

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6277457号
(P6277457)

(45) 発行日 平成30年2月14日 (2018. 2. 14)

(24) 登録日 平成30年1月26日 (2018. 1. 26)

(51) Int. Cl.	F I
B O 1 D 71/36 (2006. 01)	B O 1 D 71/36
B O 1 D 71/28 (2006. 01)	B O 1 D 71/28
B O 1 J 20/26 (2006. 01)	B O 1 J 20/26 E
B O 1 J 20/32 (2006. 01)	B O 1 J 20/32 Z
B O 1 D 69/12 (2006. 01)	B O 1 D 69/12

請求項の数 18 外国語出願 (全 14 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2016-114405 (P2016-114405)	(73) 特許権者	596064112
(22) 出願日	平成28年6月8日 (2016. 6. 8)		ポール・コーポレーション
(65) 公開番号	特開2017-77553 (P2017-77553A)		P a l l C o r p o r a t i o n
(43) 公開日	平成29年4月27日 (2017. 4. 27)		アメリカ合衆国, ニューヨーク州 1 1
審査請求日	平成28年6月8日 (2016. 6. 8)		O 5 O, ポート ワシントン, ハーバ
(31) 優先権主張番号	14/815, 072		ー パーク ドライブ 2 5
(32) 優先日	平成27年7月31日 (2015. 7. 31)	(74) 代理人	100107456
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 池田 成人
		(74) 代理人	100162352
			弁理士 酒巻 順一郎
		(74) 代理人	100123995
			弁理士 野田 雅一
		(74) 代理人	100148596
			弁理士 山口 和弘

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 P T F E 膜の親水化

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

多孔質 P T F E 膜を親水化する方法であって、
 (a) 多孔質 P T F E 膜をガスプラズマ及びブロードバンド U V から選択されるエネルギー源に曝露し、前記膜を前処理するステップと、
 (b) 前記前処理した膜を処理して親水性コーティングを提供するステップと、
 (c) 親水化された多孔質 P T F E 膜を得るステップと
 を備え、

ステップ (b) が、(i) 前記膜をポリスチレンスルホン酸 (P S S A) 又はスチレンスルホン酸 (S S A) モノマー溶液に曝露し、親水性 P S S A 又は親水性 S S A ポリマーコーティングを提供すること、又は、(i i) 前記膜をドーパミンに曝露し、親水性ドーパミンコーティングを提供することを含む、
 方法。

【請求項 2】

ステップ (a) が、前記膜をプラズマに少なくとも 1 5 分間曝露することを備える、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

ステップ (a) が、前記膜の孔を、水、アルコール、過酸化水素、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸アンモニウム、硫酸アンモニウム、アルミン酸ナトリウム、硫酸銅、ホウ酸、塩酸、及び硝酸からなる群から選択される液体で含浸しながら、前記膜を前記ブロードバンド

UVに曝露することを備える、請求項1に記載の方法。

【請求項4】

ステップ(b)が、グラフト化を含む、請求項1～3のいずれか一項に記載の方法。

【請求項5】

グラフト化前に、前記前処理された膜を開始剤に曝露することを含む、請求項1～4のいずれか一項に記載の方法。

【請求項6】

ステップ(b)が、熱グラフト化を含む、請求項1～5のいずれか一項に記載の方法。

【請求項7】

前記ガスプラズマが、少なくとも2種のガスの混合物を含む、請求項1、2、及び4～6のいずれか一項に記載の方法。 10

【請求項8】

前記ガスプラズマが、有機ガス及び／又は無機ガスを含む、請求項1、2、及び4～7のいずれか一項に記載の方法。

【請求項9】

前記親水性コーティングを提供するステップの後に、前記膜を洗浄するステップをさらに備える、請求項1～8のいずれか一項に記載の方法。

【請求項10】

前記膜を洗浄するステップがイソプロピルアルコール(IPA)洗浄を備える、請求項9記載の方法。 20

【請求項11】

前記親水化されたPTFE膜を乾燥するステップをさらに備える、請求項1～10のいずれか一項に記載の方法。

【請求項12】

前記親水化された多孔質PTFE膜が、少なくとも75ダイン/cm(75×10^{-5} N/cm)の臨界湿潤表面張力(CWST)を有する、請求項1～11のいずれか一項に記載の方法。

【請求項13】

ガスプラズマ及びブロードバンドUVから選択されるエネルギー源に曝露された多孔質PTFE膜と、該多孔質PTFE膜の表面上に設けられたドーパミンを含む親水性ドーパミンコーティングと、を有する、親水化された多孔質PTFE膜。 30

【請求項14】

金属含有流体を濾過する方法であって、金属含有流体を請求項13に記載の膜に通し、前記流体から金属を除去するステップを備える方法。

【請求項15】

前記金属含有流体が、エレクトロニクス産業に用いられる流体である、請求項14に記載の方法。

【請求項16】

前記金属含有流体から多価金属及び／又は遷移金属を除去することを備える、請求項14又は15に記載の方法。 40

【請求項17】

硫酸と過酸化水素との混合物(SPM)流体を濾過する方法であって、前記SPM流体を請求項13に記載の膜に通し、前記流体から粒子を除去するステップを備える方法。

【請求項18】

前記流体から金属も除去することを備える、請求項17に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【発明の背景】

【0001】

[0001] P T F E 膜、詳細には延伸 P T F E (e P T F E) は、腐食性又は化学的に活性な液体などの扱いにくい流体の処理に関連する用途を含む、様々な液体及びガス濾過用途に使用されている。しかし、低い流れ抵抗を提供する一方で、高温の硫酸と過酸化水素との混合物 (s u l f u r i c p e r i o x i d e m i x t u r e) (S P M) 流体を濾過する及び／又は金属捕捉若しくは金属除去効率を示すことができる多孔質膜を調製することは、時間がかかる及び／又は多大な労力を必要とする方法となり得る。

【 0 0 0 2 】

[0002] 本発明のこれら及び他の利点は、以下に記載された説明から明白であろう。

【発明の簡単な概要】

【 0 0 0 3 】

10

[0003] 本発明の実施形態は、多孔質 P T F E 膜を親水化する方法を提供し、上記方法は、(a) 多孔質 P T F E 膜をガスプラズマ及びブロードバンド U V から選択されるエネルギー源に曝露し、上記膜を前処理するステップと、(b) 上記前処理した膜を処理して親水性コーティングを提供するステップと、(c) 親水化された多孔質 P T F E 膜を得るステップとを備える。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 0 4 】

【図 1】未処理の P T F E 膜及び市販の U V 処理された P T F E 膜と比した本発明による親水化された P T F E 膜の実施形態の金属吸着を示すグラフである。

【図 2】未処理の P T F E 膜と比した本発明による親水化された P T F E 膜の実施形態の金属吸着を示すグラフであり、吸着がシービング (s i e v i n g) ではなく、コーティングによることを示している。

20

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 5 】

[0006] 本発明の実施形態に従えば、多孔質 P T F E 膜を親水化する方法が提供され、本発明の方法は、(a) 多孔質 P T F E 膜をガスプラズマ及びブロードバンド U V から選択されるエネルギー源に曝露し、上記膜を前処理するステップと、(b) 上記前処理した膜を処理して親水性コーティングを提供するステップと、(c) 親水化された多孔質 P T F E 膜を得るステップとを備える。

【 0 0 0 6 】

30

[0007] 従来の実施に従う膜の調製に対比して、今では、膜を調製することができ（すなわち、上記膜は、コーティング前にエネルギー源への曝露によって前処理されている）、反応時間が約 5 0 % 減少することが有利である。さらに、膜は、本発明に従って製造業に優しい方法で調製され得、例えば、上記調製は、既存の製造方法に容易に組み込まれ得、調製速度を高速化する。

【 0 0 0 7 】

[0008] 特定の理論に拘束されることなく、膜をエネルギー源に曝露することによる前処理によってネイティブの (n a t i v e) 膜表面上にラジカル及び／又は反応性部位を形成させ、後の化学コーティングプロセスを開始するための誘引力を提供することを援助し、親水化された表面となる。

40

【 0 0 0 8 】

[0009] エネルギー源への曝露は、膜の表面からの多量のフッ素原子を除去しない。

【 0 0 0 9 】

[0010] ここで用いられる場合、多孔質 P T F E 膜を「親水化する」は、コートッド (c o a t e d) 多孔質 P T F E 膜がネイティブの、未処理の多孔質 P T F E 膜の臨界湿潤表面張力 (C W S T) より大きい C W S T を有するように、C W S T を増加させることに言及する。いくつかの実施形態においては、製造されたコートッド多孔質 P T F E 膜は、親水性であり、72 ダイン / c m (72 × 10⁻⁵ N / c m) 以上の C W S T を有する。

【 0 0 1 0 】

[0011] 本発明による多孔質膜は有利にも、処理されている流体中湿潤のままである一方

50

、高い金属捕捉効率又は金属除去効率と低い流れ抵抗の組合せを提供し（すなわち、膜はプロセス流体中において非デウェッティング（non-dewetting）である）、かつ無菌濾過用途を含む広範囲の液体及びガス（空気を含む）濾過用途において有用である。例示的な用途としては、例えば、診断用途（例えば、試料の調製及び／又は診断用ラテラルフロー装置を含む）、インクジェットの用途、例えばHD／UHMW PEベース媒体の置換としてのリソグラフィ、製薬産業用の流体の濾過、金属の除去、超純水の製造、産業用水及び地表水の処理、医療用途における流体の濾過（家庭用及び／又は患者使用のため、例えば、静脈注射の用途を含み、さらに例えば血液などの生物流体の濾過（例えばウィルス除去）を含む）、エレクトロニクス産業のための流体の濾過（例えば、マイクロエレクトロニクス産業におけるフォトレジスト流体及び高温の硫酸と過酸化水素との混合物（SPM）流体の濾過）、食品及び飲料産業のための流体の濾過、ビールの濾過、清澄化、抗体含有及び／又はタンパク質含有流体の濾過、核酸含有流体の濾過、細胞検出（in situを含む）、細胞の採取、並びに／又は細胞培養流体の濾過を含む。上記とは別に、又は追加として、本発明の実施形態による多孔質膜は、空気及び／又はガスの濾過に用いられ得、及び／又は（例えば、空気及び／又はガスを通過させることはできるが、液体を通すことができない）通気装置に用いられ得る。本発明の実施形態による多孔質膜は、手術用装置及び製品、例えば眼科の手術用製品などを含む様々な装置に使用され得る。本発明の膜は、寸法安定性である。いくつかの実施形態において、多孔質PTFE膜は、個別に例えば、支持されていない膜として、使用され得、他の実施形態では、多孔質PTFE膜は、他の多孔質要素及び／又は別の成分と組み合わせて、例えば、複合材料、フィルター素子、及び／又はフィルターなどの物品を提供し得る。

10

20

【0011】

[0012]本発明の実施形態による膜は、特に、金属含有流体（metal-containing fluid）及び／又はSPM流体の濾過に好適である。

【0012】

[0013]例えば、一実施形態において、金属含有流体を濾過する方法は、金属含有流体を実施形態の膜に通し、流体から金属を除去するステップを備える。金属含有流体は、エレクトロニクス産業において用いられる流体であり得、及び上記方法は、金属含有流体から第2族金属（例えば、Mg及び／又はCa）、多価金属及び／又は遷移金属（例えば、Cr、Mo、Mn、Fe、及び／又はNi）の除去を含み得る。

30

【0013】

[0014]別の実施形態において、SPM流体を濾過する方法は、SPM流体を実施形態の膜に通し、流体から粒子（シリカ含有粒子など）を除去するステップを備える。上記方法は、SPM流体からの金属の除去も含み得る。例えば、上記方法の実施形態は、第2族金属（例えば、Mg及び／又はCa）、多価金属及び／又は遷移金属の金属含有流体からの除去を含み得る。

【0014】

[0015]ブロードバンドUVの曝露に関して、UV放射線源（コヒーレントでも非コヒーレントでもよい）は、ブロードバンドを有する放射線を発生させることができる。例えば、ブロードバンドは、約100nm～約400nmのUVサブバンド、例えば、約150nm～約350nmのサブバンド内の波長の分布を備えてもよい。上記とは別に、放射線源は、狭帯域（narrower band）の放射線、例えば、より狭いサブレンジ内、例えば、約100nm～約200nm（真空紫外）、約200nm～約280nm（UVC）、約280nm～約315nm（UVB）、及び／又は約315nm～約400nm（UVA）などの放射線を発生させることができることがある。放射線源はまた、より離散した波長の放射線も発生させることができることがある。

40

【0015】

[0016]一般的に、真空紫外（VUV）放射線源の強度（又は出力密度）は、約1分から約60分、好ましくは、約5分～約20分、さらに好ましくは、約1～約5分の範囲の全処理時間に対して、約5mW/cm²～約100mW/cm²の範囲、好ましくは、約5

50

$\text{mW}/\text{cm}^2 \sim \text{約 } 20 \text{ mW}/\text{cm}^2$ の範囲にある。

【0016】

[0017]一般的に、ブロードバンド放射線源の強度（又は出力密度）は、約5秒～約300秒、より好ましくは、約5～約120秒の範囲の全処理時間に対して、好ましくは、中圧水銀ランプが、約 $10 \text{ mW}/\text{cm}^2 \sim \text{約 } 1000 \text{ mW}/\text{cm}^2$ の範囲、好ましくは約 $10 \text{ mW}/\text{cm}^2 \sim \text{約 } 200 \text{ mW}/\text{cm}^2$ の範囲にある。

【0017】

[0018]一般的に、パルス黒体放射線源の強度（又は出力密度）は、約1秒～約300秒の範囲、好ましくは約1秒～約120秒の範囲、さらに好ましくは、約1秒～約60秒の範囲の全処理時間に対して、約53,000 $\text{W}/\text{cm}^2 \sim \text{約 } 85,000 \text{ W}/\text{cm}^2$ の範囲にある。

10

【0018】

[0019]UV放射線源は、放射線の連続流を放出できることがある。例えば、電極含有バルブ、又は電極のないバルブを使用する様々な好適なUV源が、市販されている。好適な源は、例えば、Fusion UV Systems, Inc.（ゲイザースバーグ、メリーランド州）（例えば、エキシマ及び水銀ランプ）、Pulsar Remediation Technologies, Inc.（ローズビル、カリフォルニア州）、UV Process Supply, Inc.（シカゴ、イリノイ州）、USHIO America, Inc.（サイプレス、カリフォルニア州）、株式会社エム・ディ・エキシマ（日本、神奈川、横浜）、Resonance Ltd.（オンタリオ、カナダ）、原田産業株式会社（日本、東京）である。

20

【0019】

[0020]いくつかの実施形態において、放射線源は、ショートバーストの放射線のパルス照射を照射することができる。パルス放射線源は、エネルギー効率的であり、かつ高強度放射線を照射できる。例えば、放射線源は、参照として本明細書に組み込まれる、例えば米国特許第5,789,755号に記載されているパルス放射線、ブロードバンド放射線、黒体放射線を照射し得る。そのようなパルス放射線、ブロードバンド放射線、黒体放射線アセンブリは、例えば、Pulsar Remediation Technologies, Inc. から入手できる。

【0020】

30

[0021]膜の片方又は両方の表面は、本発明に従ってUV放射線に曝露され得る。

【0021】

[0022]一般的に、UV放射線に曝露させる膜は、膜をUV放射線に曝露する前に、少なくとも1種類の流体、好ましくは、液体に（例えば、膜の孔を液体で含浸するために）、接触して置かれる。所望ならば、膜を、放射線への曝露の間流体中に完全に又は部分的に浸漬したままにできる。上記とは別に、例えば、膜は、放射線への曝露前に流体から取り出すことができる。

【0022】

[0023]様々な流体が、UV放射線への曝露前の膜との接触に好適である。好適な流体は、水（脱イオン水、及び重水など）、アルコール、芳香族化合物、シリコーン油、トリクロロエチレン、四塩化炭素、フルオロカーボン（例えば、フレオン（商標））、フェノール、有機酸、エーテル、過酸化水素、亜硫酸ナトリウム、硫酸アンモニウム（例えば、トープチルアンモニウムスルフェート）、亜硫酸アンモニウム、硫酸銅、ホウ酸、塩酸、及び硝酸を含む。一般的に、膜をUV放射線に曝露している間、膜の孔を含浸している液体は、UV放射線源の発生した波長の範囲で吸収する。

40

【0023】

[0024]いくつかの実施形態において、膜は、UV処理の前に複数の流体と接触させる。例えば、膜は、第1の流体、例えば、有機溶媒（メタノール、エタノール、アセトン、エーテル、又はイソプロピルアルコールなど）に浸漬され得、好ましくは、第1の流体は、水との高い親和性及び約30 dyn/cm 以下の表面張力を有し、さらに、膜は、第2の

50

流体（例えば水）に浸漬され上記溶媒を水で置換し得る。続いて、膜は、第3の流体（例えば、水性液又は非水性液を備える）に浸漬され、水は水性化合物溶液に置換され得る。第3の流体で含浸された膜がUV放射線に曝露される。

【0024】

[0025]ガスプラズマ曝露に関して、「ガスプラズマ」という用語は、一般にイオン化されたガスの状態を示すために用いられる。ガスプラズマは、高エネルギーに帯電したイオン（正又は負）、負電荷をもつ電子、及び中性種から構成される。当業界で既知のように、ガスプラズマは、燃焼、火炎、物理的ショック、又は、好ましくは、放電、例えばコロナ放電又はグロー放電等により発生してもよい。高周波（RF）放電において、処理される膜又は基体は、真空チャンバー内に置かれ、かつ低圧のガスが上記システムにブリードする（bled）。ガスを容量性又は誘導性のRF放電にさらすことで、電磁場が発生する。上記ガスは、電磁場からエネルギーを吸収してかつイオン化し、高エネルギー粒子を生じる。本発明の文脈で用いられるガスプラズマは、多孔質媒体に曝露され、それにより上記多孔質媒体の特性を変質させて、未処理の多孔質媒体は有しない特徴を有する多孔質媒体を提供する。

10

【0025】

[0026]多孔質PTFEのプラズマ処理に対して、一般的に、ガスプラズマ処理装置は、真空ノズルを真空ポンプに取り付けることにより排気される。導管を横断する所望のガス圧力差が得られるまで、ガスインブリード（inbleed）を通して、ガス源からガスを排気された装置にブリードする。RF電磁場は、所望の周波数の電流をRF発生器から電極へ適用することによりプラズマ帯に発生する。管内ガスのイオン化は、上記場により誘導され、及び管内に得られたプラズマは、プラズマ帯の媒体を改質する。

20

【0026】

[0027]上記媒体（膜又は基体）の表面を処理するのに用いられるガスは、単独で又は組合せて用いられる無機及び有機ガスを含んでもよい。無機ガスは、ヘリウム、アルゴン、窒素、ネオン、一酸化二窒素、二酸化窒素、酸素、空気、アンモニア、一酸化炭素、二酸化炭素、水素、塩素、塩化水素、シアン化臭素、二酸化硫黄、硫化水素、キセノン、クリプトン、等によって例示される。有機ガスは、アセチレン、ピリジン、有機シラン化合物及び有機ポリシロキサン化合物のガス、フルオロカーボン化合物等によって例示される。さらに、ガスは、膜表面上にプラズマ重合する又は付着する、エチレンモノマーなどの気化された有機材料でもよい。これらのガスは、必要に応じて単独でも又はこのようなガスの2種以上の混合物として用いられてもよい。一般的に、ガスは、約30～約60分のプラズマ曝露時間に対して約15～約20ml／分のガス流量を有する窒素及び／又はメタンであり得る。上記ガスは、様々な比率で混合物として組み合わせられ得る。

30

【0027】

[0028]プラズマ源は、パルスとして又は連続的にRFを放出可能である。様々な好適な市販の装置は、好適であり、例えば、Harrick Plasma（イサカ、ニューヨーク州）製のPDC-001表面プラズマ（卓上装置）を含む。

【0028】

[0029]プラズマ源は、好ましくは、RFコイルに供給される10～30Wの範囲内で30W（RFコイル）を発生させることが可能である。多孔質PTFE膜のガスプラズマによる処理に対する一般的なパラメーターは、約10～約3000ワット、約500～約2500ワット、約1500～約2500ワットの電力レベル；約1kHz～約100MHz、約15kHz～約60MHz、約30kHz～約50kHzのRF周波数；約5秒～約12時間、約1分～約2時間、約10～約60分の曝露時間；約0.001～100torr、約0.01～1torr、及び約0.1～約0.5torrのガス圧；及び約1～2000標準cc／分のガス流量を含み得る。

40

【0029】

[0030]様々なPTFE膜及び基体（市販の膜及び基体を含む）が、本発明における使用に好適である。

50

【0030】

[0031]膜は、いかなる好適な孔構造、例えば、孔径（例えば、バブルポイントにより、又は米国特許第4,340,479号に記載されている K_L により明示されるか、又はキャピラリー凝縮フローポロメトリーにより明示される）、平均流量孔（MFP）径（例えば、ポロメータ、例えば、ポーバーポロメータ（Porvair Porometer）（Porvair plc、ノーフォーク、英国）、又は商標POROLUX（Porometer.com、ベルギー）で入手可能なポロメータを使用することにより特徴づけられる場合）、孔レーティング（pore rating）、孔径（例えば、米国特許第4,925,572号に記載されている修正OSU F2試験を使用して特徴づけられる場合）、又は除去レーティング（removal rating）媒体を有し得る。用いられる孔構造は、利用される粒子の大きさ、処理される流体の組成、及び処理された流体の所望の流出レベルに依存する。

10

【0031】

[0032]一般的に、本発明によるコーテッド多孔質PTFE膜は、約1マイクロメートル以下、好ましくは、（特に、非デウェットिंगの用途に対して）約0.05マイクロメートル～約0.02マイクロメートルの範囲内又は上記の範囲以下の孔レーティングを有する。例えば、膜は、ナノ多孔質膜、例えば、1nm～100nmの範囲の直径の孔を有する膜であり得る。

【0032】

[0033]一般的に、コーテッド膜は、約0.2～約5.0ミル（約5～約127ミクロン）の範囲、好ましくは、約0.5～約1.0ミル（約13～約25ミクロン）の範囲の厚みを有するが、膜は、これらの値よりもより厚く又はより薄くなり得る。

20

【0033】

[0034]多孔質膜は、いかなる所望の臨界湿潤表面張力（CWST、例えば、米国特許第4,925,572号に定義されている通り）を有し得る。CWSTは、特定の組成の溶液セットに依存して測定され得る。各溶液は、特定の表面張力を有する。溶液の表面張力は、小さい非等価な誤差で（in small non-equivalent increments）25～92ダイン/cmの範囲である。膜の表面張力を測定するために、膜は、白光沢のテーブル上に置かれ、一定の表面張力の溶液の1滴を膜表面に適用し、滴が膜を介して貫通するのにかかる時間及び、膜を通過する光の表示として明るい白色となる時間を記録する。滴が膜を貫通するのにかかる時間が、 ≤ 10 秒の場合、瞬間湿潤と考えられる。もし、時間 > 10 秒ならば、溶液は、膜を部分的に湿潤すると考えられる。CWSTは、当業界で公知なように、例えば、米国特許第5,152,905号、第5,443,743号、第5,472,621号、及び第6,074,869号にさらに開示されているように選択され得る。

30

【0034】

[0035]一般的に、膜は、少なくとも約27ダイン/cm（約 27×10^{-5} N/cm）、より好ましくは、少なくとも約30ダイン/cm（約 30×10^{-5} N/cm）、及びいくつかの実施形態において、少なくとも約35ダイン/cm（約 35×10^{-5} N/cm）のCWSTを有する。例えば、膜は、約30ダイン/cm（約 30×10^{-5} N/cm）～約40ダイン/cm（約 40×10^{-5} N/cm）の範囲、又は上記範囲より大きい値のCWSTを有してもよい。

40

【0035】

[0036]フィルター、フィルター要素及び／又は多孔質膜を含む複合材料などの物品は、追加の要素、層、又は成分を含み得、様々な構造及び／又は機能、例えば、以下の前置濾過、支持体、排水、間隔、緩衝材料のいずれか1つ又は複数のうち少なくとも1つを有し得る。実例として、上記フィルターは、少なくとも1つのメッシュ又はスクリーンなどの追加要素を含み得る。

【0036】

[0037]本発明の実施形態によれば、上記膜、フィルター要素、複合材料及び／又はフィ

50

ルターは、平面、プリーツ状、スパイラル型、及び／又は中空円筒を含む、様々な外形を有し得る。

【0037】

[0038]上記膜、フィルター要素、複合材料及び／又はフィルターは、一般的に、少なくとも1つの入口及び少なくとも1つの出口を備え、入口と出口の間に少なくとも1つの流体流路を画定する筐体であって、上記膜は、流体流路を横断しており、フィルター装置を形成する筐体に配置される。クロスフロー用途に対して、膜、複合材料及び／又はフィルターは、少なくとも1つの入口及び少なくとも2つの出口を備え、入口と第1の出口との間に少なくとも1つの第1の流体流路、及び入口と第2の出口との間に第2の流体流路を画定する筐体であって、膜は、第1の流体流路を横断しており、フィルター装置を形成する筐体に配置されるのが好ましい。上記フィルター装置は、殺菌可能であってもよい。好適な形状であり、少なくとも1つの入口及び少なくとも1つの出口を提供する任意の筐体
10
が使用できる。

【0038】

[0039]筐体は、任意の不浸透性熱可塑性材料を含む、いかなる好適な硬質の不浸透性材料から二次加工され得、上記材料は、処理されている流体と適合する。例えば、筐体は、ステンレススチールなどの金属又はポリマーから二次加工され得る。実施形態において、筐体は、ポリマー、例えば、アクリル樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリスチレン樹脂、又はポリカーボネート樹脂等から二次加工され得る。

【0039】

[0040]以下の実施例は、本発明をさらに例示するが、いかなる場合もその範囲を限定すると解釈されるべきでない。

【実施例】

【0040】

実施例1

[0041]この実施例は、本発明の実施形態によるガスプラズマを用いる膜の調製方法を示している。

【0041】

[0042]市販のPTFE膜（住友電工ファインポリマー株式会社、標準孔径50nm）をアルゴン／メタンで15～20ml／分のガス流量で30分間、ガスプラズマ処理する。
30

【0042】

[0043]膜を、イソプロピルアルコール（IPA）中に30秒間置き、脱イオン（DI）水を使用して1～2分間洗浄する。

【0043】

[0044]膜を、ポリスチレンスルホン酸（PSSA）又はスチレンスルホン酸（SSA）いずれかの10％溶液中に、室温で30分間置く。

【0044】

[0045]膜を、DI水を用いて16時間洗浄し、65℃で10分間オープン乾燥し、また水を用いて接触角を測定する。

【0045】

[0046]膜をH₂SO₄（室温で12時間H₂SO₄に曝露された）及び硫酸と過酸化水素との混合物（SPM）溶液に室温で16時間、チャレンジ（challenged）する。各チャレンジの前に、膜をIPA中に30秒間置き、またDI水を用いて1～2分間洗浄する。各チャレンジの後、膜をDI水を用いて16時間洗浄し、65℃で10分間オープン乾燥し、水を用いて接触角を測定する。

【0046】

[0047]H₂SO₄処理後の結果は以下の通りである。

10

20

30

40

【表 1】

ガスA/ガスB	グラフト化 化学物質	接触角(°)	H ₂ SO ₄ 処理後の 接触角
メタン/アルゴン	なし	87	試験せず
メタン/アルゴン	PSSA	<50	70
メタン/アルゴン	SSA	<50	57
メタン/アルゴン	PSSA	<50	59
メタン/アルゴン	SSA	<50	60

10

【0047】

[0048] H₂SO₄ 及び SPM 処理後の結果は以下の通りである。

【表 2】

ガスA/ガスB	グラフト化 化学物質	接触角(°)	H ₂ SO ₄ 処理後の 接触角	SPM処理後
メタン/アルゴン	なし	87	試験せず	試験せず
メタン/アルゴン	PSSA	<50	60	50-60

【0048】

20

[0049] この実施例は、本発明の実施形態に従って、H₂SO₄、及び SPM に曝露した後でさえ、接触角が安定的に減少する（したがって、CWS T は安定的に増加して、上記膜は非デウェッティングである）ことを示している。

【0049】

実施例 2

[0050] この実施例は、本発明の実施形態によるブロードバンド UV を使用する膜の調製方法を示している。

【0050】

[0051] ドーパミン溶液を以下のように調製する。

【0051】

30

[0052] トリス-HCl 緩衝液の調製：1 リットルの DI 水に、15 mmol のトリス-HCl 緩衝液を混合して pH 約 5 とする。1 N の NaOH を滴下して pH 8.8 に上げる。上記緩衝液を密閉容器に溜める。

【0052】

[0053] ドーパミンの調製（コーティング時に新たに作られる）：pH = 8.8 のトリス緩衝液入りの番号付けした 50 mL の遠心管に、0.1 g (2000 ppm) のドーパミン塩酸塩粉末を添加し、次いで再度キャップをする。添加されたその時点のドーパミン量をメモし、それを上記番号付けした遠心管に対する参照とする。ドーパミンが溶解するにつれて、透明から薄橙色への色の変化が生じる。

【0053】

40

[0054] 市販の PTFE 膜（住友電工ファインポリマー株式会社、標準孔径 50 nm）を IPA でプリウェットし、DI 水に 10～15 秒間浸漬して IPA を DI 水で置換し、また 0.15 M の亜硫酸ナトリウム（NaSO₄）に 10～15 秒間浸漬して DI 水を置換して、孔を亜硫酸ナトリウムで含浸する。

【0054】

[0055] 膜を 8 インチ／分の速度、45 °C で、ブロードバンド UV（電力 = 200 mW / cm²）に曝露する。

【0055】

[0056] 対照（ネイティブの）及び UV 処理された膜は以下のようにコートされる。

【0056】

50

[0057]ポリエチレン管を1インチの長さに切り、各膜を上記管の一方の開口部をおおって置き、上記管にゴムバンドで付けてボウル(bowl)を作り、ディッシュ(dish)に置く。上記ディッシュをオービタルシェーカー上に置き、シェーカーを低設定で操作する。15mLの新しく調製した2000ppmのドーパミンのトリス緩衝溶液を各膜に添加して、タイマーを開始させる。

【0057】

[0058]透明のプラスチックカバーを各膜上に置いて、蒸発を減少させる。膜を15分間隔でディッシュから取り出し、すすぎのためにDI水洗浄トレイ内に最低でも30分置く。膜を10分間50℃で乾燥させる。

【0058】

10

[0059]4時間後、ブロードバンドUV処理されたPTFEドーパミンコーテッド膜は、90ダイン/cmを超えるCWSTを有し、一方で、ネイティブのPTFEドーパミンコーテッド膜は、68~72ダイン/cmのCWSTを有する。8時間後、ブロードバンドUV処理されたPTFEドーパミンコーテッド膜は、105ダイン/cmを超えるCWSTを有し、一方で、ネイティブのPTFEドーパミンコーテッド膜は、82~84ダイン/cmのCWSTを有する。

【0059】

[0060]したがって、本発明の実施形態に従って調製された膜は、ネイティブのPTFE膜をコーティングする場合に比べて、短い時間で親水性になることができる。

【0060】

20

実施例3

[0061]この実施例は、本発明の実施形態による、ブロードバンドUV及び熱グラフト化を用いる膜の調製方法を示している。

【0061】

[0062]開始剤(熱グラフト化のための)を、以下のように調製する。1.5gのAIBNを100mlの水に溶解する(溶液A)。

【0062】

[0063]グラフト化溶液を以下のように調製する。10.0gのモノマー4-スチレンスルホン酸を100mlの水に溶解する(溶液B)。

【0063】

30

[0064]市販のPTFE膜(住友電工ファインポリマー株式会社、標準孔径50nm)を、IPAでプリウェットし、DI水に10~15秒間浸漬してIPAをDI水で置換し、また0.1Mの亜硫酸ナトリウムに10~15秒間浸漬してDI水を置換し、孔を亜硫酸ナトリウムで含浸する。

【0064】

[0065]膜を8インチ/分(20.32cm/分)の速度、45℃で、ブロードバンドUV(電力=200mW/cm²)に曝露する。

【0065】

[0066]対照(ネイティブの)及びUV処理された膜は、以下のようにコーティングされる。

40

【0066】

[0067]4×4'ピースのBBUV処理されたPTFEを溶液A中(窒素雰囲気下)に、1時間80℃で置く。4×4'ピースの開始剤に曝露された媒体を溶液B中(窒素雰囲気下)に、80℃で3時間置く。

【0067】

[0068]膜をDI水、続いてIPAで洗浄し、乾燥し、分析する。

【0068】

[0069]対照の膜は、約34~約38ダイン/cmの範囲のCWSTを有し、一方で、UV処理されたコーテッド膜は、42~74ダイン/cmの範囲のCWSTを有する。

【0069】

50

[0070] 対照及びUV処理された膜のCWSTは、静的モードでのSPMチャレンジの後減少しない。

【0070】

実施例 4

[0071] この実施例は、本発明の実施形態によるブロードバンドUV及び他の化学物質による熱グラフト化を用いる膜の調製方法を示している。

【0071】

[0072] 開始剤を調製し、及びPTFE膜を調製して実施例3に記載のブロードバンドUVに曝露する。

【0072】

10

[0073] 6種のグラフト化溶液を調製する：(1) d-PA (ビニリデン-1ジホスホン酸テトライソプロピルエステル)；(2) PEGMEMA (ポリエチレングリコールメチルエーテルメタクリル酸)；(3) p-SSA (4-ポリスチレンスルホン酸)；(4) CMS (4-クロロメチルスチレン)；(5) Ar-VB-t-MACl ((アリール-ビニルベンゼン)トリメチルNH₄Cl)；及び(6) MA ((メタ)アクリル酸)。上記溶液を調製する際、10.0gの各モノマーを100mlの水に溶解する(溶液B)。

【0073】

[0074] 対照(ネイティブの)膜及びUV処理された膜を実施例3に記載の通りにコーティングする。

20

【0074】

[0075] 対照膜(UV処理のみ)は、約65ダイン/cmのCWSTを有し、水性溶液で湿潤しない、一方でUV処理されたコーテッド膜のいくつか(PEGMEMA、p-SSA、Ar-VB-t-MACl、及びMA)は、72ダイン/cm以上のCWSTを有し、水性溶液(例えば、生命科学用途で用いられるような)で湿潤する。

【0075】

実施例 5

[0076] この実施例は、未処理(対照)PTFE膜及び市販のUV処理されたPTFE膜に比べて、本発明の実施形態に従って調製される親水化された膜についての金属除去効率を示している。

30

【0076】

[0077] ドーパミンコーテッド膜を実施例2に記載の通りに調製する。

【0077】

[0078] 実験の一セットにおいて、本発明の実施形態に従って調製されるドーパミンコーテッドPTFE膜、未処理のPTFE膜、及び市販のUV処理された膜を使用して、以下の金属：Li、Na、K(第1族金属)；Mg、Ca(第2族金属)；Al、Pb(第3族金属)、及びCr、Mo、Mn、Fe、Ni、Cu、Zn(遷移金属)を別々に含有する流体試料を濾過する。

【0078】

[0079] 実験の別のセットにおいて、本発明の実施形態に従って調製されるドーパミンコーテッドPTFE膜、及び未処理のPTFE膜を使用して以下の金属：Li、Na、K(第1族金属)；Mg、Ca(第2族金属)；Al、Pb(第3族金属)、及びCr、Mo、Mn、Fe、Ni、Cu、Zn(遷移金属)を別々に含有する流体試料を濾過する。

40

【0079】

[0080] 図1に示すように、本発明による膜の実施形態は、未処理の膜及び市販のUV処理された膜と比べて、様々な第2族及び第3族金属、並びに様々な遷移金属を効率的に除去する。

【0080】

[0081] 図2に示すように、本発明による膜の実施形態は、未処理の膜と比べて、様々な第2族及び第3族金属、並びに様々な遷移金属を効率的に除去する。

50

【0081】

[0082]本明細書で引用した刊行物、特許出願及び特許を含む全ての参考文献は、これにより、あたかも各参考文献が個別的にかつ具体的に参照により組み込まれることが示されており、本明細書にその全体が記載されているのと同程度に参照により組み込まれている。

【0082】

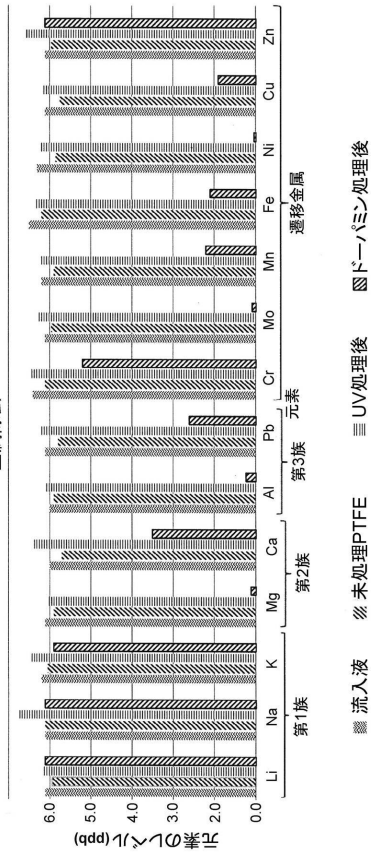
[0083]本発明を説明する文脈での（とりわけ、以下の特許請求の範囲の文脈での）「a」及び「an」及び「the」及び「少なくとも1つ」という用語並びに類似の指示対象の使用は、本明細書に特に指示しない限り又は文脈上明確に否定されない限り、単数形及び複数形の両方を網羅すると解釈すべきである。1つ又は複数の品目の列挙が続く「少なくとも1つ」という用語（例えば、「A及びBの少なくとも1つ」）の使用は、本明細書に特に指示しない限り又は文脈上明確に否定されない限り、列挙されている品目から選択される1つの品目（A又はB）又は列挙されている品目の2つ以上の任意の組合せ（A及びB）を意味すると解釈すべきである。「備える」、「有する」、「含む」及び「含有する」という用語は、特に言及しない限り、開放型用語（すなわち、「それだけに限らないが、含む」を意味する）と解釈すべきである。本明細書における値の範囲の記載は、本明細書に特に指示しない限り、その範囲に入る各別個の値に個別的に言及する省略法として働くことを意図しているにすぎず、各別個の値はあたかも個別的に本明細書に列挙されているように本明細書に組み込まれる。本明細書に記載する全ての方法は、本明細書に特に指示しない限り又は文脈上明確に否定されない限り、いかなる適した順序でも行うことができる。本明細書で提供するいかなる及び全ての例、又は代表的言語（例えば、「など」）の使用は、本発明をより良く明らかにすることを意図しているにすぎず、特に主張しない限り、本発明の範囲に制限を課すものではない。本明細書中のいかなる言語も、本発明の実施に必須であるものとしていかなる請求されていない要素を示すものと解釈すべきでない。

【0083】

[0084]本発明を実施するための本発明者らが知っている最良の方法を含む、本発明の好ましい実施形態を本明細書に記載している。これらの好ましい実施形態の変形は、先述の説明を読めば当業者に明らかになり得る。本発明者らは、当業者が適切にこのような変形を使用すると予測し、本発明者らは、本発明が本明細書に具体的に記載されているものと別の方法で実施されることを意図している。したがって、本発明は、準拠法で許される、本明細書に添付されている特許請求の範囲に列挙されている主題の全ての修正及び同等物を含む。さらに、全ての可能な変形の上記要素の任意の組合せが、本明細書に特に指示しない限り又は文脈上明確に否定されない限り、本発明に包含される。

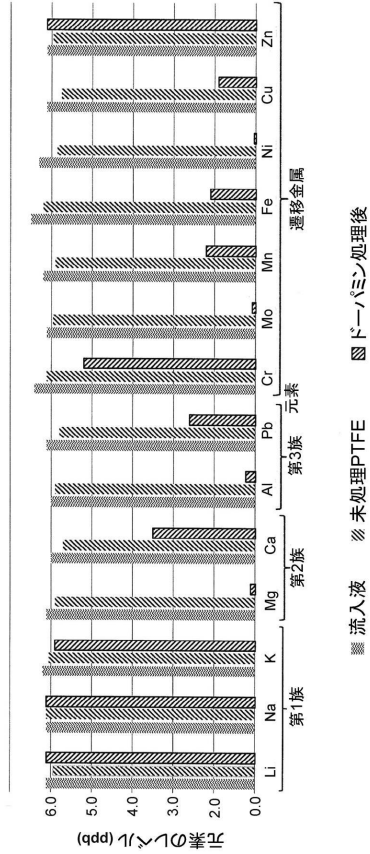
【図 1】

Figure 1
金属除去



【図 2】

Figure 2
金属除去



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
B 0 1 D 69/10 (2006.01) B 0 1 D 69/10

- (72)発明者 アマルナート シング
アメリカ合衆国, ニュー ヨーク州, セルデン, ノース バイシクル パス 274
- (72)発明者 アンドリュー ティー. シッター
アメリカ合衆国, ニュー ヨーク州, マサベクア, パークレー プレイス 116
- (72)発明者 アンドリュー ティー. ジュピオ
アメリカ合衆国, ニュー ヨーク州, ファーミングデール, ウィラード アヴェニュー 125
- (72)発明者 デーヴィッド エル. グルゼニア
アメリカ合衆国, ニュー ヨーク州, ウェストベリー, パート アヴェニュー 109

審査官 富永 正史

- (56)参考文献 特表2005-510608 (JP, A)
特開2001-293340 (JP, A)
特開平04-188575 (JP, A)
特開2013-158771 (JP, A)
特表2005-532164 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
B 0 1 D 61/00-71/82
B 0 1 J 20/26
B 0 1 J 20/32