

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載

【部門区分】第 3 部門第 3 区分

【発行日】平成 26 年 1 月 30 日 (2014.1.30)

【公表番号】特表 2013-535544 (P2013-535544A)

【公表日】平成 25 年 9 月 12 日 (2013.9.12)

【年通号数】公開・登録公報 2013-049

【出願番号】特願 2013-521881 (P2013-521881)

【国際特許分類】

C 0 8 L 83/00 (2006.01)

C 0 8 K 3/36 (2006.01)

B 0 1 D 15/08 (2006.01)

B 0 1 D 15/00 (2006.01)

B 0 1 J 20/281 (2006.01)

B 0 1 J 20/30 (2006.01)

G 0 1 N 30/88 (2006.01)

【 F I 】

C 0 8 L 83/00

C 0 8 K 3/36

B 0 1 D 15/08

B 0 1 D 15/00 1 0 1 B

B 0 1 J 20/26 L

B 0 1 J 20/30

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

【手続補正書】

【提出日】平成 25 年 12 月 5 日 (2013.12.5)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

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。

【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：

$$(SiO_2)_d / [R^2((R)_p(R^1)_qSiO_t)_m] \quad (I)$$

[式中、

R及びR<sup>1</sup>は各々独立してC<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>アルコキシ、C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>アルキル、C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>アルキル、C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>アルケニル、C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>アルキニル、C<sub>3</sub>-C<sub>18</sub>シクロアルキル、C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>ヘテロシクロアルキル、C<sub>5</sub>-C<sub>18</sub>アリール、C<sub>5</sub>-C<sub>18</sub>アリールオキシ又はC<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>ヘテロアリールであり；

R<sup>2</sup>はC<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>アルキル、C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>アルケニル、C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>アルキニル、C<sub>3</sub>-C<sub>18</sub>シクロアルキル、C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>ヘテロシクロアルキル、C<sub>5</sub>-C<sub>18</sub>アリール、C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>ヘテロアリール又は不在であり；各R<sup>2</sup>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から約30であり；

mは1～20の整数であり；

R、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は場合により置換されており；

但し、(1)R<sup>2</sup>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<sup>2</sup>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]

を有する請求項1の表面多孔質材料。

【請求項15】

粒子ハイブリッドコアが式：

$$(SiO_2)_d / [(R)_p(R^1)_qSiO_t] \quad (II)$$

[式中、

R及びR<sup>1</sup>は各々独立してC<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>アルコキシ、C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>アルキル、C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>アルキル、C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>アルケニル、C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>アルキニル、C<sub>3</sub>-C<sub>18</sub>シクロアルキル、C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>ヘテロシクロアルキル、C<sub>5</sub>-C<sub>18</sub>アリール、C<sub>5</sub>-C<sub>18</sub>アリールオキシ又はC<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>ヘテロアリールであり；

dは0から約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]

を有する請求項1の表面多孔質材料。

【請求項16】

粒子ハイブリッドコアが式：

$$(SiO_2)_d / [R^2((R^1)_rSiO_t)_m] \quad (III)$$

[ 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、 $C_5 - C_{18}$  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 から約 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；並びに

$m$  は 1 ~ 20 の整数である]

を有する請求項 1 の表面多孔質材料。

【請求項 17】

粒子ハイブリッドコアが式：

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

[ 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。] を有する請求項 1 の表面多孔質材料。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、及び  $z \neq 0$  のとき、 $0.0003 \leq y/z \leq 500$  且つ  $0.002 \leq x/(y+z) \leq 210$  である。

【請求項 18】

粒子ハイブリッドコアが式：

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

[ 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。] を有する請求項 1 の表面多孔質材料。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。

【請求項 19】

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 18 のいずれか一項の表面多孔質材料。

【請求項 20】

多孔質シェル材料が多孔質シリカである請求項 1 から 18 のいずれか一項の表面多孔質材料。

【請求項 21】

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 18 のいずれか一項の表面多孔

質材料。

【請求項 22】

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 18 のいずれか一項の表面多孔質材料。

【請求項 23】

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 22 のいずれか一項の表面多孔質材料。

【請求項 24】

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 22 のいずれか一項の表面多孔質材料。

【請求項 25】

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 24 のいずれか一項の表面多孔質材料。

【請求項 26】

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 24 のいずれか一項の表面多孔質材料。

【請求項 27】

材料が真球度の高い球状コア形態である請求項 1 から 26 のいずれか一項の表面多孔質材料。

【請求項 28】

材料がロッド状コア形態である請求項 1 から 26 のいずれか一項の表面多孔質材料。

【請求項 29】

材料が湾曲ロッド状コア形態である請求項 1 から 26 のいずれか一項の表面多孔質材料。

【請求項 30】

材料がトロイド状コア形態である請求項 1 から 26 のいずれか一項の表面多孔質材料。

【請求項 31】

材料がダンベル状コア形態である請求項 1 から 26 のいずれか一項の表面多孔質材料。

【請求項 32】

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 26 のいずれか一項の表面多孔質材料。

【請求項 33】

同一サイズの完全多孔質シリカ粒子よりも熱伝導率が有意に高い請求項 1 から 32 のいずれか一項の表面多孔質材料。

【請求項 34】

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 35】

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 34 のいずれか一項の表面多孔質材料。

【請求項 36】

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 34 のいずれか一項の表面多孔質材料。

【請求項 37】

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 36 のいずれか一項の表面多孔質材料。

【請求項 38】

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 38 のいずれか一項の表面多孔質材料。

## 【請求項 39】

コアが  $0.5 \sim 10 \mu\text{m}$  の粒径である請求項 1 から 38 のいずれか一項の表面多孔質材料。

## 【請求項 40】

コアが  $0.8 \sim 5.0 \mu\text{m}$  の粒径である請求項 39 の表面多孔質材料。

## 【請求項 41】

コアが  $1.3 \sim 3.0 \mu\text{m}$  の粒径である請求項 40 の表面多孔質材料。

## 【請求項 42】

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 41 のいずれか一項の表面多孔質材料。

## 【請求項 43】

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 42 の表面多孔質材料。

## 【請求項 44】

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 43 の表面多孔質材料。

## 【請求項 45】

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 44 のいずれか一項の表面多孔質材料。

## 【請求項 46】

材料の平均粒径が  $1.1 \sim 5.0 \mu\text{m}$  である請求項 45 の表面多孔質材料。

## 【請求項 47】

材料の平均粒径が  $1.3 \sim 2.9 \mu\text{m}$  である請求項 46 の表面多孔質材料。

## 【請求項 48】

細孔が平均直径約  $25 \sim 600$  である請求項 1 から 47 のいずれか一項の表面多孔質材料。

## 【請求項 49】

細孔が平均直径約  $60 \sim 350$  である請求項 48 の表面多孔質材料。

## 【請求項 50】

細孔が平均直径約  $80 \sim 300$  である請求項 49 の表面多孔質材料。

## 【請求項 51】

細孔が平均直径約  $90 \sim 150$  である請求項 50 の表面多孔質材料。

## 【請求項 52】

平均細孔容積が約  $0.11 \sim 0.50 \text{ cm}^3 / \text{g}$  である請求項 1 から 51 のいずれか一項の表面多孔質材料。

## 【請求項 53】

平均細孔容積が約  $0.09 \sim 0.45 \text{ cm}^3 / \text{g}$  である請求項 52 の表面多孔質材料。

## 【請求項 54】

平均細孔容積が約  $0.17 \sim 0.30 \text{ cm}^3 / \text{g}$  である請求項 53 の表面多孔質材料。

## 【請求項 55】

細孔表面積が約  $10 \text{ m}^2 / \text{g}$  から  $400 \text{ m}^2 / \text{g}$  である請求項 1 から 54 のいずれか一項の表面多孔質材料。

## 【請求項 56】

細孔表面積が約  $15 \text{ m}^2 / \text{g}$  から  $300 \text{ m}^2 / \text{g}$  である請求項 55 の表面多孔質材料。

## 【請求項 57】

細孔表面積が約  $60 \text{ m}^2 / \text{g}$  から  $200 \text{ m}^2 / \text{g}$  である請求項 56 の表面多孔質材料。

## 【請求項 58】

更に表面修飾されている請求項 1 から 57 のいずれか一項の表面多孔質材料。

## 【請求項 59】

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 58 のいずれか一項の表面多孔質材料。

【請求項 60】

平滑面をもつ請求項 1 から 59 のいずれか一項の表面多孔質材料。

【請求項 61】

粗面をもつ請求項 1 から 59 のいずれか一項の表面多孔質材料。

【請求項 62】

表面多孔質材料の製造方法であって、

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；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

を含む前記方法。

【請求項 63】

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 62 の表面多孔質材料の製造方法。

【請求項 64】

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 63 の表面多孔質材料の製造方法。

【請求項 65】

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 62 から 64 のいずれか一項の表面多孔質材料の製造方法。

【請求項 66】

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；

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 62 から 65 のいずれか一項の表面多孔質材料の製造方法。

【請求項 67】

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 66 の方法。

【請求項 68】

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 66 の方法。

## 【請求項 69】

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 68 の方法。

## 【請求項 70】

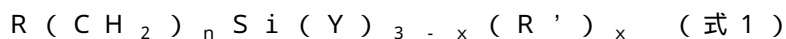
利用可能なハイブリッド有機基が酸化、交差メタセシス又は重合によりイオン性基を形成することができるアルケン基である請求項 68 の方法。

## 【請求項 71】

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 68 の方法。

## 【請求項 72】

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、 $n = 1 \sim 30$ 、有利には  $2 \sim 3$  であり；

$x$  は  $0 \sim 3$ 、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；

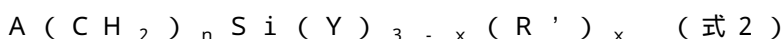
$R'$  は独立してアルキル、分岐アルキル、アリール又はシクロアルキル基を表し；

$m$  は  $2 \sim 6$  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 62 から 71 のいずれか一項の表面多孔質材料の製造方法。

## 【請求項 73】

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、 $n = 1 \sim 30$ 、有利には  $2 \sim 3$  であり；

$x$  は  $0 \sim 3$ 、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請求項 62 から 72 のいずれか一項の表面多孔質材料の製造方法。

## 【請求項 74】

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 61 から 73 のいずれか一項の表面多孔質材料の製造方法。

## 【請求項 75】

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 74 の方法。

## 【請求項 76】

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 7 2 から 7 5 のいずれか一項の表面多孔質材料の製造方法。

【請求項 7 7】

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 7 6 の方法。

【請求項 7 8】

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 7 6 から 7 7 のいずれか一項の方法。

【請求項 7 9】

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 7 6 から 7 7 のいずれか一項の方法。

【請求項 8 0】

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 7 6 から 7 9 のいずれか一項の方法。

【請求項 8 1】

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 8 0 の方法。

【請求項 8 2】

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 7 6 から 7 7 のいずれか一項の方法。

【請求項 8 3】

コポリマーが  $(PEO)_x (PPO)_y (PEO)_x$  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 の整数である請求項 8 2 の方法。

【請求項 8 4】

三元ブロックコポリマーが  $(PEO)_{20} (PPO)_{70} (PEO)_{20}$  を有する Pluronic (登録商標) P123 である請求項 8 3 の方法。

【請求項 8 5】

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請求項 7 6 から 8 4 のいずれか一項の方法。

【請求項 8 6】

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 7 6 から 8 5 のいずれか一項の方法。

【請求項 8 7】

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 76 から 86 のいずれか一項の方法。

【請求項 88】

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 76 から 87 のいずれか一項の方法。

【請求項 89】

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 76 から 88 のいずれか一項の方法。

【請求項 90】

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以上に維持する請求項 76 から 88 のいずれか一項の方法。

【請求項 91】

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 76 から 89 のいずれか一項の方法。

【請求項 92】

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 76 から 91 のいずれか一項の方法。

【請求項 93】

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請求項 76 から 92 のいずれか一項の方法。

【請求項 94】

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  $\mu$ L / 分の速度で添加する請求項 76 から 93 のいずれか一項の方法。

【請求項 95】

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請求項 76 から 94 のいずれか一項の方法。

【請求項 96】

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 76 から 95 のいずれか一項の方法。

【請求項 97】

酸、水もしくは有機溶媒による抽出、オゾン分解処理、 $< 500$  の熱処理又は500

～ 1 0 0 0 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 6 から 9 6 のいずれか一項の方法。

【請求項 9 8】

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 7 の方法。

【請求項 9 9】

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 6 2 から 9 8 のいずれか一項の表面多孔質材料の製造方法。

【請求項 1 0 0】

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 9 の方法。

【請求項 1 0 1】

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 9 の方法。

【請求項 1 0 2】

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 9 の方法。

【請求項 1 0 3】

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 9 から 1 0 2 のいずれか一項の方法。

【請求項 1 0 4】

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請求項 9 9 から 1 0 3 のいずれか一項の方法。

【請求項 1 0 5】

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  $\mu$ L / 分の速度で添加する請求項 1 0 3 の方法。

【請求項 1 0 6】

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請求項 99 から 105 のいずれか一項の方法。

【請求項 107】

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 106 の方法。

【請求項 108】

酸、水もしくは有機溶媒による抽出、オゾン分解処理、 $< 500$  の熱処理又は  $500 \sim 1000$  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 99 から 107 のいずれか一項の方法。

【請求項 109】

酸抽出、オゾン分解処理及び / 又は  $< 500$  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 99 から 108 のいずれか一項の方法。

【請求項 110】

式 X X :

( D )<sub>d</sub> ( E )<sub>e</sub> ( F )<sub>f</sub> ( 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 62 から 109 のいずれか一項の方法。

【請求項 111】

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 110 の方法。

【請求項 112】

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 110 の方法。

【請求項 113】

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請求項 110 の方法。

【請求項 114】

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

$(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_4 - \nu \text{Si}(\text{OR}^*)_\nu$  (式 X X b)

型のアルコキシシランから選択され、上記式中、

R<sup>\*</sup> 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、

ν は 1 ~ 4 の整数である

請求項 110 の方法。

【請求項 115】

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 114 の方法。

【請求項 116】

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。

【請求項 117】

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。

【請求項 118】

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。

【請求項 119】

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。

【請求項 120】

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であって、

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

を含む前記方法。

【請求項 121】

前記プロセスで 1 ~ 15 層を形成する請求項 62 から 120 のいずれか一項の方法。

【請求項 122】

2 ~ 5 層を形成する請求項 121 の方法。

**【請求項 1 2 3】**

1 ～ 2 層を形成する請求項 1 2 2 の方法。

**【請求項 1 2 4】**

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 6 2 から 1 2 4 のいずれか一項の表面多孔質材料の製造方法。

**【請求項 1 2 5】**

更に表面多孔質材料を表面修飾する工程を含む請求項 6 2 から 1 2 4 のいずれか一項の表面多孔質材料の製造方法。

**【請求項 1 2 6】**

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 2 5 の表面多孔質材料の製造方法。

**【請求項 1 2 7】**

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 . ) 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

を含む前記方法。

**【請求項 1 2 8】**

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 1 2 7 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 1 2 9】**

請求項 1 から 6 1 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 3 0】**

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 2 9 の分離装置。

**【請求項 1 3 1】**

分離装置が固相抽出、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請求項 1 3 0 の分離装置。

**【請求項 1 3 2】**

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 3 1 の分離装置。

**【請求項 1 3 3】**

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 6 1 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 3 4】**

a ) 充填材を受容するための内部チャンネル、及び

b ) 請求項 1 から 6 1 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 3 5】

請求項 1 から 6 1 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 3 6】

説明書が分離装置用である請求項 1 3 5 のキット。

【請求項 1 3 7】

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 3 6 のキット。