

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2020-529304

(P2020-529304A)

(43) 公表日 令和2年10月8日(2020.10.8)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>B O 1 D 69/08 (2006.01)</b>	B O 1 D 69/08	4 D 0 0 6
<b>B O 1 D 69/10 (2006.01)</b>	B O 1 D 69/10	4 F 1 0 0
<b>B O 1 D 69/12 (2006.01)</b>	B O 1 D 69/12	
<b>B O 1 D 71/16 (2006.01)</b>	B O 1 D 71/16	
<b>B O 1 D 71/68 (2006.01)</b>	B O 1 D 71/68	
審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 22 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2019-566324 (P2019-566324)  
 (86) (22) 出願日 平成30年6月18日 (2018. 6. 18)  
 (85) 翻訳文提出日 令和1年11月29日 (2019. 11. 29)  
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2018/066130  
 (87) 国際公開番号 W02019/020278  
 (87) 国際公開日 平成31年1月31日 (2019. 1. 31)  
 (31) 優先権主張番号 17183511.9  
 (32) 優先日 平成29年7月27日 (2017. 7. 27)  
 (33) 優先権主張国・地域又は機関  
 欧州特許庁 (EP)

(71) 出願人 599036761  
 ヘルムホルツ-ツェントルム ゲーストハ  
 ハト ツェントルム フュアー マテリア  
 ル ウント キュステンフォルシュンク  
 ゲーエムペーハー  
 ドイツ連邦共和国 D-21502 ゲー  
 エストハフト マックス-プランク-シュ  
 トラーセ 1  
 (74) 代理人 100098394  
 弁理士 山川 茂樹  
 (74) 代理人 100064621  
 弁理士 山川 政樹

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 等孔性中空繊維複合膜を調製するための方法

## (57) 【要約】

本発明は、等孔性内側表皮および多孔性外側支持膜を有する被覆中空繊維膜、つまりインサイド-アウト型等孔性複合中空繊維膜、およびそのような膜を調製するための方法に関する。被覆中空繊維膜は、支持膜に囲まれた管腔を有する中空繊維支持膜を準備すること；ならびに、まず好適な溶媒中の少なくとも1つの両親媒性ブロックコポリマーのポリマー溶液を中空繊維支持膜の管腔にその内側表面に沿って通過させること、その後コアガス流を被覆中空繊維膜の管腔に圧送すること、および非溶媒（沈殿剤）を被覆中空繊維膜の管腔に通過させることによりその内側表面を被覆することを含む方法により調製される。1つまたは複数の溶媒を完全に除去するために、膜を、1～2日間水中で維持し、使用前に洗浄する。支持膜の多孔度を維持するため、被覆の前に、ブロックコポリマー溶液の浸潤を低減する膜前処理を行うことが有利である。

膜は、濾過モジュール、特に精密濾過モジュール、限外濾過モジュール、ナノ濾過モジュールに有用である。

【選択図】 図1

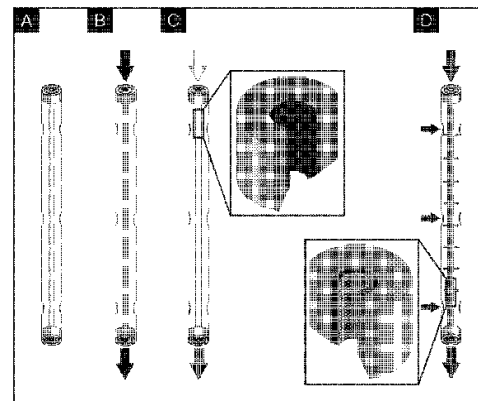


Fig. 1

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

等孔性内側表皮を有する被覆中空繊維膜を生産するための方法であって、支持膜に囲まれた管腔を有する中空繊維支持膜を準備すること；ならびに、まず好適な溶媒中の少なくとも 1 つの両親媒性ブロックコポリマーのポリマー溶液を、前記中空繊維支持膜の前記管腔にその内側表面に沿って通過させること、その後コアガス流を前記被覆中空繊維膜の前記管腔に圧送すること、および非溶媒（沈殿剤）を前記被覆中空繊維膜の前記管腔に通過させることによりその内側表面を被覆することを含む方法。

## 【請求項 2】

前記支持膜に囲まれた管腔を有する前記中空繊維支持膜は、酢酸セルロース（CA）膜、ポリエーテルスルホン（PES）膜、ポリエーテルイミド（PEI）膜、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）膜、ポリスルホン（PSf）膜、ポリアクリロニトリル（PAN）膜、ポリアミド - イミド（PAI）膜、変性酢酸セルロース（mCA）膜、変性ポリエーテルスルホン（mPES）膜、変性ポリエーテルイミド（mPEI）膜、変性ポリフッ化ビニリデン（mPVDF）膜、ポリスルホン（mPSf）膜、変性ポリアクリロニトリル（mPAN）膜、変性ポリアミド - イミド（mPAI）膜などからなる群から選択されるポリマー性材料；セラミック膜；および金属膜である、請求項 1 に記載の方法。

10

## 【請求項 3】

前記中空繊維支持膜は、0.2 から 3.0 mm までの範囲の内径を有する、請求項 1 または請求項 2 に記載の方法。

20

## 【請求項 4】

前記中空繊維支持膜は、5 cm から 80 cm までの長さを有する、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の方法。

## 【請求項 5】

前記等孔性内側表皮の製作に使用される前記少なくとも 1 つの両親媒性ブロックコポリマーは、ポリスチレン - ブロック - ポリ（4 - ビニルピリジン）（PS - b - P4VP）ブロックコポリマーである、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の方法。

## 【請求項 6】

前記ポリマー溶液は、少なくとも 1 つの金属塩または炭水化物をさらに含み、前記金属塩は、Mg、Ca、またはSrの有機塩である、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の方法。

30

## 【請求項 7】

前記コアガスは、圧縮空気、窒素、貴ガス、および / または二酸化炭素（CO<sub>2</sub>）から選択され、前記コアガスは、0.1 mL / 分 ~ 5 mL / 分の流速で、前記支持膜の前記管腔に圧送されるかまたは吸引される、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の方法。

## 【請求項 8】

前記非溶媒（沈殿剤）は、水、メタノール、エタノール、またはそれらの 2 つまたはそれよりも多くの混合物を含み、前記非溶媒は、0.1 mL / 分 ~ 5 mL / 分の流速で、前記支持膜の前記管腔に圧送されるかまたは吸引される、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の方法。

40

## 【請求項 9】

前記繊維を、水などの非溶媒で洗浄するステップをさらに含む、請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の方法。

## 【請求項 10】

被覆の前に、前記中空繊維支持膜は、支持膜用の非溶媒をその管腔に通過させることにより前処理され、前記非溶媒はジオキサンを含む、請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載の方法。

## 【請求項 11】

前記支持膜に囲まれた前記管腔は、多細孔性の三角ポリゴンまたは星形の管腔構造を有する、請求項 1 ~ 10 のいずれか一項に記載の方法。

50

## 【請求項 1 2】

最大細孔直径の最小細孔直径に対する比が 3 未満である等孔性内側表皮および外側多孔性支持膜を有する自己支持型被覆中空繊維複合膜であって、前記内側表皮は、少なくとも 1 つの両親媒性ブロックコポリマーでできており、外側多孔性支持膜は、酢酸セルロース (C A) 膜、ポリエーテルスルホン (P E S) 膜、ポリエーテルイミド (P E I) 膜、ポリフッ化ビニリデン (P V D F) 膜、ポリスルホン (P S f) 膜、ポリアクリロニトリル (P A N) 膜、ポリアミド - イミド (P A I) 膜、変性酢酸セルロース (m C A) 膜、変性ポリエーテルスルホン (m P E S) 膜、変性ポリエーテルイミド (m P E I) 膜、変性ポリフッ化ビニリデン (m P V D F) 膜、変性ポリスルホン (m P S f) 膜、変性ポリアクリロニトリル (m P A N) 膜、変性ポリアミド - イミド (m P A I) 膜などのポリマー ; セラミック膜 ; および金属膜でできている、自己支持型被覆中空繊維複合膜。

10

## 【請求項 1 3】

3 , 0 0 0 から 2 0 , 0 0 0 d m<sup>3</sup> / ( m<sup>2</sup> · h · M P a ) までの範囲のフラックスを示す、請求項 1 2 に記載の自己支持型被覆中空繊維膜。

## 【請求項 1 4】

導電性である、請求項 1 2 または 1 3 に記載の自己支持型被覆中空繊維膜。

## 【請求項 1 5】

請求項 1 ~ 1 1 のいずれか一項に記載の方法により調製される少なくとも 1 つの中空繊維膜を含む濾過モジュール。

## 【発明の詳細な説明】

20

## 【技術分野】

## 【0 0 0 1】

本発明は、等孔性内側表皮および多孔性外側支持膜を有する被覆中空繊維膜、つまりインサイド - アウト型等孔性複合中空繊維膜、およびそのような膜を調製するための方法に関する。

## 【0 0 0 2】

本発明は、濾過のための、特に精密濾過、限外濾過、ナノ濾過、および / または逆浸透などのための、特に限外濾過のための、本発明による被覆中空繊維膜の使用にさらに関する。

## 【背景技術】

30

## 【0 0 0 3】

膜分離は、食品技術、バイオテクノロジー、および医薬品産業において、流体、例えば、ガス流または液体流の機械的分離に広く使用されている。

## 【0 0 0 4】

中空繊維構造を有する分離膜を使用した膜分離技術は、浄水ならびに汚水および廃水処理に適用されている。その生産に使用される材料に応じて、特に水処理に有用な膜は、以下のカテゴリー : ポリマー膜、セラミック膜、および金属膜に分類することができる。そのような膜は、精密濾過 (M F)、限外濾過 (U F)、ナノ濾過 (N F)、および逆浸透 (R O) に使用される。限外濾過膜は、低分子およびイオンの透過を可能にするが、高分子ポリマー粒子または細菌およびウイルスの除去を可能にし、使用の要件に応じて様々であり得る。限外濾過膜は、通常、0 . 0 1 から 0 . 1 μ m までの範囲の細孔サイズを有する。そのような特徴を有する限外濾過膜は、幅広い応用範囲を有するが、プロセス水または超純水の前処理、再利用、汚水、および排水処理、ならびに浄水にとって特に興味深い。また、排水処理では、膜技術が、ますます重要になりつつある。限外濾過または精密濾過の支援により、粒子、コロイド、および巨大分子を除去することが可能であり、それにより廃水を殺菌することができる。

40

## 【0 0 0 5】

そのような膜は、上部に多孔性分離層を有し、その細孔のサイズおよびサイズ分布 (規則性) が、濾過選択性を決定する。

## 【0 0 0 6】

50

公開カナダ特許出願第2,886,437号A1には、等孔性外側表皮、多孔性内側表皮、およびスポンジ様内側構造を有する中空繊維ポリマー膜を生産するための方法が開示されている。CA2,886,437A1に記載されている方法は、適切な溶媒中の少なくとも1つの両親媒性ブロックコポリマーのポリマー溶液を準備すること、ポリマー溶液を紡糸口金の環状ダイから押し出しつつ、同時に水性コア液を、環状ダイに囲まれたオリフィスから空気中へと、引き続き沈殿浴内へと押し出し、紡糸溶液を沈殿させて、中空繊維を形成することを含む。CA2,886,437A1に記載されている方法は、等孔性外側表皮を有する優れた中空繊維ポリマー膜を生産する。

【0007】

分離中、流体流動は中空繊維ポリマー膜の外部に沿って通過し、透過流動は中空繊維ポリマー膜の内部から収集される。このアウトサイド-イン型分離は、濃度分極および膜汚損を制御することが困難であることを含む、幾つかの理由で望ましくない。

【0008】

したがって、多くの場合、反対の濾過方向が望ましい。これは、選択表面の保護、濾過中の管腔側での材料給送のより良好な分布、ならびに処理および維持の容易さのためである。例えば、逆流洗浄または順方向エアレーションにより等孔性内側表皮を有する膜を洗浄にすることがより容易になり、それにより、全体的な汚損ならびに細菌および他の汚損物質による閉塞は、等孔性外側表皮を有する中空繊維ポリマー膜と比較して、低減させることができる。

【0009】

欧州特許出願第3,147,024号A1には、等孔性内側表皮および多孔性外側表皮を有する新規構造を有する中空繊維ポリマー膜、ならびにそれを生産するための新規方法が開示されている。EP3,147,024A1に記載されている方法は、溶媒または溶媒混合物中の少なくとも1つの両親媒性ブロックコポリマーのポリマー溶液を準備すること、ポリマー溶液を紡糸口金の第1の環状ダイから押し出しつつ、同時にコアガス流を、第1のダイに囲まれた少なくとも1つのオリフィスから通過させること、および少なくとも1つの沈殿剤を含むシース液を、第1の環状ダイに囲まれた第2のダイから空気中へと、引き続き水性沈殿浴内へと押し出すことを含む。紡糸溶液を沈殿浴で沈殿させて、等孔性内側表皮および多孔性外側表皮を有する中空繊維ポリマー膜を形成する。

【0010】

分離中、流体流動は、中空繊維ポリマー膜の内部に沿って通過し、透過流動は、繊維の外部から取り出される。これは複雑性がより低い。

【0011】

CA2,886,437およびEP3,147,024A1の両方によると、ブロックコポリマーの自己集合および非溶媒誘起相分離(NIPS)により、非溶媒がポリマー溶液と接触する場所と反対側の部位に等孔性表皮が形成される。CA2,886,437およびEP3,147,024A1では、両方とも、中空繊維膜は、全体がブロックコポリマーにより形成されている。しかしながら、紡糸プロセスでは、高度に濃縮されたブロックコポリマー溶液が必要であり、紡糸プロセスCA2,886,437およびEP3,147,024A1による等孔性中空繊維の生産は、比較的高価である。ブロックコポリマー溶液の紡糸は、押し出し中にポリマー鎖が高度に絡み合うため、比較的少数の貫通孔を有する膜部分構造をもたらす。この多孔性がより低い部分構造は、水透過性を減少させる。さらに、紡糸プロセスは、膜に必要とされる機械的強度を提供しないことが多い。したがって、可撓性などの高い機械的強度を有し、高価なブロックコポリマーの含有量がより低い、等孔性内側表皮および多孔性外側表皮を有する中空繊維膜を提供することが望ましいだろう。

【0012】

被覆は、フラットシート膜でのブロックコポリマー消費を低減させることが実証されている戦略であるが、中空繊維の内側表面に等孔性表面層を形成することは困難であることが判明した。浸漬被覆または噴霧被覆は、典型的には、特に等孔性構造形成の機序が複雑

10

20

30

40

50

であるため、フラットシート膜に、または中空繊維膜の外側表面にしか施すことができない。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0013】

したがって、本発明の目的は、等孔性内側表皮を有し、向上された可撓性などの高い機械的強度を有し、ブロックコポリマーの含有量がより低い中空繊維複合膜、ならびにその生産方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0014】

上記の目的は、等孔性内側表皮を有する被覆中空繊維膜を生産するための方法であって、支持膜に囲まれた管腔を有する中空繊維支持膜を準備すること；ならびに、まず好適な溶媒中の少なくとも1つの両親媒性ブロックコポリマーのポリマー溶液を中空繊維支持膜の管腔にその内側表面に沿って通過させること、その後コアガス流を被覆中空繊維膜の管腔に圧送すること、および非溶媒（沈殿剤）を被覆中空繊維膜の管腔に通過させることにより、その内側表面を被覆することを含む方法により達成される。

【0015】

本発明による膜は、自己支持型であり、等孔性内側表皮、多孔性外側表皮、およびスポンジ様内側構造を有する。内側表皮は、典型的には、被覆中空繊維膜の外側表皮とは異なる材料でできている。

【図面の簡単な説明】

【0016】

【図1】本発明による方法の模式図であり、中空繊維支持膜は、好ましくは上部から底部へと被覆される。

【図2】本発明による方法の模式図であり、中空繊維支持膜は、好ましくは底部から上部へと被覆される。

【図3a】PEI支持膜の断面のSEMを示す図であり、ジオキサン中1.5重量% PS<sub>79</sub>-b-P4VP<sub>21</sub><sup>70k</sup>で上部から底部に被覆されており、 $Q_{diox} = 0.2 \text{ mL / 分}$ ； $Q_p = 0.2 \text{ mL / 分}$ ； $Q_{CO_2} = 0.2 \text{ mL / 分}$ ； $Q_w = 0.5 \text{ mL / 分}$ ； $T_{diox} = 10 \text{ 秒}$ ； $T_p = 15 \text{ 秒}$ ； $T_{CO_2} = 15 \text{ 秒}$ である。

【図3b】図3aの被覆膜の内側表面付近の断面を示す図である。被覆厚は、約13 μmである。

【図3c】図3aの被覆膜の内側表面の、上方から見た形態学的特徴を示す図である。

【図4a】PES支持膜の断面のSEMを示す図であり、ジオキサン中1.5重量% PS<sub>79</sub>-b-P4VP<sub>21</sub><sup>70k</sup>で上部から底部に被覆されており、 $Q_{diox} = 1.0 \text{ mL / 分}$ ； $Q_p = 1.0 \text{ mL / 分}$ ； $Q_{CO_2} = 1.0 \text{ mL / 分}$ ； $Q_w = 1.0 \text{ mL / 分}$ ； $T_{diox} = 15 \text{ 秒}$ ； $T_p = 25 \text{ 秒}$ ； $T_{CO_2} = 15 \text{ 秒}$ である。

【図4b】図4aの被覆膜の内側表面付近の断面を示す図である。被覆厚は、約5 μmである。

【図4c】図4aの被覆膜の内側表面の、上方から見た形態学的特徴を示す図である。

【図5a】mPES支持膜（市販）の断面のSEMを示す図であり、ジオキサン中2重量% PS<sub>79</sub>-b-P4VP<sub>21</sub><sup>70k</sup>および1重量% MgAcで上部から底部に被覆されており、 $Q_p = 1.0 \text{ mL / 分}$ ； $Q_{N_2} = 0.5 \text{ mL / 分}$ ； $Q_w = 0.5 \text{ mL / 分}$ ； $T_p = 5 \text{ 秒}$ ； $T_{N_2} = 5 \text{ 秒}$ である。

【図5b】図5aの被覆膜の内側表面付近の断面を示す図である。被覆厚は、約3 μmである。

【図5c】図5aの被覆膜の内側表面の断面の形態学的特徴を示す図である。

【図5d】図5aの被覆膜の内側表面の、上方から見た形態学的特徴を示す図である。

【図6a】mPES支持膜（市販）の断面のSEMを示す図であり、ジオキサン中2重量% PS<sub>82.7</sub>-b-P4VP<sub>17.3</sub><sup>168k</sup>および1重量% MgAcで底部から上部に被覆されて

10

20

30

40

50

おり、 $Q_p = 1.0 \text{ mL / 分}$ ； $Q_{N_2} = 0.5 \text{ mL / 分}$ ； $Q_w = 0.5 \text{ mL / 分}$ ； $T_p = 10$  秒； $T_{N_2} = 20$  秒である。

【図 6 b】図 6 a の被覆膜の内側表面付近の断面を示す図である。被覆厚は、約  $3 \mu\text{m}$  である。

【図 6 c】図 6 a の被覆膜の内側表面の断面の形態学的特徴を示す図である。

【図 6 d】図 6 a の被覆膜の内側表面の上方から見た形態学的特徴を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0017】

ブロックコポリマーの等孔性内側表皮で被覆しようとする管腔を有する中空繊維支持膜は、好ましくは、酢酸セルロース (CA) 膜、ポリエーテルスルホン (PES) 膜、ポリエーテルイミド (PEI) 膜、ポリフッ化ビニリデン (PVDF) 膜、ポリスルホン (PSf) 膜、ポリアクリロニトリル (PAN) 膜、ポリアミド - イミド (PAI) 膜、変性酢酸セルロース (mCA) 膜、変性ポリエーテルスルホン (mPES) 膜、変性ポリエーテルイミド (mPEI) 膜、変性ポリフッ化ビニリデン (mPVDF) 膜、変性ポリスルホン (mPSf) 膜、変性ポリアクリロニトリル (mPAN) 膜、変性ポリアミド - イミド (mPAI) 膜などのポリマー性膜である。あるいは、管腔を有する中空繊維支持膜は、セラミック膜または金属膜であってもよい。

10

【0018】

中空繊維支持膜は、好ましくは、 $0.2$  から  $3.0 \text{ mm}$  まで、好ましくは  $0.5$  から  $1.5 \text{ mm}$  までの範囲の直径を有していてもよく、中空繊維支持膜の管腔は、好ましくは、 $0.1$  から  $2.5 \text{ mm}$  まで、好ましくは  $0.3$  から  $1.49 \text{ mm}$  までの直径を有していてもよい。中空繊維支持膜の長さは、数センチメートルから数メートルまでであってもよい。しかしながら、好ましくは、中空繊維支持膜は、 $5$  から  $50 \text{ cm}$  まで、より好ましくは  $10$  から  $25 \text{ cm}$  までの長さを有する。好ましくは、中空繊維支持膜は、電子顕微鏡法により決定して、 $20 \text{ nm}$  から  $20 \mu\text{m}$  まで、より好ましくは  $50 \text{ nm}$  から  $1 \mu\text{m}$  までの細孔サイズ中央値を有する。しかしながら、多数の応用では、中空繊維支持膜の細孔サイズは重要ではない。

20

【0019】

被覆中空繊維膜の等孔性内側表皮の製作に使用される少なくとも 1 つの両親媒性ブロックコポリマーは、EP3, 147, 024 A1 で使用されているものと同じであってもよい。この文献は、全体が参照により本明細書に組み込まれる。被覆中空繊維膜の等孔性内側表皮の製作に有用なさらなる両親媒性ブロックコポリマーは、S. Saleem ら、「Block Copolymer Membranes from Polystyrene-b-poly(solketal methacrylate) (PS-b-PSMA) and Amphiphilic Polystyrene-b-poly(glycerol methacrylate) (PS-b-PGMA)」、Polymer 2017 年、9 巻 (6 号)、216 頁に開示されているものである。この文献は、全体が参照により本明細書に組み込まれる。

30

【0020】

EP3, 147, 024 A1 および S. Saleem らに開示されている両親媒性ブロックの他、好ましい細孔形成ポリマーブロックは、ポリ (N, N - ジメチルアクリルアミド) (PDMA)、ポリ (アクリル酸)、ポリ (グルタミン酸) (PGA)、ポリ - - グルタミン酸 ( - PGA)、ポリアスパラギン酸 (ポリアミノ酸)、ポリ (エチレンオキシド) (PEO)、ポリ [ (アリルグリシジルエーテル) - co - (エチレンオキシド) ]、ポリ (2 - アクリルアミド - エタン - 1, 1 - ジスフロン酸 (disulfonic acid))、ポリ (グリセリルメタクリレート) (PGMA)、ポリ (2 - エチルヘキシルメタクリレート) (PEHMA)、ポリ (4 - ブチルトリ - フェニルアミン)、ポリ (トリフェニルアミン)、ポリフェニルアラニン、ポリ (N - イソプロピルアクリルアミド (PNIPAM))、ポリ (N, N - ジメチルアミノエチルメタクリレート (PDMAEMA))、ポリ (ポリ (エチレングリコール) メチルエーテルメタクリレート) (P (PEGMA))

40

50

から選択される。

【0021】

被覆中空繊維膜の等孔性内側表皮の製作に有用なさらなる両親媒性ブロックコポリマーは、ポリスチレン - b - ポリ(ソルケタールメタクリレート) (PS - b - PSMA)、ポリスチレン - b - ポリ(グルセリルメタクリレート) (PS - b - PGMA)、ポリスチレン - b - ポリ(2 - エチルヘキシルメタクリレート) (PS - b - PEHMA)、ポリ(グルタミン酸) - b - ポリフェニルアラニン、ポリスチレン - b - ポリ[(アリルグリシジルエーテル) - co - (エチレンオキシド)] (PS - b - P(AGE - co - EO))、ポリスチレン - b - ポリ(N - イソプロピルアクリルアミド) (PS - PNIPAM)、ポリ(エチレンオキシド) - b - ポリ(N, N - ジメチルアミノエチルメタクリレート) (PEO - b - PDMAEMA)、ポリスチレン - b - ポリ(エチレンオキシド) (PS - b - PEO)、ポリブタジエン - b - ポリ(2 - ビニルピリジン) (PB - b - P2VP)、ポリ(エチレンオキシド) - b - ポリ(N, N - ジメチルアミノエチルメタクリレート) (PEO - b - PDMAEMA)、ポリブタジエン - b - ポリ(N, N - ジメチルアミノエチルメタクリレート) (PB - b - PDMAEMA)、ポリスチレン - b - ポリ(2 - (ジメチルアミノ)エチルメタクリレート)、ポリ(スチレン - co - イソブレン) - b - ポリ(N, N - ジメチルアミノエチルメタクリレート) (P(S - co - I) - b - PDMAEMA)などのジブロック共重合体；ポリスチレン - b - ポリ(2 - ビニルピリジン) - b - ポリ(エチレンオキシド) (PS - b - P2VP - b - PEO)、ポリイソブレン - b - ポリスチレン - b - ポリ(2 - ビニルピリジン) (PI - b - PS - b - P2VP)、ポリイソブレン - b - ポリスチレン - b - ポリ(N, N - ジメチルアクリル - アミド) (PI - b - PS - b - PDMA)、ポリスチレン - b - ポリイソブレン - b - ポリ - ラクチド (PS - b - PI - b - PLA)、ポリイソブレン - b - ポリスチレン - b - ポリ(2 - アクリルアミド - エタン - 1, 1 - ジスフロノ酸) (PI - b - PS - b - PADS A)、ポリイソブレン - b - ポリスチレン - b - ポリ(アクリル酸) (PI - b - PS - b - PAA)、ポリスチレン - b - ポリ(N - イソプロピルアクリルアミド) - b - ポリスチレン (PS - b - PNIPAM - b - PS)、ポリ(ポリ(エチレングリコール)メチルエーテルメタクリレート) - b - ポリスチレン - b - ポリ(ポリ(エチレングリコール)メチルエーテルメタクリレート) (P(PEGMA)) - b - PS - b - P(PEGMA)、ポリ(N, N - ジメチルアミノエチルメタクリレート) - b - ポリ(エチレンオキシド - b - ポリ(N, N - ジメチルアミノエチルメタクリレート) (PDMAEMA - b - PEO - b - PDMAEMA)、ポリ(2 - (2 - グアニジノエトキシ)エチルメタクリレート) - b - PEO - b - ポリ(2 - (2 - グアニジノエトキシ) - エチルメタクリレート (PGn - b - PEO - b - PGn)、ポリイソブレン - b - ポリスチレン - b - ポリ(4 - ビニルピリジン) (PI - b - PS - b - P4VP)、ポリ(イソブレン - b - スチレン - b - (4 - ビニルピリジン)) P(I - b - S - b - 4VP)、ポリスチレン - b - ポリブタジエン - b - ポリ(tert - ブチルメタクリレート) (PS - b - PB - b - PTMA)、ポリスチレン - b - ポリ(4 - ビニルピリジン) - b - ポリ(プロピレンスルフィド) (PS - b - P4VP - b - PPS)などのトリブロックコポリマーおよびトリブロックターポリマー；ならびにまた、ポリスチレン - b - ポリイソブレン - b - ポリ - (エチレンオキシド) - b - ポリスチレン (PS - b - PI - b - PEO - b - PS') およびポリスチレン - b - ポリイソブレン - b - ポリラクチド - b - ポリスチレン (PS - b - PI - b - PLA - b - PS')などのテトラブロックターポリマーなどから選択される。

【0022】

被覆中空繊維膜の等孔性内側表皮の製作の好ましい星形トリブロックターポリマー (terpolymer) は、ポリスチレン - b - ポリ(2 - ビニルピリジン)<sub>3</sub> (PS - b - P2VP)<sub>3</sub>、ポリスチレン - b - ポリ(2 - ビニルピリジン) - b - ポリエチレンオキシド)<sub>3</sub> (PS - b - P2VP - b - PEO)<sub>3</sub>、およびポリスチレン - b - ポリ(2 - ビニルピリジン) - b - ビス - ポリエチレンオキシド)<sub>3</sub> (PS - b - P2VP - b - (PEO)<sub>2</sub>)

3である。

【0023】

被覆中空繊維膜の等孔性内側表皮の製作に最も好ましいポリマーは、ポリスチレン-ブロック-ポリ(4-ビニルピリジン)(PS-b-P4VP)ブロックコポリマーである。好ましくは、スチレンモノマー成分は、ポリマーの75~85重量%で存在し、4-ビニルピリジン成分は、ポリマーの15~25重量%で存在する。最も好ましくは、ポリマーは、50~300kg/molの分子量を有する。

【0024】

ポリマーは、好ましくは、1重量%~10重量%、より好ましくは1重量%~5重量%、および最も好ましくはポリマー溶液のおよそ2重量%などのポリマー溶液の1重量%~3重量%の重量パーセントを占める。

10

【0025】

幾つかの溶媒が、ポリマー溶液の調製に好適である。好ましい溶媒としては、ジエチルエーテル、N,N-ジメチルホルムアミド(DMF)、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、アセトニトリル、ジオキサン、アセトン、テトラヒドロフラン(THF)、およびそれらの混合物が挙げられる。より好ましい溶媒としては、ジオキサン/THF、ジオキサン/DMF、ジオキサン/DMF/THF、またはジオキサン/DMF/アセトンなどの溶媒混合物が挙げられる。最も好ましくは、溶媒は、ジオキサンまたはジオキサンを含む混合物である。

【0026】

好ましくは、ポリマー溶液は、0.1mL/分~5mL/分、好ましくは0.2mL/分~1.0mL/分の流速で、支持膜の管腔に圧送されるかまたは吸引される。

20

【0027】

本発明のさらに好ましい実施形態によると、ポリマー溶液は、少なくとも1つの金属塩を含む。好ましくは、金属は、Mg、Ca、またはSrなどの、元素の周期系の第二典型族(second main group)の元素から、またはFeなどの非毒性の遷移金属から選択される。より好ましくは、塩は、Mg、Ca、またはSrの有機塩であり、最も好ましくは、酢酸マグネシウムである。周期系の第二典型族の金属は、生体適合性であり、生物学的応用を有する被覆中空繊維膜に好ましい。相分離における塩の支援効果は、金属塩が、沈殿剤誘起相分離に肯定的な影響を及ぼす、部分的に荷電されたポリ電解ミセルコアの形成に結び付くという点で、恐らくは説明することができる。

30

【0028】

またさらなる好ましい実施形態によると、ポリマー溶液は、少なくとも1つの炭水化物、多官能性フェノール、および/または多官能性有機酸を含む。好ましい炭水化物としては、サッカロース、D(+)-グルコース、D(-)-フルクトース、および/またはシクロデキストリン、特に $\alpha$ -シクロデキストリンが挙げられる。本発明に使用される炭水化物は、転相中の等孔性分離活性表面の安定化に結び付く。相分離における少なくとも1つの炭水化物の支援効果は、炭水化物が、ブロックコポリマーの親水性ブロックと水素結合を形成するという点で、恐らくは説明することができる。

【0029】

また、ブロックコポリマー溶液は、溶液の粘性を増加させるために、およびブロックコポリマー濃度の全体的な所要量を低減するために、ポリエチレングリコール(PEG)、ポリビニルピロリドン(PVP)グリセロール、 $\epsilon$ -ブチロラクトン(GBL)などの任意の非溶媒を含んでいてもよい。

40

【0030】

コアガスは、膜のポリマーと反応しない任意のガスから選択することができる。好ましくは、コアガスは、圧縮空気、窒素( $N_2$ )、アルゴンもしくはヘリウムなどの貴ガス、および/または二酸化炭素( $CO_2$ )から選択され、最も好ましくは、コアガスは窒素である。好ましくは、コアガスは、支持繊維の管腔容積に応じて、0.1mL/分~5mL/分、好ましくは0.2mL/分~1.0mL/分の流速で、支持膜の管腔に圧送されるか

50



または吸引される。

【0031】

好ましくは、非溶媒（沈殿剤）は、ジエチルエーテルの任意の1つまたは複数と混合されている、より好ましくは、ポリエチレングリコール（PEG）、ポリビニルピロリドン（PVP）、またはグリセロールなどの少なくとも1つの細孔形成物質と混合されている、水、メタノール、エタノール、またはそれらの2つまたはそれよりも多くの混合物を含む。最も好ましくは、沈殿浴は、水およびグリセロールの混合物を含むかまたは構成されている。最も好ましくは、非溶媒（沈殿剤）は、水である。好ましくは、非溶媒は、0.1 mL / 分 ~ 5 mL / 分、好ましくは0.2 mL / 分 ~ 1.0 mL / 分の流速で、支持膜の管腔に圧送されるかまたは吸引される。

10

【0032】

このようにして得られた被覆中空繊維膜は、好ましくは、使用前に水を使用して洗浄される。

【0033】

また、中空繊維支持膜は、このましくは、支持膜用の非溶媒をその管腔に通過させることにより前処理され、支持膜用の非溶媒は、好ましくは、ジオキサンまたはジオキサン / アセトンなどのブロックコポリマー溶液と良好な混和性を示す。この前処理は、希釈ブロックコポリマー溶液の浸潤を低減させることが意図されている。支持膜の最上部内側表皮を被膜するためにポリマー溶液を通過させている際に、浸潤が起これば、支持膜の多孔度が減少する。

20

中空繊維支持膜の内側表面または管腔は、好ましくは、上部から底部へとまたは底部から上部へと被覆されるが、上部から底部への被覆が好ましい。本発明による方法は、下記に示されているような有利な特徴を有する被覆中空繊維複合膜の達成を可能にする。

【0034】

本発明による等孔性内側表皮および外側多孔性支持膜を有する自己支持型中空繊維複合膜は、好ましくは、少なくとも1つの両親媒性ブロックコポリマーの内側表皮を有し、外側多孔性支持膜は、好ましくは、酢酸セルロース（CA）膜、ポリエーテルスルホン（PES）膜、ポリエーテルイミド（PEI）膜、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）膜、ポリスルホン（PSf）膜、ポリアクリロニトリル（PAN）膜、ポリアミド - イミド（PAI）膜、変性酢酸セルロース（mCA）膜、変性ポリエーテルスルホン（mPES）膜、変性ポリエーテルイミド（mPEI）膜、変性ポリフッ化ビニリデン（mPVDF）膜、変性ポリスルホン（mPSf）膜、変性ポリアクリロニトリル（mPAN）膜、変性ポリアミド - イミド（mPAI）膜などからなる群から選択されるポリマー材料；セラミック膜；および金属膜である。内側表皮の細孔サイズは、外側多孔性支持膜の細孔サイズよりも小さい。分離活性内側表皮のアイソポア（isopore）は、最大細孔直径の最小細孔直径に対する比（細孔サイズ分散度）が、好ましくは、10未満、より好ましくは5未満、最も好ましくは3未満であり、好ましくは、細孔サイズ中央値は、1 nmから70 nmまで、好ましくは2 nmから40 nmまで、より好ましくは10から30 nmまでの範囲である。

30

【0035】

1つまたは複数の溶媒を完全に除去するために、膜を、1 ~ 2日間水中で維持し、使用前に洗浄してもよい。

40

本発明による被覆中空繊維複合膜は、 $3000 \sim 20000 \text{ dm}^3 / (\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{MPa})$ などの、 $1000$ から $30,000 \text{ dm}^3 / (\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{MPa})$ までのフラックスを示してもよい。このフラックスでは、本発明による被覆中空繊維膜は、依然として高選択率を維持する。

【0036】

また、本提案の被覆方法は、多細孔膜の等孔性表面の調製に適用することができ、管腔は、分離のための表面積を増加させるために、三角形ポリゴンまたは星形など、さまざまな構造上の形状を有する。本プロセスは、中空繊維支持膜の束と一緒に被覆する能力を有

50

する。また、導電性の等孔性複合中空繊維膜を生産するために、2つの対極電解質を支持膜および被覆溶液に添加することができる。

【0037】

両側に等孔性表面を有する膜は、例えば、バイオプロセスでの応用に有益であり得る。その場合は、インサイド-アウト型等孔性複合中空繊維の外側表面も被覆してもよく、それにより等孔性内側および外側表面を有する膜がもたらされることになる。外側表面の被覆は、Y. Liuら、「Fabrication of a Novel PS4VP/PVDF Dual-layer Hollow Fiber Ultrafiltration Membrane」、Journal of Membrane Science 506巻、1~10頁、2016年による論文に記載されている方法により実施することができる。

10

【0038】

外側表面に被覆を生成するためのさらなる方法は、Y. Zhangら、「Nanomufacturing of High-performance Hollow Fiber Nanofiltration Membranes by Coating Uniform Block Polymer Films from Solution」、Journal of Materials Chemistry A 5巻、3358~3370頁、2017年、およびY. Zhangら、「Block Polymer Membranes Functionalized with Nanoco nfined Polyelectrolyte Brushes Achieve S ub-Nanometer Selectivity」、ACS Macro Lett ers 6巻、726~732頁、2017年に記載されている。

20

【0039】

さらに、本発明は、本発明による中空繊維ポリマー膜の少なくとも1つを含む濾過モジュール、特に精密濾過モジュール、限外濾過モジュール、またはナノ濾過モジュールを提供する。本発明による被覆中空繊維膜は、例えば、プロセス水または超純水の前処理、再利用、汚水、および排水処理、ならびに浄水に有用である。

【0040】

導電性の膜が所望の場合、支持膜および被覆膜に異なる電荷を有する膜を生産することができる。

30

【0041】

本発明のさらなる特徴は、特許請求の範囲および添付の図面と併せて、本発明による実施形態の記載から明白になるだろう。

【0042】

図面を参照した好ましい実施形態の詳細な説明

ここでは、本発明を、本明細書に添付の図面を参照して、例示的な実施形態に基づき、例示的な様式で下記のように記載するが、本発明の基本的な意図を限定するものではない。

【0043】

図1は、本発明による方法の模式図であり、中空繊維支持膜は、好ましくは上部から底部へと被覆される。

40

【0044】

図2は、本発明による方法の模式図であり、中空繊維支持膜は、好ましくは底部から上部へと被覆される。

【0045】

図3aは、PEI支持膜の断面のSEMを示す図であり、ジオキサン中1.5重量% P S<sub>79</sub>-b-P4VP<sub>21</sub><sup>70k</sup>で上部から底部に被覆されており、Q<sub>dox</sub> = 0.2 mL / 分; Q<sub>p</sub> = 0.2 mL / 分; Q<sub>CO2</sub> = 0.2 mL / 分; Q<sub>w</sub> = 0.5 mL / 分; T<sub>dox</sub> = 10秒; T<sub>p</sub> = 15秒; T<sub>CO2</sub> = 15秒である。

【0046】

50

図 3 b は、図 3 a の被覆膜の内側表面付近の断面を示す図である。被覆厚は、約 13  $\mu$ m である。

【0047】

図 3 c は、図 3 a の被覆膜の内側表面の、上方から見た形態学的特徴を示す図である。

【0048】

図 4 a は、PES 支持膜の断面の SEM を示す図であり、ジオキサン中 1.5 重量% PS<sub>79</sub>-b-P4VP<sub>21</sub><sup>70k</sup> で上部から底部に被覆されており、 $Q_{\text{diox}} = 1.0 \text{ mL / 分}$  ;  $Q_p = 1.0 \text{ mL / 分}$  ;  $Q_{\text{CO}_2} = 1.0 \text{ mL / 分}$  ;  $Q_w = 1.0 \text{ mL / 分}$  ;  $T_{\text{diox}} = 15 \text{ 秒}$  ;  $T_p = 25 \text{ 秒}$  ;  $T_{\text{CO}_2} = 15 \text{ 秒}$  である。

【0049】

10

図 4 b は、図 4 a の被覆膜の内側表面付近の断面を示す図である。被覆厚は、約 5  $\mu$ m である。

【0050】

図 4 c は、図 4 a の被覆膜の内側表面の、上方から見た形態学的特徴を示す図である。

【0051】

図 5 a は、mPES 支持膜（市販）の断面の SEM を示す図であり、ジオキサン中 2 重量% PS<sub>79</sub>-b-P4VP<sub>21</sub><sup>70k</sup> および 1 重量% MgAc で上部から底部に被覆されており、 $Q_p = 1.0 \text{ mL / 分}$  ;  $Q_{\text{N}_2} = 0.5 \text{ mL / 分}$  ;  $Q_w = 0.5 \text{ mL / 分}$  ;  $T_p = 5 \text{ 秒}$  ;  $T_{\text{N}_2} = 5 \text{ 秒}$  である。

【0052】

20

図 5 b は、図 5 a の被覆膜の内側表面付近の断面を示す図である。被覆厚は、約 3  $\mu$ m である。

【0053】

図 5 c は、図 5 a の被覆膜の内側表面の断面の形態学的特徴を示す図である。

【0054】

図 5 d は、図 5 a の被覆膜の内側表面の、上方から見た形態学的特徴を示す図である。

【0055】

図 6 a は、mPES 支持膜（市販）の断面の SEM を示す図であり、ジオキサン中 2 重量% PS<sub>82.7</sub>-b-P4VP<sub>17.3</sub><sup>168k</sup> および 1 重量% MgAc で底部から上部に被覆されており、 $Q_p = 1.0 \text{ mL / 分}$  ;  $Q_{\text{N}_2} = 0.5 \text{ mL / 分}$  ;  $Q_w = 0.5 \text{ mL / 分}$  ;  $T_p = 10 \text{ 秒}$  ;  $T_{\text{N}_2} = 20 \text{ 秒}$  である。

30

【0056】

図 6 b は、図 6 a の被覆膜の内側表面付近の断面を示す図である。被覆厚は、約 3  $\mu$ m である。

【0057】

図 6 c は、図 6 a の被覆膜の内側表面の断面の形態学的特徴を示す図である。

【0058】

図 6 d は、図 6 a の被覆膜の内側表面の、上方から見た形態学的特徴を示す図である。

【0059】

図 1 および 2 を参照すると、本発明による方法の模式図が示されており、ステップ A では、支持膜に囲まれた管腔を有する中空繊維支持膜を準備する。

40

【0060】

この場合、被覆の前に、約 6 mm の外径および約 1 mm の厚さを有する透明 PVC U 字型チューブで構成されるモジュールを準備した。溶媒 / 非溶媒の交換を促進し (fasten)、被覆膜から濾過された水を遠方に導き、モジュールが沈殿浴で浮上することを回避するために、2.4 mm の穴あけ器を使用して、チューブを 3 cm 毎の距離で優先的に穿孔した。支持繊維を保持し、真っすぐにするために、エポキシ樹脂を使用して PVC モジュールの両端を密封した。有効長は、10 ~ 20 cm の範囲で様々であった。典型的な調製手順は、1 つの支持膜を有するモジュールで開始した。より大型のモジュールは、より長い繊維の束を同様に含むことができる。

50

## 【 0 0 6 1 】

その後、中空繊維支持膜を、ジオキサンまたはジオキサン / アセトンなどの、ブロックコポリマー溶液と良好な混和性を示す支持膜用の非溶媒で前処理してもよい。

## 【 0 0 6 2 】

ステップ B、C、および D では、3 つの流体：ステップ B では、被覆材料としてのポリマー溶液；ステップ C では、過剰なポリマー溶液を除去するための、および自己集合のために十分な蒸発時間を提供するためのコアガス；ステップ D では、被覆層を沈殿させるための水などの非溶媒を、それぞれ矢印で示されているように上部から底部へと（図 1）または底部から上部へと（図 2）、ある特定の期間にわたってモジュールへとポンプで送って、内側に等孔性表面を達成した。その後、新たに発生した薄い選択層を有する繊維を、DI 水で洗浄および維持した。ステップ C では、窒素（ $N_2$ ）および二酸化炭素（ $CO_2$ ）を、ガス状流体として使用した。流速を制御するために、高精度シリンジポンプを使用した。ポリマー溶液のタイプ、流速、およびパージ時間は、それぞれ、図 3 a、4 a、5 a、および 6 a の説明に示されている。さらに、流体は、系の所要量および入手可能性に応じて、被覆のためにポンプで送ってもまたは吸引してもいずれでもよい。

10

## 【 0 0 6 3 】

膜の形態学的特徴を、走査型電子顕微鏡（SEM）を使用して調査した。膜試料を液体窒素で凍結することにより、断面測定のための SEM 用検体を調製した。膜表面および断面片を、2 nm の薄い白金層で被覆した。

20

## 【 0 0 6 4 】

被覆パラメーターを規定するために、次の略語を使用した：

ジオキサン前処理流速（ $Q_{dox}$ ）；ポリマー溶液流速（ $Q_p$ ）；窒素（ $N_2$ ）流速（ $Q_{N_2}$ ）または二酸化炭素（ $CO_2$ ）流速（ $Q_{CO_2}$ ）；水流速（ $Q_w$ ）；ジオキサン前処理時間（ $T_{dox}$ ）；ポリマー溶液の流動時間（ $T_p$ ）； $N_2$  の流動時間（ $T_{N_2}$ ）；水の流動時間（ $T_w$ ）。

## 【 0 0 6 5 】

添加剤：酢酸マグネシウム（MgAc）または - シクロデキストリン

## 【 0 0 6 6 】

ポリマー特徴（下付文字は、それぞれのブロックの量を重量 % で示し、括弧内の数字は、数平均モル質量を  $kg/mol$  で示す）：

30

- 1 .  $PS_{86.5} - b - P4VP_{13.5}$  ( 82 . 8  $kg/mol$  )
- 2 .  $PS_{79} - b - P4VP_{21}$  ( 70  $kg/mol$  )
- 3 .  $PS_{82.7} - b - P4VP_{17.3}$  ( 168  $kg/mol$  )
- 4 .  $PS_{83} - b - P4VP_{17}$  ( 139  $kg/mol$  )

## 【 0 0 6 7 】

使用した支持膜

- 1 . ポリエーテルイミド（PEI）膜
- 2 . ポリエーテルスルホン（PES）膜
- 3 . 変性 PES（mPES）膜（市販）

## 【 0 0 6 8 】

図 3 a ~ 6 d は、本発明による方法を使用して調製した 4 つの試料の結果を示す。図 3 a ~ 5 d は、3 つの異なる支持中空繊維膜：PEI、PES、および mPES に対して上部から底部への方

向で実施した被覆実験の結果を示し、図 6 a ~ 6 d は、mPES 支持体に対して底部から上部への方

向で実施した被覆の結果を示す。断面画像では、3 から 15  $\mu m$  までの範囲の厚さの均一な被覆であることが強調されている（図の説明を参照）。内側表面形態学的特徴は、本方法が、インサイド - アウト型等孔性複合中空繊維膜を提供することを示す。内側表面の多孔度は、例えば、添加剤の量を増加させることにより、ならびに被覆パラメーター、例えば、ガス流の流速および流動時間を変化させることにより増加させることができる。

40

【 図 1 】

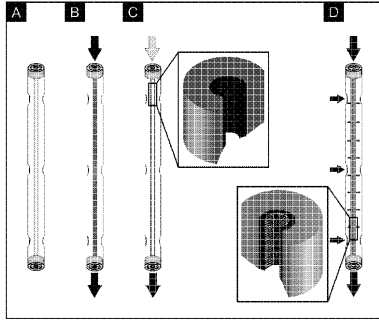


Fig. 1

【 図 2 】

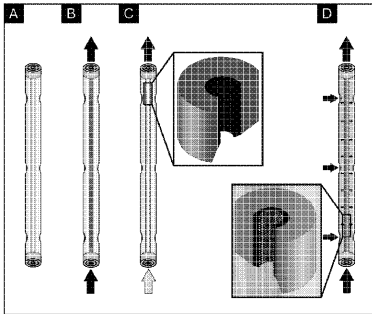


Fig. 2

【 図 3 a 】

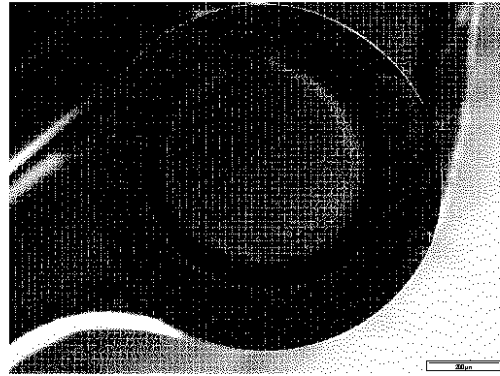


Fig. 3a

【 図 3 b 】



Fig. 3b

【 図 3 c 】

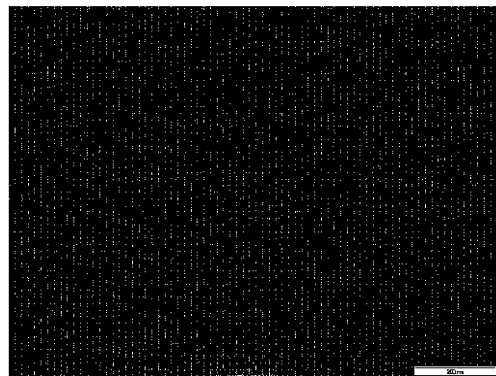


Fig. 3c

【図 4 a】

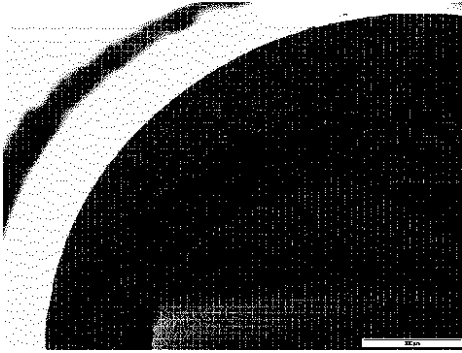


Fig. 4a

【図 4 b】

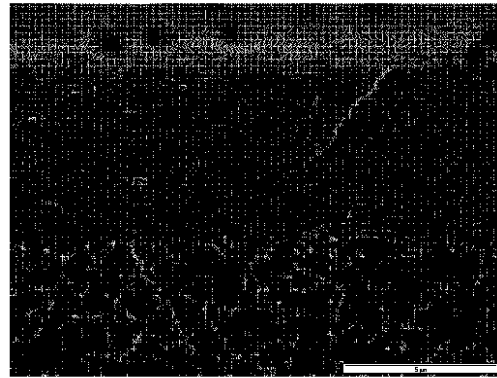


Fig. 4b

【図 4 c】

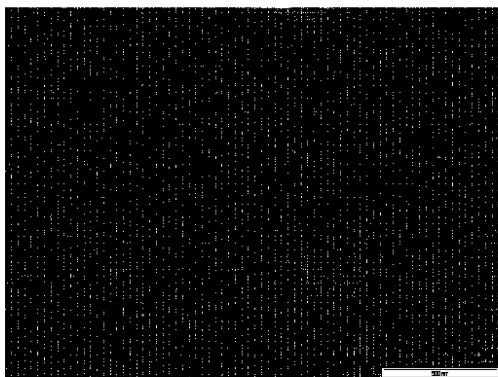


Fig. 4c

【図 5 a】

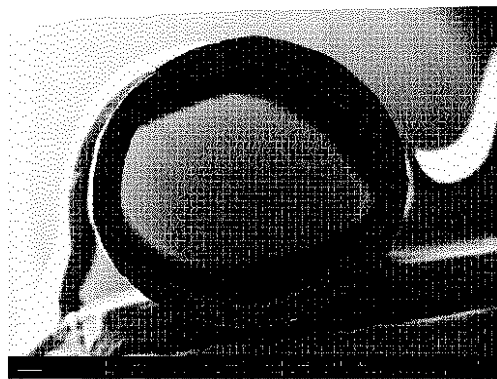


Fig. 5a

【図 5 b】

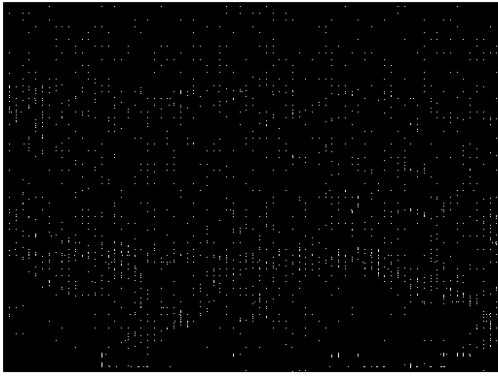


Fig. 5b

【図 5 c】

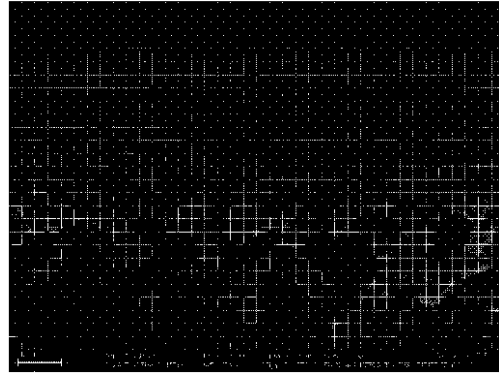


Fig. 5c

【図 5 d】

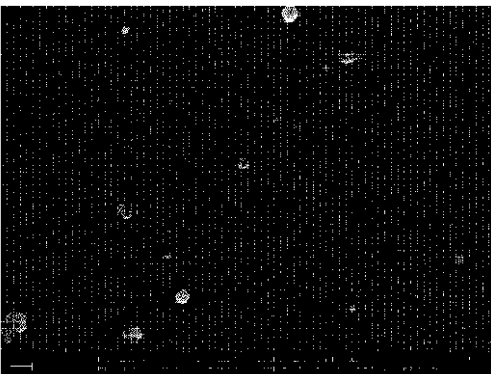


Fig. 5d

【図 6 a】

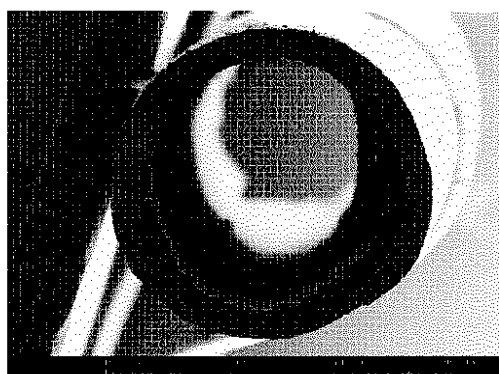


Fig. 6a

【 図 6 b 】

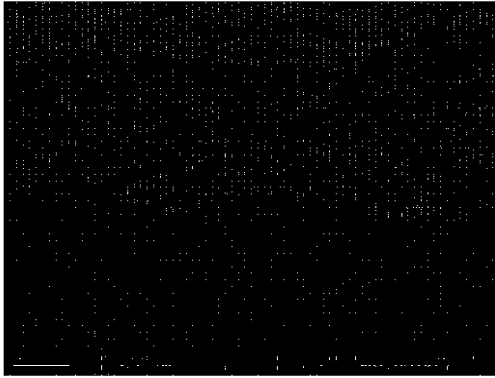


Fig. 6b

【 図 6 c 】



Fig. 6c

【 図 6 d 】

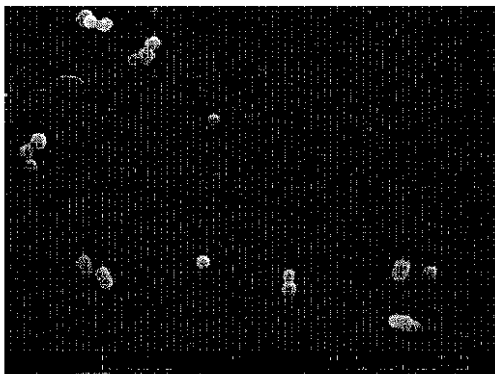


Fig. 6d



## 【手続補正書】

【提出日】令和1年6月18日(2019.6.18)

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0007

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0007】

分離中、流体流動は中空繊維ポリマー膜の外部に沿って通過し、透過流動は中空繊維ポリマー膜の内部から収集される。このアウトサイド-イン型分離は、濃度分極および膜汚損を制御することが困難であることを含む、幾つかの理由で望ましくない。Y. Liuら、「Fabrication of a Novel PS4VP/PVDF Dual-layer Hollow Fiber Ultrafiltration Membrane」、Journal of Membrane Science 506巻、1~10頁、2016年には、ブロックコポリマー自己集合および非溶媒誘起相分離により製造された、等孔性表面を有する二重層中空繊維膜が開示されている。

## 【手続補正2】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

等孔性内側表皮を有する被覆中空繊維膜を生産するための方法であって、支持膜に囲まれた管腔を有する中空繊維支持膜を準備すること；ならびに、まず好適な溶媒中の少なくとも1つの両親媒性ブロックコポリマーのポリマー溶液を、前記中空繊維支持膜の前記管腔にその内側表面に沿って通過させること、その後コアガス流を前記被覆中空繊維膜の前記管腔に圧送して、過剰なポリマー溶液を除去し、自己集合に十分な蒸発時間を提供すること、および非溶媒（沈殿剤）を前記被覆中空繊維膜の前記管腔に通過させることによりその内側表面を被覆することを含む方法。

【請求項2】

前記支持膜に囲まれた管腔を有する前記中空繊維支持膜は、酢酸セルロース（CA）膜、ポリエーテルスルホン（PES）膜、ポリエーテルイミド（PEI）膜、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）膜、ポリスルホン（PSf）膜、ポリアクリロニトリル（PAN）膜、ポリアミド-イミド（PAI）膜、変性酢酸セルロース（mCA）膜、変性ポリエーテルスルホン（mPES）膜、変性ポリエーテルイミド（mPEI）膜、変性ポリフッ化ビニリデン（mPVDF）膜、ポリスルホン（mPSf）膜、変性ポリアクリロニトリル（mPAN）膜、変性ポリアミド-イミド（mPAI）膜などからなる群から選択されるポリマー性材料；セラミック膜；および金属膜である、請求項1に記載の方法。

【請求項3】

前記中空繊維支持膜は、0.2から3.0mmまでの範囲の内径を有する、請求項1または請求項2に記載の方法。

【請求項4】

前記中空繊維支持膜は、5cmから80cmまでの長さを有する、請求項1~3のいずれか一項に記載の方法。

【請求項5】

前記等孔性内側表皮の製作に使用される前記少なくとも1つの両親媒性ブロックコポリマーは、ポリスチレン-ブロック-ポリ（4-ビニルピリジン）（PS-b-P4VP）ブロックコポリマーである、請求項1~4のいずれか一項に記載の方法。

【請求項6】

前記ポリマー溶液は、少なくとも１つの金属塩または炭水化物をさらに含み、前記金属塩は、Mg、Ca、またはSrの有機塩である、請求項１～５のいずれか一項に記載の方法。

【請求項７】

前記コアガスは、圧縮空気、窒素、貴ガス、および／または二酸化炭素（CO<sub>2</sub>）から選択され、前記コアガスは、０．１ｍＬ／分～５ｍＬ／分の流速で、前記支持膜の前記管腔に圧送されるかまたは吸引される、請求項１～６のいずれか一項に記載の方法。

【請求項８】

前記非溶媒（沈殿剤）は、水、メタノール、エタノール、またはそれらの２つまたはそれよりも多くの混合物を含み、前記非溶媒は、０．１ｍＬ／分～５ｍＬ／分の流速で、前記支持膜の前記管腔に圧送されるかまたは吸引される、請求項１～７のいずれか一項に記載の方法。

【請求項９】

前記繊維を、水などの非溶媒で洗浄するステップをさらに含む、請求項１～８のいずれか一項に記載の方法。

【請求項１０】

被覆の前に、前記中空繊維支持膜は、支持膜用の非溶媒をその管腔に通過させることにより前処理され、前記非溶媒はジオキサンを含む、請求項１～９のいずれか一項に記載の方法。

【請求項１１】

前記支持膜に囲まれた前記管腔は、多細孔性の三角ポリゴンまたは星形の管腔構造を有する、請求項１～１０のいずれか一項に記載の方法。

【請求項１２】

請求項２～１１のいずれか一項に記載の方法により生産される自己支持型被覆中空繊維膜。

【請求項１３】

導電性である、請求項２～１１のいずれか一項に記載の方法により生産される自己支持型被覆中空繊維膜。

【請求項１４】

請求項１～１１のいずれか一項に記載の方法により調製される少なくとも１つの中空繊維膜を含む濾過モジュール。

## 【 国際調査報告 】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2018/066130

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. B01D69/08 B01D67/00 B01D69/12 B01D71/80 B01D71/28  
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
B01D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 039 418 A (SCHUCKER ROBERT C [US]) 13 August 1991 (1991-08-13) column 9, line 48	12
A	----- LIU YUANYUAN ET AL: "Fabrication of a novel PS4VP/PVDF dual-layer hollow fiber ultrafiltration membrane", JOURNAL OF MEMBRANE SCIENCE, ELSEVIER BV, NL, vol. 506, 27 January 2016 (2016-01-27), pages 1-10, XP029432202, ISSN: 0376-7388, DOI: 10.1016/J.MEMSCI.2016.01.047 figure 1 table 1 page 3, column 1, line 1 ----- -/-	1-15

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

## \* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

7 September 2018

Date of mailing of the international search report

25/09/2018

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel: (+31-70) 340-2040,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Hoyer, Michael

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2018/066130

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 3 147 024 A1 (HELMHOLTZ-ZENTRUM GEESTHACHT ZENTRUM FÜR MATERIAL- UND KÜSTENFORSCHUNG) 29 March 2017 (2017-03-29) cited in the application claim 1 claim 11 -----	1-15
A	EP 2 977 101 A1 (HELMHOLTZ ZENTRUM GEESTHACHT ZENTRUM FÜR MATERIAL UND KÜSTENFORSCHUNG) 27 January 2016 (2016-01-27) paragraph [0009] claim 10 -----	1-15

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2018/066130

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5039418	A	13-08-1991	CA 2096437 A1 DE 69108741 D1 DE 69108741 T2 EP 0563098 A1 JP H06503511 A US 5039418 A WO 9210276 A1	07-06-1992 11-05-1995 17-08-1995 06-10-1993 21-04-1994 13-08-1991 25-06-1992
EP 3147024	A1	29-03-2017	NONE	
EP 2977101	A1	27-01-2016	DE 102014213027 A1 EP 2977101 A1	07-01-2016 27-01-2016

## フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード(参考)
<b>B 0 1 D 71/52 (2006.01)</b>		B 0 1 D 71/52		
<b>B 0 1 D 71/34 (2006.01)</b>		B 0 1 D 71/34		
<b>B 0 1 D 71/42 (2006.01)</b>		B 0 1 D 71/42		
<b>B 0 1 D 71/56 (2006.01)</b>		B 0 1 D 71/56		
<b>B 0 1 D 71/02 (2006.01)</b>		B 0 1 D 71/02		
<b>B 0 1 D 71/28 (2006.01)</b>		B 0 1 D 71/28		
<b>B 0 1 D 71/62 (2006.01)</b>		B 0 1 D 71/62		
<b>B 0 1 D 69/00 (2006.01)</b>		B 0 1 D 69/00		
<b>B 0 1 D 69/02 (2006.01)</b>		B 0 1 D 69/02		
<b>B 0 1 D 63/02 (2006.01)</b>		B 0 1 D 63/02		
<b>B 3 2 B 5/02 (2006.01)</b>		B 3 2 B 5/02	Z	
<b>B 3 2 B 23/08 (2006.01)</b>		B 3 2 B 23/08		

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

(72)発明者 サンカラ, キルティ

ドイツ連邦共和国・2 1 5 0 2・ゲーエストハフト・マックス ブランク シュトラーセ・1・シ  
イノオー ヘルムホルツ・ツェントルム ゲーストハハト ツェントルム フュアー マテリアル  
ウント キュステンフォルシュンク ゲーエムペーハー

(72)発明者 アベッツ, フォルカー

ドイツ連邦共和国・2 1 3 3 5・リュネブルク・ゲオルグ・ケーニッヒ・シュトラーセ・7

(72)発明者 コール, ヨアヒム

ドイツ連邦共和国・2 1 4 9 3・シュヴァルツェンベーク・ミューレンボーゲン・5 5 アー

F ターム(参考) 4D006 GA03 GA06 GA07 HA01 MA01 MA09 MA31 MA33 MA34 MB16  
MC02 MC03 MC18 MC24X MC29 MC37 MC39 MC54 MC57X MC59  
MC62 MC63 NA46 NA49 PA01 PB02 PB08  
4F100 AB00A AD00A AJ04A AK01B AK12B AK19A AK27A AK49A AK50A AK54A  
AK55A AL02B AL06A BA02 CC00B DG01 EH46B GB56 JG01 YY00A