

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6453342号
(P6453342)

(45) 発行日 平成31年1月16日 (2019. 1. 16)

(24) 登録日 平成30年12月21日 (2018. 12. 21)

(51) Int. Cl.

F I

CO8F 222/06	(2006.01)	CO8F 222/06
CO8F 212/36	(2006.01)	CO8F 212/36
CO8F 212/08	(2006.01)	CO8F 212/08
CO8F 2/06	(2006.01)	CO8F 2/06

請求項の数 2 (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2016-541034 (P2016-541034)	(73) 特許権者	505005049
(86) (22) 出願日	平成26年12月16日 (2014. 12. 16)		スリーエム イノベイティブ プロパティ
(65) 公表番号	特表2017-500408 (P2017-500408A)		ズ カンパニー
(43) 公表日	平成29年1月5日 (2017. 1. 5)		アメリカ合衆国, ミネソタ州 55133
(86) 国際出願番号	PCT/US2014/070478		-3427, セント ポール, ポスト オ
(87) 国際公開番号	W02015/095115		フィス ボックス 33427, スリーエ
(87) 国際公開日	平成27年6月25日 (2015. 6. 25)		ム センター
審査請求日	平成29年11月9日 (2017. 11. 9)	(74) 代理人	100088155
(31) 優先権主張番号	61/918, 079		弁理士 長谷川 芳樹
(32) 優先日	平成25年12月19日 (2013. 12. 19)	(74) 代理人	100107456
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 池田 成人
		(74) 代理人	100128381
			弁理士 清水 義憲
		(74) 代理人	100162352
			弁理士 酒巻 順一郎

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ジビニルベンゼン／無水マレイン酸ポリマー材料

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

重合性組成物の重合生成物を含むポリマー材料であって、

前記重合性組成物が、

i) モノマー混合物と、

ii) ケトン、エステル、アセトニトリル、又はこれらの混合物を含む有機溶媒と、
を含み、

前記モノマー混合物が、

1) 前記モノマー混合物のモノマーの総重量を基準にして、8 ~ 40 重量%の無水マ
レイン酸と、2) 前記モノマー混合物のモノマーの総重量を基準にして、48 ~ 75 重量%のジビ
ニルベンゼンと、3) 前記モノマー混合物のモノマーの総重量を基準にして、0 ~ 20 重量%のスチレ
ン系モノマーであって、スチレン、アルキル置換スチレン、又はこれらの組み合わせであ
る、前記スチレン系モノマーと、を含み、

前記重合性組成物が、重合前に単相であり、

前記ポリマー材料が、少なくとも $300 \text{ m}^2 / \text{g}$ に等しい BET 比表面積を有する、ポ
リマー材料。

【請求項 2】

ポリマー材料を作製する方法であって、

a) i) モノマー混合物と、
ii) ケトン、エステル、アセトニトリル、又はこれらの混合物を含む、有機溶媒と、を含む、重合性組成物であって、
前記モノマー混合物が、
1) 前記モノマー混合物のモノマーの総重量を基準にして、8～40重量%の無水マレイン酸、
2) 前記モノマー混合物のモノマーの総重量を基準にして、48～75重量%のジビニルベンゼン、及び
3) 前記モノマー混合物のモノマーの総重量を基準にして、0～20重量%のスチレン系モノマーであって、スチレン、アルキル置換スチレン、又はこれらの組み合わせである、前記スチレン系モノマー、を含み、重合前に単相である重合性組成物を調製する工程と、
b) 前記重合性組成物を反応させることによってポリマー材料を形成する工程と、を含み、
前記ポリマー材料が、少なくとも $300\text{ m}^2/\text{g}$ に等しいBET比表面積を有する、方法。

【発明の詳細な説明】

【発明の詳細な説明】

【0001】

[関連出願の相互参照]

本出願は2013年12月19日出願の米国特許仮出願第61/918079号の利益を主張するものであり、その開示内容全体が参照により本明細書に組み込まれる。

【0002】

[技術分野]

ジビニルベンゼン/無水マレイン酸ポリマー材料、及び、前記ジビニルベンゼン/無水マレイン酸ポリマー材料の作製方法が、記載されている。

【0003】

ジビニルベンゼン及び無水マレイン酸から調製されるポリマー材料は、長年にわたり既知であった。早くも1970年代から、これらのポリマー材料は、イオン交換樹脂として使用されてきた。これらのポリマー材料の多くは、マクロ網状化法と呼ばれる方法により調製されており、その方法は、懸濁重合を使用してポリマービーズを作製する方法を指す。これらの方法は、水性相に懸濁する有機相の液滴を形成することを伴う。懸濁する有機相は、モノマー及び任意のポロゲンを含む。しかし、最終的なコポリマーの無水マレイン酸含有量は低く、それはこのモノマーが、加水分解されて、有機相を離れる傾向があるからである。加水分解反応を減らす試みは、水相をグリセロール又は他の極性溶媒に置き換えることを含んでいた。マクロ孔質コポリマーが、調製されてきた。

【0004】

[概要]

ジビニルベンゼン/無水マレイン酸ポリマー材料、及び、これらのポリマー材料の作製方法が、提供される。これらのポリマーは、ミクロ細孔及び/又はメソ細孔の存在から生じる、高いBET比表面積を有する。ポリマーは加水分解されて、ポリマー材料にカルボン酸基を提供することができる。加水分解されたポリマー材料は、例えば、低分子量(例えば、 150 g/mol 以下)の塩基性窒素含有化合物を吸着するために用いることができる。

【0005】

第1の態様において、a)モノマー混合物と、b)ケトン、エステル、アセトニトリル、又はこれらの混合物を含む、有機溶媒と、を含有する、重合性組成物の重合生成物を含む、ポリマー材料が提供されている。モノマー混合物は、1)モノマー混合物のモノマーの総重量を基準にして、8～40重量%の無水マレイン酸と、2)モノマー混合物のモノマーの総重量を基準にして、48～75重量%のジビニルベンゼンと、3)モノマー混合

物のモノマーの総重量を基準にして、0～20重量%のスチレン系モノマーであって、スチレン、アルキル置換スチレン、又はこれらの組み合わせであるスチレン系モノマーと、を含む。重合性組成物は、重合前に単相である。ポリマー材料は、少なくとも $300\text{ m}^2/\text{g}$ に等しいBET比表面積を有する。

【0006】

第2の態様では、ポリマー材料の作製方法が提供される。前記方法は、重合性組成物を調製することと、重合性組成物を重合させることによってポリマー材料を形成することと、を含む。重合性組成物は、a)モノマー混合物と、b)ケトン、エステル、アセトニトリル又はこれらの混合物を含む有機溶媒と、を含む。モノマー混合物は、1)モノマー混合物のモノマーの総重量を基準にして、8～40重量%の無水マレイン酸と、2)モノマー混合物のモノマーの総重量を基準にして、48～75重量%のジビニルベンゼンと、3)モノマー混合物のモノマーの総重量を基準にして、0～20重量%のスチレン系モノマーと、を含み、スチレン系モノマーは、スチレン、アルキル置換スチレン又はこれらの組み合わせである。重合性組成物は、重合前に単相である。ポリマー材料は、少なくとも $300\text{ m}^2/\text{g}$ に等しいBET比表面積を有する。

【図面の簡単な説明】

【0007】

【図1】実施例3の多孔性前駆体ポリマー及び実施例8の対応する加水分解されたポリマー材料における、 77°K のアルゴン吸着等温線の見取り図である。

【図2】実施例3の多孔性前駆体ポリマー及び実施例8の対応する加水分解されたポリマー材料における、累積表面積対孔幅の見取り図である。

【0008】

多孔性であり、かつ、少なくとも $300\text{ m}^2/\text{g}$ に等しいBET比表面積を有する、ジビニルベンゼン/無水マレイン酸ポリマー材料を提供することである。ポリマー材料は通常、ミクロ細孔、メソ細孔又はこれらの組み合わせを有する。ジビニルベンゼン/無水マレイン酸ポリマー材料は、カルボン酸基を有するポリマー材料へと加水分解されることができる、多孔性前駆体ポリマーである。加水分解されたポリマー材料は、低分子量（例えば、 150 g/mol 以下）の塩基性窒素含有化合物の吸着剤として使用するのに特に適している。

【0009】

用語「a」、「an」及び「the」は、「少なくとも1つの」と同じ意味で用いられ、記載された要素が1つ以上であることを意味する。

【0010】

用語「及び/又は」とは、一方又は両方を意味する。例えば、「A及び/又はB」とは、Aのみ、Bのみ、又はA及びBの両方を意味する。

【0011】

「ポリマー」及び「ポリマー材料」という用語は、同じ意味で用いられ、1つ以上のモノマーを反応させることにより形成される材料を意味する。前記用語は、ホモポリマー、コポリマー、ターポリマーなどを含む。同様に、「重合する」及び「重合」という用語は、ホモポリマー、コポリマー、ターポリマーなどであり得るポリマー材料の作製プロセスを指す。

【0012】

「モノマー混合物」という用語は、モノマーを含む重合性組成物の一部を意味する。より具体的には、モノマー混合物は、少なくともジビニルベンゼン及び無水マレイン酸を含む。「重合性組成物」という用語は、ポリマー材料を形成するために使用される反応混合物に含まれる、すべての材料を含む。重合性組成物として、例えば、モノマー混合物、有機溶媒、反応開始剤、及び他の任意成分を挙げることができる。有機溶媒などの反応混合物のいくつかの成分は、化学反応を受けることができず、化学反応及び得られるポリマー材料に影響を与え得る。

【0013】

「ジビニルベンゼン／無水マレイン酸ポリマー材料」という用語は、ジビニルベンゼン、無水マレイン酸及び任意にスチレン系モノマーから調製されるポリマー材料を指す。スチレン系モノマーは、ジビニルベンゼンの不純物としてしばしば存在する。

【 0 0 1 4 】

「スチレン系モノマー」という用語は、スチレン、アルキル置換スチレン（例えば、エチルスチレン）又はこれらの混合物を指す。これらのモノマーは、不純物としてジビニルベンゼンにしばしば存在する。

【 0 0 1 5 】

「表面積」という用語は、アクセス可能な孔の内部表面を含む、材料の表面の総面積を意味する。表面積は通常、相対圧力の範囲にわたる極低温条件（すなわち、77°K）下で、材料の表面に吸着する、窒素又はアルゴンなどの不活性ガスの量を測定することによって得られた、吸着等温線から計算される。「BET比表面積」という用語は、BET方法（Brunauer - Emmett - Teller法）を用いて、0.05～0.3の相対圧力範囲にわたる、不活性ガスの吸着等温線データから通常計算される、材料のg当たりの表面積である。

【 0 0 1 6 】

「室温」という用語は、20～30の範囲、又は20～25の範囲の温度を指す。

【 0 0 1 7 】

多孔性材料は、これらの孔のサイズに基づいて特徴づけることができる。用語「ミクロ細孔」は、2ナノメートル未満の直径を有する孔を指す。用語「メソ細孔」は、2～50ナノメートルの範囲の直径を有する孔を指す。用語「マクロ細孔」は、50ナノメートル未満の直径を有する孔を指す。材料の多孔性は、極低温条件下で、多孔性材料による窒素又はアルゴンなどの不活性ガスの吸着等温線から特徴づけることができる。吸着等温線は通常、約 10^{-6} ～約0.98の範囲の複数の相対圧力で、多孔性材料による不活性ガスの吸着を測定することによって得られる。それから等温線は、比表面積を計算するBET、及び、多孔性及び孔径分布の特性決定をする密度汎関数理論（DFT）などの種々の方法を使用して分析される。

【 0 0 1 8 】

ジビニルベンゼン／無水マレイン酸ポリマー材料を、加水分解されたポリマー材料の形成のための、前駆体ポリマーとして使用することが可能である。前駆体ポリマーを合成するために使用する条件は、低分子量（例えば、150g／mol以下）の塩基性窒素含有化合物を効果的に吸着するために、高いBET比表面積（例えば、少なくとも $100\text{ m}^2/\text{g}$ に等しい、又は少なくとも $150\text{ m}^2/\text{g}$ に等しい）と十分な数のカルボン酸基の両方を有する、加水分解されたポリマー材料を作製するように、特に選択される。より具体的には、加水分解されたポリマー材料の所望の特性の組み合わせが得られるように、ジビニルベンゼン架橋剤の量、無水マレイン酸の量、任意のスチレン系モノマーの量、及び加水分解されていない前駆体ポリマーを調製するために使用される有機溶媒の選択が、慎重に選択されて、バランスが保たれる。

【 0 0 1 9 】

加水分解されていない前駆体ポリマー材料（すなわち、ジビニルベンゼン／無水マレイン酸ポリマー材料）は、無水マレイン酸、ジビニルベンゼン、及び任意のスチレン系モノマーのモノマー混合物から合成される。より具体的には、モノマー混合物は、1) 8～40重量%の無水マレイン酸と、2) 48～75重量%のジビニルベンゼンと、3) 0～20重量%のスチレン系モノマーを含み、前記スチレン系モノマーは、スチレン、アルキル置換スチレン、又はこれらの組み合わせである。前記量は、モノマー混合物のモノマーの総重量に基づく。

【 0 0 2 0 】

前駆体ポリマーを調製するモノマー混合物で使用する無水マレイン酸の量が、加水分解されたポリマー材料のカルボン酸官能基の数を決定する。加水分解されていない前駆体ポ

10

20

30

40

50

リマー材料に含まれる各無水マレイン酸単位は、加水分解されたポリマー材料の2つのカルボン酸基（-COOH基）を形成することができる。無水マレイン酸の量が、モノマー混合物のモノマーの総重量を基準にして、8重量%より少ない場合、加水分解されたポリマー材料は十分な官能基（カルボン酸基）を有しておらず、低分子量の塩基性分子を吸着することができない。他方で、無水マレイン酸の量が、モノマー混合物のモノマーの総重量を基準にして、40重量%より多い場合、加水分解されたポリマー材料は、十分に高いBET比表面積を有することができない。BET比表面積があまりに低い場合、加水分解されたポリマー材料は十分な多孔性を有しておらず、低分子量の塩基性分子を吸着するために、アクセス可能な十分なカルボン酸基を作製することができない。

【0021】

10

いくつかの実施形態では、無水マレイン酸の量は、少なくとも8重量%、少なくとも10重量%、少なくとも12重量%、少なくとも15重量%、又は少なくとも20重量%である。無水マレイン酸の量は、最大40重量%、最大38重量%、最大35重量%、最大30重量%、又は最大25重量%であり得る。例えば、無水マレイン酸は、8~40重量%、8~38重量%、10~40重量%、10~35重量%、10~30重量%、10~25重量%、15~40重量%、15~35重量%、15~30重量%、15~25重量%、20~40重量%、20~35重量%、又は20~30重量%の範囲で存在してよい。これらの量は、モノマー混合物のモノマーの総重量に基づく。

【0022】

20

ジビニルベンゼン架橋剤の量は、前駆体ポリマー材料及び加水分解されたポリマー材料の両方のBET比表面積に、強い影響を有することができる。ジビニルベンゼンは、高架橋密度に、並びに、ミクロ細孔及び/又はメソ細孔を有する硬質ポリマー材料の形成に、寄与する。BET比表面積は、モノマー混合物のジビニルベンゼンの量の増加と共に、増加する傾向がある。モノマー混合物のジビニルベンゼンの量が48重量%未満である場合、加水分解されたポリマー材料は、十分に高いBET比表面積を有することができない可能性がある。他方では、ジビニルベンゼンの量が75重量%より多い場合、重合性組成物に十分な無水マレイン酸がないので、加水分解されたポリマー材料のカルボン酸官能基は、不所望に低い可能性がある。

【0023】

30

いくつかの実施形態では、ジビニルベンゼンの量は、少なくとも48重量%、少なくとも50重量%、少なくとも55重量%、又は少なくとも60重量%である。ジビニルベンゼンの量は、最大75重量%、最大70重量%、又は最大65重量%であり得る。例えばジビニルベンゼンは、48~75重量%、50~75重量%、50~70重量%、50~65重量%、55~75重量%、55~70重量%、55~65重量%、60~75重量%、又は60~70重量%の範囲であり得る。これらの量は、モノマー混合物のモノマーの総重量に基づく。いくつかの特定の実施形態は、ジビニルベンゼンの量は、モノマー混合物のモノマーの総重量を基準にして、50~65重量%の範囲で存在する。

【0024】

40

ジビニルベンゼンを純粋な形態で得るのは、困難な場合がある。例えばジビニルベンゼンは多くの場合、55重量%と同じ低い純度で市販品として入手可能である。約80重量%より高い純度を有するジビニルベンゼンを得ることは、困難及び/又は高価であり得る。ジビニルベンゼンに付随する不純物は通常、スチレン、アルキル置換スチレン（例えば、エチルスチレン）、又はこれらの混合物などのスチレン系モノマーである。このようにスチレン系モノマーは、ジビニルベンゼン及び無水マレイン酸と共に、モノマー混合物にしばしば存在する。モノマー混合物は通常、モノマー混合物のモノマーの総重量を基準にして、0~20重量%のスチレン系モノマーを含有する。スチレン系モノマーの含有量が20重量%より多い場合、架橋密度があまりに低くて、及び/若しくは、架橋の間の距離があまりに小さくて、前駆体ポリマー材料に所望の高いBET比表面積（例えば、少なくとも300m²/g）を提供することができず、並びに/又は、加水分解されたポリマー材料に所望の高いBET比表面積（例えば、少なくとも100m²/g、若しくは少なく

50

とも $150 \text{ m}^2 / \text{g}$) を提供することができない。架橋密度が減少するにつれて、得られたポリマー材料はより硬質ではなく、及びより多孔性でない傾向がある。

【 0 0 2 5 】

通常、スチレン系モノマー不純物の含有量があまりに多いので、55重量%の純度であるジビニルベンゼンは、モノマー混合物の使用に適していない。すなわち、最小限の量である48重量%のジビニルベンゼンを有するモノマー混合物を提供するために、ジビニルベンゼンは多くの場合、少なくとも純度約80重量%である。約80重量%より低い純度のジビニルベンゼンを用いることで、前駆体ポリマー材料、及び/又は不所望に低いBET比表面積を有する加水分解されたポリマー材料を形成する可能性がある。

【 0 0 2 6 】

いくつかの実施形態では、スチレン系モノマーは、少なくとも1重量%、少なくとも2重量%、又は少なくとも5重量%である。スチレン系モノマーの量は、最大20重量%、最大15重量%、最大12重量%、又は最大10重量%であってよい。例えば、モノマー混合物のスチレン系モノマーの量は、0~20重量%、1~20重量%、2~20重量%、5~20重量%、5~15重量%、又は10~15重量%の範囲であることができる。前記量は、モノマー混合物のモノマーの総重量に基づく。

【 0 0 2 7 】

概して、モノマー混合物は、1)モノマー混合物のモノマーの総重量を基準にして、8~40重量%の無水マレイン酸と、2)モノマー混合物のモノマーの総重量を基準にして、48~75重量%のジビニルベンゼンと、3)モノマー混合物のモノマーの総重量を基準にして、0~20重量%のスチレン系モノマーと、を含む。他の実施形態において、モノマー混合物は、10~40重量%の無水マレイン酸と、50~75重量%のジビニルベンゼンと、1~20重量%のスチレン系モノマーと、を含む。他の実施形態において、モノマー混合物は、15~35重量%の無水マレイン酸と、55~75重量%のジビニルベンゼンと、1~20重量%のスチレン系モノマーと、を含む。更にその他の実施形態では、モノマー混合物は、20~30重量%の無水マレイン酸と、55~75重量%のジビニルベンゼンと、1~20重量%のスチレン系モノマーと、を含む。更なる実施形態では、モノマー混合物は、20~35重量%の無水マレイン酸と、55~70重量%のジビニルベンゼンと、1~20重量%のスチレン系モノマーと、を含む。

【 0 0 2 8 】

モノマー混合物は通常、無水マレイン酸、ジビニルベンゼン、及びスチレン系モノマーから選択される、少なくとも95重量%のモノマーを含む。例えばモノマー混合物の、少なくとも97重量%、少なくとも98重量%、少なくとも99重量%、少なくとも99.5重量%、又は少なくとも99.9重量%のモノマーが、無水マレイン酸、ジビニルベンゼン及びスチレン系モノマーから選択される。多くの実施形態では、モノマー混合物に意図的に添加される唯一のモノマーは、無水マレイン酸及びジビニルベンゼンであり、任意の他のモノマー(スチレン系モノマーを含む)は該無水マレイン酸及び該ジビニルベンゼン中の不純物として存在する。

【 0 0 2 9 】

モノマー混合物に加えて、加水分解されていない前駆体ポリマー材料を形成するために用いる重合性組成物は、有機溶媒を含む。重合性組成物は、重合前に単相である。つまり、重合前に、重合性組成物は懸濁液ではない。有機溶媒は選択されて、モノマー混合物に含まれるモノマーを溶解して、前駆体ポリマー材料が形成し始めるにつれて、前駆体ポリマー材料を可溶化する。有機溶媒は、ケトン、エステル、アセトニトリル又はこれらの混合物を含む。

【 0 0 3 0 】

前駆体ポリマー材料が形成されるにつれて、有機溶媒はポロゲンとして機能できる。有機溶媒の選択は、BET比表面積、及び加水分解されていない前駆体ポリマー材料に形成される孔のサイズに大きく影響し得る。ミクロ細孔及び/又はメソ細孔に起因している、BET比表面積及びBET比表面積の割合は、重合性組成物の第2相の形成の前に先だっ

10

20

30

40

50

て、転化率%と相関する傾向がある。第2相の遅れ形成は、前駆体ポリマー材料に高いBET比表面積を良好に作製する傾向がある。第2相形成のタイミングは、有機溶媒の選択に非常に依存している。第2相は、発達する加水分解されていない前駆体物質（発達する加水分解されていない前駆体の分子量が第1相にもはや可溶性でない時点まで増加するとき、第2相を形成する）を含む。

【0031】

特に好適な有機溶媒としては、ケトン、エステル、アセトニトリル、及びこれらの混合物を含む。他の有機溶媒は、得られる前駆体ポリマー材料が少なくとも $300\text{ m}^2/\text{g}$ に等しいBET比表面積を有する場合、これらの有機溶媒の1つ以上と共に加えられることが可能である。好適なケトンの例としては、メチルエチルケトン及びメチルイソブチルケトンなどの、アルキルケトンが挙げられるが、これらに限定されない。好適なエステルの例としては、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、酢酸アミル、及び酢酸t-ブチルなどの、酢酸エステルが挙げられるが、これらに限定されない。

【0032】

有機溶媒は、任意の所望量にて使用可能である。重合性組成物は多くの場合、1~75重量%の範囲の固形分%を有する。固形分%があまりに低い場合、重合時間は、不所望に長くなり得る。固形分%は多くの場合、少なくとも1重量%、少なくとも2重量%、少なくとも5重量%、少なくとも10重量%、又は少なくとも15重量%である。しかし固形分%があまりに高い場合、粘度は、効果的な混合にとってあまりに高い可能性がある。更に固形分%を増加させることは、より低いBET比表面積を有するポリマー材料の形成をもたらす傾向がある。固形分%は、最大75重量%、最大70重量%、最大60重量%、最大50重量%、最大40重量%、最大30重量%、又は最大25重量%であり得る。例えば、固形分%は、5~75重量%、5~50重量%、5~40重量%、5~30重量%、又は5~25重量%の範囲であり得る。

【0033】

モノマー混合物及び有機溶媒に加えて、重合性組成物は通常、フリーラジカル重合反応のための反応開始剤を含む。任意の好適なフリーラジカル反応開始剤を使用できる。好適なフリーラジカル反応開始剤は通常、重合性組成物に含有されるモノマーと混和性であるよう選択される。いくつかの実施形態では、フリーラジカル反応開始剤は、室温超の温度で活性化できる、熱反応開始剤である。他の実施形態では、フリーラジカル反応開始剤は、酸化還元反応開始剤である。重合反応がフリーラジカル反応であるので、重合性組成物の酸素量を最小化することが望ましい。

【0034】

反応開始剤の種類及び量の両方が、重合速度に影響を与え得る。一般に、反応開始剤の量を増加させることは、BET比表面積を減らす傾向がある。しかし、反応開始剤の量があまりに低い場合、ポリマー材料へのモノマーの高転換を得ることは困難であり得る。フリーラジカル反応開始剤は通常、0.05~10重量%、0.05~8重量%、0.05~5重量%、0.1~10重量%、0.1~8重量%、0.1~5重量%、0.5~10重量%、0.5~8重量%、0.5~5重量%、1~10重量%、1~8重量%、又は1~5重量%の範囲の量で存在する。重量%は、重合性組成物中のモノマーの総重量に基づくものである。

【0035】

好適な熱反応開始剤としては、有機過酸化物及びアゾ化合物が挙げられる。アゾ化合物の例としては、E. I. du Pont de Nemours Co. (Wilmington, DE) から商標名VAZOで市販されている、VAZO 64（しばしばAIBNと称される、2,2'-アゾビス（イソブチロニトリルニトリル））、及びVAZO 52（2,2'-アゾビス（2,4-ジメチルペンタンニトリル））などが挙げられるが、これらに限定されない。他のアゾ化合物は、Wako Chemicals USA, Inc. (Richmond, VA) から、V-601（ジメチル2,2'-アゾビス（2-メチルプロピオナート））、V-65（2,2'-アゾビス（2,4-ジメチルバ

レロニトリル))、及びV-59(2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル))などとして市販されている。有機過酸化物としては、過酸化ベンゾイル(BPO)などのビス(1-オキソアリール)過酸化物；過酸化ラウロイルなどのビス(1-オキソアルキル)過酸化物；及び、過酸化ジクミル又は過酸化ジ-t-ブチルなどの過酸化ジアルキル、及びこれらの混合物が挙げられるが、これらに限定されない。熱反応開始剤を活性化するのに必要な温度は多くの場合、25～160の範囲、30～150の範囲、40～150の範囲、50～150の範囲、50～120の範囲、又は50～110の範囲である。

【0036】

好適な酸化還元反応開始剤としては、アリールスルフィン酸塩、トリアリールスルホン酸塩、又は、酸化状態、過酸化物又は過硫酸塩の金属と組み合わせたN,N-ジアルキルアニリン(例えば、N,N-ジメチルアニリン)が挙げられる。具体的なアリールスルフィン酸塩としては、テトラブチルアンモニウム 4-エトキシカルボニルベンゼンスルフィン酸塩、テトラブチルアンモニウム 4-トリフルオロメチルベンゼンスルフィン酸塩、及び、テトラブチルアンモニウム 3-トリフルオロメチルベンゼンスルフィン酸塩などの、テトラアルキルアンモニウム アリールスルフィン酸塩が挙げられる。具体的なトリアリールスルホン酸塩としては、トリフェニルスルホニウムカチオン、及びPF₆⁻、AsF₆⁻、及びSbF₆⁻から選択されるアニオンのようなものが挙げられる。好適な金属イオンとしては、例えば、第3族金属イオン、遷移金属イオン、及びランタニド金属イオンが挙げられる。具体的な金属イオンとしては、Fe(III)、Co(III)、Ag(I)、Ag(II)、Cu(II)、Ce(III)、Al(III)、Mo(VI)、及びZn(II)が挙げられるが、これらに限定されない。好適な過酸化物としては、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイルなどが挙げられる。好適な過硫酸塩としては、例えば、過硫酸アンモニウム、過硫酸テトラアルキルアンモニウム(例えば、過硫酸テトラブチルアンモニウム)などが挙げられる。

【0037】

重合性組成物は通常、界面活性剤を含まない、又は実質的に含まない。本明細書で使用する場合、界面活性剤に関して「実質的に含まない」という用語は、界面活性剤が意図的に重合性組成物に添加されないこと、及び、存在し得る任意の界面活性剤が、重合性組成物の成分の1つ中の不純物(例えば、有機溶媒の不純物、又はモノマーのうちの1つ中の不純物)としての結果であることを、意味する。重合性組成物は通常、重合性組成物の総重量に基づいて、0.5重量%未満、0.3重量%未満、0.2重量%未満、0.1重量%未満、0.05重量%未満、又は0.01重量%未満の界面活性剤を含有する。このような材料が多孔性材料のミクロ細孔及びメソ細孔にアクセスするのを制限して、場合によってはそれを充填する傾向があるので、界面活性剤の不存在は有利である。界面活性剤の存在により、低分子量の塩基性分子を吸着する、加水分解されたポリマー材料の能力を減らすことができる。

【0038】

重合性組成物がフリーラジカル反応開始剤の存在下で加熱されるとき、モノマー混合物のモノマーの重合が生じる。モノマー混合物の各モノマーの量のバランスをとることによって、及び、その初期の形成段階中、モノマー及び発達するポリマー材料のすべてを可溶化できる有機溶媒の選択によって、少なくとも300m²/gに等しいBET比表面積を有する、加水分解されていない前駆体ポリマーが調製され得る。加水分解されていない前駆体ポリマーのBET比表面積は、少なくとも350m²/g、少なくとも400m²/g、少なくとも450m²/g、又は少なくとも500m²/gであり得る。BET比表面積は、例えば、最大1000m²/g又はそれ以上、最大900m²/g、最大800m²/g、最大750m²/g、又は最大700m²/gであり得る。

【0039】

高いBET比表面積は、加水分解されていない前駆体ポリマー材料のミクロ細孔及び/又はメソ細孔の存在に、少なくとも部分的に起因している。前駆体ポリマー材料のアルゴ

10

20

30

40

50

ン吸着等温線は、0.1未満の相対圧力でかなりの吸着があることを示し、そしてそれはミクロ細孔が存在することを示唆する。最大約0.95のより高い相対圧力で、吸着に適度の増加がある。この増加は、メソ細孔の広い分布を示す。いくつかの実形態において、BET比表面積の少なくとも20%は、ミクロ細孔及び/又はメソ細孔の存在に起因している。ミクロ細孔及び/又はメソ細孔の存在に起因しているBET比表面積の割合は、少なくとも25%、少なくとも30%、少なくとも40%、少なくとも50%、又は少なくとも60%であり得る。いくつかの実形態では、ミクロ細孔及び/又はメソ細孔の存在に起因しているBET比表面積の割合は、90%まで又はそれ以上、80%まで又はそれ以上、又は75%まで又はそれ以上であり得る。

【0040】

加水分解されていない前駆体ポリマーは、加水分解されたポリマー材料を提供するために、加水分解剤で処理され得る粒状体である。加水分解剤は、無水マレイン酸単位と反応して、2つのカルボン酸基(-COOH基)の形成をもたらす。無水マレイン酸単位の無水物基(-(CO)-O-(CO)-)と反応できる、任意の好適な加水分解剤も、使用することができる。多くの実施形態において、加水分解剤は、水に溶解した塩基性物質などの塩基である。一例示としての塩基性物質は、水酸化ナトリウム(例えば、水酸化ナトリウム水溶液)などのアルカリ金属水酸化物である。あるいは、加水分解剤は、高温(例えば、室温超~沸騰)では水単独、又はわずかに高温(例えば、室温超~約80℃)では希酸であり得る。多くの実施形態において、好ましい加水分解剤は、アルカリ金属水酸化物などの塩基である。加水分解されていない前駆体ポリマー材料は、メタノールなどのアルコールに溶解した、アルカリ金属水酸化物溶液と混合される。前記混合物は、ほぼ80℃で数時間(例えば、4~12時間)加熱される。それから加水分解されたポリマー材料は塩酸で処理されて、任意のカルボン酸塩をカルボン酸基に転化できる。

【0041】

加水分解されたポリマー材料は、加水分解されていない前駆体ポリマー材料より少ない、BET比表面積を有する。無水物基の開口部により、主鎖の配座の自由度が十分に増加することができ、減少した多孔性をもたらす。また、加水分解された材料のカルボン酸間の水素結合は場合により、細孔への接近を制限又は妨害できる。加水分解されたポリマー材料のBET比表面積は多くの場合、加水分解されていない前駆体ポリマー材料のBET比表面積の約30~80%、30~60%、40~80%、又は40~60%である。この減少によって、可能な限り高いBET比表面積を有しているが、十分な無水マレイン酸単位も更に有して、加水分解に応じて十分なカルボン酸基を提供する、前駆体ポリマー材料を調製することが、多くの場合望ましい。

【0042】

加水分解されたポリマー材料は、低分子量(例えば、150g/mol以下)の塩基性窒素含有化合物を吸着できる、カルボン酸基を有する。塩基性窒素含有化合物は、ルイス塩基、ブレンステッド-ローリー塩基、又はその両方に分類され得る。「吸着する」又は「吸着」という用語は、化学吸着、物理吸着、又はその両方を意味する。好適な塩基性窒素含有化合物としては、アンモニア、ヒドラジン化合物、アミン化合物(例えば、アルキルアミン、ジアルキルアミン、トリアルキルアミン)、アルカノールアミン、アルキレンジアミン、アリールアミン)、及び窒素含有複素環式(飽和及び不飽和)化合物が挙げられるが、これらに限定されない。具体的な塩基性窒素含有化合物としては、例えば、アンモニア、ヒドラジン、メチルヒドラジン、メチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、プロピルアミン、ジプロピルアミン、トリプロピルアミン、イソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、トリイソプロピルアミン、エタノールアミン、シクロヘキシルアミン、モルホリン、ピリジン、ベンジルアミン、フェニルヒドラジン、エチレンジアミン、及び1,3-プロパンジアミンが挙げられる。

【0043】

種々のポリマー材料及びポリマー材料を作製する方法が、提供されている。

【 0 0 4 4 】

実施形態 1 は、a) モノマー混合物と、b) ケトン、エステル、アセトニトリル又はこれらの混合物を含む有機溶媒と、を含有する、重合性組成物の重合生成物を含む、ポリマー材料である。モノマー混合物は、1) モノマー混合物のモノマーの総重量を基準にして、8 ~ 40 重量%の無水マレイン酸と、2) モノマー混合物のモノマーの総重量を基準にして、48 ~ 75 重量%のジビニルベンゼンと、3) モノマー混合物のモノマーの総重量を基準にして、0 ~ 20 重量%のスチレン系モノマーであって、スチレン、アルキル置換スチレン、又はこれらの組み合わせであるスチレン系モノマーと、を含む。重合性組成物は、重合前に単相である。ポリマー材料は、少なくとも $300 \text{ m}^2 / \text{g}$ に等しい B E T 比表面積を有する。

10

【 0 0 4 5 】

実施形態 2 は、B E T 比表面積が少なくとも $500 \text{ m}^2 / \text{g}$ に等しい、実施形態 1 のポリマー材料である。

【 0 0 4 6 】

実施形態 3 は、モノマー混合物が、10 ~ 40 重量%の無水マレイン酸と、50 ~ 75 重量%のジビニルベンゼンと、1 ~ 20 重量%のスチレン系モノマーと、を含む、実施形態 1 又は 2 のポリマー材料である。

【 0 0 4 7 】

実施形態 4 は、モノマー混合物が、15 ~ 40 重量%の無水マレイン酸と、50 ~ 65 重量%のジビニルベンゼンと、1 ~ 20 重量%のスチレン系モノマーと、を含む、実施形態 1 又は 2 のポリマー材料である。

20

【 0 0 4 8 】

実施形態 5 は、モノマー混合物が、20 ~ 30 重量%の無水マレイン酸と、55 ~ 75 重量%のジビニルベンゼンと、1 ~ 20 重量%のスチレン系モノマーと、を含む、実施形態 1 又は 2 のポリマー材料である。

【 0 0 4 9 】

実施形態 6 は、B E T 比表面積のうち少なくとも 25 % 又は少なくとも 50 % 又は少なくとも 75 % が、ミクロ細孔、メソ細孔、又はこれらの組み合わせに起因している、実施形態 1 ~ 5 のいずれか 1 つのポリマー材料である。

【 0 0 5 0 】

実施形態 7 は、有機溶媒が、ケトンを含み、前記ケトンが、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン又はこれらの混合物を含む、実施形態 1 ~ 6 のいずれか 1 つのポリマー材料である。

30

【 0 0 5 1 】

実施形態 8 は、有機溶媒が、酢酸エステルを含むエステルを含み、前記酢酸エステルが、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、酢酸アミル、酢酸 *t* - ブチル又はこれらの組み合わせを含む、酢酸エステルを含む、実施形態 1 ~ 6 のいずれか 1 つのポリマー材料である。

【 0 0 5 2 】

実施形態 9 は、有機溶媒が、アセトニトリルを含む、実施形態 1 ~ 6 のいずれか 1 つのポリマー材料である。

40

【 0 0 5 3 】

実施形態 10 は、重合性組成物が、少なくとも 5 重量%に等しい固形分%を有する、実施形態 1 ~ 9 のいずれか 1 つのポリマー材料である。

【 0 0 5 4 】

実施形態 11 は、モノマー混合物のモノマーの少なくとも 99 重量%が、ジビニルベンゼン、無水マレイン酸又は前記スチレン系モノマーである、実施形態 1 ~ 10 のいずれか 1 つのポリマー材料である。

【 0 0 5 5 】

実施形態 12 は、B E T 比表面積のうち少なくとも 50 % が、ミクロ細孔、メソ細孔、

50

又はこれらの組み合わせに起因している、実施形態 1 ~ 11 のいずれか 1 つのポリマー材料である。

【0056】

実施形態 13 は、BET 比表面積のうち少なくとも 75 % が、ミクロ細孔、メソ細孔、又はこれらの組み合わせに起因している、実施形態 1 ~ 12 のいずれか 1 つのポリマー材料である。

【0057】

実施形態 14 は、ポリマー材料を作製する方法である。前記方法は、a) 重合性組成物を調製することと、b) 重合性組成物を反応させることによって、ポリマー材料を形成することと、を含み、前記ポリマー材料は、少なくとも $300 \text{ m}^2 / \text{g}$ に等しい BET 比表面積を有する。重合性組成物は、i) モノマー混合物と、ii) ケトン、エステル、アセトニトリル、又はこれらの混合物を含む、有機溶媒と、を含み、前記重合性組成物は重合前に単相である。モノマー混合物は、1) モノマー混合物のモノマーの総重量を基準にして、8 ~ 40 重量%の無水マレイン酸と、2) モノマー混合物のモノマーの総重量を基準にして、48 ~ 75 重量%のジビニルベンゼンと、3) モノマー混合物のモノマーの総重量を基準にして、0 ~ 20 重量%のスチレン系モノマーであって、スチレン、アルキル置換スチレン、又はこれらの組み合わせであるスチレン系モノマーと、を含む。

【0058】

実施形態 15 は、BET 比表面積が少なくとも $500 \text{ m}^2 / \text{g}$ に等しい、実施形態 14 の方法である。

【0059】

実施形態 16 は、モノマー混合物が、10 ~ 40 重量%の無水マレイン酸と、50 ~ 75 重量%のジビニルベンゼンと、1 ~ 20 重量%のスチレン系モノマーと、を含む、実施形態 14 又は 15 の方法である。

【0060】

実施形態 17 は、モノマー混合物が、15 ~ 40 重量%の無水マレイン酸と、50 ~ 65 重量%のジビニルベンゼンと、1 ~ 20 重量%のスチレン系モノマーと、を含む、実施形態 14 又は 15 の方法である。

【0061】

実施形態 18 は、モノマー混合物が、15 ~ 30 重量%の無水マレイン酸と、55 ~ 75 重量%のジビニルベンゼンと、1 ~ 20 重量%のスチレン系モノマーと、を含む、実施形態 14 又は 15 の方法である。

【0062】

実施形態 19 は、BET 比表面積のうち少なくとも 25 % が、ミクロ細孔、メソ細孔、又はこれらの組み合わせに起因している、実施形態 14 ~ 18 のいずれか 1 つの方法である。

【0063】

実施形態 20 は、BET 比表面積のうち少なくとも 50 % が、ミクロ細孔、メソ細孔、又はこれらの組み合わせに起因している、実施形態 14 ~ 19 のいずれか 1 つの方法である。

【0064】

実施形態 21 は、BET 比表面積のうち少なくとも 75 % が、ミクロ細孔、メソ細孔、又はこれらの組み合わせに起因している、実施形態 14 ~ 20 のいずれか 1 つの方法である。

【0065】

実施形態 22 は、有機溶媒が、ケトンを含み、前記ケトンが、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン又はこれらの混合物を含む、実施形態 14 ~ 21 のいずれか 1 つの方法である。

【0066】

実施形態 23 は、有機溶媒が、酢酸エステルを含むエステルを含み、前記酢酸エステル

10

20

30

40

50

が、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、酢酸アミル、酢酸 *t*-ブチル又はこれらの組み合わせを含む、実施形態 14 ~ 21 のいずれか 1 つの方法である。

【0067】

実施形態 24 は、有機溶媒がアセトニトリルを含む、実施形態 14 ~ 21 のいずれか 1 つの方法である。

【0068】

実施形態 25 は、重合性組成物が、少なくとも 5 重量%に等しい固形分%を有する、実施形態 14 ~ 24 のいずれか 1 つの方法である。

【0069】

実施形態 26 は、モノマー混合物のモノマーの少なくとも 99 重量%が、ジビニルベンゼン、無水マレイン酸又は前記スチレン系モノマーである、実施形態 14 ~ 25 のいずれか 1 つの方法である。

【実施例】

【0070】

【表 1】

表 1: 材料の一覧

化学物質名	化学物質の供給元
メタノール	BDH Merck Ltd. (Poole Dorset, UK)
濃塩酸(HCl)	EMD Millipore Chemicals (Billerica, MA)
酢酸エチル(EtOAc)	EMD Millipore Chemicals (Billerica, MA)
過酸化ベンゾイル(BPO)	Sigma-Aldrich (Milwaukee, WI)
メチルエチルケトン(MEK)	J. T. Baker (Phillipsburg, NJ)
ジビニルベンゼン(DVB) (80%工業グレード)、DVB 80重量%及びスチレン系モノマー20重量%を含有。ポリマー材料を作製するために使用されるDVBのモル計算は、純度を考慮に入れている。	Sigma-Aldrich (Milwaukee, WI)
水酸化ナトリウム(NaOH)	EMD Millipore Chemicals (Billerica, MA)
無水マレイン酸(MA)	Alfa Aesar (Ward Hill, MA)
アセトニトリル(ACN)	EMD Millipore Chemicals (Billerica, MA)

【0071】

気体吸着分析：

超高純度の吸着体を使用して、Micromeritics Instrument Corporation (Norcross, GA) の高効率比表面積及び細孔分布測定装置 (ASAP 2020) を用い、多孔性及び気体吸着試験を実施した。例示の材料内の多孔性を特性評価するのに使用される通常の方法を、以下に示す。Micromeritics 1/2 インチ直径試料チューブ内で、50 ~ 150 mg の材料を、超高真空下 (3 ~ 7 $\mu\text{m Hg}$) にて ASAP 2020 の分析ポート上で 150 で 2 時間加熱して、残留溶媒及び他の吸着体を除去した。(実施例 8 及び比較例 2 を、超高真空下 (3 ~ 7 $\mu\text{m Hg}$) にて ASAP 2020 の分析ポート上で 80 で 2 時間加熱して、残留溶媒及び他の吸着体を除去した。) 0.1 未満の相対圧力 (p/p°) での低圧印加 (5 cm^3/g)、かつ 0.1 ~ 0.98 の範囲の相対圧力 (p/p°) から直線的に補間した圧力ポイントの圧力テーブルを使用して、77 °K でのアルゴン吸着等温線を得た。前記方法は、 10^{-5} 未満の相対圧力 (p/p°) で 90 秒、 10^{-5} ~ 0.1 の範囲の相対圧力 (p/p°) で 20 秒、0.1 以上の相対圧力 (p/p°) で 40 秒の、平衡間隔を利用した。アルゴン吸着分析後、周囲温度 (例えば、室温) 及び 77 °K の両方で、ヘリウムを自由空間測定に使用した。BET 比表面積 (S_{BET}) を、マルチポイント Brunauer-Emmett-Teller (BET) 分析によるアルゴン吸着データから計算した。非線密度汎関数理論 (NLDFT) モデルにより、炭素細孔上で 77 °K でアルゴンを使用して、密度汎関数理論 (DFT) 解析によるアルゴン吸着データから、見かけのミクロ細孔分布を計算した。およそ 0.98 に等しい相対圧力 (p/p°) で、吸着したアルゴンの総量から、総細孔容積を計算した。BET、DFT 及び総細孔容積解

析は、Micromeritics MicroActive Version 1.01ソフトウェアを使用して実施した。

【0072】

(実施例1)

40 mLのバイアル瓶内で、ジビニルベンゼン(DVB) 0.8523 g (5.24ミリモル) (純度80重量%(wt%)、工業グレード)、無水マレイン酸(MA) 94.6 mg (965マイクロモル)、及び過酸化ベンゾイル(BPO) 47.8 mg (197マイクロモル)を、20.0 mLの酢酸エチル(EtOAc)に溶解した。重合性組成物は、EtOAc中に固体5.0重量%を有して、モノマー混合物(DVB 72.0重量%、MA 10.0重量%及びスチレン系モノマー18.0重量%)並びにBPO 5重量%を含んだ(モノマーの総重量に基づく)。重合性組成物に、10分間窒素を吹き込んだ。それからバイアル瓶に蓋をして、95の砂浴内に置いた。重合性組成物を、前記高温で17時間加熱した。形成された白色沈殿物を真空ろ過により単離して、EtOAcで洗浄した。この固体を40 mLバイアル瓶に入れ、このバイアル瓶に30 mLのEtOAcを加えた。このバイアル瓶を、リストシェイカーで室温で2時間振とうさせた。前記固体を再度真空ろ過により単離し、EtOAcで洗浄した。この固体を40 mLバイアル瓶に入れ、このバイアル瓶に30 mLのEtOAcを加えた。この固体を、EtOAc中に一晩静置した。前記固体を再度真空ろ過により単離し、EtOAcで洗浄した。次に固体を110にて高真空下で一晩乾燥させた。アルゴン吸着により測定される、この材料のBET比表面積(S_{BET})は $782.9 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、総細孔容積は $0.711 \text{ cm}^3/\text{g}$ ($p/p^\circ = 0.976$)であった。

【0073】

(実施例2)

40 mLのバイアル瓶内で、DVB(80重量%、工業グレード) 0.7567 g (4.65ミリモル)、MA 0.1895 g (1.93ミリモル)及びBPO 47.3 mg (195マイクロモル)を、20.0 mLのEtOAcに溶解した。重合性組成物は、EtOAc中に固体5.0重量%を有して、モノマー混合物(DVB 64.0重量%、MA 20.0重量%及びスチレン系モノマー16.0重量%)並びにBPO 5重量%を含んだ(モノマーの総重量に基づく)。重合性組成物に、10分間窒素を吹き込んだ。それからバイアル瓶に蓋をして、95の砂浴内に置いた。重合性組成物を、前記高温で17時間加熱した。形成された白色沈殿物を真空ろ過により単離して、EtOAcで洗浄した。この固体を40 mLバイアル瓶に入れ、このバイアル瓶に30 mLのEtOAcを加えた。このバイアル瓶を、リストシェイカーで室温で2時間振とうさせた。前記固体を再度真空ろ過により単離し、EtOAcで洗浄した。この固体を40 mLバイアル瓶に入れ、このバイアル瓶に30 mLのEtOAcを加えた。この固体を、EtOAc中に一晩静置した。前記固体を再度真空ろ過により単離し、EtOAcで洗浄した。次に固体を110にて高真空下で一晩乾燥させた。アルゴン吸着により測定される、この材料の S_{BET} は $695.4 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、総細孔容積は $0.629 \text{ cm}^3/\text{g}$ ($p/p^\circ = 0.978$)であった。

【0074】

(実施例3)

4オンスの広口瓶内で、DVB(80重量%、工業グレード) 2.68 g、MA 1.01 g (10.3ミリモル)及びBPO 75.1 mg (310マイクロモル)を、71.25 gのEtOAcに溶解した。重合性組成物は、EtOAc中に固体4.9重量%を有して、モノマー混合物(DVB 58.1重量%、MA 27.4重量%及びスチレン系モノマー14.5重量%)並びにBPO 2重量%を含んだ(モノマーの総重量に基づく)。重合性組成物に、10分間窒素を吹き込んだ。それから広口瓶に蓋をして、95の砂浴内に置いた。重合性組成物を、前記高温で17時間加熱した。形成された白色沈殿物を真空ろ過により単離して、EtOAcで洗浄した。この固体を4オンスの広口瓶に入れ、この広口瓶にEtOAc 100 mLを加えた。この固体を、室温で1時間を静置し

た。前記固体を再度真空ろ過により単離し、E t O A c で洗浄した。この固体を4オンスの広口瓶に入れ、E t O A c 100 mL を加えた。この固体を、E t O A c 中に一晩静置した。前記固体を再度真空ろ過により単離し、E t O A c で洗浄した。次に固体を110 にて高真空下で一晩乾燥させた。アルゴン吸着により測定される、この材料のS A B E T は $696.6 \text{ m}^2 / \text{g}$ であり、総細孔容積は $0.649 \text{ cm}^3 / \text{g}$ ($p / p^\circ = 0.975$) であった。

【0075】

(実施例4)

4オンスの広口瓶内で、D V B (80重量%、工業グレード) 2.40 g (14.7ミリモル)、M A 1.36 g (13.9ミリモル) 及びB P O 75.3 mg (311マイクロモル) を、71.26 g のE t O A c に溶解した。重合性組成物は、E t O A c 中に固体5.0重量%を有して、モノマー混合物(D V B 51.0重量%、M A 36.2重量%及びスチレン系モノマー12.8重量%)並びにB P O 2重量%を含んだ(モノマーの総重量に基づく)。重合性組成物に、10分間窒素を吹き込んだ。それから広口瓶に蓋をして、95 の砂浴内に置いた。重合性組成物を、前記高温で17時間加熱した。形成された白色沈殿物を真空ろ過により単離して、E t O A c で洗浄した。この固体を4オンスの広口瓶に入れ、この広口瓶にE t O A c 100 mL を加えた。この固体を、室温で1時間を静置した。前記固体を再度真空ろ過により単離し、E t O A c で洗浄した。この固体を4オンスの広口瓶に入れ、このバイアル瓶にE t O A c 100 mL を加えた。この固体を、E t O A c 中に一晩静置した。前記固体を再度真空ろ過により単離し、E t O A c で洗浄した。次に固体を110 にて高真空下で一晩乾燥させた。アルゴン吸着により測定される、この材料のS A B E T は $612.9 \text{ m}^2 / \text{g}$ であり、総細孔容積は $0.581 \text{ cm}^3 / \text{g}$ ($p / p^\circ = 0.973$) であった。

【0076】

(実施例5)

4オンスの広口瓶内で、D V B (80重量%、工業グレード) 2.68 g (16.5ミリモル)、M A 1.01 g (10.3ミリモル) 及びB P O 74.8 mg (309マイクロモル) を、メチルエチルケトン(M E K) 71.3 g 中に溶解した。重合性組成物は、M E K 中に固体4.9重量%を有して、モノマー混合物(D V B 58.1重量%、M A 27.4重量%及びスチレン系モノマー14.5重量%)並びにB P O 2重量%を含んだ(モノマーの総重量に基づく)。重合性組成物に、10分間窒素を吹き込んだ。それから広口瓶に蓋をして、95 の砂浴内に置いた。重合性組成物を、前記高温で17時間加熱した。形成された白色沈殿物を真空ろ過により単離して、M E K で洗浄した。この固体を4オンスの広口瓶に入れ、この広口瓶にM E K 100 mL を加えた。この固体を、M E K 中に室温で1時間を静置した。前記固体を再度真空ろ過により単離し、M E K で洗浄した。この固体を4オンスの広口瓶に入れ、この広口瓶にM E K 100 mL を加えた。この固体を、M E K 中に一晩静置した。前記固体を再度真空ろ過により単離し、M E K で洗浄した。次にこの固体を、95 にて高真空下で8時間乾燥させた。アルゴン吸着により測定される、この材料のS A B E T は $632.5 \text{ m}^2 / \text{g}$ であり、総細孔容積は $0.576 \text{ cm}^3 / \text{g}$ ($p / p^\circ = 0.977$) であった。

【0077】

(実施例6)

20 mL のバイアル瓶内で、D V B (80重量%、工業グレード) 0.64 g (3.9ミリモル)、M A 0.36 g (3.7ミリモル) 及びB P O 20.8 mg (85.9マイクロモル) を、アセトニトリル(A C N) 9.00 g 中に溶解した。重合性組成物は、A C N 中に固体10.0重量%を有して、モノマー混合物(D V B 51.2重量%、M A 36.0重量%及びスチレン系モノマー12.8重量%)並びにB P O 2重量%を含んだ(モノマーの総重量に基づく)。重合性組成物に、10分間窒素を吹き込んだ。それから広口瓶に蓋をして、95 の砂浴内に置いた。重合性組成物を、前記高温で17時間加熱した。形成された白色沈殿物を真空ろ過により単離して、A C N で洗浄した。こ

10

20

30

40

50

の固体を20 mLのバイアル瓶に入れ、このバイアル瓶に15 mLのACNを加えた。この固体を、ACN中に室温で1時間を静置した。前記固体を再度真空ろ過により単離し、ACNで洗浄した。この固体を20 mLのバイアル瓶に入れ、このバイアル瓶に15 mLのACNを加えた。この固体を、ACN中に一晚静置した。前記固体を再度真空ろ過により単離し、ACNで洗浄した。次にこの固体を、95 にて高真空下で8時間乾燥させた。アルゴン吸着により測定される、この材料の S_{ABET} は $397.5 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、総細孔容積は $0.232 \text{ cm}^3/\text{g}$ ($p/p^\circ = 0.980$)であった。

【0078】

(実施例7)

4オンスの広口瓶内で、ジビニルベンゼン(DVB)(80重量%、工業グレード)4.39 g、無水マレイン酸(MA)1.65 g(16.8ミリモル)及び過酸化ベンゾイル(BPO)121.4 mg(501マイクロモル)を、8.1 gのMEKに溶解した。重合性組成物は、MEK中に固体75.0重量%を有して、モノマー混合物(DVB 58.1重量%、MA 27.4重量%及びスチレン系モノマー14.5重量%)並びにBPO 2重量%を含んだ(モノマーの総重量に基づく)。重合混合物に、10分間窒素を吹き込んだ。それから広口瓶に蓋をして、95 の砂浴内に置いた。前記重合物を、前記高温で17時間加熱した。白色沈殿物が形成されて、それを真空ろ過により単離し、MEKで洗浄した。この固体を4オンスの広口瓶に入れ、この広口瓶にMEK 100 mLを加えた。この固体を、MEK中に室温で1時間を静置した。前記固体を再度真空ろ過により単離し、MEKで洗浄した。この固体を4オンスの広口瓶に入れ、この広口瓶にMEK 100 mLを加えた。この固体を、MEK中に一晚静置した。前記固体を再度真空ろ過により単離し、MEKで洗浄した。次にこの固体を、95 にて高真空下で8時間乾燥させた。アルゴン吸着により測定される、この材料の S_{ABET} は $475.3 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、総細孔容積は $0.413 \text{ cm}^3/\text{g}$ ($p/p^\circ = 0.976$)であった。

【0079】

(実施例8)

実施例3のポリマー材料を、加水分解剤(NaOH)で処理した。より具体的には、水酸化ナトリウム(NaOH)3.5 g(87.5ミリモル)を、4オンスの広口瓶内のメタノール(MeOH)60 mLに溶解した。DVB 58.1重量%、MA 27.4重量%及びスチレン系モノマー14.5重量%を含有するモノマー混合物から調製された、実施例3の前駆体ポリマー材料0.50 gを、この溶液に加えた。それから広口瓶に蓋をして、80 の砂浴内に置いた。この懸濁液を、前記高温で18時間加熱した。固体を真空ろ過により単離し、脱イオン水で洗浄した。固体を20 mLのバイアル瓶に入れて、バイアル瓶を塩化水素(HCl)水溶液0.1 Mで半分満たした。固体を、HCl水溶液中に30分間静置した。前記固体を再度真空ろ過により単離し、脱イオン水にて洗浄した。次に固体を80 にて高真空下で一晩乾燥させた。アルゴン吸着により測定される、この材料の S_{ABET} は $359.6 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、総細孔容積は $0.359 \text{ cm}^3/\text{g}$ ($p/p^\circ = 0.978$)であった。

【0080】

図1は、実施例3及び8のアルゴン吸着等温線を示す。両方とも相対圧力0.1未満で有意の吸着を示して、両方の等温線の形状は類似している。この反応は、ミクロ細孔の有意な集団を有する材料を示す。約0.2~約0.8の範囲の相対圧力で、両方の材料により吸着される気体量の、連続的な漸増は、メソ細孔の集団を表す。

【0081】

図2は、孔径分布のこの解釈を更に支持する。この図は、実施例3及び8における孔幅()対累積表面積の見取り図である。このデータは、最大6 nm(ナノメートル)の直径を有する孔に最も信頼性の高い傾向がある、非線密度汎関数理論(NLDFT)モデルによる炭素細孔上の77°Kで、アルゴンを用いた密度汎関数理論(DFT)解析による、吸着等温線の分析に基づく。DFTモデルは、P. A. Webb及びC. Orr著「Surface Area and Pore Structure by Gas Ad

10

20

30

40

50

sorption: Analytical Methods in Fine Particle Technology」Micromeritics Instrument Corporation (Norcross, GA) 53~153ページ(1997)に記載されている。この分析から、相当量のBET比表面積は、ミクロ細孔から生じる。更に、これらの2つの材料のBET比表面積のほぼ50%は、6ナノメートル未満の直径を有する孔に起因している。

【0082】

比較例1:

4オンスの広口瓶内で、DVB(80重量%、工業グレード)2.14g(13.1ミリモル)、MA 1.61g(16.4ミリモル)及びBPO 75.3mg(311マイクロモル)を、71.25gのEtOAcに溶解した。重合性組成物は、EtOAc中に固体5.0重量%を有して、モノマー混合物(DVB 45.7重量%、MA 42.9重量%及びスチレン系モノマー11.4重量%)並びにBPO 2重量%を含んだ(モノマーの総重量に基づく)。重合性組成物に、10分間窒素を吹き込んだ。それから広口瓶に蓋をして、95の砂浴内に置いた。重合性組成物を、前記高温で17時間加熱した。形成された白色沈殿物を真空ろ過により単離して、EtOAcで洗浄した。この固体を4オンスの広口瓶に入れ、この広口瓶に100mLのEtOAcを加えた。この固体を、室温で1時間を静置した。前記固体を再度真空ろ過により単離し、EtOAcで洗浄した。この固体を4オンスの広口瓶に入れ、100mLのEtOAcを加えた。この固体を、EtOAc中に一晩静置した。前記固体を再度真空ろ過により単離し、EtOAcで洗浄した。次に固体を110にて高真空下で一晩乾燥させた。アルゴン吸着により測定される、この材料の $S_{A_{BET}}$ は $518.6 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、総細孔容積は $0.495 \text{ cm}^3/\text{g}$ ($p/p^\circ = 0.977$)であった。

【0083】

比較例2:

0.1mLの広口瓶内で、NaOH 3.5g(87.5ミリモル)を60mLのEtOAcに溶解した。この溶液に、比較例1のポリマー材料0.50gを加えた。それから広口瓶に蓋をして、80の砂浴内に置いた。この懸濁液を、前記高温で18時間加熱した。固体を真空ろ過により単離し、脱イオン水にて洗浄した。固体を20mLのバイアル瓶に入れて、バイアル瓶をHCl水溶液0.1Mで半分満たした。固体を、HCl水溶液に30分間静置した。固体を再度真空ろ過により単離し、脱イオン水にて洗浄した。次にこの固体を、80にて高真空下で一晩乾燥させた。本材料は、アルゴン吸着によって測定されるような、測定可能なBET比表面積又は多孔性を有しなかった。

【 図 1 】

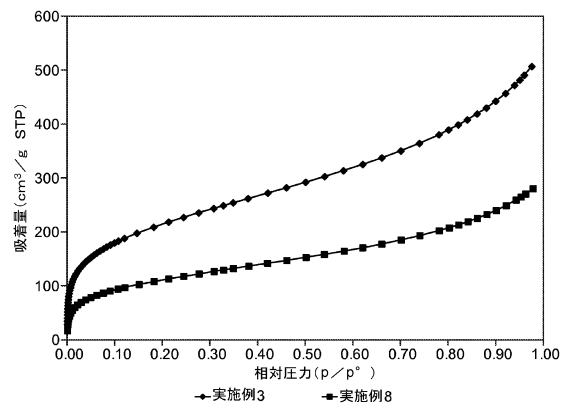


Fig. 1

【 図 2 】

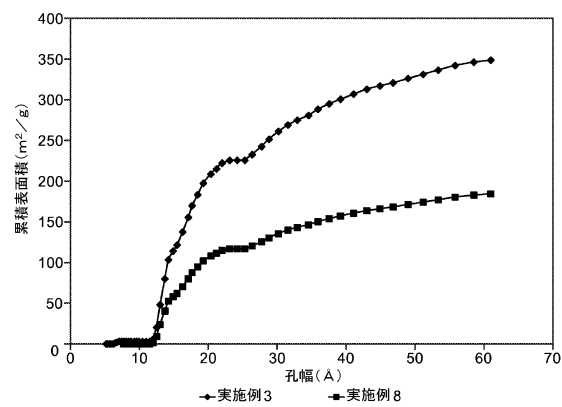


Fig. 2

フロントページの続き

- (72)発明者 ウェンドランド, マイケル エス.
アメリカ合衆国, ミネソタ州, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 33427
, スリーエム センター
- (72)発明者 コービー, マイケル ダブリュー.
アメリカ合衆国, ミネソタ州, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 33427
, スリーエム センター

審査官 佐久 敬

- (56)参考文献 特開平02-002861(JP,A)
特開2005-325272(JP,A)
特開2008-138161(JP,A)
特表2010-520354(JP,A)
国際公開第2011/136329(WO,A1)
特開平03-292884(JP,A)
特開2009-113034(JP,A)
MIZUTANI Y. et al., Preparation of fine powdery copolymer of styrene-maleic anhydride-divinylbenzene, Journal of Applied Polymer Science, 1981年, Vol.26(6), p.2113-2116

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08F20/00-22/40
C08F120/00-122/40
C08F220/00-222/40
CAplus/REGISTRY(STN)