

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4443231号

(P4443231)

(45) 発行日 平成22年3月31日(2010.3.31)

(24) 登録日 平成22年1月22日(2010.1.22)

(51) Int.Cl. F I
BO1D 71/40 (2006.01) BO1D 71/40
BO1D 71/44 (2006.01) BO1D 71/44
BO1D 71/68 (2006.01) BO1D 71/68
CO8F 226/06 (2006.01) CO8F 226/06
CO8L 101/00 (2006.01) CO8L 101/00

請求項の数 7 (全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2003-583598 (P2003-583598)	(73) 特許権者	508020155
(86) (22) 出願日	平成15年4月11日 (2003.4.11)		ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロピア
(65) 公表番号	特表2005-527351 (P2005-527351A)		ア
(43) 公表日	平成17年9月15日 (2005.9.15)		BASF SE
(86) 国際出願番号	PCT/EP2003/003764		ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフェン (番地なし)
(87) 国際公開番号	W02003/086594		D-67056 Ludwigshafen, Germany
(87) 国際公開日	平成15年10月23日 (2003.10.23)	(74) 代理人	100061815
審査請求日	平成17年12月13日 (2005.12.13)		弁理士 矢野 敏雄
(31) 優先権主張番号	102 17 440.7	(74) 代理人	100094798
(32) 優先日	平成14年4月18日 (2002.4.18)		弁理士 山崎 利臣
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)	(74) 代理人	100099483
			弁理士 久野 琢也

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 メンブランを製造するための、N-ビニルモノマーを基礎とする疎水性に変性されたコポリマーの使用

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

コポリマー A とコポリマー A 以外の他の成分として、疎水性ポリマー B としてポリスルホンおよび親水性ポリマー C としてポリビニルピロリドンを含む、この場合親水性ポリマー C はポリビニルピロリドンからなる、水で湿潤可能な半浸透性メンブランを製造するための、

- a) N - ビニルピロリドン 60 ~ 99 質量%および
 b) b₁) モノエチレン系不飽和 C₃ ~ C₈ - カルボン酸の C₈ ~ C₃₀ - アルキルエステル 1 ~ 40 質量%を含有するコポリマー A の使用。

【請求項 2】

- a) N - ビニルピロリドン 60 ~ 99 質量%および
 b) b₁) モノエチレン系不飽和 C₃ ~ C₈ - カルボン酸の C₁₂ ~ C₂₂ - アルキルエステル 1 ~ 40 質量%を含有する、コポリマー A の請求項 1 記載の使用。

【請求項 3】

コポリマー A を使用されたポリマーの全体量に対して 0.1 ~ 25 質量%の量で使用する、請求項 1 または 2 記載の使用。

【請求項 4】

疎水性ポリマー B を使用されたポリマーの全体量に対して 50 ~ 99.9 質量%の量で使用する、請求項 1 から 3 までのいずれか 1 項に記載の使用。

【請求項 5】

10

20

親水性ポリマー C を使用されたポリマーの全体量に対して 10 ~ 40 質量%の量で使用する、請求項 1 から 4 までのいずれか 1 項に記載の使用。

【請求項 6】

a) N - ビニルピロリドン 60 ~ 99 質量%および
b) b₁) モノエチレン系不飽和 C₃ ~ C₈ - カルボン酸の C₈ ~ C₃₀ - アルキルエステル 1 ~ 40 質量%からの少なくとも 1 つのコポリマー A および
疎水性ポリマー成分 B としてポリスルホンおよび
親水性ポリマー C としてポリビニルピロリドンを含む、水で湿潤可能な半浸透性メン
ブラン。

【請求項 7】

コポリマー A を 0.1 ~ 25 質量%の量で使用する、請求項 6 記載のメンブラン。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、コポリマー A とコポリマー A 以外の他の成分として、疎水性ポリマー B としてポリスルホンおよび親水性ポリマー C としてポリビニルピロリドンを含む、この場合親水性ポリマー C はポリビニルピロリドンからなる、水で湿潤可能な半浸透性メンブランを製造するための、

a) N - ビニルピロリドン 60 ~ 99 質量%および
b) b₁) モノエチレン系不飽和 C₃ ~ C₈ - カルボン酸の C₈ ~ C₃₀ - アルキルエステル 1 ~ 40 質量%を含むコポリマー A の使用に関する。

【0002】

更に、本発明の対象は、上記のコポリマー以外に 1 つ以上の疎水性ポリマーならびに 1 つ以上の親水性ポリマーを含む半浸透性メンブランである。

【0003】

数多くの工業的使用のためには、現在のメンブランが使用される。即ち、メンブランを用いて反転浸透により海水が飲料水に変換されうる。更に、メンブランは、工業廃水の清浄化のため、または価値のある物質の回収、即ち電気泳動浴の限外濾過によるラッカーの回収のために適している。また、食品工業、医学および薬学の範囲において、メンブランは、ますます使用されている。即ち、例えば種々の高分子の溶液は、メンブランを用いて分別されることができるか、または血液透析の場合に尿素およびトキシンは、血流から除去されることができる。また、医薬品を皮膚制御して放出する場合も、メンブランは、使用されることができる。

【0004】

メンブランの形態が決定的にメンブランの使用分野を定めることは、公知である。選択性および浸透性は、メンブランの表面構造、表面被覆によって定義され、一方で、内部構造によってメンブランの機械的性質は、影響を及ぼされる。従って、メンブランを完成させる場合には、表面ならびに内部構造を製造方法で調節されたパラメーターの適切な組合せによって意図的に制御する努力が為されている。重要な影響の大きさ、例えばメンブランの形成に使用されるポリマーおよび溶剤の種類および組成は、欧州特許出願公開第 0 1 6 8 7 8 3 号明細書に詳細に記載されている。

【0005】

欧州特許出願公開第 0 1 6 8 7 8 7 3 号明細書には、血液の処理のために不斉の微孔質中空繊維メンブランが記載されており、この場合この微孔質中空繊維メンブランは、マトリックスポリマーとしての 90 質量%の疎水性ポリスルホンからなり、さらに親水性ポリビニルピロリドン 1 ~ 10 質量%を含む、良好に水で湿潤可能であり、顕著な生体適合性を有し、即ち血液中に含有されている、生体に固有の拒絶系は、メンブランの表面に反応しない。不適合性の親水性ポリマーは、細孔供与体として使用され、固定後にメンブランから洗浄除去され、この場合僅かな含量は、いずれにせよ疎水性メンブランを親水性化

10

20

30

40

50

する目的のために残存したままである。

【 0 0 0 6 】

ポリスルホンのマトリックス中の親水性 P V P の一部分を残存させることは、欧州特許出願公開第 0 1 6 8 7 8 3 号明細書の記載によれば、2つのポリマーの溶液を狭く輪郭が描かれた粘度範囲内で押出すことによって達成され、それによって押し出された中空繊維状の造形体の構造が繊維形成性ポリマーが沈殿するまで直立に留められ、沈殿の際に実際に使用された P V P の大部分が紡糸材料から洗浄除去されるが、しかし、それにも拘わらず、一部分がメンブラン中に残存することが達成される。

【 0 0 0 7 】

ドイツ連邦共和国特許出願公開第 1 9 8 1 7 3 6 4 号明細書には、予め定められた親水性および多孔度を有するメンブランの製造が記載されている。そのために、2モードの分子量分布を有する親水性ポリマーが使用される。この場合、低分子量の良好に沈殿後に洗浄除去可能な含分は、多孔度を意図的に調節するために使用される。これとは異なり、高分子量の僅かに良好に洗浄除去可能な含分は、メンブランの親水性を定める。

【 0 0 0 8 】

欧州特許出願公開第 0 5 5 0 7 9 8 号明細書の記載から、メンブラン中、例えば欧州特許出願公開第 0 1 6 8 7 8 3 号明細書の記載により得ることができるようなメンブラン中で、なお水溶性 P V P が含有されていることは、公知である。それによれば、このメンブランから数回の再使用の際にそれぞれ最少量の濾過すべき媒体が放出されることは、回避させることができない。それによって、なかんずくこのようなメンブランの保持挙動は、鮮鋭でない分離限界に変化する。ポリスルホンメンブラン中に含有されている P V P 中で水不溶性にする方法は、例えば欧州特許出願公開第 0 0 8 2 4 3 3 号明細書および欧州特許出願公開第 0 5 5 0 7 9 8 号明細書中に記載されている。これらの欧州特許出願公開明細書中には、化学架橋による横架橋またはイオン化放射線による架橋が記載されている。

【 0 0 0 9 】

欧州特許出願公開第 0 8 7 6 8 1 9 号明細書および欧州特許出願公開第 0 9 5 3 3 5 8 号明細書の記載から、固体の製薬学的投与形または化粧術的投与形を製造するための、マトリックス成分としての、N - ビニルラクタムまたは N - ビニルアミン化合物と変性された疎水性モノマーとからなるコポリマーの使用は、公知である。

【 0 0 1 0 】

本発明は、メンブランの多孔度が変わらない場合に親水性化成分の洗浄除去可能性を減少させるかまたは全く抑制させるという課題を基礎とする。

【 0 0 1 1 】

それによれば、半透過性メンブランの製造の際に冒頭に定義されたコポリマー A の使用ならびに相応するメンブランが見出された。

【 0 0 1 2 】

コポリマー A の成分 a) としては、次の重合可能な親水性モノマーが挙げられる：N - ビニルピロリドン。

【 0 0 1 4 】

コポリマー中の親水性モノマー構成成分 a) の含量は、50 ~ 99 質量%の範囲内、有利に 60 ~ 99 質量%、特に有利に 65 ~ 98 質量%の範囲内にある。

【 0 0 1 5 】

成分 b) としては、次の重合可能な疎水性モノマーが挙げられる：

b₁) モノエチレン系不飽和 C₃ ~ C₈ - カルボン酸と C₈ ~ C₃₀ - アルコール、有利に C₁₂ ~ C₂₂ - アルコールとのエステル。

【 0 0 1 6 】

3 ~ 8 個の C 原子を有するモノエチレン系不飽和カルボン酸は、例えばアクリル酸、メタクリル酸、ジメタクリル酸、エタクリル酸、マレイン酸、シトラコン酸、メチレンマロン酸、アリル酢酸、ビニル酢酸、クロトン酸、フマル酸、メサコン酸およびイタコン酸である。

【 0 0 1 7 】

カルボン酸の前記群からは、有利にアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸または記載されたカルボン酸の混合物、特に有利にメタクリル酸が使用される。

【 0 0 1 8 】

この場合には、12～22個の炭素原子の鎖長の脂肪アルコールとのアクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルが特に重要である。

【 0 0 1 9 】

この場合、好ましくは、次のものが挙げられる：ミリスチルアクリレート、セチルアクリレート、ステアリルアクリレート、オレイルアクリレート、ベヘニルアクリレート、ミリスチルメタクリレート、セチルメタクリレート、ステアリルメタクリレート、オレイルメタクリレート、ベヘニルメタクリレート、この場合前記群からは、特にメタクリル酸の $C_{12} \sim C_{22}$ - アルキルエステルが好ましい。

10

【 0 0 2 0 】

更に、疎水性モノマーとしては、 b_2) モノエチレン系不飽和 $C_3 \sim C_8$ - カルボン酸の $N - C_8 \sim C_{30}$ - アルキル置換されたアミドまたは b_3) モノエチレン系不飽和 $C_3 \sim C_8$ - カルボン酸の $N, N - C_8 \sim C_{30}$ - ジアルキル置換されたアミドを使用することができ、この場合アルキル基は、8～30個、有利に8～22個、特に有利に12～18個の炭素原子を有する脂肪族アルキル基または脂環式アルキル基である。

【 0 0 2 1 】

3～8個のC原子を有するアミド化されたモノエチレン系不飽和カルボン酸は、既に上記したように、例えばアクリル酸、メタクリル酸、ジメタクリル酸、エタクリル酸、マレイン酸、シトラコン酸、メチレンマロン酸、アリル酢酸、ビニル酢酸、クロトン酸、フマル酸、メサコン酸およびイタコン酸を表わす。

20

【 0 0 2 2 】

カルボン酸の前記群からは、同様に有利にアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸または記載されたカルボン酸の混合物が使用される。

【 0 0 2 3 】

有利にアミド化されたモノマーは、例えば N - オクチルアクリルアミド、 N - (2 - エチルヘキシル) アクリルアミド、 N - ノニルアミド、 N - デシルアクリルアミド、 N - ラウリルアクリルアミド、 N - ミリスチルアクリルアミド、 N - セチルアクリルアミド、 N - ステアリルアクリルアミド、 N - オレイルアクリルアミド、 N - ベヘニルアクリルアミド、 N - オクチルメタクリルアミド、 N - (2 - エチルヘキシル) メタクリルアミド、 N - ノニルメタクリルアミド、 N - デシルメタクリルアミド、 N - ラウリルメタクリルアミド、 N - ミリスチルメタクリルアミド、 N - セチルメタクリルアミド、 N - ステアリルメタクリルアミド、 N - オレイルメタクリルアミド、 N - ベヘニルメタクリルアミドであり、この場合前記群からは、特に $C_{12} \sim C_{18}$ - アルキルアミドを強調することができる。

30

【 0 0 2 4 】

他の付加的な成分 b) としては、長鎖状の飽和または不飽和の脂肪族 $C_8 \sim C_{30}$ - カルボン酸、例えばカプリル酸、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、アラキン酸、ベヘン酸、リグノセリン酸、セロチン酸ならびにメリッサ酸 (Melossensaeure) を使用することができる。好ましくは、上記の $C_8 \sim C_{18}$ - カルボン酸のビニルエステルが使用される。

40

【 0 0 2 5 】

更に、モノマー b_5) として、 $C_8 \sim C_{30}$ - アルキル - ビニルエーテル、有利に $C_8 \sim C_{22}$ - アルキル - ビニルエーテルを共重合させることができる。

【 0 0 2 6 】

ビニルエーテルの好ましい $C_8 \sim C_{22}$ - アルキル基としては、非分枝鎖状アルキル鎖、例えば n - オクチル、2 - エチルヘキシル、 n - ノニル、 n - デシル、 n - ウンデシル、 n - ドデシル、 n - トリデシル、 n - テトラデシル、 n - ペンタデシル、 n - ヘキサデ

50

シル、 n - ヘプタデシルならびに n - オクタデシルが挙げられる。

【0027】

コポリマー A 中の疎水性モノマー構成成分 b) の含量は、1 ~ 50 質量% の範囲内、有利に 1 ~ 40 質量%、特に有利に 2 ~ 35 質量% の範囲内にある。

【0028】

勿論、前記コモノマーの含量の総和が 50 質量% を上廻らない限り、2 つ以上のカルボン酸エステル、カルボン酸アミド、アルキルビニルエーテルまたはビニルエーテルからなる混合物が使用されてもよい。

【0029】

場合によっては、既に記載されたモノマー構成成分 a) および b) と共に、次に記載されたコモノマー c) は、重合に使用されることができる：

10

3 ~ 8 個の C 原子を有するモノエチレン系不飽和カルボン酸、例えばアクリル酸、メタクリル酸、ジメタクリル酸、エタクリル酸、マレイン酸、シトラコン酸、メチレンマロン酸、アリル酢酸、ビニル酢酸、クロトン酸、フマル酸、メサコン酸およびイタコン酸。モノマーの前記群からは、有利にアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸または記載されたカルボン酸の混合物が使用される。

【0030】

モノエチレン系不飽和カルボン酸は、遊離酸の形および存在する限り、無水物の形または部分的に中和されたかまたは完全に中和された形で共重合の際に使用されてもよい。中和のために、有利には、アルカリ金属塩基またはアルカリ土類金属塩基、アンモニアまたはアミン、例えば苛性ソーダ液、苛性カリ液、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウム、酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、酸化カルシウム、ガス状アンモニアまたはアンモニア水、トリエチルアミン、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モルホリン、ジエチレントリアミンまたはテトラエチレンペンタミンが使用される。

20

【0031】

更に、適当なコモノマー c) は、例えば上記カルボン酸の C1 ~ C4 - アルキルエステルまたは C1 ~ C4 - ヒドロキシアルキルエステル、アミドおよびニトリル、例えばアクリル酸メチルエステル、アクリル酸エチルエステル、メタクリル酸メチルエステル、メタクリル酸エチルエステル、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、ヒドロキシブチルアクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート、ヒドロキシイソブチルアクリレート、ヒドロキシイソブチルメタクリレート、マレイン酸モノメチルエステル、マレイン酸ジメチルエステル、マレイン酸モノエチルエステル、マレイン酸ジエチルエステル、アクリルアミド、メタクリルアミド、N, N - ジメチルアクリルアミド、N - 第三ブチルアクリルアミド、アクリルニトリル、メタクリルニトリル、ジメチルアミノエチルアクリレート、ジエチルアミノエチルアクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレートならびに最後に記載されたモノマーとカルボン酸または鉱酸との塩ならびに四級化された生成物である。

30

【0032】

更に、別の共重合可能なモノマーとして、アクリルアミドグリコール酸、ビニルスルホン酸、アリルスルホン酸、メタリルスルホン酸、スチレンスルホン酸、アクリル酸 - (3 - スルホプロピル) エステル、メタクリル酸 (3 - スルホプロピル) エステルおよびアクリルアミドメチルプロパンスルホン酸ならびにホスホン酸基を含有するモノマー、例えばビニルホスホン酸、アリルホスホン酸およびアクリルアミドメチルプロパンホスホン酸が適当である。

40

【0033】

コポリマー中のモノマー構成成分 c) の含量は、0 ~ 30 質量% の範囲内、有利に 0 ~ 20 質量%、特に有利に 0 ~ 10 質量% の範囲内にあることができ、この場合成分 a) ~ c) の質量% の記載は、100% になるまで添加される。

【0035】

50

a) N - ビニルピロリドン 60 ~ 99 質量% および
b) b₁) モノエチレン系不飽和 C₃ ~ C₈ - カルボン酸の C₁₂ ~ C₂₂ - アルキルエステル
1 ~ 40 質量% を含有する、コポリマー A は、特に有利に使用される。

【0036】

殊に、モノマー構成成分 b) として鎖長 C₁₄ ~ C₁₈ のアルキル基を有するモノマー b₁) を含有するコポリマー A が当てはまる。

【0037】

コポリマーの製造は、重合条件下でラジカルを形成する化合物を使用しながら、公知方法、例えば溶液重合、沈殿重合、乳化重合または反対に懸濁重合により行なわれる。

【0038】

重合温度は、通常、30 ~ 200 の範囲内、有利に 40 ~ 110 の範囲内にある。

【0039】

適当な開始剤は、例えばアゾ化合物およびペルオキシ化合物ならびに常用の酸化還元開始剤系、例えば過酸化水素と還元作用を有する化合物、例えば亜硫酸ナトリウム、重亜硫酸ナトリウム、ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレートおよびヒドラジンである。

【0040】

コポリマー A は、少なくとも 20、有利に 25 ~ 100、特に有利に 30 ~ 80 の K 値を有する。K 値は、H. Fikentscher, Cellulose-Chemie, Band13, 58 ~ 64 および 71 ~ 74 (1932) により、水溶液中またはアルコール性溶液中で 25 で、K 値範囲に応じて 0.1 % ~ 5 % の間にある濃度で測定される。

【0041】

本発明による使用されるポリマー A の平均分子量は、30000 ~ 10000000、有利に 35000 ~ 2000000、特に有利に 40000 ~ 1500000 の範囲内にある。

【0042】

得ることができるポリマー分散液または溶液は、種々の乾燥法、例えば噴霧乾燥、流動化噴霧乾燥、ロール乾燥または凍結乾燥によって粉末の形に変換されることができ、この粉末の形から水中への再分散によって再び水性分散液を得ることができる。

【0043】

本発明により使用することができるコポリマー A と共に、メンブランは、他の成分 B として、ポリスルホン、例えばポリアリールエーテルスルホン、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリ塩化ビニル、疎水性に変性されたアクリル酸ポリマー、ポリエーテル、ポリウレタン、ポリウレタンコポリマー、水不溶性セルロース誘導体、例えばセルロースアセテート、セルロースニトレートおよびその混合物の群から選択された 1 つ以上のポリマーを含有する。前記ポリマーの製造は、一般に公知である。前記ポリマーは、メンブランの製造の際に 50 ~ 90.9 質量%、有利に 60 ~ 90 質量% の量で使用されてよい。好ましくは、ポリスルホン、ポリアミドまたはポリスルホンとポリアミドとからなるブレンドが使用される。

【0044】

親水性ポリマー C は、メンブランの製造の際に 0 ~ 50 質量%、有利に 10 ~ 40 質量% の量で使用されてよい。好ましくは、ポリマー C としてポリビニルピロリドンが使用される。

【0045】

原則的に本発明により使用されるコポリマー A は、多種多様の湿潤可能なメンブラン型、例えば微孔質メンブラン、例えば微孔質中空繊維メンブラン、均質なメンブラン、対称メンブランまたは非対称メンブランの製造に適している。好ましくは、微孔質メンブランまたは非対称メンブランを製造することができる。種々のメンブラン型の製造は、公知技術水準から当業者に公知である。

【0046】

一般に、種々の成分が溶液に変換され、次にこの溶液を用いて適当な方法、注型または

10

20

30

40

50

紡糸により成形される。

【 0 0 4 7 】

メンブランの製造は、自体公知の方法で、例えば参考のために引用された欧州特許出願公開第 0 8 2 4 3 3 号明細書に記載されたような相反転法によって行なわれる。

【 0 0 4 8 】

更に、中空繊維メンブランは、ポリマー含有紡糸溶液の押出および沈殿によって得ることもできる。このような方法は、例えば参考のために引用された欧州特許出願公開第 1 6 8 7 8 3 号明細書に記載されている。

【 0 0 4 9 】

意外なことに、本発明によるコポリマー A を使用する場合には、メンブランの洗浄除去可能な水溶性ポリマー成分の含量は減少されることが示された。メンブラン表面の親水性が変わらない場合には、水溶性ポリマーをコポリマーによって部分的または完全に置換した場合に孔径および細孔分布に関連して永続的なメンブラン表面が生じる。

【 0 0 5 0 】

次の実施例は、本発明による方法を詳説するものであるが、しかし、これに限定されるものではない。

【 0 0 5 1 】

実施例

例 1

ポリスルホン 1 6 質量 % (Ultrason E 6020P, BASF)、9 0 の K 値を有するポリビニルピロリドン 1 質量 %、3 0 の K 値を有するポリビニルピロリドン 7 質量 % および N - メチルピロリドン中のビニルピロリドン - ステアリルメタクリレート - コポリマー 1 質量 % (VP:StMA=70:30) からなるポリマー溶液から、注型装置により、2 0 0 μ m の厚さのポリマーフィルムを P V C 帯状キャリアー上に塗布し、水中で 2 0 で 1 0 分間、凝固させた。メンブランを 4 0 で 2 4 時間乾燥させた。

【 0 0 5 2 】

乾燥メンブランを秤量し、引続き 3 0 分間水を貫流させた。質量損失を再度の乾燥後に 4 0 で 2 4 時間測定した。親水性ポリマー成分の洗浄除去量を評価するために、この方法を 2 回、水の貫流の 2 0 時間後または 3 6 時間後に繰り返した。

【 0 0 5 3 】

例 2 ~ 6

メンブランを異なる組成のポリマー溶液から、例 1 からの製造法と同様にして得た。次の例中のメンブランの質量損失を例 1 と同様に測定した。

【 0 0 5 4 】

【表 1】

例	B ポリスルホン [質量 %]	C PVP K30 [質量 %]	C PVP K90 [質量 %]	コポリマー A [質量 %] 組成 VP/SMA 70:30	質量損失 [%]		
					0,5時間	20 時間	36時間
1	64	28	4	4	14,7	22,6	24,5
2	64	28	0	8	11,8	21,4	23,1
3	64	28	8	0	11,4	26,1	28,3
4	53,3	33,3	6,6	6,6	21,2	35,2	35,9
5	53,3	33,3	0	13,3	17,9	34,4	35,3
6	53,3	33,3	13,3	0	27,2	43,4	44,4

【 0 0 5 5 】

表中に記載された質量 % は、メンブランの乾燥状態での理論的に予想できる含量に関するものである。

【 0 0 5 6 】

例 7 ~ 12

例 1 ~ 6 により得ることができるメンブランにつき、接触角度の測定をData Physics社の型OCAH200の接触角度測定器を用いて実施した。

【 0 0 5 7 】

【表 2】

例	下記の例からのメンブラン	接触角度(蒸留水) [度]		
		0.1 秒	1 秒	10 秒
7	1	72	69	69
8	2	78	74	74
9	3	71	68	68
10	4	74	72	71
11	5	71	71	69
12	6	75	71	71

 フロントページの続き

- (51)Int.Cl. F I
 C 0 8 L 39/04 (2006.01) C 0 8 L 101/00
 C 0 8 L 39:04
- (74)代理人 100114890
 弁理士 アインゼル・フェリックス＝ラインハルト
- (74)代理人 230100044
 弁護士 ラインハルト・アインゼル
- (72)発明者 ターニャ シュナイダー
 ドイツ連邦共和国 ベンスハイム ニベルンゲンシュトラッセ 4 0
- (72)発明者 フランク ディーチェ
 ドイツ連邦共和国 シュリースハイム ドライスイヒ - モルゲン - ヴェーク 1
- (72)発明者 アクセル ザナー
 ドイツ連邦共和国 フランケンタール ロルシャー リング 2 ツェー
- (72)発明者 シュテファン シュタイン
 ドイツ連邦共和国 ヴェアーシュタット ユーリウス - ツェーザー - シュトラッセ 2 8
- (72)発明者 カーリン ノイベッカー
 ドイツ連邦共和国 フランケンタール フロマースハイマー シュトラッセ 3 6

審査官 小松 円香

- (56)参考文献 特開平 0 4 - 1 8 7 2 2 5 (J P , A)
 特開平 0 9 - 1 2 2 4 6 2 (J P , A)
 特開平 0 2 - 2 0 2 9 4 5 (J P , A)
 特開 2 0 0 1 - 0 7 0 7 6 7 (J P , A)
 特開平 0 9 - 0 7 0 5 2 4 (J P , A)

- (58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
 B01D 61/00-71/82
 C02F 1/44