

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4388225号  
(P4388225)

(45) 発行日 平成21年12月24日(2009.12.24)

(24) 登録日 平成21年10月9日(2009.10.9)

(51) Int. Cl. F I  
**BO1D 71/68 (2006.01)** BO1D 71/68  
**BO1D 67/00 (2006.01)** BO1D 67/00

請求項の数 2 (全 14 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2000-501826 (P2000-501826)</p> <p>(86) (22) 出願日 平成10年7月7日(1998.7.7)</p> <p>(65) 公表番号 特表2001-509429 (P2001-509429A)</p> <p>(43) 公表日 平成13年7月24日(2001.7.24)</p> <p>(86) 国際出願番号 PCT/US1998/013910</p> <p>(87) 国際公開番号 W01999/002246</p> <p>(87) 国際公開日 平成11年1月21日(1999.1.21)</p> <p>審査請求日 平成17年7月5日(2005.7.5)</p> <p>(31) 優先権主張番号 08/889,414</p> <p>(32) 優先日 平成9年7月8日(1997.7.8)</p> <p>(33) 優先権主張国 米国 (US)</p> <p>前置審査</p>	<p>(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 11                  O50, ポート ワシントン, ハーバ                  ー パーク ドライブ 25</p> <p>(74) 代理人 100094318                  弁理士 山田 行一</p> <p>(74) 代理人 100140578                  弁理士 沖田 英樹</p> <p>(74) 代理人 100139000                  弁理士 城戸 博兒</p> <p>(74) 代理人 100152191                  弁理士 池田 正人</p>
---	---

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 限外濾過用の非対称性一体スルホンポリマー膜を製造する方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

限外濾過用の非対称性一体スルホンポリマー膜を製造する方法であって、  
安定なコロイド分散体を形成するために13~17重量%のスルホンポリマー、25~50重量%の溶剤および35~60重量%の非溶剤を含有する、流延用ドープを供給する工程；

ドープを流延して薄いフィルムを形成する工程；

0~5秒間の間、薄いフィルムを空気にさらす工程；

5~60の温度の急冷浴で薄いフィルムを凝集する工程；および

マクロ隙間を有さない限外濾過膜であって、スキン面、反対面、およびスキン面と反対面との多孔質支持体を有し、スキン面はスキン孔を有し、スキン孔は、液体を通すことができ、高分子を通さない寸法の直径を有し、多孔質支持体は、スキン孔に通じる連絡流路を規定する連続な網目状物質を有し、流路は、スキン面から反対面に寸法を増大する直径を有する膜を回収する工程を含んでなり、

溶剤が、N-メチルピロリドンまたはジメチルホルムアミドであり、非溶剤が、2-メトキシエタノールまたはプロピオン酸であり、ならびに流延用ドープを供給する工程が、スルホンポリマーを溶剤に溶解し、次いで、流延用ドープが最初に濁るまで非溶剤を滴下して2cmの光路について、420nmで0.5未満の光学濃度を有するコロイド分散体を形成する工程を含んでなり、

スルホンポリマーがポリエーテルスルホンである、

10

20

方法。

【請求項 2】

空気にさらす時間が、1 秒未満である請求項 1 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

(技術分野)

本発明は濾過膜に関する。特に、本発明は、向上した流量を有するポリマー限外濾過膜およびその簡素化された製造方法に関する。

【0002】

(背景技術)

濾過膜は、気体または液体混合物の成分を精製または分離するのが望ましい多くの用途において有用である。膜は、使用方法に基づいてある程度分類されうる。1つの分類体系として、寸法選択性の上昇していく順序で、機能的に膜の種類を列記すると、気体分離(GS)、逆浸透(RO)、限外濾過(UF)およびマイクロ濾過(MF)が挙げられる。

【0003】

UF膜は、特定の分子量カットオフまたは排除を有するものとして、典型的に特徴づけられる。例えば90%またはそれ以上の100,000ダルトンの高分子を保持するまたは排除することができる膜は、100キロフィルターとして分類される。また、10,000ダルトンのMWを有する高分子を効率よく排除または保持するのに効果的な膜は、10キロフィルターといわれ得る。もちろん、10キロフィルターは、10,000ダルトンのMWを有する高分子を保持するだけでなく、等しいかまたはそれ以上に効率よく不均一な溶液でより大きな高分子を一般に保持する。このことは、より小さな排除限界を有する膜が不均一な混合物中でより多くの高分子を保持する膜の寸法排除等級に反比例し、より高いMW排除等級を有する膜よりも迅速に詰まるか、または汚す傾向があるという、膜を詰まらせる問題を説明する。

【0004】

UF膜の製造の特別の試みは、高分子を効率よく保持できるほどに十分に小さな孔を有する膜を製造し、濾過されるべき流体の許容できる流量を保つことである。膜の流量に対する抵抗は、流体が通過する最小のまたは保持される孔の直径の関数であり、保持される孔の層の厚さの関数でもある。すべての他のファクターが等しい場合、制限する孔が比較的薄い層に位置されている膜が、制限する孔のより厚い層を有する膜よりも速い流量を有しうる。

【0005】

原理的には、最適な膜は、1分子の厚さである1層に、制限する孔のすべてを有しうる。明らかに、そのような膜は、製造および製造後の処理が実際には不可能である。このことは、UF範囲およびそれ未満(ROおよびGS範囲)に特にあてはまる。なぜなら、これらの用途に使用される膜が、濾過工程を促進するためのまたは拡散速度または浸透力に打ち勝つためにエネルギーを供給するための比較的高い圧力に構造的に耐えなければならないからである。UF膜、すなわち複合体または一体化スキン膜の異なる構造的な配置は、非常に薄い保持層の理想に近づく実際の試みを表わしている。

【0006】

複合体膜は、保持層と異なる組成からしばしばなる支持構造に積層された保持孔の比較的薄い層を有する。支持構造は、取り扱いやすさのために保持層を安定化し、流体の流れへの抵抗をほとんど与えないようにする。複合体UF膜は、PCT国際公開WO96/02317に記載されている。この公開公報において、複合体UF膜のある欠点が明らかである。例えば、高い濾過圧が、複合体を層間剥離させ、その後に膜を破損させる。さらに、多くの複合体は、複合体からできた層を連続的に形成するために少なくとも2段階の製造工程を要する。

【0007】

複合体膜を代替するのは、一体膜である。用語「一体」は単純には、膜がすべて1つの組

10

20

30

40

50

成物からなり、1つの流延工程で調製されることを意味するが、一体膜は、一体断面内に構造的に識別できる領域または層を有しうる。一体UF膜は、典型的にはより多孔質の構造と接触する保持スキンを有する。そのような膜において支持構造の主な機能は、取り扱いやすい厚さを与えることである。断面において、この種の膜は、1面に比較的密なスキンを示し、支持構造内のより大きな孔のマトリックスへと急激に変化する。

#### 【0008】

この種の膜、特にUF範囲での欠点は、支持構造が、マクロ隙間として知られる多くの大きな隙間を有することである。スキン面内の孔に一般に通じない指様突起が支持構造内に存在する。マクロ隙間に入る流体がトラップされて、濾過できない。従って、膜内のマクロ隙間は、流体の流れにも抵抗を与え、濾過の効率に付随した利益なしに、望ましくない低い流量を導く。マクロ隙間を除去した支持構造は、スキンに機械的な安定を与え得るが、この配置は最適なUF膜性能を与えない。

10

#### 【0009】

スキンのあるUF膜は、米国特許第4,481,260号(Nohmi)に開示されている。260号特許は、UF用途のための中空ファイバー膜に関する。中空ファイバー膜は、高い総処理量のためにフィルター表面積を最大にすることが望ましい大規模の濾過操作に一般に使用されている。典型的には、中空ファイバー膜は、高い総固体濃度の比較的粘性のドープ配合物から紡績しなければならない。Nohmiの膜の構造は、マクロ隙間で満たされた支持構造に近接した、UFにとって効率のよい孔寸法を有するスキン層によって特徴づけられる。したがって、これらの膜の性能は、支持構造内のマクロ隙間の存在によって制限される。また、Nohmiの特許および他の中空ファイバー膜の配合物は、平らなシート膜を流延するために適している配合物にくらべて、中空ファイバー膜を紡績するのに要求されるドープ粘度および総固体量が高いので、平らなシート状膜に一般に適当でなく、または適応できない。

20

#### 【0010】

スキンのある膜のスキン層の平均孔直径は、マクロ隙間を有する支持構造の平均孔直径とは異なるので、そのような膜は、非対称性または異方性といわれる。最近、この用語は、勾配が急激であろうと漸進的であろうと、孔直径の断面勾配を有する膜に、広く適用される。しかしながら、非対称性と呼ばれる膜は、極端な性能を示す非常に異なる構造である。

30

#### 【0011】

米国特許第4,629,563号(再審査証明書B1 4,629,563、1997年6月3日発行)および第4,774,039号(Wrasidlo)に開示されている高非対称性膜構造は、従来のいわゆる非対称性膜よりもかなり改良されている。これは、MF範囲において、Wrasidlo膜構造がマクロ隙間を有さないからである。マクロ隙間がないと、除去されなければ機能しない膜内の空間が、かなり減少され、流速が従来のMF膜よりも改良される。さらに、支持構造内の高度の非対称度は、急激というよりもむしろ漸進的である。このことによって、支持構造は、プレフィルターとして(または、さらに正確には、異なる寸法のさまざまなプレフィルターとして)作用でき、スキン孔よりかなり大きい粒子を、スキン層の領域に来る前に、良好に保持することによって膜の寿命および汚れ保持力を向上できる。

40

#### 【0012】

WrasidloのMF膜の製造は、相図のビノダル(binodal)またはスピノダル(spinodal)カーブ内における、膜流延用溶液の不安定な分散性に基づく。この方法において、所望の膜構造を達成するために不安定な分散体をビノダルまたはスピノダル範囲内になるように注意深くそれぞれ流延しなければならない。早期の相分離を防ぐために、ドープ配合物は典型的に、流延に先立って一定に攪拌される。Wrasidlo特許の予想されるUF膜の実施例にもかかわらず、不安定な溶液からのマクロ隙間のない高非対称性UF膜への本発明者の努力は成功しなかった。UF用途に適したスキン多孔性を有する膜において、Nohmi特許に開示される構造に類似の支持構造にはかならず多くのマクロ隙間が存在する。

50

## 【 0 0 1 3 】

したがって、Wrasidlo膜に類似している高非対称性構造を有するUF膜を製造することは非常に望ましい。さらに、不安定な分散体内で流延用ドーブにかなりおよび一定の注意払うことを要しない方法によってそのような膜を製造することが有益である。そのような進歩が、向上した流量および汚れ保持力を有するUF膜を製造し、これらの膜の製造は、かなり簡素化しうる。

## 【 0 0 1 4 】

(発明の開示)

本発明は、限外濾過用の非対称性一体ポリマー膜を提供する。構造的には、この膜は、スキン面、反対面、およびスキン面と反対面間の多孔質支持体を有する。スキン面は、液体を通すことができ、高分子を通さない寸法の直径を有するスキン孔を多く有する。多孔質支持体は、スキン孔に通じる連絡流路を規定する実質的に連続な網目状物質からなる。流路は、スキン孔の直径の少なくとも約20倍である反対面の平均直径にまで、スキン面から反対面に徐々に寸法を増大する直径を有する支持孔を規定する。多孔質支持体は、徐々に増大する支持体孔よりも実質的に大きな直径の隙間を実質的に有さない。

10

## 【 0 0 1 5 】

本発明の膜が、平らなシートとして、均一溶液またはコロイド分散体から流延されてよい。流延溶液または分散体は、疎水性ポリマー、溶剤および非溶剤を含有する。好ましい態様において、ポリマーがスルホンポリマー、例えばポリエーテルスルホン、ポリアリールスルホンまたはポリスルホンである。溶剤は、N-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジオキサソ、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からなる群から選択されうる。好ましい溶剤はN-メチルピロリドンである。非溶剤が、2-メトキシエタノール、プロピオン酸、t-アミルアルコール、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)ジブチルエーテルおよび水からなる群から選択され、プロピオン酸が好ましい。

20

## 【 0 0 1 6 】

本発明の膜は、約150000~300000ダルトンの分子量を有する高分子を排除しうる。別の態様において、膜は、約75000~150000ダルトンの分子量を有する高分子を排除するように適応された孔寸法を有しうる。他の態様は、約10000~75000ダルトンの分子量を有する高分子を排除できる孔寸法を提供する。さらに他の膜は、約10000ダルトン未満の分子量を有する高分子を排除しうる。本発明の膜は、約0.03μm未満の平均直径のスキン孔を有してよく、いくつかの膜は、約0.01μm未満の平均直径のスキン孔を有してよい。

30

## 【 0 0 1 7 】

本発明の膜が少なくとも0.125cm/(分×psi)の水の流量を有してよい。好ましい態様において、膜は、式  $Q = e / v^2$  [式中、eは、膜の分子量排除値(ダルトン単位)であり、vは、膜の水の流量(cm/(分×psi)単位)である。]に基づく標準化流量係数( )  $1.2 \times 10^5$  未満を有してよい。

40

## 【 0 0 1 8 】

本発明の第2の要旨は、限外濾過用の非対称性一体ポリマー膜を製造する方法であって、均一溶液またはコロイド分散体を形成するのに十分な比で疎水性ポリマー、溶剤および非溶剤を含有する流延用ドーブを供給する工程、薄いフィルムを形成するためにドーブを流延する工程、急冷浴で薄いフィルムを凝集する工程、および少なくとも20の非対称比を有し、実質的にマクロ隙間を有さない限外濾過膜を回収する工程を含んでなる方法である。この方法は、予め選択された時間の間、薄いフィルムを空気にさらす付加的な工程を含みうる。ある態様において、予め選択された時間は約1秒未満であってよい。

## 【 0 0 1 9 】

50

配合物に使用される疎水性ポリマーは、流延用ドーブの約10～20重量%であってよい。非溶剤は、流延用ドーブの約25～70重量%であってよい。溶剤は、流延用ドーブの約20～60重量%であってよい。方法のある態様において、疎水性ポリマーが、スルホンポリマー、例えばポリエーテルスルホン、ポリアリールスルホンまたはポリスルホンである。配合物の溶剤は、N-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジオキサソ、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からなる群から選択されてよく、好ましい溶剤はN-メチルピロリドンである。この方法のための非溶剤は、2-メトキシエタノール、プロピオン酸、t-アミルアルコール、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)ジブチルエーテルおよび水からなる群から選択されてよく、プロピオン酸が好ましい。

10

#### 【0020】

##### 好ましい態様の詳細な説明

本発明は、マクロ隙間を含まず、比較的容易に流延され、他の市販のUF膜より向上した流量を有する高非対称性膜に関する。1つの態様において、高非対称性膜は、スルホンポリマー、例えばポリスルホン、ポリアリールスルホンおよびポリエーテルスルホンを使用して得られうる。これらの膜は、非対称性であり、網目状支持層に近接して配置されたスキン層を有する。スキン層は、液体を通すことができるが、高分子は通さない寸法の直径を有するスキン孔を有する。本発明の膜は、濾過される溶液から効率よく除去する最小分子量の高分子にしたがって分類される。したがって、本発明は、150000～300000ダルトン、75000～150000ダルトン、10000～75000ダルトンおよび10000ダルトン未満のMWカットオフを含めて、多くの「MWカットオフ」態様を意図している。

20

#### 【0021】

さらに、膜の態様は、膜の反対面にある孔の平均直径がスキン孔の平均直径の約20～1000倍であるように、徐々に孔の直径が増大していく非対称性領域を有しうる。反対面の孔の平均直径をスキン面での孔の平均直径で割った値が、膜の非対称度である。好ましい態様において、本発明の膜は、典型的に約30、40、50または100～300、400または500である。

30

#### 【0022】

##### 本発明の膜の利点

ここに記載される膜の利点の1つは、従来技術の膜より効率よく製造できることである。本発明の膜は、不安定または準安定流延用ドーブの使用を必要としない簡素化した方法によって製造されうることを見出した。従来技術に記載される準安定流延用ドーブでは、膜は、流延に先立って一定に攪拌される。さらに、特定の膜フィルム曝露条件は、しばしば流延の後に必要とされる。さらに、他のポリマーを流延用溶液に供給するか、急冷工程より先に適切な相分離を導く加熱工程を導入する必要があるときにはある。

40

#### 【0023】

本発明の1つの態様において、膜は、スルホンポリマー約10～20重量%、溶剤約20～60重量%および非溶剤25～70重量%を含有する流延用ドーブを供給することによって調製される。この流延用ドーブは、好ましくは安定かつ透明な均一溶液または安定なコロイド分散体である。流延用ドーブを流延して、薄いフィルムを形成し、気体環境、例えば空気に、約0～5秒間さらす。次いで、薄いフィルムを約5～60の温度を有する急冷浴に置くことによって、薄いフィルムを凝固して安定な膜にする。

#### 【0024】

##### 膜の構造

ここに記載の方法によって得られるポリマー膜の態様は、スキン面、多孔質支持体および反対面を有する。多孔質支持体は、多くの従来のUF膜に見られる粒状構造よりむしろ網

50

目状構造を有する。多孔質支持体は、徐々に孔直径を増大していく非対称な領域を有する。多孔質支持体において徐々に孔直径を増大し、比較的大きな孔直径が本発明の膜の反対側にあることから、これらの膜は、実質的な非対称度を示す。膜の非対称度および孔直径を評価する通常の方法は、走査電子顕微鏡 (SEM) を使用して行われる。図 1 および 2 は、本発明の UF 膜の断面を示す SEM 写真である。これらの図は、本発明の膜が、高非対称性であり、実質的にマクロ隙間を含まないことを示す。この高い非対称度およびマクロ隙間がない形態は、従来の UF 膜には存在しない。この重要な改良された膜構造のために、本発明の膜は、同様の MW カットオフ等級の市販のいかなる UF 膜より優れた流量を有する。膜のスキン孔は、有利には、約  $0.003 \mu\text{m}$  ~ 約  $0.03 \mu\text{m}$  の平均直径を有する。

10

#### 【0025】

ここで使用される「非対称性構造」は、スキン孔直径と膜の反対面の孔直径の非対称度が、約 10 : 1 またはそれ以上である膜をいう。これに関して、本発明の膜は、約  $0.003 \mu\text{m}$  またはそれ以上の平均スキン孔を有し、膜の反対面の孔直径は、典型的には平均スキン孔直径の少なくとも約 20 倍であってよい。したがって、微細孔の流延表面孔直径とスキン孔直径の比は、少なくとも約 20 : 1、ある態様においては、100 : 1 または 1000 : 1 である。

#### 【0026】

ここに記載される膜は、支持構造内で徐々に増大していく孔直径より実質的に大きい隙間であるマクロ隙間を実質的に有していない。さらに、膜は、約 60% を超える嵩多孔性または気孔性を有する。本発明の膜は、膜の高非対称性のために、一つの流動方向に他方より実質的に高い汚れ保持力を有する。高分子または膜を評価する MW カットオフより充分大きな他の粒子は、最小の孔に達して、詰まらせるよりむしろ、網目状支持体相内に保持されるから、この向上した汚れ保持力は、UF 膜の寿命を長くする。

20

#### 【0027】

ある UF の適用性は、保持力のある孔を反対面の上流にするように膜を配向することによって最適化される。そのような配向は、精製されたタンパク質がスキン面に蓄積され、容易に抽出されるから、膜が汚れトラップ配向である場合に現われる網目状支持層にトラップされるよりも、例えばタンパク質精製の実験で好ましい。「精製」配向において、もちろん高非対称性膜の有益である汚れ保持力は充分には実現されていないが、分子がスキン面に蓄積するに従って流量が減少するにもかかわらず、膜を通る有益な迅速な流体束が生じる。

30

#### 【0028】

##### 流延用溶液

上記のように、ポリエーテルスルホン膜は、安定かつ透明な均一溶液およびコロイド分散体から製造されうる。膜は、一般に、溶剤および非溶剤と一緒に、スルホンポリマーの流延用ドープまたは分散体から調製され得る。流延用ドープ中のスルホンポリマーの濃度は、非対称支持体内で実質的にすべて網状の構造を形成する程低く、凝集膜を製造する程高くなければならない。ポリエーテルスルホン濃度が、あまりに低い場合、得られる膜は、凝集せず、極端な場合に、ダストだけを形成しうる。ポリマー濃度があまりに高い場合、非対称性支持体内の膜構造が、実質的に網状でなく、少なくともいくらかの粒状構造を有する。

40

#### 【0029】

ポリエーテルスルホンの適した濃度は、使用される特定の条件 (例えば、溶剤、非溶剤、急冷温度) に依存して多少変化するが、ポリマー濃度は、一般に約 10 ~ 20% である。典型的には、流延用ドープは、約 12 ~ 18% のポリマーを含有するが、好ましくは流延用ドープは、約 13 ~ 17% のポリマーを含有する。

いくつかの適したポリマーは市販され、本発明の態様内で使用できる。他のファクターは、ポリマーの種類および濃度と組み合わせられ、ドープ配合物の安定性に作用する。そのようなファクターとしては、溶剤またはその混合物、非溶剤またはその混合物および流延

50

温度が挙げられる。本発明の実施に有用である物質のいくつかを以下に記載するが、多くの他の物質またはそれらを組み合わせて使用してもよいことは当業者には明らかである。

**【0030】**

本発明で使用するのに特に好ましいポリエーテルスルホンポリマーは、E-6020P (BASF Corporation製、Mount Olive, NJ.) である。有用な P E S ポリマー、例えば Radel A-100、A-200 および A-300 (AMOCO PERFORMANCE PRODUCTS 製、Roswell, GA) は、利用できる。利用できるポリエーテルスルホンポリマーの分子量の範囲は特に限定されない。他の好ましいポリマーは、ポリスルホン Udel-3500 (AMOCO 製) である。

**【0031】**

流延用ドーブが安定かつ透明な均一溶液または安定なコロイド分散体である膜流延用ドーブの調製は、ポリマー溶解性の周知の原理を包含する。ポリマー溶剤は、「良」溶剤、非溶剤および「貧」（または「理想」）溶剤に類別される。「良」溶剤は、ポリマー分子と溶剤分子の間の相互作用が、ポリマー分子と他のポリマー分子の間の引力よりも大きい溶剤である。この逆が非溶剤にあてはまる。「理想」または「貧」溶剤は、ポリマーと溶剤の相互作用が、ポリマーと他のポリマーの引力に等しい溶剤である。良溶剤は、多くの量のポリマーを溶解し、ポリマーと混和できるが、一方、貧溶剤は、ポリマー分子量および溶剤がどれだけ不良であるかに依存して混和できたり、できなかつたりする。

**【0032】**

安定かつ透明な均一流延用溶液または安定なコロイド分散体は、良溶剤、例えば N - メチルピロリドンまたはジメチルホルムアミド中に、最初にポリエーテルスルホンを溶解し、その後溶液の最初に濁る前かまたは濁るまでに適した量の非溶剤、例えば 2 - メトキシエタノールを滴下することによって得られ、透明であるか、または分散体である場合は、2 cm の光路について、420 nm で 0.5 未満の光学濃度を有する。好ましくは、流延用ドーブは透明な均一溶液である。

**【0033】**

流延用ドーブ中のポリマーの溶液または分散体は、安定な液体またはコロイド分散体の条件で本発明において有用である。本発明によれば、このことは、安定な液体またはコロイド分散体は、室温で少なくとも 1 日またはそれ以上の日数の間、2 またはそれ以上の分離した液相に通常分離しないことを意味する。本発明の流延用ドーブ、特に非溶剤として 2 - メトキシエタノールを含有するドーブは、数週間 ~ 1 ヶ月またはそれ以上の間、安定であることがわかっている。

**【0034】**

本発明による膜を製造するために使用される溶剤の非限定的な例としては、N - メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド、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が挙げられる。

中でも、好ましい溶剤は、N - メチルピロリドンおよびジメチルホルムアミドである。非対称なポリエーテルスルホン膜を製造するために使用される溶剤の量は、流延用ドーブの約 20 ~ 60 重量% である。好ましくは、使用される溶剤の量は、流延用溶液の約 25 ~ 50 重量% である。最も好ましくは、使用されるべき溶剤の正確な量は、特定の流延用ドーブ、特定のポリマーを含めて、非溶剤および関係のある特定の膜の製造方法の他の条件によって決定される。

**【0035】**

適した非溶剤の非限定的な例としては、2 - メトキシエタノール、プロピオン酸、t - アミルアルコール、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ヘキサノール、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）ジブチルエーテルおよび水が挙げられる。典型的な非溶剤は、2 - メトキシエタノールおよびプロピオン酸である。非対称なポリエーテルスルホン膜を製造するために使用される非溶剤の量は、流延用ドーブの約 25 ~

10

20

30

40

50

70重量%である。好ましくは、使用される非溶剤の量は、流延用ドーブの約35~60重量%である。最も好ましくは、使用される非溶剤の正確な量は、特定の流延用ドーブ、特定ポリマーを含めて、溶剤および関係のある特定の膜の製造方法の他の条件によって決定される。

#### 【0036】

安定なポリマー - 溶剤 - 非溶剤流延用溶液の要求に加えて、これらの成分の急冷用液体との関係も重要である。当然のことながら、ポリマーは、急冷用液体に溶解できず、溶剤は、急冷用液体に溶解できるべきである（および、その逆である）。実際に、溶剤および急冷用液体は、膜形成条件の下で互いに完全に混和できる。水は、経済的および環境的な理由から、通常好ましい急冷用液体である。溶剤が低い粘度を有することも好ましい。溶剤が低い粘度を有し、急冷用液体が互いに完全に溶解できる場合、急冷用液体は流延用溶液にすばやく拡散する。

#### 【0037】

非溶剤は、急冷用液体に制限された溶解度のみを有する。限外濾過器を製造する場合、非溶剤は、急冷用液体に実質的に完全に非混和性である。この制限された溶解度は、得られる膜の非対称性を増大させるのに効果的であると考えられている。

多孔質膜の非対称度は、2つの面の平均孔直径の比によって測定されうる。上記のように、本発明の膜の非対称度は、約20~10000である。

#### 【0038】

##### 流延方法

上記のように、UF非対称性ポリマー膜を調製するための本発明の簡素化された方法は、10~20重量%のスルホンポリマー、約20~60重量%の溶剤および約25~70重量%の非溶剤を含んでなり、安定かつ透明な均一溶液または安定なコロイド分散体である流延用ドーブを供給する工程、薄いフィルムを形成するためにドーブを流延する工程、気体環境に薄いフィルムを約0.05または1秒および5秒間さらず工程、約5~60の温度を有する急冷浴中でフィルムを凝固する工程および凝固膜を回収する工程を含んでなる。

#### 【0039】

本発明の膜は、流延用溶液または分散体を、非孔質支持体上の層に塗布し、急冷後、非孔質支持体から膜を分離できる従来の方法を使用して流延できる。流延表面上に注ぎ、流延または塗布することによって手動で膜を流延し、その後流延表面上に急冷用液体を適用できる。また、膜は、注ぐことにより、あるいは他の方法で移動床上に溶液を流延することによって自動的に流延してよい。好ましい移動ベルト支持体は、ポリエチレン被覆紙である。流延において、特に自動流延において、機械的塗布器具を使用できる。機械的塗布器具は、塗布ナイフ、ドクターブレードまたは噴霧/加圧システムを包含する。好ましい塗布デバイスは、流延用配合物を入れ、狭いスロットを通して圧力下で強制的に出すことができるチャンバーを有する押出ダイまたはスロットコーターである。膜を、典型的に約10~20ミル、好ましくは約12~18ミル、さらに好ましくは約14ミル(375 $\mu$ m)のナイフギャップを有するドクターブレードによって流延してもよい。流延ナイフギャップと膜の最終厚さの関係は、ドーブ配合物の組成および温度、湿潤空気への曝露時間、曝露の間の空気の相対湿度、急冷浴の温度および他のファクターの関数である。膜は、典型的にゲル化によって潰され、約20~80%の厚さを失う。約15~35の流延用溶液または分散体温度が典型的に利用される。

#### 【0040】

空気への曝露時間は、一般に約0~5秒間である。言い換えれば、空気への曝露はしばしば必要ではない。限外濾過膜は、空気の曝露を含まないか、または非常に短時間の空気の曝露で、本発明の方法によって典型的に調製される。この範囲を超えて空気の曝露時間を増大させると、得られた膜の透過性を増大させる傾向にある。

#### 【0041】

流延および気体環境、例えば空気への曝露に続いて、流延用分散体または溶液を急冷する

10

20

30

40

50

。好ましい態様において、急冷は、移動ベルト上の流延膜を、急冷用液体中に、例えば水浴に移すことによって達成される。上記の理由から、急冷用液体は、最も一般的に水である。急冷浴中で、急冷はポリマーを沈殿または凝集し、必須の孔の直径および高非対称性領域を有する支持体領域を有する最小孔の層を製造できる。得られた膜は、通常、添加の溶剤がなくなるように洗浄され、溶剤、希釈剤および急冷用液体の付加的な増分を排出するように乾燥されてよい。

#### 【0042】

急冷浴の温度は、重要なパラメーターである。一般に、急冷浴が暖かいほど、膜はより開く。一般、本発明の膜の製造において、広い温度範囲が、急冷工程に利用でき、約5～約60で変化できる。好ましくは、急冷用液体は水であり、急冷温度が、約22と約45の間である。急冷浴の温度は、膜のスキンの孔直径および非対称性に著しい変化を引き起こすようである。より高い急冷温度が利用される場合、膜は、大きなスキン孔および向上した非対称性の両方を有する。逆に、より低い温度が利用される場合、より小さい孔が形成され、非対称性が低下しうる。

#### 【0043】

膜は、物理的除去、脱イオン水による洗浄ならびにオープンおよび空気乾燥を含む従来の方法で、急冷浴から回収される。

本発明の膜は、75～225 $\mu\text{m}$ またはそれ以上の厚さであってよい。好ましくは膜の厚さは、約90～200 $\mu\text{m}$ である。さらに好ましくは膜の厚さは、約110～150 $\mu\text{m}$ である。本発明の典型的な膜の厚さは110～175 $\mu\text{m}$ である。さまざまなパラメーター、例えばポリマー溶液の粘度、キャストイングナイフからのポリマー溶液の流量、膜支持ベルト速度、環境および急冷条件などが、最終の膜厚さに影響することが周知である。これらの条件は、所望の膜が得られるようにすべて経験的に調整されうる。本発明の配合物を使用して達成されうる厚さには実際的な制限はない。したがって、好ましい態様は、ある用途に最も有用であると知られていることから決定される。

#### 【0044】

本発明の非対称UF膜のすべての特性は、さまざまなパラメーター、例えば、ポリマー濃度、溶剤および非溶剤そのものおよび濃度、流延用ドープ溶液の相対均一性または安定性、流延後の気体環境への曝露時間、急冷用液体および温度ならびに系のさまざまな他の変数、流延工程、キャストイングナイフギャップなどを変えることによって変化されうる。したがって、ルーチン実験が、それぞれの特定の系の特性を最適化するのに必要とされうる。

#### 【0045】

##### 本発明の膜の分離用途

本発明の膜は、分離および試験用途において有用であり、非常に効果的である。本発明の膜は、さまざまな製薬用途、例えば流体からの発熱物質の除去に使用することができる。本発明の膜は、さまざまなバイオテクノロジー用途、例えば分離媒体として、バイオリアクターにおいて、および分析試験用途において有効である。さらに、本発明の膜は、水の濾過に非常に有効である。特に有用な用途は、電子産業における高純度の水の製造である。

#### 【0046】

本発明の膜を、用途に依存して、スキン側または流体の流れに対して上流の膜の支持側で使用してよい。スキンの流れ方向に、網状の多孔質支持体が、組み込まれたプレフィルタールとして作用し、膜の汚れ保持力を増大させる。流体は、最大の孔に最初に接触し、後で徐々に寸法を減少した孔に接触し、スキンにある最小の孔に最後に接触する。したがって、スキンに達する前に、より大きな粒子は捕捉され、スキンの孔を塞がない。スキンの1面ですべて保持される場合よりも多くの孔の流れに利用できるようにするさまざまなレベルで粒子が保持される勾配のある濾過が得られる。膜が極めて非対称でない場合、両側の孔直径がほぼ同じであるからほぼ同じ量の保持物体が、膜の両側を汚すために、この利点が存在しない。液体試料中に存在する高分子を精製または濃縮することが望ましい用途に

10

20

30

40

50

において、精製されるべき高分子が膜内で閉じ込められないように、「スキンを上流」の方向に膜を置くことが有利である。

本発明の膜は、親水性を改良するためにさらに後処理することができ、得られた膜は、上記のように食品、製薬、バイオテクノロジーおよび水濾過用途に利用できる。

【0047】

以下の実施例は、本発明を例示するものであって、本発明を限定するものではなく、本発明の意図および範囲を離れない限り多くの変形が可能である。実施例および請求の範囲の部および％は、特記しないかぎり重量に基づく。

実施例 1 ~ 8

それぞれの実施例において、スルホンポリマー、非溶剤および溶剤を使用して膜ドープ配合物を調製した。実施例 1 ~ 8 において、スルホンポリマーは、ポリエーテルスルホン E-6020P、Radel A-100、Radel A-200もしくはRadel A-300 (全て P E S) またはポリスルホン Udell-3500 ( P S U ) であった。非溶剤は、プロピオン酸 ( P A ) または 2 - メトキシエタノール ( 2 - M E ) であった。これらの実施例の溶剤は、N - メチルピロリドン ( N M P ) であった。膜試料を、14 または 17 ミルのナイフギャップを有するキャストイングナイフを使用してポリエチレン被覆紙の移動ベルト上に流延した。流延後、膜を 1 秒間未満の間空気にさらし、それぞれの実施例の特定温度の水浴で急冷した。

【0048】

凝固後、膜を脱イオン水で洗浄し、次いで風乾した。回収した膜は、110 ~ 175  $\mu\text{m}$  の厚さを有していた。それぞれの膜を、10 p s i g および / または 175 p s i g で、直径 25 mm の円盤 A m i c o n 攪拌セルを用いて透水性およびタンパク質保持について試験し、セルは、試験のために約 3 . 8 c m<sup>2</sup> のフィルター面をさらした。実施例 1 ~ 8 のそれぞれの膜も、S E M による断面図で明確化され、それぞれの写真は、図 1 および 2 で描かれるものと類似の高非対称性構造を示した。さらに、試験されたそれぞれの膜は、既知の分子量を有するタンパク質標準の保持効率 ( R % ) に基づいた近似の MW カットオフに割り当てられた。標準たんぱく質は、免疫グロブリン G ( I g G 、 M W = 160,000 )、牛血清アルブミン ( B S A 、 M W = 67,000 ) およびキモトリプシン ( C t r 、 M W = 24,000 ) であった。

実施例 1 ~ 8 の結果を、表 1 に示す。

【0049】

【表 1】

10

20

30

	ポリマ ー	非溶剤	溶剤	急冷 温度	流量 (ml/ 分)	圧力 (psi)	IgG R%	BSA R%	Ctr R%	MW カットオ フ(ダルト ン)
1	PES 13.3%	PA 40.6%	NMP 46.1%	25°C	25	10	96.4	-	-	100k
2	PES 15%	2-ME 57%	NMP 28%	45°C	15	10	90.3	-	-	100k
3 (参 考 例)	PSU 13.8%	PA 39%	NMP 47.2%	45°C	21	10	75	-	-	200k
4	PES 15%	PA 36.4%	NMP 48.6%	22°C	6.3	10	99.7	89.4	41	30k
5	PES 15%	PA 38%	NMP 47%	25°C	5	10	96	90.2		10k
5	PES 15%	PA 38%	NMP 47%	25°C	40	55	97	90	46	10k
6	PES 17%	PA 35.5%	NMP 47.5%	25°C	2.4	55	99.9	94	90	<10k
7	PES 15%	PA 36%	NMP 49%	27°C	37	10	99.9	99.3	75	10k
8	PES 15%	PA 38%	NMP 47%	27°C		10				10k
8	PES 15%	PA 38%	NMP 47%	27°C		55				10k

【 0 0 5 0 】

## ポリマー濃度の効果

表 1 に挙げられた特性の膜において、100キロのMWカットオフを有する実施例 1 は、最も低いポリマー濃度を有し、<10キロのMWカットオフを有する実施例 6 は、最も高いポリマー濃度を有する。両方の膜は、同じ温度で急冷された。溶剤および非溶剤の濃度は、これらの 2 つの膜では同じではないが、実施例 1 と 6 の比較は、他のファクターが一定に保たれ、より高いポリマー濃度が、スキン面でより小さな孔を有する膜を導き、その結果より小さな分子量のカットオフの値を導くという一般的な原則を支持する。

【 0 0 5 1 】

10

20

30

40

50

### 非溶剤の選択

実施例 1 と 2 の比較は、本発明による膜の製造における異なる非溶剤の特性を考えるのに有用である。両方の膜は、「安定な」範囲内で、ドーブから流延され、ドーブは、透明かつ均一なまたは安定なコロイド分散体であった。実施例 1 の膜は、P A 40.6% を含有するドーブ配合物から流延され、実施例 2 の膜は、2 - M E 57% を含有するドーブ配合物から流延された。ドーブ配合物中の成分の濃度は、選択される非溶剤および/または溶剤に依存してかなり変更されることがこれらの実施例から明らかである。しかしながら、安定なドーブ配合物と不安定なドーブ配合物の間の明らかな相違から、透明かつ均一な溶液またはコロイド分散体である安定なドーブ配合物を得るために所望のポリマー濃度を選択し、次いで適した溶剤と非溶剤の適切な比を決定することは、この開示によって導かれた当業者には可能な範囲である。

10

【0052】

### 急冷温度

上記のように、急冷温度は、膜の形態にかなり影響する。実施例 1 と参考例 3 の膜の比較は、有益である。両方の膜は、同じ成分およびポリマー、非溶剤および溶剤の類似の配合比を有するドーブ配合物から流延した。これらの膜が調製された最も著しい相違は、急冷温度にあり、実施例 1 (MW カットオフ = 100 キロ) では 25 であり、参考例 3 (MW カットオフ = 200 キロ) では 45 であった。この比較は、他のファクターが一定であると、急冷温度が高いほど孔はより開き、より大きな MW カットオフ値が得られるという一般則と一致する。

20

【0053】

### 流量

表 1 に挙げる実施例は、本発明の膜の高い流量を示す。より大きい制限する孔およびより高い MW カットオフの値を有する膜は、より制限した孔寸法を有する膜より高い流量を有する。タンパク質保持データに基づいて、実施例 6 の膜は、10 キロ未満の MW カットオフを有する膜に分類される。この膜が、表 1 の他の膜よりも小さい制限する孔を有することを示すデータに、この比較的低い流量は矛盾していない。

【0054】

例えば、従来技術の膜より優れた流量を有するといわれている Nohmi の特許の膜は、本発明の膜よりかなり低い流量を有する。例えば、Nohmi の特許に記載されるさまざまな 95 キロ膜の中で、最も高い流量の膜は、Nohmi の実施例 20 であり、1 気圧で、1 m<sup>2</sup> 膜面積につき 33 m<sup>3</sup> / 日の流量であった。この値は、0.153 cm / (分 × psi) に換算できる。100 キロの実施例 1 および 2 の両方の流量は、同様に同じ単位に変換して、それぞれ 0.658 および 0.395 であった。この相違のいくらかは、MW カットオフの分類の基準の相違に帰因し、本発明 (実施例 4) のより選択的な 30 キロの膜でさえ、最良の 95 キロの Nohmi 膜よりも高い流量を有する。

30

【0055】

同様に比較すると、Nohmi 特許と本発明の膜の間に及ぶすべての MW カットオフに同様の結果が得られた。また、他の市販の平らなシート UF 膜の流量を本発明の膜と比較すると、本発明の膜が、類似の MW 保持勾配の他の膜よりもより速い流量を有する。改良された本発明の流量は、膜の高対称性構造および膜内にマクロ隙間がないことによると考えられている。

40

【0056】

異なる MW カットオフを有する UF 膜の流量は、式  $= e / v^2$  [式中、 $e$  は標準化流量係数であり、 $e$  は MW 排除値 (ダルトン単位) であり、 $v$  は流量 (cm / (分 × psi) 単位) である。] を使用して比較のために標準化されうる。この式によって、異なる MW カットオフの UF 膜は、流量について比較できる。本発明の膜は、一貫して  $12 \times 10^5$  未満の  $e$  値であり、試験した他の膜は、その値よりも高いことが分かっている。低い  $e$  値は、高い標準化された流量を示す。

【0057】

50

均等物

本発明は、特定の態様で記載されているが、さらなる変化が可能であることが理解され、この適用は、さまざまな本発明の変更、使用または適応を覆うことを意図し、本発明の原理および技術分野において均等と理解されうる本発明を起点とした原理ならびに本発明の範囲および内容は、均等なものとして解釈され、請求の範囲にしたがって解釈される。

**【図面の簡単な説明】**

**【図1】** 図1は、本発明による100キロU F膜の500×の倍率の走査電子顕微鏡写真による断面図である。

**【図2】** 図2は、本発明による10キロU F膜の500×の倍率の走査電子顕微鏡写真による断面図である。

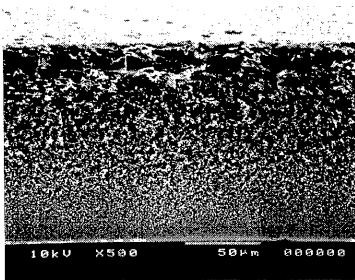
**【図1】**

FIG.1

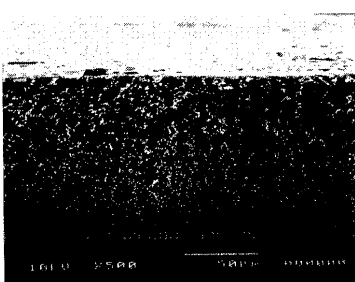
**【図2】**

FIG.2

## フロントページの続き

- (74)代理人 100123995  
弁理士 野田 雅一
- (74)代理人 100107456  
弁理士 池田 成人
- (72)発明者 アイ - ファン・ワン  
アメリカ合衆国 9 2 1 2 8 カリフォルニア州サンディエゴ、ミル・ピトレロ・ロード 1 2 0 3 7 番
- (72)発明者 ジェローム・エフ・ディッター  
アメリカ合衆国 9 2 7 0 5 カリフォルニア州サンタ・アナ、イクエストリアン・ドライブ 1 0 6 5  
5 番
- (72)発明者 リチャード・エイ・モリス  
アメリカ合衆国 9 2 7 0 5 カリフォルニア州エンシニタス、マンチェスター・アベニュー 4 3 5 4  
番
- (72)発明者 ロバート・ケスティング  
アメリカ合衆国 9 8 3 9 0 - 9 0 2 3 ワシントン州サムナー、ワンハンドレッドナインティナイン  
ス・アベニュー・コート・イースト 3 2 2 0 番

審査官 小松 円香

- (56)参考文献 特開昭 5 6 - 1 5 4 0 5 1 ( J P , A )  
特開昭 5 8 - 0 2 4 3 0 5 ( J P , A )  
特表平 0 8 - 5 0 9 9 1 2 ( J P , A )  
特表平 0 6 - 5 0 6 1 4 6 ( J P , A )  
国際公開第 9 5 / 0 3 3 5 4 9 ( W O , A 1 )  
特開平 0 2 - 0 0 2 8 4 4 ( J P , A )  
特表平 1 1 - 5 0 6 3 8 7 ( J P , A )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

B01D 61/00 - 71/82

C02F 1/44