

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2018-530418

(P2018-530418A)

(43) 公表日 平成30年10月18日(2018.10.18)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO2F 1/42 (2006.01)	CO2F 1/42 B	4D025
CO2F 1/28 (2006.01)	CO2F 1/28 A	4D624
BO1J 20/26 (2006.01)	CO2F 1/28 B	4G066
BO1J 41/04 (2017.01)	CO2F 1/28 J	4G073
BO1J 41/14 (2006.01)	BO1J 20/26 A	4H049
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 45 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2018-504795 (P2018-504795)
 (86) (22) 出願日 平成28年7月26日 (2016.7.26)
 (85) 翻訳文提出日 平成30年3月23日 (2018.3.23)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2016/067790
 (87) 国際公開番号 W02017/017097
 (87) 国際公開日 平成29年2月2日 (2017.2.2)
 (31) 優先権主張番号 1557192
 (32) 優先日 平成27年7月28日 (2015.7.28)
 (33) 優先権主張国 フランス (FR)

(71) 出願人 500531141
 セントレ・ナショナル・デ・ラ・レシエル
 シェ・サイエンティフィック
 フランス F-75016 パリ セデッ
 クス16 リュ ミッシェル アンジュ
 3
 (71) 出願人 515085211
 ユニヴェルシテ ド モンペリエ
 フランス国, 34090 モンペリエ, リ
 ユ オーギュスト ブルソネ 163
 (71) 出願人 518026615
 アクセラ, サット ドゥ ラングドック
 ルシヨン (サット アクセラ)
 フランス国, 34095 モンペリエ, プ
 ラス ユージェーヌ バタイヨン
 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水の浄化の為の有機ケイ素物質

(57) 【要約】

本発明の主題は、放射性核種、鉍物性アニオン、アニオン性分子及び負に帯電した染料又は活性成分を水性溶液から除去する為に多孔性又は非多孔性の有機ケイ素物質を使用する方法であり、該有機ケイ素物質の構造は複数の繰り返し単位で形成されており、各繰り返し単位が、アンモニウム、イミダゾリウム、グアニジウム、ピリジニウム及びホスホニウムから選ばれる少なくとも1つの正に帯電した実体を含み、且つ少なくとも2つのケイ素-炭素結合によってケイ素ネットワーク中に取り込まれていることを特徴とする。本発明はまた、各繰り返し単位中に、少なくとも1つのベンジル基、1つの4-フェニルベンジル基又は1つのスチレン基を含む新規な有機ケイ素物質に関する。

【選択図】 図9

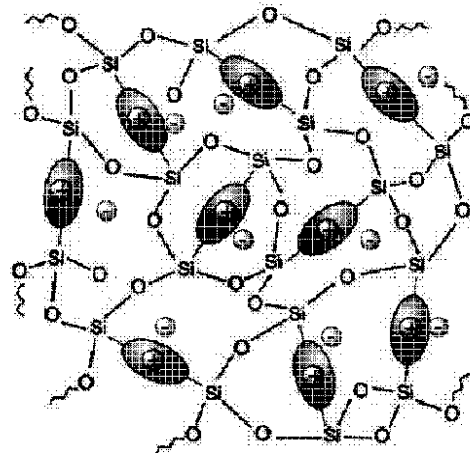


Figure 9

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

放射性核種、鉍物性アニオン、アニオン性分子及び負に帯電した染料又は活性成分を水性溶液から除去する為に有機ケイ素物質を使用する方法であって、該有機ケイ素物質の構造は複数の繰り返し単位で形成されており、各繰り返し単位が、アンモニウム、イミダゾリウム、グアニジウム、ピリジニウム及びホスホニウムから選ばれる少なくとも1つの正に帯電した実体を含み、且つ少なくとも2つのケイ素 - 炭素結合によってケイ素ネットワーク中に取り込まれていることを特徴とする、上記方法。

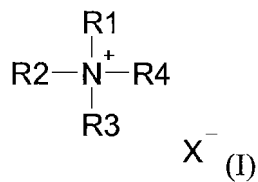
【請求項 2】

繰り返しパターンが、下記から選ばれる前駆体及びそれらの混合物から生じたものであることを特徴とする、請求項1に記載の方法：

10

下記の式(I)によって表される前駆体：

【化 1】

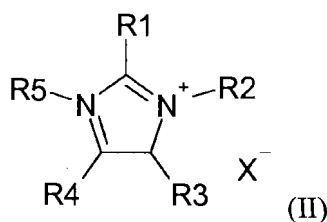


20

ここで、R1、R2、R3及びR4は互いに独立して、水素原子、ベンジル基、4-フェニルベンジル基、スチレン基又は(C₁~C₁₂)アルキル基、例えば(C₃~C₁₁)アルキル基、を表し、該アルキル基は任意的に、上記に定義された通りのトリアルコキシシリル基によって置換されていてもよく、R1基、R2基、R3基及びR4基の少なくとも2つはトリアルコキシシリル基を含み、及びR1基、R2基、R3基及びR4基のせいぜい1つは、ベンジル基、4-フェニルベンジル基又はスチレン基であり、及びX⁻はハライドを表す、

下記の式(II)によって表される前駆体：

【化 2】



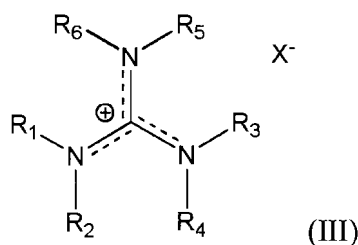
30

ここで、R1、R2、R3、R4及びR5は互いに独立して、水素原子、又は上記に定義された通りのトリアルコキシシリル基によって任意的に置換されていてもよい(C₁~C₁₂)アルキル基、例えば(C₃~C₁₁)アルキル基、を表し、R1基、R2基、R3基、R4基及びR5基の少なくとも2つはトリアルコキシシリル基を含み、及びX⁻はハライドを表す、

40

下記の式(III)によって表される前駆体：

【化 3】

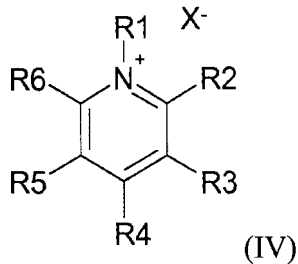


50

ここで、R1、R2、R3、R4、R5及びR6は互いに独立して、水素原子、又は上記に定義された通りのトリアルコキシシリル基によって任意的に置換されていてもよい(C₁~C₁₂)アルキル基、例えば(C₃~C₁₁)アルキル基、を表し、R1基、R2基、R3基、R4基、R5基及びR6基の少なくとも2つはトリアルコキシシリル基を含み、及びX⁻はハライドを表す、

下記の式(IV)によって表される前駆体：

【化4】



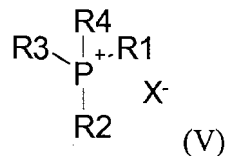
10

ここで、R1、R2、R3、R4、R5及びR6は互いに独立して、水素原子、又は上記に定義された通りのトリアルコキシシリル基によって任意的に置換されていてもよい(C₁~C₁₂)アルキル基、例えば(C₃~C₁₁)アルキル基、を表し、R1基、R2基、R3基、R4基、R5基及びR6基の少なくとも2つはトリアルコキシシリル基を含み、及びX⁻はハライドを表す、及び

20

下記の式(V)によって表される前駆体：

【化5】



ここで、R1、R2、R3及びR4は互いに独立して、水素原子、又は上記に定義された通りのトリアルコキシシリル基によって任意的に置換されていてもよい(C₁~C₁₂)アルキル基、例えば(C₃~C₁₁)アルキル基、を表し、R1基、R2基、R3基及びR4基の少なくとも2つはトリアルコキシシリル基を含み、及びX⁻はハライドを表す。

30

【請求項3】

該前駆体が下記から選ばれることを特徴とする、請求項2に記載の方法

- トリス(3-(トリアルコキシシリル)プロピル)メチルアンモニウムハライド、及び特にトリス(3-(トリメトキシシリル)プロピル)メチルアンモニウムハライド及び特にそのヨウ化物、

- トリス(3-(トリアルコキシシリル)プロピル)アンモニウムハライド、及びテトラキス(3-(トリアルコキシシリル)プロピル)メチルアンモニウムハライド及び特にそのヨウ化物、並びに特にトリス(3-(トリメトキシシリル)プロピル)アンモニウムハライド及び特にそのヨウ化物、並びにテトラキス(3-(トリメトキシシリル)プロピル)メチルアンモニウムハライド及び特にそのヨウ化物、

40

- トリス(3-(トリアルコキシシリル)プロピル)ベンジルアンモニウムハライド、トリス(3-(トリアルコキシシリル)プロピル)(4-スチリル)アンモニウムハライド、並びにトリス(3-(トリアルコキシシリル)プロピル)(4-ピフェニル)アンモニウムハライド、及び特にトリス(3-(トリメトキシシリル)プロピル)ベンジルアンモニウムハライド及び特にその塩化物、トリス(3-(トリメトキシシリル)プロピル)(4-スチリル)アンモニウムハライド及び特にその塩化物、並びにトリス(3-(トリメトキシシリル)プロピル)(4-ピフェニル)アンモニウムハライド及び特にその塩化物、

- 1,3-(3-(トリアルコキシシリル)プロピル)-1H-イミダゾール-3-イウムハライド及

50

び特にそのヨウ化物、並びに特に1,3-(3-(トリエトキシシリル)プロピル)-1H-イミダゾール-3-イウムハライド及び特にそのヨウ化物、

- N-(1,3-ジメチルイミダゾリジン-2-イリデン)-N,N-[ビス(3-(トリアルコキシシリル)プロピル)-1-アミニウムハライド及び特にそのヨウ化物、並びに特にN-(1,3-ジメチルイミダゾリジン-2-イリデン)-N,N-[ビス(3-(トリエトキシシリル)プロピル)-1-アミニウムハライド及び特にそのヨウ化物、

- 1,4-(3-(トリアルコキシシリル)プロピル)ピリジニウムハライド及び特にそのヨウ化物、並びに特に1,4-(3-(トリエトキシシリル)プロピル)ピリジニウムハライド及び特にそのヨウ化物、

- テトラキス(3-(トリアルコキシシリル)プロピル)ホスホニウムハライド及び特にテトラキス(3-(トリメトキシシリル)プロピル)ホスホニウムハライド、及び

- それらの混合物。

【請求項 4】

該有機ケイ素物質は、粒子の形態で、特に粉末、粒、ビーズ又はモノリスの形態で、より特にはビーズ又はモノリスの形態で、用意され、該粒子の寸法は、50nm～5cm、特に200nm～2nm、例えば100nm～250µm、であり、特に、50nm～50µm、特に200nm～5µm、特に100nm～1µm、の寸法の粉末の形態において、又は5mm～5cm、特に5mm～2cm、及びより特には10mm～2cm、の寸法のモノリスの形態において用意されることを特徴とする、請求項1～3のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 5】

吸着容量が、0.5mmol/g超、特に0.5～4mmol/g、及びより特には1～3.5mmol/g、であることを特徴とする、請求項1～4のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 6】

該有機ケイ素物質が孔を含むことを特徴とする、請求項1～5のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 7】

該孔が、組織化されていない又は組織化された様式で、特に周期的組織に従って、配置されていることを特徴とする、請求項6に記載の方法。

【請求項 8】

該有機ケイ素物質が、アニオン性、カチオン性又は非イオン性の界面活性剤の存在下において、及びより特にはアニオン性の界面活性剤の存在下において、加水分解/縮合工程を用いることによって調製されたものであることを特徴とする、請求項6又は7に記載の方法。

【請求項 9】

中央値孔直径D50として表される平均孔寸法が、5～5µm、例えば5～2nm、例えば2～50nm、又は例えば50nm～5µm、又は例えば1～15nm、及びより特には1.5～8nm、であることを特徴とする、請求項6～8のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 10】

該物質が、0.3～3cm³/g、及び例えば0.4～2.5cm³/g、の孔容積を示すことを特徴とする、請求項6～9のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 11】

該有機ケイ素物質の吸着動力学は、該物質がその最大容量の90%に2時間未満で、特に80%に1時間未満で、達するようなものであることを特徴とする、請求項1～10のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 12】

水の処理、工業廃水の処理、汚染物、例えば金属、ポリオキソアニオン、及び/又は染料及び医薬活性成分から選ばれる有機分子、の保持から選択されることを特徴とする、請求項1～11のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 13】

該汚染物が下記から選択される、請求項12に記載の方法：

10

20

30

40

50

(i)クロム酸イオン、ヒ酸イオン、チオシアン酸イオン、硝酸イオン、塩化物イオン、ヨウ化物イオン、臭化物イオン、及び過塩素酸イオンから選ばれる鉱物性アニオン、

(ii)アニオン性分子、例えば殺虫剤、例えばジクロロフェノキシ酢酸又はスルホメツロンから選ばれる殺虫剤、

(iii)コチニールレッド、メチルオレンジ、オレンジII、オレンジG、アシッドブルー-45、アシッドブルー-25、カルミン酸、及びアリザリンイエロー-Rから選ばれる、負に帯電した染料、及び

(iv)パラ-アミノサリチル酸塩、ジクロフェナク、ペニシリンG、ナテグリニド、イブプロフェン、インドメタシン、及びジアニオン性カルベニシリンから選ばれる、負に帯電した活性成分。

10

【請求項14】

核の利用から生じる及び放射性核種型の汚染物保持における廃水の処理から選ばれ、該放射性核種が、下記の元素I、Se、Mo、Tc、Cr及びSbの種々の形態から選ばれることが可能であることを特徴とする、請求項1~11のいずれか一項に記載の方法。

【請求項15】

注入バッグを用いて又は膜若しくはフィルムをまた用いて、静的形態で又は処理カラム中での連続的循環を伴う動的形態で、カラム上で実行されることを特徴とする、請求項1~14のいずれか一項に記載の方法。

【請求項16】

請求項2に記載の式(1)の前駆体から出発する加水分解/縮合によって調製される有機ケイ素物質、ここで、R1、R2、R3及びR4は互いに独立して、水素原子、ベンジル基、4-フェニルベンジル基、スチレン基又は(C₁~C₁₂)アルキル基、例えば(C₃~C₁₁)アルキル基、を表し、該アルキル基は任意的に、上記に定義された通りのトリアルコキシシリル基によって置換されていてもよく、R1基、R2基、R3基及びR4基の少なくとも2つはトリアルコキシシリル基を含み、及びR1基、R2基、R3基及びR4基の1つはベンジル基、4-フェニルベンジル基又はスチレン基であり、及びX⁻はハライドを表す、上記有機ケイ素物質。

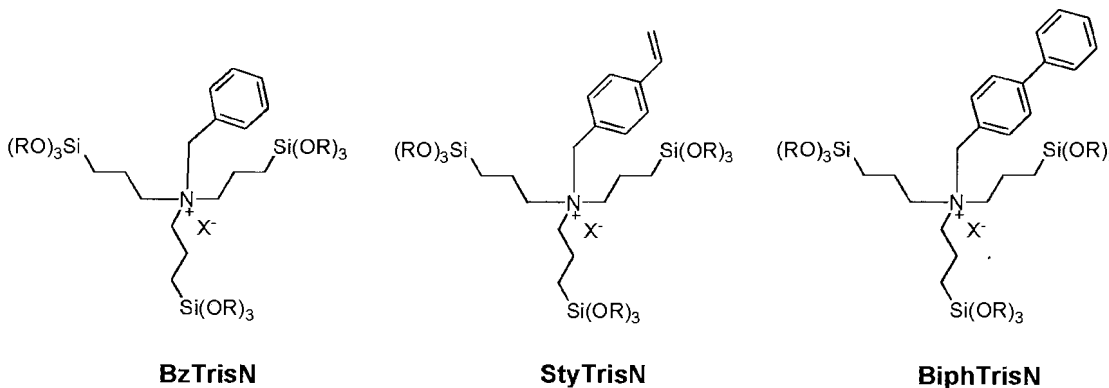
20

【請求項17】

下記の3つの前駆体のうちの1つから調製される、請求項16に記載の有機ケイ素物質：

【化6】

30



40

ここで、Rは、メチル基、エチル基又はイソプロピル基を表し、及びX⁻はハライドを表し、特にトリス(3-(トリメトキシシリル)プロピル)ベンジルアンモニウムハライド、及びより特にはその塩化物、トリス(3-(トリメトキシシリル)プロピル)(4-スチリル)アンモニウムハライド、及びより特にはその塩化物、並びにトリス(3-(トリメトキシシリル)プロピル)(4-ビフェニル)アンモニウムハライド、及びより特にはその塩化物、から選択される、上記有機ケイ素物質。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

50

本発明は、水の浄化の分野、及び特に放射性核種の収着の分野又はアニオン性実体、例えば鉱物性アニオン、アニオン性分子及び負に帯電した染料又は活性成分、の収着の分野に関する。

【0002】

従って、本発明は、汚染性アニオン性実体及びまた放射性核種を除去することを目的として、水の処理、特に工業廃水又は核の利用から生じる廃水の処理、において有利である。

【背景技術】

【0003】

水の化学的汚染の問題は、あらゆる産業部門にとって不安の重大な原因及び優先的な挑戦となっている。前処理又は一次処理とは別に、二次処理（すなわち精製）方法のうち、2つの種類の方法、すなわち生分解方法及び物理化学的方法、が挙げられる。後者の場合、物理的ろ過方法又は膜ろ過方法、慣用的な又は進歩した酸化方法、及び特に吸着技術、が言及される。

【0004】

イオン交換樹脂は慣用的には、水を汚染除去する為に、特にイオン性実体、及びより特にアニオン性実体、を除去する目的で水を汚染除去する為に、用いられる。

【0005】

これは、潜在的に危険な汚染性実体(染料、クロム、ヒ素、シアン化物、フッ化物、フルオロホウ酸塩、医薬活性成分、内分泌攪乱物質、幾つかの殺虫剤など)又は危険性が低い非常に大量に放出される製品(硝酸塩、硫酸塩、リン酸塩など)の多様性の観点から、アニオン交換体にアクセスすることが決定要因であるためである。

【0006】

それ故に、今日までに、ポリ(スチレン)/ポリ(ジビニルベンゼン)型の樹脂、特にローム・アンド・ハース(Rohm and Haas)によって販売されているアンバーライト(Amberlite)(IRA96及びIRA67又はまたIRN78)型の樹脂、が特に使用される。この型の樹脂はそれらの可逆性の結果として評価され、従って吸着能力を有する物質及び吸着物の両方を再利用する可能性を開く。

【0007】

当業者は、これらの慣用的な物質と比較して、アニオン性実体についての高められた吸着容量を有する物質を絶えず探し求めていることが判明している。

【0008】

その上、入手可能な物質を有する必要性があり、その化学的安定性は、通常使用されるイオン交換樹脂と比較して改善される。

【0009】

所与のアニオン性実体に関する選択性の観点における改善又はアニオン交換動力学の点における改善がまた、進行中の懸念事項である。

【0010】

その上、孔の直径が2~50nmである(IUPAC分類に従う)或るメソポーラスシリカを種々の核の利用、例えばイオン性実体の保持、において使用することが知られている。

【0011】

特に、幾つかのメソポーラスシリカがこの目的の為に、特にそれらの物理化学的特性を調整する目的の為に、及び特にそれらの関連付けられた吸着容量を調整する目的の為に、過去において機能化されてきている。

【0012】

言い換えれば、有機化学の有機機能性バリエーションの可能性と、シリカ系無機基質の安定性及び堅牢性の利点とを組み合わせる目的の為に、これらの無機基質に有機成分を導入する為の解決策を見つけだす試みがすでになされてきている。

【0013】

文献において最も広く記載されている3つの機能性経路は、下記の通りである：

10

20

30

40

50

(i) ポスト合成グラフティング；言い換えれば、メソポーラス物質が、それが合成された後に、孔の表面で改質される、

(ii) 共縮合；言い換えれば、所望の改質に対応するシリカ及び有機ケイ素前駆体が同時に縮合される、及び

(iii) 物質の唯一の供給源としてのビスシリル化オルガノシラン(「架橋オルガノシリカ前駆体」)を用いることによってペリオディック(periodic)有機ケイ素メソポーラス物質を製造すること。

【0014】

これらのハイブリッドシリカの全ては、文献においてPMO(周期性メソポーラス有機シリカ: Periodic Mesoporous Organosilica)として記載されている。これらのPMOのうち、イオン性基を示すものは、「i-シリカ(i-silica)」又は「イオノシリカ(ionosilica)」と呼ばれている。

10

【0015】

活性物質の制御された放出における使用における第四級アンモニウムの官能基を含むメソポーラスシリカを開示する米国特許8252337号が特に言及されうる。

【0016】

水の処理における或るメソポーラスシリカの用途が、特にオキシアニオンの除去による除染の目的の為に、下記の文献に記載されている: (Walcarious等, 「Mesoporous organosilica adsorbents: nanoengineered materials for removal of organic and inorganic pollutants」, J. Mater. Chem., 2010年, 第20巻, 第4478~4511頁)。

20

【0017】

しかしながら、上記の2つの「共縮合及びポストグラフティング」の代替案において報告されている通りの機能化は、該物質の表面でのみ導入される。事実上、表面基を有するこれらの機能化された物質に関して、表面基の密度及びそれらの分布における均一性及びまたそれらのアクセシビリティが、苦勞して再び調整可能である。加えて、水熱安定性は最適ではなく、及び脱着/再生サイクル中の浸出が頻繁に観察される欠点である。

【0018】

その上、S. El Hankari等, 「Pore size control and organocatalytic properties of nanostructured silica hybrid materials containing amino and ammonium groups」, J. Mater. Chem., 2011年, 第21巻, 第6948~6955頁から、上記に述べられた先行技術の物質の全てと比較して新規な物質が知られており、それは、該物質を形成する各繰り返し単位において、周囲のケイ素ネットワークに共有結合された少なくとも1つのアンモニウム、イミダゾリウム又はグアニジウムを含む混合された無機/有機性の非常に特異的な構造によって特徴付けられる。一方、本論文において記載されている用途は、排他的に有機触媒的性能品質に関する。この論文は、該物質の他の技術的用途に関して完全に沈黙している。

30

【0019】

B. Lee等, 「Synthesis and Characterization of Periodic Mesoporous Organosilicas as Anion Exchange Resins for Perrhenate Adsorption」, Langmuir, 2005年, 第21巻, 第5372~5376頁から、過レニウム酸アニオンについての交換樹脂としてのN-(3-トリエトキシシリルプロピル)-N'-(3-トリメトキシシリルプロピル)-4,5-ジヒドロイミダゾリウムヨウ化物前駆体から合成された物質がまた知られている。しかしながら、報告された吸着容量は非常に低い1.85mgのRe/g(10 µmol/gに等しい)であり、従って微量形態におけるこの特定のアニオンの除去のみが記載されている。

40

【0020】

最近、本発明者等は、アンモニウム、イミダゾリウム、グアニジウム、ピリジニウム又はホスホニウムから選ばれる少なくとも1つの正に帯電した実体を含む前駆体から調製された混合された無機/有機性の有機ケイ素物質が、特に0.5mmol/gよりも大きい吸着容量でアニオン性実体又は放射性核種を除去する際に有効であることを示すことを見つけた。

【0021】

50

特に、それらの非常に親水性の性質は、それらを水性溶液又は廃水内で使用されることを許す。

【0022】

具体的には、本発明の目的は、繰り返しのブロックまたは単位で形成された、イオノシリカ型の多孔性又は非多孔性の有機ケイ素物質であって、各繰り返し単位が、アンモニウム、イミダゾリウム、グアニジウム、ピリジニウム又はホスホニウムから選ばれる少なくとも1つの正に帯電した実体を含み、且つ少なくとも2つのケイ素 - 炭素結合によってケイ素ネットワーク中に組み込まれており、上に述べた全ての要件を効果的に満たすことが可能であるところの上記有機ケイ素物質の使用を提供することである。

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0023】

本発明の主題は、放射性核種、鉱物性アニオン、アニオン性分子及び負に帯電した染料又は活性成分を水性溶液から除去する為に有機ケイ素物質を使用する方法であり、該有機ケイ素物質の構造は複数の繰り返し単位で形成されており、各繰り返し単位が、アンモニウム、イミダゾリウム、グアニジウム、ピリジニウム又はホスホニウムから選ばれる少なくとも1つの正に帯電した実体を含み、且つ少なくとも2つのケイ素 - 炭素結合によってケイ素ネットワーク中に取り込まれていることを特徴とする。

【0024】

そのような物質の使用は、可逆的であり、且つ従って該物質のリサイクルを可能にするという利点を最初に示す。その上、高い保持容量が観察されることができた。迅速な交換動力学(kinetics)がまた、本発明に従う物質の利点である。最後に、合成に関する単純性は、本発明の他の大きな利点である。

【図面の簡単な説明】

【0025】

【図1】実施例1において調製された物質の77KでのN₂吸着 - 脱着等温線(黒色ドット, 吸着ブランチ、灰色ドット, 脱着ブランチ)。

【図2】実施例2において調製された9つの物質の77KでのN₂吸着 - 脱着等温線。

【図3】実施例2において調製されたイオノシリカ1、4及び7のX線回折。

【図4】実施例2において調製されたイオノシリカ物質1及び2のSEM画像及びTEM画像。

【図5】実施例2において調製された通りのイオノシリカ物質1のクロム酸アニオン(chromate anions)の吸着 / 保持等温線、及び慣用的なアニオン交換樹脂を用いての保持の比較。

【図6】実施例2において調製された通りの3つのイオノシリカ1、4及び7でのクロメートアニオンについての吸着 / 保持の動力学。

【図7】実施例2において調製されたイオノシリカ物質1及び2のパラ - アミノサリチル酸塩に関する吸着容量を表す曲線。

【図8】実施例2において調製されたイオノシリカ物質1及び2のメチルオレンジに関する吸着容量。

【図9】構造化されていない有機ケイ素物質の図表示。

【図10】ナノ構造化されたメソ多孔性イオノシリカ物質の図表示。

【図11】機能化されたイオノシリカの表面(左側)及びハイブリッドイオノシリカの表面(右側)の概略図。

【図12】実施例5において調製された物質SHS / BzTrisN、SHS / StyTrisN、及びSHS / BiPhTrisNの77KでのN₂吸着 - 脱着等温線。

【図13】実施例5において調製された物質SHS / BzTrisN及びSHS / StyTrisNのSEM画像及びTEM画像。

【図14】超臨界のCO₂を用いて抽出する前及び後で、実施例6において調製された通りのモノリスの写真。

【図15】超臨界のCO₂による抽出を用いて、実施例6において調製された該物質の77Kで

10

20

30

40

50

の N_2 吸着 - 脱着等温線(黒色ドット, 吸着ブランチ、灰色ドット, 脱着ブランチ)。

【図16】フラッシュ焼結によって得られたペレットに関して、実施例6において調製された該物質の77Kでの N_2 吸着 - 脱着等温線(黒色ドット, 吸着ブランチ、灰色ドット, 脱着ブランチ)。

【発明を実施するための形態】

【0026】

本発明に従う以下に詳細に記載されている有機ケイ素物質はまた、「イオノシリカ」とも呼ばれる。

【0027】

「イオノシリカ」又は「イオノシリカ物質」は、本発明の文脈において、共有結合によりケイ素ネットワークに結合されたイオン性サブ構造を含むケイ素ベース固体を意味すると理解される。

【0028】

「ハイブリッド」は、それによって言及される物質が無機成分及び有機成分を含むことを意味すると理解される。

【0029】

「ケイ素ネットワーク」は、Si-O-Si結合によって形成され且つアルコキシシリル基から出発する加水分解及び縮合反応によって調製される三次元ネットワークを意味すると理解される。テトラアルコキシシリル前駆体、例えばテトラメトキシシランTMOS(tetramethoxysilane)、又はテトラエトキシシランTEOS(tetraethoxysilane)、の場合、これらの反応は正式に、 SiO_2 化学量論のネットワークの形成を結果として生じる。ハイブリッドシリカの場合、トリアルコキシシリル基を有する有機前駆体を使用することは、ケイ素 - 炭素結合によりケイ素ネットワーク内に有機基を取り込むこと、その結果として有機ケイ素物質を形成することを可能にする。

【0030】

一般的に、本発明に従う有機ケイ素物質は、Techniques de l'Ingenieur handbook by F. Rouquerol等., 第1050-1頁 / 第1050-24頁(Texture des materiaux pulverulents ou poreux, Techniques de l'Ingenieur, 2003年3月10日)の章「Texture des materiaux pulverulents ou poreux」[Texture of pulverulent or porous materials]において記載された方法に従い特徴付けられうる。

【0031】

ハイブリッドイオノシリカ物質

【0032】

本発明の文脈において使用されうるハイブリッドイオノシリカ物質は、少なくとも1つの前駆体から出発する加水分解 / 縮合工程によって得られ、且つ「繰り返し単位」としても知られているサブ構造又はブロックから形成される。

【0033】

各繰り返し単位は、アンモニウム、イミダゾリウム、ピリジニウム、グアニジウム又はホスホニウムから選ばれる少なくとも1つの正に帯電した実体を含み、且つ少なくとも2つのケイ素 - 炭素結合によってケイ素ネットワーク中に取り込まれている。

【0034】

言い換えれば、アンモニウム、イミダゾリウム、グアニジウム、ピリジニウム又はホスホニウムと少なくとも2つの加水分解性トリアルコキシシリル基とを含む少なくとも1つのトリシリル化カチオン性前駆体から出発する加水分解 / 縮合による合成は、少なくとも2つのケイ素 - 炭素結合によりケイ素ネットワーク中に取り込まれる正に帯電したイオン性ブロックから形成される物質の形成を結果として生じる。

【0035】

そのようなハイブリッドイオノシリカ物質は、図9において図式的に表されている。特に、正に帯電した実体が該物質の本体中に実際に分布されていることがわかる。その上、図11は、表面 - 機能化されたイオノシリカ(左側)と本発明に従うハイブリッドイオノシリ

10

20

30

40

50

カ(右側)との間の主要な構造的相違を示す。

【0036】

本発明に従うイオノシリコン物質は、粒子の形態で用意されうる。特に、粉末、粒、ビーズ又はモノリスが挙げられうる。これら粒子の寸法は、50nm~5cm、特に200nm~2mm、例えば100nm~250 μ m、でありうる。

【0037】

本発明の特定の実施態様に従うと、イオノシリコン物質は、粒、ビーズ又はモノリスの形態で、及びより特にはなおビーズ又はモノリスの形態で、用意される。

【0038】

本発明の文脈において、「モノリス」は、合成条件に従って変化しうる形状及び寸法を伴う自己担持化巨視的対象物(self-supported macroscopic object)を意味すると理解される。該モノリス又は該ビーズは、異なる経路によって得られうる。

10

【0039】

本発明の特定の実施態様に従うと、該モノリス又は該ビーズは、フラッシュ焼結(SPSとしても知られている)のおかげで粉末に関して成形することによって得られうる。この調製経路が、実施例6において示されている。

【0040】

本発明の他の特定の実施態様に従うと、該モノリス又は該ビーズは、溶媒ベースの相中のゾル-ゲル経路によって、多相媒体における合成によって(ストーバー(Stober)法若しくはエマルジョン相中で若しくは添加剤の使用によって)、又は超臨界のCO₂における溶媒抽出によって直接的に得られうる。

20

【0041】

特に有利な実施態様に従うと、該モノリス又は該ビーズは、超臨界のCO₂における溶媒抽出による溶媒ベース相におけるゾル-ゲル経路によって直接的に得られうる。この調製経路が、実施例6において示されている。

【0042】

本発明の特定の実施態様に従うと、該物質は粉末形態で用意され、且つ50nm~50 μ m、特に200nm~5 μ m、特に100nm~1 μ m、の寸法を示しうる。

【0043】

本発明の他の特定の実施態様に従うと、該物質は、モノリスの形態で用意され且つ5mm~5cmの寸法を示しうる。例として、5mm~2cm、特に10mm~2cm、の寸法を示すモノリスが特に言及されうる。

30

【0044】

これらの粒子の寸法は例えば、レーザー光散乱によって、静的若しくは動的散乱によって、又は当業者に周知の方法に従う顕微鏡検査(光学、共焦点、走査電子、又は透過電子)によって測定されうる。

【0045】

該物質のこの粒子の形態は、その全体において採られる該物質の自然な多孔性を結果として生じる。粉末の粒間に残る空隙(粒間の孔)は、その充填に依存し、且つ該粉末の特徴でない。

40

【0046】

有機ケイ素材料の表面の広がり(一般的に「面積」として知られている)は通常、1グラムの固体に関連している(比表面積(specific surface)又は比表面積(specific surface area)又質量表面積[m².g⁻¹])。

【0047】

多孔性は、本発明の文脈において、個体V_{p,t}+V_s(ここでV_sは、該物質が密である場合、すなわち非多孔性である場合に、該物質によって占有される体積である)によって明らかに占有される総容積に対する総孔容積V_{p,t}(開放気孔率に、閉気孔率に、及び粒状内気孔率に対応する)の比として定義される。

【0048】

50

孔容積及び比表面積は、蒸気吸着方法によって測定されうる。

【0049】

比表面積の測定及び多孔性の測定

【0050】

適切な温度での脱気後、ガス吸着 - 脱着等温線が、相対ガス圧力(P/P_0) (P : ガスの平衡圧力、及び P_0 : ガスの飽和蒸気圧)の関数として且つ所定の温度について、既知の重量又は体積の物質の表面上に吸着されたガスの量の測定によって得られる曲線を測定してプロットすることにより生成される。この測定は例えば、マイクロメリティックス(Micromeritics)社によって販売されているASAP2020モデルの装置で実行されうる。

【0051】

単層での体積は、この曲線から決定される(B点法(point B method)又はBETモデル)。

【0052】

次に、比表面積は、所与の分子及び所与の温度(-195.8 で N_2 について16.26、-195.8 でKrについて14.40; -195.8 でArについて13.80、20 で H_2O について10.60又は14.80、20 で CO_2 について18.5、-140 で CH_4 について18.10)について、プローブ分子のかさ高さを考慮することによって計算されうる。該孔容積は、飽和でのガス吸着等温線から計算されうる。

【0053】

本発明に従う物質は、特には上記の方法によって計算され、10~2000 m^2/g 、特に15~1600 m^2/g 、及びより特にはなお20~1600 m^2/g の比表面積を示しうる。

【0054】

好ましい実施態様に従うと、該物質が構造化剤(テンプレート)で調製され及び孔を含む場合に、比表面積は有利には、100~1600 m^2/g 、特に200~1300 m^2/g 、でありうる。

【0055】

合成

【0056】

本発明の文脈において使用されうる材料は、アミン、イミダゾール、ピリジン、グアニジン又はホスフィンから選ばれる少なくとも1つの実体を含む正に帯電できる少なくとも1つの官能基と少なくとも2つの加水分解性トリアルコキシシリル基とを含む少なくとも1つの前駆体の加水分解/重縮合反応を介する「ボトムアップ」アプローチによって合成されうる。

【0057】

「イオノシリカ物質は、前駆体の混合物から合成されうる。

【0058】

以下の一般的な合成工程は、限定することを意図されるものでない。該合成は、アンモニウム、イミダゾリウム、グアニジウム、ピリジニウム及びホスホニウムから選ばれる少なくとも1つの実体と少なくとも2つの加水分解性トリアルコキシシリル基とを含む少なくとも1つの前駆体の使用に基づく。

【0059】

1以上の前駆体が、水性溶液中に攪拌しながら導入されてもよく、それは引き続き、静的条件下で、1~14、特に1~12、であることができるpH値で、50~95、特に60~90、特に70~80、に引き続き加熱されうる。

【0060】

pHは、例えばリン酸塩、炭酸塩、HEPES、TRIS、HCl、 CH_3COOH 、NaOH、KOH又は NH_4OH の種類のパッファから選ばれる、パッファ又は強酸又は強塩基によって調製されうる。

【0061】

該水性溶液はさらに、アルコール、特にはエタノール、メタノール又はイソプロパノール、を含みうる。

【0062】

加熱後に得られた生成物は、濾過によって回収され、そして例えば40~120、特には6

10

20

30

40

50

0~100、の温度で、6~72時間、特に12~24時間、空气中で、乾燥されうる。

【0063】

この段階が終わると、粉末形態の粒子が得られる。

【0064】

特にビーズ又はモノリスを得るために、このようにして1以上の追加の段階によって得られた粉末を転化することがまた有利でありうる。

【0065】

従って、追加の段階として、合成、ペレット化及び焼結の間の直接成形が言及されうる。

【0066】

本発明の好ましい実施態様に従うと、モノリスを得ることをターゲットとする追加の段階が好ましい。この実施態様は、例えば下記に詳しく述べられている、該物質の望ましい特性、例えば吸着容量、動力学性能及び親水性、の保存を促進するという利点を示す。

【0067】

前駆体

【0068】

本発明の文脈において使用されうる前駆体は、正に帯電できる少なくとも1つの原子を含む。この原子は、窒素又はリンでありうる。

【0069】

より特に、本発明の文脈において、該前駆体は、少なくとも1つのアンモニウム、イミダゾリウム、ピリジニウム、グアニジウム又はホスホニウムと少なくとも2つの加水分解性トリアルコキシシリル基を含むカチオン性シリル化前駆体から選ばれる。

【0070】

特に、該前駆体は、2つ、3つ又は4つの加水分解性トリアルコキシシリル基を含みうる。

【0071】

前駆体の合成は、当業者に知られているイオン性液体の化学に依存し、及び一般的に、塩基(アミン、イミダゾール、ピリジン、グアニジン、ホスフィン)及び(P. Wasserscheid 及び T. Welton(Eds.), *Ionic Liquids in Synthesis*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2002年, 第9~12頁中の)アルキルハライドを含む求核置換型の反応を含む。

【0072】

それは、完成した物質において交換体としてその後作用する正に帯電した実体である。言い換えれば、該物質が1以上の汚染性分子を含む水性溶液と接触するときに、吸収剤、特に1以上の汚染性分子、が該物質と相互作用することがこの交換基にある。

【0073】

本発明の意味内で、「加水分解性トリアルコキシシリル基」は、アルコキシ基から、特に(C₁~C₃)アルコキシ基から、選ばれる3つの加水分解性基を有する架橋性シラン型の基である。これらのアルコキシ基は有利には、メトキシ基、エトキシ基及びイソプロポキシ基から選ばれうる。簡単化の為に、語「トリアルコキシシリル基」及び「加水分解性トリアルコキシシリル」は、本明細書中で区別無しに使用される。

【0074】

以下の説明では、下記に従う：

- アルキル基は、直鎖状又は分枝状であってもよく、及び好ましくは直鎖状である。
- ハライドは、ヨウ化物、塩化物、臭化物又はフッ化物から選ばれうる。

【0075】

特定の実施態様に従うと、前駆体は下記の式(1)によって表されうる：

【0076】

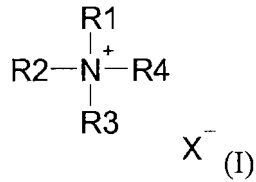
10

20

30

40

【化1】



【0077】

ここで：

R1、R2、R3及びR4は互いに独立して、水素原子、ベンジル基、4-フェニルベンジル基、スチレン基又は(C₁~C₁₂)アルキル基、例えば(C₃~C₁₁)アルキル基、を表し、該アルキル基は任意的に、上記に定義された通りのトリアルコキシシリル基によって置換されていてもよく、R1基、R2基、R3基及びR4基の少なくとも2つはトリアルコキシシリル基を含み、及びR1基、R2基、R3基及びR4基のせいぜい1つは、ベンジル基、4-フェニルベンジル基又はスチレン基であり、

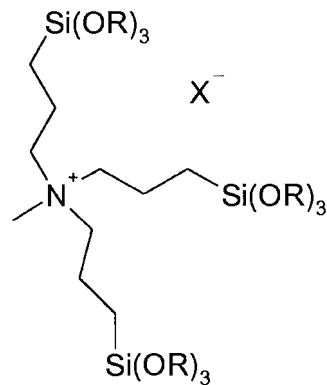
X⁻は、ハライドを表す。

【0078】

式(1)のそのような前駆体の例として、下記の式の化合物が特に言及されうる：

【0079】

【化2】



【0080】

ここで、Rは、メチル基、エチル基又はプロピル基、及び特にメチル基、を表し、該化合物は、トリス(3-(トリアルコキシシリル)プロピル)メチルアンモニウムハライドとしても知られていることができる。

【0081】

トリス(3-(トリメトキシシリル)プロピル)メチルアンモニウム(MeTrisN)ハライド及び特にそのヨウ化物、が非常に特に言及されうる。

【0082】

下記の式の化合物がまた言及されうる：

【0083】

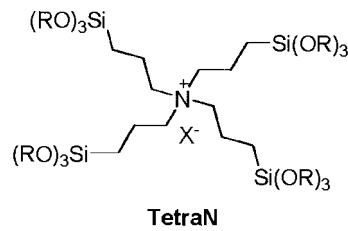
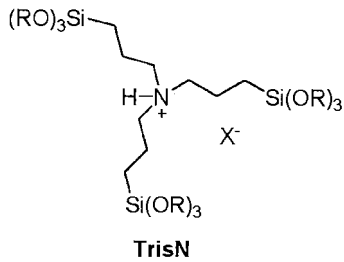
10

20

30

40

【化3】



【0084】

10

ここで、Rは、メチル基、エチル基又はプロピル基、及び特にメチル基、を表し、該化合物は、トリス(3-(トリアルコキシシリル)プロピル)アンモニウムハライド及び特にそのヨウ化物、並びにテトラキス(3-(トリアルコキシシリル)プロピル)メチルアンモニウムハライド及び特にそのヨウ化物、としても呼ばれることができる。

【0085】

トリス(3-(トリメトキシシリル)プロピル)アンモニウム(HTrisN)ハライド及び特にそのヨウ化物、並びにテトラキス(3-(トリメトキシシリル)プロピル)メチルアンモニウム(TetraN)ハライド及び特にそのヨウ化物、が非常に特に言及される。

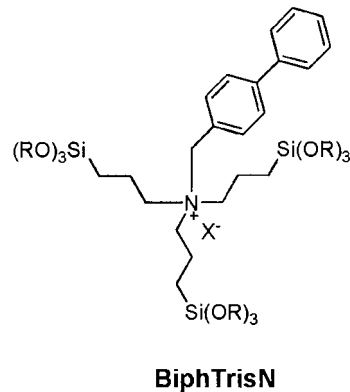
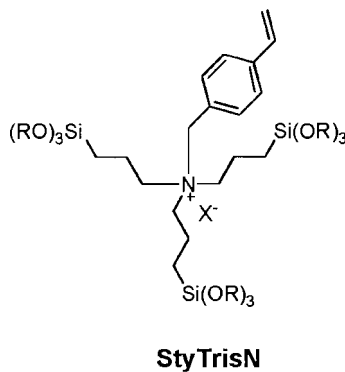
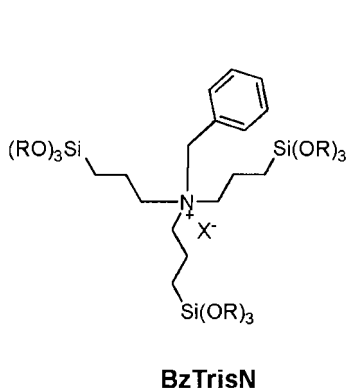
【0086】

式(1)の前駆体の例として、下記の式の化合物がまた言及されうる：

20

【0087】

【化4】



30

【0088】

ここで、Rは、メチル基、エチル基又はイソプロピル基、及びより特にメチル基、を表し、及びX⁻はハライドを表し、該化合物は、トリス(3-(トリアルコキシシリル)プロピル)ベンジルアンモニウムハライド、トリス(3-(トリアルコキシシリル)プロピル)(4-スチリル)アンモニウムハライド、及びトリス(3-(トリアルコキシシリル)プロピル)(4-ビフェニル)アンモニウムハライドとしても呼ばれることができる。

40

【0089】

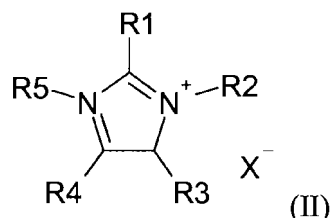
特に、トリス(3-(トリメトキシシリル)プロピル)ベンジルアンモニウム(BzTrisN)ハライド及び特にその塩化物、トリス(3-(トリメトキシシリル)プロピル)-(4-スチリル)アンモニウム(StyTrisN)ハライド及び特にその塩化物、並びにトリス(3-(トリメトキシシリル)プロピル)(4-ビフェニル)アンモニウム(BiphTrisN)ハライド及び特にその塩化物、が言及される。

【0090】

他の特別な実施態様に従うと、前駆体は下記の式(II)によって表されうる：

【0091】

【化5】



【0092】

10

ここで：

R1、R2、R3、R4及びR5は、互いに独立して、水素原子、又は上記に定義された通りのトリアルコキシシリル基によって任意的に置換されていてもよい(C₁~C₁₂)アルキル基、例えば(C₃~C₁₁)アルキル基、を表し、R1基、R2基、R3基、R4基及びR5基の少なくとも2つはトリアルコキシシリル基を含み、及び

X⁻は、ハライドを表す。

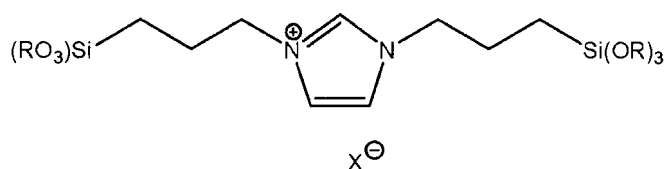
【0093】

式(II)のそのような前駆体の例として、下記の式の化合物が特に言及されうる：

【0094】

【化6】

20



【0095】

ここで、Rは、メチル基、エチル基又はイソプロピル基、及びより特にはエチル基、を表し、及びX⁻はハライドを表し、該化合物は、1,3-(3-(トリアルコキシシリル)プロピル)-1H-イミダゾール-3-イウムハライドとしても呼ばれることができる。

30

【0096】

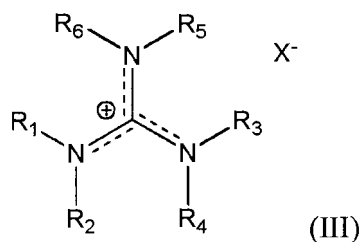
特に、1,3-(3-(トリエトキシシリル)プロピル)-1H-イミダゾール-3-イウムハライド及び特にそのヨウ化物、が言及される。

【0097】

他の特別な実施態様に従うと、前駆体は下記の式(III)によって表されうる：

【0098】

【化7】



40

【0099】

ここで：

R1、R2、R3、R4、R5及びR6は互いに独立して、水素原子、又は上記に定義された通りのトリアルコキシシリル基によって任意的に置換されていてもよい(C₁~C₁₂)アルキル基、

50

例えば(C₃~C₁₁)アルキル基、を表し、R1基、R2基、R3基、R4基、R5基及びR6基の少なくとも2つはトリアルコキシシリル基を含み、及び

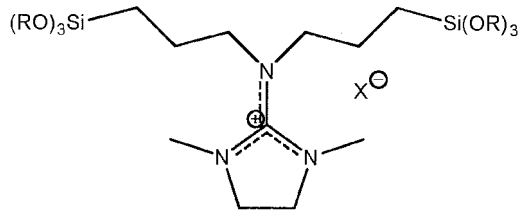
X⁻は、ハライドを表す。

【0100】

式(III)のそのような前駆体の例として、下記の式の化合物が特に言及されうる：

【0101】

【化8】



10

【0102】

ここで、Rは、メチル基、エチル基又はイソプロピル基、及びより特にはエチル基、を表し、該化合物は、N-(1,3-ジメチルイミダゾリジン-2-イリデン)-N,N-[ビス(3-(トリアルコキシシリル)プロピル)]-1-アミニウムハライドとしても呼ばれることができる。

【0103】

N-(1,3-ジメチルイミダゾリジン-2-イリデン)-N,N-[ビス(3-(トリエトキシシリル)プロピル)]-1-アミニウムハライド及び特にそのヨウ化物、が特に言及される。

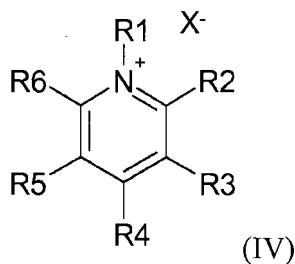
20

【0104】

他の特別な実施態様に従うと、前駆体は下記の式(IV)によって表されうる：

【0105】

【化9】



30

【0106】

ここで：

R1、R2、R3、R4、R5及びR6は互いに独立して、水素原子、又は上記に定義された通りのトリアルコキシシリル基によって任意的に置換されていてもよい(C₁~C₁₂)アルキル基、例えば(C₃~C₁₁)アルキル基、を表し、R1基、R2基、R3基、R4基、R5基及びR6基の少なくとも2つはトリアルコキシシリル基を含み、及び

X⁻は、ハライドを表す。

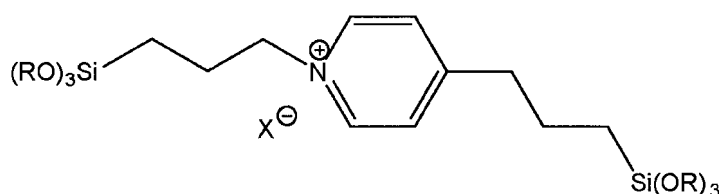
40

【0107】

式(IV)のそのような前駆体の例として、下記の式の化合物が特に言及されうる：

【0108】

【化10】



50

【0109】

ここで、Rは、メチル基、エチル基又はイソプロピル基、及びより特にはエチル基、を表し、該化合物は、1,4-(3-(トリアルコキシシリル)プロピル)ピリジニウムハライドとしても呼ばれることができる。

【0110】

1,4-(3-(トリエトキシシリル)プロピル)ピリジニウムハライド及び特にそのヨウ化物、が特に言及される。

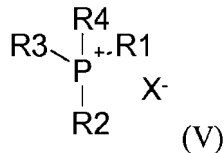
【0111】

他の特別な実施態様に従うと、前駆体は下記の式(V)によって表されうる：

【0112】

10

【化11】



【0113】

ここで：

R1、R2、R3及びR4は互いに独立して、水素原子、又は上記に定義された通りのトリアルコキシシリル基によって任意的に置換されていてもよい(C₁~C₁₂)アルキル基、例えば(C₃~C₁₁)アルキル基、を表し、R1基、R2基、R3基及びR4基の少なくとも2つはトリアルコキシシリル基を含み、及び

20

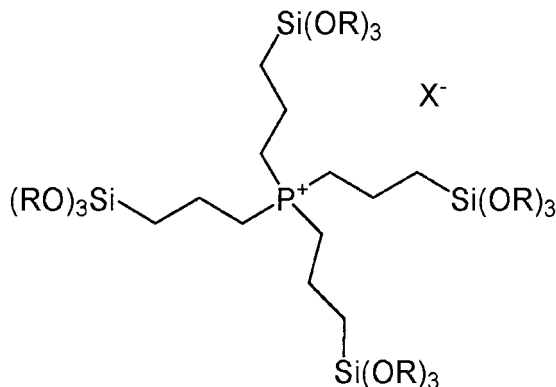
X⁻は、ハライドを表す。

【0114】

式(V)のそのような前駆体の例として、下記の式の化合物が特に言及されうる：

【0115】

【化12】



30

【0116】

40

ここで、Rは、メチル基、エチル基又はイソプロピル基、及びより特にはメチル基、を表し、及びX⁻はハライドを表し、該化合物は、テトラキス(3-(トリアルコキシシリル)プロピル)ホスホニウムハライドとしても呼ばれることができる。

【0117】

テトラキス(3-(トリメトキシシリル)プロピル)ホスホニウム(TetraP)ハライドが特に言及される。

【0118】

本発明の文脈においてより特には使用されうる前駆体のうち、トリス(3-(トリメトキシシリル)プロピル)アンモニウム(HTrisN)ヨウ化物、トリス(3-(トリメトキシシリル)プロピル)メチルアンモニウム(MeTrisN)ヨウ化物及びテトラキス(3-(トリメトキシシリル)プ

50

ロピル)アンモニウム(TetraN)ヨウ化物が特に言及されうる。

【0119】

本発明の観点の1つに従うと、上記に定義された式(1)(ここで、R1、R2、R3及びR4は互いに独立して、水素原子、ベンジル基、4-フェニルベンジル基、スチレン基又は(C₁~C₁₂)アルキル基、例えば(C₃~C₁₁)アルキル基、を表し、該アルキル基は任意的に、上記に定義された通りのトリアルコキシシリル基によって置換されていてよく、R1基、R2基、R3基及びR4基の少なくとも2つはトリアルコキシシリル基を含み、及びR1基、R2基、R3基及びR4基の1つは、ベンジル基、4-フェニルベンジル基又はスチレン基であり、X-はハライドを表す)の前駆体から出発する加水分解/縮合工程によって調製される有機ケイ素物質にまで及ぶ。

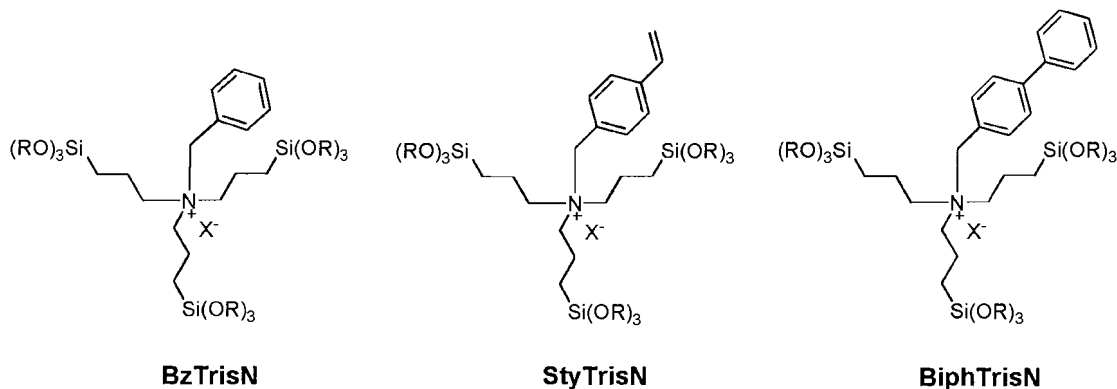
10

【0120】

より特には、本発明は、下記の3つの前駆体のうちの1つから出発する加水分解/縮合によって調製される有機ケイ素物質にまで及ぶ。

【0121】

【化13】



20

【0122】

ここで、Rは、メチル基、エチル基又はイソプロピル基を表し、及びX-はハライドを表す。

【0123】

特に、トリス(3-(トリメトキシシリル)プロピル)ベンジルアンモニウム(BzTrisN)塩化物、トリス(3-(トリメトキシシリル)プロピル)(4-スチリル)アンモニウム(StyTrisN)塩化物、及びトリス(3-(トリメトキシシリル)プロピル)(4-ビフェニル)アンモニウム(BiphTrisN)塩化物が言及され、それらから得られる有機ケイ素物質は本発明内に入る。

30

【0124】

孔

【0125】

特定の実施態様に従うと、本発明に従って使用されうる物質は、その中に孔を含む。

【0126】

従って、該物質内の孔の存在は一般的に、収着特性(特に、アクセス可能性及び動力学的特性)における改善を結果として生じたものであることが観察されることができ。

40

【0127】

特定の実施態様の第1の代替形態に従うと、そのような孔を含む該物質は、組織化されていない構造を示しうる。

【0128】

この実施態様の第2の代替形態に従うと、そのような孔を含む該物質は、組織化された構造、特に周期的に組織化された構造、を示しうる。図10は、本発明のこの代替的な形態、すなわち構造化された、例えばナノ構造化された、多孔性の、例えばメソ多孔性の、イオノシリカ物質、を図式的に示す。

【0129】

50

これらの2つの代替的な形態の両方は、ミクロ多孔性、メソ多孔性及びマクロ多孔性の物質に及ぶ。

【0130】

該孔は、形状において可変であることができる。該形状は、特に、球状、円筒状、平行、スリット孔、又はボトル孔であることができる。

【0131】

本発明の意味内で且つIUPAC分類に従うと、「マクロ多孔性」物質は、50nm超の平均孔寸法を示す物質を意味すると理解される。

【0132】

「メソ多孔性」物質は、2~50nmの平均孔寸法を示す物質を意味すると理解される。

10

【0133】

「ミクロ多孔性」物質は、2nm未満の平均孔寸法を示す物質を意味すると理解される。

【0134】

本発明の意味内で、該孔の「平均寸法」は、吸着ブランチ又は脱着ブランチによって、以下に記載されるBJH孔寸法分布から得られる中央値孔直径D50によって定義される寸法を意味すると理解される。

【0135】

この値は、下記の方法に従って測定されうる。

【0136】

使用された方法

20

【0137】

該孔寸法分布はBJH方法(Barrett, Joyner and Halenda, Journal of the American Chemical Society, 1951年, 第73巻, 第373~380頁)によって評価され、それは、77Kでの窒素脱着等温線を段階的に分析すること、及び各工程で、脱着されるガスの量が、窒素の毛管凝縮が行われていた円筒状孔から生じたものであることを考慮することからなる。これらの孔の半径は、ケルビン(Kelvin)方程式の使用によって得られる。仮定は、該孔が円筒形であり、2つの端部で開いており、濡れは完全であり(接触角のコサインは1に等しい)、及び該凝縮は液体状態にあるということである。

【0138】

多孔性ネットワークの組織を評価し、且つ構造化ネットワークの場合には、本発明の文脈において調製された物質の中心-中心間距離を測定する為に、回折計、特にX'Pert Pro IIという名称でフィリップ(Philips)社によって販売されている回折計が使用されうる。

30

【0139】

該物質は、密封された毛細管内又は回転板上のいずれかで、粉末の形態で使用される。ディフラクトグラムは、メソポーラスの領域を標的とする為に、2θにおいて0.7~6°の範囲で記録される(CuのK線)。

【0140】

本発明の特定の実施態様に従うと、本発明に従う有機ケイ素物質は、50~500nmの平均寸法を有する孔を含みうる。

40

【0141】

従って、第1の代替の形態に従うと、本発明に従う有機ケイ素物質は、50~2nmの平均寸法を有する孔を含みうる。

【0142】

第2の代替の形態に従うと、本発明に従う有機ケイ素物質は、2~50nmの平均寸法を有する孔を含みうる。

【0143】

第3の代替の形態に従うと、本発明に従う有機ケイ素物質は、50nm~500nmの平均寸法を有する孔を含みうる。

【0144】

50

本発明の特定の実施態様に従うと、本発明に従う有機ケイ素物質は、1~15nm、及びより特には1.5~8nm、の寸法を有する孔を含む。

【0145】

本発明者等はこれらの孔のおかげで及びこれらの孔寸法のおかげで吸着特性が特に有利であることを見出した。特に、吸着容量は高い値に達し、且つ吸着動力学がまた、非常に有利である。

【0146】

該孔寸法分布はまた、吸着容量及びアニオン交換動力学に影響を及ぼすことができる。

【0147】

分布のこれらの種類全ては、それが単分散の分布であるか又は多分散の分布であるかにかかわらず、及び、該孔の直径(ミクロ多孔性、メソ多孔性及びマクロ多孔性)がどんなものであれ、並びに該孔の形状がどんなものであれ、又は多孔性ネットワークの多かれ少なかれ構造化された組織がどんなものであれ、本発明に含まれる。

【0148】

しかしながら、本発明者等は、該孔寸法分布が単分散の分布の傾向にある場合に吸着容量値が特に高くなりうることを見出した。

【0149】

本発明の意味内で、均一の又は単分散の分布の品質は、その均斉度(または指数)によって定義される。それは、(体積で又は表面積で表される)累積孔寸法分布から決定される中央値から計算される。15%中央値は、15%の累積孔容積がこの直径よりも小さい寸法を示す孔の直径の値である。85%中央値は、85%の累積孔容積がこの直径よりも小さい寸法を示す孔直径の値である。均斉度は、15%中央値に対する85%中央値の比によって与えられる。「均一の」又は単分散の孔寸法分布は、均斉度が1.5未満である分布を意味すると理解される。

【0150】

言い換えれば、本発明の実施は、該物質が、「均一な」多孔性、すなわち実質的に同じ寸法を有する孔を示す多孔性を示す場合に、吸着性能品質の観点において特に有利である。これは、この特定の実施態様に従うと、該孔の寸法が好ましくは、単分散であるか、又は該孔の寸法がこの単分散基準に対して20%超、好ましくは15%未満、及びより好ましくはさらに10%未満、で変化しないことを意味する。

【0151】

該孔容積は典型的に、0~3cm³/gでありうる。特に、該孔容積は有利的には、0.001~3cm³/g、より特には0.002~3cm³/g、例えば0.002~2.5cm³/g、でありうる。

【0152】

好ましい実施態様に従うと、該物質が構造化剤(テンプレート)を用いて調製され且つ孔を含む場合に、孔容積は有利には、0.3~3cm³/g、例えば0.4~2.5cm³/g、でありうる。

【0153】

この場合、慣用的なメソ多孔性シリカの場合と同様に、テンプレート分子が、加水分解/縮合工程の実施時に使用される。本発明の文脈において、そのようなテンプレート分子として、界面活性剤が使用される。界面活性剤の性質に従うと、非常に変化した孔寸法が標的とされうる。従って、上記された物質の異なるカテゴリー、すなわち、上述した物質の異なるカテゴリー、すなわちメソ多孔性、マクロ多孔性又はミクロ多孔性の物質、を結果として生じたものであることが可能である。

【0154】

この実施態様に従うと、該方法は、界面活性剤の存在下で1以上の前駆体の重合を実行することからなる。次に、ケイ酸塩ネットワークが、加水分解そしてその後の、テンプレートとして作用する、自己組織化界面活性ミセルの周りのゾル-ゲル法に従う1以上のケイ素前駆体の重縮合によって形成される。

【0155】

本発明の意味内で、「テンプレート分子」は、界面活性剤又は一緒に配置された界面活

10

20

30

40

50

性剤の分子の組合せを意味すると理解され、それは該物質からいったん除去されると、孔を生じる。

【0156】

従って、該テンプレート分子は引き続き、当業者に周知の方法に従って、抽出によって除去されて、所望のイオノシリカ物質を結果として生じる。

【0157】

従って、本発明に従う有機ケイ素物質は特に、S. El Hankari等、「Pore size control and organocatalytic properties of nanostructured silica hybrid materials containing amino and ammonium groups」, J. Mater. Chem., 2011年, 第21巻, 第6948~6955頁に記載されている方法に従って合成されうる。

10

【0158】

該合成は、水性溶液中に置くことによって上記に記載された通りの少なくとも1つの前駆体を使用することに基づき、該水性溶液は、テンプレート分子として、界面活性剤、特にミセルの形態で配置された界面活性剤、を含む。

【0159】

界面活性剤又はテンプレート分子は、任意的にバッファの存在下で、15 ~ 50 °C、例えば20 ~ 45 °C、でありうる温度で、攪拌しながら、水に溶解されうる。この溶解相は、10分~12時間、特に30分~6時間、の範囲にわたりうる期間に実行されうる。

【0160】

1以上の前駆体が、激しく攪拌しながら水性溶液中に導入されうる。得られた混合物は、20 ~ 95 °C、例えば30 ~ 90 °C、の範囲にわたりうる温度で、30分~12時間の範囲にわたりうる期間、激しく攪拌されうる。引き続き、得られた溶液が、静的条件下で、45 ~ 95 °C、特に50 ~ 90 °C、の温度で、1~14、特に1~12、でありうるpH値で、加熱されうる。

20

【0161】

pHは、例えばリン酸塩、炭酸塩、HEPES、TRIS、HCl、CH₃COOH、NaOH、KOH及びNH₄OHの種類のパッファから選ばれる、パッファ又は強酸又は強塩基によって調製されうる。

【0162】

該水性溶液はさらに、アルコール、特にエタノール、メタノール又はイソプロパノール、を含みうる。

30

【0163】

加熱後に得られた生成物は、濾過によって回収され、そして例えば60 ~ 100 °C、特に80 ~ 90 °C、の温度で、6~24時間、特に12~18時間、空気中で、乾燥されうる。

【0164】

この段階が終わると、粉末形態の粒子が得られる。

【0165】

特にビーズ又はモノリスを得るために、このようにして1以上の追加の段階によって得られた粉末を転化することがまた有利でありうる。

【0166】

従って、追加の段階として、合成、ペレット化及び焼結の間の直接成形が言及されうる。

40

【0167】

本発明の好ましい実施態様に従うと、モノリスを得ることをターゲットとする追加の段階が好ましい。この実施態様は、例えば上記で詳しく述べられている、該物質の望ましい特性、例えば吸着容量、動力学的性能及び親水性、の保存を促進するという利点を示す。

【0168】

ミセルの空間配置は、界面活性剤の性質に依存する。

【0169】

ミセルの空間配置はまた、開始溶液中の界面活性剤の濃度に依存する。このような理由で、該物質の最終構造、及び特に該孔の形状、はまた、該開始溶液中に存在するアニオン

50

性の界面活性剤の濃度に依存する。

【0170】

層状の、2次元六方 - 又は立方体構造の、上記された工程から結果として生じうる構造の例が言及されうる。

【0171】

構造化は、任意の物理化学的因子、例えば酸度、温度、又は攪拌の持続時間にも従って変化しうる。

【0172】

界面活性剤 / テンプレート分子

【0173】

本発明の意味内で、「界面活性剤」は、両親媒性分子を意味すると理解され、すなわち、それは、1つは（脂肪性物質を保持する）親油性及び非極性、並びに他は親水性（水中の混和性）及び極性という異なる2つの部分の極性を示す。

【0174】

本発明の文脈において使用されうる界面活性剤のうち、アニオン性、カチオン性又は非イオン性の界面活性剤が言及されうる：

- アニオン性の界面活性剤のうち、カルボン酸塩、硫酸塩、スルホン酸塩及びリン酸塩の頭部を有する界面活性剤が言及されうる、

- カチオン性の界面活性剤のうち、アンモニウム、イミダゾリウム、グアニジニウム及びピリジニウムの頭部を有する界面活性剤が言及されうる、

- 非イオン性の界面活性剤のうち、ブロック(ジブロック、トリブロックなど)コポリマー、トリブロックの為にポロキサマーとしてときどき知られているブロック、及び例えば、シグマアルドリッチ(Sigma-Aldrich)、BASF及びメルク(Merck)によって販売されているプルロニクス(Pluronic)又はシンペロニクス(Synperonics)又はブリジ(Brij)の名称のようなブロック、が言及されうる、及び

- それらの混合物。

【0175】

本発明の特定の実施態様に従うと、特にカルボン酸塩、硫酸塩、スルホン酸塩及びリン酸塩の頭部を有する界面活性剤から選ばれるアニオン性の界面活性剤が使用される。

【0176】

従って、本発明者等は、他の性質の界面活性剤と比較してそのようなアニオン性の界面活性剤を使用することは、吸着容量の観点から向上をもたらされることを見つけた。いずれの理論によっても拘束されることを望まことなしに、テンプレート分子のアニオン性の性質は、分子の孔の表面での正電荷の配向及び構造化における一種の「ガイド」を作り出し、その後の負に帯電した実体との相互作用、その除去がターゲットとされるという仮説が立てられる。

【0177】

アニオン性の界面活性剤のうち、硫酸塩の頭部を有する界面活性剤、例えばSDS(Sodium Dodecyl Sulfate : ドデシル硫酸ナトリウム)又はSHS(Sodium Hexadecyl Sulfate : ヘキサデシル硫酸ナトリウム)が特に言及されうる。

【0178】

カチオン性の頭部特にアンモニウムの頭部、を有する界面活性剤、例えばCTAB(Cetyltrimethylammonium Bromide : セチルトリメチルアンモニウム臭化物)、DTAB(Dodecyltrimethylammonium Bromide : ドデシルトリメチルアンモニウム臭化物)、及びTTAB(Tetradecyltrimethylammonium Bromide : テトラデシルトリメチルアンモニウム臭化物)がまた言及されうる。

【0179】

中性の界面活性剤、例えばPEO(ポリ(エチレンオキシド)としても知られている)及びPPO(ポリ(プロピレンオキシド)としても知られている)基に基づくトリブロックコポリマー、例えばBASFによってプルロニクスという名称下で販売されているもの(例えば、P103(EO₁₇

10

20

30

40

50

PO₅₆EO₁₇)、P84((EO)₁₉(PO)₄₃(EO)₁₉)、P65((EO)₁₉(PO)₂₉(EO)₁₉)、P123(EO₂₀PO₇₀EO₂₀)及びF127(EO₁₀₀PO₆₅EO₁₀₀)、がまた言及されうる。

【0180】

前駆体の導入前に水性溶液中に存在しうる界面活性剤又はテンプレート分子の量は、水性溶液の総重量に対して、0.1重量%~10重量%、特に0.5重量%~5重量%、特に1重量%~3重量%、で変化しうる。

【0181】

該孔の寸法は、当業者に周知の任意の技術を用いて調整されうる。

【0182】

膨潤剤

【0183】

特定の実施態様に従うと、重合反応の前に、膨潤剤を開始溶液に添加することが可能である。そのような薬剤の存在は、該孔の寸法を増加させることを可能にする。

【0184】

膨潤剤として、メシチレン、トルエン、キシレン、トリメチルベンゼン、トリエチルベンゼン又はトリスプロピルベンゼンが特に言及されうる。

【0185】

前駆体の導入前に水性溶液中に存在しうる膨潤剤の量は、水性溶液の総重量に対して、0.1重量%~50重量%、特に0.2重量%~40重量%、特に0.5重量%~30重量%、で変化しうる。

【0186】

使用方法

【0187】

本発明の1つの観点に従うと、本発明に従う有機ケイ素又はイオノシリカ物質は、アニオン又は放射性核種の交換体として使用されうる。

【0188】

より特には、それらは、水の処理、工業廃水の処理において、金属、ポリオキソアニオン、及び/又は染料及び医薬活性成分から選ばれる有機分子の種類の汚染物の保持において有用性を有しうる。

【0189】

それらはまた、核の利用から生じる及び放射性核種型の汚染物保持における廃水の処理において有用でありうる。言い換えれば、それらは特に、核の利用において有利でありうる。

【0190】

本発明に従う物質によって吸着されるとしてより特に言及されうる汚染物のうち、下記が特に言及されうる：

(i) 下記の元素I、Se、Mo、Tc、Cr、Sbなどの種々の形態から選ばれる放射性核種、

(ii) クロム酸イオン、ヒ酸イオン、チオシアン酸イオン、硝酸イオン、塩化物イオン、ヨウ化物イオン、臭化物イオン、及び過塩素酸イオン、過塩素酸イオンなどから選ばれる鉱物性アニオン、

(iii) アニオン性分子、例えば殺虫剤、例えばジクロロフェノキシ酢酸、スルホメツロンなどから選ばれる殺虫剤、

(iv) コチニールレッド、メチルオレンジ、オレンジII、オレンジG、アシッドブルー(acid blue)45、アシッドブルー-25、カルミン酸、アリザリンイエロー Rなどから選ばれる、負に帯電した染料

(v) パラ-アミノサリチル酸塩、ジクロフェナク、ペニシリンG、ナテグリニド、イブプロフェン、インドメタシン、ジアニオン性カルベニシリンなどから選ばれる、負に帯電した活性成分。

【0191】

従って、本発明の観点の1つに従うと、本発明は、放射性核種、特に上記に詳述された通りの放射性核種、を水性溶液から除去する為に有機ケイ素物質を使用する方法であり、

10

20

30

40

50

該有機ケイ素物質の構造は複数の繰り返し単位で形成されており、各繰り返し単位が、少なくとも1つの正に帯電した実体を含み、且つ少なくとも2つのケイ素 - 炭素結合によってケイ素ネットワーク中に取り込まれていることを特徴とする上記方法に関する。

【0192】

従って、本発明の観点の他に従うと、本発明は、鉱物性アニオン、アニオン性分子及び負に帯電した染料又は活性成分、特に上記に詳述された通りの鉱物性アニオン、アニオン性分子及び負に帯電した染料又は活性成分、を水性溶液から除去する為に有機ケイ素物質を使用する方法であり、該有機ケイ素物質の構造は複数の繰り返し単位で形成されており、各繰り返し単位が、少なくとも1つの正に帯電した実体を含み、且つ少なくとも2つのケイ素 - 炭素結合によってケイ素ネットワーク中に取り込まれていることを特徴とする上記方法に関する。

10

【0193】

ケイ素 - 炭素結合の数は、2、3又は4でありうる。

【0194】

以下の実施例においてより明らかになるであろう通り、本発明者等は、本発明に従う物質が、慣用的な物質のポリ(スチレン)/ポリ(ジビニルベンゼン)アニオン交換樹脂型に関して、改善された吸着容量を示すことを示した。より特には、保持容量が測定され、それは、これらの慣用的な交換体についておよそ1.0~1.5mmol/gと比較して、2.5mmolまで達した。

【0195】

従って、本発明に従う下でのイオノシリカは、0.5~4mmol/g、特に1~3.5mmol/g、の吸着容量を示しうる。該物質の性能品質は、イオノシリカが粉末形態で又は成形後に、特に上記した通りのビーズ又はモノリスの形態で成形後に、使用される場合に保持される。これらの性能品質の保持は、特に実施例6において示されている。

20

【0196】

本発明に従う有機ケイ素物質は特に、除去されるべき汚染物の為に予測されうる濃度の全範囲、すなわちより弱く濃縮されたからより高く濃縮された範囲、で、言い換えれば単にトレースの形ではなく、水性溶液中で用いられうる。

【0197】

吸着容量は、以下に詳述して記載される方法に従って測定されうる。

30

【0198】

吸着容量を測定する方法

【0199】

それは、バッチ法によって測定される。吸着に関係する溶質を含む溶液は、既知の重量の吸着性の固体と接触させる。吸着に関係する溶質を含む溶液は、既知の重量の吸着固体と接触される。該溶質の吸着は、溶液中のその濃度における且つ固体表面でのその濃度における同時変化によって反映される。後者は、実験的に決定される(UV、元素分析、クロマトグラフィー、ポーラログラフィー、ICP-MSなど)。明白に、初期濃度 C_i (mol/l)での溶質 i を含む体積 V (L)の溶液が、吸着固体の重量 w_s (kg)と接触された。所与の時点 t では、上澄液の濃度が $C_{e,q}$ (mol/l)である場合、液相から固体に向かって変化した固体の量は、該固体が差 $V(C_i - C_{e,q})$ (mol)によって与えられる。

40

【0200】

この消失が吸着による場合、時点 t での吸着剤の単位重量当たりの吸着量は、下記の通りである：

$$Q_{ads} = (C_i - C_{e,q}) * V / m_s$$

【0201】

溶液の体積は、0.5~500ml、特に1~200ml、特に5~50ml、で変化しうる。固体の重量は、1mg~50g、特に1mg~10g、特に1mg~10g、で変化しうる。初期濃度は、0.001ミリmol/l~5mol/l、特に0.01ミリmol/l~2mol/l、特に0.05ミリmol/l~1mol/l、で変化しうる。

50

【0202】

孔を示さない本発明に従う有機ケイ素又はイオノシリカ物質はそれ自体有利な吸着容量を示すけれども、この吸着容量は、孔が該物質中に存在する場合に増える。

【0203】

実際には、最大吸着容量は、交換体基の量、すなわち該物質に最初に組み込まれた前駆体の量、に関係し、及びこれらの交換体基のアクセス可能性がまた吸着容量に関して決定することであり、それは該物質内の孔の存在が吸着容量を増加させる故である。例えば、前駆体の2/3超(61%~83%)が、実施例2において合成された物質においてアクセス可能である。

【0204】

吸着動力学に関して、1分、2分、5分、10分、15分、20分、40分、1時間、80分、120分、180分、240分及び1200分にそれぞれ達する吸着容量のパーセンテージを測定することが有利に可能である。

【0205】

吸着動力学は特に、該物質が孔を含む本発明の代替の形態で迅速であることが証明しうる。これは、交換体基の良好なアクセス可能性の結果及び高い親和性の結果として、廃水との接触時間が比較的短い場合でさえも、吸着性能品質が有利的に、維持され/保証されうることを意味する。

【0206】

例えば、該物質がそれらの最大容量の90%に2時間未満で、特に80%に1時間未満、で達する場合に該動力学は急速であると考えられる。

【0207】

いずれの理論によっても拘束されることを望まことなしに、本発明者等は、これらの改善された性能品質が、共有結合によってケイ素ネットワーク中に組み込まれたイオン性実体からなる本発明に従う物質又はイオノシリカの種々の構成に由来すると仮定した。この相違はまた、ありうるより高い化学安定性の原因である。従って、本発明に従う物質において、交換体イオン性実体は、少なくとも2つの化学結合によって該物質のマトリックスに結合される。

【0208】

その上、中程度の親水性を示す表面官能化されたシリカ型の物質に関して、本発明に従うイオノシリカは、高められた親水性の性質を示す。その上、この特性は特に、実施例において示されている通り、慣用的なイオン交換樹脂よりもより速い動力学を促進するという利点を示す。

【0209】

従って、親水性は、水中のブタノールの吸着によって測定されうる。この測定は、液体流量熱量計で行われうる。溶媒ヘプタンと予め接触させた固体上の、ヘプタン中のブタノールの競合吸着中に放出される熱効果が測定される。親水性の表面は、このように測定された熱量(及び基準固体との比較によって)に関して評価される。疎水性の表面について、同じアプローチに従って、水と予め接触させた固体上の、水中のブタノールの競合吸着によって決定される。

【0210】

本発明者等は、本発明に従う物質について得られた測定と比較して、共縮合によって得られた物質に関する文献で利用可能な吸着容量の値を比較した。記録のために、先行技術のこれらの物質は、本発明の文脈における通り、表面改質を示し、バルク改質ではない。これらの比較試験は、化学構造が、上記された通り、交換体基の位置においてこの主要な相違の結果として、実際に匹敵するものではないが、吸着容量値における増加の大きさの程度の順序を明らかにする。

【0211】

APTESの存在下でTEOSの共縮合によって調製されたAMS型のメソ多孔性シリカの試料(A. E. Garcia-Bennett, O. Terasaki, S. Che and T. Tatsumi, Chemistry of Material

10

20

30

40

50

s, 2004年, 第16巻, 第813~821頁)について、得られる最大 CrO_4^{2-} 容量は 0.2mmol/g である。

【0212】

本発明に従う物質は当業者に公知であり且つ共縮合によって得られる物質で得られうる吸着容量よりも非常に有利で且つはるかに優れた吸着容量を示すことは上記から明らかである。

【0213】

本発明の特定の実施態様に従うと、水の処理は、本発明に従う物質を含む注入バッグを用いて又は本発明に従う物質を含む膜若しくはフィルムをまた用いて、静的形態で又は処理カラム中での連続的循環を伴う動的形態で、カラム上で実行されうる。

【0214】

特許請求の範囲を含む明細書全体に渡って、表現「含む」は、特に指定されない限り、「少なくとも1つを含む」と同義であると理解されるべきである。

【0215】

表現「～」、「～の」及び「...～...への範囲」は、特に指定されない限り、含まれる限界として理解されるべきである。

【0216】

下記の実施例は、本発明の説明の為のものであり、本発明を限定するものでない。

【0217】

実施例

【0218】

実施例1：非多孔性イオノシリカ物質の調製

【0219】

水(0.16ml)が、周囲温度で、メタノール(6.7ml)中の前駆体TetraN(1.59g)の溶液に加えらる。次に、該溶液は、均質な混合物が形成されるまで、十分に攪拌される。触媒テトラブチルアンモニウムフッ化物(TBAF: tetrabutylammonium fluoride)が引き続き添加され、そして該溶液が1分間激しく攪拌される。次に、15分後に、透明なゲルが形成される。得られた該ゲルは、周囲温度で、2日間放置される。

【0220】

最終的に、形成されたゲルは、濾過され、 Et_2O で洗われ、次いで真空下、 150°C で、6時間乾燥される。

【0221】

本発明に従う有機ケイ素物質が得られる。比表面積は $33\text{m}^2/\text{g}$ であり、及び図1において表されているとおりの N_2 吸着-脱着等温線は、該物質が多孔性を示さないことを示している。

【0222】

実施例2：多孔性イオノシリカ物質の調製

【0223】

下記の9つのイオノシリカが、下記の表1に従って調製された。

【0224】

【表1】

表1

<u>テンプレート/前駆体</u>	<u>TrisN</u>	<u>MeTrisN</u>	<u>TetraN</u>
<u>SHS</u>	イオノシリカ 1	イオノシリカ 2	イオノシリカ 3
<u>CTAB</u>	イオノシリカ 4	イオノシリカ 5	イオノシリカ 6
<u>P123</u>	イオノシリカ 7	イオノシリカ 8	イオノシリカ 9

10

20

30

40

50

【0225】

イオノシリカ1(TrisN / SHS)

【0226】

界面活性剤ヘキサデシル硫酸ナトリウム(SHS : sodium hexadecyl sulfate)(226mg)が、17.9mlの水及び2mlの1M塩酸中に溶解される。この溶液が、60 で、1時間攪拌される。2mlのエタノール中の前駆体TrisN(0.5g)の溶液が引き続き、この溶液に添加される。反応媒体が、60 で、2時間攪拌され、そして次に、静的条件下で、80 で、72時間放置される。この時間後、該溶液は、周囲温度まで冷やされる。該物質は、濾過によって分離され、そして大気圧で、80 で、18時間乾燥される。最終的に、該テンプレートは、200mlのエタノール / 5mlの濃塩酸溶液中で、繰り返し洗うこと(3回)によって除かれる。

10

【0227】

イオノシリカ2(MeTrisN / SHS)

【0228】

界面活性剤ヘキサデシル硫酸ナトリウム(SHS)(386mg)が、37.0mlの水及び2.2mlの1M塩酸中に溶解される。この溶液が、60 で、1時間攪拌される。2mlのエタノール中の前駆体MeTrisN(0.7g)の溶液が引き続き、この溶液に添加される。反応媒体が、60 で、2時間攪拌され、そして次に、静的条件下で、80 で、72時間放置される。この時間後、該溶液は、周囲温度まで冷やされる。該物質は、濾過によって分離され、そして大気圧で、80 で、18時間乾燥される。最終的に、該テンプレートは、200mlのエタノール / 5mlの濃塩酸溶液中で、繰り返し洗うこと(3回)によって除かれる。

20

【0229】

イオノシリカ3(TetraN / SHS)

【0230】

界面活性剤ヘキサデシル硫酸ナトリウム(SHS)(386mg)が、37.0mlの水及び2.2mlの1M塩酸中に溶解される。この溶液が、60 で、1時間攪拌される。1mlのエタノール中の前駆体TetraN(1.0g)の溶液が引き続き、この溶液に添加される。反応媒体が、60 で、2時間攪拌され、そして次に、静的条件下で、80 で、72時間放置される。この時間後、該溶液は、周囲温度まで冷やされる。該物質は、濾過によって分離され、そして大気圧で、80 で、18時間乾燥される。最終的に、該テンプレートは、200mlのエタノール / 5mlの濃塩酸溶液中で、繰り返し洗うこと(3回)によって除かれる。

30

【0231】

イオノシリカ4(TrisN / CTAB)

【0232】

界面活性剤セチルトリメチルアンモニウム臭化物(CTAB : cetyltrimethylammonium bromide)(362mg)が、23.7mlの水及び0.5mlのアンモニア水(25重量%)中に溶解される。この溶液が、周囲温度で、1時間攪拌される。2mlのエタノール中の前駆体TrisN(1g)の溶液が引き続き、この溶液に添加される。反応媒体が、周囲温度で、2時間攪拌され、そして次に、静的条件下で、80 で、72時間放置される。この時間後、該溶液は、周囲温度まで冷やされる。該物質は、濾過によって分離され、そして大気圧で、80 で、18時間乾燥される。最終的に、該テンプレートは、200mlのエタノール / 5mlの濃塩酸溶液中で、繰り返し洗うこと(3回)によって除かれる。

40

【0233】

イオノシリカ5(MeTrisN / CTAB)

【0234】

界面活性剤セチルトリメチルアンモニウム臭化物(CTAB)(362mg)が、23.7mlの水及び0.5mlのアンモニア水(25重量%)中に溶解される。この溶液が、周囲温度で、1時間攪拌される。2mlのエタノール中の前駆体MeTrisN(1.1g)の溶液が引き続き、この溶液に添加される。反応媒体が、周囲温度で、2時間攪拌され、そして次に、静的条件下で、80 で、72時間放置される。この時間後、該溶液は、周囲温度まで冷やされる。該物質は、濾過によって分離され、そして大気圧で、80 で、18時間乾燥される。最終的に、該テンプレートは

50

、200mlのエタノール / 5mlの濃塩酸溶液中で、繰り返し洗うこと(3回)によって除かれる。

【 0 2 3 5 】

イオノシリカ6(TetraN / CTAB)

【 0 2 3 6 】

界面活性剤セチルトリメチルアンモニウム臭化物(CTAB)(362mg)が、23.7mlの水及び0.5 mlのアンモニア水(25重量%)中に溶解される。この溶液が、周囲温度で、1時間攪拌される。2mlのエタノール中に溶解された前駆体TetraN(1.5g)の溶液が引き続き、この溶液に添加される。反応媒体が、周囲温度で、2時間攪拌され、そして次に、静的条件下で、80 で、72時間放置される。この時間後、該溶液は、周囲温度まで冷やされる。該物質は、濾過によって分離され、そして大気圧で、80 で、18時間乾燥される。最終的に、該テンプレートは、200mlのエタノール / 5mlの濃塩酸溶液中で、繰り返し洗うこと(3回)によって除かれる。

10

【 0 2 3 7 】

イオノシリカ7(TrisN / P123)

【 0 2 3 8 】

水 / 塩酸混合物中の界面活性剤P123の溶液が、下記の量から予め調製される：105mlの水；24.1gの濃塩酸；4.35gのP123。この溶液が、40 で、3時間攪拌される。

【 0 2 3 9 】

1mlのエタノール中に溶解された0.8gの前駆体TrisNが、40 で、4.61gのこの溶液に加えらる。反応媒体が、40 で、2時間攪拌され、そして次に、静的条件下で、80 で、72時間放置される。この時間後、該溶液は、周囲温度まで冷やされる。該物質は、濾過によって分離され、そして大気圧で、80 で、18時間乾燥される。最終的に、該テンプレートは、200mlのエタノール / 5mlの濃塩酸溶液中で、繰り返し洗うこと(3回)によって除かれる。

20

【 0 2 4 0 】

イオノシリカ8(MeTrisN / P123)

【 0 2 4 1 】

水 / 塩酸混合物中の界面活性剤P123の溶液が、下記の量から予め調製される：105mlの水；24.1gの濃塩酸；4.35gのP12。この溶液が、40 で、3時間攪拌される。

30

【 0 2 4 2 】

1mlのエタノール中に溶解された0.9gの前駆体MeTrisNが、40 で、4.61gのこの溶液に加えらる。反応媒体が、40 で、2時間攪拌され、そして次に、静的条件下で、80 で、72時間放置される。この時間後、該溶液は、周囲温度まで冷やされる。該物質は、濾過によって分離され、そして大気圧で、80 で、18時間乾燥される。最終的に、該テンプレートは、200mlのエタノール / 5mlの濃塩酸溶液で、繰り返し洗うこと(3回)によって除かれる。

【 0 2 4 3 】

イオノシリカ9(TetraN / P123)

【 0 2 4 4 】

水 / 塩酸混合物中の界面活性剤P123の溶液が、下記の量から予め調製される：105mlの水；24.1gの濃塩酸；4.35gのP123。この溶液が、40 で、3時間攪拌される。

40

【 0 2 4 5 】

1mlのエタノール中に溶解された1.3gの前駆体MeTrisNが、40 で、4.61gのこの溶液に加えらる。反応媒体が、40 で、2時間攪拌され、そして次に、静的条件下で、80 で、72時間放置される。この時間後、該溶液は、周囲温度まで冷やされる。該物質は、濾過によって分離され、そして大気圧で、80 で、18時間乾燥される。最終的に、該テンプレートは、200mlのエタノール / 5mlの濃塩酸溶液で、繰り返し洗うこと(3回)によって除かれる。

【 0 2 4 6 】

50

特徴付け

【0247】

該物質は、77KでのN₂吸着 - 脱着、X線回折、¹³C NMR、²⁹Si NMR、IR、走査電子顕微鏡法及び透過電子顕微鏡法によって特徴付けられる。該多孔性物質の比表面積は、211 ~ 1019m² / gに及ぶ。組み合わせられた結果が、下記の表に与えられる。該孔容積は、0.403 ~ 1.684cm³ / gに及ぶ。組み合わせられた結果が、下記の表2に与えられる。他の特徴付け方法が、組織学的、構造的及び物理化学的特性を確認している。

【0248】

図2は、77KでのN₂吸着 - 脱着についての対応する等温曲線を示す。

【0249】

図3は、前駆体TrisNから調製されたサンプルに対応するX線回折曲線を示す。

【0250】

図4は、物質1及び2のSEM画像及びTEM画像を表す。

【0251】

【表2】

表2

テンプレート / 前駆体		S _{BET} (m ² .g ⁻¹)	孔容積 (cm ³ .g ⁻¹)
SHS/TrisN	イオノシリカ 1	1019	0.526
SHS/MeTrisN	イオノシリカ 2	656	0.403
SHS/TetraN	イオノシリカ 3	978	1.198
CTAB/TrisN	イオノシリカ 4	708	0.722
CTAB/MeTrisN	イオノシリカ 5	211	1.259
CTAB/TetraN	イオノシリカ 6	298	1.065
P123/TrisN	イオノシリカ 7	396	1.684
P123/MeTrisN	イオノシリカ 8	378	1.104
P123/TetraN	イオノシリカ 9	514	0.533

【0252】

実施例3：クロム酸イオンの吸着とイオン交換樹脂との比較試験

プロトコル

【0253】

実施例2において調製されたイオノシリカが、交換樹脂型の市販の吸着剤と比較された。これらは例えば、アンバーライト(Amberlite)樹脂(Industrial Grade Weak Base Anion Exchangerの為のIRA96及びIRA67、並びにNuclear Grade Strong Base Anion Resinの為のIRN78)である。

【0254】

これらの樹脂は、単一の実験プロトコルに従って、我々の物質と同じ実験条件下で試験された。該プロトコルは、上澄液の平衡での濃度が、残留物の方法のおかげで、物質1グラム当たりの吸着量を評価することを可能にするバッチ手順に基づく。

【0255】

3mM濃度のCrO₄²⁻を有する母液が調製される。イオノシリカの10mgの重量w_sが、丸底管に入れられる。引き続き、1回分の超純水が、この管に(秤量によって)添加される。引き続き、1回分の母液が、この同じ管に(秤量によって)添加される。全体積Vは20mlであ

10

20

30

40

50

り、及び水と母液との比率は、曲線の全体に亘って分布される点を有するように且つ0.03 mM～3mMの初期濃度範囲をカバーする為に確立される。該チューブは、25 で、サーモスタットで制御されたチャンバー内で攪拌機（10～15回転/分）上に置かれる。14時間攪拌された後、各懸濁液のpHが測定される（4-7-10緩衝液を用いての電極の較正）。引き続き、上清が10,000rpmで、15分間遠心分離することによって固体から分離され、そして次に濾過された（0.45 μmシリンジフィルター）。各溶液の平衡での濃度が、（イオンクロマトグラフィーによって又はUV-可視分光法によって）測定される。4～6の標準溶液（0.06～0.6mM、同じ母液から調製された）を用いた較正曲線がプロットされる（各新しい等温線について新しい曲線）。過剰に濃縮された点が、較正曲線の濃度範囲と適合するために10倍（秤量による）で希釈される。次に、イオノシリカ1グラムあたりの収着された CrO_4^{2-} の量を下記の式から計算することが、初期濃度(C_i)の計算から及び平衡での濃度($C_{e,q}$)の測定から可能である： $Q_{ads}=(C_i-C_{e,q}) * V / m_s$ 。

10

【0256】

樹脂上での測定の為に、固体 w_s の重量は50mgであり、体積 V は20mlである。母液の濃度は5mMであり、初期濃度は0.05mM～5mMである。固体が、0.45 μmのシリンジフィルター上での単純な濾過によって溶液から分離される。較正曲線が、0.03～0.5mMの濃度について確立される。

【0257】

結果

【0258】

1. 保持容量

20

【0259】

最大容量の測定値が、下記の表3にまとめられている。

【0260】

【表3】

表3

テンプレート / 前駆体		イオノシリカ物質によって保持される CrO_4^{2-} の量 (mmol / g中)
SHS/TrisN	イオノシリカ 1	2.5
SHS/MeTrisN	イオノシリカ 2	2.4
SHS/TetraN	イオノシリカ 3	1.7
CTAB/TrisN	イオノシリカ 4	2.4
CTAB/MeTrisN	イオノシリカ 5	2.0
CTAB/TetraN	イオノシリカ 6	1.6
P123/TrisN	イオノシリカ 7	2.0
P123/MeTrisN	イオノシリカ 8	2.4
P123/TetraN	イオノシリカ 9	2.0

30

40

【0261】

参考までに、構造化剤なしで調製された物質は、1.6mmol / gの収着容量を示す。

【0262】

例として、図5は、イオノシリカ物質1の収着等温線曲線を表す。収着等温線曲線の外観は、溶液中に保持されるべき非常に低い濃度の実体からの非常に高い親和性を示す。この曲線の形状は、非常に低い濃度で実質的に垂直であり、本発明に従うこれらの物質の有効

50

性を明らかに示していることに留意されたい。

【0263】

比較の為に使用されたイオン交換樹脂は、遊離pHで実行された測定について、IRA96、IRA67及びIRN78それぞれについて、最大容量の0.1、0.05及び1mmol/gを示した。

【0264】

本発明に従う物質についてのクロム酸イオンの保持の容量は、乾燥吸着剤の重量単位[g]当たりで保持される生成物1.6~2.5mmolの範囲である。この結果は、慣用的な交換樹脂、この場合にはRohm and Haasによって販売されているIRN78、について得られた結果と比較される場合に特に有利である。

【0265】

2. 交換動力学

【0266】

その上、図6は、下記の条件を用いて、実施例2で調製された通りの3つのイオノシリカ1、4及び7に関して、クロマトアニオンの収着/保持動力学を示す；固体の重量が w_{solid} である：10mg、及び該溶液中の体積は全ての場合において20mlである。初期濃度は、イオノシリカ1(TrisN/SHS)については $C_i = 1.5\text{mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ であり、並びにイオノシリカ4(TrisN/CTAB)及びイオノシリカ7(TrisN/P123)については $C_i = 1\text{mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ である。固体は、1分~20時間に渡って、時間を増加させる為に該物質と接触されたままにされる。所望の接触時間に達するとすぐに、引き続き上清が固体から分離され、各溶液の平衡での濃度が(イオンクロマトグラフィーによって又はUV-可視分光法によって)測定される。

【0267】

この収着動力学は、非常に迅速である。図6は、わずか5分後に、最大容量の55%~83%に達することを示す。接触の20分後、最初に存在するクロム酸塩の90%が完全に保持され、及び該収着は、1時間未満で合計である。

【0268】

3. 親水性の性質

【0269】

試験された物質の親水性の性質が実証されている。

【0270】

親水性の/疎水性の表面の観点において、実施例2で調製された通りのイオノシリカの親水性/疎水性の性質は、それぞれ水中又はヘプタン中のブタノールについての吸着熱量測定によって測定された(M. J. Meziani, J. Zajac, D. J. Jones, J. Roziere and S. Partyka, 'Surface Characterization of Mesoporous Silicoaluminates of the MCM-41 Type: Evaluation of Polar Surface Sites Using Flow Calorimetry, Adsorption of a Cationic Surfactant as a Function of Pore Size and Aluminum Content', Langmuir, 1997年, 第13巻, 第5409~5417頁, and Szczodrowski K., Prelot B., Lantenois S., Douillard J.-M. and Zajac J., 'Effect of heteroatom doping on the surface acidity and hydrophilicity of Al, Ti, Zr-doped mesoporous SBA-15 obtained by repeated synthesis', Microporous and Mesoporous Materials, 2009年, 第124(1-3)巻, 第84~93頁).

【0271】

下記の結果が得られ、下記の表4にまとめられている。

【0272】

10

20

30

40

【表 4】

表 4

	TrisN	MeTrisN	TetraN
	疎水性の性質 (mJ/m ²)		
SHS	8	1	5
CTAB	2	3	2
	親水性の性質 (mJ/m ²)		
SHS	454	338	297
CTAB	374	624	611

10

【0273】

これらの物質は特に、他の構造化及び/又は機能化された物質と比較して親水性である。得られる値がそれぞれ79及び55mJ/m²である非多孔性親水性シリカ(XOB015)が又はAI-ドープされた多孔性シリカが例として言及されうる。

20

【0274】

親水性の良好な特性は、該物質の良好な濡れ性に、交換体部位の良好なアクセス可能性に有利である。これは、廃水について該物質の非常に高い親和性の結果として、特に交換動力学の観点から、より良好な性能品質のために、増加した拡散及び増加した収着を可能にする。

【0275】

実施例4：有機アニオンに関する吸着容量

【0276】

4.1 パラ - アミノサリチル酸塩に関する吸着容量

30

【0277】

パラ - アミノサリチル酸塩は、アニオン性活性成分についてのモデル分子とみなされうる。

【0278】

プロトコル

【0279】

実施例2のプロトコルと同様のプロトコルが、パラ - アミノサリチル酸塩の収着測定のために行われた。この場合、固体の重量 w_s は5mgであり、体積 V は20mlである。母液の濃度は1mMであり、初期濃度は0.01mM ~ 1mMである。固体が遠心分離によって溶液から分離され、そして次いで0.45 μ mのシリンジフィルター上で濾過される。パラ - アミノサリチル酸塩の濃度は、 $\lambda_{max} = 265\text{nm}$ でUV - VIS分光法によって評価される。較正曲線が、0.01 ~ 0.1 mMの濃度について確立される。

40

【0280】

結果

【0281】

吸着容量は、イオノシリカ1及び2について1.6mmol/gである(図7を参照)。

【0282】

4.2 メチルオレンジに関する吸着容量

【0283】

メチルオレンジが、アニオン性染料についてのモデル分子とみなされうる。

50

【0284】

実施例2のプロトコルと同様のプロトコルが、メチルオレンジの収着測定のために行われた。この場合、固体の重量 w_s は2.5mgであり、体積 V は20mlである。母液の濃度は2mMであり、初期濃度は0.02mM～2mMである。固体が遠心分離によって溶液から分離され、そして次いで0.45 μ mのシリンジフィルター上で濾過される。メチルオレンジの濃度は、 λ_{max} = 266nmでUV-VIS分光法によって評価される。校正曲線が、0.01～0.08mMの濃度について確立される。

【0285】

結果

【0286】

吸着容量は、イオノシリカ1及び2について2及び2.5mmol/gである(図8を参照)。

【0287】

実施例5：ベンジル基を含む前駆体に基づく多孔性イオノシリカ物質の調製

【0288】

ベンジルトリス(3-(トリメトキシシリル)プロピル)アンモニウム(BzTrisN)塩化物

【0289】

塩化ベンジル(1.26g, 10mmol)が、周囲温度で及びアルゴン下で、10mlのアセトニトリル中に溶解されたトリス(3-(トリメトキシシリル)プロピル)アミン(5.03g, 10mmol)の溶液に添加される。反応媒体が、0 で、48時間加熱された。この時間後、反応媒体が周囲温度に冷やされ、そして溶媒が真空下で除去された。粗生成物がペンタンで繰り返し洗うことによって精製され、そして最終的に50 で真空下で乾燥することによって単離された。

【0290】

前駆体(4-ビニルベンジル)トリス(3-(トリメトキシシリル)プロピル)アンモニウム(StyTrisN)塩化物及び(4-ビフェニルメチル)トリス(3-(トリメトキシシリル)プロピル)アンモニウム(BiphTrisN)塩化物が、5.04gのTrisN及び3.05gの4-ビニルベンジル塩化物(StyTrisN)又は2.52gのTrisN及び1.24gの4-(クロロメチル)ビフェニルから出発して同様のプロトコルによって合成された。

【0291】

該前駆体の形成は、高分解能質量分析によって実証された。

【0292】

該物質の合成

【0293】

173mgのヘキサデシル硫酸ナトリウム及び44mgの塩化カリウムが、11.6mlの水及び0.2mlの塩酸(1M)の混合物中に溶解された。この溶液が、60 で、30分間攪拌された。引き続き、1mlの95%エタノール中に溶解された前駆体BzTrisNの0.6mmol(378mmg)の溶液が、この第1の溶液に迅速に添加された。反応媒体が60 で、20分間攪拌され、そして静的条件下で、70 で、72時間保持された。この時間後、形成された沈殿物が濾過によって単離され、そして70 で、24時間乾燥された。最終的に、界面活性剤が、5mlの塩酸(37%)の溶液を含む95%エタノールの100mlで繰り返し洗われることによって除去された。得られた固体は濾過によって単離され、そして70 で、24時間乾燥された。

【0294】

前駆体StyTrisN及びBiphTrisNから得られた物質は、394mgのStyTrisNから又は450mgのBiphTrisNから出発する同様のプロトコルによって合成された。

【0295】

特徴付け

【0296】

該物質は、 N_2 吸着-脱着、X線回折、走査電子顕微鏡法及び透過電子顕微鏡法、 ^{13}C NMR、 ^{29}Si NMRによって特徴付けられた。該多孔性物質比表面積は、20～956 m^2/g に及ぶ。組み合わせられた結果が、下記の表5に与えられる。他の特徴付け方法が、組織学的、構造

10

20

30

40

50

的及び物理化学的特性を確認している。

【0297】

図12は、77KでのN₂吸着 - 脱着についての対応する等温曲線を示す。

【0298】

図13は、物質SHS / StyTrisN及びSHS / BzTrisNのSEM画像及びTEM画像を表す。

【0299】

【表5】

表5

テンプレート / 前駆体	S _{BET} (m ² .g ⁻¹)	孔容積 (cm ³ .g ⁻¹)
SHS/BzTrisN	956	0.397
SHS/StyTrisN	114	0.032
SHS/BiPhTrisN	20	0.002

10

【0300】

実施例6：イオノシリコン物質の成形

【0301】

6.1. モノリスの合成及び超臨界のCO₂方法による抽出：

20

【0302】

第1工程において、溶媒相中のモノリスが合成される。このために、1gのTrisN(1.98mmol)が6mlのエタノール(96%)中に溶解される。該溶液は、5分間攪拌される。THF中の0.02mlのTBAF 1M溶液がこの混合物に加えらる。該混合物が、15分間攪拌される。引き続き、得られたゾル - ゲルが、2つの閉じたポリプロピレンチューブに注がれ、周囲温度で、1日間放置される。得られた溶媒系モノリスが、酸性化したエタノール溶液(2.5mlの37% HCl溶液を含む50mlのエタノール)中に1日間浸漬する為にモールドから取り出される。引き続き、該モノリスは、適切なセルを用いて超臨界のCO₂によって乾燥される。該工程は、液体を用いて我々のモノリス中に存在するエタノールを除去すること、そして次にそれらの分子構造を改変することなしに超臨界のCO₂を除去することからなる。

30

【0303】

3つの段階を含む慣用的なサイクルが採用される。第1段階は、液体CO₂によって細胞から(過剰の)エタノールを抽出することからなる。この段階の間、圧力が、1バール~63.5バール(2バール.分⁻¹)まで徐々に増加され、そして次に圧力が、1時間、20 で変化されないままである。第2段階は、液体CO₂を超臨界のCO₂に置き換えることからなる。このために、圧力が100バールまで上昇させられ、温度が20 ~40 (1 .分⁻¹)に上昇される。これらの条件が一旦達成されると、モノリスを含むセルは、超臨界のCO₂下、2時間放置される。終了する為に、第3段階は、該セルを減圧することからなる。この相は、温度を40 で一定に保ちながら、100バール~1バールの圧力を1バール.分⁻¹の勾配で低下させることによって実行される。引き続き、該温度は、周囲温度まで低下される。

40

【0304】

2cm X 0.8cmの円筒形モノリスが、0.255gの重量で得られる。モノリスの写真が図14に示されている。該物質は、470m².g⁻¹の比表面積及び1.20cm³.g⁻¹の孔容積を示す(図15を参照)。(上記された手順に従って)クロム酸塩のその最大吸着容量は、2.5mmol.g⁻¹である。

【0305】

6.2. フラッシュ焼結によるペレットの合成

【0306】

実施例1において調製された通りのオルガノシリカ1は、フラッシュ焼結により成形された。粉末形態での該物質は、8mmの直径を有する特定のチャンパー内に導入される。引き続き、窒素下で、周囲温度から250 まで、50 /分の勾配を用いて焼結された。このよ

50

うにして得られたペレットは、2mm～4mmの厚さを示す。

【0307】

該物質は、 $47\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ の比表面積及び $0.13\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ の孔容積を示す(図16を参照)。クロム酸塩の最大吸着容量(本明細書中の上記の項「吸着容量を測定する方法」において記載された手順に従う)は、 $1.8\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ である。

【図1】

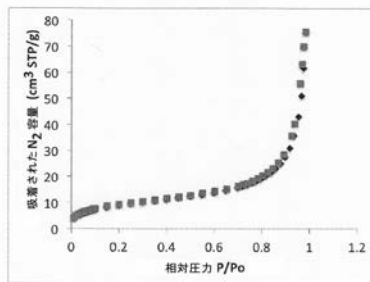


図1

【図3】

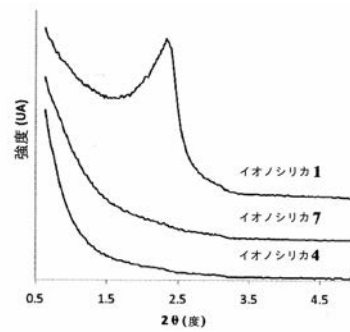


図3

【図2】

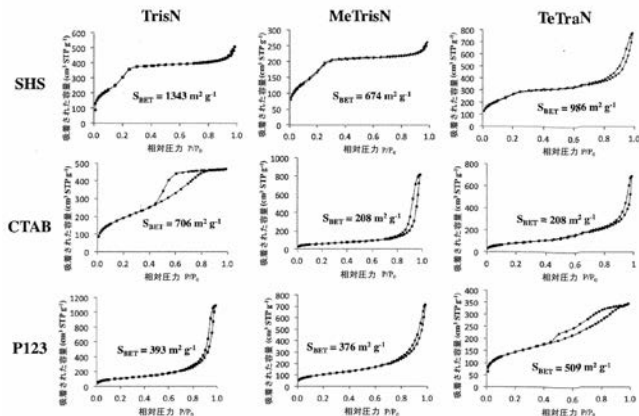


図2

【 図 4 】

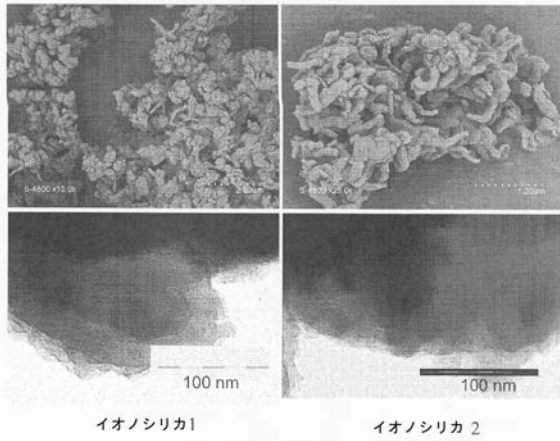


図4

【 図 5 】

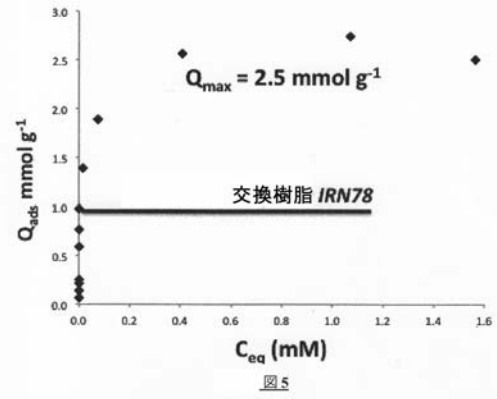


図5

【 図 6 】

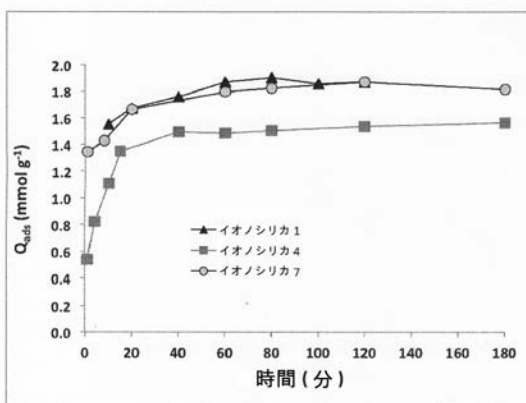


図6

【 図 7 】

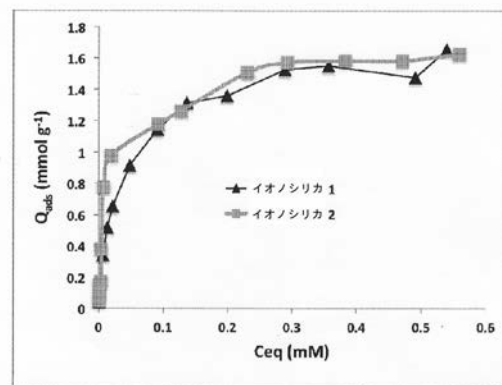


図7

【 図 8 】

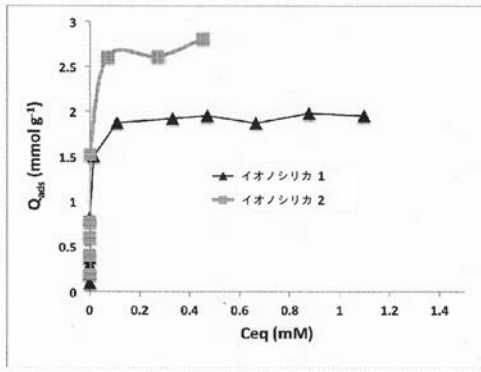


図 8

【 図 9 】

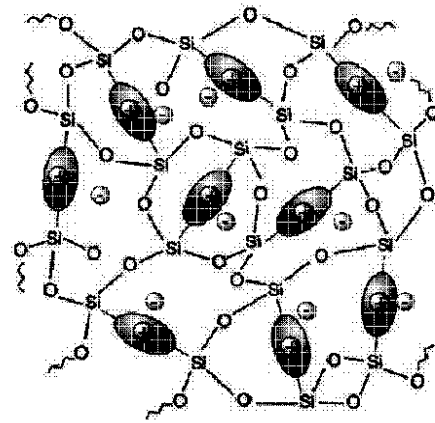


Figure 9

【 図 10 】

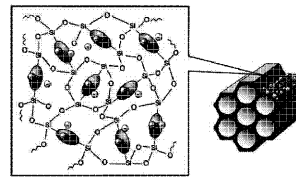


Figure 10

【 図 11 】

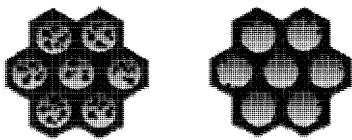


Figure 11

【 図 13 】

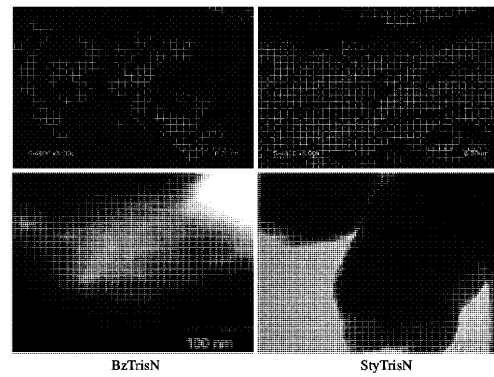


Figure 13

【 図 12 】

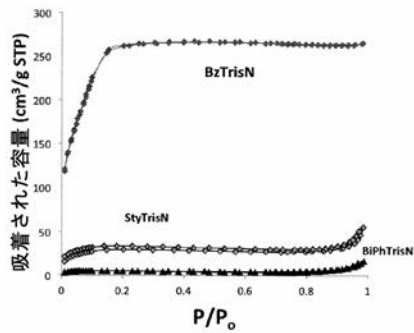


図 12

【 図 14 】

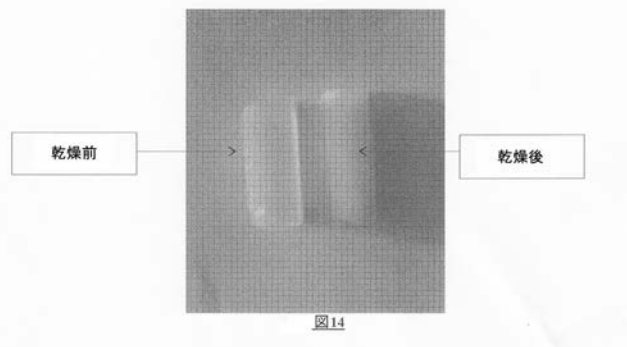
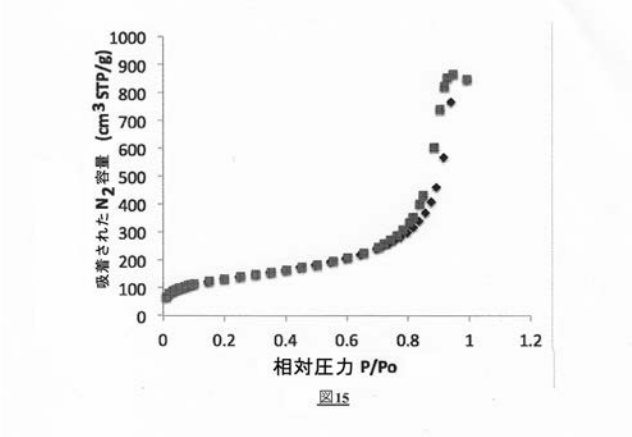
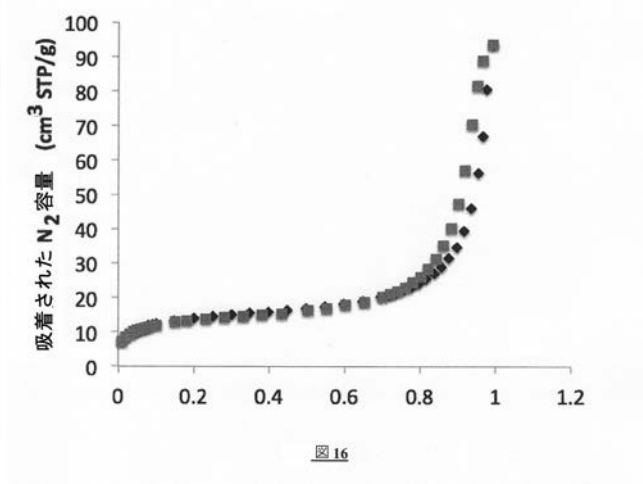


図 14

【 図 1 5 】



【 図 1 6 】



【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/EP2016/067790

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C02F1/42 B01J20/10 ADD. C02F101/00		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C02F B01J		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	ALAIN WALCARIUS ET AL: "Mesoporous organosilica adsorbents: nanoengineered materials for removal of organic and inorganic pollutants", JOURNAL OF MATERIALS CHEMISTRY, vol. 20, no. 22, 1 January 2010 (2010-01-01), pages 4478-4510, XP055083054, ISSN: 0959-9428, DOI: 10.1039/b924316j, paragraphs [04.1], [04.3], [05.4], [0006] abstract ----- -/--	1-15
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
20 October 2016		16/11/2016
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer
		Bork, Ana-Maria

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2016/067790

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	PETER HESEMANN ET AL: "Precursor Mediated Synthesis of Nanostructured Silicas: From Precursor-Surfactant Ion Pairs to Structured Materials", MATERIALS, vol. 7, no. 4, 11 April 2014 (2014-04-11), pages 2978-3001, XP055283706, DOI: 10.3390/ma7042978	1-15
A	page 2988, paragraph 3. - page 2995, paragraph 1; figures 8, 10, 15 abstract	16,17
Y	----- THY PHUONG NGUYEN ET AL: "Nanostructured polysilsesquioxanes bearing amine and ammonium groups by micelle templating using anionic surfactants", JOURNAL OF MATERIALS CHEMISTRY, vol. 20, no. 19, 1 January 2010 (2010-01-01), pages 3910-3917, XP055283671, GB	1-15
A	ISSN: 0959-9428, DOI: 10.1039/b925352a Schéma 1, précurseurs 2 et 3; Tableau 1, matériaux D et E; Schéma 2 et 3 page 3914, right-hand column, paragraphs 1,2 page 3916, left-hand column, paragraph 1 abstract	16,17
Y	----- THY PHUONG NGUYEN ET AL: "i-Silica: Nanostructured silica hybrid materials containing imidazolium groups by hydrolysis-polycondensation of disilylated bis-, -alkyl-imidazolium halides", MICROPOROUS AND MESOPOROUS MATERIALS, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHING, NEW YORK, US, vol. 142, no. 1, 10 December 2010 (2010-12-10), pages 292-300, XP028163819, ISSN: 1387-1811, DOI: 10.1016/J.MICROMESO.2010.12.014 [retrieved on 2010-12-17]	1-15
A	Schéma 1, précurseur 1; Schéma 2 page 293, paragraph 2.3.1 page 294, paragraph 3.1 page 299, last line, paragraph 2 abstract	16,17
	----- -/--	

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2016/067790

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	BYUNGHWAN LEE ET AL: "Synthesis and Characterization of Periodic Mesoporous Organosilicas as Anion Exchange Resins for Perrhenate Adsorption", LANGMUIR, vol. 21, no. 12, 1 June 2005 (2005-06-01), pages 5372-5376, XP055283711, US ISSN: 0743-7463, DOI: 10.1021/la050313d	1-15
A	Schéma 1, 2, 3; page 5373 abstract -----	16,17

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2016/067790

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE	
INV. C02F1/42	B01J20/10
ADD. C02F101/00	
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB	
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE	
Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) C02F B01J	
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche	
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data	
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS	
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents
	no. des revendications visées
Y	ALAIN WALCARIUS ET AL: "Mesoporous organosilica adsorbents: nanoengineered materials for removal of organic and inorganic pollutants", JOURNAL OF MATERIALS CHEMISTRY, vol. 20, no. 22, 1 janvier 2010 (2010-01-01), pages 4478-4510, XP055083054, ISSN: 0959-9428, DOI: 10.1039/b924316j alinéas [04.1], [04.3], [05.4], [0006] abrégé ----- -/--
	1-15
<input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents	
<input type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe	
* Catégories spéciales de documents cités:	
"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent	"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date	"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)	"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens	"B" document qui fait partie de la même famille de brevets
"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée	
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
20 octobre 2016	16/11/2016
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale	Fonctionnaire autorisé
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Bork, Ana-Maria

1

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2016/067790

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	PETER HESEMANN ET AL: "Precursor Mediated Synthesis of Nanostructured Silicas: From Precursor-Surfactant Ion Pairs to Structured Materials", MATERIALS, vol. 7, no. 4, 11 avril 2014 (2014-04-11), pages 2978-3001, XP055283706, DOI: 10.3390/ma7042978	1-15
A	page 2988, alinéa 3. - page 2995, alinéa 1; figures 8, 10, 15 abrégé	16,17
Y	----- THY PHUONG NGUYEN ET AL: "Nanostructured polysilsesquioxanes bearing amine and ammonium groups by micelle templating using anionic surfactants", JOURNAL OF MATERIALS CHEMISTRY, vol. 20, no. 19, 1 janvier 2010 (2010-01-01), pages 3910-3917, XP055283671, GB	1-15
A	ISSN: 0959-9428, DOI: 10.1039/b925352a Schéma 1, précurseurs 2 et 3; Tableau 1, matériaux D et E; Schéma 2 et 3 page 3914, colonne de droite, alinéas 1,2 page 3916, colonne de gauche, alinéa 1 abrégé	16,17
Y	----- THY PHUONG NGUYEN ET AL: "i-Silica: Nanostructured silica hybrid materials containing imidazolium groups by hydrolysis-polycondensation of disilylated bis-, -alkyl-imidazolium halides", MICROPOROUS AND MESOPOROUS MATERIALS, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHING, NEW YORK, US, vol. 142, no. 1, 10 décembre 2010 (2010-12-10), pages 292-300, XP028163819, ISSN: 1387-1811, DOI: 10.1016/J.MICROMESO.2010.12.014 [extrait le 2010-12-17]	1-15
A	Schéma 1, précurseur 1; Schéma 2 page 293, alinéa 2.3.1 page 294, alinéa 3.1 page 299, dernière ligne, alinéa 2 abrégé	16,17
	----- -/--	

1

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2016/067790

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	BYUNGHWAN LEE ET AL: "Synthesis and Characterization of Periodic Mesoporous Organosilicas as Anion Exchange Resins for Perrhenate Adsorption", LANGMUIR, vol. 21, no. 12, 1 juin 2005 (2005-06-01), pages 5372-5376, XP055283711, US ISSN: 0743-7463, DOI: 10.1021/la050313d	1-15
A	Schéma 1, 2, 3; page 5373 abrégé -----	16,17

1

フロントページの続き

(51) Int.Cl.	F I		テーマコード (参考)
C 0 1 B 37/00 (2006.01)	B 0 1 J	41/04	
G 2 1 F 9/12 (2006.01)	B 0 1 J	41/14	
C 0 7 F 7/18 (2006.01)	C 0 1 B	37/00	
	G 2 1 F	9/12	5 0 1 A
	C 0 7 F	7/18	M

(81) 指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, T J, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, R O, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, H N, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG , NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US

(74) 代理人 100085545

弁理士 松井 光夫

(72) 発明者 プレロト, ベネディクト

フランス国, 3 4 2 3 0 プゾル, リュ シャンテクレク 2

(72) 発明者 エセマン, ペーター

フランス国, 3 4 9 9 0 ジュヴィグナク, リュ ド ラ コンピ デュ ルナール 2

(72) 発明者 テク, ウトゥ, ドン

フランス国, 3 4 0 9 0 モンペリエ, リュ クロード ヌガロ, 8 0, レス. オクシタニー, ス
トゥディオ 8 5

(72) 発明者 ザジャック, ジェジー

フランス国, 3 4 7 3 0 プラード ル レズ, アヴェニュー ド ボウイソウス 2 4 4

F ターム (参考) 4D025 AA09 AB03 AB06 AB07 AB10 AB11 AB21 AB24 AB35 AB38
BA13 BA22
4D624 AA04 AA07 AB14 AB16 BA17 BB01 BC01
4G066 AC28B AC35B BA09 BA20 BA23 BA36 CA10 CA12 CA21 CA25
CA28 CA30 CA31 CA46 CA50 CA54 CA56 DA07 DA08
4G073 BA02 BA04 BA05 BA57 BA62 BA75 BA81 BB02 BB03 BB04
BB05 BB06 BB07 BB08 BB13 BB15 BB16 BB17 BB24 BB29
BB44 BB46 BB47 BB48 BB57 BB71 BC02 BD07 BD21 BD23
CZ53 FC06 FC13 FC18 FC19 GA03 GA11 GA12 GA14 GA19
GB02 UA06 UB47 UB48
4H049 VN01 VP03 VQ36 VR21 VR43 VU25 VW02