

(19)日本国特許庁(JP)

## (12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7223691号

(P7223691)

(45)発行日 令和5年2月16日(2023.2.16)

(24)登録日 令和5年2月8日(2023.2.8)

(51)国際特許分類

F I

B 0 1 D 71/80 (2006.01)

B 0 1 D 71/80

B 0 1 D 69/02 (2006.01)

B 0 1 D 69/02

B 0 1 D 71/28 (2006.01)

B 0 1 D 71/28

B 0 1 D 71/52 (2006.01)

B 0 1 D 71/52

B 0 1 D 71/46 (2006.01)

B 0 1 D 71/46

請求項の数 13 (全47頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2019-527445(P2019-527445)

(86)(22)出願日 平成29年11月14日(2017.11.14)

(65)公表番号 特表2020-513301(P2020-513301  
A)

(43)公表日 令和2年5月14日(2020.5.14)

(86)国際出願番号 PCT/US2017/061496

(87)国際公開番号 WO2018/097988

(87)国際公開日 平成30年5月31日(2018.5.31)

審査請求日 令和2年11月12日(2020.11.12)

(31)優先権主張番号 62/425,334

(32)優先日 平成28年11月22日(2016.11.22)

(33)優先権主張国・地域又は機関  
米国(US)

(73)特許権者 505005049

スリーエム イノベイティブ プロパティ  
ズ カンパニー

アメリカ合衆国, ミネソタ州 5 5 1 3

3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト

オフィス ボックス 3 3 4 2 7, スリー

エム センター

(74)代理人 100130339

弁理士 藤井 憲

(74)代理人 100110803

弁理士 赤澤 太朗

(74)代理人 100135909

弁理士 野村 和歌子

(74)代理人 100133042

弁理士 佃 誠玄

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ペンタブロックコポリマーを含む多孔質膜及びその製造方法

## (57)【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

A B C B A ブロックコポリマーと、多孔質膜全体の1重量%～49重量%の範囲の量(両端を含む)の、Aブロック、Bブロック及びCブロックのうち少なくとも1つ以上を含むホモポリマー、ジブロックコポリマー、トリブロックコポリマー、及びこれらの組み合わせからなる群から選択される少なくとも1種のポリマーとを含む多孔質膜であって、前記多孔質膜は複数の細孔を含み、

AブロックはBブロック及びCブロックのそれぞれに対して非混和性であり、

Bブロックは90以上のTgを有し、ブロックコポリマー全体の25重量%～80重量%(両端を含む)の範囲の量で存在し、且つBブロックはビニル芳香族を含み、

Cブロックは25以下のTgを有し、ブロックコポリマー全体の10重量%～40重量%(両端を含む)の範囲の量で存在する、多孔質膜。

## 【請求項 2】

前記細孔が、前記膜の表面において1ナノメートル(nm)～500nm(両端を含む)の範囲の平均細孔径を有する、請求項1に記載の多孔質膜。

## 【請求項 3】

前記膜が等孔性であり、平均表面細孔径が5～15nmの範囲である場合、前記膜の表面の細孔径の標準偏差は、前記膜の前記表面の平均細孔径から4nm以下であり、前記膜の前記表面の前記平均細孔径が15超～25nmの範囲である場合、前記膜の前記表面の細孔径の前記標準偏差は、前記膜の前記表面の前記平均細孔径から6nm以下であり、前

記膜の前記表面の前記平均細孔径が 25 超 ~ 50 nm の範囲である場合、前記膜の前記表面の細孔径の前記標準偏差は、前記膜の前記表面の前記平均細孔径の 25 % 以下である、請求項 1 に記載の多孔質膜。

【請求項 4】

前記 A ブロックが、ポリ(アルキレンオキシド)、置換エポキシド、ポリラクタム、又は置換カーボネートを含む、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の多孔質膜。

【請求項 5】

前記膜が、前記膜の応力 - 歪み曲線下の面積を積分することによって測定したとき、乾燥時に自立型フィルムとして  $30 \text{ kJ/m}^3$  以上の靱性を示す、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の多孔質膜。

10

【請求項 6】

前記 A ブロックが、ポリ(D-ラクチド)、ポリ(L-ラクチド)、ポリ(D/L-ラクチド)、ポリエチレンオキシド、ポリ(プロピレンオキシド)、ポリ(エトキシエチルグリシジルエーテル)、ポリ(4-ビニルピリジン)、ポリ(2-ビニルピリジン)、ポリヒドロキシスチレン、ポリアクリルアミド、ポリアクリル酸、ポリ(メタクリル酸)、ポリジメチルアクリルアミド、ポリ(N-イソプロピルアクリルアミド)、ポリヒドロキシエチルメタクリレート、ポリ- - カプロラクトン、及びポリ(プロピレンカーボネート)からなる群から選択される、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の多孔質膜。

【請求項 7】

前記 B ブロックが、スチレン、p-メチルスチレン、-メチルスチレン、及びポリ(t e r t -ブチルスチレン)、からなる群から選択される、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の多孔質膜。

20

【請求項 8】

前記 C ブロックが、ポリイソブレン、ポリブタジエン、ポリイソブチレン、ポリジメチルシロキサン、ポリエチレン、ポリ(エチレン - a l t - プロピレン)、ポリ(エチレン - c o - ブチレン - c o - プロピレン)、ポリブチレン、及びポリ(エチレン - s t a t - ブチレン)からなる群から選択される、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の多孔質膜。

【請求項 9】

多孔質膜の製造方法であって、

溶媒と、A B C B A ブロックコポリマーを含む固形物と、固形物全体の 1 ~ 49 重量 % の範囲の量(両端を含む)の、A ブロック、B ブロック及び C ブロックのうち少なくとも 1 つ以上を含むホモポリマー、ジブロックコポリマー、トリブロックコポリマー、及びこれらの組み合わせからなる群から選択される少なくとも 1 種のポリマーとを含む溶液からフィルム又は中空繊維を形成すること；

30

前記フィルム又は前記中空繊維から前記溶媒の少なくとも一部を除去すること；及び

前記フィルム又は前記中空繊維を非溶媒と接触させ、それによって複数の細孔を有する前記多孔質膜を形成することを含む、方法。

【請求項 10】

前記溶媒が、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、1,3-ジオキサン、テトラヒドロチオフェン 1,1-ジオキシド、メチルエチルケトン、メチルテトラヒドロフラン、スルホラン、及びこれらの組み合わせからなる群から選択される、請求項 9 に記載の方法。

40

【請求項 11】

前記フィルムを形成することが、基材上に前記溶液をキャストすることを含む、請求項 9 又は 10 に記載の方法。

【請求項 12】

前記中空繊維を形成することが、前記溶液を前記中空繊維に紡糸することを含む、請求項 9 ~ 11 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 13】

50

前記溶媒がメチルエチルケトンを含む、請求項 9 ~ 12 のいずれか一項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は、多孔質高分子膜の分野に関する。

【背景技術】

【0002】

多孔質材料は、流体が内部を容易に通過することを可能にする多孔質構造を有する材料である。多孔質膜は、固体微粒子を除去するための流体濾過における使用、流体からコロイド状物質を除去するための限外濾過における使用、電気化学電池における拡散障壁又はセパレーターとしての使用、並びにガス分離及び浸透気化における使用を含む、広範囲の多様な用途において有用である。多孔質膜はまた、抗生物質、ビール、油、細菌学的液体培地の濾過、並びに空気、微生物学的試料、点滴液及びワクチンの分析にも使用されてきた。

10

【0003】

ブロックコポリマーをベースとする多孔質膜は特に注目される。最近では、溶媒誘起相分離 (solvent induced phase separation、SIPS) とブロックコポリマー材料との組み合わせが、特有の等孔性形態、更には高流束を有する膜をもたらすことが示されている。前述の等孔性膜は、ジブロックポリ (スチレン - b - ビニルピリジン) (poly (styrene-b-vinylpyridine)、SV) 及びトリブロックポリ (イソプレン - スチレン - ビニルピリジン) (poly (isoprene-styrene-vinylpyridine)、ISV) コポリマーから形成されている。これらの材料は、(1) 直径数 10 nm のミセルを形成する能力、(2) 少量の水混和性溶媒中での溶解度特性、及び (3) アニオン重合を通じて直接的に合成できることにより、成功を収めている。しかし、濾過膜の商業生産における SV 及び ISV の使用は、多くの要因により、実現の見込みは極めて小さい。キャストされた膜の性質は脆いため、折り曲げ及び運搬時の耐性が制限される。加えて、それらの膜の合成には、-70 未満の温度を使用することが必要であり、したがって量産化は極めて困難である。

20

【発明の概要】

【0004】

本開示は、多孔質膜及び多孔質膜の製造方法を提供する。

30

【0005】

第1の態様では、多孔質膜が提供される。多孔質膜は ABCBA ブロックコポリマーを含み、膜はいくつかの細孔を含み、A ブロックは B ブロック及び C ブロックのそれぞれに対して不混和性であり、B ブロックは 90 以上のガラス転移温度 ( $T_g$ ) を有し、ブロックコポリマー全体の 30 重量% ~ 80 重量% (両端を含む) の範囲の量で存在し、C ブロックは 25 以下の  $T_g$  を有し、ブロックコポリマー全体の 10 重量% ~ 40 重量% (両端を含む) の範囲の量で存在する。

【0006】

第2の態様では、多孔質膜の製造方法が提供される。この方法は、溶媒と ABCBA ブロックコポリマーを含む固形物とを含む溶液からフィルム又は中空繊維を形成すること；フィルム又は中空繊維から溶媒の少なくとも一部を除去すること；及びフィルム又は中空繊維を非溶媒と接触させ、それによっていくつかの細孔を有する多孔質膜を形成することを含む。

40

【0007】

具体的には、多孔質膜は、同様の組成及び全分子量のトリブロックコポリマー材料を含む多孔質膜と比較して、靱性及び引張強度において有意な改善を示す。本開示の特徴及び利点は、詳細な説明並びに添付の特許請求の範囲を考慮すると更に理解されるであろう。

【図面の簡単な説明】

【0008】

【図1A】本開示の例示的实施形態に従って調製された膜の表面の原子間力顕微鏡 (atom

50

ic force microscope、A F M ) トポグラフィー画像である。

【 0 0 0 9 】

【 図 1 B 】 本開示の例示的实施形態に従って調製された別の膜の表面の A F M トポグラフィー画像である。

【 0 0 1 0 】

【 図 2 A 】 図 1 A の膜の表面の走査型電子顕微鏡 ( scanning electron microscope、S E M ) 画像である。

【 0 0 1 1 】

【 図 2 B 】 図 1 B の膜の表面の S E M 画像である。

【 0 0 1 2 】

【 図 3 】 図 1 B 及び図 2 B の膜の断面の S E M 画像である。

【 0 0 1 3 】

【 図 4 】 本開示の例示的实施形態に従って調製された別の膜の表面の S E M 画像である。

【 0 0 1 4 】

【 図 5 】 本開示の例示的实施形態に従って調製された更なる膜の表面の S E M 画像である。

【 0 0 1 5 】

【 図 6 】 図 1 B、2 B、及び 3、並びに比較膜の膜に関する代表的な真応力 - 真歪み曲線のグラフである。

【 0 0 1 6 】

【 図 7 】 本開示の例示的实施形態に従って調製されたいくつかの膜及び比較膜に関する代表的な真応力 - 真歪み曲線のグラフである。

【 0 0 1 7 】

【 図 8 】 本開示の例示的实施形態に従って調製された更に別の膜の表面の A F M トポグラフィー画像である。

【 0 0 1 8 】

【 図 9 】 図 8 の膜の表面の A F M 位相画像である。

【 0 0 1 9 】

【 図 1 0 】 図 8 及び図 9 の膜の表面の S E M 画像である。

【 0 0 2 0 】

【 図 1 1 】 本開示の例示的实施形態に従って調製された更にまた別の膜の表面の A F M トポグラフィー画像である。

【 0 0 2 1 】

【 図 1 2 】 図 1 1 の膜の表面の A F M 位相画像である。

【 0 0 2 2 】

【 図 1 3 A 】 図 1 1 の膜の表面の S E M 画像である。

【 0 0 2 3 】

【 図 1 3 B 】 図 1 2 の膜の表面の S E M 画像である。

【 0 0 2 4 】

【 図 1 4 】 図 1 1 ~ 1 2 の膜の断面の S E M 画像である。

【 0 0 2 5 】

【 図 1 5 】 空気環境における図 1 1 ~ 図 1 4 の膜の表面の A F M トポグラフィー画像である。

【 0 0 2 6 】

【 図 1 6 】 水環境における滞留時間 1 5 分後の、図 1 5 の膜の A F M トポグラフィー画像である。

【 0 0 2 7 】

【 図 1 7 】 本開示の例示的实施形態に従って調製された 2 つの膜及び P A N 基材についての分子量の関数としての保持曲線のグラフである。

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 2 8 】

10

20

30

40

50

本開示は、ペンタブロックコポリマーを含む多孔質膜を提供する。特定の実施形態において、多孔質膜は、ゴム状Cブロック及びガラス状Bブロックを含有するABCBAペンタブロックコポリマーの溶媒誘起相分離によって調製される。これは、ペンタブロックコポリマー材料が多孔質又は等孔性膜の調製に使用された最初と考えられる。ペンタブロック構造は、類似のABジブロック又はABCトリブロックコポリマーで製造されたものよりも機械的に強い膜をもたらす傾向がある。

#### 【0029】

第1の態様では、多孔質膜が提供される。多孔質膜はABCBAブロックコポリマーを含み、膜は複数の細孔を含み、AブロックはBブロック及びCブロックのそれぞれに対して不混和性であり、Bブロックは90以上の $T_g$ を有し、ブロックコポリマー全体の30重量%～80重量%（両端を含む）の範囲の量で存在し、Cブロックは25以下の $T_g$ を有し、ブロックコポリマー全体の10重量%～40重量%（両端を含む）の範囲の量で存在する。

10

#### 【0030】

第2の態様では、多孔質膜の製造方法が提供される。この方法は、溶媒とABCBAブロックコポリマーを含む固形物とを含む溶液からフィルム又は中空繊維を形成すること；フィルム又は中空繊維から溶媒の少なくとも一部を除去すること；及びフィルム又は中空繊維を非溶媒と接触させ、それによって複数の細孔を有する多孔質膜を形成することを含む。

#### 【0031】

以下の開示は、第1の態様と第2の態様の両方に関する。

20

#### 【0032】

コポリマーの「B」ブロックは、重合時に硬質のガラス質ドメインを形成するポリマー単位を含み、Bブロックは、少なくとも50、好ましくは少なくとも70、より好ましくは少なくとも90の $T_g$ を有する。 $T_g$ は示差走査熱量計を用いて決定することができる。Bブロックポリマードメインは、合計30～80重量%のペンタブロックコポリマーを含む。

#### 【0033】

硬質のBブロックは、典型的に、ビニル芳香族モノマーから選択され、例えば、スチレン、*p*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、4-メチルスチレン、3-メチルスチレン、4-エチルスチレン、3,4-ジメチルスチレン、2,4,6-トリメチルスチレン、3-*tert*-ブチル-スチレン、4-*tert*-ブチルスチレン、4-メトキシスチレン、4-トリメチルシリルスチレン、2,6-ジクロロスチレン、ビニルナフタレン、及びビニルアントラセンが挙げられる。

30

#### 【0034】

いくつかの実施形態において、Bブロックはポリアルキルメタクリレートを含む。例示的なBブロックとしては、例えば、限定されないが、スチレン、*p*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、ポリ(*tert*-ブチルスチレン)、及びポリメチルメタクリレートが挙げられる。

#### 【0035】

個々のCブロックを構成するモノマーの性質及び組成は、重合したモノマーがガラス温度の要件を満たす相をもたらす限り、したがって「非晶質」、「軟性」又は「ゴム状」として記述することができる限り、特に重要ではない。これらの用語は本明細書全体を通じて互換的に使用される。「非晶質」ブロックは、結晶化度の量を全く含まないか、ごくわずかしが含まないと理解される。

40

#### 【0036】

特定の実施形態において、各ブロックCは、重合した(i)共役ジエンモノマー、又は(ii)シリコンポリマー、及び(iii)重合共役ジエンモノマーを含有するセグメントが任意に水素化されたモノマーの混合物からなる群から独立して選択される。好適な共役ジエンとしては、例えば、ブタジエン、イソプレンなど、並びに1,3-シクロジエン

50

モノマー、例えば、1,3-シクロヘキサジエン、1,3-シクロヘプタジエン及び1,3-シクロオクタジエン、好ましくは1,3-シクロヘキサジエンが挙げられる。ブタジエン又はそれらの混合物などの共役非環式ジエンのCブロックが任意に水素化される場合、そのようなブロックは水素化後に0～40モル%のビニル含有量を有することが望ましい。水素化から生じるCブロックとしては、限定されないが、ポリ(エチレン-alt-プロピレン)、ポリ(ブチレン)、ポリ(エチレン-co-ブチレン)、及びポリ(エチレン-co-プロピレン-co-ブチレン)が挙げられる。

#### 【0037】

加えて、Cブロックは、シリコンゴムセグメントのポリマーブロック、すなわち、 $-\text{[Si(R}^{10})_2\text{-O]}-$  (式中、各 $\text{R}^{10}$ は、有機ラジカル、例えば、アルキル、シクロアルキル又はアリールを表す)の繰り返し単位を有するオルガノポリシロキサンブロックであり得る。そのようなオルガノポリシロキサンのブロックは、一般式 $-\text{[Si(R}^{10})_2\text{-O]}_r-$  (式中、下付き文字 $r$ は3～7である)の環状シロキサンのアニオン重合によって調製することができる。下付き文字 $r$ が3又は4であり $\text{R}^{10}$ がメチルである環状シロキサンが好ましい。ヘキサメチルシクロトリシロキサンモノマーのアニオン重合は、Y. Yamashita et al. (例えば、Polymer J. 14, 913 (1982); ACS Polymer Preprints 25(1), 245 (1984); Makromol. Chem. 185, 9 (1984))に概要が記載されている。

#### 【0038】

いくつかの実施形態において、Cブロックはポリアクリレート又はポリシロキサンを含む。例示的なCブロックとしては、例えば、限定されないが、ポリイソブレン、ポリブタジエン、ポリイソブチレン、ポリジメチルシロキサン、ポリエチレン、ポリ(エチレン-alt-プロピレン)、ポリ(エチレン-co-ブチレン-co-プロピレン)、ポリブチレン、及びポリ(エチレン-stat-ブチレン)が挙げられる。

#### 【0039】

ペンタブロックコポリマーの「C」ブロックは官能基を実質的に含まない。加えて、そのようなブロックCのそれぞれは、約1,000～200,000の数平均分子量を有し得、20、好ましくは0のガラス転移温度 $T_g$ を有し得る。軟性「C」ブロックは、合計10～40重量%のペンタブロックブロックポリマーを含む。組み合わせられたBブロックとCブロックは、ペンタブロックポリマー単位の70～95重量%を構成する。

#### 【0040】

Aブロックは、Bブロック及びCブロックに不混和性のコポリマーブロックを含む。コポリマーの不混和性成分は、例えば、示差走査熱量測定又は動的機械分析を使用したとき複数の非晶質ガラス転移温度の存在により決定されるように、複数の非晶質相を示す。本明細書で使用するとき、「非混和性」とは、制限された溶解度及びゼロではない界面張力を有するポリマー成分、すなわち、混合の自由エネルギーがゼロより大きく、であるブレンドを指す。

#### 【数1】

$$\Delta G \cong \Delta H_m > 0$$

#### 【0041】

ポリマーの混和性は、熱力学的検討及び速度論的検討の両方によって決定される。非極性ポリマーに関する一般的な混和性予測因子は、溶解度パラメーター又はフローリー-ハギンス相互作用パラメーターの違いである。ポリオレフィンなどの、非特異的相互作用を有するポリマーの場合、フローリー-ハギンス相互作用パラメーターは、溶解度パラメーターの差の2乗に、係数 $(V/RT)$  (式中、 $V$ は繰り返し単位の非晶質相のモル体積であり、 $R$ は気体定数であり、 $T$ は絶対温度である)を乗算することで計算できる。結果として、2つの非極性ポリマー間のフローリー-ハギンス相互作用パラメーターは常に正の数になる。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 4 2 】

特定の実施形態において、Aブロックは、ポリ（アルキレンオキシド）、置換エポキシド、ポリラクタム、又は置換カーボネートを含む。例示的なAブロックとしては、例えば、限定されないが、ポリ（D-ラクチド）、ポリ（L-ラクチド）、ポリ（D/L-ラクチド）、ポリエチレンオキシド、ポリ（プロピレンオキシド）、ポリ（エトキシエチルグリシジルエーテル）、ポリ（4-ビニルピリジン）、ポリ（2-ビニルピリジン）、ポリヒドロキシスチレン、ポリアクリルアミド、ポリアクリル酸、ポリ（メタクリル酸）、ポリジメチルアクリルアミド、ポリ（N-イソプロピルアクリルアミド）、ポリヒドロキシエチルメタクリレート、ポリ-ε-カプロラクトン、及びポリ（プロピレンカーボネート）が挙げられる。

10

## 【 0 0 4 3 】

Aブロックは、ポリエーテルを製造するためのオキシラン（エポキシド）、ポリチオエーテルを製造するための環状スルフィド、ポリエステルを製造するためのラクトン及びラクチド、ポリカーボネートを製造するための環状カーボネート、ポリアミドを製造するためのラクタム、及びポリアミンを製造するためのアジリジンから選択される環状モノマー又はダイマーの開環アニオン重合から誘導される。ポリカーボネートは、二酸化炭素と上記に列挙したエポキシドとの金属触媒重合によって調製することもできる（Journal of the American Chemical Society, 2005, p. 10869に記載されている通り）。

## 【 0 0 4 4 】

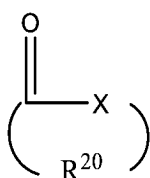
有用なエポキシドとしては、C<sub>2</sub>～C<sub>10</sub>、好ましくはC<sub>2</sub>～C<sub>4</sub>アルキルエポキシドが挙げられる。特にエチルエトキシ-グリシジルエーテル、エチレン、プロピレン、及びブチレンオキシド。

20

## 【 0 0 4 5 】

好適なラクトン及びラクタムは、主環に3～12個の炭素原子を有し、一般式：

## 【化1】



30

により表され、式中、

## 【 0 0 4 6 】

R<sup>20</sup>は、1～20個の炭素原子、好ましくは1～12個の炭素原子を有し、任意にカテナリー（鎖内）酸素原子、カルボニル又はカルボキシレートで置換されていてもよい、直鎖又は分岐鎖であり得るアルキレン部分であり、Xは、-O-又はNR<sup>1</sup>-であり、ここで、R<sup>1</sup>は、C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>アルキルである。環状ラクトンは、3-ヒドロキシブチレート、4-ヒドロキシブチレート、3-ヒドロキシバレレート、乳酸、3-ヒドロキシプロパノエート、4-ヒドロペンタノエート、3-ヒドロキシペンタノエート、3-ヒドロキシヘキサノエート、3-ヒドロキシヘプタノエート、3-ヒドロキシオクタノエート、ジオキサノン、バレロラクトン、カプロラクトン、及びグリコール酸を含む、ヒドロキシ酸から誘導されると理解される。ラクタムは、対応するアミノ酸から誘導される。ラクチドなどのヒドロキシ酸のダイマーが使用され得る。

40

## 【 0 0 4 7 】

有用なラクタムとしては、2-ピロリドン、2-ピペリドン、カプロラクタム、ラウリルラクタム及びこれらの混合物が挙げられる。

## 【 0 0 4 8 】

有用な環状カーボネートとしては、5員～7員の環状カーボネートが挙げられる。いくつかの実施形態において、環式成分は、トリメチレンカーボネート、ネオペンチルグリコ

50

ールカーボネート、2, 2, 4 - トリメチル - 1, 3 - ペンタンジオールカーボネート、2, 2 - ジメチル - 1, 3 - ブタンジオールカーボネート、1, 3 - ブタンジオールカーボネート、2 - メチル - 1, 3 - プロパンジオールカーボネート、2, 4 - ペンタンジオールカーボネート、2 - メチル - ブタン - 1, 3 - ジオールカーボネート、エチレンカーボネート、及びプロピレンカーボネートを含む。

【0049】

好適な環式無水物としては、限定されないが、無水コハク酸、グルタル酸無水物、無水マレイン酸及びこれらの組み合わせなどの、脂肪族ジカルボン酸無水物が挙げられる。

【0050】

アジリジンモノマーの例は、アジリジン及びそのアルキル置換同族体を含む。

10

【0051】

好適な環状エーテルとしては、5員～7員の環状エーテルが挙げられる。

【0052】

好適な開環重合性モノマーに対する言及は、Frisch, Kurt Charles; Reagan, Sidney L; Ring-opening polymerization: Kinetics and mechanisms of polymerization, Dekker Publishing, NY; 1969、及びSu, Wei-Fang, Ring-Opening Polymerization in Principles of Polymer Design and Synthesis; Springer Berlin Heidelberg, pp.267~299, 2013に見出すことができる。

20

【0053】

アニオン重合及び共重合は、1種以上の重合開始剤を含む。炭素中心伝播アニオンは、多くの場合、酸素中心伝播アニオンを製造するのに使用されるものとは異なる開始剤を必要とする。

【0054】

好適な開始剤としては、アルキル又はアリール基中に20個以下、好ましくは8個以下の炭素原子を含有する、アルキル又はアリールリチウム、ナトリウム、又はカリウム化合物などの、アルカリ金属炭化水素が挙げられる。そのような化合物の例は、ベンジルナトリウム、エチルナトリウム、プロピルナトリウム、フェニルナトリウム、ブチルカリウム、オクチルカリウム、ベンジルカリウム、ベンジルリチウム、メチルリチウム、エチルリチウム、n - ブチルリチウム、sec - ブチルリチウム、tert - ブチルリチウム、フェニルリチウム、及び2 - エチルヘキシルリチウムである。リチウム化合物が、開始剤として好ましい。

30

【0055】

特定のモノマーと共に使用するのに特に有用な開始剤は、当該技術分野において周知である。本明細書で論じられている例示的なモノマー系と相溶性がある開始剤は、Hsieh et al., Anionic Polymerization: Principles and Practical Applications, Ch. 5, 及び23 (Marcel Dekker, New York, 1996) に要約されている。

40

【0056】

例としては、例えば、s - ブチルリチウム、n - ブチルリチウム、tert - ブチルリチウム、アミルリチウムなどのアルキルリチウム化合物、並びにm - ジイソプロペニルベンゼンのジ - sec - ブチルリチウム付加物及び1 - ビス(フェニル)ビニルベンゼンのtert - ブチルリチウム付加物などのジ開始剤を含む、他の有機リチウム化合物が挙げられる。更なる好適なジ開始剤は、米国特許第6, 492, 469号に開示されている。各種重合開始剤の中では、s - ブチルリチウムが好ましい。開始剤は、所望のポリマー鎖当たり1つの開始剤分子に基づいて計算された量で、重合混合物(モノマー及び溶媒を含む)中で使用することができる。リチウム開始剤プロセスは周知であり、例えば、米国特許第4, 039, 593号及び再発行特許出願第27, 145号に記載されている。

50



## 【 0 0 5 7 】

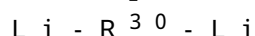
分子量は開始剤ノモノマー比によって決定され、したがって、開始剤の量は、モノマー1モル当たり有機金属開始剤約0.0001～約0.2モルの範囲で変わり得る。好ましくは、開始剤の量は、モノマー1モル当たり開始剤約0.002～約0.04モルであろう。炭素中心アニオン重合の開始のために、不活性であり、好ましくは非極性である、有機溶媒を利用することができる。酸素中心アニオン及びリチウムカチオンを生成する環状モノマーのアニオン重合は、テトラヒドロフラン、ジメチルスルホキシド、又はヘキサメチルホスホラストリアミドなどの強い極性溶媒、又はそのような極性溶媒と、非極性脂肪族、脂環式、若しくは芳香族炭化水素溶媒、例えば、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、シクロヘキサン、又はトルエンとの混合物を必要とする。

10

## 【 0 0 5 8 】

一実施形態において、トリブロックポリマーへのモノマーの重合は、ジエンモノマーとビニル芳香族炭化水素との共重合に有用であるとして当技術分野で知られている二価アニオン開始剤の添加によって開始される。そのような開始剤は、下記式：

## 【 0 0 5 9 】



## 【 0 0 6 0 】

(式中、 $R^{30}$ は二価炭化水素基である)によって表される2個のリチウム基を含む有機化合物から選択することができる。 $R^{30}$ は、一般に、 $R^{30}$ 基1つ当たり4～30個の炭素原子を含有する。有用な二官能性開始剤は、参照により本明細書に組み入れられる、米国特許第7884160(Wang et al.)号及び米国特許第5750055号(Van Der Steen et al.)に記載されている。

20

## 【 0 0 6 1 】

他の二官能性アニオン開始剤としては、限定されないが、1,4-ジリチオブタン、1,5-ジリチオペンタン、1,10-ジリチオデカン、1,20-ジリチオエイコサン、1,4-ジリチオベンゼン、1,4-ジリチオナフタレン、1,10-ジリチオアントラセン、1,2-ジリチオ-1,2-ジフェニルエタンなど、及びこれらの混合物が挙げられる。

## 【 0 0 6 2 】

一般に、重合は、約-78～約100、好ましくは約0～約60の範囲の温度で実施することができる。無水条件及び窒素、ヘリウム、又はアルゴンなどの不活性雰囲気が必要とされる。

30

## 【 0 0 6 3 】

アニオン重合の停止は、一般に、リビングポリマーアニオンとプロトン性溶媒との直接反応を介して行われる。ハロゲン含有停止剤、すなわち官能化クロロシランによる停止は、例えば、ビニル末端ポリマーモノマーを生成し得る。このような停止剤は、一般式 $X - (Y)_n - Si(R)_3 - mCl_m$ (式中、 $m$ は1、2、又は3であり、 $X$ 、 $Y$ 、 $n$ 、及び $R$ は上記で定義されている)で表すことができる。好ましい停止剤は、クロロトリメチルシラン又はメタクリロキシプロピルジメチルクロロシランである。停止反応は、重合温度でリビングポリマーに(開始剤の量に対して)わずかにモル過剰の停止剤を添加することによって実施される。

40

## 【 0 0 6 4 】

炭素中心の伝播アニオンから酸素中心伝播アニオンへの転移は、ビニル芳香族又は共役ジエンのアニオン重合を停止するための方法として使用されることが認識されている。例えば、スチレン重合中に生成されたスチレンアニオンにエチレンオキシドのようなオキシランを添加すると、ヒドロキシル酸素中心アニオン官能基によるポリマー鎖の末端封止をもたらす。酸素中心アニオンの求核性の低下は、存在するビニル芳香族又は共役ジエンの更なる重合を妨げ、したがって、エチレンオキシドはある意味で停止剤として作用し、更なる開環重合の開始剤を形成する(Hsieh et al., Anionic Polymerization: Principles and Practical App

50

lications, Ch. 5, 及び 23 (Marcel Dekker, New York, 1996)。

【0065】

官能性アニオン開始剤もまた、末端官能化ポリマーを得るために使用することができる。これらの開始剤は、典型的に、当業者に知られている技術を用いて記載モノマーを開始するのに適している。アルコール、チオール、カルボン酸、及びアミンを含むこの方法を使用して、各種官能基をポリマー鎖の末端に組み込むことができる。これらの場合のそれぞれにおいて、開始剤は、重合後技術を用いて除去することができる保護された官能基を含有する必要がある。好適な官能性開始剤は当技術分野において公知であり、例えば、米国特許第 6197891 号 (Schwindeman et al.) ; 第 6160054 号 (Periera et al.) ; 第 6221991 号 (Letchford et al.) ; 第 6184338 号 (Schwindeman et al.) ; 及び第 5321148 号 (Schwindeman et al.) に記載されており ; それぞれ参照により本明細書に組み込まれる。

【0066】

これらの開始剤は、後重合脱保護によって除去することができる第三級アルキル又はトリアルキルシリル保護基を含む。tert-アルキル保護基はまた、ポリマーと p-トルエンスルホン酸、トリフルオロ酢酸、又はトリメチルシリルヨードとの反応により、アルコール、アミノ、又はチオール官能基を生成することでも、除去することができる。tert-アルキル保護基の脱保護の追加的方法は、T. W. Greene and P. G. M. Wuts, Protective Groups in Organic Synthesis, Second Edition, Wiley, New York, 1991, page 41に見出すことができる。tert-ブチルジメチルシリル保護基は、ポリマーを塩酸、酢酸、p-トルエンスルホン酸などの酸で処理することによって除去することができる。あるいは、フッ化イオン源、例えば、フッ化テトラ-n-ブチルアンモニウム、フッ化カリウム及び 18-クラウン-6、又はピリジン-フッ化水素酸錯体を、tert-ブチルジメチルシリル保護基の脱保護のために使用することができる。tert-ブチルジメチルシリル保護基の脱保護の追加的方法は、T. W. Greene and P. G. M. Wuts, Protective Groups in Organic Synthesis, Second Edition, Wiley, New York, 1991, pages 80~83に見出すことができる。

【0067】

a) 官能性開始剤により、Bブロックモノマー(スチレンなど)をアニオン重合する工程、b) Cブロックモノマー(イソブレンなど)を重合する工程、及び c) 工程 a) 及び b) で形成されたブロックコポリマーをカップリング剤によりカップリングし、脱保護して、工程 c) のカップリングされたポリマーと開環重合性モノマー(例えばエチレンオキシド)とを更に重合する工程を含む、1つの好適なペンタブロックの調製方法。

【0068】

この方法では、RO-BC-Liブロックコポリマーの末端がカップリングされ、カップリング剤により RO-CBC-ORブロックコポリマーが生成し、実質的にそれぞれのポリマー鎖が、実質的にそれぞれのポリマー鎖末端に存在する開始剤の残基を有するようになる。カップリング剤は、少量のCBCポリマー鎖バックボーン中に存在する。好適なカップリング剤は、溶液中に、ジハロゲン化合物 ; 二酸クロリド ; 二酸プロミド ; ジクロロ化合物 ; ジプロモシラン及びジクロロシラン、並びに二官能性化合物 : ビス-エポキシド、ビス-アジリジン、ビス-イソシアネート、ビス無水物及びジエステルを含む。好ましいカップリング剤としては、テレフタロイルクロリド、ジクロロジメチルシラン、ジクロロジフェニルシラン、1,4-ジプロモブテン、1,4-ジブromoキシレン、及び m-ビス(フェニルエチニル)ベンゼン(m-bis(phenylethenyl)benzene、PEB)が挙げられる。

【0069】

10

20

30

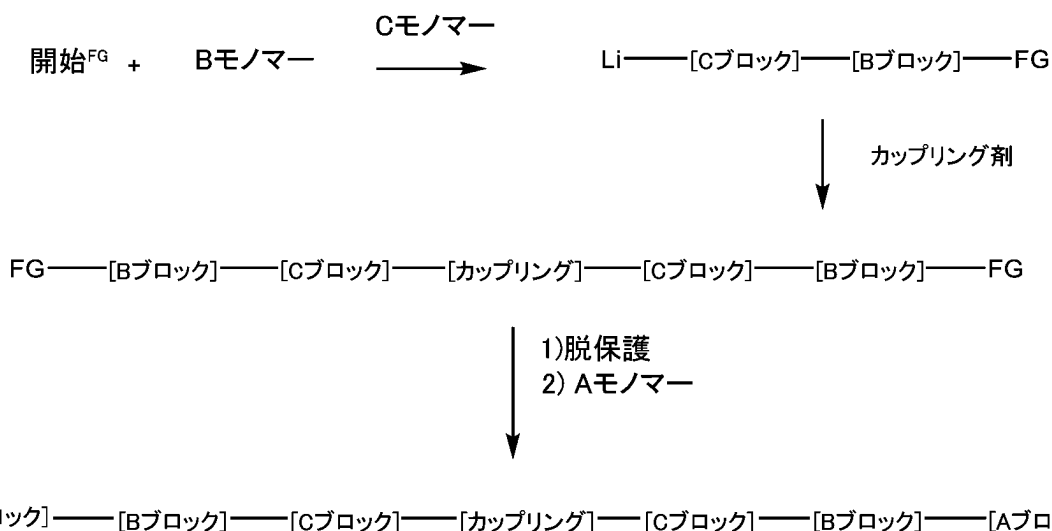
40

50

この方法は、「B」モノマーとしてのスチレン、「C」モノマーとしてのイソブレン、及び官能性開始剤を用いて、以下のように説明することができる。スチレンをアニオン重合し、続いてイソブレンをアニオン重合して、一方の末端に炭素中心リチウムアニオンを有し他方の末端に保護官能基を有する官能性開始剤の残基を有する、 $RO-B C-Li$  ブロックコポリマー中間体を得た。例えば、官能性開始剤が  $t$ -ブチルジメチルシリルプロピルリチウム ( $t$ -butyldimethylsilylpropyl lithium、 $TBDMSPL$ ) である場合、残基は  $t$ -ブチルジメチルシリルプロピルである。中間体を、 $\alpha,\omega$ -ジプロモキシレンなどのカップリング剤と反応させて、両末端に保護官能基を有する中間体を生成する。この中間体は、例えばフッ化物イオンとの反応によって、脱保護することができる。 $TBDMSPL$  開始剤を使用する場合、脱保護により、コポリマー末端にヒドロキシル基が得られる。このヒドロキシル官能性コポリマーが開環重合を介してAモノマーと反応して、Aブロックが得られる。

10

## 【化2】



20

## 【0070】

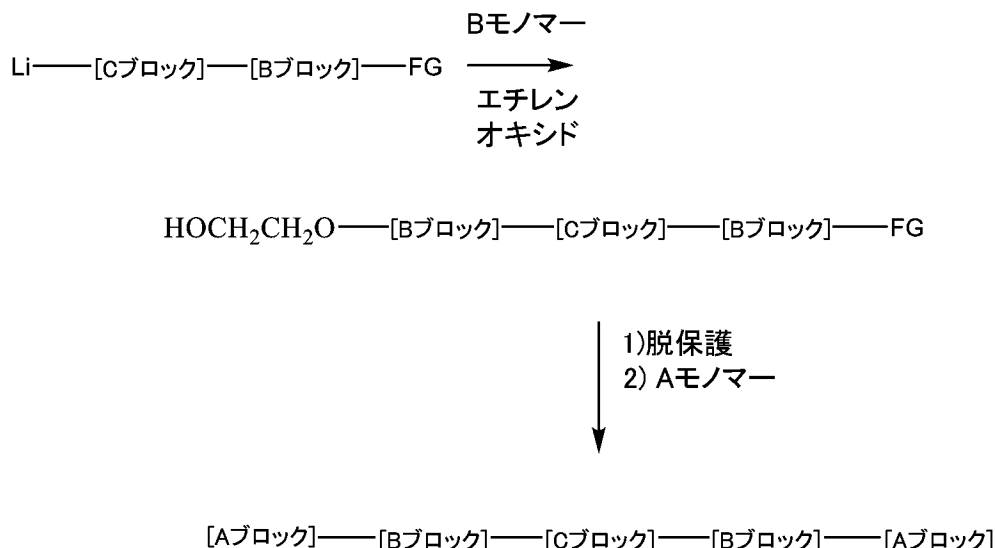
別の実施形態において、官能性開始剤をBモノマーと反応させ、続いてCモノマーと反応させて、上記と同じ  $Li-[C \text{ ブロック }]-[B \text{ ブロック }]-FG$  中間体を生成することができる。次いで、この中間体を第2の量のBモノマーと反応させ、続いて、特定の量のエチレンオキシド又は他のオキシランと反応させて、ブロックコポリマーの末端を単官能化して、示された中間体を得る。官能基を脱保護すると、二官能性テレケリックブロックコポリマーが得られ、これを追加のAモノマーと反応させてペンタブロックコポリマーを得ることができる。

30

40

50

## 【化 3】



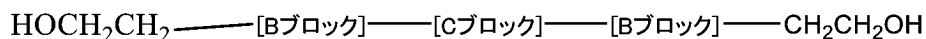
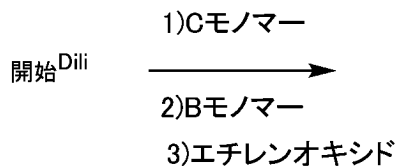
10

## 【0071】

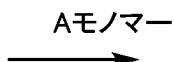
別の実施形態において、アニオン重合は、Cモノマー、Bモノマー及びAモノマーと共に、二官能性開始剤を用いて、開始させることができる。

20

## 【化 4】



30



## 【0072】

合成スキームのそれぞれに関して、単離された(コ)ポリマーブレンド中に、若干量のA、B、C、BC、BCB、又はABC(コ)ポリマーもまた存在すると理解される。GPC及び/又はNMRによって決定されるように、一般に、得られたブレンドの50重量%を超える量がペンタブロックコポリマーとなる。

40

## 【0073】

ABCBAブロックコポリマーに加えて、多孔質膜はまた、例えば、限定されないが、ホモポリマー、ジブロックコポリマー、トリブロックコポリマー、及びこれらの組み合わせなどの少なくとも1種の添加剤を含んでもよい。これらの添加剤は、膜中の主成分ではなく、膜の全重量の1重量%~49重量%(両端を含む)の範囲の量で存在する。

## 【0074】

各ブロックは、任意に、1,000~1,000,000グラム/モル(両端を含む)の範囲、例えば、60,000グラム/モル~200,000グラム/モル(両端を含む)

50

）の範囲の重量平均分子量を有する。特定の実施形態において、A B C B A ブロックコポリマーは、1.0 ~ 5.0、1.0 から 4.0、1.0 ~ 3.0、又は 1.0 ~ 2.0 の範囲の多分散性を有し、各範囲は両端を含む。

#### 【0075】

特定の実施形態において、本開示に従って調製された多孔質膜は、一方の表面から膜の厚さにわたり反対側の表面に至るまでサイズが変化する細孔を含む。例えば、多くの場合、細孔径は、一方の表面において平均して最小であり、膜体全体にわたって増大し、反対側の表面において平均して最大となる。プロセス条件及び特定の溶液調合物を選択して、膜の一方の面（又は両方の主表面）の細孔が1ナノメートル（nm）以上、5 nm以上、10 nm以上、20 nm以上、30 nm以上、又は40 nm以上、かつ500 nm以下、450 nm以下、400 nm以下、350 nm以下、300 nm以下、250 nm以下、200 nm以下、又は150 nm以下の平均細孔径を有する多孔質膜を得ることができる。言い換えれば、表面細孔（例えば、少なくとも1つの膜表面上に位置する細孔）は、1 nm ~ 500 nm（両端を含む）の範囲、又は5 nm ~ 50 nm（両端を含む）の範囲の平均細孔径を有し得る。

#### 【0076】

選択実施形態において、膜は等孔性である（すなわち、ほぼ同じ細孔径を有する）。等孔性膜の場合、いくつかの実施形態において、膜の表面の平均細孔径が5 nm ~ 15 nm の範囲である場合、膜の表面の細孔径（例えば、表面細孔径）の標準偏差は膜の表面の平均細孔径から4 nm以下であり、膜の表面の平均細孔径が15 nm超 ~ 25 nmの範囲である場合、膜の表面の細孔径の標準偏差は膜の表面の平均細孔径から6 nm以下であり、膜の表面の平均細孔径が25 nm超 ~ 50 nmの範囲である場合、膜の表面の細孔径の標準偏差は膜の表面の平均細孔径の25%以下である。平均表面細孔径は、膜体内の細孔とは対照的に、膜の表面の細孔の平均直径である。更に、等孔性膜は、1平方メートル当たり細孔  $1 \times 10^{14}$  個以上の細孔密度を有することができる。

#### 【0077】

選択実施形態において、膜は自立型であり、一方、代替実施形態において、膜は基材上に配置される。好適な基材としては、例えば、限定されないが、ポリマー膜、不織布基材、多孔質セラミック基材、及び多孔質金属基材が挙げられる。任意に、膜は、膜内部に中空形状を有する中空繊維膜を含む。特定の実施形態において、中空繊維膜は、中空形状を有する基材上に配置することができる。膜は、例えば所望の用途に応じて、対称又は非対称のいずれでもよい。多孔質膜は典型的に、5マイクロメートル ~ 500マイクロメートル（両端を含む）の範囲の厚さを有する。

#### 【0078】

有利には、本開示の少なくともいくつかの実施形態による多孔質膜は、良好な靱性特性を提供する。最小の靱性を有することにより、膜が損傷を受けることなく、種々の用途で取り扱われ使用されることが可能となる。例えば、特定の実施形態において、膜は、膜の応力 - 歪み曲線の下面積を積分することによって測定したとき、乾燥時に自立型フィルムとして  $30 \text{ kJ/m}^3$  以上の靱性を示す。靱性の測定は、以下の実施例の節に更に記載されている。

#### 【0079】

上記のように、多孔質膜の製造方法が提供され、この方法は、溶媒とA B C B A ブロックコポリマーを含む固形物とを含む溶液からフィルム又は中空繊維を形成すること；フィルム又は中空繊維から溶媒の少なくとも一部を除去すること；及びフィルム又は中空繊維を非溶媒と接触させ、それによって複数の細孔を有する多孔質膜を形成することを含む。多孔質膜を形成するSIPS法が知られており、例えば、米国特許第3,133,132号（Loeb et al.）及び第3,283,042号（Loeb et al.）に記載されている。

#### 【0080】

例えば、特定の実施形態において、フィルムを形成することは、基材上に溶液をキャスト

10

20

30

40

50

トすることを含み、一方、他の実施形態において、中空繊維を形成することは、溶液を中空繊維に紡糸することを含む。

【 0 0 8 1 】

存在する溶媒の量は、特に限定されず、65重量パーセント（重量％）以上の溶媒、70重量％以上の溶媒、又は70重量％以上の溶媒、かつ95重量％以下の溶媒、90重量％以下の溶媒、又は85重量％以下の溶媒を含んでよい。溶媒の重量パーセントは、溶液の総重量を基準とする。言い換えれば、溶媒は、溶液全体の65～95重量％（両端を含む）の範囲、溶液全体の65～80重量％（両端を含む）の範囲、又は溶液全体の85～95重量％（両端を含む）の範囲の量で存在してよい。この方法で使用するいくつかの例示的な溶媒としては、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、1,3-ジオキサン、テトラヒドロチオフェン1,1-ジオキシド、メチルエチルケトン、メチルテトラヒドロフラン、スルホラン、及びこれらの組み合わせが挙げられる。一実施形態において、溶媒は、ジメチルホルムアミドとテトラヒドロフランのブレンドであり、例えば、40重量％のジメチルホルムアミドと60重量％のテトラヒドロフランを含む。

10

【 0 0 8 2 】

特定の実施形態において、メチルエチルケトン（methyl ethyl ketone、MEK）は、（例えば、以下の実施例に記載されているように）マクロ孔質構造及び等孔性複合薄膜の形成のためのキャストリング共溶媒として使用される。MEKがブロックコポリマー膜SIPSプロセスにおけるキャストリング共溶媒として以前に報告されたことがあるとは思われない。例えば、両親媒性ブロックコポリマーから限外濾過膜を製造することに関するドイツ特許出願第102012207344号において、特許請求の範囲に記載された溶媒は、「好ましくはテトラヒドロフラン及び／又はジメチルホルムアミド及び／又はアセトニトリル及び／又は水及び／又はジオキサン及び／又はジメチルアセトアミド及び／又はN-メチルピロリドン及び／又はジメチルスルホキシド」である。更に、自己組織化ブロックコポリマーを含む膜を記載した米国特許第9,592,477号では、ジクロロメタン、1-クロロペンタン、クロロホルム、1,1-ジクロロエタン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、テトラヒドロフラン、1,3-ジオキサン、及び1,4-ジオキサンから選択される溶媒又は溶媒の混合物を含む、溶媒系が、特許請求の範囲に記載されている。更に、MEKは、典型的に非溶媒として使用される水に部分的にしか溶けない（100mL中27.5g）ことから、キャストリング溶媒として使用するためにMEKを検討することは予想されていない。例えば、自己組織化ブロックポリマー前駆体から生成されたナノ多孔質膜についての2015年の論評は、「...非溶媒急冷浴として使用する溶液の選択は、膜製作プロセスにとって重要である。使用する液体は溶媒と混和性でなければならない...」と述べている（J. Appl. Polym. sci. 2015, DOI: 10.1002/JAPP.41683）。

20

30

【 0 0 8 3 】

典型的に、キャスト溶液から溶媒の少なくとも一部を除去することは、1ミリ秒以上、50ミリ秒以上、500ミリ秒以上、1秒以上、5秒以上、10秒以上、又は20秒以上、かつ120秒以下、100秒以下、80秒以下、60秒以下、40秒以下、又は30秒以下の時間にわたって、キャスト溶液から溶媒の少なくとも一部を蒸発させることを含む。言い換えれば、キャスト溶液から溶媒の少なくとも一部を除去することは、1ミリ秒～120秒、1ミリ秒～30秒、20秒～60秒、又は40秒～120秒（両端を含む）の範囲の時間にわたって、キャスト溶液から溶媒の少なくとも一部を蒸発させることを含む得る。

40

【 0 0 8 4 】

当業者は非溶媒に精通しており、本方法の特定の実施形態において、非溶媒は水を含む。

【 0 0 8 5 】

任意に、固形物は、少なくとも1種の添加剤を更に含む。例えば、そのような添加剤は

50

、例えば、限定されないが、ホモポリマー、ジブロックポリマー、又はトリブロックポリマーのうちの１種以上を、固形物全体の１～４９重量％（両端を含む）の範囲の量で含んでよい。

【００８６】

特定の実施形態において、固形物は、溶液全体の大部分未滴を構成する。例えば、固形物は通常、５重量％以上、１０重量％以上、１５重量％以上、又は２０重量％以上、かつ３５重量％以下、３０重量％以下、又は２５重量％以下の量で含まれる。言い換えれば、固形物は、溶液全体の５～３５重量％、又は１０～３０重量％（両端を含む）の範囲の量で存在してよい。

【００８７】

実施形態

【００８８】

実施形態１は、ＡＢＣＢＡブロックコポリマーを含む多孔質膜であり、この膜は複数の細孔を含む。Ａブロックは、Ｂブロック及びＣブロックのそれぞれに対して不混和性であり、Ｂブロックは、９０以上の $T_g$ を有し、ブロックコポリマー全体の３０重量％～８０重量％（両端を含む）の範囲の量で存在し、Ｃブロックは２５以下の $T_g$ を有し、ブロックコポリマー全体の１０重量％～４０重量％（両端を含む）の範囲の量で存在する。

【００８９】

実施形態２は、膜の表面の細孔が、１ナノメートル（ $nm$ ）～５００ $nm$ （両端を含む）の範囲の平均細孔径を有する、実施形態１に記載の多孔質膜である。

【００９０】

実施形態３は、膜の表面の細孔が、５ $nm$ ～５０ $nm$ （両端を含む）の範囲の平均細孔径を有する、実施形態１又は実施形態２に記載の多孔質膜である。

【００９１】

実施形態４は、膜が等孔性である、実施形態１～３のいずれか一つに記載の多孔質膜である。

【００９２】

実施形態５は、膜の表面の平均細孔径が５ $nm$ ～１５ $nm$ の範囲である場合、膜の表面の細孔径の標準偏差は、膜の表面の平均細孔径から４ $nm$ 以下であり、膜の表面の平均細孔径が１５ $nm$ 超～２５ $nm$ の範囲である場合、膜の表面の細孔径の標準偏差は、膜の表面の平均細孔径から６ $nm$ 以下であり、膜の表面の平均細孔径が２５ $nm$ 超～５０ $nm$ の範囲である場合、膜の表面の細孔径の標準偏差は、膜の表面の平均細孔径の２５％以下である、実施形態４に記載の多孔質膜である。

【００９３】

実施形態６は、膜が１平方メートル当たり細孔 $1 \times 10^{14}$ 個以上の細孔密度を有する、実施形態４又は実施形態５に記載の多孔質膜である。

【００９４】

実施形態７は、膜が非対称である、実施形態１～６のいずれか一つに記載の多孔質膜である。

【００９５】

実施形態８は、Ａブロックが、ポリ（アルキレンオキシド）、置換エポキシド、ポリラクタム、又は置換カーボネートを含む、実施形態１～７のいずれか一つに記載の多孔質膜である。

【００９６】

実施形態９は、Ａブロックが、ポリ（Ｄ-ラクチド）、ポリ（Ｌ-ラクチド）、ポリ（Ｄ／Ｌ-ラクチド）、ポリエチレンオキシド、ポリ（プロピレンオキシド）、ポリ（エトキシエチルグリシジルエーテル）、ポリ（４-ビニルピリジン）、ポリ（２-ビニルピリジン）、ポリヒドロキシスチレン、ポリアクリルアミド、ポリアクリル酸、ポリ（メタクリル酸）、ポリジメチルアクリルアミド、ポリ（Ｎ-イソプロピルアクリルアミド）、ポリヒドロキシエチルメタクリレート、ポリ- -カプロラクトン、及びポリ（プロピレン

10

20

30

40

50

カーボネート) からなる群から選択される、実施形態 1 ~ 7 のいずれか一つに記載の多孔質膜である。

【0097】

実施形態 10 は、B ブロックがポリアルキルメタクリレートを含む、実施形態 1 ~ 9 のいずれか一つに記載の多孔質膜である。

【0098】

実施形態 11 は、B ブロックが、スチレン、p - メチルスチレン、 - メチルスチレン、ポリ ( t e r t - ブチルスチレン )、及びポリメチルメタクリレートからなる群から選択される、実施形態 1 ~ 9 のいずれか一つに記載の多孔質膜である。

【0099】

実施形態 12 は、C ブロックがポリアクリレート又はポリシロキサンを含む、実施形態 1 ~ 11 のいずれか一つに記載の多孔質膜である。

【0100】

実施形態 13 は、C ブロックが、ポリイソブレン、ポリブタジエン、ポリイソブチレン、ポリジメチルシロキサン、ポリエチレン、ポリ ( エチレン - a l t - プロピレン )、ポリ ( エチレン - c o - ブチレン - c o - プロピレン )、ポリブチレン、及びポリ ( エチレン - s t a t - ブチレン ) からなる群から選択される、実施形態 1 ~ 11 のいずれか一つに記載の多孔質膜である。

【0101】

実施形態 14 は、ホモポリマー、ジブロックコポリマー、トリブロックコポリマー、及びこれらの組み合わせからなる群から選択される少なくとも 1 種の添加剤を、1 重量 % ~ 49 重量 % ( 両端を含む ) の範囲の量で更に含む、実施形態 1 ~ 13 のいずれか一つに記載の多孔質膜である。

【0102】

実施形態 15 は、膜が自立型である、実施形態 1 ~ 14 のいずれか一つに記載の多孔質膜である。

【0103】

実施形態 16 は、膜が基材上に配置される、実施形態 1 ~ 14 のいずれか一つに記載の多孔質膜である。

【0104】

実施形態 17 は、膜が中空繊維膜を含む、実施形態 1 ~ 16 のいずれか一つに記載の多孔質膜である。

【0105】

実施形態 18 は、膜が 5 マイクロメートル ~ 500 マイクロメートル ( 両端を含む ) の範囲の厚さを有する、実施形態 1 ~ 17 のいずれか一つに記載の多孔質膜である。

【0106】

実施形態 19 は、A B C B A ブロックコポリマーが、1 . 0 ~ 5 . 0 ( 両端を含む ) の範囲、又は 1 . 0 ~ 2 . 0 ( 両端を含む ) の範囲の多分散性を有する、実施形態 1 ~ 18 のいずれか一つに記載の多孔質膜である。

【0107】

実施形態 20 は、各ブロックが、1 , 000 ~ 1 , 000 , 000 グラム / モル ( 両端を含む ) の範囲、又は 60 , 000 ~ 200 , 000 グラム / モル ( 両端を含む ) の範囲の重量平均分子量を有する、実施形態 1 ~ 19 のいずれか一つに記載の多孔質膜である。

【0108】

実施形態 21 は、膜が、膜の応力 - 歪み曲線下の面積を積分することによって測定したとき、乾燥時に自立型フィルムとして 30 k J / m<sup>3</sup> 以上の靱性を示す、実施形態 1 ~ 20 のいずれか一つに記載の多孔質膜である。

【0109】

実施形態 22 は、多孔質膜の製造方法である。方法は、溶液からフィルム又は中空繊維を形成すること；フィルム又は中空繊維から溶媒の少なくとも一部を除去すること；及び

10

20

30

40

50



フィルム又は中空繊維を非溶媒と接触させ、それによって複数の細孔を有する多孔質膜を形成することを含む。溶液は溶媒と A B C B A ブロックコポリマーを含む固形物とを含む。

【 0 1 1 0 】

実施形態 2 3 は、固形物が、溶液全体の 5 ~ 3 5 重量 % ( 両端を含む ) の範囲の量で存在する、実施形態 2 2 に記載の方法である。

【 0 1 1 1 】

実施形態 2 4 は、固形物が、溶液全体の 1 0 ~ 3 0 重量 % ( 両端を含む ) の範囲の量で存在する、実施形態 2 2 又は 2 3 に記載の方法である。

【 0 1 1 2 】

実施形態 2 5 は、溶媒が溶液全体の 6 5 ~ 9 5 重量 % ( 両端を含む ) の範囲の量で存在する、実施形態 2 2 ~ 2 4 のいずれか一つに記載の方法である。

10

【 0 1 1 3 】

実施形態 2 6 は、溶媒が、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N - メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、テトラヒドロフラン、1 , 4 - ジオキサン、1 , 3 - ジオキサン、テトラヒドロチオフェン 1 , 1 - ジオキシド、メチルエチルケトン、メチルテトラヒドロフラン、スルホラン、及びこれらの組み合わせからなる群から選択される、実施形態 2 2 ~ 2 5 のいずれか一つに記載の方法である。

【 0 1 1 4 】

実施形態 2 7 は、溶媒がジメチルホルムアミドとテトラヒドロフランのブレンドである、実施形態 2 2 ~ 2 6 のいずれか一つに記載の方法である。

20

【 0 1 1 5 】

実施形態 2 8 は、溶媒が 4 0 重量 % のジメチルホルムアミド及び 6 0 重量 % のテトラヒドロフランである、実施形態 2 7 に記載の方法である。

【 0 1 1 6 】

実施形態 2 9 は、フィルムを形成することが、基材上に溶液をキャストすることを含む、実施形態 2 2 ~ 2 8 のいずれか一つに記載の方法である。

【 0 1 1 7 】

実施形態 3 0 は、中空繊維を形成することが、溶液を中空繊維に紡糸することを含む、実施形態 2 2 ~ 2 8 のいずれか一つに記載の方法である。

【 0 1 1 8 】

実施形態 3 1 は、キャスト溶液から溶媒の少なくとも一部を除去することが、1 ミリ秒 ~ 1 2 0 秒 ( 両端を含む ) の範囲の時間にわたって、キャスト溶液から溶媒の少なくとも一部を蒸発させることを含む、実施形態 2 2 ~ 3 0 のいずれか一つに記載の方法である。

30

【 0 1 1 9 】

実施形態 3 2 は、固形物が、ホモポリマー、ジブロックポリマー、又はトリブロックポリマーの 1 種以上を、固形物全体の 1 ~ 4 9 重量 % ( 両端を含む ) の範囲の量で更に含む、実施形態 2 2 ~ 3 1 のいずれか一つに記載の方法である。

【 0 1 2 0 】

実施形態 3 3 は、非溶媒が水を含む、実施形態 2 2 ~ 3 2 のいずれか一つに記載の方法である。

40

【 0 1 2 1 】

実施形態 3 4 は、膜の表面の細孔が 1 ナノメートル ( nm ) ~ 5 0 0 nm ( 両端を含む ) の範囲の平均細孔径を有する、実施形態 2 2 ~ 3 3 のいずれか一つに記載の方法である。

【 0 1 2 2 】

実施形態 3 5 は、膜の表面の細孔が 5 nm ~ 5 0 nm ( 両端を含む ) の範囲の平均細孔径を有する、実施形態 2 2 ~ 3 4 のいずれか一つに記載の方法である。

【 0 1 2 3 】

実施形態 3 6 は、膜が等孔性である、実施形態 2 2 ~ 3 5 のいずれか一つに記載の方法である。

【 0 1 2 4 】

50

実施形態 37 は、膜の表面の平均細孔径が 5 nm ~ 15 nm の範囲である場合、膜の表面の細孔径の標準偏差は、膜の表面の平均細孔径から 4 nm 以下であり、膜の表面の平均細孔径が 15 nm 超 ~ 25 nm の範囲である場合、膜の表面の細孔径の標準偏差は、膜の表面の平均細孔径から 6 nm 以下であり、膜の表面の平均細孔径が 25 nm 超 ~ 50 nm の範囲である場合、膜の表面の細孔径の標準偏差は、膜の表面の平均細孔径の 25 % 以下である、実施形態 36 に記載の方法である。

【0125】

実施形態 38 は、膜が 1 平方メートル当たり細孔  $1 \times 10^{14}$  個以上の細孔密度を有する、実施形態 36 又は実施形態 37 に記載の方法である。

【0126】

実施形態 39 は、膜が非対称である、実施形態 22 ~ 38 のいずれか一つに記載の方法である。

【0127】

実施形態 40 は、A ブロックが、ポリ(アルキレンオキシド)、置換エポキシド、ポリラクタム、又は置換カーボネートを含む、実施形態 22 ~ 39 のいずれか一つに記載の方法である。

【0128】

実施形態 41 は、A ブロックが、ポリ(D-ラクチド)、ポリ(L-ラクチド)、ポリ(D/L-ラクチド)、ポリエチレンオキシド、ポリ(プロピレンオキシド)、ポリ(エトキシエチルグリシジルエーテル)、ポリ(4-ビニルピリジン)、ポリ(2-ビニルピリジン)、ポリヒドロキシスチレン、ポリアクリルアミド、ポリアクリル酸、ポリ(メタクリル酸)、ポリジメチルアクリルアミド、ポリ(N-イソプロピルアクリルアミド)、ポリヒドロキシエチルメタクリレート、ポリ- - カプロラクトン、及びポリ(プロピレンカーボネート)からなる群から選択される、実施形態 22 ~ 39 のいずれか一つに記載の方法である。

【0129】

実施形態 42 は、B ブロックがポリアルキルメタクリレートを含む、実施形態 22 ~ 41 のいずれか一つに記載の方法である。

【0130】

実施形態 43 は、B ブロックが、スチレン、p-メチルスチレン、-メチルスチレン、ポリ(tert-ブチルスチレン)、及びポリメチルメタクリレートからなる群から選択される、実施形態 22 ~ 41 のいずれか一つに記載の方法である。

【0131】

実施形態 44 は、C ブロックがポリアクリレート又はポリシロキサンを含む、実施形態 22 ~ 43 のいずれか一つに記載の方法である。

【0132】

実施形態 45 は、C ブロックが、ポリイソブレン、ポリブタジエン、ポリイソブチレン、ポリジメチルシロキサン、ポリエチレン、ポリ(エチレン-alt-プロピレン)、ポリ(エチレン-co-ブチレン-co-プロピレン)、ポリブチレン、及びポリ(エチレン-sta-ブチレン)からなる群から選択される、実施形態 22 ~ 43 のいずれか一つに記載の方法である。

【0133】

実施形態 46 は、膜が自立型である、実施形態 22 ~ 45 のいずれか一つに記載の方法である。

【0134】

実施形態 47 は、膜が基材上に配置される、実施形態 22 ~ 45 のいずれか一つに記載の方法である。

【0135】

実施形態 48 は、膜が中空繊維膜を含む、実施形態 22 ~ 47 のいずれか一つに記載の方法である。

10

20

30

40

50

## 【 0 1 3 6 】

実施形態 4 9 は、膜が 5 マイクロメートル～ 5 0 0 マイクロメートル（両端を含む）の範囲の厚さを有する、実施形態 2 2 ～ 4 8 のいずれか一つに記載の方法である。

## 【 0 1 3 7 】

実施形態 5 0 は、A B C B A ブロックコポリマーが、1 . 0 ～ 5 . 0（両端を含む）の範囲、又は 1 . 0 ～ 2 . 0（両端を含む）の範囲の多分散性を有する、実施形態 2 2 ～ 4 9 のいずれか一つに記載の方法である。

## 【 0 1 3 8 】

実施形態 5 1 は、各ブロックが、1 , 0 0 0 ～ 1 , 0 0 0 , 0 0 0 グラム / モル（両端を含む）の範囲、又は 6 0 , 0 0 0 ～ 2 0 0 , 0 0 0 グラム / モル（両端を含む）の範囲の重量平均分子量を有する、実施形態 2 2 ～ 5 0 のいずれか一つに記載の方法である。

10

## 【 0 1 3 9 】

実施形態 5 2 は、膜が、膜の応力 - 歪み曲線下の面積を積分することによって測定したとき、乾燥時に自立型フィルムとして 3 0 k J / m<sup>3</sup> 以上の靱性を示す、実施形態 2 2 ～ 5 1 のいずれか一つに記載の方法である。

## 【 実施例 】

## 【 0 1 4 0 】

20

30

40

50

## 【表 1 - 1】

表 1. 材料

材料		
略称又は商品名	CAS番号／ 製品コード	説明
イソブレン	L14619	Alfa Aesar., Ward Hill, Massachusettsから入手可能
スチレン	S4972	試薬+, >99%, Sigma-Aldrich Co. LLC., St. Louis, Missouriから入手可能
TBDMSPL	-----	Tert-ブチル-ジメチルシロキシ-プロピル-1-リチウム、シクロヘキサン中1.04 M、FMC Lithiumから入手可能
Rac-ラクチド	M700	NatureWorks LLC, Minnetonka, Minnesotaから入手可能なモノマー
ベンゼン	BX0212-6	OmniSolve, EMD Milliporeから入手可能
塩化メチレン	DX0831-1	OmniSolve, EMD Milliporeから入手可能
DBU	A12449	1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデカ-7-エン、99%、Alfa Aesar, Ward Hill, Massachusettsから入手可能
TBAF	216143	テトラブチルアンモニウムフルオリド、THF中1.0M、Sigma-Aldrich Co. LLC., St. Louis, Missouriから入手可能
ジプロモキシレン	D44804	$\alpha, \alpha'$ -1,4-ジプロモキシレン、Sigma-Aldrich Co. LLC., St. Louis, Missouriから入手可能
脱イオン水		脱イオン水
MilliQ水		MilliQ Gradient A10システム(EMD Millipore)からの水
イソプロパノール(IPA)	67-63-0	BDH, London, UK
テトラヒドロフラン(THF)	109-99-9	OmniSolv, EMD Millipore Corporation, Billerica MA
N,N-ジメチルホルムアミド (N,N-Dimethyl formamide, DMF)	68-12-2	Sigma-Aldrich, Milwaukee, WI
1,4-ジオキサン	290-67-5	Sigma-Aldrich, Milwaukee, WI
IS4V	-----	Macromolecules, Vol. 25, No. 20 (1992), p. 5408, Mogi et al.に従って調製
6kDaデキストラン	9004-54-0	Sigma-Aldrich Co. LLC., St. Louis, Missouri
40kDaデキストラン	9004-54-0	Sigma-Aldrich Co. LLC., St. Louis, Missouri
100kDaデキストラン	9004-54-0	Sigma-Aldrich Co. LLC., St. Louis, Missouri
500kDaデキストラン	9004-54-0	Sigma-Aldrich Co. LLC., St. Louis, Missouri
2000kDaデキストラン	9004-54-0	Sigma-Aldrich Co. LLC., St. Louis, Missouri
ジメチルアセトアミド (Dimethyl acetamide, DMAc)	127-19-5	Alfa Aesar, Haverhill, MA
メチルテトラヒドロフラン (Methyl tetrahydrofuran, MeTHF)	96-47-9	Alfa Aesar, Haverhill, MA
スルホラン	126-33-0	Alfa Aesar, Haverhill, MA
エチレンオキシド	75-21-8	エチレンオキシド>=99.5%, Sigma-Aldrich Co. LLC., St. Louis, Missouriから入手可能、製品コード387614
プロピレンオキシド (PPO)	75-56-9	99%, Sigma-Aldrich Co. LLC., St. Louis, Missouriから入手可能、製品コード110205
メタノール	67-56-1	OmniSolv, EMD Milliporeから入手可能、製品コードMX0480-6
カリウム	7440-09-7	カリウム、立方体(鉱油中)、L×W×H 40mm×30mm×20mm、99.5%微量金属ベース、Sigma-Aldrich Co. LLC., St. Louis, Missouriから入手可能、製品コード679909

10

20

30

40

50

## 【表 1 - 2】

(表1の続き)

材料		
略称又は商品名	CAS番号／製品コード	説明
ナフタレン	91-20-3	ナフタレン、99.6%、Alpha Aesar, Ward Hill, Massachusettsから入手可能、製品コード33347
ジフェニルエチレン	530-48-3	1,1-ジフェニルエチレン、98%、Alfa Aesar, Ward Hill, Massachusettsから入手可能、製品コードA14434
トリ-イソ-ブチルアルミニウム	100-99-2	ヘキサン中1.0M、Sigma-Aldrich Co. LLC., St. Louis, Missouriから入手可能、製品コード423793
P4塩基	111324-04-0	1-tert-ブチル-4,4,4-トリス(ジメチルアミノ)-2,2-ビス[トリス(ジメチルアミノ)-ホスホラニリデンアミノ]-2λ <sup>5</sup> ,4λ <sup>5</sup> -カテナジ(ホスファゼン)、ホスファゼン塩基、ヘキサン中0.8M、Sigma-Aldrich Co. LLC., St. Louis, Missouriから入手可能、製品コード79421
トルエン	108-88-3	トルエン、無水、99.8%、Sigma Aldrich Co. LLC., St. Louis, Missouriから入手可能、製品コード244511
塩酸	7647-01-0	1N水溶液、J.T.Baker.から入手可能、製品コード5620-02
N-ブチルリチウム	109-72-8	ヘキサン中24重量%のn-ブチルリチウム、FMC Lithiumから入手可能、製品コード703-02

## 【0141】

ポリマー合成の一般的な検討事項:

## 【0142】

MBraun Labmaster SPグローブボックス内で、又はアニオン重合(例えば、Ndoni, S.; Papadakis, C.M.; Bates, F.S.; Almdal, K. Laboratory-scale Setup for Anionic Polymerization under Inert Atmosphere. Review of Scientific Instruments 1995, 66(2), 1090-1095 DOI: 10.1063/1.1146052を参照されたい)を可能にするように設計された特注ガラス製品内で、ポリマー合成及び試薬精製を行った。アニオン重合及び試薬操作に標準的な無空気法を使用した。試薬及び対応する供給元は上記の表1に列挙されている。

## 【0143】

試薬の乾燥

## 【0144】

ベンゼンは、脱気した1,1-ジフェニルエチレンを含有するストラウスフラスコにカニューレで移す前に、1時間超にわたりArでバブリングすることによって脱気した。次いで、注射器を介してAr向流下でSec-Buliを添加したところ、1時間かけて淡黄色から濃いワインレッド色への非常に緩慢な色変化が生じた。一晚攪拌した後、ベンゼンを滴下漏斗に真空移送した。CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>をCaH<sub>2</sub>上で乾燥させ、脱気し、受けフラスコに真空移送した。スチレンをCaH<sub>2</sub>上で一晚攪拌し、次いで、乾燥ジブチル-マグネシウムを入れたシュレンクポンベに真空移送した。Ar雰囲気中で一晚攪拌した後、スチレンを再び受けフラスコに真空移送して、最終乾燥モノマーを得た。CaH<sub>2</sub>及びジブチルマグネシウムからの逐次的な真空移動により、スチレンについて上記に詳述したようにイソプレンを乾燥させた。Rac-ラクチドを酢酸エチルから再結晶させ、高真空下で一晚乾燥させた。エチレンオキシドを液体窒素で冷却した受けフラスコ内で凝縮させ、エチレンオキシドをその沸点(10.7)以上に温めないように注意しながら少なくとも3回の凍結-ポンプ-解凍サイクルにより脱気し、n-ブチルリチウムを入れたフラスコに真空移送して(溶媒は真空中で除去した)0で少なくとも30分間攪拌し、n-ブチルリチウムを含む第2のフラスコに溶媒を真空移送して(溶媒は真空中で除去した)0で

更に少なくとも30分間攪拌し、最後に重合反応器への接続に適した火炎乾燥モノマーフラスコに真空移送した。0 でn-ブチルリチウム上で脱気して2回攪拌することによって、プロピレンオキシドを、上記に詳述したように乾燥させた。いくつかの場合において、0 でn-ブチルリチウム上で脱気して2回攪拌することによって、イソプレンも、上記に詳述したように乾燥させた。重合用溶媒として使用したテトラヒドロフラン及びトルエンを、溶媒精製システム(Pure Process Technology LLC Nashua NH 03064)により精製した。他の全ての化学物質は入手したまま使用した。

【0145】

Gel Permeation Chromatography (GPC)

10

【0146】

テトラヒドロフラン(THF、250ppmのBHTで安定化)を溶媒及び移動相として使用した。既知の濃度の溶液をガラスシンチレーションバイアル内で調製した。目標濃度は約2.5mg/mLであった。溶解を可能にするために、バイアルを少なくとも4時間旋回させた。次いで、0.2μmのポリテトラフルオロエチレン(polytetrafluoroethylene、PTFE)シリンジフィルターを用いて溶液を濾過した。GPC条件は以下の通りであった。

【0147】

【表2】

表2. GPC条件

20

計測器:	Agilent 1260 LC
カラムセット:	Agilent Plgel MIXED A、300x7.5mm I.D. Agilent Plgel MIXED B、300x7.5mm I.D
カラム加熱器:	40°C
移動相:	THF、1.0mL/分で250ppmのBHTにより安定化
注入量:	40 μL
検出器:	Wyatt DAWN HELEOS-II 18角度光散乱検出器
	Wyatt ViscoStar II粘度計検出器
	Wyatt Optilab rEX示差屈折率(Differential Refractive Index、DRI)検出器

30

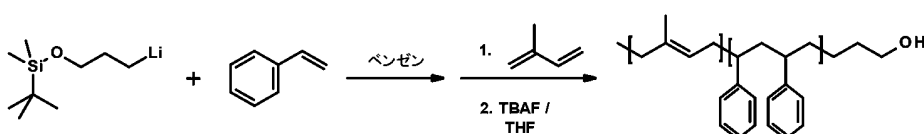
【0148】

Wyatt Technology Corporation(Santa Barbara, CA)製ASTRA 6ソフトウェアをデータ収集及び分析に使用した。約30kg/molの厳密な標準ポリスチレンを光散乱検出器の正規化及び検出器間容量の測定に使用した。

【0149】

調製例1: ヒドロキシル末端ポリ(イソプレン-ブロックスチレン)(Poly(isoprene-block-styrene)、PI-PS-OH)の調製

【化5】



40

【0150】

グローブボックス内で、攪拌棒を備えた1Lシュレンクフラスコに、ベンゼン(600mL)及びスチレン(41.45g)を添加した。激しく攪拌しながら、TBDMSP(0.70mL)を注射器で素早く注入した。反応物の色は15分かけてゆっくりと無色からオレンジ色に変わった。重合組成物をグローブボックス内で室温にて48時間攪拌した。48時間後、イソプレン(22.55g)を添加したところ、オレンジ色から淡黄色

50

への急激な色変化が生じた。重合組成物を更に24時間撹拌したところ、その間に重合組成物はより粘稠になった。イソプレン導入の24時間後に、脱気したイソプロパノールで重合組成物をクエンチした。

【0151】

次いで、生成物ポリマーを減圧下で乾燥させ、約400mLのTHFに再溶解させた。溶解したら、窒素ブランケット（バブラー）下で室温にて一晩撹拌することにより、末端ヒドロキシル基をTHF（1.0M）中10mLのTBAFで脱保護した。翌朝、8mLの酢酸を添加して、ヒドロキシル基を確実にプロトン化させた。30分後、シリカゲルを通して濾過し、続いて冷メタノールから沈殿させることによって、ポリマーを単離した。ポリマーをもう一度乾燥させ、溶解させ、合計2回沈殿させて、表3においてPE-1Aと表示されている白色の緻密な固体を得た。異なる組成及び分子量を得るために異なる割合の試薬を使用して、上記と同じ一般的な手順により、表3の他の項目に対応するポリマーを調製した。

10

【0152】

<sup>1</sup>H-NMRによってポリマー組成を決定し、GPC分析によってポリマー分子量及び分散度を決定した。

【0153】

【表3】

表3. 調製例1のポリマー組成物。

試料ID	イソプレンの質量%	スチレンの質量%	GPC Mw (g/mol)	GPC PDI
PE-1A	33.0	67.0	105000	1.05
PE-1B	45.0	55.0	67400	1.02

20

【0154】

調製例2：カップリング剤を用いたヒドロキシル末端ポリ（スチレン-イソプレン-スチレン）ブロックコポリマー（Hydroxyl-terminated Poly（styrene-isoprene-styrene）Block Copolymer、HO-SIS-OH）

【0155】

グローブボックス内で、撹拌棒を備えた1Lシュレンクフラスコに、ベンゼン（約550mL）及びスチレン（33.32g、320mmol）を添加した。激しく撹拌しながら、TBDMSPL（0.70mL、0.70mmol）を注射器で素早く注入した。反応物の色は15分かけてゆっくりと無色からオレンジ色に変わった。重合組成物をグローブボックス内で室温にて48時間撹拌した。次いで、イソプレン（22.48g、330mmol）を添加したところ、オレンジ色から淡黄色への急激な色変化が生じた。重合を更に24時間撹拌し、その間に重合はより粘稠になった。ジプロモキシレン（95mg、0.36mmol）を約6mLの乾燥ベンゼン中に溶解させた。イソプレン添加の24時間後、ジプロモキシレン溶液を15分かけて100μLアリコートに添加した。組成物の色は次第に消えた。重合組成物を更に4時間撹拌した後、脱気イソプロパノールで完全にクエンチした。

30

【0156】

次いで、ポリマーを減圧下で乾燥させ、THF中に再溶解させ、次いで、TBAF（5.0mL、5mmol）を添加し、ポリマー溶液を一晩撹拌した。翌朝、8mLの酢酸を添加して、ヒドロキシル基を確実にプロトン化した。30分後、シリカゲルを通して濾過し、続いて冷メタノールから沈殿させることによって、ポリマーを単離した。ポリマーをもう一度乾燥させ、溶解させ、合計2回沈殿させて、表4においてPE-2Aと表示されている白色固体を得た。異なる組成及び分子量を得るために異なる割合の試薬を使用して、上記と同じ一般的な手順により、表4の他の項目に対応するポリマーを調製した。

40

【0157】

<sup>1</sup>H-NMRによってポリマー組成を決定し、GPC分析によってポリマー分子量及び分散度を決定した。

50

【 0 1 5 8 】

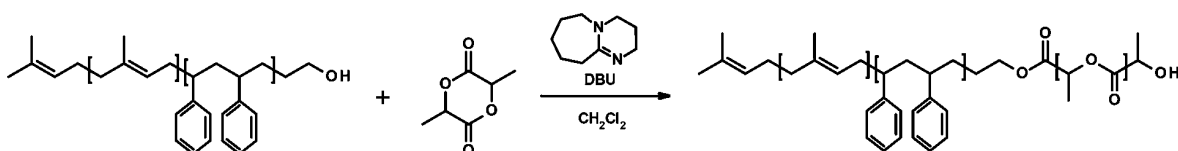
【表 4】

表4. 調製例2のポリマー組成物。

試料ID	イソプレンの質量%	スチレンの質量%	GPC Mw (g/mol)	GPC PDI
PE-2A	35.4	64.6	100000	1.04
PE-2B	39.6	60.3	127000	1.25
PE-2C	38.4	61.6	190000	1.55

【 0 1 5 9 】

調製例3：ポリ(イソプレン-スチレン-D,L-ラクチド)ブロックコポリマー(Poly(isoprene-styrene-D,L-lactide)Block Copolymer、PI-PS-PLA)の調製【化6】



【 0 1 6 0 】

攪拌棒を備えたシュレンクボンベに、PE-1A(8.15g、0.074mmolの-OH)、rac-ラクチド(3.00g、20.8mmol)、及びCH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(55mL)を添加した。完全に溶解するまで(約2時間)内容物を攪拌した。溶解したら、急速攪拌と共にDBU(163μL、0.0011mmol)を素早く添加した。反応物を密封し、グローブボックスから取り出し、攪拌プレート上に置いた。20分かけて、粘度反応は明らかに増加した。1時間の反応時間の後、安息香酸の複数の大きなフレークを導入した(Ar逆流は不要であった)。ポリマー溶液を丸底フラスコに移し、ロータリーエバポレーターで溶媒を除去した。残った固体を最小量のTHF中に再溶解させ、室温のメタノールからポリマーを沈殿させた。THF/メタノールからの沈殿を繰り返し、表5においてPE-3Aと表示されている白色固体を得た。60に設定した真空オープン内でポリマーを一晩乾燥させた。異なる組成及び分子量を得るために異なる割合の試薬を使用して、上記と同じ一般的手順により、表5の他の項目に対応するポリマーを調製した。

【 0 1 6 1 】

<sup>1</sup>H-NMRによってポリマー組成を決定し、GPC分析によってポリマー分子量及び分散度を決定した。

【 0 1 6 2 】

【表 5】

表5. 調製例3のポリマー組成物。

試料ID	出発ポリマー	イソプレンの質量%	スチレンの質量%	ラクチドの質量%	GPC Mw (g/mol)	GPC PDI
PE-3A	PE-1A	26	53.7	20.3	137000	1.08
PE-3B	PE-1B	28.7	48.1	23.2	79400	1.09

【 0 1 6 3 】

調製例4：ポリ(ラクチド-スチレン-イソプレン-スチレン-ラクチド)ブロックコポリマー(Poly(lactide-styrene-isoprene-styrene-lactide)Block Copolymer、LSISL)の調製

10

20

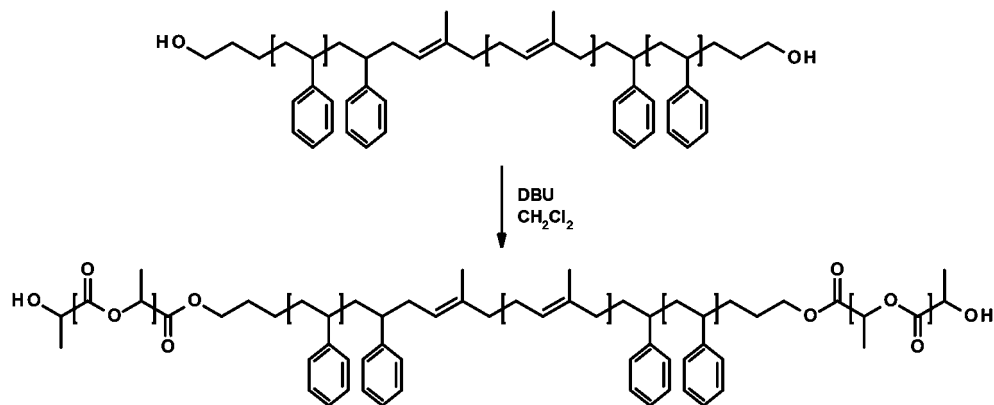
30

40

50



## 【化 7】



10

## 【0164】

グローブボックス内で、塩化メチレン（48.0 mL）、*rac*-ラクチド（2.5 g）、及びHO-SIS-OHポリマー（6.75 g、PE-2A）を、完全に溶解するまで（約2時間）撹拌した。溶解したら、DBU（45  $\mu$ l）を急速撹拌と共に素早く添加した。反応物を密封し、グローブボックスから取り出し、撹拌プレート上に置いた。反応中、重合物は透明なままであった。1時間の反応時間の後、安息香酸の複数の大きなフレークを導入した（Ar逆流は不要であった）。ポリマー溶液を丸底フラスコに移し、ロータリーエバポレーターで溶媒を除去した。残った固体を最小量のTHF中に再溶解させ、メタノールからポリマーを沈殿させた。THF/メタノールからの沈殿を繰り返し、表6においてPE-4Aと表示されている白色固体を得た。60 に設定した真空オープン内でポリマーを一晩乾燥させた。異なる組成及び分子量を得るために異なる割合の試薬を使用して、上記と同じ一般的な手順により、表6の他の項目に対応するポリマーを調製した。

20

## 【0165】

$^1\text{H-NMR}$ によってポリマー組成を決定し、GPC分析によってポリマー分子量及び分散度を決定した。

## 【0166】

## 【表 6】

30

表6. 調製例4のポリマー組成物。

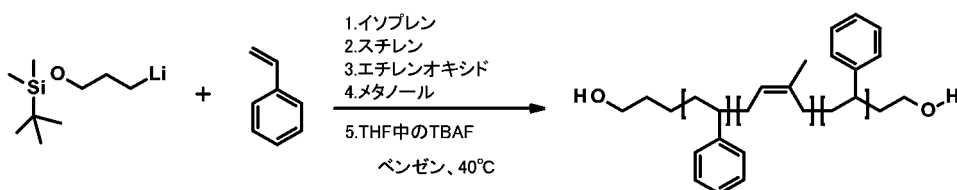
試料ID	出発ポリマー Mw (g/mol)	イソプレンの 質量%	スチレンの 質量%	ラクチドの 質量%	GPC Mw (g/mol)	GPC PDI
PE-4A	PE-2A	29.3	58.7	12.0	105000	1.25
PE-4B	PE-2A	28.3	56.3	15.4	107000	1.17
PE-4C	PE-2A	28.2	56.5	15.3	107000	1.16
PE-4D	PE-2B	26.8	47.6	25.6	166000	1.36
PE-4E	PE-2C	27.3	50.5	22.2	279000	1.55

## 【0167】

40

調製例5：逐次付加及びエチレンオキシド停止反応を用いたヒドロキシル末端ポリ（スチレン-イソプレン-スチレン）ブロックコポリマー（Hydroxyl-terminated Poly(styrene-isoprene-styrene) Block Copolymer、HO-SIS-OH）

## 【化 8】



50

【 0 1 6 8 】

2 L 重合反応器装置を構築し、不活性 A r 雰囲気を確立した。730 g の精製ベンゼンを反応器に添加した。次いで、T B D M S P L 保護開始剤 ( 0 . 3 7 m L 、公称 0 . 3 7 m m o l ) を反応器に添加し、30 分間撹拌した。次いで、精製スチレン ( 1 5 . 3 g ) を反応器に添加した。室温で約 2 時間反応させた後、反応器を水浴を介して 4 0 に加熱した。スチレンを添加してから約 2 4 時間後に、1 2 . 5 g のイソプレンを反応器に添加した。イソプレンを添加してから約 2 4 時間後に、1 5 . 6 g のスチレンを反応器に添加した。2 回目のスチレン添加から約 2 4 時間後、大モル過剰量 ( 3 . 5 g ) のエチレンオキシドを反応器に添加した。次いで、反応器を室温まで冷却させた。エチレンオキシドを添加してから約 1 6 ~ 9 6 時間後、脱気メタノールで反応を停止させて、モノヒドロキシル末端官能性 R O - S I S - O H トリブロックコポリマーを得た。

10

【 0 1 6 9 】

ジヒドロキシル末端 S I S トリブロックコポリマー ( H O - S I S - O H ) を得るために、回転蒸発によってベンゼン溶媒を除去し、得られたポリマーを 4 0 0 m L のテトラヒドロフランに溶解させた。開始剤に対して 1 0 倍のモル過剰の T B A F を T H F 溶液 ( T H F 中 3 . 5 m L の 1 . 0 M の T B A F ) に添加し、溶液を室温で少なくとも 1 8 時間撹拌した。回転蒸発によって T H F 溶媒を除去し、得られたポリマーを 5 0 0 m L のジクロロメタンに溶解させた。塩化メチレン溶液を複数 ( 少なくとも 3 回 ) の 3 0 0 m L アリコート of 蒸留水で洗浄した。洗浄した塩化メチレン溶液を冷メタノール中で沈殿させ、得られた白色固体を濾過により単離し、真空下で乾燥させ、表 7 において P E - 5 A と表示されている約 4 0 g の乾燥ポリマーを得た。異なる組成及び分子量を得るために異なる割合の試薬を使用して、P E - 5 A と同じ一般的手順により、表 7 の他の項目に対応するポリマーを調製した。

20

【 0 1 7 0 】

<sup>1</sup> H - N M R によってポリマー組成を決定し、G P C 分析によってポリマー分子量及び分散度を決定した。

【 0 1 7 1 】

【表 7 】

表 7. スチレン、イソプレン、及びスチレンの逐次重合により調製した H O - S I S - O H の組成及び G P C データ。

30

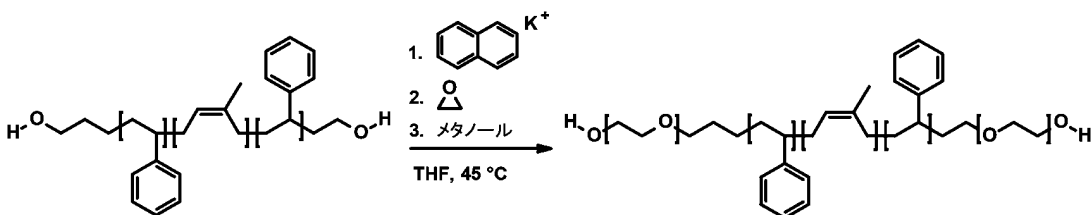
試料ID	イソプレンの 質量%	スチレンの 質量%	GPC Mw (kg/mol)	GPC PDI
PE-5A	29.0	71.0	184	1.10
PE-5B	34.0	66.0	92	1.06
PE-5C	34.0	66.0	113	1.03

【 0 1 7 2 】

調製例 6 : ポリ ( エチレンオキシド - スチレン - イソプレン - スチレン - エチレンオキシド ) ブロックコポリマー ( Poly ( ethylene oxide-styrene-isoprene-styrene-ethylene oxide ) Block Copolymer、O S I S O ) の調製

40

【化 9 】



【 0 1 7 3 】

50

1 L 重合反応器装置を構築し、不活性 A r 雰囲気を確立した。H O - S I S - O H トリブロックコポリマー ( 1 8 . 7 g 、 P E - 5 A ) を約 1 0 0 m L のベンゼンに溶解させ、凍結乾燥させた。テトラヒドロフラン ( 5 7 7 g ) を反応器に添加した。反応器を撹拌し 4 5 に加熱してポリマーを溶解させた。

【 0 1 7 4 】

1 0 % モル過剰のナフタレン及び乾燥テトラヒドロフラン溶媒をカリウム金属に添加することによって、カリウムナフタレニド開始剤溶液を調製した。溶液を A r 雰囲気下で少なくとも 2 4 時間撹拌し、濃緑色の溶液を得た。

【 0 1 7 5 】

淡緑色が少なくとも 3 0 分間持続して滴定の終点を示すまで、ナトリウムナフタレニド開始剤溶液を反応器にゆっくり添加した。エチレンオキシド ( 4 . 6 g ) を反応器に添加し、約 1 2 0 時間進行させた後、反応を脱気メタノールで停止させた。

【 0 1 7 6 】

固体ポリマーを単離するために、回転蒸発によってテトラヒドロフラン溶媒を除去し、得られたポリマーを 4 0 0 m L の塩化メチレンに溶解させ、複数 ( 少なくとも 3 回 ) の 4 0 0 m L アリコートの蒸留水で洗浄した。塩化メチレン溶媒をロータリーエバポレーターで除去し、得られたポリマーを 1 5 0 m L のベンゼンに再溶解させ、凍結乾燥させて、表 8 において P E - 6 A と表示されている約 1 8 g の灰白色のポリマーを得た。異なる組成及び分子量を得るために異なる割合の試薬を使用して、P E - 6 A と同じ一般の手順により、表 8 の他の項目に対応するポリマーを調製した。

【 0 1 7 7 】

$^1\text{H}$  - N M R によってポリマー組成を決定し、G P C 分析によってポリマー分子量及び分散度を決定した。

【 0 1 7 8 】

【表 8 】

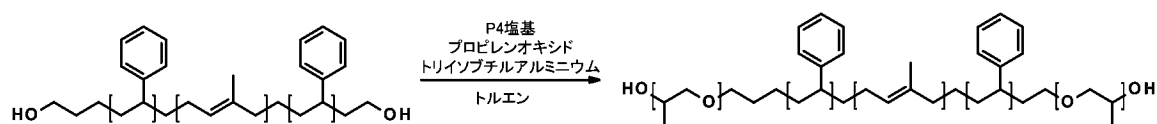
表 8 : O S I S O ペンタブロック材料の組成及び GPC データ。

試料 ID	前駆体 ポリマー	イソプレンの 質量 %	スチレンの 質量 %	エチレンオキシドの 質量 %	GPC Mw (kg/mol)	GPC PDI
PE-6A	PE-5A	24.0	58.0	18.0	225	1.10
PE-6B	PE-5B	31.6	60.7	7.7	99	1.05

【 0 1 7 9 】

調製例 7 : ポリ ( プロピレンオキシド - スチレン - イソプレン - スチレン - プロピレンオキシド ) ブロックコポリマー ( Poly ( propyleneoxide-styrene-isoprene-styrene-propyleneoxide ) Block Copolymer、P S I S P ) の調製

【化 1 0 】



【 0 1 8 0 】

H O - S I S - O H トリブロックコポリマー ( 1 5 . 0 g 、 P E - 5 C ) をフラスコ内の約 1 0 0 m L のベンゼンに溶解させ、凍結乾燥させた。グローブボックス内で、6 0 m L のトルエンをフラスコに添加し、ポリマーが完全に溶解するまで撹拌した。溶解したら、5 1 1 マイクロリットルの P 4 ホスファゼン塩基溶液 ( 0 . 4 1 m m o l ) を反応フラスコに添加し、3 0 分間撹拌した。次いで、8 m L ( 1 1 1 m m o l ) のプロピレンオキシド及び 1 . 3 6 m L ( 1 . 3 6 m m o l ) のトリイソブチルアルミニウム溶液をフラスコに添加し、フラスコを密封し、室温で 6 6 時間撹拌した。メタノールで重合を停止させた。

## 【 0 1 8 1 】

固体ポリマーを単離するために、回転蒸発によって溶媒を除去し、得られたポリマーを 3 0 0 m L の塩化メチレンに溶解させ、4 0 0 m L の塩酸溶液（蒸留水中で約 0 . 1 重量 % まで希釈した）で洗浄し、続いて複数の 4 0 0 m L アリコートの蒸留水で洗浄した。回転蒸発によって塩化メチレン溶媒を除去し、得られたポリマーを 1 5 0 m L のベンゼンに再溶解させ、凍結乾燥させて、表 9 において P E - 7 と表示されている白色のポリマーを得た。

## 【 0 1 8 2 】

<sup>1</sup> H - N M R によってポリマー組成を決定し、G P C 分析によってポリマー分子量及び分散度を決定した。

## 【 0 1 8 3 】

## 【表 9】

表 9: P S I S P ペンタブロック材料の組成及び G P C データ。

試料ID	前駆体 ポリマー	イソプレンの 質量%	スチレンの 質量%	プロピレンオキシドの 質量%	GPC Mw (kg/mol)	GPC PDI
PE-7	SIS-55	48.0	25.0	27.0	137	1.06

## 【 0 1 8 4 】

膜のキャスト

## 【 0 1 8 5 】

L S I S L ブロックコポリマー膜試料のキャスト

## 【 0 1 8 6 】

L S I S L ブロックコポリマーを 1 2 ~ 2 1 重量 % の濃度で溶媒混合物に溶解させ、均質なキャスト溶液を得た。溶媒の組み合わせは、7 0 / 3 0 （重量 / 重量）の 1 , 4 - ジオキサン / T H F 、D M F / T H F の混合物、及びジオキサン / D M F / T H F の混合物を含んでいた。プラスチックフィルムシートをキャスト中の一時的担体として使用した。1 0 m i l （2 5 4 マイクロメートル）のギャップ高さを有する塗布装置を使用して、コーティング溶液をフィルム上にキャストした。1 0 ~ 6 0 秒の蒸発時間に続いて、コーティングされたシートを脱イオン水浴中に導入して、コーティングを相分離させ、膜構造を形成した。

## 【 0 1 8 7 】

イメージング

## 【 0 1 8 8 】

原子間力顕微鏡法（Atomic Force Microscopy、A F M）イメージング

## 【 0 1 8 9 】

原子間力顕微鏡法（A F M）は、カンチレバーの自由端に鋭利な先端を有する、可撓性カンチレバーから構成される。鋭利な A F M チップを試料と接触させ、ラスタパターンで走査して、試料の表面トポグラフィーの三次元画像を生成する。このイメージング技術は、チップと試料との間に存在する相互作用の力に基づいており、この力はカンチレバーが表面を横切って走査する際にカンチレバーを撓ませる。各 x - y 位置において、カンチレバーの撓みは、カンチレバーの裏側から反射してフォトダイオードによって検出されるレーザービームを介して測定される。z （x、y）データは、表面の三次元トポグラフィーマップを構成するために使用される。タッピングモード A F M において、チップ / カンチレバー組立品は、カンチレバーの共振周波数で振動する。垂直振動の振幅は、フィードバックループの入力パラメーターである。トポグラフィー A F M マップにおいて、「より明るい領域」はピークに対応し、「より暗い領域」は谷部分に対応する。位相データは、フォトダイオード出力信号と駆動励振信号との間の位相差であり、A F M カンチレバー振動の位相が表面との相互作用によってどのように影響を受けるかを表すマップである。位相信号の物理的意味は複雑であり、コントラストは一般に、組成、接着力、粘弾性などの材料特性の違いによって影響を受け、トポグラフィー的要因が作用することもある。水環

10

20

30

40

50

境でのイメージングのために、ピークフォースタッピングモードを使用した。従来のタッピングモードとは異なり、ピークフォースタッピングモードは非共振モードで動作し、カンチレバーは固定周波数で振動するように駆動され（ $z$ 方向での2 kHzの変調）、高速フォースカーブがAFM画像の各画素において実行される。ピークフォースタッピングのフィードバック機構は、「ピークフォース」設定値、又はチップが表面に接触したときにチップによって感知される最大力を用いる。カンチレバー調整の必要がないので、このAFMモードは液体環境で実行することがかなり容易である。

【0190】

Nanoscope Vコントローラー及びNanoscope 8.15ソフトウェアと共に、BrukerのDimension ICON AFM又はBrukerのFastScan AFMを使用して、AFMイメージングを実施した。使用したタッピングモードAFMプローブは、FastScan A ( $f_0 = 1.4 \text{ MHz}$ 、 $k = 18 \text{ N/m}$ 、チップ半径（公称値）=  $5 \text{ nm}$ ）、及びOTESPA R3 ( $f_0 = 300 \text{ kHz}$ 、 $k = 26 \text{ N/m}$ 、チップ半径（公称値）=  $7 \text{ nm}$ )である。タッピング設定値は典型的に、自由空気振幅の85%である。全てのAFMイメージング（水中イメージングを除く）を周囲条件下で実施した。水中イメージングのために、FastScan Cプローブ ( $f_0 = 300 \text{ kHz}$ 、 $k = 0.8 \text{ N/m}$ 、チップ半径（公称値）=  $5 \text{ nm}$ )を用いて、ピークフォースタッピングモードを実施した。SPIP 6.5.1ソフトウェアを画像処理及び分析に使用した。全体として、画像に対して、（試料の傾きを除去するために）一次平面フィットを適用し、（ $z$ オフセット又は水平スキップアーティファクトを除去するために）0次平坦化を適用した。いくつかの場合において、特徴の視覚化を向上させるために、三次平面フィットで画像を処理する（画像内の傾き及び曲がり除去する）か、又はLフィルタを画像に適用して背景のうねりを除去した。

【0191】

走査型電子顕微鏡（Scanning Electron Microscopy、SEM）イメージング

【0192】

表面画像用の試料を導電性カーボンテープのタブに取り付けた。タブをSEMスタブに取り付け、AuPd（ $20 \text{ mA} / 25 \text{ 秒}$ ）の薄膜を堆積させ、タブを導電性にした。2 kV及び4 mm又は5 mm wd、SE検出器及び低倍率（Low Mag）モードイメージングを実行し、30 kx又は100 kxの倍率で傾斜なしであった。使用した機器は日立製SU-8230電界放出走査電子顕微鏡であった。LN<sub>2</sub>の下で切断することによって、断面画像用の試料の断面を作成し、検査のために取り付けた。Irの薄膜（ $1.8 \text{ nm}$ ）を堆積させ、試料を導電性にした。使用された条件は、2 kV、4 mmのWD、SEI、傾斜なしであり、用いた倍率は、日立製SU-8230電界放出走査電子顕微鏡を使用したとき10 k、30 k、及び70 kxを含んでいた。

【0193】

ジオキサン含有溶媒混合物からのLSISLコポリマーからの膜形成

【0194】

LSISLブロックコポリマーPE-4A、PE-4B、PE-4C、及びPE-4Dを、ジオキサン/THF及びジオキサン/THF/DMFの溶媒混合物に、10～15重量%の濃度で溶解させ、表10に記載の条件で10～80秒の蒸発時間でキャストした。コーティングは、不透明になり、浴中にある間にプラスチック担持シートから分離した。水浴から取り出して乾燥させた後、表面を評価するためにAFMによって試料を検査した。いくつかの試料（例えば、4、11、21、及び22）は、AFMによるナノスケールのトポグラフィーコントラストを示し、あるレベルの表面ナノ多孔性を示唆したが、それらのいずれも秩序化されたナノ細孔を示さなかった。

【0195】

10

20

30

40

50

## 【表 10】

表10: ジオキサン含有溶媒混合物からキャストした膜に関する、LSISL膜キャスト条件及び表面多孔度評価。

試料	ポリマー	重量%	蒸発時間	溶媒(重量/重量)	ナノ多孔性を示唆するAFMによるトポグラフィー
1 2 3 4	PE-4A	10	20 40 60 80	70/30のジオキサン/THF	N N N Y
5 6 7 8	PE-4A	12	10 20 40 60	70/30のジオキサン/THF	N N N N
9 10 11	PE-4B	10	20 40 60	70/30のジオキサン/THF	N N Y
12 13 14 15	PE-4B	12	10 20 30 40	70/30のジオキサン/THF	N N N N
16 17	PE-4D	10	30 50	70/30のジオキサン/THF	N N
18 19	PE-4C	10	30 50	70/30のジオキサン/THF	N N
20 21	PE-4D	12	30 50	70/30のジオキサン/THF+微量DMF	N Y
22 23	PE-4C	12	30 50	70/30のジオキサン/THF+微量DMF	Y N
24 25 26	PE-4D	15	20 30 40	33/33/33のジオキサン/DMF/THF	N N N

10

20

## 【0196】

ジオキサンを含有しないDMF含有溶媒混合物からのLSISLコポリマーからの膜形成

30

## 【0197】

LSISLブロックコポリマーPE-4D及びPE-4Eを12～21重量%の濃度でDMF/THFの溶媒混合物に溶解させ、表11に記載の条件で10～45秒の蒸発時間でキャストした。コーティングは、不透明になり、浴中にある間にプラスチック担持シートから分離した。水浴から取り出して乾燥させた後、表面を評価するためにAFMによって試料を検査した。これらの試料の大部分は、AFMによるナノスケールのトポグラフィーコントラストを示し、あるレベルの表面ナノ多孔性を示唆した。これらの試料のサブセット(46、47、48、52、56)における特徴は、表11の最後の列に示されるように、高度に秩序化され規則的なもの(図1A及び1B)であった。SEMによるこれらの構造の更なる検査は、これらの特徴の一部だけが開放細孔であることを示したが、大部分はトポグラフィーにおける規則的な窪み(図2A及び2B)であった。凍結切片試料の断面SEMにより、試料表面の直下に高レベルの多孔度を有する表面薄層があることを確認した(図3)。

40

## 【0198】

50

## 【表 1 1】

表11: ジオキサンを含有しないDMF含有溶媒混合物からキャストした膜に関する、LSISL膜キャスト条件及び表面多孔度評価。

試料	ポリマー	重量%	蒸発時間	溶媒 (重量/重量)	ナノ多孔性を 示唆するAFMによる トポグラフィー	AFMによる 高度に秩序化 された特徴
27 28 29	PE-4D	12	20 30 40	50/50のDMF/ THF	Y Y Y	N N N
30 31 32	PE-4D	15	10 20 30	50/50のDMF/ THF	Y Y Y	N N N
33 34 35 36 37	PE-4D	18	10 15 20 35 45	50/50のDMF/ THF	N Y N Y Y	— N — N N
38 39 40 41	PE-4D	15	15 20 30 40	40/60のDMF/ THF	N N N Y	— — — N
42 43 44 45	PE-4D	18	20 30 40 45	40/60のDMF/ THF	N N Y Y	— — N N
46 47 48	PE-4D	21	20 30 40	40/60のDMF/ THF	Y Y Y	Y Y Y
49 50 51	PE-4D	18	20 30 35	60/40のDMF/ THF	Y Y Y	N N N
52 53 54	PE-4E	18	20 30 40	40/60のDMF/ THF	Y Y Y	Y N N
55 56 57	PE-4E	21	20 30 40	40/60のDMF/ THF	Y Y Y	N Y N
58	PE-4E	12	20	50/50のDMF/ THF	Y	N

## 【0 1 9 9】

保持に関するLSISL膜試料の試験

## 【0 2 0 0】

200 nm及び500 nmのラテックスビーズ(Poly Sciences製15717-15-POLYBEADヒドロキシレートマイクロスフィア0.20 µm及び07762-15-POLYBEADヒドロキシレートマイクロスフィア0.50 µm)の混合物の保持に関して、膜58を試験した。Milli Q水を使用してビーズを100倍に希釈し、次いで、混合して0.052重量%のチャレンジ溶液を生成した。直径25 mmのディスクを膜から打ち抜き、開放不織スクリムを備えた10 mLのAmicon攪拌セル(EMD Millipore)で試験した。400 rpmで攪拌しながら、20 psi(137.9キロパスカル)において、ビーズ溶液で試料をチャレンジした。20 mLのMilli Q水に通すことによって、試料を調整した。チャレンジ溶液を導入すると、流束の急激な減少が観察された。最初の1 mL透過水を廃棄し、そして2回目の1 mL透過水を測定のために収集した。チャレンジ及び測定溶液を動的光散乱(Malvern Zetasizer)によって分析して、同一の測定条件で相対計数率を決定した。試料は、ビーズの10~80%が除去されたことを示した。膜表面SEM分析を通じて観察さ

れた細孔径（例えば、図 4 参照）に基づくと、ビーズの不完全な除去は、おそらく顕微鏡の欠陥によるものである。

#### 【 0 2 0 1 】

比較試験用トリブロックコポリマー膜

#### 【 0 2 0 2 】

PE-3A からの ISL トリブロックコポリマー膜を、膜 58 と同一の条件で製造して調製して膜 59 を得た。70 / 30（重量 / 重量）のジオキサン / THF 中で 12 重量 % で IS4V コポリマー材料を溶解させ、透明で均質なキャストイング溶液を得た。コーティングギャップを 8 ミル（203 . 2 マイクロメートル）に設定したノッチバーコーターを使用して、実験室規模のロールツーロールコーター上で 3 . 50 mL / 分、1 . 33 フィート / 分（0 . 41 メートル / 分）で、溶液をポリエチレンテレフタレート（polyethylene terephthalate、PET）基材上にキャストした。溶液をコーティングしてから脱イオン水浴に入り相分離を経て膜構造（膜 60）を形成するまでに、合計 33 秒が経過した。膜調製条件を以下の表 12 に列挙し、IS4V ポリマーの特徴付けを以下の表 13 に示す。IS4V からの膜 60 の表面は高度に秩序化された外観を有さず、画像分析において、標準偏差 7 . 6 nm 及び平均直径 17 nm の表面細孔から、膜 60 の表面は等孔性ではないと決定した。

#### 【 0 2 0 3 】

#### 【表 12】

表 12: 比較トリブロックコポリマー膜のキャスト条件。

試料	ポリマー	重量 %	蒸発時間	溶媒 (重量 / 重量)	表面多孔性 / ナノ多孔質	高度に秩序化 された外観
59	PE-3A	12	20	50 / 50 の DMF / THF	Y	N
60	IS4V	12	33	70 / 30 の ジオキサン / THF	Y	N

#### 【 0 2 0 4 】

#### 【表 13】

表 13: IS4V ポリマー特性。

試料 ID	イソプレンの 質量 %	スチレンの 質量 %	最終成分の 質量 %	GPC Mw (g / mol)	GPC PDI
IS4V	20.9	61.6	17.5	94300	1.05

#### 【 0 2 0 5 】

トリブロックコポリマー膜を用いた比較引張試験

#### 【 0 2 0 6 】

5 N ロードセルを備えた 5544 Instron を使用して、膜試料に対して引張測定を行った。膜を幅 1 / 4 インチ（0 . 64 cm）×長さ約 1 ~ 2 インチ（約 2 . 54 ~ 5 . 08 cm）のストリップに切り出した。ISL / LSISL 試料については 0 . 5 インチ（1 . 27 cm）の初期ゲージ長さをを用い、IS4V 試料については 1 インチ（2 . 54 cm）の初期ゲージ長さをを用いて、1 mm / 分の速度で、横方向に（ストリップがキャストされる方向に対して垂直に）ストリップを試験した。ISL / LSISL 膜を乾燥状態で試験した。IS4V 比較試料は、乾燥状態で試料を装填すると断裂することが見出されたため、水湿潤状態で試験した。試験前に IS4V の試料を数分間 milli Q 水中に浸漬し、装填の直前に取り出し、取り出しから 30 秒以内に試験した。引張試験中に蒸発を制御するための措置は取らなかった。各試料につき 2 ~ 6 個の複製物を試験した。

#### 【 0 2 0 7 】

同一条件で調製した LSISL 膜 52 及び ISL 膜 59 の真応力 - 真歪み曲線を図 6 に示し、平均靱性の結果を表 14 に要約する。LSISL 試料は、ISL 試料よりも約 3 倍強靱であるように見える。



【 0 2 0 8 】

【 表 1 4 】

表 14.

試料	靱性 (kJ/m <sup>3</sup> )	標準偏差 (kJ/m <sup>3</sup> )
LSISL 膜 52	100	20
ISL 膜 59	30	10

【 0 2 0 9 】

より秩序化された表面構造をもたらす条件により調製した L S I S L 及び I S 4 V 膜試料に関して、代表的な真応力 - 真歪み曲線を図 7 に示し、真応力 - 真歪み曲線下の平均面積を以下の表 1 5 にまとめている。乾燥 L S I S L 試料は、湿潤 I S 4 V 試料よりも 2 ~ 3 倍強靱に見える。乾燥 I S 4 V 試料は非常に脆く、試験のために装填することができなかった。

10

【 0 2 1 0 】

【 表 1 5 】

表 15. 乾燥 LSISL PE-4D (膜 47 及び 48)、LSISL PE-4E (膜 56)、及び湿潤 IS4V (膜 60) に関する、真応力 - 真歪み曲線下の平均面積。

試料	靱性 (kJ/m <sup>3</sup> )	標準偏差 (kJ/m <sup>3</sup> )
47	110	20
48	80	20
56	160	30
60	30	9

20

【 0 2 1 1 】

O S I S O 材料のキャスト

O S I S O PE - 6 A 及び PE - 6 B ペンタブロックコポリマーを 1 2 ~ 1 8 重量 % の濃度で各種溶媒混合物に溶解させ、表 1 6 に記載の条件で 0 ~ 6 0 秒の蒸発時間で 8 ミル ( 2 0 3 . 2 マイクロメートル ) のコーティングギャップを使用してキャストした。分解、透明な乾燥フィルムをもたらすゲル化、及び細孔構造を有する数種の不透明フィルム (例えば、膜) を含む、特定の範囲の結果が見られた。分解しなかった試料はプラスチックコーティング担体に付着したままであった。試験したいくつかの条件のうちのいくつかによる (最適化されていない) 膜のキャストは、膜形成の重要な成功を例示するものである。

30

【 0 2 1 2 】

40

50

## 【表 1 6】

表 16. OSISO膜キャスト条件及びAFM表面評価。

試料	ポリマー	溶媒	濃度	蒸発時間	注釈	AFMによる外観
61 62	PE-6A	60/40のTHF/DMF	12重量%	20秒 40秒	乾燥して透明化 乾燥して透明化	－ －
63 64 65	PE-6B	50/50のMeTHF/ NMP	18重量%	0秒 20秒 40秒	不透明 不透明/半透明 乾燥して透明化	いくつかの細孔 － －
66 67 68		70/30のMeTHF/ NMP	18重量%	10秒 20秒 40秒	不透明 半透明 半透明	いくつかの細孔 開放細孔構造 －
69 70 71			21重量%	20秒 40秒 60秒	半透明 不透明 半透明	紐状構造 紐状構造 －
72 73 74		25/25/50の MeTHF/NMP	18重量%	0秒 20秒 40秒	不透明 透明/半透明 乾燥して透明化	－ － －
75		50/38/12の MEK/DMAc/ スルホラン	12重量%	20秒	分解	－
76			15重量%	20秒	分解	－
77		100/38/12 MEK/DMAc/ スルホラン	15重量%	20秒	分解	－
78		150/38/12 MEK/DMAc/ スルホラン	15重量%	20秒	分解	－
79 80		200/38/12 MEK/DMAc/ スルホラン	15重量%	0秒 20秒	分解 分解	－ －

10

20

## 【0 2 1 3】

30/70のTHF/NMP溶媒混合物からのPSISPコポリマーからの膜形成

PSISP PE-7ブロックコポリマーを10～16重量%の濃度で30/70のTHF/NMPの溶媒混合物に溶解させ、表17に記載の条件により10～25秒の蒸発時間でキャストした。コーティングは、不透明になり、浴中にある間にプラスチック担持シートから分離した。水浴から取り出して乾燥させた後、表面を評価するためにAFMによって試料を検査した。これらの試料は、より大きなミクロンスケールの特徴を示した。試料を静水滴により濡らした。

30

## 【0 2 1 4】

40

50

## 【表 17】

表17. 30／70のTHF／NMP溶媒混合物からキャストした膜に関する、PSISP PE-7膜キャスト条件及びAFM表面評価。

試料	濃度	厚さ	蒸発時間	AFMによる外観
81	10重量%	8ミル	10秒	大きな特徴
82			15秒	大きな特徴
83			20秒	大きな特徴
84			25秒	大きな特徴
85	12重量%	8ミル	10秒	大きな特徴
86			15秒	大きな特徴
87			20秒	大きな特徴
88			25秒	大きな特徴
89	14重量%	8ミル	10秒	大きな特徴
90			15秒	大きな特徴
91			20秒	大きな特徴
92	16重量%	8ミル	10秒	大きな特徴
93			15秒	大きな特徴
94			20秒	大きな特徴

10

## 【0215】

50／50のTHF／DMF溶媒混合物からのPSISPコポリマーからの膜形成

PSISP PE-7ブロックコポリマーを10重量%の濃度で50／50のTHF／DMFの溶媒混合物に溶解させ、表18に記載の条件で10～15秒の蒸発時間でキャストした。コーティングは、不透明になり、浴中にある間にプラスチック担持シートから分離した。水浴から取り出して乾燥させた後、表面を評価するためにAFMによって試料を検査した。これらの試料は、より大きなミクロンスケールの特徴を示した。試料を静水滴により濡らした。

20

## 【0216】

## 【表 18】

表18. 50／50のTHF／DMF溶媒混合物からキャストした膜に関する、PSISP PE-7膜キャスト条件及びAFM表面評価。

試料	濃度	厚さ	蒸発時間	AFMによる外観
95	10重量%	8ミル	10秒	大きな特徴
96			15秒	大きな特徴

30

## 【0217】

MEK／NMP溶媒混合物からのPSISPコポリマーからの膜形成

PSISP PE-7ブロックコポリマーを10～14重量%の濃度でMEK／NMPの溶媒混合物に溶解させ、表19に記載の条件により10～30秒の蒸発時間でキャストした。コーティングは、不透明になり、浴中にある間にプラスチック担持シートから分離した。水浴から取り出して乾燥させた後、表面を評価するためにAFMによって試料を検査した。これらの試料は、より大きなミクロンスケールの特徴を示した。試料を静水滴により濡らした。

40

## 【0218】

50

## 【表 19】

表19. MEK／NMP溶媒混合物からキャストした膜に関する、PSISP PE－7膜キャスト条件及びAFM表面評価。

試料	MEK/NMP比	濃度	厚さ	蒸発時間	AFMによる外観
97 98 99 100	30/70	10重量%	8ミル	10秒 15秒 20秒 25秒	大きな特徴 大きな特徴 大きな特徴 大きな特徴
101 102 103		14重量%	8ミル	10秒 15秒 20秒	大きな特徴 大きな特徴 大きな特徴
104 105	40/60	12重量%	6ミル	15秒 30秒	大きな特徴 大きな特徴

10

## 【0219】

30/70のジオキサン／NMP溶媒混合物からのPSISPコポリマーからの膜形成PSISP PE－7ブロックコポリマーを10～14重量%の濃度で30/70のジオキサン／NMPの溶媒混合物に溶解させ、表20に記載の条件で10～30秒の蒸発時間でキャストした。コーティングは、不透明になり、浴中にある間にプラスチック担持シートから分離した。水浴から取り出して乾燥させた後、表面を評価するためにAFMによって試料を検査した。これらの試料は、より大きなミクロンスケールの特徴を示した。試料を静水滴により濡らした。

20

## 【0220】

## 【表20】

表20. 30／70のジオキサン／NMP溶媒混合物からキャストした膜に関する、PSISP PE－7膜キャスト条件及びAFM表面評価。

試料	濃度	厚さ	蒸発時間	AFMによる外観
107 108 109	10重量%	8ミル	10秒 15秒 20秒	大きな特徴 大きな特徴 大きな特徴
110 111 112	12重量%	8ミル	10秒 15秒 20秒	大きな特徴 大きな特徴 大きな特徴
113 114	14重量%	8ミル	10秒 15秒	大きな特徴 大きな特徴

30

## 【0221】

## PSISP膜のタンパク質結合

PSISP膜のサブセットを、ウシ血清アルブミン (bovine serum albumin、BSA) タンパク質との結合について評価した。MEMBRANA MicroPES 2F (3M Company, St. Paul, MN) の試料を比較試料として用いた。PPOペンタブロック膜の10ミリメートルディスク又は1.5mg試験片を、滅菌した未処理48ウェルプレート (Thermo Fisher Scientific, Roskilde, Denmark) に入れた。各膜の3つ組の試料をタンパク質結合について評価した。タンパク質溶液 (pH 7.4のPBS中200μlの1mg/mlウシ血清アルブミン、Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, USA) を各ウェルに添加し、タンパク質溶液が膜材料を覆うようにした。プレートをタイタープレートシェーカー (Lab-Line Instrument Inc, Melrose Park, IL, USA) 上で、室温にて1時間にわたり弱く振盪させた。1時間インキュベートした後、タンパク質溶液をデカントし、リン酸緩衝食塩水 (phosphate-buffered

40

50

saline、PBS)を用いて膜材料を3回洗浄した。残存するPBSを各ウェルからピペットで取り出した。わずかな変更を加えた製造元のプロトコールに従ってPierce(商標)BCAタンパク質アッセイキットを使用することによって、膜に結合したタンパク質の定量化を決定した。膜材料を含有する各ウェルに、BCAアッセイキット試薬混合物(200 $\mu$ l)を直接添加した。プレートを37で30分間インキュベートした。発色後、150 $\mu$ lアリコートの溶液を96ウェルプレート(Greiner Bio-One, Kremsmünster, Austria)に移した。マイクロプレートリーダー(Molecular Devices, Sunnyvale, CA, USA)を使用して、562 nmで吸光度を測定した。結果を表21に示す。

【0222】

【表21】

表21. PSISP膜及びMicroPES 2F比較に関するBSA結合結果。

試料	BSA結合 ( $\mu$ g/mg)		BSA結合 ( $\mu$ g/cm <sup>2</sup> )*	
	AVG	SD	AVG	SD
93	21.2	7.4	40.5	14.0
101	45.3	11.6	86.5	22.1
103	38.1	12.7	72.8	24.3
114	42.5	13.0	81.2	24.9
MicroPES 2F	15.2	1.2	56.0	4.4

\*1. 5mgが10mmディスクに相当すると仮定した。

【0223】

PSISPコポリマーからの薄膜の形成

PSISP PE-7ブロックコポリマーを12重量%の濃度で9種の溶媒混合物に溶解させ、2ミル(50.8マイクロメートル)のコーティングギャップでコーティングした(表22)。全てのコーティングフィルムは、意図した蒸発時間(約10秒)以内に、このコーティング厚において、ポリマー担体上で脱湿潤する(dewet)。

【0224】

【表22】

表22. PSISP PE-7薄膜キャスト条件。

試料	溶媒	濃度	厚さ	注釈
115	40/60のMEK/NMP	12重量%	2ミル	脱湿潤
116	40/60のTHF/NMP	12重量%	2ミル	脱湿潤
117	40/60の酢酸エチル/NMP	12重量%	2ミル	脱湿潤
118	40/60のMEK/DMAc	12重量%	2ミル	脱湿潤
119	40/60のTHF/DMAc	12重量%	2ミル	脱湿潤
120	40/60の酢酸エチル/DMAc	12重量%	2ミル	脱湿潤
121	40/60のMEK/DMF	12重量%	2ミル	脱湿潤
123	40/60のTHF/DMF	12重量%	2ミル	脱湿潤
124	40/60の酢酸エチル/DMF	12重量%	2ミル	脱湿潤

【0225】

PSISP複合薄膜の形成

PSISP PE-7ブロックコポリマーを10~14重量%の濃度で溶媒混合物に溶解させ、2ミル(50.8マイクロメートル)のギャップを有するギャップコーターを使用して、市販の多孔質担体(Teslin SP 700(PPG Industries, Inc., Pittsburgh, PA)及びPAN 350E(Nanostone Water, Inc., Eden Prairie, MN))上にキャストした。コーテ

イングされた構造体を水浴に導入する前に、0～10秒にわたり蒸発が生じるようにした。水浴から取り出して乾燥させた後、表面を評価するためにAFMによって試料を検査した。

#### 【0226】

40/60のMEK/NMPからの複合薄膜

PSISP PE-7ブロックコポリマーを10～14重量%の濃度で40/60のMEK/NMPの溶媒混合物に溶解させ、表23に記載の条件により0～10秒の蒸発時間でキャストした。全ての試料について、六方充填の高コントラストドットの特徴をAFMによって確認した(図8及び9参照)。膜132及び136の細孔径分析は、それぞれ $20 \pm 5$  nm及び $23 \pm 5$  nmの細孔径を示した。試料のサブセットも高解像度SEMによって検査したところ、明らかな六方充填ドットの特徴が見られ、この特徴の半分までが開放細孔であるように見えた(図10及び13参照)。高解像度SEM断面イメージングも膜132上で実施した(図14)。結果は、PSISPコーティングについて大部分が稠密な表面であるように見えるものを示している。

10

#### 【0227】

上記に示されるように、各種PPOペンタブロックコポリマーが、多くの異なる条件により自立膜として6～8ミル(152.4～203.2マイクロメートル)の湿潤コーティング厚さでキャストされたとき、ミクロンスケールの細孔構造を形成した。驚くべきことに、同一又は類似の溶液を2ミル(50.8マイクロメートル)の厚さで多孔質担体上にキャストしたとき、ナノスケールの等孔性表面特徴が、多くの異なる条件で観察された。この種の挙動が他のブロックコポリマーSIPS膜材料セットにおいて報告されているとは思われない。典型的には、より厚いコーティング及びより薄いコーティングが類似の構造を生じる(例えば、ACS Appl. Mater. Interfaces 2015, 7, 21130-21137; J. Mater. Chem. A, 2017, 5, 3358-3370を参照されたい)。

20

#### 【0228】

図8は試料126の表面のAFMトポグラフィー画像である。図9は膜126の表面のAFM位相画像である。図10は膜126の表面の走査型電子顕微鏡(SEM)画像である。

#### 【0229】

図11は試料66の表面のAFMトポグラフィー画像である。図12は膜132の表面のAFM位相画像である。図13A及び図13Bは膜132の表面の走査型電子顕微鏡(SEM)画像である。図14は膜132の断面の走査型電子顕微鏡(SEM)画像である。

30

#### 【0230】

40

## 【表 2 3】

表23. 40／60のMEK／NMP溶媒混合物からキャストした膜に関する、PSISP PE－7膜キャスト条件、AFM表面評価、及びSEM表面評価。

試料	濃度	基材	厚さ	蒸発時間	AFMによる外観	SEMによる外観
125	10重量%	Teslin	2ミル	10秒	六方充填の高コントラストドットの特徴	
126	12重量%	Teslin	2ミル	10秒	六方充填の高コントラストドットの特徴	明白な六方充填ドットの特徴、ごくわずかが開放細孔であるように見える
127	14重量%	Teslin	2ミル	10秒	六方充填の高コントラストドットの特徴	
128	10重量%	PAN	1ミル	10秒	六方充填の高コントラストドットの特徴	
129	10重量%	PAN	1ミル	0秒	六方充填の高コントラストドットの特徴	
130	12重量%	PAN	1ミル	10秒	六方充填の高コントラストドットの特徴	
131	12重量%	PAN	1ミル	0秒	六方充填の高コントラストドットの特徴	
132	12重量%	PAN	2ミル	10秒	六方充填の高コントラストドットの特徴	明白な六方充填ドットの特徴、およそ半分が開放細孔であるように見える
133	12重量%	PAN	2ミル	0秒	六方充填の高コントラストドットの特徴	
134	14重量%	PAN	1ミル	10秒	六方充填の高コントラストドットの特徴	
135	14重量%	PAN	1ミル	0秒	六方充填の高コントラストドットの特徴	
136	14重量%	PAN	2ミル	10秒	六方充填の高コントラストドットの特徴	明白な六方充填ドットの特徴、およそ半分が開放細孔であるように見える

10

20

## 【0 2 3 1】

3 0 / 7 0 の M E K / N M P から の 複 合 薄 膜

30

P S I S P P E - 7 ブ ロ ッ ク コ ポ リ マ ー を 1 0 ～ 1 2 重 量 % の 濃 度 で 3 0 / 7 0 の M E K / N M P の 溶 媒 混 合 物 に 溶 解 さ せ 、 表 2 4 に 記 載 の 条 件 に よ り 1 0 秒 の 蒸 発 時 間 で T e s l i n 上 に キ ャ ス ト し た 。 両 方 の 試 料 つ い て 、 六 方 充 填 の 高 コ ン ト ラ ス ト ド ッ ト の 特 徴 が A F M に よ っ て 見 ら れ た 。

## 【0 2 3 2】

## 【表 2 4】

表24. 30／70のMEK／NMP溶媒混合物からキャストした膜に関する、PSISP PE－7膜キャスト条件及びAFM表面評価。

試料	濃度	基材	厚さ	蒸発時間	AFMによる外観
137	10重量%	Teslin	2ミル	10秒	六方充填の高コントラストドットの特徴
138	12重量%	Teslin	2ミル	10秒	六方充填の高コントラストドットの特徴

40

## 【0 2 3 3】

4 0 / 6 0 の T H F / D M A c から の 複 合 薄 膜

P S I S P P E - 7 ブ ロ ッ ク コ ポ リ マ ー を 1 2 重 量 % の 濃 度 で 4 0 / 6 0 の T H F / D M A c の 溶 媒 混 合 物 に 溶 解 さ せ 、 1 0 秒 の 蒸 発 時 間 で T e s l i n 上 に キ ャ ス ト し た ( 表 2 5 ) 。 六 方 充 填 の 高 コ ン ト ラ ス ト ド ッ ト の 特 徴 が A F M に よ っ て 見 ら れ た 。 S E M に よ る 追 加 評 価 は 、 微 妙 な 六 方 充 填 ド ッ ト の 特 徴 を 示 し た が 、 ご く わ ず か が 開 放 細 孔 で あ る

50

ように見えた。

【 0 2 3 4 】

【表 2 5 】

表25. 40／60のTHF／DMAc溶媒混合物からキャストした膜に関する、PSISP PE－7膜キャスト条件、AFM表面評価、及びSEM表面評価。

試料	濃度	基材	厚さ	蒸発時間	AFMによる外観	SEMによる外観
139	12重量%	Teslin	2ミル	10秒	充填された下側 コントラストドット 特徴	わずかな六方充填ドット の特徴、ごく少数が開放 細孔であるように見える

10

【 0 2 3 5 】

40／60のMEK／DMAcからの複合薄膜

PSISP PE－7ブロックコポリマーを、40／60のMEK／DMAcの溶媒混合物中に12重量%の濃度で溶解し、10秒の蒸発期間でTeslin上にキャストした（表26）。六角形に充填された高コントラストドット特徴がAFMによって見られた。SEMによる更なる評価は、わずかが開放細孔であるように見えた、明白な六方充填ドットの特徴を示した。

【 0 2 3 6 】

【表 2 6 】

表26. 40／60MEK／DMAc溶媒混合物からキャストした膜に関する、PSISP PE－7膜キャスト条件、AFM表面評価、及びSEM表面評価。

試料	濃度	基材	厚さ	蒸発時間	AFMによる外観	SEMによる外観
140	12重量%	Teslin	2ミル	15秒	六方充填の高コ ントラストドット の特徴	明白な六方充填ドット の特徴、わずかなも のが開放細孔である ように見える

20

【 0 2 3 7 】

空気環境と水環境における比較孔径

（PAN基材上の）複合薄膜試料132及び136に対して、空気環境と水環境におけるピークフォースタッピングモードAFMを実施した。30分までの滞留時間については、水中で得た画像は、空気中で観察された平均細孔径と変わらない平均細孔径を有する細孔を示した。

【 0 2 3 8 】

PEOコポリマーから調製したポリマー膜は、膜構造の細孔壁を裏打ちするPEOが実質的に水の存在下で膨潤し流束全体を実質的に制限することができる点まで、高い親水性を示したことに留意されたい（例えば、J．Polym．Sci．，Part B：Polym．Phys．2013，51，281－290を参照されたい）。PEO細孔膨潤の影響を最小限に抑えるための1つのアプローチは、PEOの割合を、トリブロック構造内で5重量%未満に制限する（Macromol．Rapid Commun．2013，34，610－615）か、ジブロック構造において13重量%未満に制限する（J．Membrane Sci．453（2014）471－477）ことである。27重量%のPPOを用いてここで生成されたPPOペンタブロック膜の例は親水性であるが、空気環境と水環境において検査したときに細孔径の変化を示さなかったことを観察したことは驚くべきことであった。図15は、空気環境における膜132の表面のAFMトポグラフィー画像であり、図16は、水環境における15分の滞留時間後の膜132の表面のAFMトポグラフィー画像である。

30

40

【 0 2 3 9 】

50



PAN基材上にコーティングした複合薄膜に関する、流束及び保持試験手順

異なる分子量のデキストランをMilliQ等級の水（0.04重量%で6kDa、0.04重量%で40kDa、0.025重量%で100kDa、0.035重量%で500kDa、及び0.095重量%で2000kDa）に溶解させることによって、チャレンジ溶液を調製した。複合薄膜試料を直径44mmのディスクに切り出し、水で予め湿らせた。Amicon 8050攪拌セルホルダー（EMD Millipore 5122）内に試料を入れた。磁気攪拌プレート（Corning PC-420D）によって攪拌を適用し、調整器（Ingersoll-Rand R37121-100）を介して実験室用圧縮空気を用いて圧力を適用した。まず、最小40mL又は15分間で>200rpmで攪拌しながら、20psi（137.9kPa）においてMilliQ等級の水と共に流すことによって、試料を調整した。この時点で流束を測定した。次いで、デキストラン溶液を、>200rpmで攪拌しながら10又は20psi（68.9又は137.9kPa）で適用した。供給液及び透過液を水性ゲル浸透クロマトグラフィシステム（PL Aquagel-OH 40カラムを備えたAgilent Technologies 1260 Infinity）を使用して分析し、それらのデキストラン含有量を溶出時間の関数として比較した。PEO標準を使用してカラムを較正した。

【0240】

試料について測定した流束は、約0.5～2.5（リットル/m<sup>2</sup>/時）/パール（5～25（リットル/m<sup>2</sup>/時）/MPa）の範囲であった（表27）。試験した全ての試料の保持曲線は非常によく似ており、15kDaで80%の保持率と26kDaで90%の保持率を示している。膜128及び130についての分子量の関数としての代表的な保持曲線を図17に示す。

【0241】

【表27】

表27. PAN基材上にキャストしたPSISP複合薄膜の流束。

試料	流束 (リットル/m <sup>2</sup> /時)/ パール
128	2.40
129	0.63
130	1.15
131	1.62
132	0.93
133	0.58
134	1.14

10

20

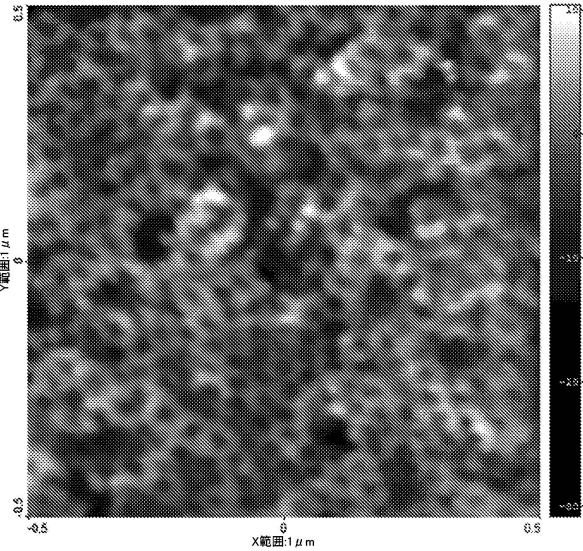
30

40

50

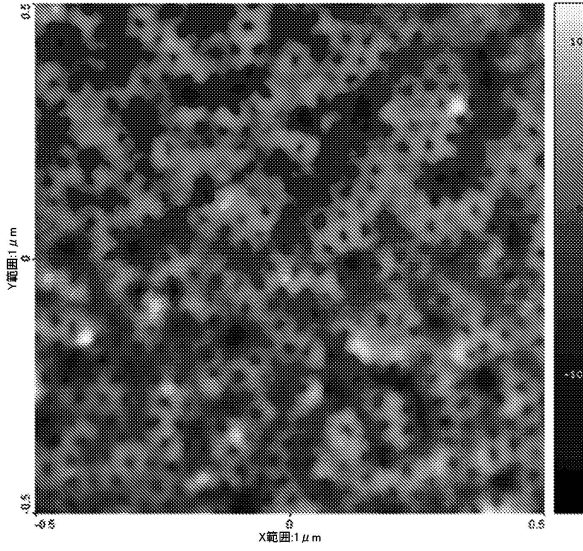
【図面】

【図 1 A】



*Fig. 1A*

【図 1 B】

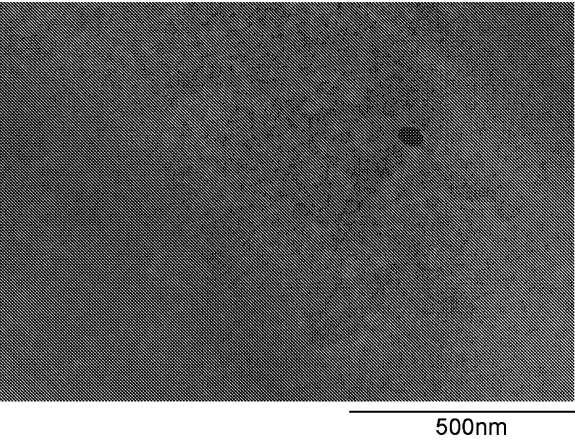


*Fig. 1B*

10

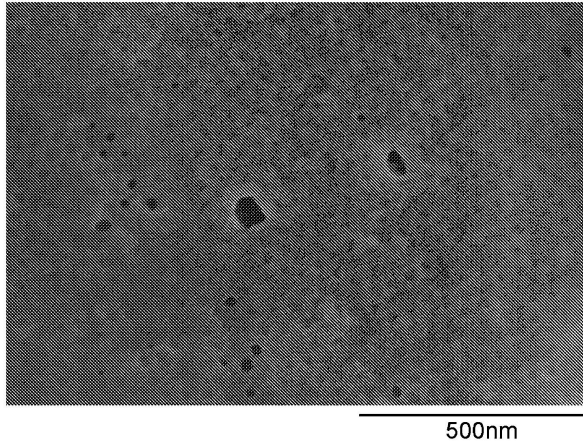
20

【図 2 A】



*Fig. 2A*

【図 2 B】



*Fig. 2B*

30

40

50

【 図 3 】

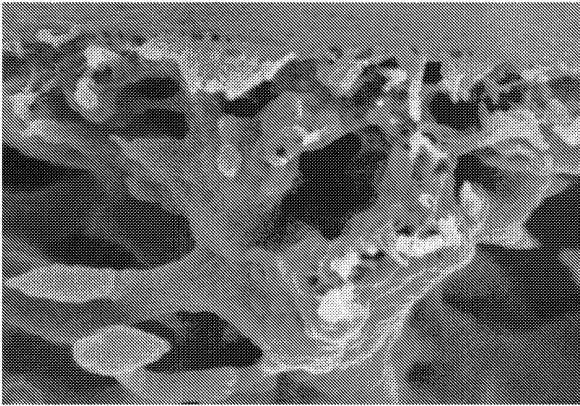


Fig. 3

【 図 4 】

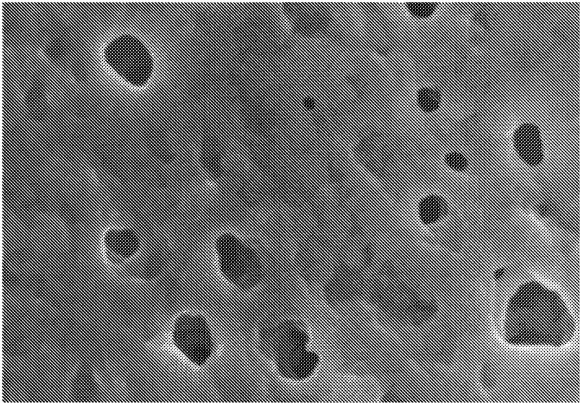


Fig. 4

【 図 5 】

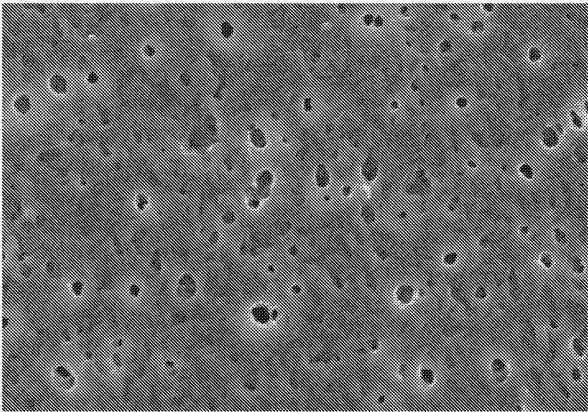


Fig. 5

【 図 6 】

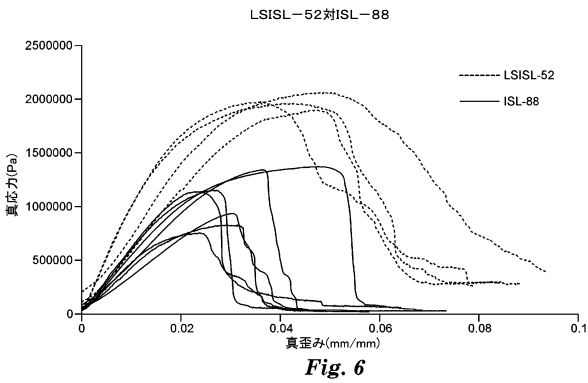


Fig. 6

10

20

30

40

50

【 図 7 】

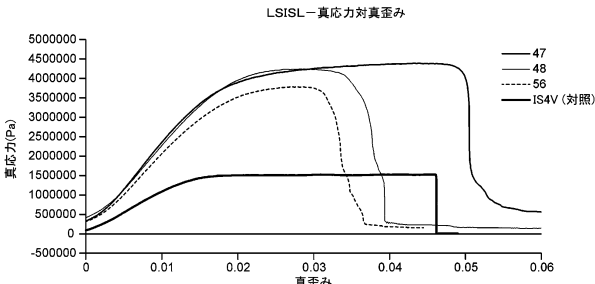


Fig. 7

【 図 8 】

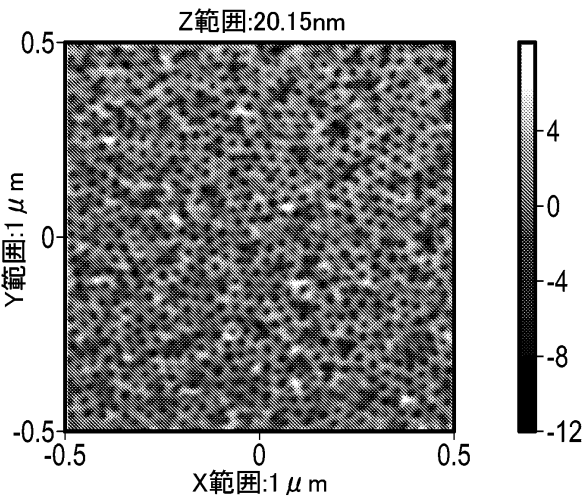


Fig. 8

【 図 9 】

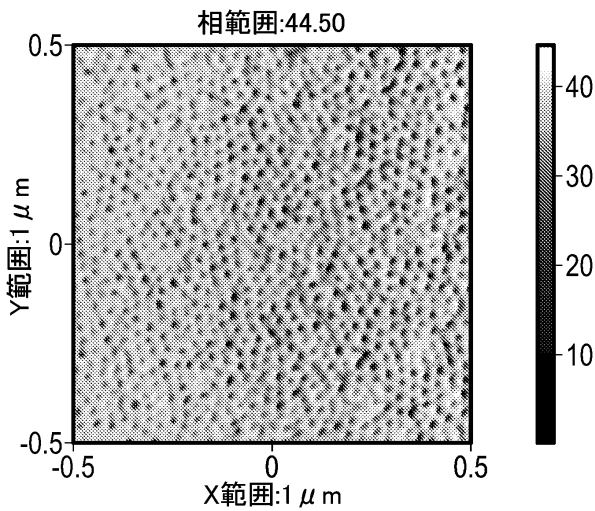


Fig. 9

【 図 1 0 】

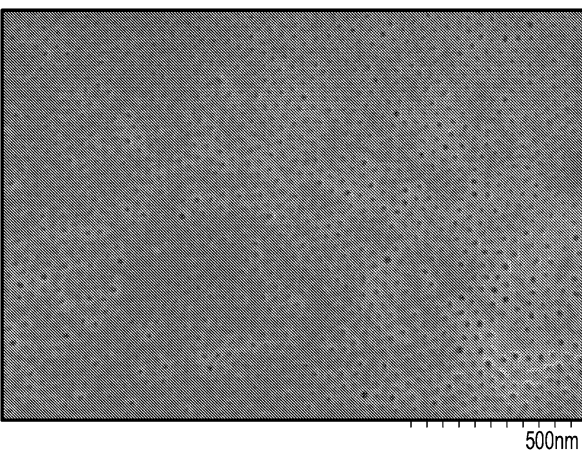


Fig. 10

10

20

30

40

50

【図 1 1】

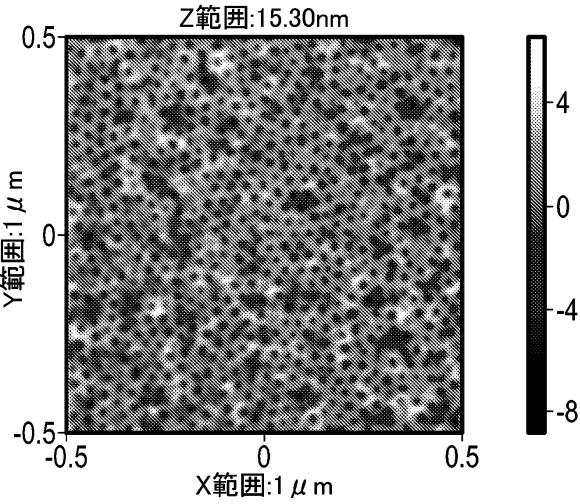


Fig. 11

【図 1 2】

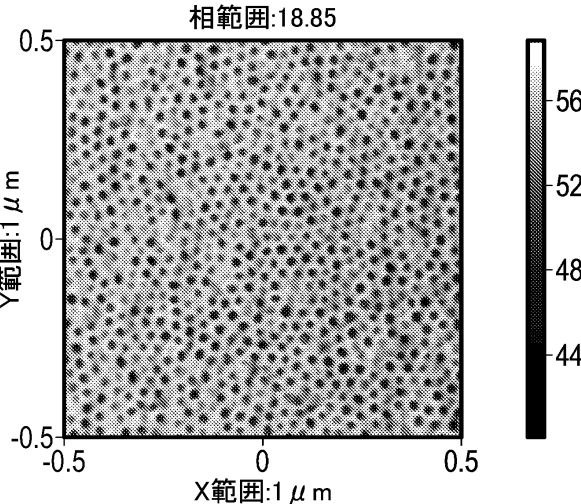


Fig. 12

【図 1 3 A】

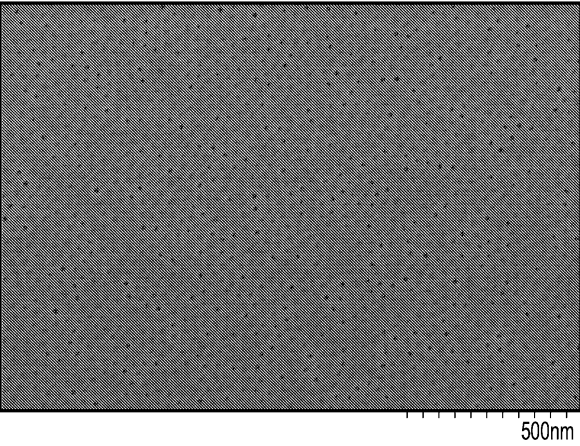


Fig. 13A

【図 1 3 B】

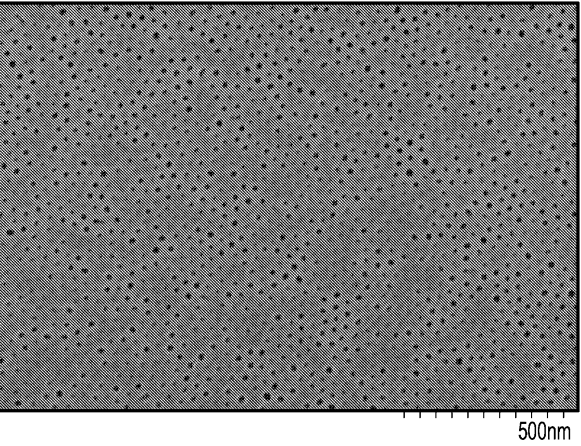


Fig. 13B

10

20

30

40

50

【図 1 4】

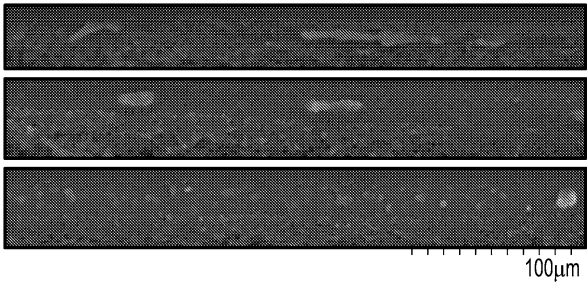


Fig. 14

【図 1 5】

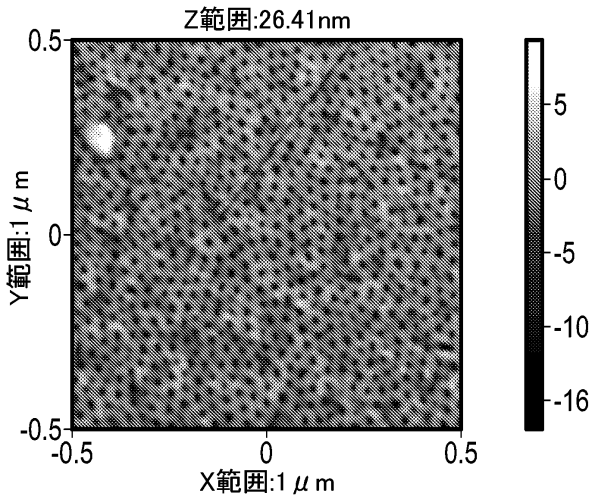


Fig. 15

【図 1 6】

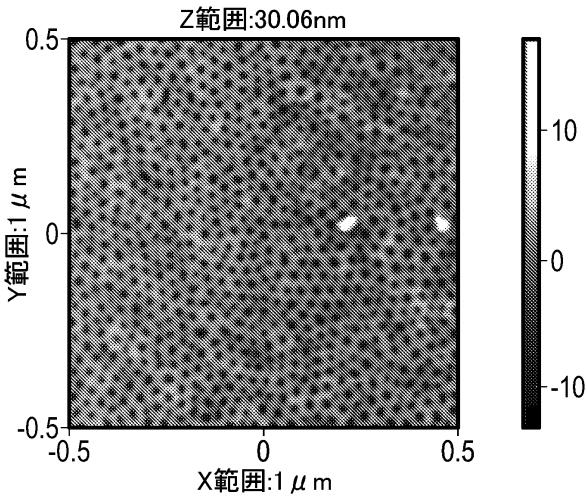


Fig. 16

【図 1 7】

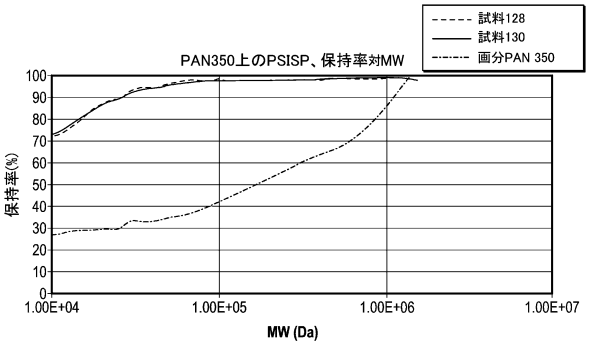


Fig. 17

10

20

30

40

50

## フロントページの続き

## (51)国際特許分類

F I

<b>B 0 1 D</b>	<b>71/40</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>B 0 1 D</b>	<b>71/40</b>
<b>B 0 1 D</b>	<b>71/50</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>B 0 1 D</b>	<b>71/50</b>
<b>B 0 1 D</b>	<b>69/06</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>B 0 1 D</b>	<b>69/06</b>
<b>B 0 1 D</b>	<b>69/08</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>B 0 1 D</b>	<b>69/08</b>
<b>C 0 8 F</b>	<b>293/00</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>C 0 8 F</b>	<b>293/00</b>

(74)代理人 100171701

弁理士 浅村 敬一

(72)発明者 モック, ミシェル エム .

アメリカ合衆国, ミネソタ州 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7 , セント ポール , ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7 , スリーエム センター

(72)発明者 ラスコスキー, カール エー .

アメリカ合衆国, ミネソタ州 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7 , セント ポール , ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7 , スリーエム センター

(72)発明者 マッキントッシュ, ルーカス ディー .

アメリカ合衆国, ミネソタ州 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7 , セント ポール , ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7 , スリーエム センター

(72)発明者 レチュガ, ヒアシンス エル .

アメリカ合衆国, ミネソタ州 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7 , セント ポール , ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7 , スリーエム センター

(72)発明者 ジラード, ティモシー エム .

アメリカ合衆国, ミネソタ州 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7 , セント ポール , ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7 , スリーエム センター

(72)発明者 ウォラー, クリントン ピー ジュニア

アメリカ合衆国, ミネソタ州 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7 , セント ポール , ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7 , スリーエム センター

審査官 小川 慶子

(56)参考文献 中国特許出願公開第 1 0 3 8 6 1 4 8 0 ( C N , A )

特開昭 6 3 - 2 4 8 4 0 5 ( J P , A )

カナダ国特許出願公開第 2 8 8 6 4 3 7 ( C A , A 1 )

国際公開第 2 0 1 2 / 1 5 1 4 8 2 ( W O , A 2 )

特開 2 0 1 5 - 7 3 9 8 0 ( J P , A )

LI,Zhiguang et al. , " Morphology and wettability control of honeycomb porous film of amphiphilic fluorinated pentablock copolymers via beath figure method" , RSC Advances , 2014 年09月19日 , Vol.4 , p.49655-49662

THONG,Zhiwei et al. , "Novel Nanofiltration Membranes Consisting of a Sulfonated Pentablock Copolymer Rejection Layer for Heavy Metal Removal" , Environmental Science &amp; Technology , 2014年11月04日 , Vol.48, No.23 , p.13880-13887

(58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)

B 0 1 D 5 3 / 2 2 , 6 1 / 0 0 - 7 1 / 8 2

C 0 2 F 1 / 4 4