

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5308667号
(P5308667)

(45) 発行日 平成25年10月9日 (2013. 10. 9)

(24) 登録日 平成25年7月5日 (2013. 7. 5)

(51) Int. Cl.

F I

BO 1 D 69/12	(2006. 01)	BO 1 D 69/12
BO 1 D 61/14	(2006. 01)	BO 1 D 61/14
BO 1 D 69/04	(2006. 01)	BO 1 D 69/04
BO 1 D 69/06	(2006. 01)	BO 1 D 69/06
BO 1 D 69/08	(2006. 01)	BO 1 D 69/08

請求項の数 10 (全 68 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2007-525139 (P2007-525139)
 (86) (22) 出願日 平成17年8月12日 (2005. 8. 12)
 (65) 公表番号 特表2008-508998 (P2008-508998A)
 (43) 公表日 平成20年3月27日 (2008. 3. 27)
 (86) 国際出願番号 PCT/CA2005/001248
 (87) 国際公開番号 W02006/015495
 (87) 国際公開日 平成18年2月16日 (2006. 2. 16)
 審査請求日 平成20年6月20日 (2008. 6. 20)
 審判番号 不服2011-13197 (P2011-13197/J1)
 審判請求日 平成23年6月21日 (2011. 6. 21)
 (31) 優先権主張番号 60/601, 119
 (32) 優先日 平成16年8月13日 (2004. 8. 13)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 505309051
 マクマスター ユニバーシティー
 カナダ国 エル8エス 4エル8 オンタ
 リオ, ハミルトン, ギルモア ホール 3
 06, メイン ストリート ウェスト 1
 280
 (74) 代理人 100077012
 弁理士 岩谷 龍
 (72) 発明者 チャイルズ・ロナルド・エフ
 カナダ国 ブイ9ケイ 1エル4 ブリテ
 イッシュ・コロンビア クアリカム・ビー
 チ ガレット・ロード701

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非架橋ゲルポリマーを含んで成る複合材料

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

内部を貫通する複数の細孔を有し、該細孔が、沈降された非架橋ゲルポリマーによって永続的に充填又はコートされた支持部材を含んで成る複合部材。

【請求項 2】

下記工程からなる、請求項 1 に記載の複合部材を製造する方法。

(a) 多孔性支持部材に、第一溶媒と、該第一溶媒に実質的に可溶であって、溶液中に 15 から 30 重量 % の濃度で存在するポリマーとを含む溶液を、該ポリマーが該支持部材の細孔内に入るよう適用する工程、及び

(b) 該ポリマーを第二溶媒と接触させることによって、該ポリマーを該溶液から沈降させて、支持部材の細孔を充填又はコートする沈降ゲルポリマーを形成させる工程。

なお、該第一溶媒と該第二溶媒とは混和可能であり、該第二溶媒に対し、該ポリマーは実質的に不溶であるが、膨潤可能である。

【請求項 3】

前記細孔の平均孔径が 0 . 1 ~ 30 μ m であり且つ容積気孔率が 60 ~ 90 % である、請求項 1 に記載の複合部材。

【請求項 4】

前記ゲルポリマーが、セルロース誘導体、ポリエステル、ポリアミド、ポリアクリル酸、ポリ(エチレン - コ - ビニルアルコール) (EVAL)、ポリ(エチレン - コ - アリルアルコール)、部分的帯電ポリマー、中性モノマーと帯電モノマーとのコポリマー、又は

10

20

親水性モノマーと疎水性モノマーとのランダムコポリマーである、請求項 1 に記載の複合部材。

【請求項 5】

前記ゲルポリマーが、ポリヒドロキシスチレン（ポリ（4 - ビニルフェノール））又はモノマーポリ（ビニルアルコール）40%加水分解物（Mowiol 40 - 88）である、請求項 1 に記載の複合部材。

【請求項 6】

前記ゲルポリマーが、キトサン、ポリ（ビニルピリジン）、部分 N - アルキル化したポリ（ビニルピリジン）及びポリ（メタクリル酸）から選択される、請求項 1 に記載の複合部材。

10

【請求項 7】

前記細孔が、前記ゲルポリマーによってコートされた、請求項 1 に記載の複合部材。

【請求項 8】

前記細孔が、前記ゲルポリマーによって充填された、請求項 1 に記載の複合部材。

【請求項 9】

前記支持部材が、フラットシート、らせん状に巻かれたシート、中空繊維又は円筒形の管の形状である、請求項 1 に記載の複合部材。

【請求項 10】

ろ過膜である、請求項 1 に記載の複合部材。

【発明の詳細な説明】

20

【技術分野】

【0001】

発明の分野

本発明は、非架橋ゲルポリマーを含んで成る複合部材、その製造方法及び分離媒体としてのその使用に係る。

【背景技術】

【0002】

発明の背景

微細ろ過膜又は限外ろ過膜の疎水性を減少させることは、膜の汚染傾向を減少させるので有利であることが知られている。このことは、最も安価で最も安定な膜形成材料（支持部材）が完全に疎水性であるポリマーであるため、当然問題が起る。親水性であり、従って容易に水と湿潤可能である膜を製造すれば大きな利点が得られるが、その理由は、膜の使用がより簡単になりまた湿潤溶媒の必要性が回避されるからである。

30

【0003】

大半の高分子膜材料に固有の性質である疎水性を低減させるために、支持部材の表面及び細孔壁面を化学的に修飾するか、又はその代りに支持部材中の細孔の壁面を通常本質的に高分子である親水性の層でコートすることが知られている。コートされた親水性層は、複合部材の水に対する親和性を改善するのであり、かくして湿潤性を増加させまた膜を水によって完全に湿潤可能にする場合もある。

【0004】

40

親水性層を支持体に接着するため行われた当該技術分野における当初の努力としては、支持体内の細孔の壁面を（例えばプラズマ処理によって）活性化することにより、コーティングを細孔壁面に化学的に付着させるものがあった [Nyström M.ら、Journal of Membrane Science, 60 (1991) 275 - 296]。これらのコーティングは、コートされる基体内でモノマーの混合物を重合させて、かくして形成されたポリマーが基体の壁面に共有結合によりグラフトされるような条件下でコートを行うことによって作成すること可能であった。親水性で且つ特別に帯電させたグラフトポリマーに架橋が全くないか又は架橋度が低いある条件下においては、グラフトされた層は、水和されることが可能となり、厚さが増大して基体の細孔を本質的に充填することが可能となる。かかる複合部材は、非常に親水性が高く、そのため水で容易に湿

50

潤化されることが見出された。

【 0 0 0 5 】

当該技術にさらなる進歩がなされたのは、ポリマーを架橋するか、又はモノマーの混合体を重合することによって架橋したポリマーネットワークを形成することによって支持体内に架橋ポリマーを形成すると、架橋ポリマーを支持体の細孔内部に保持出来ることが発見されたことであった[例えば、M i c aらのUS 6, 258, 276を参照]。複合部材の細孔中のポリマーを単に架橋するだけでは、使用中にポリマーが洗い流されるのを防ぐには不十分だと考えられていたため、この発見は驚異的なものであった。細孔をコートしたゲルで充填して双方の処理をした複合部材であって、配合・混入した架橋ポリマーと細孔壁面との結合相互作用が全くない例が、知られている。さらなる発展があったのは、有機溶媒又は有機溶媒と水との混合物に溶かしたポリマー溶液を多細孔性マトリクスに適用し、次いでマトリクスを乾燥して該有機溶媒又は溶媒/水混合物を除去することによって、コート膜を製造出来ることが発見されたことによるものであった(例えば、JP 2002233739、U.S. 5, 084, 173又はEP 0 498 414を参照)。

10

【 発明の開示 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 6 】

発明の概要

支持部材の細孔を非架橋ゲルポリマーで永続的にコート又は充填することによって、良好な湿潤特性を有する複合部材が得られることが発見された。

20

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 0 7 】

本発明は一つの局面において、内部を貫通する複数の細孔を有し、該細孔が非架橋ゲルポリマーによって永続的に充填又はコートされた支持部材を含んで成る複合部材を提供する。

すなわち、本発明は、

[1] 内部を貫通する複数の細孔を有し、該細孔が非架橋ゲルポリマーによって永続的に充填又はコートされた支持部材を含んで成る複合部材、

[2] 該ゲルポリマーが沈降されるものである、前記 [1] に記載の複合部材、

30

[3] 該ゲルポリマーが液体交換によって沈降されるものである、前記 [2] に記載の複合部材、

[4] 該複合部材の湿潤時間が、常温及び常圧において1分未満である、前記 [1] 乃至 [3] の内のいずれか一項に記載の複合部材、

[5] 該湿潤時間が15秒未満である、前記 [4] に記載の複合部材、

[6] 該湿潤時間が1秒未満である、前記 [4] に記載の複合部材、

[7] 該ゲルポリマーが、実質的に水不溶であるが、膨潤可能である、前記 [1] 乃至 [6] の内のいずれか一項に記載の複合部材、

[8] 該ゲルポリマーの親和性パラメータ d_0 (H_2O) が、約12から約40 $MPa^{1/2}$ までである、前記 [7] に記載の複合部材、

40

[9] 該ゲルポリマーの親和性パラメータ d_0 (H_2O) が、約12から約25 $MPa^{1/2}$ までである、前記 [7] に記載の複合部材、

[10] 該ゲルポリマーが、セルロース誘導体、ポリエステル、ポリアミド、ポリアクリル酸、ポリ(エチレン-コ-ビニルアルコール)(EVAL)、ポリ(エチレン-コ-アリルアルコール)、部分的帯電ポリマー、中性モノマーと帯電モノマーとのコポリマー、又は親水性モノマーと疎水性モノマーとのランダムコポリマーである、前記 [7] 乃至 [9] の内のいずれか一項に記載の複合部材、

[11] 該ゲルポリマーが、ポリ(エチレン-コ-ビニルアルコール)(EVAL)である、前記 [10] に記載の複合部材、

[12] 該ポリ(エチレン-コ-ビニルアルコール)のエチレン含量が、約27モル-%

50

から約 44 モル - % までである、前記 [10] に記載の複合部材、

[13] 該ポリ (エチレン - コ - ビニルアルコール) のエチレン含量が約 27 モル - % である、前記 [11] に記載の複合部材、

[14] 表面分析のための電子分光法 (E S C A) によって測定された表面酸素含量が 10 % よりも大きい、前記 [11] 乃至 [13] の内のいずれか一項に記載の複合部材、

[15] 該ゲルポリマーが、セルロースアセテート、セルロースアセテートブチレート、セルロースアセテートプロピオネート、2 - ヒドロキシエチルセルロー及びエチルセルローからなる群から選択される一種のセルロース誘導体である、前記 [10] に記載の複合部材、

[16] 該ゲルポリマーが、アセチル化度が約 29 % から約 61 % である一種の酢酸セルロースアセテートである、前記 [15] に記載の複合部材、

[17] 該ゲルポリマーが、ポリ (エチレンアジペート)、ポリエチレングリコールテレフタレート、ポリ (L - ラクチド)、ポリ (DL - ラクチド) 及びポリ (DL - ラクチド - コ - グリコリド) からなる群から選択される一種のポリエステルである、前記 [10] に記載の複合部材、

[18] 該ゲルポリマーが、ポリ (ヘキサメチレンアジパミド) (ナイロン 6 / 6) 及びポリ (ヘキサメチレンセバカミド) (ナイロン 6 / 10) からなる群から選択される一種のポリアミドである、前記 [10] に記載の複合部材、

[19] 該ゲルポリマーが、ポリ (2 - ヒドロキシエチルメタクリル酸) 及びポリ (2 - ヒドロキシプロピルメタクリル酸) からなる群から選択される一種のポリアクリル酸である、前記 [10] に記載の複合部材、

[20] 該ゲルポリマーが、スルホン化ポリ (エーテル - エーテル - ケトン) (S - P E E K ; < 86 % スルホン化)、スルホン化ポリ (フェニレンオキシド) (S - P P O ; < 70 % スルホン化)、スルホン化ポリスルホン (S - P S ; < 70 % スルホン化)、スルホン化ポリ (エーテルスルホン) (S P E S ; < 70 % スルホン化)、スルホン化ポリスチレン (S P S t ; < 70 % スルホン化)、アミノ化ポリスルホン (< 70 % アミノ化)、アミノ化ポリ (フェニレンオキシド) (Q - P P O ; < 70 % アミノ化)、アミノ化ポリ (ビニルベンジルクロリド) (A P V B ; < 70 % アミノ化) 及び部分的プロトン化又はアルキル化ポリ (4 - ビニルピリジン) (Q - P 4 V P ; < 30 % プロトン化又はアルキル化) からなる群から選択される、部分的帯電ポリマーである、前記 [10] に記載の複合部材、

[21] 該ゲルポリマーが、スルホン化ポリ (フェニレンオキシド) である、前記 [20] に記載の複合部材、

[22] 該ゲルポリマーが、中性モノマーと帯電モノマーとのコポリマー、即ちポリ (エチレン - コ - アクリル酸) コポリマーである、前記 [10] に記載の複合部材、

[23] 該ポリ (エチレン - コ - アクリル酸) コポリマーが、約 5 から約 20 w t - % までのアクリル酸を含む、前記 [22] に記載の複合部材、

[24] 該ゲルポリマーが、一種又はそれ以上の親水性モノマーと一種又はそれ以上の疎水性モノマーとのランダムコポリマーである、前記 [10] に記載の複合部材、

[25] 一種又はそれ以上の該疎水性モノマーが、アクリル酸 n - ヘキシル、メタクリル酸 n - ヘプチル、メタクリル酸 1 - ヘキサデシル、メタクリル酸メチル、スチレン、2、3 又は 4 - メチルスチレン、アクリル酸 n - ミリスチル、N - t e r t - ブチルアクリルアミド、N - (n - オクタデシル) アクリルアミド、N - t e r t - オクチルアクリルアミド、ルメタクリル酸 n - オクチ、アクリル酸 n - プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸 n - プロピル、アクリル酸ステアリル、メタクリル酸 3, 3, 5 - トリメチルシクロヘキシル、アクリル酸ウンデシル、メタクリル酸ウンデシル、酪酸ビニル、ラウリル酸ビニル、ビニルオクタデシルエーテル、ビニルイソオクチルエーテル、ステアリン酸ビニル、メタクリル酸 t e r t - アミル、N - ベンジルメタクリルアミド、アクリル酸 (メタクリル酸) イソ - 、s e c - 、t e r t - 又は n - ブチル、N - シクロヘキシルアクリルアミド、アクリル酸 (メタクリル酸) シクロヘキシル、アクリル酸 (メタクリル

10

20

30

40

50

酸) n - 又はイソ - デシル、イタコン酸ジ (n - ブチル)、N - ジフェニルメチルアクリルアミド、N - ドデシルメタクリルアミド、メタクリル酸 n - ドデシル、メタクリル酸 2 - エチルブチル、アクリル酸 2 - エチルヘキシル、N - エチルメタクリルアミド、アクリル酸イソオクチル、アクリル酸イソトリデシル及びアクリル酸イソボルニルからなる群から選択される、前記 [2 4] に記載の複合部材、

[2 6] 一種又はそれ以上の該親水性モノマーが、2 - アクリルアミド - 2 - メチルプロパンスルホン酸、スルホン酸ナトリウム、ビニルスルホン酸、アクリルアミドグリコール酸、メタクリル酸、アクリル酸、イタコン酸、2 - プロペン - s - スルホン酸、アクリル酸ナトリウム、2 - スルホンエチルメタクリル酸、3 - スルホプロピルアクリル酸、3 - スルホプロピルメタクリル酸、ビニル安息香酸、ビニルスルホン酸及び 2 - カルボキシエチルアクリル酸からなる群から選択される負に帯電したモノマー類を含んで成る、前記 [2 4] に記載の複合部材、

[2 7] 一種又はそれ以上の該親水性モノマーが、メタクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウムクロリド (M A P T A C)、アクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウムクロリド (A P T A C)、2 - メタクリルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロリド、メタクリロイルコリンメチルサルフェート、アクリル酸 2 - N - モルホリノエチル、メタクリル酸 2 - N - モルホリノエチル、1 - ビニルイミダゾール、2 又は 4 - ビニルピリジン、2 - アクリルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロリド、2 - アミノエチルメタクリル酸塩酸塩、N - (3 - アミノプロピル) メタクリルアミド塩酸塩、メタクリル酸 2 - (t e r t - ブチルアミノ) エチル、ジアリルアミン、ジアリルジメチルアンモニウムクロリド、メタクリル酸 2 - (N , N - ジエチルアミノ) エチル、2 - (ジエチルアミノ) エチルスチレン、アクリル酸 2 - (N , N - ジメチルアミノ) エチル、N - [2 - (N , N - ジメチルアミノ) エチル] メタクリルアミド、メタクリル酸 2 - (N , N - ジメチルアミノ) エチル及び N - [3 - (N , N - ジメチルアミノ) プロピル] アクリルアミド (メタクリルアミド) からなる群から選択される正に帯電したモノマーを含んで成る、前記 [2 4] に記載の複合部材、

[2 8] 一種又はそれ以上の該親水性モノマーが、メタクリル酸 4 - ヒドロキシブチル、アクリル酸 (メタクリル酸) 2 - ヒドロキシエチル、N - (2 - ヒドロキシプロピル) メタクリルアミド、アクリル酸 (メタクリル酸) ヒドロキシプロピル、アクリルアミド (メタクリルアミド)、N - メタクリロイルモルホリン、N - メチルメタクリルアミド、N - メチロールアクリルアミド、モノアクリコキシエチルホスフェート、1 , 1 , 1 - トリメチロールプロパンジアリルエーテル、1 , 1 , 1 - トリメチロールプロパンモノアリルエーテル、モノメタクリル酸ポリ (エチレングリコール)、モノメタクリル酸ポリ (プロピレングリコール)、N - イソプロピルアクリルアミド、N - ビニルカプロラクタム、N - ビニルホルムアミド、ビニル - 4 - ヒドロキシブチルエーテル、N - ビニル - N - メタセトアミド、ビニルメチルスルホン、N - ビニル - 2 - ピロリドン、N - ビニル尿素、アクリルアミド、N - アクリロイルモルホリン、N - アクリロイルトリ (ヒドロキシメチル) メチルアミン、ジエチルアクリルアミド、N , N - ジエチルメタクリルアミド、N , N - ジメチルアクリルアミド、N , N - ジメチルメタクリルアミド、モノアクリル酸グリセリン、モノメタクリル酸グリセリン、アクリル酸 2 - (2 - エトキシエトキシ) エチル及びテトラヒドロフルフリルアクリル酸からなる群から選択される中性モノマーを含んで成る、前記 [2 4] に記載の複合部材、

[2 9] 該ランダムコポリマーは、一つ又はそれ以上の反応性モノマーをさらに含む、前記 [2 4] 乃至 [2 8] の内のいずれか一項に記載の複合部材、

[3 0] 一種又はそれ以上の該反応性モノマーが、無水メタクリル酸、ビニルアズラクトン、無水アクリル酸、アリルグリシジルエーテル、無水アリルコハク酸、アクリル酸 2 - シンナモイルオキシエチル、メタクリル酸シンナミル、無水シトラコン酸及びアクリル酸グリシジルから成る群から選択される、前記 [2 9] に記載の複合部材、

[3 1] 該親水性モノマーと該疎水性モノマーとのランダムコポリマーが、ポリ (2 - アクリルアミド - 2 - メチルプロパンスルホン酸 - co - N - t - ブチルアクリルアミド)、

10

20

30

40

50

ポリ(N-ビニルホルムアミド-コ-N-t-ブチルアクリルアミド)、ポリ(2-アクリルアミドプロパン-トリメチルアンモニウムクロリド-コ-N-t-ブチルアクリルアミド)、ポリ(メタクリルアミドプロパン-トリメチルアンモニウムクロリド-コ-N-t-ブチルアクリルアミド)、ポリ(2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸-コ-メタクリル酸メチル)、ポリ(N-ビニルホルムアミド-コ-コ-メタクリル酸メチル)、ポリ(2-アクリルアミドプロパン-トリメチルアンモニウムクロリド-コ-メタクリル酸メチル)及びポリ(メタクリルアミドプロパン-トリメチルアンモニウムクロリド-コ-メタクリル酸メチル)からなる群から選択される、前記[24]に記載の複合部材、

[32] 該ゲルポリマーが、ポリヒドロキシスチレン(ポリ(4-ビニルフェノール))又はモノマーポリ(ビニルアルコール)40%加水分解物(Mowiol 40-88)である、前記[7]乃至[9]の内のいずれか一項に記載の複合部材、

10

[33] 該ゲルポリマーが、一種の有機溶媒に実質的に不溶であるが、膨潤可能である、前記[1]乃至[6]の内のいずれか一項に記載の複合部材、

[34] 該ゲルポリマーの親和性パラメータ d_0 が、該有機溶媒において約12から約40 $\text{Mpa}^{1/2}$ までである、前記[33]に記載の複合部材、

[35] 該ゲルポリマーが、プロパノール中のポリ(ビニルアルコール)、アセトン中のポリ(2-アクリルアミド-2-メチル-1-プロパンスルホン酸)、アセトン中のポリ(アクリル酸)及びアセトン中のポリ(ジアリルジメチルアンモニウムクロリド)からなる群から選択される、前記[33]に記載の複合部材、

20

[36] 該ゲルポリマーが、pH範囲内の極性溶媒に実質的に不溶であるが、膨潤可能である、前記[1]乃至[6]の内のいずれか一項に記載の複合部材、

[37] 該ゲルポリマーの有する親和性パラメータ d_0 (H_2O)が、約12 $\text{Mpa}^{1/2}$ から約40 $\text{Mpa}^{1/2}$ までである、前記[36]に記載の複合部材、

[38] 該ゲルポリマーが、キトサン、ポリ(ビニルピリジン)、部分N-アルキル化したポリ(ビニルピリジン)及びポリ(メタクリル酸)から選択される、前記[37]に記載の複合部材、

[39] 該ゲルポリマーの分子量が、約5,000 g/molから約1,000,000 g/molまでである、前記[1]乃至[38]の内のいずれか一項に記載の複合部材、

[40] 該ゲルポリマーの分子量が、約40,000 g/molから約150,000 g/molまでである、前記[39]に記載の複合部材、

30

[41] 該支持部材の細孔が、該ゲルポリマーによってコートされる、前記[1]乃至[40]の内のいずれか一項に記載の複合部材、

[42] 該支持部材が、平均孔径が約0.1から約30 μm までであり且つ容積気孔率が約60%から約90%までである細孔を有する、前記[41]に記載の複合部材、

[43] 該支持部材の細孔が、該ゲルポリマーによって充填される、前記[1]乃至[40]の内のいずれか一項に記載の複合部材、

[44] 該支持部材が、平均孔径が約0.1から約30 μm であり且つ容積気孔率が約60%から約90%までである細孔を有する、前記[43]に記載の複合部材、

[45] 該支持部材が、ポリプロピレンを含んで成る、前記[1]乃至[44]の内のいずれか一項に記載の複合部材、

40

[46] 該支持部材が、フラットシート、らせん状に巻かれたシート、中空繊維又は円筒形の管の形状である、前記[1]乃至[45]の内のいずれか一項に記載の複合部材、

[47] 該フラットシートの厚さが、約10から約1000 μm までである、前記[46]に記載の複合部材、

[48] 更に保湿剤を含んで成る、前記[1]乃至[47]の内のいずれか一項に記載の複合部材、

[49] 該保湿剤がグリセリンである、前記[48]に記載の複合部材、

[50] 該支持部材が、該ゲルに完全に占められず、塞がれていない一定のボイド容量を有し、該ゲルの密度が、支持部材の第一の主表面又はその隣接部において、支持部材の第

50

二の主表面又は隣接部における密度よりも大きい、前記〔１〕乃至〔４９〕の内のいずれか一項に記載の複合部材、

〔５１〕架橋されたモノマー又はポリマーを更に含んで成る、前記〔１〕乃至〔５０〕の内のいずれか一項に記載の複合部材、

〔５２〕該ゲルポリマーが、架橋された該モノマー又はポリマーと絡まる、前記〔５１〕に記載の複合部材、

〔５３〕架橋された該モノマー又はポリマーが帯電した官能基を含んで成る、前記〔５１〕又は〔５３〕の内のいずれか一項に記載の複合部材、

〔５４〕架橋された該モノマーが、ジアリルジメチルアンモニウムクロリド（ＤＡＤＭＡＣ）、２－アクリルアミド－２－メチル－１－プロパンスルホン酸（ＡＭＳ）、アクリル酸（ＡＡ）及び３（メタクリロイルアミノ）プロピルトリメチルアンモニウムクロリド（ＭＡＰＴＡＣ）からなる群から選択される、前記〔５１〕又は〔５３〕の内のいずれか一項に記載の複合部材、

〔５５〕該ゲルポリマーが官能基を有する、前記〔１〕乃至〔５４〕の内のいずれか一項に記載の複合部材、

〔５６〕該官能基が帯電した基である、前記〔５５〕に記載の複合部材、

〔５７〕下記工程から成る、複合部材を製造する方法：

（ａ）多孔性支持部材に、第一溶媒と該第一溶媒に実質的に可溶であるポリマーとを含む溶液を、該ポリマーが該支持部材の細孔内に入るよう適用する工程 なお、該第一溶媒は、第二溶媒に混和可能であり、また該ポリマーは、該第二溶媒には実質的に不溶であるが、膨潤可能である、及び

（ｂ）該ポリマーを該第二の溶媒と接触させることによって該ポリマーを該溶液から沈降させて、支持部材の細孔を充填又はコートする沈降ゲルポリマーを形成させる工程、

〔５８〕該ポリマーが、溶液中に約０．５から約３０重量％までの濃度で存在する、前記〔５７〕に記載の方法、

〔５９〕該ポリマーが、溶液中に約０．５から約５重量％までの濃度で存在する、前記〔５７〕に記載の方法、

〔６０〕該ポリマーが、溶液中に約１０から約３０重量％の濃度で存在する、前記〔５７〕に記載の方法、

〔６１〕該第二溶媒が、工程ｂ）において約３５から約９５ までの温度に維持される、前記〔５７〕乃至〔６０〕の内のいずれか一項に記載の方法、

〔６２〕該第二溶媒が、工程ｂ）において約５０から約７０ までの温度に維持される、前記〔６１〕に記載の方法、

〔６３〕工程ｂ）において得られる複合部材を湿式オートクレーブ処理する更なる後続工程を備える、前記〔５７〕乃至〔６２〕の内のいずれか一項に記載の方法、

〔６４〕工程ｂ）において得られる複合部材を水中で煮沸する更なる後続工程を備える、前記〔５７〕乃至〔６２〕の内のいずれか一項に記載の方法、

〔６５〕 該ゲルポリマーが、支持部材の細孔を永続的にコートし、ゲルポリマーの厚さが、第一溶媒中のゲルポリマー濃度の選択によって制御される、前記〔５７〕乃至〔６４〕の内のいずれか一項に記載の方法、

〔６６〕 該ゲルポリマーが、前記〔１０〕乃至〔３２〕及び〔３８〕の内のいずれか一項において定義されたものである、前記〔５７〕乃至〔６５〕の内のいずれか一項に記載の方法、

〔６７〕 前記〔５７〕乃至〔６６〕の内のいずれか一項に記載の方法によって製造される複合部材、

〔６８〕 前記〔１〕乃至〔５６〕及び〔６７〕の内のいずれか一項に記載の複合部材に材料含有水溶液を通過させることから成る、水溶液から材料を除去するための方法、

〔６９〕該材料がフミン物質である、前記〔６８〕に記載の方法、

〔７０〕 該材料が塩である、前記〔６８〕に記載の方法、

〔７１〕該材料が、タンパク質である、前記〔６８〕に記載の方法、

10

20

30

40

50

[7 2] 前記 [1] 乃至 [5 6] 及び [6 7] の内のいずれか一項に記載の複合部材を含んで成るろ過装置、および

[7 3] 前記 [1] 乃至 [5 6] 及び [6 7] の内のいずれか一項に記載の複合部材を含んで成る限外ろ過膜、に関する。

【 0 0 0 8 】

本発明は別の局面において、本明細書に記載される複合部材を製造するための方法であって、下記から成る方法を提供する：

(a) 第一溶媒と前記第一溶媒に実質的に可溶である非架橋ポリマーとを含んで成る溶液を多孔性支持部材に該ポリマーが該支持部材の細孔内に入るよう適用する工程 但し、第一溶媒は、第二溶媒と混和可能であり、該ポリマーは、第二溶媒中に実質的に不溶であるが、膨潤可能である；及び

(b) 前記ポリマーを前記第二溶媒に接触させることによって前記ポリマーを前記溶液から沈降させて、支持部材の細孔を永続的に充填又はコートするゲルポリマーを形成する工程。

【 0 0 0 9 】

本発明は更なる局面において、本明細書に記載される複合部材中に材料含有水溶液を通過・貫流させることから成る、水溶液から材料を除去する方法を提供する。

【 0 0 1 0 】

本発明はさらに別の局面において、本明細書に記載される複合部材を含んで成るろ過装置を提供する。

【 0 0 1 1 】

「非架橋ゲルポリマー」とは、ポリマーの異なる鎖の間に共有結合がないことを意味する。ゲル化ポリマーと看做するためには、ポリマーは特定の液体に対して実質的に不溶であるものの、膨潤可能である必要がある。「実質的に不溶性であるが、膨潤可能である」とは、ゲルポリマーを形成するポリマーが、特定の液体に難溶であるが、該液体に接触した場合に容積増加を示すだけの十分な溶解性は保持していることを意味する。

【 0 0 1 2 】

「永続的に充填又はコートされる」とは、支持部材の細孔をコート又は充填するゲルポリマーが、該ゲルポリマーが実質的に不溶であるものの、膨潤可能である液体が複合部材内を通過・貫流する場合、細孔内に実質的に保持されることを意味する。

【 0 0 1 3 】

ゲルポリマーが支持部材の細孔を「コートする」場合、支持部材の細孔内部のポイド容量がゲルによって完全に占められ、塞がれておらず、複合部材内を通過する液体は該ゲルに近接部内に流れ、一部の液体はゲル内を通過・貫流する可能性があるが、必ずしもゲル内を通過・貫流するわけではないことを意味する。

【 0 0 1 4 】

ゲルポリマーが支持部材の細孔を「充填する」場合、使用時において、複合部材を通過・貫流する本質的に全ての液体が、溶媒で膨潤したゲルポリマー相内を通過・貫流しなければならないことを意味する。この条件を満たすだけの量のゲルポリマーを含有する細孔を有する支持部材は、充填されているとみなされる。液体がゲルポリマー内を通過するという条件が満たされれば、支持部材のポイド容積が溶媒で膨潤したゲルポリマーによって完全に占められ、塞がれることは必要とされない。

【 0 0 1 5 】

「沈降させてゲルを形成する」なる表現は、ポリマー溶液において分散（不連続）相を構成するポリマーが、膨潤した巨大分子ネットワーク又はゲルの連続相に転化するプロセスを意味する。

【 0 0 1 6 】

以下の図面を参照して、本発明の幾つかの実施態様を記載する：

【 発明を実施するための最良の形態 】

【 0 0 1 7 】

発明の詳細な説明

ゲルポリマーの組成

ゲルは典型的には、形成されたポリマーネットワークに対して良溶媒であり且つポリマーネットワークを膨潤させる溶媒中においてモノマーと多官能性の化合物（架橋剤）との重合を行うことによって又は架橋可能なポリマーを架橋させることによって得られる。

【 0 0 1 8 】

本件の場合においては、ゲル形成性ポリマーを用いることによって共有結合架橋の必要性は回避されるのであるが、ここで必要なポリマー - ポリマー相互作用は、水素結合又はファンデルワールス相互作用などのより弱い相互作用によって実現達成される。この系において驚くべきことは、製造されたゲルは、該ゲル内又は該ゲルに隣接して通過・貫流する液体の流れを受けても安定なままに留まることである。

10

【 0 0 1 9 】

多数の異なるポリマー / 溶媒系が、本発明の範囲内に含まれるが、実施例には、ポリマーが非架橋である場合は水と混和可能な有機溶媒には可溶であるが、水には実質的に不溶であるが膨潤可能である系が含まれる。他の例としては、非架橋ポリマーが水には可溶であるが、水と混和可能な有機溶媒には実質的に不溶であるが、膨潤可能である系、及び非架橋ポリマーが極性溶媒には可溶であるが、pHが異なる同一又は異なる極性溶媒には実質的に不溶である系が含まれる。

【 0 0 2 0 】

20

本発明者らは、いかなる特定の理論にも束縛されることなく、該ゲルは、当該複合部材を通過する液体に不溶性であること、ポリマー鎖間の相互作用が弱いこと及び支持部材の細孔の中で絡まることによって、支持部材内に捕捉されるものと信じる。捕捉されるとは、ゲルポリマーが、支持部材と共有結合することなく支持部材内に保持されることを意味する。

【 0 0 2 1 】

ゲルポリマーの持つ非架橋性質によって、極めて簡単で、架橋剤や反応開始剤などの付加的な化学物質の使用を回避する製造方法を利用することが可能となりまたそれ自体で架橋に容易に役立つ幾つかのポリマーの使用が可能となる。かかるポリマーの重要な例として、いわゆる「エンジニアリングポリマー」の誘導体が挙げられるが、該ポリマーは化学的安定性が高い。かかる誘導ポリマーの例としては、部分スルホン化ポリスルホン、ポリ（2, 6 - ジメチル - p - フェニレンオキシド）、ポリ（エーテルエーテル - ケトン）及びポリ（エーテルスルホン）が挙げられる。

30

【 0 0 2 2 】

好ましくは、ゲル形成性ポリマーは、分子量が約 5, 0 0 0 から約 5, 0 0 0, 0 0 0 g / モルまで、好ましくは約 4 0, 0 0 0 から約 1, 0 0 0, 0 0 0 g / モルまで、より好ましくは約 4 0, 0 0 0 から約 1 5 0, 0 0 0 g / モルまでである。しかしながら、ゲルポリマーの分子量範囲は、分子量は支持部材の性質、ゲルポリマーの性質及び複合部材内を通過・貫流する溶媒の性質によって規定されるため、制限されるものと解されない。ゲルポリマーが、複合部材内を通過する溶媒に実質的に不溶であるが、膨潤可能であるという要求を満たす限り、本発明の一部であると考えられるべきである。好ましくは、ゲルポリマーは均質であるか又は微小不均質（microheterogeneous）である。

40

【 0 0 2 3 】

該ゲルポリマーによって形成されるコーティング層の厚さは、配合された非架橋ポリマーの量及び性質を制御することによって調節出来る。ゲルポリマーの量が一定のレベルを超えて増加した場合、該ゲルは、支持部材の細孔を完全に充填して細孔充填処理複合部材を形成する。実現達成可能である連続した厚さは、ゲルコート複合部材から細孔充填複合部材までに渉る。

【 0 0 2 4 】

50

該ゲルポリマーの不溶性と膨潤可能性との間における相対的なバランスは、溶媒とポリマー特性との関係である三次元凝集パラメータ χ_t によって測定出来る (Rabelo, D.; Coutinho, F. M. B. Polym. Bull. (1994), 33, 479.; Rabelo, D.; Coutinho, F. M. B. Polym. Bull. (1994), 33, 487.; Rabelo, D.; Coutinho, F. M. B. Polym. Bull. (1994), 33, 493)。三次元凝集パラメータは、次式に従って分散性 χ_d 、双極性 χ_p 、及び水素結合 χ_h の相互作用からの寄与を考慮する。

【0025】

【数1】

$$\delta_t^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2$$

10

【0026】

三次元図において、該溶媒及びポリマーは、二つの点によって表わすことが出来、また溶媒 - ポリマー親和性は、これら二点間の距離 d_0 によって記述出来る (Labelo, D.; Coutinho, F. M. B. Polym. Bull. (1994), 33, 479)。

【0027】

【数2】

$$d_0^2 = 4(\delta_{d1} - \delta_{d2})^2 + (\delta_{p1} - \delta_{p2})^2 + (\delta_{h1} - \delta_{h2})^2$$

20

【0028】

指数1及び2は、それぞれ溶媒及びポリマーを表わす。

【0029】

凝集パラメータの多くは、文献において表にまとめられている (Barton A. F. M. 「可溶性パラメータ及びその他の凝集パラメータのCRCハンドブック (CRC Handbook of Solubility Parameters and Other Cohesion Parameters」、CRC Press: Boca Raton, FL, 1983, Chapter 1)。利用出来ないパラメータは、Hoflytzer - Van Krevelen及びホイ (Hoy) によるグループ寄与法を用いて評価・推定出来る (グルーケ (Grulke) E. A. 「ポリマーハンドブック (Polymer Handbook)」、4th ed.; Brandrup, J., Immergut E. H., Grulke, E. A. 編; Wiley - Interscience: New York, 1999; Chapter VII, p675.; Van Krevelen) D. W. 「ポリマーの特性 (Properties of Polymers)」、2nd ed.; Elsevier: New York, 1976; Chapter 7, p129)。多官能性ポリマーの場合、 n 寄与グループの平均凝集パラメータは次の式によって算出出来る (Rabelo, D.; Coutinho, F. M. B. Polym. Bull. (1994), 33, 487)。

30

【0030】

【数3】

$$\bar{\delta}_i = \phi_1 \delta_{1i} + \phi_2 \delta_{2i} + \dots \phi_n \delta_{ni}$$

40

【0031】

上式において、 $\bar{\delta}_i$ は容積画分を、指数 i は分散性相互作用の形式 (d 、 p 及び h) を表わす。

【0032】

文献 (Rabelo, D.; Coutinho, F. M. B. Polym. Bull. (1994), 33, 479) においては、 $d_0 < 10.0$ の良溶媒、 $10.0 < d_0 < 12.7$ の中間溶媒、及び $d_0 > 12.7$ の貧溶媒が定義されている。

50

【 0 0 3 3 】

水に不溶であるが水で膨潤可能であるゲルポリマーについては、ゲルポリマーと水との間の親和性は、記号 $d_0 (H_2O)$ によって示されるが、これは溶媒が水である場合の上記親和性パラメータを表わす。好ましくは、水不溶性であるが水で膨潤可能であるゲルポリマーの $d_0 (H_2O)$ 値は、約 12 から約 40 $MPa^{1/2}$ までであり、より好ましくは約 12 から約 25 $MPa^{1/2}$ までである。同様に、ある特定の有機溶媒において不溶性であるが膨潤可能であるゲルポリマーは、例えばその溶媒に対する親和性パラメータ (d_0) が 12 から 40 $MPa^{1/2}$ であってもよい。

【 0 0 3 4 】

水不溶性であるが水で膨潤可能なゲル形成性ポリマーについては、該ゲルポリマーの水不溶性と水との間のバランスは、適切なモノマー又はコモノマーを選択することによってさまざまなポリマーにおいて実現達成出来る。いくつかの実例においては、強い双極子モーメントを有するか又は水素結合を形成出来る中性モノマーなど、水との弱い相互作用を有する一つ又はそれ以上のモノマー（コモノマー）を用いることによって、求められるバランスが実現達成される。アミド又はアルコール基を有する中性モノマーはこの範疇に入る。他の場合においては、疎水性の特徴を有するコモノマーを帯電したモノマーなどの親水性モノマーと組合せることによって、水不溶性と水膨潤可能性との必要とされるバランスを実現達成するポリマーを得ることが出来る。

【 0 0 3 5 】

ゲルポリマーの例としては、セルロース誘導体、例えば酢酸セルロース、酢酸セルロースブチレート、酢酸セルロースプロピオネート、2 - ヒドロキシエチルセルロース及びエチルセルロースなど挙げられる。ゲルポリマーのさらなる例としては、ポリエステル類、例えばポリ（エチレンアジペート）、ポリエチレングリコールテレフタレート、ポリ（L - ラクチド）、ポリ（DL - ラクチド）及びポリ（DL - ラクチド - コ - グリコリド）など、ポリアミド類、例えばポリ（ヘキサメチレンアジパミド）（ナイロン 6 / 6）及びポリ（ヘキサメチレンセバカミド）（ナイロン 6 / 10）など、ポリアクリル酸類、例えばポリ（メタクリル酸 2 - ヒドロキシエチル）及びポリ（メタクリル酸 2 - ヒドロキシプロピル）など、ポリ（エチレン - コ - ビニルアルコール）（EVAL）（例えばエチレン含量が約 27 から約 44 モル - % までであってもよい）、ポリ（エチレン - コ - アリルアルコール）、ポリヒドロキシスチレン（ポリ（4 - ビニルフェノール））、並びにポリ（ビニルアルコール）40 % 加水分解物（モビオール（Mowiol）40 - 88）がある。ゲルポリマーのまた更なる例としては、水不溶性の部分的に帯電したポリマー、例えばスルホン化ポリ（エーテル - エーテル - ケトン）（S - PEEK、< 86 % スルホン化）、スルホン化ポリ（フェニレンオキシド）（S - PPO、< 70 % スルホン化）（例えば、スルホン化ポリ（2, 6 - フェニレン - p - オキシド））、スルホン化ポリスルホン（S - PS；< 70 % スルホン化）、スルホン化ポリ（エーテルスルホン）（SPES；< 70 % スルホン化）、スルホン化ポリスチレン（SPSt；< 70 % スルホン化）、アミノ化ポリスルホン（< 70 % アミノ化）、アミノ化ポリ（フェニレンオキシド）（Q - PPO；< 70 % アミノ化）、アミノ化ポリ（ビニルベンジルクロリド）（APVB；< 70 % アミノ化）、部分的にプロトン化又はアルキル化したポリ（4 - ビニルピリジン）（Q - P4VP；< 30 % プロトン化又はアルキル化）など、中性モノマーと帯電モノマーのコポリマー、並びに親水性モノマーと疎水性モノマーのランダムコポリマーがある。

【 0 0 3 6 】

セルロースアセテートなどの特定のセルロース誘導体の水不溶性 / 水膨潤可能性のバランスは、ポリマーのアセチル化度によって制御出来る。いくつかの場合においては、アセチル化度が約 29 から約 61 wt - % までであることが好ましい。同様に、他のポリマーの水不溶性 / 水膨潤可能性のバランスは、ポリマー中のスルホン化又はアミノ化の量を調整することによって制御される。ポリマーのアミノ化の量は、ポリマー中の四級化アミン基の数に依存して異なる。

【 0 0 3 7 】

10

20

30

40

50

親水性モノマーと疎水性モノマーのランダムコポリマーは、例えば一つ又はそれ以上の疎水性モノマーを一つ又はそれ以上の親水性モノマーとラジカル重合することによって製造出来る。

【 0 0 3 8 】

疎水性モノマーの例としては、アクリル酸 *n* - ヘキシル、メタクリル酸 *n* - ヘプチル、メタクリル酸 1 - ヘキサデシル、メタクリル酸メチル、スチレン、2、3又は4 - メチルスチレン、アクリル酸 *n* - ミリスチル、N - *tert* - ブチルアクリルアミド、N - (*n* - オクタデシル) アクリルアミド、N - *tert* - オクチルアクリルアミド、メタクリル酸 *n* - オクチル、アクリル酸 *n* - プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸 *n* - プロピル、アクリル酸ステアリル、メタクリル酸 3, 3, 5 - トリメチルシクロヘキシル、アクリル酸ウンデシル、メタクリル酸ウンデシル、酪酸ビニル、ラウリン酸ビニル、ビニルオクタデシルエーテル、ビニルイソオクチルエーテル、ステアリン酸ビニル、*tert* - アミル、N - ベンジルメタクリルアミド、イソ、第二、メタクリル酸 *tert* - 又はアクリル酸 (メタクリル酸) *n* - ブチル、N - シクロヘキシルアクリルアミド、アクリル酸 (メタクリル酸) シクロヘキシル、アクリル酸 (メタクリル酸) *n* - 又はイソデシル、イタコン酸ジ (*n* - ブチル)、N - ジフェニルメチルアクリルアミド、N - ドデシルメタクリルアミド、メタクリル酸 *n* - ドデシル、メタクリル酸 2 - エチルブチル、アクリル酸 2 - エチルヘキシル、N - エチルメタクリルアミド、アクリル酸イソオクチル、アクリル酸イソトリデシル及びアクリル酸イソボルニルがある。

【 0 0 3 9 】

親水性モノマーの例としては以下が挙げられる：

a) 負に帯電したモノマー類、例えば 2 - アクリルアミド - 2 - メチルプロパンスルホン酸、スルホン酸ナトリウム、ビニルスルホン酸、アクリルアミドグリコール酸、メタクリル酸、アクリル酸、イタコン酸、2 - プロペン - *s* - スルホン酸、アクリル酸ナトリウム、メタクリル酸 2 - スルホンエチル、アクリル酸 3 - スルホプロピル、メタクリル酸 3 - スルホプロピル、ビニル安息香酸、ビニルスルホン酸、及びアクリル酸 2 - カルボキシエチルなど；

b) 正に帯電したモノマー類、例えばメタクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウムクロリド (MAPTAC)、アクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウムクロリド (APTAC)、2 - メタクリルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロリド、メタクリロイルコリンメチルスルフェート、アクリル酸 2 - N - モルホリノエチル、メタクリル酸 2 - N - モルホリノエチル、1 - ビニルイミダゾール、2又は4 - ビニルピリジン、2 - アクリルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロリド、2 - アミノエチルメタクリル酸ハイドロクロリド、N - (3 - アミノプロピル) メタクリルアミドハイドロクロリド、メタクリル酸 2 - (*tert* - ブチルアミノ) エチル、ジアリルアミン、ジアリルジメチルアンモニウムクロリド、メタクリル酸 2 - (N, N - ジエチルアミノ) エチル、2 - (ジエチルアミノ) エチルスチレン、アクリル酸 2 - (N, N - ジメチルアミノ) エチル、N - [2 - (N, N - ジメチルアミノ) エチル] メタクリルアミド、メタクリル酸 2 - (N, N - ジメチルアミノ) エチル、及び N - [3 - (N, N - ジメチルアミノ) プロピル] アクリルアミド (メタクリルアミド) など；並びに

c) 中性の親水性モノマー類、例えばメタクリル酸 4 - ヒドロキシブチル、アクリル酸 (メタクリル酸) 2 - ヒドロキシエチル、N - (2 - ヒドロキシプロピル) メタクリルアミド、アクリル酸 (メタクリル酸) ヒドロキシプロピル、アクリルアミド (メタクリルアミド)、N - メタクリロイルモルホリン、N - メチルメタクリルアミド、N - メチロールアクリルアミド、モノアクリコキシエチルホスフェート、1, 1, 1 - トリメチロールプロパンジアリルエーテル、1, 1, 1 - トリメチロールプロパンモノアリルエーテル、モノメタクリル酸ポリ (エチレングリコール)、モノメタクリル酸ポリ (プロピレングリコール)、N - イソプロピルアクリルアミド、N - ビニルカプロラクタム、N - ビニルホルムアミド、ビニル - 4 - ヒドロキシブチルエーテル、N - ビニル - N - メタセトアミド (*methacetamide*)、ビニルメチルスルホン、N - ビニル - 2 - ピロリドン

、N - ビニルウレア (v i n y l u r e a)、アクリルアミド、N - アクリロイルモルホリン、N - アクリロイルトリ (ヒドロキシメチル) メチルアミン、ジエチルアクリルアミド、N , N - ジエチルメタクリルアミド、N , N - ジメチルアクリルアミド、N , N - ジメチルメタクリルアミド、モノアクリル酸グリセリン、モノメタクリル酸グリセリン、アクリル酸 2 - (2 - エトキシエトキシ) エチル及びアクリル酸テトラヒドロフルフリルなど。

【 0 0 4 0 】

親水性モノマーと疎水性モノマーのランダムコポリマーはまた、任意に一つ又はそれ以上の反応性モノマー、例えば無水メタクリル酸、ビニルアズラクトン、無水アクリル酸、アリルグリシジルエーテル、無水アリルコハク酸、アクリル酸 2 - シンナモイルオキシエチル、メタクリル酸シンナミル、無水シトラコン酸、及びアクリル酸グリシジルなどを含んでもよい。反応性モノマーの存在によって、化学的に活性の充填材又はコーティングを有する複合部材をもたすことが出来る。

【 0 0 4 1 】

親水性モノマーと疎水性モノマーのランダムコポリマーの例には、ポリ (2 - アクリルアミド - 2 - メチルプロパンスルホン酸 - コ - N - t - ブチルアクリルアミド)、ポリ (N - ビニルホルムアミド - コ - N - t - ブチルアクリルアミド)、ポリ (2 - アクリルアミドプロパン - トリメチルアンモニウムクロリド - コ - N - t - ブチルアクリルアミド)、ポリ (メタクリルアミドプロパン - トリメチルアンモニウムクロリド - コ - N - t - ブチルアクリルアミド)、ポリ (2 - アクリルアミド - 2 - メチルプロパンスルホン酸 - コ - メチルメタクリル酸) ポリ (N - ビニルホルムアミド - コ - コ - メチルメタクリル酸)、ポリ (2 - アクリルアミドプロパン - トリメチルアンモニウムクロリド - コ - メチルメタクリル酸)、及びポリ (メタクリルアミドプロパン - トリメチルアンモニウムクロリド - コ - メタクリル酸メチル) がある。

【 0 0 4 2 】

極性溶媒に不溶性であるが、水膨潤可能であり、pHの変化によって沈降可能なポリマーとしては、例えばキトサン、ポリ (ビニルピリジン) 及びその若干N - アルキル化した誘導体、並びにポリ (メタクリル酸) などがある。これらのポリマーの各々は、異なるpH値において沈降する可能性があるが、一つの実施態様においては、キトサンは酸溶液 (pH 約 5) に可溶性であり、塩基性溶液 (pH 約 8) 中で沈降される。別の実施態様においては、ポリビニルピリジンは、pHが3より低い場合に可溶化出来、pHが5より高い場合に沈降可能である。いくつかの実施態様においては、pHにより沈降させたポリマーは、当初可溶であったpH値の溶液にもはや溶解しなくなる。

【 0 0 4 3 】

有機溶媒に不溶性であるが水膨潤可能であるゲルポリマーの例としては、例えばプロパノール中のポリ (ビニルアルコール) (P V A は、1 - プロパノールに不溶性であるが、膨潤し、1 - プロパノールによって10%水溶液から沈降出来る)、アセトン中のポリ (2 - アクリルアミド - 2 - メチル - 1 - プロパンスルホン酸)、アセトン中のポリ (アクリル酸) 及びアセトン中のポリ (ジアリルジメチルアンモニウムクロリド) がある。

【 0 0 4 4 】

ゲル形成性ポリマーが官能基を有するように修飾することも可能である。例えば、ゲル形成性ポリマーとしてEVALが用いられる場合、アクロレインを加えてEVALを官能化することが出来る。この修飾されたEVALを他のモノマーと組合せることによって、グラフトした構成単位が帯電基などの所望の官能性を含む、グラフトしたEVALを形成することが出来る。このアプローチにより、EVALを用いた帯電した永続性のコーティングを得ることが出来る。このアプローチの利点は、簡単な態様でコーティングに変動量の電荷を導入出来ること、及びそれを調節して汚染特性を低減させるか又は吸着特性を高めるように表面の化学的性質を調整したコーティングが得られるように出来ることである。他の修飾剤としては、例えばアクリリルクロリド及びメタクリリルクロリドなどの不飽和カルボン酸誘導体などが挙げられ得る。ポリマーの修飾は、支持部材の細孔への挿入前

に行なわれてもよく又は修飾は、インシツで細孔の中において行なわれてもよい。

【0045】

多細孔性支持部材

多細孔性支持部材は、平均直径が約0.1 μmから約30 μmまでであり、容積気細孔率が約40と約90%との間である細孔を有し得る。支持体の容積気孔率は、その支持ポリマーの特定の密度が既知であることを条件として、例えば正方形、矩形、又はディスクなどの幾何学的に規則正しい試料の質量及び容積から算出出来る。用い得る式は、次のとおりである。

【0046】

【数4】

$$\varepsilon = \left(\frac{V_s - \frac{m_s}{d_{polymer}}}{V_s} \right)$$

【0047】

上式において、 V_s は幾何学的に規則正しい支持試料の容積であり、 m_s は試料の質量であり、 $d_{polymer}$ は支持ポリマーの密度である。例えばポリプロピレンに対しては $d_{polymer} = 0.91 \text{ g/cm}^3$ である。コーティング処理複合部材を製造するために用いられる支持材料は、例えば平均孔径が約0.1から約30 μmまでであり、細孔容積が約40から約90 vol-%までである細孔を有してもよい。別の実施態様においては、かかる支持材料は、平均孔径が約0.1から約25 μmまでであり、細孔容積が約60から約90 vol-%までである細孔を有していてもよい。ゲル充填複合部材を製造するために用いられる支持材料は、例えば平均孔径が約0.1から約5 μmまでであり、細孔容積が約40から約90 vol-%までである細孔を有していてもよい。別の実施態様においては、かかる支持材料は、平均孔径が約0.1から約2.5 μmまでであり、細孔容積が約60から約90 vol-%までである細孔を有していてもよい。

【0048】

多くの多細孔性材料が、支持部材として使用することが出来るが、かかる支持体は、高分子材料であることが好ましく、より好ましくは支持体は、ポリオレフィンである。ポリオレフィン支持部材の例としては、熱誘起相分離(TIPS)又は非溶媒誘起相分離によって製造されたものが挙げられる。好適なポリオレフィン支持材料の具体的な例としては、Pall Corporationにより製造されるSUPOR(登録商標)ポリエーテルスルホン膜、Cole-Parmer(登録商標)テフロン膜、コールパーマー(登録商標)ナイロン膜、Gerlman Sciencesにより製造されるセルロースエステル膜、並びにWhatman(登録商標)フィルタ及び紙がある。例えばセラミック系支持などの非高分子支持部材も使用することが出来る。

【0049】

支持部材材料の更なる別のタイプとして、繊維材料が包含されるが、その例としては、例えば不織繊維ポリエステル又は不織繊維ポリプロピレン(例えば、Hollingsworth and Vose CompanyからTR2611Aとして入手可能)などの繊維ポリオレフィン類が挙げられる。その他の種類の繊維材料としては、メルトブローン類(Meltblowns)即ちポリオレフィン、ポリエステル、ポリアミド又はセルロース材料を含んで成っていてもよい織材料が挙げられる。

【0050】

かかる多細孔性支持部材は、例えばフラットシート、らせん状に巻かれたシート、中空繊維、及び管状膜などのさまざまな形状及びサイズを取り得る。一つの実施態様において

は、かかる支持部材は、フラットシートの形状であって、その厚さは約10から約1000 μm までであり、別の実施態様においては、約10から約500 μm までであり、さらに別の実施態様においては約10から約300 μm までである。

【0051】

製造方法

本発明に従った複合部材を製造する方法の一つは、支持部材の細孔内部でのゲル形成性ポリマーの沈降を含んで成る。

【0052】

前述したように、本明細書で用いられる沈降とは、ポリマー溶液中の分散（不連続）相を構成するポリマーが、膨潤した巨大分子ネットワーク又はゲルの連続相に転化するプロセスを表わす。これは相転化とも称することが出来る。沈降経路を用いて製造された複合部材は、蒸発経路によって製造されたものとは異なり、実質的により親水性が高いことが判っている。ポリマーの沈降は例えば、非溶媒の添加によって第一溶媒に溶解したポリマーを沈降させることからなる液体交換によって実現達成出来る。

【0053】

液体交換沈降法は、ポリマーを好適な第一の溶媒に溶解させる工程と、支持部材の細孔を得られた溶液で充填する工程と、細孔に第二の溶媒を導入してポリマーを第一の溶媒中の均一な溶液中の分散相から細孔中に残留する三次元ポリマーネットワークの連続相に沈降・析出させる工程とを含む。沈降は、親水性もしくは疎水性の差、又はpHの差に起因した、第二の溶媒中でのポリマーの全般的な不溶性によって惹起せしめることが出来る。pHの変化を用いてポリマーを沈降させる場合、第一及び第二の溶媒は、pH値が異なる類似の極性溶媒であればよい。本明細書における論議では、第一及び第二の溶媒は、それぞれ独立して単一の溶媒であってもよく、又は独立して溶媒の混合物であってもよい。

【0054】

沈降方法は、非常に簡単な方法であることに加えて、幾つかのポリマー（例えば、EVAL）においては、蒸発などの他の方法は同じポリマーから非湿潤性の複合部材しか製造しないのに対し、沈降方法を使用することによって親水性の湿潤性複合部材が得られることが発見されたのである。いくつかの実施態様においては、ゲルコート細孔を含む本発明に従った複合部材は、湿潤時間が常温及び常圧において5分未満である。蒸発によって製造された類似の複合部材は、湿潤時間がもっと長くなるか、又は非湿潤性となる。

【0055】

理論に束縛されることはなく、ゲルポリマーは沈降した場合、ポリマー溶液中の溶媒の完全な蒸発によって製造される場合よりも配向性が高くなり、この配向性の増大によって、より大きな湿潤性を有する複合部材が得られると考えられる。ゲルポリマーとしてポリ（エチレン・コ・ビニルアルコール）（EVAL）が用いられる場合、この配向性増大を認めることが出来る。EVALを沈降させることによって製造された複合部材は、蒸発によって製造された類似の複合部材よりも遙かに親水性が高くなるからである。化学分析のための電子分光法（ESCA）によるこれらの類似複合部材の研究からは、沈降EVAL複合部材の方が表面酸素濃度がかかなり高いことが示される。水中のEVALの沈降（A）及び蒸発（B）によって得られたゲルフィルムのESSEM画像を図20（A）及び図20（B）に示す。

【0056】

本発明の複合部材を製造するために液体交換沈降法を用いる場合、支持部材の細孔をコート又は充填するゲルポリマーの特徴は、用いるポリマーの選択（ポリマーの性質）によって、第一の溶媒中のポリマーの濃度によって、また用いられる第一の溶媒の選択によって制御出来る。より低い濃度のゲルポリマーを用いる場合（例えば、約10%未満、約0.5から約5%まで、又は約2.5から約5%まで）、細孔コート処理複合部材が製造される。又はその代りに、より高い濃度のゲルポリマーを用いる場合（約10%又はそれ以上）、細孔充填処理複合部材を製造することが出来る。

【0057】

沈降工程は、例えば 10 秒又はそれ以上の時間で行なうことが出来る。実施態様の一つにおいては、沈降工程は、約 10 分の時間で行なわれる。沈降工程に続いて、そのゲルが不溶であるが、膨潤可能である溶媒で形成されたゲルを選択的に洗浄することにより、複合部材からあらゆる浸出物を除去することが出来る。

【0058】

支持部材の細孔中にゲルポリマーが一旦形成されると、実質的に安定となり、即ち、細孔は永続的に充填又はコートされる。さらに、ゲルポリマーは、たとえかなり高い液圧の流れの下でも、またいくつかの実施態様においては pH の変化を受けても、複合部材内を大量の液体が通過しても除去されることはない。

【0059】

一般的に、沈降法は次の利点を有する：

a) 複合部材に対して、蒸発方法によるものとは異なる組成を与える；
b) 複合部材中のゲルポリマーの量を制御するための簡単な方法を提供し、これによってコーティング層の厚さの制御を行うことが出来る；
c) 単一プロセスの使用によって細孔充填処理及び細孔コート処理複合部材を製造することを可能となる；

d) 第二の溶媒の浸透を制御することによってゲルの分布及び形態を制御出来る。かくして、非対称的にコート又は充填処理された複合部材を製造出来る。非対称複合部材においては、支持部材がゲルに完全に塞がれていないポイド容積を有し、ゲルの密度は支持部材の第一の主表面又はその隣接部において、支持部材の第二の主表面上又は隣接部における密度よりも大きくなる；

e) モノマー、反応開始剤及び架橋剤などの低分子量有機分子が必要でないため、後刻それらを除去する必要性が回避される；

f) 使用する有機溶媒の量が、伝統的な方法よりも少なくなる；

g) 方法が簡単かつ迅速であり、容易にスケール変更して連続的な製造とすることが出来る。

【0060】

実施態様の一つにおいては、工程 b) の間、第二の溶媒をより高い温度に維持出来る。第二の溶媒は、例えば 35 から 95、又は約 50 から約 70 の温度に維持出来る。工程 b) における温度の上昇によって、いくつかの実施態様においては、より良い再湿潤化 (rewetting) 特性を有する複合部材を得ることが出来る。

【0061】

追加及び選択的工程として、複合部材を水に浸漬しながらオートクレーブ処理してもよい。こうしたプロセスは、例えば複合部材を水に浸漬し、次いで複合部材をオートクレーブ処理することによって実施することが出来る。オートクレーブ温度は、例えば約 120 であってもよい。オートクレーブ工程の時間は、例えば約 30 分間であってもよい。いくつかの実施態様においては、オートクレーブ工程によって、再湿潤化特性を改善した複合部材を得ることが出来る。

【0062】

別の付加的且つ選択的工程として、複合部材を沸騰水に浸漬してもよい。こうした方法は、例えば複合部材を約 30 分間沸騰水に浸漬することによって行なわれ得る。前述のオートクレーブ方法と同様に、いくつかの実施態様においては、沸騰水への浸漬によって、再湿潤化特性が改善された複合部材を得ることが出来る。

【0063】

更なる別の付加的且つ選択的工程として、複合部材に、典型的にはグリセリンなどの高沸点吸湿性液体である保湿剤を好ましくはゲルポリマーの重量比 30 % までの量加えてもよい。保湿剤の添加は、複合部材を乾燥する場合に有用である。何故なら、こうした薬剤の存在は三次元ゲルポリマーネットワークの崩壊を防止するうえで役立つからである。

【0064】

共沈架橋添加剤

10

20

30

40

50

実施態様の一つにおいては、ある添加剤をゲル形成性ポリマーと共沈させることによって、得られる複合部材の特性を高めることが出来る。理論に束縛されることが希求しなければ、架橋添加剤は、ゲルポリマーと絡まるために、添加剤が支持部材の細孔内に保持されると考えられる。

【 0 0 6 5 】

これらの添加剤は例えば、架橋し、帯電したポリマー又は中性ポリマーであってもよい。架橋した添加剤の添加によって、例えば制御された量の電荷をコーティングに導入することが出来る。電荷の量を調節することによって、コート処理材料のファウリング特性を変性し且つ高めることが出来る。この共沈ルートは、実施が非常に簡単でありまたゲルポリマーコーティングの永続性を高められるという付加的な利点を有する。ゲル形成性ポリマーがない場合、かかる添加剤は、沈降して安定なコーティングを形成しない。

10

【 0 0 6 6 】

かかる架橋した添加剤は、例えば重合可能なモノマー及び架橋可能なポリマーから形成出来る。

【 0 0 6 7 】

好適な重合可能モノマーの例としては、ビニル又はアクリル基を含有するモノマーが挙げられる。いくつかの実施態様においては、少なくとも一つの極性及びノもしくはイオン性官能基、又はイオン基に転化出来る官能基を含有するビニル又はアクリルモノマーを使用することが出来る。他の実施態様においては、少なくとも一つの反応性官能基を含有するビニル又はアクリルモノマーを使用することが出来る。好ましい重合可能モノマーとしては、アクリルアミド、2 - アクリルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロリド、N - アクリルオキシスクシンイミド、N - アクリロイルトリス(ヒドロキシメチル)メチルアミン、2 - アミノエチルメタクリル酸ヒドロクロリド、N - (3 - アミノプロピル)メタクリルアミドヒドロクロリド、ブチルアクリル酸及びメタクリル酸、N, N - ジエチルアクリルアミド、N, N - ジメチルアクリルアミド、エチルアクリル酸及びメタクリル酸2 - (N, N - ジメチルアミノ)、N - [3 - (N, N - ジメチルアミノ)プロピル]メタクリルアミド、N, N - ジメチルアクリルアミド、アクリル酸n - ドデシル、メタクリル酸n - ドデシル、ドデシルメタクリルアミド、メタクリル酸エチル、アクリル酸及びメタクリル酸2 - (2 - エトキシエチル)エチル、アクリル酸及びメタクリル酸2, 3 - ジヒドロキシプロピル、アクリル酸及びメタクリル酸グリシジル、アクリル酸及びメタクリル酸n - ヘプチル、アクリル酸及びメタクリル酸1 - ヘキサデシル、アクリル酸及びメタクリル酸2 - ヒドロキシエチル、N - (2 - ヒドロキシプロピル)メタクリルアミド、アクリル酸及びメタクリル酸ヒドロキシプロピル、メタクリルアミド、無水メタクリル酸、メタクリルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロリド、アクリル酸及びメタクリル酸2 - (2 - メトキシ)エチル、オクタデシルアクリルアミド、オクチルアクリルアミド、メタクリル酸オクチル、アクリル酸及びメタクリル酸プロピル、N - イソ - プロピルアクリルアミド、アクリル酸ステアリル、スチレン、4 - ビニルピリジン、ビニルスルホン酸、N - ビニル - 2 - ピロジノン、ジアリルジメチルアンモニウムクロリド(DADMAC)、2 - アクリルアミド - 2 - メチル - 1 - プロパンスルホン酸(AMS)、並びに3(メタクリロイルアミノ)プロピルトリメチルアンモニウムクロリド(MAPTAC)が挙げられる。特に好ましいモノマーとしては、ジメチルジアリルアンモニウムクロリド、アクリルアミド - 2 - メチル - 1 - プロパンスルホン酸(AMPS)、(3 - アクリルアミドプロピル)トリメチルアンモニウムクロリド(APTAC)、アクリルアミド、メタクリル酸(MAA)、アクリル酸(AA)、4 - スチレンスルホン酸及びその塩、アクリルアミド、メタクリル酸グリシジル、ジアリルアミン、ジアリルアンモニウムクロリド、ジアリルジメチルアンモニウムクロリド(DADMAC)、2 - アクリルアミド - 2 - メチル - 1 - プロパンスルホン酸(AMS)、並びに3(メタクリロイルアミノ)プロピルトリメチルアンモニウムクロリド(MAPTAC)が挙げられる。

20

30

40

【 0 0 6 8 】

かかる架橋剤は、例えば少なくとも2つのビニル又はアクリル基を含有する化合物であ

50

ればよい。かかる架橋剤の例としては、ビスアクリルアミド酢酸、2, 2 - ビス[4 - (2 - アクリルオキシエ場合シ)フェニル]プロパン、2, 2 - ビス(4 - メタクリルオキシフェニル)プロパン、ジアクリル酸及びジメタクリル酸ブタンジオール、1, 4 - ブタンジオールジビニルエーテル、ジアクリル酸及びジメタクリル酸1, 4 - シクロヘキサジオール、ジアクリル酸及びジメタクリル酸1, 10 - ドデカンジオール、1, 4 - ジアクリロイルピペラジン、フタル酸ジアリル、ジアクリル酸及びジメタクリル酸2, 2 - ジメチルプロパンジオール、ペンタアクリル酸ジペンタエリスリトール、ジアクリル酸及びジメタクリル酸ジプロピレングリコール、N, N - ドデカメチレンビスアクリルアミド、ジビニルベンゼン、トリメタクリル酸グリセリン、グリセリントリス(アクリルオキシプロピル)エーテル、N, N' - ヘキサメチレンビスアクリルアミド、N, N' - オクタメチレンビスアクリルアミド、ジアクリル酸及びジメタクリル酸1, 5 - ペンタンジオール、ジアクリル酸1, 3 - フェニレン、ジアクリル酸及びジメタクリル酸ポリ(エチレングリコール)、ジアクリル酸及びジメタクリル酸ポリ(プロピレン)、ジアクリル酸及びジメタクリル酸トリエチレングリコール、トリエチレングリコールジビニルエーテル、ジアクリル酸及びジメタクリル酸トリプロピレングリコール、ジアリルジグリコールカーボネート、ポリ(エチレングリコール)ジビニルエーテル、N, N' - ジメタクリロイルピペラジン、ジビニルグリコール、ジアクリル酸エチレングリコール、ジメタクリル酸エチレングリコール、N, N' - メチレンビスアクリルアミド、トリメタクリル酸1, 1, 1 - トリメチロールエタン、トリアクリル酸1, 1, 1 - トリメチロールプロパン、トリメタクリル酸1, 1, 1 - トリメチロールプロパン、アクリル酸ビニル、ジアクリル酸及びジメタクリル酸1, 6 - ヘキサジオール、ジアクリル酸及びジメタクリル酸1, 3 - ブチレングリコール、ジアクリル酸アルコキシ化(al k o x y l a t e d)シクロヘキサジメタノール、ジアクリル酸アルコキシ化ヘキサジオール、ジアクリル酸アルコキシ化ネオペンチルグリコール、芳香族ジメタクリル酸、ジアクリル酸カプロラクトン修飾ネオペンチルグリコールヒドロキシピバレート、ジアクリル酸及びジメタクリル酸シクロヘキサジメタノール、ジアクリル酸及びジメタクリル酸エトキシ化ビスフェノール、ジアクリル酸及びジメタクリル酸ネオペンチルグリコール、トリアクリル酸エトキシ化トリメチロールプロパン、トリアクリル酸プロポキシ化トリメチロールプロパン、トリアクリル酸プロポキシ化グリセリル酸、トリアクリルペンタエリスリトール、トリアクリル酸トリス(2 - ヒドロキシエチル)イソシアヌレート、テトラアクリル酸ジ - トリメチロールプロパン、ペンタアクリル酸ジペンタエリスリトール、テトラアクリル酸エトキシ化ペンタエリスリトール、ペンタアクリル酸エステル、テトラアクリル酸ペンタエリスリトール、ヘキサアクリル酸カプロラクトン修飾ジペンタエリスリトール、並びにトリアクリル酸トリメチロールプロパン(T R I M)がある。特に好ましい架橋剤としては、N, N' - メチレンビスアクリルアミド、ジアクリル酸及びジメタクリル酸ジエチレングリコール、トリアクリル酸トリメチロールプロパン、ジアクリル酸及びジメタクリル酸エチレングリコール、ジアクリル酸テトラ(エチレングリコール)、ジアクリル酸1, 6 - ヘキサジオール、ジビニルベンゼン、ジアクリル酸ポリ(エチレングリコール)、並びにトリアクリル酸トリメチロールプロパン(T R I M)がある。

【0069】

架橋可能ポリマーを使用する場合、溶解させ、次いで支持体中でインシツで架橋剤と反応させることが出来る。好適な架橋可能ポリマーとしては、ポリ(エチレンイミン)、ポリ(4 - ビニルピリジン)、ポリ(ビニルベンジルクロリド)、ポリ(ジアリルアンモニウムクロリド)、ポリ(グリシジルメタクリル酸)、ポリ(アリルアミン)、ビニルピリジン及びジメチルジアリルアンモニウムクロリドのコポリマー、並びにビニルピリジン、ジメチルジアリルアンモニウムクロリド、又は(3 - アクリルアミドプロピル)トリメチルアンモニウムクロリドとアクリル酸又はメタクリル酸グリシジルとのコポリマーが挙げられ、このうちポリ(エチレンイミン)、ポリ(ジアリルアンモニウムクロリド)、及びポリ(グリシジルメタクリル酸)が好ましい。いくつかの場合においては、モノマーの代わりに架橋可能ポリマーを用いることによって、架橋剤の濃度を減少させる必要があり得

10

20

30

40

50

る。

【0070】

架橋可能ポリマーとの反応のための架橋剤は、架橋すべきポリマー中の原子又は原子群と反応出来る2つ又はそれ以上の反応性基を含有する分子から選択され、例えばポリアミンの窒素原子と反応出来るエポキシ基もしくはアルキル/アリールハライド、又はインシツで架橋されるグリシジル基含有ポリマーのアルキル/アリールハライドもしくはエポキシ基と反応出来るアミン基などである。好適な架橋剤としては、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリ(プロピレングリコール)ジグリシジルエーテル、1,3-ジプロモプロパン、1,4-ジプロモブタン、1,5-ジプロモペンタン、1,6-ジプロモヘキサン、 α,ω -ジプロモ-p-キシレン、 α,ω -ジクロロ-p-キシレン、1,4-ジプロモ-2-ブテン、ピペラジン、1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン、1,2-ジアミノエタン、1,3-ジアミノプロパン、1,4-ジアミノブタン、1,5-ジアミノペンタン、1,6-ジアミノヘキサン、1,7-ジアミノヘプタン、及び1,8-ジアミノオクタンがある。

【0071】

共沈ゲルを形成するための反応は、あらゆる公知の方法、例えば熱活性化又はU・V・照射などによって開始させることが出来る。多くの好適な光反応開始剤が使用可能であり、中でも2-ヒドロキシ-1[4-2(ヒドロキシエトキシ)フェニル]-2-メチル-1-プロパン(イルガキュア(Irgacure)2959*)、及び2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン(DMPA)が好ましい。他の好適な光反応開始剤としては、ベンゾフェノン、ベンゾイン並びに例えばベンゾインエチルエーテル及びベンゾインメチルエーテルなどのベンゾインエーテル類、ジアルコキシアセトフェノン類、ヒドロキシアルキルフェノン類、並びに α -ヒドロキシメチルベンゾインスルホン酸エステル類が挙げられる。熱活性化は、熱反応開始剤の添加を必要とする。好適な熱反応開始剤としては、1,1'-アゾビス(シクロヘキサンカルボニトリル)(VAZO(登録商標)catalyst 88)、アゾビス(イソブチロニトリル)(AIBN)、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム及び過酸化ベンゾイルがある。好ましくは、熱により開始される重合は、60-80℃にて数分間から16時間まで行なわれる。

【0072】

反応がU・V・照射によって開始される場合、ゲル形成性ポリマーと、架橋可能モノマー又はポリマーと、架橋剤と、光反応開始剤との混合物は、数秒間から数時間の時間250nmから400nmの波長でのU・V・照射に供する。いくつかの光反応開始剤の場合、可視波長光を使用して重合を開始してもよい。いくつかの実施態様においては、支持体へのUV光線の透過を可能にするために、支持材料は用いられる波長において低い吸光度を有する必要がある。好ましくは、混合物は350nmにて数秒間から2時間まで照射される。

【0073】

いくつかの実施態様において、共沈される架橋添加剤の形成は、好適な支持部材への前駆材料の挿入、架橋添加剤の形成の開始、その後の沈降によって行なわれ得る。反応をこのように行なうことの利点は、複合部材を製造するプロセスが簡略化されること、及び充填溶液の粘度がより低いために支持部材の充填がより簡単になることである。別の実施態様において、架橋反応は、支持材料へのゲル形成性ポリマーと架橋可能添加剤との挿入の前に行なわれる。この後者の実施態様においては、支持部材内へのポリマー溶液の挿入の前に溶媒から(非架橋及び架橋形の両方の)添加剤が沈降することを避けるために、添加剤濃度を十分に低く保つ必要がある。添加剤を形成するモノマー及び架橋剤、並びに共沈される架橋ポリマーは、ポリマー溶液を形成する溶媒に可溶であるべきである。

【0074】

複合部材の使用

本発明の複合部材は、従来公知の複合部材よりも多くの利点・特徴を有することによって利益を受ける。支持部材の細孔をコート又は充填するために広範囲のポリマーを用いる

ことが出来るため、複合部材が優れた分離特性を有し、制御された数の帯電基を持ち、及び／又は良好な化学抵抗を示すように調整することが出来る。

【0075】

ゲルポリマーを得るために沈降技術を用いることで、主に製造される複合部材の湿潤性に関する多くの利点が生じる。蒸発によって製造される膜については、例えばJP2002233739、U.S. Pat. No. 5,084,173号及びEP0498414 A2などに記載されている。これらの文献において、EVAL含有膜の製造は以下の工程を含んで成る：

【0076】

多細孔性マトリクスに有機溶媒又は有機溶媒と水との混合物に溶解したポリマー溶液を適用する工程；及び

膜を乾燥させて有機溶媒又は有機溶媒と水との混合物を除去することにより、コポリマーに実質的に基体の表面全体をコートするコート層を形成させる工程、である。

【0077】

上述の文献に開示された複合多細孔性膜は、湿潤状態での優れた機械的強度、良好な寸法安定性、及び水による容易な湿潤性を有することが主張されているが、本明細書に記載した実施例によれば、沈降ゲルポリマーを含む本発明の複合部材の湿潤性が、蒸発技術によって得られるものよりも優れていることが証明されている。

【0078】

本発明の複合部材の別の驚くべき予想外の特徴のまた別の一つは、長期間の使用に対して非常に安定なことである。水不溶性であるものの、膨潤可能なゲルポリマーを含む複合部材が水系の供給に供した場合、たとえ接触する溶液が強酸性又は強塩基性であってもこの安定性が当てはまる。複合部材の頑丈さは用いられるゲルポリマーの安定性に大部分が依存するが、本発明の複合部材はまた、支持部材の細孔の表面で反応が起こらない（グラフト化しない）という利点を有し、これによって支持部材の劣化に到る可能性がある望まれない変化が回避される。

【0079】

この複合部材が持つ別の利点は、いくつかの実施態様において、ゲルポリマーが可溶である溶媒を複合部材から溶出させるだけで使用後の複合部材からゲルポリマーを除去することが可能であるという事実である。これによって支持部材及びゲルポリマーのいずれか又は両方の再利用が可能になる。

【0080】

ゲルポリマーが帯電基を含有し、支持部材の細孔を充填する場合、得られた複合部材は、いくつかの実施態様においてナノろ過膜として機能出来る。かかる複合部材の用途の一つは、水の軟水化（塩除去）の分野にあり、これには家庭での水の軟水化が含まれる。複合部材が負に帯電したポリマーを含有する場合、その複合部材は複合部材を汚染することなく、又はほとんど汚染することなく特別良好に水からフミン物質を除去することが出来るのであって、かかる除去は非常に高いフラックス及び低い膜間圧力（trans-membrane pressure）において実現達成出来る。この技術の応用・用途の一つは、フミン材料の存在によってもたらされる色素を除去するための地表水の処理にある。着色化学種の除去は、美的目的のためだけでなく、水を飲用として安全にするUV滅菌技術を有効に使用出来るようにするためにも重要である。フミン材料の除去は、例えば遠隔共同体又は鉱山現場などにおいて特に重要である。かかるプロセスは、塩素滅菌技術が用いられるところでも有用である。なぜならフミン材料は塩素と反応してハロメタン及び関連物質を生成し、処理水に有害物質を導入するからである。

【0081】

細孔充填処理複合部材はまた、いくつかの実施態様において限外ろ過複合部材として機能することが出来る。限外ろ過複合部材の場合には、沈降ゲルポリマーは、帯電又は中性のいずれであってもよい。限外ろ過の用途は、生薬及び食品／飲料業界において特に関心を集めている。

10

20

30

40

50

【0082】

本発明の複合部材はまた、いくつかの実施態様において有機物/有機物混合物のろ過又は分離、例えば有機溶媒からの小型分子の分離などに用いられ得る。かかるろ過又は分離の一例は、ポリマーが溶解する有機溶媒からモノマーや小型のオリゴマーなどの低分子量材料の分離である。

【0083】

コート処理複合部材はまた、いくつかの実施態様においてタンパク質及びその他の生体分子の吸着に使用することが出来る。

【0084】

本発明は、以下の制限的でない実施例によってさらに詳述する。

10

【実施例】

【0085】

実施例使用材料

使用したポリマーは、ポリ(エーテル-エーテル-ケトン)(PEEK)(ビクトレックス(VICTREX) PEEK 450 PF、VICTREX USA)、ポリ(エーテルスルホン)(PES)(ラデル(Radel) A-100、VICTREX US社)、ポリ(2,6-ジメチル-p-フェニレンオキシド)(PPO)(Polyscience)、ポリスチレン(PSt)(Aldrich)、ポリ(ビニルベンジルクロリド)(PVB)(Aldrich)、キトサン(低分子量、Aldrich)、ポリエチレングリコール10 000(Fluka)、及びポリ(スチレンスルホン酸)(Polyscience)である。

20

【0086】

使用されたモノマーは、N-tert-ブチルアクリルアミド(Aldrich)、N-ビニルホルムアミド(NtBA)(Aldrich)、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸(AMPS)(Aldrich)、ジアリルジメチルアンモニウムクロリド(DADMAC)(Aldrich)、3(メタクリロイルアミノ)プロピルトリメチルアンモニウムクロリド(MAPTAC)、アクリル酸(AA)、トリメチロールプロパントリアクリル酸(Aldrich)、及びアクロレイン(Aldrich)である。

30

【0087】

使用された汚染物質は、ベントナイト(Aldrich)である。

【0088】

使用された染料は、エチジウムブロミド(Aldrich)及びメタニルイエロー(Aldrich)である。

【0089】

PEEK、PPO、PES又はPStに対するスルホン化剤として、濃硫酸及びクロロスルホン酸(Aldrich)が使用された。PVBに対するアミノ化剤として、トリメチルアミン(Aldrich)が使用された。

【0090】

使用された溶媒は、クロロホルム(CALDON)、N,N'-ジメチルホルムアミド(CALDON)、1-メチル-2-ピロリジノン(Aldrich)、N,N-ジメチルアセトアミド、メタノール(CALDON)及びエタノールである。

40

【0091】

使用されたその他の化学物質は、フミン酸(Aldrich)、塩酸、酢酸、水酸化ナトリウム、及び塩化ナトリウム(Aldrich)である。

【0092】

支持部材として、フラットシート基体及び中空繊維複合材料が使用された。フラットシート基体はポリ(プロピレン)熱誘起相分離(TIPS)複合材料PP1545-4であり、その平均孔径は0.45 µm、厚さは125 µm、気孔率は85 vol-%であった

50

。使用された中空繊維支持部材はポリ（プロピレン）（Accurel）Q3/1、Membrana GmbH、ドイツ）であり、その内径は600 μ m、外径は1000 μ m、気孔率は70%、孔径は0.1（平均）及び0.45（最大）であった。使用したその他の多孔性支持体は、厚さ48.8 μ mのPTFE、厚さ18.6 μ mのPE954-8B、及び厚さ90.5 μ mのPE690-6Aであった。

【0093】

使用された設備

供給ポンプ：マスターフレックス（MasterFlex）L/Sポンプドライブ 7523-60型（Barnant Co.）、ポンプヘッド 77201-62型（Cole-Palmer Instrument Co.）。

浸透ポンプ（Permeate pump）：MCP標準ドライブ order No. ISM404（ISMATEC）。

フラックス計：遮蔽フラックス計 Size #4 GF-1460（GLIMONNT Instrument）。

マノメータ：圧力範囲0-30psi（SPER SCIENTIFIC LTD.）。

【0094】

材料の製造

ポリ（2,6-フェニレン-p-オキシド）のスルホン化

ポリ（2,6-フェニレン-p-オキシド）（PPO）のスルホン化は、環境周囲条件下クロロホルム溶媒系において、スルホン化剤としてクロロスルホン酸を用いて行った。予め乾燥したPPOの9gを室温で300gのクロロホルムに溶解した。次いで150mlのクロロホルムに溶かした9mlのクロロスルホン酸を滴下漏斗を介して5時間に亘って室温で激しく攪拌しながら導入した。スルホン化が進行するに応じて、スルホン化PPO（SPPO）はクロロホルムに可溶でないため、SPPOは溶液から沈降した。沈降物を100mlのメタノールに溶解し、ペトリ皿に注ぎ入れ、溶媒を蒸発させた。かくして形成された厚いフィルムを、十分量の水で中性になるまで洗浄し、室温で乾燥した。

【0095】

ポリ（エーテル-エーテル-ケトン）のスルホン化

ポリ（エーテル-エーテル-ケトン）（PEEK）粉末を120 $^{\circ}$ Cで2時間乾燥し、使用前に室温に冷却した。20gのPEEKを激しい攪拌の下で300mlの濃硫酸（95-97%）に溶解した。この反応を室温にて（中程度のスルホン化に対して）150時間及び（高度のスルホン化に対して）200時間続けた。その後、均一なポリマー溶液を水中で沈降させ、中性になるまで水で洗浄した。かくして得られた固体スルホン化ポリマーを室温で48時間乾燥し、更にオープン中で60 $^{\circ}$ Cにて8時間乾燥した。

【0096】

ポリ（エーテルスルホン）のスルホン化

10gのポリ（エーテルスルホン）（PES）を50 $^{\circ}$ Cにて激しい攪拌の下で150mlの濃硫酸に溶解した。この反応を48時間進行させた。その後ポリマー溶液を水中で沈降させ、中性になるまで水で洗浄した。修飾ポリマーを室温で乾燥した。

【0097】

ポリスチレンのスルホン化

ポリスチレン（PSt）のスルホン化は、環境周囲条件下でクロロホルム溶媒系において、スルホン化剤としてクロロスルホン酸を用いて行った。9gの予め乾燥したPStを室温にて激しい攪拌の下で300gのクロロホルムに溶解した。次いで150mlのクロロホルムに溶解した6mlのクロロスルホン酸を、滴下漏斗を介して室温で5時間に亘って導入した。スルホン化が進行するに応じて、スルホン化ポリスチレン（SPSt）はクロロホルムに可溶性でないため、SPStは溶液から沈降した。沈降物を100mlのN,N'-ジメチルホルムアミドに溶解し、水中で沈降させた。その後、沈降したポリマーを十分な量の水で中性になるまで洗浄し、室温で乾燥した。

【0098】

ポリ（ビニルベンジルクロリド）のアミノ化

ポリ（ビニルベンジルクロリド）（PVB）のアミノ化は、環境周囲条件で1-メチル-2-ピロリジノン（NMP）溶媒系において、アミノ化剤としてトリメチルアミンガスを用いて行なった。5gのPVBを室温にて激しい攪拌の下で20gのNMPに溶解した。次いでトリメチルアミンガスを低流速で30分間ポリマー溶液に通気した。次いでポリマー溶液を5時間攪拌して反応を完了させた。アミノ化ポリマーは、さらに精製することなく用いた。

【0099】

2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸（AMPS）とN-tert-ブチルアクリルアミド（N-tBAm）とのコポリマーの合成 10

100mlのフラスコに、8.8486gのNtBAm、1.6054gのAMPS、0.0552gのIrgacure（登録商標）2959（光反応開始剤）、33及び0.183gのメタノールを入れた。この溶液をすべての固体が溶解するまで磁気により攪拌し、次いで、表面から20cmの距離において8個の平行なUVランプを備えた光反応器（Microlites scientific）において、この溶液に350nmで80分間の照射を行なった。完了すると直ちに、粘性の溶液が得られ、使用のために保存した。

【0100】

N-ビニルホルミド（NVF）とN-tBAmとのコポリマーの合成 20

20mlのバイアルに、1.3677gのNtBAm、0.5100gのNVF、0.0199gのIrgacure（登録商標）2959（光反応開始剤）、0.6894gの水及び8.5922gのメタノールを入れた。この溶液を全ての固体が溶解するまで磁気により攪拌し、次いで、表面から20cmの距離において8個の平行なUVランプを備えた光反応器（Microlites scientific）において、この溶液に50分間の照射を行なった。完了すると粘性の溶液が得られ、使用のために保存した。

【0101】

N-ビニルホルミド（NVF）、グリシジルメタクリル酸（GMA）とN-tBAmのコポリマーの合成

20mlのバイアルに、1.5142gのNtBAm、0.6627gのNVF、0.6165gのGMA、0.0166gのIrgacure（登録商標）2959（光反応開始剤）、2.9053gの水、4.0207gの1,4-ジオキサン及び5.8449gのエタノールを入れた。この溶液をすべての固体が溶解するまで磁気により攪拌し、次いで表面から20cmの距離において8個の平行なUVランプを備えた光反応器（Microlites scientific）において、この溶液に60分間の照射を行なった。完了すると直ちに、粘性の溶液が得られ、使用のために保存した。 30

【0102】

実験操作の説明

フラットシート状細孔充填処理複合部材の製造

本発明の細孔充填処理複合部材は、以下の一般的な操作に従って製造出来る。計量したフラットな支持部材をポリ（エチレン）（PE）シートの上に置き、その試料にポリマー溶液を適用した。その後試料を別のPEシートで被覆し、このサンドイッチ状構造物の上にゴムローラを走らせて余分な溶液を除去した。その結果得られた充填処理材料を水に浸漬して溶媒を交換し、細孔の内側のポリマーを沈降させた。次いで複合部材を水で入念に洗浄し、蒸留水又は塩溶液中で保存した。 40

【0103】

中空繊維細孔充填処理材料の製造

中空繊維支持部材を、Mastercraftエポキシ樹脂を用いてポリエチレン管内に注封した。複合部材は浸漬プロセスか又は真空系と連結した浸漬プロセスによって製造した。最初のプロセスにおいては、中空繊維支持部材を計量し、注封した試料は、支持部 50

材の外側表面のみが溶液に直接接触する状態で15分間ポリマーの溶液に浸漬した。第二の場合においては、中空繊維支持部材を計量し、注封した試料には、真空ラインに接続され、真空をかけると同時に支持部材表面にブラシでポリマー溶液が適用された。この操作は10分間行った。繊維の空洞中の余分な溶液は、室素流を少し60秒間通すことによって除去した。その後、注封した支持部材を水に浸漬して溶媒を交換し、細孔内部のポリマーを沈降させた。次いで複合部材を水で入念に洗浄し、水又は塩溶液中で保存した。

【0104】

フラットシート及び中空繊維細孔充填処理複合部材の特性化

細孔充填処理複合部材は、質量増加、イオン交換容量（電荷密度）及びゲル濃度（容積分）によって特性化された。更に、環境走査型電子顕微鏡法（ESEM）研究及び共焦点顕微鏡分析を行った。

10

【0105】

質量増加

支持部材中で形成されたゲルの量を定めるために、試料を室温にて真空中で一定の質量になるまで乾燥した。ゲル混和による質量増加は、多孔性支持部材の最初の質量に対する乾燥ゲルの付加質量の割合として算出された。

【0106】

イオン交換容量

イオン交換容量（IEC）は、二つの異なる操作によって推定・評価した。即ち、酸-塩基滴定によるものと、塩交換及びその後のイオンクロマトグラフィを用いたイオン分析によるものである。

20

【0107】

酸-塩基滴定

（ $-\text{SO}_3^-$ 基を含有する）負に帯電した複合部材について：

複合部材試料を1N HCl中に24時間放置して、負に帯電した部位を再活性化した。次いで、材料を中性になるまで水で洗浄した。中性であることを確認するために、洗浄後の水が脱イオン水と類似の導電率を示すまで導電率試験を行なった。その後、試料を小片に切断し、250mlフラスコに入れ、100mlの0.1N NaOHを加えた。試料をこの溶液中に24時間放置した。次いで10mlアリコートを取り、指示薬としてメチルオレンジを用いて0.1N HClで滴定した。IECは次の式に従って評価した。

30

【0108】

【数5】

$$IEC = \frac{(N_{NaOH} \cdot V_{NaOH}) - (10 \cdot N_{HCl} \cdot V_{HCl})}{m_{dry}}$$

【0109】

ここで N_{NaOH} 、 N_{HCl} は、NaOH及びHClの規定度である； V_{NaOH} 、 V_{HCl} は、NaOH及びHClの容積である； m_{dry} は、乾燥試料の質量である。

【0110】

（第四アンモニウム基を含有する）正に帯電した複合部材について：

複合部材試料を1N NaOH中に24時間放置して、正に帯電した部位を再活性化した。次いで、試料を中性になるまで水で洗浄した。中性であることを確認するために、洗浄後の水が脱イオン水と類似の導電率を示すまで導電率試験を行なった。その後、試料を小片に切断し、250mlフラスコに入れ、100mlの0.1N HClを加えた。試料をこの溶液中に24時間放置した。次いで10mlアリコートを取り、指示薬としてメチルオレンジを用いて0.1NのNaOHで滴定した。IECは次の式に従って推定評価した。

40

【0111】

【数 6】

$$IEC = \frac{(N_{HCl} \cdot V_{HCl}) - (10 \cdot N_{NaOH} \cdot V_{NaOH})}{m_{dry}}$$

【0112】

ここで N_{NaOH} 、 N_{HCl} は、 $NaOH$ 及び HCl の規定度である； V_{NaOH} 、 V_{HCl} は、 $NaOH$ 及び HCl の容積である； m_{dry} は、乾燥試料の質量である。

【0113】

塩交換

10

($-SO_3^-$ 基を含有する) 負に帯電した複合部材について：

複合部材試料を 1 N の $NaCl$ 中に 24 時間放置して、負に帯電した部位を Na^+ - 形に転化した。次いで、試料を水で洗浄して余分な塩溶液を除去した。その後、試料を小片に切断し、500 ml フラスコに入れ、100 ml の 0.05 M $Ca(Cl)_2$ を加えた。試料をこの溶液中に 24 時間放置した。次いで溶液を水で 500 ml に希釈し、イオンクロマトグラフでナトリウム含有量について少なくとも 3 回試験した。IEC は次の式に従って推定評価した。

【0114】

【数 7】

$$IEC = \frac{C_{Na} \cdot V}{M_{Na} \cdot m_{dry}}$$

20

【0115】

ここで C_{Na} は、ナトリウム含有量 (ppm) である； V は、合計容積である； M_{Na} は、ナトリウムの分子量である；また m_{dry} は、乾燥試料の質量である。

【0116】

(第四アンモニウム基を含有する) 正に帯電した複合部材について：

複合部材試料を 1 N の $NaCl$ 中に 24 時間放置して、正に帯電した部位を Cl^- 形に転化した。次いで、試料を水で洗浄して余分な塩溶液を除去した。その後、試料を小片に切断し、500 ml フラスコに入れ、100 ml の 0.05 M Na_2SO_4 を加えた。試料をこの溶液中に 24 時間放置した。次いで溶液を水で 500 ml に希釈し、イオンクロマトグラフで塩化物含有量について少なくとも 3 回試験した。IEC は次のように推定評価した。

30

【0117】

【数 8】

$$IEC = \frac{C_{Cl} \cdot V}{M_{Cl} \cdot m_{dry}}$$

40

【0118】

ここで C_{Cl} は、塩化物含有量 (ppm) である； V は、合計容積である； M_{Cl} は、塩化物の分子量である；また m_{dry} は、乾燥試料の質量である。

【0119】

ゲル濃度 (容積画分)

ゲル濃度 (容積画分) は、次の式から算出した。

【0120】

【数 9】

$$\phi = \frac{(m_{m,dry} - m_s) \vartheta_2}{V_s \varepsilon}$$

【0121】

ここで $m_{m,dry}$ は、(乾燥状態の)細孔充填試料の質量であり、 m_s は、試料中の支持部材の質量であり、 ϑ_2 は、ゲルポリマーの部分比容積であり、 V_s は、試料中の支持部材容積であり、また ε は、支持部材気孔率である。

【0122】

タンパク質吸着 / 脱着実験

タンパク質吸着の検討は、リゾチームを用いて行った。膜の形状での負に帯電した複合部材の実験の場合は、試料を最初に蒸留水で洗浄し、その後MES - 緩衝液 (pH = 5.5) で洗浄した。吸着工程において、直径 7.8 cm の単一膜ディスクの形の複合部材試料を、後述する水フラックス測定に用いられるセル内の厚さ 3 - 5 mm の焼結グリッドの上に載せた。緩衝液 1 ml 当り 0.4 mg から 0.5 mg のリゾチームを含むリゾチーム溶液をセルに注いで、複合部材の上に 5 cm のヘッド圧を与えた。この 5 cm の静水圧は、リゾチーム溶液のさらなる追加して一定に保持した。透過液の量を時間の関数として計量することによって流速を測定した。透過液試料を 4 - 5 分間隔で採取・回収し、280 nm における UV 分析によって分析した。吸着工程に続いて、セル中の複合部材を約 200 ml の MES - 緩衝液で洗浄し、5 cm ヘッド圧にて、又は圧縮窒素の制御された圧力の下で 1 M NaCl を含有する TRIS - 緩衝液によって脱着を行なった。透過液試料を 4 - 5 分間隔で採取・回収し、280 nm における UV 分析によって試験し、リゾチーム含有量を測定した。

【0123】

環境走査型電子顕微鏡法 (ESEM) による検討

環境走査型電子顕微鏡法 (ESEM) 検討のために、複合部材試料を紙接着剤とコロイド状黒鉛ペースト (J. B. E. M. Services, Dorval, Quebec) との混合物によってアルミニウムスタブに接着した。スタブ上の試料を、ElectroScan 2020 ESEM 型 (ElectroScan Corp., Wilming- 30
gton, MA) において観察した。ESEM に搭載され、PGT Model IMIX - PTS 微量分析システムに接続された PGT PRISM Si(Li) thin-window X 線検出器 (Princeton Gamma-Tech, Princeton, NJ) によって、試料のエネルギー - 分散 X 線 (EDX) 分析を行った。試料の断面の 60 秒間分析によって線プロファイルを生じさせて、試料断面の硫黄の分布を得た。

【0124】

共焦点顕微鏡分析

共焦点顕微鏡分析のために、複合部材試料をエチジウムブロミド染料の水溶液 (10^{-5} M、 $\lambda_{exc} = 510$ nm、 $\lambda_{emis} = 595$ nm) (負に帯電した複合部材試料 40
について) に室温で一晩浸漬した。試料を水で洗浄し、分析を行うまで脱イオン水中に保存した。湿潤試料を取出し、剃刀で薄く切断し、顕微鏡スライドガラス上にカバースリップと共に置いた。湿潤試料を、カールツァイスレーザ蛍光共焦点顕微鏡 (LSM 510) (Carl Zeiss Corp., Germany) において、63x 倍率水浸漬対物レンズを用いて調べた。488 nm のアルゴンレーザを用いて試料中のフルオロフォア (fluorophore) を励起した。

【0125】

輸送特性測定

複合部材試料はまた、水及び塩フラックス、塩分離、並びに流体力学ダルシー (Darcy) 透過性 (フラットシート細孔充填処理複合部材に対する) などの輸送特性によって 50

10

20

30

40

50

特性化された。

【 0 1 2 6 】

水フラックス測定（フラットシート細孔充填材料）及び流体力学ダルシー透過性

フラットシート細孔充填材料を通る水フラックス測定は、試料を水で洗浄した後に行なわれた。標準的な操作として、直径 7 . 8 c m のディスク形状の試料を厚さ 3 - 5 m m の焼結グリッドの上に載せ、制御された圧力の圧縮窒素が供給されたセルの中に組立てた。セルは脱イオン水で満たされ、所望の圧力をかけた。特定の時間内に細孔充填処理材料内を通過した水を、予め計量した容器に回収して計量した。すべての実験は室温で、透過液の出口においては大気圧にて行なわれた。各測定を 3 回又はそれ以上繰返して、± 5 % の再現性を得た。

10

【 0 1 2 7 】

水フラックス Q_{H_2O} (k g / m ² h) は、次の関係式から算出した。

【 0 1 2 8 】

【 数 1 0 】

$$Q_{H_2O} = \frac{(m_1 - m_2)}{A \cdot t}$$

【 0 1 2 9 】

ここで m_1 は、水試料を伴う容器の質量であり、 m_2 は、容器の質量であり、 A は、活性複合部材表面積 (3 8 . 5 c m ²) であり、また t は、時間である。

20

【 0 1 3 0 】

複合部材の流体力学ダルシー透過性 k (m ²) は、次の式から算出した。

【 0 1 3 1 】

【 数 1 1 】

$$k = \frac{Q_{H_2O} \eta \delta}{3600 d_{H_2O} \Delta P}$$

【 0 1 3 2 】

ここで η は、水粘度 (P a · s) であり、 δ は、複合部材厚さ (m) であり、 d_{H_2O} は、水密度 (k g / m ³) であり、また P (P a) は、フラックス Q_{H_2O} が測定された時の圧力差である。

30

【 0 1 3 3 】

塩分離実験（フラットシート細孔充填処理材料）

塩分離実験は、水フラックス実験のための前述のデッドエンド (d e a d - e n d) セルにおいて行った。セルは、供給溶液の温度を測定するための熱電対を取り付けた。供給溶液は、250 - 350 r p m の速度で攪拌した。透過液試料を所与の期間にわたって回収し、計量した。100、200、300、400 及び 500 k P a において試料を採取した。所与の圧力に対するフラックス (k g / m ² h r) は、透過液の質量を時間及び試料活性面積で割ったものから算出され、前述のように 25 に補正した。供給及び透過液における塩濃度は、導電率 (105 型、オリオン (O r i o n) 又はイオンクロマトグラフィ (D I O N E X)、D X 100) によって定められた。溶質除去率 (s o l u t e r e j e c t i o n) は、供給溶液から除去された溶質の百分率 (供給及び透過液における溶質濃度の差の供給濃度に対する割合) として算出した。各測定を 3 回又はそれ以上繰返した。測定の再現性は ± 3 % であった。

40

【 0 1 3 4 】

水及び塩のフラックス測定（中空繊維細孔充填処理材料）

フラックス測定のために、管に入れた中空繊維複合部材試料を、図 1 に示すタイプのセルの頂部に適合した。さまざまな圧力 (100 - 500 k P a) においてフラックス及び除去率測定を行なった。すべての測定は 3 つ組で行なわれた。液体を強制して複合部材に

50

通すために加圧窒素を用いた。供給溶液は700 - 800 rpmの速度で撹拌された。透過液試料を所与の期間にわたって回収し、計量した。25におけるフラックス ($\text{kg} / \text{m}^2 \text{hr}$) は、透過液の質量を時間及び複合部材活性面積で割ったものから算出された。供給及び透過液における無機溶質の濃度は、導電率メータ (オリオン105) 又はイオンクロマトグラフィ (ダイオネクス、DX100) のいずれかによって定められた。溶質除去率は、供給溶液から除去された溶質の百分率 (供給及び透過液における溶質濃度の差の供給濃度に対する割合) として算出した。各測定は、 $\pm 5\%$ の再現性によって2回又はそれ以上繰返した。

【0135】

フミン酸分離実験

フミン酸分離実験のためにフラットシート細孔充填試料が用いられた。フミン酸分離実験は、フラット細孔充填処理複合部材の水フラックス実験のための前述のデッドエンドセルにおいて行ったが、供給溶液は複合部材内を通過する透過速度と同じ流速でポンプ輸送された (ポンプP-1、Pharmacia Biotech)。セルには、供給溶液の温度を測定するための熱電対を取り付けた。供給溶液は、250 - 300 rpmの速度で撹拌した。透過液試料を所与の期間にわたって回収し、計量した。150 kPaにおいて試料を採取した。所与の圧力に対するフラックス ($\text{kg} / \text{m}^2 \text{hr}$) は、透過液の質量を時間及び複合部材活性面積で割ったものから算出され、前述のように25に補正された。供給及び透過液におけるフミン酸濃度は、280 nmにおけるUV分析によって測定した。溶質除去率は、供給溶液から除去された溶質の百分率 (供給及び透過液における溶質濃度の差の供給濃度に対する割合) として算出された。各測定を3回又はそれ以上繰返した。測定の再現性は $\pm 3\%$ であった。供給溶液は、水道水中に50 ppmのフミン酸を含有した。

【0136】

臨界フラックス実験

複合部材内を通過する臨界フラックス測定は、試料を水で洗浄し、フレーム付けし、少なくとも30分間乾燥し、再び湿潤化した後行った。標準的な操作として、3 cm x 12 cmの試料を、図18に示されるような供給ポンプ、浸透ポンプ、フラックス計及びマノメータを取り付けたセル内に組み入れた。最初の試験においては、浸透ポンプによって異なる流速に制御してDIを30分間複合部材内を貫流させた。各試験毎に、供給ポンプ及び浸透ポンプの両方を補正した。第二の試験においては、水性の1 g/L ベントナイトを汚染物質として用いた。供給ポンプは、790 g/分 ($Re = 1100$) に設定し、ベントナイトが汚染物質として適用される場合には撹拌速度を一定に保持した。流速は段階的に増加させた。その段階のサイズは、0.1 ml/分であり、段階の継続時間は10分間であった。膜間圧力 (TMP) はマノメータによって記録した。臨界フラックスは、一定の透過液流の下でTMPが増加を開始する点として定義される。汚染前の最大透過液フラックス及び汚染後の最小フラックスの平均値を臨界フラックスとした。

【0137】

染料吸着実験

染料吸着検討は、動的条件においてメタニルイエロー (metanil yellow) を用いて行った。

【0138】

吸着工程において、直径5.1 cmの単一膜ディスク形状の複合部材試料を、水フラックス測定に用いられる前述のセル中の厚さ3 - 5 mmの焼結グリッドの上に載せた。10 ppmメタニルイエロー水溶液をセルに注いで、複合部材の上に7 cmのヘッドを与えた。この7 cmの静水圧は、染料溶液の更なる追加によって一定に保持した。透過液の量を時間の関数として計量することによって流速を測定した。典型的な値は、7 ml/分の上下を変動した。透過液試料を2.5分間隔で採取回収し、435 nmにおけるUV分析によって分析した。この複合部材は、染料を吸着してオレンジ色になった。

【0139】

湿潤性試験は、複合部材試料を皿に入れられた脱イオン水の表面上に置き、水が完全に吸収されるまでにかかる時間を測定することによって行った。水吸収に付随して、複合部材は透光性になる。複合部材が完全かつ均一に水で湿潤化されるために要する時間を測定した。複合部材が1秒未満で完全に湿潤化された場合、瞬時に湿潤にされたと称した。

【0140】

実施例 1

この実施例は、強酸性の機能性を有する負に帯電した細孔充填処理複合部材を製造する方法を例示する。

【0141】

前述のとおり製造されたスルホン化ポリ(2,6-フェニレン-p-オキシド)(SPPO)は、水含有量及びイオン交換容量において特性化されたが、後者の値は、ポリマーゲルのスルホン化度に関連付けることが出来る。2gのSPPOを10gのN,N'-ジメチルホルムアミドに溶解した。溶液を0.47mmナイフを介してガラスプレート上にキャスト(注型)した。ポリマーをオープン中で60℃にて4時間乾燥した。かくして得られたポリマーフィルムの水含有量は35.7%であり、イオン交換容量は2.3mmol/g_{dry}であり、これはスルホン化度0.6に相当する。その後、SPPOを用いて細孔充填処理複合部材を製造した。SPPOを1-メチル-2-ピロリジノンに溶解して25%w/w溶液を得た。ポリ(プロピレン)PP1545-4支持体及び前述の一般的な操作を用いて細孔充填処理材料を製造した。得られた複合部材を30分間水で洗浄した。得られた乾燥複合部材の質量増加は125.4wt%であり、イオン交換容量は1.1mmol/g_{dry}であり、水フラックスは100kPaにおいて3.5±0.3kg/m²hであり、ダルシー透過性は1.1×10⁻¹⁸m²であった。複合部材の形態を、SEM、EDX及び共焦点顕微鏡法を含むさまざまな技術を用いて調べた。複合部材表面のSEMを図2に示す。判るとおり、複合部材は密な表面を有する。この複合部材中の高分子電解質ゲルの分布を確かめるために、複合部材の断面での硫黄のEDX分析も行った(図3)。図3から明らかなように、複合部材の硫黄分布は比較的均一であった。SPPO-ゲル充填処理複合部材の表面形態はまた、レーザ蛍光共焦点顕微鏡法によって調べた。複合部材の蛍光顕微鏡写真を図4に示す。この画像に見られる赤い色は、ゲル表面上の結合したカチオン蛍光染料によるものである。しかし、発生期の複合部材は黄色く映る。何故なら、複合部材の緑の染料がゲル外部において赤い染料と組合わされて、複合黄信号を形成するためである。充填処理複合部材は、発生期の支持部材と比較して形態に明確な変化が認められる。

【0142】

SPPO-複合部材は、300ppmのNaClに対して一次線形の圧力-塩フラックス関係と、妥当な塩分離とを示した。そのデータを表1に示す。

【0143】

表1: SPPO-複合部材の性能に関するデータ

【表 1】

圧力 (kPa)	塩フラックス (kg/m ² hr)	除去率 (%)
100	2.9 ± 0.3	41.8
200	6.5 ± 0.3	59.3
300	8.9 ± 0.3	65.3
400	12.4 ± 0.3	71.6
500	14.6 ± 0.3	71.3

10

【0144】

20

図5は、300ppmのNaCl、300ppmのNa₂SO₄及び300ppmのMgCl₂を含むさまざまな塩分離に対するSPPO-複合部材の性能に関する実験データを示す。

【0145】

図6a、図6bは、水道水の軟水化に対するSPPO-複合部材の性能に関するデータを示す。

【0146】

実施例2

この実施例は、強い酸官能性並びにさまざまなポリマー容積画分及び流体力学透過性を有する負に帯電した細孔充填複合部材を製造する方法を例示する。

30

【0147】

さまざまなポリマー容積画分を有する細孔充填複合部材を製造するために、実施例1に記載したSPPOを用いた。SPPOを1-メチル-2-ピロリジノンに溶解して7-25%w/wを溶液を得た。ポリ(プロピレン)PP1545-4支持体及び前述の一般的な操作を用いて細孔充填処理複合部材を製造した。得られた複合部材を30分間水で洗浄した。得られた乾燥複合部材の質量増加率は、63-125.4wt%の範囲で変動した。

【0148】

表2： SPPO-複合部材の性能に対する質量増加率の影響

【表 2】

質量 増加 (%)	ポリマー 容積画分	水吸収率 (%)	水フラックス (kg/m ² hr/100kPa)	流体力学的透過性 (m ²)
65.0	0.07	80.0	51.3	3.0 x 10 ⁻¹⁷
75.0	0.09	77.0	20.0	1.0 x 10 ⁻¹⁷
81.5	0.11	74.5	15.0	5.0 x 10 ⁻¹⁸
100.0	0.12	73.8	6.1	2.5 x 10 ⁻¹⁸
105.0	0.13	75.0	5.5	2.0 x 10 ⁻¹⁸
111.5	0.14	73.0	5.1	1.7 x 10 ⁻¹⁸
115.0	0.15	72.0	4.7	1.5 x 10 ⁻¹⁸
125.4	0.17	69.0	3.5	1.1 x 10 ⁻¹⁸

【0149】

表 2 から判るように、細孔充填処理複合部材の製造に用いられたポリマー濃度に依存して、さまざまな質量増加、ポリマー容積画分及び流体力学透過性を有する材料を得ることが出来る。最大 20 倍までの水フラックスの変化が得られることによって、この種の複合部材をさまざまな用途に用いることが可能になる。なお、発生期の複合部材に関する容積変化は、試験したすべての複合部材に対して 20 % を超えてはならない。

【0150】

実施例 3

この実施例は、負に帯電した細孔充填処理複合部材の安定性を例示する。

【0151】

細孔充填処理試料の安定性を試験するために、実施例 1 に記載した S P P O を用いた。S P P O を 1 - メチル - 2 - ピロリジノンに溶解して 14 . 0 % w / w 溶液を得た。ポリ(プロピレン) P P 1 5 4 5 - 4 支持体及び前述の一般的な操作を用いて細孔充填処理材料を製造した。得られた複合部材を 30 分間水で洗浄した。得られた乾燥試料の質量増加は、90 . 0 w t % であった。

【0152】

複合部材を 0 . 01 - 1 . 0 N の N a O H 及び 0 . 01 N H C l 中において 15 時間放置し、それぞれその後水で洗浄して、水フラックス測定を行なった。酸 / 塩基処理の後、複合部材はナトリウム型に転化され、再び水フラックスを測定した。実験データを図 7 に示す。複合部材は 500 時間の試験期間にわたって非常に良好な安定性を示した。支持部材への付着物はなく、架橋もなかったにもかかわらず、ゲルポリマーは水圧流を受けても除去されず、著しい塩基 / 酸処理後のナトリウム型のポリマーに対して安定した水フラッ

クスを保持した。

【 0 1 5 3 】

実施例 4

この実施例は、強酸性の官能性を有する負に帯電した細孔充填処理複合部材を製造する方法を例示する。

【 0 1 5 4 】

前述のとおり製造された中度スルホン化を伴うスルホン化ポリ(エーテル-エーテル-ケトン)(SPEEK)は、水含有量及びイオン交換容量によって特性化され、後者の値はゲルポリマーのスルホン化度と関連づけられた。2 g の SPEEK を 8 g の N, N'-ジメチルホルムアミドに溶解した。溶液を 0.47 mm ナイフを介してガラスプレート上にキャストした。ポリマーをオープン中で 60 にて 4 時間乾燥した。得られたポリマーフィルムの水含有量は 25 % であり、イオン交換容量は 1.5 mmol / g_{dry} であり、これはスルホン化度 0.8 に相当する。その後、SPEEK を用いて細孔充填処理複合部材を製造した。SPEEK を 1-メチル-2-ピロリジノンに溶解して 25 % w/w 溶液を得た。ポリ(プロピレン)PP1545-4 支持体及び前述の一般的な操作を用いて細孔充填処理材料を製造した。得られた複合部材は 30 分間水で洗浄したが、その結果得られた乾燥複合部材の質量増加は、127.1 wt % であり、水フラックスは 100 kPa において 3.7 ± 0.3 kg / m² h であり、300 ppm の NaCl に対する塩フラックス及び塩除去率のデータを表 3 に示す。

【 0 1 5 5 】

表 3 : SPEEK - 複合部材の性能に関するデータ

【表 3】

圧力 (kPa)	塩フラックス (kg/m ² hr)	塩除去率 (%)
100	3.4±0.3	47.0
200	6.6±0.3	67.0
300	9.5±0.3	74.0
400	12.5±0.3	77.0
500	15.1±0.3	78.0

【 0 1 5 6 】

実施例 5

この実施例は、複合部材の性能に及ぼすスルホン化ポリ(エーテル-エーテル-ケトン)の濃度の影響を例示する。

【 0 1 5 7 】

実施例 4 に記載したスルホン化ポリ(エーテル-エーテル-ケトン)(SPEEK)を用いた。溶媒として N, N'-ジメチルアセトアミドを用いて、5 % から 25 % の濃度範囲の SPEEK 溶液を製造した。ポリ(プロピレン)PP1545-4 支持体及び前述の一般的な操作を用いて細孔充填処理又は細孔コート処理材料を製造した。得られた複合部材を 30 分間水で洗浄した。300 ppm の NaCl に対する水フラックス及び塩除去率の実験データを表 4 に示す。

【 0 1 5 8 】

表 4 : 複合部材の性能に及ぼす S P E E K 濃度の影響
【表 4】

SPEEK 濃度 (%)	100kPa における水フラ ックス (kg/m ² hr)	塩除去率(%)
25	4.1±0.3	48.0
20	15.4±0.3	22.3
15	55.1±0.5	14.4
12.5	890±5	< 5.0
10	3546±27	< 1.0
5	9423±40	< 1.0

【 0 1 5 9 】

実施例 6

この実施例は、スルホン化ポリ(エーテル-エーテル-ケトン)コート処理複合部材の性能及びそのタンパク質結合性を例示する。

【 0 1 6 0 】

実施例 4 に記載したスルホン化ポリ(エーテル-エーテル-ケトン)(SPEEK)を用いた。その後、SPEEKを用いて細孔コート処理複合部材を製造した。SPEEKを N, N'-ジメチルアセトアミドに溶解して、10% w/w 及び 5% w/w 溶液を得た。ポリ(プロピレン)PP1545-4 支持体及び前述の一般的な操作を用いて細孔コート処理材料を製造した。得られた複合部材を 30 分間水で洗浄した。得られた乾燥複合部材の質量増加はそれぞれ、21.7 wt% 及び 18.5 wt% であり、水フラックスは 100 kPa において 3546 ± 27 kg/m²h 及び 9423 ± 40 kg/m²h であった。

【 0 1 6 1 】

複合部材のタンパク質(リゾチーム)吸着/脱着特性を、先に略述した単一膜ディスクに対する一般的な操作を用いて調べた。この実験で用いられたタンパク質の濃度は、pH 5.5 において 10 mM の MES 緩衝液中に 0.5 g/L であった。吸着実験の流速は、5 ml/分であった。透過液中のリゾチームの濃度対透過液の容積のプロットを図 9 に示す。複合部材は、10% (w/w) 及び 5% (w/w) SPEEK から製造された複合部材に対してそれぞれ 25.0 mg/mL 及び 19.5 mg/mL という飛躍的なリゾチーム結合能力を示した。1 M の NaCl を含有する緩衝液による脱着実験の結果、タンパク質の回収がそれぞれ 87% 及び 85% であることが判った。

【 0 1 6 2 】

実施例 7

この実施例は、強酸性の官能性を有する負に帯電した複合部材を製造する方法を例示する。

【 0 1 6 3 】

前述のとおり製造された高度のスルホン化を伴うスルホン化ポリ（エーテル - エーテル - ケトン）（S P E E K）は、水含有量及びイオン交換容量によって特性化され、後者の値はゲルポリマーのスルホン化度に関連づけられた。2 g の S P E E K を 8 g の N , N ' - ジメチルホルムアミドに溶解した。溶液を 0 . 4 7 mm ナイフを介してガラスプレート上にキャストした。ポリマーをオープン中で 6 0 ° にて 4 時間乾燥した。かくして得られたポリマーフィルムの水含有量は 3 7 % であり、イオン交換容量は 2 . 1 mmol / g_{dry} であり、これはスルホン化度 0 . 9 に相当する。その後、S P E E K を用いて複合部材を製造した。S P E E K を N , N ' - ジメチルアセトアミドに溶解して 2 0 % w / w 溶液を得た。得られた溶液 7 0 に対して、3 0 の割合の N , N ' - ジメチルアセトアミドに溶解した 2 0 % w / w ポリ（エーテルスルホン）（P E S）を混合した。ポリ（プロピレン）P P 1 5 4 5 - 4 支持体及び前述の一般的な操作を用いて細孔充填処理材料を製造した。得られた複合部材を 3 0 分間水中に放置した。水フラックス及び 1 0 0 ppm の P E G 1 0 0 0 0 除去率の実験データを表 5 に示す。

10

【 0 1 6 4 】

表 5 : S P E E K / P E S - 複合部材の性能に関するデータ

【表 5】

ポリマー濃度 (%)	100kPa における水 フラックス (kg/m ² hr)	100 ppm PEG 10 000 除去率 (%)
20	85.5±0.5	6.9
15	1221±10	5.7
10	4688±35	1.1

20

30

【 0 1 6 5 】

実施例 8

この実施例は、乾燥可能な強酸性の官能性を有する、負に帯電した細孔充填処理複合部材を製造する方法を例示する。

【 0 1 6 6 】

保湿剤と共に細孔充填処理複合部材を製造するために、実施例 4 に記載した S P E E K を用いた。S P E E K を 1 - メチル - 2 - ピロリジノンに溶解して 2 5 % w / w 溶液を得た。ポリ（プロピレン）P P 1 5 4 5 - 4 支持体及び前述の一般的な操作を用いて細孔充填処理複合部材を製造した。得られた複合部材を 3 0 分間水で洗浄し、5 0 % w / w グリセリン水溶液中に 2 0 分間放置した。その後試料を 4 8 時間風乾した。次いで試料を 2 0 分間水で洗浄し、水フラックスを試験した。複合部材は 1 0 0 kPa において 3 . 8 ± 0 . 3 kg / m² h の水フラックスを示した。その結果得られた乾燥複合部材の質量増加は 1 2 9 wt % であった。

40

【 0 1 6 7 】

実施例 9

この実施例は、負に帯電した細孔充填処理材料の使用によるフミン酸の分離を例示する

50

。

【 0 1 6 8 】

本発明の細孔充填処理材料によるフミン酸の分離を試験するために、実施例 4 に記載した S P E E K ポリマーを用いた。S P E E K を 1 - メチル - 2 - ピロリジノンに溶解して 1 5 . 0 % w / w 溶液を得た。ポリ (プロピレン) P P 1 5 4 5 - 4 支持体及び前述の一般的な操作を用いて細孔充填処理複合部材を製造した。得られた複合部材を 3 0 分間水で洗浄した。得た乾燥複合部材の質量増加は 9 0 . 0 w t % であった。前述のようなフミン酸の分離にこの複合部材を用いた。6 時間の期間にわたる溶質フラックス及びフミン酸除去率を示す実験結果を図 8 に示す。図 8 から判るように、8 0 % という比較的高いフミン酸の除去率において、溶質フラックスは 7 - 1 0 % の範囲で減少する。複合部材試料は蒸留水に 2 4 時間浸すことによって再生され、1 5 0 P a において 6 4 . 0 k g / m ² h r の水道水フラックスを示し、これはフミン酸の分離前の元の値に類似している。

【 0 1 6 9 】

実施例 1 0

この実施例は、強酸性の官能性を有する、負に帯電した細孔充填処理複合部材を製造する方法を例示する。

【 0 1 7 0 】

前述したように製造されたスルホン化ポリ (エーテルスルホン) (S P E S) は、水含量及びイオン交換容量によって特性化され、後者の値はゲルポリマーのスルホン化度と関連づけられる。S P E S を N , N ' - ジメチルホルムアミドに溶解して 2 0 % w t 溶液を得た。溶液を 0 . 4 7 m m ナイフを介してガラスプレート上にキャストした。ポリマーをオーブン中で 6 0 ° にて 4 時間乾燥した。得られたポリマーフィルムが示した水含量は 1 5 % であり、イオン交換容量は 1 . 2 m m o l / g d r y であり、これはスルホン化度 0 . 4 に相当する。その後、S P E S を用いて細孔充填処理複合部材を製造した。S P E S を 1 - メチル - 2 - ピロリジノンに溶解して 2 0 % w / w 溶液を得た。ポリ (プロピレン) P P 1 5 4 5 - 4 支持体及び前述の一般的な操作を用いて細孔充填処理材料を製造した。得られた複合部材を 3 0 分間水で洗浄した。得られた乾燥複合部材の質量増加は、1 1 5 . 5 w t % であり、水フラックスは、1 0 0 k P a において 6 . 2 ± 0 . 3 k g / m ² h であり、3 0 0 p p m の N a C l に対する塩フラックス及び除去率に関する結果は表 6 に示す。

【 0 1 7 1 】

表 6 : S P E S - 複合部材の性能に関するデータ

【表 6】

圧力 (kPa)	塩フラックス (kg/m ² hr)	塩除去率 (%)
100	5.9±0.3	40.0
200	12.6±0.3	53.7
300	19.1±0.3	68.2
400	26.5±0.3	67.5
500	32.1±0.3	66.7

【 0 1 7 2 】

実施例 1 1

この実施例は、強酸性の官能性を有する、負に帯電した細孔充填処理複合部材を製造する方法を例示する。

【0173】

前述のとおりに製造されたスルホン化ポリスチレン (SPSt) は、水含有量及びイオン交換容量によって特性化され、後者の値はゲルポリマーのスルホン化度と関連づけられる。SPStをN, N'-ジメチルホルムアミドに溶解して20%wt溶液を得た。溶液をペトリ皿に注ぎ入れて溶媒を蒸発させた。ポリマーをオープン中で60℃にて8時間乾燥した。こうして得られたポリマーフィルムの示した水含量は37.5%であり、イオン交換容量は2.4mmol/g_{dry}であり、これはスルホン化度0.5に相当する。その後、SPStを用いて細孔充填処理複合部材を製造した。SPStを1-メチル-2-ピロリジノンに溶解して20%w/w溶液を得た。ポリ(プロピレン)PP1545-4支持体及び前述の一般的な操作を用いて細孔充填処理材料を製造した。得られた複合部材を30分間水で洗浄した。得られた乾燥複合部材の質量増加は、117.8wt%であり、イオン交換容量は、1.1mmol/g_{dry}であり、水フラックスは、100kPaにおいて5.3±0.3kg/m²hであった。300ppmのNaClに対する塩フラックス及び塩除去率の結果を表7に示す。

【0174】

表7: SPSt-複合部材の性能に関するデータ

【表7】

圧力 (kPa)	塩フラックス (kg/m ² hr)	塩除去率 (%)
100	5.0±0.3	41.0
200	11.0±0.3	55.0
300	17.1±0.3	60.0
400	21.4±0.3	63.0
500	26.0±0.3	65.0

【0175】

実施例 1 2

この実施例は、強い塩基官能性を有する正に帯電した細孔充填複合部材を製造する方法を例示する。

【0176】

前述のとおり製造されたアミノ化ポリ(ビニルベンジルクロリド)(APVB)は、水含量及びイオン交換容量によって特性化され、後者の値はゲルポリマーのアミノ化度と関連づけられる。アミノ化反応の後、ポリマー溶液をペトリ皿に注ぎ入れて60℃にて溶媒を蒸発させた。得られたポリマーフィルムを水で洗浄し、乾燥して複合部材製造に用いた。ポリマーフィルムの示した水含有量は、43.7%であり、イオン交換容量は、2.5mmol/g_{dry}であり、これはアミノ化度0.6に相当する。その後、同じポリマー溶液を用いて細孔充填処理複合部材を製造した。ポリ(プロピレン)PP1545-4支持体及び前述の一般的な操作を用いて細孔充填処理材料を製造した。そ得られた複合部材を30分間水で洗浄した。得られた乾燥複合部材の質量増加は、107.1wt%であり

、水フラックスは、 100 kPa において $16.5 \pm 0.3\text{ kg/m}^2\text{ h}$ であった。 300 ppm の NaCl に対する塩フラックス及び塩除去率の結果を表8に示す。

【0177】

表8： A P V B - 複合部材の性能に関するデータ

【表8】

圧力(kPa)	塩フラックス ($\text{kg/m}^2\text{hr}$)	塩除去率(%)
100	15.3 ± 0.3	37.1
200	30.3 ± 0.3	30.5
300	46.5 ± 0.3	28.2
400	61.8 ± 0.3	27.5
500	77.1 ± 0.3	23.6

10

20

【0178】

実施例13

この実施例は、本発明の高分子電解質錯体細孔充填処理材料を製造する方法を例示する。

【0179】

ゲル化工程を $5\% \text{ w/w}$ ポリ(スチレンスルホン酸)を用いて行なったこと以外は、細孔充填複合部材を実施例12に記載したのと同様にして製造した。その後、複合部材を30分間水で洗浄した。

【0180】

得られた乾燥複合部材の質量増加は、 $120.5\text{ wt}\%$ であり、水フラックスは、 100 kPa において $6.3 \pm 0.3\text{ kg/m}^2\text{ h}$ であった。 300 ppm の NaCl に対する塩フラックス及び塩除去率の結果を表9に示す。

【0181】

表9： 高分子電解質錯体で充填処理された複合部材の性能に関するデータ

30

【表 9】

圧力 (kPa)	塩フラックス (kg/m ² hr)	塩除去率(%)
100	5.8±0.3	34.6
200	12.8±0.3	54.7
300	19.3±0.3	53.3
400	24.5±0.3	52.9
500	31.6±0.3	51.0

10

【 0 1 8 2 】

実施例 1 4

この実施例は、強酸性の官能性を有する、負に帯電した細孔充填処理中空繊維材料を製造する方法を例示する。

20

【 0 1 8 3 】

実施例 1 に記載されるとおり製造され、特性化されたスルホン化ポリ(フェニレンオキシド)(SPPO)を用いて、細孔充填処理中空繊維複合部材を製造した。SPPOを1-メチル-2-ピロリジノンに溶解して14%w/w溶液を得た。ポリ(プロピレン)アキュレルQ3/1中空繊維支持部材を用いて細孔充填処理材料を製造した。多孔性中空繊維を14%w/wのSPPOに15分間浸漬することによって複合部材を製造した。その後、支持材料を水に30分間浸漬してゲルポリマーを沈降させ、複合部材を水で洗浄した。得られた乾燥複合部材の質量増加は、45.0wt%であり、水フラックスは、100kPaにおいて4.2±0.3kg/m²hであった。複合部材は、300ppmのNaClに対して一次線形の圧力-塩フラックス関係及び妥当な塩分離を示した。その結果を表10に示す。

30

【 0 1 8 4 】

表10： ポリマー溶液に浸漬することによって充填された中空繊維複合部材の性能に関するデータ

【表 10】

圧力 (kPa)	塩フラックス ($\text{kg/m}^2 \text{ hr}$)	除去率 (%)
100	3.9 ± 0.3	35.7
200	8.1 ± 0.3	47.3
300	12.3 ± 0.3	61.1
400	16.1 ± 0.3	64.6
500	20.0 ± 0.3	67.4

10

【0185】

20

実施例 15

この実施例は、強酸性の官能性を有する、負に帯電した細孔充填処理中空繊維複合部材を製造する方法を例示する。

【0186】

多孔性中空繊維支持部材を 14% w/w に単に浸漬するのではなく、真空下で充填したこと以外は、充填処理中空繊維複合部材を実施例 14 に記載したのと同様にして製造した。真空は 10 分間かけた。その後支持部材を 30 分間水に浸漬してポリマーをゲル化させた。得られた複合部材を水で洗浄した。得られた乾燥複合部材の質量増加は、63.0 wt% であり、水フラックスは、100 kPa において $1.3 \pm 0.3 \text{ kg/m}^2 \text{ h}$ であった。複合部材は、300 ppm の NaCl に対して一次線形の圧力 - 塩フラックス関係及び妥当な塩分離を示した。その結果を表 11 に示す。

30

【0187】

表 11： 真空によってポリマー溶液で充填された中空繊維複合部材の性能に関するデータ

【表 1 1】

圧力 (kPa)	塩フラックス (kg/m ² hr)	除去率 (%)
100	0.8 ± 0.3	27.7
200	1.7 ± 0.3	44.5
300	2.5 ± 0.3	52.1
400	3.3 ± 0.3	65.3
500	4.1 ± 0.3	68.5

10

【0188】

20

実施例 1 6

この実施例は、弱い塩基官能性を有する細孔充填複合部材を製造する方法を例示する。

【0189】

キトサンを 1 % (w/w) 酢酸に溶解して 3 % w/w 溶液を得た。ポリ(プロピレン) PP1545-4 支持体及び前述の一般的な操作を用いて細孔充填処理材料を製造した。得られた複合部材を 0.1 N の NaOH 中に 20 分間放置して多孔性支持部材内のキトサンをゲル化させた。次いで複合部材を 20 分間水で洗浄した。得られた乾燥複合部材の質量増加は、23.1 wt % であり、水フラックスは、100 kPa において $390 \pm 5 \text{ kg/m}^2 \text{ h}$ であった。複合部材は、オープン中での 70 にて 2 時間の乾燥の後、即時的湿潤性を示した。

30

【0190】

実施例 1 7

この実施例は、ポリ(エチレン-コ-ビニルアルコール)溶液の当初濃度が複合部材の性能に及ぼす影響を例示する。

【0191】

ポリ(エチレン-コ-ビニルアルコール)を N, N' -ジメチルアセトアミドに溶解して、2.5 % (w/w) から 20 % (w/w) までの濃度範囲の溶液を得た。ポリ(プロピレン) PP1545-4 支持体及び前述の一般的な操作を用いて細孔充填及び細孔コート処理材料を製造した。その結果得られた複合部材を 20 分間水中に放置した。得られた複合部材を、100 kPa における水フラックス及び 100 ppm の PEG10000 除去率に対して特性化した。実験データを表 1 2 に示す。

40

【0192】

表 1 2 : E V A L 濃度が複合部材の性能に及ぼす影響

【表 1 2】

EVAL 濃度 (%)	100 kPa における水 フラックス (kg/m ² hr)	100 ppm PEG 10 000 除去率(%)
20	183.4±1.8	7.3
15	2214±20	5.6
10	6865 ± 50	1.0
5	13357± 70	0.5
2.5	17083± 100	0.1

【 0 1 9 3 】

実施例 1 8

この実施例は、AMPSS / N - t B A m コポリマーを用いた、負に帯電した細孔充填処理複合部材を製造する方法を例示する。

【 0 1 9 4 】

AMPSS / N - t B A m コポリマー及び P P 5 支持体を用いて、先に述べた一般的な操作に従って細孔充填処理複合部材を製造した。得られた複合部材を脱イオン水で洗浄した。得られた乾燥複合部材の質量増加は、150.7%であり、水フラックスは、100 kPaにおいて3.59 kg / m² . hであり、その厚さは、130 μmであった。5 mMのNaClに対する塩フラックス及び塩除去率に関するデータを表 1 3 に示す。

【 0 1 9 5 】

表 1 3 : AMPSS / N t B A m コポリマーを含む複合部材によるNaCl分離

【表 13】

圧力 (kPa)	フラックス (kg/m ² .hr)	塩除去率 (%)
100	2.29	36.9
200	4.29	52.3
300	6.15	57.3
400	8.77	58.2
500	10.99	60.0

10

【0196】

20

実施例 19

この実施例は、AMP S / N - t B A m コポリマーを用いた、負に帯電した細孔コート処理複合部材を製造する方法を例示する。

【0197】

2.0 g の AMP S / N - t B A m コポリマー溶液を当量である 4.0 g の無水エタノールと混合して希薄溶液を得た。希薄コポリマー溶液及び P P 5 支持体を用いて、先に述べた一般的な操作に従って細孔充填処理材料を製造した。その結果得られた複合部材を脱イオン水で洗浄した。得られた乾燥複合部材の質量増加は、29.6%であり、水フラックスは、100 kPa において $2652 \pm 40 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{h}$ であった。

【0198】

30

実施例 20

この実施例は、AMP S 及び N t B A m のインシツ重合によって負に帯電した細孔充填処理複合部材を製造する方法を例示する。

【0199】

3.0042 g の N t B A m、0.2591 g の AMP S、0.0208 g の I r g a c u r e (登録商標) 2959、及び 11.9080 g のメタノールを混合することによってモノマー溶液を製造した。溶液を攪拌して透明溶液を得た。P P 5 支持部材をこの溶液に2分間浸し、次いで2枚のポリエステルフィルムの間にサンドイッチ状に挟んだ。この「サンドイッチ」構造物を強固にロールさせて余分の溶液を除去した。次いで「サンドイッチ」構造物を光反応器中で140分間照射した。照射が完了すると直ちに、細孔充填複合部材を水に浸漬してポリマー沈降を行なった。次いで複合部材を水で入念に洗浄した。得られた複合部材の質量増加は、107.3%であった。複合部材の水フラックスとかけた圧力との関係を図10に示す。

40

【0200】

実施例 21

この実施例は、N V F / N t B A m コポリマーを用いた中性の細孔充填処理複合部材を製造する方法を例示する。

【0201】

コポリマー N V F / N t B A m コポリマー溶液及び P P 5 支持体を用いて、先に述べた一般的な操作に従って細孔充填処理材料を製造した。得られた複合部材を脱イオン水で洗

50

浄した。得られた乾燥複合部材の質量増加は、 111.4% であり、水フラックスは、 100 kPa において $3051 \pm 75\text{ kg/m}^2 \cdot \text{h}$ であった。

【0202】

実施例 2 2

この実施例は、反応性官能基を含有するGMA/NVF/NtBAmコポリマーを用いた細孔コート処理複合部材を製造する方法を例示する。

【0203】

GMA/NVF/NtBAmコポリマー溶液及びPP5支持体を用いて、先に述べた一般的な操作に従って細孔充填処理複合部材を製造した。得られた複合部材を脱イオン水で洗浄した。得られた乾燥複合部材の質量増加は、 122.4% であり、複合部材の厚さは、 $119\text{ }\mu\text{m}$ であった。複合部材の水フラックスとかけた圧力との関係を図11に示す。

10

【0204】

実施例 2 3

この実施例は、反応性基を含有する細孔コート処理複合部材を製造する方法を例示する。

【0205】

2.0 g のGMA/NVF/N-tBAmコポリマー溶液を 2.0 g の無水エタノール及び 2.0 g の1,4-ジオキサンと混合して希薄溶液を得た。希薄コポリマー溶液及びPP5支持体を用いて、先に述べた一般的な操作に従って細孔コート処理材料を製造した。得られた複合部材を脱イオン水で洗浄した。得られた乾燥複合部材の質量増加は、 46% であり、水フラックスは、 100 kPa において $16,970 \pm 562\text{ kg/m}^2 \cdot \text{h}$ であった。

20

【0206】

実施例 2 4

この実施例は、沈降槽中の水の温度がEVALコート複合部材の湿潤性に及ぼす影響を例示する。

【0207】

多孔性ポリ(プロピレン)1545-4支持部材を2枚のポリエチレンライナーの間にはさみ、 2.5% EVAL(エチレン含有量27モル%)溶液を75 にて30分間適用した。複合部材をライナーとともにローラの間を通して溶液を支持部材の細孔に押込み、余分な溶液を絞り出した。次いで支持部材をライナーから取出し、室温に維持された脱イオン水槽に浸してEVALのコートを行なわせた。60 に維持された脱イオン水槽を用いて同じ方法を繰返した。数分後に複合部材を水槽から取出し、余分な表面水を紙で取除いた。次いでこれら複合部材試料をその端縁を粘着テープで固定して清浄なガラスプレート上に支持し、オープン中で75 にて30分間乾燥した。次いで試料をオープンから取出してガラスプレートから外した。試料を水面に浮かべてその再水和に要する時間を測定することによって、試料の湿潤性をチェックした。その結果を表14に示す。

30

【0208】

表14： 複合部材の湿潤性に対する沈降温度の影響

【表 1 4】

コーティングの種類	沈降温度 (DI 水) (10 分)	洗浄温度 (DI 水) (10×2 分)	湿潤時間 (分)
ジメチルアセトアミド に溶かした 2.5% EVAL	25°C	25°C	20
	60°C	60°C	3
イソプロパノール: 水=60:40 (v/v)に 溶かした 2.5% EVAL	25°C	25°C	11
	60°C	60°C	2.5

10

20

【0209】

この結果から、より湿潤性の高い複合部材を得るためには、より高い温度で水によって EVAL を沈降させることが有益であることが判る。

【0210】

実施例 2 5

この実施例は、オートクレーブ処理が EVAL コート処理複合部材の湿潤性に及ぼす影響を例示する。

【0211】

多孔性ポリ(プロピレン)1545-4 支持部材を用いて、実施例 2 4 に記載の操作に従って細孔コート処理複合部材を製造した。次いで試料を水中又は空气中でオートクレーブ処理した。

30

【0212】

湿式オートクレーブ処理については、試料を水で湿潤させ、ビーカー内の水に懸垂保持した。ビーカーにはアルミニウムホイルで緩く蓋をした。オートクレーブ処理は 121 で 20 分間行なわれ、次いで試料をオープン中で 75 で 30 分間乾燥した。試料を水面に浮かべることによって湿潤性をチェックした。

【0213】

乾式オートクレーブ処理については、試料をアルミニウムホイルで緩く蓋をした乾燥ビーカー中でオープン乾燥した。オートクレーブ処理は 121 で 20 分間行った。表 1 5 に示すとおり、乾式オートクレーブ処理によって非湿潤性複合部材が得られた。

40

【0214】

表 1 5 : 湿式オートクレーブ処理が複合部材の湿潤性に及ぼす影響

【表 1 5】

コーティングの種類	沈降温度 (DI 水) (10 分)	洗浄温度 (DI 水) (10×2 分)	湿潤時間(分)	
			元の複合材料	湿式オートクレーブ処理した複合材料
ジメチルアセトアミドに溶かした 2.5% EVAL	25 ⁰ C	25 ⁰ C	20	8
	60 ⁰ C	60 ⁰ C	3	2
イソプロパノール ／水＝60：40 (v/v)に溶かした 2.5% EVAL	25 ⁰ C	25 ⁰ C	11	即時
	60 ⁰ C	60 ⁰ C	2.5	即時

10

20

【0 2 1 5】

この結果から、EVALコート処理複合部材は、オートクレーブ処理可能であり、湿式オートクレーブ処理が複合部材の湿潤性を改善することが判る。

【0 2 1 6】

実施例 2 6

この実施例は、沸騰水処理がEVALコート処理複合部材に及ぼす影響を例示する。

【0 2 1 7】

多孔性ポリ(プロピレン)1545-4支持部材を用いて、実施例24に記載した操作に従って細孔コート処理複合部材を製造した。次いで試料を30分間沸騰水に浸漬することによって処理した。次に試料をオープン中で75℃で30分間乾燥し、水面に浮かべる

30

【0 2 1 8】

表 1 6 : 沸騰水処理が複合部材の湿潤性に及ぼす影響

【表 16】

コーティングの種類	沈降温度 (DI 水) (10 分)	洗浄温度 (DI 水) (10x2 分)	湿潤時間(分)	
			元の複合材料	沸騰水で処理した複合材料
ジメチルアセトアミドに溶かした 2.5% EVAL	25°C	25°C	20	10
	60°C	60°C	3	3
イソプロパノール／水＝60：40 (v/v)に溶かした 2.5% EVAL	25°C	25°C	11	0.18
	60°C	60°C	2.5	即時

10

20

【0219】

これらの結果から、沸騰水抽出に対する EVAL コート処理複合部材の安定性及び該処理による湿潤性の顕著な改善が同時に認められる。

【0220】

実施例 27

この実施例は、EVAL コート複合部材中に存在する浸出可能物の量を例示する。

【0221】

多細孔性ポリ(プロピレン)1545-4 支持部材を用いて、実施例 24 に記載の操作に従って細孔コート処理複合部材を製造した。国際公報 WO 03/008011 A1 に記載の操作を用いて浸出物試験を行なった。

30

【0222】

各試料の 25 cm² 片を切り取り、計量された容積の DI (脱イオン) 水を含有する密閉容器内に単独で 16 時間放置した。次いで水試料を試験し、TOC 分析器を用いて全有機炭素 (TOC) を測定した。TOC 値は、バックグラウンド (DI 水) の TOC 値を引くことによって補正された。その結果を表 17 に示す。

【0223】

表 17: 異なる条件下で製造した EVAL コート処理複合部材からの抽出可能物の量

【表 17】

No.	コーティングの種類	沈降温度 (DI 水) (10 分)	洗浄温度 (DI 水) (10x2 分)	TOC $\mu\text{g}/\text{cm}^2$
1	ジメチルアセト アミドに溶かし た 2.5% EVAL	25 ⁰ C	Nil	6.93
2			25 ⁰ C	1.89
3			60 ⁰ C	1.34
4		60 ⁰ C	Nil	2.37
5			60 ⁰ C	0.76
6	DMSO/エタノール=70:30 (v/v)に溶かし た 2.5% EVAL	25 ⁰ C	25 ⁰ C	3.21
7			60 ⁰ C	2.9
8	DMSO/アセトン =60/40(v/v) に溶かし た 2.5% EVAL	25 ⁰ C	25 ⁰ C	5.9
9			60 ⁰ C	3.87

【0224】

これらの結果から、非常に低い浸出物濃度のEVALコート処理複合部材を製造出来ることが判る。

【0225】

実施例 28

この実施例は、EVAL試料のエチレン含有量がコート複合部材の湿潤性に及ぼす影響を例示する。

【0226】

多孔性ポリ(プロピレン)1545-4支持部材を用いて、実施例24に記載の操作に従って細孔コート処理複合部材を製造した。エチレン含量が27モル%のものと、エチレン含量が32モル%のものの2つのEVAL試料を用いた。ジメチルアセトアミドに溶かした2.5%EVAL溶液をコーティングに用いた。用いた操作は実施例24に記載のものと同一である。その結果を表18に示す。

【 0 2 2 7 】

表 1 8 : さまざまなエチレン含量の E V A L ゲルが複合部材の湿潤性に及ぼす影響
【表 1 8 】

EVAL 試料	沈降温度 (DI 水) (10 分)	洗浄温度 (DI 水) (10x2 分)	湿潤時間 (分)
エチレン含量 27 モル%	25 ⁰ C	25 ⁰ C	20
	60 ⁰ C	60 ⁰ C	3.5
エチレン含量 32 モル%	25 ⁰ C	25 ⁰ C	60
	60 ⁰ C	60 ⁰ C	20

10

20

【 0 2 2 8 】

この結果から、より高いビニルアルコール含量の E V A L ポリマーの使用によって、水に入れた場合により容易に湿潤化される複合部材が得られることを示す。

【 0 2 2 9 】

実施例 2 9

この実施例は、ゲルポリマー濃度の変化によって達成されるコーティングゲルの厚さの制御を例示する。

30

【 0 2 3 0 】

表 1 9 に示す特徴を有する P P 5 支持部材にさまざまな濃度の E V A L 及び S P E E K ゲルポリマーを用いて一連の複合部材を製造した。

【 0 2 3 1 】

表 1 9 : P P 5 支持部材の特徴

【表 19】

支持部材中の孔半径 r_o (m)	2.56E-07
支持部材の気孔率 e_o	0.85
支持部材の透過性 k_o (m ²)	6.98E-15
複合材料の厚さ (m)	1.23E-04
100 kPa におけるフラックス (kg/m ² h)	22,887
円筒形孔の算出数 (cm ⁻³)	3.35E+10
支持部材 1 cm ³ の質量 (g)	0.1365

10

【0232】

20

製造された各複合部材試料について、水フラックス、複合部材厚さ及び気孔率を測定し、下記の Hagen - Pouiseuille 式を用いて透過性から細孔径値を算出した。

【0233】

【数 12】

$$r_p = \left(\frac{8k}{\varepsilon} \right)^{0.5}$$

30

【0234】

ここで ε は気孔率である。支持部材中の円筒形細孔の数は、細孔の長さが支持材料厚さに等しいと仮定して、気孔率及び細孔半径から算出した。

【0235】

EVAL27 の部分比容積 $v_2 = 0.75 \text{ cm}^3 / \text{g}$ は、Durhcschlag 及び Zippe に従ってグループ寄与から算出した (Durhcschlag, H.; Zippe, P. 「有機化合物及びポリマーの部分容積の算出 (Calculation of the partial volume of organic compounds and polymers, Progress in Colloid and Polymer Science, vol. 94 (1994) 20-39)」。支持部材の細孔が沈降 EVAL によってコートされることで、細孔の数は変化せず、複合部材気孔率はコーティングによってコート容積だけ減少すると仮定されている。

40

【0236】

フラックスに及ぼすコーティング厚さの影響を、細孔半径及び気孔率の変化を通じてシミュレートし、これらのシミュレーションの結果を図 12 に示す。次いでこれらのシミュレーション結果を、図 13 に結果が示される一連の EVAL コート処理 PP5 複合部材によって得られた実験データと比較した。図 12 及び図 13 の比較から、20 wt-% コーティング溶液によって得られる約 $180 \text{ kg} / \text{m}^2 \text{ h}$ のフラックスには 180 nm の厚さのコートが必要となること、及び複合部材気孔率は 8 vol-% に減少することが示される。

50

【0237】

上述の特徴を達成するために必要な理論上の質量増加の計算を図14に示す。これらの計算から、180nmのコーティング厚さに対して必要な質量増加は容易に達成出来ないことが分かる。何故なら25wt-%溶液によって得られる質量増加は約155%しかないからである。これらの計算の結果は、コート形成を排除するものではなく、コートが多孔性又はゲル様である必要があることを示唆している。

【0238】

上述の計算に続き、水透過性を細孔内のEVAL32の平均ポリマー容積画分の関数として測定した。これらの測定の結果を図15に示す。得られたデータは、透過性の異なるポリマー容積画分の2つの異なる領域の存在を示唆する。典型的に、ゲルの透過性は次のタイプのポリマー容積画分のべき関数である。

【0239】

【数13】

$$k = A\phi^{-\nu}$$

【0240】

ここでAは数値パラメータであり、 ϕ はポリマー容積画分であり、 ν はべき等式の指数である。対数-対数目盛りにプロットされる場合、この等式は直線で表わされるはずであり、それは例えばKapaurらによる論文(Kapaur, V.; Charkoudian, J.; Kessler, S.B.; Anderson, J.L., 「多細孔性膜内に安定化されるヒドロゲルの流体力学透過性(Hydrodynamic permeability of hydrogels stabilized within porous membrane)」、Industrial and Engineering Chemistry Research, vol. 35(1996)3179-3185)、又はMica及びChildsによる論文(Mica, A.M.; Childs, R.F., 「ゲル及びゲル充填微細孔性膜の流体力学透過性の計算(Calculation of the hydrodynamic permeability of gels and gel-filled microporous membranes)」、Industrial and Engineering Chemistry Research, vol. 40(2001)1694-1705)に示されているとおりである。

【0241】

図15に示されるとおり、例えば約0.1未満などのより低いポリマー容積画分においては、支持部材の細孔における増加したポリマー質量(平均ポリマー容積画分)の影響は非常に小さい。これは低い値の指数(0.63)によって示される。しかし、平均ポリマー容積画分が0.1を超える場合、透過性の落下はより明白であり、指数は約8.5である。

【0242】

エチレン含有量のモル画分が異なる3つのEVALゲルポリマー(EVAL27及びEVAL44)によって同様の傾向が観察された。これら3つのゲルポリマーに対して得られた結果を図16に示す。図16に見られるとおり、不連続性のパターンは3つのポリマーすべてによって繰返されており、EVAL27及びEVAL32含有複合部材にはほとんど差がないのに対し、EVAL44を含有する複合部材の透過性は、特に細孔充填範囲において顕著に高くなっている。図15及び図16は、細孔コートから細孔充填への遷移があることを示す。コートから充填状態への転移に対するポリマー容積画分は、EVAL27及びEVAL32についてはほとんど同じであるが、EVAL44ではより高い値に移っている。

【0243】

他のゲルポリマーによっても同様の遷移が見られる。図6は、80モル-%スルホン化を有するスルホン化PEEK(SPEEK)によって得られた透過性データを示す。この

ポリマーの部分比容積を、EVALに対して行なった前述のものと類似の態様で算出し、SPEEK含有複合部材の透過性を図17に示す。SPEEKに対するグラフのコート部分の傾斜は、EVALポリマーのそれよりも高い。このことは、SPEEKに対する指数値が1.7であるのに対し、EVALの結果に対する値が0.63 - 0.66であることに反映されている。ポリマー容積画分の遷移値も、EVAL含有複合部材(0.12 - 0.14)に比べて低い値(0.068)に移っている。これらの違いは、帯電基(スルホン酸)の存在によってSPEEKの親水性がより高いことに帰するといえる。

【0244】

したがって、いくつかの実施態様においては、形成されるコーティングが密なポリマーではなく膨潤したもの又は多孔性であることが分かる。前述においてさまざまな濃度のEVAL及びSPEEKゲルポリマーによって実証したとおり、質量増加がより低い場合にはコーティングの厚さは質量増加とともに系統的に増加し、コーティングの厚さは制御可能であることが実証された。前述の結果はまた、いくつかの実施態様においては、特定の質量増加を超えるとコーティングの厚さは系統的に増加せず、代りに迅速な不連続の変化を起こして細孔充填処理複合部材をもたらすことを実証した。理論に束縛されることなく、この不連続性の原因は、低い質量増加における疎水性壁面の効果がより高い質量増加において分散力によって克服されるためであると考えられる。

【0245】

実施例30

この実施例は、強い酸官能性を有する本発明の非対称充填処理複合部材の製造を例示する。

【0246】

実施例に記載されたスルホン化ポリ(エーテル-エーテル-ケトン)(SPEEK)を用いた。溶媒としてN,N'-ジメチルホルムアミドを用いて、SPEEK溶液の20wt%溶液を製造した。ポリ(プロピレン)PP1545-4支持体を用いて非対称細孔充填処理材料を製造した。計量された支持部材の試料をポリ(エチレン)(PE)シートに置き、SPEEKの溶液を試料に適用した。その後試料を別のPEシートでコートし、このサンドイッチ状構造物にゴムローラを走らせて余分な溶液を除去した。膜の一方の側をコートするPEシートを取除き、膜の他の側を水に接触させて、膜の一方側において溶媒を交換してポリマーを沈降させた。この実施例に記載される方法と前述の一般的な方法との重要な相違点は、非対称のゲル充填を得るように膜を水に浸漬する方法にある。その結果得られた複合膜を水で入念に洗浄した。

【0247】

その結果得られた乾燥複合部材の質量増加は、76.2%であり、水フラックスは、100kPaにおいて $44.9 \pm 0.3 \text{ kg/m}^2 \text{ h}$ であった。組込まれた沈降ポリマーをエチジウムブロミドの希釈液で処理し、共焦点顕微鏡法によって調べた複合部材の断面における沈降ポリマーの分布を図19に示す。図面で認められるように、沈降ポリマーは殆どが、支持部材の水に接触した側に層として生成している。その結果得られた複合部材による塩フラックス及び塩除去率(複合部材の沈降ポリマー側が供給溶液に面する)(300ppm NaCl)を表20に示す。

【0248】

表20: 非対称ゲル充填処理SPEEK-複合部材に関するデータ

10

20

30

40

【表 20】

圧力 (kPa)	フラックス (NaCl) (Kg/m ² h)	塩除去率 (%)
100	43.7±0.3	34.5
200	85.1±0.3	35.6
300	117.7±0.5	38.6
400	150.9±0.5	35.1
500	179.6±0.6	33.3

10

【0249】

非対称充填処理複合部材の断面の共焦点顕微鏡写真を図19に示す。

【0250】

実施例31

この実施例は、更に帯電させたポリマーとEVALの共沈によって正に帯電したコート処理複合部材を製造することを記載する。

【0251】

EVAL(27モル%エチレン含有量)をN,N-ジメチルアセトアミドに70℃で一晩溶解することによって2.5wt-%溶液を製造した。10gの2.5wt-%EVALに1.5385gのDADMAC及び0.195gのTRIMを加えた。(TRIMは架橋剤として機能する。)1wt-%IRGACUREを光反応開始剤として溶液に導入した。微細孔性ポリ(プロピレン)支持部材をポリエチレンシートの上に置いた。その後EVAL溶液をその上に均一に塗布した。その後基体を別のポリエチレンシートでコートし、このサンドイッチ状構造物を2つのゴムローラの間に通してポリマー溶液を細孔に押し込み、余分な溶液を除去した。試料を密封し、溶媒をまったく蒸発させることなく、UVランプの下で365nmにて1分間照射した。次いで試料を30分間水で処理してEVAL及び重合DADMACを共沈させ、フレーム付けし、オープン中で50℃にて30分間乾燥し、計量して質量増加を推定評価した。水フラックス測定のために試料を再び湿潤化した。

20

30

【0252】

支持部材は、この処理において元の重量の20.1±0.2%を得た。複合部材は即時に湿潤可能(30秒未満)であり、示した水フラックスは100kPaにおいて9,600±100kg/m²hrであった。

【0253】

複合部材の電荷密度を量的に推定評価するために、「実験の部」に記載したように負に帯電した染料であるメタニルイエローを用いた。膜は、7ml/分の流速において21.6mg/mlのメタニルイエロー染料結合容量を示した。複合部材は染料を吸着してオレンジ色になった。

40

【0254】

実施例32

この実施例は、更に帯電させたポリマーとEVALの共沈によって正に帯電したコート処理複合剤を製造することを記載する。

【0255】

EVAL(27モル%エチレン含有量)をN,N-ジメチルアセトアミドに70℃で一晩溶解することによって2.5wt-%溶液を製造した。10gの2.5wt-%EVALに0.8gのDADMAC及び0.125gのTRIMを加えた。TRIMは架橋剤として用いた。1wt-%IRGACUREを光反応開始剤として溶液に導入した。ポリマー溶液を密閉した小さな容器に入れて、UVランプの下で365nmにて45秒間照射した

50

。微細孔性ポリ（プロピレン）支持部材をポリエチレンシートの上に置いた。その後、予め照射されたEVAL溶液をその上に均一に塗布した。その後基体を別のポリエチレンシートでコートし、このサンドイッチ状構造物を二つのゴムローラの間を走らせてポリマー溶液を細孔に押し込み、余分な溶液を除去した。次いで試料を取出し、脱イオン水に30分間浸漬して多細孔性基体内のポリマーを沈降させ、未反応の化学物質を複合部材外に拡散させた。次いで試料をフレーム付けし、オープン中で50℃にて30分間乾燥し、計量して質量増加を推定評価し、水フラックス測定のために再び湿潤化した。

【0256】

支持部材は、この処理において元の重量より $19.5 \pm 0.2\%$ 増加した。複合部材は、即時湿潤可能（30秒未満）であり、示した水フラックスは 100 kPa におよび $14,800 \pm 150\text{ kg/m}^2\text{ hr}$ であった。

【0257】

実施例33

この実施例は、修飾EVALを含む帯電したコート処理複合部材の製造を記載する。

【0258】

N,N-ジメチルアセトアミド中のEVAL（27モル%エチレン含有量）の5wt-%溶液を70℃にて一晩で製造した。40gの5wt-%EVALに0.53gのアクロレイン及び1mlの濃塩酸を加え、室温で2時間反応させた。その後ポリマー混合物を水中で沈降させ、水で洗浄し、フィルタ紙で乾燥し、次いで5時間風乾した。官能化EVALをDMAcに再溶解して8wt-%溶液を形成した。

【0259】

修飾EVAL中に二重結合が存在すること、及びそれが光硬化性であることを確認するために、試料が光反応開始剤の存在とともに照射される場合に架橋出来るかどうかを知るために試験した。この試験をするために、1gの8wt-%修飾EVALを0.001gのIRGACUREと組合せた。ポリマー溶液を密閉した小さなガラス瓶に入れ、UVランプの下で365nmにて5分間照射した。透明なゲルが得られ、アクロレインの処理によってEVALが修飾されたことが示された。

【0260】

修飾EVALの溶液を異なる帯電モノマー及び光反応開始剤と混合して、支持基体に導入した。ケースA：0.2gのジアリルジメチルアンモニウムクロリド（DADMAC）を2.5gの2.5wt-%官能化EVAL溶液に加えた。ケースB：0.17gの2-アクリルアミド-2-メチル-1-プロパンスルホン酸（AMS）を修飾EVAL溶液に加えた。ケースC：0.15gのアクリル酸（AA）を修飾EVAL溶液に加えた。ケースD、0.17gの3（メタクリロイルアミノ）プロピルトリメチルアンモニウムクロリド（MAPTAC）を修飾EVAL溶液に加えた。各ケースにおいて、1wt-%IRGACUREを光反応開始剤として溶液に導入した。

【0261】

ポリプロピレン基体を2枚のポリエチレンシートの上に置き、各ケースにおいて前述のポリマー溶液を適用した。次いで試料を2つのゴムローラの間を走らせて溶液を試料の細孔に押し込み、余分な溶液を除去した。試料を密封し、溶媒をまったく蒸発させることなく、UVランプの下で365nmにて照射した。1分間の照射の後、試料を取出して脱イオン水に30分間浸漬することによって未反応の化学物質を複合部材の外に拡散させた。複合部材試料を組立て、オープン中で50℃にて30分間乾燥し、その重量を記録した。実験部分に記載したとおり、乾燥試料を水中で再び湿潤化し、 100 kPa 適用圧力にてそのフラックスを測定した。

【0262】

ケースA、B、C及びDにおいて製造された複合部材に対する質量増加及びフラックスを表21に示す。

【0263】

表21： 帯電コート複合部材の性能

10

20

30

40

50

【表 2 1】

膜	質量増加 (%)	乾燥および再湿潤後の水フ ラックス (kg/m ² /hr)	湿潤時間 (分)
A	15.5±0.2	16,500±200	1.0
B		17,200±220	0.5
C		16,800±210	1.0
D		16,900±200	1.0

10

【0264】

実施例 3 4

20

この実施例は、共有結合で修飾された E V A L を含む帯電したコート処理複合部材の製造を記載する。

【0265】

前述の実施例 3 3 に記載したとおり、E V A L をアクロレインで化学的に修飾した。官能化 E V A L を D M A c に溶解して 2 . 5 w t - % 溶液を形成した。その後、帯電基を含有する一連の異なるモノマーを 2 . 5 g の官能化 E V A L 溶液に加えた。ケース A : 0 . 2 g のジアリルジメチルアンモニウムクロリド (D A D M A C) を加え、ケース B : 0 . 1 1 g の 2 - アクリルアミド - 2 - メチル - 1 - プロパンスルホン酸 (A M S) を加え、ケース C : 0 . 1 5 g のアクリル酸 (A A) を加え、ケース D : 0 . 1 7 g の 3 (メタクリロイルアミノ) プロピルトリメチルアンモニウムクロリド (M A P T A C) を加えた。1 w - % I R G A C U R E を光反応開始剤として溶液に導入した。ポリマー溶液の各々を密閉した小さなガラス瓶に入れ、UV ランプの下で 3 6 5 n m にて 4 5 秒間照射した。ポリプロピレン基体を 2 枚のポリエチレンシートの間に置き、前述の予め照射したポリマー溶液を適用した。次いで試料を 2 つのゴムローラの間を走らせて溶液を試料の細孔に押し込み、余分な溶液を除去した。次いで試料を取出して脱イオン水に 3 0 分間浸漬することによって、微細孔性基体の内側のポリマー溶液を沈降させ、未反応の化学物質を複合部材の外に拡散させた。その後、複合部材試料をフレーム付けし、オープン中で 5 0 にて 3 0 分間乾燥し、その重量を記録した。「実験の部」に記載したとおり、乾燥試料を水中で再び湿潤化し、1 0 0 k P a 適用圧力にてそのフラックスを測定した。

30

【0266】

40

膜 A、B、C 及び D の各々に対して製造された正帯電複合部材に対する質量増加及びフラックスを表 2 2 に示す。

【0267】

表 2 2 : 単層帯電コート処理複合部材の性能

【表 2 2】

膜	質量増加 (%)	乾燥及び再湿潤後の水フラ ックス (kg/m ² /hr)	湿潤時間 (分)
A	15.9±0.2	13,500±200	1.0
B		17,100±120	3.0
C		17,500±210	1.5
D		17,200±200	1.0

10

【 0 2 6 8 】

実施例 3 5

この実施例は、支持部材にコーティングを形成するための、EVALとDADMACから形成された正に帯電した架橋ポリマーとの共沈、及びEVALの不存在下ではコーティングが形成されない態様を例示する。

【 0 2 6 9 】

ポリ(ビニルアルコール-コ-エチレン)(EVAL)(27モル%エチレン含有量)をN,N-ジメチルアセトアミド(DMAC)に70 で一晩溶解することによって2.5wt-%溶液を製造した。微細孔性ポリ(プロピレン)支持部材をポリエチレンシート上に置く。ジアリルジメチルアンモニウムクロリド(DADMAC)をEVAL溶液に加えて、架橋剤トリメチロールプロパントリアクリル酸(TRIM)(DADMACに比較して10モル%)及び反応開始剤とともに、2.85wt-%の濃度を得た。この溶液を支持部材上に均一に塗布した。その後基体をポリエチレンシートでコートし、このサンドイッチ状構造物を二つのゴムローラの間に走らせてポリマー溶液を細孔に押込み、余分な溶液を除去した。充填された基体を次いでUV反応器中で5分間照射し、水槽中に10分間浸漬してポリマーを共沈させた。この膜は22.2%というかなりの質量増加及び22,605kg/m²hのフラックスを有するものであった。乾燥膜は迅速に湿潤化された。

20

【 0 2 7 0 】

これとは別に、DMAC中の2.85wt-%のDADMACと、DADMACに対して10モル%のTRIMと、反応開始剤とを含むがEVALは含まないモノマー溶液を用いて、同様の方法を行なった。同じ長さの時間の照射後、充填された基体を水に浸漬してポリマーを沈降させた。EVALなしで得られたこの膜は2%未満の質量増加を示し、室温にて非湿潤性であった。その水フラックスは100kPaにおいて24,500kg/m²hであり、最初の膜と同じであった。

30

【 0 2 7 1 】

この結果から、EVALの存在下での架橋DADMACの共沈によってコート膜の形成がもたらされることが判る。EVALの不在下ではコーティング層は形成されない。

【 0 2 7 2 】

比較例 1

米国特許第5,084,173号に記載の蒸発操作によって、EVALコートMF膜を製造した。ポリ(エチレン-コ-ビニルアルコール)(EVAL)(27モル%エチレン含有量)をN,N-ジメチルアセトアミドに70 で一晩溶解することによって2.5wt-%溶液を製造した。次いで微細孔性ポリ(プロピレン)支持部材をポリエチレンシート上に置き、EVAL溶液をその上に均一に塗布した。その後基体を別のポリエチレンシートでコートし、このサンドイッチ状構造物を二つのゴムローラの間に走らせてポリマー溶液を細孔に押込み、余分な溶液を除去した。充填された基体をフレーム付けし、オープン中で60 にて2時間乾燥した。得られたコート膜を、質量増加、水フラックス、臨界フラックス及び湿潤性によって特性化した(表23)。表で認められるように、得られた膜は水で湿潤化出来なかった。膜を通過する水フラックスを測定するために、アセトン

40

50

用いて膜を湿潤化しなければならなかった。

【0273】

これに対して、表23に見られるとおり、水性媒体における沈降により形成されたEVALコート層を有する多細孔性膜は、広範な乾燥の後でも水で容易に湿潤化された。沈降膜に対しても、蒸発膜に対して前述したものと同一操作を続けたが、充填基体は乾燥する代わりに水槽に30分間垂直に浸漬してEVALを沈降させた。

【0274】

表23： 沈降及び蒸発経路によって得られたEVAL - コート膜の性能

【表23】

方法	質量増加 (%)	100kPaにお ける水フラッ クス (kg/m ² hr)	臨界フラッ クス (kg/m ² hr)	湿潤性 (秒)
A: 沈降経路による EVAL コーティング	16.5±0.1	16,500±100	39.0	3.0
B: 蒸発経路による EVAL コーティング	16.7±0.1	16,700±100*	24.0	非湿潤性

*この測定のためにアセトンで膜を予め湿潤化した

【0275】

臨界フラックス測定は、ベントナイトを汚染物質として、クロスフロー (cross-flow) セルを用いて行なわれた。臨界フラックスの値が高いほど膜の性能が良い。

【0276】

なお、2つの経路によって製造された膜の質量増加 (組込まれたEVALの量) 及び水フラックスは実質的に同じである。それらは湿潤性及びファウリング傾向 (臨界フラックス) のみが異なっている。

【0277】

比較例2

この比較例は、沈降又は蒸発によって製造された中性コート膜を比較する。

【0278】

ポリ (ビニルアルコール - コ - エチレン) (EVAL) (27モル%エチレン含量) をN, N - ジメチルアセトアミドに70 で一晩溶解することによって2.5wt-%溶液を製造した。微細孔性ポリ (プロピレン) 支持部材をポリエチレンシート上に置いた。その後EVAL溶液をその上に均一に塗布した。その後基体を別のポリエチレンシートでコートし、このサンドイッチ状構造物を二つのゴムローラの間を走らせてポリマー溶液を細孔に押込み、余分な溶液を除去した。次いで、充填された基体を二つの態様的一方で処理した。一方の方法においては、充填された基体を水槽に10分間浸漬してポリマーを沈降させた。その後複合部材を組立てて室温で乾燥し、次いでオープン中で50 にて30分間乾燥した。代替的には、充填された基体からライナーを取除き、組フレーム付けしてオープン中で60 にて2時間乾燥した。

【0279】

沈降経路から得られた複合部材は室温にて5分間で湿潤可能であり、示した質量増加は15.5±0.1%であり、水フラックスは100kPaにおいて16,500±100kg/m²hrであり、臨界フラックスは39kg/m²hであった。複合部材のESEM画像を図21(A)に示す。

【0280】

蒸発経路によって得られた膜は室温にて水で湿潤可能ではなかった。その質量増加は、16.5±0.1%であり、試料をアセトンで予め湿潤化した後の水フラックスは100kPaにおいて16,700±100kg/m²hrであり、臨界フラックスは24kg

/m²hであった。複合部材のESEM画像を図21(B)に示す。図21(A)及び図21(B)に見られるとおり、沈降経路及び蒸発経路によって製造されたコート膜は、ベース基体膜と類似の形態学的多細孔性構造を有し、コーティングが生成したことを示す。

【0281】

化学分析のための電子分光法(ESCA)としても知られるX線光電子分光法(XPS)を用いて、膜の表面化学分析を行なった。これは表面感受性技術であり、試料表面の最も外側の30Åから100Åの元素組成及び化学結合情報を提供出来る。Kratos Axis UltraにおいてESCAスペクトルが得られた。これらの分析の結果を表24に示す。表24には、5wt%EVALを含む複合部材に対して行なわれた類似の測定値も示している。

【0282】

表24 E VAL膜表面のESCA分析

【表24】

方法	酸素含有量, %		炭素含有量, %	
	組織化面*	フラット面	組織化面	フラット面
沈降経路による2.5wt%EVALコーティング	13	11	87	89
蒸発経路による2.5wt%EVALコーティング	5.3	3.9	95	96
沈降経路による5.0wt%EVALコーティング	17	17	83	83
蒸発経路による5.0wt%EVALコーティング	9.6	6.9	90	93

*基体は二つの面を有する：一つの組織化面及び一つのフラット面である。

【0283】

表24に示される結果は、EVAL膜の表面における酸素含有量は、膜が形成された方法に依存することを示す。本発明の沈降経路によって得られた膜は、蒸発経路によって製造された膜に比べて顕著に高い酸素含有量を示した。理論に束縛されることを希求することなく、蒸発経路によって製造された膜が、非湿潤性であるのに対し、蒸発によって製造された膜の酸素含有量が高められたことによってこれらの膜は即時に湿潤可能になったと考えられる。ベントナイト懸濁液のクロスフロー微細ろ過における2つの異なるタイプの膜の臨界フラックスもかなり異なり、蒸発膜は、24kg/m²hであったのに比べ、蒸発によって製造された膜は39kg/m²hというかなり高い臨界フラックス(ベントナイト)値を有した。

【0284】

比較例3

この比較例は、沈降又は蒸発経路のいずれかによって形成されたコート膜の性能に対する基体の性質の影響を示す。

【0285】

前述の比較例2に記載したとおりに膜を製造した。基体としてPP、PTFE、PE954-8B及びPE690-6Aを用いた。エチレン含量27モル%のEVALの試料を用いた。EVALをN,N-ジメチルアセトアミドに70で一晩溶解することによって2.5wt-%溶液を製造した。

【0286】

得られた膜の湿潤性、質量増加及び100kPaにおける水フラックスを試験した。表25に実験データを示す。表のデータに見られるとおり、溶媒蒸発法は非常に高い荷重の

EVAL が用いられた一つの場合においてのみ有効である。これは高い質量増加の影響によるものであるといえる。EVAL 沈降経路はすべての場合において優れた湿潤特性を有する多細孔性材料をもたらす。

【0287】

表 25 蒸発経路によって得られた複合部材特性に及ぼす基体の性質の影響

【表 25】

基体	方法	質量増加 (%)	100 kPa における水フラックス (kg/m ² hr)	室温における湿潤性 (分)
PP	蒸発	15.5±0.1	17,700±100	非湿潤性
	沈降	17.5±0.1	16,500±100	即時
PTFE	蒸発	11.2±0.1	740±10	35
	沈降	16.4±0.2	1,540±20	0.2
PE 954-8B	蒸発	58.5±0.5	110±5	即時
	沈降	62.9±0.1	850±10	即時
PE 690-6A	蒸発	14.3±0.1	22,000±200	非湿潤性
	沈降	13.9±0.1	15,800±120	0.15

10

【0288】

比較例 4

この例は、沈降又は蒸発経路のいずれかによって得られたコート複合部材の特性に及ぼす EVAL 溶液濃度の影響を記載する。

【0289】

比較例 1 に記載したとおりに沈降及び蒸発経路によって複合部材を製造した。エチレン含有量 27 モル% の EVAL を用いた。EVAL を N, N - ジメチルアセトアミドに 70 で一晩溶解することによって、2.0 wt - % から 20.0 wt - % までの変動濃度を有する EVAL 溶液を製造した。

【0290】

得られた複合部材の湿潤性、質量増加及び 100 kPa における水フラックスを試験した。表 26 に実験データを示す。

30

【0291】

表 26 : 沈降経路によって製造された複合部材の特性に及ぼす EVAL 溶液の濃度の影響

【表 2 6】

EVAL 濃度(%)	経路	質量増加 (%)	水フラックス (kg/m ² hr)	湿潤性 (25°C) (秒)
2.0	沈降	11	24,600±200	15
	蒸発	13	22,400±200	非湿潤性
2.5	沈降	18	23,600±150	3
	蒸発	19	22,200±200	非湿潤性
5.0	沈降	36	16,700±130	1
	蒸発	29	22,700±200	非湿潤性
7.5	沈降	50	10,600±100	1
	蒸発	50	20,900±200	非湿潤性
10	沈降	70	6,400±50	1
	蒸発	71	17,700±150	3600
12.5	沈降	139	2,730±30	1
	蒸発	124	7,300±60	1200
15	沈降	160	900±10	1
	蒸発	164	5,800±50	900
20	沈降	229	8±0.1	1
	蒸発*	431	0.12±0.1	-

*この膜は透明であった。光散乱がないこと及び低いフラックスから、この膜は連続的なゲル充填の性質を有することが示される。

【0292】

このデータから、沈降経路を用いて作成した膜はより親水性が高く、水に浸漬すると容易に湿潤化されることが分かる。

【0293】

この明細書において引用されたすべての出版物、特許及び特許出願は、各個々の出版物、特許又は特許出願が引用により一体化・合体されることを特定的かつ個別に示されたのと同様に、ここに引用により一体化・合体される。あらゆる出版物の引用は提出日前のその開示に対するものであって、本発明が先行発明によってこうした出版物に先立つ権利を与えられないことの容認であると解釈されるべきではない。

【0294】

理解を明瞭にする目的のために上述の発明を例示及び実施例によっていくらか詳細に説明したが、本発明の教示に照らして添付の請求項の趣旨又は範囲から逸脱することなく特定の変更及び修正が加えられてもよいことは、通常の当業者に容易に分かることである。

【0295】

なお、この明細書及び添付の請求項において用いられる単数形“a”、“an”及び“the”は、文脈によってそうでないことが明瞭に規定されない限り、複数形の参照を含む。そうでないことが定義されない限り、ここに用いられるすべての技術用語及び科学用語は、本発明が属する技術分野の通常の当業者に一般的に理解されるものと同じ意味を有する。

【0296】

関連出願に対する相互参照

本出願は、参照により本明細書に合体される、2004年8月13日に出願された米国仮特許出願第60/601,119号の利益・恩恵を請求するものである。

10

【図面の簡単な説明】

【0297】

【図1】支持部材として中空繊維を含む本発明の複合部材を試験するために用いる実験用セルの写真を示す図である。

【図2】スルホン化ポリ(2,6-フェニレン-p-オキシド)(SPPO)ゲルポリマーを含む細孔充填処理複合部材のESEM画像を示す図である。

【図3】スルホン化ポリ(2,6-フェニレン-p-オキシド)(SPPO)ゲルポリマーを含む複合部材の断面における硫黄のEDX分析を示す図である。

【図4】スルホン化ポリ(2,6-フェニレン-p-オキシド)(SPPO)ゲルポリマーを含む複合部材の蛍光共焦点顕微鏡写真を示す図である。

20

【図5】スルホン化ポリ(2,6-フェニレン-p-オキシド)(SPPO)ゲルポリマーを含む複合部材に対する、フラックス及び塩除去率(300ppm NaCl、300ppm Na₂SO₄及び300ppm MgCl₂)の関係を示すグラフである。

【図6】スルホン化ポリ(2,6-フェニレン-p-オキシド)(SPPO)ゲルポリマーを含む複合部材に対する、フラックス及び塩除去率の関係を示すグラフである。図6AはカチオンCa²⁺、Mg²⁺、K⁺及びNa⁺に対する除去率の結果を示す図であり、図6BはアニオンSO₄²⁻、Cl⁻、F⁻及びNO₃⁻に対する除去率の結果を示す図である。

【図7】スルホン化ポリ(2,6-フェニレン-p-オキシド)(SPPO)ゲルポリマーを含む複合部材の、時間に対する安定性を示すグラフであって、複合部材は次の処理を受けている。1)処理なし、2)0.01NのNaOH溶液に15時間、3)0.1NのNaOH溶液に15時間、4)1.0NのNaOH溶液に15時間、5)0.01NのHCl溶液に15時間、6)塩基及び酸処理の両方。

30

【図8】スルホン化ポリ(エーテル-エーテル-ケトン)(SPEEK)ゲルポリマーを含む複合部材を用いたフミン酸の分離の結果を示すグラフである。

【図9】スルホン化ポリ(エーテル-エーテル-ケトン)ゲルポリマーを含有する複合部材を通過する透過液中のリゾチームの濃度の、透過液の容積に対するプロットを示すグラフである。

【図10】AMP S / N t B A mコ-ゲルポリマーを含有する複合部材を通る水フラックスを、適用される圧力の関数として示すグラフである。

40

【図11】沈降したGMA / N V F / N t B A mゲルコポリマーを含む複合部材に対する、圧力の関数としての水フラックスを示すグラフである。

【図12】100kPaにおけるフラックスに対するコーティング層の厚さの理論上の影響を示すグラフである。

【図13】100kPaにおけるフラックスに対するEVAL濃度の影響を示すグラフである。

【図14】コーティング層の厚さに対する質量増加の理論上の影響を示すグラフである。

【図15】異なるポリマー容積画分におけるEVAL含有複合部材の透過性を示すグラフである。

【図16】異なるポリマー容積画分におけるEVAL 27、EVAL 32及びEVAL 4

50

4 含有複合部材の透過性を示すグラフである。

【図 1 7】異なるポリマー容積画分における S P E E K 含有複合部材の透過性を示すグラフである。

【図 1 8】臨界フラックス測定を行なうために用いられた装置を示す図である。

【図 1 9】スルホン化ポリ（エーテル - エーテル - ケトン）ゲルを含む非対称充填複合部材の断面の共焦点顕微鏡写真を示す図である。

【図 2 0】（ A ）沈降及び（ B ）蒸発によって製造された E V A L ゲルポリマーフィルムの E S E M 画像を示す図である。

【図 2 1】（ A ）沈降及び（ B ）蒸発によって製造された E V A L ゲルポリマーを含む細孔コート複合部材の E S E M 画像を示す図である。

10

【図 1】

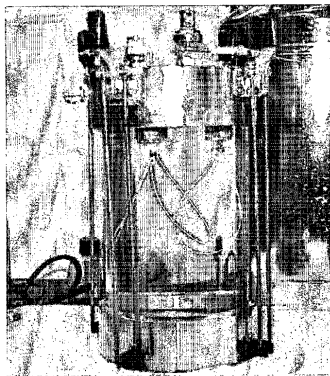


FIG. 1

【図 2】

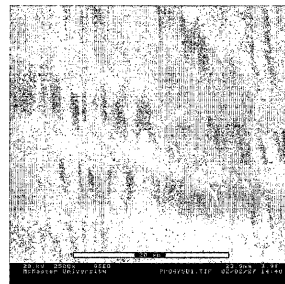


FIG. 2

【図 3】

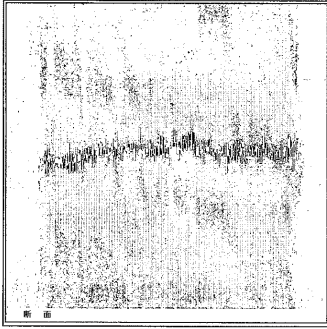


FIG. 3

【図 4】

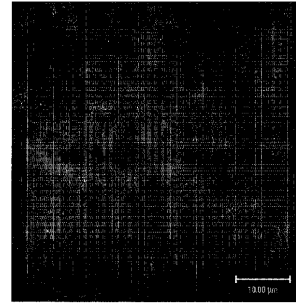


FIG. 4

【図 5】

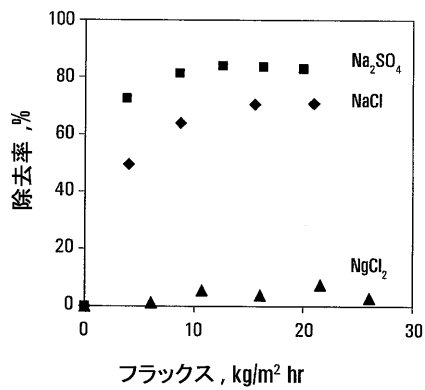


FIG. 5

【図 6】

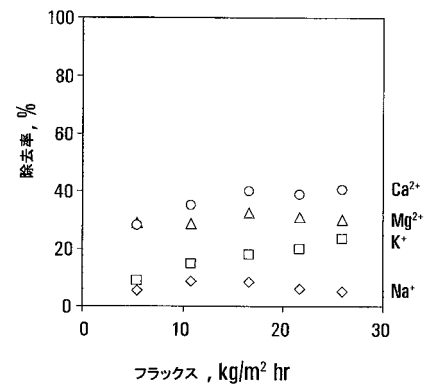


FIG. 6A

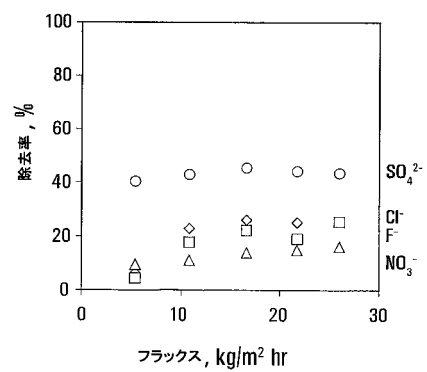


FIG. 6B

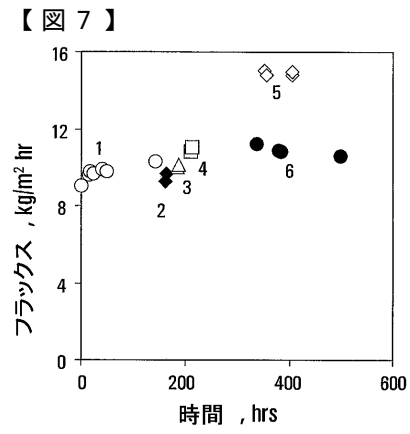


FIG. 7

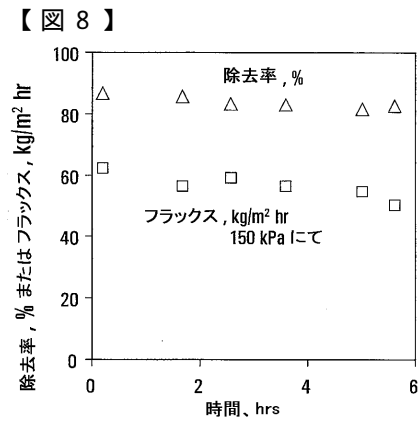


FIG. 8

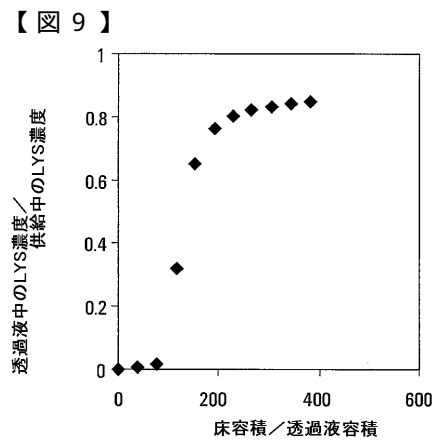


FIG. 9

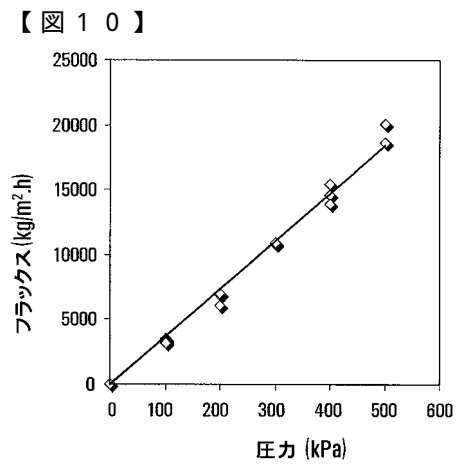


FIG. 10

【図 1 1】

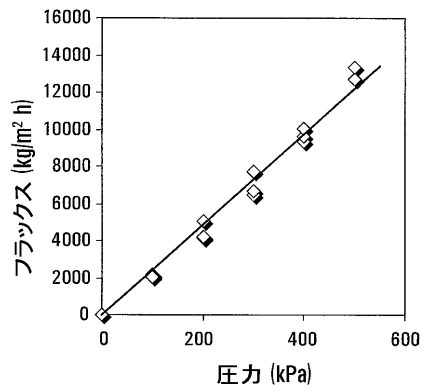


FIG. 11

【図 1 2】

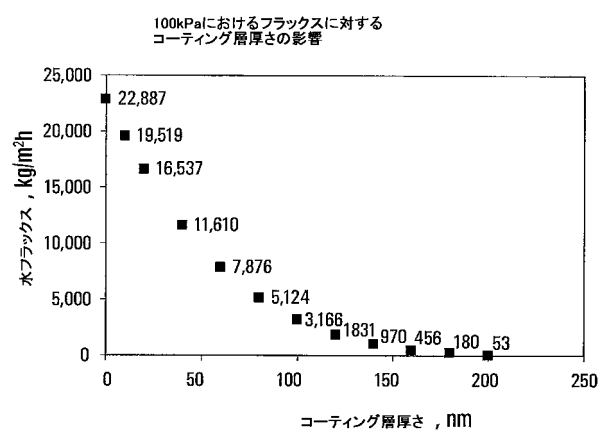


FIG. 12

【図 1 3】

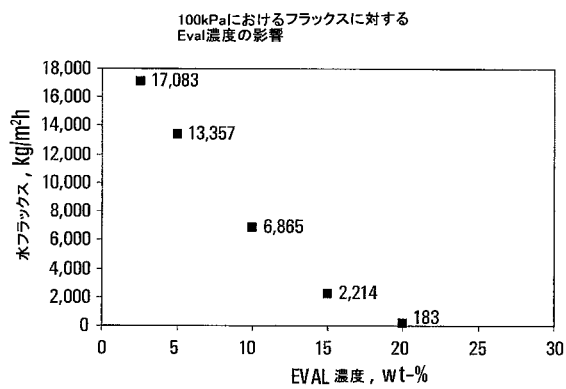


FIG. 13

【図 1 4】

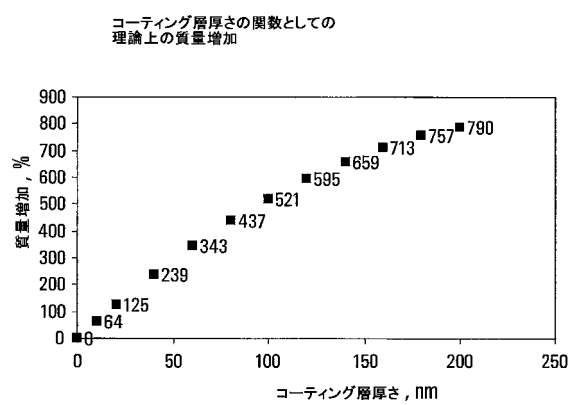


FIG. 14

【図 15】

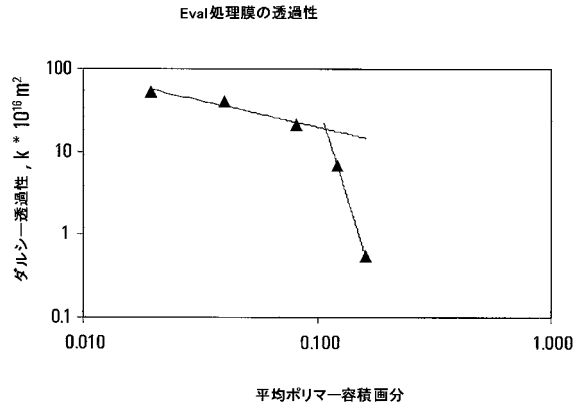


FIG. 15

【図 16】

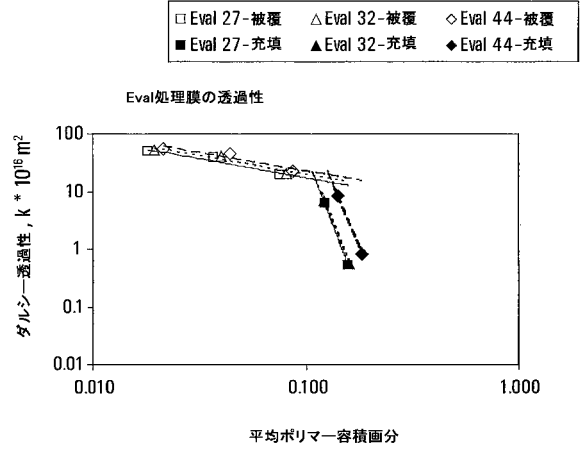


FIG. 16

【図 17】

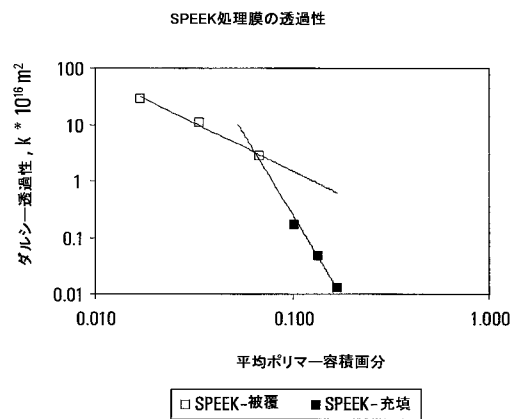


FIG. 17

【図 18】

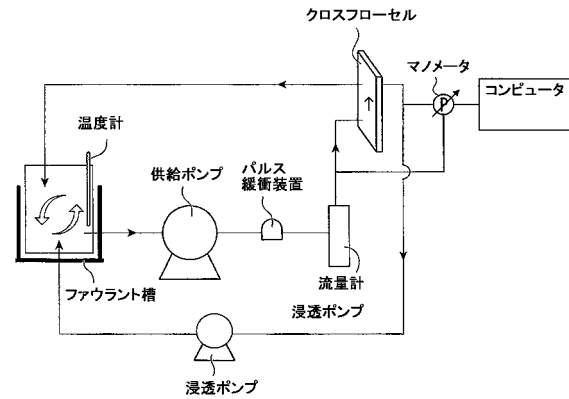


FIG. 18

【図 19】

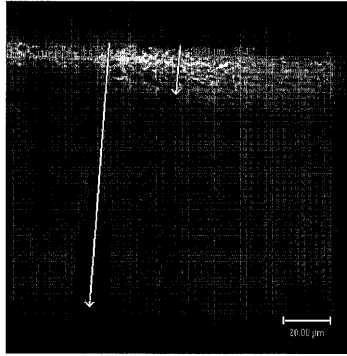


FIG. 19

【図 20 A】

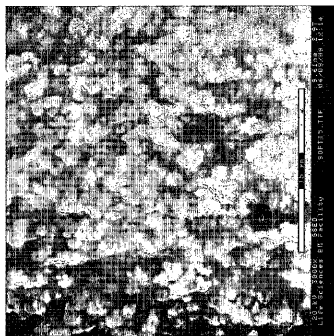


FIG. 20A

【図 21 B】

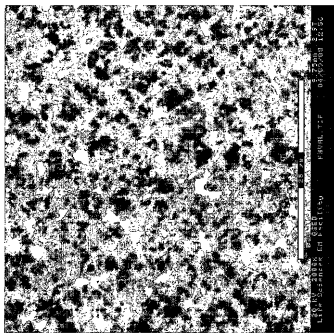


FIG. 21B

【図 20 B】

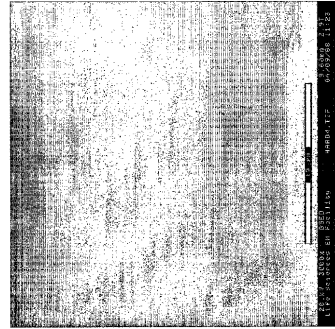


FIG. 20B

【図 21 A】

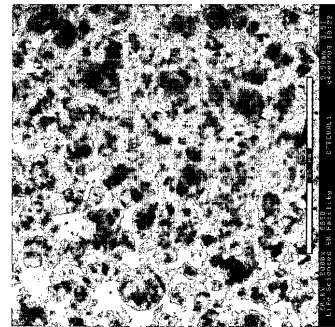


FIG. 21A

フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

B 0 1 D	71/08	(2006.01)	B 0 1 D	71/08	
B 0 1 D	71/12	(2006.01)	B 0 1 D	71/12	
B 0 1 D	71/16	(2006.01)	B 0 1 D	71/16	
B 0 1 D	71/18	(2006.01)	B 0 1 D	71/18	
B 0 1 D	71/22	(2006.01)	B 0 1 D	71/22	
B 0 1 D	71/26	(2006.01)	B 0 1 D	71/26	
B 0 1 D	71/28	(2006.01)	B 0 1 D	71/28	
B 0 1 D	71/38	(2006.01)	B 0 1 D	71/38	
B 0 1 D	71/40	(2006.01)	B 0 1 D	71/40	
B 0 1 D	71/44	(2006.01)	B 0 1 D	71/44	
B 0 1 D	71/48	(2006.01)	B 0 1 D	71/48	
B 0 1 D	71/52	(2006.01)	B 0 1 D	71/52	
B 0 1 D	71/56	(2006.01)	B 0 1 D	71/56	
B 0 1 D	71/68	(2006.01)	B 0 1 D	71/68	
B 0 1 D	71/82	(2006.01)	B 0 1 D	71/82	5 0 0
B 0 1 J	39/18	(2006.01)	B 0 1 J	39/18	
B 0 1 J	39/20	(2006.01)	B 0 1 J	39/20	F
B 0 1 J	41/12	(2006.01)	B 0 1 J	39/20	G
B 0 1 J	41/14	(2006.01)	B 0 1 J	41/12	A
B 0 1 J	47/12	(2006.01)	B 0 1 J	41/14	B
C 0 2 F	1/44	(2006.01)	B 0 1 J	41/14	C
C 0 8 J	7/04	(2006.01)	B 0 1 J	47/12	C
			B 0 1 J	47/12	D
			C 0 2 F	1/44	H
			C 0 8 J	7/04	C E S Z

(72)発明者 コムコヴァ・エレナ・エヌ

カナダ国 エル8エス 4ピイ4 オンタリオ ハミルトン ユニット42 メイン・ストリート
・ウエスト1967

(72)発明者 ゴウ・ジンシェン

カナダ国 ケイ8エス 1ジイ8 オンタリオ ハミルトン アpartment219 メイン・ス
トリート・ウエスト1714

(72)発明者 ミカ・アリクジャ・エム

カナダ国 エル8エス 4イー3 オンタリオ ハミルトン プロディク・ストリート25

(72)発明者 デイ・タパン・ケイ

インド国 400094ムンバイ アヌシャクティナガ サバリギリ54

合議体

審判長 真々田 忠博

審判官 豊永 茂弘

審判官 松本 貢

(56)参考文献 特開5 - 310990 (JP, A)

特2000 - 61275 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B01D 61/00-71/82

C02F 1/44, B01D 53/22