

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4511637号  
(P4511637)

(45) 発行日 平成22年7月28日(2010.7.28)

(24) 登録日 平成22年5月14日(2010.5.14)

(51) Int.Cl.

F I

C O 1 B 39/02 (2006.01)  
 B O 1 D 71/02 (2006.01)  
 C O 1 B 33/12 (2006.01)  
 C O 1 B 37/02 (2006.01)

C O 1 B 39/02  
 B O 1 D 71/02  
 C O 1 B 33/12 Z  
 C O 1 B 37/02

請求項の数 16 (全 25 頁)

(21) 出願番号 特願平9-532292  
 (86) (22) 出願日 平成9年3月13日(1997.3.13)  
 (65) 公表番号 特表2000-507909(P2000-507909A)  
 (43) 公表日 平成12年6月27日(2000.6.27)  
 (86) 国際出願番号 PCT/EP1997/001267  
 (87) 国際公開番号 W01997/033684  
 (87) 国際公開日 平成9年9月18日(1997.9.18)  
 審査請求日 平成16年2月26日(2004.2.26)  
 (31) 優先権主張番号 9600970-9  
 (32) 優先日 平成8年3月14日(1996.3.14)  
 (33) 優先権主張国 スウェーデン(SE)

(73) 特許権者 595087772  
 エクソンモービル ケミカル パテンツ  
 インコーポレイテッド  
 アメリカ合衆国 ニュージャージー州 O  
 7036 リンデン イースト リンデン  
 アベニュー 1900  
 (74) 代理人 100059959  
 弁理士 中村 稔  
 (74) 代理人 100067013  
 弁理士 大塚 文昭  
 (74) 代理人 100084009  
 弁理士 小川 信夫  
 (74) 代理人 100084663  
 弁理士 箱田 篤

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 モレキュラーシーブフィルムの調製方法

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

基材上に1000nm未満の厚みのモレキュラーシーブフィルムを含む構造体の調整方法であって、

a) 下記の工程(i)~(iii)により、モレキュラーシーブフィルムの成長の核を形成することができる100nm未満の大きさのモレキュラーシーブ微結晶を含む単層を基材に付着させ、

(i) 表面電荷を有するモレキュラーシーブの不連続微結晶を含む分散液を調製し、

(ii) 分散液中の不連続微結晶の電荷と反対である表面電荷を有する基材を選択または調製し、

(iii) 基材をモレキュラーシーブの不連続微結晶を含む分散液と接触させ、その結果、モレキュラーシーブの不連続微結晶を基材に単層として引きつけ、付着させること、

b) モレキュラーシーブ合成溶液を生成し、

c) 前記モレキュラーシーブ微結晶を含む単層を有する基材をモレキュラーシーブ合成溶液と接触させ、モレキュラーシーブを水熱成長させて、モレキュラーシーブ微結晶を含む単層を該構造体に導入するモレキュラーシーブフィルムを基材上に形成することを含むことを特徴とするモレキュラーシーブフィルムを含む構造体の調製方法。

## 【請求項 2】

モレキュラーシーブがゼオライトもしくは微孔質金属ケイ酸塩または金属リン酸塩である請求項1に記載の方法。

## 【請求項 3】

モレキュラーシーブがシリカライト、ヒドロキシソーダライト、Ti-シリカライト、モルデナイトまたはゼオライト A、        、L、X、Y、ZSM-5、ZSM-2、ZSM-11、ZSM-22もしくは SAPO-34 の一種である請求項 1 又は 2 に記載の方法。

## 【請求項 4】

基材が、シリコン、シリカ、酸化アルミニウム、ケイ酸アルミニウム、二酸化チタン、二酸化ジルコニウム、または金属を含む非多孔質基材である請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の方法。

## 【請求項 5】

基材が、シリカ、ジルコニア、チタニア、酸化アルミニウム、ケイ酸アルミニウム、金属または有機ポリマーを含む多孔質基材である請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の方法。

10

## 【請求項 6】

基材が無機繊維または有機繊維である請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の方法。

## 【請求項 7】

基材を前処理する請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の方法。

## 【請求項 8】

基材をカップリング剤により前処理する請求項 7 に記載の方法。

## 【請求項 9】

基材を電荷反転する請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の方法。

## 【請求項 10】

電荷反転を陽イオンポリマーを含む溶液との基材の接触により行う請求項 9 に記載の方法。

20

## 【請求項 11】

微結晶を電荷反転する請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の方法。

## 【請求項 12】

微結晶がコロイドモレキュラーシーブである請求項 1 ~ 11 のいずれか 1 項に記載の方法。

## 【請求項 13】

コロイドモレキュラーシーブ微結晶が 10 ~ 100nm の粒子サイズを有する請求項 12 に記載の方法。

30

## 【請求項 14】

単層が、それらの隣の微結晶の一つ以上と接触しているモレキュラーシーブ微結晶から本質的になる請求項 1 ~ 13 のいずれか 1 項に記載の方法。

## 【請求項 15】

合成溶液が透明である請求項 1 ~ 14 のいずれか 1 項に記載の方法。

## 【請求項 16】

モレキュラーシーブの単層を含む基材をスチーム中で焼成する請求項 1 ~ 15 のいずれか 1 項に記載の方法。

## 【発明の詳細な説明】

本発明は種々の基材上にモレキュラーシーブフィルムを調製する方法に関する。このような薄いフィルムで被覆された基材は膜分離、センサー技術、触媒反応、電気化学、エレクトロニクス並びに強化ポリマー充填剤の分野にそれらの用途がある。

40

モレキュラーシーブは、それらが 2-20  $\text{\AA}$  の範囲の良く特定されたサイズの細孔を有する微孔質材料であることを特徴としている。無機及び有機の両方の殆どの分子（気相中または液相中を問わない）は室温でこの範囲内にある寸法を有する。それ故、好適な細孔サイズを有するモレキュラーシーブの選択は選択的吸着による混合物からの分子の分離を可能にし、それ故、“モレキュラーシーブ”という名称を有する。未帯電種の選択的吸着及び選択的分離とは別に、モレキュラーシーブの良く特定された細孔系は帯電種の選択的イオン交換及び選択的触媒反応を可能にする。後者の二つの場合には、微小細孔構造以外の重要な性質は、例えば、イオン交換能、比表面積及び酸性度である。モレキュラーシーブは、

50

例えば、それらの化学組成及びそれらの構造特性に従って種々のカテゴリーに分類し得る。商業上重要なモレキュラーシーブのグループはゼオライトを含むグループであり、これらは結晶性ケイ酸アルミニウムとして特定される。別の重要なカテゴリーは、それらがアルミニウムを含まない（またはごく少量を含む）という事実以外はゼオライトに構造上似ている金属ケイ酸塩のカテゴリーである。モレキュラーシーブの優れた総説が“Molecular Sieves - Principles of Synthesis and Identification” (R.Szostak, Van Reinhold, New York, 1989) に示されている。

選択的膜分離方法は、一部、それらが現在使用されている分離方法と較べて潜在的に有効かつ経済的に有利であるという事実、また一部、それらが現在利用可能な技術では実施できない新しい分離の可能性を開拓するかもしれないという事実のために、かなりの関心をひいていた。また、改良された選択性を有する触媒膜リアクター及び化学センサーの開発にかなりの関心がある。種々の用途における膜の使用と関連する制限は主として膜それ自体によるものである。現在利用可能な膜材料の性能は一般に能力、選択性、熱的性質及び機械的性質並びに耐生分解性に関して最適には到らない。重大な改良がゼオライトをベースとする膜で得られることが知られている。

モレキュラーシーブ材料のみからなる膜が知られており、種々の特許及び刊行物に報告されている。Suzuki (欧州特許出願第180200号 (1986)) はゲルコートを基材に適用し、続いてゲルコートの水熱処理によりゼオライトフィルムを形成することによるゼオライト膜の調製方法を記載している。別法 (米国特許第4699892号 (1987)) では、基材が最初に合成ゲルで含浸され、続いてこれが水熱合成条件下でゼオライトに変換される。米国特許第4800187号 (1989) は、これらのゼオライトフィルムが基材表面を活性シリカと反応させることにより調製される方法を記載している。

国際出願WO 94/25151において、必要により結晶性モレキュラーシーブの連続の粒子を含む支持された無機層が付着され、その平均粒径は20nmから1  $\mu$ mまでの範囲である。支持体は多孔質であることが有利である。支持体の細孔が、それらが有効に密閉される程度に覆われ、かつ支持体が連続である場合、モレキュラーシーブ膜が生じる。このような膜は、それらが所望により触媒反応及び分離を同時にを行い得るという利点を有する。この先願の製品は多くの分離方法に有効であるが、層の結晶は規則的ではなく、その結果、膜中の物質の拡散が粒界により妨げられ、結晶間のボイドが選択性に影響する。

国際出願PCT/EP93/01209、及びWO 96/01687として公開されたPCT/US95/08514はモレキュラーシーブ層の製造のための基材に付着された核形成層の使用を記載している。これらの核形成層は比較的厚く、不規則であり、モレキュラーシーブ層が比較的厚い。

WO 96/01685として公開された国際出願PCT/US95/08511において、モレキュラーシーブ層が核形成層を使用しないで合成される。得られるモレキュラーシーブ層は2  $\mu$ mから100  $\mu$ mまでと比較的厚い。この方法は基材との界面でモレキュラーシーブの比較的低い密度を有するモレキュラーシーブ層を生じる。

更に、かなりの関心が種々の型のポリマー及びプラスチックと組み合わせて主として無機繊維材料からなる新規かつ改良された複合材料の開発について示されていた。複合材料の有利な機械的性質を得るために、繊維とポリマーの間で相溶性を確実にし、適当な場合には最良の化学結合を生じるように努力がなされている。無機繊維について、これは好適なカップリング剤、即ち、それらが繊維及びポリマーの両方に対し強いアフィニティを有する官能基を含むという事実を特徴とする化合物を使用することにより達成し得る。幾つかの方法がこの目的を達成するために開発されていた。また、或る型の無機モレキュラーシーブが有機化合物、例えば、ポリマーの製造に使用されるモノマーに対し強いアフィニティを示すことが知られており、またモレキュラーシーブで被覆された繊維はポリマーマトリックス中で充填剤として使用される場合に強化特性を付与し得ることが知られている。

連続モレキュラーシーブフィルムを当業界で知られている技術で調製することが可能である。しかしながら、このようなフィルムは1-10  $\mu$ mより大きい低い厚さの限界範囲を有する寸法を有し、その正確な限界は使用されるモレキュラーシーブの型に依存する。現在利

10

20

30

40

50

用できる技術で更に薄いフィルムを調製しようとする試みは現在の適用分野における非常に制限された用途の不連続フィルムをもたらす。例えば、分離用の従来技術のモレキュラーシーブ構造では、構造のフラックス制限特性の存在のために膜中の物質の流れに制限があり、かつ/または膜中に欠陥があり、これらが膜中の非選択的通路の原因となる。しかしながら、このようなフィルムが幾つかの潜在用途で与える技術上の利点のために、更に薄いフィルムを調製しようとする努力がなされている。しかしながら、非常に薄い膜に移動する時に、このような問題が複合される。上記の幾つかの従来技術は基材との界面で低密度の膜構造を与え、これは厚い膜の使用または膜の広範囲の修復のみにより解消し得る。分離方法における膜としてのモレキュラーシーブフィルムの使用について、膜フラックスは主としてフィルムの厚さにより影響される。膜が薄い程、フラックスは高い。化学センサーとしての用途について、応答時間が主に重要である。所定のモレキュラーシーブについて、応答時間はフィルムの厚さを減少することにより短縮される。触媒方法において、触媒中の種の制限された拡散輸送のための低い反応速度を回避することについて努力が向けられている。モレキュラーシーブが活性相である触媒膜リアクターでは、フィルムの厚さが減少されるにつれて、細孔拡散に対する抵抗が低下される。

10

亀裂のない無機材料の薄いフィルムを製造することがしばしば望ましく、殆どの場合にこれが前提条件である。無機材料の薄いフィルムを調製するために、亀裂及び大きい孔のないフィルムを有することが意図される用途における使用についてしばしば望ましく、多くの場合に必要とされる。現在利用できる技術では、製造直後及び高温への暴露後の両方で亀裂のないゼオライトフィルムを製造することが困難である。

20

既知技術による多孔質基材上のモレキュラーシーブフィルムの形成による膜の製造と関連する別の問題は、この細孔系中のモレキュラーシーブ材料の付着のための基材細孔系のブロッキングであり、有効に厚いフィルムをつくらせる。

既知技術による基材上のモレキュラーシーブフィルムの製造と関連する更に別の問題は、実際に多数のモレキュラーシーブを合成するのに必要とされる条件が苛酷であり、その結果、基材が溶解または侵食されるという事実により、可能な基材/モレキュラーシーブ組み合わせの数が制限されることである。

複合材料中の繊維の使用またはポリマー及びプラスチック中の充填剤としての使用による問題はポリマーと充填剤の間の相溶性の低い程度であり、最終的に不十分な機械的性質を有する材料をもたらす。しかしながら、この相溶性の問題は既知技術を使用することにより全部または一部解消し得るが、かなり増大された製造コストを犠牲にしてのみ解消される。

30

本発明は基材上のモレキュラーシーブフィルムを調製するための既知方法と関連する問題の回避手段を提供し、基材上のモレキュラーシーブフィルム、特に非常に薄いフィルムの新規な調製方法を記載する。

本発明の目的はモレキュラーシーブフィルムを調製するのに使用される既知方法と関連する欠点を回避し、この型の特に非常に薄い連続フィルムを調製することを可能にする新規な方法を提供することである。本発明の別の目的はモレキュラーシーブ材料をこれらの細孔に付着することにより基材細孔を同時にブロックしないで多孔質基材の表面に非常に薄いモレキュラーシーブフィルムを付着する方法を開発することである。本発明の更に別の目的は当該モレキュラーシーブを合成するのに通常使用される条件下でおそらく溶解または侵食される基材上で非常に薄いモレキュラーシーブフィルムを調製することが可能である方法を開発することである。また、本発明の目的は調製直後及び熱処理後の両方で亀裂のない非常に薄いモレキュラーシーブフィルムの調製方法を開発することである。

40

本発明の更に別の目的は調製された非常に薄いモレキュラーシーブフィルムを平らな基材及び繊維状基材の両方に適用することができることである。

本発明はモレキュラーシーブフィルム、特に非常に薄いフィルムの調製方法に関するものであり、この方法において不連続のモレキュラーシーブ微結晶が支持体の表面に結合されてモレキュラーシーブ微結晶を含む単層を形成し、続いてこれがモレキュラーシーブの連続フィルムに成長させられる。

50

本発明の方法の主要局面は主成分として好適な支持体上にモレキュラーシーブ微結晶を含む単層を含む中間生成物の形成である。

それ故、本発明は第一局面において

a) 基材と、その上に付着された

b) モレキュラーシーブ微結晶を含む単層

とを含むモレキュラーシーブ単層構造体を提供する。

本発明に係る単層という用語は基材に付着された実質的に同じ平面にある微結晶を含む層を意味するものと解される。微結晶及び存在する場合のその他の物質は密に充填されて古典的単層を与え得る。また、微結晶及び存在する場合のその他の物質は密に充填されず、それ故、準単層(sub-monolayer)として存在する。必要とされる正確な充填密度はモレキュラーシーブ微結晶及びこれらの微結晶から成長される所望のモレキュラーシーブフィルム

10

の性質に或る程度依存する。単層中の微結晶の充填密度はいずれにしてもモレキュラーシーブフィルムの薄い層が層から成長されることを可能にするようなものであるべきである。微結晶が単層中で不十分な密度である場合、稠密なモレキュラーシーブフィルムを確保するためのこのような単層からのモレキュラーシーブフィルム結晶の成長は厚いモレキュラーシーブフィルムを与えるようなものであろう。

本発明は第二の局面においてモレキュラーシーブ微結晶を含む単層構造体の調製方法を提供するものであり、その方法は

a) 表面電荷を有するモレキュラーシーブの不連続微結晶を含む分散液を調製し、

b) 分散液中の不連続微結晶の電荷と反対である表面電荷を有する基材を選択または調製し、

20

c) 基材をモレキュラーシーブの不連続微結晶を含む分散液と接触し、その結果、モレキュラーシーブの不連続微結晶を基材に引きつけ、単層として付着することを特徴とする。本発明は第三の局面においてモレキュラーシーブフィルムを含む構造体の調製方法を提供するものであり、その方法は

a) モレキュラーシーブフィルムの成長の核を形成することができるモレキュラーシーブ微結晶を含む単層を基材に付着し、

b) モレキュラーシーブ合成溶液を生成し、

c) a) とb) を接触させ、モレキュラーシーブを水熱成長させて基材上にモレキュラーシーブフィルムを形成することを特徴とする。

30

本発明は第四の局面において支持体と結晶性モレキュラーシーブを含むフィルムとを含む構造を提供するものであり、そのモレキュラーシーブフィルムはモレキュラーシーブ微結晶を含む単層をその構造内に組込んでいる。

本発明は非常に薄いモレキュラーシーブフィルムの製造に特に適している。非常に薄いフィルムという用語は2  $\mu\text{m}$ 未満、理想的には1  $\mu\text{m}$ 未満、好ましくは0.25  $\mu\text{m}$ 未満、最も好ましくは0.1  $\mu\text{m}$ 未満の厚さを有するフィルムを意味する。

本発明に関して使用される微結晶という用語は500nm未満、好ましくは200nm未満のサイズを有するモレキュラーシーブ結晶を表し、その結晶構造はX線回折により同定し得る。

WO 94/05597として公開された国際出願PCT/SE93/00715(その教示が参考として本明細書に含まれる)は、本発明の単層構造の調製に使用するのに適した不連続モレキュラーシーブ微結晶のコロイド懸濁液を合成することが可能である方法を記載している。ゼオライトまたは結晶性微孔質金属ケイ酸塩の如きモレキュラーシーブは一般に良く特定された組成を有するケイ酸塩溶液の水熱処理により合成される。この組成、並びに合成パラメーター、例えば、温度、時間及び圧力が得られた生成物の型及び結晶形状を決定する。

40

本発明における使用に適したモレキュラーシーブ微結晶として、約10 から1  $\mu\text{m}$ までのサイズを有する微結晶であるナノ結晶性(nanocrystalline)ゼオライトが挙げられる。ナノ結晶性ゼオライトは、例えば、WO 93/08125として公開されたPCT-EP92-02386に示された方法(その教示が参考として本明細書に含まれる)または当業者に知られているその他の方法に従って調製し得る。コロイドサイズの粒子は50~10,000 であり、不連続粒子の安定な分散液または溶液を生成する。コロイド粒子は250~5,000 であることが好まし

50

く、1000 未満であることが最も好ましい。5000 未満のサイズを有するコロイドゼオライトが容易に得られる。焼成後に、ゼオライトはナノ結晶性またはコロイドサイズのゼオライトであろう。使用し得る代表的なモレキュラーシーブ（ゼオライト）として、構造型 AFI、AEL、BEA、CHA、EUO、FAU、FER、KFI、LTA、LTL、MAZ、MOR、MEL、MTN、MTT、MTW、OFF、TON（ゼオライト X 及びゼオライト Y を含む）ゼオライト 及び特に MFI ゼオライトのモレキュラーシーブが挙げられるが、これらに限定されない。30 より大きいケイ素対アルミニウム比を有する MFI ゼオライトが使用され、アルミニウムを含まない組成物を含む。300 より大きい Si/Al 比を有する MFI ゼオライトが本明細書中シリカライト（silicalite）と称される。上記材料の幾つかは、真のゼオライトではないが、文献に頻繁にこのようなものと称され、ゼオライトという用語は本明細書中でこのような材料を含むように広義で使用される。

10

支持体に有利に適用されるモレキュラーシーブ微結晶を生成するための合成混合物は国際出願 WO93/08125 に記載された方法により有利に調製される。その方法では、合成混合物はシリカ源の実質的に完全な溶液を生じるのに十分な割合のシリカ源と有機構造誘導剤の水溶液を沸騰させることにより調製される。有機構造誘導剤（使用される場合）は塩基の形態、特に水酸化の形態、または塩、例えば、ハロゲン化物、特に臭化物の形態で合成混合物に有利に導入される。塩基及びその塩の混合物が、所望により、または必要により、使用されて混合物の pH を調節し得る。

その他の好適なモレキュラーシーブ微結晶は PCT/EP96/03096、PCT/EP96/03097 及び PCT/EP96/0309698 に記載された方法により調製されてもよく、これらの開示が参考として本明細書に含まれる。

20

構造誘導剤は、例えば、テトラメチルアンモニウム（TMA）、テトラエチルアンモニウム（TEA）、トリエチルメチルアンモニウム（TEMA）、テトラプロピルアンモニウム（TPA）、テトラブチルアンモニウム（TBA）、テトラブチルホスホニウム（TBP）、トリメチルベンジルアンモニウム（TMBA）、トリメチルセチルアンモニウム（TMCA）、トリメチルネオペンチルアンモニウム（TMNA）、トリフェニルベンジルホスホニウム（TPBP）、ビスピロリジニウム（BP）、エチルピリジニウム（EP）、ジエチルピペリジニウム（DEPP）の水酸化物または塩であってもよく、または置換アゾニアビスクロオクタン、例えば、メチルもしくはエチル置換キヌクリジンもしくは 1, 4 - ジアゾニアビスクロ - (2, 2, 2) オクタン、1, 6 - ジアミノヘキサン、1, 8 - ジアミノオクタン、またはクラウンエーテルがまた使用されてもよい。

30

好ましい構造誘導剤は TMA、TEA、TPA 及び TBA の水酸化物及びハロゲン化物である。

本発明の単層は付加的な材料、例えば、シリカ及び / または金属酸化物；金属粒子；金属酸化物及び / またはシリカと一緒に金属粒子を更に含んでもよい。単層はナノ結晶性もしくはコロイドのゼオライトまたは金属酸化物とナノ結晶性もしくはコロイドのゼオライトの混合物もしくはナノ結晶性もしくはコロイドのゼオライトとコロイド金属の混合物から形成されてもよい。ナノ結晶性もしくはコロイドのゼオライトまたはナノ結晶性もしくはコロイドゼオライトと金属酸化物の混合物が単層を形成するのに使用されることが好ましい。単層が調製される金属酸化物はゾル - ゲル処理から調製されたコロイド金属酸化物または重合体金属酸化物である。本発明のこの局面において、ここに使用し得る金属酸化物はコロイドアルミナ、コロイドシリカ、コロイドジルコニア、コロイドチタニア及びゾル - ゲル処理から調製された重合体金属酸化物並びにこれらの混合物からなる群から選ばれる。コロイドアルミナが使用されることが好ましい。使用し得るコロイド金属として、銅、白金及び銀が挙げられる。使用される場合、これらの付加的な材料はまた基材に関して必要とされる表面電荷を有する必要がある。

40

コロイドゼオライトと金属酸化物の比を調節することにより、単層上の核形成部位の密度が調節し得る。この密度はその後の水熱合成工程でこの層の上で成長されるゼオライトフィルム形態を調節する。核形成密度が高い程、結晶がモレキュラーシーブフィルム / 基材界面で示すモレキュラーシーブ結晶幅が狭い。核形成密度は微結晶と金属酸化物の相対比率（使用される金属酸化物の量が増加するにつれて密度が減少する）並びに単層中の微

50

結晶のサイズにより調節し得る。こうして、50-10,000 の範囲の微結晶がこの層中に使用される。この層中に使用される微結晶が大きい程、上層中のゼオライト結晶は幅が広いであろう。単層は実質的にモレキュラーシーブ微結晶からなることが好ましく、これらのモレキュラーシーブ微結晶はゼオライト結晶であり、かつ性質がコロイドであり、好ましくは100nm未満であることが最も好ましい。

本発明のモレキュラーシーブフィルムの調製の第一工程は、最終的にモレキュラーシーブフィルムを形成し、その一体部分になる不連続微結晶の一つ以上のほぼ連続の単層の基材表面への結合を伴う。最良の結果を得るために、付着の時点で、微結晶は不連続の物体を形成すべきであり、幾つかの粒子からなる凝集物を形成すべきではない。

有利には、単層中のモレキュラーシーブ微結晶の結晶サイズはせいぜい500nm、好ましくはせいぜい300nm、理想的には10~300nm、20~200nm、最も好ましくは20~120nmの範囲内である。有利には、付加的な粒子（存在する場合）のサイズはモレキュラーシーブ微結晶のサイズと同じか、または近似する。

その方法のこの段階の主要な局面は、単層が付着される基材の選択または調製である。適当な基材の選択は、基材表面が十分に強く、かつ吸着される種の電荷と反対の符号の電荷である表面電荷を有するか、または付与し得ることを想定する。本発明に係るモレキュラーシーブの大半は金属ケイ酸塩であり、これは中性またはアルカリ性の水性懸濁液中で負の電荷を有することを特徴とし得る。表面電荷の大きさは一般に8-12のpH範囲で最高であり、それ故、このpH範囲が微結晶を基材表面に吸着させるのに適している。

モレキュラーシーブの或る型が化学量論過剰のテトラアルキルアンモニウムイオンの存在下で調製される。このような場合、表面の幾つかの型における吸着は、過剰のテトラアルキルアンモニウムイオンが、例えば、アンモニウムイオンにより置換される場合に促進される。これは微結晶懸濁液をアンモニウム形態の有機イオン交換樹脂で充填されたカラムを通過させることにより、またはこのような形態のイオン交換樹脂を微結晶を含む懸濁液に添加し、完全なイオン交換後に、イオン交換樹脂を、例えば、濾過または遠心分離により懸濁液から分離することにより達成し得る。

本発明に使用するための支持体は非多孔質または多孔質であってもよい。非多孔質支持体の例として、ガラス、融解石英、及びシリカ、シリコン、稠密セラミック、例えば、クレー、及び金属が挙げられる。また、基材は、非多孔質基材、例えば、シリコン、シリカ、酸化アルミニウム、ケイ酸アルミニウム、二酸化チタン、二酸化ジルコニウムまたは金属であってもよい。多孔質支持体の例として、多孔質ガラス、焼結多孔質金属、例えば、銅もしくはニッケルまたは貴金属、及び、特に、無機酸化物、例えば、 $\gamma$ -アルミナ、チタニア、アルミナ/ジルコニア混合物、コーゼライト、または本明細書に特定されたゼオライトが挙げられる。また、基材は、多孔質基材、例えば、シリカ、ジルコニア、チタニア、酸化アルミニウム、ケイ酸アルミニウム、金属又は有機ポリマー基材であってもよい。

センサー技術の分野に使用されるために、薄いモレキュラーシーブフィルムによる被覆に主要である基材の例として、固体シリコンウエハ、石英、酸化アルミニウム、ケイ酸アルミニウム及び貴金属が挙げられる。多孔質酸化アルミニウム、シリカ、ケイ酸アルミニウム、焼結金属及びポリマー基材が分離方法のための膜、そして或る程度、触媒膜を調製するのに使用し得る材料の例である。電気化学適用分野及びエレクトロニクス適用分野内では、金属基材及び合金基材が主に重要である。本発明に記載された方法に従って被覆し得る繊維材料の例として、ガラス繊維、セラミック繊維、炭素繊維、グラファイト繊維、セルロース繊維及び種々のポリマー繊維が挙げられる。上記基材の全てが既知方法に従って製造されてもよく、また或る基材が市販されている。

支持体は、例えば、以下に記載されるように、単層付着技術及びフィルム合成技術と適合するあらゆる材料であってもよく、例えば、0.004  $\mu\text{m}$  から100  $\mu\text{m}$  まで、更に有利には0.05  $\mu\text{m}$  から10  $\mu\text{m}$  まで、好ましくは0.08  $\mu\text{m}$  から1  $\mu\text{m}$  まで、最も好ましくは0.08  $\mu\text{m}$  から0.16  $\mu\text{m}$  までの範囲の表面細孔サイズ、そして有利には狭い細孔サイズ分布を有する多孔質

- アルミナであってもよい。支持体は多層にされていてもよい。例えば、支持体の物質移

10

20

30

40

50

動特性を改良するために、単層と接触する支持体の表面領域のみが小さい直径の細孔を有していてもよく、一方、支持体の本体は、層から離れて表面に向かって、大きい直径の細孔を有していてもよい。このような多層支持体の例は細孔サイズ約 $0.08\mu\text{m}$ を有する - アルミナの層で被覆された約 $1\mu\text{m}$ の直径の細孔を有する - アルミナディスクである。

多孔質基材上にフィルムを付着するために、微結晶サイズが基材細孔よりもわずかに大きいように微結晶サイズまたは支持体の多孔度を選択して、基材細孔構造中のフィルムの形成及び基材細孔系のブロッキングを回避することがしばしば有利である。

本発明の薄いモレキュラーシーブフィルムの調製に関係する多くの基材は酸化物であり、または酸化物層で覆われた表面を有し、これは基材がまた関係するpH範囲の水性懸濁液中で負の電荷を有することを意味する。このような場合には、基材表面を負に帯電された微結晶を吸着するのに適するようにするために、それは電荷反転されて正の電荷を得てもよい。このような電荷反転は基材を0.1-4重量%の陽イオンポリマーを含む溶液で処理することにより達成し得る。電荷反転のpH値は、基材及びポリマー化学の両方を考慮した後に選ばれる。しかしながら、陽イオンポリマーは広いpH範囲内で使用し得る。このようなポリマー中の反復単位は主鎖中のヒドロキシル基を有する四級アミンであってもよい。このようなポリマーの例はスウェーデンのアクゾ・ノーベルABにより販売されるペロセル6100であり、これは反復単位 $[\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2]_n^+$ 及び50,000g/モルの分子量を有する水溶性ポリマーである。その他の好適なポリマーが当業界で公知である。

別の、それ程好ましくない方法は基材表面に変えてモレキュラーシーブ微結晶を電荷反転することである。これは、基材を電荷反転するのに使用される方法と同様の既知の方法に従って達成し得る。

或る基材について、それらに満足な表面特性を付与するために、それらをそれらの表面を洗浄し、またはそれらの表面化学を改質することを目的とする一つ以上の前処理工程にかけることが有利であるかもしれない。このような場合には、基材を一つ以上のアルカリ洗浄工程、酸洗浄工程もしくは酸化洗浄工程、またはこのような工程の組み合わせで処理することが有利である。石英及び酸化アルミニウム上のモレキュラーシーブの吸着は薄いシリカ層を付着することを伴う基材の処理によりしばしば促進され、これは吸着が起こる条件下で表面に高いヒドロキシル基密度及び高い表面電荷密度を与える。微結晶付着を増進する別法は、場合によっては、中間の電荷反転とともに、二つ以上の工程で吸着を行うことである。或る基材の型（これは本発明の非常に薄いゼオライトフィルムによる被覆と関係し得る）について、多少完全な微結晶単層を付着するための上記方法は不十分である。何となれば、基材表面に十分に高い表面電荷を得ることが可能ではないからである。このような表面の例は貴金属及び有機ポリマーの大半である。このような場合には、例えば、シラン型のカップリング剤が既知技術に従って使用し得る。このようなカップリング剤は、それらが2種の官能基からなり、それらの一種が基材表面に対するアフィニティーを有し、第二の官能基が微結晶表面に結合するという事実を特徴とする。ゼオライト微結晶または金属ケイ酸塩微結晶を貴金属表面に結合するために、チオール基を含むシランがしばしば好適である。カップリング剤は、例えば、ダウ・コーニング及びユニオン・カーバイドにより製造され、それらは一般に無機充填剤及び強化剤を有機ポリマーに混入するのに使用される。カップリング剤は基材に付着され、次いで加水分解されて必要とされる表面電荷を与えてもよく、またはそれは必要とされる電荷を与える固有の官能基を有していてもよい。好適なカップリング剤は当業界で公知である化学薬品であり、例えば、OSiスペシャルティズにより供給される薬品は“シルクエストシラン”であり、これらの製品に関するそれらの1994年のパンフレットに示されているようなものである。カップリング剤は上記の陽イオンポリマーと一緒に使用されて必要とされる表面電荷を与え得る。こうして、電荷反転または調節は、基材が浸漬され、かつ微結晶を含んで結晶及び基材表面に反対の電荷を誘導する溶液の適当なpHの使用；微結晶に関して適当な電荷反転を付与する陽イオンポリマーの付着；または加水分解を伴い、または伴わず、かつ/または好適な陽イオンポリマーと一緒にカップリング剤の使用により達成し得る。

単層付着方法は真の単層の完全な形成を確実にし、または準単層による基材表面の被覆の

10

20

30

40

50



所望の密度を得るために幾つかの回数で反復されてもよい。

本発明の一局面において、付着された単層を有する支持体が単層を更に処理しないで合成混合物に入れられる。合成混合物中に浸漬された時でさえも、単層の微結晶は支持体に付着されたまま残り、モレキュラーシーブフィルムの成長を促進する。しかしながら、或る状況下では、例えば、水熱合成中の合成混合物の攪拌中に、粒子と支持体の接着は不十分であることがあり、単層を安定化し、その位置を固定するための工程が採用される必要がある。

それ故、単層は合成混合物に入れられる前に適所で安定化または固定されることが好ましい。この安定化は一局面において、単層を、例えば、30~1000、好ましくは50以上、更に好ましくは200~1000、最も好ましくは300以上の温度で熱処理することにより達成し得る。好ましい範囲は400~600であろう。この熱処理はスチームを用いて、または用いずに少なくとも2時間であることが好ましい。

安定化の別法において、単層は単層中の微結晶の表面特性を改質する溶液で処理されてもよい。例えば、単層が単層中の微結晶粒子を凝集させる溶液で洗浄されてもよい。理論により束縛されることを願わないが、コロイド溶液中の凝集と同様のプロセスがまた単層中の微結晶を更に強く一緒に結合し得るものと考えられる。好適な溶液として、単層とイオン交換する物質を含む溶液が挙げられる。これらは2価の金属イオンの溶液、例えば、アルカリ土類金属塩を含む溶液を含む。一例として、希薄なCa塩、例えば、 $\text{CaCl}_2$ 溶液による洗浄が挙げられる。この局面において、300まで、好ましくは200までの温度における処理された層の加熱の付加的な工程が含まれてもよい。当業者は、多くのその他の溶液または処理が単層を安定化するのに使用し得ることを理解するであろう。

本発明の単層構造は本発明のモレキュラーシーブフィルムの製造に使用される。この方法において、単層構造が必要とされるモレキュラーシーブ用の合成溶液と接触される。

本発明のモレキュラーシーブフィルムの製造において、付着された微結晶が基材表面で成長させられる。初期に不連続の結晶の成長はそれらのかみ合いをもたらし、多少完全な不連続の微結晶単層が基材表面で連続かつ稠密なモレキュラーシーブフィルムに変換される。連続かつ稠密なフィルムを得るのに必要な最も薄いフィルムの厚さは、付着された結晶のサイズ及び基材表面におけるこのような結晶の密な充填の程度並びに基材表面上のそれらの配向の両方により指示される。最密充填では、それは殆どの場合に結晶を単層の厚さの1.5倍に相当するフィルム厚さに成長するのに充分であり、これは、結晶がほぼ球形である場合、連続かつ亀裂のないフィルムを得るために初期に付着された結晶の直径の1.5倍に相当する。結晶が球形以外の幾何学的形状を有する場合、それらは基材に付着されて、配向され、また密に充填し得る結晶からなる単層を形成し得る。この場合、単層表面の平面以外の平面にある結晶の面は実際に新しいモレキュラーシーブ成長がフィルム形成について最大である結晶の面であり得る。この配置の結果は、単層中の結晶がこれらの面から互いに向かって成長し、単層の表面平面からわずかに、または全く成長しないで稠密な薄いフィルムを形成することである。こうして、この場合、十分に稠密なフィルムが生成され、これは初期の単層の厚さに実質的に相当する厚さを有する。

モレキュラーシーブフィルムは、吸着されたモレキュラーシーブ微結晶を有する基材を所望のモレキュラーシーブを合成するのに適した組成物を含む溶液に入れ、続いてそれを所望のモレキュラーシーブを合成するのに適した条件下で処理することにより形成される。殆どのモレキュラーシーブ合成は溶液中ではなくゲル中で起こるので、本発明の方法は結晶化が透明溶液中で行われることが好ましい場合に適用可能であることが強調されるべきである。このような場合、使用される溶液は基材の不在下でさえも当該モレキュラーシーブの結晶化をもたらす。

合成混合物の組成はその方法に従って変化する。混合物はしばしばケイ素の源を含み、通常、構造誘導剤、例えば、上記の一種、及び得られるゼオライトに所望されるあらゆるその他の源を含む。本発明の幾つかの方法において、カリウムの源が必要とされる。好ましいケイ素源はコロイドシリカ、特にアンモニア安定化コロイドシリカ、例えば、トレードマーク・ルドックスAS-40としてデュポンから入手し得るコロイドシリカである。

ケイ素の源はまたケイ酸カリウムの形態のカリウムの源であってもよい。このケイ酸塩は都合良くは、例えば、トレードマーク・セラマーバインドとしてアテムコ・プロダクツ社により販売されるような水溶液の形態であり、これはpH11.3、比重1.26、及び粘度40mPasの溶液として入手し得る。ケイ素のその他の源として、例えば、ケイ酸が挙げられる。

カリウム（存在する場合）のその他の源として、その水酸化物が挙げられる。合成混合物がカリウム源を含むか、否かを問わず、それはまた所望のアルカリ度を得るために水酸化ナトリウムを含んでもよい。

構造誘導剤（存在する場合）は中間層結晶を形成するための合成混合物について先にリストされたもののいずれであってもよい。

好適なモレキュラーシーブ合成溶液が当業界で公知であり、例えば、国際出願WO 94/2515 1、国際出願PCT/EP93/01209、WO 96/01687として公開された国際出願PCT/US95/08514及びWO 96/01685として公開された国際出願PCT/US95/08511に記載されており、これらの教示の全てが参考として本明細書に含まれる。

モレキュラーシーブフィルム用のモレキュラーシーブとして、ケイ酸塩、アルミノシリケート、アルミノホスフェート、シリコアルミノホスフェート、メタロアルミノホスフェート、またはメタロアルミノホスホシリケートが挙げられる。

好ましいモレキュラーシーブは選択された用途、例えば、分離、触媒適用、及び反応と分離の組み合わせ、並びに処理される分子のサイズに依存するであろう。モレキュラーシーブの性質、例えば、構造型、化学組成、イオン交換、及び活性化方法を適応させるのに多くの方法が知られている。

代表例は構造型AFI、AEL、BEA、CHA、EUO、FAU、FER、KFI、LTA、LTL、MAZ、MOR、MEL、MTT、MTW、OFF、TON及び特にMFIのモレキュラーシーブ/ゼオライトである。これらの材料の幾つかは、真のゼオライトではないが、文献に頻繁にそのまま称されており、この用語が以下の明細書に広く使用される。本発明に主要であるモレキュラーシーブの例として、シリカライト、ヒドロキシソーダライト、TS-1並びにゼオライトA、 $\beta$ 、L、X、Y、ZSM-2、ZSM-11、ZSM-22、ZSM-5、及びSAPO-34が挙げられる。

MFI型ゼオライト、特にZSM-5またはシリカライト、例えば、シリカライト-1の製造について、合成混合物は酸化物に関して計算して下記の範囲内のモル組成であることが有利である。

$M_2O:SiO_2$  0 ~ 0.7 : 1、好ましくは0.016 ~ 0.350 : 1

$SiO_2:Al_2O_3$  12 ~ 無限 : 1

$(TPA)_2O:SiO_2$  0 ~ 0.2 : 1、好ましくは0 ~ 0.075 : 1

$H_2O:SiO_2$  7 ~ 1000 : 1、好ましくは9 ~ 300 : 1

式中、TPAはテトラプロピルアンモニウムを表し、かつMはアルカリ金属、好ましくはナトリウムまたはカリウム、またLi、Cs及びアンモニアを表す。その他のテンプレート剤がこれらの比で使用されてもよい。MFI層の製造に関して、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシドまたはハライドが使用されることが好ましい。

本明細書中、値としての無限の比は、その比の物質の一方が混合物中に存在しないことを示す。

上記の方法は、特定の量のナトリウムを使用する場合に、CPO（以下に定義される）が結晶a軸が層の平面に垂直であるようなものであるMFIゼオライト層をもたらし。MFI構造中、ストレートチャンネル（これはb軸に平行にある）、及びシヌソイドチャンネル（これはa軸に平行にある）を含むチャンネル系は層の平面に平行にある。

被覆された支持体の接触は浸漬または部分浸漬により、かつ被覆された表面ではなく、反応混合物それ自体中で生成された結晶の沈降の影響が最小にされるような合成混合物中の配向及び位置の支持体を用いて行われることが有利である。例えば、被覆される表面は結晶沈降及び高濃度の成長結晶による混合物の局所減少からの妨害を回避するために容器の壁、または特に底部から少なくとも5mmであることが有利であり、少なくとも8mmであることが好ましい。更に、被覆された表面は90°から270°までの範囲、好ましくは180°の角度で配向されることが有利であり、180°は水平かつ下向きの被覆表面に相当する。特

10

20

30

40

50

に、構造の被覆された表面が三次元、例えば、ハネカムである場合、その他の手段、例えば、攪拌、またはポンピングが沈降を阻止するのに使用し得る。

本明細書に記載された方法に関して、接触は適切なゼオライト合成混合物中の基材の浸漬または部分浸漬を含むものと理解されるべきである。

モレキュラーシーブフィルムを形成する水熱処理は単層を有する支持体を合成混合物中で接触させ、有利にはオートクレーブ中で自己発生圧力のもとに結晶化を行うのに必要な時間及び温度で加熱することにより行われることが有利である。加熱時間は、例えば、1時間から14日まで、有利には1時間から6日までの範囲であってもよい。マイクロ波加熱が使用される場合、時間は数分まで短縮されてもよい。温度は200以下、有利には150以下、80~150の範囲内、好ましくは80~125の範囲内、最も好ましくは100未満である。

10

所望により、合成混合物それ自体中のゼオライト結晶の生成は合成混合物のpHを6から13までの範囲に維持することにより抑制し得る。このような低いアルカリ性の合成混合物中で、種結晶として作用する際の単層中のモレキュラーシーブ結晶の有効性が増進され、それによりモレキュラーシーブフィルムの成長を促進する。一方、所望により、合成混合物それ自体中のモレキュラーシーブ結晶の生成は非常に少量のコロイドサイズの種結晶を合成混合物に添加し、それによりモレキュラーシーブフィルムの成長を減少することにより調節し得る。合成混合物への調節量のコロイドモレキュラーシーブの添加は、合成混合物のpH、結晶化時間または結晶化温度を変化しないでモレキュラーシーブフィルムの厚さを調節することを可能にするものと考えられる。

20

基材表面上のモレキュラーシーブフィルムの形成は別にして、同じモレキュラーシーブ型の結晶が液相中で生成される。その方法のこの工程に使用される条件は通常の場合には基材表面に有害であることがあり、例えば、高いアルカリ性溶液が使用される時に或る基材/モレキュラーシーブ組み合わせの場合に侵食及び溶解があり得る。陽イオンポリマー及びモレキュラーシーブ微結晶の吸着層はこのような攻撃に対する或る種の保護を与える。或る型のモレキュラーシーブについて、最終焼成工程が細孔構造中の有機分子を熱して除去し、こうして吸着、触媒反応またはイオン交換に利用できる内腔構造を与えるのに必要である。殆どの場合に400を越える温度で空気中の処理を含む、本発明に従って調製されるフィルムの焼成は、走査電子顕微鏡で観察し得る亀裂をもたらさない。

支持体が多孔質である場合、有利には、モレキュラーシーブ微結晶が水性反応混合物から適用され、または単層構造が合成溶液と接触される前に、支持体がバリヤー層で処理される。

30

バリヤー層は、被覆混合物またはその成分が、例えば、ゼオライト結晶が支持体上で厚いゲル層を形成するような程度に支持体の細孔に優先的に侵入することを阻止するように機能する。

バリヤー層は一時的または永久的であってもよい。一時的の層として、反応混合物の適用中に細孔中に保持でき、このような適用及びその後の処理後に容易に除去し得る含浸液が挙げられる。

浸透を改善するために、液体バリヤーは減圧または高圧で適用し得る。処理中の最も外側の細孔からの液体の早期蒸発は、液体蒸気で飽和された雰囲気を用意することにより減少し得る。

40

例えば、  
- アルミナ支持体に適した一時的なバリヤー層として、特に水またはグリコールが挙げられる。  
- アルミナ支持体に適した永久バリヤーとして、小さい細孔サイズのチタニア、  
- アルミナまたは  
- アルミナ被覆物が挙げられる。

大きい支持体、例えば、ハネカムリアクター断面は、単層を適用する前後に、支持体をそのリアクターハウジング中でシールすることにより処理されてもよく、次いで合成混合物がハウジングに注入され、またはその中にポンプ輸送され、結晶化、洗浄及び焼成が既にそのハウジング中にある支持体で行われる。

所望により、または必要により、単層及び/またはモレキュラーシーブフィルムを形成することが所望または必要とされない支持体（多孔質または非多孔質を問わない）の領域は

50

、例えば、ワックスを使用して適用前にマスクされてもよく、またはこのような領域上の望ましくないゼオライトが適用後に除去されてもよい。

本発明のモレキュラーシーブフィルム構造は、比較的薄い（ $2\text{ }\mu\text{m}$ 未満）であるのにもかかわらず、連続かつ稠密であり、相互成長されたモレキュラーシーブ結晶からなることがわかる。加えて、幾つかの従来技術の方法とは対照的に、核形成播種層がその調製に使用されるが、これは最終製品中に明らかな層として最早見られない。何となれば、単層微結晶がモレキュラーシーブフィルムに組込まれるからである。得られる製品は多層核形成層と関連する問題（これらは、例えば、最終膜の減少されたフラックス及び亀裂を形成し易い傾向）を生じないでこのような層を使用して調製された従来技術のモレキュラーシーブフィルムの属性を有する。

10

構造はあらゆる形状のものであってもよく、例えば、平面状、円筒状、特に円形断面を有する円筒状であってもよく、またはハネカム構造であってもよいことが理解されるであろう。しかしながら、明瞭化のために、以下の説明は構造についてそれがあたかも平面状であるかのように言及し、層の平面について言及されるであろう。

また、この構造のこのモレキュラーシーブフィルムは或る程度のCPO（以下に定義される）及びSPO（以下に定義される）を示すことがわかる。フィルムは、比較的薄いにもかかわらず、性質が柱状であることがわかる。

この文脈で柱状の意味は、モレキュラーシーブフィルムが結晶性モレキュラーシーブを含み、その最も上の面にある微結晶の少なくとも75%（走査電子顕微鏡（SEM）で見て）、有利には少なくとも85%がフィルムと基材の界面に延びていることである。

20

有利には、上層中の粒界の少なくとも75%（走査電子顕微鏡（SEM）で見て）が少なくとも最も上の面の領域にあり、層平面に垂直の $30^\circ$ 以内であり、更に有利には少なくとも90%がその角度以内であり、好ましくは少なくとも90%が垂直の $25^\circ$ 以内であり、最も好ましくは垂直の $15^\circ$ である。

上層中の結晶の粒界の方向は、結晶が形状方位配列（shape preferred orientatin）（SPO）を有する程度を示す。

非球形粒子を含む材料は寸法方位配列または形状方位配列（SPO）を示し得る。SPOは、例えば、粒子または結晶の最長寸法の非ランダム配向分布と定義し得る。このようなSPOは、例えば、断面電子顕微鏡写真で検出し得る。粒子または結晶の輪郭のみが考慮され、夫々の最長寸法の配向が測定され、これが配向分布を測定するのに使用される。

30

粒子または結晶の形状は必ずしもその結晶配向に関係しないので、SPOは原則としてCPOとは独立であるが、多くの場合にSPO及びCPOは関係する。

本発明の製品はその他の技術の中でもX線回折（XRD）により特性決定し得る。この目的のために、通常の粉末回折技術が使用されてもよく、この場合、ディスクの形状の支持され、層にされた構造が改良粉末サンプルホルダーに取り付けられ、通常の $1/2$  スキャンが行われる。こうして測定されたゼオライト反射の強さが同じ構造及び組成のゼオライトのランダムに配向された粉末の反射の強さと比較される。結晶の一つ以上の特定の配向に関係する反射の一つ以上の組がランダムに配向された粉末の回折図と比較して残りの反射よりもかなり強い場合、これはサンプル中の配向分布がランダムからそれていることを示す。これが結晶方位配列またはCPOと称される。簡単なCPOの例は、001反射（例えば、MFIに関して002、004、006等）が強く、一方、全てのその他の反射が弱い、または不在である場合である。この場合、結晶の大半は層の平面に垂直に近い結晶c軸を有する。それはしばしばc軸CPOと称される。別の例は、h00反射（MFIに関して200、400、600、800等）が支配的である回折図である。これはa軸CPOと称される。更に複雑な状況、例えば、0k0及び001反射の両方が支配的である回折図が生じることがあり、これが混合b及びc軸CPOと称される。

40

CPOの場合、層単独のXRD回折図に基く結晶構造型の特異な同定が可能ではないかもしれない。何となれば、限られた数の反射のみが検出されるかもしれないからである。原則として、層の材料は基材から分離され、粉末に粉碎され、ランダムに配向された粉末回折図が得られて構造型を確認すべきである。実際には、これはしばしば困難である。それ故、合

50

成がオートクレーブの壁または底部に粉末生成物または付着物を生じた場合、この物質が構造型の同定に使用される。層の回折図の全ての反射が索引粉末回折図中の反射の特定の組（例えば、001反射）に帰属し得る場合、それは層が粉末と同じ構造型を有するという良好な指示である。

CPOの程度の定量化は観察されたXRD回折図とランダムに配向された粉末の回折図の比較に基いてもよい。結晶構造及びCPOの夫々の型について、反射の特定の組が選択されてCPOの程度を記載するパラメーターとして使用し得る数を特定し得る。例えば、最も上の層がMFIゼオライト構造型を有し、かつ結晶がc軸CPOを有する構造の場合、CPOパラメーター $C_{001}$ が以下のように002反射並びに組み合わせられた200反射及び020反射の強さ、Iを使用して特定し得る。

$$C_{001} = \frac{(I_{002}/I_{200,020})S - (I_{002}/I_{200,020})R}{(I_{002}/I_{200,020})S} \cdot 100$$

（式中、 $I_{200,020}$ 及び $I_{002}$ は焼成前の研究中のランダムに配向された粉末R及びサンプルSの夫々に関する組み合わせられたMFI-200,020反射及びMFI-002反射のバックグラウンド修正高さである）

0のパラメーター $C_{001}$ に関する値はランダム配向を表し、一方、100は層平面に平行な100平面及び010平面の実質上の不在を表す。001反射以外の全てのMFI反射の不在は層に平行な001平面のほぼ完全な配列を示す。

同様に、a軸CPOの場合、パラメーター $C_{h00}$ は以下の定義のように、例えば、002反射及び0100反射の合計、または133反射（焼成前）の強さに対する1000反射の強さを使用して特定し得る。

$$C_{h00} = \frac{(I_{1000}/I_{133})S - (I_{1000}/I_{133})R}{(I_{1000}/I_{133})S} \cdot 100$$

その他の型のCPOについて、その他のパラメーターが特定し得る。また、CPOを測定する別の方法、例えば、組織ゴニオメトリーが使用されてもよい。

有利には、c軸CPOに関して、本発明の構造は少なくとも50、好ましくは少なくとも95のパラメーター $C_{001}$ を有する。しかしながら、有利には、モレキュラーシーブフィルムは強いCPO及びSPOを示す。

有利には、モレキュラーシーブフィルムにおいて、結晶は連続であり、即ち、実質的に夫々の結晶がその隣と接触しているが、かならずしもその長さにわたってその隣と接触している必要はない（結晶は、それらの間の間隔が2nm未満の幅である場合にはその隣と接触している）。モレキュラーシーブフィルムは断面が4nmより大きく、その厚さにわたって延びている欠陥を実質的に含まないことが好ましい。

本発明の方法は、中間播種層の目視できる存在がなく、許される性能及び性質を有する基材上のモレキュラーシーブの薄いフィルム（2μm未満）の調製を可能にする。しかしながら、その方法は基材上のモレキュラーシーブの厚いフィルムの調製に同等に適用可能であり、例えば、150μmまでのフィルムがこの技術を使用して調製し得る。このようなフィルムはまた優れた性質及び性能を有することが予想される。有利には、モレキュラーシーブフィルム層の厚さ及びモレキュラーシーブの結晶サイズは、層の厚さがおよそ結晶の最長端部のサイズであり、柱状構造を有する単層を実質的に与えるようなものである。

また、本発明は、支持体、特に多孔質支持体が夫々の面に本発明のモレキュラーシーブフィルムを有する構造を提供し、二つの面の層は同じであり、または異なる。また、支持体の一面に本発明によらないフィルムを用意すること、または支持体（それが多孔質である場合）中にその他の材料を混入することは本発明の範囲内である。

モレキュラーシーブフィルムは実質的にモレキュラーシーブ材料からなっているとしてもよく、多くの用途についてそうであることが有利であり、またはモレキュラーシーブ材料と挿入材料 (intercalating material) (これは有機または無機であってもよい) の複合材料であってもよい。挿入材料は支持体と同じ材料であってもよい。その材料はモレキュラーシーブの付着と同時にまたはその後適用されてもよく、例えば、ゾル-ゲルプロセス、続いて熱硬化により適用されてもよい。好適な材料として、例えば、無機酸化物、例えば、シリカ、アルミナ、及びチタニアが挙げられる。挿入材料はフィルムの全材料の十分に低い割合で存在することが有利であり、その結果、モレキュラーシーブ結晶が連続のままである。

多くの場合に、モレキュラーシーブフィルムは亀裂及び欠陥のないことが予想されるが、フィルムの調製中またはフィルムの後処理もしくは取扱いまたは使用中に亀裂または欠陥が形成されることが可能である。これらの状況下のフィルムの残部は無傷であり、高品質及び高性能であるが、全体としてのフィルムはこれらの局所欠陥のために不完全であろう。これらの場合、フィルムを修復することが必要であろう。無機膜に関するこのような修復技術が当業界で知られている。

触媒機能は、支持体またはモレキュラーシーブフィルムの自由表面への触媒の結合、または、例えば、支持体形成材料と触媒部位形成材料の混合物から支持体を形成することにより支持体中のその組込みまたは単層もしくはモレキュラーシーブフィルムそれ自体中のその組込みにより、その構造から形成されたチューブもしくはハネカム内のその配置により本発明のモレキュラーシーブフィルム構造に付与し得る。支持体が多孔質である場合、触媒は細孔に組込まれてもよく、触媒は必要によりゼオライトであってもよい。或る用途について、本発明の構造は、例えば、構造の面上で粒状形態の触媒に接近または接触することによって充分である。

触媒活性部位は、例えば、ゼオライトとして有限の  $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$  比、好ましくは300未満の比を有するものを選択することにより構造のモレキュラーシーブフィルムに組込まれてもよい。また、これらの部位の強さはイオン交換により調節されてもよい。金属または金属酸化物前駆体が単層微結晶もしくはモレキュラーシーブフィルム、またはその両方の合成混合物中に含まれてもよく、または金属、金属酸化物、塩または有機錯体が前もって形成されたモレキュラーシーブフィルムの含浸またはそのフィルムによるイオン交換により組込まれてもよい。また、構造はスチーム処理されてもよく、またはそれ自体知られているその他の方法で処理されて性質を調節してもよい。

層は膜のような形態にされてもよく、その用語は流体 (ガス、液体、または混合) 混合物の分離、例えば、供給原料混合物からの反応用の供給物の分離のため、または触媒用途 (これは所望により一種以上の反応体の触媒変換と反応生成物の分離を組み合わせてもよい) において分離特性を有するバリエーションを記載するためにここに使用される。

本発明の構造を含む膜を使用して行い得る分離として、例えば、同時沸騰炭化水素からのノルマルアルカンの分離、例えば、 $\text{C}_4 \sim \text{C}_6$  混合物中のイソアルカンからノルマルアルカンの分離及びケロセンからの  $n - \text{C}_{10} \sim \text{C}_{16}$  アルカンの分離；相当する分枝アルカン異性体及びアルケン異性体からのノルマルアルカン及びアケンの分離；芳香族化合物の互いの分離、特に  $\text{C}_8$  芳香族異性体の互いの分離、更に特別にはキシレン及び必要によりエチルベンゼンの混合物からパラ-キシレンの分離 (例えば、キシレン異性化プロセスで製造された p-キシレンに富む混合物からの p-キシレンの分離)、及び異なる炭素数の芳香族化合物、例えば、ベンゼン、トルエン、及び混合  $\text{C}_8$  芳香族化合物の混合物の分離；脂肪族化合物から芳香族化合物の分離、特に  $\text{C}_5 \sim \text{C}_{10}$  (ナフサ範囲) 脂肪族化合物から6個から8個までの炭素原子を有する芳香族分子の分離；リフォーミングリアクター中の脂肪族化合物及び水素からの芳香族化合物の分離；飽和化合物からのオレフィン化合物の分離、特にアルカン/アルケン混合物からの軽質アルケンの分離、更に特別にはエタンからのエテンの分離及びプロパンからのプロペンの分離；水素を含むスチームからの水素の除去、特に軽質精油所ガス流及び石油化学ガス流からの水素の除去、更に特別には  $\text{C}_2$  成分及び更に軽質の成分からの水素の除去；精油所及び化学プロセス、例えば、アルケンを得るためのアルカ

10

20

30

40

50

ンの脱水素、芳香族化合物を得るための軽質アルカンまたはアルケンの脱水素環化及びスチレンをうるためのエチルベンゼンの脱水素の生成物からの水素の除去；水性流からのアルコールの除去；並びに炭化水素、特にアルカン及びアルケン（これらはアルコールの製造中に生成された混合物中に存在し得る）からのアルコールの除去が挙げられる。

行い得る変換として、例えば、アルカン及びアルケンの異性化、メタノールまたはナフサからアルケンへの変換、水素化、例えば、アルカンの脱水素、例えば、プロパンからプロピレンへの脱水素、酸化、接触リフォーミングまたはクラッキング及び熱クラッキングが挙げられる。

例えば、石油または天然ガスの形態の炭化水素から誘導された供給原料または石炭、ピチュメンもしくはケロゲン、または空気から誘導された供給原料、少なくとも2種の異なる分子種を含む供給原料が、例えば、分子拡散、本発明の構造、有利には膜としての形態の構造との接触により分離にかけられてもよく、供給原料の少なくとも一種の種が少なくとも一種のその他の種から分離される。

下記の表がこのような分離の例を示す。

供給原料	分離された分子種
混合キシレン（オルト、パラ、メタ）及び エチルベンゼン	バラキシレン
水素、 $H_2S$ 、及びアンモニアの混合物	水素
ノルマルブタン及びイソブタンの混合物	ノルマルブタン
ノルマルブテン及びイソブテンの混合物	ノルマルブテン
$C_9 \sim C_{18}$ ノルマルパラフィンを含むケロセン	$C_9 \sim C_{18}$ ノルマルパラフィン
窒素及び酸素の混合物	窒素（または酸素）
水素及びメタンの混合物	水素
水素、プロパン、及びプロピレンの混合物	水素及び／またはプロピレン
水素、エタン、及びエチレンの混合物	水素及び／またはエチレン
$C_5 \sim C_{10}$ ノルマルオレフィン及びパラフィン を含むコーカーナフサ	$C_5 \sim C_{10}$ ノルマルオレフィン 及びパラフィン
アルゴン、ヘリウム、ネオン、または窒素 を含むメタン及びエタン混合物	ヘリウム、ネオン、及び／ま たはアルゴン
水素及び／または軽質ガスを含む中間リアクター 接触リフォーマー生成物	水素、及び／または軽質 ガス ( $C_1 \sim C_7$ )
$H_2$ 及び／または軽質ガスを含む流動接触クラッキ ング生成物	水素、及び／または軽質 ガス
$C_5 \sim C_{10}$ ノルマルパラフィンを含むナフサ	$C_5 \sim C_{10}$ ノルマル パラフィン
$C_9 \sim C_{18}$ ノルマルオレフィン及びパラフィン を含む軽質コーカーガス油	$C_9 \sim C_{18}$ ノルマルオレフィン 及びパラフィン
ノルマルペンタン及びイソペンタンの混合物	ノルマルペンタン
ノルマルペンテン及びイソペンテンの混合物	ノルマルペンテン
アンモニア、水素、及び窒素の混合物	水素及び窒素
A10(10炭素) 芳香族化合物の混合物	例えば、パラジエチルベン ゼン(PDEB)
混合ブテン	n-ブテン
硫黄化合物及び／または窒素化合物	$H_2S$ 及び／または $NH_3$
ベンゼンを含む混合物（トルエン混合物）	ベンゼン

10

20

30

40

触媒（例えば、触媒はその構造を含むモジュールである）と会合し、または構造に触媒活

50



性を付与するように処理された本発明の構造、有利には膜としての形態にされたものにより行い得る化学反応の例が下記の表に示される。

供給原料／プロセス	生じた生成物
混合キシレン（パラ、オルト、メタ） 及びエチルベンゼン	バラキシレン及び／またはエチル ベンゼン
エチレンへのエタン脱水素	水素及び／またはエチレン
スチレンへのエチルベンゼン脱水素	水素
ブテンへのブタン脱水素 （イソ及びノルマル）	水素
プロピレンへのプロパン脱水素	水素及び／またはプロピレン
オレフィンへのC <sub>10</sub> -C <sub>18</sub> ノルマル パラフィン脱水素	水素
硫化水素分解	水素
リフォーミング	水素、軽質炭化水素
脱水素／芳香族化	(C <sub>1</sub> -C <sub>7</sub> )
軽質石油ガス	水素
脱水素／芳香族化	
混合ブテン	n-ブテン

本発明の構造は、分離される物質との接触により損傷されるという問題を生じないでこのような分離に膜として使用し得る。更に、これらの分離の多くが500 程度に高い高温で

行われ、本発明の構造の利点はそれがこのような高温で使用し得ることである。それ故、本発明はまた混合物を混合物の少なくとも一種の成分が別の成分の透過性とは異なる構造中の定常状態透過性を有するような条件下で膜の形態の本発明の構造の一つの面と接触させ、構造の別の面から成分の混合物の成分を回収することを特徴とする流体混合物の分離方法を提供する。

それ故、本発明はまた混合物を混合物の少なくとも一種の成分が吸着により混合物から除去されるような条件下で膜の形態の一実施態様の本発明の構造と接触させることを特徴とする流体混合物の分離方法を提供する。必要により、吸着された成分が回収させ、化学反応に使用され、または本発明の構造で吸着された種として反応させられてもよい。

更に、本発明は化学反応を触媒作用するためのこのような方法を提供し、その構造は触媒と接近し、または接触している。

更に、本発明は供給原料を本発明の構造（これは接触変換条件下で活性触媒である）と接触させ、少なくとも一種の変換生成物を含む組成物を回収することを特徴とする化学反応を触媒作用するための方法を提供する。

更に、本発明は供給原料を接触変換条件下で本発明の構造（これは膜の形態であり、活性触媒形態である）の一つの面と接触させ、構造の反対の面から、有利には反応混合物中のその平衡濃度とは異なる濃度の少なくとも一種の変換生成物を回収することを特徴とする化学反応を触媒作用するための方法を提供する。

更に、本発明は供給原料を前記供給原料の少なくとも一種の成分がその供給原料から構造により除去されて接触変換条件下で構造の反対の面で触媒と接触されるような条件下で本

10

20

30

40

50

発明の構造（これは膜の形態である）の一つの面と接触させることを特徴とする化学反応を触媒作用するための方法を提供する。

更に、本発明は2分子反応の一種の反応体を接触変換条件下で本発明の構造（これは膜の形態であり、活性触媒形態である）の一つの面と接触させ、更に反応条件を更に正確に調節するために構造の反対の面から拡散により第二反応体の添加を調節することを特徴とする化学反応を触媒作用するための方法を提供する。例として、エチルベンゼン、クメンまたはシクロヘキサンの夫々の生成の際のベンゼンへのエチレン、プロピレンまたは水素付加の調節が挙げられる。

#### 図面の説明

図1は走査電子顕微鏡で得られた、静電吸着による単結晶Si基材の表面に結合されたシリカライト-1の単層の顕微鏡写真を示す。

10

図2は走査電子顕微鏡で得られた、単結晶Si基材上のTPA-シリカライト-1のフィルムの顕微鏡写真を示す。

図3は炭素繊維の表面にモレキュラーシーブフィルムを付着し、続いて焼成により炭素繊維を除去することにより調製された、シリカライト-1（左手側の像）及びゼオライトY（右手側の像）の中空繊維の走査電子顕微鏡で得られた顕微鏡写真を示す。

#### 特性決定

材料を走査電子顕微鏡（SEM）、粉末X線回折（XRD）、分光分析法、並びにN<sub>2</sub>及びKr吸着を使用する比表面積測定により調べることににより、本発明の方法を評価した。

炭素または金で被覆されたサンプル（夫々、蒸着技術及びスパッタリング技術による）を使用して走査電子顕微鏡研究を行った。LaB<sub>6</sub>放射源を取り付けたフィリップスXL30型の走査電子顕微鏡をこれらの研究に使用した。

20

フィリップスPW 1710-00粉末ディフラクトメーターを使用して、X線回折研究を未処理のフィルムサンプルについて行った。

比表面積を測定するためのKr吸着測定をマイクロメリチクス・インストルメンツ社からのASAP 2010装置により行った。これらの測定の前に、フィルムを250℃で3時間にわたって脱気した。

本発明に従って調製した或るサンプルの分光分析研究をパーキン・エルマー2000 FT i.r. スペクトロメーター（赤外分光分析法）、並びにパーキン・エルマー・ラムダ2S UV-VIS スペクトロメーター（可視波長領域及び紫外波長領域内の分光分析法）で行った。

30

本発明に記載された薄いモレキュラーシーブフィルムを調製するのに使用されたモレキュラーシーブのコロイド懸濁液の粒子サイズ及び粒子サイズ分布の分析を、動的光散乱（ゼータプラス、ブルックハーベン・インストルメンツ）を使用して行った。

本発明が幾つかの実施例により以下に説明される。

しかしながら、これらの実施例は本発明を限定するものと考えられるべきではない。

#### 実施例1

この実施例は結晶性シリコン基材上の約100nmの厚さを有するシリカライト-1フィルムの調製を示す。

不連続シリカライト-1粒子のコロイド懸濁液を下記の組成を有する合成溶液の55%の水熱合成により調製した。9 TPAOH : 25 SiO<sub>2</sub> : 480 H<sub>2</sub>O : 100 EtOH。TPAOHはテトラプロピルアンモニウムヒドロキシドを表し、EtOHはエタノールを表す。ケイ酸をテトラエトキシシランとして添加し、TPAOH水溶液中で加水分解した。合成後、得られるゾルを遠心分離により母液から分離により精製し、その後、ゾル粒子を蒸留水に再度分散させた。0.10Mのアンモニアを添加することにより、そのpHを10.5に調節した。得られるコロイド粒子のサイズは動的光散乱により51nmであることがわかった。

40

ウエハ（40 x 9 x 0.4mm）の形態の結晶性シリコン基材をテフロンホルダーに垂直に取付け、超音波浴中で5分間にわたってアセトンで洗浄した。次いでシリコン基材を5分間にわたって下記の組成（容積基準）：5 H<sub>2</sub>O : 1 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>（30重量%）：1 NH<sub>3</sub>（25重量%）を有する溶液中で煮沸し、続いて下記の組成（容積基準）：（6 H<sub>2</sub>O : 1 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>（30重量%）：1 HCl（37重量%））を有する溶液中で5分間煮沸した。夫々の洗浄工程の間に、基材を蒸

50

留水ですすいだ。洗浄操作後に、基材の表面電荷を初期の負の値から正の値に反転するために、基材をpH8.0に調節され、0.4重量%の陽イオンポリマー（ペロセル6100、アクゾ・ノーベルAB、スウェーデン）を含む溶液で1時間にわたって処理した。過剰の陽イオンポリマーを0.1Mのアンモニアですすいで除去した。表面改質した基材を、51nmのサイズを有するコロイドシリカライト-1結晶を含む上記ゾル（2.5重量%の固形分を有する）に移し、これらの結晶を1時間にわたって基材表面に吸着させた。過剰に存在する場合にコロイド結晶を0.1Mのアンモニア溶液ですすいで除去した。この処理により、シリカライト結晶の単層を基材表面に付着した。図1は基材表面に吸着されたシリカライト結晶の電子顕微鏡写真を示す。

次いで吸着されたシリカライト-1結晶単層を有する基材を最初に550℃で100%のスチーム雰囲気中で1時間処理した。冷却後、基材を100℃で13時間にわたって下記の組成の合成溶液で更に処理した。3 TPAOH : 25 SiO<sub>2</sub> : 1500 H<sub>2</sub>O : 100 EtOH。この処理は吸着された結晶の連続の成長及びかみ合い並びに基材表面上の稠密かつ連続のシリカライトフィルムの形成をもたらした。図2はこのフィルムのSEM顕微鏡写真（側面図）を示す。このSEM顕微鏡写真から、フィルムの厚さが100nmであると推定した。

生成物のサンプルをX線回折分析及びFTIR分光分析により分析した。これらの分析技術の両方により、フィルムをシリカライト-1からなると同定した。生成物のサンプルを予熱したマッフル炉中で600℃で焼成して有機物質（TPA<sup>+</sup>）を除去し、シリカライト細孔構造をガス吸着に利用できるようにした。次いでサンプルの比表面積をKr吸着により測定し、この型のシリコン基材上の100nmのシリカライトフィルムについて予想されるものと良く一致する値である72m<sup>2</sup> / (m<sup>2</sup>基材表面)であることがわかった。

#### 実施例 2

この実施例はアルミナ基材及び石英基材上の約100nmの厚さを有するフィルムの調製を説明する。

サファイア（ $\alpha$ -酸化アルミニウム）及び石英ディスク（10 x 10 x 1mm）の形態の単結晶構造をテフロンホルダーに垂直に取付け、超音波浴中で5分間にわたってアセトンで洗浄した。次いで基材を5分間にわたって下記の組成（容積基準）：5 H<sub>2</sub>O : 1 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>（30重量%）：1 NH<sub>3</sub>（25重量%）を有する溶液中で煮沸し、続いて下記の組成（容積基準）：（6 H<sub>2</sub>O : 1 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>（30重量%）：1 HCl（37重量%））を有する溶液中で5分間煮沸した。夫々の洗浄工程の間に、基材を蒸留水ですすいだ。洗浄操作後に、基材の表面電荷を初期の負の値から正の値に反転するために、基材をpH8.0に調節され、0.4重量%の陽イオンポリマー（ペロセル6100、アクゾ・ノーベルAB、スウェーデン）を含む溶液で1時間にわたって処理した。過剰の陽イオンポリマーを0.1Mのアンモニアですすいで除去した。表面改質した基材を、51nmのサイズを有するコロイドシリカライト-1結晶（実施例1を参照のこと）を含む上記ゾル（2.5重量%の固形分を有する）に移し、これらの結晶を1時間にわたって基材表面に吸着させた。過剰に存在する場合にコロイド結晶を0.1Mのアンモニア溶液ですすいで除去した。この処理により、シリカライト結晶の単層を基材表面に付着した。次いで吸着されたシリカライト-1結晶単層を有する基材を最初に550℃で100%のスチーム雰囲気中で1時間処理した。冷却後、基材を100℃で13時間にわたって下記の組成の合成溶液で更に処理した。3 TPAOH : 25 SiO<sub>2</sub> : 1500 H<sub>2</sub>O : 100 EtOH。この処理は、走査電子顕微鏡、X線回折分析及びKr吸着による比表面積測定（空气中600℃で焼成した後）による分析により確認されたように、吸着された結晶の連続の成長及びかみ合い並びに基材表面上の稠密かつ連続のシリカライトフィルムの形成をもたらした。全てのこれらの分析は結晶性シリコンを基材として使用した場合に得られた結果（実施例1を参照のこと）と同様の結果を生じ、その方法が基材の化学的性質に非感受性であることを示す。

#### 実施例 3

この実施例は炭素繊維基材上のシリカライト-1フィルムの調製を示す。

不連続シリカライト-1粒子のコロイド懸濁液を下記のモル組成を有する合成溶液の水熱処理（100℃）により調製した。9 TPAOH : 25 SiO<sub>2</sub> : 480 H<sub>2</sub>O : 100 EtOH TPAOHはテトラプロピルアンモニウムヒドロキシドを表し、EtOHはエタノールを表す。ケイ酸をテトラエトキ

シシランとして添加し、水中で加水分解した。合成後、得られるゾルを遠心分離により母液から分離により精製し、その後、ゾル粒子を蒸留水に再度分散させた。0.10Mのアンモニアを添加することにより、精製ゾルのpHを9.5に調節した。得られるゾル中のシリカライト-1結晶のサイズは動的光散乱により98nmであることがわかった。

7-15マイクロメートルの直径を有する連続炭素繊維を最初に超音波浴中でアセトンで洗浄し、次いで下記の組成（容積基準）：（5 H<sub>2</sub>O : 1 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>（30重量%） : 1 HCl（37重量%））を有する溶液で洗浄した。両方のこれらの洗浄工程後に、繊維を真空濾過により分離し、濾紙上で蒸留水ですすいだ。洗浄操作を完結した後、基材表面電荷を初期の負の値から正の値に反転するために、繊維をpH8.0に調節された1.0重量%の陽イオンポリマー（ペロセル6100、アクゾ・ノーベルAB、スウェーデン）を含む溶液で1時間にわたって処理した。電荷反転した繊維を、98nmのシリカライト-1結晶を含むコロイドゾル（固形分：4.6重量%）に移し、それを繊維表面に単層として吸着させた。繊維とゾルの1時間の接触後に、繊維を濾過により分離し、0.1Mのアンモニア溶液で洗浄した。次いで繊維を下記のモル組成：9 TPAOH : 25 SiO<sub>2</sub> : 480 H<sub>2</sub>O : 100 EtOHを有する合成溶液に移し、100 で24時間にわたってこの溶液で水熱処理した。繊維の走査電子顕微鏡試験はこの処理が炭素繊維表面に稠密かつ連続のシリカライトフィルムを与えることを示した。フィルムを更に特性決定するために、生成物のサンプルを600 で空気中で3時間にわたって焼成した。この処理はシリカライト細孔構造中の有機物質及びフィルムが形成された付近の炭素繊維の一部の両方を除去した。その結果として、この処理後に繊維表面に付着された薄いシリカライトフィルムからなる繊維生成物が残った。図3は得られる材料の走査電子顕微鏡写真を示す。顕微鏡写真から、フィルムが実際に連続かつ稠密であることが明らかにわかる。このフィルムをX線回折分析、FTIR分光分析及び窒素吸着を使用する比表面積測定により更に特性決定した。これらの分析はフィルムがシリカライト-1のみからなることを示した。

#### 実施例 4

この実施例は炭素繊維基材上のゼオライトYフィルムの調製を示す。

ゼオライトYのコロイド懸濁液を下記のモル組成を有する合成混合物の水熱処理により調製した。2.46 (TMA)<sub>2</sub>O : 0.04 Na<sub>2</sub>O : 1.0 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 3.4 SiO<sub>2</sub> : 370 H<sub>2</sub>O。TMAはテトラメチルアンモニウムイオンを表し、これをテトラメチルアンモニウムヒドロキシド5水和物として添加した。ケイ酸をナトリウム安定化シリカゾルとして添加し、アルミン酸塩をアルカリ安定化アルミン酸塩溶液として添加した。そのアルカリ安定化アルミン酸塩溶液を以下のようにして調製した。Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>・18H<sub>2</sub>Oを温和な加熱のもとに蒸留水に溶解した。完全な溶解後に、水中25重量%のアンモニアを含むアンモニア溶液を激しい攪拌下に添加してAl(OH)<sub>3</sub>を沈殿させた。得られるゲルを真空濾過により分離し、濾過ケーキを蒸留水中で分散させて残っている硫酸塩を溶解した。次いでゲルを濾過により再度分離した。BaCl<sub>2</sub>を添加することにより、硫酸イオンが濾液中に検出し得なくなるまで、この操作を繰り返した。硫酸塩を含まない水酸化アルミニウムをTMAOH水溶液に溶解した。こうして得られたアルカリ安定化アルミン酸塩溶液を激しい攪拌下にシリカゾルに添加し、100nmのサイズ（動的光散乱により測定して）を有するゼオライトY結晶が形成されるまで、100 で処理した。合成の完結後に、ゾルを遠心分離による母液からの分離、続いて蒸留水中の再分散により精製した。0.1Mのアンモニアを添加することにより、pHを9.5に調節した。

実施例3に記載された方法で調製した電荷反転した炭素繊維を、100nmのゼオライトY結晶を含むコロイドゾル（固形分：2.4重量%）に移し、これらを繊維表面に単層として吸着させた。繊維は1時間にわたってゾルと接触した。ゾル処理後に、繊維を濾過により分離し、過剰のゾルを0.1Mのアンモニア溶液ですすいで除去した。繊維を上記のようにして調製された下記の組成を有する合成溶液に移した。2.46 (TMA)<sub>2</sub>O : 0.04 Na<sub>2</sub>O : 1.0 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 3.4 SiO<sub>2</sub> : 370 H<sub>2</sub>O。繊維を100 で96時間にわたってこの溶液で水熱処理した。走査電子顕微鏡による生成物の分析は、これが炭素繊維の表面に稠密かつ連続のゼオライトYフィルムを与えることを明らかにした（図3を参照のこと）。フィルム材料の結晶構造を、X線回折分析及びKr吸着を使用して更に特性決定により確認した。

## 実施例 5

この実施例は炭素繊維基材へのゼオライト A フィルムの適用を示す。

ゼオライト Y のコロイド懸濁液を、下記のモル組成を有する合成混合物の水熱処理により調製した。 $1.2(\text{TMA})_2\text{O} : 0.4 \text{Na}_2\text{O} : 1.0 \text{Al}_2\text{O}_3 : 3.4 \text{SiO}_2 : 246 \text{H}_2\text{O}$ 。TMA はテトラメチルアンモニウム陽イオンを表す。その合成溶液を実施例 4 に記載された方法により調製した。合成を完結した後、得られるゾルを実施例 1 に記載された操作により精製し、0.1M のアンモニアを添加することにより、精製ゾルの pH を 9.5 に調節した。実施例 3 に記載された方法で調製した電荷反転した炭素繊維を、120nm のゼオライト A 結晶を含むコロイドゾル（固形分：2.8 重量％）に移した。これは炭素繊維表面へのゼオライト A 結晶の単層の吸着をもたらした。この処理後に、繊維を濾過により分離し、0.1M のアンモニアですすいで過剰のゾルを除去した。繊維を実施例 4 に記載された方法にしたがって調製された下記の組成を有する合成溶液に移した。 $1.2(\text{TMA})_2\text{O} : 0.4 \text{Na}_2\text{O} : 1.0 \text{Al}_2\text{O}_3 : 3.6 \text{SiO}_2 : 246 \text{H}_2\text{O}$ 。繊維を 100 で 60 時間にわたってこの溶液で処理した。この処理は、走査電子顕微鏡及び X 線回折分析により示されるように、炭素繊維表面上の稠密かつ連続のゼオライト A フィルムの形成をもたらした。

10

## 実施例 6

この実施例は炭素繊維基材への Ti-シリカライト-1 フィルムの適用を示す。

Ti-シリカライト-1 のコロイド懸濁液を、下記の組成を有する合成溶液の水熱処理により調製した。 $9 \text{TPAOH} : 1.46 \text{TiO}_2 : 25 \text{SiO}_2 : 404 \text{H}_2\text{O} : 100 \text{EtOH}$ 。TPAOH は水中のテトラプロピルアンモニウムヒドロキシドの溶液として添加されたテトラプロピルアンモニウム陽イオンである。 $\text{TiO}_2$  をテトラエチルオルトチタネート（34.1 重量％の  $\text{TiO}_2$ ）として添加した。

20

その合成溶液を以下のようにして調製した。テトラエチルオルトチタネートを攪拌下にテトラエトキシシランに添加した。TPAOH の溶液を激しい攪拌下にこの溶液に滴下して添加した。得られる合成溶液を 100 で 20 時間にわたって水熱処理した。これは不連続 Ti-シリカライト-1 結晶のコロイド懸濁液の結晶化をもたらした。合成を完結した後、コロイド粒子を遠心分離により母液から分離し、その後、粒子を蒸留水に再度分散させ、0.1M のアンモニアを添加することにより、pH を 9.5 に調節した。コロイド Ti-シリケート結晶の平均粒子サイズは動的光散乱により 90nm であることがわかった。

実施例 3 に記載された方法で調製した電荷反転した炭素繊維を、Ti-シリカライト-1 微結晶のコロイドゾル（固形分：1.9 重量％）に浸漬し、これを繊維表面に吸着させた。ゾルと繊維の接触の期間は 1 時間であった。処理を完結した後、繊維を実施例 3 の操作に従って洗浄した。

30

次いで繊維を下記の組成を有する合成溶液に移した。 $9 \text{TPAOH} : 1.46 \text{TiO}_2 : 25 \text{SiO}_2 : 404 \text{H}_2\text{O} : 100 \text{EtOH}$ 。その合成溶液を上記の方法に従って調製した。繊維を 100 で 24 時間にわたってこの溶液で水熱処理した。この生成物の走査電子顕微鏡分析は、この処理が炭素繊維表面上の稠密かつ連続の Ti-シリカライト-1 フィルムを与えることを示した。調製した複合材料の更なる分析を X 線回折分析、DRIFT（拡散反射赤外分光分析）及び UV-VIS 分光分析により行った。これらの分析は、得られたフィルムが Ti-シリカライト-1 からなることを確認した。

40

## 実施例 7

この実施例は最終フィルムの厚さを所望の値に増大するための適当な合成溶液中の反復水熱処理の使用を実証する。

プレート（40 x 9 x 0.4mm）の形態の結晶性シリコンの基材を実施例 1 に記載された方法で洗浄した。洗浄操作後に、基材を、pH 8.0 に調節され、0.4 重量％の陽イオンポリマー（ペロセル 6100、アクゾ・ノーベル AB、スウェーデン）を含む溶液で 5 分間処理し、続いて 0.10M のアンモニア溶液で洗浄した。表面改質した基材を、約 30nm のサイズを有するシリカライト-1 微結晶を含むゾル（2.5 重量％の固形分を有する）に移し、微結晶の単層を基材表面に吸収させるために 5 分間にわたってこのゾルと接触させた。0.10M のアンモニアですすぎ、空气中で乾燥させた後、吸収された微結晶を有する基材を空气中で 10 分間にわ

50

たって250℃で焼成し、次いで室温に冷却した。

サンプルを組成：3 TPAOH：25 SiO<sub>2</sub>：1500 H<sub>2</sub>O：100 EtOHを有する合成溶液に浸漬し、100℃で62時間にわたってこの溶液で処理した。この処理は吸着された結晶の連続成長及び相互成長並びに基材の表面上のシリカライトの稠密かつ連続のフィルムの形成をもたらした。この処理後のフィルムの厚さをSEMにより測定したところ530nmであった。次いでこのサンプルを上記組成と同じ組成を有する新たに調製した合成溶液で同じ方法で水熱処理した（80時間）。この第二の水熱処理後に、フィルムの厚さをSEMにより測定したところ約1200nmであった。

#### 実施例 8

この実施例は多孔質 / - 酸化アルミニウム膜の表面上のシリカライト-1の稠密かつ連続のフィルムの調製を実証する。

5 nmの公称細孔サイズを有する通常の / - 酸化アルミニウム膜を最初にO<sub>2</sub>-プラズマで処理し、次いで実施例 1 に記載された操作に従って洗浄した。洗浄操作後に、サンプルを0.1ミクロンのPVDF膜で濾過された0.10Mのアンモニア溶液ですすいだ。次いで酸化アルミニウム膜を、pH8.0に調節され、0.4重量%の陽イオンポリマー（ペロセル6100、アクゾ・ノーベルAB、スウェーデン）を含む溶液で10分間処理し、続いて濾過された0.10Mのアンモニア溶液ですすいだ。表面改質した膜を、約30nmのサイズを有するシリカライト-1微結晶を含むゾル（2.5重量%の固形分を有する）に移し、微結晶の単層を膜表面に吸着させるために10分間にわたってこのゾルと接触させた。濾過された0.10Mのアンモニアですすぎ、空気中で乾燥させた後、吸着された微結晶を有する膜を冷却炉に入れ、20分の期間にわたって炉を425℃に加熱し、この温度を10分間保つことによりそれを焼成した。次いで炉をスイッチを切り、室温に冷却し、その後に膜を取り出した。次いで膜を合成溶液から膜の裏面を保護するように設計されたテフロンホルダーに取り付けた。取り付けた膜を組成：3 TPAOH：25 SiO<sub>2</sub>：1500 H<sub>2</sub>O：100 EtOHを有する合成溶液で100℃で77時間にわたって水熱処理した。使用前に、合成溶液を0.1ミクロンの細孔サイズを有するPVDF膜で濾過した。水熱処理後、膜を取り出し、0.10Mのアンモニアですすいだ。次いで上記と同じ条件及び同じ（新たに調製した）合成溶液を使用して合成操作を繰り返した。膜を最後に0.10Mのアンモニアですすぎ、空気中で乾燥させた。非焼成膜を70℃でP=1.0バールで透過実験で試験した。測定されたフラックスは $<1.7 \cdot 10^{-5} \text{ l / (m}^2\text{hバール)}$ であり、フィルムが実質的に気密性であることを示した。

#### 実施例 9

この実施例は石英基材上のヒドロキシソーダライトの薄いフィルムの調製を実証する。

ヒドロキシソーダライトの不連続結晶のコロイド懸濁液をモル組成：

14 (TMA)<sub>2</sub>O：0.85 Na<sub>2</sub>O：1.0 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>：40 SiO<sub>2</sub>：805 H<sub>2</sub>Oを有する溶液の水熱処理により調製した。実施例 1 に記載された操作を使用してゾルを精製し、ゾルのpHを0.1MのNaOHの添加により10.5に調節した。ヒドロキシソーダライトのコロイド微結晶のサイズを動的光散乱により測定したところ、26nmであった。

石英のプレート（10 x 10 x 1mm）の形態の単結晶基材をテフロンホルダーに取り付け、実施例 1 に記載された操作に従って洗浄した。洗浄操作後、基材を、pH8.0に調節され、0.4重量%の陽イオンポリマー（ペロセル6100、アクゾ・ノーベルAB、スウェーデン）を含む溶液で10分間処理し、続いて0.10Mのアンモニア溶液ですすいだ。表面改質した膜を、ヒドロキシソーダライト微結晶を含むゾル（2.5重量%の固形分を有する）に移し、10分間にわたってこのゾルと接触させた。基材表面の微結晶の吸着を改良するために、陽イオンポリマーによる処理及びその後の吸着を1回繰り返した。0.10Mのアンモニアですすぎ、空気中で乾燥させた後、吸着された微結晶を有する基材を空気中で425℃で30分間焼成し、室温に冷却した。サンプルを組成：14 (TMA)<sub>2</sub>O：1.9 Na<sub>2</sub>O：1.0 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>：40 SiO<sub>2</sub>：815 H<sub>2</sub>Oを有する合成溶液に浸漬し、100℃で16時間にわたってこの溶液で処理した。この処理は吸着された結晶の連続成長及び相互成長並びに基材の表面上のヒドロキシソーダライトのフィルムの形成をもたらした。

#### 実施例 10

この実施例はタンタル基材上のゼオライト の薄い連続フィルムの調製を示す。

ゼオライト フィルムを成長するのに使用した基材は10 x 30mmの寸法を有するTaプレート ( プランシー、オーストリア、99.9% ) であった。使用前に、Ta表面を室温で15分間にわたって超音波の作用下でアセトン ( p.a. ) で洗浄し、次いで10分間にわたってモル組成 : 9 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> : 10 HCl : 350 H<sub>2</sub>Oを有する溶液で洗浄した。これらの洗浄操作後に、Taプレートを蒸留水で数回すすいだ。Taプレートの表面電荷を、反復単位 ( CH<sub>2</sub>CHOHCH<sub>2</sub>H ( CH<sub>3</sub> )<sub>2</sub> )<sup>+</sup><sub>n</sub> 及び50,000g/モルの平均分子量を有する陽イオンポリマー ( ペロセル6100、アクゾ・ノーベルAB、スウェーデン ) による処理により反転した。Taプレートを0.5重量%のその陽イオンポリマーを含む溶液30ml中に1時間浸漬し、次いで過剰のポリマーを0.1Mのアンモニア溶液ですすいだ。

10

ゼオライト ( 平均結晶サイズ、90nm ) のコロイド懸濁液をモル組成 :

0.35 Na<sub>2</sub>O : 9 TEAOH : 0.25 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 25 SiO<sub>2</sub> : 295 H<sub>2</sub>Oを有する前駆体溶液を100 で6日間にわたって水熱処理することにより調製した。こうして得られた結晶を遠心分離により母液から分離し、蒸留水に再度分散させ、その後その懸濁液を再度遠心分離した。ゼオライト懸濁液のpHが9.5-10.0の範囲になるまで、この操作を繰り返した。表面改質したTa基材を1時間にわたって精製ゼオライト 懸濁液 ( 3.5重量%、0.1Mのアンモニア溶液で10に調節されたpH ) と接触させ、その後、過剰のゼオライトを0.1MのNH<sub>3</sub>溶液ですすいで除去した。その複合材料のSEM分析はTa基材上のゼオライト 結晶の単層を示す。

吸着されたゼオライト 結晶を有するTa基材を空气中で300 で1時間にわたって焼成し、その後、複合材料を上記モル組成を有するゼオライト 前駆体溶液に浸漬し、100 で6日間にわたって還流下に水熱処理した。水熱処理後のゼオライトフィルムの走査電子顕微鏡 ( SEM ) 写真は多結晶形態を示し、側面像は200nmの平均厚さを有する連続フィルムを示す。パーキン・エルマーPE 2000 FT-IRスペクトロメーターを使用して、その フィルムを反射 - 吸収赤外分光分析 ( RAIR ) により特性決定した。入射の角度は83°であり、4cm<sup>-1</sup>解像度における500インターフェログラムを夫々のスペクトルについて行った。450、520、570、1150、1175及び1230cm<sup>-1</sup>にあるBEA型分子構造の特徴的な吸収バンドがゼオライト フィルムサンプルのスペクトルで見られた。基材及びフィルムのXRD分析は、付着物質がゼオライト であることを示した。

20

#### 実施例11

テトラエトキシシラン ( TEOS、>98%のGCグレード、<3ppm Al、アルドリッチ - ケミ )、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド ( TPAOH、水中1.0M、143ppmのNa、4200ppmのK、<10ppmのAl、シグマ ) 及び蒸留水を使用して、TPA-シリカライト-1のコロイド懸濁液を合成した。

30

#### 薄いシリカライト-1フィルムの調製

金基材の表面 ( 約2 10<sup>-2</sup>ミリの基準圧力で運転するBAL-TEC MED 020コーティング・システムを使用して、金を前処理TiN-被覆シリコン ( 100 ) ウエハに付着することにより調製した ) を、その基材を3時間にわたって室温でメタノール中10mMのMPS ( -メルカプトプロピルトリメトキシシラン ( MPS、0.1Mシグマ ) ) の溶液と接触させることにより改質した。表面付着シランを室温で15時間にわたって酸性溶液 ( 0.10MのHCl ) 中で加水分解した。過剰のシランをエタノールですすいで除去した。

40

90nmの平均サイズを有する不連続コロイド結晶の懸濁液を先の実施例と同様の方法で調製した。種前駆体ゾルのモル組成は9 TPAOH : 25 SiO<sub>2</sub> : 480 H<sub>2</sub>O : 100エタノールであった。精製ゾルのpHを強い陽イオン交換樹脂 ( ダウエックスHCR-S ( H<sup>+</sup> )、ダウ・ケミカル ) の添加により3.4に低下した。シリカライト-1の単層を、シラン被覆基材を3.4のpH ( シリカライト-1ゼータ ( ) 電位 : +50 ~ +60mV ) で1時間にわたって4.2重量%のシリカライト-1懸濁液40mlと接触させることにより吸着させた。プレートを蒸留水で数回すすいで過剰の結晶性物質を除去した。ウエハを空气中で300で1時間焼成した。複合ウエハをモル組成3 TPAOH : 25 SiO<sub>2</sub> : 1500 H<sub>2</sub>O : 100エタノールを有するTPA-シリカライト-1前駆体溶液と接触させ、100 で20時間にわたって水熱処理した。合成後に、ウエハを蒸留水及びアセトンで洗浄し、100 で30分間乾燥させた。シリカライト-1フィルムの薄いフィルムを

50

金基材に付着した。

#### 実施例12

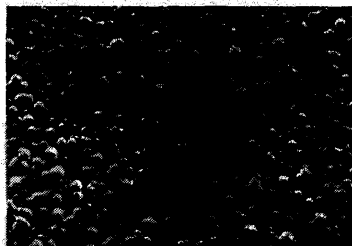
研磨した金被覆QCM（コールド・スプリングス R & D、マーセラス、ニューヨーク：共鳴周波数10MHz：1-Hzシフトは面当たり4.3ng/cm<sup>2</sup>に相当する）上の薄いシリカライト-1フィルムを3工程方法で調製した。QCMを最初に30分間にわたってアセトンを含む超音波浴中で洗浄し、次いで蒸留水で数回すすぎ、10分間にわたって蒸留水中で2回音波処理した。その基材を3時間にわたってメタノール中10nMのMPSの溶液と接触させることによりメルカプトプロピル-トリメトキシシラン（MPS）の単層をQCMの上に形成した。続いてこの層を室温で15時間にわたって0.1MのHCl中で加水分解した。シラン改質QCMを室温で1時間にわたって陽イオンポリマー（ペロセル6100、分子量約50,000、アクゾ・ノーベル）の0.4重量%水溶液で処理した。

10

基材を1時間にわたって水中3重量%のシリカライト-1の精製コロイド懸濁液（pH=10）と接触させることにより、コロイドシリカライト-1結晶（平均サイズ：60nm）を改質QCM表面に吸着させ、0.1MのNH<sub>3</sub>で数回洗浄した後、基材を300℃で1時間にわたって空气中で焼成した。続いて、QCMをシリカライト-1合成溶液に浸漬した。モル組成3 TPAOH：25 SiO<sub>2</sub>：1,500 H<sub>2</sub>O：100 EtOHを有する合成混合物を100℃のポリエチレングリコール浴中で還流冷却器を備えたポリプロピレンリアクター中で20時間加熱した。被覆されたQCMを酸素流中で350℃で12時間焼成して、収着研究の前に水及び有機テンプレートを除去した。

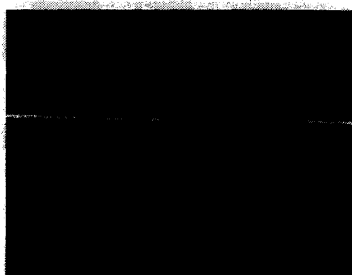
【図1】

FIG.1 X50000 500nm



【図2】

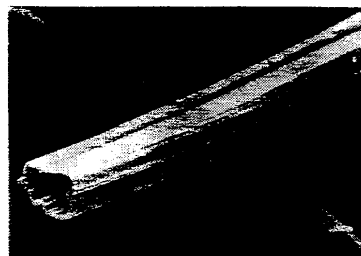
FIG.2 X20000 1μm



【図3】

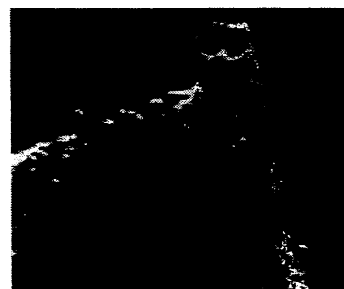
FIG.3

20 μm X 789



シリカライト-1

10 μm



ゼオライトY



---

フロントページの続き

- (72)発明者 ヘードルンド ヨーナス  
スウェーデン エス 9 7 3 4 3 ルーレア ラディオマステン 1 2 5 テーエル
- (72)発明者 ショーエマン ブリアン ジー  
スウェーデン エス 9 7 2 4 2 ルーレア レクトルスガタン 1 2
- (72)発明者 ステルテ ペル ヨハン  
スウェーデン エス 9 7 6 3 1 ルーレア ミドゾンマーヴァーイェン 5 0

審査官 西山 義之

- (56)参考文献 特開平07 - 109116 (JP, A)  
特表平08 - 500574 (JP, A)  
特開平07 - 089714 (JP, A)  
特開平07 - 330326 (JP, A)  
特開平06 - 032610 (JP, A)  
特開昭63 - 171671 (JP, A)  
国際公開第92 / 013631 (WO, A1)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C01B 33/20 - 39/54