

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2009-518183

(P2009-518183A)

(43) 公表日 平成21年5月7日(2009.5.7)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>B O 1 D 69/12 (2006.01)</b>	B O 1 D 69/12	4 D 0 0 6
<b>B 8 2 B 1/00 (2006.01)</b>	B 8 2 B 1/00	4 G 1 6 9
<b>B 8 2 B 3/00 (2006.01)</b>	B 8 2 B 3/00	
<b>B O 1 J 37/02 (2006.01)</b>	B O 1 J 37/02 3 O 1 P	
<b>B O 1 D 71/02 (2006.01)</b>	B O 1 D 71/02 5 O O	
審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 16 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2008-544633 (P2008-544633)	(71) 出願人	390041542
(86) (22) 出願日	平成18年12月6日 (2006.12.6)		ゼネラル・エレクトリック・カンパニー
(85) 翻訳文提出日	平成20年6月2日 (2008.6.2)		GENERAL ELECTRIC CO
(86) 国際出願番号	PCT/US2006/061648		MPANY
(87) 国際公開番号	W02007/067910		アメリカ合衆国、ニューヨーク州、スケネ
(87) 国際公開日	平成19年6月14日 (2007.6.14)		クタデイ、リバーロード、1 番
(31) 優先権主張番号	11/296, 746	(74) 代理人	100093908
(32) 優先日	平成17年12月7日 (2005.12.7)		弁理士 松本 研一
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100105588
(31) 優先権主張番号	11/555, 506		弁理士 小倉 博
(32) 優先日	平成18年11月1日 (2006.11.1)	(74) 代理人	100129779
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 黒川 俊久
		(74) 代理人	100137545
			弁理士 荒川 聡志
		最終頁に続く	

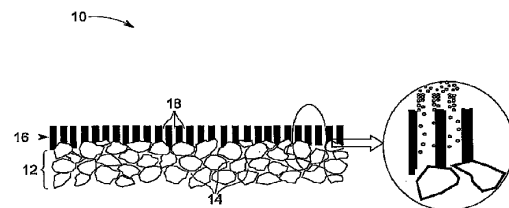
(54) 【発明の名称】 膜構造と製造方法

## (57) 【要約】

【課題】 高い流量と高い選択性を併せもつ膜構造を提供する。

【解決手段】 膜構造は、複数の相互連結孔を有する第一層と、第一層の上に設層され、複数の非連結孔を有する第二層とを備える。各非連結孔は、第一層の相互連結孔の少なくとも1つと流体連通している。膜構造の製造方法は、複数の相互連結孔を有する第一層を用意し、第一層の上に第二層を設層する工程を含む。第二層の設層工程は、第一層の上に導電層を設層する工程と、導電層を陽極酸化して導電層を多孔質層に変換する工程とを含む。

【選択図】 図 1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

複数の相互連結孔を有する第一層と、

第一層の上に設層され、複数の非連結孔を有する第二層と

を備える膜構造であって、各非連結孔が第一層の相互連結孔の少なくとも 1 つと流体連通している膜構造。

## 【請求項 2】

第一層がセラミック及びポリマーからなる群から選択される材料を含む、請求項 1 記載の膜構造。

## 【請求項 3】

第一層が約 1 % 超の空隙率を有する、請求項 1 記載の膜構造。

## 【請求項 4】

第一層が約 20 % ~ 約 70 % の空隙率を有する、請求項 3 記載の膜構造。

## 【請求項 5】

第一層が約 30 % ~ 約 50 % の空隙率を有する、請求項 4 記載の膜構造。

## 【請求項 6】

第二層が、アルミニウム、チタン、ケイ素、ジルコニウム、ニオブ、タンゲステン、モリブデン、タンタル、これらの組合せ及びこれらの合金からなる群から選択される物質の酸化物を含む、請求項 1 記載の膜構造。

## 【請求項 7】

第二層が、アルミナ、ジルコニア及びチタニアからなる群から選択される物質の酸化物を含む、請求項 1 記載の膜構造。

## 【請求項 8】

第二層がアルミナを含む、請求項 6 記載の膜構造。

## 【請求項 9】

第二層が約 10  $\mu\text{m}$  未満の厚さを有する、請求項 1 記載の膜構造。

## 【請求項 10】

第二層が約 10 nm ~ 約 500 nm の厚さを有する、請求項 1 記載の膜構造。

## 【請求項 11】

第二層が約 10 nm ~ 約 100 nm の厚さを有する、請求項 10 記載の膜構造。

## 【請求項 12】

第二層が約 1  $\mu\text{m}$  未満のメジアン孔径を有する、請求項 1 記載の膜構造。

## 【請求項 13】

第二層が約 1 nm ~ 約 500 nm のメジアン孔径を有する、請求項 1 記載の膜構造。

## 【請求項 14】

第二層が約 1 nm ~ 約 40 nm のメジアン孔径を有する、請求項 13 記載の膜構造。

## 【請求項 15】

第二層が、第一層上に設層された粗大孔副層と該粗大孔副層上に設層された微細孔副層とを含む、請求項 1 記載の膜構造。

## 【請求項 16】

第一層が 2 以上の副層を含む、請求項 1 記載の膜構造。

## 【請求項 17】

前記層のうちの少なくとも 1 層が触媒材料を含む、請求項 1 記載の膜構造。

## 【請求項 18】

前記層のうちの少なくとも 1 層が官能基を含む、請求項 1 記載の膜構造。

## 【請求項 19】

前記官能基が、アミン、カルボキシル、メルカプト、カルボニル、ヒドロキシル、ビニル、アルキル、ベンジル、フルオロアルキル及びアクリル基からなる群から選択される少なくとも 1 種である、請求項 18 記載の構造。

## 【請求項 20】

10

20

30

40

50

当該膜構造が金属を含む、請求項 1 記載の膜構造。

【請求項 2 1】

前記金属が遷移金属である、請求項 1 記載の膜構造。

【請求項 2 2】

前記金属が、白金族金属、鉄、ニッケル、コバルト、銅、これらの組合せ及びこれらの合金からなる群から選択される少なくとも 1 種を含む遷移金属である、請求項 2 0 記載の膜構造。

【請求項 2 3】

当該膜構造が有機材料を含む、請求項 1 記載の膜構造。

【請求項 2 4】

前記有機材料がポリマーを含む、請求項 2 3 記載の膜構造。

【請求項 2 5】

前記ポリマーが、ポリスルホン、ポリアミド、架橋ポリイミド、ポリエーテルケトン、ポリエーテルイミド、シリコーンゴム、ニトリルゴム、ネオプレンゴム、シリコーン、ポリカーボネート、ポリアリーレン、ポリフェニレンエーテル、ポリオレフィンエラストマー、ポリブタジエン、ビニルポリマー、これらの組合せ及びこれらのブロックコポリマーからなる群から選択される少なくとも 1 種である、請求項 2 0 記載の膜構造。

【請求項 2 6】

請求項 1 の膜構造を含む分離アセンブリ。

【請求項 2 7】

請求項 1 の膜構造を含むガス分離アセンブリ。

【請求項 2 8】

請求項 1 の膜構造を含む高温ガス分離アセンブリ。

【請求項 2 9】

請求項 1 の膜構造を含む濾過アセンブリ。

【請求項 3 0】

請求項 1 の膜構造を含むリアクターアセンブリ。

【請求項 3 1】

請求項 1 の膜構造を含むセンサーアセンブリ。

【請求項 3 2】

複数の相互連結孔を有する第一層と、

第一層の上に設層され、複数の非連結孔を有する陽極酸化アルミナを含む第二層とを備える膜構造であって、各非連結孔が第一層の相互連結孔の少なくとも 1 つと流体連通している膜構造。

【請求項 3 3】

複数の相互連結孔を有する第一層と、

第一層の上に設層され、複数の粗大非連結孔を有する陽極酸化アルミナを含む第二副層と

第二副層の上に設層され、複数の微細非連結孔を有する陽極酸化アルミナを含む第三副層と

を備える膜構造であって、第三副層の各微細非連結孔が第一層の相互連結孔の少なくとも 1 つと流体連通している膜構造。

【請求項 3 4】

複数の相互連結孔を有する第一層を用意し、

第一層の上に第二層を設層する

ことを含んでなる方法。

【請求項 3 5】

第二層の設層工程が、

第一層の上に導電層を設層する工程と、

導電層を陽極酸化して導電層を多孔質層に変換する工程とを

10

20

30

40

50

含む、請求項 3 4 記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は広義には膜構造に関する。さらに具体的には、本発明は、実質的に高い流量及び実質的に高い選択性を有する膜構造に関する。本発明は、膜構造の製造方法にも関する。

【背景技術】

【0002】

多孔質膜構造は、濾過、分離、触媒、検出、センサー用途に広く用いられている。しかし、孔径を小さくすると流量も減るため、微細孔を有する膜構造で高い流量を達成するのは極めて困難である。そのため、微細孔を有する層はごく薄くするのが通例である。薄い多孔質層であって、均一な孔を有し、表面積が広く、しかも機械的に頑強な多孔質層を製造するのは、困難な作業である。そこで、微細多孔質薄膜は、通常、孔径の大きい厚い基材上に積層される。かかる膜構造では、膜構造全体で完璧な連結性を確保すべく欠陥のない滑らかな層間界面を得るのは極めて困難である。多大な努力がなされてきたが、現在利用できる微細孔膜構造は依然として透過性が低い。そこで、高温、高圧及び/又は腐食性雰囲気には好適な微細多孔質膜構造の効率を改善することが望まれている。

10

【発明の開示】

【課題を解決するための手段】

20

【0003】

本発明は、高い流量と高い選択性を併せもつ膜構造を提供することによって、上記その他のニーズを満足する。

【0004】

したがって、本発明の第一の態様では、膜構造を提供する。膜構造は、複数の相互連結孔を有する第一層と、第一層の上に設層された第二層とを備える。第二層は、複数の非連結孔を有する。各非連結孔は第一層の相互連結孔の少なくとも1つと流体連通している。

【0005】

本発明の第二の態様では、膜構造の製造方法を提供する。この方法は、複数の相互連結孔を有する第一層を用意し、第一層の上に第二層を設層する工程を含む。第二層の設層工程は、第一層の上に導電層を設層する工程と、導電層を陽極酸化して導電層を多孔質層に変換する工程とを含む。

30

【発明を実施するための最良の形態】

【0006】

本発明の上記その他の特徴、態様及び利点は、以下の詳細な説明を図面と併せて参照することによって理解を深めることができよう。これらの図面では、同じ符号は、各図を通して同様の部材を表す。

【0007】

以下の記載では、図面の各図について、同じ符号は対応する部品を表す。なお、「上」、「下」、「外側」、「内側」、「第一」、「第二」などの用語は、便宜的なものにすぎず、それらの用語によって限定されるものではない。また、本発明の特定の態様が、ある群の複数の要素の少なくとも1つ又はそれらの組合せを含む或いはそれらからなるという場合、その態様は、その群の任意の要素の1つ又は組合せを含む或いはそれらからなることをいう。

40

【0008】

図面全般に関して、図面は、本発明の一実施形態を説明するためのものであり、本発明はこれらの図によって限定されるものではない。

【0009】

本発明を理解する上で、「実質的非連結孔を有する層」という用語は、図1に示すように、孔の連結がせいぜい一次枝分れ構造2に限られている多孔質層をいう。「一次枝分れ

50

構造」という用語は、本明細書では、1以上の基幹孔4から1以上の枝分れ孔6が放射状に広がっていて、枝分れ孔が基幹孔との連結部以外には他の孔とつながっていないことをいう。「実質的非連結孔を有する層」という用語は、一次枝分れ構造だけでなく、平行な非連結流路からなる構造のように、完全に孤立した孔を有する構造も包含する。当業者には明らかであろうが、かかる構造の製造に際して、偶に欠陥が生じること、かかる欠陥を含む構造（例えば、少数の枝分れ孔が上記の定義に合致せずに他の枝分れ孔とつながっている場合や、平行な非連結孔流路のごく一部で連結している場合）であっても、欠陥の数が、欠陥のない構造で予測される性能に比べてその構造の性能に実質的な変化を生じない程度であれば、実質的非連結孔を有する構造であるとみなされる。

#### 【0010】

本発明の一実施形態に係る膜構造の概略を図2に示す。図2の膜構造10は、複数の相互連結孔14を有する第一層12と、第一層12上に設けられ、複数の非連結孔18を有する第二層16とを備える。通常、第二層14の非連結孔の各々は第一層12の相互連結孔の少なくとも1つと流体連通している。層間の確実な連結は、膜構造の各層の位置整合を確立し、高い流量が確保される。従来の膜構造の幾つかでは、多孔質層を互いにサンドイッチして膜構造を形成する。かかる構造では、異なる層の孔間の流体連通の形成は、確率、つまり、ある層を他の層に製膜などで施工したときにその構造において孔同士的位置が整合する確率に依存する。こうした確率に依存して孔の位置整合では、多数の孔は位置が整合せず、構造の他の部分から孤立するか、実質的に閉塞してしまう。こうした界面での欠陥その他の不整は、膜構造を通る流量を低下しかねない。そこで、セパレーター又は

10

20

#### 【0011】

通常、第一層は、複数の相互連結孔を有する層を含む。第一層は、多孔質セラミックでも、多孔質ポリマー層でもよい。一実施形態では、第一層の空隙体積分率は約1%以上である。別の実施形態では、第一層の空隙体積分率は約20%～約70%である。さらに別の実施形態では、膜構造の空隙体積分率は約30%～約50%である。

#### 【0012】

膜構造の合計厚さは、構造物の機械的頑強さを確保でき、その一方で透過性が損なわれないように選択される。個々の層の厚さは、最終用途に応じて最適化する。一実施形態では、第二層の厚さは約10 $\mu$ m未満である。別の実施形態では、第二層の厚さは約10nm～約500nmである。さらに別の実施形態では、内層の厚さは約10nm～約100nmである。

30

#### 【0013】

孔径及び孔径分布の正確な制御は、膜の性能を左右するパラメータの一つである。各層の孔径は膜構造の最終用途に基づいて選択される。幾つかの実施形態では、第二層のメジアン孔径は約1 $\mu$ m未満である。別の実施形態では、第二層のメジアン孔径は約1nm～約500nmである。さらに別の実施形態では、第二層のメジアン孔径は約1nm～約40nmである。かかる実施形態では、第一層の孔径は、膜構造を通過する分子種の透過性を阻害することのないよう選択される。

40

#### 【0014】

ある例示的な実施形態では、第二層は、膜表面と略垂直に配列した複数の均一な孔径の円柱孔を有する。屈曲の少ないまっすぐな孔は、流体の分散を低減し、膜構造を通る高い流量に資する。

#### 【0015】

第一層と第二層の材料は最終用途に応じて選択される。通常、第一層は、適当な空隙率、孔径、厚さのポリマー又はセラミックである。ある例示的な実施形態では、第一層はセラミックを含む。セラミックの例としては、特に限定されないが、酸化物、炭化物、窒化物、ホウ化物、ケイ化物などが挙げられる。適当なセラミックの例としては、特に限定されないが、酸化アルミニウム、シリカ、ケイ酸塩、希土類酸化物、チタニア、ジルコニア

50

、ランタナ、イットリア安定化ジルコニア、ペロブスカイト、スピネル、バナジア、セリア及びこれらの組合せが挙げられる。幾つかの実施形態では、セラミックは、適当なドーパントを含んでいてもよい。セラミック材料は、熱及び化学的安定性、良好なエロージョン耐性及び高圧安定性の点で有利である。したがって、本発明の膜構造が、ガス分離及びセンサーアセンブリなどでみられることのある圧力差又は温度差に長期間耐えることができる。

#### 【0016】

幾つかの実施形態では、第一層はポリマーを含む。使用できる適当なポリマーとしては、特に限定されないが、ポリスルホン、ポリアミド、架橋ポリイミド、ポリエーテルケトン、ポリエーテルイミド、シリコーンゴム、ニトリルゴム、ネオプレンゴム、シリコーン、ポリカーボネート、ポリアリーレン、ポリフェニレンエーテル、ポリオレフィンエラストマー、ポリブタジエン、ビニルポリマーその他の熱可塑性ポリマー、これらの組合せ及びこれらのブロックコポリマーが挙げられる。これらのポリマーは、特定の機能を達成するのに使用できる。例えば、シリコーンゴムは、ガス流から、トルエン、メタノール、塩化メチレン、アセトンのような有機成分を除去するのに非常に有効である。

10

#### 【0017】

特定の実施形態では、第一層は2以上の副層を含む。かかる実施形態では、第二層と接しない副層は、金属を含んでいてもよい。純金属又は金属合金を使用し得る。かかる金属は、膜層に分散粒子として施工してもよいし、連続皮膜として施工してもよく、金属層を膜構造に挿入してもよい。幾つかの実施形態では、膜の細孔壁を金属で被覆してもよい。金属は、公知の方法、例えば構造を金属粒子の懸濁液に接触させる方法、無電解メッキ又は電気メッキ、化学気相堆積、物理気相堆積などの方法で、膜構造に施工できる。幾つかの実施形態では、金属は白金族金属である。一実施形態では、パラジウムを銅、金又は銀と共に使用する。別の実施形態では、パラジウムと、ルテニウム、オスミウム、ニッケル、白金又はこれらの組合せとの合金を使用する。幾つかの実施形態では、遷移金属元素、例えば鉄、ニッケル、コバルト又は銅を膜構造に含有させてもよい。多くの遷移金属錯体は、可逆的な化学吸着を伴う分子状酸素との選択的な相互作用を示すので、酸素の分離に適している。かかる錯体としては、遷移金属イオン及び多座配位子が挙げられる。適当な錯体としては、Co又はNi又はCuをポリフィリン又はオキシムに埋め込んで、これにアキシャル塩基（窒素又は硫黄など）を結合させたものが挙げられる。

20

30

#### 【0018】

通常、第二層は、陽極酸化プロセスの酸化物生成物を含む。かかる酸化物の例としては、特に限定されないが、アルミナ、チタニア、シリカ、酸化スズ、ジルコニア、ニオブ酸化物、酸化タングステン、モリブデン酸化物、タンタル酸化物、アルミノケイ酸塩又はこれらの1以上の組合せが挙げられる。幾つかの実施形態では、第二層は、アルミニウム、チタン、スズ、ジルコニウム、ニオブ、タングステン、モリブデン又はタンタルなどの金属合金の酸化物を含む。ある例示的な実施形態では、第二層はアルミナを含む。かかる酸化物は、熱及び化学的安定性、良好なエロージョン耐性及び高圧安定性の点で有利である。

。

#### 【0019】

本発明の一実施形態に係る膜構造の概略を図3に示す。図3の膜構造20は、複数の相互連結孔23を有する第一層22と、第一層12上に設けられた第二層24とを備えており、第二層24は、それぞれ複数の非連結孔27及び29を有する2つの副層26及び28を有する。通常、副層26の各非連結孔27は、第一層12の相互連結孔の少なくとも1つと流体連通している。一実施形態では、表面に露出した副層、例えば副層26は、その下に設けられた副層、例えば副層28よりも小さな孔径を有する。孔径を調整することによって、数多くの用途に適した性能が得られるように膜構造の特性を制御することができる。例えば、かかる膜構造は、気体に対してクヌーセン選択性をもつ高流量膜に利用できる。気体が膜表面と相互作用しない場合、上述の方法で製造した膜は、クヌーセン機構を利用した気体の分離に用いることができる。かかる膜の利点は、厚い活性層を有する膜

40

50

よりも流量が高いことである。

【0020】

別の実施形態では、表面に露出した副層、例えば副層26は、その下に設けられた副層、例えば副層28よりも大きな孔径を有する。上述のいずれの実施形態でも、最終用途での要件に応じて、第二層は、3以上の副層を含んでいてもよい。各層の厚さ及び孔径は最終用途に応じて選択される。

【0021】

幾つかの実施形態では、少なくとも一層は触媒材料を含む。例えば、触媒皮膜又は膜構造内の触媒層の使用によって、高効率の流体混合物分離を達成すべく膜分離を触媒反応と組み合わせることができる。触媒反応は、例えば、膜構造内の1以上の反応生成物の濃度を低減して転化率を向上させるのに使用できる。触媒材料は、マイクロリアクター又はセンサー用膜構造にも含有させることができる。触媒の幾つかの例としては、白金、パラジウム、銅、酸化銅、セリア、酸化亜鉛、アルミナ、これらの混合物又はこれらの合金が挙げられる。

【0022】

所望の反応及び所与の作業環境に基づいて触媒材料を選択し、所望の触媒を膜構造に配置する方法は当業者には明らかであろう。触媒は、幾つかの被覆法によって、膜構造上に設けることができる。触媒は、物理気相堆積又は化学的手段で堆積させることができる。物理気相堆積の例としては、特に限定されないが、蒸着、電子ビーム体積、イオンビーム体積、原子層堆積法又はこれらの方法の組合せが挙げられる。触媒は、化学気相堆積法で膜構造中に配置することもできる。膜構造の細孔に、単純な毛管現象又は噴霧塗工によって触媒を充填してもよい。かかる実施形態では、触媒はゾル、溶液又はゲルとして施工できる。幾つかの実施形態では、1以上の層の細孔壁を触媒で被覆する。或いは、別の実施形態では、膜構造内に触媒層を設けてもよい。

【0023】

膜の各層は、特定の機能特性を与えるため適当な官能基で官能化してもよい。幾つかの実施形態では、官能基は、酸、塩基、アミン、ヒドロキシル、カルボニル、カルボキシル、メルカプト基、ビニル基、アルキル、フルオロアルキル、ベンジル又はアクリル基などである。官能基は膜材料の表面特性を変化させ、膜に特異的な特性を付与する。例えば、官能基は、膜細孔の表面の濡れ性を変化させ、膜の流体透過性を制御するために用いることができる。膜が親水性、疎水性、疎液性又は親液性であることが望まれる生物又は生物医学的用途には、細孔表面の官能化が特に有用である。官能基を使用すると、膜を通過する特定の化学物質又は生物物質の流れを制御することができる。また、生体分子、例えば細胞、タンパク質（抗体など）、ペプチド、核酸（DNA又はRNAなど）、ウイルス（インフルエンザウイルス、ヘルペスウイルス、ポックスウイルス及びピコルナウイルスなど）又は有機分子を膜構造に結合させるため、特異的な官能基を使用してもよい。また、例えば、生物医学用途のため膜構造を生体適合性とするのに、官能基を使用することもできる。官能基は、公知のコーティング法で膜構造上に施工できる。幾つかの実施形態では、所望の化学物質を含む溶液又は蒸気又はイオンと接触させることによって、官能基を層の所定の領域に結合させることができる。官能基の接着性を高めるための層の前処理又はコーティング時に保護すべき領域のマスキングが必要となることもある。

【0024】

幾つかの実施形態では、膜構造は複合材料を含む。複合材料の例としては、セラミック-有機材料又はセラミック-セラミック複合材料が挙げられる。上述のセラミックのいずれを複合材料に用いてもよい。有機材料の例としては、ポリマー、オリゴマー、モノマーが挙げられる。

【0025】

本発明の膜構造は、数多くの用途で有用である。幾つかの実施形態では、膜構造は分離アセンブリの一部である。本発明の特定の実施形態の膜構造は、低品位天然ガスの精製、空気分離、 $\text{NO}_x$ 分離、酸素分離、処理ガス又は供給原料からの水素回収に適したモレキ

10

20

30

40

50

ユラーシーブに使用できる。一実施形態では、本発明の膜構造は、窒素、アルゴン、二酸化炭素又はメタンからの水素の分離に使用できる。別の実施形態では、本発明の膜構造は、空気流からの揮発性有機成分の分離に使用できる。幾つかの実施形態では、膜構造は、高温ガス分離ユニットの一部である。かかる用途では、適当な金属又はポリマー皮膜を、膜構造の１以上の層に施工してもよい。或いは、金属又はポリマー層を膜構造と共に使用してもよい。

#### 【００２６】

好適な実施形態では、本発明の膜構造は、液体からの生体分子、例えば細胞、タンパク質（抗体など）、ペプチド、核酸（DNA又はRNAなど）、ウイルス（インフルエンザウイルス、ヘルペスウイルス、ボックスウイルス及びピコルナウイルスなど）又は有機分子の分離に有用である。例えば、所定の生体分子の精製又は液体からの１種以上の生体分子の除去のため、かかる生体分子を液体の他の成分（他の生体分子など）から分離することができる。特定の実施形態では、本発明の膜構造は、ピコルナウイルス、インフルエンザウイルス、ヘルペスウイルス、ボックスウイルスからなる群から選択される１種以上のウイルスの分離に有用である。図４に、本発明の一実施形態に係る簡単なガス分離ユニット３０の概略図を示す。ユニット３０は、コンプレッサー３２、膜分離ユニット３６と連結された、コンプレッサー３２、集滴フィルター３３及び予熱ユニット３４を備えており、予熱ユニットに膜分離ユニット３６が連結されている。加圧された空気はまず集滴フィルター３３を通過し、予熱ユニット３４を通過してから、膜分離ユニット３６に達する。集滴フィルターは、供給原料から油滴もしくは水滴又は粒状固形物を除去するため使用できる。膜分離ユニットは、混合空気から所望の成分を除去する構成の本発明の膜構造を１以上備える。所望成分は出口３７を通過し、廃棄物である透過ガスは出口３８から出る。膜分離ユニットは、さらに、ヒーター又はフィルターを備えていてもよい。

#### 【００２７】

膜構造は、液－液分離アセンブリ、例えば有機成分を含む流体からの水の分離に使用できる。かかる用途では、膜構造は、必要に応じて他の多孔質又は非多孔質分離層と併用し得る。一実施形態では、適当な厚さの非多孔質架橋ポリビニルアルコール層からなる分離層を、上記膜構造と共に使用する。各層の細孔構造及び厚さは、用途に応じて調整できる。幾つかの実施形態では、膜構造は、汚損を防ぐため細孔壁をリアクター成分で被覆した分離アセンブリの膜構造であってもよい。

#### 【００２８】

一実施形態では、膜構造は濾過アセンブリの一部である。層の孔径の制御によって、本発明の膜構造は、約１０μm未満の大きさの固形粒子の精密濾過、或いは巨大分子や細菌の分離のように約５０nm程度の粒子を濾別するための限外濾過に使用できる。一実施形態では、膜構造は、例えば２５nm（ピコルナウイルス）、９０nm（インフルエンザウイルス）、２００nm（ヘルペスウイルス）又は１２０×２７０×３２０nm（ボックスウイルス）のようにおよそ２５～３００nmのウイルス粒子の分離に有用な濾過アセンブリの一部をなす。層の孔径を非常に小さく選択すれば、かかる膜構造は、糖、モノマー、アミノ酸又は溶解イオンのようなさらに小さなものを逆浸透によって濾別するための超濾過に使用できる。一実施形態では、膜構造は、バイオセパレーション又は反応アセンブリの一部である。膜の層の孔径及び厚さは、分離すべき物質の大きさに応じて選択される。したがって、一実施形態では、膜構造は、食品、医薬品及び産業用途に有用なフィルターである。別の実施形態では、膜構造はタンパク質精製ユニットの一部である。

#### 【００２９】

図５は、本発明の一実施形態に係る簡単なフィルターユニット４０の概略図を示す。ユニット４０は、分離すべき材料を含む液体媒体を貯蔵するための供給タンク４２を備える。供給原料４３の循環はポンプ４４で制御され、供給原料４３をライン４６及び４８を通してメンブレンフィルターアセンブリ５０に送る。メンブレンフィルターアセンブリ５０は、供給原料から特異的な成分を濾別するように構成された本発明の膜構造を１以上備え



ている。所望成分の「濾液」47は出口49を通過し、非透過物（リテンテート）52は除去してもよいし、供給タンク42に戻してもよい。

【0030】

一実施形態では、膜構造は反応アセンブリの一部であり、濾過及び分離のようにリアクターに存在する従来の膜と同様の機能を発揮する。別の実施形態では、膜構造は反応性分離が可能であり、膜構造はリアクターであるとともに生成物の1種を分離する。例示的な実施形態では、膜構造は、アンモニアのような液体源から水素燃料を発生させる化学マイクロリアクターアセンブリの一部である。かかる実施形態では、適当な水素選択透過性触媒が膜構造に使用される。

【0031】

一実施形態では、膜構造はセンサーアセンブリの一部である。かかる実施形態では、膜の層を上述の官能基で官能化して、膜構造に可逆変化を導入する。可逆変化の例としては、特に限定されないが、イオン化、酸化、還元、水素結合、金属錯体形成、異性化及び共有結合のような化学反応が挙げられる。かかる変化は、化学又は生物種の検出、或いは温度、pH、イオン強度、電位、光強度又は波長の検出に使用できる。膜構造をセンサー用途に利用すると、表面/体積比が高いため、検出性能の向上が期待される。

【0032】

本発明の別の態様では、膜構造の製造方法を提供する。膜構造の製造方法の流れ図を図6に示す。この方法60の最初の工程62は、複数の相互連結孔を有する第一層を用意する工程である。工程64では、導電性皮膜を多孔質基材上に設けさせる。工程66では、導電層の表面をマスクで被覆し、酸性溶媒中で多孔質基材を通して陽極酸化して、導電層を多孔質層へと変換させる。

【0033】

図7に、処理工程の概略を示す。まず多孔質第一層70を用意する。第一層の製造には、多孔質層の製造に適した製造技術を用いればよい。第一層がセラミックを含む実施形態では、第一層は、キャスト法で製造できる。まず、所望の材料のセラミック粉体を含むスラリーを用意する。スラリーはバインダー及び硬化剤を含んでもよい。スラリー中の粉体量は、通常、レオロジー特性が最良となるように調整される。分散性を高めるとともに早期硬化を防ぐための分散剤、バインダーとセラミック粒子との結着力を高めて亀裂を低減するための可塑剤のような追加の添加剤をスラリーに配合してもよい。通常、基材上にスラリーを塗布することによって層を形成する。第一層の形成には、当技術分野で公知の層形成法を用いればよい。有用な形成法の実例としては、吹き付け、スクリーン印刷、インクジェット印刷、キャスト法、ワイヤバー塗工、押出塗工、グラビア塗工、ロール塗工及びこれらの組合せが挙げられる。ある例示的な実施形態では、テープキャスト法のようなキャスト法を用いる。テープキャスト法は、広い面積の薄いセラミックシートを厚さ及び空隙率を制御しながら製造するのに有用である。このプロセスは、有機バインダーと溶剤を除去するための中間硬化プロセスと、層を緻密化するための焼結工程を含んでもよい。焼結技術の実例としては、所定温度で所定時間加熱すること、マイクロ波照射、電子ビーム照射、紫外線露光及びこれらの組合せが挙げられる。空隙率、孔径及び孔径分布は原料の粒径によって制御される。孔径分布が狭く均一な細孔構造を得るため、均一な粒径の粒子を原料とするのが望ましい。焼結条件を精密に制御することによって、所望の空隙率を有する欠陥のない層を得ることができる。

【0034】

第一層がポリマーを含有する実施形態では、当技術分野で公知の多孔質ポリマー層の製造法を用いて、第一層を製造すればよい。例えば、熱可塑性ポリマー、熱可塑性エラストマー又は熱硬化性ポリマーをポロゲンと混合して、所望の厚さの薄層に流延する。この薄層を熱処理又は光その他の放射線に露光して、薄層を多孔質層へと変換させればよい。所定のポリマーが2種類のポリマーのブレンドである場合、使用する溶剤など流延条件を制御すれば、相分離によって多孔質層を得ることができる。

【0035】

工程 6 4 では、導電材料の皮膜 7 2 を第一層 7 0 上に設層する。第二層の厚さは、堆積する導電層の厚さによって決まる。導電層の設層には、当技術分野で公知の被覆法を用いればよい。適当な被覆法の例としては、特に限定されないが、上記構造を、粒子の懸濁液に接触させる方法、無電解又は電気メッキ、化学気相堆積、又は原子層堆積を始めとする物理気相堆積法が挙げられる。

#### 【 0 0 3 6 】

工程 6 6 では、導電性皮膜をマスク 7 4 で保護し、酸性電解液中で多孔質第一層を通して導電層を陽極酸化する。アルミニウム、ケイ素、スズ、チタン、ジルコニウム、ニオブ、タングステン、モリブデン、タンタル及びこれらの合金のようなある種の材料は、酸性媒質中で陽極酸化すると、多孔質酸化物層を生じることが知られている。導電層の表面での酸化物層の形成と同時に、生じた酸化物が酸に溶解して、均一な大きさの複数の円柱孔を有する独特の多孔質構造が形成される。通常、リン酸、硫酸又はシュウ酸のような強酸が電解液として使用される。孔径及び細孔間の間隔は、陽極酸化時の電流 / 電圧の調整によって制御できる。形成される酸化物膜 7 6 の厚さは、陽極酸化の時間によって制御される。多孔質酸化物膜が所望の厚さまで成長したら、陽極酸化を停止すればよい。酸化物多孔質層を保護した後、多孔質酸化物層と基材との間の不動態化層をエッチングによって除去すると、膜構造 7 8 が得られる。本発明の方法のこの実施形態では、陽極酸化によって形成された細孔の各々を多孔質支持層と確実につなげることができる。

10

#### 【 0 0 3 7 】

多孔質基材を通しての制御された導電層の陽極酸化は、基材の細孔と多孔質酸化物層との完全な連結を確実にを行い、酸化物膜の平行な細孔の各々は、多孔質基材の相互連結孔の少なくとも一つと流体連通する。陽極酸化した酸化物層を組み込んだ従来技術の膜構造は、一般に、基材上で成長させた金属酸化物を剥がして、該酸化物層を部分焼結粒子層に結合させることによって製造される。本発明の一体膜構造は、かかる「サンドイッチ」構造に比べて、層間の機械的密着性に優れ、2 層の細孔同士が確実に流体連通している点で優れている。

20

#### 【 0 0 3 8 】

陽極酸化条件を調整することによって、構成の異なる膜構造を製造することもできる。例えば、本発明の別の実施形態に係る膜構造の製造法の概略を図 8 に示す。この場合、まず、複数の相互接続孔を有する多孔質第一層 8 0 を用意する。次に、この多孔質基材に導電層 8 2 を堆積する。導電層 8 2 の表面を保護層 8 4 で被覆し、酸性溶媒中で多孔質基材を通して所定の電圧で陽極酸化して、導電層を所定の孔径の多孔質副層 8 6 へと変換させる。副層 8 6 が所望の厚さに達したら、この構造を低い陽極酸化電圧で陽極酸化して孔径の細かい細孔を有する副層 8 7 を形成する。陽極酸化電流又は電圧の調整によって、孔径が漸減する任意の数の副層を設層して、非対称膜を製造することができる。最後に、基材と金属酸化物層の間に形成された不動態化層を除去すれば、非対称膜構造 8 8 が得られる。或いは、多孔質第一層を通してだけでなく、上面からも陽極酸化処理を行うことによって、孔径が非単調に傾斜した複数の層を形成することができる。かかる実施形態では、孔径が最小となる層は、陽極酸化層の中央付近で得られる。

30

#### 【 0 0 3 9 】

通常、非対称なメソ多孔質無機膜は、多孔質支持体上でのメソ多孔質膜の形成又は支持体のマクロ細孔へのメソ多孔質材料の導入によって製造される。かかる実施形態では、ゾル又はゲルが、細孔の一部を閉塞することがあり、かかる方法では孔径や孔径分布を制御するのは困難である。或いは、非対称無機膜は孔径の異なる複数の層をサンドイッチすることによっても製造される。かかる膜構造では、上述の通り、層同士を十分に連結し、良好に結合するのは困難である。本発明の方法は、孔径が精密に制御され、流量及び選択性の高い膜構造を製造するための簡単で汎用性のある方法を提供する。

40

#### 【 0 0 4 0 】

以下の実施例は、本発明で提供する特徴及び利点を例示するためのものであり、本発明は、これらの実施例によって限定されるものではない。

50

## 【実施例】

## 【0041】

以下の実施例は、本発明を例示するためのものにすぎず、特許請求の範囲に記載された本発明の技術的範囲を限定するものではない。以下の記載並びに本明細書の他の部分で引用した文献の開示内容は援用によって本明細書の内容の一部をなす。以下の実施例では、陽極酸化アルミナ膜構造の製造方法について記載する。

## 【0042】

実施例1：多孔質支持層に陽極酸化アルミナの膜構造を設層する方法

厚さ1  $\mu\text{m}$  ~ 2  $\mu\text{m}$ の連続アルミニウム皮膜を、多孔質アルミナ支持体上に設層する。アルミニウム表面をマニキュアでマスキングして保護する。次いで、アルミニウムを、シュウ酸中20V超の電圧で多孔質支持体を通して陽極酸化して、陽極酸化アルミナ層に形成される細孔が支持体中の細孔と確実につながるようにする。陽極酸化アルミナの孔径は、陽極酸化の電圧によって決まる。陽極酸化アルミナ層の厚さは、陽極酸化の時間によって決まる。陽極酸化アルミナ層が所望の厚さに達したら、陽極酸化を止めて、塩化銅溶液で表面から残存アルミニウムをエッチングして除去する。最後に、5重量%のリン酸を用いてバリア酸化物層を除去し、多孔質アルミナ層の表面を露出させる。

10

## 【0043】

実施例2：多孔質支持層上に、非対称陽極酸化アルミナの膜構造を設層する方法

厚さ1  $\mu\text{m}$  ~ 2  $\mu\text{m}$ の連続アルミニウム皮膜を、多孔質アルミナ支持体上に設層する。アルミニウム表面をマニキュアでマスキングして保護する。次いで、アルミニウムを、上述の通り、シュウ酸中20V超の電圧で多孔質支持体を通して陽極酸化する。陽極酸化アルミナ層が所望厚さに達したら、陽極酸化電圧を下げて、微細孔を有する多孔質副層を得る。電圧を順次下げることによって、孔径の漸減する複数のアルミナ副層を形成することができる。塩化銅溶液で表面から残存アルミニウムをエッチングして除去する。最後に、5重量%のリン酸を用いてバリア酸化物層を除去し、多孔質アルミナ層の表面を露出させる。

20

## 【0044】

本明細書では、本発明の特定の特徴のみについて例示し、説明してきたが、当業者であればその他多くの修正及び変更に想到し得るであろう。したがって、特許請求の範囲は、かかるあらゆる修正及び変更が本発明の技術的思想に属するものとして包含するものである。

30

## 【図面の簡単な説明】

## 【0045】

【図1】本発明の一実施形態に係る一次枝分れ孔構造の概略図。

【図2】本発明の一実施形態に係る膜構造の概略図。

【図3】本発明の別の実施形態に係る膜構造の概略図。

【図4】本発明の一実施形態に係る膜構造を備えるガス分離アセンブリの概略図。

【図5】本発明の一実施形態に係る膜構造を備えるフィルターの概略図。

【図6】本発明の一実施形態に係る膜構造の製造方法のフローチャート。

【図7】本発明の一実施形態に係る膜構造の製造方法の概略図。

40

【図8】本発明の別の実施形態に係る膜構造の製造方法の概略図。

【 図 1 】

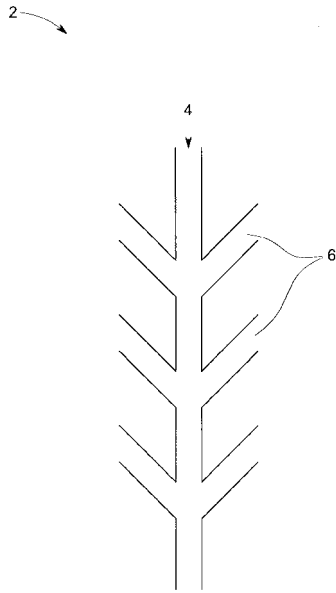


FIG. 1

【 図 2 】

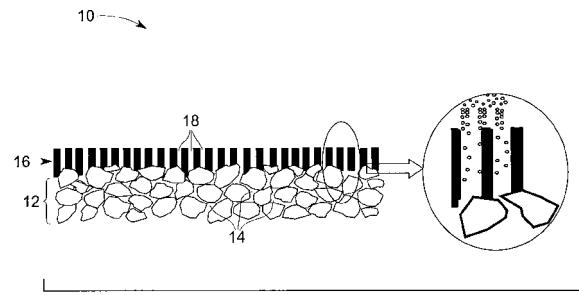


FIG. 2

【 図 3 】

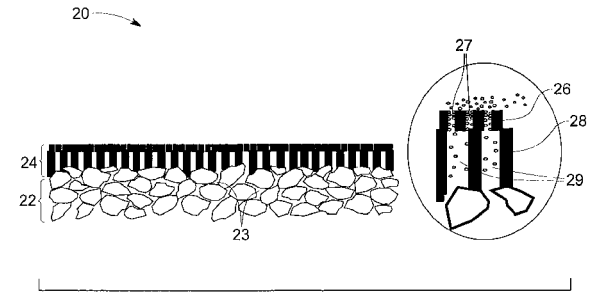


FIG. 3

【 図 4 】

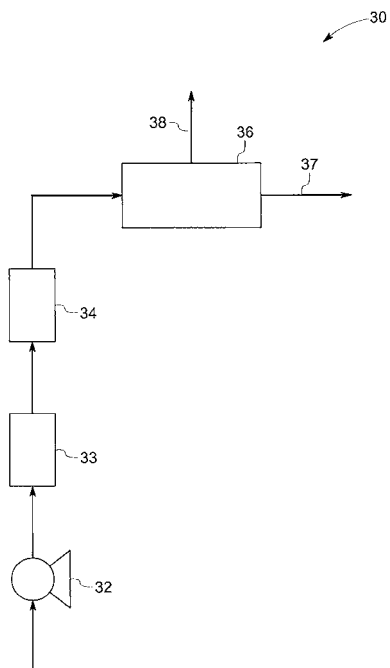


FIG. 4

【 図 5 】

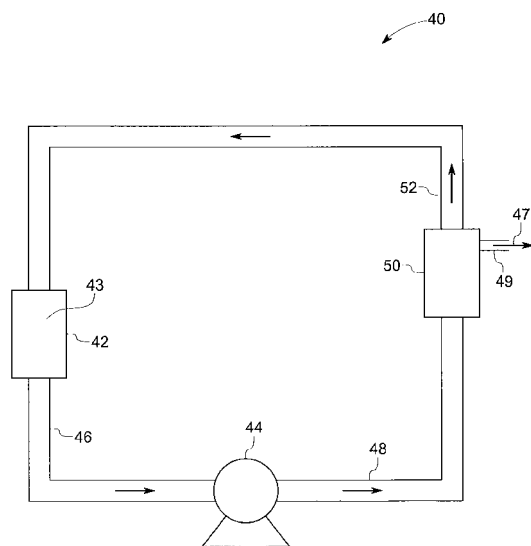


FIG. 5

【 図 6 】

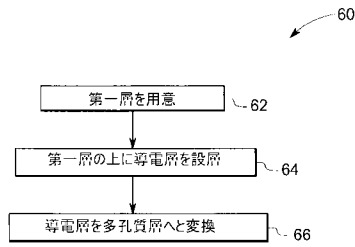


FIG. 6

【 図 7 】

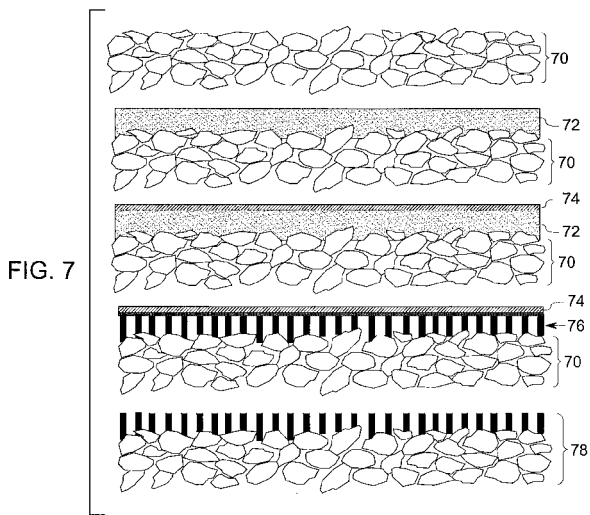


FIG. 7

【 図 8 】

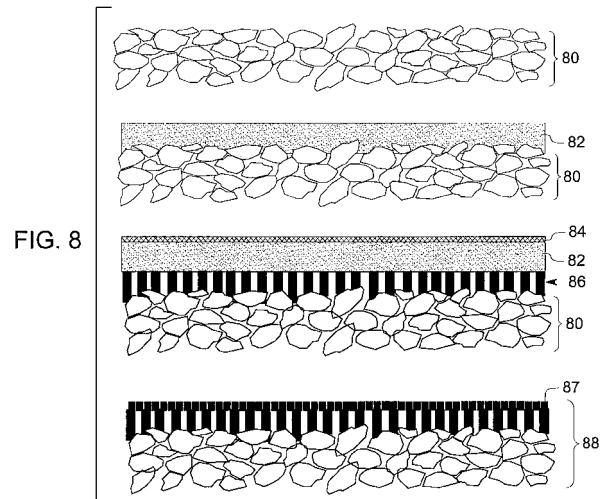


FIG. 8

## 【 国際調査報告 】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/US2006/061648

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
INV. B01D69/12	B01D71/02	B01J19/24 B01D67/00
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) B01D B01J		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 93/23154 A (RIJN CORNELIS JOHANNES MARIA V [NL]) 25 November 1993 (1993-11-25)  abstract page 3, line 1 - line 16; claims 1-15; figure 1	1-9, 12, 18, 20-22, 26, 29, 34
X	US 2005/061663 A1 (CHEN JACK C [US] ET AL) 24 March 2005 (2005-03-24) abstract paragraphs [0018] - [0020]; figure 1	1, 3-7, 26-28
X	WO 99/22843 A (CORNING INC [US]) 14 May 1999 (1999-05-14)  abstract; figures 1, 2 page 2, line 24 - page 3, line 13	1-3, 11-14, 23-26, 29, 34
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "Z" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search  3 May 2007		Date of mailing of the international search report  15/05/2007
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel: (+31-70) 340-2040, Tx: 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-9016		Authorized officer  Sembritzki, Thorsten

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No

PCT/US2006/061648

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9323154	A	25-11-1993	DE 69301820 D1	18-04-1996
			DE 69301820 T2	31-10-1996
			EP 0641250 A1	08-03-1995
			NL 9200902 A	16-12-1993
			US 5543046 A	06-08-1996
US 2005061663	A1	24-03-2005	NONE	
WO 9922843	A	14-05-1999	NONE	

## フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード(参考)  
**B 0 1 D 71/82 (2006.01)** B 0 1 D 71/02  
 B 0 1 D 71/82  
 B 0 1 D 71/82 5 0 0

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LS,MW,MZ,NA,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),  
 EP(AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,NL,PL,PT,RO,SE,SI,SK,TR),OA(BF,  
 BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,  
 CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KM,KN,KP,KR,KZ,L  
 A,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,LY,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PG,PH,PL,PT,RO,RS,RU,SC,SD,SE  
 ,SG,SK,SL,SM,SV,SY,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,ZA,ZM,ZW

(72)発明者 ラマスワミー, ヴィダイア  
 アメリカ合衆国、ニューヨーク州・1 2 3 0 9、ニスカユナ、キーズ・アベニュー、1 5 0 1 番  
 (72)発明者 ルード, ジェイムズ・アンソニー  
 アメリカ合衆国、ニューヨーク州・1 2 0 5 4、デルマー、ブルックビュー・ドライブ、1 7 番  
 (72)発明者 サンダー, メリッサ・スザンヌ  
 アメリカ合衆国、ニューヨーク州・1 2 3 0 5、スケネクタディー、ワシントン・アベニュー、1  
 番  
 (72)発明者 ク, アンソニー・ユー・チャン  
 アメリカ合衆国、ニューヨーク州・1 2 1 4 8、レックスフォード、タイム・サークル、2 番  
 (72)発明者 マノハラン, モハン  
 アメリカ合衆国、ニューヨーク州・1 2 3 0 9、ニスカユナ、モホーク・トレイル、2 1 3 番  
 (72)発明者 ブラン, ミリヴォイ・コンスタンティン  
 アメリカ合衆国、ニューヨーク州・1 2 0 1 9、ボールストン・レイク、ジョッキー・ストリート  
 、4 0 0 1 番  
 (72)発明者 テイラー, セス・トーマス  
 アメリカ合衆国、ニューヨーク州・1 2 3 0 9、ニスカユナ、ジェイド・レーン、2 3 6 4 番  
 (72)発明者 ヒューバー, ウィリアム・ハリンジャー  
 アメリカ合衆国、ニューヨーク州・1 2 3 0 2、スコットティア、サニーサイド・ロード、3 1 番

F ターム(参考) 4D006 GA03 GA42 KA02 KB14 MA06 MB04 MC03X MC22 MC45 MC46  
 MC49 MC54 MC58 MC59 MC62 MC65 MC81 NA39 NA45 NA46  
 NA50 NA61 PA01 PC69 PC80  
 4G169 AA03 AA08 BA01A BA01B EA08 FB02 FB42