

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6446378号  
(P6446378)

(45) 発行日 平成30年12月26日(2018.12.26)

(24) 登録日 平成30年12月7日(2018.12.7)

(51) Int.Cl.	F 1
B01D 71/02 (2006.01)	B01D 71/02
B01D 69/10 (2006.01)	B01D 69/10
B01D 69/12 (2006.01)	B01D 69/12
B01J 20/18 (2006.01)	B01J 20/18
B01J 20/30 (2006.01)	B01J 20/30

請求項の数 9 (全 32 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2015-562205 (P2015-562205)
(86) (22) 出願日	平成26年3月14日 (2014.3.14)
(65) 公表番号	特表2016-515921 (P2016-515921A)
(43) 公表日	平成28年6月2日 (2016.6.2)
(86) 國際出願番号	PCT/EP2014/055127
(87) 國際公開番号	W02014/140291
(87) 國際公開日	平成26年9月18日 (2014.9.18)
審査請求日	平成29年3月8日 (2017.3.8)
(31) 優先権主張番号	1350312-3
(32) 優先日	平成25年3月14日 (2013.3.14)
(33) 優先権主張国	スウェーデン(SE)

(73) 特許権者	515232996 ヨーナス・ヘドルンド スウェーデン国エスー976 31ルレオ .ミッドソマーヴェーゲン133
(73) 特許権者	515233029 アラン・ホルムグレーン スウェーデン国エスー977 52ルレオ .ドセントヴェーゲン389
(73) 特許権者	515233052 リンダ・サンドストレーム スウェーデン国エスー977 53ルレオ .グネイストィーゲン65
(74) 代理人	100127926 弁理士 結田 純次

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】多孔性基板上にゼオライトおよび／またはゼオライト様結晶の結晶膜を製造するための方法

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

多孔性基板上にゼオライトおよび／またはゼオライト様結晶を含む結晶膜を製造するための方法であって、

- a ) 多孔性基板を用意する工程と、
- b ) 1つまたはそれ以上の疎水剤を含む組成物による処理によって、前記多孔性基板の少なくとも一部を疎水性にする工程と、
- c ) 工程 b ) で得られる疎水性の多孔性基板を、1つもしくはそれ以上のカチオン性の両親媒性物質を含む組成物または1つもしくはそれ以上のアニオン性の両親媒性物質を含む組成物および1つもしくはそれ以上のカチオン性ポリマーを含む組成物または1つもしくはそれ以上のカチオン性ポリマーを含む組成物で処理して、正に帯電した表面部位を提供する工程と、

d ) 前記処理された多孔性基板を、ゼオライトおよび／またはゼオライト様結晶を含む組成物にさらすことにより、前記処理された多孔性基板上に、ゼオライトおよび／またはゼオライト様結晶を堆積および付着させる工程と、

e ) 工程 d ) で得られる前記処理された多孔性基板上で、ゼオライトおよび／またはゼオライト様結晶を含む結晶膜を成長させる工程とを含む前記方法。

## 【請求項 2】

多孔性基板上にゼオライトおよび／またはゼオライト様結晶を含む結晶膜を製造するた

10

20

めの方法であって、

- a ) 多孔性基板を用意する工程と、
  - b ) 1つまたはそれ以上の疎水剤を含む組成物による処理によって、前記多孔性基板の少なくとも一部を疎水性にする工程と、
  - d ) 前記処理された多孔性基板を、ゼオライトおよび／またはゼオライト様結晶を含む組成物にさらすことにより、前記処理された多孔性基板上に、ゼオライトおよび／またはゼオライト様結晶を堆積および付着させる工程と、
  - e ) 工程d )で得られる前記処理された多孔性基板上で、ゼオライトおよび／またはゼオライト様結晶を含む結晶膜を成長させる工程と
- を含み、

10

1つまたはそれ以上のカチオン性の両親媒性物質が、工程d )の組成物に添加される、前記方法。

#### 【請求項3】

工程e )の後に、工程f )：

f ) か焼

を更に含む、請求項1または2に記載の方法。

#### 【請求項4】

疎水剤は、1つまたはそれ以上のヒドロキサメート、および／または、アルキルシラン、フッ素化アルキルシラン、パーフルオロ化アルキルシラン、アルコキシシラン、ヒドロシラン、クロロシラン、アミノシラン、メルカブトシラン、もしくはこれらの組み合わせから選択される、1つまたはそれ以上のシランカップリング剤を含む、請求項1～3のいずれか1項に記載の方法。

20

#### 【請求項5】

疎水剤は、以下の化合物：オクチルヒドロキサメート、デシルヒドロキサメート、ドデシルヒドロキサメート、N-(6-アミノヘキシル)アミノメチルトリエトキシシラン、3-メルカブトヘキシル-トリメトキシシラン、オクタデシルトリヒドロシラン、トリエトキシプロピルシラン、1H, 1H, 2H, 2H-パーフルオロデシルトリエトキシシラン、1H, 1H, 2H, 2H-パーフルオロデシルトリクロロシラン、トリメチルオクチルシラン、オクチルトリメトキシシラン、1H, 1H, 2H, 2H-パーフルオロセチルメチルジクロロシラン、1H, 1H, 2H, 2H-パーフルオロオクチルトリメトキシシラン、またはこれらの組み合わせのうちの1つまたはそれ以上から選択される、請求項1～4のいずれか1項に記載の方法。

30

#### 【請求項6】

ゼオライトおよび／またはゼオライト様結晶は、シリカライト、シリカライト-1、ゼオライトA、ゼオライトベータ、ゼオライトL、Y、X、ZSM-22、ZSM-11、ZSM-5、ZSM-2、LTA、SAPO-34、DDR、モルデナイト、チャバザイト、ソーダライト、フェリエライト、およびフィリップサイトを含む群から選択される、請求項1～5のいずれか1項に記載の方法。

#### 【請求項7】

1つまたはそれ以上のカチオン性またはアニオン性の両親媒性物質は、アルキルアンモニウムイオン、カルボン酸の塩、アルキルスルフェート、アルキルスルホネート、アルキルホスフェート、アルキルホスホネート、またはこれらの組み合わせを含む群から選択される、請求項1～6のいずれか1項に記載の方法。

40

#### 【請求項8】

結晶は、工程d )で前記処理された多孔性基板上に堆積する前に、より低い親水性にされる、請求項1～7のいずれか1項に記載の方法。

#### 【請求項9】

結晶の1つまたはそれ以上のシラノール基のエステル化により、結晶はより低い親水性にされる、請求項8に記載の方法。

#### 【発明の詳細な説明】

50

**【技術分野】****【0001】**

本発明はゼオライトおよびゼオライト様結晶の膜の分野に関し、より具体的には、膜を成長させることができる多孔性基板の前処理、および基板への種結晶の堆積に関し、これは、薄膜の製造において必須の工程である。これらの材料は、メンブレン分離、センサー技術、触媒作用、イオン交換、および電気化学の分野で有用である。

**【背景技術】****【0002】**

ゼオライトおよびゼオライト様材料は、直径が最大 13 の十分に定義された (w e l 1 - d e f i n e d ) 気孔を有する微多孔性材料である。多くの分子は、気相または液相にあっても、無機および有機の両方で、この範囲内の寸法を有する。適切な孔径を有する分子ふるいを選択することは、それに応じて、分子のサイズに基づいて混合物から分子を分離することを可能にするので、ゼオライトおよびゼオライト様材料も「分子ふるい」と呼ばれる。分子ふるいの気孔よりも小さな分子だけが透過できる、この分離機構に加えて、材料内の気孔は、異なる吸着および / または拡散特性を有する分子成分を分離できる。非帯電化学種の選択的分離の他にも、分子ふるいにおける十分に定義された気孔系は、荷電化学種の選択的イオン交換および選択的触媒作用を可能にする。後者の 2 つの場合において、細孔直径に加えて、例えば、イオン交換容量、比表面積、および酸性度などの、意義深い特性も重要である。分子ふるいは、例えば、化学的組成および構造的特性により、様々なカテゴリーに分類できる。特に関心のある分子ふるいのグループは、ゼオライトおよびゼオライト様材料を含むグループである。10

**【0003】**

ゼオライトおよびゼオライト様材料は、容易に定義できる結晶性固体の群 (f a m i l y ) を含まない。しかし、国際ゼオライト学会 (I n t e r n a t i o n a l Z e o l i t e A s s o c i a t i o n ) の構造委員会 (S t r u c t u r e C o m m i s s i o n ) は現在、2 0 0 を超える、異なるゼオライト骨格の種類を認めており、それぞれの骨格に 3 文字のコードを割り当てている。ゼオライトおよびゼオライト様材料を、より高密度のテクトケイ酸塩から区別する基準は、骨格密度、すなわち 1 0 0 0 <sup>3</sup> 当たりの 4 配位骨格原子の数に基づく。4 配位骨格原子は、T 原子とも呼ばれる。ゼオライトおよびゼオライト様材料の最大骨格密度は、存在する最小の環の種類によって、1 0 0 0 <sup>3</sup> 当たりの 4 配位骨格原子が 1 9 ~ 2 1 超の範囲であるのに対し、より高密度の構造では、最小で 2 0 ~ 2 2 の範囲である。構造委員会はゼオライト構造のデータベースを、インターネット [ h t t p : / / w w w . i z a - s t r u c t u r e . o r g / ] 経由でアクセス可能に維持し、また、A t l a s o f Z e o l i t e F r a m e w o r k T y p e s を定期的に改訂し、公開している。A t l a s の改訂 6 版は、2 0 0 7 年に公開されている [ 非特許文献 1 ]。ゼオライト骨格は T O <sub>4</sub> 四面体から構成され、T 原子は通常ケイ素およびアルミニウム原子であるが、ゼオライト骨格を S i O <sub>4</sub> 四面体のみから製造することも可能である。アルミノリン酸塩 (A l P O <sub>4</sub>) において、T 原子はアルミニウムおよびリン原子である。しかし、より多くの可能性があり、S i 、A l 、P 、G a 、G e 、B 、B e 、T i 、F e などの原子がゼオライト骨格中の T 原子として機能できる。30

**【0004】**

ゼオライトおよびゼオライト様材料は、分子寸法の非常に規則的な気孔構造を有する微多孔性固体である。チャネルの寸法は、ゼオライトの気孔に入ることのできる分子またはイオン種の最大サイズを制御する。チャネルの開口は従来、環のサイズによって定義されており、ここで、例えば、「8員環」は、8 個の T 原子および 8 個の酸素原子から構成される閉じたループを意味する。40

**【0005】**

ゼオライトおよびゼオライト様材料は、N a <sup>+</sup> 、K <sup>+</sup> 、C a <sup>2 +</sup> 、M g <sup>2 +</sup> 他などの多種多様なカチオンを収容し得る多孔性構造を有する。これらの陽イオンは容易に交換され得るため、ゼオライトはイオン交換体として機能できる。50

## 【0006】

天然のゼオライト鉱物は通常、火山岩および火山灰層が、アルカリ性の地下水と反応する場所で形成される。自然に発生するゼオライトはめったに純粋ではなく、程度の差はあっても、他の鉱物、金属、石英、または他のゼオライトにより汚染されている。この理由により、自然に発生するゼオライトは、均一性および純粋性が必須である多くの重要な商業的用途から排除される。鉱物として天然で見出される、より一般的なゼオライトの一部は（括弧内は3文字のコード）、アナルサイム（A N A）、チャバザイト（C H A）、クリノプチロライト（H E U）、ヒューランダイト（H E U）、ナトロライト（N A T）、フィリップサイト（P H I）、スチルバイト（S T I）である。

## 【0007】

10

ゼオライトおよびゼオライト様材料は、合成によっても製造することができる。製造されることが多いゼオライト骨格はM F I骨格であり、これは環中に10個のT原子を有するため、多くの用途に適切な孔径も有する。この骨格は、純粋なシリカ体、すなわちT原子がケイ素原子のみである形態で製造することができる。この場合、構造はシリカライト-1と呼ばれる。しかし、ケイ素原子の一部がアルミニウム原子で置換される場合、構造はZ S M - 5と呼ばれる。ゼオライトおよびゼオライト様材料の合成において、結晶化を所望の骨格に向けるために、テンプレートまたは構造指向剤が反応混合物に添加される。例えば、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシドは、M F Iゼオライトの合成におけるテンプレートとして多くの場合使用される。

## 【0008】

20

無機触媒および薄いメンブレン用の基板材料の製造技術において、多数の方法が記載されているが、基板製造の改善に対する要求が残っており、これを本明細書で更に説明する。薄膜でコートされた基板は、その用途を例えればメンブレン分離、センサー技術、触媒作用、電気化学、イオン交換の分野に見出している。

## 【0009】

水熱合成技術を使用して多孔性基板上に膜が製造される場合、多くの課題が生じ得る。第1に、ゼオライトおよびゼオライト様材料の成長に使用された合成溶液からの化学種が、多孔性基板内に侵入および堆積することがあり、これにより基板の多孔度を減少させるため、完全な構造を通る気体または液体分子の透過が減少する。第2に、使用される合成条件下で基板材料が不活性でない場合があり、これにより、許容できない程度まで、基板から原子が溶解するため、意図されるゼオライトの構造を、原子が妨げことがある。第3に、合成した膜から構造指向剤を除去するために、か焼（calcination）が好まれる場合、基板に侵入および堆積した化学種が、その化学種と基板との間の熱膨張特性の違いにより、膜および基板中のクラック形成を導くことがある。

30

## 【0010】

最初の2つの課題を解決する試みが、文献に記載されている。

## 【0011】

特許文献1はバリア層の使用を記載しており、このバリア層は、シリカおよびゼオライト粒子が支持体上に厚いゲル層を形成するような程度まで、使用される水性コーティング懸濁液中の水が支持体の気孔に入ることを防ぐ。バリア層は一時的または永続的なものであってもよく、一時的なバリア層は、水またはグリコールなどの流体であった。この方法により、支持体上に厚膜を合成することが可能であった。

40

## 【0012】

G a v a l a s らは、ゼオライトメンブレン合成における具体的なバリアの使用を非特許文献2に記載している。著者らは、フルフリルアルコールおよびテトラエチルオルトリケートの混合物が支持体に含浸したこと示す方法を記載している。含浸後、高温でのp-トルエンスルホン酸への曝露により混合物を重合し、その後、結果として生じるポリマーを炭化（carbonize）した。ゼオライトメンブレンの合成前に、炭化したポリマーは、ゼオライトメンブレンが堆積するべき支持体の上部領域から除去された。ゼオライトメンブレンの合成後、炭素は全て、か焼により除去された。しかし、T E O S はケイ酸塩に

50

転換され、炭素によって覆われていない支持体の気孔内に堆積した。

#### 【0013】

ゼオライトまたはゼオライト様結晶の連続的な膜は、当技術分野において周知の技法で製造することができる。しかし、連続的なゼオライトまたはゼオライト様の膜が合成されるべき基板の製造は、異なることがある。ゼオライトまたはゼオライト様結晶の膜が成長する多孔性基板をマスクすることは、常に必要とは限らない。しかし、化学種が合成溶液から膜の支持体として使用される基板に侵入するのを妨げるために、基板のマスキングが好まれる場合、マスキング手順は基板内の気孔をポリマーまたはワックスで満たすことを含むことがある。このような手順は、特許文献2に記載されている。この幾分時間が掛かり、実用的に複雑な手順は、ゼオライト膜が合成されるべき基板の上部層が、最初にポリマーの薄層で覆われることを示し、このポリマーは、アセトンなどの極性非プロトン性溶媒に可溶である。特許文献2の記載によると、ポリマーはポリメチルメタクリレート(PMMA: polymethylmethacrylate)であってもよく、溶媒はアセトンであってもよい。続いて、多孔性基板をパラフィンワックスで満たしてもよく、このパラフィンワックスは、アセトンなどの溶媒に不溶である。膜成長に必要である、基板表面上への種結晶の堆積を可能にするために、第1の層(PMMA)は除去された。これは、特許文献2に記載される方法が、裸の基板表面へのカチオン性ポリマーの付着に依存していたためである。カチオン性ポリマーは、よく知られた逆帯電部位間の静電(クーロン)引力により、基板表面への種結晶の堆積を容易にする。種結晶付きの基板が、水熱条件下で適切な合成溶液中に浸漬された場合に、これらの種結晶からメンブレン膜が成長できた。しかし、このマスキング手順の欠点としては、基板をマスクするのに必要な時間だけでなく、深さの精密性およびマスキング効率もある。加えて、この方法では、複雑な幾可学的形状、例えば用途で必要なマルチチャネルチューブの支持体上に塗布することが難しい。理想的には、アセトン溶液から基板の上部層にもたらされるPMMA層は、支持体の上部層の小さな気孔(例えば100nmの気孔)に侵入する(入り込む)ことなく、多孔性基板表面の上部層をコートするべきであり、ワックスは理想的には、PMMA層まで、完全に多孔性基板に含浸するべきである。経験によると、この理想的なマスキングは、実際の達成が時には非常に困難であることが示されている。アセトンに溶解したPMMAは、例えば多孔性の-Al2O3基板の上部層に侵入(浸透)する傾向がある。実際には、上部層へのPMMAの浸透は、支持体に本質的にゼロから数マイクロメートルまで異なることがある。これにより、支持体のワックスによる充填が不完全になるため、合成溶液から化学種が侵入し、かつ/または膜成長中に基板の気孔内への膜成長が生じる。ここでの課題は、ゼオライトメンブレンが厚くなると、メンブレンを通る流動性および透過性が、望ましいものよりも低くなり得ることである。透過性が低くなることは、例えば、与えられた時間内に、合成ガスの供給材料から抜き出すことのできるCO<sub>2</sub>が少なくなることを示し、これはメンブレンプロセスのコスト効率に影響する。

#### 【0014】

上記のマスキング構想が有する別の課題は、合成されるメンブレンの厚さの制御の欠如である。これは、異なる合成膜/メンブレン間で、および同じ膜/メンブレンの異なる部分の間で、合成溶液からの化学種の侵入が異なることがあるためである。

#### 【0015】

上記のマスキング構想、および支持体における合成溶液の部分的な侵入に関連する更なる課題は、多数のゼオライト骨格膜の合成に必要な条件は非常に厳しいため、基板が部分的に溶解またはエッティングされるという事実である。したがって、マスクされていないまたは不完全にマスクされた-Al2O3基板の上部層から、アルミニウムが溶解し、製造されることが意図されていなかったゼオライト構造が生じることがある。

#### 【0016】

上記のマスキング構想が有する更なる課題は、マルチチャネルチューブなどの複雑な幾可学的形状の支持体に塗布することが難しいことである。この複雑な幾可学的形状は、メンブレンの実用的な用途のために、大きなメンブレン表面を形成するのに必要である。商

10

20

30

40

50

業的に入手可能なマルチチャネルアルミナチューブの例として、Innopor GmbHにより販売されるものがある。このようなチューブは、例えば、直径がわずか3.5mmで長さが1.2mの19のチャネルを含む。メンブレンの製造で要求されるように、これらの細くて長いチャネルをPMMAで完全にコートすることは、難しいであろうと悟るのは簡単である。PMMAでの不完全なコーティングは、チャネル内部のワックスの突出につながり、これにより、膜はチャネルを不完全に覆うため、欠陥のあるメンブレンが生じる。

#### 【0017】

特許文献3は、分子ふるい膜を製造する手順を開示しており、ここでは、微結晶を、微結晶の電荷と逆の表面電荷を有する基板に付着させる。表面電荷を有する基板は、親水性である。その後、分子ふるい膜は、基板上で成長することが可能である。  
10

#### 【先行技術文献】

##### 【特許文献】

##### 【0018】

【特許文献1】WO94/25151

【特許文献2】WO00/53298

【特許文献3】WO97/33684

##### 【非特許文献】

##### 【0019】

【非特許文献1】Ch. Baerlocher, L.B. Mc Cusker, D.H. Olson, *Atlas of Zeolite Framework Types*, 第6版、2007年、Elsevier, ISBN 978-0-444-53064-6  
【非特許文献2】「Use of diffusion barriers in the preparation of supported zeolite ZSM-5 membranes」、*Journal of Membrane Science*, 126(1997), 53-65  
20

#### 【発明の概要】

#### 【発明が解決しようとする課題】

##### 【0020】

したがって、当技術分野において、上述の課題を避けるかまたは最小化する膜およびメンブレンを製造することに対する要求が残っており、この課題は、多孔性基板上にゼオライトおよび/またはゼオライト様結晶を含む膜を製造する既知の手順に関連する。また、当技術分野において、続いて種結晶が堆積すべき基板または支持体について、前処理の代替手段を提供することに対する要求もある。  
30

##### 【0021】

当技術分野の課題は、本発明で新規な方法を提供することによって、現在は克服または少なくとも軽減されている。この新規な方法は、多孔性または非多孔性基板上に薄膜を製造することができ、例えば多孔性支持体の侵入、すなわち、支持体の気孔内の材料の堆積を避け、かつ種結晶を支持体上に堆積させる前の支持体について、前処理の代替および/または改善された方法を提供する。多孔性支持体を疎水性にすることにより、基板がさもなければ部分的に溶解またはエッティングされ得る厳しい合成条件でも、支持体からの原子の浸出が最小化され、侵入が最小化される。  
40

#### 【課題を解決するための手段】

##### 【0022】

したがって、多孔性基板上にゼオライトおよび/またはゼオライト様結晶を含む結晶膜を製造するための方法であって、

- a) 多孔性基板を用意する工程と、
  - b) 1つまたはそれ以上の疎水剤を含む組成物による処理によって、前記多孔性基板の少なくとも一部を疎水性にする工程と、
  - d) 前記処理された多孔性基板を、ゼオライトおよび/またはゼオライト様結晶を含む
- 50

組成物にさらすことにより、前記処理された多孔性基板上に、ゼオライトおよび／またはゼオライト様結晶を堆積および付着させる工程と、

e) 工程d)で得られる前記処理された多孔性基板上で、ゼオライトおよび／またはゼオライト様結晶を含む結晶膜を成長させる工程と  
を含む前記方法が提供される。

#### 【0023】

本明細書では、ゼオライトおよび／またはゼオライト様結晶を含む結晶膜も提供され、この結晶膜は、本明細書で提供される方法により得られる。また、本明細書では、本明細書で提供される方法により製造される結晶膜の、メンブレン、触媒、センサー、吸着材、および／または電極としての使用も提供される。

10

#### 【0024】

本明細書では、結晶膜と、本明細書の方法により改質された基板とを含む物品も提供される。

#### 【0025】

##### 定義

「ゼオライトおよび／またはゼオライト様結晶」は、本明細書で製造され、記載される際、国際ゼオライト学会の構造委員会(<http://www.iza-structure.org/>)により認められたいずれの骨格種類の結晶であってもよい。このようなゼオライトは、大きな内部気孔容積、分子サイズの気孔、結晶構造の規則性、および多様な骨格の化学的組成の特徴を有するため、高活性かつ選択性の触媒、吸着材、イオン交換体、分子ふるいである[J. D. Sherman. Proc Natl Acad Sci USA. 2000 May 23; 97(11): 6236]。本明細書で記載される際、結晶という用語も、国際ゼオライト学会の構造委員会(<http://www.iza-structure.org/>)により認められた任意の骨格種類のゼオライトおよびゼオライト様材料の全ての合成結晶を意味する。本明細書で開示される方法により製造され得るゼオライトおよび／またはゼオライト様結晶の代表としては、AFI、AEL、BEA、CHA、EUO、FAU、FER、KFI、LTA、LTL、MAZ、MOR、MEL、MTN、MTT、MTW、OFF、TONおよび特にMFIゼオライトが挙げられるが、これらに限定されない。上記骨格の範囲内にある更なる例としては、シリカライト、シリカライト-1、TS-1、ZSM-5、およびゼオライトソーダライト、A、ベータ、L、Y、X、ZSM-22、ZSM-11、ZSM-2、およびSAPo-34が挙げられる。上記材料の一部は真のゼオライトではないが、文献でそのように呼ばれることが多いため、本明細書においてゼオライトという用語は、このような材料を含むように広く使用される。更に、結晶(a crystal)、結晶(the crystals)またはこれに類するものが本明細書で言及される時はいつでも、本明細書で定義される骨格種類の複数の結晶も、当然言及されるよう意図される。本明細書において、結晶は微結晶とも呼ばれる。

20

#### 【0026】

本明細書で提供される「基板」は、多孔性基板である。「多孔性基板」は、本明細書で提供される結晶膜を製造するための支持体として使用される基板であり、前記基板は、ある一定の多孔度を含む。基板は通常、2つの別個の層を含む。多孔性基板において、微粒の薄い上部層は通常、孔径約1~1000nmの間を示し、ゼオライト膜を支持するのに対し、粗粒の厚い底部またはベース層は、多くの場合マイクロメートルの範囲、例えば1μm~10μm、例えば3μmのより大きな気孔を有する。基板の孔径は、好都合に、膜に機械的安定性を提供しながら、低い圧力降下を引き起こす。本明細書で提供される基板の表面改質は、任意の適切な多孔性基板に実施してもよい。

30

#### 【0027】

本明細書で記載される「結晶膜」は、合成骨格構造に典型的なX線回折パターンを示すことにより特徴付けられる結晶構造である。

#### 【0028】

40

50

本明細書で記載される「疎水性表面」は、水滴、基板、および蒸気相が接觸する三相接觸線において、静的接觸角が90°以上を示す基板表面である。

#### 【0029】

この文脈における用語「単層(monolayer)」は、基板上に堆積した個別の結晶を含む、一結晶の厚みの層を意味する。結晶および、存在する場合における他の材料は、密に充填され、古典的な単層を提供してもよい。あるいは、結晶および、存在する場合における他の材料は、密に充填されず、したがって準単層(sub-monolayer)として存在してもよい。必要とされる正確な充填密度は、ある程度まで、結晶および結晶から成長すべき所望の膜の性質に依存する。単層中の結晶の充填密度は、いずれにしても、ゼオライト膜の薄層が結晶から成長および共成長(intergrow)できるようすべきである。しかし、膜は多層(multilayer)からも成長するため、本明細書で開示される方法は、単層のみの堆積に限定されない。10

#### 【0030】

「両親媒性物質」は、親水性(極性)および親油性(非極性)の両方を有する化合物を意味する。このような化合物は、両親媒性(amphiphilicまたはamphiphatic)化合物とも呼ばれる。親油基は、典型的には大きな炭化水素部分であるのに対し、親水基は2つのグループの1つに分類される。すなわち、帯電グループ(アニオン性もしくはカチオン性)または極性非帯電グループである。使用に適した両親媒性物質の例は、本明細書で更に提供される。

#### 【0031】

用語「侵入」は、支持体の気孔における、不必要的材料の堆積である。材料は、合成溶液または他の原料に由来する、非晶質または結晶性の材料であってもよい。種結晶は、支持体の気孔内へと成長することがあり、これにより支持体が結晶性材料により侵入される。理想的には、膜は、支持体の最外部のみをコートすべきであり、支持体の気孔は完全に開口すべきである。すなわち、支持体の侵入は最小であるべきである。20

#### 【0032】

本明細書で記載される際、「マスキング手順」は、基板の気孔で成長する結晶の侵入、または合成溶液からの任意の化学種の侵入を避けるために、前記基板が処理される手順を意味する。

#### 【0033】

本明細書で、用語「分散体」、「溶液」および「混合物」は、互換的に使用でき、水性または非水性の溶液/混合物/分散体中に存在する1つまたはそれ以上の化合物を意味する。

#### 【0034】

本明細書で記載される際、用語「メンブレン」および「膜」は互換的に使用でき、気体、液体、またはこれらの混合物などの流体混合物の分離について、分離特性を有するバリアを意味する。

#### 【0035】

この文献において、用語「構造」、「物品」および「物体」は、互換的に使用される。

#### 【0036】

この文献において、nmはナノメートルの略語であり、mmはミリメートルの略語である。

#### 【0037】

本明細書に記述される材料、濃度、および全ての範囲の全ての例またはこれに類するものは、具体的に記述されない場合であっても、本発明の全ての態様に適用可能であることに注意すべきである。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0038】

【図1】実施例1による、水と多孔性 - アルミナ基板との間の接觸角の時間依存性を示す図である。40

【図2】実施例2による、水と多孔性 - アルミナ基板との間の接触角の時間依存性を示す図である。

【図3】実施例3による、水と多孔性 - アルミナ基板との間の接触角の時間依存性を示す図である。

【図4】実施例4による、水と多孔性 - アルミナ基板との間の接触角の時間依存性を示す図である。

【図5】実施例1による、疎水性にされた多孔性 - アルミナ基板上に単層を形成するシリカライト - 1結晶の走査型電子顕微鏡(SEM: Scanning Electron Microscopy)画像である。基板上に単層を堆積させるのに適用された方法は、実施例5で説明した。シリカライト - 1結晶の直径の累積平均は、51nmであった。  
10

【図6】実施例2による、疎水化された多孔性 - アルミナ基板上に単層を形成するシリカライト - 1結晶のSEM画像である。基板上に単層を堆積させるのに適用された方法は、実施例6で説明した。シリカライト - 1結晶の直径は、約70nmであった。

【図7】実施例3による、疎水性にされた多孔性 - アルミナ基板上に単層を形成するシリカライト - 1結晶のSEM画像である。基板上に単層を堆積させるのに適用された方法は、実施例7で説明した。シリカライト - 1結晶の直径の累積平均は、51nmであった。  
。

【図8】実施例3による、疎水性にされた多孔性 - アルミナ基板上に単層を形成するシリカライト - 1結晶のSEM画像である。基板上に単層を堆積させるのに適用された方法は、実施例8で説明した。シリカライト - 1結晶の直径の累積平均は、51nmであった。  
20

【図9】実施例1による、疎水性にされた多孔性 - アルミナ基板の上部層上に合成されたシリカライト - 1メンブレンのSEM画像である。メンブレンが実施例9に記載される方法により合成される前に、シリカライト - 1結晶の単層を、実施例5で説明される方法により堆積させた。支持体の侵入は検出されなかった。

【図10】当技術分野(WO 00 / 53298)で周知のマスキング方法による、多孔性 - アルミナ基板の上部層上に合成されたシリカライト - 1膜のSEM画像であり、WO 00 / 53298は、第1の工程で、基板の上部層の100nmの気孔の表面がポリ(メチルメタクリレート)で満たされ、第2の工程で、基板の残りの部分が炭化水素ワックスで満たされたことを示す。実施例10に記載される方法により、ポリ(メチルメタクリレート)を第1の工程から除去した後、カチオン性ポリマーを使用して基板の電荷を逆転させ、その後、シリカライト - 1結晶の単層を、上部層上に堆積させ、続いてメンブレンを合成した。支持体の侵入は明らかに検出された。  
30

【図11】実施例13による、疎水性にされた多孔性 - アルミナ基板上に単層を形成するシリカライト - 1結晶のSEM画像である。基板上に単層を堆積させるのに適用された方法は、実施例13で説明した。

【図12】実施例14による、疎水性にされた多孔性 - アルミナ基板上に単層を形成するFAU結晶のSEM画像である。基板上に単層を堆積させるのに適用された方法は、実施例14で説明した。

【図13】実施例14による、疎水性にされ、かつ種付けされた、多孔性 - アルミナ基板の上部層上に合成されたゼオライト - YメンブレンのSEM画像である。  
40

#### 【発明を実施するための形態】

##### 【0039】

本明細書では、多孔性基板上にゼオライトおよび/またはゼオライト様結晶を含む薄膜を製造するための方法が提供され、前記膜は、多孔性基板上に合成される際に、基板を疎水性にすることにより、前記多孔性基板の最小の侵入および浸出で合成され得る。また、基板上の種結晶の堆積および/または付着前の基板を前処理するための改善および/または代替方法も提供される。膜の支持体としても機能する基板は、いかなる多孔度を有する物質であってもよく、または十分に定義され、かつ規則的な多孔性を有する多孔性基板であるとともに、天然もしくは合成の多孔性を有する基板である。本明細書で製造される膜  
50

は、メンブレン分離、センサー技術、触媒作用、電気化学、およびイオン交換の分野で有用である。

#### 【0040】

したがって、多孔性基板上にゼオライトおよび／またはゼオライト様結晶を含む結晶膜を製造するための方法が提供される。この方法は、

- a ) 多孔性基板を用意する工程と、
- b ) 1つまたはそれ以上の疎水剤を含む組成物による処理によって、前記多孔性基板の少なくとも一部を疎水性にする工程と、
- c ) 前記処理された多孔性基板を、ゼオライトおよび／またはゼオライト様結晶を含む組成物にさらすことにより、前記処理された多孔性基板上に、ゼオライトおよび／またはゼオライト様結晶を堆積および付着させる工程と、
- d ) 工程c ) で得られる前記処理された多孔性基板上で、ゼオライトおよび／またはゼオライト様結晶を含む結晶膜を成長させる工程とを含む。

#### 【0041】

1つまたはそれ以上の両親媒性物質を、工程d ) の組成物に添加してもよい。

#### 【0042】

更に、方法は、工程b ) の後、かつ工程d ) の前に、以下の工程c ) :

- c ) 工程b ) で得られる疎水性の多孔性基板を、1つまたはそれ以上の両親媒性物質および／または1つまたはそれ以上のイオン性ポリマーのような、1つまたはそれ以上の疎水性調節剤を含む組成物で処理する工程を含んでもよい。

#### 【0043】

両親媒性物質および／または1つまたはそれ以上のイオン性ポリマーは、本明細書で記載されるようなものでもよい。1つまたはそれ以上のイオン性ポリマーは、カチオン性ポリマーであってもよい。

#### 【0044】

本明細書で開示される方法を使用して、多孔性基板上に、制御された厚さを有し、かつ侵入が最小である薄膜を製造することは、特に有用である。本明細書で提供される方法により製造される薄膜とは、厚さ約10 μm未満、例えば約1 μm未満、例えば約0.5 μmの薄膜を意味する。

#### 【0045】

本明細書で開示される方法は、マスキング手順も含んでもよい。なぜなら、前記方法は、ゼオライトおよび／またはゼオライト様結晶を種付けし、多孔性基板上で成長させる前に、ゼオライトおよび／もしくはゼオライト様結晶が多孔性基板の気孔内へと成長することによる支持体の侵入、または合成溶液からの化学種の侵入を避けるために、多孔性基板をマスキングすることを目的とし得るからである。改善されたマスキング手順では、マスキング時間が短縮され、かつ多孔性基板への侵入が事実上無いため、合成溶液から基板の気孔内へ侵入し、非晶質および／または結晶相を形成する化学種が事実上無いことを意味する。これにより、先行技術における前述の欠点が実質的に避けられる。したがって、本明細書では、基板を多孔性に維持したまま、事実上基板の気孔全体に亘って、基板の最表面まで疎水性にした疎水性基板が提供される。更に、本明細書で提供される方法は速く、かつ複雑な幾可学的形状の支持体に簡単に適用することができる。

#### 【0046】

したがって、基板を1つまたはそれ以上の疎水剤で処理することにより、多孔性基板を疎水性にすることで、前記基板をマスクおよび／または前処理してもよく、疎水剤の例は本明細書で提供される。その後、場合により1つまたはそれ以上の更なる前記疎水性表面の表面改質の後、前記多孔性基板の疎水性表面にゼオライトおよび／またはゼオライト様結晶（種結晶）が設けられ、その後前記疎水性表面上または前記更に改質した疎水性表面上で、前記結晶を成長させて、膜を形成する。本明細書において、表面改質、および前記

10

20

30

40

50

疎水性基板上に種結晶を堆積させる手順は、より詳細に記載される。しかし、種結晶から膜を成長させる手順は、先行技術から周知であるため、本明細書では簡潔にのみ記載する。

#### 【0047】

本明細書で提供される方法を使用し、多孔性基板を使用する場合、基板が1つまたはそれ以上の疎水性調節剤で処理された後も、前記多孔性基板は多孔性を保つであろう。これは、当技術分野で使用される他の方法、例えば支持体がワックスでマスクされる場合とは異なる。更に、基板材料のほぼ全体、特に支持材の最も重大な部分、すなわち、小さな気孔を含む材料の上部もしくは上部層または外表面は保護されており、この部分はこれまで、先行するマスキング方法を使用して完全に保護することが難しかった。理論に束縛されることを望むものではないが、これは、粘性流体にとって、非常に小さな気孔に入ることは、より大きな気孔に入ることよりも難しく、この難しさは、孔径の減少とともに増大するであろうという事実による可能性がある。更に、疎水性基板上の種結晶の堆積は、当技術分野で公知のこれまでの方法とは異なる。これは、本明細書で提供される堆積は、疎水性基板と親水性または部分的に疎水性の種結晶との間の相互作用に依存するからである。10

#### 【0048】

疎水性表面の製造は、原理的に、異なる2つの方法、すなわち、物理的に基板の粗さを最適化すること、および化学的に疎水性分子または物質を基板上に堆積させること、または2つの方法の組み合わせで達成され得る。フルオロカーボン化合物中のフッ素は、表面自由エネルギーを化学的に低下させるのに効率的であることがよく知られているが、これはフッ素の高い電気陰性度、およびそれによる炭素原子との強い共有結合による(Takahashi Nishinola, Langmuir 1999, 15, 4321-4323)。

#### 【0049】

大抵の液体の表面張力は、温度の上昇と共にほぼ線形的に減少し、分子間凝集力がゼロに近付く場合、臨界温度の領域において、非常に小さくなることがよく知られている。水の表面張力は20で72.72 mN/mであるが、100では58.91 mN/mまで低下する[Handbook of Chemistry and Physics, 第71版、1990-1991、CRC Press, INC.、ISBN: 0-8493-0471-7]。したがって、水と、本明細書で提供される方法により製造される基板表面との間の静的接触角は、90°より大きく、好ましくは20で110°より大きく、例えば125°である。このような高い接触角は、基板表面の粗さにより容易となる[R.N.Wenzel, Ind. Eng. Chem. 1936, 28, 988-994]。

#### 【0050】

本明細書で提供される方法の使用は、先行の方法より単純かつ安価である。これは、前記方法の全ての工程が、例えばプラスチックビーカー内で実施され、例えば真空オープンなどは必要ないためである。更に、前記方法は速く、かつ商業的な時間枠内の魅力的な代案を提供する。

#### 【0051】

更にこの方法は、基本的に異なる溶液で基板を処理するだけなので、作業が少ない。加えて、前記基板の表面を疎水性にすることによるマスキングは、通常約3週間必要なワックスを使用したマスキングと比較して、1時間未満で行うことができる。本明細書で提供される方法は更に、マルチチャネルチューブまたはハニカムなどの、複雑な幾何学的形状の基板材料に適する。40

#### 【0052】

特に、使用される多孔性基板の外表面では、ゼオライトおよび/またはゼオライト様結晶が付着し、膜へと成長することになるが、この外表面は、本明細書で提供される方法を使用することによって、より疎水性である。1つの代案は、この時生成される疎水性表面に、疎水性のゼオライトおよび/またはゼオライト様結晶を、疎水性相互作用により直接50

付着させることであり、これはその後、本明細書で提供されるように、更なる用途のために薄膜へと成長できる。前記結晶は、本明細書で提供されるいのちの方法で疎水性を得てもよく、または当技術分野で公知の他の任意の適切な方法によって、疎水性を得てもよい。しかし、本明細書で提供される種々の方法で、例えば本明細書で提供されるマスキング方法／前処理方法により生成される疎水性表面を通じて、前記結晶を基板に付着させることが可能である。

#### 【0053】

1つの代案として、本明細書で例示されるようなイオン性両親媒性物質を、疎水性相互作用を使用して基板の疎水性表面に直接付着させた後、表面を疎水性に維持したまま、前記1つまたはそれ以上の両親媒性物質の付着後に形成される表面部位とは逆の電荷を有するゼオライトおよび／またはゼオライト様結晶を、疎水性表面に付着させることができある。これは例えば、前記両親媒性物質がカチオンを含む場合に適切であり、これにその後、負に帯電したゼオライトおよび／またはゼオライト様結晶が付着し得る。このような種付けの代案により、基板の表面電荷は、例えばWO97/33684などの先行技術で記載されるように、最初の負の値から正の値に逆転しない。本明細書で記載される方法により提供される疎水性基板は、両親媒性物質の非極性部分と疎水性基板表面との間の疎水性相互作用により、種結晶が基板に付着し続けるための必要条件である。WO97/33684に明記される方法は、最初に負に帯電した基板表面、したがって親水性表面を記載しており、これは同じ表面をカチオン性ポリマーで処理することにより、電荷が逆転する。

10

20

#### 【0054】

例えば、疎水性相互作用を使用して、イオン性の両親媒性物質を前記基板の疎水性表面に付着させた後、1つまたはそれ以上のイオン性ポリマーを前記両親媒性表面に提供して、両親媒性物質の付着後のイオン性部位の特徴を変更することにより更に改質し、その後、適切な方法で、ゼオライトおよび／またはゼオライト様結晶をこの改質した表面に付着させることも可能である。これは例えば、前記両親媒性物質がアニオンを含み、前記両親媒性表面にその後カチオン性ポリマーが提供され、正に帯電した表面部位を提供し、その後ここに負に帯電した結晶が付着し得る場合に適切である。

#### 【0055】

このような表面の改質は、疎水性表面が底部層を形成するとともに、適切に追加の表面改質を提供して、ゼオライトおよび／またはゼオライト様結晶を多孔性固体基板に付着させる、重層原理（layer on layer principle）として見なしてもよい。本明細書で提供される表面改質方法または前処理方法は、特に多孔性固体基板に適切である。

30

#### 【0056】

また、例えば、前記ゼオライトおよび／またはゼオライト様結晶と、1つまたはそれ以上の両親媒性物質とを含む分散体を形成することにより、前記ゼオライトおよび／またはゼオライト様結晶を、1つまたはそれ以上の両親媒性物質を含む1つまたはそれ以上の組成物で処理してもよく、これにより、結晶それ自体が、前記1つまたはそれ以上の両親媒性物質による処理により、少なくとも部分的に疎水性になり、その後、形成された少なくとも部分的に疎水性の結晶は、本明細書で提供される基板の疎水性表面に直接付着する。したがって、前記結晶はその後、疎水性相互作用を通じて前記基板に付着する。

40

#### 【0057】

本明細書で表面に提供される両親媒性物質および／またはイオン性ポリマーは、問題の化合物に適した分散体中に存在してもよい。

#### 【0058】

結晶膜を成長させる方法の第1の工程において、結晶は種結晶と呼ぶことができ、この種結晶は、通常分散体において、前記多孔性基板に対して、前記疎水性表面に直接、またはそれを更に改質した表面に供給され、その上に結晶の単層または多層などの層を形成する。種結晶を含む層または単層は、第2の工程において、種結晶が所望の骨格構造の膜へ

50

と成長するのに必要とされる原料または出発材料を全て含む合成混合物と接触する。結晶の種付けおよび成長は、本明細書で提供される多孔性基板の疎水性表面上または更に改質した表面上で起こる。したがって、第1の工程において、ゼオライトおよび／またはゼオライト様結晶の層または単層もしくは多層が形成され、これは、膜の形成における中間生成物として見なしてもよい。層または単層もしくは多層はその後、水熱処理によって、膜へと成長することが可能である。したがって、中間生成物はその後、膜中に含まれる。水熱処理による結晶の成長は、当技術分野で公知の手順である。しかし、先行技術で公知の、種結晶の付いた前記基板を提供する方法は、本明細書で提供される方法とは異なる。

#### 【0059】

本明細書で種として使用されるゼオライトおよび／またはゼオライト様結晶は、長さ1000nm未満、例えば500nm未満、例えば200nm未満、例えば100nm未満の結晶を意味し得るが、これらに限定されるものではなく、この長さは走査型電子顕微鏡の使用により特定できる。結晶は、当技術分野で公知の任意の適切な方法、例えばWO94/05597として公開された国際出願PCT/SE93/00715に開示される方法で製造してもよい。この文献は、単層構造の製造で使用するのに適切な、個別の分子ふるい微結晶のコロイド懸濁液を合成できる方法を記載する。ゼオライトまたは結晶微多孔性金属ケイ酸塩などの分子ふるいは、一般に、ケイ酸塩溶液を、十分に定義された組成で水熱処理することにより合成される。この組成は、温度、時間、および圧力などの合成パラメータと同様に、得られる生成物の種類および結晶形状を決定する。

#### 【0060】

適切な種結晶は、WO93/08125で提供される方法、または当業者に公知の他の方法に従って製造してもよい。使用できる分子ふるい（ゼオライト）の代表としては、構造種類がAFI、AEL、BEA、CHA、EUO、FAU、FER、KFI、LTA、LTLL、MAZ、MOR、MEL、MTN、MTT、DDR、MTW、OFF、TON（ゼオライトXおよびゼオライトYを含む）、ゼオライトベータ、ソーダライト、フェリエライト、フィリップサイト、および特にMFIゼオライトのものが挙げられるが、これらに限定されない。Si/Al比が300よりも大きいMFIゼオライトを、本明細書ではシリカライトと呼ぶ。上記材料の一部は真のゼオライトではないが、文献でそのように呼ばれることが多いため、本明細書においてゼオライトという用語は、このような材料を含むように広く使用される。

#### 【0061】

更に、ゼオライトおよび／またはゼオライト様結晶の種を製造し、続く種を膜に成長させるための出発材料は、本明細書でこれまでに述べた骨格構造を製造するのに十分に反応性である、任意の化合物から選択してもよい。ゼオライトおよび／またはゼオライト様結晶を製造するための適切なケイ素源の例は、例えば、シリコンアルコキシド、水和ケイ酸塩、沈降シリカ粉末、ヒュームドシリカ、およびコロイドシリカゾルである。適切なアルミニウム源は、アルミニウムイソプロポキシドなどのアルミニウムアルコキシド、アルミニウム金属、およびアルミニン酸塩である。出発材料の更なる例は、テトラエチルオルトリケートなどのケイ素のモノマーハー体、およびアルミニウムイソプロポキシドなどのアルミニウムのモノマーハー体である。例として、ゼオライトおよび／またはゼオライト様結晶を形成するための合成混合物は、国際出願WO93/08125に記載されている。そのプロセスでは、シリカ源および有機構造指向剤の水溶液を沸騰させることにより、合成混合物が製造され、この有機構造指向剤は、シリカ源を実質的に完全に溶解させるのに十分な割合で添加される。有機構造指向剤が使用される場合、有利には、塩基の形態、具体的には水酸化物の形態で、合成混合物に導入されるか、または塩、例えばハロゲン化物、特に臭化物の形態で、合成混合物に導入される。所望または要求される場合、混合物のpHを調節するために、塩基およびその塩の混合物を使用してもよい。結晶を製造する他の方法は、例えば、PCT/EP96/03096、PCT/EP96/03097、およびPCT/EP96/03098に記載されている。

#### 【0062】

10

20

30

40

50

したがって、ゼオライトおよび／またはゼオライト様結晶は、水酸化物の経路もしくはフッ化物の経路、またはその組み合わせによって製造してもよい。このような方法は、当技術分野で公知である。

#### 【0063】

基板が疎水性にされる前に、基板は、アセトンのような適切な溶媒で洗浄することにより、起こり得る汚染から浄化されるか、またはか焼手順が行われる。か焼中、基板、例えば - A<sub>1</sub><sub>2</sub>O<sub>3</sub>は、室温から約500までゆっくりと加熱される。このような温度では、約6時間基板をか焼することができ、その後室温に冷却される。加熱および冷却はそれぞれ約6時間掛かる。この手順が行われることで、全ての有機残留物が基板から除去され、この手順は当技術分野で使用される手順である。

10

#### 【0064】

上述のように、基板の表面は、多くの異なる方法で疎水性にしてもよく、例えばシラン（例えば、メトキシ-、エトキシ、クロロ-）をパーフルオロアルキル鎖（perfluorinated alkyl chain）と共に使用して、非常に疎水性の基板を得ることなどにより、疎水性にしてもよい。疎水剤は、エタノール、プロパンノール、または他の任意のアルコールなどの非水溶媒に溶解させてもよく、溶液の低い粘度により、溶液が基板の気孔の全てまたは少なくともほとんどに入ることが可能になり、これにより基板が疎水性にされる。したがって、基板の表面の化学的改質は、本明細書で提供される方法により行われるため、例えばワックスによる単純な気孔の充填に依存する、当技術分野で公知のこれまでの方法とは際立って対照的である。

20

#### 【0065】

疎水剤および／または疎水性調節剤は、ヒドロキサメート、および／または、アルキルシラン、フッ素化アルキルシラン、パーフルオロ化アルキルシラン、アルコキシシラン、ヒドロシラン、クロロシラン、アミノシラン、メルカブトシラン、もしくはこれらの組み合わせのような、1つまたはそれ以上のシランカップリング剤のうち、1つまたはそれ以上を含んでもよい。

#### 【0066】

疎水剤および／または疎水性調節剤は、オクチルヒドロキサメート、デシルヒドロキサメート、ドデシルヒドロキサメート、N-(6-アミノヘキシル)アミノメチルトリエトキシシラン、3-メルカブトヘキシル-トリメトキシシラン、オクタデシルトリヒドロシラン、トリエトキシプロピルシラン、1H, 1H, 2H, 2H-パーフルオロデシルトリエトキシシラン、1H, 1H, 2H, 2H-パーフルオロデシルトリクロロシラン、トリメチルオクチルシラン、オクチルトリメトキシシラン、1H, 1H, 2H, 2H-パーフルオロセチルメチルジクロロシラン、1H, 1H, 2H, 2H-パーフルオロオクチルトリメトキシシラン、またはこれらの組み合わせから選択してもよい。

30

#### 【0067】

その後、多孔性基板、または結晶膜が成長するべき表面の少なくとも一部が疎水性にされた後、多孔性基板の表面を更に改質してもよい。このような手順により、疎水性表面がなお維持されるが、1つまたはそれ以上の両親媒性物質および／または1つまたはそれ以上のイオン性ポリマーを含む更なる組成物が基板の疎水性表面に提供され、第2の改質表面を形成し、この改質表面が、その後ゼオライトおよび／またはゼオライト様結晶を基板に付着させるのに使用される。

40

#### 【0068】

両親媒性物質は、疎水性相互作用によって、前記基板の疎水性表面に付着する。これは、特許WO 97/33684に記載される方法とは際立って対照的であり、この特許WO 97/33684では、静電相互作用のみが使用され、表面は疎水性でない。したがって、本明細書において、両親媒性物質の疎水性部分が、疎水性環境、例えば疎水性基板に向かうような状況で、両親媒性物質を使用できる。両親媒性物質がアニオン性であってもカチオン性であっても、この処理後に、基板の改質表面はまだ疎水性であるであろう。両親媒性物質がアニオン性である場合、その後に表面をカチオン性ポリマーで処理し、正電荷

50

を有する表面部位を得て、その後、負に帯電したゼオライトおよび／またはゼオライト様結晶の種を付着させてもよい。したがって、1つまたはそれ以上の両親媒性物質を含む組成物、および1つまたはそれ以上のイオン性ポリマーを含む組成物の両方が、表面改質に使用される場合、これらは別のその後の工程で堆積し、これは、1つまたはそれ以上のイオン性ポリマーを含む前記組成物が、1つまたはそれ以上の両親媒性物質を含む新しく形成される表面に付着するであろうことを意味する。

#### 【0069】

カチオン性ポリマーは、主鎖に水酸基を有する第四級アミンなどの繰り返し単位を有してもよい。このようなポリマーの例は、繰り返し単位  $[ \text{CH}_2 \text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2 \text{N}(\text{CH}_3)_2 ]_n^+$  を有し、分子量 75,000 g/mol であって、Sigma-Aldrich から市販されているポリ(ジメチルアミン-co-エピクロルヒドリン-co-エチレンジアミン)である。他の適切なポリマーは、当技術分野で周知である。

#### 【0070】

カチオン性の両親媒性物質を使用することにより、正に帯電した表面部位を製造してもよく、ここに負に帯電したゼオライト結晶を種付けすることが可能である。これにより、前記基板に1つまたはそれ以上のイオン性ポリマーを含む組成物を提供することが不要になる。

#### 【0071】

カチオン性の両親媒性物質を使用することにより、ゼオライト結晶の電荷を変更することで、結晶を部分的に疎水性とし、疎水性表面への付着を可能としてもよい。これにより、前記基板に1つまたはそれ以上のイオン性ポリマーを含む組成物を提供することが不要になる。

#### 【0072】

アミノシランを使用して、アミノシランを疎水性基板表面に共有結合させ、表面からの方向にアミン官能基を露出させてもよく、これにより、一般に基板に種付けする際に使用されるpH値、例えばpH 9～11の間、例えばpH約10で、正に帯電する表面部位を製造してもよい。これにより、前記基板に1つまたはそれ以上のイオン性ポリマーを含む組成物を提供することが不要になる。

#### 【0073】

更に、ゼオライトおよび／またはゼオライト様結晶を部分的に疎水性にし、すなわちより低い親水性にして、結晶に両親媒性を提供してもよい。これは、例えばゼオライトおよび／またはゼオライト様結晶上で、1つまたはそれ以上のシラノール基をエステル化することにより可能である。シリカおよびシリカ系(siliceous)表面を少なくとも部分的に疎水性にする最も一般的な試薬は、アルキルクロロまたはアルキルエトキシシランなどのシランに基づく [Pluddeman, E.P. Silane Coupling Agents; Plenum Press: New York, 1991]。これらの反応において、オリゴマーのクラスタの形成につながる副反応の可能性の低さから、モノクロロまたはモノエトキシシランが好ましい。別の可能性としては、シラノール基を1-ブタノールまたは1-オクタノールなどのアルコールでエステル化することがあり、この際には水が放出される [Tatsuo Kimuraら, Journal of Porous Materials 5, 127-132 (1998)]。

#### 【0074】

その後、このようなゼオライトおよび／またはゼオライト様結晶を、本明細書で提供される基板の疎水性表面上に付着させてもよい。したがって、このような手順により、ゼオライトおよび／またはゼオライト様結晶を前記基板上に付着させる前の追加の表面改質が不要になる。

#### 【0075】

したがって、本明細書で提供される方法は、ゼオライトおよび／またはゼオライト様結晶の層または単層もしくは多層を堆積させるための多孔性基板などの基板を製造するのに適し、ここから、多孔性基板の気孔への侵入を避けるか少なくとも最小化させながら、水

10

20

30

40

50

熱結晶化条件下で膜またはメンブレンが成長する。合成溶液からの溶解化学種の侵入またはゼオライト結晶の成長による侵入により、より厚い膜が生じることがあり、また気体または液体が合成されたゼオライト膜／メンブレンを透過することを妨害することがあるため、例えば吸着材、メンブレン、触媒としての用途での効率に悪影響を与えることがある。

#### 【0076】

本明細書で示されるように、堆積微結晶で疎水性基板上にゼオライト膜を得るために、例えば、オートクレーブ内に置いたテフロン（登録商標）（Teflon）ボトル内の水熱処理下で、厚さ約500nmの膜が形成されるまで基板を合成溶液に曝露してもよく、このためには、鉱化剤としてOH<sup>-</sup>に基づくゼオライト膜では、95度で約28時間必要であることがある。多孔性基板の前記疎水性により、合成溶液は全く浸透しない、または少なくとも限定された範囲にのみ、多孔性基板の気孔内へと浸透するであろう。したがって、ゼオライト成長の合成溶液からの溶解化学種の侵入はほとんどまたは全く発生しないであろう。10

#### 【0077】

本明細書では、基板表面上に高密度に充填されるゼオライトおよび／またはゼオライト様結晶を含む、層または単層もしくは多層構造を製造する方法が提供される。基板表面上に堆積した微結晶の高密度の層は、基板表面におけるメンブレン膜の成長および共成長にとって重要である。もし、微結晶が低密度の準单層として堆積する場合には、ゼオライト膜の成長および共成長は、より厚いゼオライト膜を提供するであろう。より厚いゼオライト膜は、メンブレンを通じた気体および液体分子の透過を損なうであろう。20

#### 【0078】

本明細書で提供される方法は、ほとんどまたは全く侵入せずに、基板表面上に、十分に定義されたゼオライト薄膜を合成することを容易にするので、選択的分離プロセス、触媒メンブレン反応器、化学センサー、電気化学、ならびにゼオライトおよびゼオライト様結晶からのメンブレンの製造などの、全ての可能性のある用途において、合成メンブレンの膜厚および性能の制御が容易になる。

#### 【0079】

したがって、本明細書では、基板の疎水性および／またはマスキングが基板の最表面まで広がるように、基板を製造する方法が提供され、このことは、多孔性基板を使用する際に、例えば溶液からの化学種の侵入が最小化されることを示す。したがって、a)ゼオライトおよび／またはゼオライト様結晶の膜の成長の核として機能する、ゼオライトまたはゼオライト様結晶の単層または多層を基板上に堆積させることと、b)ゼオライトおよび／またはゼオライト様合成溶液を形成することと、c)水熱条件下でa)とb)とを接触させて、ゼオライト膜を成長させることとを含む合成方法を使用して、合成される結晶性ゼオライト膜は、基板表面上で層または単層もしくは多層を形成するゼオライトおよび／またはゼオライト様結晶から成長および共成長してもよい。30

#### 【0080】

基板上のゼオライトおよび／またはゼオライト様結晶を含む結晶膜を製造するための方法は、ゼオライトおよび／またはゼオライト様結晶を含む結晶膜を含む構造を製造するための方法と呼ばれることもあり、このような方法で製造される前記構造は、基板ならびにゼオライトおよび／またはゼオライト様結晶を含む。40

#### 【0081】

本明細書で提供される方法において、使用される基板は、直接ゼオライトおよび／もしくはゼオライト様結晶に面するいずれの表面上でも、ならびに／または、多孔性もしくは非多孔性基板の前記疎水性表面の更なる表面改質を通じて、間接的にゼオライトおよび／もしくはゼオライト様結晶に面するいずれの表面上でも疎水性である。それでもなお、本明細書で提供される基板の全ての表面、または表面全体は、特に基板の表面が種付けおよび結晶成長に使用されない場合には、疎水性でなくてもよい。したがって、「表面の少なくとも一部が疎水性にされる」または「前記多孔性基板の少なくとも一部を疎水性にする

」と言うときは、これは、更なる表面改質が行われるべき、またはゼオライトおよび／もしくはゼオライト様結晶が直接付着する基板の表面の部分が、それでもなお、本明細書でこれまでに定義されるように、疎水性であって、かつ基板の気孔の侵入を事実上少しも許さないという基準を満たすことを意味する。したがって、これは基板の表面、すなわち多孔性または非多孔性基板を疎水性にする、と言ってもよく、この表面にゼオライトおよび／またはゼオライト様結晶が直接または間接的に付着する。表面を疎水性にする例は、実験セクションで提供される。

#### 【 0 0 8 2 】

本明細書で提供される方法で使用される基板は、ガラス、焼結金属、金属合金、スチール、ニッケル、ケイ素、貴金属、炭素、ポリマー、無機酸化物、アルファアルミナ、ガンマアルミナ、チタニア、ジルコニア、シリカ、アルミナ／ジルコニア混合物、アルミニノシリケート、コーディエライト、ゼオライトもしくはゼオライト様材料、シリカライト、硫化亜鉛を含むか、またはこれらからなる群から選択してもよい。多孔性基板は、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、金属繊維、および様々なポリマー繊維などの繊維材料であってもよい。全ての基板は、当技術分野で公知の方法によって製造してもよい。

#### 【 0 0 8 3 】

本明細書で使用するための多孔性基板の例は、多孔性 - アルミナの円板（直径 25 mm、厚さ 3 mm）を含み、これは、100 nm の気孔の厚さ 30 μm の上部層と、3 μm の気孔を有する厚さ 3 mm のベース層とを含む。しかし、本明細書で提供される方法は、マルチチャネルチューブまたはハニカムなどの、複雑な幾何学的形状の基板材料に適する。

#### 【 0 0 8 4 】

多孔性基板は、ナノメートルからマイクロメートルの範囲の孔径、例えば 0.9 nm ~ 10 μm の孔径を含んでもよい。支持体は多層化されていてもよく、例えば、支持体の物質移動特性を改善するために、種結晶の層または単層と接している支持体の表面領域のみが、小さな直径の気孔を有してもよく、支持体のバルクは、層から離れる表面に向かって、大きな直径の気孔を有してもよい。

#### 【 0 0 8 5 】

ゼオライトおよび／またはゼオライト様膜でコーティングするための非多孔性基板の例としては、固体シリコンウェハ、石英、酸化アルミニウム、ゲルマニウム、ダイヤモンド、硫化亜鉛、セレン化亜鉛、二酸化ジルコニア、アルミニウムシリケートおよび貴金属が挙げられる。このような基板は、センサー技術の分野で使用してもよい。

#### 【 0 0 8 6 】

前記ゼオライトおよび／またはゼオライト様結晶は、シリカライト、シリカライト - 1、ゼオライト A、ゼオライトベータ、ゼオライト L、Y、X、ZSM - 22、ZSM - 11、ZSM - 5、ZSM - 2、LTA、SAPO - 34、DDR、モルデナイト、チャバザイト、ソーダライト、フェリエライト、およびフィリップサイトを含む群から選択してもよいが、これらに限定されない。この更なる例は、本明細書で提供される。

#### 【 0 0 8 7 】

ゼオライトおよび／またはゼオライト様結晶は、シリカライト - 1 であってもよい。

#### 【 0 0 8 8 】

高い接触角を有する疎水性基板は、基板表面に堆積したゼオライトおよび／またはゼオライト様結晶の層から結晶膜を合成する間に、多孔性基板が疎水性を保つことを確実にするために製造される。例えば、親水性の金属酸化物基板で、高い疎水性を達成するために適切な化学物質は、メチルオクチルジクロロシラン、デシルメチルジクロロシラン、デシルメチルジクロロシラン、およびオクタデシルメチルジクロロシランなどのジアルキルジクロロシラン、またはオクチルトリメトキシシラン、デシルトリメトキシシラン、デシルトリエトキシシラン、オクタデシルトリヒドロシラン、およびセチルトリエトキシシランなどのアルキルアルコキシシラン、または部分的にフッ素化もしくはフッ素化したア

10

20

30

40

50

ルキルシラン、例えば、1H, 1H, 2H, 2H - パーフルオロデシルトリエトキシシラン、1H, 1H, 2H, 2H - パーフルオロデシルトリクロロシラン、1H, 1H, 2H, 2H - パーフルオロセチルメチルジクロロシラン、1H, 1H, 2H, 2H - パーフルオロオクチルトリメトキシシラン、1H, 1H, 2H, 2H - パーフルオロデシルトリエトキシシラン、およびこれに類するものである。オクチルヒドロキサメート、デシリヒドロキサメート、ドデシリヒドロキサメート、およびセチルヒドロキサメートなどのコレクタ (Collector) も、特に基板が Al または Fe 原子を含み、かつアルキル鎖がパーフルオロ化されている場合には、高い疎水性を達成するために適切な化学物質である [Langmuir 1999, 15, 4321 - 4323]。

10

#### 【0089】

疎水剤または疎水性調節剤の更なる例は、1つまたはそれ以上のシランカップリング剤および / または両親媒性物質、例えばアルキルシラン、アルコキシシラン、ヒドロシラン、クロロシラン、アルキルアンモニウムプロミド、アルキルアンモニウムクロリド、カチオン性ポリマー、アミノシラン、メルカブトシラン、またはこれらの組み合わせを含む。したがって、前記疎水剤は、以下の化合物、すなわち 1H, 1H, 2H, 2H - パーフルオロデシルトリエトキシシラン、オクチルトリメトキシシラン、1H, 1H, 2H, 2H - パーフルオロセチルメチルジクロロシラン、またはこれらの組み合わせのうちの1つまたはそれ以上から選択してもよい。

#### 【0090】

20

化合物または作用剤は、基板の表面を疎水性にするために使用される場合、本明細書では疎水剤または疎水性調節剤と呼ばれる。

#### 【0091】

前記ゼオライトおよび / またはゼオライト様結晶は、上述の表面に堆積および付着する際、分散体中に存在してもよく、例えば、本明細書で記述される表面上に堆積するゼオライトおよび / またはゼオライト様結晶を含む分散体も提供される。この文脈で堆積について言及する場合、これは、ゼオライトおよび / またはゼオライト様結晶の提供、またはこれを問題の基板に接触させる分散体の任意の種類の提供を含み、これは例えば、結晶もしくは結晶を含む分散体への基板の浸漬、ディップ、もしくはこれに類するものなどにより、または前記結晶を含む分散体を前記基板に注ぐことにより提供される。更に、多孔性基板などの基板は、本明細書で提供される方法で、完全にまたは部分的に、溶液または分散体に、浸漬またはディップしてもよい。この文脈において、合成混合物、分散体、またはこれに類するものは、互換的に使用される。

30

#### 【0092】

工程 b ) で、多孔性基板などの基板を疎水性にする前に、本明細書でこれまでに記載したように、前記基板をか焼してもよい。か焼は、本明細書で提供される方法で基板を処理する前に、全ての不純物を前記基板から除去するために行われる。か焼は、方法の最後で行ってもよい。したがって、本明細書で記載される方法は、工程 e ) の後に、工程 f ) :

f ) か焼

を更に含んでもよい。

40

#### 【0093】

本明細書で提供される方法において、1つまたはそれ以上の両親媒性物質は、アニオンおよび / またはカチオンを含んでもよい。このような1つまたはそれ以上の両親媒性物質は、アルキルアンモニウムフロリド、アルキルアンモニウムクロリド、および / もしくはアルキルアンモニウムプロミドなどのアルキルアンモニウムイオン、カルボン酸の塩、アルキルスルフェート、アルキルスルホネート、アルキルホスフェート、アルキルホスホネート、またはこれらの組み合わせを含む群から選択してもよい。また、このような1つまたはそれ以上の両親媒性物質は、テトラアルキルアンモニウムフロリド、テトラアルキルアンモニウムクロリド、および / もしくはテトラアルキルアンモニウムプロミドなどのテトラアルキルアンモニウムイオン、またはこれらの組み合わせからなる群から選択しても

50

よい。

【0094】

本明細書で提供される方法において、前記イオン性ポリマーは、様々な電荷密度および分子量を有するポリマーなどの、カチオン性ポリマーであってもよい。

【0095】

本明細書で提供される方法において、前記結晶は、前記多孔性基板の表面に提供される前に、1つまたはそれ以上の両親媒性物質を含む1つまたはそれ以上の組成物で処理してもよい。このような処理によって、前記結晶は、工程d)で表面に堆積する前に、少なくとも部分的に疎水性にされる。結晶の1つまたはそれ以上のシラノール基のエステル化により、前記結晶を、少なくとも部分的に疎水性、またはより低い親水性にしてもよい。

10

【0096】

本明細書で提供される方法において、工程e)での成長は、ゼオライトおよび/またはゼオライト様結晶の層を含む基板を、意図される骨格構造を化学的に製造するために、ゼオライトおよび/またはゼオライト様結晶を製造するための出発材料と、合成に必要な任意の構造指向剤とを含む合成溶液、ゲル、もしくは分散体、またはこれに類するものと接触させることにより行ってもよい。その後、前記ゼオライトおよび/またはゼオライト様結晶は、例えば本明細書で提供される結晶膜などの構造へと成長できる。

【0097】

場合により、工程e)の後、任意の有機分子を除去するために、前記構造または膜をか焼してもよい。

20

【0098】

本明細書で提供される方法において、疎水性相互作用により、前記結晶を前記基板に結合してもよい。

【0099】

本明細書で提供される方法により、前記ゼオライトおよび/またはゼオライト様結晶は、密に充填され均一に広がった単層を、基板表面上に形成する。しかし、表面上に均一な多層を堆積させることも可能である。

【0100】

本明細書で提供される方法によると、前記結晶の水熱処理により、例えば厚さ500nmのゼオライト薄膜が基板表面上で成長して、密に充填したゼオライト結晶の(单)層を導入する。

30

【0101】

本明細書で提供される方法によると、堅固に付着したゼオライト結晶の層または単層を介して基板に堅固に付着する、共成長ゼオライト薄膜が提供される。

【0102】

本明細書では、本明細書で提供される方法により得られるゼオライトおよび/またはゼオライト様結晶を含む結晶膜も提供される。

【0103】

本明細書では、本明細書で提供される方法により得られるゼオライトおよび/またはゼオライト様結晶を含む結晶構造も提供される。

40

【0104】

本明細書では、本明細書で提供される方法により得られる結晶膜、または本明細書で提供される方法により得られる結晶膜および基板を含む構造もしくは物体の、メンブレン、触媒、センサー、吸着材、および/または電極としての使用も提供される。

【0105】

本明細書では、本明細書の方法により製造された、結晶膜および/または多孔性基板を含む構造または物体も提供される。構造または物体は、例えば、メンブレン、触媒、センサー、またはこれに類するものとして例示できる。

【0106】

更に、本明細書では、メンブレン、触媒、センサー、吸着材、および/または電極とし

50

ての構造または物体の使用も提供される。

【0107】

本明細書では、本明細書で提供される方法により製造される結晶膜を含む物体も提供される。

【0108】

本明細書では、本明細書で提供される方法により得られるゼオライトおよび／またはゼオライト様結晶を含む結晶膜を含む多孔性基板も提供される。

【0109】

また、多孔性基板上に堆積したゼオライトおよび／またはゼオライト様結晶を含む結晶膜であって、前記多孔性基板の気孔にはシリカ化学種 (silica species) が無いことを特徴とする結晶膜も提供される。また、多孔性基板上に堆積したゼオライトおよび／またはゼオライト様結晶を含む前記結晶膜を含む複合異方性メンブレンも提供される。

【0110】

本明細書で使用される多孔性基板などの基板は、製造される製品の一部を形成するにもかかわらず、支持材と呼んでもよい。

【0111】

本発明は、実験セクションにおいて更に示されるが、これに限定することを意図するものではない。

【0112】

更なる態様

更なる態様において、ゼオライトおよび／またはゼオライト様結晶を含む結晶膜、または結晶膜を含む構造を製造するための方法も提供され、前記方法は、a) 基板を用意する工程と、b) 前記基板の表面に1つまたはそれ以上の疎水剤および／または疎水性調節剤を含む組成物を提供することにより、前記基板の表面の少なくとも一部を疎水性にする工程と、c) 場合により、工程b) の前記疎水性表面に、1つまたはそれ以上の両親媒性物質、および／または1つもしくはそれ以上のイオン性ポリマーを含む組成物を提供する工程と、d) 工程b) またはc) で形成される表面に、ゼオライトおよび／またはゼオライト様結晶の層を堆積および／または付着させる工程と、e) 前記基板上で、前記ゼオライトおよび／またはゼオライト様結晶を含む結晶膜を成長させる工程とを含む。前記基板は多孔性または非多孔性基板であってもよい。

【0113】

更に別の態様において、基板上のゼオライトおよび／またはゼオライト様結晶を含む結晶膜を製造するための方法が提供され、前記方法は、

- a) 多孔性基板を用意する工程と、
- b) 前記基板の表面に1つまたはそれ以上の疎水剤を含む組成物を提供することにより、前記基板の表面の少なくとも一部を疎水性にする工程と、
- c) b) の疎水性表面に、1つまたはそれ以上の両親媒性物質、および／または1つもしくはそれ以上のイオン性ポリマーを含む組成物を提供する工程と、
- d) 工程b) またはc) で形成される表面に、ゼオライトおよび／またはゼオライト様結晶の層を堆積および付着させる工程と、

e) 前記ゼオライトおよび／またはゼオライト様結晶の層の水熱処理によって、前記多孔性かつ疎水性の基板上で、ゼオライトおよび／またはゼオライト様結晶を含む結晶膜を成長させる工程とを含む。

【0114】

更に別の態様において、基板上のゼオライトおよび／またはゼオライト様結晶を含む結晶膜を製造するための方法が提供され、前記方法は、

- a) 多孔性基板を用意する工程と、
- b) 前記多孔性基板の表面に、1つまたはそれ以上の疎水剤を含む組成物を提供するこ

10

20

30

40

50

とにより、前記多孔性基板の表面の少なくとも一部を疎水性にする工程と、

c ) 前記疎水性表面に、1つまたはそれ以上の両親媒性物質を含む組成物、および／または1つまたはそれ以上のイオン性ポリマーを含む組成物などの、1つまたはそれ以上の疎水性調節剤を含む組成物を提供する工程と、

d ) 工程b)またはc)で形成される表面に、ゼオライトおよび／またはゼオライト様結晶の層を堆積および付着させる工程と、

e ) 前記ゼオライトおよび／またはゼオライト様結晶の層の水熱処理によって、前記多孔性かつ疎水性の基板上で、ゼオライトおよび／またはゼオライト様結晶を含む結晶膜を成長させる工程と

を含む。

10

#### 【0115】

したがって、1つまたはそれ以上の両親媒性物質を含む組成物、および1つまたはそれ以上のイオン性ポリマーを含む組成物が両方、多孔性または非多孔性基板の疎水性表面に添加される場合、これはその後の工程で行ってもよい。

#### 【0116】

更に別の態様において、基板上のゼオライトおよび／またはゼオライト様結晶を含む結晶膜を製造するための方法が提供され、前記方法は、

a ) 多孔性基板を用意する工程と、

b ) 前記基板の表面に1つまたはそれ以上の疎水剤を含む組成物を提供することにより、前記基板の表面の少なくとも一部を疎水性にする工程と、

20

c ) 前記疎水性表面に、カチオン性ポリマーなどの、1つまたはそれ以上の疎水性調節剤を含む組成物を提供する工程と、

d ) 工程c)で形成される表面に、ゼオライトおよび／またはゼオライト様結晶の層を堆積および付着させる工程と、

e ) 前記ゼオライトおよび／またはゼオライト様結晶の層の水熱処理によって、前記多孔性かつ疎水性の基板上で、ゼオライトおよび／またはゼオライト様結晶を含む結晶膜を成長させる工程と

を含む。

#### 【0117】

更に別の態様において、基板上のゼオライトおよび／またはゼオライト様結晶を含む結晶膜を製造するための方法が提供され、前記方法は、

30

a ) 多孔性基板を用意する工程と、

b ) 前記基板の表面に1つまたはそれ以上の疎水剤および／または疎水性調節剤を含む組成物を提供することにより、前記基板の表面の少なくとも一部を疎水性にする工程と、

c ) 、工程b)で形成される表面に、カチオン性ポリマーなどの、1つまたはそれ以上のイオン性ポリマーを含む組成物を提供する工程と、

d ) 工程c)で形成される表面に、ゼオライトおよび／またはゼオライト様結晶の層を堆積および付着させる工程と、

e ) 前記ゼオライトおよび／またはゼオライト様結晶の層の水熱処理によって、前記多孔性かつ疎水性の基板上で、ゼオライトおよび／またはゼオライト様結晶を含む結晶膜を成長させる工程と

40

を含む。

#### 【0118】

更に別の態様において、基板上のゼオライトおよび／またはゼオライト様結晶を含む結晶膜を製造するための方法が提供され、前記方法は、

a ) 多孔性基板を用意する工程と、

b ) 前記基板の表面に1つまたはそれ以上の疎水剤を含む組成物を提供することにより、前記基板の表面の少なくとも一部を疎水性にする工程と、

c ) 前記疎水性表面に、アミノシランなどの、1つまたはそれ以上のシランを含む組成物を提供する工程と、

50

d ) 工程 c ) で形成される表面に、オライトおよび／またはゼオライト様結晶の層を堆積および付着させる工程と、

e ) 前記ゼオライトおよび／またはゼオライト様結晶の層の水熱処理によって、前記多孔性かつ疎水性の基板上で、ゼオライトおよび／またはゼオライト様結晶を含む結晶膜を成長させる工程と  
を含む。

#### 【 0 1 1 9 】

更に別の態様において、基板上のゼオライトおよび／またはゼオライト様結晶を含む結晶膜を製造するための方法が提供され、前記方法は、

- a ) 多孔性基板を用意する工程と、  
10
- b ) 前記基板の表面に1つまたはそれ以上の疎水剤を含む組成物を提供することにより、前記基板の表面の少なくとも一部を疎水性にする工程と、
- c ) 工程 b の前記疎水性表面に、アニオン性両親媒性物質などの、1つまたはそれ以上の両親媒性物質を含む組成物を、提供する工程と、
- d ) 工程 c ) で形成される表面に、カチオン性ポリマーなどの、1つまたはそれ以上のイオン性ポリマーを含む組成物を提供する工程と、
- e ) 工程 d ) で形成される表面に、ゼオライトおよび／またはゼオライト様結晶の層を堆積および付着させる工程と、

f ) 前記ゼオライトおよび／またはゼオライト様結晶の層の水熱処理によって、前記多孔性かつ疎水性の基板上で、ゼオライトおよび／またはゼオライト様結晶を含む結晶膜を成長させる工程と  
20  
を含む。

#### 【 0 1 2 0 】

したがって、1つまたはそれ以上の両親媒性物質を含む組成物、および1つまたはそれ以上のイオン性ポリマーを含む組成物が両方、基板の疎水性表面に添加される場合、これはその後の工程で行ってもよい。

#### 【 0 1 2 1 】

更に別の態様において、基板上のゼオライトおよび／またはゼオライト様結晶を含む結晶膜を製造するための方法が提供され、前記方法は、

- a ) 多孔性基板を用意する工程と、  
30
- b ) 前記基板の表面に1つまたはそれ以上の疎水剤を含む組成物を提供することにより、前記基板の表面の少なくとも一部を疎水性にする工程と、
- c ) ゼオライトおよび／またはゼオライト様結晶を、1つまたはそれ以上の両親媒性物質を含む1つまたはそれ以上の組成物で処理する工程と、
- d ) 工程 b ) の疎水性表面に、工程 c ) で得られるゼオライトおよび／またはゼオライト様結晶の層を堆積および付着させる工程と、
- e ) 前記ゼオライトおよび／またはゼオライト様結晶の層の水熱処理によって、前記多孔性かつ疎水性の基板上で、ゼオライトおよび／またはゼオライト様結晶を含む結晶膜を成長させる工程と  
40  
を含む。

#### 【 0 1 2 2 】

工程 b ) で、多孔性基板を疎水性にする前に、本明細書でこれまでに記載したように、前記基板をか焼してもよい。か焼は、本明細書で提供される方法で基板を処理する前に、全ての不純物を前記基板から除去するために行われる。

#### 【 0 1 2 3 】

更に別の態様において、工程 b ) が、  
i ) 疎水剤を含む溶液中に、前記多孔性基板を浸漬する工程と、  
ii ) 前記基板を溶液／溶媒ですすぐ工程と、  
iii ) 前記多孔性基板を乾燥させる工程と  
を更に含む方法が提供される。

**【0124】**

工程 i ) は、約 0 . 1 ~ 5 時間、約 0 . 1 ~ 10 時間、または約 0 . 1 ~ 16 時間、例えば約 0 . 5 、 1 、 2 、 3 、 4 、または 5 時間、行ってもよい。

**【0125】**

工程 i i ) は、約 0 . 5 ~ 3 時間、例えば約 0 . 5 ~ 5 時間、または約 0 . 5 ~ 10 時間、例えば約 0 . 5 、 1 、 2 、 3 、 4 、または 5 時間、行ってもよい。

**【0126】**

すすぎは、実質的に全ての非反応剤 (non-reacting agent) を除去するために行われる。

**【0127】**

前記溶液は、水溶液または非水溶液であってもよい。

10

**【0128】**

また、本明細書において、工程 b ) が、

i ) 第 1 の疎水剤を含む溶液中に、前記多孔性基板を浸漬する工程と、

i i ) 前記基板を溶液 / 溶媒ですすぐ工程と、

i i i ) 第 2 の疎水剤および / または疎水性調節剤を含む溶液中に、前記多孔性基板を浸漬する工程と、

i v ) 前記多孔性基板を溶液 / 溶媒ですすぎ、かつ / または溶液 / 溶媒中に維持する工程と

を更に含む方法も提供される。

20

**【0129】**

工程 i ) は、約 0 . 1 ~ 5 時間、約 0 . 1 ~ 10 時間、または約 0 . 1 ~ 16 時間、例えば約 0 . 5 、 1 、 2 、 3 、 4 、または 5 時間、行ってもよい。

**【0130】**

工程 i i ) は、約 0 . 5 ~ 3 時間、約 0 . 5 ~ 5 時間、または約 0 . 5 ~ 10 時間、行ってもよい。

**【0131】**

前記第 1 の疎水剤は、第 2 の疎水剤と同じであるか、または異なってもよい。例として、第 1 の疎水剤は、トリメトキシオクチルシランであってもよく、第 2 の疎水剤および / または疎水性調節剤は、1H , 1H , 2H , 2H - パーフルオロセチルメチルジクロロシランであってもよい。

30

**【0132】**

本明細書で開示される方法の工程 a ) および工程 b ) は、疎水性基板を製造するための方法またはマスキング方法もしくは手順と呼ぶこともできる。疎水性基板を製造するための方法またはマスキング方法もしくは手順のこのような方法 (工程 b ) の例は、工程 i ) ~ i i i ) および i ) ~ i v ) において、本明細書で提供される。したがって、本明細書で記載される工程 a ) および b ) を含む疎水性基板を製造するための方法、ならびにこのような方法により得られる疎水性基板、ならびにその使用も、本明細書で提供される。

**【0133】**

したがって、本明細書の工程 a ) および b ) を含み、(工程 b ) 工程 i ) ~ i i i ) および i ) ~ i v ) により例示される方法により得られる中間生成物も、本明細書で提供される。

40

**【0134】**

前記溶液は、エタノールまたはプロパノールなどのアルコールであってもよいが、これらに限定されない。

**【実施例 1】****【0135】**

100 nm の気孔の厚さ 30 μm の上部層と、3 μm の気孔を有する厚さ 3 mm のベース層とを備える多孔性 - アルミナの円板 (直径 25 mm 、厚さ 3 mm ) を、空気中 500 度 5 時間か焼し、 - アルミナと、続く工程で使用される化学物質との間の相互作用

50

に影響し得る全ての有機物質を除去した。基板を、1H, 1H, 2H, 2H - パーフルオロデシルトリエトキシシランの2.5重量パーセントのエタノール溶液中に16時間浸漬した。続いて、基板をエタノール(99.9%)にディップした後、99.9%エタノールの入ったビーカー内に置いた。エタノール中での合計時間は5時間であり、エタノールは1時間ごとに新しいエタノールと交換した。105で1時間乾燥させた後、m11iQ水の液滴(4μL)と基板との間の接触角を、CCDカメラを備えたFibroDat 1121/1122システムで測定した。図1に示すように、測定される接触角は、水滴と基板との接触の約1秒後に、平衡値に達した。平衡における接触角の値は125°。より大きく、これは表面改質基板が疎水性であったことを示す。か焼した基板の接触角は、表面改質前は、低過ぎてFibroDatシステムで測定できなかった(<10°)。液滴は基板により吸収された。

#### 【実施例2】

#### 【0136】

実施例1で記載される多孔性 - アルミナ基板を、空気中500で5時間か焼した。基板を、5重量パーセントのトリメトキシオクチルシランを含むエタノール溶液に30分間曝露し、エタノール(99.9%)で10分間すすいだ後、1H, 1H, 2H, 2H - パーフルオロセチルメチルジクロロシランの5重量パーセントエタノール溶液に30分間曝露し、続いて約100mLの99.9%エタノールの入ったビーカー内に30分間置いた。105で1時間乾燥させた後、m11iQ水の液滴(4μL)と基板との間の接触角を、CCDカメラを備えたFibroDat 1121/1122システムで測定した。図2に示すように、測定される接触角は、水滴と基板との接触の約1秒後に、平衡値に達した。平衡における接触角は135°。より大きかったのに対し、か焼した基板の接触角は、低過ぎて測定できなかった。

#### 【実施例3】

#### 【0137】

実施例1で記載される多孔性 - アルミナ基板を、空気中500で5時間か焼した。1H, 1H, 2H, 2H - パーフルオロデシルトリエトキシシランを使用して、エタノール中に溶解したカーボンフルオロ化合物2.5重量パーセントを含む溶液中に、基板を浸漬することにより、か焼した基板を表面改質した。浸漬時間は1時間であった。基板を99.9%エタノール中で8時間保管した後、真空デシケータで乾燥させた。実施例1および2に記載されるFibroDatシステムで、接触角を測定した。測定した接触角を、時間の関数として、図3に示す。

#### 【実施例4】

#### 【0138】

実施例1で記載される多孔性 - アルミナ基板を、空気中500で5時間か焼した。か焼した基板を、溶媒としてのエタノール中の1H, 1H, 2H, 2H - パーフルオロデシルトリエトキシシラン2.5重量パーセントに浸漬した。浸漬時間は1時間であった。この時間の後、基板を99.9%エタノールにディップし、100mLのエタノール(99.9%)の入ったビーカー内に2時間置いた。その後、60に設定したオープン中で基板を60分間乾燥させた。図4に示すように、平衡接触角の値は125°。より大きかった。

#### 【実施例5】

#### 【0139】

実施例1で記載される多孔性 - アルミナ基板を、空気中500で5時間か焼した。実施例1に記載される方法により、1H, 1H, 2H, 2H - パーフルオロデシルトリエトキシシランを使用して、多孔性基板の表面を疎水性にした。アンモニア水(pH=10)に溶解したカチオン性ポリマー(ポリ(ジメチルアミン-co-エピクロルヒドリン-co-エチレンジアミン)、平均分子量75000、Aldrich)1重量パーセントを含む溶液に、疎水性基板を浸漬した。ポリマー水溶液に10分間浸漬した後、基板を0.1Mアンモニア水溶液ですすぎ、続いて平均直径約50nmのシリカライト-1結晶を

10

20

30

40

50

1 wt %含む1重量パーセントの水性分散体に浸漬した。基板表面上への結晶の堆積を、10分間進行させた。0.1Mアンモニア水ですすいだ後、基板を空気中500で3時間か焼した。基板表面への分子ふるい結晶の単層堆積を、FEI Magellan 400電界放出機器を使用して、走査型電子顕微鏡(SEM)で調査した。SEM画像を記録する前に、サンプルは、導電率を改善するためのコートをしなかった。図5に示すように、基板表面は、非常に小さな数か所を除き、吸着したシリカライト-1結晶の単層で覆われ、結晶は完全に表面の大部分を覆わなかった。

#### 【実施例6】

##### 【0140】

実施例1で記載される多孔性-アルミナ基板を、空気中500で5時間か焼した。  
実施例2に記載される方法により、トリメトキシロクチルシランと、フルオロカーボン物質の1H, 1H, 2H, 2H-パーフルオロセチルメチルジクロロシランとの組み合わせを使用して、基板を疎水性にした。その後、疎水性の多孔性基板の表面を、5重量パーセントのエタノールを含むデシルトリメチルアンモニウムプロミドの80mM水溶液中に、20分間浸漬することにより、更に改質した。アンモニウムプロミドでの表面改質後、基板を蒸留水の入ったビーカー内に5分間置き、続いて、平均直径約50nmのシリカライト-1結晶を含む1重量パーセントの水性分散体中に浸漬した。基板表面上への結晶の堆積を、5分間進行させた。0.1Mアンモニア水ですすいだ後、基板を空気中500で5時間か焼した。基板表面への分子ふるい結晶の単層堆積を、FEI Magellan 400電界放出機器を使用して、走査型電子顕微鏡で調査した。SEM画像を記録する前に、サンプルは、導電率を改善するためのコートをしなかった。図6に示すように、基板表面は吸着したシリカライト-1結晶の単層で覆われた。

#### 【実施例7】

##### 【0141】

実施例1で記載される多孔性-アルミナ基板を、空気中500で5時間か焼した。  
実施例3に記載される方法により、フルオロカーボンの1H, 1H, 2H, 2H-パーフルオロデシルトリエトキシシランの2.5重量パーセントエタノール溶液中に基板を浸漬することで、基板を疎水性にした。そして、疎水性の多孔性基板の表面を、デシルトリメチルアンモニウムプロミドの40mM水溶液中に、20分間浸漬することにより改質した。後者の改質の前に、基板をエタノール(99.9%)中にディップし、表面の最外部で過剰のエタノールを蒸発させた。後者の手順により、疎水性表面の濡れ性が改善した。第四級アンモニウム溶液による処理の後、基板を0.01MのNH<sub>3</sub>水溶液ですすぎ、平均直径約50nmのシリカライト-1結晶の1重量パーセント水性分散体中に浸漬した。基板表面上への結晶の堆積を、10分間進行させた。0.01Mアンモニア水ですすいだ後、基板を空気中500で3時間か焼した。基板表面への分子ふるい結晶の単層堆積を、FEI Magellan 400電界放出機器を使用して、走査型電子顕微鏡で調査した。SEM画像を記録する前に、サンプルは、導電率を改善するためのコートをしなかった。図7に示すように、基板表面は吸着したシリカライト-1結晶の単層で覆われた。

#### 【実施例8】

##### 【0142】

実施例1で記載される多孔性-アルミナ基板を、空気中500で5時間か焼した。  
実施例3に記載される方法により、基板を疎水性にした後、エタノール(99.9%)中にディップした。エタノールが基板表面の最外部から蒸発した後、基板を1重量パーセントのシリカライト-1分散体中に浸漬した。シリカライト-1分散体は、5重量パーセントの水性シリカライト-1分散体20体積部を、0.1MのNH<sub>3</sub>水70体積部および40mMのデシルトリメチルアンモニウムプロミド水10体積部と混合することにより製造した。形成された分散体を、5分間攪拌しながら平衡させた後、基板を分散体と5分間接触させた。0.01Mアンモニア水ですすいだ後、基板を空気中500で3時間か焼した。基板表面への分子ふるい結晶の単層堆積を、FEI Magellan 400電界放出機器を使用して、走査型電子顕微鏡で調査した。SEM画像を記録する前に、サンプ

10

20

30

40

50

ルは、導電率を改善するためのコートをしなかった。図 8 に示すように、基板表面は吸着したシリカライト - 1 結晶の単層で覆われた。

#### 【実施例 9】

##### 【0143】

幾可学的形状が、 $L = 100\text{ mm}$ 、外径 =  $10\text{ mm}$ 、および内径 =  $7\text{ mm}$ である多孔性 - アルミナチューブを、空気中  $500^{\circ}\text{C}$  でか焼した。チューブは、 $100\text{ nm}$ の気孔を有する厚さ  $30\text{ }\mu\text{m}$  の内層と、 $3\text{ }\mu\text{m}$  の気孔を有する外層とを備えていた。2.5 重量パーセントの  $\text{1H}, \text{1H}, \text{2H}, \text{2H}$  - パーフルオロデシルトリエトキシシランを含むエタノール溶液中での浸漬時間を 4 時間としたことを除き、実施例 1 に従って、チューブを疎水性にした。乾燥後、疎水性チューブの内側表面を、アンモニア水 ( $\text{pH} = 11$ ) に溶解したカチオン性ポリマー（ポリ（ジメチルアミン - co - エピクロルヒドリン - co - エチレンジアミン）、平均分子量  $75000$ 、 $\text{Aldrich}$ ）1 重量パーセントを含む溶液で処理した。ポリマー水溶液に 10 分間浸漬した後、チューブの内側表面を  $0.1\text{ M}$  アンモニア水溶液ですすぎ、続いて平均直径約  $50\text{ nm}$  のシリカライト - 1 結晶を含む 1 重量パーセントの水性分散体で処理した。基板表面上への結晶の堆積を、10 分間進行させた。 $0.1\text{ M}$  アンモニア水ですすぎた後、支持体をモル組成： $50\text{ SiO}_2 : 6\text{ TP AOH : 1 Na}_2\text{O : 3000 H}_2\text{O}$  を有する合成溶液中に浸漬した。シリカライト - 1 膜を、 $95^{\circ}\text{C}$  での水熱処理により、28 時間成長させた。冷却後、サンプルを  $0.1\text{ M}$  の  $\text{NH}_3$  水ですすぎ、緩く結合された結晶およびオリゴマーをメンブレンの表面から除去した。か焼したメンブレンの断面の代表的な走査型電子顕微鏡画像を、図 9 に示す。図に示されるように、支持体の気孔は完全に開口しており、支持体の侵入は起こっていない。支持体へのゼオライトの侵入は、断面の様々な位置で多数の SEM 画像を記録することにより検出でき、合成溶液が支持体の疎水性バリアを通じて浸透し得なかったことを示した。

#### 【実施例 10】

##### 【0144】

実施例 1 に記載される多孔性 - アルミナ支持体を完全にアセトン、エタノール、および  $0.1\text{ M}$  アンモニア水ですすぎ、ほこり、および基板の表面に付着した全ての有機分子を除去した。その後、当技術分野で公知のマスキング手順 (WO00/53298) により、支持体を処理した。このマスキング手順は 2 つの工程を含み、第 1 の工程は、 $100\text{ nm}$  の気孔の上面がポリ（メチルメタクリレート）の薄層でコートされることを示し、第 2 の工程では、支持体の残りの部分が炭化水素ワックスで満たされた。続いて、ポリ（メチルメタクリレート）全体をアセトンに溶解させ、表面を  $0.1\text{ M}$  の  $\text{NH}_3$  水ですすぎた後、支持体を 1 重量パーセントのカチオン性ポリマー（ポリ（ジメチルアミン - co - エピクロルヒドリン - co - エチレンジアミン）、平均分子量  $75000$ 、 $\text{Aldrich}$ ）の水溶液で処理し、支持体表面の電荷を逆転させた。支持体表面の種付けは、支持体を 1 重量パーセントのシリカライト - 1 分散体に 10 分間浸漬することにより達成された。種付け後、支持体を  $0.1\text{ M}$  の  $\text{NH}_3$  水で 4 回すすぎ、過剰の種結晶を除去した。種付けした支持体を、組成： $25\text{ SiO}_2 : 3\text{ TP AOH : 100 EtOH : 1500 H}_2\text{O}$  を有する合成溶液中に浸漬し、 $100^{\circ}\text{C}$  の油浴中で 36 時間水熱処理した。冷却後、サンプルを  $0.1\text{ M}$  の  $\text{NH}_3$  水ですすぎ、緩く結合された結晶およびオリゴマーをメンブレンの表面から除去した。か焼した膜の断面の代表的な走査型電子顕微鏡画像を、図 10 に示す。合成溶液からの侵入が検出でき、すなわちポリ（メチルメタクリレート）が  $100\text{ nm}$  の気孔に浸透したこと、または炭化水素ワックスがポリ（メチルメタクリレート）コーティングまで完全には達しなかったことを示す。侵入は、メンブレンの厚さを最適化することを難しくし、メンブレンを通じた浸透に悪影響を与える。

#### 【実施例 11】

##### 【0145】

実施例 1 で記載される多孔性 - アルミナ基板を、空気中  $500^{\circ}\text{C}$  で 5 時間か焼した。実施例 3 に記載される方法により、基板を疎水性にした後、エタノール (99.9%) 中

10

20

30

40

50

にディップした。その後、基板を約 50 mL のエタノールの入ったビーカー内に 1.5 時間置いた。この時間中に、エタノールを一度交換した。その後、真空デシケータ内で 2 時間乾燥させることにより、エタノールを基板の気孔から蒸発させた。その後、基板を 0.001 M の NaOH 溶液中に浸漬し、このビーカーを 90 °C に設定したオーブン内に 1.5 時間置くことにより、疎水性基板の上面を更にすすいだ。続いて、基板を水にディップし、その後エタノール中に浸漬した。この後、アンモニア水 (pH = 10) に溶解したカチオン性ポリマー (Eka ATC 4150、Eka Chemicals AB、スウェーデン) 1 重量パーセントを含む溶液中に、基板を浸漬した。ポリマー水溶液に 10 分間浸漬した後、基板を 0.1 M アンモニア水溶液ですすぎ、続いて平均直径約 50 nm のシリカライト - 1 結晶を含む 1 重量パーセントの水性分散体で処理した。基板表面上への結晶の堆積を、10 分間進行させた。0.1 M のアンモニア水ですすぎ後、基板を一晩放置して乾燥させた。その後、種付けした基板を、組成：25 SiO<sub>2</sub> : 3 TPA OH : 100 EtOH : 1450 H<sub>2</sub>O を有する合成溶液中に浸漬し、88 °C の油浴中で 71 時間水熱処理した。冷却後、薄膜複合異方性メンブレンを 0.1 M のアンモニア水ですすぎ、緩く結合された結晶およびオリゴマーをメンブレンの表面から除去した。500 °C でのか焼の後、メンブレンをステンレススチールセル内に、グラファイトガスケットを使用して取り付けた。その後、ヘリウム流中で 300 °C で乾燥させることにより、吸着した成分をメンブレンから除去した。室温に冷却した後、水素および二酸化炭素の等モル混合物を、合計流量 15 NL / 分で、供給圧力を変更しながらメンブレンに供給した。10 浸透した流れの組成を、質量分析計 (In Process Instruments GmbH, GAM 400) を使用して分析した。浸透した流れの圧力は大気圧であり、浸透した流れの気流を、ドラム型ガスマータ (Ritter Apparatebau GmbH) を使用して測定した。メンブレンの分離特性を、2つのメンブレン温度、すなわち 21.5 °C および 1.1 °C で調査した。膜厚が薄く、かつ支持体侵入量が小さいために、観測された流動性は、供給圧力 9 bar において、21.5 °C で 635 kg m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup>、および 1.1 °C で 550 kg m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup> と高かった。これらの流動性は、同等の条件において、ワックスでマスクしたメンブレンよりも大幅に高い [Very high flux MFI membrane for CO<sub>2</sub> separation, Sandstrom, L., Sjoberg, E. & Hedlund, J. Journal of Membrane Science. 380, 232 - 240 (2011)]。観測した二酸化炭素 / 水素の分離係数は、 $\alpha = (y_i / y_j) / (x_i / x_j)$  で定義され、式中、 $y_i$  は浸透した流れ中の成分 i のモル分率であり、 $x_i$  は供給および残余流れの算出平均値中の成分 i のモル分率である。メンブレンは明らかに二酸化炭素に対して選択性があり、供給圧力 9 bar および温度 1.1 °C で、分離係数は 14.5 であった。

#### 【実施例 12】

#### 【0146】

実施例 1 で記載される多孔性 - アルミナ基板を、空気中 500 °C で 5 時間か焼した。か焼した基板を、カリウムドデシルヒドロキサメートの 34 mM エタノール溶液中に 1 時間浸漬した。この時間の後、基板を 99.7 % エタノールですすぎ、100 mL のエタノール (99.7 %) の入ったビーカー内に 1 時間置いた。その後、70 °C に設定したオーブン中で基板を 60 分間乾燥させた。測定された平衡接触角の平均値は、120 ° ± 1 ° で安定であった。

#### 【実施例 13】

#### 【0147】

実施例 1 で記載される多孔性 - アルミナ基板を、空気中 500 °C で 6 時間か焼した。1H, 1H, 2H, 2H - パーフルオロデシルトリエトキシシランを使用して、99.7 % エタノール中に溶解したカーボンフルオロ化合物 2.5 重量パーセントを含む溶液中に、基板を浸漬することにより、か焼した基板を表面改質した。浸漬時間は 2 時間であった。この浸漬時間の後、基板を 99.7 % エタノールですすぎ、その後、99.7 % エタノ

10

20

30

40

50

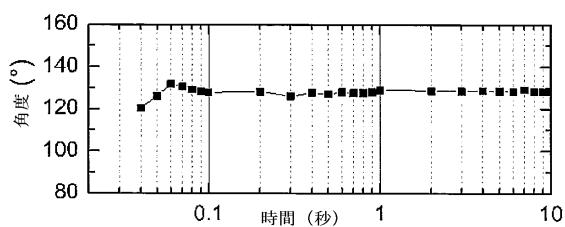
ール中に1時間浸漬した。続いて、基板を濾過した(0.1μm)蒸留水ですすぎ、水酸化ナトリウムの0.001M水溶液中に1時間浸漬し、濾過した蒸留水ですすぎ、最後に濾過した0.1Mアンモニア溶液ですすぎ。この処理の後、疎水性調節媒体として濾過した(0.8μm)1重量%のカチオン性ポリマー水溶液中に基板を10分間浸漬し、その後濾過した0.1Mアンモニア溶液ですすぎ、濾過した(0.2μm)1重量%のシリカライト-1結晶の水性分散体中に10分間浸漬した。種付けした基板を濾過した0.1Mアンモニア溶液ですすぎ、60のオーブン中に置いて乾燥させた。基板表面へのシリカライト-1結晶の堆積を、FEI Magellan 400電界放出機器を使用して、走査型電子顕微鏡で調査した。SEM画像を記録する前に、サンプルは、導電率を改善するためのコートをしなかった。図11に示すように、基板表面は、平均直径が約50nmのシリカライト-1結晶の単層で覆われた。  
10

【実施例14】

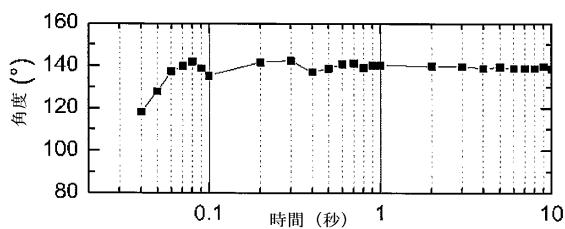
【0148】

実施例1で記載される多孔性-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>基板を、空気中500で6時間か焼した。1H, 1H, 2H, 2H-パーカルオロデシルトリエトキシシランを使用して、99.7%エタノール中に溶解した、濾過した(0.1μm)カーボンフルオロ化合物2.5重量パーセントを含む溶液中に、基板を浸漬することにより、か焼した基板を表面改質した。浸漬時間は1時間であった。その後、濾過した(0.1μm)エタノール、濾過した(0.1μm)蒸留水で疎水性基板をすすぎ、続いて水酸化ナトリウムの0.001M水溶液中に1時間浸漬した。続いて、濾過した蒸留水、濾過した0.1Mアンモニア溶液で基板をすすぎ、その後、濾過した(0.8μm)1重量パーセントのカチオン性ポリマー水溶液に、10分間浸漬した。この処理の後、濾過した0.1Mアンモニア溶液で基板をすすぎ、ラミナーフローベンチで1時間半乾燥させ、最後に、FAU結晶0.5重量%の分散体を32重量%のテトラブチルアンモニウムプロミド水溶液と重量比9:1で混合することにより得られる、濾過した(0.45μm)水性分散体中に浸漬した。浸漬時間は10分間であった。濾過した0.1Mアンモニア溶液で基板をすすぎ、60のオーブンで乾燥させた後、基板表面へのFAU結晶の堆積を、FEI Magellan 400電界放出機器を使用して、走査型電子顕微鏡で調査した。SEM画像を記録する前に、サンプルは、導電率を改善するためのコートをしなかった。図12に示すように、基板表面はFAU結晶の単層で覆われた。続いて、並行サンプルを組成: 80 Na<sub>2</sub>O : 1 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 9 SiO<sub>2</sub> : 5000 H<sub>2</sub>Oを有する合成溶液中に浸漬し、100の油浴中で3時間水熱処理した。冷却後、サンプルを0.1MのNH<sub>3</sub>水ですすぎ、緩く結合された結晶をメンブレンの表面上に付着した合成溶液から除去した。図13に示すように、か焼したゼオライト-Yメンブレンの断面の走査型電子顕微鏡画像は、膜厚約700nmを示した。  
20  
30

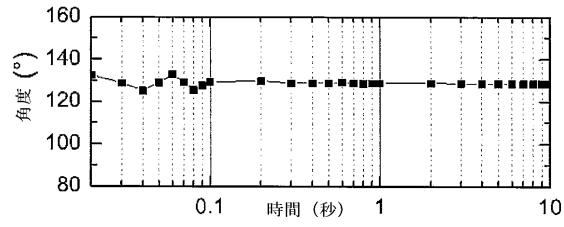
【図1】



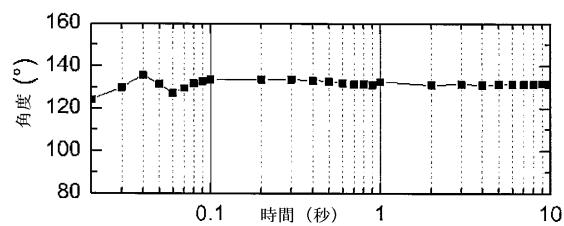
【図2】



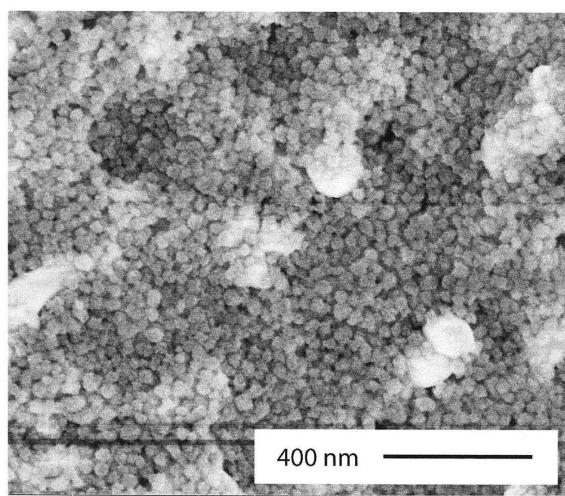
【図3】



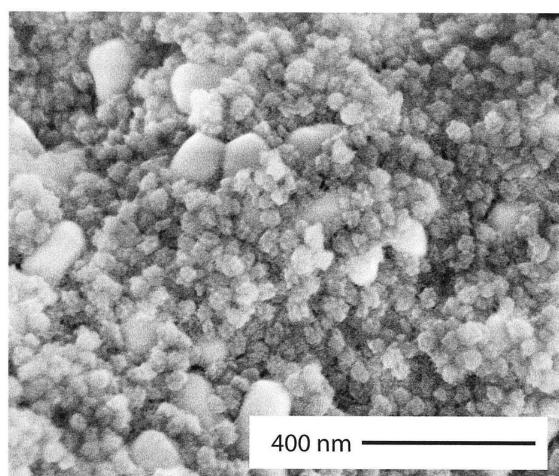
【図4】



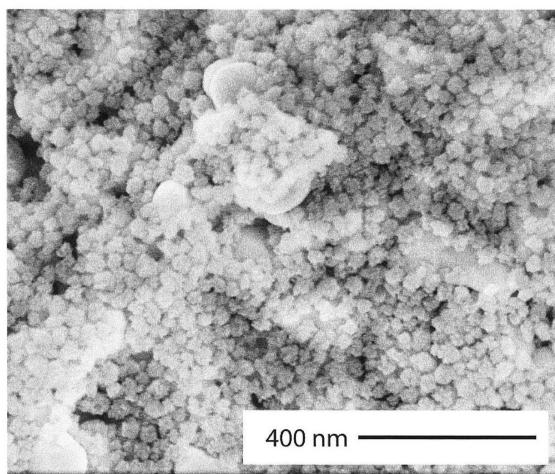
【図5】



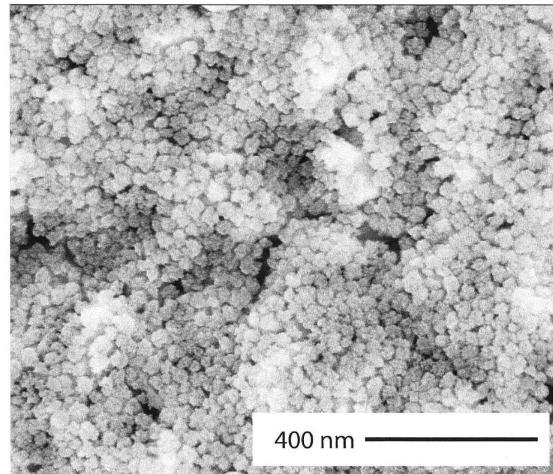
【図6】



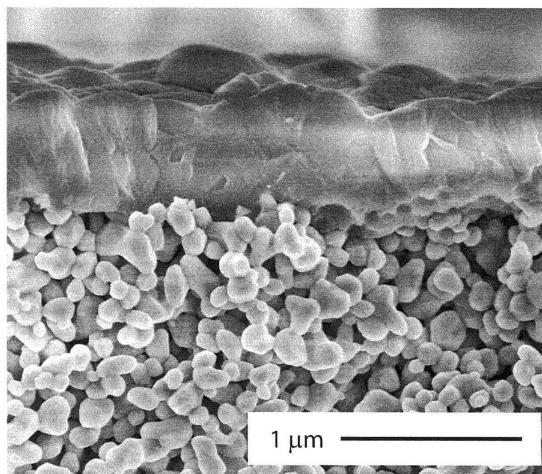
【図7】



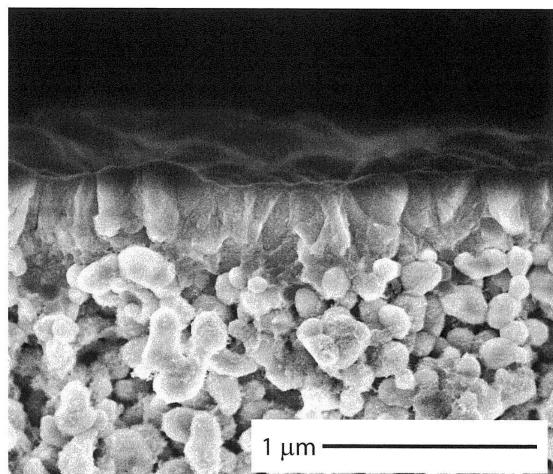
【図8】



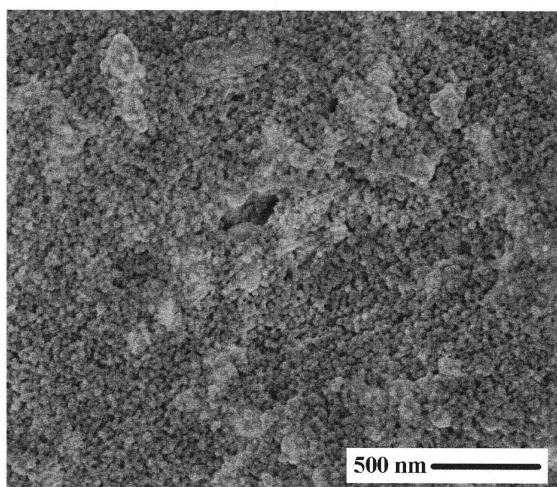
【図9】



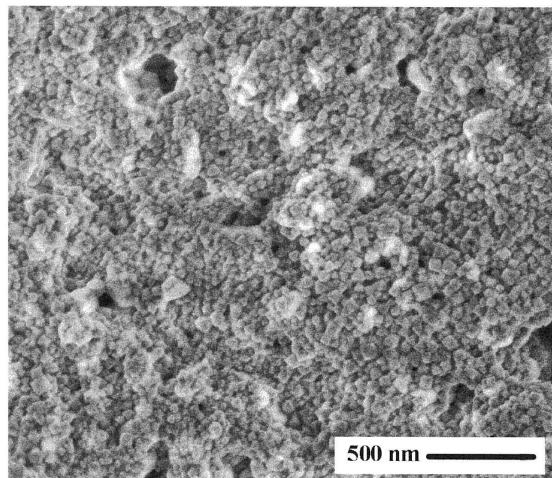
【図10】



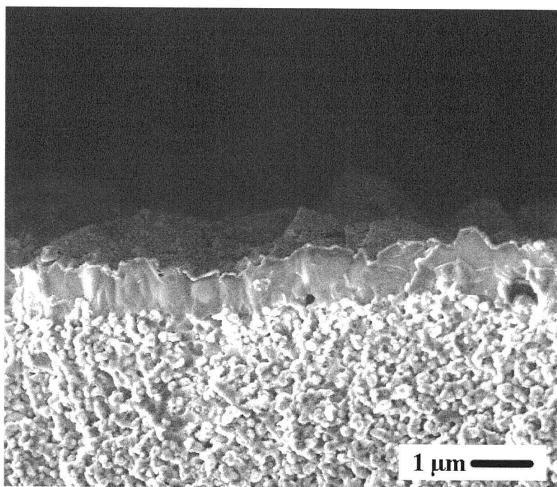
【図11】



【図12】



【図13】



---

フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I
B 01 J 20/28 (2006.01)	B 01 J 20/28 Z
B 01 J 37/02 (2006.01)	B 01 J 37/02 301D
C 01 B 37/02 (2006.01)	B 01 J 37/02 301E
C 01 B 39/20 (2006.01)	C 01 B 37/02 C 01 B 39/20

(74)代理人 100140132

弁理士 竹林 則幸

(72)発明者 ヨーナス・ヘドルンド

スウェーデン国エス - 976 31ルレオ . ミッドソマーヴェーゲン 133

(72)発明者 アラン・ホルムグレーン

スウェーデン国エス - 977 52ルレオ . ドセントヴェーゲン 389

(72)発明者 リンダ・サンドストレーム

スウェーデン国エス - 977 53ルレオ . グネイスティーゲン 65

審査官 岡田 三恵

(56)参考文献 特表2000-507909 (JP, A)

国際公開第2004/080889 (WO, A1)

特表2002-538073 (JP, A)

米国特許出願公開第2006/0063662 (US, A1)

特開平02-002847 (JP, A)

国際公開第2012/141033 (WO, A1)

Wenhui Yuan, , Desalination, NL, Elsevier, 2011年 6月15日, 273, 2-3, 343-351

, URL, <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0011916411000555>

Tatsiana A., Advanced Functional Materials, ドイツ, 2008年 3月25日, 18, 6, 952-958, URL, <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/adfm.200701001/full>

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B 01 D	71 / 02
B 01 D	69 / 10
B 01 D	69 / 12
B 01 J	20 / 18
B 01 J	20 / 28
B 01 J	20 / 30
B 01 J	37 / 02
C 01 B	37 / 02
C 01 B	39 / 20