

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4461663号
(P4461663)

(45) 発行日 平成22年5月12日(2010.5.12)

(24) 登録日 平成22年2月26日(2010.2.26)

(51) Int. Cl. F I
A 6 1 M 1/18 (2006.01) A 6 1 M 1/18 5 0 0
C 0 8 J 7/00 (2006.01) C 0 8 J 7/00 3 0 5
 C 0 8 L 81/06 (2006.01) C 0 8 J 7/00 C E Z
 C 0 8 L 81:06

請求項の数 3 (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願2002-95961 (P2002-95961)
 (22) 出願日 平成14年3月29日(2002.3.29)
 (65) 公開番号 特開2003-290339 (P2003-290339A)
 (43) 公開日 平成15年10月14日(2003.10.14)
 審査請求日 平成17年2月22日(2005.2.22)

(73) 特許権者 000003159
 東レ株式会社
 東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号
 (72) 発明者 長部 真博
 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株
 式会社滋賀事業場内
 (72) 発明者 上阪 努
 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株
 式会社滋賀事業場内
 (72) 発明者 菅谷 博之
 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株
 式会社滋賀事業場内

審査官 川端 修

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 親水性化芳香族高分子成型体の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ポリスルホン系高分子をその良溶媒に溶解させた製膜溶液をキャストし、水洗、乾燥することによって得られた表面接触角が65度以上かつ光透過率が80%以上である高分子成型体に水中で1.5kGy以上の照射量の放射線を照射することを特徴とする親水性化ポリスルホン系高分子成型体の製造方法。

【請求項2】

前記親水性化ポリスルホン系高分子成型体が透明体であることを特徴とする請求項1記載の親水性化ポリスルホン系成型体の製造方法。

【請求項3】

前記親水性化ポリスルホン系高分子成型体が選択透過膜であることを特徴とする請求項1記載の親水性化ポリスルホン系高分子成型体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、親水性化された芳香族高分子成型体の製造方法に関する。特に表面の親水性を必要とする光学用途、印刷用途、生体材料用途に有用である。

【0002】

【従来の技術】

ポリスルホンをはじめとする芳香族高分子はその耐熱性、耐薬品性、成形性の面から、優

れた材料であり、幅広い分野で用いられている。しかしながら、これらの材料は疎水性であるために、汚染が起こりやすい、親水性物質に親和性の高い塗布材料との親和性が低いなどの問題点があった。

【0003】

それらを改善するために、様々な検討がなされており、例えば、親水性ポリマーであるポリビニルピロリドンに適正量含有させることにより、ポリスルホンへの親水性を与え、それにより膜への汚れを抑制する方法が特開昭61-9380、特公平2-18695号公報、特開昭61-238834号公報、親水性ポリマーセグメントと疎水性セグメントからなるグラフトまたはブロックコポリマーをブレンドすることにより、ポリスルホン系膜へ親水性を与え、それにより膜の汚れを抑制する方法が特開昭62-201603号、特開昭63-77941号、特開平2-2862号公報、ポリスルホン中空系膜を濃硫酸中に浸漬させてスルホン化することが特開昭55-36296公報に開示されている。また、高分子表面に、放射線、紫外線等を照射したり、アーク、直流グロー、高周波、マイクロ波、コロナ放電等によりプラズマ処理したり、UV-オゾン処理する等の方法において発生させたラジカルを開始点として、これにラジカル重合性モノマーを作用させて表面にグラフト重合層を形成させる方法も広く用いられている。例えば、A.Henglein, Angew. Chem., 70, 461(1955)には、放射線を用いたグラフト重合が、またY. Ogiwara, et. al., Polym. Sci., Polym Letter Ed., 19, 457(1981)には、ポリ酢酸ビニル水溶液を用いたメチルメタクリレート又はアクリル酸を、ポリプロピレン表面上あるいはポリエチレン表面上でグラフト重合させる方法等が提案されている。更に、工材, 31, 62(1983)には、アルゴンプラズマを用いたポリエチレン表面上へのアクリルアミドのグラフト重合が提案されている。また、アルカリによる表面加水分解処理も行われており、セルロースに対してアルカリ処理を行う方法が開示されている(特開昭56-076434、特開昭57-036131)。

【0004】

しかしながら、これらの親水性化材料では芳香族高分子以外に親水性高分子が多量に必要であったり、親水性化するプロセスが複雑であったり、得られる材料が透明体でなくななどの欠点があった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記従来技術の欠点を解消しようとするものであり、簡便な方法により高い親水性を有した芳香族樹脂よりなる成型体を提供することを目的とし、同時に親水性を有した透明な成型体および選択透過性を有する親水性の膜を提供することも目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明は上記課題を達成するため、以下の構成を有する。

(1) 表面接触角が65度以上の高分子成型体に水中で放射線を照射することを特徴とする親水性化芳香族高分子成型体の製造方法。

(2) 前記芳香族高分子がポリスルホン系高分子であることを特徴とする(1)記載の親水性化芳香族高分子成型体の製造方法。

(3) 前記親水性化芳香族高分子成型体が透明体であることを特徴とする(1)または(2)記載の親水性化芳香族高分子成型体の製造方法。

(4) 前記親水性化芳香族高分子成型体が選択透過膜であることを特徴とする(1)または(2)記載の親水性化芳香族高分子成型体の製造方法。

(1) 表面接触角が65度以上の高分子成型体に水中で放射線を照射することを特徴とする親水性化芳香族高分子成型体の製造方法。

(2) 芳香族高分子がポリスルホン系高分子であることを特徴とする(1)記載の親水性化芳香族高分子成型体の製造方法。

(3) 成型体が透明体であることを特徴とする(1)または(2)記載の親水性化芳香族高分子成型体の製造方法。

(4) 成型体が選択透過膜であることを特徴とする(1)または(2)記載の親水性化芳香族高分子成型体の製造方法。

【0007】

【発明の実施の形態】

本発明で言う芳香族高分子とは、その良好な機械特性および耐熱性によって各分野において応用が展開されてきた疎水性を有する高分子で、ポリ(p-フェニレンエーテルスルホン)： $-(p-C_6H_4)-SO_2-(p-C_6H_4)-O-$ 、 n - や、ユーデル・ポリスルホン： $-(p-C_6H_4)-SO_2-(p-C_6H_4)-O-(p-C_6H_4)-C(CH_3)_2-(p-C_6H_4)-O$ 、 n - のほか、 $-(p-C_6H_4)-SO_2-(p-C_6H_4)-O-(p-C_6H_4)-O$ 、 n -、 $-(p-C_6H_4)-SO_2-(p-C_6H_4)-S-(p-C_6H_4)-O$ 、 n -、 $-(p-C_6H_4)-SO_2-(p-C_6H_4)-C(CF_3)-(p-C_6H_4)-O-(p-C_6H_4)-O$ 、 n - 等の構造を有するポリスルホン系高分子や、ポリイミド、ポリエーテルイミド、芳香族ナイロン、アラミド、ポリアミドイミド、ポリアリレート、ポリエーテルケトン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリフェニレンスルフィド、ポリフェニレンオキシド、ポリカーボネート、ポリエステル等の重合体を用いることができ、重合体主鎖中の水素はハロゲン化合物、炭化水素等で置換されているものを用いることができるが、これらに限定されない。

【0008】

本発明における表面接触角とは静止液体の自由表面が固体壁に接する場所で液面と固体面とのなす角のことであり、水中に膜を浸漬し膜の下面に気泡を導入し、膜表面と気泡の接する角度から接触角を測定することができる。表面接触角が65度以上の高分子成型体とは芳香族高分子もしくは微量の親水性高分子が混合された成型体のことであり、ここで言う親水性高分子にはポリビニルピロリドンやポリエチレングリコール、ポリエチレンイミン、ポリアクリルアミド、ポリビニルアルコール、ポリアリルアミン、ポリアクリル酸、ポリビニル硫酸などの水溶性高分子を用いることができるが、これらに限定されない。本発明における表面接触角が65度以上の高分子成型体は、芳香族高分子を溶媒に溶解させてフィルム状もしくは中空系状にしたもの、高温で溶融させて成型した後冷却することによって作製できるが、この方法に限定されない。

【0009】

本発明における親水性とは、表面接触角が65度未満であることを差し、60度未満がより好ましく、55度未満が一層好ましい。また本発明における親水性化とは、表面接触角が65度以上の物質を65度未満の物質に変換せしめることをいう。

【0010】

成型体の作成の一例としてポリスルホンを溶媒に溶解させてフィルム状の成型体を作成する場合を挙げる。溶媒の選択においては、ポリスルホン系樹脂及び親水性高分子の良溶媒であればよく、具体的には、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルオキシド、アセトン、アセトアルデヒド、2-メチルピロリドンなどを用いることができ、これらに限定されないが、危険性、安全性、毒性の面からジメチルアセトアミドが好ましい。透明フィルムの製膜方法は以下のとおりである。まず、製膜溶液をガラス板上前端に横に広げながら適量を静かに垂らし、キャスト厚みを一定にすることができるアプリケーションをガラス板上で一定の速さで手前に引き、キャスト液をむらなく広げる方法を用いる。このように製膜した後、所定の水洗、剥離工程を経た後、乾燥しフィルムを得る。

【0011】

【課題を解決するための手段】

本発明は上記課題を達成するため、以下の構成を有する。

(1) ポリスルホン系高分子をその良溶媒に溶解させた製膜溶液をキャストし、水洗、乾燥することによって得られた表面接触角が65度以上かつ光透過率が80%以上であるの高分子成型体に水中で15kGy以上の放射線を照射することを特徴とする親水性化ポリスルホン系高分子成型体の製造方法。

(2) 前記親水性化芳香族高分子成型体が透明体であることを特徴とする(1)記載の親

10

20

30

40

50

水性化芳香族高分子成型体の製造方法。

(3) 前記親水性化芳香族高分子成型体が選択透過膜であることを特徴とする(1)記載の親水性化芳香族高分子成型体の製造方法。

【0012】

選択透過性膜とは分離操作において選択的な透過性を有する膜であればよく、人工腎臓用の中空系膜や海水淡水化用のRO膜などが代表される低分子物質を選択的に透過し、高分子物質を透過させないことを特徴とするが、これらに限定されない。本発明の膜は凝集粒子の集合体であり、緻密層とそれ以外の支持層を有している。緻密層は透過性能を決定する部分であり、重要な因子として緻密層を形成している凝集粒子の大きさを挙げるができる。一般的には緻密層を形成している凝集粒子の直径が小さく、しかも蜜に集合するほど膜の透過性能は低くなる。反対に、大きすぎても有用な血漿蛋白であるアルブミンが透過してしまい、血液透過膜としては好ましくない。

10

【0013】

親水性化芳香族高分子成型体は、水に接触させた表面接触角が65度以上の高分子成型体に放射線を照射することにより得られる。水に接触させた状態としては水に成型体を入れた状態や、高分子多孔膜を水に含浸させて表面の水を切った状態などが挙げられる。人工腎臓などのような中空状の多孔体が内在されているものを処理する場合には、中空状の多孔体に水を含浸させてケースごと放射線を照射させることにより、少なくとも水に接触している部分を親水性化させることができる。

【0014】

親水性化芳香族高分子成型体が透明体であるものは表面接触角65度以上の高分子成型体で透明体であるようなものを水に接触させた状態で、放射線を照射することによってつくることができ、親水性化芳香族高分子成型体を選択透過膜であるものものを得るには、表面接触角65度以上の高分子成型体で、選択透過性を有するものを水に接触させた状態で放射線を照射することによってつくることができる。

20

【0015】

放射線を照射することにより水中の溶存酸素から酸素ラジカルが発生し、非特異的な反応が膜表面で起こる可能性があり、それらを防ぐために予め脱気した水が好ましく用いられる。脱気水とは市販の酸素濃度計などで測定される酸素濃度が0.2%未満となる状態を指し、更には0.1%未満であることがより好ましい。

30

【0016】

放射線としては粒子線もしくは電磁波であればよく、線、電子線などが透過性や架橋のし易さから好ましいがこれらに限定されない。放射線の照射量としては1kGy以上が好ましく、5kGyがより好ましく、15kGy以上が特に好ましい。これは、親水性化するためには、ある量以上のエネルギーが必要であるからである。また、医療用材料として用いる場合は、滅菌を同時に行うこともできる。放射線を照射しすぎた場合には材料の劣化が懸念され、透明な成型体では着色することがある。照射量の上限としてはこれらの不都合が生じない範囲で選択されればよいが、通常は100kGyで行われ、さらには50kGy以下で行われることが好ましい。照射量は被照射物を入れた容器の表面に放射線照射量の測定用のシートを貼り付けて測定する。なお、測定点が場所により異なる場合は複数点において測定を行い平均値をとる。

40

【0017】

本発明により得られる親水性化芳香族高分子成型体は、例えば、光学材料、記録材料、保護材料、防曇材料、医療材料などとして幅広い分野に好適に用いられる。

【0018】

以下実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれらの例によって限定されるものではない。

【0019】

【実施例】

次に実施例に基づき本発明を説明する。

50

【0020】

用いた測定方法は以下の通りである。

(1) 接触角の測定

協和界面化学社製の接触角計CA-Dを用いて測定した。測定は室温が25度に温調された部屋で行った。

(2) 血小板付着

フィルム状の成型体を18mmのポリスチレン製の円筒管の底に平板状に設置し、生理食塩水で満たしておく。3.2%クエン酸三ナトリウム2水和物水溶液と家兎新鮮血を1:9(容積比)で混合した血液を血小板数 20×10^6 個/mlに調整した富血小板血漿(PRP)に調整し、準備した円筒管の生理食塩水を捨てた後PRPを1.0ml入れて37にて1時間振盪させる。その後、生理食塩水で3回洗浄し、3%グルタルアルデヒド水溶液で血液成分の固定を行い、蒸留水にて洗浄した後乾燥した。この中空糸膜の内表面を走査型電子顕微鏡にて観察し、 $1.12 \times 10^3 \mu\text{m}^2$ の面積中の付着血小板数を数えた。付着血小板数は、少ない方が耐付着性に優れた材料であると言える。

10

【0021】

以下実施例において、「部」は「重量%」を意味する。

(3) 光透過率の測定方法

スガ試験機社製のSMカラーコンピューターSM-7-CHを用いて測定した。測定は室温が25度に温調された部屋で行った。

実施例1

ポリスルホン(アモコ社製Ude1-P3500)10部をジメチルアセトアミド90部に加え室温にて溶解し、製膜溶液とした。この溶液を100度に温調したガラス板上で厚さ $203 \mu\text{m}$ でキャストし、5分間放置した後、水浴へ浸漬し透明フィルムを得た。得られた膜の接触角は82度、光透過率は89.16であった。このフィルムを50mlの脱気水が入ったガラスサンプル瓶にいれて28kGyの線を照射した。照射後のフィルムの接触角は42度と親水性が著しく向上し、光透過率は88.45であった。また、血小板付着数は線照射前が60個であるのに対し、線を照射した後のフィルムでは20個と著しく減少していた。

20

【0022】

【発明の効果】

以上に述べたように本発明による親水性化芳香族高分子成型体の製造方法は、膜表面に親水性を付与した親水性化芳香族高分子成型体を提供することができ、提供された成型体は、光学材料、記録材料、保護材料、防曇材料、医療材料などを代表する幅広い分野への利用が期待される。特に請求項3の製造方法によって提供される親水性化芳香族高分子成型体は優れた透明性を有し、光学材料に好適に使用し得るものであり、請求項4の製造方法によって提供される親水性化芳香族高分子成型体は医療材料、特に人工腎臓用の中空糸膜として好適に使用し得るものである。

30

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平 1 1 - 0 4 7 5 7 0 (J P , A)
特開昭 6 2 - 0 3 8 2 0 5 (J P , A)
特開平 1 0 - 0 6 6 8 4 6 (J P , A)
特開平 6 3 - 0 9 7 6 3 4 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

A61M 1/18
C08J 7/00
C08L 81/06