



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104105561 A

(43) 申请公布日 2014. 10. 15

(21) 申请号 201280067893. 0

(74) 专利代理机构 北京品源专利代理有限公司
11332

(22) 申请日 2012. 11. 23

代理人 巩克栋 杨生平

(30) 优先权数据

61/563, 242 2011. 11. 23 US

(51) Int. Cl.

B22F 5/00 (2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2014. 07. 23

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2012/066446 2012. 11. 23

(87) PCT国际申请的公布数据

W02013/078448 EN 2013. 05. 30

(71) 申请人 莫门蒂夫性能材料股份有限公司

地址 美国纽约

(72) 发明人 安东尼奥·德维拉

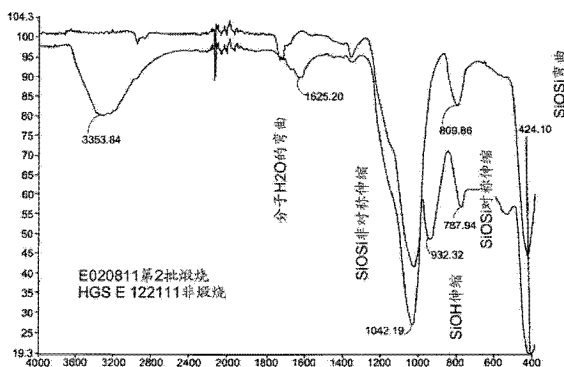
权利要求书3页 说明书15页 附图6页

(54) 发明名称

官能化含金属颗粒及其制备方法

(57) 摘要

用于形成官能化含金属颗粒的方法。所述方法采用包含金属原子,连接到所述金属原子上的离去基团,和连接到所述金属原子上的官能部分的反应活性前体材料。在一个实施方案中,官能化含金属颗粒可通过向含有可控表面羟基浓度的颗粒接枝具有官能团的反应活性前体形成;用通过规定方法制备的所述颗粒。在另一个实施方案中,用于形成官能化含金属颗粒的方法包含 (a) 提供包含水,表面活性剂和非极性分散剂的第一溶液; (b) 将反应活性前体加入所述第一部分中以形成混合物,所述反应活性前体含有包含连接到所述金属原子上的离去基团的金属原子,和连接到所述金属原子上的有机官能部分;和 (c) 将催化剂加入 (b) 的所述混合物中并在回流下加热反应以形成官能化含金属颗粒。



1. 用于制备具有接枝于其上的有机官能的含金属颗粒的方法,所述方法包含:
通过以下形成含金属颗粒:
 - (a) 形成包含水,金属源,第一催化剂,第一表面活性剂,和第一醇的混合物的第一相;
 - (b) 将所述第一相加入包含水,第二醇,和第二表面活性剂的第二相中以形成混合物;
 - (c) 用相增强剂处理所述混合物;和
 - (d) 用第二催化剂处理来自(c)的混合物以形成包含一个或多个表面羟基的含金属颗粒;和向所述颗粒接枝反应活性前体。
2. 根据权利要求1所述的方法,其中所述反应活性前体包含金属成分,其含有金属原子并包含连接到所述金属上的离去基团和连接到所述金属原子上的有机官能部分。
3. 根据权利要求2所述的方法,其中所述反应活性前体包含选自Si,Ti,Fe,Al,Zr,Nb,Y,B,Ce,V,Zn,Cu,Ni,Co,Ge,Mn,Mg,Cr,Fe,V,稀土金属,或其两种或多种的组的金属。
4. 根据权利要求2或3所述的方法,其中所述离去基团包含烷氧基,卤素,或其组合。
5. 根据权利要求2-4任一项所述的方法,其中所述有机官能部分包含乙二醇,亚烷基二醇,丙烯酸,酰胺,季铵化合物,磷酸酯,膦酸酯,磺酸酯,氨基,巯基,烷基,炔,烯烃,偶氮,共轭烯烃,环状化合物,醇,或其两种或多种的组合。
6. 根据权利要求2-5任一项所述的方法,其中所述有机官能部分是氨基甲酸酯连接的聚亚烷基二醇,尿素连接的聚亚烷基二醇,或其两种或多种的组合。
7. 根据权利要求1-6任一项所述的方法,其中所述金属源选自金属醇盐,水解性有机金属化合物,氧代金属低聚物,金属氯化物,金属硝酸盐,金属硫酸盐,或其两种或多种的混合物
8. 根据权利要求1-7任一项所述的方法,其中所述金属源包含选自Si,Ti,Fe,Al,Zr,Nb,Y,B,Ce,V,Zn,Cu,Ni,Co,Ge,Mn,Mg,Cr,Fe,V,稀土金属,或其两种或多种的组的金属。
9. 根据权利要求1-7任一项所述的方法,其中所述金属源包含由烷氧基硅烷衍生的硅氧烷低聚物,且在所述步骤(a)中水与硅氧烷低聚物的摩尔比足以形成七聚硅氧烷,环状硅氧烷,或其混合物。
10. 根据权利要求1-9任一项所述的方法,其中所述第一催化剂包含选自盐酸,硝酸,硫酸,磷酸,氟酸,甲酸,乙酸,丙酸,丁酸,戊酸,己酸,一氯乙酸,二氯乙酸,三氯乙酸,三氟乙酸,草酸,丙二酸,磺酸,邻苯二甲酸,富马酸,柠檬酸,马来酸,甲基丙二酸,己二酸,对甲苯磺酸,氢氧化铵,氢氧化季铵,羟胺,羟胺衍生物,氨基吡啶,或其两种或多种的组的催化剂。
11. 根据权利要求1-10任一项所述的方法,其中所述第一表面活性剂包含聚乙二醇,环氧烷,环烃,具有碳原子数从5至12的直链或支链的脂族烃及其烷基衍生物,或其两种或多种的组合或其组合。
12. 根据权利要求1-11任一项所述的方法,其中所述第一醇选自伯醇,仲醇,或其两种或多种的组合。
13. 根据权利要求1-11任一项所述的方法,其中所述第一和/或第二醇包含具有1-10个碳原子的直链醇。
14. 根据权利要求1-13任一项所述的方法,其中所述第二表面活性剂包含非离子型表

面活性剂。

15. 根据权利要求 1-14 任一项所述的方法,其中所述相增强剂包含伯醇或仲醇。

16. 根据权利要求 1-15 任一项所述的方法,其中所述第二催化剂包含促进亲核取代的有机碱,非金属碱或其两种或多种的组合。

17. 根据权利要求 1-16 任一项所述的方法,其中形成所述含金属颗粒的步骤 (d) 还包括干燥所述颗粒,煅烧所述颗粒,或既干燥又煅烧所述颗粒以减少所述颗粒上表面羟基的浓度。

18. 根据权利要求 17 所述的方法,其中所述颗粒具有在 0.1% 至 15wt% 之间的残留含水量。

19. 根据权利要求 1 所述的方法,其中向所述颗粒接枝所述反应活性前体包含:

(e) 将所述反应活性前体材料加入包含所述颗粒,无水非质子溶剂,和非离子型表面活性剂的体系中;和

(f) 将碱催化剂加入 (e) 的所得溶液中。

20. 根据权利要求 19 所述的方法,其中所述无水非质子溶剂选自具有 5-20 个碳原子的烷烃;具有 5-20 个碳原子的烯烃;芳烃;四氢呋喃;吡咯烷酮;取代吡咯烷酮;乙醚;氯仿;四氯化碳;丙酮;乙腈;二甲亚砜;糠醛;或其两种或多种的组合。

21. 根据权利要求 19-20 所述的方法,其中在步骤 (e) 中的所述体系的非离子型表面活性剂包含聚乙二醇,聚丙二醇,环氧乙烷和环氧丙烷的嵌段共聚物,环类,酚类,在聚丙烯聚乙烯乙二醇中的取代芳烃和取代酚类,烷基聚醚,多元醇,和其两种或多种的组合。

22. 根据权利要求 19-21 任一项所述的方法,其中 (f) 的所述碱催化剂选自氢氧化铵,氢氧化季铵,羟胺,氢氧化四甲铵,羟胺衍生物,氨基吡啶,或其两种或多种的组合。

23. 根据权利要求 19-22 任一项所述的方法,其中 (e) 和 (f) 的所得混合物在从约 30RPM 至约 400RPM 的搅拌速率下反应。

24. 根据权利要求 19-23 任一项所述的方法,其中所述官能颗粒具有从约 0.5 微米至约 300 微米的平均粒径。

25. 根据权利要求 19-24 任一项所述的方法,其中所述官能颗粒具有从约 20m²/g 至约 1200m²/g 的表面积。

26. 一种用于形成官能化含金属颗粒的方法,包括:

(a) 提供包含水,表面活性剂和非极性分散剂的第一溶液;

(b) 将反应活性前体加入所述第一部分中以形成混合物,所述反应活性前体含有金属原子并包含连接到所述金属原子上的离去基团和连接到所述金属原子上的有机官能部分;和

(c) 将催化剂加入 (b) 的混合物中并在回流下加热反应以形成官能化含金属颗粒。

27. 根据权利要求 26 所述的方法,其中所述反应活性前体包含选自 Si, Ti, Fe, Al, Zr, Nb, Y, B, Ce, V, Zn, Cu, Ni, Co, Ge, Mn, Mg, Cr, Fe, V, 稀土金属,或其两种或多种的组合的金属。

28. 根据权利要求 26 或 27 所述的方法,其中所述离去基团包含烷氧基,卤素,或其组合。

29. 根据权利要求 26-28 任一项所述的方法,其中所述有机官能部分包含乙二醇,亚烷

基二醇,丙烯酸,酰胺,季铵化合物,磷酸酯,膦酸酯,磺酸酯,或其两种或多种的组合。

30. 根据权利要求 26-29 任一项所述的方法,其中所述有机官能部分是氨基甲酸酯连接的聚亚烷基二醇,尿素连接的聚亚烷基二醇,或其两种或多种的组合。

31. 根据权利要求 26-30 任一项所述的方法,其中溶液 (a) 中所述表面活性剂是离子型或非离子型表面活性剂。

32. 根据权利要求 31 所述的方法,其中所述非离子型表面活性剂包含聚乙二醇,聚丙二醇,环氧乙烷和环氧丙烷的嵌段共聚物,环类,酚类,在聚丙烯聚乙烯乙二醇中的取代芳烃和取代酚类,烷基聚醚,多元醇,和其两种或多种的组合。

33. 根据权利要求 26-32 任一项所述的方法,其中所述非极性分散剂包含脂环族化合物,包含 5-20 个碳原子的烷烃,包含 5-20 个碳原子的烯烃,芳烃,取代芳烃,包含 8-12 个碳原子的乙醇,或其两种或多种的组合。

34. 根据权利要求 26-33 任一项所述的方法,其中所述催化剂选自羟胺衍生物,氢氧化四甲铵,氨基吡啶,或其两种或多种的组合。

35. 根据权利要求 26-34 任一项所述的方法,其中所述反应的温度是从约 30°C 至约 100°C。

36. 根据权利要求 26-34 任一项所述的方法,其中所述反应的温度是从约 50°C 至约 90°C。

37. 根据权利要求 26-36 任一项所述的方法,其中 (c) 的所述反应是在从约 30RPM 至约 250RPM 的搅拌速率下进行的。

38. 根据权利要求 26 所述的方法,其中所述官能颗粒具有从约 0.5 微米至约 100 微米的平均粒径。

39. 根据权利要求 26 所述的方法,其中所述官能颗粒具有从约 20m²/g 至约 500m²/g 的表面积。

40. 通过权利要求 1-25 任一项所述方法形成的颗粒。

41. 根据权利要求 40 所述的颗粒,其中所述颗粒主要是离散的球形颗粒。

42. 根据权利要求 40 或 41 所述的具有从约 10 埃至约 2000 埃的平均孔径的颗粒。

43. 根据权利要求 40-42 任一项所述的包含约 0.25 微米或更大的大孔的颗粒。

44. 通过权利要求 26-39 任一项所述方法形成的颗粒。

45. 根据权利要求 44 所述的颗粒,其中所述颗粒主要是离散的球形颗粒。

46. 根据权利要求 44 或 45 所述的具有从约 10 埃至约 2000 埃的平均孔径的颗粒。

47. 根据权利要求 44-46 任一项所述的包含约 0.25 微米或更大的大孔的颗粒。

官能化含金属颗粒及其制备方法

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求在 2011 年 11 月 23 日提交的题为“官能化二氧化硅颗粒及其制备方法”的美国临时专利申请号 61/563, 242 的权益, 该申请的全部内容通过引用并入本文。

发明领域

[0003] 本发明涉及官能化含金属颗粒, 如官能化二氧化硅颗粒, 及制备这种颗粒的方法。

背景技术

[0004] 官能化材料, 如官能化水凝胶聚合物或颗粒, 可在各种应用中采用以改变所关注的表面或基体的性质。例如, 可以改变表面以防止特定材料结合或附着于表面, 或可以改变以响应于外部刺激的变化。

[0005] 已经提供用聚乙二醇官能化的二氧化硅水凝胶颗粒作为改变表面或基体的材料。水凝胶二氧化硅目前通过以下制备: (1) 硅烷化反应, 例如, alkoxy silanes 与 PEG 氨基甲酸酯的异氰酸酯或醚反应; 和 (2) 接枝到通过氨基涂覆制备的二氧化硅 PEG 部分 (如, 二-3-三甲氧基甲硅烷基丙基胺), 随后进行使用甲氧基 PEG 羧酸的 N-琥珀酰亚胺酯的酰胺形成。然而, 通过在先方法形成的官能化二氧化硅在水性或有机介质中没有表现出好的稳定性, 包括在盐如在邻氯苯酚中 5% 氯化钠的存在下。此外, 这些方法的效率低, 颗粒倾向于团聚, 或者所述颗粒在干燥状态下是粘的或在浆料配方中团聚。

发明内容

[0006] 本发明提供用于形成官能化含金属颗粒的方法。所述颗粒可被各种化学物质官能化, 可在各种应用中采用, 如, 例如, 有助于防止某些蛋白质和生物体附着蛋白质的那些。本发明方法提供用于形成官能化金属氧烷 (metalloxane) 颗粒的途径, 如, 二氧化硅, 其是稳定的。本方法可允许提供具有可控的, 所需粒径分布的官能化二氧化硅。本发明还允许具有相对窄的粒径分布的颗粒。

[0007] 在一个方面中, 本发明提供承载有所需部分的反应活性前体, 该前体可被用来提供承载有连接到所述颗粒表面的所需部分的官能化含金属颗粒。所述前体可包含 (a) 金属成分, 其包含连接到所述金属上的离去基团, 和 (b) 连接到所述金属原子上的有机官能部分。在一个实施方案中, 所述前体是氨基甲酸酯或具有键合到异氰酸酯化烷氧基硅烷的所需部分的尿素材料。在一个实施方案中, 所述前体材料是氨基甲酸酯或承载有聚乙二醇部分的尿素材料。

[0008] 在另一个方面中, 本发明提供形成官能化含金属颗粒的方法。在一个实施方案中, 本发明提供用于形成二氧化硅的方法, 包括提供衍生于异氰酸酯化烷氧基硅烷和羟基封端或胺封端部分的前体材料, 并且使所述前体材料与具有多个表面硅醇基的二氧化硅颗粒反应以提供官能化二氧化硅颗粒。

[0009] 在另一个方面中, 本发明提供形成包含衍生于异氰酸酯化烷氧基硅烷和所需羟基

封端或胺封端部分的前体材料的官能化二氧化硅的方法,并且使所述前体材料在水溶液中反应以形成具有处于或接近所述二氧化硅颗粒表面的所需部分的二氧化硅颗粒。

[0010] 在一个方面中,本发明提供用于制备具有接枝于其上的有机官能的含金属颗粒的方法,所述方法包含通过以下形成含金属颗粒 (a) 形成包含水,金属源,第一催化剂,第一表面活性剂,和第一醇的混合物的第一相;(b) 将所述第一相加入包含水,第二醇,和第二表面活性剂的第二相中以形成混合物;(c) 用相增强剂处理所述混合物;和 (d) 用第二催化剂处理来自 (c) 的所述混合物以形成包含一个或多个表面羟基的含金属颗粒;和向所述颗粒接枝反应活性前体。

[0011] 在一个实施方案中,形成所述含金属颗粒的步骤 (d) 还包括干燥所述颗粒,煅烧所述颗粒,或既干燥又煅烧所述颗粒以减少所述颗粒上表面羟基的浓度。在一个实施方案中,所述颗粒具有在 0.1% 至 15wt% 之间的残留含水量。

[0012] 在一个实施方案中,向所述颗粒接枝所述反应活性前体包含 (e) 将所述反应活性前体材料加入包含所述颗粒,无水非质子溶剂,和非离子型表面活性剂的体系中;和 (f) 将碱催化剂加入 (e) 的所得溶液中。

[0013] 在一个实施方案中,所述无水非质子溶剂选自具有 5-20 个碳原子的烷烃;具有 5-20 个碳原子的烯烃;芳烃;四氢呋喃;吡咯烷酮;取代吡咯烷酮;乙醚;氯仿;四氯化碳;丙酮;乙腈;二甲亚砜;糠醛;或其两种或多种的组合。

[0014] 在一个实施方案中,在步骤 (e) 中的所述体系的所述非离子型表面活性剂包含聚乙二醇,聚丙二醇,环氧乙烷和环氧丙烷的嵌段共聚物,环类,酚类,在聚丙烯聚乙二醇中的取代芳烃和取代酚类,烷基聚醚,多元醇,和其两种或多种的组合。

[0015] 在一个实施方案中,(f) 的所述碱催化剂选自氢氧化铵,氢氧化季铵,羟胺,氢氧化四甲铵,羟胺衍生物,氨基吡啶,或其两种或多种的组合。

[0016] 在一个实施方案中,(e) 和 (f) 所得的混合物在从约 30RPM 至约 400RPM 的搅拌速率下反应。

[0017] 在一个实施方案中,所述官能颗粒具有从约 0.5 微米至约 300 微米的平均粒径。

[0018] 在一个实施方案中,所述官能颗粒具有从约 20m²/g 至约 1200m²/g 的表面积。

[0019] 在另一个方面中,本发明提供用于形成官能化含金属颗粒的方法,包含 (a) 提供包含水,表面活性剂,和非极性分散剂的第一溶液;(b) 将反应活性前体加入所述第一部分中以形成混合物,所述反应活性前体含有包含连接到所述金属原子上的离去基团的金属原子,并且有机官能部分连接到所述金属原子上;和 (c) 将催化剂加入 (b) 的所述混合物中并在回流下加热反应以形成官能化含金属颗粒。

[0020] 在一个实施方案中,所述非离子型表面活性剂包含聚乙二醇,聚丙二醇,环氧乙烷和环氧丙烷的嵌段共聚物,环类,酚类,在聚丙烯聚乙二醇中的取代芳烃和取代酚类,烷基聚醚,多元醇,和其两种或多种的组合。

[0021] 在一个实施方案中,所述非极性分散剂包含脂环族化合物,包含 5-20 个碳原子的烷烃,包含 5-20 个碳原子的烯烃,芳烃,取代芳烃,包含 8-12 个碳原子的乙醇,或其两种或多种的组合。

[0022] 在一个实施方案中,所述催化剂选自羟胺衍生物,氢氧化四甲铵,氨基吡啶,或其两种或多种的组合。

[0023] 在一个实施方案中,所述反应的温度是从约 30°C 至约 100°C ;甚至从约 50°C 至约 90°C。

[0024] 在一个实施方案中,(c) 的所述反应是在从约 30RPM 至约 200RPM 的搅拌速率下进行的。

[0025] 在一个实施方案中,所述反应活性前体包含金属成分,其含有金属原子并包含连接到所述金属上的离去基团和连接到所述金属原子上的有机官能部分。在一个实施方案中,所述反应活性前体包含选自 Si, Ti, Fe, Al, Zr, Nb, Y, B, Ce, V, Zn, Cu, Ni, Co, Ge, Mn, Mg, Cr, Fe, V, 稀土金属,或其两种或多种的组合的金属。所述离去基团可包含烷氧基,卤素,或其组合。

[0026] 在一个实施方案中,所述有机官能部分包含乙二醇,亚烷基二醇,丙烯酸类,酰胺,季铵化合物,磷酸酯,膦酸酯,磺酸酯,或其两种或多种的组合。

[0027] 在一个实施方案中,所述官能颗粒具有从约 0.5 微米至约 100 微米的平均粒径。

[0028] 在一个实施方案中,所述官能颗粒具有从约 20m²/g 至约 500m²/g 的表面积。

[0029] 在一个实施方案中,所述颗粒具有从约 10 埃至约 2000 埃的平均孔径。

[0030] 在一个实施方案中,所述颗粒包含约 0.25 微米或更大的大孔。

[0031] 附图简述

[0032] 图 1 是氨基甲酸酯前体材料如含大量硅醇基的二氧化硅的 FTIR 光谱;

[0033] 图 2 是根据本发明的一个实施方案形成的相较于所述前体 PEG 甲基醚异氰酸酯丙基三乙氧基硅烷 (PEGME-IPTES) 的二氧化硅颗粒的 FTIR 光谱;

[0034] 图 3 是根据本发明的一个实施方案形成的二氧化硅颗粒的光学图像;

[0035] 图 4 是根据本发明的一个实施方案形成的二氧化硅颗粒的 SEM 图;

[0036] 图 5 是根据本发明的一个实施方案通过将氨基甲酸酯前体材料接枝到二氧化硅颗粒上形成的官能化二氧化硅颗粒的 FTIR 光谱;

[0037] 图 6 是根据本发明的一个实施方案通过从前体材料直接颗粒合成形成的官能化二氧化硅颗粒的 FTIR 光谱;和

[0038] 图 7 是示出根据本发明的一个实施方案通过直接合成法形成的官能化二氧化硅颗粒的光学图像。

具体实施方式

[0039] 本发明提供用于从包含所需部分的反应活性前体材料形成官能化含金属颗粒的方法。在一个实施方案中,所述前体材料可用于官能化已形成的二氧化硅颗粒的表面。在另一个实施方案中,所述前体材料本身可用于直接形成官能化二氧化硅颗粒。

[0040] 反应活性前体

[0041] 所述反应活性前体材料可包含 (a) 包含连接到所述金属上的离去基团的金属成分,和 (b) 连接到所述金属原子上的有机官能部分。所述反应活性前体材料也可在本文中作为官能有机金属材料。在一个实施方案中,所述官能有机金属材料的金属原子选自 Si, Ti, Fe, Al, Zr, Nb, Y, B, Ce, V, Zn, Cu, Ni, Co, Ge, Mn, Mg, Cr, Fe, V, 稀土金属,或其两种或多种的组合。

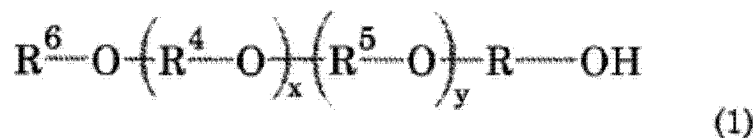
[0042] 所述离去基团可以是任何合适的不稳定的离去基团。在一个实施方案中,所述离

去基团选自烷氧基, 卤素, 芳氧基, 酰氧基, 烷氧基羰基, 烷基硫基等, 或其两种或多种的组合。在一个实施方案中, 所述离去基团为甲氧基, 氯, 氟, 或其两种或多种的组合。

[0043] 当所述离去基团被描述为连接到所述金属原子时, 所述短语“连接到所述金属原子”会被理解为可以指所述离去基团被直接连接到所述金属原子上或通过直接连接到所述金属原子的连接基团间接地连接到所述金属原子上。合适的连接基团的实例包括, 但不限于, 烷基或芳基。

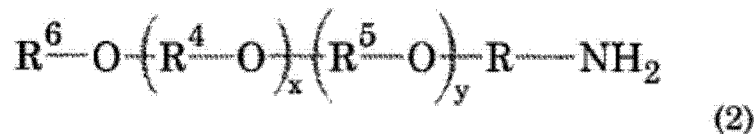
[0044] 所述有机官能部分可以根据需要为特定目标或用途选择。在一个实施方案中, 所述有机官能部分选自乙二醇, 亚烷基二醇, 丙烯酸类, 酰胺, 季铵化合物, 磷酸酯, 膦酸酯, 磺酸酯, 氨基, 巯基, 烷基, 炔, 烯烃, 偶氮, 共轭烯烃, 环状化合物, 醇, 或其两种或多种的组合。在一个实施方案中, 所述前体材料的有机官能部分包含聚亚烷基二醇部分, 并从聚亚烷基二醇烷基醚或胺封端的聚亚烷基二醇烷基醚衍生的。所述聚亚烷基二醇烷基醚可以是式 (1) :

[0045]



[0046] 且所述胺封端的聚亚烷基二醇烷基醚可以是式 (2)

[0047]



[0048] 其中 R^4 和 R^5 各自单独地为 2-10 个碳原子的烷基, 直链或支链的 (如在异丙基中), R^6 为 1-10 个碳原子的烷基, R 为 R^4 或 R^5 中的一个, 且 x 和 y 使聚亚烷基二醇或胺封端的聚亚烷基二醇的分子量为至少从 100-7000Da。在一个实施方案中, 所述聚亚烷基二醇烷基醚或胺封端的聚亚烷基二醇烷基醚具有约 350 至约 3000Da 的分子量。

[0049] 可用于形成所述前体的合适的聚亚烷基二醇烷基醚的非限制性的实例包括, 聚乙二醇单甲基醚, 聚乙二醇单乙基醚, 聚乙二醇单异丙基醚, 聚乙二醇单丁基醚, 聚乙二醇单辛基醚, 聚乙二醇单癸基醚, 聚乙二醇单十六烷基醚, 聚乙二醇单十八烷基醚, 聚丙二醇单甲基醚, 聚丙二醇单乙基醚, 聚丙二醇单异丙基醚, 聚丙二醇单丁基醚, 聚丙二醇单辛基醚, 聚乙二醇单癸基醚, 聚乙二醇单十六烷基醚, 聚丙二醇单十八烷基醚等。

[0050] 用于形成所述官能有机金属材料的其他合适的官能部分包括, 但不限于, 酰胺, 季铵化合物等。在一个实施方案中, 所述官能部分包含烷基丙烯酰胺, 烷基甲基丙烯酰胺, 或其两种或多种的组合。所述烷基 (甲基) 丙烯酰胺材料可包括烷基和在所述烷基部分中具有从 2-15 个碳原子的羰基烷基 (甲基) 丙烯酰胺, 并优选地在所述烷基部分中从 4-12, 或 6-10 个碳原子。示例性的单体包括如叔丁基丙烯酰胺, N -叔辛基丙烯酰胺, 异丙基丙烯酰胺, N -(1, 1, -二甲基 -3-氧代丁基) 丙烯酰胺等的那些。

[0051] 在另一个实施方案中, 所述官能部分选自季铵化合物。合适的季铵化合物和酚类抗菌剂的非限制性的实例包括苯扎氯铵和 / 或取代的苯扎氯铵, 二 (C6-C14) 烷基二短链

(C1-4 烷基和 / 或羟烷基) 季铵盐, 氯化 N-(3- 氯烯丙基) 四氮杂金刚烷, 苄索氯铵, 甲苄酰氯和氯化十六烷基吡啶。其他合适的季胺化合物包括烷基二甲基苄基氯, 烷基二甲基苄基氯化铵 (dialkylmethylbenzylammonium chlorides), 及其两种或多种的混合物。合适的含硅烷的季胺的一个实例是来自 Gelest 公司的二甲基十八烷基 (3- 三甲氧基硅基丙基) 氯化铵。

[0052] 在一个实施方案中, 所述反应活性前体材料包含从 (1) 异氰酸酯化烷氧基硅烷和 (2) 所需部分的材料, 其具有用于与所述异氰酸酯化烷氧基硅烷的异氰酸酯基团反应的终端或反应活性羟基或胺基, 衍生的氨基甲酸酯或尿素。在一个实施方案中, 所述前体材料是含有从 (a) 异氰酸酯化烷氧基硅烷, 和 (b) 羟基封端或胺封端的醚衍生的氨基甲酸酯或脲键的材料。在一个实施方案中, 所述羟基封端或胺封端的醚是用于为二氧化硅颗粒官能化提供聚亚烷基二醇部分的聚亚烷基二醇烷基醚或胺封端的聚亚烷基二醇烷基醚。

[0053] 所述前体材料可从式 (3) 的异氰酸酯化烷氧基硅烷衍生:

[0054]



[0055] 其中 R^1 , R^2 , 和 R^3 是 1-10 个碳原子的烷氧基, 且 A 是选自从 1-12 个碳原子的直链或支链亚烷基, 亚苯基或卤素取代的亚苯基, 或从 1-4 个碳原子的烷基或烷氧基的二价基团。 R^1 , R^2 , 和 R^3 可彼此相同或不同。在一个实施方案中, R^1 - R^3 各自是乙氧基, 且 A 是丙烷基, 这样所述异氰酸酯化烷氧基硅烷是 3-(三乙氧基硅烷基) 丙基异氰酸酯。

[0056] 在一个实施方案中, 所述前体可通过使异氰酸酯化烷氧基硅烷与聚亚烷基二醇烷基醚或胺封端的聚亚烷基二醇烷基醚反应而形成。所述反应可在金属催化剂和适当溶剂存在下进行。在一个实施方案中, 所述前体通过在二丁基锡催化剂存在和四氢呋喃回流两天下使异氰酸酯化烷氧基硅烷和聚亚烷基二醇烷基醚或胺封端的聚亚烷基二醇烷基醚反应而形成。在所述反应完成后, 所述前体产物从所述溶剂中去除 (例如四氢呋喃)。

[0057] 不囿于任何特定理论, 所述前体材料可具有式 (4) 和 / 或 (5):

[0058]



[0059] 或

[0060]



[0061] 根据所述前体是否从羟基或胺封端的材料衍生而来, 其中 R^1 - R^6 , R , x 和 y 可如上文所述的任何成分或值。

[0062] 当式 (3)-(5) 的所述官能有机金属材料根据含有 Si 作为金属原子的前体描述时,

会被理解的是,所述材料不仅限于此,且所述 Si 原子可被任何其他合适的金属原子替换。

[0063] 所述前体材料可被用于提供官能化含金属(包括,但不限于,二氧化硅)如,例如,在所述二氧化硅表面具有 PEG 部分的 PEG 化二氧化硅。官能化含金属颗粒可通过以下形成:(1)使所述前体材料与含金属颗粒反应,或(2)从所述反应活性前体材料直接形成含金属颗粒。

[0064] 向含金属颗粒接枝前体

[0065] 在一个实施方案中,官能化含金属颗粒通过使所述前体材料与含金属颗粒反应以提供具有所需部分的含金属颗粒来提供,例如连接到或置于所述颗粒的表面的 PEG 部分。所述接枝反应在任一种酸或碱存在下,在基本上非水溶液中进行。

[0066] 可以提供所述含金属颗粒,这样它们具有足够大浓度的表面羟基以与所述前体材料反应,并提供具有所需程度的官能化的含金属颗粒。例如,可采用具有多个表面硅醇基的二氧化硅颗粒。

[0067] 向所述含金属颗粒接枝所述反应活性前体可包含(a)将所述反应活性前体加入包含所述含金属颗粒,无水非质子溶剂,和非离子型表面活性剂的体系中;和(b)将碱催化剂加入(a)的反应混合物中。

[0068] 所述非质子溶剂可选自具有 5-20 个碳原子的烷烃;具有 5-20 个碳原子的烯烃;芳烃;四氢呋喃;吡咯烷酮;取代吡咯烷酮;乙醚;氯仿;四氯化碳;丙酮;乙腈;二甲亚砜;糠醛;或其两种或多种的组合。

[0069] 所述非离子型表面活性剂可选自聚乙二醇,聚丙二醇,环氧乙烷和环氧丙烷的嵌段共聚物,环类,酚类,在聚丙烯聚乙二醇中的取代芳烃和取代酚类,烷基聚醚,多元醇,和其两种或多种的组合。

[0070] 用于所述接枝反应的所述碱催化剂选自氢氧化铵,氢氧化季铵,羟胺,氢氧化四甲铵,羟胺衍生物,氨基吡啶,或其两种或多种的组合。

[0071] 所述接枝过程可在从约 0°C 至约 100°C 的温度下进行;从约 30°C 至约 90°C;甚至从约 60°C 至约 85°C。在一个实施方案中,所述接枝过程在约 80°C 的温度下进行。所述接枝过程也可在从约 30RPM 至约 200RPM 的搅拌速率下进行。

[0072] 具有足够大浓度的表面羟基的含金属颗粒可使用如在 2010 年 2 月 2 日提交的美国专利申请号 12/701,862 和在 2011 年 7 月 29 日提交的 61/513,278 中描述的合成路线形成,其中每个的全部内容通过引用并入,并且其过程可以在本文中称为“双相合成”或“双相过程”。

[0073] 在一个实施方案中,所述含金属颗粒可以通过以下形成(a)形成包含水,金属源,第一催化剂,第一表面活性剂,和第一醇的混合物的第一相;(b)将所述第一相加入包含水,第二醇,和第二表面活性剂的第二相中以形成混合物;(c)用相增强剂处理所述混合物;和(d)用第二催化剂处理来自(c)的所述混合物以形成包含一个或多个表面羟基的含金属颗粒;和向所述颗粒接枝反应活性前体。

[0074] 所述颗粒可在一个两步方法中形成,其包含在第一相中形成包含金属氧代低聚物(metalloxo oligomers)前体和通过第二相形成金属氧化物颗粒。形成所述金属氧代低聚物(metalloxo oligomers)包含将金属源加入包含水,第一醇和第一催化剂的溶液中。所述反应在绝热条件下进行并允许达到最大放热。所述金属源在可控速率下加入,并且在所

述金属源加入完成后使所述反应平衡至 30°C。将第一表面活性剂加入该溶液并使其平衡。在一个实施方案中,所述第一表面活性剂可以是助表面活性剂体系。根据所述体系的平衡,该第一相包含金属氧代低聚物 (metalloxo oligomers)。

[0075] 在一个实施方案中,所述第一相可通过首先将水,所述第一表面活性剂,所述第一催化剂,和第一醇加入水解反应器中形成。所述金属源可以可控或可测量的方式加入所述水解反应器中。所述金属源在所述水解反应器中反应以形成金属氧化物低聚物。所述金属源可加入所述水解反应器中以控制所述体系的温度升高。例如,在一个实施方案中,二氧化硅源以一定速率加入所述水解反应器中,从而所述绝热温度升高在从约 10°C 至约 100°C 的温度范围,并且优选地所述温度升高至约 72°C。当采用甲氧基硅烷时,所述二氧化硅源可在所述水解反应器中反应以形成甲氧基硅氧烷的低聚物。在一个实施方案中,对于 2300g 的批量,加入二氧化硅源的速率可为约 5-15g/ 分钟。在一个实施方案中,所述金属源可在从约 20 至约 120 分钟的时间段加入所述第一相中。在一个实施方案中,所述金属源包含金属醇盐,且在第一相中水与金属醇盐源的摩尔比是从约 0.5 至约 4.0。

[0076] 会被理解的是,所述第一表面活性剂可在所述金属源加入后加入所述水解反应器中。所述第一表面活性剂如,例如,助表面活性剂可以可测量或可控的方式加入或在所有所述金属源加入所述水解反应器后加入。在所述颗粒反应器中含有所述表面活性剂下,所述助表面活性剂有利于在由相平衡决定的胶束结构中形成金属氧化物聚合物。

[0077] 然后将包含所述金属氧代低聚物 (metalloxo oligomer) 的所述第一相加入包含水,第二表面活性剂和第二醇的反应器中。然后相增强剂可加入所述体系中。在一个实施方案中,所述相增强剂在所述第一相后加入所述体系中,其通过将所述水解反应器中的成分加入所述颗粒反应器中,并且然后将所述相增强剂加入所述颗粒反应器中并使所述成分平衡。在一个实施方案中,所述相增强剂在来自所述水解反应器的所有物料进料至所述颗粒反应器后快速加入并使其在所述胶束内平衡。在将所述催化剂加入所述颗粒反应器之前加入所述相增强剂增强了大颗粒形成的稳定性,允许一致的颗粒生长的形成和防止所述悬浮液的凝胶化。

[0078] 混合影响所述初始胶束直径的大小,以及颗粒生长和最终粒径。紊流混合倾向于形成更小的颗粒及接近均匀的粒径分布。紊流弱的慢混倾向于:(1) 形成宽粒度分布;和(2) 使金属氧化物颗粒在获得进一步的粒子生长以形成不必要的填充固体颗粒之前过早地沉淀在所述颗粒反应器的底部。因此,需要合适的混合体系以有效地悬浮作为从胶束集群生长的大颗粒至最终稳定的粒径和分布。该合适的混合体系进一步可通过搅拌器的类型和叶轮速度的叶尖速度 (the tip speed impeller velocity) 决定。所述叶轮的叶尖速度 (the tip speed impeller velocity) 可以是约 0.2-0.8 英尺 / 秒。在一个实施方案中,所述第一相可在约 30 分钟至约 150 分钟的时间段加入所述第二相中。

[0079] 在将第一相加入第二相后,如图所示通过悬浮液或乳状液的存在形成两相体系。所述第二表面活性剂有助于形成由相平衡决定尺寸的胶束。所述颗粒反应器含有允许从胶束生长的颗粒的两相体系。所述第一相的温度可以从约 30°C 至约 80°C,并且所述第二相的温度可以从约 30°C 至约 100°C。所述初始乳状液的温度可以是约 30-80°C 以进一步增强在所述颗粒反应器中形成的所述两相体系。在一个实施方案中,所述温度为约 50-60°C,其是非离子表面活性剂 PEG 的浊点。

[0080] 如上所述,所述相增强剂可在所述第一相(从所述水解反应器)加入所述颗粒反应器后加入所述体系。加入所述相增强剂后,所述方法包括将第二催化剂可测量或可预调的加入所述颗粒反应器。所述第二催化剂以可测量或可预调的方式加入所述颗粒反应器中,从而使所述混合物中的金属氧化物低聚物形成所需的金属氧化物颗粒,而不是形成不期望的胶凝的悬浮液或颗粒以通过氢键键合的颗粒粘合。因此,所述第二催化剂的可测量的加入有助于部分地打开非离子型表面活性剂的层以允许所述颗粒相互作用并形成与其他颗粒间的金属氧化物键而作为颗粒生长的模式。

[0081] 直到获得所需的平均二氧化硅粒径时,将所述碱催化剂加入所述混合物中。通常地,所述二氧化硅粒径随加入所述颗粒反应器中的催化剂的量增大至临界 pH。所述二氧化硅粒径是使用测量系统测量作为所述颗粒直径如,例如,Horiba LA950 系统。在最初加入所述催化剂期间,所述悬浮液的 pH 可以是约 1.3。取决于加入的碱催化剂的量,所述混合物的 pH 可增大至 pH 约为 5,这取决于在所述水解反应器中使用的烷氧基硅烷和酸催化剂的水平。理想地,在使用所述第二催化剂处理前所述混合物的 pH 是不大于约 3.5,并且在使用所述第二催化剂的处理步骤期间不大于约 6。一旦所述二氧化硅颗粒生长到所述尺寸,所述催化剂不再加入并且所述二氧化硅颗粒可在所述颗粒反应器的温度下老化。

[0082] 所述金属源可包括,例如,金属醇盐,水解性有机金属化合物,氧代金属低聚物,或其两种或多种的混合物。当然,所需的所述金属氧化物作为最终产物将确定所述金属源。在一个实施方案中,所述金属源包含选自 Si, Ti, Fe, Al, Zr, Nb, Y, B, Ce, V, Zn, Cu, Ni, Co, Ge, Mn, Mg, Cr, Fe, V, 稀土金属,或其两种或多种的组合的金属。在一个实施方案中,其中合成二氧化硅是所需的产物,所述金属源是硅醇盐或其中至少一种醇盐含有 2 个水解基团的多种醇盐的混合物。硅源的实例包括,但不限于,正硅酸甲酯(TMOS),正硅酸乙酯(TEOS),正硅酸丙酯(TPOS),四甲氧基硅烷,四丁氧基硅烷,甲基三甲氧基硅烷(MTMS),甲基三乙氧基硅烷(MTES),苯基三甲氧基硅烷,异丁基三甲氧基硅烷,和高四烷氧基硅烷,由烷氧基硅烷衍生的硅氧烷低聚物,和预聚合的烷氧基硅烷如聚甲氧基硅氧烷,只要它是适合于胶束形成,包括聚甲氧基硅氧烷的四聚体如硅酸甲酯。在一个实施方案中,所述第一相具有水与从烷氧基硅烷衍生的硅氧烷低聚物选定的摩尔比,以至少提供七聚硅氧烷,环状硅氧烷,或其混合物。高纯度硅源,如烷氧基硅烷,可从原油源获得,如在金属催化剂如铜的存在下从硅金属与甲醇反应中形成的那些和在 E. G. Rochow, "Methyl Silicate from Silicon and Methanol," *Jl. Amer. Chem. Soc.* 70, 2170-2171 (1948), 美国专利号 4, 727, 173, 4, 999, 446, 和 5, 084, 590 中例证的那些,其通过引用并入。烷氧基硅烷的提纯可通过蒸馏实现,如在美国专利号 5, 902, 893 中提供的,其通过引用的方式并入本文。

[0083] 用于其他金属氧化物颗粒制备的其他金属源的实例包括金属化合物如异丙醇盐,乙酸盐,乙酰丙酮化物,氧基化物(oxylates),丁醇盐,甲醇盐,乙醇盐,氯甲氧基,氯乙氧基,甲基,乙基等。

[0084] 所述第一催化剂可包含酸催化剂或碱催化剂。在一个实施方案中,所述第一催化剂是酸型催化剂。合适的酸催化剂的实例包括,但不限于,盐酸,硝酸,硫酸,磷酸,氟酸,甲酸,乙酸,丙酸,丁酸,戊酸,己酸,一氯乙酸,二氯乙酸,三氯乙酸,三氟乙酸,草酸,丙二酸,磺酸,邻苯二甲酸,富马酸,柠檬酸,马来酸,甲基丙二酸,己二酸,对-甲苯磺酸,或其两种或多种的组合。在一个实施方案中,所述第一催化剂包含选自氢氧化铵,氢氧化季铵,羟胺,

羟胺衍生物,氨基吡啶,或其两种或多种的组合的碱催化剂。在一个实施方案中,所述碱催化剂具有按重量计约 0.01% 至约 10% 的浓度。

[0085] 所述第一醇可选自伯醇,仲醇,或其两种或多种的组合。在一个实施方案中,所述伯醇是具有 1-10 个碳原子的醇。合适的醇包括,但不限于,甲醇,乙醇,丙醇,丁醇,戊醇,己醇,庚醇,辛醇,壬醇,癸醇,或其两种或多种的组合。

[0086] 在一个实施方案中,所述第一表面活性剂可以是助表面活性剂体系。所述助表面活性剂可有助于在将溶液输送到含有胶束的金属氧化物低聚物,如,例如,低分子量聚甲氧基硅氧烷中。在一个实施方案中,所述助表面活性剂体系包括非极性化合物和轻极性化合物的混合物。所述非极性化合物可以是如环烃的烃类,其包括环戊烷,环己烷,环辛烷,且甚至它们的衍生物,如甲基环己烷,对-烷基环己烷等,和具有 5 至 12 的碳原子数的直链或支链的脂族烃及其烷基衍生物,如异戊烷,异己烷,异辛烷等,或两种或多种非极性化合物的组合。所述助表面活性剂体系的轻极性化合物可以是轻极性醇。特别合适的轻极性醇可以选自,例如叔醇,环醇,或其两种或多种的组合。合适的叔醇包括,例如,叔丁醇,2-甲基-2-丁醇或叔戊醇,或其衍生物,如 2-甲基-2-戊醇,2-甲基-2-己醇等。合适的环醇的非限制性实例包括环戊醇,环己醇,环辛醇及其烷基衍生物,如 4-甲基环己醇等。

[0087] 适于所述助表面活性剂的表面活性剂的另外的实例包括,例如,醇类溶剂和酮类溶剂。合适的醇类溶剂的实例包括,例如,叔戊醇,甲醇,乙醇,正丙醇,异丙醇,正丁醇,异丁醇,仲丁醇,叔丁醇,4-甲基-2-戊醇,环己醇,甲基环己醇,和/或甘油。合适的酮类溶剂的实例包括丙酮,甲基乙基酮,甲基正丙基酮,甲基正丁基酮,甲基异丁基酮,二乙基酮,环己酮,甲基环己酮或乙酰丙酮。

[0088] 在一个实施方案中,所述第二表面活性剂是非离子型表面活性剂。所述非离子型表面活性剂的分子量,包括但不限于基于乙氧基化物,聚乙氧基化物,聚丙氧基化物,酚,或多元醇等,可从约 400 至约 100000。合适的非离子型表面活性剂的实例包括,但不限于,聚乙二醇,聚丙二醇,酚,多元醇,聚氧乙烯硬脂酸酯,聚氧乙烯失水山梨糖醇单油酸酯,聚氧乙烯月桂醚,壬基苯氧基聚(乙烯氧基)乙醇(nonylphenoxypoly(ethyleneoxy)ethanol),壬基苯氧基聚(乙烯氧基)乙醇(nonylphenoxypoly(ethyleneoxy)ethanol),和其两种或多种的组合。

[0089] 所述第二醇可选自伯醇,仲醇,或其两种或多种的组合。合适的伯醇包括,具有 1-10 个碳原子的伯醇如前面相对于所述第一醇描述的那些。所述第二醇可与所述第一醇相同或不同。

[0090] 申请人已经发现,用于所述相增强剂的合适的材料包括适于增强颗粒形成稳定性并防止所述悬浮液凝胶化的那些材料。用于所述相增强剂的合适的材料包括,例如,轻极性醇。在一个实施方案中,轻极性醇包括比 C 数大于 3 的醇极性更弱的醇。用作所述第二相增强剂的示例性的轻极性醇包括低碳醇。所述相增强剂可包括,例如,4-10 个碳原子的伯醇如丁醇,戊醇,己醇等。所述相增强剂也可选自 4-10 个碳原子的醇的烷基衍生物,但不限于,异丁醇,异戊醇等。仲醇也可适于用作相增强剂。

[0091] 所述第二催化剂可选自酸或碱。在一个示例性的实施方案中,所述第二催化剂是碱。合适的碱催化剂材料包括,例如,非碱性金属碱这种,有机碱,促进亲核取代的非金属碱或其两种或多种的组合。合适的非碱性金属碱的实例包括氢氧化铵,以及碳酸铵或碳酸氢

铵的水溶液。合适的有机碱的实例包括四烷基氢氧化铵如四甲基氢氧化铵。合适的促进亲核取代的非金属碱的实例包括羟胺和有机羟胺如 N, N-二甲基羟胺, N, N-二乙基羟胺和 4-二甲氨基吡啶。

[0092] 随着颗粒形成,所述颗粒可被处理以从体系中除去大量的有机物质,如通过高温蒸发最高沸点化合物或通过低温和负压去除。进一步地,然后所述颗粒可被处理以除去不需要的材料包括来自所述反应物和无机烃的残留有机物。不被任何特定理论所约束,残留有机物被认为是那些在颗粒内结合或捕获的有机物,并且以干基计可高达约 5% 的碳。可选地,有机物去除可通过在约 30°C 至约 100°C 下加热所述金属氧化物颗粒(例如二氧化硅)一段足够去除所述有机材料的时间段来进行。有机物去除可进一步包含将水加入所述体系中且在约 30°C 至约 100°C 下持续加热所述颗粒以除去所述残留有机物。

[0093] 此外,所述颗粒可由非质子溶剂处理以除去有机物并使无机烃含量降至几乎可以忽略不计的值。然后所述二氧化硅颗粒由非质子溶剂处理以有助于除去残留有机物和无机碳。在一个实施方案中,由所述非质子溶剂处理包含由所述非质子溶剂洗涤所述颗粒。所述非质子溶剂可倒出,且所述倒出的溶液包含所述非质子溶剂和有机材料。所述颗粒可被洗涤一次,两次或更多次,直到达到所需有机物水平和无机碳水平。

[0094] 在另一个实施方案中,由所述非质子溶剂处理包含如上所述的由所述非质子溶剂洗涤,但进一步包含由水洗涤所述颗粒。可以重复这些步骤以根据需要有效地除去所述残留有机碳。

[0095] 在又一个实施方案中,由所述非质子溶剂处理包含非质子溶剂/水去除步骤。非质子溶剂/水去除步骤可包含将所述非质子溶剂和水加入所述金属氧化物颗粒的悬浮液中。然后将所述悬浮液加热以通过蒸发除去带有所述非质子溶剂和所述水的有机材料。可以重复这些步骤直到达到所需水平的有机材料和无机烃。加热可以在例如从约 75°C 至约 100°C 的温度下进行。当采用多个非质子溶剂/水去除步骤时,所述各步骤的温度可以彼此相同或不同。在一个实施方案中,在所述非质子溶剂/水去除操作中的所述加热步骤的温度随每个连续处理升高。在一个实施方案中,在所述非质子溶剂/水去除处理已经完成后,也可采用一个或多个热水洗涤。所述附加的水洗对于确保完全消除所述体系中的有机物是有用的。

[0096] 通过上述两相过程形成的所述颗粒可以是离散的球形颗粒或具有可控的孔隙率和孔径分布的团聚颗粒,并且可表现出显著浓度的表面硅醇基。根据本发明方法,通过所述两相过程形成的所述颗粒可进行附加的热处理步骤如煅烧或致密化,其可进一步影响在所述颗粒上的表面羟基位点数量。这允许以控制或调节所述表面羟基的浓度的方式,并由此控制在所述官能化颗粒中的接枝位点数量和官能团浓度。所述表面羟基位点为所述含金属颗粒提供反应活性位点以向所述含金属颗粒接枝官能团,如通过如上所述的方法使所述官能化前体材料与所述含金属颗粒反应。

[0097] 官能化含金属颗粒的直接形成

[0098] 在另一个实施方案中,所述反应活性前体材料可用于直接形成具有含所需官能团的表面的含金属颗粒。例如,所述前体材料可在包含两亲性表面活性剂的溶液中在回流下加热反应以提供在其表面具有所需官能团的近球形水凝胶颗粒。在一个实施方案中,所述用于形成官能化金属颗粒的方法包含 (a) 提供包含水,表面活性剂和分散剂的第一溶液;

(b) 将反应活性前体加入所述第一部分中以形成混合物,所述反应活性前体含有包含连接到所述金属原子上的离去基团的金属原子,和连接到所述金属原子上的有机官能部分;和 (c) 将催化剂加入 (b) 的所述混合物中并在回流下加热反应以形成官能化含金属颗粒。所述反应可在约 30°C 至约 100°C 的温度下进行,从约 50°C 至约 90°C,甚至从约 60°C 至约 80°C。加热可在回流下进行。

[0099] 所述表面活性剂可以是同时含有疏水性和亲水性基团的两亲性表面活性剂。可在从所述前体材料直接合成官能化二氧化硅颗粒中使用的表面活性剂的实例包括非离子型,阴离子型和阳离子性表面活性剂。适用于本发明的非离子型表面活性剂包括烷基乙氧基化物,聚氧乙烯脱水山梨醇脂肪酸酯,嵌段共聚物,聚氧乙烯烷基醚,聚乙二醇醚和烷基糖苷。在水性和非水性溶剂中表现出溶解性的表面活性剂的代表性实例是聚氧乙烯脂肪酸酯,其包括但不限于聚氧乙烯单硬脂酸酯,聚氧乙烯山梨糖醇酐单棕榈酸酯;聚氧化丙烯二醇,其包括但不限于,具有 950 的分子量和 3 摩尔至 85 摩尔的环氧乙烷的聚氧化丙烯二醇,具有 1200 的分子量和 7 至 40 摩尔的乙二醇的聚氧化丙烯二醇,具有 1750 的分子量和 5 摩尔至 160 摩尔的环氧乙烷的聚氧化丙烯二醇,具有 2050 的分子量和 10 摩尔至 110 摩尔的环氧乙烷的聚氧化丙烯二醇,具有 2250 的分子量和 5 摩尔至 200 摩尔的环氧乙烷的聚氧化丙烯二醇,具有 2750 的分子量和 15 至 250 摩尔的环氧乙烷的聚氧化丙烯二醇,和具有 3250 的分子量和 8 摩尔至 300 摩尔的乙二醇的聚氧化丙烯二醇。

[0100] 烷基乙氧基化物的实例是聚氧乙烯辛基苯基醚,例如 Triton® X-100 和 Triton® X-114,均由 Dow Chemical 在美国销售。Triton® X-100 和 Triton® X-114,具有疏水性辛基苯基首端和亲水性聚氧乙烯尾端,各自具有 22°C 和 65°C 的浊点。类似物的浊点可通过增加所述亲水性部分的长度而提高,然而所述浊点可通过增加所述疏水性部分的长度而降低。Triton® X-100 是 65 进一步以 13.5 的 HLB 值为特征。聚氧乙烯脱水山梨醇脂肪酸酯的实例是聚氧乙烯 (20)-脱水山梨醇单月桂酸酯,例如 Tween® 80 和聚氧乙烯-(20)-脱水山梨糖醇单油酸酯,例如 Tween® 20,均由英国的 ICI 销售。所述嵌段聚合物的实例是聚丙二醇和聚乙二醇的组合,例如由 BASF 在德国销售的 Pluronic®。聚氧乙烯烷基醚的合适的实例是 C12E5, C12E8 和 Brij。聚乙二醇的合适的实例是 Tergitol。

[0101] 所述表面活性剂可以是离子型表面活性剂或非离子型表面活性剂。在一个实施方案中,所述表面活性剂是非离子型表面活性剂,其选自聚乙二醇,聚丙二醇,环氧乙烷和环氧丙烷的嵌段共聚物,环状,酚类,在聚丙烯聚乙二醇中的取代芳烃和取代酚类,烷基聚醚,多元醇,和其两种或多种的组合。

[0102] 所述分散剂可选自非极性材料,其包括但不限于脂环族化合物,包含 5-20 个碳原子的烷烃,包含 5-20 个碳原子的烯烃,芳烃,取代芳烃,或弱极性材料如包含 8-12 个碳原子的乙醇,或其两种或多种的组合。

[0103] 用于所述直接合成方法的所述催化剂可选自羟胺衍生物,氢氧化四甲铵,氨基吡啶,或其两种或多种的组合。

[0104] 所述官能化颗粒可具有从约 0.5 微米至约 300 微米的平均粒径;从约 1 微米至约 200 微米;甚至从约 10 微米至约 100 微米。在一个实施方案中,所述颗粒具有从约 0.5 微米至约 100 微米的平均粒径。这里与本说明书和权利要求书中的其他地方一样,数值可以

被组合以形成新的和并未揭示的范围。

[0105] 所述官能化颗粒可具有从约 $20\text{m}^2/\text{g}$ 至约 $1200\text{m}^2/\text{g}$ 的表面积；从约 $50\text{m}^2/\text{g}$ 至约 $1000\text{m}^2/\text{g}$ ；甚至从约 $100\text{m}^2/\text{g}$ 至约 $500\text{m}^2/\text{g}$ 。在一个实施方案中，所述官能化颗粒具有从约 $20\text{m}^2/\text{g}$ 至约 $500\text{m}^2/\text{g}$ 的表面积。这里与本说明书和权利要求书中的其他地方一样，数值可以被组合以形成新的和并未揭示的范围。

[0106] 通过本文描述的任何方法形成的所述官能化颗粒可具有从约 10 埃至约 2000 埃的平均孔径；从约 50 埃至约 1500 埃；从约 100 埃至约 1000 埃；甚至从约 250 埃至约 750 埃。此外，所述颗粒可包含约 0.25 微米或更大的大孔；甚至 0.5 微米或更大。

[0107] 本发明的各方面可参照以下实例被进一步理解。所述实例旨在说明本发明的各方面或各实施方案，且不在限制本发明。

[0108] 实施例

[0109] 氨基甲酸酯连接前体材料的制备

[0110] 聚乙二醇甲基醚的(3-(三乙氧基甲硅烷基))丙基氨基甲酸酯(3-(triethoxysilyl)propyl urethane of polyethylene glycol methyl ether)如下制备。350 克的 350MW PEG 甲基醚进入含有约 1796 克 THF 的反应器。加入 66.95 克二丁基锡二月桂酸酯催化剂。加入 272 克 A35 (Momentive, 异氰酸酯丙基三甲氧基硅烷)至所述反应器中。所述反应在 75°C 下，总回流至少 24 小时下进行。在所述反应完成时，通过在正常沸点温度热去除所述 THF。

[0111] 图 2 是将 PEGME 与所述氨基甲酸酯前体材料比较的 ATR-FTIR 光谱。如图 2 所示，所述氨基甲酸酯前体材料具有在约 1718cm^{-1} 的光谱带，其表示氨基甲酸酯键。

[0112] 具有表面硅醇基的二氧化硅颗粒的制备

[0113] 在近球形颗粒的制备中，将正硅酸甲酯以可控的方式加入含有丁醇或任何高级醇如戊醇等和酸催化剂如 HCl 或其他无机酸，和其他合适的有机酸如乙酸和天冬氨酸的溶液中。所述反应在绝热条件下进行并允许达到最大放热。在所述 TMOS 加入完成后，所述反应允许平衡至 30°C 。将表面活性剂如叔戊醇和环己烷加入并平衡 20 分钟左右。一旦平衡，然后将所述前体加入含有大部分水，一些醇类如丁醇和非离子型表面活性剂如聚乙二醇的反应器中。所述颗粒的尺寸可通过混合或通过聚乙二醇的量和分子量来控制。而且，在所述前体加入完成后，加入更多丁醇以为所述颗粒提供稳定性。所述颗粒尺寸也通过改变搅拌速度来控制。

[0114] 制备所述颗粒的前体材料由 127 克丁醇，45.23 克水和 1.606 克浓盐酸制备。对此，将 TMOS 在 3.58 克/分钟下加入。需要的总 TMOS 是 390.3 克。使所得反应混合物平衡至 30°C 。平衡后，将 188.3 克叔戊醇(2-甲基-2-丁醇)和 107.6 克环己烷加入所述前体反应器中。

[0115] 所述颗粒在另一个含有 873 克水，195 克 8% (w/w) 的 PEG1500 (MW) 和 98 克丁醇的反应器中生成。将从所述先前制备的前体以 11.62 克/分钟的速率加入其(颗粒反应器)。所述颗粒反应器的温度保持在 52°C 。在前体加入结束时，将 313.6 克丁醇加入，且使所得混合物平衡至 52°C 。

[0116] 所述颗粒形成通过 0.5% 氢氧化铵的可预调加入而增强。下表提供可预调碱加入，其在图 3(光学显微镜)和图 4(SEM 图)中给出粒径分布。

[0117]

颗粒反应器			碱加入	
时间	温浴	反应器温度 (℃)	碱加入开始时间	定时碱加入
3:53:00	56	52.4	0:00:00	无

[0118]

3:58:00	56	50.9	0:05:00	无
4:11:00	56	51.3	0:19:00	碱加入
4:23:00	56	52.3	0:31:00	30 秒 碱
4:29:00	56	53.3	0:41:00	30 秒 碱
4:39:00	56	52.3	0:49:00	30 秒 碱
4:47:00	56	52.1	0:58:00	30 秒 碱
4:56:00	56	51.8	1:05:00	30 秒 碱
5:03:00	56	51		无
5:11:00	56	51.2		无
5:15:00	56			无
5:25:00	56			无
5:36:00	56	52.6		无
5:55:00	56	52.1		无
6:06:00	56	52.4	129:00.0	无
6:18:00	56	52.3		无
6:29:00	56	53.2		无
6:41:00	56	51.7		无
6:53:00	56	53.4	180:00.0	无
7:05:00	56	53.2	3:15:00	10 秒 碱
7:13:00	56	53		无
7:29:00	56	53.1	3:43:00	10 秒 碱
7:41:00	56	53.4		无
7:53:00	56	52.8		无
9:08:00	56		147:00.0	无
9:20:00	56		5:31:00	10 秒 碱
9:29:00	56			无
9:35:00	56		5:45:00	30 秒 碱
9:43:00	56			无
9:49:00	56	53.1	5:58:00	30 秒 碱

[0119]

9:56:00	56			无
10:03:00	56		6:10:00	在 2 分钟间隔 30 秒加入
10:08:00	56	51.5		在 2 分钟间隔 30 秒加入
10:16:00	56		6:23:00	在 2 分钟间隔 30 秒加入
10:21:00	56	53.4		在 2 分钟间隔 30 秒加入
10:29:00	56		6:40:00	在 5 分钟间隔 2 分钟加入
10:38:00	56	53.1		结束

[0120] 然后,所述二氧化硅颗粒浆料去除有机物,用丙酮洗涤并然后使用旋转蒸发器去除水。图 1 提供通过上述合成制备的典型材料的 ATR FTIR(HGS E122111),其通过在 952cm^{-1} 伸缩显示显著的硅醇基,(主要是表面与已煅烧的可比的二氧化硅材料)。图 3 和 4 是光学和 SEM 图,分别为在本实例中得到的颗粒。

[0121] 向二氧化硅颗粒接枝 PEGME-IPTES

[0122] PEG 化二氧化硅通过向所述二氧化硅颗粒接枝所述 PEGME-IPTES 如下形成:将 50g 所述 PEGME-IPTES 前体加入含 50 克所述二氧化硅颗粒,0.5 克普朗尼克 (Pluronic) 和 50 克环己烷的溶液中。所述混合物在 80°C 下,在 400rpm 搅拌下反应。将包含 1.5% NH_4OH 溶液的碱溶液加入以控制所述混合物的 pH。图 5 是所述 PEG 接枝材料的 ATR-FTIR。在本实例中,仍然有大量的残留硅醇基,其表明所述 PEG 氨基甲酸酯前体的浓度可增大以进一步涂覆或官能化所述二氧化硅表面。

[0123] 从 PEGME-IPTES 直接形成 PEG 化二氧化硅

[0124] 向包含 1323.3 克, 80°C 的水的反应器中以 11.94 克/分钟的速率加入 198.8 克环己烷,1 克普朗尼克 (Pluronic) 2000 (MW),198.5 克异氰酸酯丙基三乙氧基硅烷-PEG 甲基醚 350 (MW)。所述反应混合物在全回流下以 200RPM 混合 2 小时。对于颗粒形成,将碱如浓度为 1.5% 的氢氧化铵以 4 克/分钟加入,直到 pH 达到 6.5。图 6 示出了具有指示 PEGME 水凝胶二氧化硅的光谱带的 ATR-FTIR 光谱。图 7 是示出通过所述直接合成法形成的所述颗粒的光学显微镜。

[0125] 本发明的实施方案如上所述,并且,显然,其他人在阅读和理解本说明书后将会想到修改和变化。本发明和任何权利要求旨在包括所有的修改和变化,只要它们落入所述权利要求或其等同物的范围之内。

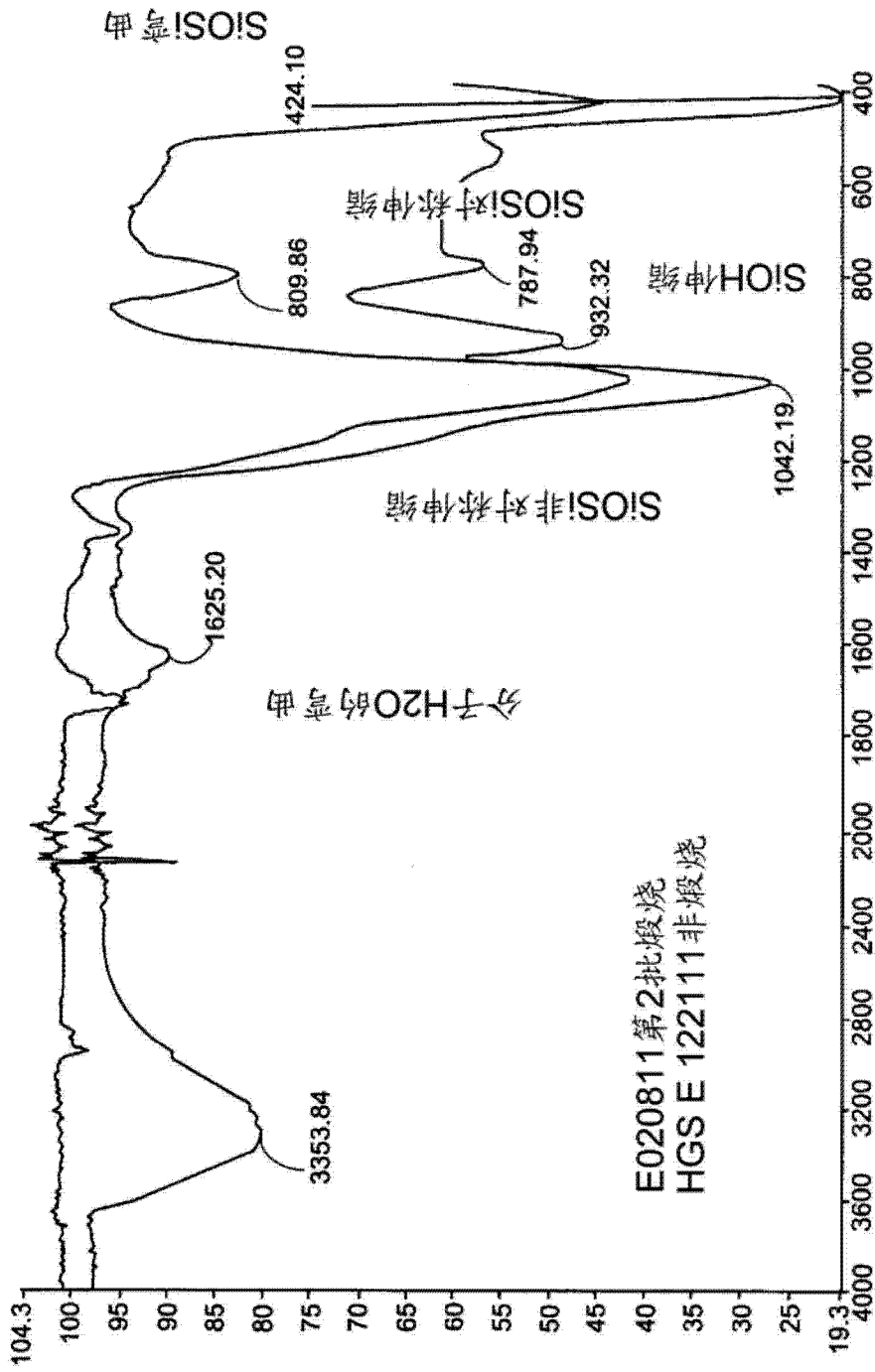


图 1

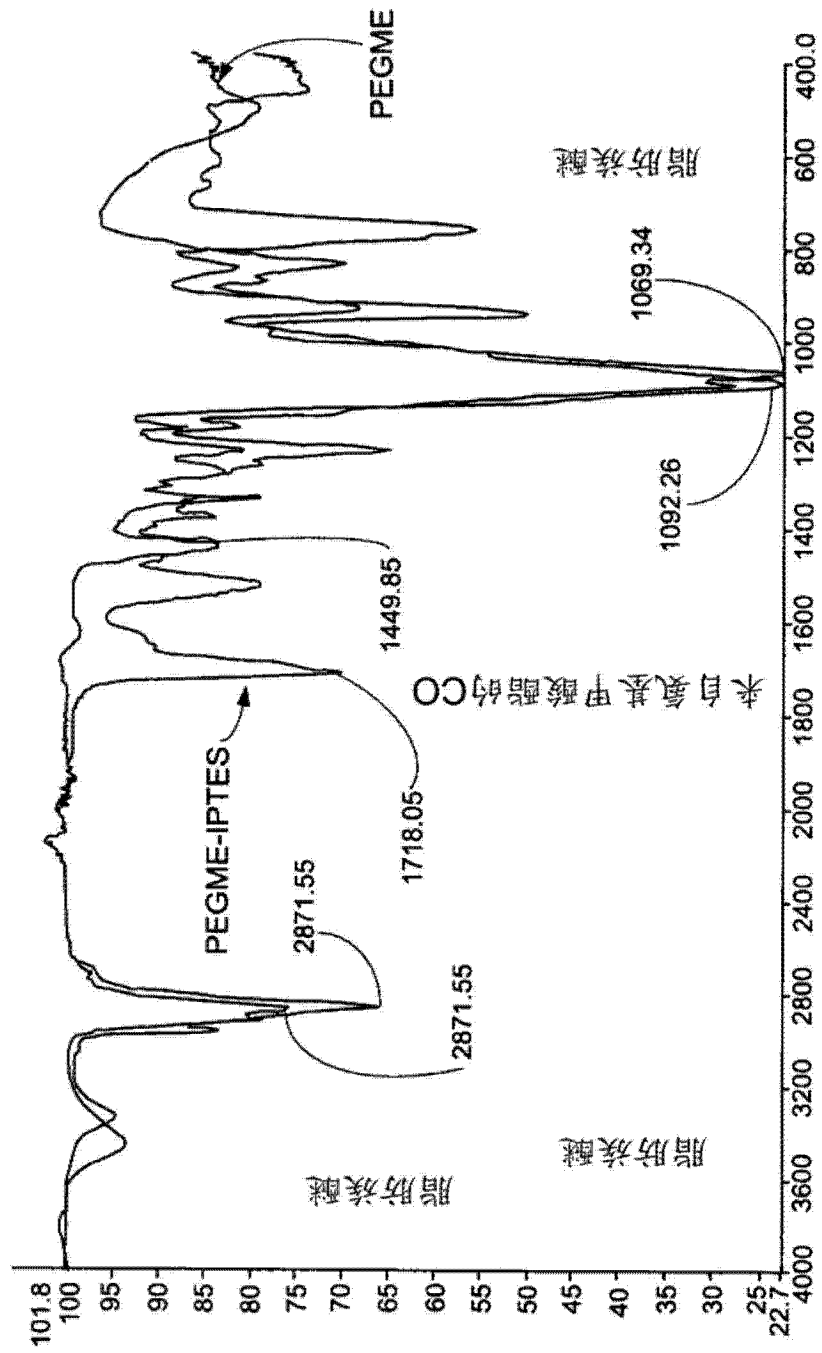


图 2

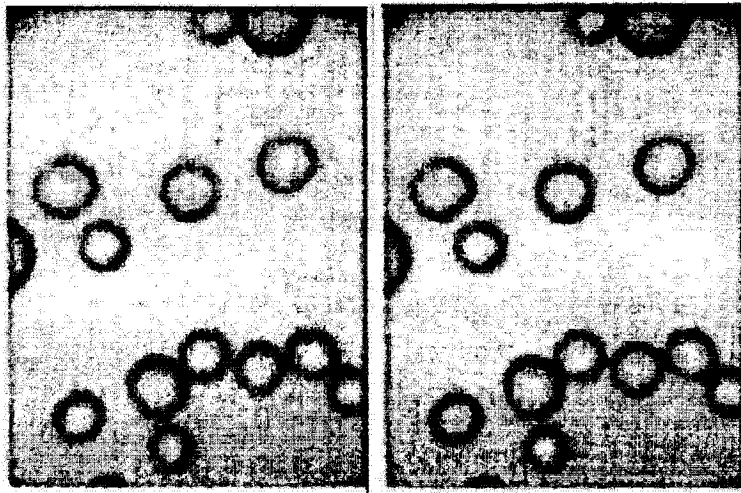


图 3

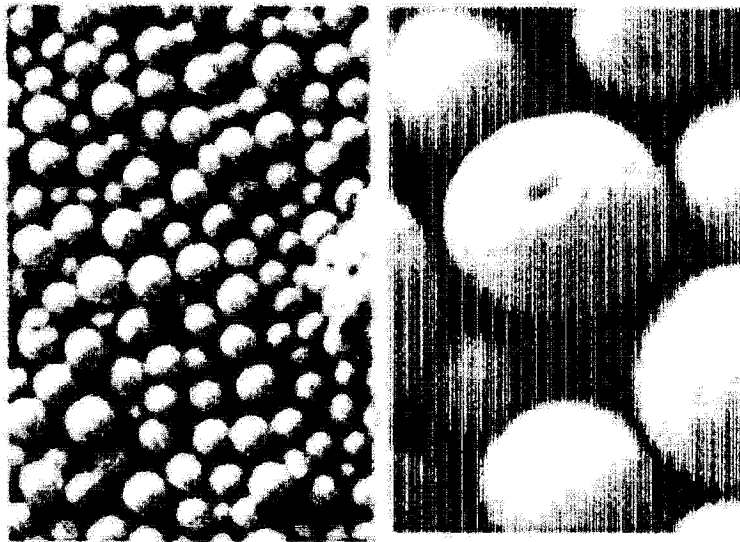


图 4

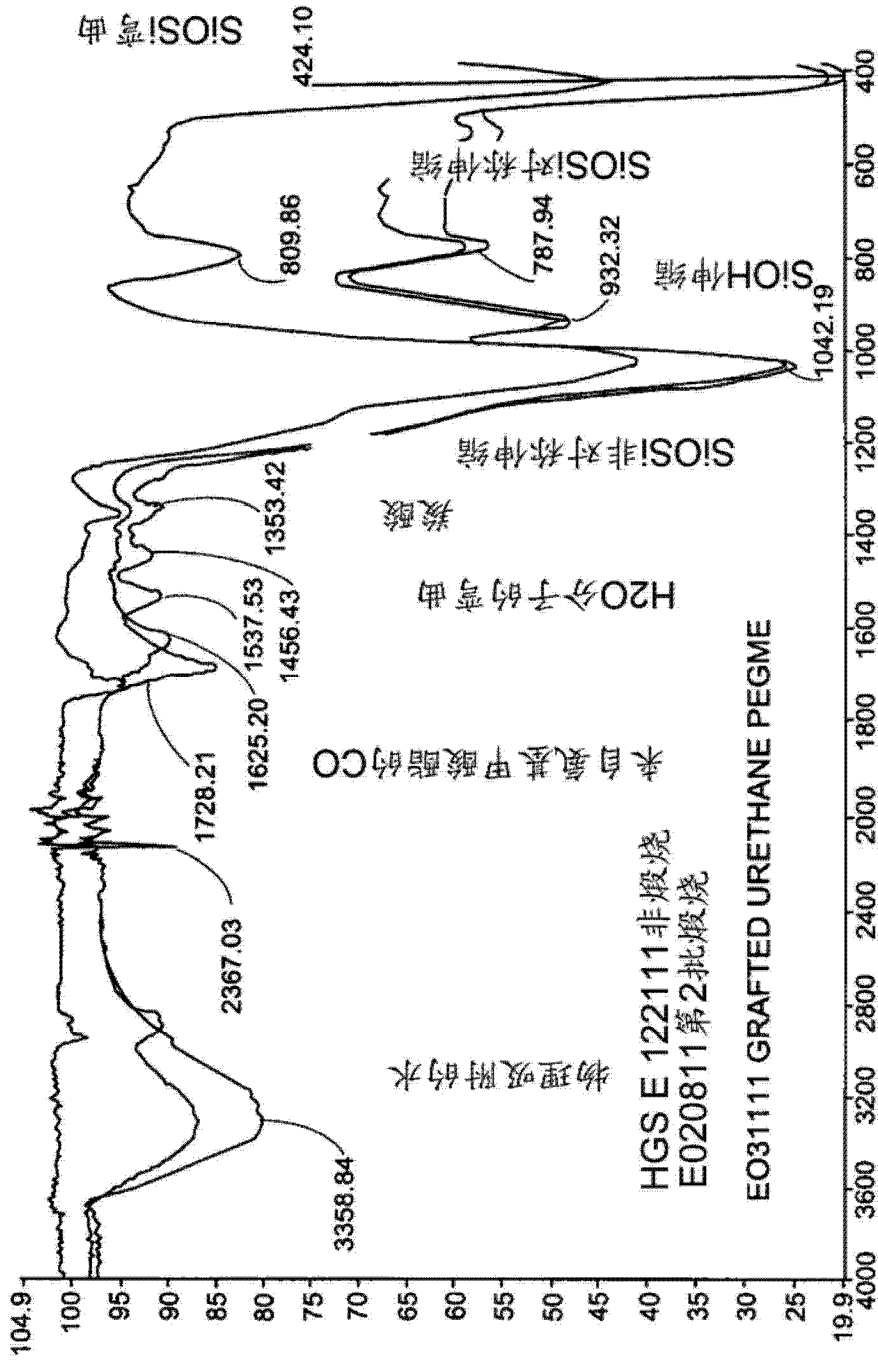


图 5

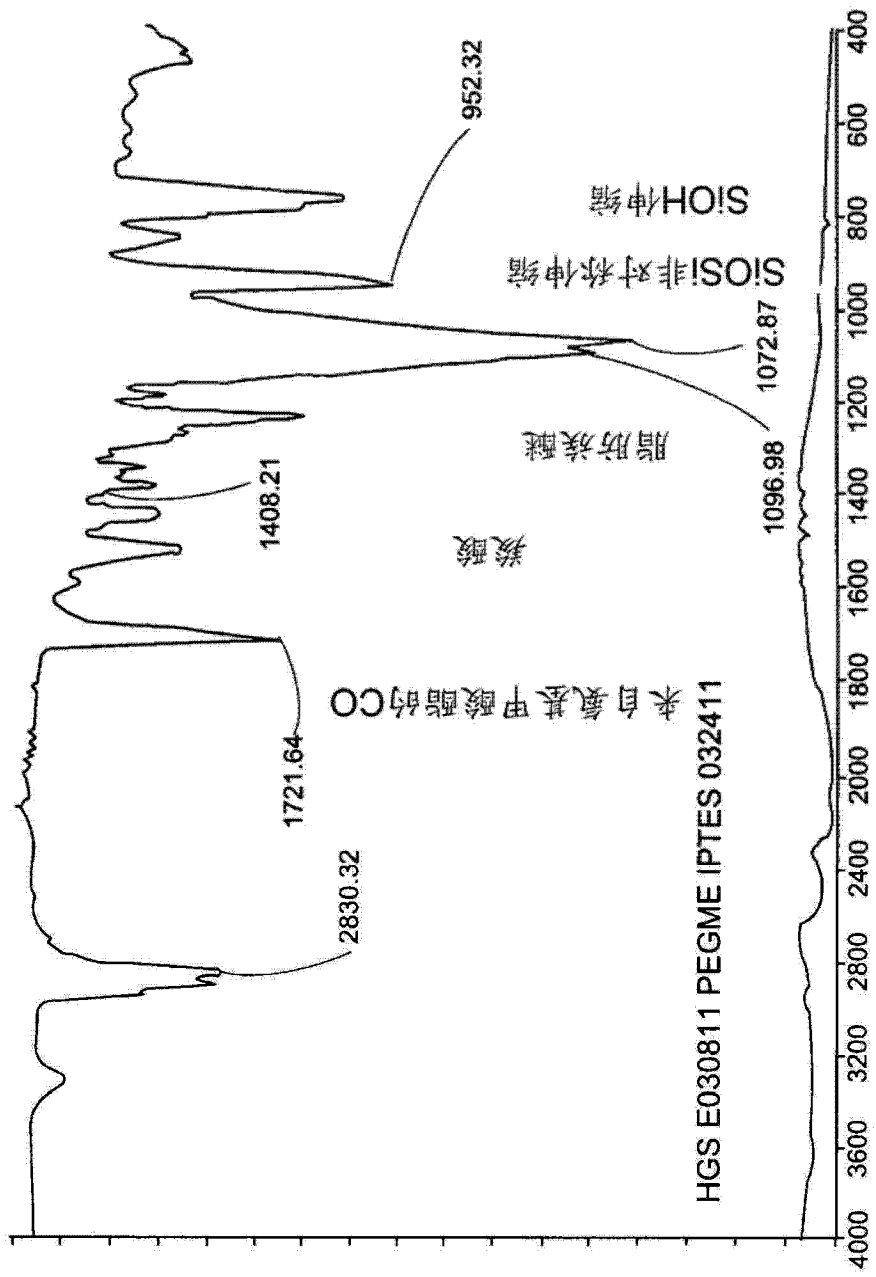


图 6



图 7