

(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2013-542157
(P2013-542157A)

(43) 公表日 平成25年11月21日(2013.11.21)

(51) Int.Cl.		F I	テーマコード (参考)		
CO1B	37/00	(2006.01)	CO1B 37/00	4G072	
CO1B	33/18	(2006.01)	CO1B 33/18	Z	4G073
CO8L	71/00	(2006.01)	CO8L 71/00	Y	4J002
CO8K	3/36	(2006.01)	CO8K 3/36		
B82Y	40/00	(2011.01)	B82Y 40/00		

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 23 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2013-526312 (P2013-526312)
 (86) (22) 出願日 平成24年1月10日 (2012.1.10)
 (85) 翻訳文提出日 平成25年2月28日 (2013.2.28)
 (86) 国際出願番号 PCT/CN2012/000045
 (87) 国際公開番号 W02012/167593
 (87) 国際公開日 平成24年12月13日 (2012.12.13)
 (31) 優先権主張番号 201110149858.0
 (32) 優先日 平成23年6月5日 (2011.6.5)
 (33) 優先権主張国 中国 (CN)

(71) 出願人 513050028
 ▲広▼州▲納▼科米▲茲▼新材料有限公司
 中華人民共和国▲広▼▲東▼省▲広▼州市
 高新技術▲産▼▲業▼▲開▼▲発▼区
 科学城科学大道121号311房
 (74) 代理人 110000659
 特許業務法人広江アソシエイツ特許事務所
 (72) 発明者 ▲張▼鵬▲華▼
 中華人民共和国▲広▼▲東▼省▲広▼州市
 高新技術▲産▼▲業▼▲開▼▲発▼区
 科学城科学大道121号311房
 (72) 発明者 徐慧
 中華人民共和国湖南省▲長▼沙市麓山南路
 932号

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 不規則多孔質二酸化ケイ素材料の製造及びその製造における脂肪アルコールポリオキシエチレンエーテルの応用

(57) 【要約】

本発明は、材料分野に属し、具体的には不規則多孔質二酸化ケイ素材料の製造及びその製造における脂肪アルコールポリオキシエチレンエーテルの応用に関する。前記脂肪アルコールポリオキシエチレンエーテルは $RO-(CH_2CH_2O)_n-H$ の構造式を有し、式中のRは C_{8-24} で、 $n=9-30$ であり、添加剤として前記脂肪アルコールポリオキシエチレンエーテルを用いて不規則多孔質二酸化ケイ素材料を製造する。本発明で製造された二酸化ケイ素材料は、従来の方法で製造された材料と比較すると、優れた単分散性を有し、サイズが均一かつ大きさが調整可能で、製造プロセスが簡単であり、生産サイクルが短く、量産し易く、広い応用分野を持つという特徴がある。また、ナノ金、プラチナ、発光量子点若しくは磁性粒子などの包接物を予め包接するか、又は材料を製造した後に導入することができ、さらに、表面に官能基の修飾を行うことができるので、使用分野を一層拡大することに有利である。

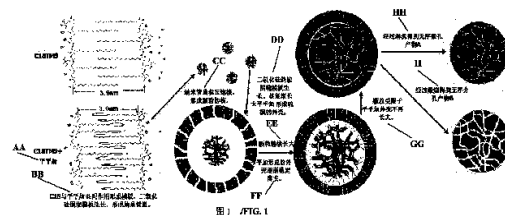


図1: FIG. 1
 AA PERREGAL
 BB FORMING A TEMPLATE BY THE COMBINATION EFFECT OF CIS AND PERREGAL, GROWING SILICON DIOXIDE AROUND THE TEMPLATE, SO AS TO FORM NANO-TUBES
 CC CONDUCTING NANO-TUBES WITH EACH OTHER SO AS TO FORM PARTICLE CORES
 DD CONTINUING THE GROWTH OF SILICON DIOXIDE AROUND THIS TEMPLATE, WITH THE CORES GROWING GRADUALLY, AND PERREGAL FORMING A SHELL WITH SPARSE LEAKAGE
 EE CONTINUING THE GROWTH OF THE PARTICLES
 FF SHELL FORMED BY PERREGAL GRADUALLY BEING STABLE AND DENSE
 GG PARTICLES BEING LIMITED BY THE PERREGAL SHELL AND THE GROWTH BEING STOPPED
 HH WASHING THE PARTICLES TO OBTAIN A DISORDERED MICROPOROUS PRODUCT A
 II CALCINATING THE PRODUCT TO OBTAIN A DISORDERED POROUS PRODUCT B

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

不規則多孔質二酸化ケイ素材料の製造における脂肪アルコールポリオキシエチレンエーテルの応用であって、前記脂肪アルコールポリオキシエチレンエーテルは $RO - (CH_2CH_2O)_n - H$ の構造式を有し、式中の R は C_{8-24} で、 $n = 9 - 30$ であり、添加剤として前記脂肪アルコールポリオキシエチレンエーテルを用いて不規則多孔質二酸化ケイ素材料を製造することを特徴とする、不規則多孔質二酸化ケイ素材料の製造における脂肪アルコールポリオキシエチレンエーテルの応用。

【請求項 2】

前記 R は C_{16-18} である、請求項 1 記載の応用。

10

【請求項 3】

前記不規則多孔質二酸化ケイ素材料は、長鎖アルキル基を有する不規則マイクロ孔構造を備える二酸化ケイ素材料である A、不規則メソ孔構造の二酸化ケイ素材料である B、A 若しくは B 材料をそれぞれ修飾接続する官能基を有する C、又は A、B 若しくは C 材料にそれぞれ包接物を有する D を備える、請求項 1 記載の応用。

【請求項 4】

前記長鎖アルキル基の炭素原子数は 8 以上である、請求項 3 記載の応用。

【請求項 5】

前記官能基は、結合及び / 又は修飾を目的とする官能基を含む、請求項 3 記載の応用。

【請求項 6】

前記官能基は、アミノ基、スルフヒドリル基、エトキシ基、アルキル基、メルカプトプロピル基、及びメトキシ基の一種又は多種を含む、請求項 5 記載の応用。

20

【請求項 7】

前記包接物はナノ金、プラチナ、発光量子点、ナノケイ素球、又は磁性粒子を含む、請求項 3 記載の応用。

【請求項 8】

不規則多孔質二酸化ケイ素材料の製造方法であって、

前記不規則多孔質二酸化ケイ素材料は、長鎖アルキル基を有する不規則マイクロ孔構造を備える二酸化ケイ素材料である A、不規則メソ孔構造の二酸化ケイ素材料である B、A 及び B のいずれかをそれぞれ修飾接続する官能基を有する C、又は A、B 若しくは C 材料に包接物を有する D を備え、

30

前記不規則多孔質二酸化ケイ素材料が用いられる原料は、ケイ素前駆体、長鎖アルキルシラン、及び脂肪アルコールポリオキシエチレンエーテルを含み、前記の脂肪アルコールポリオキシエチレンエーテルは $RO - (CH_2CH_2O)_n - H$ の構造式を有し、式中の R は C_{8-24} で、 $n = 9 - 30$ であり、

前記 A 材料は、ケイ素前駆体、長鎖アルキルシラン、及び脂肪アルコールポリオキシエチレンエーテルを含む原料を溶剤に加水分解した後、熟成、濾過及び洗脱することにより製造され、

前記 B 材料は、ケイ素前駆体、長鎖アルキルシラン、及び脂肪アルコールポリオキシエチレンエーテルを含む原料を溶剤に加水分解した後、熟成、濾過、乾燥及び焼成することにより製造され、

40

前記 C 材料は、以下の二種類の方法のどちらかにより製造され、

1) ケイ素前駆体、長鎖アルキルシラン、及び脂肪アルコールポリオキシエチレンエーテルを含む原料に官能基を有する化合物を加え、溶剤中に加水分解した後、熟成、濾過及び洗脱するか、又は溶剤中に加水分解した後、熟成、乾燥及び焼成する；

2) 得られた A 及び B のどちらかを、官能基を有する有機シランと加水分解する；

前記 D 材料は、以下の二種類の方法のどちらかにより製造され、

1) 分散処理した包接物であるナノ粒子に予め溶剤を加え、さらに、ケイ素前駆体、長鎖アルキルシラン、及び脂肪アルコールポリオキシエチレンエーテルを含む原料を加え、加水分解、熟成、濾過及び洗脱するか、又は加水分解、熟成、乾燥及び焼成する；

50

2) A、B及びCのどちらかを包接物の前駆体溶液中に浸漬し、拡散、反応又は還元する；

ことを特徴とする、不規則多孔質二酸化ケイ素材料の製造方法。

【請求項9】

前記長鎖アルキルシランは $R_n X S$ から選択され、Rはアルキルを表し、nはアルキル基の炭素原子数を示し、nは8以上であり、Xは前記シランが加水分解するための基であり、Sはケイ素を表す、請求項8記載の方法。

【請求項10】

前記官能基は、結合及び/又は修飾を目的とする官能基を含む、請求項8に記載の方法。

【請求項11】

前記官能基は、アミノ基、スルフヒドリル基、エトキシ基、アルキル基、メルカプトプロピル基、及びメトキシ基の一種又は多種を含む、請求項10記載の方法。

【請求項12】

前記包接物はナノ金、ナノプラチナ、発光量子点、ナノケイ素球、又は磁性粒子を含む、請求項8記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、不規則多孔質二酸化ケイ素材料の製造、及び脂肪アルコールポリオキシエチレンエーテルを当該製造方法に応用することに関する。

【背景技術】

【0002】

国際純正応用化学連合会の定義により、多孔質材料は孔径の大きさによって三類に分けられる。マイクロ孔は孔径が2nmより小さく、マクロ孔は孔径が50nmより大きく、メソ孔は孔径が両者の間(2~50nm)にある。また、孔の構造特徴によって規則と不規則多孔質材料に分けられる。1992年に、Mobil社の研究者は、従来のマイクロ孔ゼオライト分子篩合成における単一溶媒和分子又はイオンの鑄型効果を突破し、有機/無機組成分の溶液における自己集合作用によって、大きな比表面積を持ち、孔道が規則的に配列され、且つ孔径が調節可能な規則アルミノケイ酸塩のメソ多孔質材料MCM-41シリーズの合成に成功した。当該シリーズの規則メソ多孔質材料は、MCM-41、MCM-48及びMCM-50の層状構造を含む。その後、また様々な合成系及び合成手段が提案された。メソ多孔質材料は触媒反応、吸着分離、マイクロ反応器及びセンサーなどの分野に広く応用されている。

【0003】

不規則多孔質材料の製造過程では、世界でUnger、Stucky及びZhaoグループが最初に外形サイズが比較的均一なナノケイ素球を作ったと報告されている。彼らはまずTEOSを使って加水分解して中核を形成し、それからオクタデシルトリメトキシシランを加え、オルトケイ酸テトラエチルと加水分解及び凝縮を同時に行う方法によって、ナノ構造の小球を形成し、その後、焼成によってオクタデシルを除去して、不規則メソ多孔質二酸化ケイ素を形成した。その後、Zhao、Wenruはまず120nmの非磁性三酸化二鉄(Fe_2O_3)のナノ粒子を用いて、さらに、オクタデシルトリメトキシシランとオルトケイ酸テトラエチルとの加水分解及び凝縮を同時に行う方法によって、 Fe_2O_3 粒子の表面にケイ素種を沈着し、それから焼成によってそれを除去し、メソ多孔質二酸化ケイ素の外殻を得、最後に、高温の水素で還元して、中核が Fe_3O_4 、外殻がメソ多孔質 SiO_2 である磁性マイクロ球を得た。当該マイクロ球サイズは約270nm、メソ孔の孔径は約3.8nm、比表面積は $283m^2/g$ 、孔体積は約 $0.35cm^3/g$ であり、磁場応答が比較的強い($27.3emu/g$)ため、その応用が非常に便利である。Yang、Wuliらは自己集合方法を用いて磁性核/不規則メソ多孔質二酸化ケイ素の殻のマイクロ球を製造し、マイクロ球の直径は約300ナノメートルで、調節体系中

10

20

30

40

50

の投入量はメソ孔ケイ素球の比表面積を制御することができる。メソ多孔質二酸化ケイ素が形成される鑄型機能を有するオクタデシルトリメトキシシランの投入量の増加に伴って、その系における各メソ孔マイクロ球中の孔の数が増加することで、メソ孔のサイズが小さくなり、比表面積が著しく増加する。その投入量が一定の数値に達すると、メソ孔マイクロ球の孔径は一定レベルを維持する傾向がある。

【0004】

しかし、上記研究を含むナノ構造の多孔マイクロ球を製造する過程では、非常に高い溶剤比を提供することが一般的に用いられている。溶質を希釈するために大量の溶剤を用いることで、ナノマイクロ球サイズを制御し、凝集を抑制する目的を達成する。例えば、Rathouskyらは100~1000ナノメートルのマイクロ球（溶剤比は1：5300）を製造し、Ostafinグループは70ナノメートルのメソ孔マイクロ球（溶剤比は1：4000）を製造し、LinとTsaiグループは溶剤比が1：2600である時に30~50ナノメートルのメソ孔の珪素球を製造し、Caiグループは溶剤比が1：1200である時に高規則の約120ナノメートルの珪素球を製造し、Mannグループはその後1：900の製造する方法を開示した。このような製造方法は製造コストを大幅に増加させる。大量の反応溶剤から僅かな材料しか製造することができないため、工業生産に適した価値を具備しない。同時に、これらの方法で作られたナノ粒子は分散性、寸法の均一性ともに理想的ではない。

10

【0005】

以上に鑑み、不規則多孔質二酸化ケイ素材料の製造は広い面に係わるが、全体の製造はまだ発展の初期段階にある。また、周知のように、ナノ粒子は反応過程において凝集や凝固を起こしやすく、液状媒質に十分に分散することができない。粒子のサイズは不均一で、実際に応用するのに大きな影響を及ぼす。この現象は従来の研究でよく発生しているが、現在開示された文献では、研究者はこれらの重大な欠点を回避しているか、又は言及していない。従って、従来技術は凝集や凝固に対する良い解決方法を開示しておらず、特に分散性が良く、寸法が均一で、工業生産に適用する優良な小粒子のメソ多孔質材料を開示していない。

20

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明が用いる不規則多孔質二酸化ケイ素材料の製造に関連する脂肪アルコールポリオキシエチレンエーテルは、従来技術における均染剤として用いられ、商品名は「Peregall O」で、非イオン界面活性剤であり、各種の染料に対して強力的な均染性、緩染性、浸透性、拡散性があり、精練の時に精練を補助する性能を有し、各種の界面活性剤及び染料と溶解して用いることができる。紡織染色工業の各工程に広く応用する。今に至るまでまだ関連する研究は、脂肪アルコールポリオキシエチレンエーテルが不規則多孔質二酸化ケイ素材料の製造に応用されると、分散性が良く、粒子粒径が均一である不規則多孔質二酸化ケイ素材料を得る優れた効果があることを明らかにしていない。

30

【0007】

従って、本発明の目的は、不規則多孔質二酸化ケイ素材料の製造に脂肪アルコールポリオキシエチレンエーテルを応用することを提供することであり、この添加剤の使用によって作られた不規則多孔質二酸化ケイ素材料は、粒子サイズが良好な均一性を有し、且つ粒子の分散性が良い。より重要なのは、不規則多孔質材料の製造において大量の配合比の溶剤が必要であるという制限を受けず、製造工程での溶剤量が過剰であるという障害条件を突破し、工業の大規模生産の要求に適応した前記不規則多孔質二酸化ケイ素材料の製造を実現することである。

40

【課題を解決するための手段】

【0008】

上記目的を達成するための技術方案は、脂肪アルコールポリオキシエチレンエーテルを不規則多孔質二酸化ケイ素材料の製造における添加剤とし、前記脂肪アルコールポリオキ

50

シエチレンエーテルは $\text{RO} - (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n - \text{H}$ の構造式を有し、式中の R は C_{8-24} で、 $n = 9 - 30$ である。

【0009】

前記脂肪アルコールポリオキシエチレンエーテルを不規則多孔質二酸化ケイ素材料の粒子の分散性を向上する添加剤とする。加えられた脂肪アルコールポリオキシエチレンエーテルは、得られた不規則多孔質二酸化ケイ素材料の粒子サイズに良好な均一性を持たせる。前記添加剤は、製造過程における溶剤比を増加させ、不規則多孔質二酸化ケイ素材料を製造する過程において用いる溶剤用量を大幅に減少させる。本発明の溶剤比は、投入した原料と溶剤との重量比をいう。

【0010】

発明者は、研究によって以下のことを発見した。不規則多孔質二酸化ケイ素材料の製造において脂肪アルコールポリオキシエチレンエーテルが発揮する作用は、まず長鎖アルキルシランをテンプレート剤として一定の立体構造を形成し、その後、ケイ素前駆体、例えばオルトケイ酸テトラエチルを核として加水分解して徐々にその間に充填し、同時に脂肪アルコールポリオキシエチレンエーテルが徐々に増加した後、立体障害を形成し、オルトケイ酸テトラエチルの持続的な蓄積を制限させることにより、粒子の更なる成長及び相互の融合と接着を阻止することである。このように、溶剤量を大幅に減少させても、材料は依然として良好な分散性を有することができ（図3、図4を参照）、粒子が均一であり（図5を参照）、且つ用量、合成時間などを制御することによって、大きさを調節することができる。メカニズムの説明は図1を参照する。

【0011】

本発明の好ましい技術方案では、前記脂肪アルコールポリオキシエチレンエーテルが $\text{RO} - (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n - \text{H}$ の構造式を有し、式中の R は C_{16-18} で、 $n = 9 - 30$ である。

【0012】

本発明において、前記不規則多孔質二酸化ケイ素材料は、長鎖アルキル基を有する不規則マイクロ孔構造を備える二酸化ケイ素材料である A、不規則メソ孔構造の二酸化ケイ素材料である B、A 若しくは B 材料をそれぞれ修飾接続する官能基を有する C、又は A、B 若しくは C 材料にそれぞれ包接物を有する D を備える。

【0013】

本発明の技術方案における長鎖アルキル基の C の数は 8 以上、好ましくは 8 ~ 20 である。

【0014】

前記 A 材料は、ケイ素前駆体、長鎖アルキルシラン、及び脂肪アルコールポリオキシエチレンエーテルを含む原料を溶剤に加水分解した後、熟成、濾過及び洗脱することにより製造される。

前記 B 材料は、ケイ素前駆体、長鎖アルキルシラン、及び脂肪アルコールポリオキシエチレンエーテルを含む原料を溶剤に加水分解した後、熟成、濾過、乾燥及び焼成することにより製造される。

前記 C 材料は、以下の二種類の方法のどちらかにより製造され、

1) ケイ素前駆体、長鎖アルキルシラン、及び脂肪アルコールポリオキシエチレンエーテルを含む原料に官能基を有する化合物を加え、溶剤中に加水分解した後、熟成、濾過及び洗脱するか、又は溶剤中に加水分解した後、熟成、乾燥及び焼成する；

2) 得られた A 及び B のどちらかを、官能基を有する有機シランと加水分解する；

前記 D 材料は、以下の二種類の方法のどちらかにより製造される。

1) 分散処理した包接物であるナノ粒子に予め溶剤を加え、さらに、ケイ素前駆体、長鎖アルキルシラン、及び脂肪アルコールポリオキシエチレンエーテルを含む原料を加え、加水分解、熟成、濾過及び洗脱するか、又は加水分解、熟成、乾燥及び焼成する；

2) A、B 及び C のどちらかを包接物の前駆体溶液中に浸漬し、拡散、反応又は還元する；

10

20

30

40

50

【0015】

本発明における前記長鎖アルキルシランは R_nX_S から選択され、 R はアルキルを表し、 n はアルキルの炭素原子数を示し、 n は8以上、好ましくは $n = 8 \sim 20$ であり、 X は前記シランが加水分解するための基であり、 S はケイ素を表す。

【0016】

前記官能基は、結合及び/又は修飾を目的とする官能基を含む。結合を目的とする官能基によって中間生成物が得られ、中間生成物上の前記結合のための官能基と修飾を目的とする官能基とを結合することによって、官能基が修飾された二酸化ケイ素材料が得られる。又は二酸化ケイ素材料上に修飾を目的とする官能基を直接に結合する。

【0017】

本発明の技術方案における官能基は、アミノ基、スルフヒドリル基、エトキシ基、アルキル基、メルカプトプロピル基、及びメトキシ基の一種又は多種を含む。

【0018】

本発明の技術方案における前記包接物は、好ましくはナノ金、プラチナ、発光量子点、ナノケイ素球、又は磁性粒子を含み、材料に発光、磁気応答などの特性を持たせる。

【0019】

本発明に係る溶剤は、不規則多孔質二酸化ケイ素材料を製造する過程において、原料を溶解や分散するための通常の溶剤である。

【0020】

本発明の不規則多孔質二酸化ケイ素材料の製造過程において、主な製造原料は、ケイ素前駆体、長鎖アルキルシラン及びPerregal Oを含む。焼成ステップを経ない場合、長鎖アルキルを持つマイクロ孔構造を有する二酸化ケイ素材料が得られる。マイクロ孔構造を持つ二酸化ケイ素を焼成することにより長鎖アルキルを除去すると、メソ孔構造を持つ二酸化ケイ素材料が得られる。

【0021】

本発明に記載された製造方法では、溶剤比を大幅に増加することができ(例えば、本発明の実施例2では1:55まで増加する)、同時に得られた材料の外形寸法を均一にし、孔及び粒子の大きさを制御することができ、同時に材料の分散性がよく、工業の大規模生産条件を完全に具備する。

【0022】

焼成によって長鎖アルキルを除去して得られたメソ孔構造を有する二酸化ケイ素材料は、大きな孔容積と比表面積を有する。その比表面積は最高で $1366 \text{ m}^2 / \text{g}$ に達し、孔容積は $1.31 \text{ cc} / \text{g}$ に達する。その巨大な比表面積と孔容積により、当該二酸化ケイ素材料は各専門分野に広く使われている。

【0023】

本発明の応用方法によって得られた不規則多孔質二酸化ケイ素材料は、ほぼ球状な二酸化ケイ素粒子であり、粒子直径の大きさは $40 \sim 5000$ ナノメートル間にあり、粒子のメソ孔の孔経路は不規則配列である。本発明の材料は、メソ孔の孔経路の内にナノ金、プラチナ、発光量子点、又は磁性粒子などの包接物を予め包接、若しくは材料を製造した後に導入することができ、当該メソ孔質二酸化ケイ素材料粒子及び孔の孔経路表面に官能基を結合することができる。

【0024】

本発明の材料の具体的な製造方法は以下のステップを含む。即ち、

1) 溶剤、例えば水、アルコールを均一に混合させ、調合したケイ素前駆体、長鎖アルキルシラン及びPerregal Oの混合物を加え、均一に攪拌混合させ、その後、さらに酸/塩基、例えばアンモニア水又は塩酸を加え、継続的に攪拌し、加水分解を行う。

2) ステップ1)の物質を熟成、濾過、洗脱、及び乾燥することによって、生成物である長鎖アルキル基を持つ不規則マイクロ孔構造を有する二酸化ケイ素材料が得られる。

3) 次に、焼成によって長鎖アルキル基を除去して、不規則メソ孔構造を有する二酸化ケイ素材料が得られる。

10

20

30

40

50

【0025】

官能基は不規則多孔材料を製造する時に導入することができ、溶剤、例えば水、アルコールを均一に混合させ、調合したケイ素前駆体、長鎖アルキルシラン及びアルコールエトキシレート（Peregal O）の混合物を加え、均一に攪拌混合させ、その後、さらに酸/塩基、例えばアンモニア水又は塩酸、及び結合する官能基を持つ化合物を加え、継続的に攪拌し、加水分解を行い、熟成、濾過、洗脱、及び乾燥することによって（必要に応じてテンプレート剤である長鎖アルキル基を除去するための焼成ステップを入れるか、又は入れず）、相応する生成物が得られる。

【0026】

官能基は不規則多孔材料を製造した後に導入することができ、生成物の内部孔経路と外部表面において、有機ケイシランの加水分解によって、それを結合のための官能基とグラフト化、修飾し、中間生成物が得られる。中間生成物上の結合のための官能基によって、修飾を目的とする官能基を結合し、官能基がグラフト化、修飾された生成物が得られた。又はある官能基は中間的な結合のための基によらず直接グラフト化する。

10

【0027】

ナノ金、プラチナ、発光量子点、又は磁性粒子などの包接物は不規則多孔材料を製造する時に導入することができ、分散処理された包接物の前駆体に予め溶剤、例えば水、アルコールの混合液を加え、均一に混合させ、さらに調合したケイ素前駆体、長鎖アルキルシラン及び非イオン長鎖界面活性剤の混合物を加え、均一に攪拌混合させ、その後、さらに酸/塩基、例えばアンモニア水又は塩酸を加え、継続的に攪拌し、加水分解を行い、熟成、濾過することによって（必要に応じてテンプレート剤である長鎖アルキル基を除去するための焼成ステップを入れるか、又は入れず）、相応する生成物が得られる。

20

【0028】

ナノ金、プラチナ、発光量子点、又は磁性粒子などの包接物は不規則多孔材料を製造した後に導入することができ、テンプレート剤を除去、又は非除去した生成物を包接物の前駆体溶液中に浸漬し、拡散、反応、還元などの方法によって、孔に最終的な包接物を含有させた材料が得られる。

【0029】

上記製造方法において好ましくは、脱イオン水、アルコール、アンモニア水、又は塩酸の体積比が1：(0.1～30)：(0.1～10)である溶剤を用いる。

30

【0030】

上記製造方法において好ましくは、前記ケイ素前駆体、長鎖アルキルシラン、非イオン界面活性剤のモル比が1：(0.1～10)：(0.2～5)である。

【0031】

上記製造方法において好ましくは、前記ケイ素前駆体として、オルトケイ酸テトラエチル（及び他の類似の加水分解のための原料、例えばケイ酸ナトリウムである）を用いる。

【0032】

上記製造方法において好ましくは、長鎖アルキルシランは $R_n X S$ から選択され、Rはアルキルを表し、nはアルキルの炭素原子数を示し、nは8、10、12、14、16、18又は20であり、長鎖アルキルシランは当業者が容易に想到できるノルマルアルキル又は異質のアルキルを含む。テンプレート剤長鎖アルキルを除去した後、異なる孔径、孔容積及び比表面積のメソ孔質材料が得られる。Xはこれらのシランが加水分解するための基であり、当業者は容易に想到できる方法で、これらの基はシランが加水分解中の最後にすべて除去できるため、それらの存在及び相違は、加水分解の時、異なるプロセスを選択することが表わされるが、最後の生成物はすべて $R_n S i O_2$ である。

40

【0033】

好ましくは、前記ステップ1)において、製造反応を室温で行う。

【0034】

好ましくは、前記ステップ1)において、製造反応の攪拌時間は2～24時間である。

【0035】

50

好ましくは、前記ステップ2)において、熟成は室温で行い、熟成時間は1~24時間である。

【0036】

好ましくは、前記ステップ2)において、分離方法は濾過又は遠心分離を用いる。

【0037】

好ましくは、前記ステップ2)において、乾燥は室温で行い、時間は1~24時間である。

【0038】

好ましくは、前記ステップ2)において、テンプレート剤の除去は焼成方法を用いて、昇温速度は0.1~30/min、保温温度は200~700、保温時間は2~20時間である。抽出方法を用いて、70%のアルコールで48~120時間抽出する。

【0039】

好ましくは、修飾及びグラフト化するための官能基は様々な有機シランカップリング剤であり、それらは不規則多孔材料の表面の豊富なヒドロキシル基と脱水凝縮方法でSi-O-Si結合を形成し、不規則多孔材料の表面に連結する。

【発明の効果】

【0040】

従来技術で得られた材料と比較した、本発明により得られる不規則多孔質二酸化ケイ素材料の突出した特徴と顕著な改善は、優れた分散性を有し、材料の粒子外形サイズが均一で、従来このような材料を製造する過程において発生する、得られた粒子サイズの差が大きいことを発生し難くなることである。また、粒子サイズが調整可能で、製造プロセスが簡単で、生産サイクルが短く、製造工程での溶剂量が多すぎるという障害を突破し、工業の大規模生産を実施し易くなる。また、当該材料はナノ金、プラチナ、発光量子点、又は磁性粒子などの包接物を予め包接するか、若しくは材料を製造した後に導入することができ、材料に発光、磁気応答などの特性を持たせることができる。さらに、製造中又は製造した後に表面に官能基の修飾を行い、使用分野を一層拡大することにも有利である。

【図面の簡単な説明】

【0041】

【図1】合成のメカニズム図である。

【図2】不規則マイクロ孔二酸化ケイ素材料Aの分子構造図である。

【図3】アルコールエトキシレート(Perenal O)無添加と添加の材料の透過電子顕微鏡写真である(aはアルコールエトキシレート(Perenal O)を添加していない材料図で、bはアルコールエトキシレート(Perenal O)を添加した材料の透過電子顕微鏡写真である。実施例1を参照)。

【図4】未焼成及び焼成した材料の透過電子顕微鏡写真であり、a1は未焼成の不規則マイクロ孔構造を有する材料の全体透過電子顕微鏡写真で、b1は焼成したメソ孔構造を有する材料の全体透過電子顕微鏡写真で、b2は焼成したメソ孔構造を有する材料の全体透過電子顕微鏡写真である。

【図5】本発明の方法を用いてアルコールエトキシレート(Perenal O)を添加した後の粒子サイズの分布統計図である。図から本発明で得られた材料の粒子サイズが狭い区域に分布することが見られ、得られた粒子サイズが非常に均一であることが明らかである。

【図6】本発明により得られた不規則メソ孔構造を有する二酸化ケイ素材料の典型的な透過電子顕微鏡写真である。

【図7】本発明により得られた不規則マイクロ孔構造を有する二酸化ケイ素材料の液体窒素の吸着/脱着曲線である。

【図8】本発明により得られた不規則メソ孔構造を有する二酸化ケイ素材料の液体窒素の吸着/脱着曲線である。

【発明を実施するための形態】

【実施例1】

10

20

30

40

50

【 0 0 4 2 】

以下の実施例は本発明を説明するが、本発明の保護範囲を制限するものではない。

【 0 0 4 3 】

実施例 1 (- 製造、ケイ素、C18、テンプレート剤を除去していない)

脱イオン水、アルコール、アンモニア水の体積はそれぞれ 1000 : 1750 : 310 ml であるように計量し、溶剤を調合する。オルトケイ酸テトラエチル、オクタデシルトリメトキシシラン及び P e r e g a l O 2 5 をそれぞれ 7 g、10 g、6 g 混合した後、溶剤中に加え 48 時間継続攪拌し、その後、室温で 48 時間熟成し、濾紙で濾過した後、室温でさらに 48 時間乾燥させる。研磨した後に得られた白色粉末は、製造された長鎖アルキル基を持つ不規則マイクロ孔構造を有する二酸化ケイ素材料である。図 4 の a 1、a 2 は本実施例で得られたテンプレート剤を除去していない材料の全体透過電子顕微鏡写真であり、図 4 の a 1 の全体透過電子顕微鏡写真は、このような材料が優れた単分散性を有し、材料の粒子サイズが非常に均一であることを示す。この材料で透過電子顕微鏡用のサンプルを作る過程では、超音波振動処理のみを行い、材料を分散させるための分散剤を一切用いていない。図 1 の a 2 はある部分の拡大写真で、表示された粒子の大きさは約 100 nm である。

10

【 0 0 4 4 】

実施例 2 (- 製造、ケイ素、C18)

脱イオン水、アルコール、アンモニア水の体積はそれぞれ 400 : 750 : 120 ml であるように計量し、溶剤を調合する。オルトケイ酸テトラエチル、オクタデシルトリメトキシシラン及び P e r e g a l O 1 6 をそれぞれ 7 g、10 g、6 g 混合した後、溶剤中に加え 48 時間継続攪拌し、その後、室温で 48 時間熟成し、濾紙で濾過した後、室温でさらに 48 時間乾燥させ、乾燥した生成物を坩堝に移してマッフル炉に入れ、3 / m i n の速度で昇温する。保温温度は 600 で、保温時間は 8 時間である。自然冷却した後得られた白色粉末は、即ち製造されたメソ孔質材料である。図 4 の b 1、b 2 は本実施例で得られたメソ孔質材料の透過電子顕微鏡写真であり、図 4 の b 1 の全体透過電子顕微鏡写真は、このような材料が優れた単分散性を有し、材料の粒子サイズが非常に均一であることを示す。この材料で透過電子顕微鏡用のサンプルを作る過程では、超音波振動処理のみを行い、材料を分散させるための分散剤を一切用いていない。図 4 の b 2 はある部分の拡大写真で、表示された粒子の大きさは約 100 nm であり、内部に明らかな不規則孔経路があるが、孔径の大きさは均一である。

20

30

【 0 0 4 5 】

実施例 3 (- 製造、ケイ素、C16、焼成していない)

脱イオン水、アルコール、アンモニア水の体積はそれぞれ 1000 : 1750 : 780 ml であるように計量し、溶剤を調合する。オルトケイ酸テトラエチル、ヘキサデシルトリメトキシシラン及び P e r e g a l O 1 0 をそれぞれ 7 g、9 g、6 g 混合した後、溶剤中に加え 48 時間継続攪拌し、その後、室温で 48 時間熟成し、濾紙で濾過した後、室温でさらに 48 時間乾燥させる。研磨した後に得られた白色粉末は、製造された長鎖アルキル基を持つマイクロ孔構造を有する二酸化ケイ素材料である。

【 0 0 4 6 】

実施例 4 (- 製造、ケイ素、C16)

脱イオン水、アルコール、アンモニア水の体積はそれぞれ 1000 : 1750 : 780 ml であるように計量し、溶剤を調合する。オルトケイ酸テトラエチル、ヘキサデシルトリメトキシシラン及び P e r e g a l O 2 5 をそれぞれ 7 g、9 g、6 g 混合した後、溶剤中に加え 48 時間継続攪拌し、その後、室温で 48 時間熟成し、濾紙で濾過した後、室温でさらに 48 時間乾燥させ、乾燥した生成物を坩堝に移してマッフル炉に入れ、3 / m i n の速度で昇温する。保温温度は 600 で、保温時間は 8 時間である。自然冷却した後得られた白色粉末は、製造されたメソ孔質材料である。

40

【 0 0 4 7 】

実施例 5 (- 製造、ケイ素、C12)

50

脱イオン水、アルコール、アンモニア水の体積はそれぞれ1000：1750：780 mlであるよう計量し、溶剤を調合する。オルトケイ酸テトラエチル、ドデシルトリメトキシシラン及びPer egal O25をそれぞれ7g、8g、6g混合した後、溶剤中に加え48時間継続攪拌し、その後、室温で48時間熟成し、濾紙で濾過した後、室温でさらに48時間乾燥し、乾燥した生成物を坩堝に移してマッフル炉に入れ、3 / minの速度で昇温し、保温温度は600 で、保温時間は8時間である。自然冷却した後に得られた白色粉末は、即ち製造されたメソ孔質材料である。

【0048】

実施例6（-製造、ケイ素、C14）

脱イオン水、アルコール、塩酸の体積はそれぞれ1000：1750：920 mlであるように計量し、溶剤を調合する。オルトケイ酸テトラエチル、ドデシルトリメトキシシラン及びPer egal O25をそれぞれ7g、8.6g、6g混合した後、溶剤中に加え48時間継続攪拌し、その後、室温で48時間熟成し、濾紙で濾過した後、室温でさらに48時間乾燥させ、乾燥した生成物を坩堝に移してマッフル炉に入れ、3 / minの速度で昇温する。保温温度は600 で、保温時間は8時間である。自然冷却した後に得られた白色粉末は、製造されたメソ孔質材料である。

10

【0049】

実施例7（-製造、ケイ素、C18、テンプレート剤を除去していない）

脱イオン水、アルコール、アンモニア水の体積はそれぞれ700：1250：215 mlであるように計量し、溶剤を調合する。オルトケイ酸テトラエチル、オクタデシルトリメトキシシラン及びPer egal O16をそれぞれ7g、10g、6g混合した後、溶剤中に加え48時間継続攪拌し、その後、室温で48時間熟成し、濾紙で濾過した後、室温でさらに48時間乾燥させる。研磨した後に得られた白色粉末は、製造された長鎖アルキル基を持つマイクロ孔構造を有する二酸化ケイ素材料である。

20

【0050】

実施例8（-先に中核の四三酸化鉄を加える）

実施例1、2又は3の方法に従うが、原料中の溶剤に予め分散処理した濃度が30 mg / mlであるナノ四三酸化鉄磁性流体を30 ml加える。マッフル炉で焼成した後、さらに600 の中で水素注入により10時間還元することによって、磁性核を内蔵し、外周がメソ孔外殻である材料が得られる。

30

【0051】

実施例9（-先に中核のケイ素ナノ球を加える）

脱イオン水、アルコール、アンモニア水の溶剤に予めオルトケイ酸テトラエチルを3g加え、2時間加水分解し、その後、実施例1の方法に従い次のステップを完成し、中核がケイ素ナノ球である材料が得られる。

【0052】

実施例10（-後に中核の四三酸化鉄を導入する）

実施例1、2又は3の方法に従って、粉末のメソ孔質材料が得られた後、この材料を2g取って2 mol / LのFe³⁺とFe²⁺塩溶液に浸漬し、振動台で72時間振動し、遠心分離した後600 の中で水素注入により10時間還元し、メソ孔に磁性粒子を有するメソ孔質二酸化ケイ素材料が得られる。

40

【0053】

実施例11（-先にアミノ基をグラフト化する）

実施例1又は2又は3の方法に従い、12時間継続攪拌した後、2.6 mlのアミノシラン（例えばAPTES）を加えるが、室温で乾燥した後にアミノ基と共に焼けてしまうことを回避するため、焼成することができない。抽出方法を用いてテンプレート剤を除去し、アミノ基を保留し、最後にアミノ基をグラフト化するメソ孔質二酸化ケイ素材料が得られる。

【0054】

実施例12（-先にスルフヒドリル基をグラフト化する）

50

実施例 1、2 又は 3 の方法に従い、12 時間継続攪拌した後、メルカプトシラン、例えば 2.3 ml の γ -メルカプトプロピルトリエトキシシランを加えるが、室温で乾燥した後、アミノ基と共に焼けてしまうことを回避するため、焼成することができない。抽出方法を用いてテンプレート剤を除去し、アミノ基を保留し、最後にスルフィド基をグラフト化するメソ孔質二酸化ケイ素材料が得られる。

【0055】

実施例 13 (- 後にアミノ基をグラフト化する)

実施例 1、2 又は 3 の方法に従って、粉末のメソ孔質材料が得られた後、この材料 3.3 g を取って反応溶剤、例えばジメチルベンゼンの中で超音波分散を行い、次いでアミノシラン APTES を 3.5 ml 加え、120 °C で 48 時間継続攪拌した。濾過、洗浄、乾燥を行った後、アミノ基をグラフト化するメソ孔質材料が得られる。

10

【0056】

実施例 14 (- 後にスルフィド基をグラフト化する)

実施例 1、2 又は 3 の方法に従って、粉末のメソ孔質材料が得られた後、この材料 3.9 g を取って反応溶剤、例えばジメチルベンゼンの中で超音波分散を行い、次いで有機ケイ素源である γ -メルカプトプロピルトリエトキシシランを 4.3 ml 加え、120 °C で 48 時間継続攪拌した。濾過、洗浄、乾燥を行った後、スルフィド基をグラフト化するメソ孔質材料が得られる。

【図 2】

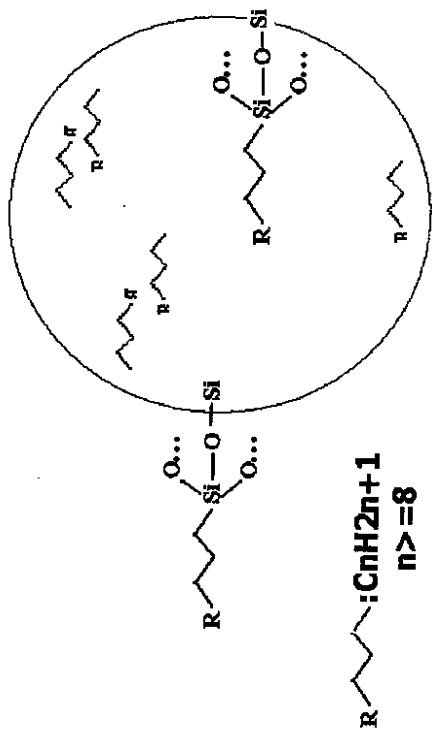


图 2.

【図 3】

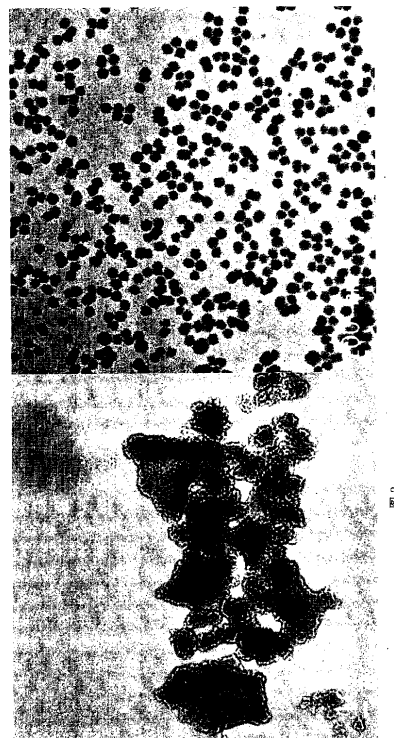


图 3

【 図 4 】

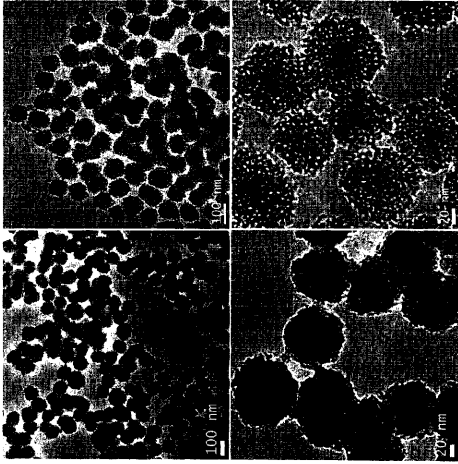


图 4.

【 图 6 】

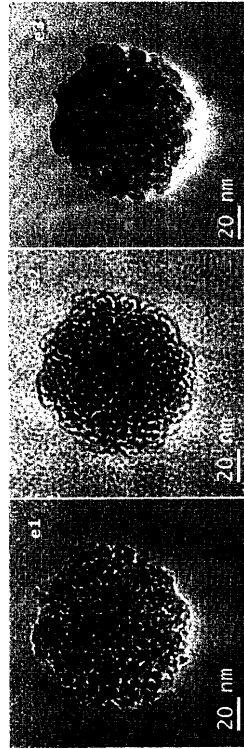


图 6

【 图 7 】

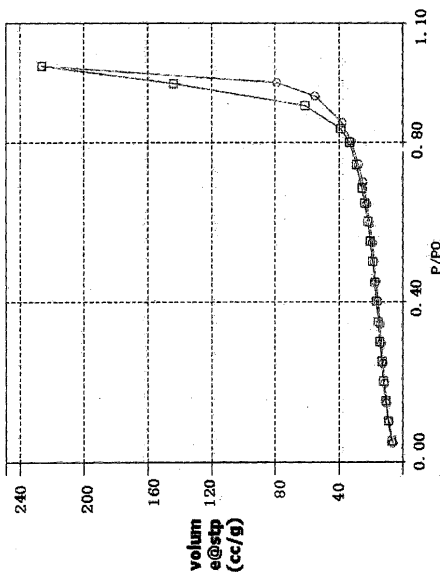


图 7

【 图 8 】

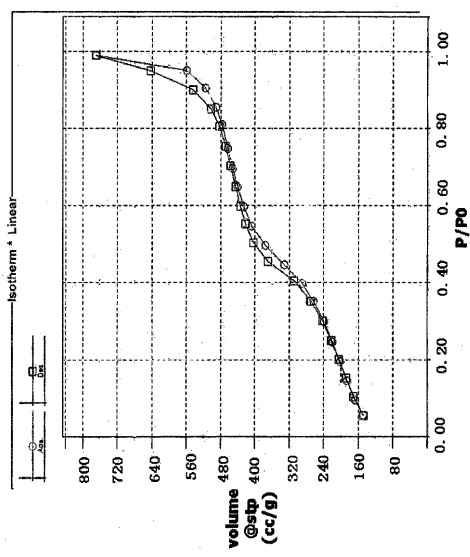
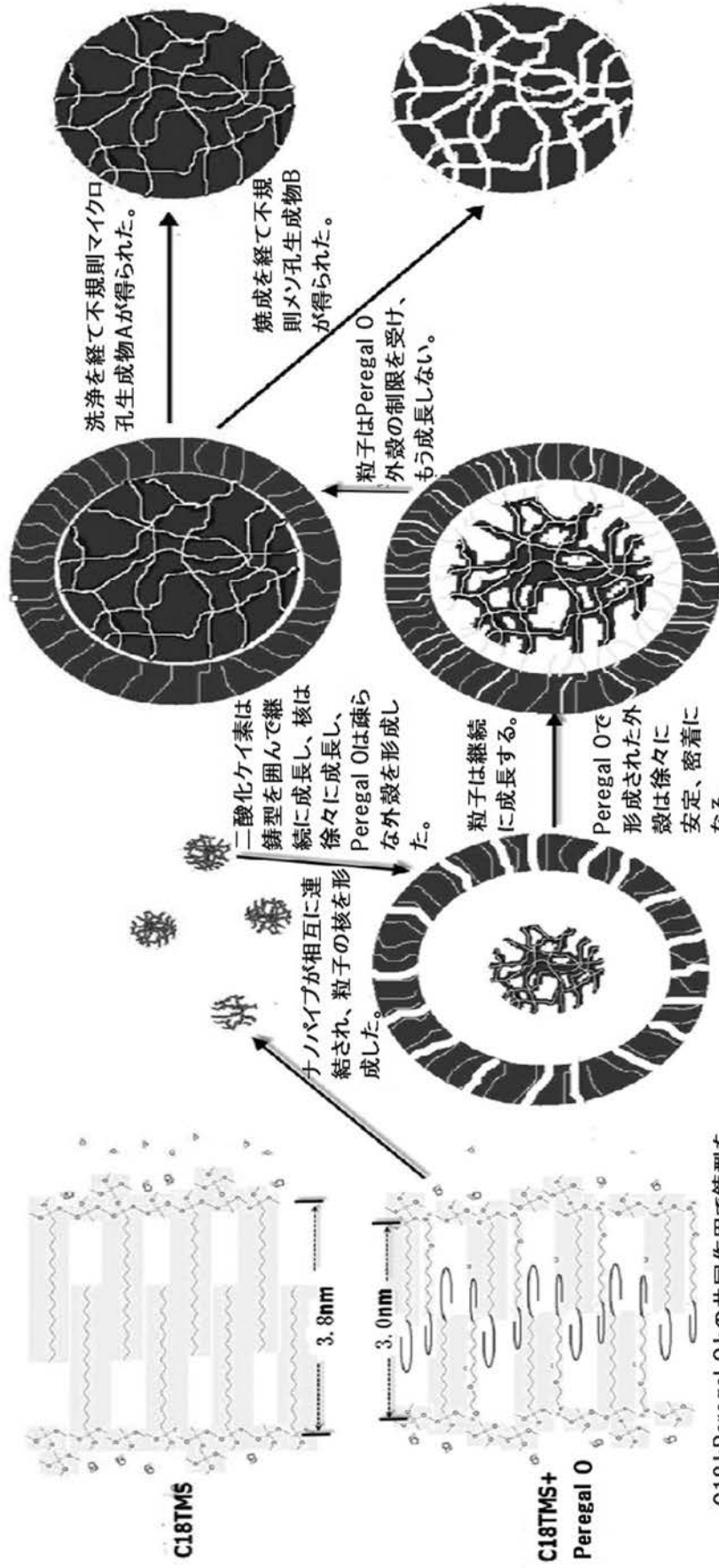


图 8

【 図 1 】

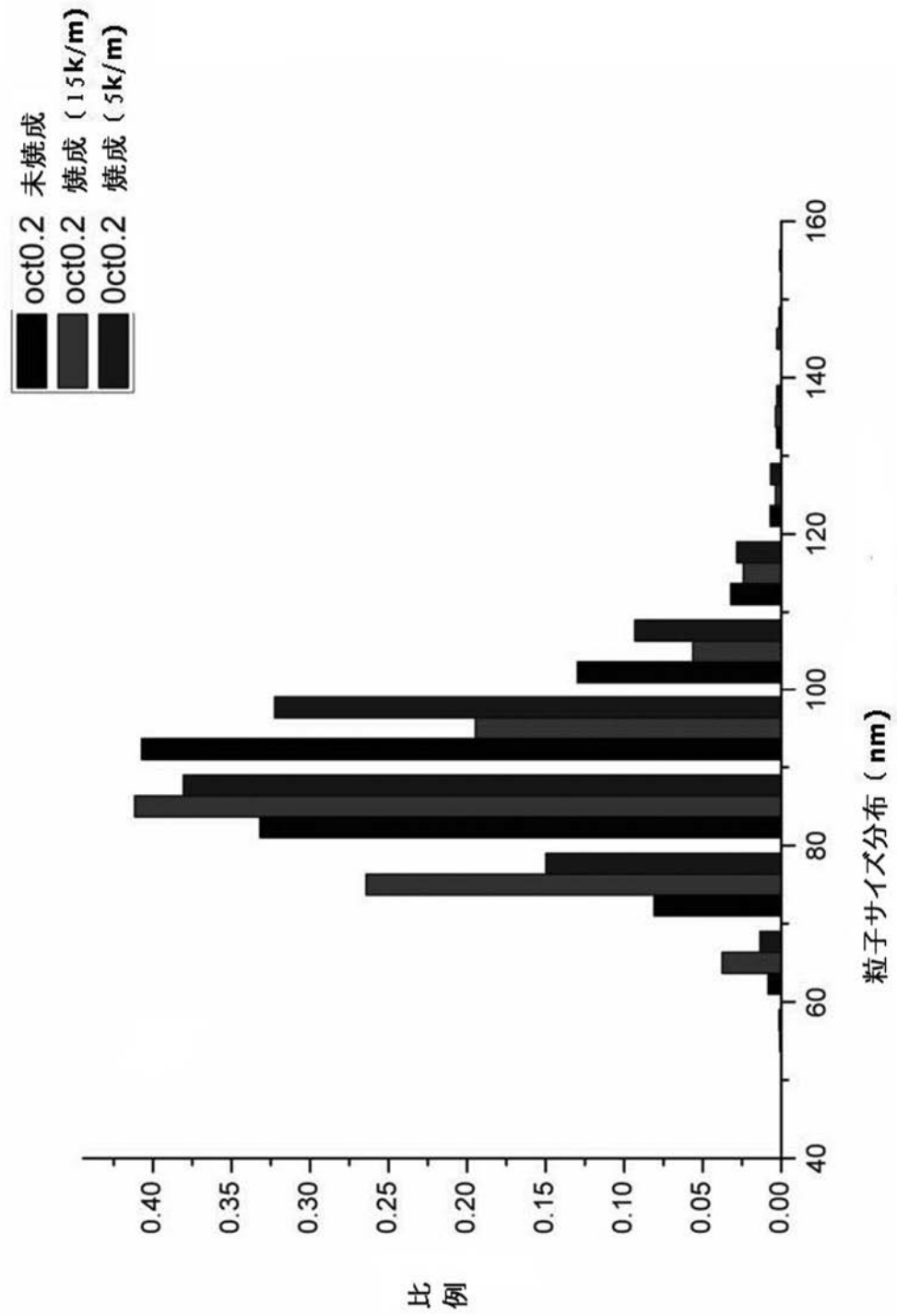


【 図 1 】

C18とPeregal Oとの共同作用で鑄型を形成し、二酸化ケイ素は鑄型を囲んで成長し、ナノパイプを形成した。

【図5】

【図5】



【 国际調查報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/CN2012/000045
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
See the extra sheet		
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)		
IPC: C01B 33/-; C08G 65/-		
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)		
WPI, EPODOC, CPRS, CNABS, CNKI, GOOGLE SCHOLAR SiO ₂ , AEO, Brij, silica, silicon, oxide, dioxide, peregala, polyoxyethylene, alkyl, ether, alcohol, PEG, trimethoxysilane, C18TMS		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN102019431A (UNIV DALIAN TECHNOLOGY), 20. Apr. 2011 (20.04.2011), claims 1,2,4,5, examples 9-12	1-3, 7 4-6, 8-9, 12
Y	US7879304B1 (STC. UNM), 01. Feb. 2011 (01.02.2011), claims 1,3, lines 57-61 of column 7	1-3
X	CN101966344A (CHINESE ACAD SCI SHANGHAI CERAMICS INST), 09. Feb. 2011 (09.02.2011), claims 1,6, examples 1-5,13-17	3-12
Y	CN101767789A (UNIV DONGHUA), 07. Jul. 2010 (07.07.2010), claim 1, description, paragraph 12	5-6, 10-11
Y	CN101298036A (UNIV TONGJI), 05. Nov. 2008 (05.11.2008), claim 1	5-6, 10-11
Y	CN1342515A (UNIV HUNAN), 03. Apr. 2002 (03.04.2002), claims 1,2, example 1	3, 7, 12
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” document member of the same patent family</p>	
Date of the actual completion of the international search 05. Mar. 2012 (05.03.2012)	Date of mailing of the international search report 19 Apr. 2012 (19.04.2012)	
Name and mailing address of the ISA State Intellectual Property Office of the P. R. China No. 6, Xitucheng Road, Jimengqiao Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No. (86-10)62019451	Authorized officer DONG, Gang Telephone No. (86-10) 62084724	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2012/000045

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	BÜCHEL, Gunter et al., A Novel Pathway for Synthesis of Submicrometer-Size Solid Core/Mesoporous Shell Silica Spheres, ADVANCED MATERIALS, Sep. 1998, V.10, No. 13, p. 1036-1038, ISSN: 0935-9648, lines 8-11 in left column of page 1037, "Experimental" section in left column of page 1038	8-12
Y	AHMED, Adham et al., Synthesis of Uniform Porous Silica Microspheres with Hydrophilic Polymer as Stabilizing Agent, IND. ENG. CHEM. RES., 04. Dec. 2009, V.49, No. 2, p. 602-608, ISSN: 0888-5885, paragraph 4 in right column of page 606	8-12
Y	PARK, Ji Chan et al., Metal@Silica Yolk-Shell Nanostructures as Versatile Bifunctional Nanocatalysts, Nano Res., Jan. 2011, V.4, No. 1, p.33-49, ISSN: 1748-0132, paragraph 1 in right column of page 38	8-12
Y	RICHER, Roger et al., Direct Synthesis of Functional Mesoporous Silica by Neutral pH Nonionic Surfactant Assembly: Factors Affecting Framework Structure and Composition, CHEM. MATER., 29. Aug. 2001, V.13, p. 2999-3008, ISSN 0897-4756, paragraphs 1-2 in left column of page 3001, paragraph 1 in left column of page 3003	5-6, 8-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2012/000045

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN102019431A	20.04.2011	NONE	
US7879304B1	01.02.2011	US2004005352A1	08.01.2004
CN101966344A	09.02.2011	NONE	
CN101767789A	07.07.2010	NONE	
CN101298036A	05.11.2008	NONE	
CN1342515A	03.04.2002	CN1183999C	12.01.2005

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2012/000045

Continuation: A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

C01B 33/18 (2006.01) i

C08G 65/08 (2006.01) i

国际检索报告		国际申请号 PCT/CN2012/000045
A. 主题的分类		
见附加页		
按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类		
B. 检索领域		
检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)		
IPC: C01B 33/-; C08G 65/-		
包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献		
在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))		
WPI, EPODOC, CPRS, CNABS, CNKI, GOOGLE SCHOLAR 氧化硅, SiO ₂ , 硅氧化物, 硅石, 脂肪醇聚氧乙烯醚, 平平加, AEO, Brij, 三甲氧基硅烷, silica, silicon, oxide, dioxide, peregal, polyoxyethylene, alkyl, ether, alcohol, PEG, trimethoxysilane, C18TMS		
C. 相关文件		
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
X	CN102019431A (大连理工大学), 20.4 月 2011 (20.04.2011), 权利要求	1-3, 7
Y	求 1,2,4,5, 实施例 9-12	4-6, 8-9, 12
X	US7879304B1 (STC.UNM), 01.2 月 2011 (01.02.2011), 权利要求 1,3, 第 7 栏第 57-61 行	1-3
Y	CN101966344A (中国科学院上海硅酸盐研究所), 09.2 月 2011 (09.02.2011), 权利要求 1,6, 实施例 1-5,13-17	3-12
Y	CN101767789A (东华大学), 07.7 月 2010 (07.07.2010), 权利要求 1, 说明书第 12 段	5-6, 10-11
Y	CN101298036A (同济大学), 05.11 月 2008 (05.11.2008), 权利要求 1	5-6, 10-11
Y	CN1342515A (湖南大学), 03.4 月 2002 (03.04.2002), 权利要求 1,2, 实施例 1	3, 7, 12
<input checked="" type="checkbox"/> 其余文件在 C 栏的续页中列出。 <input checked="" type="checkbox"/> 见同族专利附件。		
* 引用文件的具体类型:		
“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件		“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件
“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利		“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性
“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的)		“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性
“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件		“&” 同族专利的文件
“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件		
国际检索实际完成的日期 05.3 月 2012 (05.03.2012)		国际检索报告邮寄日期 19.4 月 2012 (19.04.2012)
ISA/CN 的名称和邮寄地址: 中华人民共和国国家知识产权局 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路 6 号 100088 传真号: (86-10)62019451		受权官员 董刚 电话号码: (86-10) 62084724

国际检索报告

国际申请号 PCT/CN2012/000045

C(续). 相关文件		
类型	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
Y	BÜCHEL, Gunter等, A Novel Pathway for Synthesis of Submicrometer-Size Solid Core/Mesoporous Shell Silica Spheres, ADVANCED MATERIALS, 9月 1998, V.10, No. 13, p. 1036-1038, ISSN: 0935-9648, 第1037页左栏第8-11行, 第1038页左栏“Experimental”部分	8-12
Y	AHMED, Adham等, Synthesis of Uniform Porous Silica Microspheres with Hydrophilic Polymer as Stabilizing Agent, IND. ENG. CHEM. RES., 04.12月 2009, V.49, No. 2, p. 602-608, ISSN: 0888-5885, 第606页右栏第4段	8-12
Y	PARK, Ji Chan等, Metal@Silica Yolk-Shell Nanostructures as Versatile Bifunctional Nanocatalysts, Nano Res., 1月 2011, V.4, No. 1, p.33-49, ISSN: 1748-0132, 第38页右栏第1段	8-12
Y	RICHER, Roger 等, Direct Synthesis of Functional Mesoporous Silica by Neutral pH Nonionic Surfactant Assembly: Factors Affecting Framework Structure and Composition, CHEM. MATER., 29. 8月 2001, V.13, p. 2999-3008, ISSN 0897-4756, 第 3001 页左栏第 1-2 段, 第 3003 页左栏第 1 段	5-6, 8-11

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2012/000045

检索报告中引用的 专利文件	公布日期	同族专利	公布日期
CN102019431A	20.04.2011	无	
US7879304B1	01.02.2011	US2004005352A1	08.01.2004
CN101966344A	09.02.2011	无	
CN101767789A	07.07.2010	无	
CN101298036A	05.11.2008	无	
CN1342515A	03.04.2002	CN1183999C	12.01.2005

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN2012/000045

续: A. 主题的分类

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类

C01B 33/18 (2006.01) i

C08G 65/08 (2006.01) i

フロントページの続き

(51) Int. Cl. F I テーマコード (参考)
B 8 2 Y 30/00 (2011.01) B 8 2 Y 30/00

(81) 指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,
 BB, BG, BH, 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, HN, HR, H
 U, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI
 , NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US,
 UZ, VC, VN

(72) 発明者 張 劍 華

中華人民共和国 広 東 省 広 州市海珠区赤 崗 路緑茵翠庭 麗 苑 1 1 0 3 房

F ターム (参考) 4G072 AA25 BB05 BB15 DD05 GG03 HH30 JJ11 JJ23 KK09 KK17
 KK20 LL06 LL11 MM22 MM31 MM36 QQ06 RR05 UU11 UU15
 4G073 BA02 BA36 BA63 BA69 BA75 BB03 BB04 BB07 BB19 BB24
 BB28 BB42 BB57 BB58 BD15 BD21 CZ53 DZ02 FA15 FB01
 FB42 FC13 FC17 FC18 FD13 FD18 FD21 FD23 FE20 GA11
 GB02 UA01 UA06
 4J002 CH051 DJ016 FD201 GB00