

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2007-237178

(P2007-237178A)

(43) 公開日 平成19年9月20日(2007.9.20)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
BO1D 71/68 (2006.01)	BO1D 71/68	4D006
DO1F 6/76 (2006.01)	DO1F 6/76	4L035
DO1D 5/24 (2006.01)	DO1D 5/24	4L045
BO1D 69/08 (2006.01)	BO1D 69/08	

審査請求 有 請求項の数 1 O L (全 37 頁)

(21) 出願番号	特願2007-106590 (P2007-106590)	(71) 出願人	591013229
(22) 出願日	平成19年4月13日 (2007. 4. 13)		バクスター・インターナショナル・インコーポレイテッド
(62) 分割の表示	特願平10-530280の分割		BAXTER INTERNATIONAL INCORPORATED
原出願日	平成9年12月30日 (1997. 12. 30)		アメリカ合衆国 60015 イリノイ州
(31) 優先権主張番号	08/774, 732		、ディアフィールド、ワン・バクスター・パークウェイ (番地なし)
(32) 優先日	平成8年12月31日 (1996. 12. 31)	(74) 代理人	100078282
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 山本 秀策
(31) 優先権主張番号	08/932, 680	(74) 代理人	100062409
(32) 優先日	平成9年9月18日 (1997. 9. 18)		弁理士 安村 高明
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100113413
			弁理士 森下 夏樹

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 溶融紡糸ポリスルホン半透膜及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 ポリスルホン半透膜の生産のためのポリスルホン組成物及び簡易な方法であって、その組成物及び方法が、毒性のある無駄な副産物を最小にするものを提供すること、ならびに、ポリスルホン半透膜生産のためのポリスルホン組成物及び簡易な方法であって、膜の製造において用いられる溶媒、非溶媒及び加工のための助剤が、成形後に膜から容易に除去され、及び／又は比較的毒性が低いものを提供すること。

【解決手段】 本願明細書に記載されるような、溶融紡糸ポリスルホン半透膜及びその製造方法。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

本願明細書に記載されるような、溶融紡糸ポリスルホン半透膜。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

発明の分野

本発明は、ポリスルホン半透膜、及びその製造方法に関するものである。より詳細には、本発明は、溶融紡糸ポリスルホン半透膜に関するものである。

10

【背景技術】

【0002】

発明の背景

今日の半透膜は、シート、チューブ、及び中空糸のような様々な形態で利用されている。「中空糸」は一般的に、中空の円筒形の構造をしており、その壁面は適用に応じて、透過性、非透過性、又は半透過性（すなわち、選択的透過性）の膜として機能する。一般的に中空糸は、壁面を通過して物質を選択的に交換することのできる円筒形の膜として用いられる。

20

選択的透過性を有する膜を利用する液体分離プロセスにおいては（そのようなプロセスには、限外ろ過、精密ろ過、透析、逆浸透等が含まれる）、多彩な適用に応じた様々な材料が必要とされる。例えば、半透膜は、血液透析、血液ろ過、及び血液透析ろ過での使用において一般的に好まれている。そのような場合に、膜は、典型的には互いに束ねられた中空糸から成り、ケーシング中にアセンブリされ、血液は中空糸の内腔を通過して並行して同時に流れ、一方、血液洗浄液体は中空糸の外表面を液体が洗うようにケーシングを通過して同時に流れるようになる。

30

選択的透過性の膜に用いられる化合物としては、その膜の用途に応じて、セルロース、セルロースアセテート、ポリアミド、ポリアクリロニトリル、ポリビニルアルコール、ポリメチルメタクリレート、ポリスルホン、ポリオレフィン等のようなポリマーがある。ポリスルホン化合物は、とりわけ、耐熱性、耐酸性、耐アルカリ性及び抗酸化性のような優れた物理的及び化学的特性を有することから、特に関心をもたれている。ポリスルホン化合物は、生体適合性があり、優れた孔及び間隙の形成が可能であり、並びに漂白剤、消毒剤及び塩溶液のような化合物に対して化学的に不活性であることが知られている。ポリスルホン化合物はエチ

40

【0003】

レンオキシド (EtO)、ガンマ線照射、蒸気加圧、及び熱クエン酸のような多くの方法によって滅菌することが可能である。さらに、ポリスルホン化合物は劣化に対する十分な強度と耐性とを有し、繰り返しの使用と滅菌とのサイクルに耐える。

従来は、ポリスルホン中空糸は溶液紡糸 (solution-spinning) 技術により形成されてきた。ポリスルホン中空糸の生産は、典型的には、ポリスルホン化合物を比較的大量の非プロトン性溶媒と非溶媒とに溶解し、そしてその溶液を紡糸口 (spinneret) から押出成形することを含む。溶液紡糸のための、「溶媒」とは、膜形成温度 (すなわち、環境温度) において、ポリスルホン化合物を実質的に溶解する化合物である。溶液紡糸のための、「非溶媒 (non-solvent)」とは、膜形成温度において、ポリスルホン化合物を実質的に溶解しない化合物である。溶液紡糸技術における溶媒は、環境温度 (膜形成温度) において、ポリスルホン化合物を実質的に溶解し、かつ均一な液体を生産するのに十分なものでなければならない。

溶液紡糸技術に用いる溶媒及び非溶媒は、形成後に膜から十分に侵出され、かつ洗浄されることが必要である。膜中に残った残留量でさえ、膜を使用して処理される流体を、許容できないほどに汚染する可能性があるからである。このような汚染を避けることは、透析による血液の処理、又は逆浸透による水の脱塩に使用する膜において、特に重要である。溶液紡糸技術によって中空糸を形成した場合は、糸の内腔を形成するために用いたコア液体の除去が、特に困難である。溶媒、非溶媒、及びコア液体の除去に続き、不揮発性の水溶性化合物を次いで添加し、膜の乾燥に先立ち、膜の孔 (pore) 構造を保護しなければならない。不揮発性物質はまた、膜を後に再度ウェット化するための活性化剤としても働く。そのようなプロセスは「再可塑化 (replasticization)」として知られている。

溶液紡糸技術において、大量の溶媒と非溶媒とを包含することが必要とされ、それらの多くは一般的には毒性があり、得られたポリスルホン糸から抽出することが困難でありうる。その上、糸から除去された相当量かつ高い毒性のある特定の溶媒及び非溶媒は、有害廃棄物の処理の問題を生じうる。

さらに、従来の溶液紡糸技術は、非対称性の膜 (すなわち、膜の厚さ方向に進行する不均一な膜の多孔性) を生産する。それは、非均一膜は膜の主たる表面の

一方（又は双方）に、密なスキン又は微細孔バリア層を有する。この密なスキン又は微細孔バリア層は、相対的には膜の小さい部分を成すが、不釣り合いにも、膜の透過特性を大きな割合で制御する。

したがって、ポリスルホン半透膜生産のためのポリスルホン組成物及び簡易な方法であって、その組成物及び方法が、毒性のあるむだな副産物を最小にするものが必要である。さらに、ポリスルホン半透膜生産のためのポリスルホン組成物及び簡易な方法であって、膜の製造において用いられる溶媒、非溶媒及び加工のための助剤（processing aids）が、成形後に膜から容易に除去され、及び／又は比較的毒性が低いものが必要である。また、全厚さ方向で膜の透過性を制御するような、厚さ方向により均一な構造を有するポリスルホン半透膜（すなわち、均一なポリスルホン半透膜）が必要である。

10

【発明の開示】

【課題を解決するための手段】

【0005】

20

本発明によって以下が提供される：

1. ポリスルホン半透膜を製造するのに有用な組成物であって：
ポリスルホン化合物；及び
ポリスルホン化合物のための溶媒
の混合物を含む、前記組成物。 10
2. 該ポリスルホン化合物が、ポリアリールスルホン化合物である、項目
1記載の組成物。
3. 該ポリスルホン化合物が、ビスフェノールAポリスルホン、ポリエーテ
ルポリスルホン、ポリフェニルポリスルホン、及びそれらの混合物からなる群よ
り選択される、項目 1記載の組成物。
4. 該溶媒が、テトラメチレンスルホン、アンチピリン、 δ -バレロラクタ
ム、フタル酸ジエチル、及びそれらの混合物からなる群より選択される、項目
1記載の組成物。 20
5. ポリスルホン半透膜を製造するのに有用な組成物であって：
ポリスルホン化合物；
ポリスルホン化合物のための溶媒；及び
ポリスルホン化合物のための非溶媒
の混合物を含む、前記組成物。
6. 該非溶媒が、1, 1-ジエチルウレア、1, 3-ジエチルウレア、ジニ
トロトルエン、1, 2-エタンジアミン、ジフェニルアミン、トルエンジアミン、
o-トルイル酸、m-トルイル酸、トルエン-3, 4-ジアミン、フタル酸ジブ
チル、ピペリジン、デカリン、シクロヘキサン、シクロヘキセン、クロロシクロ
ヘキサン、セロソルブ溶媒、n, n-ジメチルベンジルアミン、パラフィン、鉱
油、鉱ろう、獣脂アミン、トリエタノールアミン、メタクリル酸ラウリル、ステ
アリン酸、ジ（エチレングリコール）、トリ（エチレングリコール）、エチレング
リコール、ポリ（エチレングリコール）、テトラ（エチレングリコール）、グリセ
リン、アジピン酸ジエチル、d-ソルビトール、クロロトリフェニルスタナン、
レゾルシノール、2-メチル-8-キノリノール、キナルジン、4-フェニルピ 30

リジン、ホスホロチオ酸、*o*、*o*-ジエチル*o*-(*p*-ニトロフェニル)エステル、*N*、*N*-ジメチル-*p*-フェニレンジアミン、2, 6-ジメトキシフェノール、4-アリル-2-メトキシフェノール、フェナントリジン、2-ナフチルアミン、1-ナフチルアミン、1-ナフトール、2-ナフタレンチオール、1-プロモナフタレン、レブリン酸、フェニルピロール-2-イルケトン、フェニル4-ビリジルケトン、イソチオシアン酸 *m*-ニトロフェニルエステル、2-メチル-1*H*-インドール、4-メチルイミダゾール、イミダゾール、1, 7-ヘプタンジオール、9*H*-フルオレン-9-オン、フェロセン、2, 2', 2''-ニトリロトリエタノール、2, 2'-イミノジエタノール、ジベンゾフラン、シクロヘキサン酢酸、シアナミド、クマリン、2, 2'-ビピリジン、安息香酸、ベンゼンプロピオン酸、*o*-ジニトロベンゼン、9-メチル-9-アザビシクロ[3.3.1]ノナン-3-オン、クロロジフェニルアリジン、臭化アンチモン、*p*-アニシジン、*o*-アニスアルデヒド、アジボニトリル、*p*-アミノアセトフェノン、モノアセチン、ジアセチン、トリアセチン、ペントキサン、4-ベンゾイルビフェニル、オレイン酸メチル、トリエチルホスフェート、ブチロラクトン、テルフェニル、テトラデカノール、ポリ塩素化ビフェニル、ミリスチン酸、メタクリル酸 ドデシルエステル、イソシアン酸 メチレンジ-*p*-フェニレンエステル、2-((2-ヘキシルオキシ)エトキシ)エタノール、4-ニトロビフェニル、ベンジルエーテル、ベンゼンスルホニルクロリド、2, 4-ジイソシアネート-1-1-メチルベンゼン、アジピン酸 ジエチルエステル、2'-ニトロアセトフェノン、1'-アセトナフトン、テトラデカノン、(ジクロロフェニル)トリクロロシラン、ジクロロジフェニルシラン、ホスホロチオ酸 *o*、*o*-ジエチル*o*-(*p*-ニトロフェニル)エステル、リン酸 トリ-*o*-トルイルエステル、リン酸 トリフェニルエステル、リン酸 トリブチルエステル、フェニルホスホラスジクロリド、*p*-ニトロフェノール、イソシアン酸 メチル-*m*-フェニレンエステル、2, 2'-イミノジエタノール、*N*-(2-アミノエチル)-*N'*-(2-((2-アミノエチル)アミノ)エチル)1, 2-エタンジアミン、2, 6-ジ-*tert*-ブチル-*p*-クレゾール、クロロビフェニル、4-ビフェニルアミン、ベンジルエーテル、ベンゼンスルホニルクロリド、1, 2-(メチレン

10

20

30

40

ジオキシ) - 4 - プロペニルベンゼン、2, 4 - ジイソシアネート - 1 - メチルベンゼン、クロロジニトロベンゼン (アイソマー混合)、ヘキサヒドロ 2 H - アゼピン - 2 - オン、4, 4' - メチレンジアニリン、1' - アセトナフトン、メルカプト酢酸、アセトアニリド、グリセロール、及びそれらの混合物からなる群より選択され、このとき該溶媒及び非溶媒が、液体分離プロセスのために有用な半透膜を形成するのに十分な比で組成物中に存在する、項目 5 記載の組成物。

10

7. 該組成物が均一に混合される温度において、該組成物の溶融押出成形によりポリスルホン半透膜を形成し得るのに十分な粘度を有する、項目 5 記載の組成物。

8. 該ポリスルホン化合物が、ポリアリールスルホン化合物である、項目 5 記載の組成物。

9. 該ポリスルホン化合物が、ビスフェノール A ポリスルホン、ポリエーテルポリスルホン、ポリフェニルポリスルホン、及びそれらの混合物からなる群より選択される、項目 5 記載の組成物。

20

10. 該ポリスルホン化合物が、ビスフェノール A ポリスルホンを含む、項目 8 記載の組成物。

11. 約 8 ~ 約 80 重量パーセントのポリスルホン化合物を含む、請求項 5 記載の組成物。

12. 少なくとも約 25 重量パーセントのポリスルホン化合物を含む、項目 5 記載の組成物。

13. 該溶媒が、テトラメチレンスルホン、3 - メチルスルホラン、ベンゾフェノン、n, n - ジメチルアセトアミド、2 - ピロリドン、3 - メチルスルホレン、ピリジン、チオフエン、o - ジクロロベンゼン、1 - クロロナフタレン、サリチル酸メチル、アニソール、o - ニトロアニソール、ジフェニルエーテル、ジフェノキシメタン、アセトフェノン、p - メトキシフェニル - 2 - エタノール、2 - ピペリジン、アンチピリン、δ - バレロラクタム、フタル酸ジエチル、ジフェニルスルホン、ジフェニルスルホオキシド、フタル酸 ジオクチルエステル、フタル酸 ジメチルエステル、フタル酸 ジエチルエステル、フタル酸 ジブチルエステル、フタル酸 ビス - (2 - エチルヘキシル) エステル、フタル酸 ベ

30

40

ンジルブチルエステル、フェニルスルフィド、及びそれらの混合物からなる群より選択される、項目 5 記載の組成物。

14. 該溶媒が、テトラメチレンスルホン、アンチピリン、 δ -バレロラクタム、フタル酸ジエチル、及びそれらの混合物からなる群より選択される、項目 5 記載の組成物。

15. 該溶媒が、テトラメチレンスルホンを含む、項目 5 記載の組成物。

16. 該溶媒及び非溶媒が、約 2:1～約 10:1 の比で存在する、項目 5 記載の組成物。

17. ポリスルホン半透膜を製造するのに有用な組成物であって：

ポリスルホン化合物；及び

ポリスルホン化合物のための溶媒

を含む、前記組成物。

18. 該ポリスルホン化合物が、ポリアリールスルホン化合物である、項目 17 記載の組成物。

19. 該ポリスルホン化合物が、ビスフェノールAポリスルホン、ポリエーテルポリスルホン、ポリフェニルポリスルホン、及びそれらの混合物からなる群より選択される、項目 17 記載の組成物。

20. 該溶媒が、テトラメチレンスルホン、3-メチルスルホラン、ベンゾフェノン、n, n-ジメチルアセトアミド、2-ピロリドン、3-メチルスルホレン、ピリジン、チオフェン、o-ジクロロベンゼン、1-クロロナフタレン、サリチル酸メチル、アニソール、o-ニトロアニソール、ジフェニルエーテル、ジフェノキシメタン、アセトフェノン、p-メトキシフェニル-2-エタノール、2-ピペリジン、アンチピリン、フタル酸ジエチル、ジフェニルスルホン、ジフェニルスルホオキシド、フタル酸 ジオクチルエステル、フタル酸 ジメチルエステル、フタル酸 ジエチルエステル、フタル酸 ジブチルエステル、フタル酸 ビス-(2-エチルヘキシル) エステル、フタル酸 ベンジルブチルエステル、フェニルスルフィド、及びそれらの混合物からなる群より選択される、項目 17 記載の組成物。

21. ポリスルホン半透膜を製造するための方法であって：

(a) ポリスルホン化合物、ポリスルホン化合物のための溶媒、及びポリスルホン化合物のための非溶媒を含む組成物を形成し、このとき該溶媒及び非溶媒が、該組成物中に液体分離プロセスのために有用な半透膜を成形し得るのに十分な比で存在し；

(b) 該組成物を、該組成物が均一な液体となる温度にまで熱し；

(c) 該均一な液体を押出成形して、押出物を形成し；

(d) 該押出物を冷却して、半透膜を成形する

ステップを含む、前記方法。

22. 該溶媒が、テトラメチレンスルホン、3-メチルスルホラン、ベンゾフェノン、n, n-ジメチルアセトアミド、2-ピロリドン、3-メチルスルホレン、ピリジン、チオフェン、o-ジクロロベンゼン、1-クロロナフタレン、サリチル酸メチル、アニソール、o-ニトロアニソール、ジフェニルエーテル、ジフェノキシメタン、アセトフェノン、p-メトキシフェニル-2-エタノール、2-ピペリジン、アンチピリン、δ-バレロラクトム、フタル酸ジエチル、ジフェニルスルホン、ジフェニルスルホオキシド、フタル酸 ジオクチルエステル、フタル酸 ジメチルエステル、フタル酸 ジエチルエステル、フタル酸 ジブチルエステル、フタル酸 ビス-(2-エチルヘキシル) エステル、フタル酸 ペンジルブチルエステル、フェニルスルフィド、及びそれらの混合物からなる群より選択される、項目 21記載の方法。

23. 該ポリスルホン化合物が、ポリアリールスルホン化合物である、項目 21に記載の方法。

24. 該ポリスルホン化合物が、ビスフェノールAポリスルホン、ポリエーテルポリスルホン、ポリフェニルポリスルホン、及びそれらの混合物からなる群より選択される、項目 21記載の方法。

25. 該非溶媒が、ポリ(エチレングリコール)、ジ(エチレングリコール)、トリ(エチレングリコール)、グリセロール、及びそれらの混合物からなる群より選択される、項目 21記載の方法。

26. 該押出物を冷却するステップが、該押出物を冷却ゾーンに通すことを含み、該冷却ゾーンが、空気、水、グリセロール、テトラメチレンスルホン、及

びそれらの混合物からなる群より選択される流体を含む、項目 21 記載の方法。

27. 該半透膜を延伸するステップをさらに含む、項目 21 記載の方法。

28. 該半透膜を液体中に約 4 時間～約 15 日保持するステップをさらに含む、項目 21 記載の方法。

29. 該半透膜を浸出槽に通すステップをさらに含む、項目 28 記載の方法。

30. 該浸出槽が、ポリスルホン化合物のための非溶媒を含む、項目 28 記載の方法。

31. 該浸出槽が、水を含む、項目 28 記載の方法。

32. 半透膜を洗浄槽に通すステップをさらに含む、項目 29 記載の方法。

33. 該洗浄槽が、水を含む、項目 32 に記載の化合物。

34. 該半透膜を再可塑化槽に通すステップをさらに含む、項目 32 記載の方法。

35. 該再可塑化槽が、グリセロール水溶液を含む、項目 34 記載の方法。

36. 該グリセロール水溶液が、約 50 重量パーセント未満のグリセロールを含む、項目 35 記載の方法。

37. 該半透膜を乾燥するステップをさらに含む、項目 34 記載の方法。

38. 該半透膜をオープン中で乾燥する、項目 37 記載の方法。

39. 液体膜分離プロセスに有用なポリスルホン半透膜を製造するための方法であって：

(a) ポリスルホン化合物、ポリスルホン化合物のための溶媒、及びポリスルホン化合物のための非溶媒を含む組成物を形成し、このとき該溶媒及び非溶媒が、該組成物中に液体分離プロセスに有用な半透膜を成形し得るのに十分な比で存在し；

(b) 該組成物を、該組成物が均一な液体となる温度まで熱し；

(c) 該均一な液体をストランドダイから吐出して、中実のストランドを生成し；

(d) 該ストランドをペレット化して、押出機に供することのできる大きさの粒とし；

(e) 該粒を溶融し；そして

(f) 該溶融した粒を押出成形して、半透膜を成形する

ステップを含む、前記方法。

40. 該溶媒が、テトラメチレンスルホン、3-メチルスルホラン、ベンゾフェノン、n, n-ジメチルアセトアミド、2-ピロリドン、3-メチルスルホレン、ピリジン、チオフェン、o-ジクロロベンゼン、1-クロロナフタレン、サリチル酸メチル、アニソール、o-ニトロアニソール、ジフェニルエーテル、ジフェノキシメタン、アセトフェノン、p-メトキシフェニル-2-エタノール、2-ピペリジン、アンチピリン、フタル酸ジエチル、ジフェニルスルホン、ジフェニルスルホオキシド、フタル酸 ジオクチルエステル、フタル酸 ジメチルエステル、フタル酸 ジエチルエステル、フタル酸 ジブチルエステル、フタル酸ビス(2-エチルヘキシル)エステル、フタル酸 ベンジルブチルエステル、フェニルスルフィド、δ-バレロラクタム、フタル酸ジエチル、及びそれらの混合物からなる群より選択される、項目 39記載の方法。

41. 該非溶媒が、1, 1-ジエチルウレア、1, 3-ジエチルウレア、ジニトロトルエン、1, 2-エタンジアミン、ジフェニルアミン、トルエンジアミン、o-トルイル酸、m-トルイル酸、トルエン-3, 4-ジアミン、フタル酸ジブチル、ピペリジン、デカリン、シクロヘキサン、シクロヘキセン、クロロシクロヘキサン、セロソルブ溶媒、n, n-ジメチルベンジルアミン、パラフィン、鉱油、鉱ろう、獣脂アミン、トリエタノールアミン、メタクリル酸ラウリル、ステアリン酸、ジ(エチレングリコール)、トリ(エチレングリコール)、エチレングリコール、ポリ(エチレングリコール)、テトラ(エチレングリコール)、グリセリン、アジピン酸ジエチル、d-ソルビトール、クロロトリフェニルスタナン、レゾルシノール、2-メチル-8-キノリノール、キナルジン、4-フェニルピリジン、ホスホロチオ酸、o, o-ジエチル o-(p-ニトロフェニル)エステル、N, N-ジメチル-p-フェニレンジアミン、2, 6-ジメトキシフェノール、4-アリル-2-メトキシフェノール、フェナントリジン、2-ナフチルアミン、1-ナフチルアミン、1-ナフトール、2-ナフタレンチオール、1-プロモナフタレン、レブリン酸、フェニルピロール-2-イルケトン、フェニル4

ーピリジルケトン、イソチオシアン酸 m-ニトロフェニルエステル、2-メチル-1H-インドール、4-メチルイミダゾール、イミダゾール、1, 7-ヘプタンジオール、9H-フルオレン-9-オン、フェロセン、2, 2', 2''-ニトリロトリエタノール、2, 2'-イミノジエタノール、ジベンゾフラン、シクロヘキサン酢酸、シアナミド、クマリン、2, 2'-ビピリジン、安息香酸、ベンゼンプロピオン酸、o-ジニトロベンゼン、9-メチル-9-アザビシクロ[3.3.1]ノナン-3-オン、クロロジフェニルアリジン、臭化アンチモン、p-アニシジン、o-アニスアルデヒド、アジポニトリル、p-アミノアセトフェノン、モノアセチン、ジアセチン、トリアセチン、ペントキサン、4-ベンゾイルビフェニル、オレイン酸メチル、トリエチルホスフェート、ブチロラクトン、テルフェニル、テトラデカノール、ポリ塩素化ビフェニル、ミリスチン酸、メタクリル酸 ドデシルエステル、イソシアン酸 メチレンジ-*p*-フェニレンエステル、2-((2-ヘキシルオキシ)エトキシ)エタノール、4-ニトロビフェニル、ベンジルエーテル、ベンゼンスルホンクロリド、2, 4-ジイソシアネート-1-1-メチルベンゼン、アジピン酸 ジエチルエステル、2'-ニトロアセトフェノン、1'-アセトナフトン、テトラデカノン、(ジクロロフェニル)トリクロロシラン、ジクロロジフェニルシラン、ホスホロチオ酸 o, o-ジエチル o-(*p*-ニトロフェニル)エステル、リン酸 トリ-*o*-トルイルエステル、リン酸 トリフェニルエステル、リン酸 トリブチルエステル、フェニルホスホラスジクロリド、*p*-ニトロフェノール、イソシアン酸 メチル-*m*-フェニレンエステル、2, 2'-イミノジエタノール、N-(2-アミノエチル)-N'-(2-((2-アミノエチル)アミノ)エチル) 1, 2-エタンジアミン、2, 6-ジ-*tert*-ブチル*p*-クレゾール、クロロビフェニル、4-ビフェニルアミン、ベンジルエーテル、ベンゼンスルホンクロリド、1, 2-(メチレンジオキシ)-4-プロペニルベンゼン、2, 4-ジイソシアネート-1-メチルベンゼン、クロロジニトロベンゼン(アイソマー混合)、ヘキサヒドロ2H-アゼピン-2-オン、4, 4'-メチレンジアニリン、1'-アセトナフトン、メルカプト酢酸、アセトアニリド、グリセロール、及びそれらの混合物からなる群より選択される、項目 39記載の方法。

42. 該ポリスルホン化合物が、ポリアリールスルホン化合物である、項目 39記載の方法。

43. 該押出物を冷却ゾーンに通すことをさらに含む、該冷却ゾーンが、空気、水、グリセロール、テトラメチレンスルホン、及びそれらの混合物からなる群より選択される流体を含む、項目 39記載の方法。

44. 該半透膜を延伸するステップをさらに含む、項目 39記載の方法。

45. 該半透膜を液体中に約 4 時間～約 15 日保持するステップをさらに含む、項目 39記載の方法。

46. 該半透膜を浸出槽に通すステップをさらに含む、項目 39記載の方法。

47. 該浸出槽が、ポリスルホン化合物のための非溶媒を含む、項目 46記載の方法。

48. 該浸出槽が、水を含む、項目 46記載の方法。

49. 該半透膜を洗浄槽に通すステップをさらに含む、項目 39記載の方法。

50. 該洗浄槽が、水を含む、項目 49に記載の方法。

51. 該半透膜を再可塑化槽に通すステップをさらに含む、項目 39記載の方法。

52. 該再可塑化槽が、グリセロール水溶液を含む、項目 51記載の方法。

53. 該グリセロール水溶液が、約 50 重量パーセント未満のグリセロールを含む、項目 52記載の方法。

54. 該半透膜を乾燥するステップをさらに含む、項目 39記載の方法。

55. 該半透膜をオープン中で乾燥する、項目 54記載の方法。

56. 項目 21記載の方法により、製造されたポリスルホン半透膜。

57. 項目 39記載の方法により、製造されたポリスルホン半透膜。

58. 液体分離プロセスに有用な、溶融紡糸された、実質的に均一な、ポリスルホン半透膜。

59. 約 $9\text{mL}/(\text{時間} \cdot \text{mmHg} \cdot \text{m}^2)$ 以上のインピトロ透水値を有する、項目 58記載のポリスルホン半透膜。

60. 内腔を有し、かつ、糸の該内腔を通る溶液流速が糸当たり毎分約 0.02 ミリリットルのとき、少なくとも毎分約 0.5×10^{-2} センチメートルの塩化ナトリウムの平均 K_{ov} を有する中空糸を含む、請求項 58 記載のポリスルホン半透膜。

61. 項目 58 記載のポリスルホン半透膜を含む、透析器。

62. 項目 58 記載のポリスルホン半透膜を含む、体外血液処理デバイス。

63. 項目 58 記載のポリスルホン半透膜を含む、液体分離デバイス。

10

【0015】

発明の概要

概して、本発明は、とりわけ、熔融紡糸 (melt-spinning) による均一なポリスルホン半透膜を製造するための新規な方法及びポリスルホン組成物を提供する。このポリスルホン組成物は、ポリスルホン化合物、溶媒、及び所望により非溶媒の液状混合物を含み、これらは、比較的毒性がなく、好ましくは環境に有害な影響がないものである。

20

溶媒は、テトラメチレンスルホン (「スルホラン」); 3-メチルスルホラン; ベンゾフェノン; n, n-ジメチルアセトアミド; 2-ピロリドン; 3-メチルスルホレン; ピリジン; チオフェン; o-ジクロロベンゼン; 1-クロロナフタレン; サリチル酸メチル; アニソール; o-ニトロアニソール; ジフェニルエーテル; ジフェノキシメタン; アセトフェノン; p-メトキシフェニル-2-エタノール; 2-ピペリジン; アンチピリン; フタル酸ジエチル; ジフェニルスルホン; ジフェニルスルホオキシド; フタル酸、ジオクチルエステル; フタル酸、ジメチルエステル; フタル酸、ジエチルエステル; フタル酸、ジブチルエステル; フタル酸、ビス(2-エチルヘキシル)エステル; フタル酸、ベンジルブチルエステル; 及びフェニルスルフィドからなる群より選択することができる。

30

溶媒が、スルホラン、2, 3-ジメチル-1-フェニル-3-ピラゾリン-5

40

【0016】

ーオン (アンチピリン)、2-ピペリジン (δ -バレロラクタム)、フタル酸ジエチル、又はそれらの混合物を含むとき、特によい結果が得られている。

非溶媒は、ポリ (エチレングリコール)、ジ (エチレングリコール)、トリ (エチレングリコール)、グリセロール、1, 1-ジエチルウレア; 1, 3-ジエチルウレア; ジニトロトルエン; 1, 2-エタンジアミン; ジフェニルアミン; トルエンジアミン; o-トルイル酸; m-トルイル酸; トルエン-3, 4-ジアミン; フタル酸ジブチル; ピペリジン; デカリン; シクロヘキサン; シクロヘキセン; クロロシクロヘキサン; 「セロソルブ (cellosolve)」溶媒; n, n-ジメチルベンジルアミン; パラフィン; 鉱油; 鉱ろう; 獣脂 (tallow) アミン; トリエタノールアミン; メタクリル酸ラウリル; ステアリン酸; エチレングリコール; テトラ (エチレングリコール); アジピン酸ジエチル; d-ソルビトール; クロロトリフェニルスタナン (stannane); レゾルシノール; 2-メチル-8-キノリノール; キナルジン; 4-フェニルピリジン; ホスホロチオ酸; o, o-ジエチル o- (p-ニトロフェニル) エステル; N, N-ジメチル-p-フェニレンジアミン; 2, 6-ジメトキシフェノール; 4-アリル-2-メトキシフェノール; フェナントリジン; 2-ナフチルアミン; 1-ナフチルアミン; 1-ナフトール; 2-ナフタレンチオール; 1-プロモナフタレン; レブリン酸; フェニルピロール-2-イルケトン; フェニル4-ピリジルケトン; イソチオシアン酸、m-ニトロフェニルエステル; 2-メチル-1H-インドール; 4-メチルイミダゾール; イミダゾール; 1, 7-ヘプタンジオール; 9H-フルオレン-9-オン; フェロセン; 2, 2', 2''-ニトリロトリエタノール; 2, 2'-イミノジエタノール; ジベンゾフラン; シクロヘキサン酢酸; シアナミド; クマリン; 2, 2'-ビピリジン; 安息香酸; ベンゼンプロピオン酸; o-ジニトロベンゼン; 9-メチル-9-アザビシクロ [3. 3. 1] ノナン-3-オン; クロロジフェニルアリジン; 臭化アンチモン; p-アニシジン; o-アニスアルデヒド; アジボニトリル; p-アミノアセトフェノン; モノアセチン; ジアセチン; トリアセチン; ペントキサン; 4-ベンゾイルピフェニル; オレイン酸メチル; トリエチルホスフェート; プチロラクトン; テルフェニル; テトラデカノール; ポリ塩素化ピフェニル (「アロクロル (Aroclor) 1242」); ミリスチン酸; メタクリル酸、ドデシル

10

20

30

40

エステル；イソシアン酸、メチレンジー

-フェニレンエステル；2-（（2-ヘキシルオキシ）エトキシ）エタノール；4-ニトロビフェニル；ベンジルエーテル；ベンゼンスルホンクロリド；2, 4-ジイソシアネート-1-1-メチルベンゼン；アジピン酸、ジエチルエステル；2'-ニトロ-アセトフェノン；1'-アセトナフトン；テトラデカノン；（ジクロロフェニル）トリクロロシラン；ジクロロジフェニルシラン；ホスホロチオ酸、o, o-ジエチルo-（p-ニトロフェニル）エステル；リン酸、トリ-o-トルイルエステル；リン酸、トリフェニルエステル；リン酸、トリブチルエステル；フェニルホスホラスジクロリド；p-ニトロフェノール；イソシアン酸、メチル-m-フェニレンエステル；2, 2'-イミノジエタノール；N-（2-アミノエチル）-N'-（2-（（2-アミノエチル）アミノ）エチル）1, 2-エタンジアミン；2, 6-ジ-tert-ブチルp-クレゾール；クロロビフェニル；4-ビフェニルアミン；ベンジルエーテル；ベンゼンスルホンクロリド；1, 2-（メチレンジオキシ）-4-プロペニルベンゼン；2, 4-ジイソシアネート-1-メチルベンゼン；クロロジニトロベンゼン（アイソマー混合）；ヘキサヒドロ2H-アゼピン-2-オン；4, 4'-メチレンジアニリン；1'-アセトナフトン；メルカプト酢酸；及びアセトアニリドよりなる群から選択することができる。非溶媒が、ポリ（エチレングリコール）、ジ（エチレングリコール）、トリ（エチレングリコール）、グリセロール、又はそれらの混合物を含むとき、特によい結果が得られている。

溶媒及び非溶媒は、液体分離プロセスを実施するのに有用なポリスルホン半透膜を形成するのに有用な比で存在する。

本発明の他の観点では、ポリスルホン半透膜を製造するための、「溶融紡糸」又は「溶融押出成形」の方法が提供される。この溶融紡糸方法は、次のステップを含む；（1）ポリスルホン化合物、前記の群の溶媒候補から選択され、好ましくはテトラメチレンスルホン、アンチピリン、 δ -バレロラクタム、フタル酸ジエチル及びそれらの混合物からなる群より選択された溶媒、並びに所望により、前記の群の非溶媒候補から選択され、好ましくはポリ（エチレングリコール）、ジ（エチレングリコール）、トリ（エチレングリコール）、グリセロール、及びそれらの混合物よりなる群から選択された非溶媒を含む組成物を形成する；（2）該組成物

を、該組成物が均一な液体となる温度（すなわち、環境より高い温度）まで熱する；（３）該混合物を、一又は複数口中空糸ダイのような押出ダイ（「紡糸口」という）から押出成形する；そして（４）該押出物を冷却（quench）ゾーンに通し、ゲル化しそして固化し、それにより膜を形成する。

本発明の他の観点では、これらに限定されないが、精密ろ過、限外ろ過、逆浸透、及び透析のような液体分離に有用な、膜の厚み方向に均一な構造（すなわち、「均一な」膜構造）を有する溶融紡糸ポリスルホン半透膜を提供する。

10

【発明を実施するための最良の形態】

【 0 0 1 9 】

詳細な説明

本発明は、とりわけ、溶融紡糸によるポリスルホン半透膜を成形するために有用な組成物を包含する。この組成物は、ポリスルホン化合物、溶媒及び、所望により、非溶媒を含む。この組成物において、溶媒及び所望により加えられた非溶媒は液体分離プロセスを実施するのに有用な半透膜を成形するのに有用な割合で存在する。このような組成物を用いて溶融紡糸された膜は均一である。それは、そのような組成物を用いて作られた中空糸の図４の走査型電子顕微鏡写真中で示されるように、この溶融紡糸膜は対称であり、この膜は実質的に均一な構造を有するということである。本明細書で定義されるとき、「均一な」ポリスルホン膜と

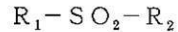
20

30

【 0 0 2 0 】

は、その膜の各々の部分又は区域が、それと実質的に釣り合った割合で膜の透過特性に貢献する膜をいう。

ポリスルホン化合物及びそれらの合成は、本技術分野で周知である。本発明において有用な好ましいポリスルホン化合物は、式：



〔式中、 R_1 及び R_2 （これらは、同一又は異なるものとすることができる）は、アルカン、アルケン、アルキン、アリール、アルキル、アルコキシ、アルデヒド、無水物（anhydride）、エステル、及びそれらの混合物等の基であり、そのような基は、多数の若しくは少数の炭素原子を有し、直鎖及び分岐鎖構造の双方を含む〕を満たす。本発明において有用なポリスルホン化合物は、熱可塑性樹脂の流動速度のための米国標準試験法（American Standard Test Method (ASTM)）に従って、押出プラストメータ ASTM D 1238-94a により測定したときに、約 1.7dg/分～約 9.0dg/分の範囲のメルトフローインデックス（MFI）を有する。ポリスルホン化合物が、約 2.0dg/分～約 5.0dg/分の範囲の MFI を有するとき、よい結果が得られている。好ましくは、本発明において有用なポリスルホン化合物は、ポリアリールスルホン、例えば、ビスフェノール A ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリフェニルスルホン、及びそれらの混合物を含むが、これらに限られない。ビスフェノール A ポリスルホンをを用いて、よい結果が得られている。

「ポリスルホン化合物のための溶媒」は、本明細書において、次の特性を有する化合物として定義される：沸点が約 150℃以上であり、約 50℃～約 300℃の範囲の温度で約 8 重量パーセント～約 80 重量パーセントのポリスルホン化合物を溶解する溶媒能力を有する。溶媒は、約 8 重量パーセント～約 80 重量パーセントのポリスルホンを溶解することができることが好ましい。

本発明において有用な代表的な溶媒は、テトラメチレンスルホン；3-メチルスルホラン；ベンゾフェノン；n, n-ジメチルアセトアミド；2-ピロリドン；3-メチルスルホレン；ピリジン；チオフエン；o-ジクロロベンゼン；1-クロロナフタレン；サリチル酸メチル；アニソール；o-ニトロアニソール；ジフェニルエーテル；ジフェノキシメタン；アセトフェノン；p-メトキシフェニル-2-エタノール；2-ピペリジン；アンチピリン；フタル酸ジエチル；ジフェ

ニルスルホン；ジフェニルスルホオキシド；フタル酸、ジオクチルエステル；フタル酸、ジメチルエステル；フタル酸、ジエチルエステル；フタル酸、ジブチルエステル；フタル酸、ビス（２－エチルヘキシル）エステル；フタル酸、ベンジルブチルエステル；及びフェニルスルフィドを含むが、これらに限られない。本発明において有用な、特に好ましい溶媒は、テトラメチレンスルホン（「スルホラン」）、アンチピリン、 δ -バレロラクタム、フタル酸ジエチル、及びそれらの混合物を含むが、これらに限られない。溶媒として、テトラメチレンスルホンを用いたときに、特によい結果が得られている。

10

「ポリスルホン化合物のための非溶媒」は、本明細書において、次の特性を有する化合物として定義される：沸点が約 150℃ 以上であり、溶媒能力が充分低く、約 50℃～約 300℃ の範囲の温度で、約 5 重量パーセント未満のポリスルホン化合物を溶解する。

本発明において有用な代表的な非溶媒は、1, 1-ジエチルウレア；1, 3-ジエチルウレア；ジニトロトルエン；1, 2-エタンジアミン；ジフェニルアミン；トルエンジアミン；*o*-トルイル酸；*m*-トルイル酸；トルエン-3, 4-ジアミン；フタル酸ジブチル；ピペリジン；デカリン；シクロヘキサン；シクロヘキセン；クロロシクロヘキサン；「セロソルブ」溶媒；*n*, *n*-ジメチルベンジルアミン；パラフィン；鉱油；鉱ろう；獣脂アミン；トリエタノールアミン；メタクリル酸ラウリル；ステアリン酸；ジ（エチレングリコール）；トリ（エチレングリコール）；エチレングリコール；ポリ（エチレングリコール）；テトラ（エチレングリコール）；グリセリン；アジピン酸ジエチル；*d*-ソルビトール；クロロトリフェニルスタナン；レゾルシノール；2-メチル-8-キノリノール；キナルジン；4-フェニルピリジン；ホスホロチオ酸；*o*, *o*-ジエチル*o*-（*p*-ニトロフェニル）エステル；*N*, *N*-ジメチル-*p*-フェニレンジアミン；2, 6-ジメトキシフェノール；4-アリル-2-メトキシフェノール；フェナントリジン；2-ナフチルアミン；1-ナフチルアミン；1-ナフトール；2-ナフトレンチオール；1-プロモナフタレン；レブリン酸；フェニルピロール-2-イルケトン；フェニル 4-ピリジルケトン；イソチオシアン酸、*m*-ニトロフェニルエステル；2-メチル-1*H*-インドール；4-メチルイミダゾール；イミ

20

30

40

ダゾール；1，7-ヘプタンジオール；9H-フルオレン-9-オン；フェロセン；2，2'，2''-ニトリロトリエタノール；2，2'-イミノジエタノール；ジベンゾフラン；シクロヘキサン酢酸；シアナミド；クマリン；2，2'-ビピリジン；安息香酸；ベンゼンプロピオン酸；o-ジニトロベンゼン；9-メチル-9-アザビシクロ[3.3.1]ノナン-3-オン；クロロジフェニルアリジン；臭化アンチモン；p-アニシジン；o-アニスアルデヒド；アジポニトリル；p-アミノアセトフェノン；モノアセチン；ジアセチン；トリアセチン；ペントキサン；4-ベンゾイルビフェニル；オレイン酸メチル；トリエチルホスフェート；ブチロラクトン；テルフェニル；テトラデカノール；ポリ塩素化ビフェニル（「アロクロル1242」）；ミリスチン酸；メタクリル酸、ドデシルエステル；イソシアン酸、メチレンジ-*p*-フェニレンエステル；2-（（2-ヘキシルオキシ）エトキシ）エタノール；4-ニトロビフェニル；ベンジルエーテル；ベンゼンスルホンクロリド；2，4-ジイソシアネート-1-1-メチルベンゼン；アジピン酸、ジエチルエステル；2'-ニトロ-アセトフェノン；1'-アセトナフトン；テトラデカノン；（ジクロロフェニル）トリクロロシラン；ジクロロジフェニルシラン；ホスホロチオ酸、o，o-ジエチルo-（*p*-ニトロフェニル）エステル；リン酸、トリ-*o*-トルイルエステル；リン酸、トリフェニルエステル；リン酸、トリブチルエステル；フェニルホスホラスジクロリド；*p*-ニトロフェノール；イソシアン酸、メチル-*m*-フェニレンエステル；2，2'-イミノジエタノール；N-（2-アミノエチル）-N'-（2-（（2-アミノエチル）アミノ）エチル）1，2-エタンジアミン；2，6-ジ-*tert*-ブチル*p*-クレゾール；クロロビフェニル；4-ビフェニルアミン；ベンジルエーテル；ベンゼンスルホンクロリド；1，2-（メチレンジオキシ）-4-プロペニルベンゼン；2，4-ジイソシアネート-1-メチルベンゼン；クロロジニトロベンゼン（アイソマー混合）；ヘキサヒドロ2H-アゼピン-2-オン；4，4'-メチレンジアニン；1'-アセトナフトン；メルカプト酢酸；及びアセトアニリドである。本発明で特に好ましい非溶媒は、ポリ（エチレングリコール）、ジ（エチレングリコール）、トリ（エチレングリコール）、グリセロール、及びそれらの混合物であるが、これらには限られない。

10

20

30

40

組成物中の各化合物の濃度は、多様とすることができ、多くの変数に依存し、それら変数のうち多くは簡単な実験室での試験によって容易に算出することができる。例えば、熔融押出成形温度での化合物の混和性は、適切な化合物濃度を決める際に考慮されるべき一つの要因である。ポリスルホン化合物溶液の混和性は、本技術分野で公知の方法によって経験的に、容易に決めることができる。(化合物の各成分が混和できるか否かは、容易に明らかである。) 最終的な膜の用途は、化合物の適切なブレンドを決める際に更なる要因となる。好ましい膜のポアサイズ、並びに膜を介しての液体及び溶質の移動速度は、意図した糸の最終的な用途に応じて様々だからである。

10

液体の精密ろ過に有用な膜の場合は、ポリスルホン化合物の濃度は、好ましくは、約 8 重量パーセント以上であり、より好ましくは、約 12 重量パーセント以上である。溶媒の濃度は、好ましくは、約 40 重量パーセント以上であり、より好ましくは、約 60 重量パーセント以上である。非溶媒の濃度は、もし存在するならば、好ましくは、約 1 重量パーセント以上であり、より好ましくは、約 5 重量パーセント以上である。

20

限外ろ過又は透析に有用な膜の場合は、ポリスルホン化合物の濃度は、好ましくは、約 18 重量パーセント以上であり、より好ましくは、約 25 重量パーセント以上である。溶媒の濃度は、好ましくは、約 40 重量パーセント以上であり、より好ましくは、約 45 重量パーセント以上である。非溶媒の濃度は、もし存在するならば、好ましくは、約 1 重量パーセント以上であり、より好ましくは、約 5 重量パーセント以上である。

30

非溶媒が存在する場合、溶媒と非溶媒との割合(すなわち、「液体分離プロセスに有用な半透膜を形成するのに十分な」溶媒と非溶媒との割合)は、好ましくは、約 0.95:1~約 80:1 であり、より好ましくは、約 2:1~約 10:1 である。例えば、図 3 に示されているように、ビスフェノール A ポリスルホン、スルホラン(溶媒)、及びポリ(エチレングリコール)(非溶媒)を含む 3 成分系組成物(熔融紡糸ポリスルホン中空糸のための)としては、ポリスルホン化合物、溶媒、及び非溶媒の許容できる量は、各々の化合物の極値を結んでつくるエリア A、B、C の範囲内に位置する。図 3 中のエリア A、B、C 内の 3 成分の各々の量からなるいずれの

40

特定の組成物も、熔融紡糸して中空糸膜とするのに適している。

液体の逆浸透に有用な膜の場合は、ポリスルホンの濃度は、好ましくは、約 30 重量パーセント以上であり、より好ましくは、約 35 重量パーセント以上である。溶媒の濃度は、好ましくは、約 12 重量パーセント以上であり、より好ましくは、約 20 重量パーセント以上である。もし存在するならば、非溶媒の濃度は、好ましくは約 1 重量パーセント以上であり、より好ましくは、約 5 重量パーセント以上である。

10

本発明の組成物は、「液体分離プロセス」に有用なポリスルホン半透膜を形成するのに用いることができる。本明細書で定義されるとき、そのようなプロセスは、精密ろ過、限外ろ過、透析、及び逆浸透を含むが、これらに限定されない。図 5 は、体外血液処理デバイス、特に血液透析器として使用するために構成された代表的な液体分離デバイスを表す。血液透析器 10 は、外ケーシング 12、エンドキャップ 14、透析液入口 16、透析液出口 18、血液入口 20、血液出口 22、及び外ケーシング中にポッティングされた糸束 24 を含む。外ケーシングは透析液コンパートメントを画し、糸内腔は血液コンパートメントを形成する。血液が糸内腔を並行するように流れる際に、透析液は、逆に流れるよう透析液コンパートメントを進む。

20

本発明の膜は、図 1 及び 2 に示されたような 2 つの方法スキームによって形成することができる。望ましいポリスルホン膜を開発するための所望の方法ステップの追加に対応して、多くの方法スキームが理解されよう。

本発明に従った好ましい方法の一つは、ポリスルホン化合物、溶媒、及び所望により非溶媒のポリスルホン組成物を、高剪断力混練機でプレ混練 (precompound) し、熔融し、押出成形し (中空糸として)、冷却し (図 1)、そして次いで、リーゾナ (Leesona) 巻き取り機のような、市販の入手可能な巻き取り機のいずれかのものを用いて、芯 (core) 又はリールの上に巻き取る。このような方法においては、適切な配慮がなされ、巻き取りの間、中空糸上に若干の張力が保持されるべきである。本発明に従った他の好ましい方法は、ポリスルホン組成物を高剪断力ミキサーでプレ混練し、熔融し、ストランドダイから押出し (中実のストランド (solid strand) を形成)、冷却し、ペレット化し、再熔融し、

30

40

押出成形し（中空糸を形成）、冷却し、そして次いで巻き取る（図2）。本発明に従った更なる別の好ましい方法は、ポリスルホン組成物をプレ混練し、熔融し、押出し（中空糸として）、冷却し、巻き取り、一定の時間ドライに保ち、ポリスルホン化合物にとって実質的に非溶媒である液体に浸漬し、そして浸漬した液体中に15日までの間、蓄える（図1）。本発明に従った、また別の好ましい方法は、ポリスルホン組成物を高剪断力ミキサーでプレ混練し、熔融し、押出成形し（中空糸として）、冷却し、巻き取り、浸漬し、浸出し、洗浄し、再可塑化し、そしてオープン（好ましくは、対流式オープン）で乾燥する（図1）。本発明に従った、他の好ましい方法は、ポリスルホン組成物をプレ混練し、熔融し、押出し（中実ストランドとして）、冷却し、ペレット化し、再熔融し、押出成形し（中空糸として）、冷却し、巻き取り、そして次に空気中でドライに保ち、次いでポリスルホン化合物にとって実質的に非溶媒である液体に浸漬する（図2）。本発明に従った、他の好ましい方法は、ポリスルホン組成物をプレ混練し、熔融し、押出し（中実ストランドとして）、冷却し、ペレット化し、再熔融し、押出成形し（中空糸として）、冷却し、巻き取り、浸漬し、浸出し、洗浄し、再可塑化し、そして乾燥する（図2）。

押出される組成物の各成分（すなわち、ポリスルホン化合物、溶媒、及び所望により非溶媒）は、押出前に、従来の混合設備（例えば、混練二軸スクリー押出機（compounding twin-screw extruder）のような高剪断力ミキサー）を用いた都合のよい方法で混合することにより、配合し、均一化する。押出組成物の各成分はまた、熔融液体を適当に攪拌することのできる熔融ポット中で直接に、配合し、均一化してもよい。代わりに、ストランドダイから熔融組成物を押出し、押出物全体を冷却し、そして、加熱した一軸スクリー（single-screw）又は二軸スクリー押出機へ即供給できる粒子サイズとするため押出物を粉碎又はペレット化することより、ポリスルホン押出組成物を均一にすることもできる。代わりに、当業者に知られた他の加熱／均一化方法を利用して、押出成型のための均一な熔融液体（「熔融物」という）を生産してもよい。

熔融物は、押出成型するのに適当な粘度を有する均一な液体の製造が容易となる温度まで加熱する。この温度は、ポリスルホン、溶媒、又は非溶媒の重大な劣

化が生じるほどには高温であるべきではない。この温度は、粘度が高すぎて液体を押出成形に供することができないほどには低くあるべきではない。例えば、熔融物がビスフェノールAポリスルホンからなる場合は、押出成形温度は、好ましくは、約 50℃以上であり、より好ましくは、約 75℃以上である。押出成形温度は、好ましくは、約 300℃より低く、より好ましくは、約 200℃より低い。

10

熔融物の粘度は、粘稠過ぎてポリスルホン化合物に有害な影響を与えない温度では押し出すことができないほどには、高くあるべきではない。しかしながら、熔融物の粘度は、押出ダイを出す際に押出物が望ましい形態を保つことができないほどには、低くあってはならない。熔融物は、これらに限られないが、中空糸、チューブ、シート、及びフィンのある中空糸のような様々な形態に、押出成形することができる。押出の際の冷却により、押出物が望ましい形態を保持するのを助けてもよい。

中空糸膜を製造するために、熔融物は中空糸ダイ（紡糸口）から押し出される。紡糸口は、典型的には、複数穴であり、そのため、複数の中空糸のトウ（tow）を製造する。紡糸口は、典型的には、流体（気体又は液体）を押出物の中心（core）又は「内腔（lumen）」へ供給する手段を含む。中心流体は、中空糸が紡糸口を出る際に、中空糸の崩壊を防ぐために用いられる。中心流体は、窒素、空気、二酸化炭素若しくは他の不活性気体等の気体、又は、これらに限られないが、水、ポリ（エチレングリコール）、ジ（エチレングリコール）、トリ（エチレングリコール）グリセロール、及びそれらの混合物等のポリスルホン化合物にとって非溶媒である液体とすることができる。溶媒及び非溶媒の混合物は、その混合物がポリスルホン化合物のための溶媒ではない限り用いることができる。代わりに、熔融物をまず、一又は複数口をもつストランドダイから中実ストランドとして押出して、そして得られた中実ストランドを冷却し、そしてペレット化して一軸スクリー又は二軸スクリーの押出機へ即供給できる粒子サイズにすることもできる（図2）。この代替の生産方法においては、上述したように、粒子を再熔融し、そして次いで一穴又は複数穴の紡糸口から押出して中空糸を成形する。

20

30

押出ダイから出る押出物は、一以上の冷却ゾーンに入る。冷却ゾーンの環境は、気体又は液体とすることができる。冷却ゾーン内では、押出物は十分に冷却に供

40

され、膜のゲル化又は固化を生じる。本発明の方法の一実施態様では、押出物がダイを出た後に始まり、膜が芯又はリール上に巻き取られる以前まで続く時間が、望ましい膜の透過性を得るのに重要である。この時間中、与えられた組成物にとって、押出物が供される冷却速度で、膜の透過性の大部分が決定する。押出物の激烈でない冷却及びゆっくりしたゲル化により得られる透過性と比較して、迅速な冷却により、透過性は増加する。膜の透過性の増加は、より急速な冷却によって得られるものであるが、通常は、膜の厚さ方向を横切って水、又は他の液体及び化合物を移動させる膜の能力へ影響を与える。そのため、押出物の冷却速度（用いられる冷却溶媒の温度及び組成によって影響される）を多様にして、得られる膜の透過性を変化させることができる。

10

本発明に従った一つの方法では、ポリスルホン中空糸押出物を空気で冷却する。冷却ゾーン内で、中空糸をゲル化し、そして固化する。空気冷却ゾーンの温度は、好ましくは、約 27℃未満であり、より好ましくは、約 24℃未満である。中空糸を空気ゾーンに、好ましくは、約 180 分未満の間、より好ましくは 30 分未満の間、保持する。

20

本発明に従った他の好ましい方法では、中空糸押出物をポリスルホン化合物にとって実質的に非溶媒である液体中で冷却する。例えば、水、ポリ（エチレングリコール）、ジ（エチレングリコール）、トリ（エチレングリコール）、グリセロール、又はそれらの混合物である。混合物がポリスルホン化合物に対して実質的な非溶媒である限り、溶媒及び非溶媒の混合物を代替として用いることができる。液体冷却が水及び一以上の他の成分を含む場合、水の他の成分に対する割合は、好ましくは約 0.25:1～約 200:1 である。液体冷却ゾーンの温度は、好ましくは約 50℃未満であり、より好ましくは約 25℃未満であり、さらに好ましくは、約 10℃未満である。液体冷却の利点は、押出成型物から冷却溶媒への熱移動に対する抵抗が、空気冷却の場合に存在するものよりも小さく、そのため、膜形成の際の押出物からの熱を、より急速に除去できることである。

30

中空糸は、所望により、適切な糸径へ、ゴデットロール又は他の従来の装備を用いて延伸する。より詳細には、糸の延伸又は引っ張りは、一連のロール上に中空糸を通すことにより成すことができる。望ましい引っ張りの程度は、糸が最初

40

に遭遇するロールに比較して2番目のロール、又は2番目のロール群の回転速度を制御することにより得ることができる。ラインスピードは、一般的にはそれほど重大ではなく、広い範囲にわたって多様にする事ができる。好ましいラインスピードは、毎分約10フィート以上であり、毎分約1000フィート未満である。

本発明に従った他の好ましい方法においては、図2中に示したように、冷却に続いて、膜を、少なくとも一つの浸出槽に通す。浸出槽は、ポリスルホンに対する実質的な非溶媒である液体、例えば、水、又は水とスルホラン及び／又は非溶媒との混合物、若しくは水と溶融組成物中に使用される溶媒との混合物を含む。浸出槽が水である場合に、よい結果が得られている。溶媒及び非溶媒の少なくとも一部を除くために膜を浸出する。少なくとも幾分かは予定された膜の最終用途次第で、浸出槽によりすべての溶媒及び非溶媒を膜から除く必要はない。

浸出槽の最低温度は、生産速度の要求に相応した妥当な速度で、膜からの溶媒及び非溶媒の除去が生じるような温度である。浸出槽の最低温度は、好ましくは、20℃以上であり、より好ましくは、40℃以上である。浸出槽の最高温度は、膜の完全性に有害な影響を与える温度より低い。従って、浸出槽の温度は、好ましくは、約95℃未満である。

例えば、浸出槽中に中空糸膜が留まる時間は、好ましくは約1200秒未満であり、より好ましくは、300秒未満である。中空糸は、浸出槽に入る前、浸出槽に滞在する期間中、浸出槽から出た後、又はそれらの組合せのいずれかの間に、所望により、望ましいサイズへ延伸することができる。

浸出槽中の浸漬に続いて、膜を、所望により、水を含む洗浄槽を通過させてもよい。洗浄槽により、浸出プロセスからの膜中の残留物が除かれる。洗浄槽は、好ましくは室温に維持される。中空糸にとって、洗浄槽内に糸が留まる時間は約1200秒未満が好ましく、より好ましくは、約300秒未満である。

浸出の後、膜を次いで再可塑化プロセスへ供してもよい。透析に使用する中空糸膜のためには、再可塑化槽は、好ましくは、水との割合で、約50重量パーセント未満のグリセロールを含み、より好ましくは、約45重量パーセント未満のグリセロールを含む。グリセロール含有再可塑化槽の最低温度は、好ましくは、20℃以上、より好ましくは35℃以上である。再可塑化槽の最高温度は、膜の完全

性に有害な影響を与える温度よりは低い。従って、再可塑化槽の温度は、好ましくは、約 100℃未満であり、より好ましくは 50℃未満である。

膜を再可塑化槽から搬出した後、膜へ付着した過剰な液体を、従来のエアナイフを圧力約 10psig～約 60psig で用いて、所望により除去する。中空糸の場合は、エアナイフを圧力約 30psig に保ったときに、よい結果が得られている。

10

得られたポリスルホン膜は、所望により、オープン（好ましくは、対流式オープン）で乾燥させてもよい。オープンは、約 20℃～約 200℃の温度に維持する。中空糸の場合、オープンの温度を約 70℃としたとき、よい結果が得られている。対流式オープン中、膜を約 5 秒～約 1200 秒間、乾燥する。中空糸の場合、少なくとも約 140 秒間糸を乾燥したとき、よい結果が得られている。

記載された方法によって形成されたポリスルホン半透膜は、これらに限られるものではないが、精密ろ過、限外ろ過、透析及び逆浸透のような液体分離プロセスにおいて使用することができる。本発明に従った方法の範囲内で、用いる特定の形成方法を選択し、予定した最終用途に合わせた最終膜とする。そのような応用は、本明細書の教示に基づき、本技術分野の当業者により容易に達成される。

20

以下の種々の実施例は、本発明を例証するためにのみ存在し、本発明の範囲、又は後述の請求の範囲を限定することを意図していない。

実施例 1

約 36 重量パーセントの Udel P1835NT11、ビスフェノール A の商標（アミコポリマーズ社 (Amoco Polymers, Inc.)、アルファレッタ、ジョージア (Alpharetta, Georgia) から入手可能）、約 44.3 重量パーセントの無水スルホラン（フィリップス ケミカル社 (Phillips Chemical Company)、ボルガー、テキサス (Borger, Texas) から入手可能）、及び約 17.7 重量パーセントの平均分子量約 1000 ダルトンのポリ（エチレングリコール）（ダウ ケミカル社 (Dow Chemical Company)、ミッドランド、ミシガン (Midland, Michigan) から入手可能）を含む組成物を調製した。溶媒と非溶媒の比は約 4.5:1 とした。この組成物を、同時回転二軸スクリュウ押出機 (co-rotating twin-screw extruder) 中、約 132℃で混練した。押出された組成物を冷却し、RCP 2.0 ペレタイザー（ランドキャッスル エキス

30

40

トルージョン システムズ社 (Randcastle Extrusion Systems, Inc.)、セダーグ
 ローブ、ニュージャージー (Cedar Grove, New Jersey) より入手可能) を用い
 てペレット化した。そして、30 穴中空糸紡糸口から、一軸スクリーユ押出機を
 用いて約 149℃で押出成形した。得られた中空糸押出物を空気中で約 21℃、約
 15 秒間冷却し、第一ゴデット (円周速度毎分 172 フィートで回転) から第二ゴ
 デット (円周速度毎分 182 フィートで回転) へ延伸して、糸長を約 5.75 パーセ
 ント増し、芯上に巻き取り、そして温度約 25℃の水槽中に約 4 時間浸漬した。

10

水中の浸漬の次に、中空糸を、糸を芯から毎分約 30 フィートの速度でほどき、
 そして 37℃の水槽に約 40 秒間糸を通して、処理した。糸は次に室温の水洗浄槽
 中に 139 秒間浸漬した。洗浄槽の次に、糸を 140 秒間、約 37℃に保った 40 パー
 セントグリセロール水溶液の再可塑化槽に浸漬することにより、再可塑化した。
 糸をグリセロール水溶液槽から搬出した後、過剰の液体を、エアナイフを約
 30psig で用いることにより糸から除去した。処理した中空糸を、次いで対流式オー
 プン中、約 70℃、155 秒間乾燥した。

20

得られた中空糸は、平均の内腔の直径が 160 μm、平均の壁の厚さが 18 μm で
 あった。この中空糸で、150 本の糸を有する透析試験用ユニットを製作した。こ
 のデバイスのインピトロの透水性は、102.5 mL / (時間・mmHg・m²) であり、
 塩化ナトリウムの平均 K_{ov} は、糸内腔を通る溶液流速が糸当たり毎分約 0.02 ミリ
 リットルのとき、毎分 1.92×10^{-2} センチメートルであった。 K_{ov} は、次の式：

$$\frac{1}{K_{ov}} = \frac{1}{K_b} + \frac{1}{P_m}$$

(式中、 K_b は、中空糸の内腔に存在する流体内の物質移動抵抗であり、 P_m は、
 膜の透過性である) で定義される。試験装置を用いることのみで膜の透過性 P_m
 を決定することはできない。なぜなら、ここの糸を通る溶液の流れは、 K_b を無視
 できるほどには大きくすることはできないからである。

30

この中空糸膜により、水または水溶液から汚染物を除去するための限外ろ過セ
 ルとして使用するための適当なデバイスを製作することができた。

実施例 2

40

約 36 重量パーセントの Udel P1835NT11 (アミコ ポリマーズ社)、約 45.7 重量パーセントの無水スルホラン (フィリップス ケミカル)、及び約 18.3 重量パーセントの平均分子量約 1000 ダルトンのポリ(エチレングリコール)(ダウ ケミカル)を含む組成物を調製し、溶媒と非溶媒の比を約 2.5:1 とした。この組成物を、同時回転二軸スクリー押出機中、約 173℃で混練した。押出された組成物をペレット化し、再熔融し、そして、30 穴中空糸紡糸口から一軸スクリー押出機を用い、約 178℃で押出成形した。得られた中空糸押出物を空气中、約 22℃、約 7~8 秒間冷却した。得られた中空糸膜を毎分 100 フィートで芯上に巻き取り、一時間乾燥した。この中空糸を次に、温度を約 25℃に維持した水槽中に、約 12 ~15 時間置いた。

中空糸を、次に、約 30 フィート/分で芯からほどき、そして 36℃の水浸出槽に約 40 秒間糸を通すことにより、処理した。糸を室温の水洗浄槽に 139 秒浸漬した。糸を 140 秒間、約 37℃の約 40 パーセントグリセロール水溶液槽中で再可塑化した。グリセロール水溶液槽から糸を搬出した後、過剰の液体を、エアナイフを圧力約 30psig で用いることにより糸から取り除いた。処理した中空糸を、次いで対流式オープン中、約 70℃、155 秒間乾燥した。

得られた中空糸は、平均の内腔の直径が約 142 μm 、平均の壁の厚さが約 31 μm であった。この中空糸 150 本を各々有する透析試験用ユニットを製作した。これらのデバイスの平均インピット口透水性は、68.0 mL / (時間 $\cdot$ mmHg $\cdot$ m²) であり、塩化ナトリウムの平均 K_{ov} は、糸内腔を通る溶液流速が糸当たり毎分約 0.02 ミリリットルのとき、毎分 2.28×10^{-2} センチメートルであった。この中空糸膜は、限外ろ過、例えば水または水溶液から汚染物を除去する限外ろ過セルでの使用に利用できる。

実施例 3

約 38 重量パーセントの Udel P1835NT11 (アミコ ポリマーズ社)、約 44.3 重量パーセントの無水スルホラン (フィリップス ケミカル)、及び約 17.7 重量パーセントの平均分子量約 1000 ダルトンのポリ(エチレングリコール)(ダウ ケミカル)を含む組成物を調製し、溶媒と非溶媒の比を、約 4.5:1 とした。この組

成物を、同時回転二軸スクリー押出機中、約 99℃で混練し、30 穴中空糸紡糸口から直接押出成形した。得られた押出物を空气中、約 26℃、約 6 秒間冷却した。得られた中空糸膜を毎分約 160 フィートで芯上に巻き取り、直ちに、水槽中に約 12～15 時間置いた。

中空糸を、次に、約 30 フィート／分で芯からほどき、そして約 40 秒間、37℃の水浸出槽に通した。糸を次に室温の水洗浄槽に 140 秒浸漬した。糸を 140 秒間、約 40 パーセントグリセロールを含んだグリセロール水溶液槽中で再可塑性化した。槽は約 38℃に保った。グリセロール水溶液槽から糸を搬出した後、過剰の液体を、エアナイフを圧力約 30psig で用いることにより糸から除去した。糸を、次いで対流式オープン中、約 70℃、155 秒間乾燥した。

得られた中空糸膜は、平均の内腔の直径が $237\mu\text{m}$ 、平均の壁の厚さが $35\mu\text{m}$ であった。得られた糸 150 本を各々有する透析試験用ユニットを製作した。これらのデバイスの平均インビトロ透水性は、 $143.5\text{ mL}/(\text{時間} \cdot \text{mmHg} \cdot \text{m}^2)$ であり、塩化ナトリウムの平均 K_{ov} は、糸内腔を通る溶液流速が糸当たり毎分約 0.02 ミリリットルのとき、毎分 0.88×10^{-2} センチメートルであった。この中空糸膜は、水または水溶液から汚染物を除去する限外ろ過セルにおいて、使用できる。

実施例 4

約 38 重量パーセントの Udel P1835NT11 (アミコ ポリマーズ社)、約 45.7 重量パーセントの無水スルホラン (フィリップス ケミカル)、及び約 18.3 重量パーセントの平均分子量約 1000 ダルトンのポリ(エチレングリコール)(ダウ ケミカル)を含む組成物を調製し、溶媒と非溶媒の比を、約 2.5:1 とした。この組成物を、同時回転二軸スクリー押出機中、約 143℃で混練し、30 穴中空糸紡糸口から直接押出成形した。押出物を空气中で約 25℃、約 0.08 秒、冷却し、毎分約 203 フィートで芯上に巻き取り、30 分間乾燥状態に保ち、その後約 25℃の水槽中に約 3 日間置いた。

中空糸を、次に、毎分約 30 フィートで芯からほどき、そして 38℃の水浸出槽に約 30 秒間通した。糸を室温の水洗浄槽に 148 秒間浸漬した。糸を 149 秒間、約 40 重量パーセントのグリセロールを含むグリセロール水溶液槽中で再可塑性化

した。槽は、約 38℃ に保った。グリセロール槽から糸を搬出した後、過剰の液体を、エアナイフを圧力約 30psig で用いることにより糸から取り除いた。処理した中空糸を、対流式オープン中、約 70℃、147 秒間乾燥した。

得られた中空糸膜は、平均内腔直径 192 μm 、平均壁厚 29.5 μm であった。この得られた糸 150 本を各々有する透析試験用ユニットを製作した。これらのデバイスの平均インピトロ透水性は、141.2 mL / (時間 $\cdot$ mmHg $\cdot$ m²) であり、塩化ナトリウムの平均 K_{ov} は、糸内腔を通る溶液流速が糸当たり毎分約 0.02 ミリリットルのとき、毎分 1.20×10^{-2} センチメートルであった。この中空糸膜は、水または水溶液から汚染物を除去する限外ろ過セルにおいて、有用である。

10

実施例 5

約 34 重量パーセントの Udel P1835NT11 (アミコ ポリマーズ社)、約 54 重量パーセントの無水スルホラン (フィリップス ケミカル社)、約 11 重量パーセントの平均分子量約 1000 ダルトンのポリ (エチレングリコール) (ダウ ケミカル社)、及び約 1 重量パーセントのグリセロール (バンウォーターズ アンド ロジャーズ社 (VanWaters & Rogers, Inc.))、シアトル、ワシントン) を含む組成物を調製し、溶媒と非溶媒の比を約 4.5:1 とした。この組成物を、同時回転二軸スクリュウ押出機中で約 144℃ で混練した。押出物を次に冷却し、ペレット化し、再熔融し、30 穴中空糸紡糸口から約 134℃ で、一軸スクリュウ押出機を用いて押出成形した。得られた押出物を、空気中で約 20℃、約 0.08 秒間冷却し、毎分 200 フィートで芯上に巻き取った。巻き取った芯全体を直ちに、約 25℃ の水槽中に、約 15~20 時間置いた。

20

中空糸を、次に、毎分約 30 フィートで芯からほどき、そして室温の水浸出槽に約 97 秒間通した。糸を 145 秒間、約 38℃ に保った約 40 重量パーセントのグリセロール水溶液を含む槽中で再可塑化した。グリセロール水溶液槽から糸を搬出した後、過剰の液体を、エアナイフを圧力約 30psig で用いて、糸から取り除いた。処理した中空糸を、対流式オープン中、約 62℃、151 秒間乾燥した。

30

得られた中空糸膜は、平均内腔直径約 165 μm 、平均壁厚約 18 μm であった。この得られた糸 150 本を各々有するユニットを製作した。これらのデバイスの平

40

均インピトロ透水性は、 $67.2 \text{ mL}/(\text{時間} \cdot \text{mmHg} \cdot \text{m}^2)$ であり、塩化ナトリウムの平均 K_{ov} は、糸内腔を通る溶液流速が糸当たり毎分約 0.02 ミリリットルのとき、毎分 2.19×10^{-2} センチメートルであった。

実施例 6

約 34 重量パーセントの Udel P1835NT11 (アミコ ポリマーズ社)、約 54 重量パーセントの無水スルホラン (フィリップス ケミカル社)、約 6 重量パーセントの平均分子量約 1000 ダルトンのポリ (エチレングリコール) (ダウ ケミカル社)、及び約 6 重量パーセントのトリ (エチレングリコール) (アルドリッチ ケミカル社 (Aldrich Chemical Company, Inc.))、ミルウォーキー、ウィスコンシン) を含む組成物を調製し、溶媒と非溶媒の比を約 4.5:1 とした。この組成物を、同時回転二軸スクリュウ押出機中で約 153°C で混練した。押出物を次に冷却し、ペレット化し、30 穴中空糸紡糸口から約 137°C で、一軸スクリュウ押出機を用いて押出成形した。得られた中空糸押出物を、空気中で約 20°C 、約 0.08 秒間冷却し、芯上に毎分 200 フィートで巻き取った。巻き取った芯全体を直ちに、約 25°C の水槽中に約 15~20 時間置いた。

中空糸を、次に、毎分約 30 フィートで糸を芯からほどき、そして室温の水浸出槽に約 95 秒間糸を通すことにより、処理した。糸を次に室温の水洗浄槽に 134 秒間、浸漬した。中空糸を 146 秒間、約 38°C に保った約 40 重量パーセントのグリセロール水溶液の槽中で再可塑化した。グリセロール水溶液槽から糸を搬出した後、過剰の液体を、エアナイフを圧力約 30psig で用いて糸から取り除いた。処理した中空糸を、対流式オープン中で約 70°C 、150 秒間乾燥した。

得られた中空糸膜は、平均内腔直径約 $180 \mu\text{m}$ 、平均壁厚約 $20 \mu\text{m}$ であった。この得られた糸約 150 本を各々有するユニットを製作した。これらのデバイスの平均インピトロ透水性は、 $60.0 \text{ mL}/(\text{時間} \cdot \text{mmHg} \cdot \text{m}^2)$ であり、塩化ナトリウムの平均 K_{ov} は、糸内腔を通る溶液流速が糸当たり毎分約 0.02 ミリリットルのとき、毎分 2.17×10^{-2} センチメートルであった。

実施例 7

約 32 重量パーセントの Udel P1835NT11 (アミコ ポリマーズ社)、約 53 重量パーセントの無水スルホラン (フィリップス ケミカル社)、及び約 15 重量パーセントの平均分子量約 1000 ダルトンのポリ (エチレングリコール) (ダウ ケミカル社) を含む組成物を調製し、溶媒と非溶媒の比を約 2.5:1 とした。この組成物を、同時回転二軸スクリュウ押出機中で約 131℃で混練し、直接、30 穴中空糸紡糸口から押出成形した。押出物を水中、約 7℃、約 6 秒間冷却した。得られた中空糸膜を芯上に毎分約 244 フィートで巻き取った。糸全体を直ちに、約 25℃の水槽中に約 15~20 時間置いた。

10

中空糸を、次に、毎分約 30 フィートで糸を芯からほどき、そして室温の水浸出槽に 97 秒間糸を通すことにより、処理した。糸を次に、室温の水洗浄槽に 135 秒間浸漬した。中空糸を 146 秒間、約 38℃に保った約 40 重量パーセントのグリセロール水溶液の槽中で再可塑化した。グリセロール水溶液槽から糸を搬出した後、過剰の液体を、エアナイフを圧力約 20psig で用いて、糸から取り除いた。処理した中空糸を、対流式オープンで約 45℃、152 秒間乾燥した。

20

得られた中空糸膜は、平均内腔直径約 203 μm 、平均壁厚約 37 μm であった。この得られた糸約 150 本を各々有するユニットを製作した。これらのデバイスの平均インビトロ透水性は、9.1mL / (時間 $\cdot$ mmHg $\cdot$ m²) であり、塩化ナトリウムの平均 K_{ov} は、糸内腔を通る溶液流速が糸当たり毎分約 0.02 ミリリットルのとき、毎分 1.76×10^{-2} センチメートルであった。

いくつかの好ましい実施態様と複数の種々の実施例とにより、本発明の本質を例証し、記述したが、そのような本質から離れることなく、取り合わせ及び細部において、本発明を改変することができることは、当業者には明らかであろう。我々は、次の請求項の、範囲及び思想内に到来するすべての改良について、権利を主張する。

30

40

【図面の簡単な説明】

【0036】

【図1】図1は、本発明に従った均一なポリスルホン中空糸（代表的な膜の形態として）を形成するためのプロセスの、好ましい実施態様を表したものである。

【図2】図2は、本発明に従った均一なポリスルホン中空糸を形成するための、代替のプロセスを表したものである。

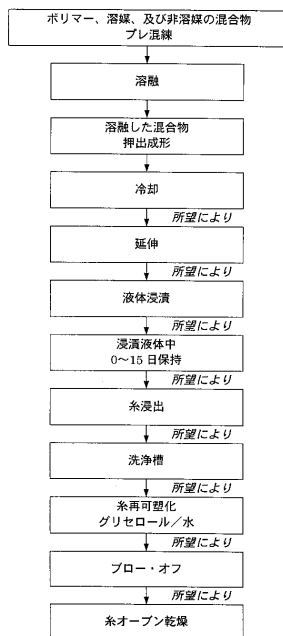
50

【図 3】図 3 は、本発明に従った代表的な溶融紡糸組成物中に配合される、ポリスルホン化合物、溶媒、及び非溶媒の割合を表した 3 成分図である。

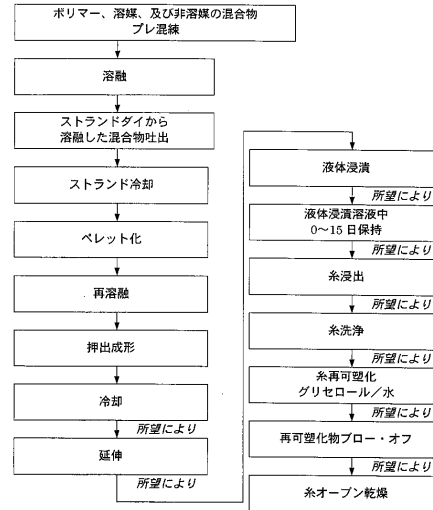
【図 4】図 4 は、本発明に従った代表的な均一なポリスルホン中空糸の、走査型電子顕微鏡写真である。

【図 5】図 5 は、本発明の均一なポリスルホン中空糸膜を含む血液透析器の概略図である。

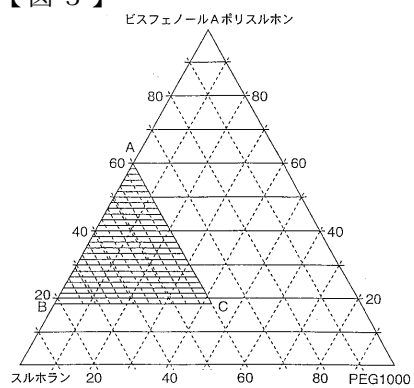
【図 1】



【図 2】



【図 3】



【図 4】

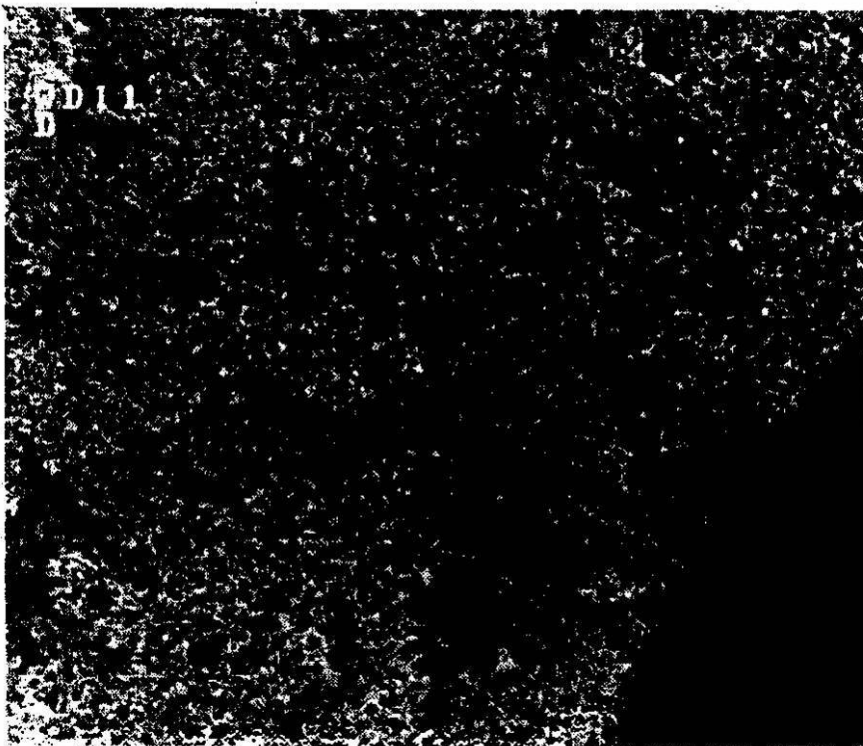


Fig. 4

【図 5】

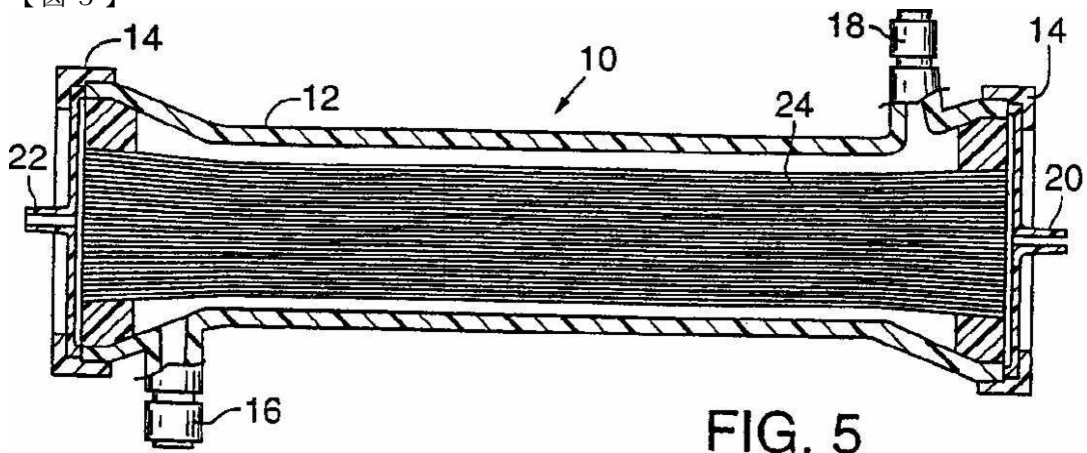


FIG. 5

フロントページの続き

- (72)発明者 ティモシー・ビー メルック
アメリカ合衆国フロリダ州 3 3 0 2 9, ミラマー, サウス・ウエスト トゥエンティナインス・ストリート 1 8 2 0 5
- (72)発明者 チュン・ユアン チアン
アメリカ合衆国フロリダ州 3 3 0 2 6, ペンブローク・パインズ, ノース・ウエスト トゥエルブス・ストリート 1 1 7 5 1
- (72)発明者 ハミド ジャーニネ
アメリカ合衆国フロリダ州 3 3 3 1 3, プランテーション, ノース・ウエスト 1 0 コート 7 4 1 1
- (72)発明者 タナー グエン
アメリカ合衆国フロリダ州 3 3 0 2 8, ペンブローク, ノース・ウエスト ワンハンドレッドアンドシックスティシックス・アベニュー 1 7 4 0
- (72)発明者 キース ルジウス
アメリカ合衆国フロリダ州 3 3 1 5 7, マイアミ, サウス・ウエスト ワンハンドレッドアンドセブンティフォース・ストリート 7 6 2 1
- (72)発明者 ラリス・ケイ シルバ
アメリカ合衆国フロリダ州 3 3 0 1 5, マイアミ・レイクス, ノース・ウエスト ワンハンドレッドアンドセブンティナインス・ストリート 7 1 1 0, ナンバー 1 0 9
- (72)発明者 ジョージ ワシントン
アメリカ合衆国フロリダ州 3 3 0 2 5, ミラマー, チェルセン・ドライブ 9 5 1 1
- F ターム(参考) 4D006 GA03 GA06 GA07 GA13 HA02 HA18 MA01 MB02 MB06 MC62
MC63X NA22 NA27 NA54 NA64 NA66 PB09 PC47
4L035 AA09 BB31 BB55 CC20 EE20 FF01 MF01
4L045 AA05 BA24 BA54 DA34 DA35 DA36 DA41