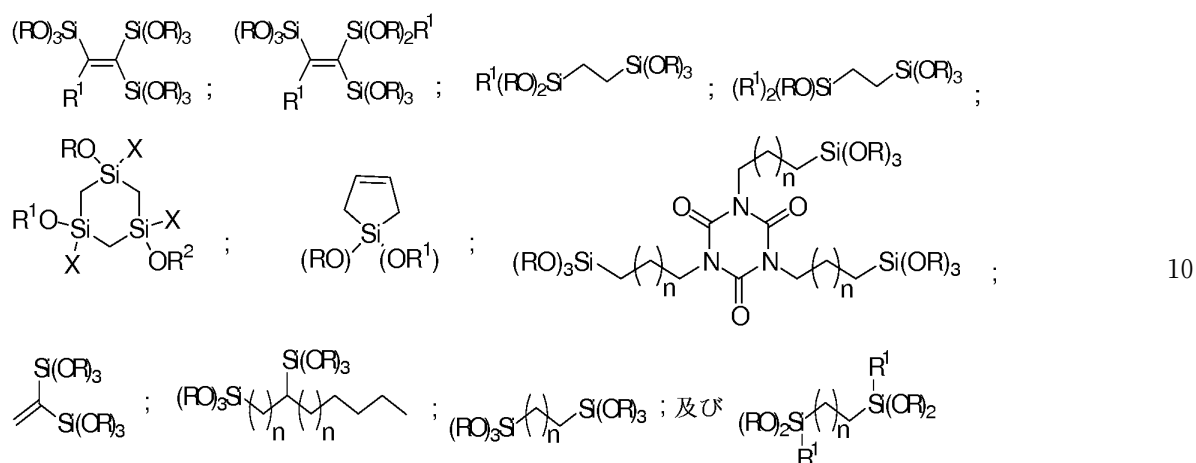
【0191】

1 実施形態において、本発明はコアが以下のモノマー：

50

【0192】

【化5】



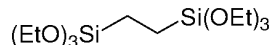
から構成される群から選択される1種以上のモノマーの加水分解縮合により形成される本願に記載の無機／有機ハイブリッドコアを含み、上記式中、R、R¹及びR²は上記と同義であり；XはC₁－C₁₈アルコキシ又はC₁－C₁₈アルキルであり；nは1～8である。

【0193】

別の実施形態において、モノマーは1，2－ビス（トリエトキシシリル）エタン：

【0194】

【化6】



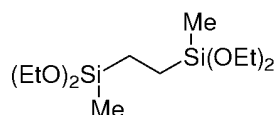
である。

【0195】

更に別の実施形態において、モノマーは1，2－ビス（メチルジエトキシシリル）エタン：

【0196】

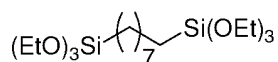
【化7】



又は1，8－ビス（トリエトキシシリル）オクタン：

【0197】

【化8】



である。

【0198】

所定実施形態において、モノマーは単独又はテトラエトキシシランもしくはテトラメトキシシランとの混合物としてのフェニルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルエチルトリエトキシシラン、フェニルエチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリ

メトキシシラン ジエチルジエトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、1, 4-ビス (トリエトキシシリル) ベンゼン、1, 4-ビス (トリメトキシシリル) ベンゼン、1, 3-ビス (トリエトキシシリル) ベンゼン、1, 3-ビス (トリメトキシシリル) ベンゼン、1, 8-ビス (トリエトキシシリル) オクタン、1, 8-ビス (トリメトキシシリル) オクタン、1, 2-ビス (トリメトキシシリル) エタン、1, 2-ビス (トリエトキシシリル) エタン、1, 2-ビス (メチルジエトキシシリル) エタン、1, 2-ビス (メチルジメトキシシリル) エタン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、メルカプトプロピルトリメトキシシラン、メルカプトプロピルトリエトキシシラン、1, 2-ビス (トリエトキシシリル) エテン、1, 2-ビス (トリメトキシシリル) エテン、1, 1-ビス (トリエトキシシリル) エタン、1, 1-ビス (トリメトキシシリル) エタン、1, 4-ビス (トリエトキシシリルエチル) ベンゼン、1, 4-ビス (トリメトキシシリルエチル) ベンゼン、1, 3-ビス (トリエトキシシリルエチル) ベンゼン、1, 3-ビス (トリメトキシシリルエチル) ベンゼン、ヘキシルトリエトキシシラン、ヘキシルトリメトキシシラン、クロロプロピルトリエトキシシラン、クロロプロピルトリメトキシシラン、オクタデシルトリメトキシシラン、オクタデシルトリエトキシシラン、オクチルトリメトキシシラン、オクチルトリエトキシシラン、3, 3, 3-トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、3, 3, 3-トリフルオロプロピルトリエトキシシラン、3-シアノブチルトリエトキシシラン及び3-シアノブチルトリメトキシシランである。

10

【0199】

別の実施形態において、モノマーは置換ベンゼンであり、(限定されないが) 1, 4-ビス (トリエトキシシリル) ベンゼン、1, 4-ビス (トリメトキシシリル) ベンゼン、1, 3-ビス (トリエトキシシリル) ベンゼン、1, 3-ビス (トリメトキシシリル) ベンゼン、1, 3, 5-トリス (トリエトキシシリル) ベンゼン、1, 3, 5-トリス (トリメトキシシリル) ベンゼン及びビス (4-トリエトキシシリルフェニル) ジエトキシシランが挙げられる。

20

【0200】

他の実施形態において、本願に記載の多孔質無機/有機ハイブリッドコアは式 $Z_a(R')_bSi-R$ を有する表面修飾剤で表面修飾されており、上記式中、 $Z=Cl, Br, I, C_1-C_5$ アルコキシ、ジアルキルアミノ又はトリフルオロメタンスルホネートであり、 a 及び b は各々 0~3 の整数であり、但し、 $a+b=3$ であり、 R' は C_1-C_6 直鎖、環状又は分岐アルキル基であり、 R は機能付与基である。

30

【0201】

別の実施形態において、ハイブリッドコアはポリマーコーティングにより表面修飾されている。

【0202】

所定実施形態において、 R' はメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、t-ブチル、sec-ブチル、ペンチル、イソペンチル、ヘキシル及びシクロヘキシルから構成される群から選択される。他の実施形態において、 R はアルキル、アルケニル、アルキニル、アリール、シアノ、アミノ、ジオール、ニトロ、エステル、カチオン又はアニオン交換基、内包型極性官能基を含むアルキル又はアリール基及びキラル部分から構成される群から選択される。

40

【0203】

1 実施形態において、 R は C_1-C_{30} アルキル基である。別の実施形態において、 R はキラル部分を含む。更に別の実施形態において、 R は C_1-C_{20} アルキル基である。

【0204】

所定実施形態において、表面修飾剤はオクチルトリクロロシラン、オクタデシルトリクロロシラン、オクチルジメチルクロロシラン及びオクタデシルジメチルクロロシランから構成される群から選択される。表面修飾剤はオクチルトリクロロシラン及びオクタデシルトリクロロシランから構成される群から選択すると有利である。

50

【0205】

別の実施形態において、ハイブリッドコアは有機基修飾とシラノール基修飾の併用により表面修飾されている。

【0206】

更に別の実施形態において、ハイブリッドコアは有機基修飾とポリマーコーティングの併用により表面修飾されている。別の実施形態において、有機基はキラル部分を含む。

【0207】

更に別の実施形態において、ハイブリッドコアはシラノール基修飾とポリマーコーティングの併用により表面修飾されている。

【0208】

他の実施形態において、ハイブリッドコアは粒子の有機基と修飾剤の間の有機共有結合の形成により表面修飾されている。

【0209】

更に他の実施形態において、ハイブリッドコアは有機基修飾とシラノール基修飾とポリマーコーティングの併用により表面修飾されている。

【0210】

別の実施形態において、ハイブリッドコアはシラノール基修飾により表面修飾されている。

【0211】

所定実施形態において、多孔質無機／有機ハイブリッドコアはモノリスである。

【0212】

別の態様において、本発明はハイブリッドコアが更にハイブリッドコアの内側に分散されたナノ粒子又は2種以上のナノ粒子の混合物を含む本願に記載の材料を提供する。

【0213】

所定実施形態において、ナノ粒子はナノ複合体の<20重量%、ナノ複合体の<10重量%、又はナノ複合体の<5重量%で存在する。

【0214】

他の実施形態において、ナノ粒子は結晶質又は非晶質であり、炭化ケイ素、アルミニウム、ダイヤモンド、セリウム、カーボンブラック、カーボンナノチューブ、ジルコニウム、バリウム、セリウム、コバルト、銅、ユーロピウム、ガドリニウム、鉄、ニッケル、サマリウム、ケイ素、銀、チタン、亜鉛、ホウ素、その酸化物又はその窒化物とすることができる。特定実施形態において、ナノ粒子はナノダイヤモンド、炭化ケイ素、二酸化チタン、立方晶窒化ホウ素から構成される群から選択される1以上の部分を含む物質である。所定実施形態において、ナノ粒子は複合材料、磁性材料、熱伝導率の高い添加剤又は添加剤の積層構造をもつナノ粒子を含む。

【0215】

他の実施形態において、ナノ粒子は直径200nm以下、直径100以下、直径50nm以下、又は直径20nm以下とすることができる。

【0216】

多孔質シェル層材料

本発明の材料は実質的に非多孔質のコアに1層以上の多孔質シェル材料を適用している。所定実施形態において、1層以上の多孔質シェル材料は多孔質無機／有機ハイブリッド材料、多孔質シリカ又は多孔質複合材料である。

【0217】

所定態様において、本発明の材料は粗面をもつ。更に他の態様において、本発明の材料は平滑面をもつ。

【0218】

所定実施形態において、各多孔質層は独立して非多孔質コアの表面に対して垂直に測定した場合に厚さが0.02μm～5μmである。

【0219】

10

20

30

40

50

他の実施形態において、各多孔質層は独立して非多孔質コアの表面に対して垂直に測定した場合に厚さが0.06 μm ～1 μm である。

【0220】

更に他の実施形態において、各多孔質層は独立して非多孔質コアの表面に対して垂直に測定した場合に厚さが0.20 μm ～0.70 μm である。

【0221】

所定実施形態において、本発明の材料は多孔質シェル材料が1～15層である。他の実施形態では、多孔質シェル材料が2～5層である。更に他の実施形態では、多孔質シェル材料が1又は2層である。

【0222】

多孔質ハイブリッド

所定実施形態において、ハイブリッドコアに積層することができる多孔質ハイブリッド層材料又はシェル材料は独立して、

1種以上のポリマー有機官能性金属前駆体及び／又はポリマー金属酸化物前駆体をコアの表面に縮合させる方法、あるいは

部分縮合ポリマー有機官能性金属前駆体、2種以上のポリマー有機官能性金属前駆体の混合物又は1種以上のポリマー有機官能性金属前駆体とポリマー金属酸化物前駆体の混合物をハイブリッドコアの表面に適用する方法

により得られる。

【0223】

所定態様において、周囲材料の無機部分は独立してアルミナ、シリカ、チタニア、酸化セリウム又は酸化ジルコニウム及びセラミック材料から構成される群から選択される。

【0224】

あるいは、ハイブリッド層材料は独立して、

1種以上の有機官能性シラン及び／又はテトラアルコキシシランをハイブリッドコアの表面に縮合させる方法、あるいは

部分縮合有機官能性シラン、2種以上の有機官能性シランの混合物又は1種以上の有機官能性シランとテトラアルコキシシラン（即ちテトラエトキシシラン、テトラメトキシシラン）の混合物をコアの表面に適用する方法

により得られる。

【0225】

他の態様において、ハイブリッド層材料は独立して約0～100モル%のハイブリッド材料を含むことができる。周囲材料の無機部分は独立してアルミナ、シリカ、酸化チタン、酸化セリウム、酸化ジルコニウムもしくはセラミック材料又はその混合物とすることができる。

【0226】

特定態様において、ハイブリッド層材料の無機部分は独立して約0モル%から約25モル%以下までの量で存在することができ、周囲材料の細孔は実質的に不規則である。同様に、周囲材料の無機部分は独立して約25モル%から約50モル%以下までの量で存在することができ、周囲材料の細孔は実質的に不規則であり、ハイブリッド層材料は独立してクロマトグラフィー強化性細孔形状（CEPG）をもつものでもよいし、もたないものでもよい。所定実施形態において、ハイブリッド層材料の無機部分は独立して約50モル%から約75モル%以下までの量で存在することができ、ハイブリッド層材料の細孔は実質的に不規則であり、ハイブリッド層材料は独立してクロマトグラフィー強化性細孔形状（CEPG）をもつ。更に他の実施形態において、ハイブリッド層材料の無機部分は独立して約75モル%から約100モル%以下までの量で存在することができ、ハイブリッド層材料の細孔は実質的に不規則であり、ハイブリッド層材料は独立してクロマトグラフィー強化性細孔形状（CEPG）をもつものでもよいし、もたないものでもよい。

【0227】

更に他の態様において、ハイブリッド層材料の無機部分は独立して約0モル%から約1

10

20

30

40

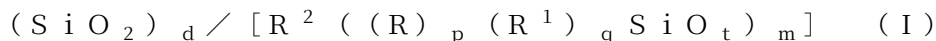
50

00モル%以下まで、具体的には0%～10%、0%～5%、0%～4%、0%～3%、0%～2%、0%～1%、1%～10%、1%～5%、1%～4%、1%～3%、1%～2%、5%～100%、10%～100%、15%～100%、20%～100%、25%～100%、30%～100%、35%～100%、40%～100%、45%～100%、55%～100%、60%～100%、65%～100%、70%～100%、75%～100%、80%～100%、81%～100%、82%～100%、83%～100%、84%～100%、85%～100%、86%～100%、87%～100%、88%～100%、89%～100%、90%～100%、91%～100%、92%～100%、93%～100%、94%～100%、95%～100%、96%～100%、97%～100%、98%～100%、又は99%～100%の量で存在することができる。

10

【0228】

所定態様において、ハイブリッド層材料は式I：



[式中、

R及びR¹は各々独立してC₁－C₁₈アルコキシ、C₁－C₁₈アルキル、C₁－C₁₈アルキル、C₂－C₁₈アルケニル、C₂－C₁₈アルキニル、C₃－C₁₈シクロアルキル、C₁－C₁₈ヘテロシクロアルキル、C₅－C₁₈アリール、C₅－C₁₈アリールオキシ又はC₁－C₁₈ヘテロアリールであり；

R²はC₁－C₁₈アルキル、C₂－C₁₈アルケニル、C₂－C₁₈アルキニル、C₃－C₁₈シクロアルキル、C₁－C₁₈ヘテロシクロアルキル、C₅－C₁₈アリール、C₁－C₁₈ヘテロアリール又は不在であり；各R²は2個以上のケイ素原子と結合しており；

20

p及びqは各々独立して0.0～3.0であり、

tは0.5、1.0又は1.5であり；

dは0～約30であり；

mは1～20の整数であり；

R、R¹及びR²は場合により置換されており；

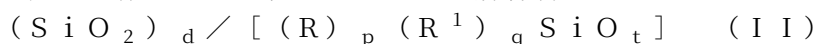
但し、(1) R²が不在のとき、m=1及びt=(4-(p+q))/2(但し、0<p+q≤3)であり；

30

(2) R²が存在するとき、m=2～20及びt=(3-(p+q))/2(但し、p+q≤2)である]の材料を含むことができる。

【0229】

他の態様において、ハイブリッド層材料は式II：



[式中、

R及びR¹は各々独立してC₁－C₁₈アルコキシ、C₁－C₁₈アルキル、C₁－C₁₈アルキル、C₂－C₁₈アルケニル、C₂－C₁₈アルキニル、C₃－C₁₈シクロアルキル、C₁－C₁₈ヘテロシクロアルキル、C₅－C₁₈アリール、C₅－C₁₈アリールオキシ又はC₁－C₁₈ヘテロアリールであり；

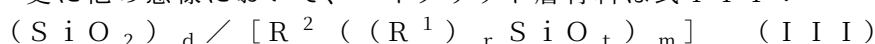
40

dは0～約30であり；

p及びqは各々独立して0.0～3.0であり、但し、p+q=1のとき、t=1.5であり；p+q=2のとき、t=1であり；又はp+q=3のとき、t=0.5である]の材料を含むことができる。

【0230】

更に他の態様において、ハイブリッド層材料は式III：



[式中、

R¹はC₁－C₁₈アルコキシ、C₁－C₁₈アルキル、C₁－C₁₈アルキル、C₂－C₁₈アルケニル、C₂－C₁₈アルキニル、C₃－C₁₈シクロアルキル、C₁－C₁

50

C_8 ヘテロシクロアルキル、 $C_5 - C_{18}$ アリール、 $C_5 - C_{18}$ アリールオキシ又は $C_1 - C_{18}$ ヘテロアリールであり；

R^2 は $C_1 - C_{18}$ アルキル、 $C_2 - C_{18}$ アルケニル、 $C_2 - C_{18}$ アルキニル、 $C_3 - C_{18}$ シクロアルキル、 $C_1 - C_{18}$ ヘテロシクロアルキル、 $C_5 - C_{18}$ アリール、 $C_1 - C_{18}$ ヘテロアリール又は不在であり；各 R^2 は 2 個以上のケイ素原子と結合しており；

d は 0 ～ 約 30 であり；

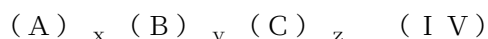
r は 0、1 又は 2 であり、但し、 $r = 0$ のとき、 $t = 1.5$ であり； $r = 1$ のとき、 $t = 1$ であり；又は $r = 2$ のとき、 $t = 0.5$ であり；

m は 1 ～ 20 の整数である」の材料を含むことができる。

10

【0231】

他の態様において、ハイブリッド層材料は式 I V：



[式中、反復単位 A、B 及び C の順序はランダム、ブロック又はランダムとブロックの組合せとすることができ；

A は有機結合を介して 1 以上の反復単位 A 又は B と共有結合した有機反復単位であり；

B は無機シロキサン結合を介して 1 以上の反復単位 B 又は C と結合しており、更に有機結合を介して 1 以上の反復単位 A 又は B と結合していてもよいオルガノシロキサン反復単位であり；

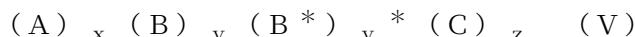
C は無機結合を介して 1 以上の反復単位 B 又は C と結合した無機反復単位であり；

20

x 及び y は正の数であり、 z は負以外の数であり、但し、 $x + y + z = 1$ である」の材料を含むことができる。所定実施形態において、 $z = 0$ のとき、 $0.002 \leq x/y \leq 210$ であり、 $z \neq 0$ のとき、 $0.0003 \leq y/z \leq 500$ 且つ $0.002 \leq x/(y + z) \leq 210$ である。

【0232】

更に他の態様において、ハイブリッド層材料は式 V：



[式中、反復単位 A、B、 B^* 及び C の順序はランダム、ブロック又はランダムとブロックの組合せとすることができ；

A は有機結合を介して 1 以上の反復単位 A 又は B と共有結合した有機反復単位であり；

30

B は無機シロキサン結合を介して 1 以上の反復単位 B 又は B^* 又は C と結合しており、更に有機結合を介して 1 以上の反復単位 A 又は B と結合していてもよいオルガノシロキサン反復単位であり；

B^* は無機シロキサン結合を介して 1 以上の反復単位 B 又は B^* 又は C と結合したオルガノシロキサン反復単位であり、なお、 B^* は反応性（即ち重合性）有機成分をもたず、更に重合後に脱保護され得る保護官能基をもっているともよいオルガノシロキサン反復単位であり；

C は無機結合を介して 1 以上の反復単位 B 又は B^* 又は C と結合した無機反復単位であり；

x 及び y は正の数であり、 z は負以外の数であり、但し、 $x + y + y^* + z = 1$ である」の材料を含むことができる。所定実施形態において、 $z = 0$ のとき、 $0.002 \leq x/(y + y^*) \leq 210$ であり、 $z \neq 0$ のとき、 $0.0003 \leq (y + y^*)/z \leq 500$ 且つ $0.002 \leq x/(y + y^* + z) \leq 210$ である。

40

【0233】

所定態様において、上記各式における R^2 は存在していてもよいし、不在でもよい。

【0234】

所定態様において、上記各式における R^1 はヒドロキシルで置換された $C_1 - C_{18}$ アルキル基である。更に他の態様において、上記各式における R^1 はヒドロキシプロピルである。更に他の態様において、ヒドロキシ置換アルキル基は更にイソシアネートを官能基としてもつ。更に他の態様において、イソシアネートはオクタデシルイソシアネート、ド

50

デシルイソシアネート、ペンタフルオロフェニルイソシアネート、4-シアノフェニルイソシアネート、3-シアノフェニルイソシアネート、2-シアノフェニルイソシアネート、フェニルイソシアネート、ベンジルイソシアネート、フェネチルイソシアネート又はフェニルエチルイソシアネートである。

【0235】

所定実施形態において、オルガノシロキサンは限定されないが、単独又はテトラエトキシシランもしくはテトラメトキシシランとの混合物としてのフェニルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルエチルトリエトキシシラン、フェニルエチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、1, 4-ビス(トリエトキシシリル)ベンゼン、1, 4-ビス(トリメトキシシリル)ベンゼン、1, 3-ビス(トリエトキシシリル)ベンゼン、1, 3-ビス(トリメトキシシリル)ベンゼン、1, 8-ビス(トリエトキシシリル)オクタン、1, 8-ビス(トリメトキシシリル)オクタン、1, 2-ビス(トリメトキシシリル)エタン、1, 2-ビス(メチルジエトキシシリル)エタン、1, 2-ビス(メチルジメトキシシリル)エタン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、メルカプトプロピルトリメトキシシラン、メルカプトプロピルトリエトキシシラン、1, 2-ビス(トリエトキシシリル)エテン、1, 2-ビス(トリメトキシシリル)エテン、1, 1-ビス(トリエトキシシリル)エタン、1, 1-ビス(トリメトキシシリル)エタン、1, 4-ビス(トリエトキシシリルエチル)ベンゼン、1, 4-ビス(トリメトキシシリルエチル)ベンゼン、1, 3-ビス(トリエトキシシリルエチル)ベンゼン、1, 3-ビス(トリメトキシシリルエチル)ベンゼン、ヘキシルトリエトキシシラン、ヘキシルトリメトキシシラン、クロロプロピルトリエトキシシラン、クロロプロピルトリメトキシシラン、オクタデシルトリメトキシシラン、オクタデシルトリエトキシシラン、オクチルトリメトキシシラン、オクチルトリエトキシシラン、3, 3, 3-トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、3, 3, 3-トリフルオロプロピルトリエトキシシラン、3-シアノブチルトリエトキシシラン及び3-シアノブチルトリメトキシシランである。

【0236】

別の実施形態において、オルガノシロキサンは限定されないが、置換ベンゼンであり、(限定されないが) 1, 4-ビス(トリエトキシシリル)ベンゼン、1, 4-ビス(トリメトキシシリル)ベンゼン、1, 3-ビス(トリエトキシシリル)ベンゼン、1, 3-ビス(トリメトキシシリル)ベンゼン、1, 3, 5-トリリス(トリエトキシシリル)ベンゼン、1, 3, 5-トリリス(トリメトキシシリル)ベンゼン及びビス(4-トリエトキシシリルフェニル)ジエトキシシランが挙げられる。

【0237】

別の態様において、本発明はハイブリッド層材料が更にコアの内側に分散されたナノ粒子又は2種以上のナノ粒子の混合物を含む本願に記載する材料を提供する。

【0238】

所定実施形態において、ナノ粒子はナノ複合体の<20重量%、ナノ複合体の<10重量%、又はナノ複合体の<5重量%で存在する。

【0239】

他の実施形態において、ナノ粒子は結晶質又は非晶質であり、炭化ケイ素、アルミニウム、ダイヤモンド、セリウム、カーボンブラック、カーボンナノチューブ、ジルコニウム、バリウム、セリウム、コバルト、銅、ユーロピウム、ガドリニウム、鉄、ニッケル、サマリウム、ケイ素、銀、チタン、亜鉛、ホウ素、その酸化物又はその窒化物とすることができる。特定実施形態において、ナノ粒子はナノダイヤモンド、炭化ケイ素、二酸化チタン、立方晶窒化ホウ素から構成される群から選択される1以上の部分を含む物質である。

【0240】

他の実施形態において、ナノ粒子は直径200 µm以下、直径100 µm以下、直径50 µm以下又は直径20 µm以下とすることができる。

【0241】

多孔質シリカ

所定実施形態において、多孔質シェル層材料は多孔質シリカである。

【0242】

多孔質複合体

所定実施形態において、多孔質シェル層材料は複合材料である。複合材料とは分散ナノ粒子と共に本願に記載する1以上の成分から構成される本発明の工学材料を意味し、各成分／ナノ粒子は最終構造内に巨視的レベルで別個に維持される。本発明の複合材料は形状を問わず、本質的にモノリスでも粒状でもよい。更に、分散ナノ粒子を含む複合材料を表すために本願で使用する略記法 $Np / (A)_w (B)_x (C)_y$ は以下のようにみなすことができる。即ち、スラッシュ記号の左側は分散ナノ粒子を表し、スラッシュ記号の右側は（スラッシュ記号の左側に示す）ナノ粒子を内側に分散した材料を構成する成分を表す。所定実施形態において、本発明の複合材料は少なくとも例えばナノ／ナノ型、イントラ型、インター型及びイントラ／インター型を含むことが知られているナノ複合体とすることができる（*Nanocomposites Science and Technology*, P. M. Ajayan, L. S. Schadler, P. V. Braun 編, Wiley-VCH (Weinheim, Germany), 2003)。「ナノ粒子」なる用語は、少なくとも1つの寸法が約100nm未満、例えば直径又は粒子厚みが約100nm (0.1 μ m) 未満であり、結晶質でも非結晶質でもよい微細粒子／粒状物又は粉末／ナノ粉末の微視的メンバーである。

10

20

【0243】

ナノ粒子は従来のバルク材料とは特性が異なり、多くの場合には優れており、例えば、特に強度、硬度、靱性、焼結性及び反応性が向上している。ナノ材料の特性を決定するために多大な科学研究が続けられており、コロイド沈殿、機械的粉碎及び気相核生成・成長を含む多数の方法により、（主にナノサイズ粉末として）少量が合成されている。ナノ材料の最近の開発については、Gleiter, H. (1989) "Nanocrystalline materials," *Prog. Mater. Sci.* 33:223-315及びSiegel, R. W. (1993) "Synthesis and properties of nanophase materials," *Mater. Sci. Eng.* A168:189-197に詳細に記載されており、これらの文献を本願に援用する。所定実施形態において、ナノ粒子は炭化ケイ素、アルミニウム、ダイヤモンド、セリウム、カーボンブラック、カーボンナノチューブ、ジルコニウム、バリウム、セリウム、コバルト、銅、ユーロピウム、ガドリニウム、鉄、ニッケル、サマリウム、ケイ素、銀、チタン、亜鉛、ホウ素の酸化物又は窒化物、及びその混合物を含む。所定実施形態において、本発明のナノ粒子はダイヤモンド、酸化ジルコニウム（アモルファス型、単斜晶系、正方晶系及び立方晶系）、酸化チタン（アモルファス型、アナターゼ型、ブルカイト型及びルチル型）、アルミニウム（アモルファス型、 α 型及び γ 型）及び窒化ホウ素（立方晶系）から選択される。特定実施形態において、本発明のナノ粒子はナノダイヤモンド、炭化ケイ素、二酸化チタン（アナターゼ型）、立方晶窒化ホウ素及びその任意組合せから選択される。更に、特定実施形態において、ナノ粒子は結晶質でも非晶質でもよい。特定実施形態において、ナノ粒子は直径100 μ m以下、例えば直径50 μ m以下、例えば直径20 μ m以下である。

30

40

【0244】

更に、当然のことながら、ナノ粒子が本発明の複合体内に分散されているという場合には、外部から添加されたナノ粒子を意味するものとする。これは内部で形成することが可能なナノ粒子又は推定ナノ粒子と有意類似性をもつ構造とは対照的であり、内部で形成される場合には、例えば、粒子等のマクロ分子構造がこれらの内部で形成された粒子の凝集物を含んでいる可能性がある。

【0245】

ナノ粒子はバルク材料と原子又は分子構造の間に有効に架橋を形成するので科学的に非

50

常に重要である。バルク材料はそのサイズに関係なく一定の物性をもつと考えられるが、ナノスケールではそうでないことが多い。半導体粒子内の量子閉じ込め、所定の金属粒子における表面プラズモン共鳴及び磁性材料における超常磁性等のサイズ依存物性が認められる。

【0246】

所定実施形態において、複合材料は磁性材料、熱伝導率の高い材料又はその混合物を含む。

【0247】

熱伝導率の高い材料、熱伝導率の高いコア又は熱伝導率の高い添加剤とは表面多孔質粒子で使用される材料、コア又は添加剤であって、熱伝導率が $20\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ を上回るものとして定義される。各種実施形態において、コア又は添加剤は熱伝導率が約 $20\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ から $3500\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 以下まで、約 $100\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ から $3300\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 以下まで、及び $400\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ から $3000\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 以下までである。この熱伝導率の高いコア又は添加剤は $0.1\sim 8\text{ }\mu\text{m}$ コア粒子、ナノ粒子添加剤又は金属酸化物前駆体とすることができる。各種実施形態において、熱伝導率の高いコア又は添加剤としては、(限定されないが)アルミニウム、銅、金及びダイヤモンドが挙げられる。

【0248】

熱拡散率の高い添加剤とは表面多孔質材料で使用される添加剤であって、熱拡散率が $20\text{ mm}^2/\text{s}$ を上回るものとして定義される。各種実施形態において、添加剤は熱拡散率が約 $20\text{ mm}^2/\text{s}$ から $2000\text{ mm}^2/\text{s}$ 以下まで、約 $100\text{ mm}^2/\text{s}$ から $1600\text{ mm}^2/\text{s}$ 以下まで、及び $150\text{ mm}^2/\text{s}$ から $1400\text{ mm}^2/\text{s}$ 以下までである。この熱伝導率の高い添加剤は $0.1\sim 8\text{ }\mu\text{m}$ コア粒子、ナノ粒子添加剤又は金属酸化物前駆体とすることができる。各種実施形態において、熱伝導率の高い添加剤としては、(限定されないが)アルミニウム、銅、金及びダイヤモンドが挙げられる。

【0249】

磁性材料とは、室温での質量磁化率(σ , 単位質量当たりの磁気モーメント、磁気飽和又は飽和磁化)が $15\text{ emu}/\text{g}$ (Am^2/kg)を上回る材料を包含する。これはフェロ磁性及びフェリ磁性材料を包含し、(限定されないが)マグネタイト(酸化第一鉄第二鉄)、マグヘマイト、イットリウム鉄ガーネット、コバルト、 CrO_2 、及び鉄とAl、Mg、Ni、Zn、Mn又はCoを含有するフェライトが挙げられる。磁性コア粒子は質量磁化率が $10\text{ emu}/\text{g}$ 未満の他の鉄酸化物(例えばヘマタイトやゲーサイト)を含まない。ヘマタイト($0.4\text{ emu}/\text{g}$)は室温で反フェロ磁性とみなされる。

【0250】

グラジエント材料

所定実施形態において、本発明の表面多孔質材料はコアの表面付近のハイブリッド含量を高くしたコア材料を利用する。

【0251】

他の実施形態において、本発明の表面多孔質材料はコアの表面付近のハイブリッド含量を低くしたコア材料を利用する。

【0252】

このような場合には、このような増減は一般にコアの表面から $1\sim 200\text{ nm}$ 以内、あるいはコアの表面から $5\sim 60\text{ nm}$ 以内に存在する。

【0253】

同様に、所定実施形態において、本発明の表面多孔質材料はコアの表面付近のハイブリッド含量を高くした表面多孔質材料を含む。他の実施形態において、本発明の表面多孔質材料はコアの表面付近のハイブリッド含量を低くした表面多孔質材料を含む。

【0254】

このような場合には、このような増減は一般に表面多孔質材料の表面から $1\sim 200\text{ nm}$ 以内、あるいは表面多孔質材料の表面から $5\sim 60\text{ nm}$ 以内に存在する。

【0255】

コア及び材料形態

所定実施形態において、本発明の表面多孔質材料は特定のコア形態である。所定実施形態において、このようなコア形態は規定形状をもつコアを使用することにより得られる。所定の他の実施形態において、コア形態とは本発明の生成材料の特定の規定形状を意味する。

【0256】

所定実施形態において、コア又は生成材料は真球度の高い球状、ロッド状、湾曲ロッド状、トロイド状又はダンベル状コア形態である。

【0257】

所定の他の実施形態において、コア又は生成材料は真球度の高い球状、ロッド状、湾曲ロッド状、トロイド状又はダンベル状コア形態の混合である。

【0258】

コア及び材料特性

本発明の表面多孔質材料は同一サイズの完全多孔質シリカ粒子よりも熱伝導率が有意に高い。所定実施形態において、本発明の表面多孔質材料は同一サイズの表面多孔質シリカ粒子よりも熱伝導率が有意に高い。粒子熱伝導率の測定はバルク材料物性、細孔容積、表面修飾タイプ及び被覆率の相違を考慮してGritt and Guiochonの方法(J. Chromatogr. A, 2010, 1217, 5137)により実施することができる。

【0259】

本発明の表面多孔質材料は同一サイズの未結合完全多孔質シリカ粒子に比較して高pH移動相に暴露した場合の化学的安定性が有意に改善される。所定実施形態において、本発明の表面多孔質材料は同一サイズの未結合表面多孔質シリカ粒子に比較して高pH移動相に暴露した場合の化学的安定性が有意に改善される。

【0260】

本発明の表面多孔質材料は同一サイズの完全多孔質シリカ粒子に比較して透過性を改善した充填ベッドを形成することが可能である。所定実施形態において、本発明の表面多孔質材料は同一サイズの表面多孔質シリカ粒子に比較して透過性を改善した充填ベッドを形成することが可能である。所与粒径の透過性の改善はカラム背圧の低下として認められる。充填ベッドの透過性の測定はインバースサイズ排除クロマトグラフィーにより実施することができる。

【0261】

(粒子である) 表面多孔質材料は材料の平均粒径が0.8～3.0 μmである。特に、材料の平均粒径は1.1～2.9 μm又は1.3～2.7 μmとすることができる。

【0262】

表面多孔質材料は細孔の平均直径が約25～600 Å、約60～350 Å、約80～300 Å、又は約90～150 Åである。

【0263】

表面多孔質材料は平均細孔容積が約0.11～0.50 cm³/g、約0.09～0.45 cm³/g、又は約0.17～0.30 cm³/gである。

【0264】

表面多孔質材料は細孔表面積が約10 m²/g～400 m²/gである。

【0265】

表面修飾

本発明の材料は更に表面修飾することができる。

【0266】

即ち、1実施形態において、本願に記載する材料は式Z_a(R')_bSi-R''を有する表面修飾剤で表面修飾することができ、上記式中、Z=Cl、Br、I、C₁～C₅アルコキシ、ジアルキルアミノ又はトリフルオロメタンスルホネートであり、a及びbは各

々 0～3 の整数であり、但し、 $a + b = 3$ であり、 R' は $C_1 - C_6$ 直鎖、環状又は分岐アルキル基であり、 R'' は機能付与基である。

【0267】

別の実施形態において、材料はポリマーコーティングにより表面修飾されている。

【0268】

所定実施形態において、 R' はメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、*t*-ブチル、*sec*-ブチル、ペンチル、イソペンチル、ヘキシル及びシクロヘキシルから構成される群から選択される。他の実施形態において、 R' はアルキル、アルケニル、アルキニル、アリール、シアノ、アミノ、ジオール、ニトロ、エステル、カチオン又はアニオン交換基、内包型極性官能基を含むアルキル又はアリール基及びキラル部分から構成される群から選択される。所定実施形態において、 R' は芳香族、フェニルアルキル、フルオロ芳香族、フェニルヘキシル、ペンタフルオロフェニルアルキル及びキラル部分から構成される群から選択される。

10

【0269】

1 実施形態において、 R'' は $C_1 - C_{30}$ アルキル基である。別の実施形態において、 R'' はキラル部分を含む。更に別の実施形態において、 R'' は $C_1 - C_{20}$ アルキル基である。

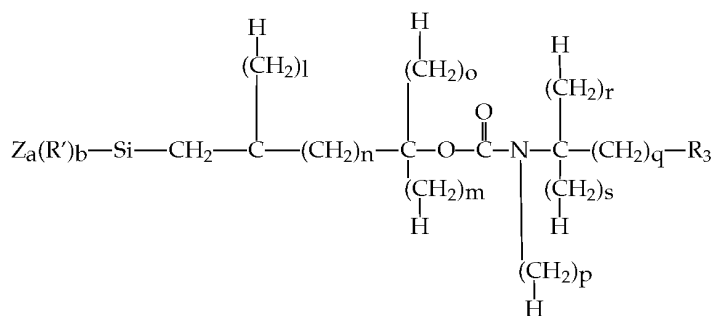
【0270】

所定実施形態において、表面修飾剤は内包型極性官能基を含む。所定実施形態において、このような内包型極性官能基としては、カーボネート、アミド、尿素、エーテル、チオエーテル、スルフィニル、スルホキシド、スルホニル、チオ尿素、チオカーボネート、チオカルバメート、エチレングリコール、複素環又はトリアゾール官能基が挙げられる。他の実施形態において、このような内包型極性官能基としては、米国特許第 5,374,755 号に開示されているようなカルバメート官能基と、キラル部分が挙げられる。このような基としては、一般式：

20

【0271】

【化9】



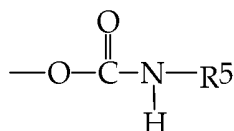
30

の基が挙げられ、式中、 l 、 m 、 o 、 r 及び s は 0 又は 1 であり、 n は 0、1、2 又は 3 であり、 p は 0、1、2、3 又は 4 であり、 q は 0～19 の整数であり； R_3 は水素、アルキル、シアノ及びフェニルから構成される群から選択され； Z 、 R' 、 a 及び b は上記と同義である。カルバメート官能基は下記一般構造：

40

【0272】

【化10】



をもつものが有利であり、式中、 R^5 は例えばシアノアルキル、*t*-ブチル、ブチル、オクチル、ドデシル、テトラデシル、オクタデシル又はベンジルとすることができる。 R^5 はオクチル、ドデシル又はオクタデシルが有利である。

50

【0273】

所定実施形態において、表面修飾剤はフェニルヘキシルトリクロロシラン、ペンタフルオロフェニルプロピルトリクロロシラン、オクチルトリクロロシラン、オクタデシルトリクロロシラン、オクチルジメチルクロロシラン及びオクタデシルジメチルクロロシランから構成される群から選択される。所定実施形態において、表面修飾剤はオクチルトリクロロシラン及びオクタデシルトリクロロシランから構成される群から選択される。他の実施形態において、表面修飾剤はイソシアネート又は1, 1'-カルボニルジイミダゾール（特にハイブリッド基が $(CH_2)_3OH$ 基を含むとき）から構成される群から選択される。

【0274】

10

別の実施形態において、材料は有機基修飾とシラノール基修飾の併用により表面修飾されている。

【0275】

更に別の実施形態において、材料は有機基修飾とポリマーコーティングの併用により表面修飾されている。別の実施形態において、有機基はキラル部分を含む。

【0276】

更に別の実施形態において、材料はシラノール基修飾とポリマーコーティングの併用により表面修飾されている。

【0277】

他の実施形態において、材料は粒子の有機基と修飾剤の間の有機共有結合の形成により表面修飾されている。

20

【0278】

更に他の実施形態において、材料は有機基修飾とシラノール基修飾とポリマーコーティングの併用により表面修飾されている。

【0279】

別の実施形態において、材料はシラノール基修飾により表面修飾されている。

【0280】

合成アプローチ

本発明は表面多孔質材料の製造方法として、

- a.) 実質的に非多孔質のコア材料を準備する工程と；
- b.) 前記コア材料に1層以上の多孔質シェル材料を適用し、表面多孔質材料を形成する工程を含む方法を提供する。

30

【0281】

所定実施形態において、前記方法は更に、

- c.) 表面多孔質材料の1種以上の特性を最適化させる工程を提供する。

【0282】

本願に記載するアプローチはクロマトグラフィー強化性細孔形状をもつ粒度分布の狭い完全多孔質球状粒子及び粒度分布の狭い表面多孔質（非多孔質コア粒子に多孔質シェル層を積層したものとして定義される）粒子の合成を可能にする。これらの方法は伝統的なStober型成長法の変法によりテトラアルコキシシラン（例えばテトラエトキシシラン又はテトラメトキシシラン）を単独縮合又は第2のオルガノシランと共縮合させるものである。以下、この方法の非限定的な例を挙げる。

40

【0283】

方法A：

工程1) 界面活性剤又は細孔構造形成剤（細孔拡大分子及びポリマーを含む）の存在下又は不在下でテトラアルコキシシランを縮合又は $(R^1)_a(R^2)_b(R^3)_cSi(O R^4)_d$ と共縮合させ、シード粒子（ $0.2 \sim 10 \mu m$ ）を形成する。

工程2) 界面活性剤又は細孔構造形成剤（細孔拡大分子及びポリマーを含む）の存在下又は不在下でテトラアルコキシシランを縮合又は $(R^1)_a(R^2)_b(R^3)_cSi(O$

50

$R^4)_d$ と共縮合させることによりシード粒子を成長させ、より大きなコア粒子 ($0.3 \sim 20 \mu m$) を形成する。

工程3) 界面活性剤又は細孔構造形成剤 (細孔拡大分子及びポリマーを含む) の存在下又は不在下でテトラアルコキシシランを $(R^1)_a (R^2)_b (R^3)_c Si (OR^4)_d$ と共縮合させることにより粒子を更に成長させ、非多孔質粒子 ($0.4 \sim 20 \mu m$) を形成する。

工程4) 粒子分級技術により粒度分布を改善する。

工程5) 有機基及び／又は界面活性剤を熱処理により除去することにより多孔質シリカ粒子を生成する。

工程6) ニフッ化アンモニウム及びフッ化水素酸を含むフッ素含有化学技術を使用した細孔構造修飾。 10

工程7) 界面活性剤又は細孔構造形成剤 (細孔拡大分子及びポリマーを含む) の存在下又は不在下で水熱処理による細孔構造修飾。

工程8) 粒子分級技術により粒度分布を改善する。

工程9) 高温処理 ($> 600^\circ C$) を使用して粒子の機械的安定性を改善する。

工程10) 酸処理 (例えば塩酸又はフッ化水素酸) により粒子表面を修飾に備える。

工程11) 粒子表面の化学的修飾。

【0284】

方法B:

工程1) 界面活性剤又は細孔構造形成剤の存在下又は不在下でテトラアルコキシシランを縮合又は $(R^1)_a (R^2)_b (R^3)_c Si (OR^4)_d$ と共縮合させ、シード粒子 ($0.2 \sim 10 \mu m$) を形成する。 20

工程2) 界面活性剤又は細孔構造形成剤の存在下又は不在下でテトラアルコキシシランを縮合又は $(R^1)_a (R^2)_b (R^3)_c Si (OR^4)_d$ と共縮合させることによりシード粒子を成長させ、より大きなコア粒子 ($0.3 \sim 20 \mu m$) を形成する。

工程3) 界面活性剤又は細孔構造形成剤 (細孔拡大分子及びポリマーを含む) の存在下又は不在下でテトラアルコキシシランを $(R^1)_a (R^2)_b (R^3)_c Si (OR^4)_d$ と共縮合させることにより粒子を更に成長させ、非多孔質粒子 ($0.4 \sim 20 \mu m$) を形成する。

工程4) 粒子分級技術により粒度分布を改善する。 30

工程5) 有機基及び／又は界面活性剤を熱処理又は抽出技術により除去することにより多孔質シリカ粒子を生成する。

工程6) ニフッ化アンモニウム及びフッ化水素酸を含むフッ素含有化学技術を使用した細孔構造修飾。

工程7) 界面活性剤及び／又は細孔構造形成剤 (細孔拡大分子及びポリマーを含む) の存在下でシュードモルフィック変換による細孔構造修飾。

工程8) 抽出技術又は焼成による界面活性剤除去。

工程9) 界面活性剤又は細孔構造形成剤 (細孔拡大分子及びポリマーを含む) の存在下又は不在下で水熱処理による細孔構造修飾。

工程10) 粒子分級技術により粒度分布を改善する。 40

工程11) 高温処理 ($> 600^\circ C$) を使用して粒子の機械的安定性を改善する。

工程12) 酸処理 (例えば塩酸又はフッ化水素酸) により粒子表面を修飾に備える。

工程13) 粒子表面の化学的修飾。

【0285】

方法C (方法Aの特定例):

工程1) $Si (OCH_2CH_3)_4$ を縮合させ、シード粒子 ($0.2 \sim 2 \mu m$) を形成する。

工程2) $Si (OCH_2CH_3)_4$ の縮合によりシード粒子を成長させ、より大きなコア粒子 ($0.3 \sim 7 \mu m$) を形成する。

工程3) 細孔構造形成剤 (例えばメシチレン又はアルカン) の存在下又は不在下で $Si ($ 50

$\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$ を $\text{RSi}(\text{OR}')_3$ (式中、 R = オクチル又はオクタデシルであり、 R' はメチル又はエチルである) と共縮合させることにより粒子を更に成長させ、非多孔質粒子 ($0.4 \sim 10 \mu\text{m}$) を形成する。ここで R = オクチル又はオクタデシルであり、 R' はメチル又はエチルである。

工程4) 粒子分級技術により粒度分布を改善する。

工程5) 熱処理 (大気中で $500 \sim 600^\circ\text{C}$) による有機基の除去により多孔質シリカ粒子を生成する。

工程6) ニフッ化アンモニウムを使用した細孔構造修飾 ($4 \sim 20$ 時間, $25 \sim 60^\circ\text{C}$) 。

工程7) 水熱処理 ($7 \sim 20$ 時間, $\text{pH} 5 \sim 7$, $90 \sim 150^\circ\text{C}$) による細孔構造修飾。

工程8) 粒子分級技術により粒度分布を改善する。

工程9) 高温処理 ($800 \sim 1,000^\circ\text{C}$) を使用して粒子の機械的安定性を改善する。

工程10) フッ化水素酸処理を使用して粒子表面を修飾に備える。

工程11) クロロシランカップリング及び末端封止プロトコルを使用した粒子表面の化学的修飾。

【0286】

方法D (修飾コア粒子) :

工程1) 酸、塩基による処理、化学的還元、化学的酸化又は表面修飾基の結合 (例えばアミンの吸着、界面活性剤、シラン結合) により $< 10 \mu\text{m}$ 粒子 (例えばダイヤモンド、ジルコニア、チタニア、酸化鉄、セリウム、コバルト、酸化コバルト、炭素、シリカ、シリカカーバイド) を表面活性化する。

工程2) 界面活性剤又は細孔構造形成剤 (細孔拡大分子及びポリマーを含む) の存在下又は不在下でテトラアルコキシシランを縮合又は $(\text{R}^1)_a (\text{R}^2)_b (\text{R}^3)_c \text{Si}(\text{OR}^4)_d$ と共縮合させることにより粒子を成長させる。

工程3) 界面活性剤又は細孔構造形成剤 (細孔拡大分子及びポリマーを含む) の存在下又は不在下でテトラアルコキシシランを $(\text{R}^1)_a (\text{R}^2)_b (\text{R}^3)_c \text{Si}(\text{OR}^4)_d$ と共縮合させることにより粒子を更に成長させ、非多孔質粒子を形成する。

工程4) 粒子分級技術により粒度分布を改善する。

工程5) 有機基及び／又は界面活性剤を熱処理又は抽出技術により除去することにより多孔質シリカ粒子を生成する。

工程6) ニフッ化アンモニウム及びフッ化水素酸を含むフッ素含有化学技術を使用した細孔構造修飾。

工程7) 界面活性剤及び／又は細孔構造形成剤 (細孔拡大分子及びポリマーを含む) の存在下でシュードモルフィック変換による細孔構造修飾。

工程8) 抽出技術又は焼成による界面活性剤除去。

工程9) 界面活性剤又は細孔構造形成剤 (細孔拡大分子及びポリマーを含む) の存在下又は不在下で水熱処理による細孔構造修飾。

工程10) 粒子分級技術により粒度分布を改善する。

工程11) 高温処理 ($> 600^\circ\text{C}$) を使用して粒子の機械的安定性を改善する。

工程12) 酸処理 (例えば塩酸又はフッ化水素酸) により粒子表面を修飾に備える。

工程13) 粒子表面の化学的修飾。

【0287】

代替方法

方法A～Dに含まれる多数の代替方法を検討することができる。例えば、成長後に粒子のサイズが実質的に均一である場合には、分粒工程はそれ以上必要ないと思われる。省略できる他の工程はシュードモルフィック変換前にフッ素含有化学修飾を使用する工程であり、あるいは粒子の機械的安定性を改善するために高温処理を使用する工程はこの工程を実施しなくても粒子が既に十分な機械的強度である場合には省略できる。

【0288】

方法Dは表面多孔質磁性粒子を製造するのに有用であると思われる。

【0289】

本発明の方法で有用となる他のアプローチは以下の通りである。

【0290】

1 態様において、本発明は表面多孔質材料の製造方法として、

- a.) 実質的に非多孔質のコア材料を準備する工程と；
- b.) 前記コア材料に 1 層以上の多孔質シェル材料を適用し、表面多孔質材料を形成する工程を含む方法を提供する。

【0291】

所定実施形態において、表面多孔質材料の製造方法は更に、

- c.) 表面多孔質材料の 1 種以上の特性を最適化させる工程を含む。

【0292】

他の実施形態において、多孔質シェル材料の各層は独立して多孔質無機／有機ハイブリッド材料、多孔質シリカ、多孔質複合材料又はその混合物から選択される。

【0293】

更に他の実施形態では、ゾル、高分子電解質又は化学分解性ポリマーを使用して多孔質シェル材料の各層を適用し、

- a) ゾルは無機ゾル、ハイブリッドゾル、ナノ粒子又はその混合物であり；
- b) 化学的抽出、分解もしくは 500℃未満の温度の熱処理又はその組合せを使用して高分子電解質又は化学分解性ポリマーを材料から除去する。

【0294】

所定実施形態では、静電的又は酸／塩基相互作用によるイオン性基の形成により多孔質シェル材料の各層を適用し、

- a) イオン性基をもつアルコキシシランで実質的に非多孔質のコアを前処理又は予め結合させる工程と；
- b) コアの表面のイオン性基に対して逆電荷のイオン性基をもつアルコキシシランと予め結合させた無機、ハイブリッド、ナノ粒子又はその混合物であるゾルで実質的に非多孔質のコアを処理する工程と；
- c) 前の層のイオン性基に対して逆電荷のイオン性基をもつアルコキシシランと予め結合させた無機、ハイブリッド、ナノ粒子又はその混合物であるゾルを使用して材料上に適用層を形成する工程を含む。

【0295】

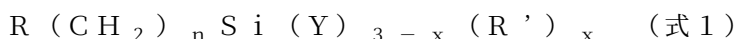
特定実施形態において、実質的に非多孔質のコア又はゾルの前処理は酸もしくは塩基又は電荷をもつ高分子電解質による洗浄を含む。他の実施形態において、実質的に非多孔質のコア又はゾルの前処理は利用可能なハイブリッド有機基の化学的変換を含む。

【0296】

更に他の実施形態において、利用可能なハイブリッド有機基はスルホン化、ニトロ化、アミノ化又はクロロメチル化後に酸化又はアミン含有基による求核置換によりイオン性基を形成することができる芳香族基である。更に他の実施形態において、利用可能なハイブリッド有機基は酸化、交差メタセシス又は重合によりイオン性基を形成することができるアルケン基である。特定実施形態において、利用可能なハイブリッド有機基は酸化、ラジカル適用、求核置換又は重合によりイオン性基を形成することができるチオール基である。

【0297】

更に他の実施形態において、実質的に非多孔質のコア又はゾルを予め結合させる工程は式 1：



[式中、n = 1～30、有利には 2～3 であり；

x は 0～3、有利には 0 であり；

10

20

30

40

50

Yは塩素、ジメチルアミノ、トリフラート、メトキシ、エトキシ又は長鎖アルコキシ基を表し；

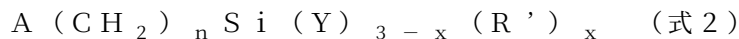
Rは塩基性基を表し、(限定されないが) $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{N}(\text{R}')$ H、 $-\text{N}(\text{R}')$ $_2$ 、 $-\text{N}(\text{R}')$ $_3^+$ 、 $-\text{NH}(\text{CH}_2)_m \text{NH}_2$ 、 $-\text{NH}(\text{CH}_2)_m \text{N}(\text{R}') \text{H}$ 、 $-\text{NH}(\text{CH}_2)_m \text{N}(\text{R}')_2$ 、 $-\text{NH}(\text{CH}_2)_m \text{N}(\text{R}')_3^+$ 、ピリジル、イミダゾリル、ポリアミンを含み；

R'は独立してアルキル、分岐アルキル、アリール又はシクロアルキル基を表し；

mは2～6である]のイオン性基をもつアルコキシシランとの結合を含む。

【0298】

更に他の実施形態において、実質的に非多孔質のコア又はゾルを予め結合させる工程は式2：



[式中、n=1～30、有利には2～3であり；

xは0～3、有利には0であり；

Yは塩素、ジメチルアミノ、トリフラート、メトキシ、エトキシ又は長鎖アルコキシ基を表し；

Aは酸性基を表し、(限定されないが)スルホン酸、カルボン酸、リン酸、ボロン酸、アリールスルホン酸、アリールカルボン酸、アリールホスホン酸及びアリールボロン酸を含み；

R'は独立してアルキル、分岐アルキル、アリール又はシクロアルキル基を表す]のイオン性基をもつアルコキシシランとの結合を含む。

【0299】

特定実施形態では、高分子電解質又は化学分解性ポリマーを使用して多孔質シェル材料の各層を適用する。

【0300】

他の実施形態では、化学的抽出、分解もしくは500℃未満の温度の熱処理又はその組合せにより高分子電解質又は化学分解性ポリマーを除去する。

【0301】

所定実施形態では、アルコキシシラン、オルガノアルコキシシラン、ナノ粒子、ポリオルガノアルコキシシロキサン又はその組合せを使用して多孔質シェル材料の各層を適用し

a) エタノール、水及び水酸化アンモニウムを含み、更に場合により非イオン性界面活性剤、イオン性界面活性剤、高分子電解質又はポリマーも含有する反応混合物中で実質的に非多孔質のコア上にシロキサン前駆体を縮合させ、多孔質シェル材料を形成する工程と；

b) ハイブリッド基、イオン性界面活性剤又は非イオン性界面活性剤の抽出、分解、酸化、加水分解、脱保護もしくは変換又はその組合せにより気孔を導入する工程を含む。

【0302】

特定実施形態では、エタノール、水、水酸化アンモニウム、イオン性界面活性剤及び非イオン性界面活性剤を含有する溶液中でアルコキシシラン、オルガノアルコキシシラン、ナノ粒子、ポリオルガノアルコキシシロキサン又はその組合せを実質的に非多孔質のコア上に縮合させる。

【0303】

他の実施形態において、イオン性界面活性剤は $\text{C}_{10}-\text{C}_{30} \text{N}(\text{R})_3^+ \text{X}^-$ であり、式中、Rはメチル、エチル、プロピル、アルキル、フルオロアルキルであり；Xはハロゲン、水酸化物又は $\text{R}' \text{SO}_3^-$ もしくは $\text{R}' \text{CO}_2^-$ の形態であり、ここでR'はメチル、エチル、ブチル、プロピル、イソプロピル、tert-ブチル、アリール、トリル、ハロアルキル又はフルオロアルキル基である。

【0304】

更に他の実施形態において、イオン性界面活性剤はオクタデシルトリメチルアンモニウ

ムブロミド、オクタデシルトリメチルアンモニウムクロリド、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロミド、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムクロリド、ドデシルトリメチルアンモニウムブロミド又はドデシルトリメチルアンモニウムクロリドである。

【0305】

特定実施形態では、イオン性界面活性剤の濃度を反応溶液中で5～17 mM、又は所定実施形態では8～14 mMに維持する。

【0306】

他の実施形態において、非イオン性界面活性剤は二元ブロック又は三元ブロックコポリマーである。所定実施形態において、コポリマーは $(PEO)_x(PPO)_y(PEO)_x$ であり、式中、

PEOはポリエチレンオキシド反復単位であり、

PPOはポリプロピレンオキシド反復単位であり、

xは5～106の整数であり、

yは30～85の整数である。

【0307】

特定実施形態において、三元ブロックコポリマーは $(PEO)_{20}(PPO)_{70}(PEO)_{20}$ を有するPluronic（登録商標）P123である。更に他の実施形態では、

エタノール、水、水酸化アンモニウム又はその組合せと；

オクタデシルトリメチルアンモニウムブロミドと；

Pluronic（登録商標）P123

を含有する溶液中でアルコキシシラン、オルガノアルコキシシラン又はその組合せを実質的に非多孔質のコア上に縮合させる。

【0308】

所定実施形態において、使用するアルコキシシランはテトラメトキシシラン又はテトラエトキシシランから構成される群から選択される。

【0309】

更に他の実施形態において、オルガノシロキサンはフェニルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルエチルトリエトキシシラン、フェニルエチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、1，4-ビス（トリエトキシシリル）ベンゼン、1，4-ビス（トリメトキシシリル）ベンゼン、1，3-ビス（トリエトキシシリル）ベンゼン、1，3-ビス（トリメトキシシリル）ベンゼン、1，8-ビス（トリエトキシシリル）オクタン、1，8-ビス（トリメトキシシリル）オクタン、1，2-ビス（トリメトキシシリル）エタン、1，2-ビス（トリエトキシシリル）エタン、1，2-ビス（メチルジエトキシシリル）エタン、1，2-ビス（メチルジメトキシシリル）エタン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、メルカプトプロピルトリメトキシシラン、メルカプトプロピルトリエトキシシラン、1，2-ビス（トリエトキシシリル）エテン、1，2-ビス（トリメトキシシリル）エテン、1，1-ビス（トリエトキシシリル）エタン、1，1-ビス（トリメトキシシリル）エタン、1，4-ビス（トリエトキシシリルエチル）ベンゼン、1，4-ビス（トリメトキシシリルエチル）ベンゼン、1，3-ビス（トリエトキシシリルエチル）ベンゼン又は1，3-ビス（トリメトキシシリルエチル）ベンゼンから構成される群から選択される。

【0310】

更に他の実施形態において、使用するアルコキシシランはテトラエトキシシランであり、使用するオルガノアルコキシシランは1，2-ビス（トリエトキシシリル）エタンである。

【0311】

所定の他の実施形態では、オクタデシルトリメチルアンモニウムブロミドの濃度を8～

10

20

30

40

50

1 4 mMに維持する。

【0312】

所定の他の実施形態では、オクタデシルトリメチルアンモニウムブロミドとPluronic（登録商標）P123のモル比を1.30以上に維持する。

【0313】

更に他の実施形態において、オルガノアルコキシシランに対するアルコキシシランのモル比は30:1~1:30である。

【0314】

所定実施形態では、アルコキシシラン、オルガノアルコキシシラン又はその組合せをエタノールで予め希釈する。所定のこのような実施形態では、微粒子生成、凝結及び凝集を防止するためにアルコキシシラン、オルガノアルコキシシラン又はその組合せの予め希釈したエタノール溶液を一定の低速で添加する。他のこのような実施形態では、アルコキシシラン、オルガノアルコキシシラン又はその組合せの予め希釈したエタノール溶液を5~500 µL/分の速度で添加する。

【0315】

他の実施形態では、微粒子生成、凝結及び凝集を防止するためにエタノール、水、水酸化アンモニウム、イオン性界面活性剤及び非イオン性界面活性剤を含有する二次溶液を一定の低速で添加する。所定のこのような実施形態では、反応容量に対する粒子表面積 (m^2) の比を一定に維持するために必要な速度から反応容量に対する粒子容量 (m^3) の比を一定に維持するために必要な速度までの範囲内でエタノール、水、水酸化アンモニウム、イオン性界面活性剤及び非イオン性界面活性剤を含有する二次溶液を添加する。

【0316】

所定実施形態では、酸、水もしくは有機溶媒による抽出、オゾン分解処理、 $< 500^\circ C$ の熱処理又は $500 \sim 1000^\circ C$ の熱処理の1種以上により界面活性剤混合物を除去する。

【0317】

更に他の実施形態では、酸抽出とオゾン分解処理の併用により界面活性剤混合物を除去する。

【0318】

所定実施形態では、アルコキシシラン、オルガノアルコキシシラン、ナノ粒子、ポリオルガノアルコキシシロキサン又はその組合せを使用して多孔質シェル材料の各層を適用し、

a) エタノール、水又は水酸化アンモニウムを含有する反応混合物中で実質的に非多孔質のコア上にシロキサン前駆体を縮合させ、非多孔質ハイブリッド無機/有機シェル材料を形成する工程と；

b) ハイブリッド基の抽出、分解、酸化、加水分解、脱保護もしくは変換又はその組合せにより気孔を導入する工程を含む。

【0319】

所定のこのような実施形態において、使用するアルコキシシランはテトラメトキシシラン又はテトラエトキシシランから構成される群から選択される。

【0320】

他のこのような実施形態において、オルガノシロキサンはフェニルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルエチルトリエトキシシラン、フェニルエチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、1,4-ビス(トリエトキシシリル)ベンゼン、1,4-ビス(トリメトキシシリル)ベンゼン、1,3-ビス(トリエトキシシリル)ベンゼン、1,3-ビス(トリメトキシシリル)ベンゼン、1,8-ビス(トリエトキシシリル)オクタン、1,8-ビス(トリメトキシシリル)オクタン、1,2-ビス(トリメトキシシリル)エタン、1,2-ビス(トリエトキシシリル)エタン、1,2-ビス(メチルジエトキシシリル)

エタン、1, 2-ビス(メチルジメトキシシリル)エタン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、メルカプトプロピルトリメトキシシラン、メルカプトプロピルトリエトキシシラン、1, 2-ビス(トリエトキシシリル)エテン、1, 2-ビス(トリメトキシシリル)エテン、1, 1-ビス(トリエトキシシリル)エタン、1, 1-ビス(トリメトキシシリル)エタン、1, 4-ビス(トリエトキシシリルエチル)ベンゼン、1, 4-ビス(トリメトキシシリルエチル)ベンゼン、1, 3-ビス(トリエトキシシリルエチル)ベンゼン又は1, 3-ビス(トリメトキシシリルエチル)ベンゼン、オクタデシルトリメトキシシラン、オクタデシルトリエトキシシラン、オクチルトリメトキシシラン、オクチルトリエトキシシラン、ドデシルトリメトキシシラン及びドデシルトリエトキシシランから構成される群からの1種以上として選択される。

10

【0321】

更に他のこのような実施形態において、使用するアルコキシシランはテトラエトキシシランであり、使用するオルガノアルコキシシランはオクタデシルトリメトキシシランである。

【0322】

所定のこのような実施形態では、アルコキシシラン、1種以上のオルガノアルコキシシラン又はその組合せをエタノールで予め希釈する。

【0323】

所定のこのような実施形態では、微粒子生成、凝結及び凝集を防止するためにアルコキシシラン、1種以上のオルガノアルコキシシラン又はその組合せの予め希釈したエタノール溶液を一定の低速で添加する。

20

【0324】

他のこのような実施形態では、アルコキシシラン、1種以上のオルガノアルコキシシラン又はその組合せの予め希釈したエタノール溶液を5～500 μL /分の速度で添加する。

【0325】

所定実施形態では、微粒子生成、凝結及び凝集を防止するためにエタノール、水及び水酸化アンモニウムを含有する二次溶液を一定の低速で添加する。

【0326】

所定の他の実施形態では、反応容量に対する粒子表面積(m^2)の比を一定に維持するために必要な速度から反応容量に対する粒子容量(m^3)の比を一定に維持するために必要な速度までの範囲内でエタノール、水及び水酸化アンモニウムを含有する二次溶液を添加する。

30

【0327】

所定実施形態では、酸、水もしくは有機溶媒による抽出、オゾン分解処理、 $< 500^\circ\text{C}$ の熱処理又は $500 \sim 1000^\circ\text{C}$ の熱処理の1種以上によるハイブリッド基の抽出、分解、加水分解、脱保護又は変換により気孔を導入する。

【0328】

更に他の実施形態では、酸抽出、オゾン分解処理及び／又は $< 500^\circ\text{C}$ の熱処理の併用によるハイブリッド基の抽出、分解、加水分解、脱保護又は変換により気孔を導入する。

40

【0329】

所定実施形態では、式XX:

(D)_d (E)_e (F)_f (式XX)

の混合物を使用して各層を適用し、式中、

a) $d + e + f = 1$ であり、

b) Dは初期縮合後の1種以上の無機成分であり、

c) Eは初期縮合後の1種以上のハイブリッド成分であり、

d) Fは表面多孔質層の気孔率を増加させるために更に反応させることができる初期縮合後の1種以上のハイブリッド成分である。

【0330】

50

所定のこのような実施形態において、初期縮合後の無機成分（D）の前駆体はケイ素、チタン、ジルコニウム又はアルミニウムの酸化物、水酸化物、エトキシド、メトキシド、プロポキシド、イソプロポキシド、ブトキシド、*sec*-ブトキシド、*tert*-ブトキシド、イソブトキシド、フェノキシド、エチルヘキシルオキシド、2-メチル-2-ブトキシド、ノニルオキシド、イソオクチルオキシド、グリコール酸塩、カルボン酸塩、硝酸塩、塩化物及びその混合物から選択される。

【0331】

他のこのような実施形態において、初期縮合後の無機成分（D）の前駆体はテトラエトキシシラン、テトラメトキシシラン、メチルチタントリイソプロポキシド、メチルチタントリフェノキシド、チタンアリルアセトアセテートトリイソプロポキシド、チタンメタクリレートトリイソプロポキシド、チタンメタクリルオキシエチルアセトアセテートトリイソプロポキシド、ペンタメチルシクロペンタジエニルチタントリメトキシド、ペンタメチルシクロペンタジエニルチタントリクロリド及びジルコニウムメタクリルオキシエチルアセトアセテートトリ-*n*-プロポキシドから選択される。

【0332】

更に他のこのような実施形態において、初期縮合後のハイブリッド成分（E）の前駆体は1, 2-ビス（トリエトキシシリル）エタン、1, 2-ビス（トリメトキシシリル）エタン、1, 4-ビス（トリエトキシシリル）ベンゼン、1, 4-ビス（トリメトキシシリル）ベンゼン、1, 3-ビス（トリエトキシシリル）ベンゼン、1, 3-ビス（トリメトキシシリル）ベンゼン、1, 3, 5-トリス（トリエトキシシリル）ベンゼン、1, 3, 5-トリス（トリメトキシシリル）ベンゼン及びビス（4-トリエトキシシリルフェニル）ジエトキシシランから選択される。

【0333】

更に他のこのような実施形態において、表面多孔質層の気孔率を増加するために更に反応させることができる初期縮合後のハイブリッド成分（F）の前駆体はフェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、アセチルオキシエチルトリメトキシシラン、アセチルオキシエチルトリエトキシシラン、クロロエチルトリエトキシシラン、クロロエチルトリメトキシシラン、メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、メタクリルオキシプロピルトリエトキシシラン、ブromoエチルトリメトキシシラン、ブromoエチルトリエトキシシラン、フルオロトリエトキシシラン、フルオロトリメトキシシラン、及び

$(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_{4-v}\text{Si}(\text{OR}^*)_v$ （式XXb）

型のアルコキシシランから選択され、上記式中、

R*は対応するオクタデシル、ドデシル、オクチル、2-エトキシエチル又は3-エチル-3-ペンチル基とし、

vは1～4の整数とした。

【0334】

このような実施形態では、プロト脱シリル化、加水分解、脱保護、酸抽出、＜500℃の熱処理、酸化、オゾン分解又は分解によるハイブリッド基Fの反応により気孔を導入する。

【0335】

本発明の別の態様はオルガノシロキサン、オルガノシロキサンとアルコキシシランの混合物、ポリオルガノアルコキシシラン、ハイブリッド無機／有機周囲材料又はその組合せを使用して形成した1層以上で非多孔質シリカコアを修飾することによりコアの表面付近のハイブリッド含量を高くしたコアの製造方法を提供する。

【0336】

本発明の更に別の態様はオルガノシロキサン、オルガノシロキサンとアルコキシシランの混合物、ポリオルガノアルコキシシラン、ハイブリッド無機／有機周囲材料又はその組合せを使用して形成した1層以上で表面多孔質材料を修飾することにより材料の外面付近のハイブリッド含量を高くした表面多孔質ハイブリッド材料の製造方法を提供する。

【0337】

本発明の更に別の態様はオルガノシロキサン、オルガノシロキサンとアルコキシシランの混合物、ポリオルガノアルコキシシラン、ハイブリッド無機／有機周囲材料又はその組合せを使用して形成した１層以上で表面多孔質粒子を修飾することにより粒子の外面付近のハイブリッド含量を高くした表面多孔質ハイブリッド粒子の製造方法を提供する。

【０３３８】

本発明の更に別の態様はオルガノシロキサン、オルガノシロキサンとアルコキシシランの混合物、ポリオルガノアルコキシシラン、ハイブリッド無機／有機周囲材料又はその組合せを使用して形成した１層以上で実質的にシリカである（＞９０モル％）表面多孔質粒子を修飾することにより粒子の外面付近のハイブリッド含量を高くした表面多孔質ハイブリッド粒子の製造方法を提供する。

10

【０３３９】

本発明の更に別の態様は粒子の外面付近のハイブリッド含量を高くした表面多孔質ハイブリッド粒子の製造方法として、

a.) 実質的にシリカであり（＞９０モル％）、細孔容積が $0.18 \sim 0.50 \text{ cm}^3 / \text{g}$ である表面多孔質粒子を形成する工程と；

b.) オルガノシロキサン、オルガノシロキサンとアルコキシシランの混合物、ポリオルガノアルコキシシラン、ハイブリッド無機／有機周囲材料又はその組合せを使用して形成した１層以上でこの粒子を修飾することにより、この粒子の気孔率を $0.01 \sim 0.20 \text{ cm}^3 / \text{g}$ 低下させる工程

を含む方法を提供する。

20

【０３４０】

本発明の所定実施形態において、前記方法は前記プロセスで１～１５層を形成する材料を提供する。他の態様では、２～５層を形成する。更に他の態様では、１～２層を形成する。

【０３４１】

本発明の所定実施形態では、酸抽出、分級、オゾン分解処理、水熱処理、酸処理又はその組合せにより表面多孔質材料を最適化させる。

【０３４２】

本発明の更に他の実施形態では、表面多孔質材料を更に表面修飾する。所定態様では、ポリマーコーティング、有機基修飾とシラノール基修飾の併用によるポリマーコーティング、有機基修飾とポリマーコーティングの併用、シラノール基修飾とポリマーコーティングの併用、材料の有機基と修飾剤の間の有機共有結合の形成、又は有機基修飾とシラノール基修飾とポリマーコーティングの併用により表面修飾を行う。

30

【０３４３】

別の態様において、本発明は実質的に非多孔質の材料の気孔率を増加させる方法として、

a.) 実質的に非多孔質のコア材料を準備する工程と；

b.) 前記コア材料に１層以上の多孔質シェル材料を適用し、表面多孔質材料を形成する工程

を含む方法を提供する。

40

【０３４４】

実質的に非多孔質の材料の気孔率を増加させるこのような方法において、前記コア材料に１層以上の多孔質シェル材料を適用する方法は表面多孔質材料の製造について上述した方法と実質的に同一であると解釈され、そのように判断すべきである。

【０３４５】

分離装置及びキット

別の態様は本願に記載するような材料を含む固定相をもつ各種分離装置を提供する。分離装置としては、例えばクロマトグラフィーカラム、薄層プレート、濾過膜、試料清浄化装置及びマイクロタイタープレート；HPLCカラム用充填材；固相抽出（SPE）；イオン交換クロマトグラフィー；磁気ビーズ用途；アフィニティークロマトグラフィー及び

50

S P E用吸着剤；隔離剤；コンビナトリアルケミストリー用固相担体；オリゴ糖、ポリペプチド及び／又はオリゴヌクレオチド合成用固相担体；固相担体を利用したバイオアッセイ；質量分析用キャピラリーバイオアッセイ装置；制御下の大細孔ポリマーフィルム用鋳型；キャピラリークロマトグラフィー；電磁駆動ポンプ充填材；マイクロフルイディクス装置用充填材；ポリマー添加剤；触媒担体；並びにマイクロチップ分離装置用充填材が挙げられる。同様に、本発明の材料は分取装置、マイクロボア装置、キャピラリー装置及びマイクロフルイディクス装置に充填することができる。

【0346】

本発明の材料はその安定性の改善によりこれらの装置に耐用期間の改善を付与する。従って、特定態様において、本発明は、

10

- a) 充填材を受容するための円筒形内部を有するカラムと、
- b) 本願に記載するような材料を含む充填クロマトグラフィーベッドを含む耐用期間の改善されたクロマトグラフィーカラムを提供する。

【0347】

別の特定態様において、本発明は、

- a) 充填材を受容するための内部チャンネルと、
- b) 本願に記載するような材料を含む充填クロマトグラフィーベッドを含むクロマトグラフィー装置を提供する。

【0348】

本発明は更に本願に記載するような材料と使用説明書を含むキットを提供する。1実施形態において、説明書は分離装置（例えばクロマトグラフィーカラム、薄層プレート、濾過膜、試料清浄化装置、固相抽出装置、マイクロフルイディクス装置及びマイクロタイタープレート）用である。

20

【実施例】

【0349】

クロマトグラフィー材料について記載する以下の非限定的な実施例により本発明を更に例証することができる。

【0350】

材料

特に指定しない限り、全試薬は入手時の状態で使用した。当業者に自明の通り、下記購入品及び供給業者には等価のものも存在するので、下記供給業者は限定的であると解釈すべきではない。

30

【0351】

性状解析

当業者に自明の通り、下記機器及び供給業者には等価のものも存在するので、下記機器は限定的であると解釈すべきではない。％C、％H、％N値は燃焼解析（CE-440 Elemental Analyzer; Exeter Analytical Inc., North Chelmsford, MA）により測定し、あるいは％CはCoulometric Carbon Analyzer（モジュールCM5300, CM5014, UIC Inc., Joliet, IL）により測定した。これらの材料の比表面積（SSA）、比細孔容積（SPV）及び平均細孔径（APD）は多点法N₂吸着法（Micromeritics ASAP 2400; Micromeritics Instruments Inc., Norcross, GA）を使用して測定した。SSAはBET法を使用して計算し、SPVは $P/P_0 > 0.98$ として求めた一点法値とし、APDはBJH法を使用して等温線の脱着側から計算した。7 kVで走査型電子顕微鏡（SEM）画像解析を実施した（JEOL JSM-5600機器, Tokyo, Japan）。Analytical Answers Inc.（Woburn, MA）によりFEI Model 200集束イオンビーム機器とHitachi S4800超高分解能電界放出型SEMで集束イオンビーム・走査型電子顕微鏡（FEB/SEM）画像解析を実施した。Beckman Coulter Multisizer 3アナライザー

40

50

(30 μm アパーチャー, 70,000 カウント; Miami, FL) を使用して粒度を測定した。粒径 (dp) は体積基準粒度分布の累積 50% 直径として測定した。分布の幅は体積基準の累積 90% 直径を体積基準の累積 10% 直径で割った数値として測定した ($^{90}/_{10}$ 比と言う)。水中で Malvern Mastersizer 2000 を使用して光散乱式粒度測定を行った。Malvern ZetaSizer NanoSeries (モデル ZEN3600) を使用してゼータ電位測定を行った。Bruker Instruments Avance-300 分光計 (7mm ダブルブロードバンドプローブ) を使用して多核 (^{13}C , ^{29}Si) CP-MAS NMR スペクトルを取得した。スピン速度は一般に 5.0~6.5 kHz とし、回復遅延時間は 5 秒とし、交差偏光接触時間は 6 ミリ秒とした。外部標準としてアダマンタン (^{13}C CP-MAS NMR, δ 38.55) とヘキサメチルシクロトリシロキサン (^{29}Si CP-MAS NMR, δ -9.62) を使用してテトラメチルシランに対する ^{13}C 及び ^{29}Si CP-MAS NMR スペクトルシフトの報告値を記録した。DMFit ソフトウェアを使用してスペクトル逆重畳により各種ケイ素環境の集合を評価した [Massiot, D.; Fayon, F.; Capron, M.; King, I.; Le Calve, S.; Alonso, B.; Durand, J.-O.; Bujoli, B.; Gan, Z.; Hoatson, G. Magn. Reson. Chem. 2002, 40, 70-76]。分級技術は例えば W. Gerhartz, et al. (編) Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th edition, Volume B2: Unit Operations I, VCH Verlagsgesellschaft mbH, (Weinheim, Fed. Rep. Germ. 1988) に記載されている。振動試料型磁力計 (ADE/DMS Model 880) を使用して Arkival Technology Corporation (Nashua, NH) により磁気測定を実施した。Bruker D4 回折計 (Cu 線源 40 KV/30 mA) を使用して広角粉末 X 線回折 (XRPD) 解析 (H&M Analytical Services, Inc. Allentown, N. J.) により相同定を行った。10°~90° 2 θ の角度範囲にわたって 0.02° 刻みで 1 刻み当たりカウント時間 715 秒として走査を行った。

【0352】

[実施例 1]

従来報告されている方法 {Choi, J. Y.; Kim, C. H.; Kim, D. K. J. Am. Ceram. Soc., 1998, 81, 1184-1188. Seog, I. S.; Kim, C. H. J. Mat. Sci., 1993, 28, 3277-3282} の変法に従って非多孔質ハイブリッド粒子を形成した。透明な 40 mL バイアルに攪拌棒、水 (26 mL) 及び 14.8 M NH_4OH (4.3 mL) を加えた。この溶液を次に水浴中で攪拌 (600 rpm) 下に 60°C まで加熱後、フェニルトリエトキシシラン (PTES, Gelest, Morrisville, PA)、1,8-ビス (トリエトキシシリル) オクタン (BTEO, Gelest, Morrisville, PA)、1,2-ビス (トリエトキシシリル) エタン (BTEE, Gelest, Morrisville, PA)、1,2-ビス (メチルジエトキシシリル) エタン (BMDEE, Gelest, Morrisville, PA)、ビニルトリエトキシシラン (VTES, Gelest, Morrisville, PA) 又はメルカプトプロピルトリメトキシシラン (MPTMS, Lancaster Chemical, Lancaster UK) を含む 1 種以上のアルコキシシランを加えた (合計 3 mL)。反応容器を密閉し、60°C 水浴に 2 時間戻した。反応を更に 25°C で 24 時間続けた。連続遠心により水 (3×40 mL)、次いでエタノール (3×40 mL) から粒子を分離した。次に粒子を 12 時間風乾し、24 時間減圧乾燥した (70°C, 30 mmHg)。燃焼解析により炭素含量を測定した。SEM により平均粒径を測定した。これらの実験は高 pH 安定性が高いことで知られている架橋型ハイブリッドシラン (BTEO、BTEE 及び BMDEE) を使用する点と、合成に適切な基を使用する点で従来の報告と相違する。例えば、表面ビニル基を含有する粒子

は（限定されないが）以下の変換、即ち酸化、重合、ラジカル適用又はメタセシスにより更に反応させることができる。表面チオール基を含有する粒子は（限定されないが）以下の変換、即ち酸化、ラジカル適用又はジスルフィド結合形成により更に反応させることができる。表面フェニル基を含有する粒子は（限定されないが）以下の変換、即ちプロト脱シリル化又は芳香族置換により更に反応させることができる。図1に示すように、これらの非多孔質ハイブリッド材料は真球度の高い球状粒子であり、合成条件に応じて粒度分布を変えることができる。図1は生成物1h及び1lのSEM画像を含む。生成物1hは生成物1lよりも明らかに粒度分布が広い。粒度分布の評価は d_{90}/d_{10} 比を測定することにより実施することもできる。このアプローチは d_{90}/d_{10} 比 <1.20 及び d_{90}/d_{10} 比 $1.20 \sim 1.55$ の製品を製造するのに適している。粒度分布の差はクロマトグラフ

10

【0353】

【表2】

表1

生成物	シラン (容量/容量比)	%C	粒径 (μm)	球状粒子 (Y/N)
1a	PTES	42.4%	1.3	Y
1b	BTEO/PTES (1:2)	29.4%	---	Y
1c	BTEO/PTES (2:1)	29.2%	---	Y
1d	BTEE/PTES (1:2)	---	---	Y
1e	BTEE/PTES (2:1)	---	---	N
1f	BMDEE/PTES (2:1)	---	---	N
1g	BMDEE/PTES (1:1)	41.6%	1.3	Y
1h	BMDEE/PTES (1:5)	49.8%	1.4	Y
1i	VTES/PTES (10:1)	26.0%	---	Y
1j	VTES/PTES (3.3:1)	---	---	Y
1k	VTES/PTES (1:1)	---	---	Y
1l	VTES/PTES (1:2.5)	30.6%	1.1	Y
1m	VTES/PTES (1:9)	26.0%	2.3	Y
1n	VTES	23.7%	1.2	Y
1o	MPTMS	25.9%	0.88	Y

20

30

40

【0354】

[実施例2]

従来報告されている方法 {米国特許第4,983,369号及び4,911,903号

50

｝の変法に従って非多孔質ハイブリッド粒子を形成した。透明なNalgeneボトル（125mL）に攪拌棒、水（14mL）、エタノール（80mL）及びNH₄OH（7mL，14.8M）を加えた。テトラエトキシシラン（TEOS，Gelest，Morrisville，PA）、フェニルトリエトキシシラン（PTES，Gelest，Morrisville，PA）又はメルカプトプロピルトリメトキシシラン（MPTMS，Lancaster Chemical，Lancaster UK）を含む1種以上のアルコキシシランを攪拌下に加えた（600rpm，4mL，25℃）。反応容器を密閉し、濁りの発現をモニターした。更に光学顕微鏡により球状粒子の形成を24時間モニターした。連続遠心によりエタノール（3×100mL）及び水（3×100mL）から粒子を精製分離した。粒子を12時間風乾後、12時間減圧乾燥した（70℃，30mmHg）。燃焼解析により炭素含量を測定した。SEMにより平均粒径を測定した。

10

【0355】

【表3】

表2

生成物	シラン (容量/容量比)	%C	粒径 (μm)	球状粒子 (Y/N)
2a	TEOS	3.5	0.55	Y
2b	PTES/TEOS (1:1)	18.4	0.72	Y
2c	MPTMS/TEOS (1:1)	22.4	0.81	Y

20

【0356】

[実施例3]

生成物2cを空気式マッフル炉で700℃にて3時間熱処理した。得られた非多孔質シリカ生成物（3a）は有機物含量がゼロであった。

【0357】

[実施例4]

1種以上のオルガノアルコキシシラン（いずれもGelest Inc.，Morrisville，PA又はUnited Chemical Technologies，INC.，Bristol，PA製品）をフラスコ内でエタノール（無水，J.T.Baker，Phillipsburgh，NJ）及び0.1N塩酸（Aldrich，Milwaukee，WI）と混合した。得られた溶液をアルゴン又は窒素雰囲気下で16時間攪拌還流した。常圧蒸留によりアルコールをフラスコから除去した。アルゴン又は窒素スリーブ流下で95～120℃に1～2時間加熱することにより残留アルコール及び揮発性種を除去した。得られたポリオルガノアルコキシシロキサン（POS）は透明粘性液体であった。POS生成物を製造するために使用したオルガノアルコキシシランの化学式を表3に示す。これらの生成物を製造するために使用した出発原料の具体的な量を表4に示す。

30

40

【0358】

【表 4】

表 3

生成物	オルガノアルコキシシラン A 化学式	オルガノアルコキシシラン 又はアルコキシシラン B 化学式	A:B モル比
4a	$(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$	---	1:0
4b	$(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$	$(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$	4:1
4c	$(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$	$(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_2(\text{CH}_3)\text{Si}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$	1:4

10

【 0 3 5 9 】

【表 5】

表 4

生成物	オルガノシラン A (g)	オルガノシラン B (g)	0.1N HCl (g)	エタノール (g)	%C	粘度 (cP)
4a	130	---	11.5	42.2	34.6	227
4b	100	31	11.1	40.6	36.2	262
4c	27.8	100	8.2	45.2	37.9	45

20

【 0 3 6 0 】

〔実施例 5〕

WO2008103423の変法に従い、Triton（登録商標）X-100（5.6 g, X100, Dow Chemical, Midland, MI）、脱イオン水及びエタノール（52 g, EtOH；無水, J. T. Baker, Phillipsburgh, NJ）の水性混合液を55℃に0.5時間加熱した。別のフラスコで実施例4からのPOS（58 g）をトルエン（Tol；HPLCグレード, J. T. Baker, Phillipsburgh, NJ）と0.5時間混合することにより油相溶液を調製した。高速攪拌下で油相溶液をEtOH／水／X100混合液に加え、ローター／ステーターミキサー（Model 100L, Charles Ross & Son Co., Hauppauge, NY）を使用して水相に乳化させた。その後、30%水酸化アンモニウム（44 mL, NH_4OH ；J. T. Baker, Phillipsburgh, NJ）をエマルジョンに加えた。溶液に懸濁し、ゲル化生成物をフラスコに移し、55℃で16時間攪拌した。形成された粒子を0.5 μm 濾紙で分離し、多量の水とメタノール（HPLCグレード, J. T. Baker, Phillipsburgh, NJ）で順次洗浄した。次に粒子を80℃で16時間減圧乾燥した。これらの生成物を製造するために使用した出発原料の具体的な量を表5に示す。これらの材料の％C値、比表面積（SSA）、比細孔容積（SPV）及び平均細孔直径（APD）を表5に示す。このアプローチにより製造した材料はSEMによると真球度の高い球状であり（図2）、気孔率が極低～ゼロである（ $\text{SSA} \leq 24 \text{ m}^2/\text{g}$, $\text{SPV} \leq 0.1 \text{ cm}^3/\text{g}$ ）。このアプローチにより製造した材料は実施例1～3で製造した材料よりも大きく、粒度分布が広い。平均粒径を増減させるためには、剪断速度の調節又は電荷をもつ補助界面活性剤の添加を使用することができる。所望粒径範囲（1～15 μm ）の個々の生成物画分を分離するためには分級技術を使用することができる。このアプローチは $^{90}/_{10}$ 比<1.20及び $^{90}/_{10}$ 比1.20～1.55の製品を製造するのに適している。粒度分布の差はクロマトグラフィー材料の充填ベッド構造及び充填ベッドの圧力に影響を与える。

30

40

【 0 3 6 1 】

【表 6】

表 5

生成物	POS	トルエン (g)	水 (g)	%C	SSA (m ² /g)	SPV (cm ³ /g)	dp ₅₀ (μm)	⁹⁰ / ₁₀ 比
5a	4a	5.2	360	30.6	17	0.03	5.8	3.8
5b	4b	10.5	360	35.2	5	0.01	13.9	4.6
5c	4c	5.2	280	30.9	24	0.10	14.6	6.5

10

【0362】

[実施例 6]

多孔質シリカ及びハイブリッド無機／有機粒子を空気式マッフル炉で1,000～1,200℃にて20～40時間熱処理することにより非多孔質粒子を製造する。多孔質ハイブリッド粒子の例としては、(限定されないが) Jiang {US 6,686,035; 7,223,473; 7,919,177} 及び Wyndham {WO 2008/103423} における例が挙げられる。得られた非多孔質シリカ生成物は有機物含量がゼロである。これらの材料は供給原料の一般形態及び粒度分布を維持する。この方法では平均粒径が減少する。粒径減少の程度は供給原料の組成、密度及び気孔率により異なる。凝集材料は粉碎又は分級により除去する。このアプローチは⁹⁰/₁₀比<1.20及び⁹⁰/₁₀比1.20～1.55の製品を製造するのに適している。粒度分布の差はクロマトグラフィー材料の充填ベッド構造及び充填ベッドの圧力に影響を与える。

20

【0363】

[実施例 7]

Kievsky の報告 {IEEE Transactions on Nanotechnology, 2005, 4, 5, 490} に従い、塩化セチルトリメチルアンモニウム (CTAC, Aldrich, Milwaukee, WI) の存在下に水中でテトラエトキシシラン (TEOS, Gelest, Morrisville, PA) の塩酸触媒加水分解によりロッド状材料を製造した。生成物をフィルターで捕集し、水とメタノールで洗浄した。生成物を減圧乾燥 (80℃, 12時間) し、SEM性状解析に供した。水 (336mL)、塩酸 (0.8～1.7mol)、CTAC (0.02～0.04mol) 及びTEOS (0.02mol) の濃度、初期攪拌、反応時間及び温度 (4～25℃) に応じて、直線ロッド、湾曲ロッド、螺旋及び球状粒子を含む各種材料形態を作製した。このアプローチは長さと厚さの分布を有する製品を製造するのに適している。分級によりサイズを揃えた試料の分離と凝集材料の除去を行う。ロッドの長さの差は単独又は球状粒子充填材との混合物としての充填ベッド構造及び充填ベッドの圧力に影響を与える重要なパラメーターである。

30

【0364】

[実施例 8]

実施例 7 に詳述した実験の変形として、テトラエトキシシランの代わりに (限定されないが) フェニルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルエチルトリエトキシシラン、フェニルエチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、1,4-ビス (トリエトキシシリル) ベンゼン、1,4-ビス (トリメトキシシリル) ベンゼン、1,3-ビス (トリエトキシシリル) ベンゼン、1,3-ビス (トリメトキシシリル) ベンゼン、1,8-ビス (トリエトキシシリル) オクタン、1,8-ビス (トリメトキシシリル) オクタン、1,2-ビス (トリエトキシシリル) エタン、1,2-ビス (トリメトキシシリル) エタン、1,2-ビス (メチルジエトキシシリル) エタン、1,2-ビス (メチルジメトキシシリル) エタン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、メルカプトプロピルトリ

40

50

メトキシシラン、メルカプトプロピルトリエトキシシラン、1, 2-ビス(トリエトキシシリル)エテン、1, 2-ビス(トリメトキシシリル)エテン、1, 1-ビス(トリエトキシシリル)エタン、1, 1-ビス(トリメトキシシリル)エタン、1, 4-ビス(トリエトキシシリルエチル)ベンゼン、1, 4-ビス(トリメトキシシリルエチル)ベンゼン、1, 3-ビス(トリエトキシシリルエチル)ベンゼン、1, 3-ビス(トリメトキシシリルエチル)ベンゼン、ヘキシルトリエトキシシラン、ヘキシルトリメトキシシラン、クロロプロピルトリエトキシシラン、クロロプロピルトリメトキシシラン、オクタデシルトリメトキシシラン、オクタデシルトリエトキシシラン、オクチルトリメトキシシラン、オクチルトリエトキシシラン、3, 3, 3-トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、3, 3, 3-トリフルオロプロピルトリエトキシシラン、3-シアノブチルトリエトキシシラン、3-シアノブチルトリメトキシシラン、メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、メタクリルオキシプロピルトリエトキシシラン、アセチルオキシエチルトリメトキシシラン、アセチルオキシエチルトリエトキシシラン、クロロエチルトリエトキシシラン、クロロエチルトリメトキシシラン、フルオロトリエトキシシラン又はフルオロトリメトキシシランの1種以上を単独又はテトラエトキシシランもしくはテトラメトキシシランとの混合物として使用した。生成物をフィルターで捕集し、水とメタノールで洗浄した。生成物を減圧乾燥(80℃, 12時間)し、SEM性状解析に供する。試薬と温度条件の最適化により、直線ロッド、湾曲ロッド、螺旋及び球状粒子を含む各種材料形態を作製する。抽出により過剰の界面活性剤の除去を行う。分級によりサイズを揃えた試料の分離と凝集材料の除去を行う。このアプローチは長さや厚さの分布を有する製品を製造するのに適している。分級によりサイズを揃えた試料の分離と凝集材料の除去を行う。ロッドの長さや厚さの差は単独又は球状粒子充填材との混合物としての充填ベッド構造及び充填ベッドの圧力に影響を与える重要なパラメーターである。

【0365】

〔実施例9〕

空気式マッフル炉で700～1,200℃にて10～72時間熱処理することにより、実施例7及び8で得られた生成物の気孔率を低下させる。分級によりサイズを揃えた試料の分離と凝集材料の除去を行う。

【0366】

〔実施例10〕

実施例8及び9からの選択生成物又は多孔質シリカ($\text{SSA } 5 \sim 1,000 \text{ m}^2/\text{g}$; $\text{SPV } 0.1 \sim 1.6 \text{ cm}^3/\text{g}$; 及び $\text{APD } 10 \sim 1,000 \text{ \AA}$)とハイブリッド無機/有機粒子($\text{SSA } 5 \sim 1,000 \text{ m}^2/\text{g}$; $\text{SPV } 0.1 \sim 1.6 \text{ cm}^3/\text{g}$; 及び $\text{APD } 10 \sim 1,000 \text{ \AA}$)にポリマー、重合性モノマー、シラン、ポリオルガノシロキサン、又はダイヤモンド、アルミニウム、金、銀、鉄、銅、チタン、ニオブ、ジルコニウム、コバルト、炭素、ケイ素、シリカカーバイド、セリウムもしくはその任意酸化物のナノ粒子(5～200 nm)の1種以上の混合物を部分的又は完全に細孔充填する。ダイヤモンドのナノ粒子を使用すると、これらの材料の熱伝導率を改善することができる。フェロ磁性及びフェリ磁性ナノ粒子の使用例としては、(限定されないが)マグネタイト(酸化第一鉄第二鉄); マグヘマイト; イットリウム鉄ガーネット; コバルト; CrO_2 ; 及び鉄とAl、Mg、Ni、Zn、Mn又はCoを含有するフェライトが挙げられる。これらの磁性材料はこれらの材料の磁気吸着及び処理を可能にする。シラン及びポリオルガノシランの例としては、(限定されないが)実施例4とJiang {US 6,686,035; 7,223,473; 7,919,177} 及びWyndham {WO 2008/103423} に含まれるものが挙げられる。ポリマーの例としては、ラテックス、エポキシド、メタクリレート、スチレン、ジビニルベンゼン、多糖類、デンドリグラフト、ハイパー分岐ポリマー及びPolymer Handbook {4th edition, J. Brandrup; E. H. Immergut; E. A. Grulke編: Wiley: Hoboken, NJ, 1999} に記載されている他のポリマーが挙げられる。これらの多孔質粒子の充填は(限定されないが)塩化メチレン、水、アセトン又はエタノール等の溶

媒中で添加剤の混合物を調製後に効率的なロータリーエバポレーターを使用してゆっくりと蒸発（0～78℃，1～24時間）させて自由流動性粉末を得ることにより実施することができる。あるいは、乾燥粉末をポリエチレンボトル内で添加剤と共に0～100℃で1～24時間回転させ、自由流動性粉末を得ることもできる。生成された粉末を（限定されないが）エタノールやメタノール等の適切な溶媒で洗浄することができる。

【0367】

添加剤としてシラン又はポリオルガノシロキサンを利用する場合には、水酸化アンモニウムと（限定されないが）エタノール、イソプロパノール又はメタノール等のアルコールの水溶液を使用して加水分解縮合を実施することができる。2～20時間攪拌後、生成物をフィルターで捕集し、水とメタノール又はアセトンで洗浄する。生成物を減圧乾燥（80℃，12時間）し、SEM性状解析に供する。

10

【0368】

添加剤として重合性モノマーを利用する場合には、（限定されないが）フリーラジカル開始剤、開環重合触媒、メタセシス触媒及びリビング重合触媒等の適切な開始剤を使用して重合を実施する。2～20時間攪拌後、生成物をフィルターで捕集し、水とトルエン又はアセトンで洗浄する。生成物を減圧乾燥（80℃，12時間）し、SEM性状解析に供する。

【0369】

必要に応じてこの工程を繰返し、気孔率を更に低下させ、細孔構造中の添加剤の量を増加させる。必要に応じてシラン又はポリオルガノシロキサン添加剤とポリマー添加剤のインターバルアプローチを実施し、気孔率を更に低下させ、細孔構造中の添加剤の量と種類を増加させる。このアプローチにより添加剤の積層又は反復構造を作製することができる。例えば、ダイヤモンドとマグネタイトを併有する複合材料は熱伝導率改善と磁気吸着処理に有益であると思われる。アルミナ又はチタニアを含有する材料は糖ペプチド、リンペプチド及びリン脂質分離に適している。セリアを含有する材料はリン脂質及びホスファチジルコリン分離に適していると思われる。

20

【0370】

このアプローチにより製造した材料は自由流動性であり、多孔質供給原料の一般形態及び粒度分布を維持する。このアプローチは $^{90}/_{10}$ 比<1.20及び $^{90}/_{10}$ 比1.20～1.55の製品を製造するのに適している。この方法ではSPVが低下する。この方法の典型的な生成物は非多孔質である。気孔率低下度は細孔構造に配合される添加剤の量に依存する。凝集材料は粉碎又は分級により除去することができる。

30

【0371】

〔実施例11〕

実施例10の複合材料を700～1,200℃で10～40時間熱処理し、SPVを更に低下させる。この熱処理は利用する添加剤の相溶性に応じて大気中、不活性雰囲気下又は還元性雰囲気下で実施する。ダイヤモンド又はマグネタイトを含有する材料は酸化を防止するために不活性雰囲気又は還元性雰囲気を利用する。

【0372】

このアプローチにより製造した材料は自由流動性であり、多孔質供給原料の一般形態及び粒度分布を維持する。この方法ではSPVが低下する。この方法の典型的な生成物は非多孔質である。気孔率低下度は供給原料の組成、密度及び気孔率に依存する。凝集材料は粉碎又は分級により除去することができる。

40

【0373】

〔実施例12〕

Zhangの報告 {Functional Materials Letters, 2010, 3, 2, 125.} に従い、三塩化鉄のソルボサーマル反応により略球状マグネタイト粒子を製造した。取外し可能なガラスライナーとオーバーヘッドミキサーを取付た600mLステンレス鋼オートクレープで無水塩化鉄(III) (Fisher Scientific)、脱イオン水、エチレングリコール (Sigma-Aldrich, S

50

t. Louis, MO)、ポリエチレングリコール (PEG 3400, Sigma-Aldrich, St. Louis, MO) 及び尿素 (Sigma-Aldrich, St. Louis, MO) の混合物を完全に溶解するまで 50℃で攪拌した。ヘッドスペースを減圧排気し、圧力反応器を密閉後、(攪拌下又は非攪拌下に) 220℃まで加熱し、この温度に一晩保持した。反応器を周囲温度まで冷却した。生成物をマグネチックセパレーターで分離し、脱イオン水に繰返し再懸濁することにより洗浄した。具体的な反応データを表 6 に示す。塩酸温浸とチオシアン酸カリウムとの錯形成による鉄濃度分析により三塩化鉄からマグネタイトへの変換率を測定した。VSMにより磁気特性を測定した。XRDにより相同定を行った。個々の粒子をSEMにより測定することにより粒径と標準偏差を測定した(最低計測粒子数 ≥ 60)。製法最適化の一環として温度、溶媒、補助溶媒、試薬濃度及び攪拌速度の影響を検討した。具体的な生成物データを表 6 に示す。図 3 に示すように、このアプローチにより得られた生成物は略球状である。同図では低レベルの凝集材料が認められるが、反応条件の最適化と制御により低減することができる。生成物 12j $\sim$ 12lmは攪拌速度の増加がこの反応に影響を及ぼすことを示した。攪拌速度が増すにつれて平均粒径は小さくなり、粒径標準偏差は減少する。生成物 12j の XRD 解析は平均磁区サイズ 64.6 nm の 100% マグネタイトを示す。

【0374】

【表 7】

表 6

生成物	FeCl ₃ (g)	水 (mL)	エチレン グリコール (g)	PEG 3400 (g)	尿素 (g)	攪拌 RPM	粒径 (nm)	標準 偏差 (nm)	変換率 %
12a	2.5	1.62	133.7	5.0	4.5	0	217	23	45
12b	2.5	1.62	134.5	5.1	4.5	0	216	26	44
12c	7.3	0.00	404.2	14.6	13.0	0	68	40	45
12d	7.3	4.75	403.0	14.6	13.1	0	269	39	33
12e	7.5	9.7	401.3	14.6	13.1	0	449	97	71
12f	7.4	19.5	405.1	14.2	13.1	0	158	41	72
12g	7.3	4.75	407.1	14.6	13.1	0	405	63	47
12h	5.1	3.24	134.5	5.0	4.5	0	68	12	44
12i	14.6	9.46	403.0	14.6	13.1	0	103	21	47
12j	103.9	140.0	5574.4	200.3	180.0	0	496	109	75
12k	103.4	139.8	5572.3	200.0	179.9	34	207	21	78
12l	103.5	140	5570.0	200.0	180.0	96	137	15	82
12m	103.7	140.0	5570.2	198.3	179.7	250	55	12	69

【0375】

[実施例 13]

実施例 2、米国特許第 4,983,369 号、米国特許第 4,911,903 号、Giesche {J. Eur. Ceram. Soc., 1994, 14, 189; J. Eur. Ceram. Soc., 1994, 14, 205} 又は Nozawa {Phys. Rev. E: Stat., Nonlinear, Soft Matter Phys., 20

05, 72 (1), 011404} に記載の一般方法に従い、実施例12からのマグネタイトコア粒子(0.1~0.5 μm)をアンモニアエタノール水溶液中でテトラエトキシシランと反応させる。この生成物は厚いシリカシェル材料を伴う自由流動性粉末である。反応条件を変えることによりこれらの材料の最終粒径を0.8~1.7 μm に制御する。生成物を遠心、磁気吸着又は濾過により分離し、多量の水とメタノールで洗浄する。生成物を風乾後、減圧乾燥(80℃, 12時間)し、SEM性状解析に供する。凝集材料は粉碎又は分級により除去することができる。このアプローチにより製造した生成物は気孔率が極低~ゼロである。マグネタイト上のこのシリカ層は鉄溶解を減らし、クロマトグラフィー分離中の分析物とマグネタイト表面の望ましくない二次相互作用を減らすため、有利である。

10

【0376】

[実施例14]

実施例1~3、5~11で製造した材料及びダイヤモンド、アルミニウム、金、銀、鉄、銅、チタン、ニオブ、ジルコニウム、コバルト、炭素、ケイ素、シリカカーバイド、セリウム又はその任意酸化物を含む他の材料に実施例13に記載した方法を適用する。これらの材料の粒径は0.01~2.0 μm である。これらの材料は分散粒子又はナノ粒子の凝結物として存在することができる。この方法では反応条件の変更によりシリカ層厚さを制御し、最終生成物粒径を0.8~5 μm にすることができる。凝集材料は粉碎又は分級により除去することができる。このアプローチにより製造した生成物は自由流動性であり、気孔率が極低~ゼロである。このアプローチは各種原料形態に適用可能であるが、この製法中には有意程度の丸み付けが生じる。この丸み付けはシリカ層厚さと共に増し、これらの材料の平坦な表面や角張った稜部を目立たなくすることができる。角張った稜部はクロマトグラフィー装置の充填中に材料破壊と微粒子生成を増す可能性があるため、これは液体クロマトグラフィー充填材として使用するのに有利である。

20

【0377】

[実施例15]

(限定されないが)螺旋、カプセル、リング、円盤、凹状円盤、糸巻き、リング、ヘリックス、鞍形、十字、立方体、山高帽形、ヘリックス、円筒形及びチューブ状を含む非球形状形態をもつ他の材料に実施例13に記載した方法を適用する。ダンベル状、ドーナツ状、ロッド状、螺旋状及びジャイロイド状材料の例が報告されている{Doshi, N. P. N. A. S., 2009, 106, 51, 21495; Alexander, L. Chem. Commun., 2008, 3507; Naik, S. J. Phys. Chem. C 2007, 111, 11168; Pang, X. Microporous and Mesoporous Materials 2005, 85, 1; Kievsky, Y. IEE E Transactions on Nanotechnology, 2005, 4, 5, 490; Sugimoto, T. in Monodispersed Particles, (Elsevier Science BV, Amsterdam) 2001; Ozin, G. Adv. Mater., 1997, 9, 662}。フェリ磁性及びフェロ磁性酸化鉄リング及びカプセルの例が報告されている{Wu, W. J. Phys. Chem. C 2010, 114, 16092; Jia, C. -J. J. Am. Chem. Soc. 2008, 130, 16968}。これらの供給原料の外径は0.2~5 μm である。この方法では反応条件の変更によりシリカ層厚さを制御し、最終外径を0.3~5.5 μm にする。凝集材料は粉碎又は分級により除去することができる。

30

40

【0378】

[実施例16]

実施例13~15に記載した方法を変更し、テトラエトキシシランの代わりに(限定されないが)フェニルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルエチルトリエトキシシラン、フェニルエチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、1,4-ビス(トリエトキシシリ

50

ル)ベンゼン、1, 4-ビス(トリメトキシシリル)ベンゼン、1, 3-ビス(トリエトキシシリル)ベンゼン、1, 3-ビス(トリメトキシシリル)ベンゼン、1, 8-ビス(トリエトキシシリル)オクタン、1, 8-ビス(トリメトキシシリル)オクタン、1, 2-ビス(トリメトキシシリル)エタン、1, 2-ビス(メチルジエトキシシリル)エタン、1, 2-ビス(メチルジメトキシシリル)エタン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、メルカプトプロピルトリメトキシシラン、メルカプトプロピルトリエトキシシラン、1, 2-ビス(トリエトキシシリル)エテン、1, 2-ビス(トリメトキシシリル)エテン、1, 1-ビス(トリエトキシシリル)エタン、1, 1-ビス(トリメトキシシリル)エタン、1, 4-ビス(トリエトキシシリルエチル)ベンゼン、1, 4-ビス(トリメトキシシリルエチル)ベンゼン、1, 3-ビス(トリエトキシシリルエチル)ベンゼン、1, 3-ビス(トリメトキシシリルエチル)ベンゼン、ヘキシルトリエトキシシラン、ヘキシルトリメトキシシラン、クロロプロピルトリエトキシシラン、クロロプロピルトリメトキシシラン、オクタデシルトリメトキシシラン、オクタデシルトリエトキシシラン、オクチルトリメトキシシラン、オクチルトリエトキシシラン、3, 3, 3-トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、3, 3, 3-トリフルオロプロピルトリエトキシシラン、3-シアノブチルトリエトキシシラン及び3-シアノブチルトリメトキシシランの1種以上を単独又はテトラエトキシシランもしくはテトラメトキシシランとの混合物として使用する。

10

【0379】

この方法では反応条件の変更によりシリカシェル厚さを制御し、最終生成物粒径を0.8~1.7 μm にすることができる。凝集材料は粉碎又は分級により除去することができる。このアプローチにより製造した生成物は自由流動性であり、気孔率が極低~ゼロである。

20

【0380】

[実施例17]

実施例13~16の選択生成物を700~1,200°Cで10~72時間熱処理し、SPVを更に低下させる。この熱処理は利用する添加剤に応じて大気中、不活性雰囲気下又は還元性雰囲気下で実施する。ダイヤモンド又はマグネタイトの添加剤を使用する場合には、酸化を防止するために不活性雰囲気又は還元性雰囲気を使用する。

【0381】

このアプローチにより製造した材料は自由流動性であり、多孔質供給原料の一般形態及び粒度分布を維持する。この方法ではSPVが低下する。この方法の典型的な生成物は非多孔質である。気孔率低下度は供給原料の組成、密度及び気孔率に依存する。凝集材料は粉碎又は分級により除去することができる。

30

【0382】

[実施例18]

実施例11からの生成物12j(0.2g, 496nm)を脱イオン水(500mL)で2回洗浄後、0.7%ポリ(ビニルピロリドン)(PVP, MW=360,000, 400mL, Aldrich)の水溶液で2回洗浄した。材料をマグネチックセパレーターで分離した。次に超音波処理(10分)を使用して材料を0.7%PVP水溶液(400mL)に分散させた後、16時間静かに攪拌した。次に材料を完全に沈殿させ、容量を28mL減らした。次に、オーバーヘッドスターラーと冷却器を取付た丸底フラスコに混合物を移した。この混合物に無水エタノール(200mL, JT Baker)と28%(w/v)水酸化アンモニウム(28mL, Fisher Scientific)を加えた。この混合物を周囲温度で20分間攪拌した。

40

【0383】

別のフラスコで蒸留テトラエトキシシランの溶液(0.388mL, TEOS, Gel est)を無水エタノール(4.00mL)で希釈した。この溶液を次に連続攪拌下に20分間隔で4回に分けて等量ずつ粒子混合物を加えた。次に反応を更に60分間続けた。材料をマグネチックセパレーターで分離し、無水エタノールで2回、脱イオン水で2回洗

50

浄した。

【0384】

この材料を0.7% PVP (400 mL) に再懸濁し、最終粒径に達するまで上記成長工程を繰返した。生成物 (18a) をマグネチックセパレーターで分離し、無水エタノールで2回、脱イオン水で5回洗浄した。この生成物の試料をSEM解析に供した。個々の粒子をSEMにより測定することにより粒径と標準偏差を測定した (最低計測粒子数 ≥ 60)。最終生成物は $1.198 \pm 0.119 \mu\text{m}$ の最終粒径を示した。

【0385】

[実施例19]

実施例1で使用したアルコキシシランの代わりに、(限定されないが) 1,4-ビス (トリエトキシシリル) ベンゼン、1,4-ビス (トリメトキシシリル) ベンゼン、1,3-ビス (トリエトキシシリル) ベンゼン、1,3-ビス (トリメトキシシリル) ベンゼン、1,3,5-トリリス (トリエトキシシリル) ベンゼン、1,3,5-トリリス (トリメトキシシリル) ベンゼン及びビス (4-トリエトキシシリルフェニル) ジエトキシシランを含む置換ベンゼンを加える。架橋性アリーレン材料は伝統的なハイブリッド無機/有機材料よりも熱安定性が改善されることが分かっている {Shea, K. J. Non-Cryst. Solids, 1993, 160, 234}。このアプローチにより製造した粒子は球状であり、自由流動性である。

【0386】

[実施例20]

実施例2で使用したアルコキシシランの代わりに、(限定されないが) 1,4-ビス (トリエトキシシリル) ベンゼン、1,4-ビス (トリメトキシシリル) ベンゼン、1,3-ビス (トリエトキシシリル) ベンゼン、1,3-ビス (トリメトキシシリル) ベンゼン、1,3,5-トリリス (トリエトキシシリル) ベンゼン、1,3,5-トリリス (トリメトキシシリル) ベンゼン及びビス (4-トリエトキシシリルフェニル) ジエトキシシランを含む置換ベンゼンを加える。このアプローチにより製造した材料は自由流動性であり、伝統的なハイブリッド無機/有機材料よりも熱安定性が改善される。

【0387】

[実施例21]

Kirkland {US20070189944; 20080277346} により記載されている変法を使用して実施例1、2、19及び20からの選択ハイブリッドコア材料上に表面多孔質シリカ層を形成する。このアプローチでは、(限定されないが) ポリ (ジアリルジメチルアンモニウムクロリド)、ポリエチレンイミン及びポリ (アリアルミン塩酸塩) を含む1種以上の高分子電解質の0.1~0.5重量%水溶液で0.8~1.7 μm ハイブリッドコア材料を処理する。これらの高分子電解質の分子量は2,000~500,000であり得る。反復遠心を使用してこれらの材料を水洗後、水に再分散させる。次にシリカゾル (8~85 nm) の2~10重量%溶液を混合下に加える。反復遠心を使用してこれらの材料を水洗する。高分子電解質処理後に洗浄し、シリカゾル処理し、洗浄するこの工程を最終粒径に達するまで反復することができる。真空炉又は凍結乾燥機で周囲温度から高温にて生成物の最終乾燥を実施する。

【0388】

このように製造した生成物はコア材料上にシリカゾルと高分子電解質を併有する。高分子電解質を除去するために、500℃超の温度の熱処理 (10~20時間) を利用する。これらの材料を更に強化するために、825~1000℃で10~20時間の2回目の熱処理を利用する。これらの熱処理は利用する添加剤に応じて大気中、不活性雰囲気下又は還元性雰囲気下で実施する。ダイヤモンド又はマグネタイトの添加剤を使用する場合には、酸化を防止するために不活性雰囲気又は還元性雰囲気を使用する。

【0389】

この方法により製造した材料は粗面形態をもつ自由流動性球状表面多孔質材料であるが、熱処理工程によりこれらの材料から全炭素含量を除去している。このアプローチでは、

クロマトグラフィー用途におけるハイブリッドコアの化学的安定性の期待される改善は実現されない。このアプローチでは市販シリカ表面多孔質材料と同等の性能が達せられる。

【0390】

[実施例22]

実施例21の高分子電解質を変更し、(限定されないが)側鎖第1級、第2級又は第3級アミノ基を含有するポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリメタクリレート、ポリメチルメタクリレート、ポリ(アクリル酸)及びポリ乳酸系ポリマーを含む化学分解性ポリマーを使用する。例えば、ポリエチレングリコール(PEG)系ポリエーテルアミンはUS7,101,52に記載されており、その他はJeffamineポリエーテルアミン(Huntsman Corporation)として市販されている。

10

【0391】

このように製造した生成物はコア材料上にシリカゾルとポリマーを併有する。ポリマーを除去するために、500℃以上の熱処理を必要としない各種アプローチを利用する。ポリメチルメタクリレート網目構造はβ線照射を使用して分解させることができる。熱分解性第3級エステル結合をもつアクリレート及びメタクリレートポリマー主鎖は180~200℃で分解することができる{Ogino, K. Chem. Mater, 1998, 10, 3833}。ポリエチレングリコール基は酸化分解(Andreozzi, R. Water Research, 1996, 30, 12, 2955; Suzuki, J. J. Applied Polymer Science, 1976, 20, 1, 93)及び硝酸と過酸化水素を使用したマイクロ波支援型鑄型除去{Tian, B. Chem. Commun., 2002, 1186}により除去することができる。他の分解性ポリマー主鎖と分解メカニズムの一覧はDegradable Polymers: Principles and Applications{G. Scott and D. Gilead 編, D., Chapman & Hall (Kluwer) 1995}に報告されている。

20

【0392】

この方法により製造した材料は粗面形態をもつ自由流動性球状表面多孔質粒子である。このアプローチでは、クロマトグラフィー用途におけるハイブリッドコアの化学的安定性の期待される改善が実現される。このアプローチでは市販シリカ表面多孔質粒子に勝るこれらの表面多孔質粒子の化学的安定性の改善が達せられる。

30

【0393】

ポリマー分解後、これらの表面多孔質材料の内側に残留する第1級、第2級又は第3級アミノ基を含有するポリマーは実質的に低減する。このポリマー含量を更に低減及び除去するために更に処理工程を実施することができる。凝集材料又は微粒子材料は分級により除去することができる。

【0394】

これらの粒子はまだコアハイブリッド粒子の炭素含量を含有している。細孔直径を改善し、これらの表面多孔質材料を更に強化するために、Jiang{US6,686,035;7,223,473;7,919,177}及びWyndham{WO2008/103423}の水熱処理法を利用する。あるいはこれらの表面多孔質材料を強化するためにWyndham{WO2010/141426}により記載されている周囲材料法を使用することもできる。周囲材料を加えると、これらの材料の気孔率が低下する。周囲材料法はシリカゾル表面多孔質層上にハイブリッド無機/有機周囲材料を使用する場合に特に重要である。このような材料は市販シリカ表面多孔質粒子よりも化学的安定性が改善される。周囲材料が(限定されないが)Wyndham{WO2010/141426}の実施例12及び13に記載されているようなナノダイヤモンド等のナノ粒子を含有する場合には、熱伝導率の改善を達成することができる。

40

【0395】

[実施例23]

50

実施例 21 のコア材料の代わりに実施例 5～18 からの前駆体又は生成材料を使用する。これに含まれるのは球状、不規則形状、ロッド状及びトロイド状材料である。これに含まれるのはダイヤモンド、マグネタイト、被覆ダイヤモンド又は被覆マグネタイトである 0.5～1.5 μm コアである。

【0396】

[実施例 24]

実施例 22 のコア材料の代わりに実施例 5～18 からの前駆体又は生成材料を使用する。これに含まれるのは球状、不規則形状、ロッド状及びトロイド状材料である。これに含まれるのはダイヤモンド、マグネタイト、被覆ダイヤモンド又は被覆マグネタイトである 0.5～1.9 μm コアである。

【0397】

[実施例 25]

実施例 21～24 で使用したシリカゾルの代わりにハイブリッドゾルを使用する。テトラエトキシシラン又はテトラメトキシシランの存在下又は不在下でハイブリッド無機／有機アルコキシシランの縮合によりハイブリッドゾルを調製する。このアプローチにより同等のゾルサイズ (8～85 nm) を達成することができる。あるいは、予め形成しておいたシリカゾル (8～85 nm) を表面修飾することによりハイブリッド層を形成することもできる。ハイブリッドコア材料と実施例 22 に記載した側鎖第 1 級、第 2 級又は第 3 級アミノ基を含有する化学分解性ポリマーを使用すると、ハイブリッド表面多孔質材料の形成が可能になる。あるいは 0.8～1.9 μm 非多孔質シリカコアを使用する。これらの材料はコア及び多孔質層の炭素含量を含有する。細孔直径を改善し、これらの表面多孔質材料を更に強化するために、Jiang {US 6,686,035; 7,223,473; 7,919,177} 及び Wyndham {WO 2008/103423} の水熱処理法を利用する。あるいはこれらの表面多孔質材料を強化するために Wyndham {WO 2010/141426} により記載されている周囲材料法を使用することもできる。このアプローチでは高温熱処理 (>600 °C) を使用しない。

【0398】

[実施例 26]

実施例 21～25 の方法を変更し、使用したゾルの一部又は全部の代わりに、(限定されないが) ダイヤモンド、アルミニウム、金、銀、鉄、銅、チタン、ニオブ、ジルコニウム、コバルト、炭素、ケイ素、シリカカーバイド、セリウム又はその任意酸化物を含む同等粒径のゾルを使用する。

【0399】

[実施例 27]

実施例 21～26 の方法を変更し、(限定されないが) 実施例 10 に挙げたナノ粒子を含む 1 種以上のナノ粒子を表面多孔質層の内側に配合する。

【0400】

[実施例 28]

予め 600 °C で熱処理 (10 時間) し、10% 硝酸 (Fisher scientific) を使用して再水酸化しておいた非多孔質シリカ粒子 (1.26 μm , 10.4 g) を 10 分間超音波処理により溶媒 (水：無水エタノール 2：1 v/v) 80 mL に分散させた。別に、オクタデシルトリメチルアンモニウムブロミド (0.43 g, C₁₈TAB, Sigma-Aldrich) を溶媒 (水：無水エタノール 2：1 v/v) 80 mL に溶解した。次に C₁₈TAB 溶液を粒子溶液に加え、10 分間超音波処理した。この溶液を溶液 A とした。別のビーカーで pluronic P123 (8.44 g, Sigma-Aldrich) を溶媒 (水：無水エタノール 2：1 v/v) 240 mL に溶解し、溶液 B とした。溶液 B (240 mL) を溶液 A (160 mL) に加え、20 分間超音波処理した。次に混合液を 1 L 丸底フラスコに移し、600 rpm で攪拌した。水酸化アンモニウム溶液 (30%, 12 mL, J. T. Baker) をフラスコに加え、攪拌を 5 分間続けた。次に 1,2-ビス (トリエトキシシリル) エタン (2.3 mL, BTEE, Gel

est) を 1 分間かけて加えた。1 時間攪拌下に反応を続けた。使用した最終濃度試薬は $C_{18}TAB$ (2.6 ~ 10.5 mM)、Pluronic P123 (3.5 ~ 13.8 mM) 及び BTEE (0.015 ~ 0.030 M) であった。

【0401】

洗浄工程中に、試料を脱イオン水で試料容量の 4 倍に希釈後、遠心した (Forma Scientific Model 5681, 2, 500 rpm, 6 分)。超音波処理を使用して洗浄工程を 2 回繰返し、粒子を再分散させた。

【0402】

成長工程を 3 回繰返し、非多孔質シリカコア上に 4 層のハイブリッド層を得た。試薬濃度を一定に維持しながら各成長後の層の固形分体積の増加を補償するように層毎に溶液 A (5 ~ 7 容量%)、溶液 B (6 容量%) 及び水酸化アンモニウム (3 ~ 10 容量%) の容量を増加させた。 $C_{18}TAB$ 、BTEE 及びエタノール/水の使用量を表 7 に示す。生成物を遠心により分離し、多量の水とメタノール (HPLC グレード, J. T. Baker, Phillipsburgh, NJ) で順次洗浄した。次に粒子を風乾し、80℃で 16 時間減圧乾燥した。生成物を SEM 解析に供した。

【0403】

この方法における反応は < 3 mM $C_{18}TAB$ を使用した。このアプローチではハイブリッド層成長が非常に僅かしか認められなかった。他方、凝結増加と多量の微粒子 (< 1 μm) が認められた。

【0404】

【表 8】

表 7

生成物	$C_{18}TAB$ 濃度 (mM)	EtOH:H ₂ O 比 (v/v)	BTEE 濃度 (M)	SEM 所見
28a	2.6	1:2	0.03	- 粒子表面に小突起 - 粒子が凝結した
28b	2.6	1:2	0.02	- 良好に分散した粒子 - 粒子は二次成長後に成長しないようであった
28c	2.6	1:2	0.03	粒子表面に小突起
28d	2.6	1:2	0.02	- 粒子が凝結した - 微粒子は認められなかった
28e	2.6	1:2	0.03	粒子表面に小突起
28f	2.6	1:1	0.02	- 粒子は二次成長後に成長しないようであった - 良好に分散した粒子 - 微粒子は認められなかった

【0405】

〔実施例 29〕

予め 600℃で熱処理 (10 時間) し、10%硝酸 (Fisher scientific) を使用して再水酸化しておいた非多孔質シリカ粒子 (10.4 g, 1.26 μm) を 10 分間超音波処理により溶媒 (水: 無水エタノール 2:1 v/v) 100 mL に分散させた。別に、オクタデシルトリメチルアンモニウムブロミド (2.46 g, $C_{18}TA$

B, Sigma-Aldrich) を溶媒 (水: 無水エタノール 2:1 v/v) 100 mL に溶解した。次に C₁₈TAB 溶液を粒子溶液に加え、10 分間超音波処理した。この溶液を溶液 A とした。別のビーカーで Pluronic P123 (39.0 g, Sigma-Aldrich) を溶媒 (水: 無水エタノール 2:1 v/v) 400 mL に溶解し、溶液 B とした。溶液 B (400 mL) を溶液 A (200 mL) に加え、20 分間超音波処理を続けた。次に混合液を 1 L 丸底フラスコに移し、750 rpm で攪拌した。水酸化アンモニウム溶液 (30%, 24 mL, J. T. Baker) をフラスコに加え、攪拌を 5 分間続けた。1, 2-ビス (トリエトキシシリル) エタン (6 mL, BTEE, Gelest) を先ず無水エタノールで希釈 (希釈倍率 = 3 倍) 後、蠕動ポンプ (ISMATEC, ISM596D) に Cole-Palmer 製直径 1/32 インチ PTFE チューブを装着) を使用して一定流速 (50 μ L/分) でフラスコに加えた。全 BTEE を添加し終わるまで反応混合物を攪拌し続け、更に 1 時間攪拌後に洗浄した。使用した最終濃度試薬は C₁₈TAB (2.6 ~ 17.27 mM)、Pluronic P123 (3.5 ~ 22.16 mM) 及び BTEE (0.020 ~ 0.030 M) であった。

【0406】

洗浄工程は実施例 28 に詳述したように実施した。成長工程を 1 回実施し、非多孔質シリカコアの周囲にハイブリッド層を成長させた。反応の詳細を表 8 に示す。生成物を遠心により分離し、多量の水とメタノール (HPLC グレード, J. T. Baker, Phillipsburgh, NJ) で順次洗浄した。次に粒子を風乾し、80 °C で 16 時間減圧乾燥した。生成物を SEM 解析に供した。個々の粒子を SEM により測定することにより粒径を測定した。表 8 に示すように、このアプローチによると、C₁₈TAB 濃度 (2.6 ~ 13.6 mM) の増加の結果、シェル厚さ (0.04 ~ 0.16 μ m) が増加する。実施例 28 と同様に、3 mM 未満の C₁₈TAB を使用した反応では凝結が増加し、多量の微粒子 (< 1 μ m) が認められた。C₁₈TAB 濃度を 8 ~ 17 mM にすると生成物が良好に形成され、有利であった。

【0407】

【表 9】

表 8

生成物	C ₁₈ TAB 濃度 (mM)	BTEE 濃度 (M)	生成物 粒径 (μ m)	シェル 厚さ (μ m)	SEM 所見
29a	2.6	0.02	1.33	0.04	- 表面が滑らかな粒子 - 非常に僅かな成長 - 粒子が粘着した
29b	5.30	0.03	1.45	0.10	- 良好に分散した粒子 - 微粒子は認められなかった - 滑らかな粒子表面
29c	17.27	0.03	1.57	0.16	- 良好に分散した粒子 - 微粒子は認められなかった - 滑らかな粒子表面
29d	10.50	0.02	1.55	0.15	- 良好に分散した粒子 - 微粒子は認められなかった - 滑らかな粒子表面
29e	13.63	0.02	1.51	0.13	- 良好に分散した粒子 - 微粒子は認められなかった - 滑らかな粒子表面

【0408】

[実施例 30]

生成物 29b の変法を使用して再水酸化非多孔質シリカ粒子 ($0.8 \sim 1.7 \mu\text{m}$, 10.4 g) の周囲に初期ハイブリッド成長層を形成する。これらのコア粒子は $^{90}/_{10}$ 比 < 1.20 又は $^{90}/_{10}$ 比 $1.2 \sim 1.55$ とすることができる。この反応では、先ず 1, 2-ビス (トリエトキシシリル) エタン (6 mL , BTEE, Gelest) を無水エタノールで希釈 (希釈倍率 = 3 倍) し、蠕動ポンプ (ISMATEC, ISM596D に Cole-Palmer 製直径 $1/32$ インチ PTFE チューブを装着) を使用して $5 \sim 100 \mu\text{L}/\text{分}$ でフラスコに加える。この成長工程中に粒径をモニターする。目標粒径に達するまで又は全 BTEE を添加し終わるまで反応混合物を攪拌し続ける。混合物を更に 1 時間攪拌後、実施例 28 に詳述したように洗浄工程を実施する。

10

【0409】

更に 1 層以上のハイブリッド成長層を必要とする生成物にはこの工程を繰返す。低い固形分濃度を維持するために、 C_{18}TAB 、Pluronic P123、エタノール及び水酸化アンモニウムを増加させる。 $\text{C}_{18}\text{-TAB}$ 濃度を $8 \sim 11 \text{ mM}$ に維持し、 $\text{C}_{18}\text{-TAB}/\text{Pluronic P123}$ のモル比を $1.3 : 1$ に維持した。最適化実験によると、これらの 2 種類の界面活性剤の比が低いほど、凝結が増加することが分かった。BTEE を無水エタノールで希釈し (希釈倍率 ≥ 3 倍)、流速 $5 \sim 100 \mu\text{L}/\text{分}$ で反応混合物に加える。この成長工程中にこれらの材料の粒径をモニターする。目標粒径に達するまで又は全 BTEE を添加し終わるまで反応混合物を攪拌し続ける。混合物を更に 1 時間攪拌後、実施例 28 に詳述したように洗浄工程を実施する。

20

【0410】

生成物を遠心により分離し、多量の水とメタノール (HPLC グレード, J. T. Baker, Phillipsburgh, NJ) で順次洗浄する。次に生成物を風乾し、 80°C で 16 時間減圧乾燥する。生成物を SEM 及び FIB/SEM 解析に供する。個々の粒子を SEM により測定することにより粒径を測定する。表 9 に示すように、最終生成物は平均粒径 $1.2 \sim 2.7 \mu\text{m}$ であり、シェル厚さは $0.03 \sim 0.60 \mu\text{m}$ である。このアプローチにより製造した生成物は自由流動性で球状であり、表面が滑らかである。生成物 30a、30b 及び 30g は 1 層で製造する。生成物 30c ~ f、30h ~ l は成長層 2 ~ 4 層で製造する。生成物 30m ~ p は 5 ~ 15 層で製造する。このアプローチにより、物理的性質の異なる表面多孔質材料を製造することができる。例えば、生成物 30d 及び 30g ($1.30 \mu\text{m}$)、生成物 30e 及び 30h ($1.50 \mu\text{m}$)、生成物 30f、30i 及び 30k ($1.70 \mu\text{m}$)、並びに生成物 30m 及び 30n ($2.30 \mu\text{m}$) は最終粒径が同等であるが、シェル厚さとコア半径に対するシェル厚さの比が異なる。このアプローチによると、コア半径に対するシェル厚さの比を広い範囲で調節することができる ($0.04 \sim 0.71$)。

30

【0411】

【表 10】

表 9

生成物	初期コア粒径 (μm)	生成物粒径 (μm)	シェル厚さ (μm)	シェル厚さ対 コア半径比
30a	0.80	1.00	0.10	0.25
30b	0.80	1.10	0.15	0.38
30c	0.80	1.20	0.20	0.50
30d	1.00	1.30	0.15	0.30
30e	1.00	1.50	0.25	0.50
30f	1.00	1.70	0.35	0.70
30g	1.25	1.30	0.03	0.04
30h	1.25	1.50	0.13	0.20
30i	1.25	1.70	0.23	0.36
30j	1.25	1.90	0.33	0.52
30k	1.50	1.70	0.10	0.13
30l	1.50	2.00	0.25	0.33
30m	1.50	2.30	0.40	0.53
30n	1.70	2.30	0.30	0.35
30o	1.70	2.60	0.45	0.53
30p	1.70	2.90	0.60	0.71

【0412】

〔実施例 31〕

実施例 30 の方法を変更し、再水酸化非多孔質シリカ粒子 ($0.8 \sim 2.5 \mu\text{m}$) を使用して表面多孔質層を単一連続成長層で形成する。これらのコア粒子は $90/10$ 比 < 1.20 又は $90/10$ 比 $1.2 \sim 1.55$ とすることができる。この反応では、1, 2-ビス(トリエトキシシリル)エタン (BT EE, Gelest) を無水エタノールで希釈し (希釈倍率 = 3 倍)、蠕動ポンプ (ISMATEC, ISM596D に Cole-Palmer 製直径 $1/32$ インチ PTFE チューブを装着) を使用して $5 \sim 100 \mu\text{L}/\text{分}$ で加える。別の蠕動ポンプを使用してオクタデシルトリメチルアンモニウムブロミド (C_{18}TAB , Sigma-Aldrich)、水、エタノール、Pluronic P123 (Sigma-Aldrich) 及び水酸化アンモニウム溶液 (30%, 24 mL, J. T. Baker) を含有する第 2 の溶液を一定速度で加え、反応容量に対する粒子表面積 (m^2) の比を一定に維持するために必要な速度から反応容量に対する粒子容量 (m^3) の比を一定に維持するために必要な速度までの範囲内に C_{18}TAB 、水、エタノール、Pluronic P123、水酸化アンモニウムの濃度を維持する。この成長工程中にこれらの材料の粒径をモニターする。目標粒径に達するまで又は全 BT EE を添加し終わるまで反応混合物を攪拌し続ける。混合物を更に 1 時間攪拌後、実施例 28 に詳述したように洗浄工程を実施する。

【0413】

最終生成物は平均粒径 $1.0 \sim 2.9 \mu\text{m}$ であり、シェル厚さは $0.03 \sim 0.60 \mu$

mである。生成物をSEM及びFIB/SEM解析に供する。個々の粒子をSEMにより測定することにより粒径を測定する。このアプローチにより製造した生成物は自由流動性で球状であり、表面が滑らかである。FIB/SEMによる粒子の解析の結果、単一段階法であることが明白であり、観測可能な層間コントラストは認められない。

【0414】

[実施例32]

予め600℃で熱処理(10時間)し、10%硝酸(Fisher scientific)を使用して再水酸化しておいた1.26μm非多孔質シリカ粒子(10.4g)を以下の方法で使用した。

【0415】

以下の方法によりシリカ層を形成した。10分間超音波処理することにより粒子を溶媒(水:無水エタノール2:1v/v)80mLに分散させた。別に、オクタデシルトリメチルアンモニウムブロミド(0.46g, C₁₈TAB, Sigma-Aldrich)を溶媒(水:無水エタノール2:1v/v)80mLに溶解した。C₁₈TAB溶液を粒子溶液に加え、混合液を10分間超音波処理した。この溶液を溶液Aとした。別のビーカーでPluronic P123(8.44g, Sigma-Aldrich)を溶媒(水:無水エタノール2:1v/v)240mLに溶解し、溶液Bとした。溶液B(240mL)を溶液A(160mL)に加え、20分間超音波処理した。次に混合液を1L丸底フラスコに移し、750rpmで撹拌した。水酸化アンモニウム溶液(30%, 12mL, J. T. Baker)をフラスコに加え、撹拌を5分間続けた。テトラエトキシシラン(4.6mL, TEOS, Sigma-Aldrich)を2段階で加えた。先ず、TEOS 2.3mLを加え、反応を30分間続けた後、更にTEOS 2.3mLを加え、反応を1時間続けた。洗浄工程は実施例28に詳述したように実施した。

【0416】

以下の方法を使用してこれらの粒子の周囲にハイブリッド層を形成した。粒子を超音波処理により溶媒(水:無水エタノール2:1v/v)100mLに再分散させた。別に、オクタデシルトリメチルアンモニウムブロミド(3.0g, C₁₈TAB, Sigma-Aldrich)を溶媒(水:無水エタノール2:1v/v)100mLに溶解した。次にC₁₈TAB溶液を粒子溶液に加え、10分間超音波処理した。この溶液を溶液Aとした。別のビーカーでPluronic P123(58g, Sigma-Aldrich)を溶媒(水:無水エタノール2:1v/v)400mLに溶解し、溶液Bとした。溶液B(400mL)を溶液A(200mL)に加え、超音波処理を20分間続けた。次に混合液を1L丸底フラスコに移し、750rpmで撹拌した。水酸化アンモニウム溶液(30%, 24mL, J. T. Baker)をフラスコに加え、5分間撹拌した。この成長工程では、先ず1, 2-ビス(トリエトキシシリル)エタン(6mL, BTEE, Gelsest)を無水エタノールで希釈(希釈倍率=3倍)し、蠕動ポンプ(ISMATEC, ISM596D)にCole-Palmer製直径1/32インチPTFEチューブを装着)を使用して50μL/分でフラスコに加えた。全BTEEを添加し終えたら、反応を1時間続けた。生成物を分離し、実施例28に詳述したように洗浄した。

【0417】

次に、試薬濃度を一定に維持しながら固形分体積の増加を補償するように溶液の容量を増加させた以外は上記シリカ層法を使用してハイブリッド層上にシリカ層を成長させた。試薬濃度を一定に維持しながら固形分体積の増加を補償するように溶液の容量を増加させた以外は上記ハイブリッド層法を使用してこのシリカ層上にハイブリッド層を形成した。

【0418】

反応の詳細を表10に示す。生成物を遠心により分離し、多量の水とメタノール(HPLCグレード, J. T. Baker, Phillipsburgh, NJ)で順次洗浄した。次に粒子を風乾し、80℃で16時間減圧乾燥した。生成物をSEM解析に供した。個々の粒子をSEMにより測定することにより粒径を測定した。許容可能なハイブリッド層成長(32L2及び32L4)にはC₁₈TABとPluronic P123の使用

10

20

30

40

50

量を増量すると有利であることがこのデータから明白である。C₁₈TAB濃度を<5 mMとした場合には、ハイブリッド層成長は殆ど～全く認められない。

【0419】

この方法を別々に繰返し、更に2種類の生成物を製造した。第1（生成物32a）はシリカ層に続いてハイブリッド層を形成した。第2（生成物32b）はシリカ層に続いて2層の連続ハイブリッド層を形成し、外面付近のハイブリッド含量を高くした。

【0420】

【表11】

表 10

生成物	層タイプ	TEOS (mL)	BTEE (mL)	C ₁₈ TAB (g)	溶液 (mL)	P123 (g)	溶液 B (mL)	NH ₄ OH (mL)	粒径 (μm)
32L1	シリカ	4.6	---	0.5	160	8.4	240	15	1.32
32L2	ハイブリッド	---	6.0	3.0	200	58	400	24	1.54
32L3	シリカ	4.6	---	0.6	200	11	400	15	1.64
32L4	ハイブリッド	---	8.1	5.0	400	92	600	30	1.76

【0421】

〔実施例33〕

実施例28～32の方法を変更し、第1の層でテトラエトキシシランを使用した後に次の層で1，2-ビス（トリエトキシシリル）エタン又はテトラエトキシシランと1，2-ビス（トリエトキシシリル）エタンの混合物を使用する。この溶液はテトラエトキシシラン0～99容量%である。このシーケンスを繰返し（2～15回）、別個のシリカ層とハイブリッド層を形成する。反応条件を変えることによりシリカ多孔質層とハイブリッド多孔質層の厚さを10～1000nmに調節することができる。この1，2-ビス（トリエトキシシリル）エタンとテトラエトキシシランの混合物の組成を層毎に変え、外側多孔質表面のハイブリッド含量を高くすることができる。あるいは、この1，2-ビス（トリエトキシシリル）エタンとテトラエトキシシラン混合物の組成を層毎に変え、外側多孔質表面のシリカ含量を高くすることができる。実施例29～31の一般方法では、これらの反応過程を通して原料アルコキシシラン溶液を変更することによりテトラエトキシシランと1，2-ビス（トリエトキシシリル）エタンの混合溶液の組成を変えることができる。

【0422】

〔実施例34〕

実施例28～32の方法を変更し、第1の層で1，2-ビス（トリエトキシシリル）エタンを使用した後に次の層で1，2-ビス（トリエトキシシリル）エタン又はテトラエトキシシランと1，2-ビス（トリエトキシシリル）エタンの混合物を使用する。この溶液はテトラエトキシシラン1～100容量%である。このシーケンスを繰返し（2～15回）、別個のハイブリッド層とシリカ層を形成する。反応条件を変えることによりハイブリッド多孔質層の厚さを10～1000nmに調節することができる。この1，2-ビス（トリエトキシシリル）エタンとテトラエトキシシランの混合物の組成を層毎に変え、外側多孔質表面のハイブリッド含量を高くすることができる。あるいは、この1，2-ビス（トリエトキシシリル）エタンとテトラエトキシシランの混合物の組成を層毎に変え、外側多孔質表面のシリカ含量を高くすることができる。実施例29～31の一般方法では、これらの反応過程を通して原料アルコキシシラン溶液を変更することによりテトラエトキシシランと1，2-ビス（トリエトキシシリル）エタンの混合溶液の組成を変えることができる。

【0423】

〔実施例35〕

実施例 28～34 のコア材料の代わりに実施例 1～3 又は 5～20 からの前駆体又は生成材料を使用する。これに含まれるのは球状、不規則形状、ロッド状及びトロイド状材料である。これに含まれるのはハイブリッド、ダイヤモンド、マグネタイト、被覆ダイヤモンド又は被覆マグネタイトである 0.5～1.9 μm コアである。

【0424】

[実施例 36]

実施例 28～35 の方法を変更し、使用したアルコキシシランの一部又は全部の代わりに（限定されないが）実施例 16 及び 19、Jiang {US 6,686,035; 7,223,473; 7,919,177}、Wyndham {WO 2008/103423} に記載のシラン又は実施例 4 で使用した POS の 1 種以上を使用する。

10

【0425】

[実施例 37]

実施例 28～36 の方法を変更し、使用したアルコキシシランの一部又は全部の代わりに（限定されないが）以下の金属酸化物前駆体、即ちチタン、ジルコニウム、鉄、銅、ニオブ、コバルト、セリウム又はアルミニウムの酸化物、水酸化物、エトキシド、メトキシド、プロポキシド、イソプロポキシド、ブトキシド、sec-ブトキシド、tert-ブトキシド、イソブトキシド、フェノキシド、エチルヘキシルオキシド、2-メチル-2-ブトキシド、ノニルオキシド、イソオクチルオキシド、グリコール酸塩、カルボン酸塩、硝酸塩、塩化物及びその混合物の 1 種以上を使用する。金属酸化物前駆体としてはメチルチタントリイソプロポキシド、メチルチタントリフェノキシド、チタンアリルアセトアセテートトリイソプロポキシド、チタンメタクリレートトリイソプロポキシド、チタンメタクリルオキシエチルアセトアセテートトリイソプロポキシド、ペンタメチルシクロペンタジエニルチタントリメトキシド、ペンタメチルシクロペンタジエニルチタントリクロリド及びジルコニウムメタクリルオキシエチルアセトアセテートトリ-n-プロポキシドが有利である。

20

【0426】

[実施例 38]

実施例 28～37 の方法を変更し、（限定されないが）実施例 10 に挙げたナノ粒子を含む 1 種以上のナノ粒子を表面多孔質層の内側に配合する。

30

【0427】

[実施例 39]

実施例 28～38 の方法を変更し、イオン性及び／又は非イオン性界面活性剤の一部又は全部の代わりに実施例 21 又は 22 に詳述した 1 種以上の高分子電解質又はポリマーを添加又は使用する。

【0428】

[実施例 40]

1～2 M 塩酸のメタノール、エタノール又はアセトン溶液中で高温（30～90℃）にて 1～20 時間抽出することにより、実施例 28～39 からの選択生成物で使用了界面活性剤及び／又はポリマーを除去する。生成物を 0.5 μm 濾紙で分離し、多量の水とメタノール（HPLC グレード，J. T. Baker, Phillipsburgh, NJ）で順次洗浄する。この工程を 1～3 回繰返し、これらの粒子から更に界面活性剤及び／又はポリマーを除去してもよい。生成物を 80℃ で 16 時間減圧乾燥し、炭素、CP-MAS NMR、SEM 及び窒素吸着解析に供する。シェル又は多孔質層にハイブリッド含量を含有する生成物では、生成物に炭素含量が存在する。¹³C 及び ²⁹Si CP-MAS NMR 分光法を使用してハイブリッド生成物種の同定を行う。これらの材料の比表面積（SSA）と比細孔容積（SPV）はこれらの反応で使用了コア材料よりも増加している。このアプローチにより製造した生成物は自由流動性である。凝集材料は粉碎又は分級により除去することができる。

40

【0429】

[実施例 41]

50

水中で低温～中温（0～30℃）にて1～20時間オゾン分解させることにより、実施例28～40からの選択生成物で使用した界面活性剤及び／又はポリマーを除去する。生成物を0.5μm濾紙で分離し、多量の水とメタノール（HPLCグレード，J. T. Baker, Phillipsburgh, NJ）で順次洗浄する。この工程を1～3回繰返し、これらの粒子から更に界面活性剤及び／又はポリマーを除去してもよい。この工程を実施例40に詳述した酸抽出アプローチと併用してもよい。生成物を80℃で16時間減圧乾燥し、炭素、CP-MAS NMR、SEM及び窒素吸着解析に供する。シェル又は多孔質層にハイブリッド含量を含有する生成物では、生成物に炭素含量が存在する。¹³C及び²⁹Si CP-MAS NMR分光法を使用してハイブリッド生成物種の同定を行う。これらの材料の比表面積（SSA）と比細孔容積（SPV）はこれらの反応で使

10

【0430】

[実施例42]

実施例28～41からの選択生成物で使用した界面活性剤及び／又はポリマーを500℃熱処理（10～20時間）により除去する。これらの表面多孔質材料を更に強化するために、大気中で825～1,000℃にて10～20時間の高温熱処理を利用する。このアプローチにより製造した生成物は自由流動性である。凝集材料は粉碎又は分級により除去することができる。

【0431】

これらの材料の比表面積（SSA）と比細孔容積（SPV）はこれらの反応で使

20

【0432】

[実施例43]

実施例28～41の表面多孔質材料がアリーレン架橋ハイブリッドを含有する場合には、実施例28～41からの選択生成物で使用した界面活性剤及び／又はポリマーを大気中又は窒素雰囲気下で390～490℃熱処理（10～20時間）により除去する。生成物を炭素、CP-MAS NMR、SEM及び窒素吸着解析に供する。シェル又は多孔質層にハイブリッド含量を含有する生成物では、生成物に炭素含量が存在する。¹³C及び²⁹Si CP-MAS NMR分光法を使用してハイブリッド生成物種の同定を行う。これらの材料の比表面積（SSA）と比細孔容積（SPV）はこれらの反応で使

30

【0433】

[実施例44]

細孔直径を改善し、実施例28～43からの選択材料を更に強化するために、Jiang {US6,686,035;7,223,473;7,919,177} 又はWyndham {WO2008/103423} の水熱処理法を利用する。あるいは、界面活性剤又はポリマー添加剤を添加した実施例28～39からの材料を使用する場合には、細孔直径を改善するために水熱処理を使用する。あるいは、これらの表面多孔質材料を強化するためにWyndham {WO2010/141426} により記載されている周囲材料法を使用することもできる。周囲材料法はシリカ表面多孔質層上にハイブリッド無機／有機周囲材料を使用する場合に特に重要である。この場合、ハイブリッド無機／有機周囲材料は気孔率を低下させる。このような材料は市販シリカ表面多孔質粒子よりも化学的安定性が改善される。周囲材料が（限定されないが）Wyndham {WO2010/141426} の実施例12及び13に記載されているようなナノダイヤモンド等のナノ粒子を含有する場合には、熱伝導率の改善を達成することができる。界面活性剤又はポリマー除去

40

50

後の生成物は細孔直径 $60 \text{ \AA} \sim 350 \text{ \AA}$ である。

【0434】

[実施例45]

(1) テトラエトキシシラン (TEOS) を使用した Stober 型シード調製; (2) TEOS を使用したコア成長; (3) TEOS とオクタデシルトリメトキシシラン (C_{18} TMOS) の混合物を使用したハイブリッド層成長; (4) 分級による微粒子除去; (5) 焼成による気孔導入; (6) 細孔処理工程; (7) 再焼成による機械的強度の改善; (8) 再水酸化; 及び (9) 表面結合からなる多段階法に従い、一連の表面多孔質材料を製造した。

【0435】

シードは Stober 法の変法により調製した。TEOS の濃度、加水分解溶液の組成、温度及び混合に応じて均一サイズのシリカを製造することができる ($0.1 \sim 2.0 \mu\text{m}$)。本試験では、TEOS 添加率を 0.044 g/mL に固定し、加水分解溶液を夫々 $80/14/7$ の容量比のエタノール、水及び 30% 水酸化アンモニウム溶液から構成した。シード形成中に混合レベルを上げると、凝結物含量が増加した。最適混合条件を検討した処、先ず 15 秒間激しく振盪後に反応混合物を非攪拌下に維持すればよいことが判明した。このアプローチにより、凝結物は 5 重量%未満となった。

【0436】

TEOS と加水分解溶液 (エタノール、水及び水酸化アンモニウム) の同時添加によりコアを更に成長させた。更に加水分解溶液を加え、再シード及び凝結/凝集イベントを防止した。TEOS が水エタノール混合液に混和可能になるように三元相図を検討することにより溶媒条件を最適化した。TEOS と加水分解溶液の典型的な添加速度を夫々 0.125 mL/分 及び 1 mL/分 に設定し、反応温度を 50°C とした。光散乱法、コールターカウンター又は SEM を使用してコア粒径を確認した。

【0437】

所望のコア粒径に達したら、TEOS リザーバーを C_{18} TMOS と TEOS の混合物に転換し、コア粒子の周囲にハイブリッド層を成長させた。 C_{18} TMOS/TEOS のモル比は $1/4 \sim 1/9$ とした。有利なモル比は $1/4 \sim 1/6$ である。 C_{18} TMOS と TEOS の溶解度が異なるため、混和性を確保するようにシランと加水分解溶液の相対添加速度を調整した。 C_{18} TMOS/TEOS 混合物、水及びエタノールの三元相図に基づいて条件を決定した。光散乱法、コールターカウンター及び SEM により工程をモニターした。表 11 はエタノール/水/ 30% 水酸化アンモニウム ($80/14/7 \text{ v/v/v}$) 中で実施した実験の詳細を示す。表 12 は種々の加水分解溶液による実験の詳細を示す。

【0438】

10

20

30

【表 1 2】

表 11

生成物	目標 コア粒径 (μm)	目標コーティ ング厚さ (μm)	温度 ($^{\circ}\text{C}$)	加水分解 溶液 (mL/分)	C ₁₈ TMOS/TEOS モル比	シラン (mL/分)
45a	0.8	0.20	50	1.00	1/9	0.123
45b	1.0	0.35	50	1.00	1/9	0.119
45c	1.0	0.35	60	1.00	1/9	0.116
45d	1.0	0.35	40	1.00	1/9	0.125
45e	1.0	0.35	21	1.00	1/9	0.143
45f	1.0	0.35	50	1.00	1/6	0.126
45g	1.0	0.35	60	1.00	1/6	0.132
45h	1.0	0.35	50	1.26	1/6	0.150
45i	1.0	0.35	50	1.00	1/4	0.135
45j	1.0	0.35	60	1.00	1/4	0.135
45k	1.0	0.35	50	2.00	1/4	0.132
45l	1.0	0.35	60	2.00	1/4	0.140
45m	1.0	0.35	40	2.00	1/4	0.124

【0 4 3 9】

【表 1 3】

表 12

生成物	温度 ($^{\circ}\text{C}$)	加水分解溶液 エタノール/水/NH ₄ OH 容量比	加水分解 溶液 (mL/分)	C ₁₈ TMOS/TEOS モル比	シラン (mL/分)
45n	21	74/10/3	1.00	1/9	0.125
45o	50	74/10/3	1.00	1/9	0.125
45p	50	240/52/31	1.00	1/9	0.125
45q	50	240/52/11	1.00	1/9	0.125
45r	50	240/32/31	1.00	1/9	0.125
45s	50	240/32/11	1.00	1/9	0.125

【0 4 4 0】

必要に応じて分級を実施し、微粒子、凝結物及び／又は凝集物を除去した。この分離には各種分級技術（例えば沈降、湿式粉碎及び遠心）を使用することができる。

【0 4 4 1】

材料を大気中で500 $^{\circ}\text{C}$ にて焼成（1 $^{\circ}\text{C}$ /分後にこの温度に12時間保持）し、有機基を除去し、気孔を導入した。1/9モル比のC₁₈TMOS/TEOSを使用して製造し

10

20

30

40

50

た生成物は $SSA\ 298 \sim 337\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $SPV\ 0.20 \sim 0.23\text{ cm}^3/\text{g}$ 、及び $APD\ 25 \sim 27\text{ Å}$ であった。 $1/4$ モル比の $C_{18}\text{ TMOS}/\text{TEOS}$ を使用して製造した生成物は $SSA\ 505 \sim 508\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $SPV\ 0.38 \sim 0.41\text{ cm}^3/\text{g}$ 、及び $APD\ 27 \sim 28\text{ Å}$ であった。これらの APD は大半の $HPLC$ 及び $UPLC$ 用途で利用するには小さ過ぎる。

【0442】

細孔直径を拡大するために、表13に詳述する各種細孔処理方法を検討した。方法Bでは温度が $150 \sim 200\text{ °C}$ のときに細孔直径の最大の増加が得られた ($APD = 126 \sim 272\text{ Å}$)。温度が $60 \sim 100\text{ °C}$ では、細孔直径の変化が少なくなった ($APD = 27 \sim 47\text{ Å}$)。方法Aでは細孔直径の増加が著しく少なかった ($100 \sim 150\text{ °C}$ で $APD = 37 \sim 94\text{ Å}$)。方法Cでは APD の僅かな増加 ($< 50\text{ Å}$) と共に細孔容積 (SPV) の増加 ($\sim 0.1\text{ cm}^3/\text{g}$) を達成することができた。方法Cの後に方法A又はBも使用し、細孔直径を更に増加させた。方法Cの結果は二フッ化アンモニウムのロット、純度及び濃度と反応時間に対する依存性が高かった。気孔率のこの増加は機械的強度を犠牲にしたようでもある。あるいは、方法3でモル比を変えることにより高い気孔率が達成された。 $C_{18}\text{ TMOS}/\text{TEOS}$ の有利なモル比は $1/4$ である。 $pH\ 8$ のアルカリ水熱処理 (例えば方法B) を使用して最適な細孔処理が達成された。表14は選択した試作品に関する詳細を示す。他の細孔修飾法を使用した代替変法を実施することもできる [US 7, 223, 473; EP 2 181 069; WO 2 006 106 493; 米国公開 2 008 026 936 8; Chem. Commun., 2007, 1172; Chem Commun, 2007, 111 (3), 1093; Solid State Science, 2003, 5, 1303; Coll. Surf. A, 2003, 229, 1]。

【0443】

【表14】

表 13

方法 タイプ	内容	添加剤	温度 (°C)	時間 (h)
A	pH 制御下の水熱処理	0.2M 酢酸アンモニウム/酢酸 (pH5)	60-200	20
B	pH 制御下の水熱処理	0.2M TRIS (pH8)	60-200	20
C	二フッ化アンモニウム処理	二フッ化アンモニウム (シリカ 1g 当たり 0.3~1.0g)	21-50	4-20

【0444】

【表15】

表 14

生成物	方法タイプ	温度(°C)	SSA(m ² /g)	SPV(cm ³ /g)	APD(Å)
45t	A	100	263	0.33	43
45u	B	100	119	0.30	96
45v	B	125	70	0.30	164
45w	B	155	43	0.26	237
45x	B	100	107	0.28	99
45y	B	200	18	0.10	273

【0445】

HPLC及びUPLC用としてこれらの材料の機械的強度を増すために800℃で第2の焼成工程を実施した(1℃/分後にこの温度に12時間保持)。これらの材料を表面修飾に備えるために、希フッ化水素酸中で再水酸化反応を実施した。コールターカウンター又は光散乱法を使用して粒径と多分散度を測定した。図7に示すように、粒子形態は球状であり、自由流動性であることがSEMにより確認された。FIB/SEMを使用してコーティング厚さ及び均一性の評価を行った。

【0446】

オクタデシルトリクロロシラン(ODTCS)又はオクタデシルジメチルクロロシラン(ODDMCS)を使用する標準手順を使用してこれらの材料で表面結合を実施した。標準プロトコルを使用して単官能性クロロシランで材料を更に末端封止した。試作品データを表15に示す。表面修飾前後の%Cデータの差により表面被覆率を求めた。生成物を更にクロマトグラフィーカラムに充填し、性能を評価した(例えばvan Deemter解析)。

【0447】

【表16】

表 15

生成物	未結合データ				結合	C ₁₈ 被覆率 ($\mu\text{mol}/\text{m}^2$)
	dp (μm)	SSA (m^2/g)	SPV (cc/g)	APD ($\text{\AA}$)		
45z	1.25	88	0.31	128	ODDMCS	1.85
45aa	1.75	105	0.25	83	ODDMCS	2.75
45ab	1.65	95	0.24	95	ODDMCS	2.97
45ac	1.74	93	0.23	92	ODDMCS	2.53
45ad	1.74	96	0.24	95	ODTCS	2.53
45ae	1.53	97	0.26	97	ODTCS	2.35

【0448】

[実施例46]

実施例45(工程1~4)を変更し、実施例1~3又は5~20からの前駆体又は生成材料を使用する。これに含まれるのは球状、不規則形状、ロッド状及びトロイド状材料である。これに含まれるのはハイブリッド、ダイヤモンド、マグネタイト、被覆ダイヤモンド又は被覆マグネタイトである0.5~1.9 μm コアである。別の変法では工程5~9を実施しない。

【0449】

[実施例47]

実施例45~46の方法を変更し、使用したアルコキシシランの一部又は全部の代わりに(限定されないが)実施例16及び19、Jiang {US6,686,035;7,223,473;7,919,177}、Wyndham {WO2008/103423}に記載のシラン又は実施例4で使用したPOSの1種以上を使用する。別の変法では実施例45の工程5~9を実施しない。

【0450】

[実施例48]

実施例45~47の方法を変更し、使用したアルコキシシランの一部又は全部の代わりに(限定されないが)実施例37に挙げた金属酸化物前駆体の1種以上を使用する。別の変法では実施例45の工程5~9を実施しない。

【0451】

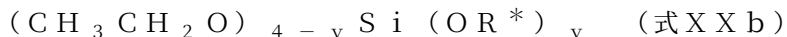
[実施例 49]

実施例 45～48の方法を変更し、(限定されないが)実施例 10に挙げたナノ粒子を含む1種以上のナノ粒子を表面多孔質層に配合する。別の変法では実施例 45の工程 5～9を実施しない。

【0452】

[実施例 50]

攪拌棒、温度計及び冷却器を取付た透明な丸底フラスコにテトラエトキシシラン (Gelest, Morrisville, PA) とオクタデカノール、ドデカノール、オクタノール、2-エトキシエタノール又は3-エチル-3-ペンタノール1当量を加えた(全アルコールはAldrich, Milwaukee, WIから入手した)。触媒量のp-10



(式中、R*は対応するオクタデシル、ドデシル、オクチル、2-エトキシエチル又は3-エチル-3-ペンチル基とし、

vは1～4の整数とした)を有する別々の生成物を得た。

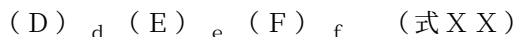
【0453】

ガスクロマトグラフィーにより純度 $\geq 90\%$ で一価誘導体化生成物(v=1, R*=オクタデシル、ドデシル、オクチル、2-エトキシエチル)を単離した。20

【0454】

[実施例 51]

実施例 28～39、45～49の方法を変更し、3成分アルコキシシラン混合物を利用し、式XX



(式中、d+e+f=1である)の表面多孔質層を形成する。

【0455】

Dは初期縮合後の無機成分である。適切な前駆体としては、(限定されないが)ケイ素、チタン、ジルコニウム又はアルミニウムの酸化物、水酸化物、エトキシド、メトキシド、プロポキシド、イソプロポキシド、ブトキシド、sec-ブトキシド、tert-ブトキシド、イソブトキシド、フェノキシド、エチルヘキシルオキシド、2-メチル-2-ブトキシド、ノニルオキシド、イソオクチルオキシド、グリコール酸塩、カルボン酸塩、硝酸塩、塩化物及びその混合物が挙げられる。前駆体としてはテトラエトキシシラン、テトラメトキシシラン、メチルチタントリイソプロポキシド、メチルチタントリフェノキシド、チタンアリルアセトアセテートトリイソプロポキシド、チタンメタクリレートトリイソプロポキシド、チタンメタクリルオキシエチルアセトアセテートトリイソプロポキシド、ペンタメチルシクロペンタジエニルチタントリメトキシド、ペンタメチルシクロペンタジエニルチタントリクロリド及びジルコニウムメタクリルオキシエチルアセトアセテートトリ-n-プロポキシドが有利である。30

【0456】

Eは初期縮合後のハイブリッド成分である。適切な前駆体としては、(限定されないが)実施例 16及び19、Jiang {US 6, 686, 035; 7, 223, 473; 7, 919, 177} 又はWyndham {WO 2008/103423} に記載のアルコキシシランが挙げられる。Eは1, 2-ビス(トリエトキシシリル)エタン、1, 2-ビス(トリメトキシシリル)エタン、1, 4-ビス(トリエトキシシリル)ベンゼン、1, 4-ビス(トリメトキシシリル)ベンゼン、1, 3-ビス(トリエトキシシリル)ベンゼン、1, 3-ビス(トリメトキシシリル)ベンゼン、1, 3, 5-トリス(トリエトキシシリル)ベンゼン、1, 3, 5-トリス(トリメトキシシリル)ベンゼン及びビス(4-トリエトキシシリルフェニル)ジエトキシシランが有利である。40

【0457】

Fは表面多孔質層の気孔率を増加させるために更に反応させることができる初期縮合後のハイブリッド成分である。適切な前駆体としては、(限定されないが)実施例50からのアルコキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、アセチルオキシエチルトリメトキシシラン、アセチルオキシエチルトリエトキシシラン、クロロエチルトリエトキシシラン、クロロエチルトリメトキシシラン、メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、メタクリルオキシプロピルトリエトキシシラン、フルオロトリエトキシシラン、フルオロトリメトキシシラン又はC o r r i u, R. J. P. {A d v . M a t e r, 2000, 12, 13, 989}により報告されているシラン類が挙げられる。気孔率を増加させるために使用される反応としては、プロト脱シリル化、脱保護、 $< 500^{\circ}\text{C}$ の熱処理、酸化又は分解が挙げられる。実施例50からのアルコキシシランを使用した生成物では(実施例40に詳述したような)酸抽出又は(実施例41に詳述したような)オゾン分解により気孔率の高い層を備える生成物を得ることができる。反応後に得られる材料はハイブリッド基又はシリカを含有し得る。

【0458】

[実施例52]

実施例51を変更し、2成分を当初から縮合させた式とする($d=0$)。Fが実施例50からのシランを含む場合には生成物を(実施例40に詳述したような)反復酸抽出により反応させ、表面多孔質層を形成する。

【0459】

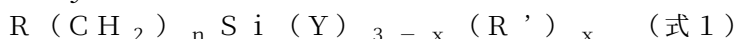
[実施例53]

実施例40～44に記載した方法に従い、実施例45～49及び51～52からの選択材料を更に処理する。粒度分布を改善する必要がある場合には分級を実施し、微粒子又は凝集材料を除去する。

【0460】

[実施例54]

J i a n g {U S 6, 686, 035; 7, 223, 473; 7, 919, 177} 及びW y n d h a m {W O 2 0 0 8 / 1 0 3 4 2 3} の表面修飾法を使用して式1:



[式中、 $n=1\sim 30$ 、有利には2～3であり;

x は0～3、有利には0であり;

Yは塩素、ジメチルアミノ、トリフラート、メトキシ、エトキシ又は長鎖アルコキシ基を表し;

Rは塩基性基を表し、(限定されないが) $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{N}(\text{R}')\text{H}$ 、 $-\text{N}(\text{R}')_2$ 、 $-\text{N}(\text{R}')_3^+$ 、 $-\text{NH}(\text{CH}_2)_m\text{NH}_2$ 、 $-\text{NH}(\text{CH}_2)_m\text{N}(\text{R}')\text{H}$ 、 $-\text{NH}(\text{CH}_2)_m\text{N}(\text{R}')_2$ 、 $-\text{NH}(\text{CH}_2)_m\text{N}(\text{R}')_3^+$ 、ピリジル、イミダゾリル、ポリアミンを含み;

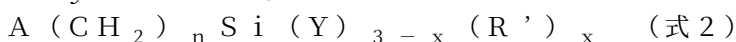
R'は独立してアルキル、分岐アルキル、アリール又はシクロアルキル基を表し;

m は2～6である]の塩基性基を含むアルコキシシランで実施例1～3又は5～20からの選択前駆体及び生成コア材料を表面修飾する。

【0461】

[実施例55]

J i a n g {U S 6, 686, 035; 7, 223, 473; 7, 919, 177} 及びW y n d h a m {W O 2 0 0 8 / 1 0 3 4 2 3} の表面修飾法を使用して式2:



[式中、 $n=1\sim 30$ 、有利には2～3であり;

x は0～3、有利には0であり;

Yは塩素、ジメチルアミノ、トリフラート、メトキシ、エトキシ又は長鎖アルコキシ基を表し;

Aは酸性基を表し、(限定されないが)スルホン酸、カルボン酸、リン酸、ボロン酸、アリールスルホン酸、アリールカルボン酸、アリールホスホン酸及びアリールボロン酸を含

10

20

30

40

50

み；

R' は独立してアルキル、分岐アルキル、アリール又はシクロアルキル基を表す] の塩基性基を含有するアルコキシシランで実施例 1～3 又は 5～20 からの選択前駆体及び生成材料を表面修飾する。

【0462】

[実施例 56]

Jiang {US 6, 686, 035; 7, 223, 473; 7, 919, 177} 及び Wyndham {WO 2008/103423} の表面修飾法を使用して式 1 又は 2 の塩基性基を含有するアルコキシシランで実施例 10、12、14、21、22、25、26、27、37 及び 38 に詳述した選択ナノ粒子材料を表面修飾する。

10

【0463】

[実施例 57]

実施例 21 に詳述した変法を使用して実施例 54 及び 55 の選択表面修飾コア材料を実施例 56 の表面修飾ナノ粒子材料と反応させる。このアプローチでは高分子電解質を使用しない。多孔質層形成を最適にするように溶液 pH を調整する。所定態様において、溶液 pH は pH 2～7 である。所定態様において、最適 pH は pH 4.0～6.5 とすることができる。実施例 54 からの正電荷をもつ表面修飾コア材料を使用する場合には、実施例 56 からの負電荷をもつナノ粒子材料を使用する。実施例 55 からの負電荷をもつ表面修飾コア材料を使用する場合には、実施例 56 からの正電荷をもつナノ粒子材料を使用する。

20

【0464】

ワークアップ及び単離後、この単層材料をそのまま使用してもよい。あるいは、適用層を加えてもよい。これらは最後の表面層と逆電荷の実施例 56 からのナノ粒子材料を使用してこの積層工程を繰返すことにより得ることができる。最後の表面層が実施例 56 からの正電荷をもつナノ粒子材料を使用した場合には、次の層は実施例 56 からの負電荷をもつナノ粒子材料を使用する。最後の表面層が実施例 56 からの負電荷をもつナノ粒子材料を使用する場合には、次の層は実施例 56 からの正電荷をもつナノ粒子材料を使用する。この交互電荷ナノ粒子材料の反復を使用してコア材料上に 2～15 層を形成することができる。このアプローチでは高分子電解質を使用しない。使用するナノ粒子材料の種類は層毎に変えてもよいし、同一でもよい。例えば、このアプローチによりダイヤモンド層又はマグネタイト層の間にシリカ層を積層することができる。

30

【0465】

これらの材料の比表面積 (SSA) と比細孔容積 (SPV) はこれらの反応で使用したコア材料よりも増加している。このアプローチにより製造した生成物は自由流動性である。凝集材料は粉碎又は分級により除去することができる。

【0466】

細孔直径を改善し、実施例 40～43 からの選択材料のこれらの表面多孔質材料を更に強化するために、Jiang {US 6, 686, 035; 7, 223, 473; 7, 919, 177} 又は Wyndham {WO 2008/103423} の水熱処理法を利用する。あるいは、これらの表面多孔質材料を強化するために Wyndham {WO 2010/141426} により記載されている周囲材料法を使用することもできる。周囲材料法はハイブリッド無機/有機周囲材料をシリカ表面多孔質層上で使用する場合に特に重要である。このような材料は市販シリカ表面多孔質粒子よりも化学的安定性が改善される。周囲材料が (限定されないが) Wyndham {WO 2010/141426} の実施例 12 及び 13 に記載されているようなナノダイヤモンド等のナノ粒子を含有する場合には、熱伝導率の改善を達成することができる。

40

【0467】

あるいは、これらの表面多孔質材料を更に強化するために生成物を 700～1,000 °C で 10～40 時間熱処理する。この熱処理は利用する添加剤の相溶性に応じて大気中、不活性雰囲気下又は還元性雰囲気下で実施する。ダイヤモンド又はマグネタイトを含有す

50

る材料は酸化を防止するために不活性雰囲気又は還元性雰囲気を利用する。

【0468】

[実施例58]

57の方法を変更し、実施例21～27の高分子電解質又はポリマー材料を添加する。最後の層が正電荷をもつナノ粒子材料を使用した場合には、使用する次の高分子電解質又はポリマーは負電荷をもつ。最後の層が負電荷をもつナノ粒子材料を使用した場合には、使用する次の高分子電解質又はポリマーは正電荷をもつ。

【0469】

[実施例59]

57～58の方法を変更し、高分子電解質を添加して形成した層と、高分子電解質を添 10
加せずに形成した層を導入する。

【0470】

[実施例60]

57～59の方法を変更し、酸もしくは塩基洗浄又は静電法により電荷を改変した荷電ナノ粒子材料を使用する。これらのナノ粒子材料の電荷はゼータ電位測定によりモニターすることができる。

【0471】

[実施例61]

57～60の方法を変更し、表面酸性基又は塩基性基をもつハイブリッドコア材料を使用する。フェニルトリエトキシシラン又はメルカプトプロピルトリメトキシシランを使用 20
し、実施例1～3及び5に記載した型のハイブリッドコア材料を使用して表面酸性基を作製することができる。硫酸中で加熱することによりフェニル基をスルホン化することができる。過酸化水素又は硝酸を使用してメルカプトプロピル基をスルホプロピル基に酸化することができる。実施例1～3及び5に記載した型のハイブリッドコア材料で保護アミノプロピル基を使用し、表面塩基性基を作製することができる。これらのアミノ基のヨウ化メチル処理を使用してジメチルアミノプロピル基及びトリメチルアミノプロピル基を作製することができる。

【0472】

[実施例62]

57～61の方法を変更し、実施例61に詳述した型の表面酸性基又は塩基性基をもつ 30
ハイブリッドナノ粒子材料を使用する。

【0473】

[実施例63]

実施例40～44に記載した方法に従い、実施例21～43、45～49、51～52及び57～61からの選択材料を更に処理する。粒度分布を改善する必要がある場合には分級を行い、微粒子又は凝集材料を除去する。

【0474】

[実施例64]

実施例21～43、45～49、51～52及び57～63に従って製造した選択表面 40
多孔質材料を1モル塩酸溶液(Aldrich, Milwaukee, WI)に90～98℃にて20時間分散させる。あるいは材料を10%硝酸溶液又は希フッ化水素酸(水溶液)で再水酸化させる。生成物を濾紙(又はマグネチックセパレーター)で分離し、中性pHに達するまで脱イオン水で繰返し洗浄後、アセトン(HPLCグレード, J. T. Baker, Phillipsburgh, N. J.)で洗浄する。

【0475】

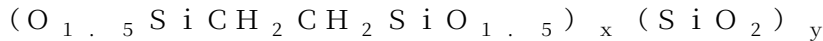
アセトン中で沈降させることにより材料を更に処理し、微粒子材料を除去することができる。生成物を80℃で16時間減圧乾燥する。このアプローチにより製造した表面多孔質材料を解析に供する。これらの材料の比表面積(SSA)と比細孔容積(SPV)はコア材料よりも増加している。SPVは0.08～0.45 cm³/gであり、平均細孔直径は60～300 Åである。粒度測定とSEM解析は厚い表面多孔質層の形成を示す。こ 50

の多孔質層の厚さは0.07～0.53 μmであり、材料の平均粒径は1.2～15.0 μmであり、生成物粒度分布（ $^{90}/_{10}$ 比）はコア材料の粒度分布と同等である。これらの材料の表面粗さは粗面から平滑面までである。粗面は一般にゾルアプローチにより形成される。平滑面は高純度アルコキシシランアプローチにより形成される。生成物形状は一般にコア材料と類似する。例えば、コアが球状のときには、生成物は球状である。コアがロッド状のときには、生成物はロッド状である。顕著な相違は多孔質層の形成後にこれらの生成物ではギザギザ又は平坦面コア材料の凹凸縁部が丸くなっている点である。

【0476】

[実施例65]

実施例64に従って製造した選択球状表面多孔質材料をJiang {US6,686,035;7,223,473;7,919,177}又はWyndham {WO2008/103423}に記載されている一般方法に従ってオクタデシルジメチルクロロシランと反応させる。これらの材料をJiang {US6,686,035;7,223,473;7,919,177}又はWyndham {WO2008/103423}に記載されている一般方法に従って更にトリメチルクロロシランと反応させる。表16はこれらのC₁₈結合材料のデータを示す。材料組成は下式：



を使用した。

【0477】

この表では、以下の略号を使用する：SM＝平滑面；及びRS＝粗面。

【0478】

【表17】

表 16

生成物	コア組成 (x, y)	初期 コア粒径 (μm)	コア ^{90/10} 比	多孔質 層組成 (x, y)	生成物 表面	生成物 粒径 (μm)	シェル 厚さ (μm)	シェル厚 さ対コア 半径比
65a	0, 1	1.18	1.1	1, 0	SM	1.80	0.31	0.53
65b	0, 1	1.18	1.1	1, 0	RS	1.80	0.31	0.53
65c	0, 1	1.18	1.5	1, 0	SM	1.80	0.31	0.53
65d	0, 1	1.18	1.5	1, 0	RS	1.80	0.31	0.53
65e	0, 1	1.70	1.1	1, 0	SM	2.60	0.45	0.53
65f	0, 1	1.70	1.1	1, 0	RS	2.60	0.45	0.53
65g	0, 1	1.70	1.5	1, 0	SM	2.60	0.45	0.53
65h	0, 1	1.70	1.5	1, 0	RS	2.60	0.45	0.53
65i	0, 1	1.10	1.1	1, 0	SM	1.80	0.35	0.64
65j	0, 1	1.10	1.1	1, 0	RS	1.80	0.35	0.64
65k	0, 1	1.40	1.1	1, 0	SM	1.80	0.20	0.29
65l	0, 1	1.40	1.1	1, 0	RS	1.80	0.20	0.29
65m	0, 1	1.18	1.1	0.5, 0.5	SM	1.80	0.31	0.53
65n	1, 0	1.18	1.1	0.5, 0.5	SM	1.80	0.31	0.53
65o	1, 0	1.18	1.1	0, 1	SM	1.80	0.31	0.53
65p	1, 0	1.18	1.1	1, 0	SM	1.80	0.31	0.53
65q	0.5, 0.5	1.18	1.1	0.5, 0.5	SM	1.80	0.31	0.53
65r	0.5, 0.5	1.18	1.1	0, 1	SM	1.80	0.31	0.53
65s	0.5, 0.5	1.18	1.1	1, 0	SM	1.80	0.31	0.53

【0479】

この方法の生成物は球状であり、粒径、分布、表面形態、シェル厚さ及び組成が異なる。生成物65a～65hはこの方法でコア材料の半径に対するシェル厚さの比（0.53

10

20

30

40

50

）を同等に維持しながら異なる最終粒径、 $^{90}/_{10}$ 比及び表面粗さを達成できることを詳細に示す。生成物 65 i ～ 65 l は同等の最終生成物粒径を維持しながらコア材料の半径に対するシェル厚さの比が異なる（0.29 ～ 0.64）。これらの材料を更に生成物 65 a 及び 65 b と比較することができる。生成物 65 m ～ 65 s は粒径、分布、形態、シェル厚さ及びコア半径に対するシェル厚さの比が生成物 65 a と同等であるが、コア及び多孔質両層の組成が異なる（ハイブリッド 0 ～ 100 %）。

【0480】

〔実施例 66〕

実施例 64 に従って製造した選択球状表面多孔質材料を実施例 65 に記載した方法に従ってオクタデシルジメチルクロロシラン及びトリメチルクロロシランと反応させる。表 17 はこれらの C_{18} 結合材料のデータを示す。これらの生成物はシリカで被覆することができる不規則形状のダイヤモンドコアを含む。表面多孔質層の形成前のコア材料は平均粒径 $1.18 \mu m$ 及び $^{90}/_{10}$ 比 1.4 である。生成物は平均粒径 $1.80 \mu m$ であり、多孔質層厚さ $0.31 \mu m$ であり、コア半径に対する多孔質層厚さの比は 0.53 である。多孔質層組成は下式：

$(O_{1.5}SiCH_2CH_2SiO_{1.5})_x(SiO_2)_y$ (ナノダイヤモンド) $_z$ を使用する。

【0481】

この表では、以下の略号を使用する：SM＝平滑面；及びRS＝粗面。

【0482】

生成物 66 a ～ 66 h はダイヤモンドコアの被覆、多孔質層の組成及び表面粗さが異なる。生成物 66 i ～ 66 s はナノダイヤモンドを配合して多孔質層の組成を変えた。このアプローチでは多孔質層の内側に 0.1 ～ 16 重量 % のナノダイヤモンドを配合する。

【0483】

10

20

【表 18】

表 17

生成物	コア被覆	多孔質層組成 (x, y, z)	生成物表面
66a	シリカ	1, 0, 0	SM
66b	シリカ	1, 0, 0	RS
66c	なし	1, 0, 0	SM
66d	なし	1, 0, 0	RS
66e	シリカ	0, 1, 0	SM
66f	シリカ	0, 1, 0	RS
66g	なし	0, 1, 0	SM
66h	なし	0, 1, 0	RS
66i	シリカ	0.25, 0.25, 0.5	RS
66j	シリカ	0.35, 0.35, 0.30	RS
66k	シリカ	0.45, 0.45, 0.1	RS
66l	シリカ	0.49, 0.49, 0.02	RS
66m	シリカ	0.5, 0, 0.5	RS
66n	シリカ	0.7, 0, 0.3	RS
66o	シリカ	0.9, 0.0, 0.1	RS
66p	シリカ	0.99, 0, 0.01	RS
66q	シリカ	0, 0.5, 0.5	RS
66r	シリカ	0, 0.7, 0.3	RS
66s	シリカ	0, 0.9, 0.1	RS

【0484】

〔実施例 67〕

実施例 64 に従って製造した選択表面多孔質材料を実施例 65 に記載した方法に従ってオクタデシルジメチルクロロシラン及びトリメチルクロロシランと反応させる。表 18 はこれらの C₁₈ 結合材料のデータを示す。これらの生成物はシリカを被覆したマグネタイトコアを含む。シリカを被覆したマグネタイトコア材料は平均粒径 1.18 μm 及び⁹⁰/₁₀ 比 1.1~1.5 である。生成物は平均粒径 1.80 μm であり、多孔質層厚さ 0.31 μm であり、コア半径に対する多孔質層厚さの比は 0.53 である。多孔質層組成は下式：

$(O_{1.5}SiCH_2CH_2SiO_{1.5})_x(SiO_2)_y$ (ナノダイヤモンド)_z を使用する。

【0485】

この表では、以下の略号を使用する：SM=平滑面；及びRS=粗面。

【0486】

生成物 67a~67l はマグネタイトコア粒径、被覆コア⁹⁰/₁₀ 比及び表面粗さが

10

20

30

40

50

異なるが、多孔質層組成は同等である。生成物 67 m～67 t は多孔質層のハイブリッド含量とナノダイヤモンド含量が異なる。

【0487】

【表19】

表 18

生成物	マグネタイト粒径 (μm)	コア $^{90}_{10}$ 比	多孔質層組成 (x, y, z)	生成物表面
67a	0.2	1.1	1, 0, 0	SM
67b	0.2	1.1	1, 0, 0	RS
67c	0.5	1.1	1, 0, 0	SM
67d	0.5	1.1	1, 0, 0	RS
67e	1	1.1	1, 0, 0	SM
67f	1	1.1	1, 0, 0	RS
67g	0.2	1.5	1, 0, 0	SM
67h	0.2	1.5	1, 0, 0	RS
67i	0.5	1.5	1, 0, 0	SM
67j	0.5	1.5	1, 0, 0	RS
67k	1	1.5	1, 0, 0	SM
67l	1	1.5	1, 0, 0	RM
67m	0.5	1.5	0, 1, 0	RS
67n	0.5	1.5	0.5, 0.5, 0	RS
67o	0.5	1.5	0.25, 0.25, 0.5	RS
67p	0.5	1.5	0.49, 0.49, 0.02	RS
67q	0.5	1.5	0.5, 0, 0.5	RS
67r	0.5	1.5	0.99, 0, 0.01	RS
67s	0.5	1.5	0, 0.7, 0.3	RS
67t	0.5	1.5	0, 0.9, 0.1	RS

【0488】

〔実施例68〕

実施例64に従って製造した選択表面多孔質材料を実施例65に記載した方法に従ってオクタデシルジメチルクロロシラン及びトリメチルクロロシランと反応させる。表19はこれらのC₁₈結合材料のデータを示す。これらの生成物はロッド状コア材料を含む。ロッド状コアは長さとの割合で表される。材料組成は下式：

$(\text{O}_{1.5}\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{SiO}_{1.5})_x(\text{SiO}_2)_y$ (ナノダイヤモンド)_z を使用する。

【0489】

この表では、以下の略号を使用する：SM＝平滑面；及びRS＝粗面；CSD＝横断面直径；及びCCSR＝コア横断面半径。

【0490】

生成物68a～1は平均コアロッド長さ（1～3 μm ）と平均コアロッド横断面直径（CSD，1～2 μm ）と表面粗さが異なるが、コアロッド横断面半径（CCSR）に対するシェル厚さの比は同等である。生成物68m～68pは横断面半径に対するシェル厚さの比と表面粗さが異なるが、コアロッド長さとのコアロッドCSDは同等である。これらの生成物を68a～bと比較することができる。生成物68q～aeはコアロッド及び多孔質層の組成が異なるが、他のパラメーターは生成物68bと同等である。

【0491】

10

20

30

40

50

【表 20】

表 19

生成物	コア組成 (x, y, z)	初期 コア 長さ (μm)	初期 コア CSD (μm)	多孔質層組成 (x, y, z)	生成物 表面	生成物 長さ (μm)	生成物 CSD (μm)	シェル 厚さ (μm)	シェル 厚さ対 CCSR 比
68a	0, 1, 0	3	1	1, 0, 0	SM	3.53	1.53	0.27	0.53
68b	0, 1, 0	3	1	1, 0, 0	RS	3.53	1.53	0.27	0.53
68c	0, 1, 0	3	2	1, 0, 0	RS	4.06	3.06	0.53	0.53
68d	0, 1, 0	3	1	1, 0, 0	RS	3.53	1.53	0.27	0.53
68e	0, 1, 0	3	1.5	1, 0, 0	RS	3.80	2.30	0.40	0.53
68f	0, 1, 0	3	2	1, 0, 0	RS	4.06	3.06	0.53	0.53
68g	0, 1, 0	2	1	1, 0, 0	RS	2.53	1.53	0.27	0.53
68h	0, 1, 0	2	1.5	1, 0, 0	RS	2.80	2.30	0.40	0.53
68i	0, 1, 0	2	2	1, 0, 0	RS	3.06	3.06	0.53	0.53
68j	0, 1, 0	1	1	1, 0, 0	RS	1.53	1.53	0.27	0.53
68k	0, 1, 0	1	1.5	1, 0, 0	RS	1.80	2.30	0.40	0.53
68l	0, 1, 0	1	2	1, 0, 0	RS	2.06	3.06	0.53	0.53
68m	0, 1, 0	3	1	1, 0, 0	SM	3.30	1.30	0.15	0.30
68n	0, 1, 0	3	1	1, 0, 0	RS	3.30	1.30	0.15	0.30
68o	0, 1, 0	3	1	1, 0, 0	SM	3.60	1.60	0.30	0.60
68p	0, 1, 0	3	1	1, 0, 0	RS	3.60	1.60	0.30	0.60
68q	0, 1, 0	3	1	0, 1, 0	RS	3.53	1.53	0.27	0.53
68r	0, 1, 0	3	1	0.5, 0.5, 0	RS	3.53	1.53	0.27	0.53
68s	0, 1, 0	3	1	0.25, 0.25, 0.5	RS	3.53	1.53	0.27	0.53
68t	0, 1, 0	3	1	0.5, 0, 0.5	RS	3.53	1.53	0.27	0.53
68u	0, 1, 0	3	1	0, 0.7, 0.3	RS	3.53	1.53	0.27	0.53
68v	0.5, 0.5, 0	3	1	1, 0, 0	RS	3.53	1.53	0.27	0.53
68w	0.5, 0.5, 0	3	1	0, 1, 0	RS	3.53	1.53	0.27	0.53
68x	0.5, 0.5, 0	3	1	0.5, 0.5, 0	RS	3.53	1.53	0.27	0.53
68y	1, 0, 0	3	1	1, 0, 0	RS	3.53	1.53	0.27	0.53
68z	1, 0, 0	3	1	0, 1, 0	RS	3.53	1.53	0.27	0.53
68aa	1, 0, 0	3	1	0.5, 0.5, 0	RS	3.53	1.53	0.27	0.53
68ab	0, 0.7, 0.3	3	1	1, 0, 0	RS	3.53	1.53	0.27	0.53
68ac	0, 0.7, 0.3	3	1	0, 1, 0	RS	3.53	1.53	0.27	0.53
68ad	0, 0.7, 0.3	3	1	0.5, 0.5, 0	RS	3.53	1.53	0.27	0.53
68ae	0, 0.7, 0.3	3	1	0, 0.7, 0.3	RS	3.53	1.53	0.27	0.53

【0492】

[実施例 69]

実施例 64 に従って製造した選択表面多孔質材料を実施例 65 に記載した方法に従ってオクタデシルジメチルクロロシラン及びトリメチルクロロシランと反応させる。表 20 はこれらの C_{18} 結合材料のデータを示す。これらのコアはトロイド状酸化鉄、シリカ、ハイブリッド又はポリマーコア材料を含む。あるいはこれらのコアはシリカを被覆されている。トロイド状コア材料は材料の中空部の外径 (OD) 及び内径 (ID) と横断面直径 ($CSD = 0.5 (OD - ID)$) として表される。材料組成は下式：

$(O_{1.5}SiCH_2CH_2SiO_{1.5})_x(SiO_2)_y$ (ナノダイヤモンド) $_z$ を使用する。

【0493】

この表では、以下の略号を使用する：SM＝平滑面；及びRS＝粗面；OD＝外径；I

10

20

30

40

50

D = 内径；C S D = 横断面直径；及びC C S R = コア横断面半径。

【0494】

生成物69a～gは平均生成物OD（1.63～8.06 μm）、平均コアOD（1.5～7 μm）及びコアCSD（0.5～2 μm）が異なるが、コア横断面半径（CCSR）に対するシェル厚さの比（0.53）は同等である。生成物69h～kはCCSRに対する平均シェル厚さの比（0.3～0.6）と表面粗さが異なるが、平均コアODと平均コアCSDは同等である。これらの生成物を69dと比較することができる。生成物69l～pは多孔質層の組成が異なるが、他のパラメーターは生成物69dと同等である。

【0495】

【表21】

10

表 20

生成物	初期 コア OD (μm)	初期 コア CSD (μm)	多孔質層組成 (x, y, z)	生成物 表面	生成物 OD (μm)	生成物 ID (μm)	シェル 厚さ (μm)	シェル 厚さ対 CCSR 比
69a	7.0	2.00	1, 0, 0	SM	8.06	1.94	0.53	0.53
69b	5.0	1.58	1, 0, 0	SM	5.84	1.00	0.42	0.53
69c	5.0	1.00	1, 0, 0	SM	5.53	2.47	0.27	0.53
69d	3.0	0.79	1, 0, 0	SM	3.42	1.00	0.21	0.53
69e	3.0	0.50	1, 0, 0	SM	3.27	1.74	0.13	0.53
69f	2.0	0.50	1, 0, 0	SM	2.27	0.74	0.13	0.53
69g	1.5	0.25	1, 0, 0	SM	1.63	0.87	0.07	0.53
69h	3.0	0.79	1, 0, 0	SM	3.24	1.18	0.12	0.30
69i	3.0	0.79	1, 0, 0	RS	3.24	1.18	0.12	0.30
69j	3.0	0.79	1, 0, 0	SM	3.47	0.95	0.24	0.60
69k	3.0	0.79	1, 0, 0	RS	3.47	0.95	0.24	0.60
69l	3.0	0.79	0, 1, 0	SM	3.42	1.00	0.21	0.53
69m	3.0	0.79	0.5, 0.5, 0	SM	3.42	1.00	0.21	0.53
69n	3.0	0.79	0.25, 0.25, 0.5	SM	3.42	1.00	0.21	0.53
69o	3.0	0.79	0.5, 0, 0.5	SM	3.42	1.00	0.21	0.53
69p	3.0	0.79	0, 0.7, 0.3	SM	3.42	1.00	0.21	0.53

20

30

【0496】

[実施例70]

実施例64に従って製造した選択表面多孔質材料を実施例65に記載した方法に従ってオクタデシルジメチルクロロシラン及びトリメチルクロロシランと反応させる。表22はこれらのC₁₈結合材料のデータを示す。これらの生成物は平均粒径1.18 μm及び⁹0/10比1.4の複合球状コア粒子を含む。多孔質層組成は下式：

(O_{1.5}SiCH₂CH₂SiO_{1.5})_x(SiO₂)_y(ナノダイヤモンド)_z(ナノチタニア)_{1-(x+y+z)} (40)

を使用する。

【0497】

これらの生成物は平均粒径1.80 μmであり、多孔質層厚さは0.31 μmであり、コア半径に対する多孔質層厚さの比は0.53である。

【0498】

【表 2 2】

表 22

生成物	シリカ内のナノ粒子	多孔質層組成 (x, y, z)
70a	ダイヤモンド	1, 0, 0
70b	ダイヤモンド	0, 1, 0
70c	ダイヤモンド	0.5, 0.5, 0
70d	ダイヤモンド	0.25, 0.25, 0.5
70e	ダイヤモンド	0, 0.3, 0.3
70f	ダイヤモンド	0.5, 0, 0
70g	ダイヤモンド	0.25, 0.25, 0
70h	ダイヤモンド	0.25, 0.25, 0.25
70i	マグネタイト	1, 0, 0
70j	マグネタイト	0, 1, 0
70k	マグネタイト	0.5, 0.5, 0
70l	マグネタイト	0.25, 0.25, 0.5
70n	マグネタイト	0, 0.3, 0.3
70o	チタニア	1, 0, 0
70p	チタニア	0, 1, 0
70q	チタニア	0.5, 0.5, 0
70r	チタニア	0.25, 0.25, 0.5
70s	チタニア	0, 0.3, 0.3
70t	ダイヤモンド及びマグネタイト	1, 0, 0
70u	ダイヤモンド及びマグネタイト	0, 1, 0
70v	ダイヤモンド及びマグネタイト	0.5, 0.5, 0
70w	ダイヤモンド及びマグネタイト	0.25, 0.25, 0.5
70x	ダイヤモンド及びマグネタイト	0, 0.3, 0.3
70y	ダイヤモンド及びチタニア	1, 0, 0
70z	ダイヤモンド及びチタニア	0, 1, 0
70aa	ダイヤモンド及びチタニア	0.5, 0.5, 0
70ab	ダイヤモンド及びチタニア	0.25, 0.25, 0.5
70ac	ダイヤモンド及びチタニア	0, 0.3, 0.3

【0 4 9 9】

[実施例 7 1]

実施例 6 4 に従って製造した選択材料と実施例 6 5 ～ 7 0 に従って製造した C₁₈ 結合材料をスラリー充填法により 2.1 × 100 mm クロマトグラフィーカラムに充填する。ACQUITY UPLC (登録商標) System と ACQUITY UPLC (登録商標) Tunable UV 検出器を使用してこれらの材料の性能を評価する。Empower 2 Chromatography Data Software をデータ収集と解析用に使用する。Jiang {US 6, 686, 035; 7, 223, 473; 7, 919, 177} 及び Wyndham {WO 2008/103423; WO 2011/017418} に記載されているアイソクラチック逆相 (pH 3 及び pH 7)、グラジエント分離及び高 pH 移動相による加速安定性試験を含む一連の各種試験でカラムを評価する。

【0 5 0 0】

[実施例 7 2]

実施例 65 及び 68 に従って製造した球状及びロッド状 C_{18} 結合材料の混合物をスラリー充填法により 2.1×100 mm クロマトグラフィーカラムに充填する。ロッド状材料の重量百分率は 1~95 重量%とする。ACQUITY UPLC (登録商標) System と ACQUITY UPLC (登録商標) Tunable UV 検出器を使用してこれらの材料の性能を評価する。Empower 2 Chromatography Data Software をデータ収集と解析用に使用する。ロッド状材料の含量の高いカラムについてカラム圧力の低下と空隙気孔率及び空隙率の増加を判定する。空隙率は当分野で周知であり、(限定されないが) インバースサイズ排除クロマトグラフィーを含む多数の公知方法により測定することができる。

【0501】

10

[実施例 73]

実施例 21 の変法に従い、 $0.5 \sim 1.0 \mu\text{m}$ ダイヤモンド粒子 (5 g, Mypodiamond, Smithfield, PA) を脱イオン水 (45 g) に分散した混合物にポリ (ジアルリジメチルアンモニウムクロリド) (225 g, MW=100,000~200,000, Aldrich, Milwaukee, WI) の 0.5 重量% 水溶液を加えた。混合物を 10 分間攪拌し、処理済み粒子を遠心により捕集した。脱イオン水 (250 mL) に 4 回繰返し分散させることにより粒子を洗浄後、遠心した。粒子を脱イオン水 (150 mL) に再分散後、59 nm シリカゾル (50 g, Nexsil 85NH₄, Nyacol Nano Technologies, Ashland, MA, 希硝酸を使用して pH を 2.98 に調整) の 10 重量% 水溶液を加えた。混合物を 15 分間攪拌後、粒子を遠心により捕集した。脱イオン水 (250 mL) に 5 回繰返し分散させることにより粒子を洗浄後、遠心した (生成物 73 L1)。

20

【0502】

粒子を脱イオン水 (100 g) に分散後、ポリ (ジアルリジメチルアンモニウムクロリド) (225 g, MW=100,000~200,000, Aldrich, Milwaukee, WI) の 0.5 重量% 水溶液を加えた。混合物を 10 分間攪拌し、処理済み粒子を遠心により捕集した。脱イオン水 (250 mL) に 4 回繰返し分散させることにより粒子を洗浄後、遠心した。粒子を脱イオン水 (150 mL) に再分散後、59 nm シリカゾル (50 g, Nexsil 85NH₄, Nyacol Nano Technologies, Ashland, MA, 希硝酸を使用して pH を 2.98 に調整) の 10 重量% 水溶液を加えた。混合物を 15 分間攪拌後、粒子を遠心により捕集した。脱イオン水 (250 mL) に 5 回繰返し分散させることにより粒子を洗浄後、遠心した (生成物 73 L2)。

30

【0503】

SEM 解析 (図 4) 用に水性試料を採取し、風乾した。凍結乾燥を使用して最終生成物を乾燥した。このように製造した生成物はコアダイヤモンド材料上にシリカゾルと高分子電解質を併有する。図 4 に示すように、シリカ層 1 層をダイヤモンドコアに加えた後に生成物形態と表面粗さに明白な相違が認められる。

【0504】

[実施例 74]

40

実施例 21 の変法を使用して実施例 18 からの生成物 18 a 上に表面多孔質シリカ層を形成した。シリカ被覆磁性コア (18 a, $1.2 \mu\text{m}$, 20 mg) をポリエチレンイミン (1.0 mL, PEI, MW=2,000, Aldrich) の 0.5 重量% 水溶液に再懸濁した。次にこの混合物をローテーターで 10 分間混合した。マグネチックセパレーターを使用して材料を分離し、脱イオン水 (3.0 mL, MilliQ) で 4 回洗浄後、脱イオン水 (0.6 mL) に再懸濁した。次に 59 nm シリカゾル (200 μL , Nexsil 85NH₄, Nyacol Nano Technologies, Ashland, MA, pH を 3.48 に調整) の 10 重量% 水溶液を加えた。混合物を 15 分間回転させた後、マグネチックセパレーターを使用して生成物を分離した。生成物を脱イオン水 (3.0 mL) で 5 回洗浄した。マグネチックセパレーターを使用して生成物 (74 L1

50

）を分離した。

【0505】

この工程を更に2回繰返し、第2層（生成物74L2）及び第3層（生成物74L3）を生成した。最終生成物をNucleoporeフィルター（ $0.2\mu\text{m}$ ，Whatman）上で風乾した。SEM解析（図5）は粗面をもつ平均粒径 $1.4\mu\text{m}$ の最終粒子を示す。この生成物は直径 $0.5\mu\text{m}$ の磁性コア粒子上の $0.35\mu\text{m}$ の非多孔質シリカシェルの上に厚さ $0.1\mu\text{m}$ の多孔質シェルをもつ。

【0506】

〔実施例75〕

実施例21の方法に従い、生成物73L2及び74L3を窒素雰囲気下に 500°C 及び $800\sim 900^{\circ}\text{C}$ で熱処理する。ダイヤモンド又はグネタイトコアの酸化を防止するために不活性雰囲気を使用する。粒度分布を改善し、微粒子又は凝集材料を除去するために分級を実施する。実施例64の方法を使用してこれらの材料を再水酸化させ、実施例65の方法を使用してオクタデシルジメチルクロロシラン及びトリメチルクロロシランと反応させる。 C_{18} 結合ダイヤモンドコア表面多孔質粒子（生成物75a）と C_{18} 結合磁性コア表面多孔質粒子（生成物75b）をクロマトグラフィー装置に充填し、性能を評価する。

10

【0507】

〔実施例76〕

予め 600°C で熱処理（10時間）し、10%硝酸（Fisher scientific）を使用して再水酸化しておいた $1.26\mu\text{m}$ 非多孔質シリカ粒子（ 10.4g ）を10分間超音波処理することにより溶媒（水：無水エタノール2：1 v/v） 100mL に分散させた。別に、オクタデシルトリメチルアンモニウムブロミド（ 3.0g ， C_{18}TAB ，Sigma-Aldrich）を溶媒（水：無水エタノール2：1 v/v） 100mL に溶解した。次に C_{18}TAB 溶液を粒子溶液に加え、10分間超音波処理した。この溶液を溶液Aとした。別のビーカーでPluronic P123（ 58.0g ，Sigma-Aldrich）を溶媒（水：無水エタノール2：1 v/v） 400mL に溶解し、溶液Bとした。溶液Bを溶液Aに加え、超音波処理を20分間続けた。次に混合液を1L丸底フラスコに移し、 750rpm で攪拌した。水酸化アンモニウム溶液（30%，J. T. Baker）をフラスコに加え、攪拌を5分間続けた。テトラエトキシシラン（TEOS，Sigma-Aldrich）と1，2-ビス（トリエトキシシリル）エタン（BTEE，Gelest）の3：3：1モル比混合物を先ず無水エタノールで希釈（希釈倍率＝3倍）し、蠕動ポンプ（ISMATEC，ISM596DにCole-Palmer製直径1/32インチPTFEチューブを装着）を使用して $50\mu\text{L}/\text{分}$ でフラスコに加えた。全混合物を添加し終えたら、反応を1時間続けた後に洗浄した。洗浄工程は実施例28に詳述したように実施した。この工程を更に2回繰返した。試薬濃度を一定に維持しながら固形分体積の増加を補償するように溶液の容量を増加させた。具体的な反応条件については下表23参照。生成物76L2のSEM画像を図6に示す。

20

30

【0508】

【表 2 3】

表 23

生成物	層	シラン 混合物 (mL)	C ₁₈ TAB (g)	溶液 A (mL)	P123 (g)	溶液 B (mL)	NH ₄ OH (mL)	粒径 (μm)	SEM 所見
76L1	1	6.0	3.0	200	58	400	18	1.54	● 良好に粒子分散 ● 微粒子なし
76L2	2	7.5	5.0	300	92	500	30	1.66	● 粒子分散 ● 少量の微粒子
76L3	3	8.1	6.0	400	115	600	45	1.84	● 粒子分散 ● 少量の微粒子

10

【0 5 0 9】

[実施例 7 7]

実施例 7 6 の方法を変更し、テトラエトキシシランと 1, 2-ビス(トリエトキシシリル)エタンの 1. 6 : 1 モル比混合物を使用した。具体的な反応データについては下表 2 4 参照。生成物 7 7 L 2 の S E M 画像を図 6 に示す。

【0 5 1 0】

【表 2 4】

表 24

生成物	層	粒径 (μm)	SEM 所見
77L1	1	1.47	● 良好に粒子分散 ● 微粒子なし
77L2	2	1.58	● 粒子分散 ● 少量の微粒子
77L3	3	1.68	● 多量の微粒子

20

【0 5 1 1】

[実施例 7 8]

実施例 7 6 の方法を変更し、1, 2-ビス(トリエトキシシリル)エタンのみを使用した。生成物 7 8 L 2 の S E M 画像によると、平均粒径 1. 5 5 μm であり、凝結が著しく、多量の微粒子 (< 1 μm) を含んでいる。

【0 5 1 2】

[実施例 7 9]

実施例 2 8 ~ 3 2 に従って製造したハイブリッド多孔質層表面多孔質粒子 (3. 3 g) を 2 モル塩酸のアセトン溶液に分散させた。混合物を 1 8 時間室温で機械的に攪拌した。遠心 (Forma Scientific Model 5681, 4, 000 rpm, 10 分) により生成物を分離後、pH が 6 よりも高くなるまで脱イオン水で繰り返し洗浄した後、メタノールで 2 回洗浄した。分散を改善するために洗浄工程間に超音波処理を使用した。生成物を 8 0 °C で 1 6 時間減圧乾燥し、S E M 及び窒素吸着解析に供した。材料データを表 2 5 に示す。平均粒径を S E M により測定した。

30

40

【0 5 1 3】

【表 25】

表 25

生成物	前駆体	粒径 (μm)	表面積 SSA (m^2/g)	細孔容積 SPV (cm^3/g)
79a	28f	1.43	178	0.09
79b	29c	1.57	292	0.17
79c	29d	1.68	400	0.23
79d	32a	1.65	246	0.14
79e	32b	1.61	296	0.17

10

【0514】

〔実施例80〕

実施例79の方法に従って酸抽出により実施例76～78からの選択材料から界面活性剤を除去する。

【0515】

〔実施例81〕

実施例79～80からの選択材料を実施例41の方法に従ってオゾン分解により処理し、実施例44の方法に従って水熱処理し、実施例79に詳述したように酸処理し、分級し、微粒子及び／又は凝集材料を除去する。実施例65の方法を使用してこれらの材料をオクタデシルジメチルクロロシラン及びトリメチルクロロシランと反応させる。これらの C_{18} 結合ハイブリッド多孔質層表面多孔質粒子をクロマトグラフィー装置に充填し、性能を評価する。

20

【0516】

〔実施例82〕

Jiang {US 6, 686, 035; 7, 223, 473; 7, 919, 177} 及び Wyndham {WO 2008/103423} の方法に従い、(限定されないが)

$$\text{Z}_a(\text{R}')_b\text{Si}-\text{R}$$

(式中、 $\text{Z} = \text{Cl}$ 、 Br 、 I 、 C_1-C_5 アルコキシ、ジアルキルアミノ又はトリフルオロメタンスルホネートであり；

30

a 及び b は各々 0～3 の整数であり、但し、 $a+b=3$ であり；

R' は C_1-C_6 直鎖、環状又は分岐アルキル基、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、 t -ブチル、 sec -ブチル、ペンチル、イソペンチル、ヘキシル及びシクロヘキシルであり；

R はアルキル、アルケニル、アルキニル、アリール、シアノ、アミノ、ジオール、ニトロ、エステル、カチオン又はアニオン交換基、シリル基、ペンタフルオロフェニルアルキル基、内包型極性官能基を含むアルキル又はアリール基及び C_1-C_{30} アルキル基から構成される群から選択される機能付与基である) 型のものを含む試薬を使用して実施例63、64、75、79～81からの選択未結合材料のシラノール基を表面修飾する。

40

【0517】

好ましいシラノール表面修飾基としては、(限定されないが) オクチルトリクロロシラン、オクタデシルトリクロロシラン、オクチルジメチルクロロシラン、フェニルヘキシルトリクロロシラン、 n -ブチルジメチルクロロシラン、 t -ブチルジメチルクロロシラン、トリイソプロピルクロロシラン、シアノプロピルジイソプロピルクロロシラン、ペンタフルオロフェニルプロピルトリクロロシラン、2-シリルエチルトリメトキシシラン及びオクタデシルジメチルクロロシランが挙げられる。

【0518】

あるいは、表面有機基と修飾剤の間に有機共有結合を形成することにより材料を表面修飾する。あるいは、ポリマーコーティングにより材料を表面修飾する。あるいは、有機基

50

修飾とシラノール基修飾の併用により材料を表面修飾する。あるいは、シラノール基修飾とポリマーコーティングの併用により材料を表面修飾する。あるいは、有機基修飾とポリマーコーティングの併用により材料を表面修飾する。あるいは、有機基修飾とシラノール基修飾とポリマーコーティングの併用により材料を表面修飾する。

【0519】

[実施例83]

オルガノシロキサン、オルガノシロキサンとアルコキシシランの混合物、ポリオルガノアルコキシシラン、ハイブリッド無機／有機周囲材料又はその組合せを使用して形成した1層以上で実施例45からの選択未結合材料（生成物45t～45x）を修飾する。これらの材料は外側粒子表面付近のハイブリッド含量が増加する。

10

【0520】

[実施例84]

$(\text{SiO}_2)_d / (\text{O}_{1.5}\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{SiO}_{1.5})$ （式中、dは0～30である）に相当するハイブリッド無機／有機周囲材料、 $(\text{SiO}_2)_d / (\text{O}_{1.5}\text{SiCH}_2\text{CH}_3)$ （式中、dは0～30である）に相当するハイブリッド無機／有機周囲材料又はその組合せで実施例45からの選択未結合材料（生成物45t～45x）を修飾する。これらの生成物は外側粒子表面付近のハイブリッド含量が増加し、実施例45からの供給原料に対して気孔率が $0.01 \sim 0.20 \text{ cm}^3 / \text{g}$ 低下する。

【0521】

等価物

20

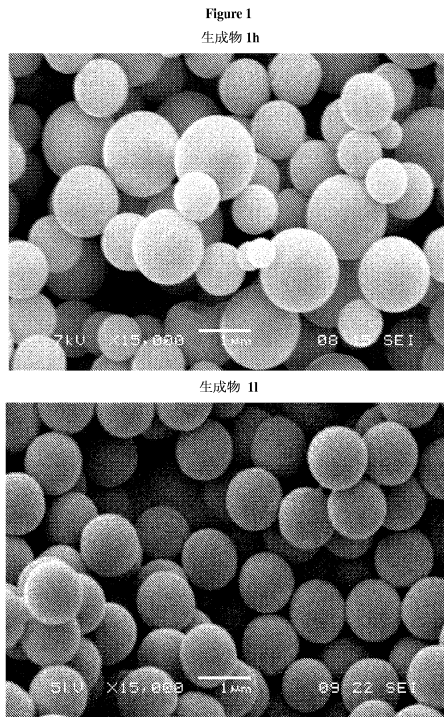
当業者は日常的範囲内の実験を使用して本願に記載する発明の特定実施形態の多数の等価物を認識するであろうし、あるいはこのような等価物を確認することができよう。このような等価物も本発明に含むものとする。

【0522】

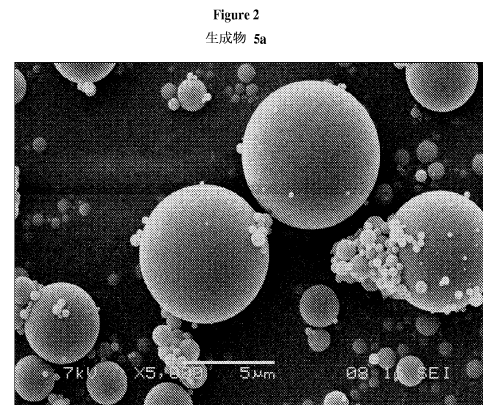
参照による組込み

本願に引用する全刊行物、特許出願及び特許は参照によりその内容全体を明白に本願に組込む。

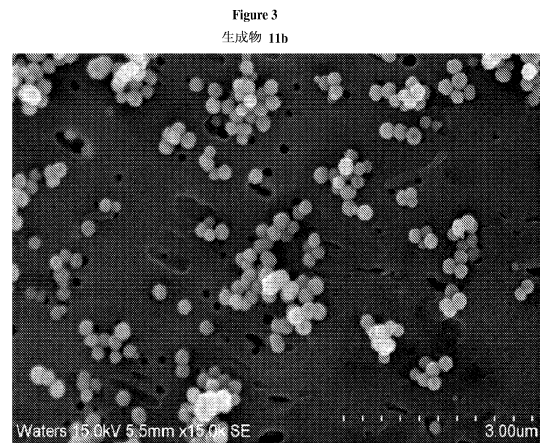
【図 1】



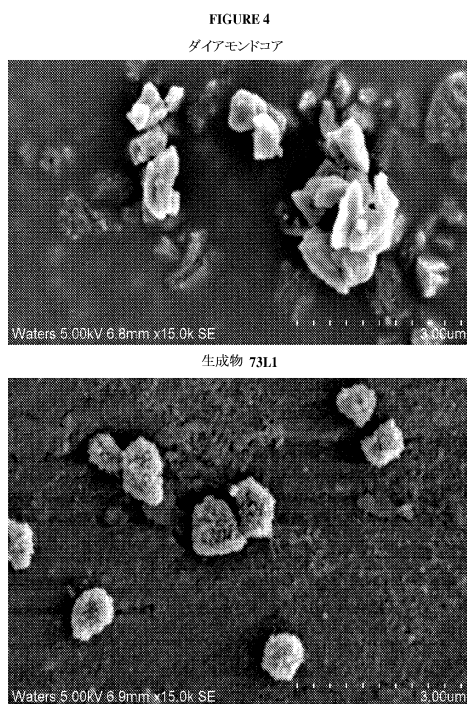
【図 2】



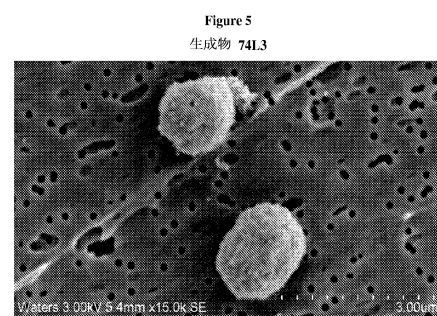
【図 3】



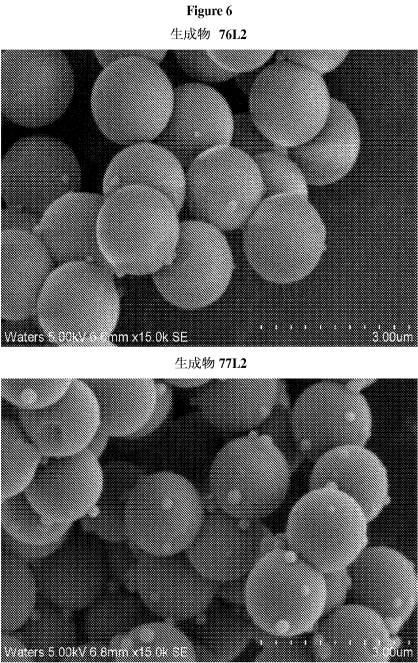
【図 4】



【図 5】



【図 6】



【図 7】

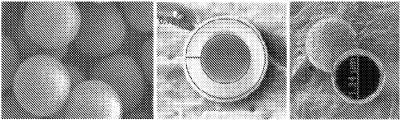


Figure 7: 本発明の方法により製造した選択表面多孔質粒子のSEM (左) 及び FIB/SEM (中央、右) 解析

【図 8】

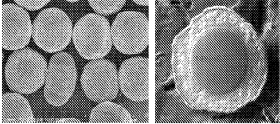


Figure 8: HALT (AMT)表面多孔質粒子のSEM (左) 及び FIB/SEM 解析

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
B 0 1 J 20/30 (2006.01) B 0 1 J 20/30
G 0 1 N 30/88 (2006.01) G 0 1 N 30/88 2 0 1 G
G 0 1 N 30/88 1 0 1 K
G 0 1 N 30/88 2 0 1 X
G 0 1 N 30/88 2 0 1 R

(72)発明者 ムリイデイ, ベアトリス・ダブリュ
アメリカ合衆国、マサチューセッツ・02038、フランクリン、フランクリン・クロツシング・
ロード・809

審査官 岡▲崎▼ 忠

(56)参考文献 特表2005-502061 (JP, A)
特表2010-519542 (JP, A)
特表2002-536630 (JP, A)
米国特許出願公開第2007/0189944 (US, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C 0 8 L 8 3 / 0 0 - 8 3 / 1 6
B 0 1 D 1 5 / 0 0 - 1 5 / 0 8
B 0 1 J 2 0 / 0 0 - 2 0 / 3 4
C 0 8 K 3 / 0 0 - 3 / 4 0
G 0 1 N 3 0 / 0 0 - 3 0 / 9 6