(19)日本国特許庁(JP)

# (12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7526676号
(P7526676)

(45)発行日　令和6年8月1日(2024.8.1)

(24)登録日　令和6年7月24日(2024.7.24)

| (51)国際特許分類 | | FI | | |
|---|---|---|---|---|
| *Ｂ０１Ｊ　13/00　(2006.01)* | | Ｂ０１Ｊ | 13/00 | Ａ |
| *Ｃ０９Ｄ　11/023(2014.01)* | | Ｃ０９Ｄ | 11/023 | |
| *Ｃ０２Ｆ　1/28　(2023.01)* | | Ｃ０２Ｆ | 1/28 | Ａ |
| *Ｂ０１Ｊ　20/26　(2006.01)* | | Ｂ０１Ｊ | 20/26 | Ｂ |
| *Ｂ０１Ｊ　20/30　(2006.01)* | | Ｂ０１Ｊ | 20/30 | |

請求項の数　10　（全24頁）　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2020-571441(P2020-571441)
(86)(22)出願日　令和1年6月21日(2019.6.21)
(65)公表番号　特表2021-531955(P2021-531955A)
(43)公表日　令和3年11月25日(2021.11.25)
(86)国際出願番号　PCT/EP2019/066526
(87)国際公開番号　WO2019/243602
(87)国際公開日　令和1年12月26日(2019.12.26)
審査請求日　令和4年6月17日(2022.6.17)
(31)優先権主張番号　18179325.8
(32)優先日　平成30年6月22日(2018.6.22)
(33)優先権主張国・地域又は機関
欧州特許庁(EP)
前置審査

(73)特許権者　506255603
ウニベルシダッド アウトノマ デ マドリッド
スペイン マドリッド セー／エインステイン ３ シウダッド ウニベルシタリア デ カントブランコ
(74)代理人　100120031
弁理士　宮嶋 学
(74)代理人　100120617
弁理士　浅野 真理
(74)代理人　100126099
弁理士　反町 洋
(74)代理人　100172557
弁理士　鈴木 啓靖
(72)発明者　ジョゼップ、プイグマルティーレイス
最終頁に続く

(54)【発明の名称】　多孔質結晶性材料の合成のためのナノリアクター

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

連続相と、

その中に分散しているミセルと

を含んでなるコロイド分散液であって、

前記連続相は、水および任意選択で１種以上の添加剤を含んでなり、

前記ミセルは、複数種の界面活性剤と、共有結合性有機フレームワーク（ＣＯＦ）から選択される多孔質結晶性材料（ＰＣＭ）とを含んでなり、

動的光散乱（ＤＬＳ）測定による前記ミセルのサイズは、１０～１０００ｎｍであり、

前記ミセルのサイズは、単分散であり、ここで、単分散とは、動的光散乱（ＤＬＳ）測定に従って決定される多分散度指数（ＰＤＩ）が０超０．７以下である狭いサイズ分布を有するミセルに関するものであり、

前記コロイド分散液中の前記複数種の界面活性剤の濃度は、臨界ミセル濃度（ＣＭＣ）を上回っており、ここで、前記ＰＣＭ：前記複数種の界面活性剤の比は、１：１００～２：１（ｗ／ｗ）の範囲であり、

前記１種以上の添加剤は、存在する場合には、イオン強度調整剤、粘度調整剤および触媒からなる群から選択され、

前記共有結合性有機フレームワーク（ＣＯＦ）は、ＣＯＦ－１、ＣＯＦ－２、Ｔｐ－Ａｚｏ　ＣＯＦ、ＴｐＢＤＨ　ＣＯＦ、ＣＯＦ－ＬＺＵ－８、ＡＣＯＦ－１およびＣＯＦ－ＪＬＵ２からなる群から選択され、

前記複数種の界面活性剤は、（Ａ）ある界面活性剤と、（Ｂ）界面活性剤（Ａ）以外の１種以上の共界面活性剤とを含み、
前記複数種の界面活性剤は、カチオン性界面活性剤およびアニオン性界面活性剤からなる群から選択され、
前記複数種の界面活性剤は、臭化セチルトリメチルアンモニウム（ＣＴＡＢ）およびドデシル硫酸ナトリウム（ＳＤＳ）の組み合わせであることを特徴とする、前記コロイド分散液。
【請求項２】
前記コロイド分散液のミセルのサイズが、１５～２００ｎｍであり、かつ／あるいは、前記ミセルのサイズが単分散であり、ここで、単分散とは、動的光散乱（ＤＬＳ）測定に従って決定される多分散度指数（ＰＤＩ）が０．０５～０．５である狭いサイズ分布を有するミセルに関するものであり、かつ／あるいは、
前記コロイド分散液が、
０．０１～４重量％のＰＣＭ、
８０～９９重量％の水、
０．０１～４重量％の界面活性剤（Ａ）、
０．０１～４重量％の共界面活性剤（Ｂ）、および、
０．００１～１０重量％の添加剤
を含んでなることを特徴とする、請求項１に記載のコロイド分散液。
【請求項３】
請求項１または２に記載のコロイド分散液を含んでなるインクであって、
前記連続相は、１種以上の非溶媒をさらに含んでなり、
前記非溶媒は、誘電率が２～５０の範囲である水混和性有機溶媒の群から選択されることを特徴とする、前記インク。
【請求項４】
前記非溶媒が、$C_1$～$C_4$アルコール、$C_1$～$C_4$アルデヒド、$C_3$～$C_5$ケトン、$C_1$～$C_6$カルボン酸、$C_1$～$C_6$カルボン酸$C_1$～$C_2$エステル、$C_1$～$C_2$ニトリルおよびテトラヒドロフラン（ＴＨＦ）からなる群から選択される、請求項３に記載のインク。
【請求項５】
請求項１または２に記載のコロイド分散液を製造する方法であって、
以下の工程：
（ｉ）ミセル溶液（ａ）およびミセル溶液（ｂ）を準備する工程であって、ミセル溶液（ａ）が、前記多孔質結晶性材料の第１のビルディングブロック、水、１種以上の界面活性剤および任意選択で添加剤を含んでなり、ミセル溶液（ｂ）が、前記多孔質結晶性材料の第２のビルディングブロック、水、１種以上の界面活性剤および任意選択で添加剤を含んでなる工程；
（ｉｉ）前記ミセル溶液（ａ）および（ｂ）を混合し、それによって前記コロイド分散液を得る工程を含んでなる、前記方法。
【請求項６】
前記工程（ｉｉ）が、１０～１００℃の温度で実施され、
前記工程（ｉｉ）が、０．１～２０時間実施され、
前記工程（ｉｉ）が、最初にミセル溶液（ａ）を準備し、次いで、ミセル溶液（ｂ）を添加することによって達成されることを特徴とする、請求項５に記載の方法。
【請求項７】
請求項３または４に記載のインクを製造する方法であって、
前記方法は、以下の工程：
請求項１または２に記載のコロイド分散液と、非溶媒とを準備する工程；
前記コロイド分散液を前記非溶媒と混合し、それによって前記インクを得る工程を含んでなり、
前記非溶媒は、誘電率が２～５０の範囲である水混和性有機溶媒の群から選択される、

前記方法。
【請求項８】
前記非溶媒が、Ｃ１～Ｃ４アルコール、Ｃ１～Ｃ４アルデヒド、Ｃ３～Ｃ５ケトン、Ｃ１～Ｃ６カルボン酸、Ｃ１～Ｃ６カルボン酸Ｃ１～Ｃ２エステル、Ｃ１～Ｃ２ニトリルおよびテトラヒドロフラン（ＴＨＦ）からなる群から選択される、請求項７に記載の方法。
【請求項９】
請求項１または２に記載のコロイド分散液の使用であって、
インクの製造のための、
バルク材料の形態でＰＣＭを製造するための、または、
ＰＣＭの薄いフィルムを製造するための前記使用。
【請求項１０】
３Ｄ印刷に適合しているインクの製造のための、請求項９に記載の使用。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、多孔質結晶性材料（ＰＣＭ）の分野、より具体的には、金属有機フレームワーク（ＭＯＦ）および共有結合性有機フレームワーク（ＣＯＦ）に関する。本発明によれば、ミセルは、水性分散液中での多孔質結晶性材料の合成および安定化のためのナノリアクターとして使用される。そのような多孔質結晶性材料を含んでなる分散液、ならびに、そのような分散液の合成および使用が開示される。新規の多孔質結晶性材料、ならびに、そのような結晶性材料の合成および使用がさらに開示される。さらに開示されるのは、分散液および非溶媒を含んでなる新規インク、ならびに、直接印刷、２Ｄ印刷および３Ｄ印刷のためのそのようなインクの合成および使用である。
【背景技術】
【０００２】
ＭＯＦおよびＣＯＦはよく知られたクラスの材料であり、例えば、Stock et al（Chem. Rev. 2012, 112, 933- 969 and Acc. Chem. Res. 2015, 48, 3053-3063)において記載されている。
【０００３】
James et al（Chem. Eur. J. 2007, 13, 3020-3025）には、多孔質液体の概念が記載されている。しかしながら、この文献には具体的な教示が欠けている。James et al（Nature 2015, 527, 216-221）には、この概念がさらに詳述されている。この文献によると、ケージ分子（cage molecule）は、明確に規定された細孔空間を提供し、溶媒分子が細孔に入るには大きすぎる溶媒に非常によく溶けやすいように設計されている。このサイズ制限のため、水は適切な溶媒ではない。
【０００４】
Ranocchiari et al（ＥＰ３００６１０３）は、マイクロ波照射を使用して連続フロー反応器でＭＯＦおよびＣＯＦを生成する方法を記載している。過酷な反応条件は、入手可能なＭＯＦおよびＣＯＦの選択を制限し、使用される特定のセットアップはその汎用性を制限する。すべての実験は有機溶媒中で行われ、ＩＭＯ／ＥｔＯＨの使用は不利であると考えられており、これは、観察可能な生成物がなかったためである（［００３８］）。
【０００５】
G. Lestari（Hydrothermal Syntesis of ZIF-8 crystals with controllable size and morphology；博士論文）およびYichang Pan, Lestari et al（Cryst. Eng. Comm. 2011, 13, 6937）には、少量の界面活性剤を含む水溶液からのＺＩＦ－８結晶の合成が記載されている。具体的に述べられているように、著者らは「合成溶液に添加されるＣＴＡＢの量はすべての状況でＣＭＣを下回る」ことを選択した。さらに、著者らは、彼らの製造方法を、「有機溶媒から大きな粒子を調製するためのルート」の可能性と見なしている。
【０００６】

Y. Peng et al（Nature Communications 2018, 9, 187）には、重金属イオンの捕捉および分散のための多用途のＭＯＦベースのトラップが記載されている。開示された実験では、ＭＯＦがバルク材料として使用されており、特定のＭＯＦを使用するアプローチは、活性炭吸着剤の概念と密接に関連している。著者らは、開示された材料を、分離および触媒作用のための用途の広い重金属イオントラップと見なしている。この文献は、ＭＯＦを含んでなるコロイド分散液を開示することができていない。

【０００７】

A. Mel lah et al（Chem. Eur . J. 2018, 24, 10601）には、特定のＣＯＦを使用した水からの医薬品汚染物質の捕捉が記載されている。この文献によると、ＣＯＦを調製し、水に分散させる。ＳＥＭ測定によって証明されたように（図ＳＩ５およびＳＩ１２）、ＣＯＦは約５ミクロンであり、したがって、コロイド分散液を形成するには大きすぎる。

【０００８】

V. Vyas et al（Nature Communications 2015, 6, 8508）には、水素生成用の調整可能なアジンＣＯＦプラットフォームが記載されている。この場合も、ＣＯＦを調製し、水に分散される（ｐ．８）。ＳＥＭ測定によって証明されるように（図ＳＩ６０）、ＣＯＦは約１０ミクロンであり、したがって、コロイド分散液を形成するには大きすぎる。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００９】

結論として、ＭＯＦおよびＣＯＦを取得するための方法の改善が必要である。特に、以下の要件：より速く；危険のない条件；製造工程数の削減；ユーザーフレンドリー；単分散性ナノサイズ材料の製造；および測定可能性（scalable）の１以上を満たす製造方法が必要である。また、新規で有用な材料、例えば、新規なＭＯＦおよびＣＯＦを提供する必要性は常に存在する。

【課題を解決するための手段】

【００１０】

これらの目的は、請求項１に規定された分散液および請求項３に規定されたその製造方法を提供することによって達成される。本発明のさらなる態様は、明細書および独立請求項に開示されており、好ましい実施形態は、明細書および従属請求項に開示されている。大まかに述べると、本発明は、多孔質結晶性材料（ＰＣＭ、例えば、既知のＭＯＦおよびＣＯＦ、ならびにビルディングブロック（building block）の新しい組み合わせを有する新規のＭＯＦおよびＣＯＦまたは直接的に新しいビルディングブロックを有する新規のＭＯＦおよびＣＯＦ）を合成するための新しいプラットフォームを提供する。このプラットフォームは、安定した分散液の形態で、水中でＰＣＭを合成することを可能にする。このプラットフォームは、新しいナノ粒子を入手することを可能にし、これまで入手できなかった形態を示す。したがって、本発明は、

・第１の態様において、多孔質結晶性材料の水性分散液およびインクに関し（請求項１および３を参照）、

・第２の態様において、そのような分散液およびインクを製造する方法に関し（請求項５を参照）、

・第３の態様において、そのような分散液の使用および使用方法に関し（請求項８を参照）、

・第４の態様において、ＰＣＭ、具体的には、ＭＯＦおよびＣＯＦを製造する方法に関し（請求項９を参照）、

・第５の態様において、新しいＰＣＭ、具体的には、ＭＯＦおよびＣＯＦの形態に関する（請求項１１を参照）。

【図面の簡単な説明】

【００１１】

【図１】図１は、本明細書に記載の本発明の概要を示す図である。

【図２】図２は、本明細書に記載の本発明の概要を示す図である。

【図３】図３は、具体例に基づく本発明の第２の態様に従った製造の概要と、分析結果とを示す図である。（Ａ）本明細書に記載の水中でのＣＯＦコロイド溶液の合成の概略図。（Ｂ）ＲＴ－ＣＯＦ－１水コロイド溶液の写真。（Ｃ）透明なＲＴ－ＣＯＦ－１コロイド溶液の写真（左）。レーザー照射時のチンダル効果を示す（右）。
【図４】図４は、本発明のコロイド溶液からのＲＴ－ＣＯＦ－１の加工性を概説する図である。（Ａ）ＲＴ－ＣＯＦ－１フィルムの作製に使用されるセットアップの概略図。（ＢおよびＣ）Ａのセットアップで得られたフィルムのＳＥＭ画像。挿入図：得られたフィルムのナノ粒子テクスチャーを示す高倍率のＳＥＭ。（Ｄ）ＲＴ－ＣＯＦ－１ナノ粒子の直接印刷を実現するために使用されるマイクロ流体チップの写真。（ＥおよびＦ）ＲＴ－ＣＯＦ－１ナノ粒子を使用した「ＣＯＦ」および「ＥＴＨ」の文字のガラス表面への書き込みを示す写真。
【発明を実施するための形態】
【００１２】
以下、本発明についてより詳細に説明する。本明細書に開示されるような様々な実施形態、選好および範囲は、自由に組み合わせることができることが理解される。さらに、特定の実施形態に応じて、選択された規定、実施形態または範囲は適用されない場合がある。
【００１３】
特に明記されていない限り、この明細書には以下の定義が適用される。
【００１４】
本明細書で使用される場合、本発明の文脈で（特に特許請求の範囲の文脈で）使用される用語「ａ」、「ａｎ」、「ｔｈｅ」および同様の用語は、本明細書に別段の定めがない限り、あるいは、文脈に明らかに矛盾しない限り、単数形および複数形の両方を包含すると解釈されるべきである。
【００１５】
本明細書で使用される場合、「含む（including）」、「含む（containing）」および「含む（comprising）」という用語は、本明細書では、それらの開いた非限定的な意味で使用される。
【００１６】
多孔質結晶性材料（ＰＣＭ）
「多孔質結晶性材料」という用語は、本明細書で定義されている金属有機フレームワーク（ＭＯＦ）および共有結合性有機フレームワーク（ＣＯＦ）の両方をカバーするように選択されている。そのような材料は、第１のビルディングブロックと、第１のビルディングブロックとは異なる第２のビルディングブロックとを含んでなる。それらは長距離秩序を示すという点で（例えば、Ｘ線回折によって示されるように）、結晶性である。さらに、それらは、０．１～７ｎｍのサイズの空洞を備えるという点で（例えば、小分子の吸収作用によって示されるように）、多孔性である。
【００１７】
金属有機フレームワーク（ＭＯＦ）
「ＭＯＦ」という用語は、この分野で既知であり、金属イオンのコア（クラスターを含む）と、配位子（「ストラット」とも呼ばれる）とを含んでなる化学物質を示す。配位子は少なくとも２つの配位部位を有する。本発明の文脈において、ＭＯＦは、開いた細孔を有する２Ｄまたは３Ｄネットワークを形成する。
【００１８】
共有結合性有機フレームワーク（ＣＯＦ）
「ＣＯＦ」という用語は、この分野で既知であり、金属イオンが有機類似体リンカーに置き換えられたＭＯＦの類似体を示す。本明細書で説明されるように、ＣＯＦは、開いた細孔を有する２Ｄまたは３Ｄネットワークを形成する。
【００１９】
水性分散液
「水性分散液」という用語は、この分野で既知であり、連続水相、特に水全体に均一に

分布する１０～１０００ｎｍの粒子からなる２相系を意味する。
【００２０】
ミセル溶液
「ミセル溶液」という用語は、この分野で既知であり、特に熱力学的に安定で、透明で均一な液体組成物を意味する。ミセル溶液において、溶解している物質（イオンまたは分子）は界面活性剤によって調整される。したがって、溶解している物質が溶媒分子によって調整される真の溶液とは区別される。さらに、熱力学的に不安定かつ一般的に不透明なエマルジョンとは区別される。また、均一ではない分散液とも区別される。
【００２１】
本発明は、図を参照することによってよりよく理解される。
【００２２】
図１および２は、本明細書に記載の本発明の概要を示している。以下の略語：
・ｐ.ｃ.ｍ．：本明細書で定義される多孔質結晶性材料；
・分散液：本明細書、第１の態様に記載のコロイド分散液；
・インク：本明細書、第１の態様に記載のインク；
・（ａ）および（ｂ）：本明細書に記載のミセル溶液；
・（ｃ）：本明細書に記載の非溶媒；
・（Ｉ）～（ＩＶ）：本明細書に記載のビルディングブロック；
・（ｉ）～（ｉｘ）本明細書に記載のプロセス工程；
・第１～第５：本発明の態様への割り当て
が使用されている。
【００２３】
共有結合性有機フレームワーク（ＣＯＦ）および金属有機フレームワーク（ＭＯＦ）は、まとめて多孔質結晶性材料（ＰＣＭ）であり、有望な用途を有する多用途な材料である。それにも関わらず、過酷で危険な合成条件の使用、ならびにそれらの不溶性および粒子サイズの不十分な制御は、それらの使用を制限している。本発明は、それらの成長を制御するためのバイオインスパイアードアプローチに依存して、安定な水性コロイド分散液（サイズが単分散）、特に２０ｎｍ未満の結晶性ＣＯＦを調製するための新しいワンポット製造方法を提供する。この手順により、これらのＰＣＭを以前に報告されている制限を超えて小型化することを可能にする。本発明はさらに、ＰＣＭ、特に上記２０ｎｍ未満の結晶性ＣＯＦを、マイクロおよびミリメートルサイズの構造、例えば、自立性フィルムおよび３Ｄ形状に加工することを可能にする。これは、コロイドの粒子凝集を制御することによって達成される。
【００２４】
図３は、具体例に基づく本発明の第２の態様に従った製造の概要をさらに示し、分析結果も提供する。
（Ａ）本明細書に記載の水中でのＣＯＦコロイド溶液の合成の概略図。
（Ｂ）ＲＴ－ＣＯＦ－１水コロイド溶液の写真。写真は、その透明性を強調している。
（Ｃ）透明なＲＴ－ＣＯＦ－１コロイド溶液の写真（左）。レーザー照射時のチンダル効果を示す（右）。
【００２５】
図４は、本発明のコロイド溶液からのＲＴ－ＣＯＦ－１の加工性を概説している。
（Ａ）ＲＴ－ＣＯＦ－１フィルムの作製に使用されるセットアップの概略図。
（ＢおよびＣ）Ａのセットアップで得られたフィルムのＳＥＭ画像。それぞれ、自立性フィルムの断面と、ミリメートルサイズのフィルムの均一な表面とを示す。挿入図：得られたフィルムのナノ粒子テクスチャーを示す高倍率のＳＥＭ。
（Ｄ）ＲＴ－ＣＯＦ－１ナノ粒子の直接印刷を実現するために使用されるマイクロ流体チップの写真。左の入口は、本明細書に記載のミセル分散液用（例えば、
ＲＴ－ＣＯＦ－１）、上の入口は非溶媒用（例えば、ＥｔＯＨ）、右の出口は、発明に係るインク。

（ＥおよびＦ）ＲＴ－ＣＯＦ－１ナノ粒子を使用した「ＣＯＦ」および「ＥＴＨ」の文字のガラス表面への書き込みを示す写真。

【００２６】

より一般的に述べると、第１の態様において、本発明は、多孔質結晶性材料（ＰＣＭ）の水性分散液およびＰＣＭを含んでなるインクに関する。本発明のこの態様は、以下でさらに詳細に説明される。

【００２７】

したがって、本発明は、連続相と、その中に分散しているミセルとを含んでなる分散液であって、前記連続相は、水および任意選択で１種以上の添加剤を含んでなり、前記ミセルは、金属有機フレームワーク（ＭＯＦ）および共有結合性有機フレームワーク（ＣＯＦ）からなる群から選択される多孔質結晶性材料（ＰＣＭ）と、複数種の界面活性剤とを含んでなる。

【００２８】

分散液

ミセル分散液は、ＰＣＭ、水性媒体、および界面活性剤、任意選択で１種以上の共界面活性剤および任意選択で１種以上の添加剤を含有する（すなわち、それらを含んでなるか、あるいは、それらからなる）。さらに、出発材料（「ビルディングブロック」）も分散液内に残留してもよい。

【００２９】

有利な実施形態において、前記分散液はコロイド分散液であり、好ましくはミセルのサイズが１０～１０００ｎｍ、例えば１５～２００ｎｍ、特に好ましくは１５～６０ｎｍである。

【００３０】

有利な実施形態において、前記ミセルのサイズは単分散である。本発明の文脈における単分散は、０～０．７、好ましくは０．０５～０．５の多分散度指数（ＰＤＩ）を有する狭いサイズ分布を有するミセルに関するものであり、動的光散乱（ＤＬＳ）測定に従って決定可能である。

【００３１】

分散相（ミセル）：連続相の比は、広範囲に変化し得、典型的には１：９９～１２：８８（ｗ／ｗ）の範囲、好ましくは５：９５（ｗ／ｗ）である。したがって、ミセル分散液は、約９０パーセント以上の水性媒体を含む。

【００３２】

例示的な実施形態において、本発明の分散液は、約０．０１～４重量％のＰＣＭ、約８０～９９重量％の水、約０．０１～４重量％の界面活性剤、約０．０１～４重量％の共界面活性剤および約０．００１～１０重量％の添加剤を含み得る。

【００３３】

連続相

有利な実施形態において、上記分散液の連続相は、９０重量％以上の水、例えば、９５重量％の水を含んでなる。有利な実施形態において、コロイド分散液の連続相は、有機溶媒（以下に定義される非溶媒）を含まない。この実施形態において、連続相は、水からなるか、あるいは、水と添加剤（以下に定義される）とからなるかのいずれかである。

【００３４】

ミセル

ミセルは、複数種の界面活性剤で囲まれた１以上のＰＣＭを含有する。ＰＣＭ：複数種の界面活性剤の相の比は、広範囲にわたって変化し得、典型的には１：１００～２：１（ｗ／ｗ）の範囲、好ましくは４：６３（ｗ／ｗ）である。

【００３５】

界面活性剤

適切な複数種の界面活性剤は既知であり、選択した反応開始材料に依存する。有利な実施形態において、上記複数種の界面活性剤は、カチオン性界面活性剤、アニオン性界面活

性剤および非イオン性界面活性剤からなる群から選択される。

【００３６】

有利には、界面活性剤の量は、その臨界ミセル濃度を超えるように選択される。ＣＭＣは、各界面活性剤に固有の既知のパラメーターである。

【００３７】

添加剤

適切な添加剤は既知であり、ＣＯＦおよびＭＯＦを得るための反応条件に依存する。このような添加剤は、ｐＨを調整するため（酸、塩基、緩衝液系）、イオン強度を調整するため（例えば、電解質）、粘度を調整するため、あるいは、反応速度を改善するため（例えば、触媒）に選択可能である。

【００３８】

非溶媒

分散液は、非溶媒をさらに含んでなり得る。適切な非溶媒は、水と混和性であり、連続相に存在する。このような分散液は、上記分散液のコロイド構造を保持しているが、上記分散液と比較して粘度が高いため、「インク」と呼ばれる。適切な非溶媒は、誘電率が２～５０の範囲、好ましくは１０～３５の範囲である水混和性有機溶媒の群から選択される。例示的な非溶媒には、$C_1$～$C_4$アルコール、$C_1$～$C_4$アルデヒド、$C_3$～$C_5$ケトン、$C_1$～$C_6$カルボン酸、$C_1$～$C_6$カルボン酸$C_1$～$C_2$エステル、$C_1$～$C_2$ニトリルおよびＴＨＦが挙げられる。

【００３９】

インク

この用語が示すように、インクは、印刷、例えば、インクジェット印刷または３Ｄ印刷に適合しているコロイド分散液である。一実施形態において、本発明は、連続相と、その中に分散しているミセルとを含んでなるインクであって、（ｉ）前記連続相は、水、１種以上の非溶媒および任意選択で１種以上のさらなる添加剤（それぞれ、本明細書で定義されている）を含んでなり、（ｉｉ）前記ミセルは、本明細書に記載の複数種の界面活性剤および（ＰＣＭ）を含んでなり、（ｉｉｉ）前記ミセルは、本明細書に記載のサイズであり、かつ、（ｉｖ）前記分散液中の前記複数種の界面活性剤の濃度は、ＣＭＣを上回っていることを特徴とする、前記インクを提供する。

【００４０】

有利な実施形態において、インクは、$C_1$～$C_4$アルコール、$C_1$～$C_4$アルデヒド、$C_3$～$C_5$ケトン、$C_1$～$C_6$カルボン酸、$C_1$～$C_6$カルボン酸$C_1$～$C_2$エステル、$C_1$～$C_2$ニトリルおよびＴＨＦからなる群から選択される非溶媒を含んでなる。

【００４１】

有利な実施形態において、インクは、１～$10^6$ｃＰの範囲、好ましくは$10^2$～$10^5$ｃＰの範囲の粘度を有する。

【００４２】

有利な実施形態において、インクは、直接印刷、２Ｄ印刷または３Ｄ印刷、特に３Ｄ印刷に適合している。

【００４３】

多孔質結晶性材料

ＰＣＭという用語は、上記で定義されている。製造の観点から、それらは第１および第２のビルディングブロックを含んでなる。有利なＰＣＭを以下に示す。

【００４４】

有利な実施形態において、本発明は、イミン類を原料とするＣＯＦに関する。このようなＣＯＦは、ポリアミンとポリアルデヒドとの縮合反応によって得られ、ビルディングブロックに応じて、２Ｄ－ＣＯＦおよび３Ｄ－ＣＯＦが利用可能である。

【００４５】

有利な実施形態において、本発明は、カテコール類を原料とするＭＯＦに関する。このようなＭＯＦは、ポリフェノールの銅（ＩＩ）との配位によって得られ、典型的には、２

Ｄ－ＭＯＦが得られる。
【００４６】
有利な実施形態において、本発明は、ＴＣＰＰ－Ｃｕ　ＭＯＦに関する。特に有利には、本発明は、ポルフィリンコアに金属を含まないＴＣＰＰ－Ｃｕ　ＭＯＦに関する。このようなＴＣＣＰ－Ｃｕ　ＭＯＦは、テトラキス（４－カルボキシフェニル）ポルフィリンと銅（ＩＩ）種との反応によって得られ、２Ｄ－ＭＯＦが得られる。
【００４７】
有利な実施形態において、本発明は、ＺＩＦ－８からのＭＯＦに関する。このようなＭＯＦは、２－メチルイミダゾールと亜鉛（ＩＩ）の塩との反応によって得られ、３Ｄ－ＭＯＦが形成される。
【００４８】
有利な実施形態において、本発明は、ＭＩＬ　１００類、例えば、ＭＩＬ　１００（Ｆｅ）からのＭＯＦに関する。このようなＭＯＦは、トリメシン酸を鉄（ＩＩＩ）種と反応させることによって得られ、その結果、３Ｄ－ＭＯＦが形成される。
【００４９】
第２の態様において、本発明は、本明細書に記載のＰＣＭの水性コロイド分散液（第１の態様）を製造する方法に関する。本発明のこの態様は、以下でさらに詳細に説明される。
【００５０】
一実施形態において、本発明は、本明細書に記載の分散液（本発明の第１の態様）を製造する方法を提供する。前記方法は、ミセル溶液（ａ）およびミセル溶液（ｂ）を準備する工程であって、ミセル溶液（ａ）が、前記多孔質結晶性材料の第１のビルディングブロック、水、第１の界面活性剤および任意選択で添加剤を含んでなり、ミセル溶液（ｂ）が、前記多孔質結晶性材料の第２のビルディングブロック、水、第２の界面活性剤および任意選択で添加剤を含んでなる工程（「工程ｉ」）、前記ミセル溶液（ａ）および（ｂ）を混合し、それによって前記コロイド分散液を得る工程（「工程ｉｉ」）を含んでなる。
【００５１】
さらなる一実施形態において、本発明は、室温で２０ｎｍ未満のＣＯＦ粒子の安定した水性コロイド分散液を合成するための新しいアプローチを提供する。ＰＣＭを製造する既知の方法と比較して、本発明の方法は非常に単純である。本明細書で説明され、実施例によって裏付けられるように、ミセルは、水性分散液中でのＰＣＭの合成および安定化のためのナノリアクターとして使用される。
【００５２】
溶液（ａ）
この溶液は、水、１種以上の界面活性剤、ＰＣＭの第１のビルディングブロックおよび任意選択で添加剤を含有する（すなわち、それらを含んでなるか、あるいは、それらからなる）。成分である水、界面活性剤、添加剤は、本発明の第１の態様の文脈で既に説明されている。
【００５３】
第１のビルディングブロックは、典型的には、水溶性が低いため、溶液（ａ）は、ミセル溶液と考えられる。界面活性剤の存在は、水相に存在する第１のビルディングブロックのミセルを形成するのに役立つ。
【００５４】
個々の成分の量を広範囲にわたって変化させてもよい。典型的には、水の量は９０～９５重量％の範囲である。典型的には、界面活性剤の量は、０．０４～４重量％の範囲である。典型的には、第１のビルディングブロックの量は、０．０１～１重量％の範囲である。典型的には、添加剤の量は０～１０重量％の範囲である。
【００５５】
溶液（ｂ）
この溶液は、水、１種以上の界面活性剤、ＰＣＭの第２のビルディングブロックおよび任意選択で添加剤を含有する（すなわち、それらを含んでなるか、あるいは、それらから

なる）。成分である水、界面活性剤、添加剤は、本発明の第１の態様の文脈で既に説明されている。

【００５６】

第２のビルディングブロックは、典型的には、水溶性が低いため、溶液（ｂ）は、ミセル溶液と考えられる。界面活性剤の存在は、水相に存在する第２のビルディングブロックのミセルを形成するのに役立つ。

【００５７】

個々の成分の量を広範囲にわたって変化させてもよい。典型的には、水の量は９０～９５重量％の範囲である。典型的には、界面活性剤の量は、０．０４～４重量％の範囲である。典型的には、第２のビルディングブロックの量は、０．０１～１重量％の範囲である。典型的には、添加剤の量は０～１０重量％の範囲である。

【００５８】

界面活性剤

広範囲の界面活性剤を使用することができ、この用語は、既に本発明の第１の態様で説明されている。界面活性剤は、機能性結晶材料および金属ナノ粒子の合成において重要であると考えられている。これは、界面活性剤が、成長する結晶面への選択的付着を介してサイズおよび形状を調整することにより、ナノ結晶の成長を制御するためである。さらに、界面活性剤は、水中で超分子集合体（例えば、ミセル）を生成することができ、その形状およびサイズは、温度と界面活性剤濃度との両方で細かく制御可能である。しかしながら、これまでのところ、ミセルは水中でのＰＣＭの合成および安定化のためのナノリアクターとして使用されていない。ミセルの親水性表面および疎水性コアの間に存在する強い極性勾配により、極性試薬と非極性試薬との両方を水に可溶化することができる。したがって、ミセル媒体では、複数のプリカーサーミセル溶液（precursor micellar solutions）を混合することにより、穏やかな条件下で反応する多数のビルディングブロックを可溶化することができる。本明細書では、このアプローチを効率的に使用して、水中でＰＣＭの分散液を得る方法を説明する。結果として、この方法は、多孔質結晶性材料分野における大きな障害および課題を回避する。

【００５９】

ＭＯＦの第１／第２のビルディングブロック

ＭＯＦは、典型的には、第１のビルディングブロック（無機ユニットとも呼ばれ、例えば、式（Ｉ）に記載の無機ユニット）を、第２のビルディングブロック（有機リンカーとも呼ばれ、例えば、式（ＩＩ）に記載の有機リンカー）と反応させることによって生成される。

【００６０】

適切な第１のビルディングブロック（無機ユニット）は、式（Ｉ）：

$M_wL_z$　（Ｉ）

［式中、

Ｍは、金属または半金属、好ましくは、酸化状態ＩＩ、ＩＩＩまたはＩＶの遷移金属、例えば、Ｃｕ（ＩＩ）、Ｆｅ（ＩＩＩ）、Ａｌ（ＩＩＩ）、Ｃｒ（ＩＩＩ）、Ｃｏ（ＩＩ）またはＺｎ（ＩＩ）を表し、

Ｌは、ハロゲン、Ｏ、ＯＨ、ＣＯ、Ｎ、ＮＯ、好ましくは、ハロゲン、ヒドロキシ、カルボキシ、ニトロ、アミンの残基を表し、

ｗは、≧１であり、および、

ｚは、≧０である。］

のものである。

【００６１】

ＭＯＦ合成に適した第２のビルディングブロック（リンカー）は既知である。原則として、特定の金属に適した任意の既知の配位子または配位子の任意の組み合わせをこの工程に使用することができる。適切なリンカーは式（ＩＩ）：

$R_xD_y$　（ＩＩ）

［式中、
Ｒは、式ＣｍＨｏＡ　（ＩＩ－ｌ）の有機基を表し、
Ａは、Ｈ、またはアミノ、アミド、シアノ、ニトロ、アルデヒド、尿素、チオ尿素、エステル、炭酸塩、アルコール、エーテル、ハロゲン、ホスフィン誘導体、ホスフィンオキシド誘導体、イミダゾリウム、ピリジノ、トリアゾール、イミダゾール、リン酸塩、リン酸の官能基を表し、
Ｄは、無機ユニットに結合する供与基、例えば、カルボン酸、スルホン酸、カルボキシレート、スルホネート、カルボニル、ヒドロキシル、ヒドロキシレート、アミノ、アンモニウム、ホスフィン、ホスホニウム、ピリジンおよびその誘導体、イミダゾールおよびその誘導体、ホスホネートおよびその誘導体、ニトリルを表し、
ｘは、≧１であり、
ｙは、≧１、有利には２または１であり、
ｍは、≧１であり、
ｏは２ｍ、または２ｍ－２を表す］
のものである。
【００６２】
有利には、式（ＩＩ）の配位子は、ベンズイミダゾール、２－メチルイミダゾール、プリン、５－アザベンズ－イミダゾール、４－アザベンズイミダゾール、５－クロロベンズ－イミダゾール、イミダゾレート－２－カルボキシアルデヒド、４－メチル－５－イミダゾール－カルボキサルデヒド、テレフタル酸、１，３，５－ベンゼン－トリカルボン酸、ムコン酸、ベンゼン－１，３，５－トリカルボン酸およびそれらの組み合わせからなる群から選択される。
【００６３】
金属および配位子の適切な組み合わせを以下に示す。

【表１】

| MOF | 金属中心 | 配位子 (II) |
|---|---|---|
| ZIF-7 | Zn | ベンズイミダゾール |
| ZIF-8 | Zn | ２－メチルイミダゾール |
| ZIF-20 | Zn | プリン |
| ZIF-21 | Co | プリン |
| ZIF-22 | Zn | ５－アザベンズイミダゾール |
| ZIF-23 | Zn | ４－アザベンズイミダゾール |
| ZIF-67 | Co | ２－メチルイミダゾール |
| ZIF-69 | Zn | ５－クロロベンズイミダゾール |
| ZIF-90 | Zn | イミダゾール－２－カルボキシアルデヒド |
| SIM-1 | Zn | ４－メチル－５－イミダゾールカルボキサルデヒド |
| MIL-47 | V | テレフタル酸 |
| MIL-53 | Al/Cr/Fe | １，４－ベンゼンジカルボン酸 |
| MOF-5 | Zn | １，４－ベンゼンジカルボン酸 |
| MIL-96 | Al | １，３，５－ベンゼントリカルボン酸 |
| MIL-89 | Fe | ムコン酸 |
| MIL-101 | Cr | テレフタル酸 |
| HKUST-1 | Cu | ベンゼン－１，３，５－トリカルボン酸 |

【００６４】
したがって、有利な実施形態において、ＭＯＦは、ＺＩＦ－７、ＺＩＦ－８、ＺＩＦ－２０、ＺＩＦ－２１、ＺＩＦ－２２、ＺＩＦ－２３、ＺＩＦ－６７、ＺＩＦ－６９、ＺＩＦ－９０、ＳＩＭ－１、ＭＩＬ－４７、ＭＩＬ－５３、ＭＯＦ－５、ＭＩＬ－９６、ＭＩＬ－８９、ＭＩＬ－１０１およびＨＫＵＳＴ－１からなる群から選択され、好ましくはＺＩＦ－８である。
【００６５】
ＣＯＦの第１／第２のビルディングブロック
ＣＯＦは、試薬１とも呼ばれる第１のビルディングブロック（式（ＩＩＩ）の共有結合を与えるのに適している）を、試薬２とも呼ばれる第２ビルディングブロック（共有結合、例えば、式（ＩＶ）に記載の共有結合を与えるのに適している）と反応させることによって、生成される。
【００６６】
適切な第１のビルディングブロックは、式（ＩＩＩ）：
$R_xA_n$ （ＩＩＩ）
[式中、
ｎは、≧２であり、
ｘは、≧２であり、
Ａは、アミン、ヒドラジン、ニトリルを表し、
Ｒは、置換および非置換アルキル基、置換および置換および非置換アリール非置換アルキルアリールならびに大環状基から選択される基を表す。]
のものである。
【００６７】

適切な第２のビルディングブロックは、式（ＩＶ）：

$R_xB_n$ （ＩＶ）

［式中、

ｎは、≧２であり、

ｘは、≧２であり、

Ｂは、アルデヒド、カテコール、ケトンを表し、

Ｒは、上記式（ＩＩＩ）で定義された基を表す。］

のものである。

【００６８】

ビルディングブロック１（式（ＩＩＩ）に記載）およびビルディングブロック２（式（ＩＶ）に記載）の適切な組み合わせを以下に示す。

【表２】

| COF | ビルディングブロック1 | ビルディングブロック2 |
|---|---|---|
| TpPa-1 | p－フェニレンジアミン | 1，3，5－トリホルミルフロログルシノール |
| Tp-Azo COF | 4，4’－アゾジアニリン | 1，3，5－トリホルミルフロログルシノール |
| CTV-COF-1 | アニリン | シクロトリベラトリレン |
| TpBDH COF | ピロメリット酸－N，N’－ビスアミノイミド | 1，3，5－トリホルミルフロログルシノール |
| COF-LZU-8 | アニリン | 1，3，5－ベンゼン－トリカルボキサルデヒド |
| TpPa-Py | 2，5－ジアミノピリジン | 1，3，5－トリホルミルフロログルシノール |
| Py-An COF | 2，6－ジアミノアントラセン | 1，3，6，8－テトラキス（p－ホルミルフェニル）ピレン |
| DhaTph COF | 5，10，15，20－テトラキス（4－アミノフェニル）－21H，23Hポルフィン | 2，5－ジヒドロキシ－テレフタルアルデヒド |
| CS-COF | tert－ブチルピレンテトラオン | トリフェニレンヘキサミン |
| PI-COF-2 | 1，3，5－トリス（4－アミノフェニル）ベンゼン | ピロメリット酸無水物 |
| PI-COF-3 | 1，3，5－トリス［4－アミノ（1，1－ビフェニル－4－イル）］ベンゼン | ピロメリット酸無水物 |
| TFPT-COF | 2，5－ジエトキシ－テレフタロヒドラジド | 1，3，5－トリス（4－ホルミル－フェニル）トリアジン |
| ACOF-1 | ヒドラジン | 1，3，5－ベンゼントリカルボキサルデヒド |
| COF-JLU2 | ヒドラジン | 1，3，5－トリホルミルフロログルシノール |
| $N_3$-COF | ヒドラジン | 4，4’，4’’－（1，3，5－トリアジン－2，4，6－トリイル）トリス［ベンズアルデヒド］ |
| Py-アジン COF | ヒドラジン | 1，3，6，8－テトラキス（4－ホルミルフェニル）ピレン |

【００６９】

プロセス工程（ｉ）および（ｉｉ）

これらのプロセス工程は完全に従来型であるが、ＰＣＭを製造する状況ではまだ適用されていない。製造の特定の実施に応じて、工程（ｉ）および（ｉｉ）は、バッチ式プロセス工程、半連続的なプロセス工程または連続的なプロセス工程として実施され得る。

【００７０】

一実施形態において、工程（ｉｉ）は、１０～１００℃の温度、好ましくは室温（例えば、約２０～３０℃の範囲）で実施され得る。

【００７１】

一実施形態において、工程（ｉｉ）は、０．１～２０時間実施され得る。

【００７２】
一実施形態において、工程（ｉｉ）は、大気圧（例えば、０．９～１．１ｂａｒ）で実施され得る。
【００７３】
一実施形態において、工程（ｉｉ）は、最初にミセル溶液（ａ）を準備し、次いで、ミセル溶液（ｂ）を添加することによって達成される
【００７４】
合成アプローチおよび得られた結果は、図３にさらに要約されている。限定された空間（ミセル）を使用して、典型的なイミンＣＯＦであるＲＴ－ＣＯＦ－１のナノ粒子を水中かつ室温で合成する。ＲＴ－ＣＯＦ－１は、１，３，５－トリス（４－アミノフェニル）ベンゼン（ＴＡＰＢ）と１，３，５－トリホルミルベンゼン（ＢＴＣＡ）とのイミン縮合から得られる。従来技術によれば、ＲＴ－ＣＯＦ－１は、触媒としての酢酸の存在下において、メタクレゾールまたはＤＭＳＯ中でビルディングブロックを反応させて不溶性の結晶性粉末を生成することによって得られる（A.de la Pena Ruigdmez et al. Chemistry, 2015, 21, 10666）。しかしながら、本発明は、カチオン性界面活性剤混合物である臭化ヘキサデシルトリメチルアンモニウム／ドデシル硫酸ナトリウム（ＣＴＡＢ／ＳＤＳ）によって形成された混合ミセル系を使用することにより、水中で結晶性ＲＴ－ＣＯＦ－１ナノ粒子の安定なコロイド懸濁液を得ることが可能であることを実証する。
【００７５】
第３の態様において、本発明は、本明細書に記載の水性ＰＣＭ分散液（第１の態様）の使用、およびこのような分散液を使用する方法に関する。本発明のこの態様は、以下でさらに詳細に説明される。
【００７６】
ＭＯＦおよびＣＯＦは、調整可能で明確に定義された細孔サイズおよび細孔表面化学を有するＰＣＭである。したがって、これらの材料は、様々な分野、例えば、センシング、光学アプリケーション、触媒作用、吸収、オプトエレクトロニクス、分子エレクトロニクス、生物医学または薬物送達における適用可能性を有する。しかしながら、生物医学的用途（例えば、薬物送達および水の処理）の場合には、それらの実現の成功は限定されており、これは、既知のＰＣＭを水溶液に懸濁することができず、それらのサイズがサブミクロンメートルの範囲であるためである。水中でのこれらの材料のコロイド分散液は、ナノメートルの範囲で定義されたサイズを有し、ＭＯＦおよびＣＯＦの研究、したがって、これらの材料の複数の用途において、新しいパラダイムシフトに乗り出す。要約すると、ＣＯＦおよびＭＯＦの化学的堅牢性ならびにＣＯＦおよびＭＯＦの構造における分子官能基および／または活性金属中心の存在を考慮すると、多くの用途、例えば、汚染された廃水から汚染物質を除去するための吸着剤および薬物送達に関する吸着剤において、これらの材料の適用は、最も重要で興味深いものである。
【００７７】
一実施形態において、本明細書に記載の分散液は、ＰＣＭを製造するために使用される。分散液は、ＰＣＭが生成されるナノリアクターと見なすことができる。このようにして製造されたＰＣＭは、様々な形態、例えば、ＰＣＭのバルク材料またはＰＣＭの薄いフィルムで得ることができる。したがって、本発明は、ＰＣＭの薄いフィルムの製造およびＰＣＭからなるバルク材料の製造を提供する。
【００７８】
一実施形態において、本明細書に記載の分散液は、水の処理、特に溶解している汚染物質の除去に使用される。
【００７９】
人口増加および環境汚染の加速により、水不足は世界的な問題として徐々に浮上している。多くの地域の特徴として、水資源が空間的および時間的に不規則で限定されていることが増加している。現在、２０億人が過剰な水ストレスのある地域に居住している。変化がなければ、水の需要は供給を４０％上回るであろう。例えば、水資源管理一般および廃

水の再利用、特に廃水の価値化（valorisation）は、現在、世界的に重要な課題と見なされている。これに関連して、２０３０年の持続可能な開発目標に関する国連アジェンダは、汚染を減らし、投棄をなくし、有害な化学物質および材料の放出を最小限に抑え、未処理の廃水の割合を半減させ、リサイクルおよび安全な再利用を世界的に大幅に増やすことにより、水質を改善することを目標としている。本発明は、水処理の分野、特に水中に存在する汚染物質および微小汚染物質の除去に明白に貢献する。

【００８０】

したがって、本発明は、水を処理する方法であって、前記方法は、以下の工程：本明細書に記載の分散液を準備する工程；前記分散液を未処理の水と接触させる工程（「工程ｉｖ」）；および溶解している汚染物質を除去し、それによって処理水を得る工程（「工程ｖ」）を含んでなる、前記工程を提供する。このような汚染物質は、重金属、有機染料、有効成分（「薬物」、例えば、ヒトへの使用または獣医学的な使用および植物保護用、ＶＯＣ）から選択され得る。

【００８１】

一実施形態において、本明細書に記載の分散液は、ビヒクル／ナノ担体として、特に薬物送達のために使用される。

【００８２】

本発明は、研究開発の生産性を高める方法を特定しようとしながら、多くの企業がコスト削減モードで運営されており、現在前例のない課題に直面しているヘルスケアバイオテクノロジー産業に切望されている後押しを提供する。本明細書で提示される技術は、特定の機能を備えた材料および新しい生成物を合理化するための新しい合成方法を提供するため、ヘルスケアバイオテクノロジーに大きな影響を与えると考えられている。

【００８３】

したがって、本発明は、医薬品を製造する方法であって、前記方法は、以下の工程：本明細書に記載の分散液を準備し；前記分散液を有効成分と接触させる工程（「工程ｖｉ」）を含んでなる前記方法を提供する。原則として、任意の有効成分を使用することができ、生体分子（例えば、タンパク質および糖）および小分子（ＡＰＩ、例えば、イブプロフェン）が好ましい。

【００８４】

一実施形態において、本明細書に記載の分散液は、均一系触媒における触媒材料として使用される。これまで、ＭＯＦおよびＣＯＦは不均一系触媒で使用されていたが、均一系触媒で使用すると、触媒活性の効率が向上する。したがって、本発明は、均一系触媒プロセスであって、以下の工程：本明細書に記載の分散液を準備する工程；必要に応じて、前記分散液を触媒活性成分と接触させ、それにより修飾された分散液を得る工程（「工程ｖｉｉ」）；
前記修飾された分散液を前記均一系触媒プロセスの出発材料と接触させる工程（「工程ｖｉｉｉ」）
を含んでなる、前記均一系触媒プロセスを提供する。

【００８５】

均一系触媒におけるＰＣＭの使用は未だ検討されておらず、幅広い化学反応に対する代替の触媒アプローチを提供する。原則として、均一に触媒される反応は、本明細書に記載されるような本発明の方法の対象となる可能性がある。結果として、「出発物質」という用語は、触媒反応を受ける可能性のある任意の化学物質を含む。

【００８６】

ＰＣＭ自体が触媒特性を有していてもよく、したがって、工程（ｖｉｉ）は任意である。問題となる反応がさらなる触媒中心を必要とする場合には、追加の触媒活性成分を添加することができる（工程ｖｉｉ）。そのような実施形態において、触媒は、ＰＣＭの構造において保護されている。これにより、従来とは異なる媒体での触媒の使用が可能になる。

【００８７】

一実施形態において、本明細書に記載の分散液は、インクを製造するために使用される

。ナノサイズのＰＣＭの安定した水性コロイド分散液を得ることの適用可能性に加えて、本発明はまた、それらの加工性に対しても新しい場（venue）を開く。実際、実験室環境外でのＰＣＭのさらなる実現および最適なパフォーマンスに対する主要な制限の１つは、従来、様々な形状およびサイズにＰＣＭを加工することの難しさから生じてきた。本発明によれば、非溶媒、例えば、エタノールの添加によってコロイドの凝集を制御する可能性は、インクの直接印刷に加えて、二次元（２Ｄ）自立性フィルムから３次元（３Ｄ）形状にわたる様々なマイクロおよびミリメートルサイズの構造の生成を可能にする。重要なことに、以下に説明するように加工された場合のＰＣＭ構造は、出発材料のＰＣＭと同一であり、加工がＰＣＭの特性にほとんど影響を与えないことを証明している。これは、ＰＸＲＤ測定によって示された。

【００８８】

２Ｄ構造

２Ｄ構造の製造の最初の工程として、ＲＴ－ＣＯＦ－１コロイドの水を非溶媒、例えば、エタノールと溶媒交換し、多孔質材料の高濃度で粘性のある分散液の非溶媒（「インク」）を生成した。次いで、薄いスペーサーで隔てられた２枚のスライドガラスの間にこの分散液を押し付け、溶媒を蒸発させることにより、ＲＴ－ＣＯＦ－１を厚み５００±１０ｎｍの非常に均一な自立性のミリメートルサイズの薄いフィルムとして加工した（図４Ａ～Ｃ）。さらに、これらの２Ｄ構造の生成を、平らなスライドガラスの代わりに四角形パターンのスタンプを使用することでマイクロメートルの範囲にスケールダウンすることもできる。これにより、横方向のサイズが５００μｍのきれいにパターン化された四角形が得られ、様々な２Ｄ構造へのＲＴ－ＣＯＦ－１ナノ粒子の加工性を提供する。加工されたＲＴ－ＣＯＦ－１フィルムおよび２Ｄ構造の高倍率ＳＥＭ画像は、それらが未加工のＣＯＦと同様のサイズおよび形状の凝集ナノ粒子で構成されていることを示し、加工がナノ粒子の構造に影響を与えないことを示す。

【００８９】

３Ｄ構造

さらに、本方法の可能性は２Ｄ領域に限定されず、前述で使用されたものと同一のインクが八面体形状の３Ｄモールドに供給されると、ＲＴ－ＣＯＦ－１の３Ｄ構造が生成される。この場合には、非溶媒（例えば、エタノール）の蒸発により体積が減少し、次いで、パターン化された３Ｄ構造が崩壊するため、エタノールの液体$CO_2$への制御された交換とそれに続く臨界点乾燥とを適用して、３Ｄパターン化ＲＴ－ＣＯＦ－１八面体の調製を成功させた。

【００９０】

直接印刷

直接印刷も本発明の範囲内であり、本明細書に記載のインクの直接印刷が含まれる。この実施形態では、インク（例えば、ＲＴ－ＣＯＦ－１コロイド水溶液）を使用して、ＰＣＭ（例えば、ＲＴ－ＣＯＦ－１ナノ粒子）を表面に印刷する。これを達成するために、２つの入口を有し同心状に３Ｄ的に集束させるマイクロ流体デバイス（a concentric two inlet 3D focusing microfluidic device）を使用した（図４Ｄ）。したがって、本明細書に記載のコロイド分散液（例えば、ＲＴ－ＣＯＦ－１水性コロイド）を中央の入口から注入し、非溶媒（例えば、エタノール）を外側の入口からポンプで送って、コロイドＣＯＦの流れの周りに同心状のシースフローを生成した。非溶媒のコロイド分散液への拡散が制御されているため、ミセルは徐々に不安定になり、ＲＴ－ＣＯＦ－１ナノ粒子が凝集する。この方法論は、層流によるコロイドの不安定化の制御を可能にするだけでなく、ペンとして出口管を使用して表面にＣＯＦ構造を直接印刷することを可能にする。したがって、この方法は、コロイドをインクに効果的に変換可能であることを示す（図４Ｅおよび４Ｆ）。

【００９１】

第４の態様において、本発明は、本明細書に記載のＰＣＭ（第１の態様）を製造する方法に関する。本発明のこの態様は、以下でさらに詳細に説明される。

【００９２】
本発明の方法は、ＰＣＭを固体バルク材料として、または典型的には支持材料上に配置される薄いフィルムの形態で、提供する。さらに、本発明の方法は、１０００μｍ未満、好ましくは５００μｍ未満の厚みを有する自立性の薄いフィルムの製造を可能にする。本発明の方法は、本明細書に記載の分散液（第１の態様）を準備する工程および前記多孔質結晶性材料を単離する工程（「工程ｉｉｉ」）を含んでなる。
【００９３】
プロセス工程（ｉｉｉ）
分散液をその成分、すなわち、分散されている固体材料と、連続相とに分離することは完全に標準的であるが、本明細書に記載の分散液には未だ適用されていない。使用目的およびプロセス全体に応じて、様々な単離工程を単独で、または組み合わせて適用することができる。これらの工程には、溶媒沈殿（ｉｉｉ－ａ）、ｐＨ調整（ｉｉｉ－ｂ）、遠心分離（ｉｉｉ－ｃ）、浸透（ｉｉｉ－ｄ）、コーティングおよび印刷（ｉｉｉ－ｅ）、ならびにそれらの組み合わせが含まれる。工程（ｉｉｉ－ａ）～（ｉｉｉ－ｄ）はバルク材料を得るのに特に適しており、工程（ｉｉｉ－ｅ）は薄いフィルムを得るのに特に適している。
【００９４】
第５の態様において、本発明は、新しい多孔質結晶性材料、特にＭＯＦおよびＣＯＦの形態の多孔質結晶性材料に関する。本発明のこの態様は、以下でさらに詳細に説明される。
【００９５】
説明されているように、本発明の製造方法で、既知のＰＣＭを製造するための既存の方法を置き換えることを可能にする。さらに、ここから未知の特性を有するＰＣＭが入手可能である。したがって、本発明は、本明細書に記載の方法である第４の態様によって得ることができる、または、得られた、単離された多孔質結晶性材料（バルク材料および薄いフィルムを含む、場合により支持体上に薄いフィルムを含む）を提供する。特に、本発明は、このような方法が室温および大気圧で実行されるプロセス工程のみを含んでなる場合に、単離されたＰＣＭを提供する。
【００９６】
一実施形態において、本発明は、イミン類を原料とするＣＯＦであって、１６ｎｍ未満の粒子サイズを有するＣＯＦを提供する。このようなＣＯＦは、単離されたバルク材料として、支持体上の薄いフィルムとして、または懸濁液の形態で存在し得る。
【００９７】
一実施形態において、本発明は、カテコール類を原料とするＭＯＦであって、２０ｎｍ未満の粒子サイズを有するＭＯＦを提供する。このようなＭＯＦは、単離されたバルク材料として、支持体上の薄いフィルムとして、または懸濁液の形態で存在し得る。
【００９８】
一実施形態において、本発明は、ポルフィリンコアに金属を含まないＴＣＰＰ－ＣｕＭＯＦを提供する。このようなＭＯＦは、単離されたバルク材料として、支持体上の薄いフィルムとして、または懸濁液の形態で存在し得る。
【００９９】
一実施形態において、本発明は、ナノ分散液として３０ｎｍの四角形ナノ粒子のＺＩＦ－８を提供する。
【０１００】
一実施形態において、本発明は、１６ｎｍ未満の粒子サイズを有するＭＩＬ　１００（Ｆｅ）を提供する。このようなＭＯＦは、単離されたバルク材料として、支持体上の薄いフィルムとして、または懸濁液の形態で存在し得る。
【０１０１】
本発明の新しいＰＣＭは、多数の商業的用途、例えば、既に説明されたように、本発明の第３の態様を有する。
【実施例】

【０１０２】
本発明をさらに説明するために、以下の実施例が提供される。これらの実施例は、本発明の範囲を限定することを意図するものではない。
【０１０３】
全般的な合成
共通する実験では、反応して多孔質結晶性材料を生成することができる２種以上のビルディングブロックを水－ミセル媒体に別々に溶解した。次いで、室温でビルディングブロックのコロイド溶液を混合し、ミセル内でそれらの反応を誘発し、最終的に多孔質結晶性材料の安定したコロイド懸濁液を得た。次いで、界面活性剤を除去するためにコロイド懸濁液をエタノールと混合し、材料の固体ナノ粒子懸濁液を得た。これは、遠心分離または濾過によって単離することができる。
【０１０４】
材料および方法
すべての化学物質および溶媒を、商業的供給源から入手し、さらなる精製をすることなく使用した。１，３，５－トリス（４’－アミノフェニル）ベンゼンを、以前に公開された手順を使用して調製した（Chem. Eur. J., 2015, 21, 10666）。
【０１０５】
４０００～６５０ｃｍ$^{-1}$のスペクトル範囲を有するＰＩＫＥ Ｔｅｃｈｎｏｌｏｇｉｅｓ ＭＩＲａｃｌｅ Ｓｉｎｇｌｅ Ｒｅｆｌｅｃｔｉｏｎ Ｈｏｒｉｚｏｎｔａｌ ＡＴＲ ａｃｃｅｓｓｏｒｙを備えたＰｅｒｋｉｎＥｌｍｅｒ Ｓｐｅｃｔｒｕｍ１００で、全反射フーリエ変換赤外分光法（ＡＴＲ－ＦＴ－ＩＲ）の測定を記録した。
【０１０６】
サンプルを窒素雰囲気下で白金パンに保持した状態で、サンプルの熱重量分析をＴｈｅｒｍｏｂａｌａｎｃｅ ＴＧＡ Ｑ－５００熱重量分析計で実行した。１０Ｋ／分のランプ速度レートを使用した。
【０１０７】
高分解能透過型電子顕微鏡（ＨＲＴＥＭ）画像を、Ｃｓコレクター（ＥＴＡ－ＪＥＯＬ）を備えたＪＥＯＬ－ＪＥＭ ＧＲＡＮＤ ＡＲＭ３００ｃＦ顕微鏡で取得した。収差の正確な測定と、最適化された補正とを、補正制御ソフトウェアＪＥＯＬ ＣＯＳＭＯを使用して実施した。サンプルの損傷を最小限に抑えるために、加速電圧を６０ｋＶに設定した。スロースキャンＣＣＤカメラ（４０９６ ｘ ４０９６ピクセル、Ｇａｔａｎ ＯｎｅＶｉｅｗカメラ）によって、ＨＲＴＥＭ画像を取得した。ＴＥＭグリッド（２００メッシュ、銅製の穴あきカーボンフィルム、Ｅｌｅｃｔｒｏｎ Ｍｉｃｒｏｓｃｏｐｙ Ｓｃｉｅｎｃｅｓ）上に溶液を１滴滴下し、７２時間反応させた後、グリッドを５０μＬの水および１００μＬのエタノールでリンスして過剰な界面活性剤を除去することによって、サンプルを調製した。
【０１０８】
Ｚｅｉｓｓ ＵＬＴＲＡ５５顕微鏡で、電界放出型走査型電子顕微鏡（ＦＥＳＥＭ）試験を実施した。スパッターＱｕｏｒｕｍ １５０Ｔ－Ｓで、サンプルを事前にクロムでコーティングした。
【０１０９】
Ｌｙｎｘｅｙｅ検出器を備えたＢｒｕｋｅｒ Ｄ８ Ａｄｖａｎｃｅ Ｘ線回折計（Ｃｕ－Ｋａ放射線；λ＝１．５４１８Ａ）で、粉末Ｘ線回折パターンを収集した。サンプルを平らなサンプルプレートにマウントした。０．０１６°のステップサイズかつ０．８秒／ステップの露光時間で３．５°＜２θ＜３５°の範囲でパターンを収集した。
【０１１０】
吸着条件下でＭｉｃｒｏｍｅｒｉｔｉｃｓ Ｔｒｉｓｔａｒ ＩＩ体積測定装置を使用して連続、標準的な$N_2$吸着等温線を測定した。Ｂｒｕｎａｕｅｒ－Ｅｍｍｅｔ－Ｔｅｌｌｅｒ（ＢＥＴ）分析を実行して、７７Ｋでの$N_2$等温線の総比表面積を測定した。測定前に、粉末サンプルを３５３Ｋで１２時間加熱し、$10^{-6}$Ｔｏｒｒまで脱ガス処理した。

【０１１１】
Ｃｏｒｄｏｕａｎ Ｔｅｃｈｎｏｌｏｇｉｅｓ Ｖａｓｃｏ １粒子サイズアナライザーを使用して、アンモニアを添加する前の溶液を直接測定することによって、動的光散乱（ＤＬＳ）試験を実施した。
【０１１２】
概要
以下の多孔質結晶性材料を本発明に従って合成した。
例１：ＣＯＦ－１
例２：ＣＯＦ－２
例３：Ｃａｔ－ＭＯＦ
例４：ポルフィリン－ＭＯＦ
例５：ＺＩＦ－８
例６：Ｍｉｌ １００（Ｆｅ）
【０１１３】
結論
本明細書で提供される実施例は、本発明の製造方法を使用して、広範囲のＭＯＦおよびＣＯＦを入手可能であることを明確に示している。本明細書で提供される実施例は、広範囲の界面活性剤／界面活性剤の量が本発明の製造方法に適用可能であることを明確に示している。
【０１１４】
本明細書で示されているＭＯＦ／ＣＯＦは、標準的な方法で得られたＭＯＦ／ＣＯＦと同等の特性を示す。したがって、得られた材料は、そのようなＭＯＦ／ＣＯＦのすべての用途に有用である。
【０１１５】
例１：ＣＯＦ－１
８．１ｍｇ（５０μｍｏｌ）の１，３，５－ベンゼントリカルボキサルデヒドを７０μＬのＤＭＳＯに溶解し、超音波処理下で２０ｍＬの０．１Ｍ 臭化セチルトリメチルアンモニウム水溶液に添加して、無色透明の溶液を得た。これとは別に、１７．６ｍｇ（５０μｍｏｌ）の１，３，５－トリス（４’－アミノフェニル）ベンゼンを６０μＬのＤＭＳＯに溶解し、超音波処理下で２０ｍＬの０．１Ｍ 臭化セチルトリメチルアンモニウム水溶液に添加して、無色透明の溶液を得た。次いで、０．６ｍＬの０．１Ｍ ドデシル硫酸ナトリウム水溶液を各水溶液に添加した。最後に、これらの溶液を混合し、２ｍＬの酢酸を添加した。得られた溶液はゆっくりとオレンジ色に変化した。２８℃で７２時間後、１ｍＬの２８％ｗ／ｗアンモニア水溶液を添加すると、黄色の濁りが現れた。次いで、２０ｍＬのエタノールを添加し、分散液を２０００ｒｃｆで５分間遠心分離した。黄色の固体が沈降した。２０ｍＬのエタノールで４回、２０ｍＬのアセトンで４回溶媒交換し、この際、遠心分離によって毎回固体を回収した。最後に、超臨界$CO_2$交換によって活性化した。１６．７ｍｇを得る（７２％の収率）。
ＰＸＲＤ（２θ）：５．８°，１０．４°，１１．３°，１５．８°，２６．０°；
ＳＥＭ：直径１６ｎｍのナノ粒子。
ＢＥＴ表面積（$N_2$，７７Ｋ）：６８４$m^2$／ｇ。
【０１１６】
ＣＯＦ－１の合成には、様々な比率の臭化セチルトリメチルアンモニウムおよびドデシル硫酸ナトリウムを使用した（表１）。異なる比率は、ナノスケールからマイクロスケールにわたる粒子のサイズ（動的光散乱で測定されたサイズ）に影響を与える。
【０１１７】

【表３】

表1

| CTAB:SDS | 直径（nm） |
|---|---|
| 100:0 | 53 |
| 97:3 | 34 |
| 85:15 | 41 |
| 80:20 | 228 |
| 75:25 | 226 |
| 70:30 | 254 |
| 60:40 | 294 |
| 50:50 | 630 |
| 25:75 | マイクロスケール |
| 3:97 | 260 |
| 0:100 | 299 |

【０１１８】
臭化セチルトリメチルアンモニウムの濃度は、ナノ粒子のサイズにわずかな影響を与え、ＣＯＦ－１を合成するために、０．１Ｍから０．００１Ｍまで変更可能である（表２）。
【０１１９】
【表４】

表2

| CTAB 濃度（M） | 直径（nm） |
|---|---|
| 0.1 | 53 |
| 0.01 | 43 |
| 0.001 | 76 |

【０１２０】
ＣＯＦ－１の合成には、その他の界面活性剤を使用した（表３）。すべての場合において、粒子サイズはマイクロスケールであった。塩化ベンザルコニウムを使用した場合にのみ、ナノメートルの範囲の粒子サイズが得られた。
【０１２１】

【表５】

表3

| 界面活性剤 | 特性 | 直径（nm） |
|---|---|---|
| ドデシルトリメチルアンモニウムブロミド | カチオン性、C12 | マイクロスケール |
| ベンザルコニウムクロリド | カチオン性、C8～C18に加えてフェニル環 | 85 |
| ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム | アニオン性、C12に加えてフェニル環 | マイクロスケール |
| オクタデシル硫酸ナトリウム | アニオン性、C18 | マイクロスケール |
| ステアリン酸ナトリウム | アニオン性、C18、カルボキシル基を有する | マイクロスケール |

【０１２２】

例２：ＣＯＦ－２

８．１ｍｇ（５０μｍｏｌ）の１，３，５－ベンゼントリカルボキサルデヒドをＤＭＳＯ７０μＬに溶解し、超音波処理下で２０ｍＬの０．１Ｍ 臭化セチルトリメチルアンモニウム水溶液に添加して、無色透明の溶液を得た。これとは別に、１７．７ｍｇ（５０μｍｏｌ）の２，４，６－トリス（４－アミノフェニル）－１，３，５－トリアジンを６０μＬのＤＭＳＯに溶解し、超音波処理下で、約０．１ｍＬの酢酸とともに２０ｍＬの０．１Ｍ 臭化セチルトリメチルアンモニウム水溶液に添加して、無色透明な溶液を得た。次いで、０．６ｍＬの０．１Ｍ ドデシル硫酸ナトリウム水溶液を各水溶液に添加した。最後に、これらの溶液を混合し、２ｍＬの酢酸を添加した。得られた溶液はゆっくりとオレンジ色に変化した。２８℃で７２時間後、１ｍＬの２８％ｗ／ｗアンモニア水溶液を添加すると、黄色の濁りが現れた。次いで、２５ｍＬのエタノールを添加し、分散液を２０００ｒｃｆで５分間遠心分離した。黄色の固体が沈降した。２０ｍＬのエタノールで４回溶媒交換し、この際、遠心分離によって毎回固体を回収した。最後に、超臨界$CO_2$交換によって活性化した。

ＰＸＲＤ（２θ）：６°，１０．５°，１１．５°，１５．６°，２６．０°。

ＳＥＭ：直径１６ｎｍのナノ粒子。

【０１２３】

例３：Ｃａｔ－ＭＯＦ

２５ｍｇ（７７．１μｍｏｌ）の２，３，６，７，１０，１１－トリフェニレンヘキソールを５０ｍＬの０．１Ｍ ＣＴＡＢ水溶液に懸濁し、茶色の分散液を得た。これとは別に、３１ｍｇ（８８．１μｍｏｌ）の酢酸銅（ＩＩ）を０．１ｍＬの０．１Ｍ ＣＴＡＢ水溶液に溶解した。最後に、両方の溶液を混合した。得られた溶液はすぐに透明な黒に変化した。２８℃で４８時間後、２５ｍＬのエタノールを添加し、得られた黒色の分散液を２０００ｒｃｆで５分間遠心分離した。黒色の固体が沈降した。２０ｍＬのエタノールで４回溶媒交換し、この際、遠心分離によって毎回固体を回収した。最後に、超臨界ＣＯ２交換によって活性化した。

ＰＸＲＤ（２θ）：４．５°，９．６°，１２．７°，２７．９°；

ＳＥＭ：直径１６ｎｍのナノ粒子。

ＢＥＴ表面積（$N_2$，７７Ｋ）：２３５$m^2$／ｇ。

【０１２４】

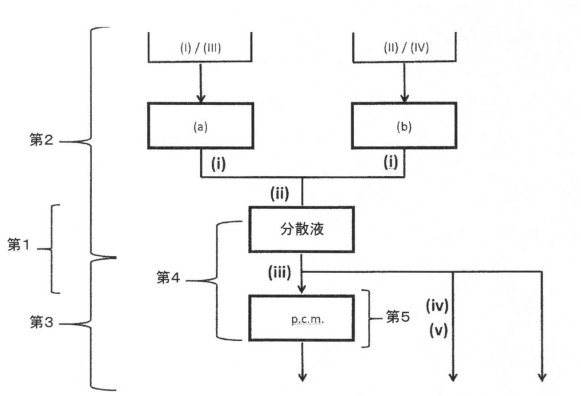
例４：ポルフィリン－ＭＯＦ

２５ｍｇ（３０μｍｏｌ）のテトラキス（４－カルボキシフェニル）ポルフィリンを７０μＬのＤＭＳＯに溶解し、超音波処理下で５０ｍＬの０．１Ｍ 臭化セチルトリメチルアンモニウム水溶液に添加して、濃いオレンジ色の懸濁液を得た。これとは別に、１６ｍｇ（１７０．７μｍｏｌ）の酢酸銅（ＩＩ）を０．１ｍＬの０．１Ｍ ＣＴＡＢ水溶液に溶解した。最後に、両方の溶液を混合した。得られた溶液はすぐに透明で暗赤色に変化した。２８℃で４８時間後、２５ｍＬのエタノールを添加し、得られた赤色の分散液を２０００ｒｃｆで５分間遠心分離した。赤色の固体が沈降した。２０ｍＬのエタノールで４回

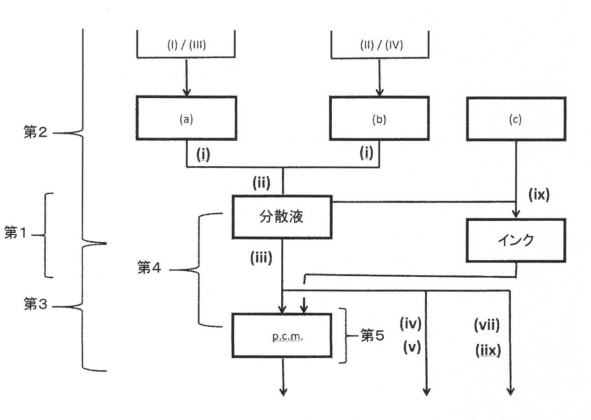
溶媒交換し、この際、遠心分離によって毎回固体を回収した。最後に、７０℃、３００ｍｂａｒで４８時間加熱することで活性化した。
ＰＸＲＤ（２θ）：５．５°，７．７°，１０．９°，１２．１°，１６．２°，１９．７°，２１．６°，２３．０°，２７．０°，３０．７°，３４．９°；
ＳＥＭ：ナノメートルフレーク。
【０１２５】
例５：ＺＩＦ－８
１００ｍｇ（１．２１ｍｍｏｌ）の２－メチルイミダゾールを１００ｍＬの０．１Ｍ臭化セチルトリメチルアンモニウム水溶液に溶解し、無色透明の溶液を得た。次いで、３．７５ｍＬの０．１Ｍ ドデシル硫酸ナトリウム水溶液を得られた水溶液に添加した。これとは別に、１３３．７ｍｇ（０．６１ｍｍｏｌ）の酢酸亜鉛（ＩＩ）二水和物を２ｍＬの０．１Ｍ ＣＴＡＢ水溶液に溶解した。最後に、溶液を混合し、２ｍＬの２８％ｗ／ｗアンモニア水溶液を添加した。得られた溶液はゆっくりと白く変化した。２８℃で４８時間後、溶液を凍結乾燥した。次いで、２ｍＬのエタノールを添加し、分散液を濾過し、２ｍＬのエタノールで３回洗浄して、白色の固体を得た。最後に、固体を７０℃、３００ｍｂａｒで２日間加熱して活性化した。
ＰＸＲＤ（２θ）：７．７°，１０．８°，１３．１°，１５．０°，１６．８°，１８．３°，１９．９°，２１．７°，２２．４°，２４．８°，２５．９°，２７．１°，２９．１°，３０．０°，３０．９°，３１．８°，３２．７°，３４．５°，３５．３°，３６．９°，３７．７°，３９．２°；
ＳＥＭ：幅３０ｎｍのナノ四角形。
【０１２６】
例６：ＭＩＬ １００（Ｆｅ）
５０ｍｇ（０．２４ｍｍｏｌ）のベンゼン－１，３，５－トリカルボン酸を７０μＬのＤＭＳＯに溶解し、超音波処理下で１００ｍＬの０．１Ｍ 臭化セチルトリメチルアンモニウム水溶液に添加し、無色透明の溶液を得た。次いで、３．７５ｍＬの０．１Ｍ ドデシル硫酸ナトリウムの水溶液および７０．７ｍｇ（０．７２ｍｍｏｌ）の酢酸カリウムを得られた水溶液に添加した。これとは別に、６２．１ｍｇ（０．３６ｍｍｏｌ）の酢酸鉄（ＩＩ）を２ｍＬの０．１Ｍ ＣＴＡＢ水溶液に溶解した。最後に、これらの溶液を混合した。得られた溶液はゆっくりとオレンジ色に変化した。２８℃で７日後、５０ｍＬのエタノールを添加し、得られたものを濾過した。沈殿物を２ｍＬのエタノールで３回洗浄して、淡いオレンジ色の粉末を得た。最後に、固体を７０°Ｃ、３００ｍｂａｒで２日間加熱して活性化した。
ＰＸＲＤ（２θ）：３．５°，４．０°，４．８°，６．２°，１０．２°，１１．０°，１２．５°。
ＳＥＭ：多分散性の高いナノフレーク。
【０１２７】
例７：比較
Yichang Pan et al（上記で引用）に記載されている実験を繰り返す。
【０１２８】
８０ｎｍの粒子（ＤＬＳで決定）を含むわずかに濁った白い懸濁液が形成される。サイズが変わらずに安定なのは１週間だけである。
【０１２９】
これは、Yichang Pan et alのプロトコルに従った場合には、コロイド分散液が得られないことを示している。

【図面】

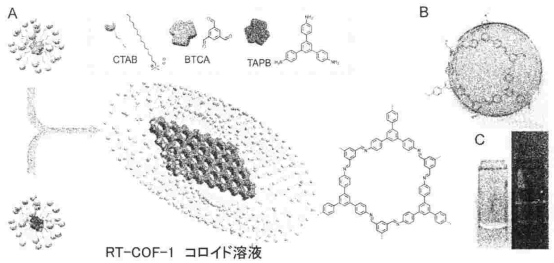
【図１】


(I) / (III)
(II) / (IV)
(a)
(b)
(i)
(i)
(ii)
分散液
(iii)
p.c.m.
第5
(iv)
(v)
第1
第2
第3
第4

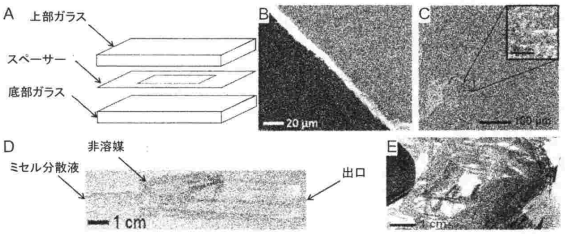
【図２】


(I) / (III)
(II) / (IV)
(a)
(b)
(c)
(i)
(i)
(ii)
(ix)
分散液
インク
(iii)
p.c.m.
第5
(iv)
(v)
(vii)
(iix)
第1
第2
第3
第4

【図３】


A
CTAB
BTCA
TAPB
B
C
RT-COF-1 コロイド溶液

【図４】


A
上部ガラス
スペーサー
底部ガラス
B
20 μm
C
100 μm
D
非溶媒
ミセル分散液
出口
1 cm
E

フロントページの続き

(51)国際特許分類　　FI

| | | | |
|---|---|---|---|
| *C09K 23/02 (2022.01)* | | C09K | 23/02 |
| *C09K 23/18 (2022.01)* | | C09K | 23/18 |

スイス国メリンゲン、イム、ゲエリヒ、６９
(72)発明者　フェリックス、フアン、サモラ、アバナデス
スペイン国マドリッド、コルメナル、ビエホ、カリェ、プラド、デ、ロス、エネブロス、２４
(72)発明者　カルロス、フランコ、プハンテ
スイス国チューリッヒ、バッフェンプラッツシュトラーセ、１５
(72)発明者　ダビド、ロドリゲス、サン、ミゲル
スペイン国マドリッド、プラサ、デ、ベリン、９、１２、１
(72)発明者　アレッサンドロ、ソルレンティー
スイス国チューリッヒ、バルタウベーク、１９

審査官　林 建二

(56)参考文献

特開２０１８－１１８９２９（ＪＰ，Ａ）
特表２００３－５３１２６９（ＪＰ，Ａ）
特表２００８－５０８５１６（ＪＰ，Ａ）
特表２０１７－５１２６３７（ＪＰ，Ａ）
特開２００７－２８４３０３（ＪＰ，Ａ）
LESTARI,Gabriella et al.，Hydrothermal Synthesis of Zeolitic Imidazolate Frameworks-8(ZIF-8) Crystals with Controllable Size and Morphology，King Abdullah University of Science and Technology，2012年，pages1-64
PAN,Yichang et al.，Tuning the Crystal Morphology and Size of Zeolitic Imidazolate Framework-8 in Aqueous Solution by Surfactants，The Royal Society of Chemistry，Vol.13，2011年，pages6937-6940,S1-4
DEY,Biswajit et al.，Fluorometric sensing of Triton X-100 based organized media in water by a MOF，Journal of Luminescence，Vol.172，2016年，pages1-6
CAO,Xin et al.，A surfactant template-assisted strategy for synthesis of ZIF-8 hollow nanospheres，Materials Letters，Vol.161，2015年，pages682-685

(58)調査した分野　(Int.Cl.，ＤＢ名)

Ｂ０１Ｊ　１３／００
Ｃ０９Ｄ　１１／００－１３／００
Ｃ０２Ｆ　１／２８
Ｂ０１Ｊ　２０／００－２０／３４
Ｂ０１Ｊ　２１／００－３８／７４
ＣＡｐｌｕｓ／ＲＥＧＩＳＴＲＹ（ＳＴＮ）