(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第4689790号
(P4689790)

(45)発行日　平成23年5月25日(2011.5.25)　(24)登録日　平成23年2月25日(2011.2.25)

(51)Int.Cl.		F I		
B01D 71/68	(2006.01)	B01D	71/68	
B01D 61/14	(2006.01)	B01D	61/14	
B01D 69/00	(2006.01)	B01D	69/00	
B29C 41/28	(2006.01)	B29C	41/28	
C08J 5/18	(2006.01)	C08J	5/18	CEZ

請求項の数 35　(全 19 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2000-133476 (P2000-133476)
(22)出願日　平成12年5月2日 (2000.5.2)
(65)公開番号　特開2001-310117 (P2001-310117A)
(43)公開日　平成13年11月6日 (2001.11.6)
審査請求日　平成19年4月27日 (2007.4.27)

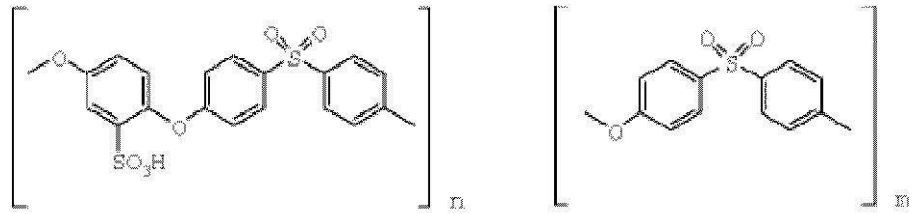
(73)特許権者　596064112
ポール・コーポレーション
Ｐａｌｌ　Ｃｏｒｐｏｒａｔｉｏｎ
アメリカ合衆国，　ニューヨーク州　１１０５０，　ポート　ワシントン，　ハーバー　パーク　ドライヴ　２５
(74)代理人　100094318
弁理士　山田　行一
(74)代理人　100123995
弁理士　野田　雅一
(74)代理人　100107456
弁理士　池田　成人

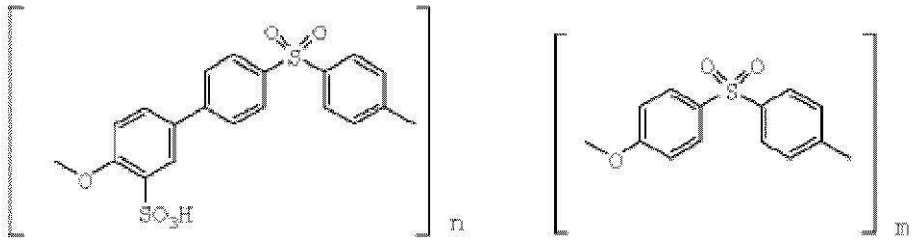
最終頁に続く

(54)【発明の名称】アニオンコポリマーブレンドの内部親水性膜

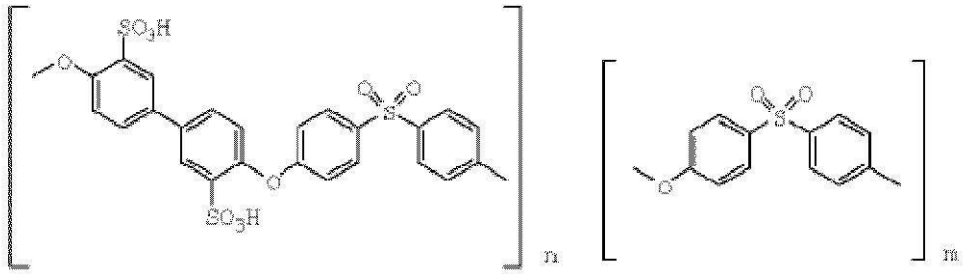
(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、またはポリアリールスルホンの構成単位を含んでいるスルホン化コポリマー、スルホンポリマー、非溶媒、および溶媒を含む、溶液または懸濁液から流延された、内部親水性一体化膜であって、
膜が、第１表面と第２表面をもち、それぞれの表面が孔をもっており、また、この膜が、第１表面と第２表面との間に多孔性支持構造をもち、この多孔性支持構造が、第１表面と第２表面の孔の間にある流通路の網目状ネットワークを含んでおり、
膜が非対称的であり、
第２表面の孔が、第１表面にある孔よりも、少なくとも５倍大きく、
多孔性支持構造の流通路が、第１表面から第２表面に向かって次第にその直径が大きくなる膜。
【請求項２】
スルホンポリマーが、ポリスルホン、ポリエーテルスルホンおよびポリアリールスルホンからなる群から選択される請求項１記載の膜。
【請求項３】
スルホンポリマーが、ポリエーテルスルホンである請求項１記載の膜。
【請求項４】
スルホン化コポリマーが、ポリエーテルスルホンの構成単位を含んでいる請求項１記載の膜。

【請求項５】
スルホン化コポリマーが、次のコポリマーからなる群から選択される請求項１記載の膜。
【化１】





および



【請求項６】
コポリマーのサブユニットにおける、ｍのｎに対する比が４と９９の間にある請求項５記載の膜。
【請求項７】
膜が限外濾過膜である請求項１記載の膜。
【請求項８】
分子量排除限界が１０ｋＤａである請求項７記載の膜。
【請求項９】
分子量排除限界が１００ｋＤａである請求項７記載の膜。
【請求項１０】
膜が精密濾過膜である請求項１記載の膜。
【請求項１１】
平均通過孔サイズが、０．１μｍよりも小さい請求項１０記載の膜。
【請求項１２】
平均通過孔サイズが、０．２μｍである請求項１０記載の膜。
【請求項１３】
平均通過孔サイズが、０．３μｍから１．０μｍである請求項１０記載の膜。
【請求項１４】
内部親水性一体化膜を形成する方法であって、
ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、またはポリアリールスルホンの構成単位を含むコポリマーをスルホン化してスルホン化コポリマーを得ること、
０．１～６重量％の前記スルホン化コポリマー、８～２０重量％のスルホンポリマー、溶媒、および非溶媒を含む流延用の溶液または懸濁液（ただし、当該溶液または懸濁液は

、安定した清澄な均質溶液、または安定なコロイド分散液である。）を供給すること、
この溶液または懸濁液を流延して、薄膜を形成させること、
当該薄膜を２０～１００％の相対湿度の気体環境に、０秒超３０秒以下曝すこと、
１℃～６０℃の間の温度の冷却浴の中で薄膜を凝固させること、および
内部親水性一体化膜を回収することを含んでなり、
当該膜は、非対称的であり、かつ第１表面と第２表面をもち、
それぞれの表面が孔をもっており、
第１表面と第２表面の間には多孔性支持構造があり、
この多孔性支持構造が、第１表面と第２表面の孔の間にある流通路からできた網目状ネットワークを含み、
第２表面の孔が、第１表面にある孔よりも、少なくとも５倍大きく、
多孔性支持構造の流通路が、第１表面から第２表面に向かって次第にその直径が大きくなり、かつ
スルホン化による膜の分解が回避される方法。

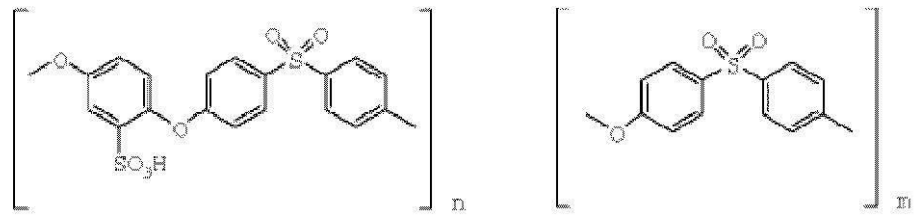
【請求項１５】
スルホンポリマーが、ポリスルホン、ポリエーテルスルホンおよびポリアリールスルホンからなる群から選択される請求項１４記載の方法。

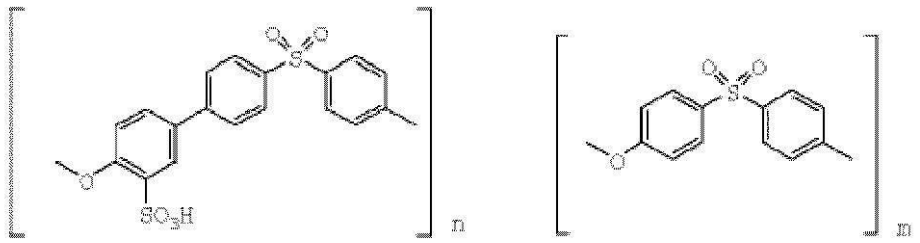
【請求項１６】
スルホンポリマーが、ポリエーテルスルホンである請求項１４記載の方法。

【請求項１７】
スルホン化コポリマーが、ポリエーテルスルホンの構成単位を含んでいる請求項１４記載の方法。

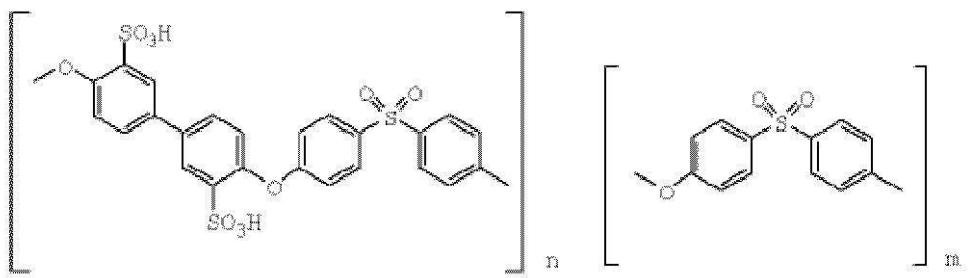
【請求項１８】
スルホン化コポリマーが、次のコポリマーからなる群から選択される請求項１４記載の方法。

【化２】





および



【請求項１９】

コポリマーのサブユニットにおける、ｍのｎに対する比が４と９９の間にある請求項１８記載の方法。
【請求項２０】
非溶媒が、アルコール類、エーテル類、界面活性剤、および水からなる群より選択される請求項１４記載の方法。
【請求項２１】
非溶媒が、ｔ－アミルアルコール、または１－ブタノールである請求項１４記載の方法。
【請求項２２】
溶媒がＮ－メチルピロリドンである請求項１４記載の方法。
【請求項２３】
膜が限外濾過膜である請求項１４記載の方法。
【請求項２４】
分子量排除限界が１０ｋＤａである請求項２３記載の方法。
【請求項２５】
分子量排除限界が１００ｋＤａである請求項２３記載の方法。
【請求項２６】
膜が精密濾過膜である請求項１４記載の方法。
【請求項２７】
平均通過孔サイズが、０．１μｍよりも小さい請求項２６記載の方法。
【請求項２８】
平均通過孔サイズが、０．２μｍである請求項２６記載の方法。
【請求項２９】
平均通過孔サイズが、０．３μｍから１．０μｍである請求項２６記載の方法。
【請求項３０】
スルホン化コポリマーが流延用の溶液中に０．４～２重量％含まれる、請求項１４記載の方法。
【請求項３１】
溶媒が流延用の溶液中に４４～８１．９重量％含まれる、請求項１４記載の方法。
【請求項３２】
非溶媒が流延用の溶液中に１０～３０重量％含まれる、請求項１４記載の方法。
【請求項３３】
気体環境が空気を含む、請求項１４記載の方法。
【請求項３４】
気体環境の相対湿度が５０～６０％である、請求項１４記載の方法。
【請求項３５】
冷却浴の温度が２０～４０℃の間の温度である、請求項１４記載の方法。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は、ポリエーテルスルホンおよびスルホン化ポリマー、またはコポリマーのブレンドを含む親水性膜に関する。特に、本発明は、スルホン化ポリマーまたはコポリマーが、ポリエーテルスルホンとブレンドする前にスルホン化されている親水性膜に関する。
【０００２】
【従来の技術】
濾過膜は、気体や液体の混合物の成分を精製または分離したいという、さまざまな用途に役立つ。用途には、例えば、逆浸透、コンピュータチップの製造、医学的用途、および飲料加工などがある。膜の用途は多様かつ多数であるため、膜の構造や、それを作る材料も多様かつ多数である。
【０００３】

膜は、さまざまなに分類することができる。一つの分類例は、サイズ選択性を増加する順に機能的に並べたもので、ガス分離（ＧＳ）、逆浸透（ＲＯ）、限外濾過（ＵＦ）、および精密（ミクロ）濾過（ＭＦ）となる。

【０００４】

また、膜は、それらの断面の対称性と非対称性によって分類することもできる。対照的な膜、すなわち等方性の膜は、その厚み全体を通して比較的一定の孔径をもつが、非対称的な膜は、多様な孔径をもち、通常、膜の片方の面で比較的大きな孔をもち、反対側の面では比較的小さな孔をもっている。下記でさらに詳しく述べるように、膜技術の進歩によって、断面の非対称性が高い膜ができるようになった。

【０００５】

膜を構成することのできる材料も、その膜を用いようとする用途に対してに大きな影響をもつ。例えば、精密濾過膜の主要な使用目的は、食品産業、医薬品、および製薬の領域では、水溶液から細菌や酵母などの微生物を取り除くことである。これらの領域において、膜が滅菌に耐えるものであることが重要である。膜は、通常、１１０℃よりも高い温度の蒸気で滅菌する。膜の多くは、それを作っている材料が蒸気に当たると安定性を失うために、蒸気滅菌への暴露に耐え得ない。例えば、ポリアクリロニトリルから作られた膜は、蒸気に当たると不可逆的な損傷を受ける。さらに、ポリカーボネートやポリアミドなど、その他のポリマーは、蒸気によって加水分解される。

【０００６】

ポリエーテルイミド、ポリスルホン、またはポリフッ化ビニリデンなどの材料から作られている膜は、蒸気滅菌することができる。しかし、これらの材料で作られている膜は疎水性であり、自然には水で濡らすことができない。疎水性膜に液体を含ませない限り、水は、泡立ち点よりも低い圧力では膜を通過しない。さらに、疎水性膜は、高分子量成分や汚れを吸着しやすい。

【０００７】

スルホンポリマーは、入手性、耐久性、用途の広さ、および膜の多孔性と構造を非常に多様なものにする流延条件への順応性の故に、特に好適な材料である。しかし、前述したように、スルホンポリマーから調製した膜は疎水性である。したがって、水性環境で膜を操作する必要のある用途においては、疎水性スルホン膜を、膜を親水性にする成分と反応または混合することができる。

【０００８】

例えば、ポロビニルピロリドン（ＰＶＰ）などの親水性化合物を膜に加えることによって、親水性膜が作られてきた。しかし、親水性化合物は、しばしば水溶性で、濾過の過程で溶脱することがあり、それによって、膜の親水性が低下するだけでなく、濾液を汚染する危険性もある。湿潤剤を架橋し、それを膜ポリマーと絡み合わせることによって溶脱を低下させることができる。例えば、Ｒｏｅｓｉｎｋらは、米国特許第４，７９８，８４７号（再発行特許第３４，２９６号）において、ポリスルホン膜の構造全体を通じて、ポリビニルピロリドンを架橋することを開示している。しかし、親水性成分を膜に架橋すると、溶脱を最小限にすることはできるが、形成された架橋の数に比例して親水性も低下することがある。さらに、膜の調製および流延処理に、付加的な工程と複雑さが加わることになる。

【０００９】

親水性非水溶性ポリマーが、膜の製造に用いられてきた。スルホン化ポリマーを含む膜の製造は、例えば、米国特許第３，８５５，１２２号で開示されている。しかしこれらの膜は、大量の塩を保持しており、主に、逆浸透に用いられる。

【００１０】

スルホン化ポリスルホンと非スルホン化ポリスルホンの混合物を含む膜が、米国特許第５，２４６，５８２号に記載されている。この膜は、透析に適した中空糸である。それらは、小さな孔をもち、限外濾過には適しているが、精密濾過には適さない。従って、膜の用途は制限される。特に、精密濾過膜は、食品産業、医薬品産業および製薬業におけるほと

んどの用途で必要とされる。

【００１１】

さらに、'５８２号特許で用いられた唯一のスルホン化ポリスルホンは、スルホン化ポリエーテルスルホンであった。ブレンドして膜にするためのスルホン化された原料の範囲を広げれば、広範な特性がもたらされるかもしれない。最後に、'５８２号特許の顕微鏡写真によって示されたところによれば、これらの膜は等方性である。非対称性膜は、キャパシティーが高いなど、等方性膜よりも有利である。

【００１２】

スルホン化ポリマーを含む親水性膜も、ポリスルホン膜をスルホン化することによって作られてきた。例えば、米国特許第４，８６６，０９９号を参照。既製膜のスルホン化には欠点があり、それによってできた膜は、流速が低く、湿潤性が一定せず、しわができ、また、溶質の保持性が低い。

【００１３】

ポリスルホンとスルホン化ポリマーを含む複合膜が、例えば、米国特許第５，６９３，７４０号で開示されている。複合膜は、限外濾過膜上に支持されたポリマーの薄膜を含んでいる。複合膜を形成するには、支持膜を形成する工程と、薄膜を付加する工程の２つの工程が必要となる。このため、複合膜は、単一工程で形成することのできる膜よりも、高価で、複雑な製造法が必要になる。

【００１４】

膜製造におけるもう一つの難問は、濾過すべき液体の流速を許容できる流速に保ちながら、高分子を保持できるほど小さな孔をもつ膜を作出することである。液体流れに対する膜の抵抗は、その液体が通らねばならない孔で、最も小さい、すなわち保持性のある孔の直径の関数であり、保持性のある孔の層の厚さの関数でもある。

【００１５】

濾過膜には、片方の面に非常に小さな孔でできた層（ここでは、「スキン」という）をもつものがあり、このようなタイプの層をもたない膜（ここでは、「スキンレス」という）もある。膜内の孔の非対称性は、膜を製造する条件に応じて変化させ得る。例えば、完全に対称性の膜は、両側の面、および２つの面の間にある支持構造全体にわたって同一の直径の孔をもつであってよい。しかし、対称性の高い膜は、膜の片方の面から他方の面にかけて、直径が１０：１、１００：１、１，０００：１、１０，０００：１、またはそれ以上に変化する孔をもつであってよい。非対称性膜は、多くの用途で有用である。例えば、このような膜は、食品飲料産業、水処理、製薬、および医学研究において、精製や試験を行うためのさまざまな濾過用途に用いることができる。

【００１６】

対称性膜にも非対称性膜にも優れた点がある。しかし、一般的には、径の大きな孔が、スキンの孔よりもずっと大きな粒子がスキンと接触する前に、それら粒子を保持するためのプレフィルターとして作用するため、非対称性膜の方が好適である。プレフィルター効果によって、詰まりが減り、膜の寿命が延びる。

【００１７】

非対称性膜は、当技術分野において周知である。例えば、Wrasidloは、米国特許第４，６２９，５６３号と第４，７７４，０３９号において、また、Zepfは、米国特許第５，１８８，７３４号と第５，１７１，４４５号において、非対称性膜とそれらの製造方法を開示しており、これら特許の開示内容は参照してここに組み込まれる。WrasidloとZepの特許は、それぞれ、一体化型で、非常に非対称な、微孔をもつスキンで覆われた膜で、高い流速と優れた保持特性をもつ膜を開示している。これらの膜は、一般的に、流延されて、続いて、非溶媒中で急冷される、溶媒／非溶媒システム中のポリマーの準安定的二相液状分散液を用いて、修正を加えた「転相」処理によって調製される。Zeph特許は、Wrasidlo特許に改良を加えたものを開示している。

【００１８】

転相処理は、一般的には、ポリマー、溶媒、および非溶媒を含む溶液または混合液をフィ

ルム、チューブまたは繊維にする工程と、ポリマーを沈殿させる工程とによって行われる。ポリマーを沈殿させる最も普通の方法は、非溶媒液、一般的には水の中で急冷させることである。

【００１９】

流延用混合液中の非溶媒とその濃度によって、非溶媒液の中で急冷したときに急速な沈殿を生じるような不安定領域ができる。このような急速な沈殿が、界面で微孔性スキンを形成し、従って、高度に非対称な膜を生じることができる。

【００２０】

膜が、スルホン化スルホンなどの化学修飾されたスルホンポリマーから流延されていた時は、膜断面の高度な非対称性のような、膜構造を制御して変化させる可能性の多くが失われた。従来の方法では、親水性ポリマーを流延して、高度に非対称な膜を作ることは困難であった。

【００２１】

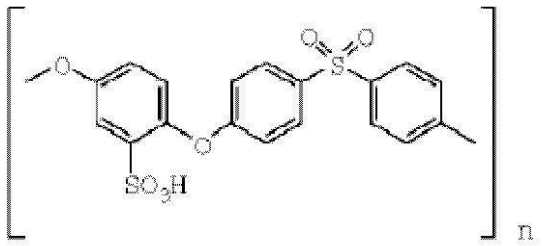
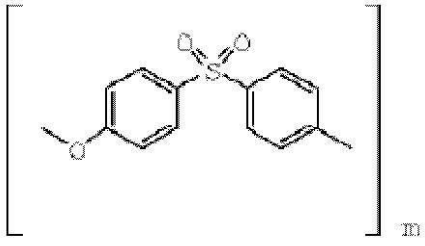
このため、限外濾過よりも精密濾過を行うのに十分な大きさの孔もつ親水性膜を調製するための方法が求められている。さらに、一定の性質をもったある範囲のスルホン化ポリマーを含む親水性膜を調製するための方法が求められている。また、親水性成分が水によって溶脱したときに、膜が疎水性にならないように、親水性成分が水中で非溶脱性である親水性膜を調製するための方法も求められている。加えて、ポリスルホンとポリエーテルスルホンを、スルホン化ポリマーとともに含む流延液から膜を流延して、対称性膜よりも寿命の長い非対称性膜を製造する方法が求められている。最後に、孔の分布範囲の広い親水性膜を製造する方法が求められている。

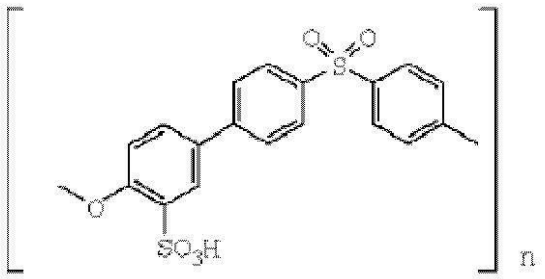
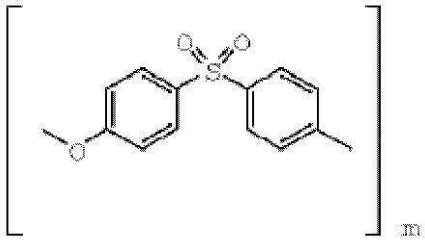
【００２２】

（発明の開示）

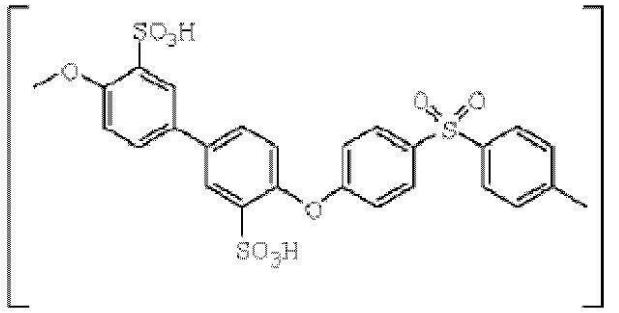
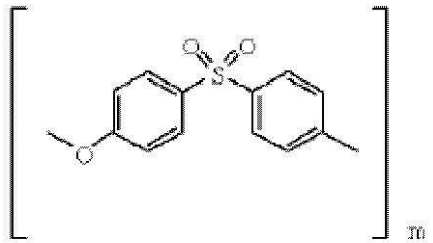
本発明は、一つの要旨において、溶液または懸濁液から流延された、内部親水性一体化膜を提供する。溶液または懸濁液は、スルホンポリマー、スルホン化コポリマー、非溶媒、および溶媒を含み得る。この膜は、第１表面と第２表面をもち、それぞれの表面が孔をもっており、第１表面と第２表面との間には多孔性支持構造があり、この多孔性支持構造は、第１表面と第２表面との孔の間にある流通路の網目状ネットワークを含んでいる。スルホンポリマーは、例えば、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、またはポリアリールスルホンであってよい。スルホン化コポリマーは、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、またはポリアリールスルホンの構成単位を含んでおり、スルホン化コポリマーは、例えば、以下のものである。

【化３】

または

コポリマーのサブユニットにおける、ｍのｎに対する比は、約４と９９の間であってよい。本発明の非溶媒は、例えば、ｔ－アミルアルコールまたは１－ブチルアルコールなどのアルコール類、エーテル類、界面活性剤、または水であってよい。溶媒は、Ｎ－メチルピロリドンであってよい。

【００２３】

本発明の膜は限外濾過膜でもよく、分子量排除限界が約１０ｋＤａ、または１００ｋＤａである限外濾過膜であり得る。同様に、この膜は精密濾過膜でもよく、約０．１μｍまたは約０．２μｍよりも小さい、または約０．３μｍ～約１．０μｍの平均通過孔サイズを有する。この膜は、非対称性で、第２表面の孔が、第１表面にある孔よりも、少なくとも約５倍大きくてよい。そのような膜では、多孔性支持構造の通路は、第１表面から第２表面に向かって次第に直径が大きくなる。

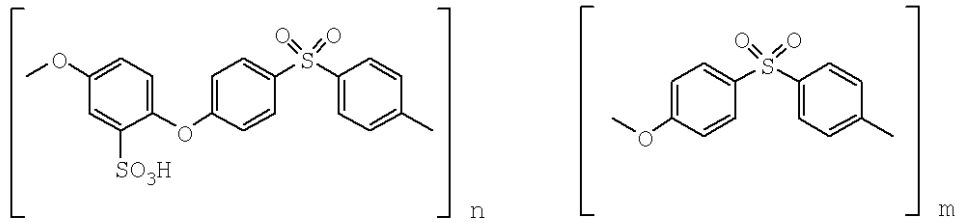
【００２４】

別の要旨において、本発明は、内部親水性一体化膜を形成する方法を提供する。この方法は、スルホンポリマー、スルホン化コポリマー、溶媒、および非溶媒を含む流延用の溶液または懸濁液を供給すること、および、冷却浴の中で薄膜を凝固させること、第１表面と第２表面をもち、それぞれの表面が孔をもっており、第１表面と第２表面との間には多孔性支持構造があり、この多孔性支持構造は、第１表面と第２表面との孔の間に流通路の網目状ネットワークを含んでいる、内部親水性一体化膜を回収することを含む。

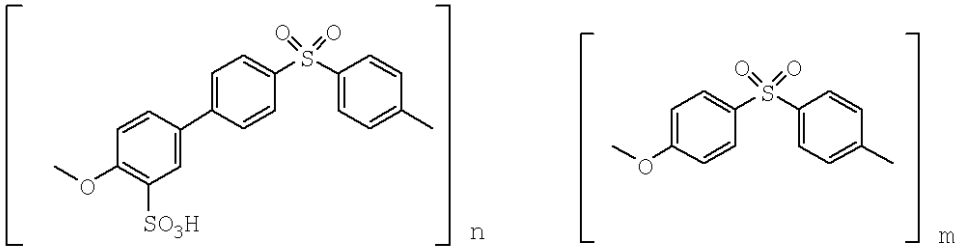
【００２５】

本発明のこの要旨における方法において、スルホンポリマーは、例えば、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、またはポリアリールスルホンであり、スルホン化コポリマーは、例えば、以下のような、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、またはポリアリールスルホンの構成単位をもっているものであってよい。

【化４】

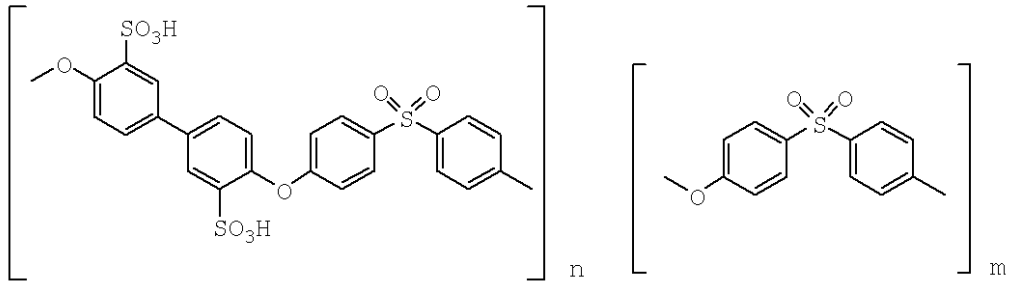


,



,

または



本発明の本態様において、コポリマーのサブユニットにおける、ｍのｎに対する比は、約４と９９の間であってよい。非溶媒は、例えば、ｔ－アミルアルコールまたは１－ブタノールなどのアルコール類、エーテル類、界面活性剤、および水であってよい。溶媒は、Ｎ－メチルピロリドンであってよい。

【００２６】

この方法によって、例えば、分子量排除限界が約１０ｋＤａであるような限外濾過膜、または分子量排除限界が約１００ｋＤａであるような限外濾過膜が製造され得る。同様に、この方法は、平均通過孔サイズが、約０．１μｍまたは約０．２μｍより小さい、または約０．３μｍ～約１．０μｍである精密濾過膜が製造され得る。本発明の方法によって製造される膜は、等方性でも非対称性でもよく、また、第２表面の孔は、第１表面にある孔よりも、少なくとも約５倍大きくてよい。そのような膜では、多孔性支持構造の通路は、第１表面から第２表面に向かって次第に直径が大きくなる。

【００２７】

本発明は、高い流速をもち、非溶脱性であり、一様な性質をもち、また、ある範囲のスルホン化ポリマーを含むことができる親水性膜に関する。さらに、この膜は、製造方法に依存してある範囲の構造をもつように製造することができる。例えば、膜は等方性または非対称性のいずれにも製造できる。さらに、広い範囲の孔径と分布とをもつように、対称性膜および非対称性膜を調製することができる。例えば、膜は、限外濾過膜または精密濾過膜として製造できる。

【００２８】

限外濾過膜は、一般的に、分子量排除限界値によって分類されるが、この値は、例えば、多糖またはタンパク質などの既知分子量をもつ物質を膜が保持する効率に基づいて決定することができる。本発明の限外濾過膜は、例えば、約１０ｋＤａまたはそれ以下、３０ｋＤａ、５０ｋＤａ、１００ｋＤａまたはそれ以上の分子量限界値を有し得る。

【００２９】
精密濾過膜は、膜の制限孔のサイズによって分類することができる。膜の構造に応じて、制限孔は膜の片方の表面にあり、このような場合には、それらは「スキン」孔と呼ばれることがある。あるいは、制限孔は、膜の内部、片側の表面の直下、または膜の内部構造の深い所にあってもよい。制限孔が表面にないときには、顕微鏡を用いて、それらのサイズを目視により測定することが困難である。そのような場合には、本明細書で説明するようにして、孔測定試験によって平均的な通過孔のサイズを決定することができる。したがって、本発明に係る精密濾過膜は、例えば、約０．０３μｍまたはそれ以下、０．１μｍ、０．２μｍ、０．５μｍ、１．０μｍ、２．０μｍおよびそれ以上の制限孔サイズまたは平均通過孔サイズをもつことができる。

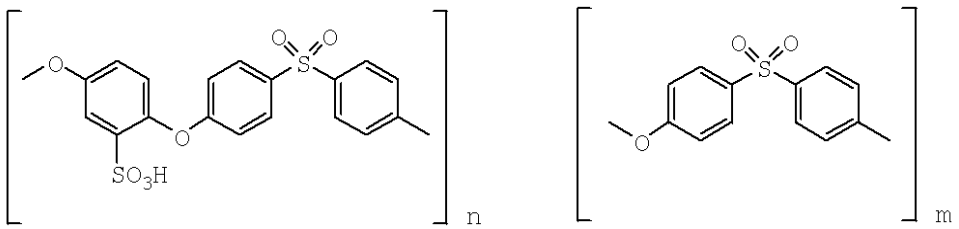
【００３０】
非対称性膜は、一方の表面、または膜の内部位置から、膜の他方の面または他方の内部位置に向かって測定すると、流通路の孔サイズが変わることに特徴がある。非対称性を定量する比較的直接的な方法は、２つの表面にある孔の平均直径の比で表すことである。例えば、、本発明に係る非対称性膜は、孔サイズの比が、２、５、１０、５０、１００、５００、１０００またはそれ以上である。非対称性は、膜の厚みの中で段階的に起こるか、急激に起こり得る。例えば、非対称比が１０であるが、孔サイズが一様な勾配で増加するか、または、膜内部の異なった領域では、孔のサイズが、膜の厚みの一部で急勾配で変化し、その厚みの別の一部ではよりなだらかな勾配で変化するというように、異なった孔サイズ変化の勾配をもっているかによって非常に異なった内部構造をもつ２種類の膜を得ることが可能である。

【００３１】
膜は、好ましくは、スルホンポリマーと、１種またはそれ以上のスルホン化ポリマーまたはコポリマーを含む。スルホンポリマー、およびスルホン化ポリマーまたはコポリマーは、ポリマーまたはコポリマーをスルホン化してからブレンドし、それによって、スルホン化によって、既に形成されている膜が分解されるのを回避する。

【００３２】
好適なスルホンポリマーは、ポリスルホン、ポリアリールスルホン、およびポリエーテルスルホンである。ポリエーテルスルホン（ＰＥＳ）が、もっとも好適なスルホンポリマーである。

【００３３】
本発明の具体的態様の一つにおいて、スルホン化されたコポリマーは、以下のコポリマーを含む。

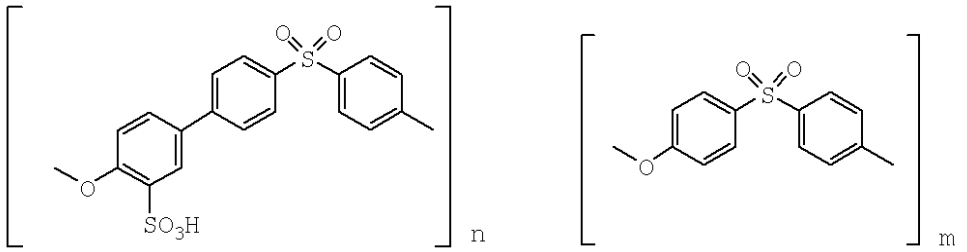
【化５】



上記のコポリマーは、ＳＰＥＥＳ／ＰＥＳという登録商標名で、ＵＳフィルター／アキュメン社（ＵＳ　Ｆｉｌｔｅｒ／Ａｃｕｍｅｎ）から購入することができる。

【００３４】
別の具体的態様において、スルホン化されたコポリマーは、以下のコポリマーを含む。

【化６】

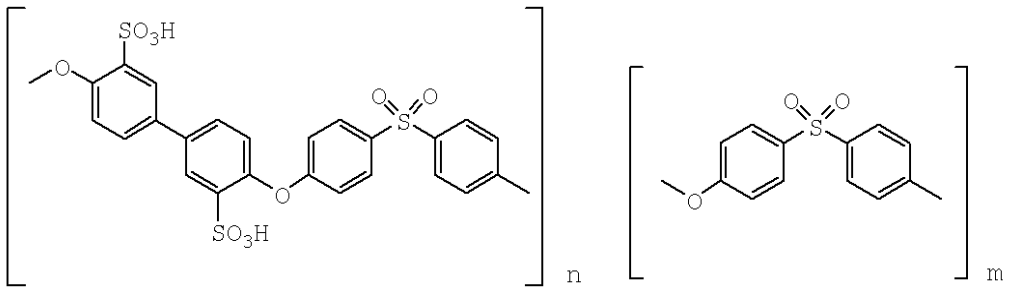


上記のコポリマーは、ＰＯＬＹＭＥＲ３８８という登録商標名で、ＵＳフィルター／アキュメン社（ＵＳ　Ｆｉｌｔｅｒ／Ａｃｕｍｅｎ）から購入することができる。

【００３５】

別の具体的態様において、スルホン化されたコポリマーは、以下のコポリマーを含む。

【化７】



上記のコポリマーは、ＳＰＥＤＥＳ／ＰＥＳという登録商標名で、ＵＳフィルター／アキュメン社（ＵＳ　Ｆｉｌｔｅｒ／Ａｃｕｍｅｎ）から購入することができる。前記コポリマーについて、２種類のサブユニットのｍ／ｎ比は、約４から９９までの範囲であり、例えば、ｎ＝１、ｍ＝９９からｎ＝２０、ｍ＝８０であってよい。

【００３６】

本発明の具体的態様の一つにおいて、膜は、約８％（重量％。以下、同じ）～２０％のスルホンポリマー、約０．１％～６％のスルホン化ポリマーまたはコポリマー、約４４％～８１．９％の溶媒、および、約１０％～３０％の非溶媒または孔形成剤を含む流延用溶液を提供することによって調製される。ポリエーテルスルホンが、好適なスルホンポリマーである。スルホン化ポリマーまたはコポリマーが、スルホン化ポリマーとＰＥＳのコポリマーである場合には、重量パーセントは、完全なコポリマーの重量パーセントであり、スルホン化コポリマーのみの重量パーセントではない。

【００３７】

スルホン化ポリマーまたはコポリマーは、スルホンポリマーとのみ称されるものとは異なる材料である。それは、流延用溶液を調製する前、または膜を形成させる前にスルホン化される。流延用溶液中のスルホン化コポリマーの重量％は、好ましくは約０．１～６重量％、より好ましくは約０．２～３重量％、また、最も好ましくは約０．４～２重量％である。

【００３８】

溶媒は、好ましくは、Ｎ－メチルピロリドン（ＮＭＰ）またはジメチルホルムアミド（ＤＭＦ）である。その他の適当な溶媒には、ジメチルアセトアミド、ジオキサン、ジメチルスルホキシド、クロロホルム、およびテトラクロロエタンプロピオン酸、およびテトラヒドロフランが含まれるが、これらに限定はされない。

【００３９】

適当な非溶媒または孔形成剤の例には、２－メトキシエタノール、ｔ－アミルアルコール、１－ブタノール、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ヘキサノール、ヘプタノール、オクタノール、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ブチルエーテル、酢酸エチル、酢酸アミル、グリセロール、ジエチレングリコール、ジ（エチレングリコール）ジエチルエーテル、ジ（エチレングリコール）ジブチルエーテル、ＴＷＥＥＮ２０、４０、６０、８０などの界面活性剤、および水などがあるが、これらに限

定はされない。

【００４０】

流延用溶液は、好ましくは、安定した清澄な均質溶液、または安定なコロイド分散液である。そして、流延用溶液を、薄膜を形成させるために流延し、空気などの気体環境に約０秒から３０秒曝すことができる。気体環境の相対湿度は、約２０～１００％の範囲にあればよく、好ましくは約３０～９０％、より好ましくは約４０～７５％、また、最も好ましくは約５０～６０％である。次いで、この薄膜は、約１℃～６０℃の間の温度、好ましくは約１０℃～５０℃の間の温度、より好ましくは約２０℃～４０℃の間の温度に保持した冷却浴の中に薄膜を入れると、凝固して安定な膜になる。経済上的および環境上の理由から、水が、一般的には好適な急冷液である。

【００４１】

本発明の別の具体的態様において、本発明に係るスルホンポリマーおよびスルホン化ポリマーまたはコポリマーのブレンドから、メルトブロー（ｍｅｌｔ－ｂｌｏｗｎ）膜として膜を形成することができる。膜は、平らなシート膜として形成するか、中空糸膜として形成することができ、フィルターカートリッジの中にまとめて入れることができる。

【００４２】

実施例

以下の実施例は、本発明を具体的に説明するためのものであるが、これらの実施例は、単なる例示にすぎず、請求の範囲を制限するためのものではない。

【００４３】

実施例１

ＳＰＥＥＳ／ＰＥＳ（登録商標）、ＰＥＳ、およびｔ－アミルアルコールによる、内部親水性流延膜の調製

４重量％のＳＰＥＥＳ／ＰＥＳ、１４重量％のポリエーテルスルホン（ＥＰ－６０２０Ｐ、ニュージャージー州Bridgeport在ＢＡＳＦ製造）、非溶媒として１８．６重量％のｔ－アミルアルコール、および溶媒として６３．４重量％のジメチルホルムアミド（ＤＭＦ）を含む流延用溶液を調製した。１７ミル（４２５μｍ）のナイフ間隔をもつ流延用ナイフを用いて、ポリエチレンコート紙製の可動ベルト上に膜サンプルを流延した。流延した後、水槽の中で２０℃で膜を急冷した。凝固させた後、膜を脱イオン水で洗浄してから、風乾させるか、または、孔が崩壊するのを防ぐためにグリセロールなどの添加剤と一緒に乾燥させた。

【００４４】

このようにして形成された膜は、内部的に親水性であった。各膜を、水透過性と、タンパク質免疫グロブリンＧ（ＩｇＧ、約１６０ｋＤａ）の保持性について、直径２５ｍｍのディスク（約３．８ｃｍ^{2}の有効濾過面積）上で、１０ｐｓｉ（約６８．７ｋＰａ）でテストした。この結果を表１に示す。

【００４５】

実施例２

ＰＯＬＹＭＥＲ３８８（登録商標）、ＰＥＳ、およびｔ－アミルアルコールによる、内部親水性流延膜の調製

本実施例では、２重量％のＰＯＬＹＭＥＲ３８８、１６重量％のポリエーテルスルホン、１８重量％のｔ－アミルアルコール、および６４重量％のＤＭＦを含む流延用溶液について、実施例１に記載した方法と同様の方法を用いた。膜サンプルは、実施例１に記載したようにして流延、急冷、および乾燥を行なった。

【００４６】

このようにして形成された膜は、内部的に親水性であった。水透過性、ＩｇＧ保持性および湿潤性についての結果を表１に示す。走査電子顕微鏡写真（ＳＥＭ）は、図１に示すように、この膜が非対称的な断面構造をもつことを示していた。

【００４７】

実施例３

ＳＰＥＤＥＳ／ＰＥＳ（登録商標）、ＰＥＳ、およびｔ－アミルアルコールによる、内部親水性流延膜の調製
本実施例では、１．５重量％のＳＰＥＤＥＳ／ＰＥＳ、１５重量％のポリエーテルスルホン、１８．５重量％のｔ－アミルアルコール、および６６重量％のＤＭＦを含む流延用溶液について、実施例２に記載した方法と同様の方法を用いた。膜サンプルは、実施例１に記載したようにして流延、急冷、および乾燥を行なった。
【００４８】
このようにして形成された膜は、内部的に親水性であった。実施例１に記載したところにしたがって、各膜について、水透過性、およびＩｇＧ保持をテストした。その結果を表１に示す。膜の断面のＳＥＭが、図２に示されており、この膜が非対称的な断面構造をもつことを示している。実施例３の膜は、実施例２の膜よりも非対称性が強かった。
【００４９】
膜の色素保持性について、直径２５ｍｍディスク攪拌セル上で、５５ｐｓｉ（約３７８ｋＰａ）でテストした。メチレンブルー陽イオン性色素の１０ｐｐｍ溶液を用いると、膜は、１００ｍｌを超える溶液からの色素の９９．９％を超える量を保持した。陽イオン性色素の効率は、膜の中に負に荷電した部分が存在することの尺度となる。
【００５０】
実施例１～３の膜に関する水流量と保持実験の結果を表１に示す。表の水流試験は、２５ｍｍディスクについて、１０ｐｓｉ（約６８．７ｋＰａ）で行われたものである。
【００５１】
【表１】
ＰＥＳとスルホン化ポリマーを含む膜の水流量と保持性

実施例番号	水流量（ｍｌ／分）	ＩｇＧ保持率（％）	湿潤性
１	５．２	９５．３	即時の湿潤
２	５．６	９８	即時の湿潤
３	１０	９０	即時の湿潤

【００５２】
上記の結果から分かるとおり、３つの膜はすべて、高い水流量と優れたＩｇＧタンパク質保持性を示した。ＳＰＥＤＥＳ／ＰＥＳ（登録商標）を含む実施例３の膜が、もっとも優れた水流量を示したが、他の２つの実施例の膜に較べると、ＩｇＧタンパク質の保持量が少なかった。
【００５３】
以下の実施例では、実施例１～３の膜よりも小さな孔をもつ限外濾過膜の調製について説明する。流延用溶液は、より低レベルの固形物を含んでいた以外、実施例２と同様である。本実施例は、流延用溶液中の固形物のレベルが低くなると、一般的には、より大きな孔をもつ膜ができやすくなる（実施例５～７）が、例えば、溶媒の非溶媒に対する比率、エアギャップに曝す時間、エアギャップ内の相対湿度、および流延または急冷の温度のような、膜の孔径を決定する別の因子があることを示している。すなわち、実施例４の流延用溶液の固形物含有量の方が低いにも関わらず、実施例４の膜孔は実施例２の膜孔よりも小さくなっている。
【００５４】
実施例４の膜孔は小さいため、ＩｇＧよりも小さな球状タンパク質であるウシ血清アルブ

ミン（ＢＳＡ～約６７ｋＤａ）を用いて、タンパク質の排除を測定した。

【００５５】

実施例４

ＰＯＬＹＭＥＲ３８８（登録商標）、ＰＥＳ、およびｔ－アミルアルコールによる、内部親水性限外濾過膜の調製

本実施例では、１．５重量％のＰＯＬＹＭＥＲ３８８、１５重量％のポリエーテルスルホン、１８．５重量％のｔ－アミルアルコール、および６６重量％のＤＭＦを含む流延用溶液について、実施例２で説明した方法と同様の方法を用いた。膜サンプルは、実施例１に記載したようにして流延、急冷、および風乾した。

【００５６】

このようにして形成された膜は、内部的に親水性であった。膜を、水透過性と、ＢＳＡの保持性について、直径２５ｍｍのディスク上において、１０ｐｓｉ（約６８．７ｋＰａ）でテストした。このテスト結果を表２に示す。得られた膜は、実施例３の膜の断面と同じような非対称断面構造をもっていた。この断面は、実施例２の膜よりもずっと非対称性が高かった。

【００５７】

この膜は、実施例１～３のテストで用いられたＩｇＧよりも小さなタンパク質であるＢＳＡの９５．８％を排除した。３．５ｍｌ／分という水の流速は、実施例１～３の膜で得られた５．２から１０ｍｌ／分という流速よりも遅いけれども、この流速は、他の限外濾過膜に較べれば、まだ高い。実施例４の膜は、実施例１～３の膜よりも小さな孔をもっているのであるから、この膜の流速が低いことは予想外のことではない。

【００５８】

陽イオン性色素の保持性について、５５ｐｓｉ（約３７８ｋＰａ）で、直径２５ｍｍディスク攪拌セル上でテストした。この膜は、メチレンブルー陽イオン性色素の１０ｐｐｍ溶液１００ｍｌから、９９．９％を超える量の色素を保持した。

【００５９】

【表２】

ＰＯＬＹＭＥＲ３８８（登録商標）、ＰＥＳ、およびｔ－アミルアルコールから調製された、実施例４の膜に関する、水流量とＢＳＡ保持

実施例番号	水流量（ｍｌ／分）	ＢＳＡ保持率（％）	湿潤性
４	３．５	９５．８	即時の湿潤

【００６０】

以後の実施例では、ＰＥＳだけから膜を形成するよりも、ＰＥＳとスルホン化ポリマーのブレンドから膜を形成した方が、利点が多いことを示すために、実施例１～４の親水性の限外濾過膜をスルホン化ポリマーなしで調製した膜と比較する。

【００６１】

実施例５、６、および７では、流延用溶液中の固形物のレベルは、実施例１～４のときよりも低くなっていた。以下の実施例中の流延用溶液中の固形物レベルを低下させると、実施例１～４の膜の孔よりも大きな孔をもつ膜ができた。以下の実施例５、６、および７の膜は、実施例１～４の限外濾過膜というよりも精密濾過膜であった。したがって、実施例５、６、および７は、本発明に係る方法によって、限外濾過膜だけでなく、精密濾過膜を製造できることを示している。

【００６２】

実施例５

ＳＰＥＥＳ／ＰＥＳ（登録商標）、ＰＥＳ、およびｔ－アミルアルコールによる、精密濾

過膜の調製
本実施例では、１重量％のポリマーＳＰＥＤＥＳ／ＰＥＳ、１０重量％のポリエーテルスルホン、１９重量％のｔ－アミルアルコール、および７０重量％のＤＭＦを含む流延用溶液について、実施例２に記載した方法と同様の方法を用いた。膜サンプルは、実施例４に記載したようにして流延、急冷、および乾燥した。
【００６３】
このようにして形成された膜は、内部的に親水性で、実施例１～４の限外濾過膜よりも大きな孔径をもつ精密濾過膜であった。この結果、最初の４つの実施例で使用されたタンパク質サイズ排除測定法は、ここで作製された膜の孔径の性質を測定するのには適当ではなかった。そこで、２５ｍｍディスクを用いて、クールターポロメーター（Coulter Porometer）によって、平均流通孔（ＭＰＦ：mean flow pore）径をテストした。テスト結果を、表３に示す。この膜は、非対称断面構造をもっていた。
【００６４】
以下の実施例は、実施例１～５の場合よりも高い温度の水槽での膜の流延を示している。流延用溶液をより高い温度で水槽で急冷すると、低い温度で急冷したときよりも大きな孔径をもつ膜が製造された。
【００６５】
実施例６
より高温で急冷した、ＳＰＥＥＳ／ＰＥＳ（登録商標）、ＰＥＳ、およびｔ－アミルアルコールを含む精密濾過膜の調製。
【００６６】
本実施例では、０．６重量％のＳＰＥＥＳ／ＰＥＳ、１０重量％のポリエーテルスルホン、２０重量％のｔ－アミルアルコール、および６９．４重量％のＤＭＦを含む流延用溶液について、実施例５で記載した方法と同様の方法を用いた。膜サンプルは、流延した後に、２０℃ではなく、約４３℃の水槽の中で膜を急冷させた以外は、実施例４に記載したようにして、膜を流延、急冷、および乾燥した。
【００６７】
このようにして形成された膜は、内部的に親水性であった。各膜について、クールターポロメーターによってＭＦＰに関するテストを行なった。このテスト結果を表３に示す。得られた膜は、非対称的な断面をもっていた。
【００６８】
平均流過孔径は０．２μｍで、実施例５の膜の０．０８μｍという孔径よりも大きく、前記の実施例の膜の孔径よりもずっと大きかった。したがって、本実施例では、急冷温度を４３℃に上げることによって、２０℃で急冷した膜よりも大きな孔をもつ膜を作ることができた。
【００６９】
以下の実施例は、流延用溶液で、４級アミルアルコールの代わりに１－ブタノールを使用した場合を示している。これによって、前出の実施例のｔ－アミルアルコールに代えて、別の孔形成剤または非溶媒を使用できることが示される。
【００７０】
実施例７
ＳＰＥＥＳ／ＰＥＳ（登録商標）、ＰＥＳ、１－ブタノール、およびＤＭＦの流延用溶液からの精密濾過膜の調製。
本実施例では、０．６重量％のＳＰＥＥＳ／ＰＥＳ、１０重量％のポリエーテルスルホン、２０．２重量％の１－ブタノール、および６９．２重量％のＤＭＦを含む流延用溶液について、実施例２で説明した方法と同様の方法を用いた。膜サンプルは、実施例４に記載したようにして、流延、急冷、および乾燥した。
【００７１】
このようにして形成された膜は、内部的に親水性であることが分かった。各膜について、クールターポロメーターによるＭＦＰに関するテストを行なった。このテスト結果を表３

に示す。得られた膜は、非対称的な断面をもっていることが分かった。１０ｐｓｉ（６８．７ｋＰａ）で９．２ｃｍ^{2}の有効濾過面積をもつ、４７ｍｍの濾材ディスクを用いて、水流量をテストした。オーブンで膜を乾燥させると、水の流速を顕著に（少なくとも５０％）上昇させることができる。

【００７２】

したがって、実施例７は、前出の実施例のｔ－アミルアルコール孔形成剤以外に、１－ブタノールを用いることができることを示している。

【００７３】

【表３】

ＰＥＳとスルホン化ポリマーを含む精密濾過膜の水流量とＭＦＰサイズ

実施例番号	水流（ｍｌ／分）	ＭＦＰサイズ（μｍ）	湿潤性
５	２００	０．０８	即時の湿潤
６	３５０	０．２	即時の湿潤
７	４００	０．２９	即時の湿潤

【００７４】

実施例５～７の膜に関する表３のデータは、本発明に係る方法が、実施例１～４の限外濾過以外にも、優れた水流量と孔径をもつ精密濾過膜を製造できることを示している。

【００７５】

次の比較例は、実施例２の流延用溶液からスルホン化ポリマーを除くことによって、実施例２の親水性膜ではなく、疎水性膜が製造されることを示すものである。

【００７６】

比較例Ａ

ＰＥＳ、ｔ－アミルアルコール、およびＤＭＦの流延用溶液からの膜の調製。

流延用溶液中に、ＰＯＬＹＭＥＲ３８８（登録商標）が含まれていないこと以外は、実施例２の溶液と同じ溶液を調製した。流延用溶液は、１８重量％のポリエーテルスルホン、１８重量％のｔ－アミルアルコール、および６４重量％のＤＭＦを含んでいた。膜サンプルは、実施例１に記載したようにして流延、急冷、および乾燥した。

【００７７】

このようにして形成された膜は、親水性ではなく、疎水性であった。各膜について、２５ｍｍのディスク上、１０ｐｓｉ（約６８．７ｋＰａ）で水透過性とタンパク質（ＩｇＧおよびＢＳＡ）保持をテストした。ＩｇＧ保持性は、実施例２の膜について９８％であるのに比較すると、５０％よりも低かった。ＢＳＡ保持性は５％よりも低かった。水の流速は、実施例２の膜についての流速と同程度であった。

【００７８】

比較例Ａによって、スルホン化ポリマーを含まない流延用溶液から膜を形成すると、親水性膜ではなく、疎水性膜が製造されることが示された。さらに、比較実施例Ａのスルホン化ポリマーを含まない膜の５０％というＩｇｇ保持率は、スルホン化されたＰＯＬＹＭＥＲ３８８（登録商標）を含む実施例２の膜の９８％Ｉｇｇ保持率よりもずっと低かった。したがって、スルホン化されたＰＯＬＹＭＥＲ３８８（登録商標）を流延用溶液に加えると、親水性膜が形成されるだけでなく、より選択的な膜が形成された。

【００７９】

次の比較例は、スルホン化ポリマーを含まないという以外は、実施例４の溶液と同じ溶液からの膜の流延について説明したものである。実施例４の膜は、実施例２の膜よりも小さな孔をもっていた。したがって、以下の実施例は、流延用溶液にスルホン化ポリマーを加

えることの利点が、より小さな孔をもつ膜についても有利であることを示している。

【００８０】

比較実施例Ｂ

ＰＥＳ、ｔ－アミルアルコール、およびＤＭＦの流延用溶液からの膜の調製。

流延用溶液中に、ＰＯＬＹＭＥＲ３８８（登録商標）が含まれていないこと以外は、実施例４の溶液と同じ流延用溶液を調製した。流延用溶液は、１６．５重量％のポリエーテルスルホン、１８．５重量％のｔ－アミルアルコール、および６６重量％のＤＭＦを含んでいた。膜サンプルは、実施例１に記載したようにして流延、急冷、および乾燥した。

【００８１】

このようにして形成された膜は、疎水性であった。これとは対照的に、同様の流延用溶液から形成されるが、スルホン化されたＰＯＬＹＭＥＲ３８８（登録商標）を含んでいる実施例４の膜は親水性であった。各膜について、２５ｍｍのディスク上、１０ｐｓｉ（約６８．７ｋＰａ）で水透過性とＢＳＡ保持性についてテストした。ＢＳＡ保持率は、実施例４の９５．８％に対して、５％よりも低かった。

【００８２】

このように、比較実施例Ｂにおいて、流延用溶液からスルホン化ポリマーであるＰＯＬＹＭＥＲ３８８（登録商標）を除くと、実施例４におけるような親水性膜ではなく、疎水性膜が製造された。さらに、比較例Ｂの疎水性膜は、ＢＳＡ保持率は、実施例４の膜については９５．８％ＢＳＡであったのに対して、５％よりも少ないＢＳＡしか保持しなかった。したがって、流延用溶液にスルホン化ポリマーを含ませることによって、疎水性膜ではなく、親水性膜が形成されるようになり、また、タンパク質の保持性を大いに向上させる。

【００８３】

（均等）

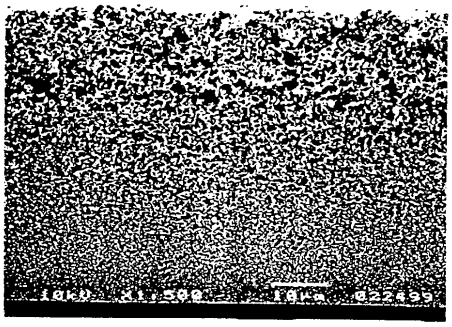
本発明を、その具体的態様に関連させて説明してきた。さらなる変更を加えることが可能であると理解されるべきであり、また、本出願は、一般的に、本発明に係る原理に従った発明、および、本発明が属する技術分野において既知であるか、通常実施されている範囲に含まれるような、また、以上で示した本質的な特徴に応用できるような、また、本発明およびそれと均等な発明の範囲に含まれるような、本開示との乖離を含む、本発明のあらゆる変更、使用、または応用をカバーしようというものである。

【図面の簡単な説明】

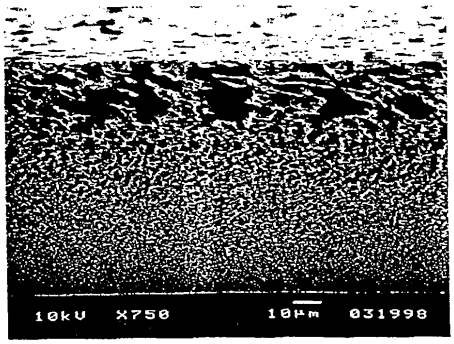
【図１】　実施例２に記載する方法によって製造された膜の断面の、倍率１５００倍の走査式電子顕微鏡写真である。

【図２】　実施例３に記載する方法によって製造された膜の断面の、倍率７５０倍の走査式電子顕微鏡写真である。

【図１】



【図２】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.			FI		
C08J 9/28	*9/28*	*(2006.01)*	C08J	9/28	CEZ
B29K 81/00	*81/00*	*(2006.01)*	C08J	9/28	101
C08L 81/06	*81/06*	*(2006.01)*	B29K	81:00	
			C08L	81:06	

(72)発明者 アイーファン・ワン
アメリカ合衆国92128カリフォルニア州サンディエゴ、ミル・ピトレロ・ロード12037番
(72)発明者 リチャード・エイ・モリス
アメリカ合衆国32779フロリダ州ロングウッド、ビスタ・オーク・ドライブ295番
(72)発明者 リチャード・マクドノー
アメリカ合衆国92130カリフォルニア州サンディエゴ、シエロ・デル・マー3660番

審査官 三崎 仁

(56)参考文献 特開平05－131125（JP, A）
特開昭62－049912（JP, A）
特開平10－235170（JP, A）
特開平07－222917（JP, A）
特開昭53－030989（JP, A）
特表平09－505849（JP, A）
特開平09－220454（JP, A）
特開昭61－249504（JP, A）

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
B01D61/00-71/82
C02F1/44
B01D53/22