

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4656839号
(P4656839)

(45) 発行日 平成23年3月23日 (2011.3.23)

(24) 登録日 平成23年1月7日 (2011.1.7)

(51) Int. Cl.

F I

B O 1 D 71/32 (2006.01)
B O 1 D 69/06 (2006.01)
B O 1 D 69/08 (2006.01)
C O 8 J 9/26 (2006.01)
C O 8 L 27/12 (2006.01)

B O 1 D 71/32
 B O 1 D 69/06
 B O 1 D 69/08
 C O 8 J 9/26 1 O 1
 C O 8 J 9/26 C E U

請求項の数 42 (全 36 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2003-567552 (P2003-567552)
 (86) (22) 出願日 平成15年2月12日 (2003.2.12)
 (65) 公表番号 特表2005-516764 (P2005-516764A)
 (43) 公表日 平成17年6月9日 (2005.6.9)
 (86) 国際出願番号 PCT/AU2003/000179
 (87) 国際公開番号 W02003/068374
 (87) 国際公開日 平成15年8月21日 (2003.8.21)
 審査請求日 平成18年2月9日 (2006.2.9)
 (31) 優先権主張番号 PS 0466
 (32) 優先日 平成14年2月12日 (2002.2.12)
 (33) 優先権主張国 オーストラリア (AU)

(73) 特許権者 507053714
 シーメンス・ウォーター・テクノロジーズ
 ・コーポレーション
 S I E M E N S W A T E R T E C H N
 O L O G I E S C O R P .
 アメリカ合衆国 15086 ペンシルベニア
 州 ウォーレンデイル、ソーン・ヒル・ロ
 ード 181 番
 (74) 代理人 100100158
 弁理士 鮫島 睦
 (74) 代理人 100068526
 弁理士 田村 恭生
 (74) 代理人 100132252
 弁理士 吉田 環

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ヘイラー膜

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

エチレンクロロトリフルオロエチレン共重合体を含む多孔質高分子限外濾過または精密濾過膜であって、該膜は、熱誘起相分離によって製造され、かつ、クエン酸エチルエステルおよびグリセロールトリアセテートから選択される少なくとも 1 種の化合物を含む溶液から製造される、多孔質高分子限外濾過または精密濾過膜。

【請求項 2】

中空繊維またはフラットシートの形態を有する、請求項 1 に記載の多孔質高分子限外濾過または精密濾過膜。

【請求項 3】

大きい孔が存在する面および小さい孔が存在する面を規定する断面的に非対称な孔サイズ分布を有する、請求項 1 に記載の多孔質高分子限外濾過または精密濾過膜。

【請求項 4】

膜が $0.01\ \mu\text{m} \sim 20\ \mu\text{m}$ の孔サイズを有する、請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の多孔質高分子限外濾過または精密濾過膜。

【請求項 5】

膜の親水性 / 疎水性バランスを変えるような変性剤を含む、請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の多孔質高分子限外濾過または精密濾過膜。

【請求項 6】

疎水性である、請求項 5 に記載の多孔質高分子限外濾過または精密濾過膜。

【請求項 7】

親水性である、請求項 5 に記載の多孔質高分子限外濾過または精密濾過膜。

【請求項 8】

前記化合物は、ポリマー溶媒およびコーティング剤として用いられる、請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の多孔質高分子限外濾過または精密濾過膜。

【請求項 9】

エチレンクロロトリフルオロエチレン共重合体から製造されており、浸出可能な物質を含んでいる、多孔質高分子限外濾過または精密濾過膜であって、該膜は、熱誘起相分離によって製造され、かつ、クエン酸エチルエステルおよびグリセロールトリアセテートから選択される少なくとも 1 種の化合物を含む溶液から製造される、多孔質高分子限外濾過または精密濾過膜。

10

【請求項 10】

浸出可能な物質がシリカである、請求項 9 に記載の多孔質高分子限外濾過または精密濾過膜。

【請求項 11】

浸出可能な物質が、最終ポリマーの 10 ~ 50 重量%の量で存在する、請求項 9 または 10 に記載の多孔質高分子限外濾過または精密濾過膜。

【請求項 12】

浸出可能な物質が、最終ポリマーの 30 重量%の量で存在する、請求項 9 ~ 11 のいずれかに記載の多孔質高分子限外濾過または精密濾過膜。

20

【請求項 13】

シリカは疎水性シリカである、請求項 10 ~ 12 のいずれかに記載の多孔質高分子限外濾過または精密濾過膜。

【請求項 14】

シリカは疎水性ヒュームドシリカである、請求項 13 に記載の多孔質高分子限外濾過または精密濾過膜。

【請求項 15】

シリカは親水性シリカである、請求項 10 ~ 12 のいずれかに記載の多孔質高分子限外濾過または精密濾過膜。

【請求項 16】

シリカは、親水性ヒュームドシリカである、請求項 15 に記載の多孔質高分子限外濾過または精密濾過膜。

30

【請求項 17】

エチレンクロロトリフルオロエチレン共重合体から製造されており、シリカを含む多孔質高分子限外濾過または精密濾過膜であって、そのような多孔質高分子エチレンクロロトリフルオロエチレン共重合体膜が、熱誘起相分離によって製造され、コーティング剤から成るコーティングを有し、かつ、溶液から製造され、そして、コーティング剤および溶液の双方がクエン酸エチルエステルおよびグリセロールトリアセテートから選択される少なくとも 1 種の化合物を含む、多孔質高分子限外濾過または精密濾過膜。

【請求項 18】

一様な膜厚さを有する、請求項 1 ~ 17 のいずれかに記載の多孔質高分子限外濾過または精密濾過膜。

40

【請求項 19】

多孔質高分子限外濾過または精密濾過材料を製造する方法であって、

(a) エチレンクロロトリフルオロエチレン共重合体、ならびにエチレンクロロトリフルオロエチレン共重合体に対して潜溶剤である第 1 成分を初期にて含む溶媒系を含んで成る混合物を加熱する工程であって、第 1 成分がクエン酸エチルエステルおよびグリセロールトリアセテートから選択される少なくとも 1 種の化合物を含み、高い温度でエチレンクロロトリフルオロエチレン共重合体を溶媒系に溶解させて光学的に透明な溶液を得る工程、

50

(b) 溶液を急冷し、熱誘起相分離によって、非平衡な液 - 液相分離を生じさせ、界面積が大きい共連続構造の形態で混ざり合っている、ポリマーの多い連続相とポリマーの少ない連続相とを形成する工程、

(c) ポリマーの多い相が固化するまで冷却を継続する工程、および

(d) 固体のポリマー材料からポリマーの少ない相を除去する工程を含んで成る方法。

【請求項 20】

中空繊維エチレンクロロトリフルオロエチレン共重合体限外濾過または精密濾過膜を製造する方法であって、

エチレンクロロトリフルオロエチレン共重合体と、クエン酸エチルエステルおよびグリセロールトリアセテートから選択される少なくとも 1 種の化合物を含む溶媒とのブレンドを形成すること、

該ブレンドを中空繊維形状にすること、

該ブレンドの内側ルーメン表面とルーメン形成流体とを接触させること、

該ブレンドにおいて熱誘起相分離を実施し、中空繊維膜を形成すること、および膜から溶媒を除去すること

を含んで成る方法。

【請求項 21】

エチレンクロロトリフルオロエチレン共重合体は、ブレンド中に 14 ~ 25 % の量で存在する、請求項 20 に記載の方法。

【請求項 22】

エチレンクロロトリフルオロエチレン共重合体は、ブレンド中に 16 ~ 23 % の量で存在する、請求項 20 または 21 に記載の方法。

【請求項 23】

ルーメン形成流体はジゴールである、請求項 20 ~ 22 のいずれかに記載の方法。

【請求項 24】

プロセスは、200 よりも高い状態で実施される、請求項 20 ~ 23 のいずれかに記載の方法。

【請求項 25】

プロセスは、220 よりも高い状態で実施される、請求項 20 ~ 24 のいずれかに記載の方法。

【請求項 26】

中空繊維エチレンクロロトリフルオロエチレン共重合体限外濾過または精密濾過膜を製造する方法であって、

エチレンクロロトリフルオロエチレン共重合体と溶媒とのブレンドを形成すること；

該ブレンドを中空繊維形状にすること；

該ブレンドの外側表面とコーティング流体とを接触させること；

該ブレンドの内側ルーメン表面とルーメン形成流体とを接触させること；

該ブレンドにおいて熱誘起相分離を実施し、中空繊維膜を形成すること；および

膜から溶媒を取り出すこと

を含んで成り、溶媒およびコーティング流体は、クエン酸エチルエステルおよびグリセロールトリアセテートから選択される少なくとも 1 種の化合物を含む方法。

【請求項 27】

高分子中空繊維限外濾過または精密濾過膜を製造する方法であって、

浸出剤に耐性を有し、クエン酸エチルエステルおよびグリセロールトリアセテートから選択される少なくとも 1 種の化合物を含むエチレンクロロトリフルオロエチレン共重合体膜ドープを調製する工程；

浸出可能な孔形成剤をドープ内に入れる工程；

熱誘起相分離によって膜を形成する工程；および

該浸出剤を用いることによって、該膜から該浸出可能な孔形成剤を浸出させる工程

を含む方法。

【請求項 2 8】

浸出可能な孔形成剤は、1 ミクロンよりも小さい平均粒子サイズを有する無機固体である、請求項 2 7 に記載の方法。

【請求項 2 9】

浸出可能な孔形成剤は、浸出可能なシリカである、請求項 2 7 または 2 8 に記載の方法。

【請求項 3 0】

シリカが約 3 ~ 9 % で存在する、請求項 2 7 ~ 2 9 のいずれかに記載の方法。

【請求項 3 1】

浸出剤は苛性アルカリ溶液である、請求項 2 7 ~ 3 0 のいずれかに記載の方法。

【請求項 3 2】

中空繊維エチレンクロロトリフルオロエチレン共重合体限外濾過または精密濾過膜を製造する方法であって、

エチレンクロロトリフルオロエチレン共重合体と、クエン酸エチルエステルおよびグリセロールトリアセテートから選択される少なくとも 1 種の化合物を含む溶媒とのブレンドを形成すること；

該ブレンドに孔形成剤を加えること；

該ブレンドを中空繊維形状にすること；

該ブレンドの内側ルーメン表面とルーメン形成流体とを接触させること；

該ブレンドにおいて熱誘起相分離を実施し、中空繊維膜を形成すること；および

該膜から溶媒を取り出すこと；

を含んで成る方法。

【請求項 3 3】

中空繊維エチレンクロロトリフルオロエチレン共重合体限外濾過または精密濾過膜を製造する方法であって、

エチレンクロロトリフルオロエチレン共重合体と溶媒とのブレンドを形成すること；

該ブレンドに孔形成剤を加えること；

該ブレンドを中空繊維形状にすること；

該ブレンドの外側表面とコーティング流体とを接触させること；

該ブレンドの内側ルーメン表面とルーメン形成流体とを接触させること；

該ブレンドにおいて熱誘起相分離を実施し、中空繊維膜を形成すること；および

該膜から溶媒を取り出すこと；

を含んで成り、溶媒およびコーティング流体は、クエン酸エチルエステルおよびグリセロールトリアセテートから選択される少なくとも 1 種の化合物を含む方法。

【請求項 3 4】

孔形成剤は浸出可能な孔形成剤である、請求項 3 2 または 3 3 に記載の方法。

【請求項 3 5】

孔形成剤はシリカである、請求項 3 2 または 3 3 に記載の方法。

【請求項 3 6】

前記膜から前記浸出可能な孔形成剤を浸出させる工程を更に含む、請求項 3 2 ~ 3 5 のいずれかに記載の方法。

【請求項 3 7】

孔形成剤は、浸出可能な孔形成剤である、請求項 3 2 ~ 3 6 のいずれかに記載の方法。

【請求項 3 8】

孔形成剤は、浸出可能なシリカであって、苛性アルカリ溶液によってドーブから浸出される、請求項 3 2 ~ 3 7 のいずれかに記載の方法。

【請求項 3 9】

ジゴールがルーメン形成流体として用いられ、独立して水が急冷流体として用いられる、請求項 3 2 ~ 3 8 のいずれかに記載の方法。

10

20

30

40

50

【請求項 40】

請求項 19 ~ 39 のいずれかに記載の方法によって製造された多孔質高分子エチレンクロロトリフルオロエチレン共重合体限外濾過または精密濾過膜。

【請求項 41】

中空繊維限外濾過または精密濾過膜を製造するためのエチレンクロロトリフルオロエチレン共重合体の使用であって、該膜は、熱誘起相分離によって製造され、かつ、クエン酸エチルエステルおよびグリセロールトリアセテートから選択される少なくとも 1 種の化合物を含む溶液から製造される、使用。

【請求項 42】

熱誘起相分離によって製造され、かつ、クエン酸エチルエステルおよびグリセロールトリアセテートから選択される少なくとも 1 種の化合物を含む溶媒又は溶媒の混合物から製造される微多孔質エチレンクロロトリフルオロエチレン共重合体膜。

【発明の詳細な説明】

【発明の詳細な説明】

【0001】

技術分野

本発明は、限外濾過および精密濾過に用いるヘイラー（Halal、エチレンクロロトリフルオロエチレン共重合体またはポリ（エチレンクロロトリフルオロエチレン））および関連する膜に関しており、より詳細には、中空繊維（または中空ファイバー）形態の膜およびそのような膜を製造する方法に関する。

【0002】

背景技術

以下で説明される事項は、オーストラリアでは周知の事項として認識されていない。

【0003】

合成高分子膜は、脱塩（または淡水化）、ガス分離、濾過および透析を含む種々の用途に用いる限外濾過および精密濾過の分野で周知である。膜の形態、即ち、対称性、孔形状、孔サイズおよび膜製造に使用される高分子材料の化学的性質等に応じて、膜の特性は変化する。

【0004】

精密濾過、限外濾過および逆浸透を含む特定の分離プロセスに対して、種々の膜を用いることができる。精密濾過および限外濾過は、圧力に起因するプロセスであって、膜が保持することが可能な粒子サイズもしくは分子サイズまたは膜を通過することが可能な粒子サイズもしくは分子サイズによって相互に区別される。精密濾過では、マイクロメーターおよびサブマイクロメーターの範囲の微細なコロイド粒子を除去することができる。一般的に、精密濾過では、 $0.05\text{ }\mu\text{m}$ 以上の粒子を濾過で除去することができ、その一方、限外濾過では、 $0.01\text{ }\mu\text{m}$ 以下程の小さい粒子を保持することができる。逆浸透は、相当により小さいスケールで操作される。

【0005】

微多孔質転相膜は、ウィルスおよびバクテリアを除去する用途に特に良く適している。

【0006】

濾液流れを大きくする必要がある場合には大きい表面積が必要とされる。使用する装置のサイズを最小限にする一般に用いられている手法では、多孔質中空繊維形態の膜が形成される。かかる中空繊維の多く（数千まで）は一体的に束状にされて、モジュール内に收容される。繊維は、溶液を濾過して精製すべく並列状態で機能する。一般的には水が、モジュール内の全ての繊維の外表面と接触するように流れることになる。圧力が加えられることによって、繊維の各々の中央チャンネルまたはルーメンの中に水が押し入れられることになり、繊維の外側で微少な汚染物がトラップされる。濾過された水は繊維内で集められ、端部から取り出されることとなる。

【0007】

繊維モジュール構成は、ユニット体積当たりで非常に大きい表面積を達成することがで

10

20

30

40

50

きるから非常に望ましい構成である。

【 0 0 0 8 】

モジュール内の繊維のアレンジメントに加えて、高分子繊維自体が、精密濾過がもたらされるように、適当な微少構造を有することが必要である。

【 0 0 0 9 】

望ましくは、限外濾過および精密濾過膜の微少構造は、非対称である。即ち、膜を横切る孔サイズ勾配は一定でなく、膜内の断面距離に関連して変化することになる。中空繊維膜は、一方の外面または双方の外面において密な状態で小さい孔を有すると共に、膜壁の内側エッジに向かって、より大きく開いた孔を有するように、非対称な膜であることが好ましい。

10

【 0 0 1 0 】

かかる微少構造は、機械的な強度と濾過効率との間で良好なバランスが供されるので有利であることが判った。

【 0 0 1 1 】

微少構造と共に、膜の化学的特性も重要である。膜の親水性または疎水性は、重要な特性である。

【 0 0 1 2 】

疎水性表面は、「水をはじくもの」として規定され、親水性表面は、「水を好むもの」として規定される。多孔質膜を形成するのに用いられるポリマーの多くは、疎水性ポリマーである。十分な圧力を加えると疎水性膜に水を通すことができるものの、必要とされる圧力が非常に高く (1 5 0 ~ 3 0 0 p s i)、膜が損なわれる場合があり、また一般的に均等に湿った状態にならない。

20

【 0 0 1 3 】

疎水性の微多孔質膜 (または微少な孔を有する多孔質膜) は、その優れた化学的な耐性、生物学的適合性、低い膨潤性、良好な分離特性によって典型的に特徴付けられるものである。従って、水濾過の用途に使用する場合、水が浸透できるように、疎水膜を親水性にする必要または「湿らす」必要がある。幾つかの親水性材料は、機械強度および熱安定性が必要とされる精密濾過および限外濾過膜には適当となっていない。なぜなら、水分子が可塑剤の役割を果たすことになり得るからである。

【 0 0 1 4 】

現在、ポリ (テトラフルオロエチレン) (P T F E)、ポリエチレン (P E)、ポリプロピレン (P P) およびポリ (ビニリデンフルオライド) (P V D F) が最も一般的な市販の疎水性膜材料である。P V D F は、膜の用途に望ましい多くの特性、例えば熱的耐性、(次亜塩素酸ナトリウムを含む腐食性化学物質に対して) 適度な化学的耐性および耐候性 (耐 U V 性) を呈する。

30

【 0 0 1 5 】

微多孔質膜に適当な材料の中で P V D F が最も望ましい材料であることが以前から知られており、適当な方法で膜を製造でき、それを機能させるのに必要な所望の物理的特性を保持しつつも、より良好な化学安定性および性能を供する膜材料に関して研究が行われている。

40

【 0 0 1 6 】

特に、より攻撃的な化学種 (特に酸化剤) に対して優れた耐性 (P V D F と比較して優れた耐性)、および高い p H 条件に対して優れた耐性 (即ち、苛性アルカリ溶液に対する優れた耐性) を有している。水の濾過膜の場合は特に、塩素に対して抵抗を有することが非常に望ましい。塩素はバクテリアを殺すのに用いられており、町の水供給所で常に水に存在するものである。低い濃度であっても、膜が使用される間で、流量の大きい塩素化された水によって膜が多量の塩素に曝されることになり、黄変したり脆くなったりして膜の劣化が見られる場合がある。

【 0 0 1 7 】

微多孔質合成膜は、中空繊維に使用するのが特に適当であり、転相によって製造される

50

。かかる製造プロセスでは、少なくとも1種類のポリマーが適当な溶媒（または溶剤）中で溶解し、適当な粘度を有する溶液が得られる。ポリマー溶液は、フィルムまたは中空繊維として形成され、その後、水浴等の沈降浴に浸けられる。これによって、均一なポリマー溶液が固体ポリマーと液体溶媒相とに分けられることになる。沈降したポリマーでは、網状の様な孔を含む多孔質構造が形成される。膜構造および特性に影響を及ぼす製造パラメーターは、ポリマー濃度、沈降媒体、温度、ポリマー溶液中の溶媒の量およびポリマー溶液中の非溶媒の量がある。かかるファクターを変化させることによって、孔サイズ範囲が大きくなり（0.1より小さい孔サイズ～20 μmの孔サイズ）、種々の化学的耐性、熱的耐性および機械的特性を有する微多孔質膜が製造されることになる。

【0018】

10

中空繊維限外および精密濾過膜は、拡散誘起相分離（DIIPSプロセス）または熱誘起相分離（TIIPSプロセス）によって一般的に製造される。

【0019】

TIIPSプロセスを実施するのに適当な条件を決定することは、あるポリマーに代えて別のポリマーを単に用いるということではない。この点について、TIIPSプロセスによって高分子中空繊維膜を形成することは、同一の材料からバルク品を注型または押し出すこととは非常に異なっている。TIIPS法は、非常に精度を要するものであり、各ポリマーでは、共溶媒、非溶媒、ルーメン形成溶媒、ルーメン形成非溶媒、コーティング溶媒（または被膜溶媒）、コーティング非溶媒または急冷物のみならず、適当な製造パラメーターを慎重に選択することを必要とし、それによって、全体的に押出された強い繊維構造に加えて、化学的にもたらされた所望の微少構造を有する多孔質品が製造されることになる。

20

【0020】

TIIPSプロセスは、PCT国際特許出願第AU94/00198号（国際公開（WO）第94/17204号）および豪州特許第653528号でより詳細に記載されており、それらの内容は引用することにより本明細書に組み込まれている。

【0021】

微多孔質系を形成する最も早い手法は、2種類の成分から成る混合物の熱沈降法（または熱沈殿法）である。かかる熱沈降法では、溶媒（高い温度でポリマーが溶解するものの低い温度ではポリマーが溶解しない溶媒）中で熱可塑性ポリマーを溶解させることによって溶液を形成している。かかる溶媒は、しばしばポリマーに対する潜溶剤（または潜伏性溶剤）と呼ばれることがある。溶液は冷却され、冷却速度に依存する特定の温度で相分離が生じ、ポリマーに富む相が溶媒から分離されることになる。

30

【0022】

実際のあらゆる熱沈降法は、スモルダーズ（Smolders）らによるコロイド・ズ・ウ・ズ・ポリマー（Kolloid Z.u.Z. Polymer）第43巻第14頁～第20頁（1971年）で参照されるような一般的なプロセスに従う。かかる論文では、ポリマー溶液のスピノーダル分解とビノーダル分解とが区別されている。

【0023】

液-液相分離のための平衡条件は、ポリマー/溶媒系に対するビノーダル曲線によって規定される。ビノーダル分解を生じさせるには、相分離が生じる温度よりも低い温度に達するまで極端に遅い速度で溶媒中のポリマー溶液を冷却し、ポリマー相に富む相を溶媒から分離させる。

40

【0024】

より一般的には、相が純粋な溶媒および純粋なポリマーとなっていない。なぜなら、溶媒中へのポリマーの溶解、およびポリマー中への溶媒の溶解が幾分生じ、ポリマーの多い相とポリマーの少ない相とが存在するからである。これに関連して、便宜上、ポリマーの多い相はポリマー相と呼ばれ、ポリマーの少ない相は溶媒相と呼ばれている。

【0025】

冷却速度が比較的速い場合、相分離が生じる温度は、一般的にビノーダルの場合よりも

50

低く、それによって生じる相分離がスピノーダル分解と呼ばれている。

【 0 0 2 6 】

米国特許明細書第 4 2 4 7 4 9 8 号で開示されているプロセスでは、相分離において連続的なポリマー相で形成される溶媒粒子が微細なものとなるように、関連するポリマーおよび溶媒の濃度が決められている。かかる微細な粒子によって、膜のセルが形成される。冷却が進行するにつれ、ポリマーは溶媒粒子の周りで凍ることになる。

【 0 0 2 7 】

温度が下がるにつれ、溶解度が減少し、次第に溶媒粒子がポリマー・マトリックス中に現れてくることになる。ポリマー溶液からの溶媒のシネレシス（または離液現象）によって収縮およびクラッキングがもたらされるので、セル間が相互にくっついたり、セル間に孔が形成されたりする。更なる冷却によってポリマーが硬化する。最終的には、溶媒が、硬化したポリマーから除去されることになる。

【 0 0 2 8 】

多孔質膜を形成する既知の熱沈降法は、溶媒から分離されたポリマーの多い相（固化したポリマーを溶媒から分離すべく冷却によって溶媒から分離されたポリマーの多い相）に左右される。ポリマーから溶媒が除去されるに際して溶媒が液体であるか固体であるかは、操作が実施される温度および溶媒の溶融温度に左右される。

【 0 0 2 9 】

真溶液は、溶媒および溶質が存在することを必要とする。溶媒は連続相を成す。溶質は溶媒中に一様に分布し、溶質 - 溶質の間には相互作用が存在していない。ポリマー溶液では、かかる態様がほとんど見られない。長いポリマー鎖は、一時的な相互作用をもたらす傾向があったり、接触する他のポリマー鎖と結合する傾向があったりするので、ポリマー溶液が真溶液となることはめったにない。しかしながら、ポリマー溶液は真溶液と混合物との間の状態にある。

【 0 0 3 0 】

多くの場合、どれが溶媒でどれが溶質かを判断することが難しい。いずれか一方の層が他方の層の中に包含されていることが明らかでなく、光学的に透明な場合、技術的にはポリマーと溶媒との混合物を溶液と呼ぶのが実際的である。光学的に透明であるとは、大きいポリマー鎖の存在に起因して既知の光散乱がポリマー溶液にもたらされ得ることを当業者は理解されよう。相分離は、曇り点として知られるポイントで生じる。そのような曇り点では、光学的に検知可能な分離状態が存在している。ポリマーが溶質と呼ばれ、それと共に均一な溶液を形成すべく混合されている材料が溶媒と呼ばれる。

【 0 0 3 1 】

本発明では、発明者は、毒性が高い溶媒を用いることなくヘイラー膜を製造する方法を見出しており、より詳細には、毒性が高い溶媒を用いることなく中空繊維ヘイラー膜を製造する方法を見出した。ヘイラーまたはポリ（エチレンクロロトリフルオロエチレン）は、エチレンとクロロトリフルオロエチレンとが 1 : 1 の交互コポリマー（または交互共重合体）であり、次のような構造を有している：

【 0 0 3 2 】

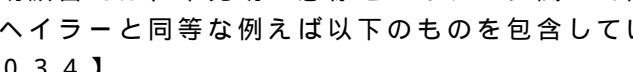
【化 1】



【 0 0 3 3 】

本明細書では、本発明の態様をヘイラーに関して説明するものの、説明されるヘイラーは、ヘイラーと同等な例えば以下のものを包含している：

【 0 0 3 4 】



【化 2】



なお、各々の X は独立して F または Cl から選択されるものである。ポリマーのエチレン部分が 0 ~ 50 % の範囲となるように、m は 0 ~ 1 となるように選択される。ヘイラーと同等なものとは、例えば P C T F E である。

【0035】

10

フラットなシート状ヘイラー膜を製造することは既知であり、そのプロセスは例えば米国特許第 4702836 号で開示されている。従来の方は中空繊維の製造に対して制御しやすいものでなく、また、環境的影響が大きい毒性の高い使用済みの溶媒、例えば 1, 3, 5 - トリクロロベンゼン、ジブチルフタレートおよびジオクチルフタレートを制御し易くなっていない。

【0036】

ヘイラーの特性は、限外濾過および精密濾過の分野で非常に望ましいものである。特に、ヘイラーは、塩素および苛性アルカリ溶液のみならずオゾンおよび他の強力な酸化剤に対しても耐性を有する点で非常に好ましい特性を有している。このように望ましいことが知られている一方、かかる望ましい化合物から中空繊維膜を製造する方法については今まで知られていない。フラットなシート状のヘイラー膜の現存の製造方法に関する不利益な点は、安全性に乏しい毒性の高い溶媒を少なくとも使用しなければならないことである。例えば、従来技術では、必要とされる溶媒は、芳香族の溶媒、例えばジブチルフタレート (DBP)、ジオクチルフタレート (DOP) および 1, 3, 5 - トリクロロベンゼン (TCB) である。ヘイラーの化学的な安定性、および 150 °C よりも低い温度での一般的な溶媒に対する耐性を得るには、かかる厄介な溶媒を必要とする。

20

【0037】

本発明の課題は、従来技術の不利益な点の少なくとも 1 つを解消または軽減することであり、特に製造法に関して代替となる有用な製造法を提供することである。

【0038】

30

発明の要旨

第 1 要旨によれば、本発明では、毒性溶媒を使用することなく又は安全性に乏しいもしくは安全性が証明されていない溶媒を使用することなく製造される多孔質高分子限外濾過膜または多孔質高分子精密濾過膜であって、ヘイラーを含む多孔質高分子限外濾過または精密濾過膜が提供される。

【0039】

かかる膜は、好ましくはフラットなシート状であり、より好ましくは中空繊維形態である。

【0040】

好ましくは、多孔質高分子限外濾過または精密濾過膜は、TIPS (熱誘起相分離) プロセスによって製造され、非対称な孔サイズ分布を有している。より好ましくは、ヘイラー限外濾過または精密濾過膜は、大きい孔面および小さい孔面と非対称な断面を有している。

40

【0041】

好ましくは、多孔質高分子ヘイラー膜は、0.01 μm ~ 20 μm の範囲の孔サイズを有している。孔サイズは、いわゆるバブルポイント法によって測定することができる。

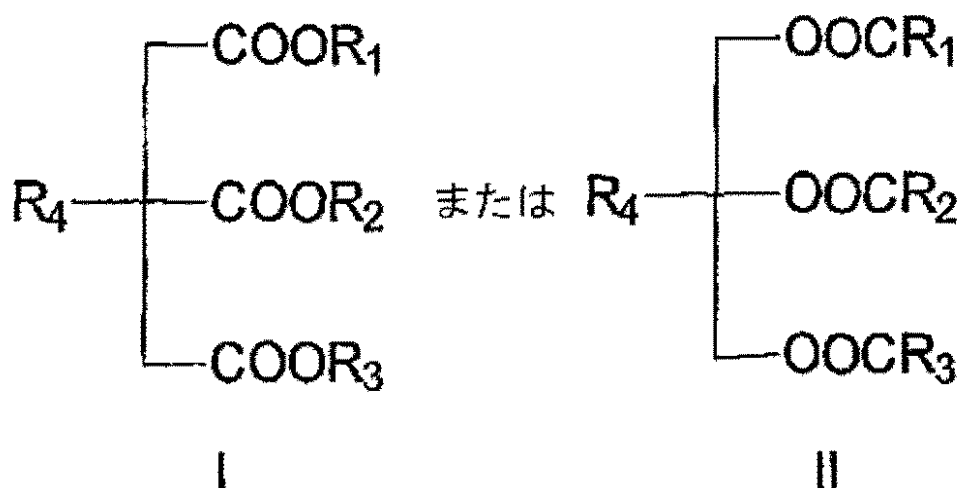
【0042】

第 2 要旨によれば、本発明では、ヘイラー、および以下の式 I または式 II のような化合物を 1 種類以上含む溶液から製造される多孔質高分子限外濾過または精密濾過膜が提供される：

50

【 0 0 4 3 】

【 化 3 】



10

式中、 R_1 、 R_2 および R_3 は、独立して、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシルまたは他のアルキルであり、

20

R_4 は、H、OH、COR₅、OCOR₅、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシルもしくは他のアルキル、または、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ、ペントキシ、ヘキソキシもしくは他のアルコキシであり、また

R_5 は、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシルまたは他のアルキルである。

好ましくは、 $R_1 = R_2 = R_3 =$ エチルであり、 $R_4 =$ Hである。

【 0 0 4 4 】

好ましくは、孔調整剤は、クエン酸エチルエステル（シトロフレックス（Citroflex（商標））- 2）またはグリセロールトリアセレートである。

【 0 0 4 5 】

30

上述の化合物は、ポリマー溶媒もしくはコーティング剤のいずれか一方として用いたり、またはポリマー溶媒およびコーティング剤の双方に用いたりしてもよい。また、上述の化合物は、単独で又は混合物として用いたり、他の適当な試薬と併せて用いたりしてもよい。

【 0 0 4 6 】

本発明の多孔質高分子限外濾過または精密濾過膜は、ヘイラーと相溶する材料を1種類以上含んでもよい。

【 0 0 4 7 】

本発明の多孔質高分子限外濾過または精密濾過膜は、疎水性または親水性のいずれであってもよい。また、本発明の多孔質高分子限外濾過または精密濾過膜は、ヘイラーと相溶する他の高分子材料を含んでもよい。膜の化学的挙動を変える物質（または化学種）を加えてもよい。より好ましい代替手段の1つとして、本発明の多孔質高分子膜は、膜の親水性/疎水性バランスを変える変性剤を更に含んでもよい。これによって、親水性の多孔質高分子膜を得ることができ、または別法にて疎水性の多孔質高分子膜を得ることができる。

40

【 0 0 4 8 】

第3要旨によれば、本発明では、ヘイラーから製造され、浸出可能な物質を含んでいる多孔質高分子限外濾過または精密濾過膜が提供される。

【 0 0 4 9 】

1つの好ましい態様では、浸出可能な物質はシリカである。

50

【0050】

シリカの量は、好ましくは最終ポリマーの10～50重量%であり、より好ましくは最終ポリマーの約30重量%である。シリカは、疎水性シリカまたは親水性シリカであってよい。シリカは、親水性アエロジル(Aerosil)200および疎水性アエロジルR972等のヒュームドシリカであることがより好ましい。

【0051】

好ましくは、本発明の多孔質高分子限外濾過または精密濾過膜は、以下のような特性を1つ以上有している：高い透過性または浸透性（例えば、100KPaにて1000LMH/hrよりも大きい透過性または浸透性）、良好な巨視的保全性(macroscopic integrity)、一様な壁厚さおよび高い機械的強度（例えば、破断伸びが1.3Nよりも大きい機械的強度）。

10

【0052】

第4要旨によれば、本発明では、多孔質高分子材料を製造する方法であって、

(a) ヘイラー、ならびに該ヘイラーに対して潜溶剤である第1成分およびヘイラーに対して非溶媒である第2成分（必要に応じて用いられる）を初期にて含む溶媒系を含んで成る混合物を加熱する工程であって、高い温度においてヘイラーを溶媒系に溶解させて光学的に透明な溶液を得る工程、

(b) 溶液を急冷し、それによって、非平衡な液-液相分離を生じさせ、界面積が大きい共連続構造（または2つの連続的なマトリックス）の形態で混ざり合っている、ポリマーの多い連続相とポリマーの少ない連続相とを形成する工程、

20

(c) ポリマーの多い相が固化するまで冷却を継続する工程；および

(d) 固体のポリマー材料からポリマーの少ない相を除去する工程を含んで成る方法が提供される。

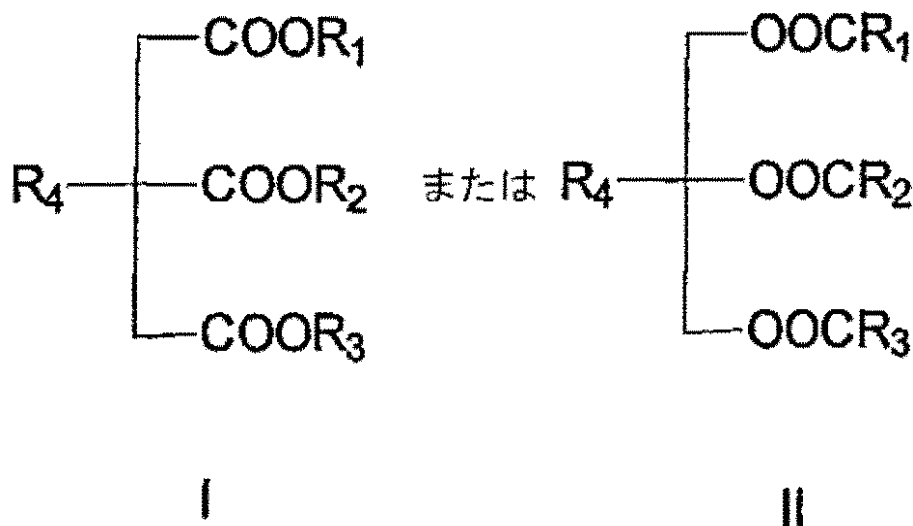
【0053】

第5要旨では、ヘイラーから製造され、シリカを含んでいる多孔質高分子限外濾過または精密濾過膜が提供される。かかる場合、そのような多孔質高分子ヘイラー膜は、以下の式Iまたは式IIのような化合物を1種類以上含むコーティング剤から成るコーティングを有している：

【0054】

【化4】

30



40

式中、 R_1 、 R_2 および R_3 は、独立して、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシルまたは他のアルキルであり、

R_4 は、H、OH、COR₅、OCOR₅、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペン

50

チル、ヘキシルもしくは他のアルキル、または、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ、ペントキシ、ヘキソキシもしくは他のアルコキシであり、また

R_5 は、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシルまたは他のアルキルである。

好ましくは、 $R_1 = R_2 = R_3 =$ エチルであり、 $R_4 = H$ である。

好ましくは、孔調整剤は、環境に優しい溶媒である。

【0055】

好ましくは、孔調整剤は、クエン酸エチルエステル（シトロフレックス（商標）- 2）またはグリセロールトリアセテートである。

【0056】

第6要旨によれば、本発明では、精密濾過または限外濾過膜を製造する方法であってヘイラーを含むポリマー組成物から膜を形成する工程を含んだ方法が提供される。

【0057】

第7要旨によれば、中空繊維ヘイラー膜を製造する方法であって、
ヘイラーと相溶性溶媒とのブレンドを形成すること、
当該ブレンドを中空繊維形状にすること、
当該ブレンドの内側ルーメン表面とルーメン形成流体とを接触させること、
当該ブレンドにおいて熱誘起相分離を実施し、中空繊維膜を形成すること、また
膜から溶媒を除去すること

を含んで成る方法が提供される。

【0058】

好ましくは、ヘイラーは、14～25%の量、最も好ましくは約16～23%の量でブレンド中に存在する。好ましくは、孔調整剤は環境に優しい溶媒、例えばGTAまたはシトロフレックス2である。好ましくは、ルーメン形成流体は、ジゴールである。非常に好ましい態様では、プロセスは、高い温度で実施され、好ましくは200よりも高い温度、より好ましくは220よりも高い温度で実施される。

【0059】

第8要旨によれば、本発明では、中空繊維ヘイラー膜を製造する方法であって、
ヘイラーと相溶性溶媒とのブレンドを形成すること、
当該ブレンドを中空繊維形状にすること、
当該ブレンドの外側表面とコーティング流体とを接触させること、
当該ブレンドの内側ルーメン表面とルーメン形成流体とを接触させること、
当該ブレンドにおいて熱誘起相分離を実施し、中空繊維膜を形成すること、また
膜から溶媒を取り出す（または抽出する）こと

を含んで成る方法が提供される。

【0060】

好ましくは、コーティング流体は、GTA、シトロフレックス-2およびジゴールから1つ以上選択されるものである。

【0061】

第9要旨によれば、本発明では、中空繊維ヘイラー膜を製造する方法であって、
ヘイラーと相溶性溶媒とのブレンドを形成すること、
当該ブレンドに孔形成剤を加えて懸濁させること、
当該ブレンドを中空繊維形状にすること、
当該ブレンドの内側ルーメン表面とルーメン形成流体とを接触させること、
当該ブレンドにおいて熱誘起相分離を実施し、中空繊維膜を形成すること、また
膜から溶媒を取り出すこと

を含んで成る方法が提供される。

【0062】

好ましくは、孔形成剤は、シリカ等の浸出可能な孔形成剤である。

【0063】

10

20

30

40

50

第10要旨によれば、本発明では、中空繊維ヘイラー膜を製造する方法であって、ヘイラーと相溶性溶媒とのブレンドを形成すること、当該ブレンドに孔形成剤を加えて懸濁させること、当該ブレンドを中空繊維形状にすること、当該ブレンドの外側表面とコーティング流体とを接触させること、当該ブレンドの内側ルーメン表面とルーメン形成流体とを接触させること、当該ブレンドにおいて熱誘起相分離を実施し、中空繊維膜を形成すること、また膜から溶媒を取り出すことを含んで成る方法が提供される。

【0064】

10

好ましくは、孔形成剤は浸出可能な孔形成剤であり、より好ましくはシリカである。かかる方法は、膜から浸出可能な孔形成剤を浸出させる工程を更に含んでいてもよい。好ましくは、孔形成剤は、浸出可能なシリカであり、苛性アルカリ溶液によってドープから浸出される。

【0065】

ある好ましい態様では、ジゴールが非溶媒として用いられ、独立して水が急冷流体（または急冷に用いる流体）として用いられる。

【0066】

第11要旨によれば、本発明では、中空繊維ヘイラー膜を製造する方法であって、ヘイラーと相溶性溶媒とのブレンドを形成すること、当該ブレンドに浸出可能な孔形成剤を加えて懸濁させること、当該ブレンドを中空繊維形状にすること、当該ブレンドの内側ルーメン表面とルーメン形成流体とを接触させること、当該ブレンドにおいて熱誘起相分離を実施し、中空繊維膜を形成すること、当該膜から溶媒を取り出すこと、また当該膜から前記浸出可能な孔形成剤を浸出させることを含んで成る方法が提供される。

20

【0067】

第12要旨によれば、本発明では、中空繊維ヘイラー膜を製造する方法であって、ヘイラーと相溶性溶媒とのブレンドを形成すること、当該ブレンドに浸出可能な孔形成剤を加えて懸濁させること、当該ブレンドを中空繊維形状にすること、当該ブレンドの外側表面とコーティング流体とを接触させること、当該ブレンドの内側ルーメン表面とルーメン形成流体とを接触させること、当該ブレンドにおいて熱誘起相分離を実施し、中空繊維膜を形成すること、当該膜から溶媒を取り出すこと、また当該膜から前記浸出可能な孔形成剤を浸出させることを含んで成る方法が提供される。

30

好ましくは、孔形成剤は、例えばシリカ等の浸出可能な孔形成剤であり、好ましくは5重量%の苛性アルカリ溶液によってドープから浸出される。

40

【0068】

好ましくは、ジゴールが非溶媒として用いられ、独立して水が急冷流体として用いられる。

【0069】

第13要旨によれば、本発明では、中空繊維限外濾過または精密濾過膜を製造するためにヘイラーを使用する方法が提供される。

【0070】

第14要旨によれば、本発明では、高分子限外濾過または精密濾過膜を製造する方法であって、

浸出剤に耐性を有するヘイラー膜ドープを調製すること；

50

浸出可能な孔形成剤をドープ内に入れること；
膜を形成（またはキャスト）すること；また
前記浸出剤を用いることによって、前記膜から前記浸出可能な孔形成剤を浸出させること
を含んで成る方法が提供される。

【0071】

好ましくは、浸出可能な孔形成剤は、平均粒子サイズが1ミクロンよりも小さい無機固体であって、最も好ましくは浸出可能なシリカである。非常に好ましい態様では、シリカは約3～9%で存在する。

【0072】

好ましくは、浸出剤は苛性アルカリ溶液である。

【0073】

また、本発明では、上述のいずれかの要旨に基づく態様から製造される多孔質高分子ヘイラー精密濾過または限外濾過膜が提供される。

【0074】

第15要旨によれば、本発明では、環境に優しい溶媒又はそのような溶媒の混合物から製造される微多孔質ヘイラー膜が提供される。

【0075】

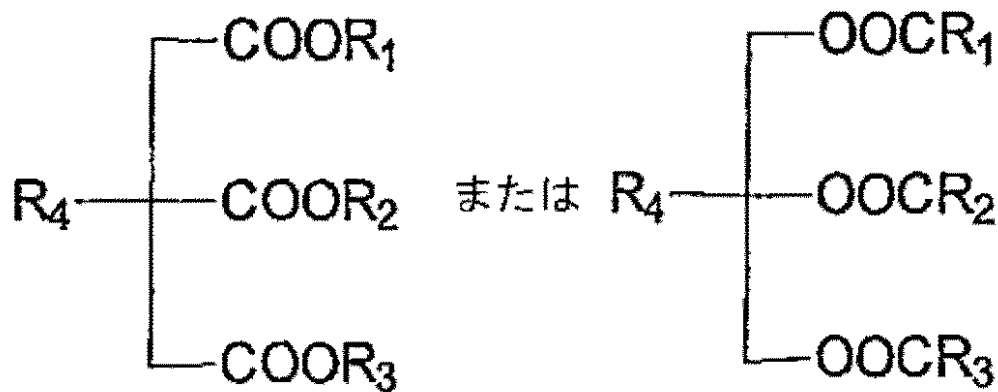
好ましくは、膜は、フラットなシートまたは中空繊維膜の形態である。

【0076】

好ましくは、フラットなシート状の膜は、以下の式のような化合物を1種類以上含む環境に優しい溶媒、またはそのような溶媒の混合物から製造される：

【0077】

【化5】



式中、 R_1 、 R_2 および R_3 は、独立して、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシルまたは他のアルキルであり、

R_4 は、H、OH、 COR_5 、 OCOR_5 、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシルもしくは他のアルキル、または、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ、ペントキシ、ヘキソキシもしくは他のアルコキシであり、また

R_5 は、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシルまたは他のアルキルである。

好ましくは、 $R_1 = R_2 = R_3 = \text{エチル}$ であり、 $R_4 = \text{H}$ である。

【0078】

好ましくは、孔調整剤は、クエン酸エチルエステル（シトロフレックス（商標）- 2）またはグリセロールトリアセテートである。

【0079】

本明細書で用いられる「環境に優しい」という用語は、同様の用途に供される競合製品

10

20

30

40

50

またはサービスと比較して、人の健康および環境に与える影響がより少ない材料を意味している。特に、「環境に優しい」は、植物および動物（特に人）に対して毒性が低い材料を意味する。また、「環境に優しい」は、生物分解性材料を含むことも意図される。

【0080】

好ましくは、本発明で用いられる環境に優しい溶媒は、急激（短い期間／高い投与量）に又は長い期間（典型的にはより低い投与量）対象物を曝す場合に、人または他の生体の健康に対して有害と見なされないものである。

【0081】

急性毒性が低いことが好ましく、即ち、溶媒が高いLD50を有する場合が好ましい。例えば、齧歯動物におけるグリセロールトリアセートのLD50は約3000mg/kg - 体重であり、1, 3, 5 - トリクロロベンゼンの場合では、LD50が300 ~ 800mg/kgと低い。本発明では、LD50が好ましくは1000mg/kgよりも大きく、より好ましくは2000mg/kgよりも大きい。

【0082】

しかしながら、急性毒性が低いことが望ましいと共に、溶媒が長期にわたって低レベル暴露効果を示さず、発癌性、突然変異性または催奇性がないことも非常に望ましい。このことは、LD50によってそれほど影響を受けることがないものの（但し、LD50はファクターとなっている）、生物濃縮特性ならびに固有の毒性および突然変異特性に対する溶媒の性能等のファクターには影響を及ぼすものである。本発明の溶媒は、生物濃縮するものでないことが好ましい。このため、溶媒の生物分解性は重要であり、溶媒が高い生物分解性を有することが好ましい。

【0083】

また、人でないもの／哺乳類でないものに対する毒性等の他の生態毒物学的効果、および溶媒がオゾン消費化合物であるか否か等のファクターを考慮する必要がある。

【0084】

構造的な観点から考察すると、環境に優しい適当な溶媒で見られ得る構造的特徴としては、分解基、例えばエステル等の加水分解基（特にこれによってC4またはそれより少ないもの等、相当により小さい分子がもたらされる）が含まれていることであり、ハロゲン（塩素等）および芳香族環が含まれていないことである。本発明の好ましい溶媒では、このように好ましい特性が呈される。

【0085】

本発明を実施する最も好ましい方法

TIPSプロセスは、PCT国際特許出願第AU91/00198号（国際公開（WO）第91/17204号）および豪州特許第653528号により詳細に記載されており、それらの内容は引用することにより本明細書に組み込まれている。本発明の膜を製造するのに用いられる現在の方法については、本明細書では簡単に説明する。

【0086】

本発明の1つの好ましい態様において、ポリ（エチレンクロロトリフルオロエチレン）が中空繊維として形成される。ポリ（エチレンクロロトリフルオロエチレン）は適当な溶媒に溶解させられた後、環状の共押出ヘッドに通されることになる。

【0087】

中空繊維に関して本発明の方法を実施するには、2つの方法が考えられ得る。1つは、図1bにて断面で示すように、3つの同心通路を有する共押出ヘッドを用いる方法であり、もう1つは、図1aにて断面で示すように、4つの同心通路を有する共押出ヘッドを用いる方法である。急冷流体を繊維に接触させる方法を除いて、双方の場合とも原理は概ね同じである。

【0088】

双方の場合において、軸方向通路1は、ルーメン形成流体11を含み得る。第1外側同心通路2は、膜が製造されるように、ポリマーと溶媒系とから成る均質な混合物12を含んでいる。その隣の外側同心通路3はコーティング流体13を有している。3つの押出ヘ

10

20

30

40

50

ッドの場合、急冷は、押出ヘッドの直近のバス（または槽）で行われたり、中間にエアギャップ（または空気が存在する隙間）が設けられることで押出ヘッドから僅かに離隔するバスで行われたりする。4つの押出ヘッドの場合、最も外側の通路4によって、急冷流体14が繊維に用いられることになる。

【0089】

慎重に熱制御される条件下では、ルーメン形成流体、膜形成溶液およびコーティング流体が、所定の温度（最も外側の同心通路を用いて急冷を行う場合には更に所定の流速）で急冷流体と接触することになる。ポリ（エチレンクロロトリフルオロエチレン）溶液は、中空繊維の内側でルーメン形成流体と接触する一方、中空繊維の外側ではコーティング流体および/または急冷バス溶液と接触することになる。

10

【0090】

ルーメン流体およびコーティング流体には、単独又は他の溶媒と組み合わせた状態の1種類以上の成分から成る溶媒系が、選択された割合（第1成分がなくてもよい）で含まれている。コーティング流体およびルーメン流体の組成によって、孔サイズおよび膜表面の孔の割合が予め決められることになる。

【0091】

各々の流体は、個々の計量ポンプによって押出ヘッドへと移送される。3つの成分は個々に加熱され、熱的に絶縁されたパイプであって、ヒートトレースされたパイプに沿って移送されることになる。押出ヘッドは、複数の温度ゾーンを有している。ルーメン流体、膜形成溶液（ドープ）およびコーティング流体は、細かくモニタリングされる温度領域（ドープが造形される領域）において実質的に同じ温度にされることになる。急冷流体の正確な特性は、上述のように、4つの押出ヘッドを用いるか又は3つの押出ヘッドを用いるかによって左右される。4つの場合、外側の同心通路を介して急冷流体が導入されることになる。繊維は、急冷流体と相当に異なる線速度で急冷チューブの下方へと移送される。所望の場合、繊維を、更なる急冷流体に付してもよい。

20

【0092】

3つの押出系では、繊維はダイから排出されることになり、場合によっては、繊維構造の決定を助力すべく、繊維が茎形状となってもよい。繊維は、急冷バスへと送られるに先立って、エアギャップ（必要に応じて設けられる）に通してもよい。本明細書で開示される繊維のほとんどは、3つの押出ヘッドによって製造されたものであり、製造パラメーターにはエアギャップ距離が含まれることは明らかであろう。

30

【0093】

急冷流体がドープと接触すると、ドープは、非平衡な液体-液体相分離状態になり、界面積が大きい共連続構造、即ち2つの連続するマトリックス（界面積が小さい異なった相への分離が生じ得る前にポリマーに富む相が固化する）が形成されることになる。

【0094】

好ましくは、空気、ガスまたは蒸気（ルーメン流体として機能するガスまたは蒸気ではない）が、押出の間で除去される。繊維は、1.5～5倍引き伸ばされるように軸方向にストレスが加えられるので、表面の孔が長形になる。

【0095】

中空繊維膜は、完全に形成された状態で押出ヘッドから排出され、膜製造プロセスに共通の後処理の押出操作において膜から溶媒系を除去することを除いて、更なる処理を必要としない。好ましい方法では、完成した膜からポリマーに対する溶媒系を除去するために、ポリマーを溶解させない溶媒であるものの、ドープ溶媒と混和性を有する適当な溶媒が用いられる。

40

【0096】

ルーメン形成流体は、本明細書で開示したような幅広い種類の物質から選択されるものであってよい。それと同じ物質を、コーティング液体および急冷液体として用いてもよい。水または実質的には他のいずれの液体であっても、急冷液体として用いることができる。非常に非対称な構造が望ましい場合には水が用いられる。

50

【 0 0 9 7 】

TIPSプロセスから非対称な膜を得ることができる。脱混合の速度は、膜の外表面でより速く、その界面から離れるとより遅くなる。このため、表面では孔がより小さく、それより内側では孔がより大きくなっている孔サイズ勾配が得られる。中空繊維において繊維の外側層とルーメンの壁との境界に存在する孔は、ある場合では非常に小さいので、「スキン（または皮）」領域が形成されることになる。かかる領域は、約1ミクロン厚さであり、濾過にとっては重要な領域である。従って、繊維の外側は小さい孔が存在する一方、高分子領域の中心はより大きい孔サイズを有している。

【 0 0 9 8 】

最初のポリ（エチレンクロロトリフルオロエチレン）膜試験は、溶媒としてグリセロールトリアセテート（GTA）またはシトロフレックス2を用いて、小規模の装置から水の急冷部へと押出しを行うことによって実施した。SEM（または走査型電子顕微鏡）によって観察される膜構造は、ある程度スキニング（または皮張り状態）が存在していたものの、優れているものであった。シトロフレックスから得られる膜は、優れており、複数（または多数）のより大きい穴を有する比較的すき間が存在するスキン部を有していた。

【 0 0 9 9 】

ポリ（エチレンクロロトリフルオロエチレン）膜は、上述で説明したようなTIPSプロセスにおいて押出しを行うことによって製造した。ポリ（エチレンクロロトリフルオロエチレン）膜は、コーティング流体を用いることなく、溶媒としてGTA（表1）またはシトロフレックス2（表2）を用いて製造した。

【 0 1 0 0 】

【表1】

コーティングされていないポリ（エチレン
クロロトリフルオロエチレン）膜—GTA 溶媒

パラメーター	値
溶媒	100%グリセリントリアセテート(GTA)
ルーメン	100%ジゴール
ポリ（エチレンクロロトリフルオロエチレン）濃度	24%
バレル温度	230°C
溶媒インゼクター	230°C
流量	100cc/min
スクリー速度	250rpm
ダイ温度	212°C

【 0 1 0 1 】

ドープは完全に透明な均一状態となっており、230においてGTAにヘイラーが完全に溶解していることが示された。約5秒後、外界条件下においてドープは固化した。繊維は、212の温度においてダイから水の急冷部に押し出された。エアギャップは約1

5 mmであり、ルーメン形成液体はジエチレングリコール（ジゴール）であった。

【0102】

ダイ温度が低すぎると、繊維が脈打つようになる場合があり、ダイが閉塞し得る。ヘイラーは240 で熔融し、210 ~ 220 でGTAに溶解した（曇り点は約215であった）。表2の場合では、溶媒をシトロフレックス2に変更した。

【0103】

【表2】

コーティングされていないポリ(エチレン
クロロトリフルオロエチレン) 膜—シトロフレックス2 溶媒

パラメーター	値
溶媒	100% シトロフレックス2
ルーメン	100% ジゴール
ポリ(エチレンクロロトリフルオロエチレン) 濃度	24%
バレル温度	230°C
溶媒インゼクター	230°C
流量	100cc/min
スクリー速度	250rpm
ダイ温度	212°C

【0104】

GTA混合物の場合と同様に、ドープは完全に透明な均一状態となっており、230においてシトロフレックス2にポリマーが完全に溶解していることが示された。ドープは、GTAドープの場合よりも僅かに良好なコンシステンシー（または稠度）を有していた。約5秒後、外界条件下においてドープは固化した。

【0105】

溶媒としてシトロフレックス2を用いた場合、余分な熱をダイに加えることによって、閉塞を防止するのに十分なレベルにまで温度を上げる必要があった。繊維は、約212の温度においてダイから水の急冷部へと実質的に押し出された。エアギャップは約15 mmであり、ルーメン液体はジエチレングリコール（ジゴール）であった。

【0106】

適当な孔形成および孔構造を得べくGTAおよびシトロフレックス2を用いて製造された中空繊維ポリ(エチレンクロロトリフルオロエチレン)膜の表面構造および断面構造がSEMによって示された。繊維は、驚くべき程に丈夫であって延性を有しており、可撓性の程度が大きかった。

【0107】

繊維の外側でコーティングを用いることによって、本手法を更に変更した。ヘイラー膜の製造に際してコーティング組成物を用いると透過性が高まる(2200 LMH)ことが

見出され、得られる膜のバブルポイントが向上した(490 kPa)。プロセス・パラメーターを、以下の表3に示す。

【0108】

【表3】

コーティングされたポリ(エチレン
クロロトリフルオロエチレン)膜の種々の溶媒

パラメーター	値		
溶媒	GTA		
コーティング	GTA	シトロフレックス2	ジゴール
ルーメン	100% ジゴール		
ポリマー濃度	21%		
バレル温度	230°C		
溶媒インゼクター	230°C		
流量	100cc/min		
スクリー速度	250rpm		
ダイ温度	200°C		

【0109】

上述したように、ドープは透明な均一状態となっており、良好なコンシステンシーを有していた。また、約5秒後、外界条件下においてドープは固化した。繊維は、200の温度においてダイから水の急冷部へと押し出された。エアギャップは約15mmであり、ルーメン液体はジエチレングリコール(ジゴール)であった。

【0110】

ダイ温度および一定のコーティング流れを確実に保つ必要があった。使用に先立ってコーティング用ベッセルおよびルーメン用ベッセルを脱ガスすることによって、一定しない流れを減少させたり除いたりした。ダイ温度の維持が助力されるように、コーティング流体およびルーメン流体のために加熱されたラインを設けた。また、一定の品質を有する中空ポリ(エチレンクロロトリフルオロエチレン)繊維を製造するために適当な温度を維持することが必要であるので、更なる絶縁材を用いた。

【0111】

2つの異なる試験を行った(GTAコーティングの場合およびシトロフレックス2コーティングの場合)。比較のためにコーティングされていないサンプルを製造した。

【0112】

【表 4】

コーティングされたポリ(エチレン
クロロトリフルオロエチレン) 中空繊維膜の性能

パラメーター	コーティングなし	G T A コーティング	シトロフレックス 2 コーティング
% ポリ(エチレン クロロトリフル オロエチレン)	21	21	21
コーティング流れ (cc/min)	0	10	10
ルーメン流れ (cc/min)	5	5	5
透過性 (LMH @100kPa)	-	2294	-
バブルポイント (kPa)	-	490	-
破断伸び (%)	-	92.9	-
破断力 (N)	-	1.35	-
力／単位面積 (MPa)	-	4.6	-
繊維の外径／内径(μm)	856/469	766/461	-

【 0 1 1 3 】

サンプルの S E M から明らかなように、コーティングされてないサンプルは不浸透性のスキン部を有しており、従って、透過性が乏しいという結果となった。スキン部は、破断伸び (B E) および破断力 (B F) を人工的に増加させる効果を有しており、それゆえ、かかる試験については実施しなかった。

【 0 1 1 4 】

G T A でコーティングされたサンプルから得られる結果によって、破断伸びおよび破断強さが高いということと同様に、透過性が高いことが示された。或る場合、G T A でコーティングされたサンプルの断面の写真から、おそらくはドープの泡によって形成された幾つかの小さい「穴」が示された。

【 0 1 1 5 】

G T A サンプルに対するバブルポイントが高いことは、より大きい孔が少ないよりも、より小さい孔が多い方が速い流れとなることを示している。S E M において、シトロフレックス 2 でコーティングされた膜が好ましい孔構造を有していることを見ることができる。

【 0 1 1 6 】

表面のスキン部の密度を制御して、親水性がより高くなるような膜を製造するために、ドープにシリカを加えた。なお、シリカを加えることは、引き続いて、苛性アルカリ溶液を用いて、形成された膜マトリックスからシリカを浸出させることを意図している。

【 0 1 1 7 】

ポリ(エチレンクロロトリフルオロエチレン)膜混合物に対する添加剤として用いる親

水性シリカのアエロジル R 9 7 2 について試験を実施した。ドープは中空繊維膜になるように形成され、得られた中空繊維膜を水中で急冷した。

【 0 1 1 8 】

膜が一旦形成されると、その一部を、室温にて 1 4 時間、5 % の苛性アルカリ水溶液で浸出させた。

【 0 1 1 9 】

膜を形成した後、浸出に先立って、走査型電子顕微鏡を用いて膜を調べた。シートの上には完全な空隙部が存在し、スキン部が全くなく、構造は一般的に非常に優れているものであった。

【 0 1 2 0 】

シリカを加えることによって、多孔質の程度が大きい構造を有する親水性膜を製造した。

【 0 1 2 1 】

膜構造の空隙部を更に飛躍的に多くさせる場合、引き続いてサンプルを苛性ソーダ中に置いてシリカを浸出させる。浸出によって、集塊状構造からより伝統的なレース状またはスポンジ状態へと断面が変化した。苛性ソーダで浸出することによって、膜が良好な空隙構造となった。

【 0 1 2 2 】

TIPS ポリ (エチレンクロロトリフルオロエチレン) ポリマーを形成するのに最適なドープは、ポリマーに対して 1 0 ~ 5 0 重量 % のシリカが含まれることを要する。

【 0 1 2 3 】

かかるドープから、複数の中空繊維膜を製造した。濡れ特性が望ましくなっており、膜構造から極端に空隙部の多い表面を有することが示された。本発明では 3 ~ 6 % のシリカを用いたものの、本発明の概念から逸脱することなく、その量を大きく変えることができることを理解されよう。

【 0 1 2 4 】

膜からシリカを浸出させることによって、膜の所望の物理的特性を変え、中空膜の透過性および孔サイズの効果を増加させることができた。

【 0 1 2 5 】

浸出時間を長くすることは必ずしも必要ではない。しかし、長い浸出を最終的なモジュール製品の後処理として製造プロセスに組み込んでもよい。浸出プロセスは、いかなる時点でも実施することができるものの、できるだけ後の方で実施することが有利である。なぜなら、処理の間の繊維の表面への損傷が、浸出によって直されることになるからである (浸出によって膜の多孔性が物理的に増加する) 。

【 0 1 2 6 】

膜の SEM 分析によって、非対称性の程度が高いことが示された。非対称とは、中空繊維の一方の表面の孔が他方の表面の孔よりも大きくなるように、膜の断面を横切る孔サイズが漸次大きくなっているものと規定される。かかる場合、孔サイズは、外面 (孔サイズが最も小さく、非常に密な表面層が存在した) から内面 (孔は、外面よりも相当に大きかった) へと増加していることが判った。

【 0 1 2 7 】

シリカと同様に、浸出プロセスによって、他の官能性基を膜に導入することができ、例えば、官能性化学種を膜に付けるための基を形成するために、加水分解するエステルを導入することができる。

【 0 1 2 8 】

浸出プロセスでは、浸出後に膜の親水性特性が維持されるようになっている。また、理論通りになることを望むまでもなく、シリカ粒子はナノメートルのオーダーのサイズを有しており、その結果、シリカはポリマー溶液に均一に分散することになる。スピニング法でポリマーを沈降させる場合、ポリマー・マトリックス中に SiO₂ が或る程度封入されることになる。粒子の幾つか (またはシリカ粒子によって形成される集塊) は、沈降する

10

20

30

40

50

ポリマーによって全体的に封入される。そのような粒子の幾つかは、ポリマーに全く接着することがない一方（即ち、それらはポリマー・マトリックスの孔に存在する）、粒子の幾つかは、ポリマーによって部分的に封入されるので、粒子の一部が、「孔」または流体移動物に触れることになる。

【 0 1 2 9 】

これらの粒子が苛性アルカリと接触すると、アクセス可能な側から破壊され、そのように破壊された粒子部分が、存在するポリマー・マトリックスと接触した状態になるものと考えられている。シリカ粒子の残りの部分は、疎水性相互作用および/または機械的な固定によってポリマー・マトリックスにくっつくことになる。粒子壁の内側は、シリカにくっつくOH基から成るので親水性となっている。シリカは、他方の側の疎水性基と接続するので、シリカが更に溶解することはない。

10

【 0 1 3 0 】

従って、膜が苛性アルカリ溶液で処理される場合、封入されていない自由な SiO_2 が反応して可溶性珪酸ナトリウムが形成される一方、半分程曝されている粒子が部分的に反応し、親水性表面が形成される。なお、場合によっては粒子が完全に溶解してもよい。転相段階の間で形成されるポリマー・マトリックスの孔（依然 SiO_2 で充填されている）は、リーチングの間で洗浄され、空隙部が多い親水性膜が得られることになると考えられている。

【 0 1 3 1 】

3%アエロジルR972（ヒュームドシリカ）を含むポリ（エチレンクロロトリフルオロエチレン）膜を、TIPSプロセスによって製造した。プロセス・パラメーターを表5に示す。5重量%の苛性アルカリ水溶液にポリ（エチレンクロロトリフルオロエチレン）繊維のサンプルを入れて、膜からシリカを浸出させた。シトロフレックスでコーティングされたサンプルが、透過性の点で最も好ましい結果となり（11294LMH）、低いバブルポイント（110kPa）を有していた。GTAでコーティングされたサンプルは、バブルポイントの点で最も好ましい結果となった（150kPaのバブルポイントであった）。

20

【 0 1 3 2 】

【表 5】

シリカを有するコーティングされた膜

パラメーター	値			
溶媒	GTA			
コーティング	なし	GTA	ジゴール	シトロフレックス2
ルーメン	100% ジゴール			
ポリマー濃度	21%			
添加剤	GTAにスラリーとして供される(ドーブの) 3%アエロジルR972			
バレル温度	230°C			
溶媒 インゼクター	230°C			
流量	100cc/min			
スクリー速度	1250rpm			
ダイ温度	200°C			

10

20

【0133】

ドーブは、上述の試験で製造されたドーブと同様のものではあった。最も明らかな相違は不透明度の点であり、シリカを含んだドーブが白濁色であった。

【0134】

30

繊維は、約200 の温度においてダイから水の急冷部へと押し出された。エアギャップは約15mmであり、ルーメン液体はジエチレングリコール(ジゴール)であった。

【0135】

幾つかの異なるサンプルを得た。コーティングされてないサンプル、ならびにGTA、ジゴール(Digol)およびシトロフレックス2のコーティングが異なる2つの製造速度(30m/minおよび60m/min)でもって適用されたサンプルを用いた。製造パラメーターを表6に示す。

【0136】

【表 6】

シリカを有するコーティングされた膜

パラメーター	コーティングなし	GTA	ジゴール	シトロフレックス2
% ポリマー	21	21	21	21
% アエロジル R972	3	3	3	3
コーティング流れ (cc/min)	0	10	10	10
ルーメン流れ (cc/min)	5	5	5	5
透過性 (LMH @100kPa)	0	1354	1564	3296
バブルポイント (kPa)	0	238	>50	155
破断伸び (%)	-	118	52.3	71.1
破断力 (N)	-	1.81	1.30	0.86
力/単位面積 (MPa)	-	3.63	3.74	4.67
繊維の 外径/内径 (μm)	624/356	968/550	783/414	614/385

【 0 1 3 7 】

たとえシリカを含んでいてもコーティング剤が用いられない膜の表面形態は、シリカを含まずに形成された中空繊維と同様であることがSEMによって示された。GTA中空繊維膜およびシトロフレックス中空繊維膜の表面の外観は相互に同様であるものの、シトロフレックス・コーティングでは、より空隙部の多い表面が得られることになる。かかる空隙部は、透過性およびバブルポイントに影響を与えるものである。シトロフレックスによってコーティングされた繊維は、GTAでコーティングされたサンプルよりも、相当に低いバブルポイントを有しており、相当高い透過性を有している。GTAおよびシトロフレックスでコーティングされた膜であって、アエロジルを含む膜は、シリカを加えることなく製造された対応する中空繊維膜サンプルと略同等の透過性を有していた。

【 0 1 3 8 】

ジゴールでコーティングされたサンプルは、低いバブルポイントから示されるように、非常に粗くて一定していない表面を有している。

【 0 1 3 9 】

本明細書で記載されるサンプルの全ては、30 m/minの製造速度で得られた。しかしながら、サンプルの製造において、製造速度が30、60および100 m/minであっても、それによって大きな相違が見られることはなかった。

【 0 1 4 0 】

サンプルは、苛性ソーダ（水酸化ナトリウム）を使用することによって繊維から浸出され得るシリカを含んでいる。従って、流速およびバブルポイントに及ぼす効果は、コーティングされていないサンプル、GTAでコーティングされたサンプル、シトロフレックスでコーティングされたサンプルを室温（23℃）で5重量%の苛性アルカリ水溶液において浸出することによって決定される。ジゴール・サンプルは、その劣る特性ゆえ、かかる

プロセスでは省略した。結果を以下の表 7 に示し、表 7 の後に、浸出を行った繊維の S E M について説明を行う。

【 0 1 4 1 】

【表 7】

シリカを浸出させたポリ(エチレンクロロトリフルオロエチレン)
繊維の結果

パラメーター	コーティングなし	GTA	シトロフレックス 2
% ポリマー	21	21	21
% アエロジル R972	3	3	3
コーティング流れ (cc/min)	0	10	10
ルーメン流れ (cc/min)	5	5	5
透過性 (LMH @100kPa)	-	5867	11294
バブルポイント (kPa)	-	150	107
破断伸び (%)	-	115	81.0
破断力 (N)	-	1.67	0.98
力/単位面積 (MPa)	-	3.36	5.43
繊維の外径/内径 (μm)	624/356	968/550	614/385

【 0 1 4 2 】

後処理として浸出を行った繊維の S E M では、非常に興味深い構造が示されている。全ての繊維断面には非常に多い空隙部が存在し、コーティングされてないサンプルの場合、ある程度、非対称となっている。3 % のシリカの場合、浸出を 5 日間行ってもコーティングされていないサンプルの表面に孔ができなかったものの、ドープ混合物のシリカ含量がより多いものを組み込むことによってサンプル表面に孔を形成することが可能となる。繊維の表面は、浸出後で大きく変わることがないものの、繊維の多孔性およびバブルポイントが大きく変化している。

【 0 1 4 3 】

後処理として浸出が行われたシトロフレックスでコーティングされたサンプルでは、流れが約 3 5 0 % 増加したものの (3 2 9 6 L M H から 1 1 2 9 4 L M H に増加した)、繊維のバブルポイントは 3 1 % 低下した (1 5 4 k P a から 1 0 7 k P a に下がった)。このことは S E M と合致する。G T A サンプルも、かかる結果と一致していた。アエロジルを含むサンプル (前処理として浸出を行った) は、その高いバブルポイントが損なわれることになったものの (4 9 0 から 2 3 8 k P a に低下した)、シトロフレックス・サンプルで予期されたように、アエロジルが加えられることによって透過性は比較的变化しなかった。

【 0 1 4 4 】

しかしながら、後処理として浸出を行うことによって、流れが 3 2 0 % と大きく増加す

るものの(1354 LMHから5687 LMHまで増加した)、バブルポイントが37%と僅かに減少した(238 kPaから150 kPaまで減少した)。

【0145】

GTAでコーティングされたサンプルおよびシトロフレックスでコーティングされたサンプルに対する破断伸び(BE)および破断力(BF)の平均値は、室温にて5% NaOHで30~40時間浸出した後で変化することはなかった。このことは、ポリマーおよび得られる膜が、苛性アルカリの攻撃に対して良好な耐性を有することを示している。

【0146】

3%シリカの使用では、親水性膜を製造するには十分でなかった。しかしながら、3%シリカの使用によって、膜構造に空隙部が多くなって流れ易くなる。

10

【0147】

シリカ含量がより多い場合(約6%までのシリカ含量の場合)、流れおよびバブルポイントは、アエロジルが3%含まれる場合に達成される結果から大きく変わることはない。なぜなら、シリカの存在は、膜構造の変化を促すようなものであって、流れおよびバブルポイントの変化を促すようなものでないからである。

【0148】

限外濾過膜の特性を変える後処理剤を用いることは既知である。50重量%グリセロール水溶液中にヘイラー繊維を24時間浸す後処理を1つ実施した。以下の表8で示す結果には、グリセロールに浸すことを除いては同一のヘイラー繊維に対する比較例が示される。100 kPaで $138 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ の透過性を有する処理前の状態から、浸すことによって膜の透過性が大きく増加することが判った。

20

【0149】

【表 8】

グリセロールに浸した後の結果

パラメーター	ヘイラー 後処理なし	ヘイラー 50% グリセロール水溶液に 24 時間
溶媒	100% GTA	100% GTA
コーティング	100% GTA	100% GTA
% ポリマー	21	21
コーティング流れ (cc/min)	2.5	2.5
ルーメン流れ (cc/min)	5	5
引取速度 (m/min)	80	80
透過性 ($\text{Lm}^{-2}\text{h}^{-1}$) @100kpa	流れが生じなかった	138
ウォーターバブルポイント (kPa)	>660	>660
HFE バブルポイント (kPa)	-	200-250
破断伸び (%)	131	131
破断力 (N)	1.14	1.14
力/単位面積 (Mpa)	6.82	6.82
繊維の外径/内径	539/278	539/278

【0150】

膜合成法を製造レベルにまでスケールアップできるということは重要である。繊維の大量製造に用いられるプロセスは、小さいスケールでのみ操作できるものであってはならず、より典型的な製造フォーマット（かかる製造フォーマットでは、溶媒系、ダイ設計および他の製造パラメーターを再度最適化する必要がある）でスケールアップできる程に十分にしっかりとしたものでなければならない。

【0151】

TIPS プロセスを用いた P V D F 膜の商業的な製造で用いられるシステムに関して最初の試験を行った。主な違いは、急冷流体として水ではなく P E G 2 0 0 を使用したことである。製造パラメーターを以下の表 9 に示す。

【0152】

10

20

30

40

【表 9】

製造パラメーター

パラメーター	値
溶媒	シトロフレックス 2
コーティング	シトロフレックス 2
ルーメン	100% ジゴール
ポリマー 濃度	21%
バレル温度	230°C
溶媒インゼクター	230°C
流量	100cc/min
スクリー速度	250rpm
ダイ温度	230°C

10

20

【0153】

上述の試験の場合と同様に、押出されたものは、完全に光学的に透明であり均一なものであった。茎状の部分が長い（150 mm）繊維（シトロフレックス 2 でコーティングされた繊維）が、230 において、常套の TIPS ダイ構成を有するものから形成された。最終的には、急冷媒体として PEG 200 を用いることによって、繊維をガラスチューブ状にした。エアギャップは存在せず、ルーメン液体は、ジエチレングリコール（ジゴール）であった。

30

【0154】

かかる試験では、表 10 に示すような特性を有する繊維が製造された。

【0155】

【表 10】

シトロフレックス 2 でコーティングされた繊維

パラメーター	シトロフレックス 2 コーティング
% ポリマー	21
コーティング流れ (cc/min)	10
ルーメン流れ (cc/min)	5
透過性 (LMH @100kPa)	2596
バブルポイント (kPa)	400
破断伸び (%)	145.8
破断力 (N)	1.3
力／単位面積 (MPa)	8.38
繊維の外径／内径 (um)	626/439

【0156】

S E Mからは、繊維が僅かな非対称性を有すると共に一様な断面形態を有することが判った。表面には非常に粗い孔構造が存在し、スキン領域が存在することが明らかである。かかるスキン領域によって、高い破断伸び (B E) の説明がつく可能性がある。

【0157】

かかる試験では、異なる急冷液体を用いて、許容され得る構造を有する膜を製造することが可能であることが示された。このことは、ヘイラー・ドープが非常に曇り点に近いものなので、プロセスに適当な殆どの非溶媒を急冷流体として使用でき、それによって、僅かに異なる構造を得ることができることを示している。しかしながら、以下で説明するように、水 (考えられ得る最も安い非溶媒である) によって良好な構造が得られるならば、別の急冷媒体を使用する必要はない。

【0158】

第2試験は、図1bに示すような3ヘッド押出機を用いて同様ドープで実施した。ダイがステム形態を有する (または幹部を有する形態) 場合が特に好ましい。図1bにおいて、13はコーティング流体であり、12はポリマー溶液 (ドープ) であり、11はルーメン流体である。ステム部分はいずれの長さであってもかまわないものの、形成された繊維の表面が均等にコーティングされるように特に0.5 ~ 150 mmである。エアギャップ (ダイ端部と急冷部との間の距離) は、いずれの長さであってもかまわないものの、0 ~ 10 mmである場合が最も有利である。製造パラメーターを以下の表に示す。

【0159】

【表 1 1】

製造パラメーター

パラメーター	値
溶媒	GTA, シトロフレックス 2
コーティング	GTA, シトロフレックス 2
ルーメン	100% ジゴール
ポリマー 濃度	21%
バレル温度	230°C
溶媒インゼクター	230°C
流量	100cc/min
スクリー速度	250rpm
ダイ温度	230°C

【0160】

コーティング流体と形成された繊維との接触時間を減じるために、プレートが、茎状部を長くすることよりも優先的に選択された。これによって、プレートと非常に小さいエアギャップ（～5 mm）との合計長さが150 mmから5 mm以下となるので、コーティング接触時間をできる限り短くできる。その後、繊維は、水の急冷部へと直接的に入れられた。コーティング流体の温度および合計の接触時間は、繊維表面の構造に大きな影響を与える。

【0161】

繊維が、最初の製造試験と比べて異なる表面構造を有することがSEMによって示された。本試験では、ダイおよびコーティングの温度が極めて正確に制御された。第2試験のコーティング温度は、 230 ± 5 であって、最初の試験に対するコーティング温度よりも約100 高くなっている。このような違いによって、膜の表面構造に大きな影響が与えられる。

【0162】

2つの異なる製造速度（30 m/minおよび60 m/min）でGTAおよびシトロフレックス2がコーティングされた繊維を用いることによって、幾つかの異なるサンプルを得た。溶媒としてGTAを有するサンプルは、GTAコーティングを用いて得られ、同様に、溶媒としてシトロフレックス2を有するサンプルは、シトロフレックス2コーティングを用いて得られた。その結果を表12および図面に示している（膜の代表的な例を示している）。

【0163】

図2は、60 m/minの製造速度で製造され、7.5 cc/minの速度でシトロフレックスがコーティングされたヘイラー膜を示すSEMである。

【0164】

図3は、80m/minの製造速度で製造され、2.5cc/minの速度でGTAがコーティングされたヘイラー膜を示すSEMである。

【0165】

【表12】

コーティングされた膜の製造特性

パラメーター	シトロフレックス2					GTA				
%ポリマー	21					21				
コーティング 流れ (cc/min)	5	7.5	10	5	7.5	1	2	5	2.5	2.5
ルーメン流れ (cc/min)	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
引取速度 (m/min)	60	60	60	80	80	60	60	60	80	100
透過性 ($LM^{-2}H^{-1}$ @100kPa)	263 3	3515	3161	2366	309 0	38	19	64	-	57
バブルポイント (kPa)	250	350	400	350	350	>660	>660	>660	>660	>660
破断伸び (%)	66	53	29	42	57	185	184	168	131	132
破断力 (N)	0.9 6	0.84	0.71	0.74	0.6 9	1.36	1.26	1.45	1.14	1.26
力/単位面積 (MPa)	6.7 8	3.63	4.35	2.49	2.0 7	4.87	7.50	5.20	6.82	7.56
繊維の 外径/内径 (μm)	652/ 37 8	621/ 336	570/ 380	660/ 376	561/ 32 6	710/ 356	760/ 393	697/ 393	539/ 278	535/ 271

【0166】

最初の試験で得られた結果とは違って、GTAおよびシトロフレックスに起因して、それらでコーティングされた繊維の表面はもはや同様なものでない。かかる最初の試験と異なると、シトロフレックスのコーティングによって、空隙部がより少ない表面が得られる。これは、コーティング温度の増加に起因するものと考えられ得る。なぜなら、より高い温度では、シトロフレックス2およびGTAが、溶媒として、より攻撃的なものになるからである。シトロフレックスでは、沈降が最終的に生じて構造物が固化する前に、繊維の表面の幾らかが再溶解し始めるものと考えられる。

【0167】

膜の内部構造が影響を受けており、溶媒としてシトロフレックス2を内部に有する孔は、GTA溶媒を有する構造（かかる構造の孔は非常に小さくて密な状態となっている）よりも相当に粗な状態になっているものと考えられる。このことは、透過性およびバブルポイントに影響を及ぼすことになる。溶媒としてシトロフレックス2を有する繊維は、GTAでコーティングされたサンプルよりも相当に低いバブルポイントを有しているものの（250~400kPa）、GTAでコーティングされたサンプルよりも相当に高い透過性を有している（2500~3500LMH）。シトロフレックス繊維の表面が一定であるとする、バブルポイントが増加し、透過性が向上していることになる。

【 0 1 6 8 】

しかしながら、G T A サンプルは、いかなるコーティング流速であっても透過性を有している。全てのG T A サンプルは、ポロメーター（または気孔計）が測定できるバブルポイントよりも相当に高いウォーターバブルポイントを有していた（800～900 k P a の範囲であると見積もられる）。かかるサンプルは、溶媒／コーティングとしてシトロフレックス2を有するサンプルよりも明らかに非対称の程度が大きくなっているものと考えられる。

【 0 1 6 9 】

限外濾過の性能を調べるためにサンプルを試験した。最初の試験では、H F E バブルポイントが200～300 k P a であることが示された。このことは、U F 範囲付近の孔を有する膜であることを示している（U F 範囲に入っていない場合）。結果的に、イミュノガンマグロブリン（I G C、M W = 120 k D）を用いて、プロテイン保持率について1つのサンプルを試験した。試験されたサンプルは、1 c c / m i n にてG T A でコーティングされた第1サンプルであった。サンプルは、I G G の95%以上を保持し、98%の保持率を有する既知のU F 膜に近いものであった。

【 0 1 7 0 】

これらの繊維のサンプルは、U F 型膜で標準的に行われているように、グリセロールで処理しなかった。グリセロールは、膜を乾燥させるに際して非常に小さい孔が破壊されるのを防止するものである。試験されたU F と同様のサンプルの幾つかは、乾燥の前にグリセロールに浸けることによって、できる限り孔の破壊を防止した。これによって、膜の透過性が0から138 L M H にまで増加し、U F 試験の低い透過性が説明される。

【 0 1 7 1 】

【表13】

限外濾過膜結果

GTA 溶媒 / コーティング 1 cc/min		
サンプル	時間	LMH
エタノール	02:49:04	6.17
洗淨水	3:11:19.0	15.90
1	1:20:00.0	10.34
2	2:51:05.0	11.74
3	3:51:05.0	12.36

【 0 1 7 2 】

図4は、1 c c / m i n でG T A がコーティングされたヘイラー膜のプロテイン保持率を経時的に示している。

【 0 1 7 3 】

80 m / m i n および100 m / m i n（G T A）の製造速度におけるシトロフレックス2サンプルおよびG T A サンプルは、流れ表面構造の点で、対応する60 m / m i n サンプルとの相違が極僅かであり、B E（%）、B F または透過性には相違が見られなかった。

【0174】

ヘイラー繊維にコーティングとしてGTAを用いることによって、繊維表面の構造および多孔性が相当な程度で制御されることになる。より低いコーティング流速では、繊維が透過性に状態に維持されると共に、非対称性が増すものと考えられる一方、より高いコーティング流速では、空隙部が相当に多い表面が得られることになる。興味深いことに、 1 cc/min サンプルの透過性は、 5 cc/min サンプルの場合とそれほど大きく異なっていないものの、繊維表面の多孔性の程度が相当により低くなっているものと考えられる。このことは、内部孔サイズが非常に小さいことを示唆している。従って、表面の多孔性が正確に制御される場合、ポリマー濃度を減少させることができ、または溶媒としてシトロフレックス2を用いることができるので、透過性が増し、繊維の好ましいバブルポイント/保持特性が維持されることになる。

10

【0175】

フラットシート膜の形成

温度が制御される熱電対を有するガラス製反応ベッセルに、約 160 g の溶媒(GTAまたはシトロフレックス2)を入れた。連続的に攪拌して、溶媒を 230°C にまで加熱し、約 40 g のヘイラー901LCをベッセルに加えた。ポリマーは迅速に溶解した。溶解後、 $10\sim15$ 分間混合した後、ポリマー溶液のサンプルをフラスコから、 120°C に予熱されたガラスプレートに移した。ドープをガラス・バー付きのプレート(120°C に予熱されていた)に迅速に広げた。バーは、その端部の周囲に接着テープが巻き付けられており、それによって、ドープを延ばす際に一様な高さ(プレート上方の高さ)にされるので、一様な厚さのシートが得られた。キャストされた膜を迅速に冷却して固化させ、フラットな膜シートを得た。得られたフラットな膜シートは、エタノールで洗浄して空气中で乾燥させた。

20

【0176】

ウィルス保持に関する結果

ヘイラー中空繊維膜のサンプルは、本明細書で開示された方法で製造した。サンプルは、 0.3 ml/min のコーティング流速にて、 21% の濃度でヘイラー901LCを含むドープから製造した。コーティング、溶媒およびルーメンは、全てGTAであった。急冷は、 15°C で水を用いて行った。

【0177】

デキストラン(Dextran)保持:

長さが約 10 cm の繊維(3つまたは4つの繊維)を、ループ状に形成して、端部を切断してエポキシ接着剤で封止した。このように注封された繊維を通して 148 kd の分子量のデキストランを濾過した。フィードおよび濾液濃度は、HPLCを用いて測定し、繊維によって保持されたデキストランの割合(%)を計算した。その結果、デキストランの約 25% が保持されたことが判った。

30

【0178】

ウィルス保持

同様な方法で、長さが約 10 cm の繊維(3つまたは4つの繊維)を、ループ状に形成して、端部を切断してエポキシ接着剤で封止した。このように注封された繊維を通して、約 30000 ユニット/ ml のフィード濃度にてMS2型ウィルスの溶液を濾過した。ウィルスの保持率は、計算により 4.30 と決定された。典型的には、4よりも大きい値のウィルスの減少を有する膜が、限外膜であるとされている。

40

【0179】

透過性試験:

デキストランに対して使用されたのと同じバッチおよびウィルス保持率の試験から、繊維の透過性を決定した。「ポロメーター」で3つまたは4つのループ状の注封された繊維(10 cm)を用いて透過性を調べた。ポロメーターによって、繊維の外側から内側を通して繊維端部から出るように、 100 kPa の圧力で水を濾過することができた。 10 ml の水を通すのに要する時間を記録し、透過性($\text{L/m}^2 \cdot \text{時間}$)を計算するのに用いた

50

。本試験では、 $300 \text{ (L/m}^2 \cdot \text{時間)}$ と決定された。

【0180】

同一の条件下で製造されたヘイラー中空繊維膜の第2バッチで、デキストランおよびウイルスおよび透過性に関する試験を再度実施した。その結果、同様の結果が得られ、ヘイラーを使用して限外濾過および精密濾過膜を製造するに際して再現性の問題はないことが示唆された。

【0181】

ヘイラー自体、好ましいバブルポイントおよび上水透過性を有する特に好ましい膜を構成する。コーティングおよびシリカを加えることによって、膜の特性に別の次元が加えられることになる。

10

【0182】

以上、特定の態様を参照して本発明を説明してきたものの、本明細書で開示された概念は、開示された特定の態様にのみ限定されるものでないことを当業者は理解されよう。

【図面の簡単な説明】

【0183】

【図1a】図1aは、HF膜を製造するのに用いられるTIPSプロセスの概念図である。

【図1b】図1bは、HF膜を製造するのに用いられる別のTIPSプロセスの概念図である。

20

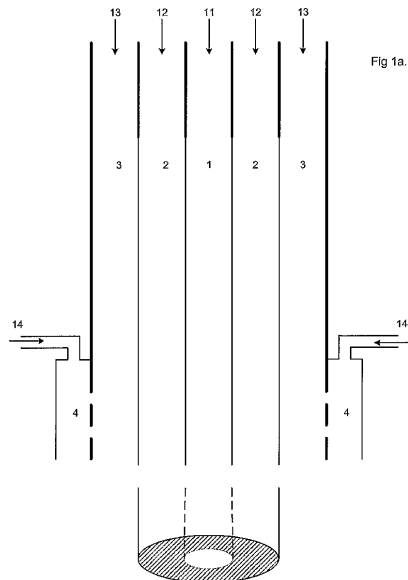
【図2】図2は、本発明の膜の走査型電子顕微鏡写真である。

【図3】図3は、本発明の膜の走査型電子顕微鏡写真である。

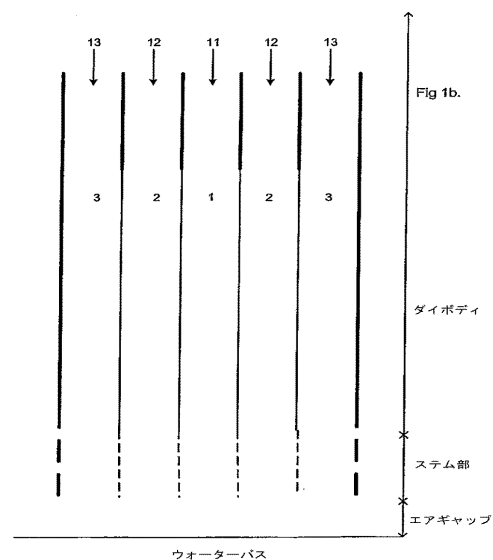
【図4】図4は、本発明の膜を用いたIGG濾過の結果を示している。

【図5】図5は、膜製造を要約したものである。

【図1a】

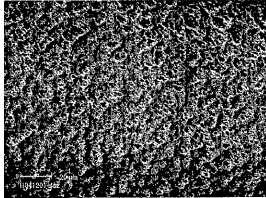
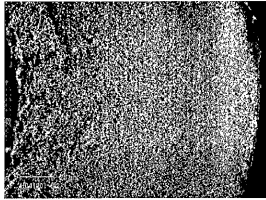


【図1b】



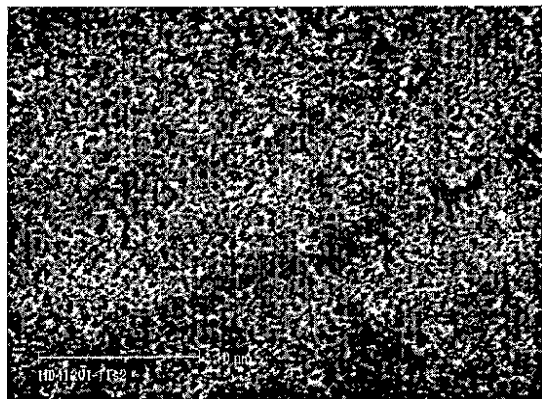
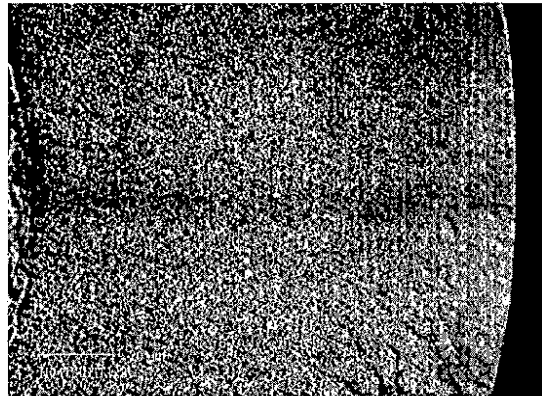
【 図 2 】

Fig. 2



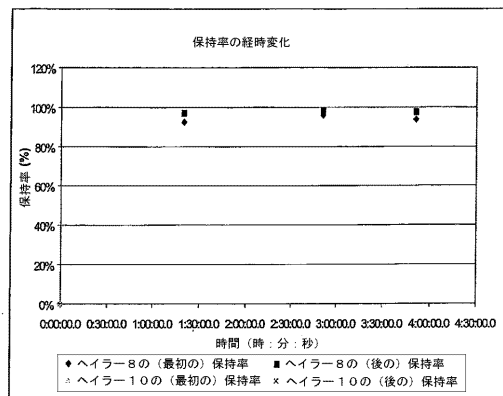
【 図 3 】

Fig. 3



【圖 4】

Fig 4.



【 図 5 】

% ポリマー	種類	トープ 濃度 (comp)	ルビノール 濃度 (comp)	着色 力 (comp)	コチニ ンガ量 (comp)	コチニ ンガ量 (min)	色当 生成 (min)	CO ID	WT (µm)	比	WtXO (JH)	透過性	98E BFN	BPNP	初力 (Nsp)		
1	21	GTA	22	ジエー	5	なし	質量	35	86	49	13.5	0.2	-	-	-		
2	21	GTA	22	ジエー	5	強い	GTA	10	76	41	15.5	0.2	234	92.9	1.35	493	4.6
3	21	GTA	22	ジエー	5	強い	GTA	10	77	41	147	0.19	2193	15.1	1.27	482	4.38
4	21	GTA	35	ジエー	5	強い	ジエー ブロック	10	94	45	23.5	0.26	-	-	-	-	-
5	21	GTA	22	ジエー	5	強い	ジエー ブロック	2	82	46	158	0.20	-	-	-	-	-

ハイラー試験のまとめ

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 8 L 27/12

(74)代理人 100107180

弁理士 玄番 佐奈恵

(72)発明者 ダニエル・マレット

オーストラリア 2 1 4 5 ニュー・サウス・ウェールズ州ウエストミード、アルフレッド・ストリート 1 2 番、ユニット 1 5 / 1 0

(72)発明者 ハイイツ・ヨアヒム・ムラー

オーストラリア 2 1 2 0 ニュー・サウス・ウェールズ州ソーンリー、ダートフォード・ロード 1 4 2 番

審査官 大島 忠宏

(56)参考文献 特開平 0 4 - 1 8 7 2 2 4 (J P , A)
特開昭 6 1 - 2 3 3 0 2 6 (J P , A)
特開昭 6 2 - 0 1 1 5 0 6 (J P , A)
特開 2 0 0 1 - 0 8 7 6 3 6 (J P , A)
特開平 0 6 - 1 4 2 4 6 8 (J P , A)
特表平 0 8 - 5 0 3 4 1 3 (J P , A)
国際公開第 0 0 / 0 0 9 5 9 7 (W O , A 1)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

B01D 71/32

B01D 69/06

B01D 69/08

C08J 9/26

C08L 27/12