

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公表特許公報(A)

(11)公表番号
特表2025-512843
(P2025-512843A)

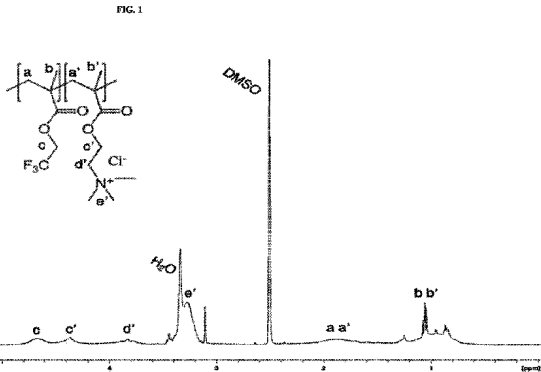
(43)公表日 令和7年4月22日(2025.4.22)

(51)国際特許分類		F I		テーマコード (参考)	
B 0 1 D 69/12 (2006.01)		B 0 1 D 69/12		4 D 0 0 6	
B 0 1 D 69/10 (2006.01)		B 0 1 D 69/10			
B 0 1 D 71/40 (2006.01)		B 0 1 D 71/40			
B 0 1 D 71/74 (2006.01)		B 0 1 D 71/74			
B 0 1 D 71/28 (2006.01)		B 0 1 D 71/28			
		審査請求	未請求	予備審査請求	未請求 (全49頁) 最終頁に続く
(21)出願番号 特願2024-557549(P2024-557549)		(71)出願人 319009901			
(86)(22)出願日 令和5年3月30日(2023.3.30)				トラスティーズ オブ タフツ カレッジ	
(85)翻訳文提出日 令和6年11月14日(2024.11.14)				アメリカ合衆国 マサチューセッツ州 0	
(86)国際出願番号 PCT/US2023/016904				2 1 5 5 メドフォード パルー ホール	
(87)国際公開番号 WO2023/192482		(74)代理人 100139723			
(87)国際公開日 令和5年10月5日(2023.10.5)				弁理士 樋口 洋	
(31)優先権主張番号 63/325,274		(72)発明者		アサテキン アレクシーウ, アイシェ	
(32)優先日 令和4年3月30日(2022.3.30)				アメリカ合衆国 マサチューセッツ州 0	
(33)優先権主張国・地域又は機関				2 4 7 4 アーリントン メドフォード	
米国(US)				ストリート 7 1	
(81)指定国・地域		(72)発明者		マツツァフェッロ, ルカ	
AP(BW,CV,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ				アメリカ合衆国 マサチューセッツ州 0	
,NA,RW,SD,SL,ST,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),				2 1 5 5 メドフォード メイン ストリ	
EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(				ート 5 6 2 エー	
AL,AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,					
FI,FR,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV		F ターム (参考)		4D006 GA02 MA07 MA08 MA09	
最終頁に続く				最終頁に続く	

(54)【発明の名称】 両親媒性高分子電解質の複合体、多層およびブレンド

(57)【要約】

多孔質支持体と、第1のコポリマーおよび第2のコポリマーを含む選択層とを含む複合膜であって、第1のコポリマーは、第1の複数の疎水性繰り返し単位および複数のカチオン性繰り返し単位を含み；第2のコポリマーは、第2の複数の疎水性繰り返し単位および複数のアニオン性繰り返し単位を含む、複合膜を開示する。そのような複合膜の製造方法および使用方法も開示する。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

多孔質支持体と、第 1 のコポリマーおよび第 2 のコポリマーを含む選択層とを含む複合膜であって、

前記第 1 のコポリマーは、第 1 の複数の疎水性繰り返し単位、および複数のカチオン性繰り返し単位を含み；

前記第 2 のコポリマーは、第 2 の複数の疎水性繰り返し単位、および複数のアニオン性繰り返し単位を含み；

前記第 1 のコポリマーおよび前記第 2 のコポリマーは、本質的に水に不溶性である（例えば、運転条件下で）、複合膜。

10

【請求項 2】

前記第 1 のコポリマーおよび前記第 2 のコポリマーは、水に不溶性である（例えば、運転条件下で）、請求項 1 に記載の複合膜。

【請求項 3】

薄膜複合膜である、請求項 1 に記載の複合膜。

【請求項 4】

約 20 μm ～約 1,000 μm の厚さを有する、請求項 1～3 のいずれか一項に記載の複合膜。

【請求項 5】

約 50 μm ～約 200 μm の厚さを有する、請求項 1～3 のいずれか一項に記載の複合膜。

20

【請求項 6】

前記選択層は、約 30 nm～約 5 μm の厚さを有する、請求項 1～5 のいずれか一項に記載の複合膜。

【請求項 7】

前記選択層は、約 30 nm～約 1,000 nmの厚さを有する、請求項 1～6 のいずれか一項に記載の複合膜。

【請求項 8】

前記選択層は、約 10 nm、約 25 nm、約 50 nm、約 75 nm、約 100 nm、約 125 nm、約 150 nm、約 175 nm、約 200 nm、約 225 nm、約 250 nm、約 275 nm、約 300 nm、約 325 nm、約 350 nm、約 375 nm、約 400 nm、約 425 nm、約 450 nm、約 475 nm、約 500 nm、約 525 nm、約 550 nm、約 575 nm、または約 600 nmの厚さを有する、請求項 1～7 のいずれか一項に記載の複合膜。

30

【請求項 9】

前記選択層は、約 400 nm、約 425 nm、約 450 nm、約 475 nm、約 500 nm、約 525 nm、約 550 nm、約 575 nm、または約 600 nmの厚さを有する、請求項 1～8 のいずれか一項に記載の複合膜。

【請求項 10】

前記複数のカチオン性繰り返し単位は、水中（例えば、中性 pH の水中または運転条件下での水中）で部分的に正に荷電している、請求項 1～9 のいずれか一項に記載の複合膜。

40

【請求項 11】

前記複数のカチオン性繰り返し単位は、水中（例えば、中性 pH の水中または運転条件下での水中）で正に荷電している、請求項 1～9 のいずれか一項に記載の複合膜。

【請求項 12】

前記複数のアニオン性繰り返し単位は、水中（例えば、中性 pH の水中または運転条件下の水中）で部分的に負に荷電している、請求項 1～11 のいずれか一項に記載の複合膜。

【請求項 13】

50

前記複数のアニオン性繰り返し単位は、水中（例えば、中性 pH の水中または運転条件下での水中）で負に荷電している、請求項 1～11 のいずれか一項に記載の複合膜。

【請求項 14】

前記選択層は、前記第 1 のコポリマーおよび前記第 2 のコポリマーから本質的になる、請求項 1～13 のいずれか一項に記載の複合膜。

【請求項 15】

前記第 1 のコポリマーは、約 5～80 重量 % の前記複数のカチオン性繰り返し単位を含む、請求項 1～14 のいずれか一項に記載の複合膜。

【請求項 16】

前記第 1 のコポリマーは、約 15～75 重量 % の前記複数のカチオン性繰り返し単位を含む、請求項 1～14 のいずれか一項に記載の複合膜。

【請求項 17】

前記第 1 のコポリマーは、約 20～50 重量 % の前記複数のカチオン性繰り返し単位を含む、請求項 1～14 のいずれか一項に記載の複合膜。

【請求項 18】

前記第 1 のコポリマーは、約 10 重量 %、約 20 重量 %、約 30 重量 %、約 40 重量 %、約 50 重量 %、約 60 重量 %、約 70 重量 %、または約 80 重量 % の前記複数のカチオン性繰り返し単位を含む、請求項 1～14 のいずれか一項に記載の複合膜。

【請求項 19】

前記第 1 のコポリマーは、約 5～80 mol % の前記複数のカチオン性繰り返し単位を含む、請求項 1～14 のいずれか一項に記載の複合膜。

【請求項 20】

前記第 1 のコポリマーは、約 15～75 mol % の前記複数のカチオン性繰り返し単位を含む、請求項 1～14 のいずれか一項に記載の複合膜。

【請求項 21】

前記第 1 のコポリマーは、約 20～50 mol % の前記複数のカチオン性繰り返し単位を含む、請求項 1～14 のいずれか一項に記載の複合膜。

【請求項 22】

前記第 1 のコポリマーは、約 10 mol %、約 20 mol %、約 30 mol %、約 40 mol %、約 50 mol %、約 60 mol %、約 70 mol %、または約 80 mol % の前記複数のカチオン性繰り返し単位を含む、請求項 1～21 のいずれか一項に記載の複合膜。

【請求項 23】

前記第 1 のコポリマーは、約 10 重量 %、約 20 重量 %、約 30 重量 %、約 40 重量 %、約 50 重量 %、約 60 重量 %、約 70 重量 %、または約 80 重量 % の前記第 1 の複数の疎水性繰り返し単位を含む、請求項 1～21 のいずれか一項に記載の複合膜。

【請求項 24】

前記第 1 のコポリマーは、約 10 mol %、約 20 mol %、約 30 mol %、約 40 mol %、約 50 mol %、約 60 mol %、約 70 mol %、または約 80 mol % の前記第 1 の複数の疎水性繰り返し単位を含む、請求項 1～21 のいずれか一項に記載の複合膜。

【請求項 25】

前記第 2 のコポリマーは、約 5～80 重量 % の前記複数のアニオン性繰り返し単位を含む、請求項 1～24 のいずれか一項に記載の複合膜。

【請求項 26】

前記第 2 のコポリマーは、約 15～75 重量 % の前記複数のアニオン性繰り返し単位を含む、請求項 1～24 のいずれか一項に記載の複合膜。

【請求項 27】

前記第 2 のコポリマーは、約 20～50 重量 % の前記複数のアニオン性繰り返し単位を含む、請求項 1～24 のいずれか一項に記載の複合膜。

【請求項 28】

前記第2のコポリマーは、約10重量%、約20重量%、約30重量%、約40重量%、約50重量%、約60重量%、約70重量%、または約80重量%の前記複数のアニオン性繰り返し単位を含む、請求項1～24のいずれか一項に記載の複合膜。

【請求項 29】

前記第2のコポリマーは、約5～80mol%の前記複数のアニオン性繰り返し単位を含む、請求項1～24のいずれか一項に記載の複合膜。

【請求項 30】

前記第2のコポリマーは、約15～75mol%の前記複数のアニオン性繰り返し単位を含む、請求項1～24のいずれか一項に記載の複合膜。

10

【請求項 31】

前記第2のコポリマーは、約20～50mol%の前記複数のアニオン性繰り返し単位を含む、請求項1～24のいずれか一項に記載の複合膜。

【請求項 32】

前記第2のコポリマーは、約10mol%、約20mol%、約30mol%、約40mol%、約50mol%、約60mol%、約70mol%、または約80mol%の前記複数のアニオン性繰り返し単位を含む、請求項1～24のいずれか一項に記載の複合膜。

【請求項 33】

前記第2のコポリマーは、約10重量%、約20重量%、約30重量%、約40重量%、約50重量%、約60重量%、約70重量%、または約80重量%の前記第2の複数の疎水性繰り返し単位を含む、請求項1～32のいずれか一項に記載の複合膜。

20

【請求項 34】

前記第2のコポリマーは、約10mol%、約20mol%、約30mol%、約40mol%、約50mol%、約60mol%、約70mol%、または約80mol%の第2の複数の疎水性繰り返し単位を含む、請求項1～32のいずれか一項に記載の複合膜。

【請求項 35】

前記第1のコポリマーは、少なくとも30,000g/molの平均モル質量を有する、請求項1～34のいずれか一項に記載の複合膜。

30

【請求項 36】

前記第1のコポリマーは、少なくとも50,000g/molの平均モル質量を有する、請求項1～34のいずれか一項に記載の複合膜。

【請求項 37】

前記のコポリマーは、少なくとも100,000g/molの平均モル質量を有する、請求項1～34のいずれか一項に記載の複合膜。

【請求項 38】

前記第1のコポリマーは、20,000g/mol～約500,000g/molの平均モル質量を有する、請求項1～34のいずれか一項に記載の複合膜。

【請求項 39】

前記第1のコポリマーは、30,000g/mol～約500,000g/molの平均モル質量を有する、請求項1～34のいずれか一項に記載の複合膜。

40

【請求項 40】

前記第1のコポリマーは、50,000g/mol～約500,000g/molの平均モル質量を有する、請求項1～34のいずれか一項に記載の複合膜。

【請求項 41】

前記第1のコポリマーは、100,000g/mol～約500,000g/molの平均モル質量を有する、請求項1～34のいずれか一項に記載の複合膜。

【請求項 42】

前記第2のコポリマーは、少なくとも30,000g/molの平均モル質量を有する

50

、請求項 1～41 のいずれか一項に記載の複合膜。

【請求項 43】

前記第 2 のコポリマーは、少なくとも 50,000 g/mol の平均モル質量を有する、請求項 1～41 のいずれか一項に記載の複合膜。

【請求項 44】

前記第 2 のコポリマーは、少なくとも 100,000 g/mol の平均モル質量を有する、請求項 1～41 のいずれか一項に記載の複合膜。

【請求項 45】

前記第 2 のコポリマーは、20,000 g/mol～約 500,000 g/mol の平均モル質量を有する、請求項 1～41 のいずれか一項に記載の複合膜。

10

【請求項 46】

前記第 2 のコポリマーは、30,000 g/mol～約 500,000 g/mol の平均モル質量を有する、請求項 1～41 のいずれか一項に記載の複合膜。

【請求項 47】

前記第 2 のコポリマーは、50,000 g/mol～約 500,000 g/mol の平均モル質量を有する、請求項 1～41 のいずれか一項に記載の複合膜。

【請求項 48】

前記第 2 のコポリマーは、100,000 g/mol～約 500,000 g/mol の平均モル質量を有する、請求項 1～41 のいずれか一項に記載の複合膜。

【請求項 49】

前記第 1 のコポリマーおよび前記第 2 のコポリマーは、多孔質支持体上に逐次的に積層される（例えば、第 1 のコポリマーおよび第 2 のコポリマーは、多孔質支持体層に逐次塗布される）、請求項 1～48 のいずれか一項に記載の複合膜。

20

【請求項 50】

前記第 1 のコポリマーは第 1 の層（例えば、最外層）であり、前記第 2 のコポリマーは第 2 の層である（例えば、第 1 のコポリマー層は第 2 のコポリマー層上にあり、第 2 のコポリマー層は多孔質支持体と接触している）、請求項 49 に記載の複合膜。

【請求項 51】

前記第 2 のコポリマーは第 1 の層（例えば、最外層）であり、前記第 1 のコポリマーは第 2 の層である（例えば、第 2 のコポリマー層は第 1 のコポリマー層上にあり、第 1 のコポリマー層は多孔質支持体と接触している）、請求項 49 に記載の複合膜。

30

【請求項 52】

前記第 1 のコポリマーおよび前記第 2 のコポリマーは、多孔質支持体上で混ざり合っている（例えば、第 1 のコポリマーおよび第 2 のコポリマーは、多孔質支持体上に均質な層を形成する）、請求項 1～48 のいずれか一項に記載の複合膜。

【請求項 53】

前記第 1 の複数の疎水性繰り返し単位は、アクリレート（例えば、アルキルアクリレート、フッ素化アクリレートまたはメタクリレート）、アクリルアミド（例えば、フッ素化アクリルアミド）、スチレン、または疎水性アミノ酸に由来する繰り返し単位を含む、請求項 1～52 のいずれか一項に記載の複合膜。

40

【請求項 54】

前記第 1 の複数の疎水性繰り返し単位は、メタクリレートに由来する繰り返し単位を含む、請求項 1～52 のいずれか一項に記載の複合膜。

【請求項 55】

前記第 1 の複数の疎水性繰り返し単位は、2,2,2-トリフルオロエチルメタクリレート（TFEMA）、ペンタフルオロプロピルメタクリレート、ヘプタフルオロブチル、ペンタフルオロフェニルメタクリレート、スチレン、メチルメタクリレート、アクリロニトリル、2-クロロエチルメタクリレート、2-ブロモエチルメタクリレート、およびアリルメタクリレートに由来する繰り返し単位を含む、請求項 1～52 のいずれか一項に記載の複合膜。

50

【請求項 56】

前記第1の複数の疎水性繰り返し単位は、2, 2, 2-トリフルオロエチルメタクリレート (TFEMA) に由来する繰り返し単位を含む、請求項1～52のいずれか一項に記載の複合膜。

【請求項 57】

前記第2の複数の疎水性繰り返し単位は、アクリレート（例えば、アルキルアクリレート、フッ素化アクリレートまたはメタクリレート）、アクリルアミド（例えば、フッ素化アクリルアミド）、スチレン、または疎水性アミノ酸に由来する繰り返し単位を含む、請求項1～56のいずれか一項に記載の複合膜。

【請求項 58】

前記第2の複数の疎水性繰り返し単位は、メタクリレートに由来する繰り返し単位を含む、請求項1～56のいずれか一項に記載の複合膜。

【請求項 59】

前記第2の複数の疎水性繰り返し単位は、2, 2, 2-トリフルオロエチルメタクリレート (TFEMA)、ペンタフルオロプロピルメタクリレート、ヘプタフルオロブチル、ペンタフルオロフェニルメタクリレート、スチレン、メチルメタクリレート、アクリロニトリル、2-クロロエチルメタクリレート、2-ブromoエチルメタクリレート、およびアリルメタクリレートに由来する繰り返し単位を含む、請求項1～56のいずれか一項に記載の複合膜。

【請求項 60】

前記第2の複数の疎水性繰り返し単位は、2, 2, 2-トリフルオロエチルメタクリレート (TFEMA) に由来する繰り返し単位を含む、請求項1～56のいずれか一項に記載の複合膜。

【請求項 61】

前記複数のカチオン性繰り返し単位は、アミン、ピリジニウム、イミダゾリウム、ホスホニウムまたはピロリジニウムで置換された、アクリレート、アクリルアミド、スチレン、またビニルモノマーに由来する繰り返し単位を含む、請求項1～60のいずれか一項に記載の複合膜。

【請求項 62】

前記複数のカチオン性繰り返し単位は、メタクリレートに由来する繰り返し単位を含む、請求項1～60のいずれか一項に記載の複合膜。

【請求項 63】

前記複数のカチオン性繰り返し単位は、[2-(メタクリロイルオキシ)エチル]トリメチルアンモニウムクロリド (MAETA)、[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、[2-(アクリロイルオキシ)エチル]トリメチルアンモニウムクロリド、(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、4-ビニルベンジル(トリフェニル)ホスホニウムクロリド、(ビニルベンジル)トリメチルアンモニウムクロリドメタクリレート、3-ビニルアニリン、4-ビニルアニリン、2-イソプロペニルアニリン、N-(3-アミノプロピル)メタクリルアミド塩酸塩、N-ビニルイミダゾリウム、1-アリル-3-ビニルイミダゾリウム、1-アリル-2-メチル-5-ビニル-ピリジニウム、1-アリル-5-ビニル-ピリジニウム、または1-メチル-1-(1-ビニルシクロヘキシル)ピロリジニウムヨージドに由来する繰り返し単位を含む、請求項1～60のいずれか一項に記載の複合膜。

【請求項 64】

前記複数のカチオン性繰り返し単位は、2-(メタクリロイルオキシ)エチル]トリメチルアンモニウムクロリドに由来する繰り返し単位を含む、請求項1～60のいずれか一項に記載の複合膜。

【請求項 65】

前記複数のアニオン性繰り返し単位は、カルボン酸、スルホネートまたはホスフェートで置換された、アクリレート、アクリルアミド、スチレン、またはビニルモノマーに由来

10

20

30

40

50

する繰り返し単位を含む、請求項 1～64 のいずれか一項に記載の複合膜。

【請求項 66】

前記複数のアニオン性繰り返し単位は、メタクリレートに由来する繰り返し単位を含む、請求項 1～64 のいずれか一項に記載の複合膜。

【請求項 67】

前記複数のアニオン性繰り返し単位は、メタクリル酸（M A A）、2-スルホエチルメタクリレート（S E M A）、L-トリプトファン-メタクリルアミド、D-トリプトファン-メタクリルアミド、L または D-トリプトファン-アクリルアミド、L または D-アラニン-メタクリルアミド、L または D-アラニン-アクリルアミド、L または D-バリン-メタクリルアミド、L または D-バリン-アクリルアミド、L または D-イソロイシン-メタクリルアミド、L または D-イソロイシン-アクリルアミド、L または D-アロ-イソロイシン-メタクリルアミド、L または D-アロ-イソロイシン-アクリルアミド、L または D-メチオニン-メタクリルアミド、L または D-メチオニン-アクリルアミド、L または D-フェニルアラニン-メタクリルアミド、L または D-フェニルアラニン-アクリルアミド、L または D-チロシン-メタクリルアミド、L または D-チロシン-アクリルアミド、L または D-ヒスタジン-メタクリルアミド、L または D-ヒスタジン-アクリルアミド、L または D-グルタミン酸-メタクリルアミド、L または D-グルタミン酸-アクリルアミド、L または D-アスパラギン酸-アクリルアミド、L または D-アスパラギン酸-メタクリルアミド、アクリル酸、2-カルボキシエチルアクリレート、モノ-2-（メタクリロイルオキシ）エチルサクシネート、モノ-2-（メタクリロイルオキシ）エチルマレエート、4-ビニルベンゼンスルホン酸ナトリウム、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチル-1-プロパンスルホン酸ナトリウム塩、2-アクリルアミド-2-メチル-1-プロパンスルホン酸、3-スルホプロピルアクリレートカリウム塩、3-スルホプロピルメタクリレートカリウム塩、3-ビニル安息香酸、4-ビニル安息香酸、2-ビニル安息香酸、4-（2-プロペニル）安息香酸、2-メチル-2-プロペン-1-スルホン酸ナトリウム塩、ビニルスルホン酸ナトリウム塩、ビニルホスホン酸、または（4-エテニルフェニル）メチルホスホン酸に由来する繰り返し単位を含む、請求項 1～64 のいずれか一項に記載の複合膜。

【請求項 68】

前記複数のアニオン性繰り返し単位は、2-スルホエチルメタクリレートに由来する繰り返し単位を含む、請求項 1～64 のいずれか一項に記載の複合膜。

【請求項 69】

前記複数のアニオン性繰り返し単位は、メタクリル酸に由来する繰り返し単位を含む、請求項 1～64 のいずれか一項に記載の複合膜。

【請求項 70】

前記第 1 のコポリマーは、統計的（例えば、ほぼランダムな）コポリマーである、請求項 1～69 のいずれか一項に記載の複合膜。

【請求項 71】

前記第 1 のコポリマーはランダムコポリマーである、請求項 1～69 のいずれか一項に記載の複合膜。

【請求項 72】

前記第 1 のコポリマーはブロックコポリマーである、請求項 1～69 のいずれか一項に記載の複合膜。

【請求項 73】

前記第 1 のコポリマーは、グラフトコポリマーまたは 形コポリマーである、請求項 1～69 のいずれか一項に記載の複合膜。

【請求項 74】

前記第 2 のコポリマーは、統計的（例えば、ほぼランダムな）コポリマーである、請求項 1～69 のいずれか一項に記載の複合膜。

【請求項 75】

10

20

30

40

50

前記第 2 のコポリマーはランダムコポリマーである、請求項 1 ～ 7 4 のいずれか一項に記載の複合膜。

【請求項 7 6】

前記第 2 のコポリマーはブロックコポリマーである、請求項 1 ～ 7 4 のいずれか一項に記載の複合膜。

【請求項 7 7】

前記第 2 のコポリマーは、グラフトコポリマーまたは 形コポリマーである、請求項 1 ～ 7 4 のいずれか一項に記載の複合膜。

【請求項 7 8】

前記複合膜の有効孔径は、前記第 1 のコポリマーのみまたは前記第 2 のコポリマーのみと同じ多孔質支持体上にコーティングすることによって調製された膜の有効孔径よりも小さい、請求項 1 ～ 7 7 のいずれか一項に記載の複合膜。

10

【請求項 7 9】

前記有効孔径は、中性（例えば、非荷電）溶質の阻止率を測定することによって定量化される、請求項 7 8 に記載の複合膜。

【請求項 8 0】

前記第 1 のコポリマーは架橋されている、請求項 1 ～ 7 9 のいずれか一項に記載の複合膜。

【請求項 8 1】

前記第 2 のコポリマーは架橋されている、請求項 1 ～ 8 0 のいずれか一項に記載の複合膜。

20

【請求項 8 2】

前記第 1 のコポリマーおよび第 2 のコポリマーは、運転条件下で本質的に水に不溶性である、請求項 1 ～ 8 1 のいずれか一項に記載の複合膜。

【請求項 8 3】

前記第 1 のコポリマーおよび第 2 のコポリマーは、運転条件下で水に不溶性である、請求項 1 ～ 8 1 のいずれか一項に記載の複合膜。

【請求項 8 4】

溶液から溶質を分離する方法であって、前記溶液を請求項 1 ～ 8 3 のいずれか一項に記載の複合膜と接触させることを含む、前記方法。

30

【請求項 8 5】

前記溶液を前記複合膜に通す（例えば、ろ過する）、請求項 8 4 に記載の方法。

【請求項 8 6】

前記溶質は塩（例えば、塩化ナトリウム）である、請求項 8 4 または 8 5 に記載の方法。

【請求項 8 7】

請求項 1 ～ 8 3 のいずれか一項に記載の複合膜を製造する方法であって、請求項 8 ～ 1 1、1 5 ～ 2 4 および 3 5 ～ 4 1 のいずれか一項に記載の第 1 のコポリマーを塗布すること；および請求項 1 1、1 2、2 5 ～ 3 4、および 4 2 ～ 4 8 のいずれか一項に記載の第 2 のコポリマーを多孔質支持体に塗布することを含み、それによって請求項 1 ～ 8 3 のいずれか一項に記載の複合膜を製造する、前記方法。

40

【請求項 8 8】

前記第 1 のコポリマーおよび前記第 2 のコポリマーは、多孔質支持層に逐次塗布され、それによって二層膜を形成する、請求項 8 7 に記載の方法。

【請求項 8 9】

前記第 1 のコポリマーが最初に塗布され、前記第 2 のコポリマーが二番目に塗布される、請求項 8 8 に記載の方法。

【請求項 9 0】

前記第 1 のコポリマーが二番目に塗布され、前記第 2 のコポリマーが最初に塗布される、請求項 8 8 に記載の方法。

50

【請求項 9 1】

前記第 1 のコポリマーおよび前記第 2 のコポリマーは、ブレンドとして多孔質支持層に塗布され（例えば、第 1 のコポリマーおよび第 2 のコポリマーは、塗布前に混合される）、それによってブレンド膜を形成する、請求項 8 7 に記載の方法。

【請求項 9 2】

前記第 1 のコポリマーは、塗布前にプロトン性溶媒（例えば、メタノール）に溶解される、請求項 8 7 ～ 9 1 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 9 3】

前記第 2 のコポリマーは、塗布前にプロトン性溶媒（例えば、メタノール）に溶解される、請求項 8 7 ～ 9 2 のいずれか一項に記載の方法。

10

【請求項 9 4】

前記第 1 のコポリマーおよび第 2 のコポリマーはそれぞれ、塗布前にプロトン性溶媒（例えば、メタノール）に溶解される、請求項 8 7 ～ 9 3 のいずれか一項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【関連出願の相互参照】

【0 0 0 1】

本出願は、2 0 2 2 年 3 月 3 0 日に出願された米国仮特許出願第 6 3 / 3 2 5 , 2 7 4 に対する優先権の利益を主張し、その内容は参照によりその全体が本明細書に組み込まれる。

【政府の支援】

20

【0 0 0 2】

本発明は、米国エネルギー省によって授与された許可番号 D E F E 0 0 3 1 8 5、および米国国立科学財団によって授与された許可番号 1 5 5 3 6 6 1 の下で政府支援により行われた。米国政府は本発明に一定の権利を有する。

【背景技術】

【0 0 0 3】

化学産業において最もエネルギーを消費する活動の 1 つは化学化合物の分離である。膜は、効率的な分離を達成するための優れた候補である：それらはスケラブルであり、エネルギー効率に優れ、既に気体および液体の分離プロセスにおいて広く使用されている。それでもなお、従来の方法によって調製された膜の分離能力、ファウリング、および安定性では、それらの幅広い使用が制限されている。

30

【0 0 0 4】

現在、同様のサイズの分子の分離は、クロマトグラフィー、蒸留、および抽出などのエネルギー集約度の高い方法を使用することによって行われている。例えば、プロパンおよびエテンの精製だけで、世界のエネルギー消費量の 0 . 3 % を占めている。これらの困難な分離のために現行の方法ではなく膜を利用すれば、エネルギー消費を大幅に削減しながら、これらのプロセスの持続可能性を高めるであろう。ベンゼン誘導体同士の分離や付加価値を有する生物活性化合物の単離など、他の分離も膜を使用し得る潜在的なプロセスである。

【0 0 0 5】

40

選択性に関する制限に加えて、膜のファウリングは、供給物が高濃度の成分（例えば、生体高分子、微粒子、および／または油）を有する用途における膜のより広い使用を厳しく制限する。したがって、新規な膜材料を設計する際にファウリング防止を考慮することが重要である。ファウリングは、膜ろ過における最も関連する研究分野の 1 つであり、膜分離プロセスの性能の改善に対する大きな障害である⁶。ファウリングは、膜の性能および完全性に有害な影響を及ぼす。ファウリング物質（foulant）に対する市販の膜の限界を考慮すると、製造の容易さおよび高い耐ファウリング性（fouling resistance）を維持しながら、パーミアンス（透過率）、孔径、および選択性などの膜の特性を調整できれば、水ろ過分野を変革する可能性がある。

【0 0 0 6】

50

最後に、より高い選択性を有する膜は、多くの用途のために膜プロセスの経済的実現可能性を改善することができる。例えば、ナノメートルスケールで調整可能な孔径および電荷を有する膜は、バイオセパレーション、複雑な廃水の処理、再利用のための溶液からの有機物（例えば、染料）および他の汚染物質の選択的除去、水軟化、逆浸透（RO）による脱塩のための海水の前処理、ならびに二次および三次廃水流出物の最終処理において有用となり得る。これらの全ての場合において、選択性と耐ファウリング性を両立させることが不可欠である。

【0007】

以前の研究は、ランダム双性イオン両親媒性コポリマー（ $r-ZAC$ ）膜が、水透過のための有効なナノチャネルのネットワークとして作用する双性イオンナノドメインの自己組織化（self-assembly）を介して形成され得ることを実証した。 $r-ZAC$ 膜の主な特徴は、優れた耐ファウリング性、約1～1.5 nmのサイズカットオフ、および低い塩イオン保持を含む。しかしながら、様々な双性イオン性モノマーを合成することができるが、一握りしか市販されておらず、いくつかは1つの供給業者からしか市販されていない。さらに、ほとんどの双性イオン性モノマーは、多くの溶媒中で溶解度が低く、さらにはそれらの合成の困難性が加わる。結果として、大規模に製造される膜に実現可能に変換することができる $r-ZAC$ 化学物質の範囲は限られている。一方、イオン（ionic）またはイオン化可能（ionizable）モノマーは、広く入手可能であり、安価であり、通常は可溶化および合成が容易である。

【0008】

過去10年間で注目を集めた別の種類の選択層は、高分子電解質多層であり、これらの選択層は、反対荷電の高分子電解質の層ごとの（LBL）堆積によって構築される。多層アプローチは、複数の反対荷電の水溶性ホモポリマー間での高分子電解質複合体の形成に基づく膜の開発を可能にする。これらの膜は、特に微量ファウリング物質の除去において、優れた膜性能を示しているが、それらの未架橋の長期安定性に関する有意義な研究はない。加えて、それらの製造方法は、複数のステップを必要とし、スケールアップするのに複雑となるであろう。これらのコーティングは、典型的には、リンスを間に挟んで交互のアニオン性およびカチオン性の水溶性高分子電解質の浸漬またはスプレーコーティングを複数ラウンド行うことにより製造される。典型的には、少なくとも3～5の二重層（したがって、12～20回の浸漬または噴霧ステップ）が必要とされる。

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0009】

一態様では、本開示は、多孔質支持体と、第1のコポリマーおよび第2のコポリマーを含む選択層とを含む複合膜であって、

第1のコポリマーは、第1の複数の疎水性繰り返し単位、および複数のカチオン性繰り返し単位を含み；

第2のコポリマーは、第2の複数の疎水性繰り返し単位、および複数のアニオン性繰り返し単位を含み；

第1のコポリマーおよび第2のコポリマーは、（例えば、運転条件下で）本質的に水に不溶性である、複合膜を提供する。

【0010】

別の態様では、本開示は、溶液を本明細書に開示される複合膜と接触させることを含む、溶液から溶質を分離する方法を提供する。

【0011】

別の態様では、本開示は、本明細書に開示される複合膜を製造する方法であって、本明細書に開示されるような第1のコポリマー、および本明細書に開示されるような第2のコポリマーを多孔質支持体に塗布（apply）し、それによって、本明細書に開示される複合膜を製造することを含む方法を提供する。

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図1】2つのモノマー単位の共重合を示すA+の化学構造のNMRスペクトルを示す。

【図2】2つのモノマー単位の共重合を示すS-の化学構造のNMRスペクトルを示す。

【図3】PS35の上にコーティングされたSAのSEM画像を示す。

【図4】全ての膜による中性染料の阻止率を示す。

【図5】中性溶質を用いたS曲線を示す。

【図6】異なる濃度のNa₂SO₄の阻止率を示す。

【図7】異なる濃度のNa₂SO₄の阻止率を示す。

【図8】異なる濃度のNa₂SO₄の阻止率を示す。

【図9】異なる濃度のMgCl₂の阻止率を示す。

10

【図10】異なる濃度のMgCl₂の阻止率を示す。

【図11】異なる濃度のMgCl₂の阻止率を示す。

【図12】異なる濃度のNaClの阻止率を示す。

【図13】異なる濃度のNaClの阻止率を示す。

【図14】異なる濃度のNaClの阻止率を示す。

【図15】S-およびSAの水中油型5時間ファウリング試験を示す。これらの膜の初期透過流束を10L/m²・hに設定した。

【図16】2つのモノマー単位の共重合を示すM-の化学構造のNMRスペクトルを示す。

20

【図17】PS35の上にコーティングされたAMのSEM画像を示す。

【図18】PS35の上にコーティングされた70/30のSEM画像を示す。

【図19】異なるAPECブレンド層の水パーミアンスを示す。

【図20】異なるAPECブレンド層を用いたビタミンB12の阻止率を示す。

【図21】異なる濃度のNa₂SO₄の阻止率を示す。

【図22】異なる濃度のMgCl₂の阻止率を示す。

【図23】異なる濃度のNaClの阻止率を示す。

【図24】2つのモノマー単位の共重合を示すA2+の化学構造のNMRスペクトルを示す。

【図25】2つのモノマー単位の共重合を示すS-の化学構造のNMRスペクトルを示す。

30

【図26】PS35の上にコーティングされたA2SのSEM画像を示す。

【図27】A2S、AS、および対照膜による中性染料の阻止率を示す。

【図28】中性溶質を用いたS曲線を示す。

【図29】異なる濃度のNa₂SO₄の阻止率を示す。

【図30】異なる濃度のMgCl₂の阻止率を示す。

【図31】異なる濃度のNaClの阻止率を示す。

【図32】2つのモノマー単位の共重合を示すA+の化学構造のNMRスペクトルを示す。

40

【図33】2つのモノマー単位の共重合を示すS2-の化学構造のNMRスペクトルを示す。

【図34】PS35の上にコーティングされたAS2のSEM画像を示す。

【図35】AS2、AS、および対照膜による中性染料の阻止率を示す。

【図36】異なる濃度のNa₂SO₄の阻止率を示す。

【図37】異なる濃度のMgCl₂の阻止率を示す。

【図38】異なる濃度のNaClの阻止率を示す。

【発明を実施するための形態】

【0013】

薄膜複合(TFC)膜であって、多孔質支持体上に薄い「選択層」がコーティングされ、この選択支持体が以下の少なくとも2つのコポリマーの組み合わせを含む薄膜複合(TFC)膜が開示される：

50

1) 少なくとも2種類の繰り返し単位：そのホモポリマーが水に不溶性である疎水性繰り返し単位、および水中で少なくとも部分的に正に荷電するカチオン性繰り返し単位：を含む「カチオン性コポリマー」、

2) 少なくとも2種類の繰り返し単位：上記の疎水性繰り返し単位、および水中で少なくとも部分的に負に帯電するアニオン性繰り返し単位：を含む「アニオン性コポリマー」。

【0014】

特定の好ましい実施形態において、上記コポリマーの両方が、使用条件下で水に本質的に不溶性である。典型的には、各コポリマーは、約5～80重量%の荷電（アニオン性またはカチオン性）繰り返し単位、より好ましくは15～75%の荷電繰り返し単位、より好ましくは30～60%の荷電繰り返し単位を含む。この特徴は、例えば、この技術を、水溶液から堆積される疎水性繰り返し単位を含まない水溶性高分子電解質を含む高分子電解質多層コーティングと差別化する。

【0015】

特定の好ましい実施形態では、両方のコポリマーは、少なくとも30,000 g/mol、より好ましくは50,000 g/mol超、さらにより好ましくは100,000 g/mol超の平均モル質量であり得る。

【0016】

2つのコポリマーは、例えば以下の2つの方法のうちの1つによって、多孔質支持体上に堆積され、選択層を形成することができる：

i) 各コポリマーを支持体上に逐次的に（または順次に）コーティングし、アニオン性コポリマーの少なくとも1つの層およびカチオン性コポリマーの1つの層を支持体上に作製する。この膜のファミリーは以下「二層膜（bilayer membrane）」と呼ぶが、原理的にはさらに多くの数の層も可能である。

ii) 両方を同じ溶媒に溶解させることにより2つのコポリマーの混合物またはブレンドを作製し、次いでこのブレンドを支持体上にコーティングし、選択層を作製する。この膜のファミリーは、「ブレンド膜」と呼ぶ。

【0017】

いずれの場合も、支持膜の有効孔径は、TFC膜の有効孔径よりも有意に大きい；選択層は、支持体の阻止特性を著しく変化させる。

【0018】

例示的な疎水性繰り返し単位としては、2,2,2-トリフルオロエチルメタクリレート（TFEMA）；他のフッ素化アクリレート、メタクリレートおよびアクリルアミド（例えば、ペンタフルオロプロピルメタクリレート、ヘプタフルオロブチルメタクリレート、ペンタフルオロフェニルメタクリレート）；スチレン；メチルメタクリレート（またはメタクリル酸メチル）；アクリロニトリル；2-クロロエチルメタクリレート；2-ブロモエチルメタクリレート；アリルメタクリレート（またはメタクリル酸アリル）；上記の基準に適合する他のモノマー；に由来する繰り返し単位が挙げられる。さらに、疎水性モノマーペプチドまたは使用条件下でイオン化可能な基／荷電基を持たないブロックされたアミノ酸も疎水性モノマー単位として使用することができる。

【0019】

例示的なアニオン性繰り返し単位としては、メタクリル酸（MAA）；2-スルホエチルメタクリレート（SEMA）；L-トリプトファン-メタクリルアミド；D-トリプトファン-メタクリルアミド；LまたはD-トリプトファン-アクリルアミド；LまたはD-アラニン-メタクリルアミド；LまたはD-アラニン-アクリルアミド；LまたはD-バリン-メタクリルアミド；LまたはD-バリン-アクリルアミド；LまたはD-イソロイシン-メタクリルアミド；LまたはD-イソロイシン-アクリルアミド；LまたはD-アロ-イソロイシン-メタクリルアミド；LまたはD-アロ-イソロイシン-アクリルアミド；LまたはD-メチオニン-メタクリルアミド；LまたはD-メチオニン-アクリルアミド；LまたはD-フェニルアラニン-メタクリルアミド；LまたはD-フェニルアラ

10

20

30

40

50

ニン-アクリルアミド；LまたはD-チロシン-メタクリルアミド；LまたはD-チロシン-アクリルアミド；LまたはD-ヒスタジン-メタクリルアミド；LまたはD-ヒスタジン-アクリルアミド；LまたはD-グルタミン酸-メタクリルアミド；LまたはD-グルタミン酸-アクリルアミド；LまたはD-アスパラギン酸-アクリルアミド；LまたはD-アスパラギン酸-メタクリルアミド；アクリル酸；2-カルボキシエチルアクリレート；モノ-2-（メタクリロイルオキシ）エチルサクシネート；モノ〔2-（メタクリロイルオキシ）エチル〕マレエート；4-ビニルベンゼンスルホン酸ナトリウム；2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸；2-アクリルアミド-2-メチル-1-プロパンスルホン酸ナトリウム塩；2-アクリルアミド-2-メチル-1-プロパンスルホン酸；3-スルホプロピルアクリレートカリウム塩；3-スルホプロピルメタクリレートカリウム塩；3-ビニル安息香酸；4-ビニル安息香酸；2-ビニル安息香酸；4-（2-プロペニル）安息香酸；2-メチル-2-プロペン-1-スルホン酸ナトリウム塩；ビニルスルホン酸ナトリウム塩；ビニルホスホン酸；（4-エテニルフェニル）メチルホスホン酸；カルボン酸、スルホネート、ホスフェートまたは使用条件下で負の電荷を帯びるその他のイオン化可能な基/荷電基を含む、メタクリレート、アクリレート、メタクリルアミド、アクリルアミド、スチレン、またはビニル誘導体；に由来する繰り返し単位が挙げられる。また、使用条件下で負の電荷を帯びるイオン化可能な基/荷電基を有するモノマーペプチドも、アニオン性モノマー単位として使用され得る。

10

【0020】

例示的なカチオン性繰り返し単位としては、〔2-（メタクリロイルオキシ）エチル〕トリメチルアンモニウムクロリド（MAETA）；〔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；〔2-（アクリロイルオキシ）エチル〕トリメチルアンモニウムクロリド；（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；4-ビニルベンジル（トリフェニル）ホスホニウムクロリド；（ビニルベンジル）トリメチルアンモニウムクロリドメタクリレート；3-ビニルアニリン；4-ビニルアニリン；2-イソプロペニルアニリン；N-（3-アミノプロピル）メタクリルアミド塩酸塩；N-ビニルイミダゾリウム塩；1-アリル-3-ビニルイミダゾリウム塩；1-アリル-2-メチル-5-ビニル-ピリジニウム塩；1-アリル-5-ビニル-ピリジニウム塩；1-メチル-1-（1-ビニルシクロヘキシル）ピロリジニウムヨージド；アミン、ピリジニウム、イミダゾリウム、ホスホニウム、ピロリジニウム、または使用条件下で正電荷を有する他のイオン化可能な基/荷電基を含有するメタクリレート、アクリレート、メタクリルアミド、アクリルアミド、スチレン、またはビニル誘導体；に由来する繰り返し単位が挙げられる。強いカチオン電荷（例えば、第四級アミン基）を有する繰り返し単位が好ましい。さらに、使用条件下で正電荷を有するイオン化可能な基/荷電基を有するモノマーペプチドもカチオン性モノマー単位として使用することができる。

20

30

【0021】

特定の実施形態では、本明細書に記載の膜は、以下の特徴を含む：

- i) 支持体より小さい有効孔径
- ii) スケーラブルな製造。

【0022】

特定の実施形態では、二層膜などの本明細書に開示される膜は以下の特徴を含む：

- ・アニオン性コポリマーまたはカチオン性コポリマーのいずれか一方のみを同じ支持体上にコーティングすることによって調製された膜よりも小さい有効孔径を示し、これは中性溶質の阻止率を測定することによって定量化される。
- ・それらの水パーミアンスは、同等の有効孔径の市販の膜の範囲内であり、潜在的により高い値に調整することができる。
- ・本質的に任意の対のイオン化可能な基または荷電基（すなわち、アニオン性およびカチオン性）を含むコポリマーを、それらが溶解およびコーティング可能である限り、膜を調製するために使用できる。これは、特定の対の官能基が非常に限られた溶解度を有し、溶液中で混合されると凝固し、利用可能な選択肢を制限するブレンド膜とは異なる。

40

50

・理論に束縛されることを望むものではないが、これらの膜の選択性は、2つのコーティングされた層の界面にある非常に薄い層により生じると考えられ、そこではアニオン性コポリマーとカチオン性コポリマーが相互作用し、各コポリマーが単独で有するよりも緊密な「網目（mesh）」を形成する。

・これらの膜の選択性／有効孔径は、各コポリマーの疎水性モノマー／荷電モノマー比によって制御することができる。さらに、溶媒選択、温度、キャスト速度、外部空気流、および後処理などの要因によって影響を受ける層間混合の程度は、有効細孔径、ならびに荷電基の対の化学的性質に影響を及ぼし得る。

・これらの膜は、改善された耐ファウリング特性を示す。例えば、完全に混合され（すなわち、全体にわたってほぼ均質である）またはほとんど完全に混合されかつほぼ中性に帯電した層は特に耐ファウリング性に優れ、以前に報告された両性高分子電解質膜を模倣する。

10

【0023】

さらに、界面を含め、架橋可能であるように二層膜を設計できることが予測され（例えば、アニオン性コポリマーとカチオン性コポリマーとの間の反応を介する）、安定性および調整可能性をさらに提供する。これらの反応には、例えば、エポキシドと第一級アミンまたはアルコール；ハロゲン化アルキルと第三級アミン；アジドとアルキンの間の反応が含まれる。これは、ポリマー中に第3のモノマー単位が存在すること；および／または荷電モノマー単位および／または疎水性モノマー単位に反応性基が存在することのいずれかを必要とする。

20

【0024】

特定の実施形態では、ブレンド膜などの本明細書に開示される膜は以下の特徴を含む：

・ブレンド膜は、支持体よりも、また通常は個々のコポリマーよりも小さい有効孔径を有し、それらは中性溶質の阻止を測定することによって定量化される。しかしながら、それらの有効孔径は、典型的には、同じコポリマーを用いて二層膜アプローチを用いて調製された膜よりも大きい。

・高度に調整可能な有効孔径を示し、それはアニオン性基とカチオン性基のモル比を変化させることによって制御することができる。このパラメータは、パーミアンスおよび塩阻止率（または脱塩率）も制御／変更することができる。

・市場の他の膜と比較して耐ファウリング性が高く、特に中性の電荷または中性に近い電荷を有する膜は耐ファウリング性が非常に高い。

30

【0025】

特定の実施形態において、本明細書に開示される膜（例えば、二層膜およびブレンド膜）は、以下の特徴を含む：

・容易でスケラブルなコポリマーの合成。

・所望の性能（例えば、脱塩、水軟化、有機分子のサイズに基づく分離、汚染物質の選択的除去のための水処理）に合わせて調整可能な幅広かつ制御された範囲の選択性を使用する膜の容易でスケラブルな製造。

・様々なファウリング物質に対する耐ファウリング性。

・耐塩素性。

・耐薬品性。

40

【0026】

ある態様において、改善された能力を有する材料システムおよび膜を製造する方法が記載される。荷電基を組み込んだ過去の多層膜は、水からの吸着によって堆積された水溶性高分子電解質多層に専ら焦点を当ててきた；本発明は、有機溶液から水不溶性コポリマーをロッドコーティングすることを記載する。膜の性能は、高度に調整可能でかつ適合可能である。

【0027】

本明細書に開示される膜は、高分子電解質多層膜とは異なるように作用する。別々に堆積された2つの層の界面におけるしっかりと織り合わされた／複合化された層の形成は、

50

他のいかなるシステムにおいても報告されていない。

【0028】

開示された発明は、水および廃水処理、ならびに栄養素の分離および回収を含む、サイズ選択的および電荷選択的分離が必要とされる多くのろ過プロセスにおいて使用することができる。

【0029】

一態様では、本開示は、多孔質支持体と、第1のコポリマーおよび第2のコポリマーを含む選択層とを含む複合膜であって、

第1のコポリマーは、第1の複数の疎水性繰り返し単位、および複数のカチオン性繰り返し単位を含み；

第2のコポリマーは、第2の複数の疎水性繰り返し単位、および複数のアニオン性繰り返し単位を含み；

第1のコポリマーおよび第2のコポリマーは、本質的に水に不溶性である（例えば、運転条件下で）、複合膜を提供する。

【0030】

特定の好ましい実施形態では、第1のコポリマーおよび第2のコポリマーは、水に不溶性である（例えば、運転条件下で）。

【0031】

ある実施形態では、複合膜は薄膜複合膜である。

【0032】

ある実施形態では、複合膜は、約20 μm ～約1,000 μm の厚さを有する。ある実施形態では、複合膜は、約50 μm ～約200 μm の厚さを有する。

【0033】

ある実施形態では、選択層は、約30 nm～約5 μm の厚さを有する。ある実施形態では、選択層は、約30 nm～約1,000 nmの厚さを有する。ある実施形態では、選択層は、約10 nm、約25 nm、約50 nm、約75 nm、約100 nm、約125 nm、約150 nm、約175 nm、約200 nm、約225 nm、約250 nm、約275 nm、約300 nm、約325 nm、約350 nm、約375 nm、約400 nm、約425 nm、約450 nm、約475 nm、約500 nm、約525 nm、約550 nm、約575 nm、または約600 nmの厚さを有する。ある実施形態では、選択層は、約400 nm、約425 nm、約450 nm、約475 nm、約500 nm、約525 nm、約550 nm、約575 nm、または約600 nmの厚さを有する。

【0034】

特定の実施形態では、複数のカチオン性繰り返し単位は、水中で部分的に正に荷電している（例えば、中性pHの水中または運転条件下の水中）。特定の実施形態では、複数のカチオン性繰り返し単位は、水中で正に荷電している（例えば、中性pHの水中または運転条件下の水中）。

【0035】

特定の実施形態では、複数のアニオン性繰り返し単位は、水中で部分的に負に荷電している（例えば、中性pHの水中または運転条件下の水中）。特定の実施形態では、複数のアニオン性繰り返し単位は、水中で負に荷電している（例えば、中性pHの水中または運転条件下の水中）。

【0036】

特定の実施形態では、選択層は、第1のコポリマーおよび第2のコポリマーから本質的になる。

【0037】

特定の実施形態では、第1のコポリマーは、約5～80重量%の複数のカチオン性繰り返し単位を含む。特定の実施形態では、第1のコポリマーは、約15～75重量%の複数のカチオン性繰り返し単位を含む。特定の実施形態では、第1のコポリマーは、約30～60重量%の複数のカチオン性繰り返し単位を含む。特定の実施形態では、第1のコポリ

10

20

30

40

50

10

20

30

40

50

特定の実施形態では、第2のコポリマーは、約5～80mol%の複数のアニオン性繰返し単位を含む。特定の実施形態では、第2のコポリマーは、約15～75mol%の

複数のアニオン性繰り返し単位を含む。特定の実施形態では、第2のコポリマーは、約30～60mol%の複数のアニオン性繰り返し単位を含む。特定の実施形態では、第2のコポリマーは、約10mol%、約20mol%、約30mol%、約40mol%、約50mol%、約60mol%、約70mol%、または約80mol%の複数のアニオン性繰り返し単位を含む。特定の実施形態では、第2のコポリマーは、約5～80mol%の複数のアニオン性繰り返し単位を含む。特定の実施形態では、第2のコポリマーは、約15～75mol%の複数のアニオン性繰り返し単位を含む。

【0043】

特定の実施形態では、第2のコポリマーは、約5～80重量%の複数の第2の複数の疎水性繰り返し単位を含む。特定の実施形態において、第2のコポリマーは、約15～75重量%の複数の第2の複数の疎水性繰り返し単位を含む。特定の実施形態では、第2のコポリマーは、約30～60重量%の複数の第2の複数の疎水性繰り返し単位を含む。特定の実施形態では、第2のコポリマーは、約10重量%、約20重量%、約30重量%、約40重量%、約50重量%、約60重量%、約70重量%、または約80重量%の複数の第2の複数の疎水性繰り返し単位を含む。特定の実施形態では、第2のコポリマーは、約5～80重量%の複数の第2の複数の疎水性繰り返し単位を含む。特定の実施形態では、第2のコポリマーは、約15～75重量%の複数の第2の複数の疎水性繰り返し単位を含む。

【0044】

特定の実施形態において、第2のコポリマーは、約5～80mol%の複数の第2の複数の疎水性繰り返し単位を含む。特定の実施形態において、第2のコポリマーは、約15～75mol%の複数の第2の複数の疎水性繰り返し単位を含む。特定の実施形態において、第2のコポリマーは、約30～60mol%の複数の第2の複数の疎水性繰り返し単位を含む。特定の実施形態では、第2のコポリマーは、約10mol%、約20mol%、約30mol%、約40mol%、約50mol%、約60mol%、約70mol%、または約80mol%の複数の第2の複数の疎水性繰り返し単位を含む。特定の実施形態において、第2のコポリマーは、約5～80mol%の複数の第2の複数の疎水性繰り返し単位を含む。特定の実施形態において、第2のコポリマーは、約15～75mol%の複数の第2の複数の疎水性繰り返し単位を含む。

【0045】

特定の実施形態では、第1のコポリマーは、少なくとも50,000g/molの平均分子量を有する。特定の実施形態では、第1のコポリマーは、少なくとも100,000g/molの平均分子量を有する。特定の実施形態では、第1のコポリマーは、20,000g/mol～約500,000g/molの平均分子量を有する。特定の実施形態では、第1のコポリマーは、30,000g/mol～約500,000g/molの平均分子量を有する。特定の実施形態では、第1のコポリマーは、50,000g/mol～約500,000g/molの平均分子量を有する。特定の実施形態では、第1のコポリマーは、100,000g/mol～約500,000g/molの平均分子量を有する。

【0046】

特定の実施形態において、第2のコポリマーは、少なくとも50,000g/molの平均分子量を有する。特定の実施形態において、第2のコポリマーは、少なくとも100,000g/molの平均分子量を有する。特定の実施形態では、第2のコポリマーは、20,000g/mol～約500,000g/molの平均分子量を有する。特定の実施形態では、第2のコポリマーは、30,000g/mol～約500,000g/molの平均分子量を有する。特定の実施形態では、第2のコポリマーは、50,000g/mol～約500,000g/molの平均分子量を有する。特定の実施形態では、第2のコポリマーは、100,000g/mol～約500,000g/molの平均分子量を有する。

【0047】

特定の実施形態では、第1のコポリマーおよび第2のコポリマーは、多孔質支持体上に逐次的に積層される（例えば、第1のコポリマーおよび第2のコポリマーは、多孔質支持層に逐次塗布される）。特定の実施形態では、第1のコポリマーは第1の層（例えば、最外層）であり、第2のコポリマーは第2の層（例えば、第1のコポリマー層は第2のコポリマー層上にあり、第2のコポリマー層は多孔質支持体と接触している）である。他の実施形態では、第2のコポリマーは第1の層（例えば、最外層）であり、第1のコポリマーは第2の層（例えば、第2のコポリマー層は第1のコポリマー層上にあり、第1のコポリマー層は多孔質支持体と接触している）である。他の実施形態では、第1のコポリマーおよび第2のコポリマーは、多孔質支持体上で混ざり合っている（intermingled）（例えば、第1のコポリマーおよび第2のコポリマーは、多孔質支持体上に均質な層を形成する）。

10

【0048】

特定の実施形態では、第1の複数の疎水性繰り返し単位は、アクリレート（例えば、アルキルアクリレート、フッ素化アクリレートまたはメタクリレート）、アクリルアミド（例えば、フッ素化アクリルアミド）、スチレンまたは疎水性アミノ酸に由来する繰り返し単位を含む。特定の実施形態では、第1の複数の疎水性繰り返し単位は、メタクリレートに由来する繰り返し単位を含む。特定の実施形態では、第1の複数の疎水性繰り返し単位は、2, 2, 2-トリフルオロエチルメタクリレート（TFEMA）、ペンタフルオロプロピルメタクリレート、ヘプタフルオロブチル、ペンタフルオロフェニルメタクリレート、スチレン、メチルメタクリレート、アクリロニトリル、2-クロロエチルメタクリレート、2-ブロモエチルメタクリレート、およびアシルメタクリレートから誘導される繰り返し単位を含む。特定の好ましい実施形態では、第1の複数の疎水性繰り返し単位は、2, 2, 2-トリフルオロエチルメタクリレート（TFEMA）に由来する繰り返し単位を含む。

20

【0049】

特定の実施形態では、第2の複数の疎水性繰り返し単位は、アクリレート（例えば、アルキルアクリレート、フッ素化アクリレートまたはメタクリレート）、アクリルアミド（例えば、フッ素化アクリルアミド）、スチレン、または疎水性アミノ酸に由来する繰り返し単位を含む。特定の実施形態では、第2の複数の疎水性繰り返し単位は、メタクリレートに由来する繰り返し単位を含む。特定の実施形態では、第2の複数の疎水性繰り返し単位は、2, 2, 2-トリフルオロエチルメタクリレート（TFEMA）、ペンタフルオロプロピルメタクリレート、ヘプタフルオロブチル、ペンタフルオロフェニルメタクリレート、スチレン、メチルメタクリレート、アクリロニトリル、2-クロロエチルメタクリレート、2-ブロモエチルメタクリレート、およびアシルメタクリレートに由来する繰り返し単位を含む。特定の好ましい実施形態では、第2の複数の疎水性繰り返し単位は、2, 2, 2-トリフルオロエチルメタクリレート（TFEMA）に由来する繰り返し単位を含む。

30

【0050】

特定の実施形態では、複数のカチオン性繰り返し単位は、アミン、ピリジニウム、イミダゾリウム、ホスホニウムまたはピロリジニウムで置換された、アクリレート、アクリルアミド、スチレンまたはビニルモノマーに由来する繰り返し単位を含む。特定の実施形態では、複数のカチオン性繰り返し単位は、[2-（メタクリロイルオキシ）エチル]トリメチルアンモニウムクロリド（MAETA）、[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、[2-（アクリロイルオキシ）エチル]トリメチルアンモニウムクロリド、（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；4-ビニルベンジル（トリフェニル）ホスホニウムクロリド、（ビニルベンジル）トリメチルアンモニウムクロリドメタクリレート、3-ビニルアニリン、4-ビニルアニリン、2-イソプロペニルアニリン、N-（3-アミノプロピル）メタクリルアミド塩酸塩、N-ビニルイミダゾリウム、1-アシル-3-ビニルイミダゾリウム、1-アシル-2-メチル-5-ビニル-ピリジニウム、1-アシル-5-ビニル-ピリジニウム、または1-

40

50

メチル-1-(1-ビニルシクロヘキシル)ピロリジニウムヨージドに由来する繰り返し単位を含む。特定の好ましい実施形態において、複数のカチオン性繰り返し単位は、2-(メタクリロイルオキシ)エチル]トリメチルアンモニウムクロリドから誘導される繰り返し単位を含む。

【0051】

特定の実施形態では、複数のアニオン性繰り返し単位は、カルボン酸、スルホネートまたはホスフェートで置換された、アクリレート、アクリルアミド、スチレンまたはビニルモノマーに由来する繰り返し単位を含む。特定の実施形態では、複数のアニオン性繰り返し単位は、メタクリレートに由来する繰り返し単位を含む。特定の実施形態では、複数のアニオン性繰り返し単位は、メタクリル酸(MAA)、2-スルホエチルメタクリレート(SEMA)、L-トリプトファン-メタクリルアミド、D-トリプトファン-メタクリルアミド、LまたはD-トリプトファン-アクリルアミド、LまたはD-アラニン-メタクリルアミド、LまたはD-アラニン-アクリルアミド、LまたはD-バリン-メタクリルアミド、LまたはD-バリン-アクリルアミド、LまたはD-イソロイシン-メタクリルアミド、LまたはD-イソロイシン-アクリルアミド、LまたはD-アロ-イソロイシン-メタクリルアミド、LまたはD-アロ-イソロイシン-アクリルアミド、LまたはD-メチオニン-メタクリルアミド、LまたはD-メチオニン-アクリルアミド、LまたはD-フェニルアラニン-メタクリルアミド、LまたはD-フェニルアラニン-アクリルアミド、LまたはD-チロシン-メタクリルアミド、LまたはD-チロシン-アクリルアミド、LまたはD-ヒスタジン-メタクリルアミド、LまたはD-ヒスタジン-アクリルアミド、LまたはD-グルタミン酸-メタクリルアミド、LまたはD-グルタミン酸-アクリルアミド、LまたはD-アスパラギン酸-アクリルアミド、LまたはD-アスパラギン酸-メタクリルアミド、アクリル酸、2-カルボキシエチルアクリレート、モノ-2-(メタクリロイルオキシ)エチルサクシネート、モノ-2-(メタクリロイルオキシ)エチルマレエート、4-ビニルベンゼンスルホン酸ナトリウム、2-アクリルアミド-2-メチル-1-プロパンスルホン酸ナトリウム塩、2-アクリルアミド-2-メチル-1-プロパンスルホン酸、3-スルホプロピルアクリレートカリウム塩、3-スルホプロピルメタクリレートカリウム塩、3-ビニル安息香酸、4-ビニル安息香酸、2-ビニル安息香酸、4-(2-プロペニル)安息香酸、2-メチル-2-プロペン-1-スルホン酸ナトリウム塩、ビニルスルホン酸ナトリウム塩、ビニルホスホン酸、または(4-エテニルフェニル)メチルホスホン酸に由来する繰り返し単位を含む。特定の実施形態においては、複数のアニオン性繰り返し単位は、2-スルホエチルメタクリレートに由来する繰り返し単位を含む。他の実施形態において、複数のアニオン性繰り返し単位はメタクリル酸に由来する繰り返し単位を含む。

【0052】

特定の実施形態では、第1のコポリマーはブロックコポリマーである。特定の実施形態では、第1のコポリマーは統計(例えば、ほぼランダムな)コポリマーである。特定の好ましい実施形態では、第1のコポリマーはランダムコポリマーである。特定の実施形態では、第2のコポリマーは、グラフトコポリマーまたは 形コポリマー(comb-shaped copolymer)である。

【0053】

特定の実施形態では、第2のコポリマーはブロックコポリマーである。特定の実施形態では、第1のコポリマーは統計(例えば、ほぼランダムな)コポリマーである。特定の好ましい実施形態では、第2のコポリマーはランダムコポリマーである。特定の好ましい実施形態では、第2のコポリマーは、グラフトコポリマーまたは 形コポリマーである。

【0054】

ある実施形態では、複合膜の有効孔径は、第1のコポリマーのみまたは第2のコポリマーのみを同じ多孔質支持体上にコーティングすることによって調製された膜の有効孔径より小さい。ある特定の実施形態では、有効孔径は、中性(例えば、非荷電)溶質の阻止率を測定することによって定量化される。

10

20

30

40

50

【0055】

特定の実施形態では、第1のコポリマーは架橋されている。

【0056】

特定の実施形態では、第2のコポリマーは架橋されている。

【0057】

別の態様では、本開示は、溶液を複合膜と接触させることを含む、溶液から溶質を分離する方法を提供する。特定の実施形態では、溶液を複合膜に通す（例えば、ろ過する）。特定の実施形態では、溶質は塩（例えば、塩化ナトリウム）である。特定の実施形態において、溶液は海水である。

【0058】

別の態様では、本開示は、本明細書に開示されるような第1のコポリマー、および本明細書に開示されるような第2のコポリマーを多孔質支持体に塗布し、それによって、本明細書に開示される複合膜を製造することを含む、本明細書に開示される複合膜を製造する方法を提供する。

【0059】

ある実施形態では、第1のコポリマーおよび第2のコポリマーは、多孔質支持層に逐次塗布され、それによって二層膜を形成する。特定の実施形態では、第1のコポリマーが最初に塗布され、第2のコポリマーが二番目に塗布される。特定の実施形態では、第1のコポリマーが二番目に塗布され、第2のコポリマーが最初に塗布される。他の実施形態では、第1のコポリマーおよび第2のコポリマーが、ブレンドとして多孔質支持層に塗布され（例えば、第1のコポリマーおよび第2のコポリマーは、塗布前に混合される）、それによってブレンド膜を形成する。

【0060】

特定の実施形態において、第1のコポリマーは、塗布前にプロトン性溶媒（例えば、メタノール）に溶解される。特定の実施形態では、第2のコポリマーは、塗布前にプロトン性溶媒（例えば、メタノール）に溶解される。ある特定の実施形態では、第1のコポリマーおよび第2のコポリマーはそれぞれ、塗布前にプロトン性溶媒（例えば、メタノール）に溶解される。

【0061】

定義

本明細書において別段定義されない限り、本出願において使用される科学用語および技術用語は、当業者によって通常理解される意味を有する。

【0062】

本開示の方法および技法は、別段の指示がない限り、一般に、当技術分野でよく知られており、本明細書を通して引用および考察される様々な一般のおよびより具体的な参考文献に記載されている従来の方法に従って実施される。

【0063】

本明細書で使用される化学用語は、本明細書で他に定義されない限り、“The McGraw-Hill Dictionary of Chemical Terms”, Parker S., Ed., McGraw-Hill, San Francisco, C.A. (1985)によって例示されるように、当技術分野における従来の使用法に従って使用される。

【0064】

本出願において言及される上記および任意の他の刊行物、特許および公開特許出願のすべては、参照により本明細書に具体的に組み込まれる。矛盾する場合は、具体的な定義を含み本明細書が優先する。

【0065】

本明細書で使用される場合、「任意選択の (Optional)」または「任意選択で (optionally)」という用語は、その後に説明される事象または状況が生じる場合も生じない場合もあり、その説明が、その事象または状況が生じる場合と生じない場合の両方を含むことを意味する。例えば、「任意選択で置換されたアルキル」とは、アルキルが置換され

10

20

30

40

50

ている場合とアルキルが置換されていない場合の両方を指す。

【0066】

本発明の化合物の置換基および置換パターンは、容易に入手可能な出発物質から当技術分野において公知の技術ならびに以下に記載される方法によって容易に合成され得る化学的に安定な化合物をもたらすように当業者が選択できることが理解される。置換基自体が複数の基で置換されている場合、安定な構造が得られる限り、これらの複数の基は同じ炭素上にあっても異なる炭素上にあってもよいことが理解される。

【0067】

本明細書で使用される場合、「任意選択で置換された」という用語は、所与の構造における1～6個の水素ラジカルを、ヒドロキシル、ヒドロキシアルキル、アルコキシ、ハロゲン、アルキル、ニトロ、シリル、アシル、アシルオキシ、アリール、シクロアルキル、ヘテロシクリル、アミノ、アミノアルキル、シアノ、ハロアルキル、ハロアルコキシ、 $\text{O}-\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}-$ アルキル、 $\text{O}-\text{P}(\text{O})(\text{O}-\text{アルキル})_2$ または $\text{CH}_2-\text{O}-\text{P}(\text{O})(\text{O}-\text{アルキル})_2$ を含むがこれらに限定されない特定の置換基のラジカルで置き換えることを指す。好ましくは、「任意選択で置換された」とは、所与の構造中の1～4個の水素ラジカルを上記の置換基で置き換えることを指す。より好ましくは、1～3個の水素ラジカルが上記の置換基によって置き換えられる。置換基はさらに置換され得ることを理解されたい。

【0068】

本明細書で使用される場合、「アルキル」という用語は、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ 直鎖アルキル基または $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ 分枝鎖アルキル基を含むがこれらに限定されない飽和脂肪族基を指す。好ましくは、「アルキル」基は、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ 直鎖アルキル基または $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ 分枝鎖アルキル基を指す。最も好ましくは、「アルキル」基は、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ 直鎖アルキル基または $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ 分枝鎖アルキル基を指す。「アルキル」の例としては、メチル、エチル、1-プロピル、2-プロピル、n-ブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、1-ペンチル、2-ペンチル、3-ペンチル、ネオ-ペンチル、1-ヘキシル、2-ヘキシル、3-ヘキシル、1-ヘプチル、2-ヘプチル、3-ヘプチル、4-ヘプチル、1-オクチル、2-オクチル、3-オクチルまたは4-オクチルなどが挙げられるが、これらに限定されない。「アルキル」基は置換されていてもよい。

【0069】

用語「アシル」は、当該技術分野で認識されており、一般式ヒドロカルビル $\text{C}(\text{O})-$ 、好ましくはアルキル $\text{C}(\text{O})-$ によって表される基を指す。

【0070】

用語「アシルアミノ」は、当該技術分野で認識されており、アシル基で置換されたアミノ基を指し、例えば、式ヒドロカルビル $\text{C}(\text{O})\text{NH}-$ によって表すことができる。

【0071】

用語「アシルオキシ」は、当該技術分野で認識されており、一般式ヒドロカルビル $\text{C}(\text{O})\text{O}-$ 、好ましくはアルキル $\text{C}(\text{O})\text{O}-$ によって表される基を指す。

【0072】

用語「アルコキシ」は、酸素が結合したアルキル基を指す。代表的なアルコキシ基としては、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、tert-ブトキシなどが挙げられる。

【0073】

「アルコキシアルキル」という用語は、アルコキシ基で置換されたアルキル基を指し、一般式アルキル- O -アルキルで表すことができる。

【0074】

用語「アルキル」は、直鎖アルキル基、分枝鎖アルキル基、シクロアルキル（脂環式）基、アルキル置換シクロアルキル基、およびシクロアルキル置換アルキル基を含む飽和脂肪族基を指す。好ましい実施形態では、直鎖または分枝鎖アルキルは、その骨格に30個以下の炭素原子（例えば、直鎖については C_{1-30} 、分岐鎖については C_{3-30} ）、より好ましくは20個以下の炭素原子を有する。

10

20

30

40

50

【0075】

さらに、「アルキル」という用語は、本明細書、実施例および特許請求の範囲を通して使用される場合、非置換および置換アルキル基の両方を含むことが意図され、後者は、炭化水素骨格の1つまたは複数の炭素上の水素に置き換わる置換基を有するアルキル部分を指し、トリフルオロメチルおよび2, 2, 2-トリフルオロエチルなどのハロアルキル基を含む。

【0076】

「 $C_x - y$ 」または「 $C_x \sim C_y$ 」という用語は、アシル、アシルオキシ、アルキル、アルケニル、アルキニルまたはアルコキシなどの化学的部分と共に使用される場合、鎖中に $x \sim y$ 個の炭素を含有する基を含むことを意味する。 C_0 アルキルは、その基が末端位置にあれば水素、内部であれば結合を示す。例えば、 C_{1-6} アルキル基は、鎖中に1～6個の炭素原子を含有する。

10

【0077】

本明細書で使用される「アルキルアミノ」という用語は、少なくとも1つのアルキル基で置換されたアミノ基を指す。

【0078】

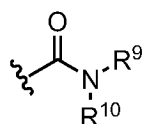
用語「アルキルチオ」は、本明細書で使用される場合、アルキル基で置換されたチオール基を指し、一般式アルキルS-によって表すことができる。

【0079】

用語「アミド」は、本明細書で使用される場合、以下の基を指す：

20

【化1】



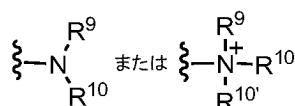
〔式中、 R^9 および R^{10} は、それぞれ独立して、水素もしくはヒドロカルビル基を表すか、または R^9 および R^{10} は、それらが結合しているN原子と共に、環構造中に4～8個の原子を有する複素環を完成させる〕。

30

【0080】

用語「アミン」および「アミノ」は、当該技術分野で認識されており、非置換および置換アミンの両方ならびにその塩、例えば、

【化2】



40

〔式中、 R^9 、 R^{10} 、および $R^{10'}$ は、それぞれ独立して、水素またはヒドロカルビル基を表すか、または R^9 および R^{10} は、それらが結合しているN原子と共に、環構造中に4～8個の原子を有する複素環を完成させる〕
によって表すことができる部分を指す。

【0081】

用語「アミノアルキル」は、本明細書で使用される場合、アミノ基で置換されたアルキル基を指す。

【0082】

用語「アラルキル」は、本明細書で使用される場合、アリール基で置換されたアルキル

50

基を指す。

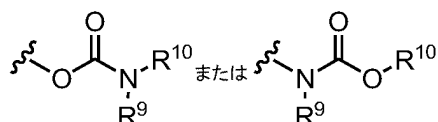
【0083】

本明細書で使用される用語「アリール」には、環の各原子が炭素である置換または非置換の単環式芳香族基が含まれる。好ましくは、環は5～7員環、より好ましくは6員環である。用語「アリール」は、2つ以上の環式環を有する多環式環系も含み、ここで2つ以上の炭素は2つの隣接する環に共通であり、環の少なくとも1つは芳香族であり、例えば、他の環式環はシクロアルキル、シクロアルケニル、シクロアルキニル、アリール、ヘテロアリールおよび／またはヘテロシクリルであり得る。アリール基としては、ベンゼン、ナフタレン、フェナントレン、フェノール、アニリンなどが挙げられる。

【0084】

用語「カルバメート」は、当該技術分野で認識されており、以下の基を指す：

【化3】



【式中、 R^9 および R^{10} は、それぞれ独立して、水素またはヒドロカルビル基を表す】

【0085】

用語「カルボシクリルアルキル」は、本明細書で使用される場合、炭素環基で置換されたアルキル基を指す。

【0086】

用語「炭素環」は、5～7員の単環式環および8～12員の二環式環を含む。二環式炭素環の各環は、飽和環、不飽和環および芳香族環から選択され得る。炭素環は、2つの環の間で1つ、2つまたは3つ以上の原子が共有される二環式分子を含む。用語「縮合炭素環」は、環の各々が他の環と2つの隣接する原子を共有する二環式炭素環を指す。縮合炭素環の各環は、飽和環、不飽和環および芳香族環から選択され得る。例示的な実施形態では、芳香族環、例えばフェニルが、飽和もしくは不飽和環、例えばシクロヘキサン、シクロペンタン、またはシクロヘキセンに縮合され得る。飽和、不飽和および芳香族二環式環の任意の組み合わせが、原子価が許す限り炭素環式の定義に含まれる。例示的な「炭素環」として、シクロペンタン、シクロヘキサン、ビスシクロ[2.2.1]ヘプタン、1,5-シクロオクタジエン、1,2,3,4-テトラヒドロナフタレン、ビスシクロ[4.2.0]オクター3-エン、ナフタレンおよびアダマンタンが挙げられる。例示的な縮合炭素環としては、デカリン、ナフタレン、1,2,3,4-テトラヒドロナフタレン、ビスシクロ[4.2.0]オクタン、4,5,6,7-テトラヒドロ-1H-インデンおよびビスシクロ[4.1.0]ヘプター3-エンが挙げられる。「炭素環」は、水素原子を有することができる任意の1つまたは複数の位置で置換され得る。

【0087】

用語「カルボシクリルアルキル」は、本明細書で使用される場合、炭素環基で置換されたアルキル基を指す。

【0088】

用語「炭酸塩（カルボネート）」は、当該技術分野で認識されており、基 $-OCO_2-$ を指す。

【0089】

用語「カルボキシ」は、本明細書で使用される場合、式 $-CO_2H$ によって表される基を指す。

【0090】

用語「シクロアルキル」は、置換または非置換の非芳香族単環構造、好ましくは4～8

10

20

30

40

50

員環、より好ましくは4～6員環を含む。用語「シクロアルキル」は、2つ以上の環式環を有する多環式環系も含み、ここで2つ以上の炭素が2つの隣接する環に共通であり、環の少なくとも1つはシクロアルキルであり、置換基（例えば、 R^{100} ）がシクロアルキル環に結合しており、例えば、他方の環式環は、シクロアルキル、シクロアルケニル、シクロアルキニル、アリール、ヘテロアリール、および／またはヘテロシクリルであり得る。ヘテロアリール基としては、例えば、ピロール、フラン、チオフェン、イミダゾール、オキサゾール、チアゾール、ピラゾール、ピリジン、ピラジン、ピリダジン、ピリミジン、デンゾジオキサン（denzodioxane）、テトラヒドロキノリンなどが挙げられる。

【0091】

用語「エステル」は、本明細書で使用する場合、基-C(O)OR⁹を指し、ここでR⁹はヒドロカルビル基を表す。

10

【0092】

本明細書で使用される「エーテル」という用語は、酸素を介して別のヒドロカルビル基に結合したヒドロカルビル基を指す。したがって、ヒドロカルビル基のエーテル置換基は、ヒドロカルビル-O-であり得る。エーテルは対称であっても非対称であってもよい。エーテルの例としては、複素環-O-複素環およびアリール-O-複素環が挙げられるが、これらに限定されない。エーテルは、「アルコキシアルキル」基を含み、それは一般式アルキル-O-アルキルで表すことができる。

【0093】

用語「ハロ」および「ハロゲン」は、本明細書で使用される場合、ハロゲンを意味し、クロロ、フルオロ、ブromoおよびヨードを含む。

20

【0094】

用語「ヘタラルキル」および「ヘテロアラルキル」は、本明細書で使用される場合、ヘテロアリール基で置換されたアルキル基を指す。

【0095】

「ヘテロアリール」および「ヘタリール」という用語は、置換または非置換の芳香族単環構造、好ましくは5～7員環、より好ましくは5～6員環を含み、その環構造は、少なくとも1個のヘテロ原子、好ましくは1～4個のヘテロ原子、より好ましくは1個または2個のヘテロ原子を含む。「ヘテロアリール」および「ヘタリール」という用語はまた、2つ以上の炭素が2つの隣接する環に共通する2つ以上の環式環を有する多環式環系も含み、環の少なくとも1つはヘテロ芳香族であり、例えば、他の環式環は、シクロアルキル、シクロアルケニル、シクロアルキニル、アリール、ヘテロアリール、および／またはヘテロシクリルであり得る。ヘテロアリール基としては、例えば、ピロール、フラン、チオフェン、イミダゾール、オキサゾール、チアゾール、ピラゾール、ピリジン、ピラジン、ピリダジン、およびピリミジンなどが挙げられる。

30

【0096】

本明細書で使用される用語「ヘテロ原子」は、炭素または水素以外の任意の元素の原子を意味する。好ましいヘテロ原子は、窒素、酸素および硫黄である。

【0097】

用語「ヘテロシクリルアルキル」は、本明細書で使用される場合、複素環基で置換されたアルキル基を指す。

40

【0098】

用語「ヘテロシクリル」、「複素環」および「複素環式」は、置換または非置換の非芳香族環構造、好ましくは3～10員環、より好ましくは3～7員環を指し、その環構造は、少なくとも1個のヘテロ原子、好ましくは1～4個のヘテロ原子、より好ましくは1個または2個のヘテロ原子を含む。用語「ヘテロシクリル」および「複素環式」は、2つ以上の炭素が2つの隣接する環に共通する2つ以上の環式環を有する多環式環系も含み、環の少なくとも1つは複素環式であり、例えば、他の環式環は、シクロアルキル、シクロアルケニル、シクロアルキニル、アリール、ヘテロアリール、および／またはヘテロシクリルであり得る。ヘテロシクリル基としては、例えば、ピペリジン、ピペラジン、ピロリジ

50

ン、モルホリン、ラクトン、ラクタムなどが挙げられる。

【0099】

用語「ヒドロカルビル」は、本明細書で使用される場合、＝Oまたは＝S置換基を持たない炭素原子を介して結合した基を指し、典型的には少なくとも1つの炭素－水素結合および主に炭素骨格を有するが、任意選択でヘテロ原子を含んでもよい。したがって、メチル、エトキシエチル、2-ピリジル、およびさらにトリフルオロメチルなどの基は、本出願の目的ではヒドロカルビルであると考えられるが、アセチル（連結炭素上に＝O置換基を有する）およびエトキシ（炭素ではなく酸素を介して連結）などの置換基はヒドロカルビルではない。ヒドロカルビル基としては、アリール、ヘテロアリール、炭素環、複素環、アルキル、アルケニル、アルキニル、およびこれらの組み合わせが挙げられるが、これらに限定されない。

10

【0100】

用語「ヒドロキシアルキル」は、本明細書で使用される場合、ヒドロキシ基で置換されたアルキル基を指す。

【0101】

用語「低級（lower）」は、例えば、アシル、アシルオキシ、アルキル、アルケニル、アルキニルまたはアルコキシなどの化学的部分と併せて使用される場合、置換基中に10個以下、好ましくは6個以下の原子が存在する基を含むことを意味する。「低級アルキル」は、例えば、10個以下、好ましくは6個以下の炭素原子を含むアルキル基を指す。特定の実施形態では、本明細書で定義されるアシル、アシルオキシ、アルキル、アルケニル、アルキニルまたはアルコキシ置換基は、それらが単独で現れるか、またはヒドロキシアルキルおよびアラルキルなどの記載において他の置換基と組み合わせて現れる（この場合、例えば、アルキル置換基内の炭素原子を数える際にアリール基内の原子は数えない）に関わらず、それぞれ低級アシル、低級アシルオキシ、低級アルキル、低級アルケニル、低級アルキニル、または低級アルコキシである。

20

【0102】

用語「ポリシクリル」、「多環」および「多環式」は、2つ以上の原子が2つの隣接する環に共通である2つ以上の環（例えば、シクロアルキル、シクロアルケニル、シクロアルキニル、アリール、ヘテロアリールおよび／またはヘテロシクリル）を指し、例えば、環は「縮合環」である。多環の環のそれぞれは置換されていても置換されていなくてもよい。特定の実施形態では、多環の各環は、環内に3～10個、好ましくは5～7個の原子を含む。

30

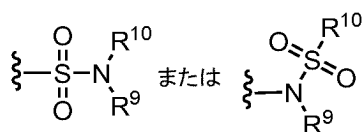
【0103】

用語「スルフェート」は、当該技術分野で認識されており、基－OSO₃Hまたはその薬学的に許容される塩を指す。

【0104】

用語「スルホンアミド」は、当該技術分野で認識されており、一般式

【化4】



40

〔式中、R⁹およびR¹⁰は独立して、水素またはヒドロカルビルを表す〕
によって表される基を指す。

【0105】

用語「スルホキシド」は当該技術分野で認識されており、基－S(O)－を指す。

【0106】

50

「スルホネート」という用語は、当該技術分野で認識されており、 SO_3H 基またはその薬学的に許容される塩を指す。

【0107】

用語「スルホン」は当該技術分野で認識されており、基 $-\text{S}(\text{O})_2-$ を指す。

【0108】

用語「置換された」は、骨格の1つまたは複数の炭素上の水素に置き換わる置換基を有する部分を指す。「置換」または「で置換された」は、そのような置換が、置換された原子および置換基の許容される原子価に従い、かつその置換が、例えば、転位、環化、脱離などによる変換を自発的に受けない安定な化合物をもたらすという暗黙の条件を含むことが理解されるであろう。本明細書中で使用される場合、用語「置換された」は、有機化合物の全ての許容される置換基を含むことが企図される。広い態様において、許容される置換基には、有機化合物の非環式および環式、分枝および非分枝、炭素環式および複素環式、芳香族および非芳香族の置換基が含まれる。許容される置換基は、適切な有機化合物について1つまたは複数であってよく、同じでも異なってもよい。本発明の目的のために、窒素などのヘテロ原子は、水素置換基および／またはヘテロ原子の原子価を満たす本明細書に記載の有機化合物の任意の許容される置換基を有してよい。置換基は、本明細書に記載の任意の置換基、例えば、ハロゲン、ヒドロキシル、カルボニル（例えば、カルボキシル、アルコキシカルボニル、ホルミル、またはアシル）、チオカルボニル（例えば、チオエステル、チオアセテート、またはチオホルメート）、アルコキシル、ホスホリル、ホスフェート、ホスホネート、ホスフィネート、アミノ、アミド、アミジン、イミン、シアノ、ニトロ、アジド、スルフヒドリル、アルキルチオ、スルフェート、スルホネート、スルファモイル、スルホンアミド、スルホニル、ヘテロシクリル、アラルキル、または芳香族もしくはヘテロ芳香族部分を含むことができる。炭化水素鎖上の置換された部分は、適切な場合、それ自体が置換され得ることを当業者は理解するであろう。

10

20

【0109】

用語「チオアルキル」は、本明細書で使用される場合、チオール基で置換されたアルキル基を指す。

【0110】

用語「チオエステル」は、本明細書で使用される場合、基 $-\text{C}(\text{O})\text{SR}^9$ または $-\text{SC}(\text{O})\text{R}^9$ を指し、ここで R^9 はヒドロカルビルを表す。

30

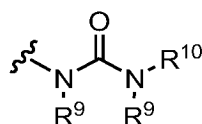
【0111】

本明細書で使用する「チオエーテル」という用語は、酸素が硫黄で置き換えられたエーテルに相当する。

【0112】

用語「尿素」は、当該技術分野で認識されており、一般式

【化5】



40

【式中、 R^9 および R^{10} は独立して、水素またはヒドロカルビルを表す】
によって表すことができる。

【0113】

本開示の方法および組成物において有用な化合物の多くは、その構造中に少なくとも1つの立体中心を有する。この立体中心は、 R または S 配置で存在してよく、前記 R および S 表記は、Pure Appl. Chem. (1976), 45, 11-30に記載される規則に対応して使用される。本開示は、化合物、塩、プロドラッグまたはそれらの混合物のエナンチオマーおよびジアステレオマー形態などのすべての立体異性体形態（立体異性体のすべての可能な

50

混合物を含む)を企図する。例えば、国際公開第01/062726号を参照されたい。

【0114】

さらに、アルケニル基を含有する特定の化合物は、Z (zusammen (一緒に)) またはE (entgegen (逆に)) 異性体として存在し得る。各事例において、本開示は、混合物及び別個の個々の異性体の両方を含む。

【0115】

本明細書で使用される場合、「運転条件 (operating condition)」という用語は、ろ過膜が典型的に使用されるかまたは動作する条件を指す。例えば、ある実施形態では、ろ過膜は、随伴水 (produced water) (例えば、油および天然ガスの抽出中に副産物として生成される水)、中水 (グレイウォーター: Grey water) (例えば、家庭、商業、および工業で既に使用された水)、高温水流 (例えば、フラック水)、生理食塩水流、坑内排水または工業的洗浄からの水を処理するように設計されてもよい。特定の実施形態において、「運転条件」という用語は、任意選択で懸濁固体 (例えば、無機塩) を含有する、酸性水の処理に関連する条件を指す場合がある。他の実施形態では、運転条件は、任意選択で懸濁固体 (例えば、無機塩) を含有する、塩基性水の処理に関連する条件を指す場合がある。

【実施例】

【0116】

本発明を概説してきたが、以下の実施例を参照することによって本発明をより容易に理解することができ、これらの実施例は、単に本発明の特定の態様および実施形態を例示する目的で記載されており、本発明を限定することを意図するものではない。

【0117】

実施例 1

両親媒性高分子電解質複合体 (APEC) 多層として使用されるポリ (2, 2, 2-トリフルオロエチルメタクリレート) - ランダム - ポリ ([2- (メタクリロイルオキシ) エチル] トリメチルアンモニウムクロリド) (A+) およびポリ (2, 2, 2-トリフルオロエチルメタクリレート) - ランダム - ポリ (2-スルホエチルメタクリレート) (S-) の合成および膜調製

A+ (P (TFEMA-r-MAETA)) の合成。MAETA (4.00 g、19.3 mmol) およびTFEMA (4.00 g、23.8 mmol) をこの順序でDMSO (32 mL) に溶解させた。AIBN (0.008 g) をフラスコに添加した。フラスコを密封し、窒素を反応混合物に30分間バブリングして、溶存酸素をパージした。次いで、フラスコを60℃に設定した油浴に入れ、300 rpmで17時間攪拌した。フラスコを油浴から取り出して開封し、0.8 gのMEHQを添加して反応を停止させた。次いで、反応混合物をアセトン中で沈殿させ、1:3のエタノール対ヘキサンの体積比の2つの新しい部分を少なくとも3時間攪拌することによって精製した。最後に、コポリマーを真空オーブン中において60℃で72時間乾燥させた。コポリマーの組成は、2つの異なるモノマー単位からのプロトンの比を使用して、¹H-NMRスペクトル (図1) から計算した。計算された組成は以下の通りであった: 41 mol%のMAETAおよび59 mol%のTFEMA。この反応の最終転化率は45%であった。

【0118】

S- (P (TFEMA-r-SEMA)) の合成。SEMA (4.00 g、20.6 mmol) およびTFEMA (4.00 g、23.8 mmol) をこの順序でDMSO (32 mL) に溶解させた。AIBN (0.008 g) をフラスコに添加した。フラスコを密封し、窒素を反応混合物に30分間バブリングして、溶存酸素をパージした。次いで、フラスコを60℃に設定した油浴に入れ、300 rpmで17時間攪拌した。フラスコを油浴から取り出して開封し、0.8 gのMEHQを添加して反応を停止させた。次いで、反応混合物を1:3のエタノール対ヘキサンの体積比で沈殿させ、2:3のエタノール対ヘキサンの体積比の2つの新しい部分を少なくとも3時間攪拌することによって精製した。最後に、コポリマーを真空オーブン中において60℃で72時間乾燥させた。コポリマー

の組成は、2つの異なるモノマー単位からのプロトンの比を使用して、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトル（図2）から計算した。計算された組成は以下の通りであった：37mol%のSEMAおよび63mol%のTFEMA。この反応の最終転化率は55%であった。

【0119】

両方の合成後、コポリマーA+およびS-の両方を使用して薄膜複合膜を調製した。各コポリマー（0.5g）を別々にメタノール（9.5g）に約25℃で溶解させた。両方のコポリマー溶液を0.45マイクロメートルのシリンジフィルター（Whatman）に通し、真空オープン中において少なくとも1時間脱気した。フィルムアプリーケーターロッドを使用して、市販の限外ろ過（UF）膜の上に各コポリマー溶液の薄層ずつをコーティングすることによって膜を調製し、コーティングの合間に10分間の溶媒蒸発期間を設けた。S-が最初にコーティングされた場合、膜はSAと命名され、A+が最初にコーティングされた場合、膜はASと命名された。Solecra社（カリフォルニア州オーシャンサイド）から購入したPS35（PSf）限外ろ過膜をベース膜として使用した。コーティング後、膜を水浴に浸漬した。

【0120】

さらに、より低濃度の上層溶液を含むコーティングを試験した。上述したように、SAおよびASは、5重量%の両溶液を表す。SA1およびAS1は、5重量%の第1のキャスト溶液および1重量%の第2のキャスト溶液を表す。SA0.2およびAS0.2は、5重量%の第1のキャスト溶液および0.2重量%の第2のキャスト溶液を表す。対照として1つの層のみを有する膜S-およびA+も作製した。

【0121】

走査型電子顕微鏡を用いて膜の凍結切断断面（freeze-fractured cross-section）を検査することによって膜の厚さおよび形態を決定した。コーティング層は、約0.6マイクロメートルの厚さで観察することができる（図3）。

【0122】

実施例2

両親媒性高分子電解質複合体（APEC）多層として使用されるポリ（2，2，2-トリフルオロエチルメタクリレート）-ランダム-ポリ（[2-（メタクリロイルオキシ）エチル]トリメチルアンモニウムクロリド）（A+）およびポリ（2，2，2-トリフルオロエチルメタクリレート）-ランダム-ポリ（2-スルホエチルメタクリレート）（S-）の水パーミアンス（water permeance）および含水率（water uptake）

この実施例では、実施例1に記載の膜を通過する純水の透過流束を、10mLのセル容量および4.1cm²の有効ろ過面積を有するAmicon 8010攪拌式デッドエンドろ過セル（ミリポア）を使用して測定した。セルを500rpmで攪拌し、40psiで試験を行った。少なくとも1時間の安定化期間の後、透過液の試料を120分間にわたって収集し、計量した。得られた値をろ過面積および実験時間で除して透過流束（flux）を得た。透過流束値を圧力で正規化し、純水パーミアンスを得た（表1、表2、表3）。これらの膜は、ナノろ過および限外ろ過の市販の膜に匹敵するパーミアンスを有する。

【0123】

【表1】

表1. 対照ならびにAPEC多層SAおよびASの両方の水パーミアンス

	S-	SA	AS	A+
パーミアンス (L/(m ² .h.bar))	4 ± 1	3 ± 1	20 ± 5	82 ± 16

【0124】

【表 2】

表2. 対照ならびに第1の層として S- を有する全ての層の水パーミアンス

	S-	SA0.2	SA1	SA
パーミアンス (L/(m ² .h.bar))	4.0 ± 1.3	3.8 ± 1.3	3.2 ± 1.0	3.1 ± 1.1

10

【0 1 2 5】

【表 3】

表3. 対照ならびに第1の層として A+ を有する全ての層の水パーミアンス

	A+	AS0.2	AS1	AS
パーミアンス (L/(m ² .h.bar))	82 ± 16	28 ± 7	21 ± 6	20 ± 5

20

【0 1 2 6】

約 40 マイクロメートル厚のポリマーフィルムを利用することによって、含水率 (water uptake) 測定 (表 4) を実施した。Teflon ディッシュ上で等量 (重量基準) の S- および A+ コポリマー溶液 (両方とも 5 重量%) を混合することによってフィルムを調製し、混合物を一晩放置して、章動ミキサー (nutating mixer) 上で乾燥させた。フィルムを脱イオン水中において室温で終夜平衡化し、フィルムをキムワイプ上に 5 秒間置くことによって過剰の水を除去し、その後、試料を秤量した。60℃に設定した真空オーブン中において同じ試料を一晩乾燥させることによって乾燥重量を得た。

【0 1 2 7】

【表 4】

表4. 対照ならびに APEC の含水率

	S-	SA	A+
含水率 (%)	285 ± 15	69 ± 8	1450 ± 310

30

【0 1 2 8】

実施例 3

両親媒性高分子電解質複合体 (APEC) 多層として使用されるポリ (2, 2, 2-トリフルオロエチルメタクリレート) - ランダム - ポリ ([2- (メタクリロイルオキシ) エチル] トリメチルアンモニウムクロリド) (A+) およびポリ (2, 2, 2-トリフルオロエチルメタクリレート) - ランダム - ポリ (2-スルホエチルメタクリレート) (S-) の中性溶質阻止

40

この実施例では、実施例 1 に記載されるように調製された膜を、それらの有効孔径またはサイズカットオフを特定することを目的とした実験で使用した。染料分子および糖を使用して、この特性を調べた。保持実験は、10 mL のセル容量および 4.1 cm² の有効過面積を有する Amicon 8010 攪拌式デッドエンドろ過セル (ミリポア) で実

50

施した。セルを500rpmで攪拌し、40psiで試験を行った。濃度分極効果を最小限に抑えるために、セルを500rpmで攪拌した。純水を少なくとも1時間膜に通した後、セルを空にし、プローブ染料（ビタミンB12（B12）、またはリボフラビン（Rib））の0.1mM溶液；あるいは糖分子（スクロースもしくはグルコース）またはグリセロールの4000ppm水溶液をセルに入れた。純水の混入を回避するために最初の1mLを廃棄した後、CODキット（K-7365、CHEMetrics）またはUV-vis分光計（Genesys10、ThermoScientific）による分析のために十分な量を収集し、溶質阻止率（%）を計算した（図4および5）。セルを水で数回すすいだ。新しい溶質に切り替える前に、透過液が完全に透明になるまで、純水を膜に通してろ過した。

10

【0129】

実施例4

両親媒性高分子電解質複合体（APEC）多層として使用されるポリ（2,2,2-トリフルオロエチルメタクリレート）-ランダム-ポリ（[2-（メタクリロイルオキシ）エチル]トリメチルアンモニウムクロリド）（A+）およびポリ（2,2,2-トリフルオロエチルメタクリレート）-ランダム-ポリ（2-スルホエチルメタクリレート）（S-）の塩阻止

この実施例では、実施例1に記載されるように調製された膜を実験に使用して、それらの塩保持特性を決定した。この特性を調べるために異なる濃度の異なる塩が使用され、それらの濃度は標準的な導電率プローブによって容易に測定された。保持実験は、10mLのセル容量および4.1cm²の有効ろ過面積を有するAmicon 8010攪拌式デッドエンドろ過セル（ミリポア）で実施した。セルを500rpmで攪拌し、40psiで試験を行った。濃度分極効果を最小限に抑えるために、セルを500rpmで攪拌した。純水を少なくとも1時間膜に通した後、セルを空にし、プローブ塩の水溶液をセルに入れた。純水の混入を回避するために最初の1mLを廃棄した後、伝導率プローブによる分析のために十分な量を収集し、塩阻止率（%）を計算した（図6～14）。セルを水で数回すすいだ。新しい塩溶液に切り替える前に、透過液の体積が1mLに達するまで、純水を膜に通してろ過した。

20

【0130】

実施例5

両親媒性高分子電解質複合体（APEC）多層として使用されるポリ（2,2,2-トリフルオロエチルメタクリレート）-ランダム-ポリ（[2-（メタクリロイルオキシ）エチル]トリメチルアンモニウムクロリド）（A+）およびポリ（2,2,2-トリフルオロエチルメタクリレート）-ランダム-ポリ（2-スルホエチルメタクリレート）（S-）の耐ファウリング性

この実施例では、実施例1に記載されるように調製された2つの膜S-およびSAを実験に使用して、それらの耐ファウリング特性を決定した。実験は、10mLのセル容量および4.1cm²の有効ろ過面積を有するAmicon 8010攪拌式デッドエンドろ過セル（ミリポア）で実施した。セルを500rpmで攪拌した。供給溶液は、1500ppmの水中油型エマルジョン（9：1比の大豆油：DC193界面活性剤（Dow-Corningから入手））からなり、ブレンダーを用いて高rpmで3分間、油、水、および界面活性剤を混合することによって調製した。

40

【0131】

実施例6

両親媒性高分子電解質複合体（APEC）多層として使用されるポリ（2,2,2-トリフルオロエチルメタクリレート）-ランダム-ポリ（[2-（メタクリロイルオキシ）エチル]トリメチルアンモニウムクロリド）（A+）およびポリ（2,2,2-トリフルオロエチルメタクリレート）-ランダム-ポリ（メタクリル酸）（M-）の合成および膜調製

A+は実施例1と同じプロトコルを使用して合成し、同じコポリマー（図1）を用いた

50

。

【0132】

M-(P(TFEMA-r-MAA))の合成。MAA(10.00g)およびTFEMA(10.00g)をその順序でDMSO(100mL)に溶解させた。AIBN(0.02g)をフラスコに添加した。フラスコを密封し、窒素を反応混合物に30分間バブリングして溶存酸素をパージした。次いで、55℃に設定した油浴に入れ、フラスコを300rpmで4時間攪拌した。フラスコを油浴から取り出して開封し、10mLのDMSO中の2gのMEHQを添加して反応を停止させた。次いで、反応混合物を1:3のエタノール対ヘキサンの体積比で沈殿させ、1:3のエタノール対ヘキサンの体積比の2つの新しい部分を少なくとも8時間攪拌することによって精製した。最後に、コポリマーを真空オーブン中において50℃で120時間乾燥させた。コポリマーの組成は、2つの異なるモノマー単位からのプロトンの比を使用して、¹H-NMRスペクトル(図16)から計算した。計算された組成は以下の通りであった: 59mol%のMAAおよび41mol%のTFEMA。この反応の最終転化率は35%であった。

10

【0133】

両方の合成後、コポリマーA+およびM-の両方を使用して薄膜複合膜を調製した。各コポリマー(0.5g)を別々にメタノール(9.5g)に約25℃で溶解させた。両方のコポリマー溶液を0.45マイクロメートルのシリンジフィルター(Whatman)に通し、真空オーブン中において少なくとも1時間脱気した。フィルムアプリアクターロッドを使用して市販の限外ろ過(UF)膜の上に各コポリマー溶液の薄層ずつをコーティングすることによって膜を調製し、コーティングの合間に10分間の溶媒蒸発期間を設けた。M-が最初にコーティングされた場合、膜はMAと命名され、A+が最初にコーティングされた場合、膜はAMと命名された。Solectaから購入したPS35(PSf)限外ろ過膜(カリフォルニア州オーシャンサイド)をベース膜として使用した。コーティング後、膜を水浴に浸漬した。

20

【0134】

走査型電子顕微鏡を用いて膜の凍結切断断面を検査することによって膜の厚さおよび形態を決定した。コーティング層は、約0.4マイクロメートルの厚さで観察することができる(図17)。

【0135】

30

実施例7

両親媒性高分子電解質複合体(APEC)多層として使用されるポリ(2,2,2-トリフルオロエチルメタクリレート)-ランダム-ポリ([2-(メタクリロイルオキシ)エチル]トリメチルアンモニウムクロリド)(A+)およびポリ(2,2,2-トリフルオロエチルメタクリレート)-ランダム-ポリ(メタクリル酸)(M-)の水パーミアンス

この実施例では、実施例6に記載される膜AMを通過する純水の透過流束を、10mLのセル容量および4.1cm²の有効ろ過面積を有するAmicon 8010攪拌式デッドエンドろ過セル(ミリポア)を使用して測定した。セルを500rpmで攪拌し、40psiで試験を行った。少なくとも1時間の安定化期間の後、透過液の試料を120分間にわたって収集し、計量した。得られた値をろ過面積および実験時間で除して透過流束を得た。透過流束値を圧力で正規化して、1.5L/m²・h・barの純水パーミアンスを得た。

40

【0136】

実施例8

両親媒性高分子電解質複合体(APEC)多層として使用されるポリ(2,2,2-トリフルオロエチルメタクリレート)-ランダム-ポリ([2-(メタクリロイルオキシ)エチル]トリメチルアンモニウムクロリド)(A+)およびポリ(2,2,2-トリフルオロエチルメタクリレート)-ランダム-ポリ(メタクリル酸)(M-)の中性溶質阻止

この実施例では、実施例6に記載されるように調製された膜を、それらの有効孔径またはサイズカットオフを同定することを目的とした実験で使用した。ビタミンB12を使用

50

してこの特性を調べた。保持実験は、10 mLのセル容量および4.1 cm²の有効ろ過面積を有するAmicon 8010攪拌式デッドエンドろ過セル（ミリポア）で実施した。セルを500 rpmで攪拌し、40 psiで試験を行った。濃度分極効果を最小限に抑えるために、セルを500 rpmで攪拌した。純水を少なくとも1時間膜に通した後、セルを空にし、0.1 mMのプロブ染料（ビタミンB12（B12））の水溶液をセルに入れた。純水の混入を回避するために最初の1 mLを廃棄した後、UV-vis分光計（Genesys 10、Thermo Scientific）による分析のために十分な量を収集し、溶質阻止率は95.3%であると計算された。

【0137】

実施例 9

両親媒性高分子電解質複合体（APEC）ブレンドとして使用されるポリ（2, 2, 2-トリフルオロエチルメタクリレート）-ランダム-ポリ（[2-（メタクリロイルオキシ）エチル]トリメチルアンモニウムクロリド）（A+）およびポリ（2, 2, 2-トリフルオロエチルメタクリレート）-ランダム-ポリ（メタクリル酸）（M-）の合成および膜調製

10

実施例 1 および 6 と同じプロトコルを用いて A+ および M- を合成し、同じコポリマー（それぞれ図 1 および図 16）を使用した。

【0138】

両方の合成後、コポリマー A+ および M- の両方を使用して薄膜複合膜を調製した。各コポリマー（0.5 g）を別々にメタノール（9.5 g）に約 25 °C で溶解させた。両方の溶液を合わせて、異なるモル比のイオン化可能／荷電モノマー単位を有する溶液を作製し、全ての溶液を 0.45 マイクロメートルシリンジフィルター（Whatman）に通し、真空オープン中において少なくとも 1 時間脱気した。フィルムアプリーケーターロードを使用して市販の限外ろ過（UF）膜の上に組み合わせた溶液の薄層をコーティングすることによって膜を調製した。Solecra から購入した PS35（PSf）限外ろ過膜（カリフォルニア州オーシャンサイド）をベース膜として使用した。コーティング後、膜を水浴に浸漬した。

20

【0139】

走査型電子顕微鏡を用いて膜の凍結割断断面を検査することによって膜の厚さおよび形態を決定した。コーティング層は、約 3 マイクロメートルの厚さで観察することができる（図 18）。

30

【0140】

実施例 10

両親媒性高分子電解質複合体（APEC）ブレンドとして使用されるポリ（2, 2, 2-トリフルオロエチルメタクリレート）-ランダム-ポリ（[2-（メタクリロイルオキシ）エチル]トリメチルアンモニウムクロリド）（A+）およびポリ（2, 2, 2-トリフルオロエチルメタクリレート）-ランダム-ポリ（メタクリル酸）（M-）の水パーミアンス

この実施例では、実施例 9 に記載の膜を通過する純水の透過流束を、10 mLのセル容量および4.1 cm²の有効ろ過面積を有するAmicon 8010攪拌式デッドエンドろ過セル（ミリポア）を使用して測定した。セルを500 rpmで攪拌し、40 psiで試験を行った。少なくとも1時間の安定化期間の後、透過液の試料を120分間にわたって収集し、計量した。得られた値をろ過面積および実験時間で除して透過流束を得た。透過流束値を圧力で正規化して純水パーミアンスを得た（図 19）。これらの膜は、ナノろ過および限外ろ過の市販の膜に匹敵するパーミアンスを有する。

40

【0141】

実施例 11

両親媒性高分子電解質複合体（APEC）ブレンドとして使用されるポリ（2, 2, 2-トリフルオロエチルメタクリレート）-ランダム-ポリ（[2-（メタクリロイルオキシ）エチル]トリメチルアンモニウムクロリド）（A+）およびポリ（2, 2, 2-トリフ

50

ルオロエチルメタクリレート）－ランダム－ポリ（メタクリル酸）（M－）の中性溶質阻止

この実施例では、実施例 9 に記載されるように調製された膜を、それらの有効孔径またはサイズカットオフを同定することを目的とした実験で使用した。ビタミン B 12 を使用してこの特性を調べた。保持実験は、10 mL のセル容量および 4.1 cm^2 の有効ろ過面積を有する Amicon 8010 攪拌式デッドエンドろ過セル（ミリポア）で実施した。セルを 500 rpm で攪拌し、40 psi で試験を行った。濃度分極効果を最小限に抑えるために、セルを 500 rpm で攪拌した。純水を少なくとも 1 時間膜に通した後、セルを空にし、0.1 mM のプローブ染料（ビタミン B 12（B 12））の水溶液をセルに入れた。純水の混入を回避するために最初の 1 mL を廃棄した後、UV-vis 分光計（Genesys 10、Thermo Scientific）による分析のために十分な量を収集し、溶質阻止を計算した（図 20）。

10

【0142】

実施例 12

両親媒性高分子電解質複合体（APEC）ブレンドとして使用されるポリ（2，2，2－トリフルオロエチルメタクリレート）－ランダム－ポリ（[2－（メタクリロイルオキシ）エチル]トリメチルアンモニウムクロリド）（A+）およびポリ（2，2，2－トリフルオロエチルメタクリレート）－ランダム－ポリ（メタクリル酸）（M－）の塩阻止

この実施例では、実施例 9 に記載されるように調製された膜を実験に使用して、それらの塩保持特性を決定した。塩阻止この特性を調べるために異なる濃度の異なる塩が使用され、それらの濃度は標準的な導電率プローブによって容易に測定された。保持実験は、10 mL のセル容量および 4.1 cm^2 の有効ろ過面積を有する Amicon 8010 攪拌式デッドエンドろ過セル（ミリポア）で実施した。セルを 500 rpm で攪拌し、40 psi で試験を行った。濃度分極効果を最小限に抑えるために、セルを 500 rpm で攪拌した。純水を少なくとも 1 時間膜に通した後、セルを空にし、プローブ塩の水溶液をセルに入れた。純水の混入を回避するために最初の 1 mL を廃棄した後、伝導率プローブによる分析のために十分な量を収集し、塩阻止率（%）を計算した（図 21～23）。セルを水で数回すすいだ。新しい塩溶液に切り替える前に、透過液の体積が 1 mL に達するまで、純水を膜に通してろ過した。

20

【0143】

実施例 13

両親媒性高分子電解質複合体（APEC）多層として使用されるポリ（2，2，2－トリフルオロエチルメタクリレート）－ランダム－ポリ（[2－（メタクリロイルオキシ）エチル]トリメチルアンモニウムクロリド）（A2+）およびポリ（2，2，2－トリフルオロエチルメタクリレート）－ランダム－ポリ（2－スルホエチルメタクリレート）（S－）の合成および膜調製

この実施例では、より高い含有量の TFEMA を使用してポリ（2，2，2－トリフルオロエチルメタクリレート）－ランダム－ポリ（[2－（メタクリロイルオキシ）エチル]トリメチルアンモニウムクロリド）（A2+）を合成する。アニオン性コポリマーは実施例 1 に記載されるものと同じ S－コポリマーである。

40

【0144】

A2+（P（TFEMA-r-MAETA））の合成。MAETA（3.50 g）および TFEMA（6.50 g）をこの順で DMSO（40 mL）に溶解させた。AIBN（0.01 g）をフラスコに添加した。フラスコを密封し、窒素を反応混合物に 30 分間バブリングして、溶存酸素をパージした。次いで、フラスコを 60℃ に設定した油浴に入れ、300 rpm で 17 時間攪拌した。フラスコを油浴から取り出して開封し、1.0 g の MEHQ を添加して反応を停止させた。次いで、反応混合物をアセトン中で沈殿させ、2 つの新しい部分のアセトンを少なくとも 3 時間、次いで 2 つの新しい部分の DI 水を少なくとも 3 時間攪拌することによって精製した。最後に、コポリマーを真空オーブンにおいて 60℃ で 72 時間乾燥させた。コポリマーの組成は、2 つの異なるモノマー単位から

50

のプロトンの比を使用して、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトル（図24）から計算した。計算された組成は以下の通りであった：34重量%のMAETAおよび66重量%のTFEMA。この反応の最終転化率は35%であった。

【0145】

S-(P(TFEMA-r-SEMA))の合成。SEMA(4.00g、20.6mmol)およびTFEMA(4.00g、23.8mmol)をこの順序でDMSO(32mL)に溶解させた。AIBN(0.008g)をフラスコに添加した。フラスコを密封し、窒素を反応混合物に30分間バブリングして、溶存酸素をパージした。次いで、フラスコを60℃に設定した油浴に入れ、300rpmで17時間攪拌した。フラスコを油浴から取り出して開封し、0.8gのMEHQを添加して反応を停止させた。次いで、反応混合物を1:3のエタノール対ヘキサンの体積比で沈殿させ、2:3のエタノール対ヘキサンの体積比の2つの新しい部分を少なくとも3時間攪拌することによって精製した。最後に、コポリマーを真空オーブン中において60℃で72時間乾燥させた。コポリマーの組成は、2つの異なるモノマー単位からのプロトンの比を使用して、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトル（図25）から計算した。計算された組成は以下の通りであった：37mol%のSEMAおよび63mol%のTFEMA。この反応の最終転化率は55%であった。

10

【0146】

両方の合成後、コポリマーA2+およびS-の両方を用いて薄膜複合膜を調製した。各コポリマー(0.5g)を別々にメタノール(9.5g)に約25℃で溶解させた。両方のコポリマー溶液を0.45マイクロメートルのシリンジフィルター(Whatman)に通し、真空オーブン中において少なくとも1時間脱気した。フィルムアプリーケーターロッドを使用して市販の限外ろ過(UF)膜の上に各コポリマー溶液の薄層ずつをコーティングすることによって膜を調製し、コーティングの合間に10分間の溶媒蒸発期間を設けた。S-が最初にコーティングされた場合、膜はSA2と命名され、A2+が最初にコーティングされた場合、膜はA2Sと命名された。Solecraから購入したPS35(PSf)限外ろ過膜(カリフォルニア州オーシャンサイド)をベース膜として使用した。コーティング後、膜を水浴に浸漬した。

20

【0147】

走査型電子顕微鏡を用いて膜の凍結切断断面を検査することによって膜の厚さおよび形態を決定した。コーティング層は、約0.5マイクロメートルの厚さで観察することができる（図26）。

30

【0148】

実施例14

両親媒性高分子電解質複合体(APEC)多層として使用されるポリ(2,2,2-トリフルオロエチルメタクリレート)-ランダム-ポリ(「2-(メタクリロイルオキシ)エチル」トリメチルアンモニウムクロリド)(A2+)およびポリ(2,2,2-トリフルオロエチルメタクリレート)-ランダム-ポリ(2-スルホエチルメタクリレート)(S-)の水パーミアンス

この実施例では、実施例13に記載される膜を通過する純水の透過流束を、10mLのセル容量および4.1cm²の有効ろ過面積を有するAmicon 8010攪拌式デッドエンドろ過セル(ミリポア)を使用して測定した。セルを500rpmで攪拌し、40psiで試験を行った。少なくとも1時間の安定化期間の後、透過液の試料を120分間にわたって収集し、計量した。得られた値をろ過面積および実験時間で除して透過流束を得た。透過流束値を圧力で正規化して純水パーミアンスを得た。A2Sのパーミアンスは8.5±0.9L/m²・h・barであった。一方、A2+(A2+のみがコーティングされている)のパーミアンスは59±11L/m²・h・barであった。これらの膜は、ナノろ過および限外ろ過の市販の膜に匹敵するパーミアンスを有する。

40

【0149】

実施例15

両親媒性高分子電解質複合体(APEC)多層として使用されるポリ(2,2,2-トリ

50

フルオロエチルメタクリレート）－ランダム－ポリ（「２－（メタクリロイルオキシ）エチル」トリメチルアンモニウムクロリド）（A2+）およびポリ（２，２，２－トリフルオロエチルメタクリレート）－ランダム－ポリ（２－スルホエチルメタクリレート）（S－）の中性溶質阻止

この実施例では、実施例 13 に記載されるように調製された膜を、それらの有効孔径またはサイズカットオフを同定することを目的とした実験で使用した。染料分子および糖を使用してこの特性を調べた。保持実験は、10 mL のセル容量および 4.1 cm^2 の有効ろ過面積を有する Amicon 8010 攪拌式デッドエンドろ過セル（ミリポア）で実施した。セルを 500 rpm で攪拌し、40 psi で試験を行った。濃度分極効果を最小限に抑えるために、セルを 500 rpm で攪拌した。少なくとも 1 時間純水を膜に通した後、セルを空にし、プローブ染料（ビタミン B12（B12）、またはリボフラビン（Rib））の 0.1 mM 溶液；あるいは糖分子（スクロースもしくはグルコース）またはグリセロールの 4000 ppm 水溶液をセルに入れた。純水の混入を回避するために最初の 1 mL を廃棄した後、COD キット（K-7365、CHEMetrics）または UV-vis 分光計（Genesys 10、ThermoScientific）による分析のために十分な量を収集し、溶質阻止率（%）を計算した（図 27～28）。セルを水で数回すすいだ。新しい溶質に切り替える前に、透過液が完全に透明になるまで、純水を膜に通してろ過した。

10

【0150】

実施例 16

20

両親媒性高分子電解質複合体（APEC）多層として使用されるポリ（２，２，２－トリフルオロエチルメタクリレート）－ランダム－ポリ（「２－（メタクリロイルオキシ）エチル」トリメチルアンモニウムクロリド）（A2+）およびポリ（２，２，２－トリフルオロエチルメタクリレート）－ランダム－ポリ（２－スルホエチルメタクリレート）（S－）の塩阻止

この実施例では、実施例 13 に記載されるように調製された膜を実験に使用して、それらの塩保持特性を決定した。この特性を調べるために異なる濃度の異なる塩が使用され、それらの濃度は標準的な導電率プローブによって容易に測定された。保持実験は、10 mL のセル容量および 4.1 cm^2 の有効ろ過面積を有する Amicon 8010 攪拌式デッドエンドろ過セル（ミリポア）で実施した。セルを 500 rpm で攪拌し、40 psi で試験を行った。濃度分極効果を最小限に抑えるために、セルを 500 rpm で攪拌した。純水を少なくとも 1 時間膜に通した後、セルを空にし、プローブ塩の水溶液をセルに入れた。純水の混入を回避するために最初の 1 mL を廃棄した後、伝導率プローブによる分析のために十分な量を収集し、塩阻止率（%）を計算した（図 29～31）。セルを水で数回すすいだ。新しい塩溶液に切り替える前に、透過液の体積が 1 mL に達するまで、純水を膜に通してろ過した。

30

【0151】

実施例 17

両親媒性高分子電解質複合体（APEC）多層として使用されるポリ（２，２，２－トリフルオロエチルメタクリレート）－ランダム－ポリ（「２－（メタクリロイルオキシ）エチル」トリメチルアンモニウムクロリド）（A+）およびポリ（２，２，２－トリフルオロエチルメタクリレート）－ランダム－ポリ（２－スルホエチルメタクリレート）（S2－）の合成および膜調製

40

この実施例では、より高い含有量の TFEMA を使用してポリ（２，２，２－トリフルオロエチルメタクリレート）－ランダム－ポリ（２－スルホエチルメタクリレート）（S2－）を合成する。カチオン性コポリマーは、実施例 1 に記載されるものと同じ A+ コポリマーである。

【0152】

A+（P（TFEMA-r-MAETA））の合成。MAETA（4.00 g、19.3 mmol）および TFEMA（4.00 g、23.8 mmol）をこの順序で DMSO

50

(32 mL) に溶解させた。AIBN (0.008 g) をフラスコに添加した。フラスコを密封し、窒素を反応混合物に30分間バブリングして、溶存酸素をパージした。次いで、フラスコを60℃に設定した油浴に入れ、300 rpmで17時間攪拌した。フラスコを油浴から取り出して開封し、0.8 gのMEHQを添加して反応を停止させた。次いで、反応混合物をアセトン中で沈殿させ、1:3のエタノール対ヘキサンの体積比の2つの新しい部分を少なくとも3時間攪拌することによって精製した。最後に、コポリマーを真空オープン中において60℃で72時間乾燥させた。コポリマーの組成は、2つの異なるモノマー単位からのプロトンの比を使用して、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトル(図32)から計算した。計算された組成は以下の通りであった: 41 mol%のMAETAおよび59 mol%のTFEMA。この反応の最終転化率は45%であった。

10

【0153】

S2-(P(TFEMA-r-SEMA))の合成。SEMA (1.75 g) およびTFEMA (3.25 g) をこの順序でDMSO (20 mL) に溶解させた。AIBN (0.005 g) をフラスコに添加した。フラスコを密封し、窒素を反応混合物に30分間バブリングして、溶存酸素をパージした。次いで、フラスコを60℃に設定した油浴に入れ、300 rpmで17時間攪拌した。フラスコを油浴から取り出して開封し、0.5 gのMEHQを添加して反応を停止させた。次いで、反応混合物をDI水中で沈殿させ、2つの新しい部分のDI水を少なくとも3時間攪拌することによって精製した。コポリマーを真空オープン中において60℃で48時間乾燥させた。その後、2つの新しい部分のヘキサンを少なくとも3時間攪拌することによってコポリマーを精製した。最後に、コポリマーを真空オープン中において60℃で72時間乾燥させた。コポリマーの組成は、2つの異なるモノマー単位からのプロトンの比を使用して、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトル(図33)から計算した。計算された組成は以下の通りであった: 30 mol%のSEMAおよび70 mol%のTFEMA。この反応の最終転化率は21%であった。

20

【0154】

両方の合成後、コポリマーA+およびS2-の両方を用いて薄膜複合膜を調製した。各コポリマー (0.5 g) を別々にメタノール (9.5 g) に約25℃で溶解させた。両方のコポリマー溶液を真空オープン中において少なくとも1時間脱気した。フィルムアプリケーションャーを使用して市販の限外ろ過(UF)膜の上に各コポリマー溶液の薄層ずつをコーティングすることによって膜を調製し、コーティングの合間に10分間の溶媒蒸発期間を設けた。S2-が最初にコーティングされた場合、膜はS2Aと命名され、A+が最初にコーティングされた場合、膜はAS2と命名された。Solecraから購入したPS35(PSf)限外ろ過膜(カリフォルニア州オーシャンサイド)をベース膜として使用した。コーティング後、膜を水浴に浸漬した。

30

【0155】

走査型電子顕微鏡を用いて膜の凍結割断断面を検査することによって膜の厚さおよび形態を決定した。コーティング層は、約0.4マイクロメートルの厚さで観察することができる(図34)。

【0156】

実施例 18

40

両親媒性高分子電解質複合体 (APEC) 多層として使用されるポリ(2, 2, 2-トリフルオロエチルメタクリレート) - ランダム - ポリ(「2-(メタクリロイルオキシ)エチル」トリメチルアンモニウムクロリド) (A+) およびポリ(2, 2, 2-トリフルオロエチルメタクリレート) - ランダム - ポリ(2-スルホエチルメタクリレート) (S2-) の水パーミアンス

この実施例では、実施例17に記載される膜を通過する純水の透過流束を、10 mLのセル容量および4.1 cm²の有効ろ過面積を有するAmicon 8010攪拌式デッドエンドろ過セル(ミリポア)を使用して測定した。セルを500 rpmで攪拌し、40 psiで試験を行った。少なくとも1時間の安定化期間の後、透過液の試料を120分間にわたって収集し、計量した。得られた値をろ過面積および実験時間で除して透過流束を

50

得た。透過流束値を圧力で正規化して純水パーミアンスを求めた。A S 2 のパーミアンスは $4.7 \pm 0.8 \text{ L} / \text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar}$ であった。S 2 - (S 2 - のみがコーティングされている) のパーミアンスは $98 \pm 17 \text{ L} / \text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar}$ であった。これらの膜は、ナノろ過および限外ろ過の市販の膜に匹敵するパーミアンスを有する。

【0157】

実施例 19

両親媒性高分子電解質複合体 (A P E C) 多層として使用されるポリ (2, 2, 2-トリフルオロエチルメタクリレート) - ランダム-ポリ (「2- (メタクリロイルオキシ) エチル」トリメチルアンモニウムクロリド) (A+) およびポリ (2, 2, 2-トリフルオロエチルメタクリレート) - ランダム-ポリ (2-スルホエチルメタクリレート) (S -) の中性溶質阻止

10

この実施例では、実施例 17 に記載されるように調製された膜を、それらの有効孔径またはサイズカットオフを同定することを目的とした実験において使用した。染料分子を使用してこの特性を調べた。保持実験は、10 mL のセル容量および 4.1 cm^2 の有効ろ過面積を有する Amicon 8010 攪拌式デッドエンドろ過セル (ミリポア) で実施した。セルを 500 rpm で攪拌し、40 psi で試験を行った。濃度分極効果を最小限に抑えるために、セルを 500 rpm で攪拌した。純水を少なくとも 1 時間膜に通した後、セルを空にし、プローブ染料 (ビタミン B12 (B12)、またはリボフラビン (Rib)) の 0.1 mM 水溶液をセルに入れた。純水の混入を回避するために最初の 1 mL を廃棄した後、UV-vis 分光計 (Genesys 10、Thermo Scientific) による分析のために十分な量を収集し、溶質阻止率 (%) を計算した (図 35)。セルを水で数回すすいだ。新しい溶質に切り替える前に、透過液が完全に透明になるまで、純水を膜に通してろ過した。

20

【0158】

実施例 20

両親媒性高分子電解質複合体 (A P E C) 多層として使用されるポリ (2, 2, 2-トリフルオロエチルメタクリレート) - ランダム-ポリ (「2- (メタクリロイルオキシ) エチル」トリメチルアンモニウムクロリド) (A+) およびポリ (2, 2, 2-トリフルオロエチルメタクリレート) - ランダム-ポリ (2-スルホエチルメタクリレート) (S 2 -) の塩阻止

30

この実施例では、実施例 17 に記載されるように調製された膜を実験に使用して、それらの塩保持特性を決定した。この特性を調べるために異なる濃度の異なる塩が使用され、それらの濃度は標準的な導電率プローブによって容易に測定された。保持実験は、10 mL のセル容量および 4.1 cm^2 の有効ろ過面積を有する Amicon 8010 攪拌式デッドエンドろ過セル (ミリポア) で実施した。セルを 500 rpm で攪拌し、40 psi で試験を行った。濃度分極効果を最小限に抑えるために、セルを 500 rpm で攪拌した。純水を少なくとも 1 時間膜に通した後、セルを空にし、プローブ塩の水溶液をセルに入れた。純水の混入を回避するために最初の 1 mL を廃棄した後、伝導率プローブによる分析のために十分な量を収集し、塩阻止率 (%) を計算した (図 36 ~ 38)。セルを水で数回すすいだ。新しい塩溶液に切り替える前に、透過液の体積が 1 mL に達するまで、純水を膜に通してろ過した。

40

【0159】

参照による組み入れ

本明細書で言及される全ての刊行物および特許は、あたかも各個々の刊行物または特許が具体的かつ個別に参照により組み込まれることが示されるかのように、その全体が参照により本明細書に組み込まれる。矛盾する場合、本明細書の任意の定義を含む本出願が優先する。

【0160】

均等物

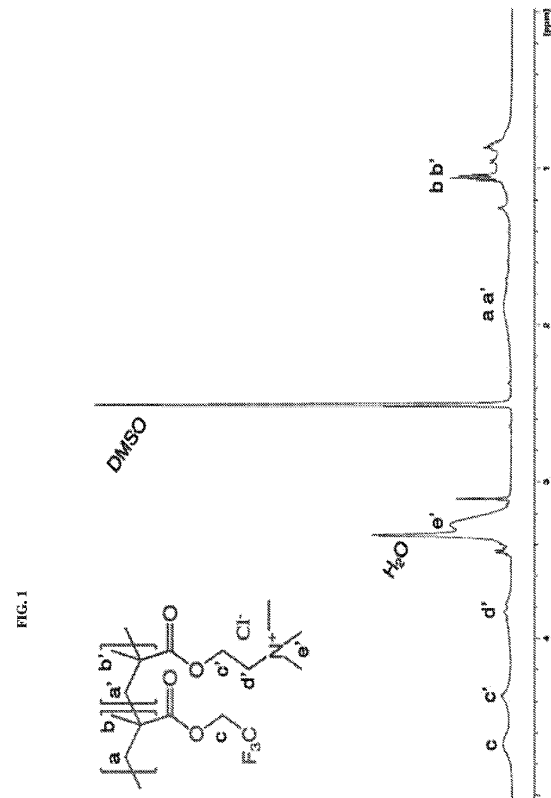
本発明の特定の実施形態について論じてきたが、上記明細書は例示的なものであり、限

50

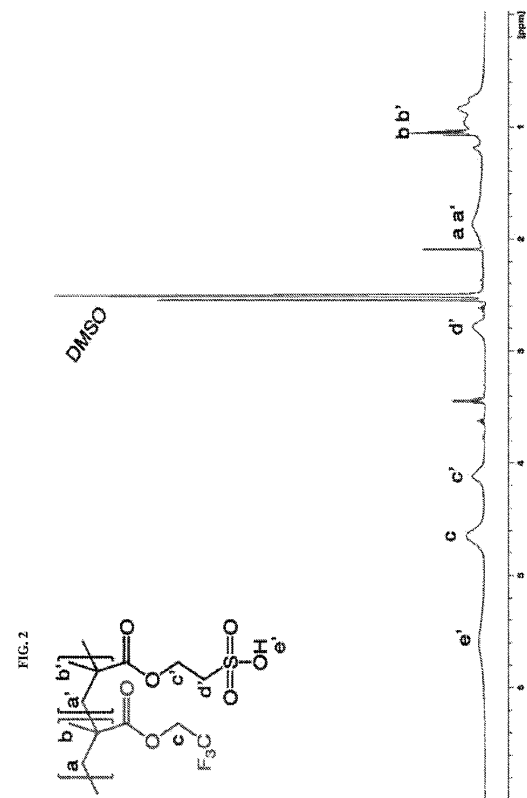
定的なものではない。本明細書および以下の特許請求の範囲を検討すれば、本発明の多くのバリエーションが当業者に明白となるであろう。本発明の全範囲は、特許請求の範囲およびその均等物の全範囲、ならびに明細書およびそのようなバリエーションを参照することによって決定されるべきである。

【図面】

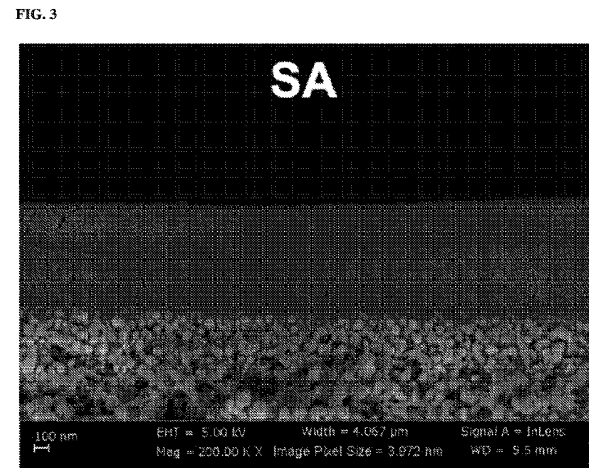
【図 1】



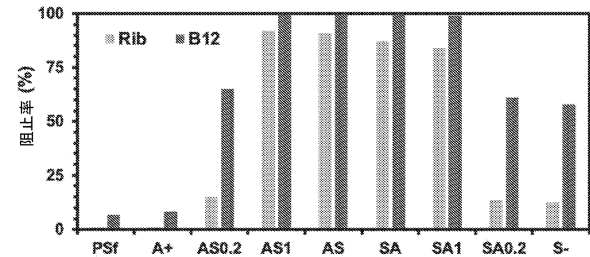
【図 2】



【図 3】



【図 4】



10

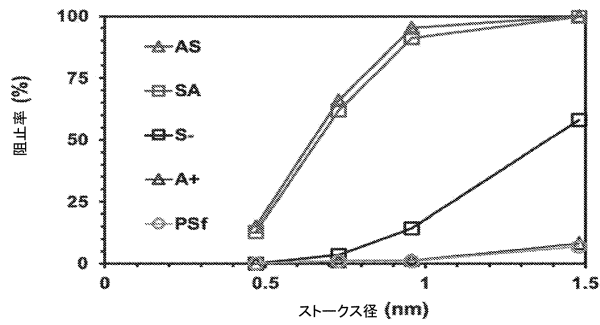
20

30

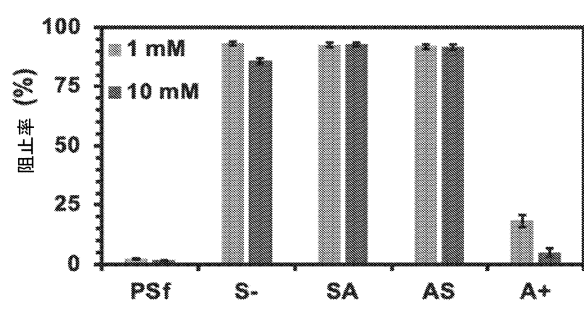
40

50

【図 5】

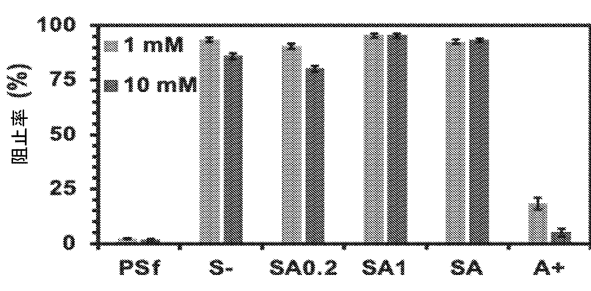


【図 6】

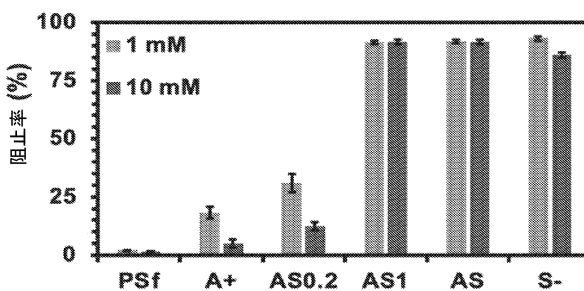


10

【図 7】

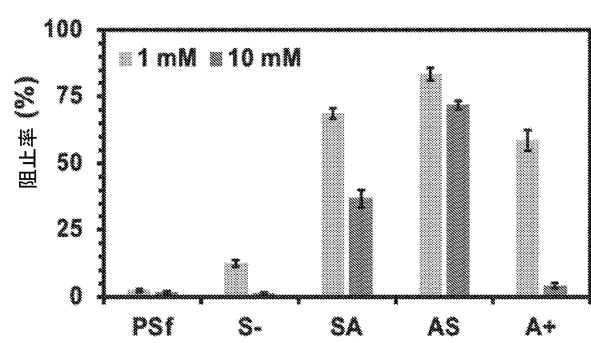


【図 8】

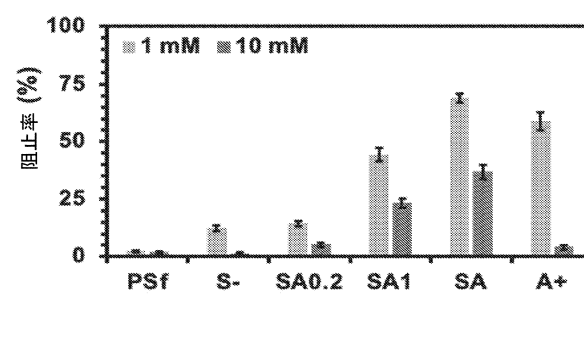


20

【図 9】



【図 10】

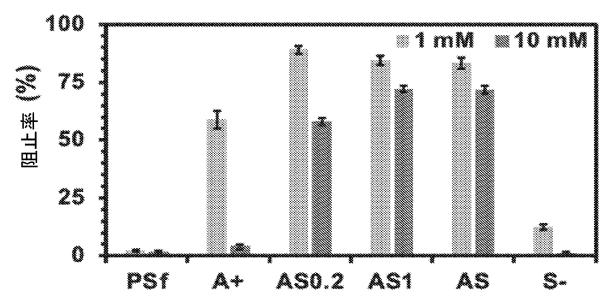


30

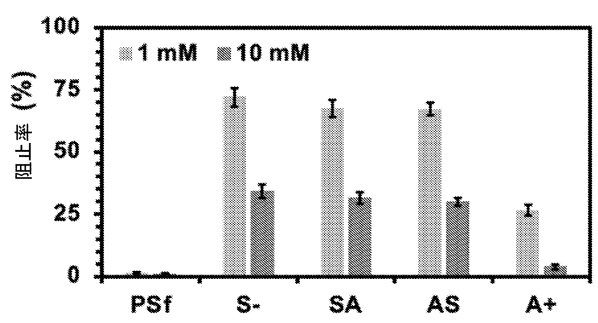
40

50

【図 1 1】

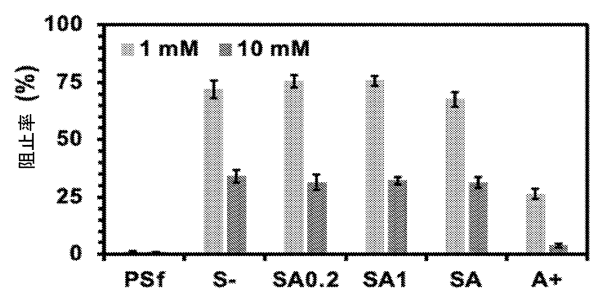


【図 1 2】

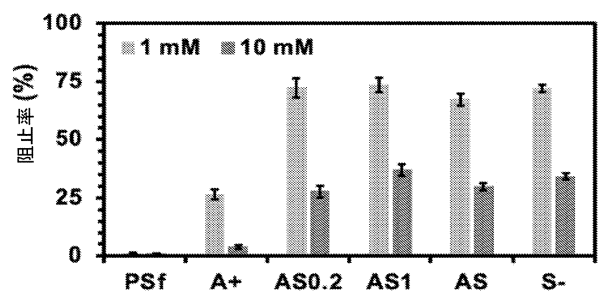


10

【図 1 3】



【図 1 4】



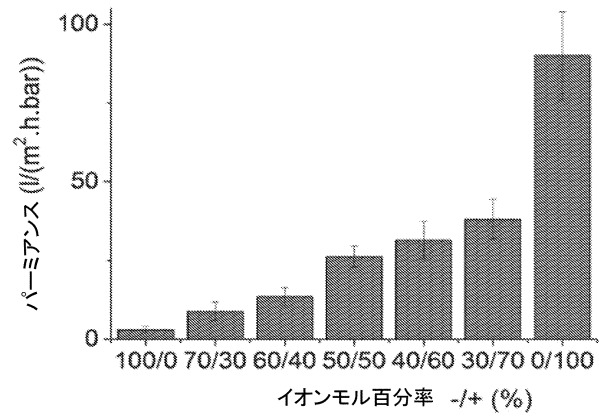
20

30

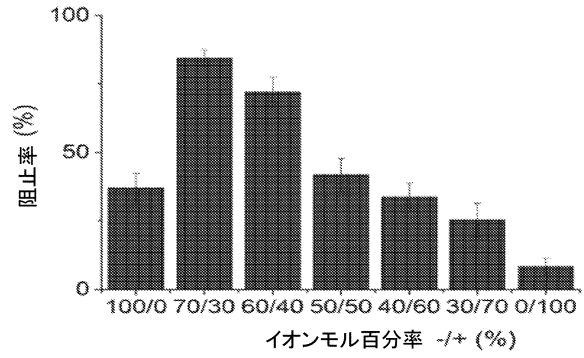
40

50

【図 19】

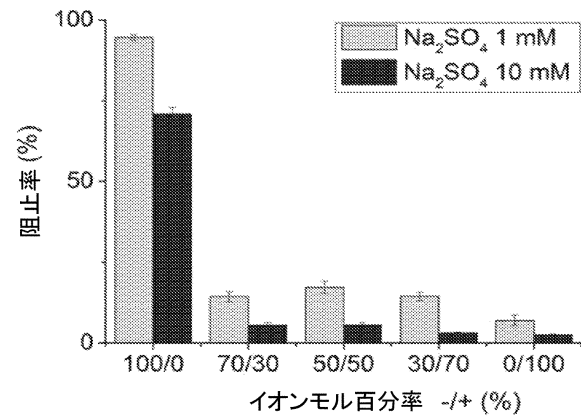


【図 20】

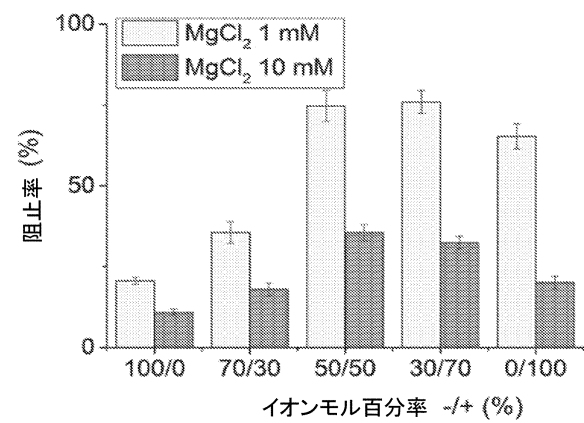


10

【図 21】



【図 22】



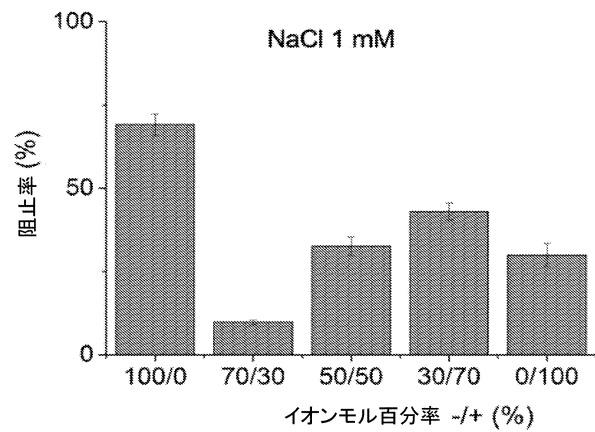
20

30

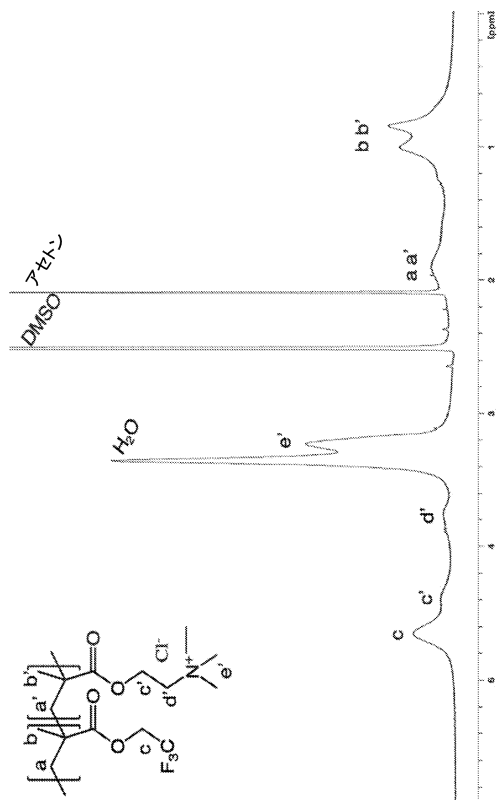
40

50

【図 2 3】



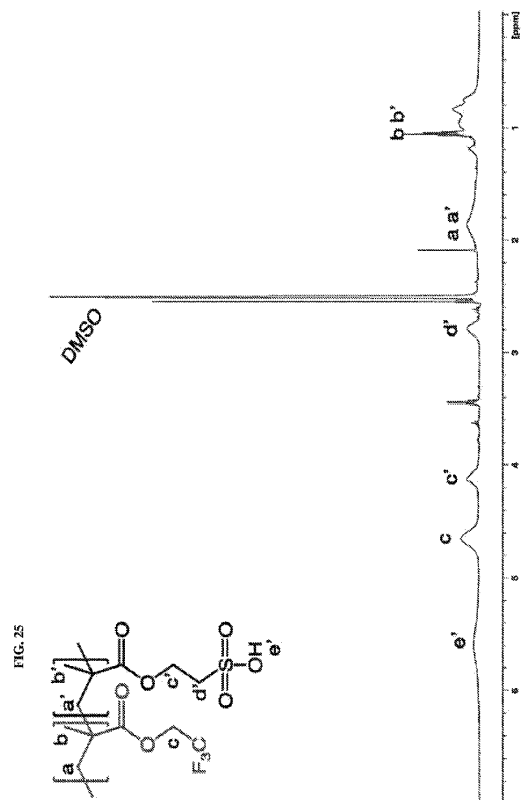
【図 2 4】



10

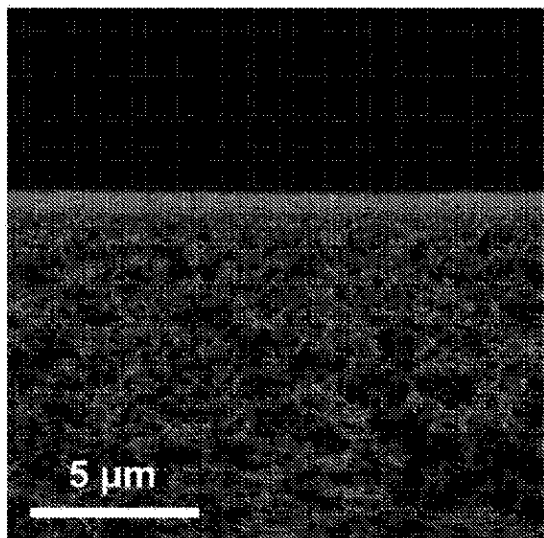
20

【図 2 5】



【図 2 6】

FIG. 26

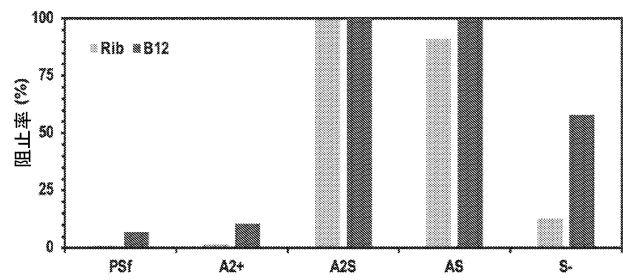


30

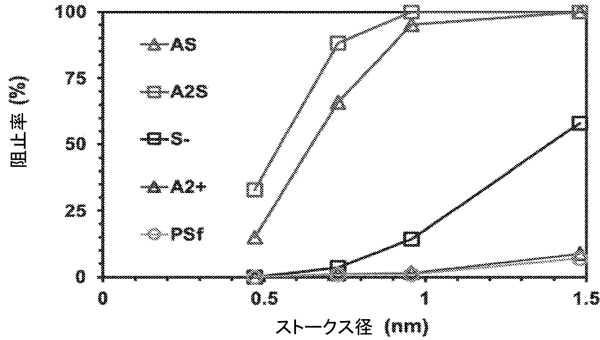
40

50

【図 2 7】

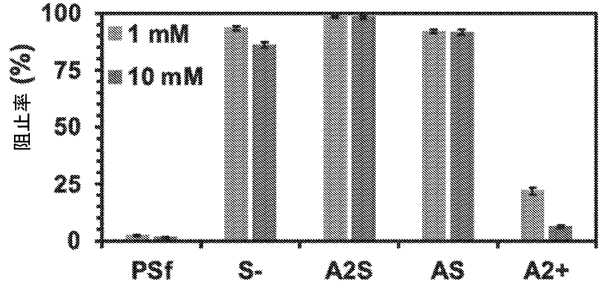


【図 2 8】

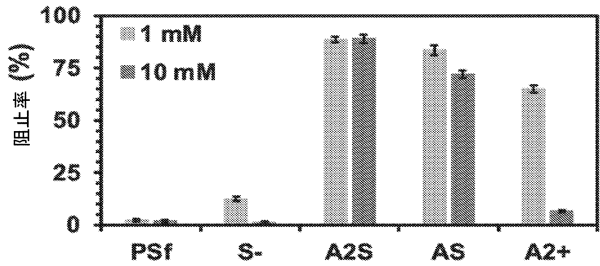


10

【図 2 9】



【図 3 0】



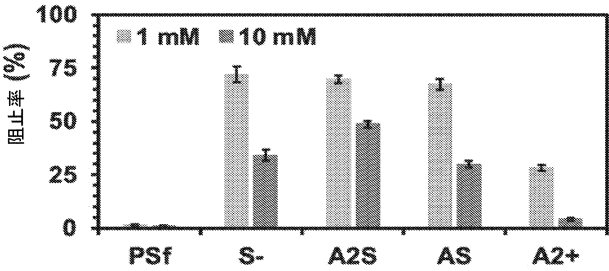
20

30

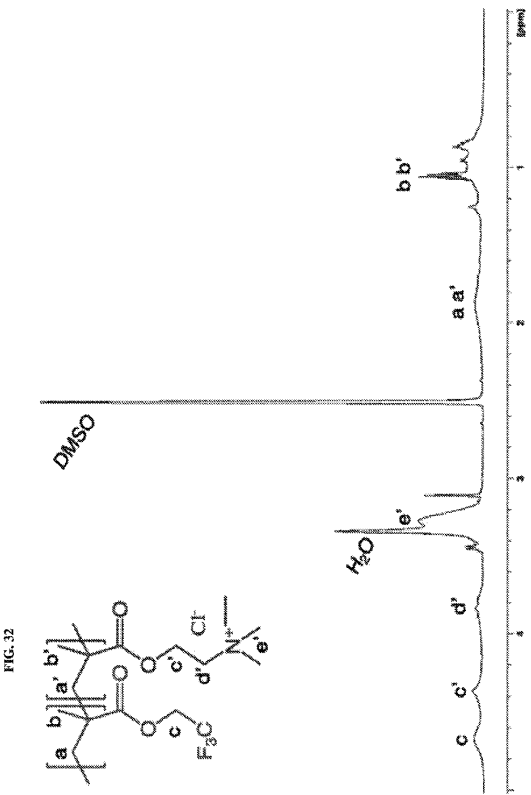
40

50

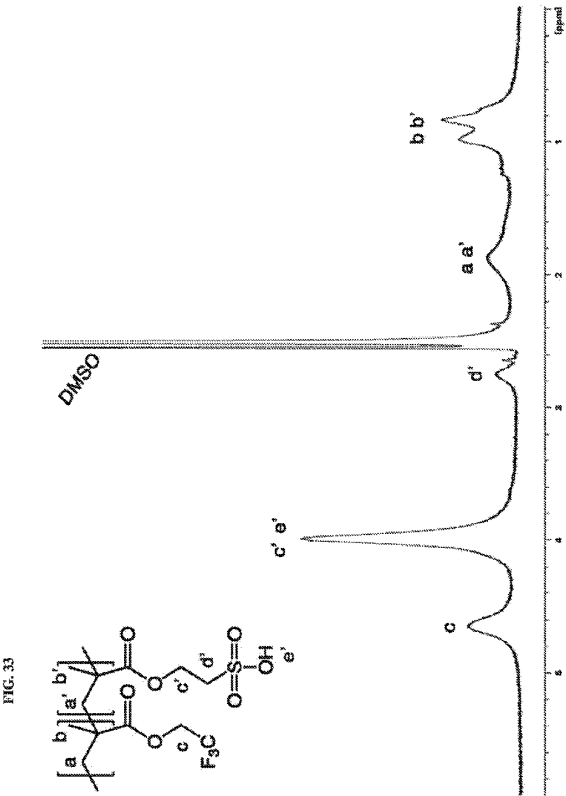
【図 3 1】



【図 3 2】

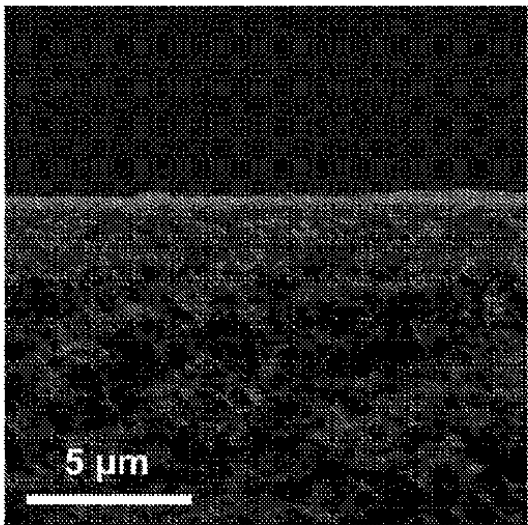


【図 3 3】



【図 3 4】

FIG. 34



10

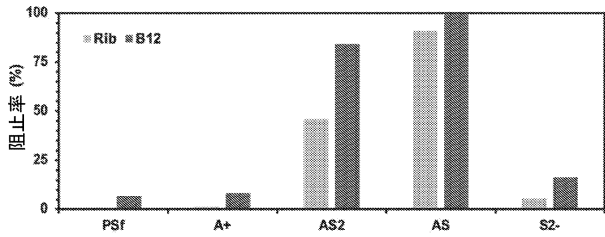
20

30

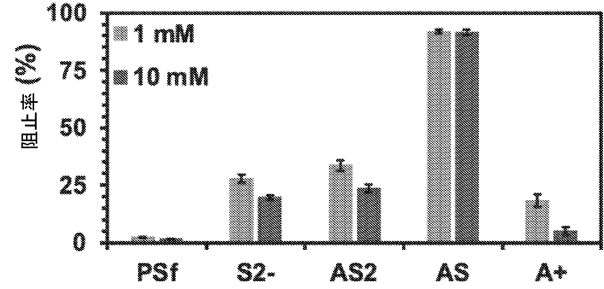
40

50

【図 3 5】

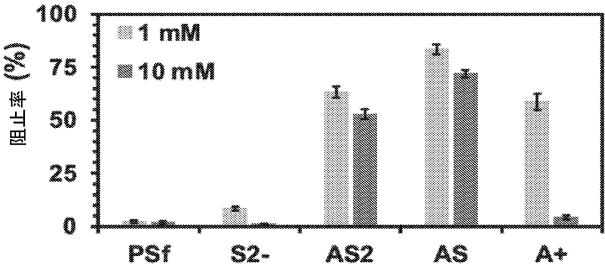


【図 3 6】

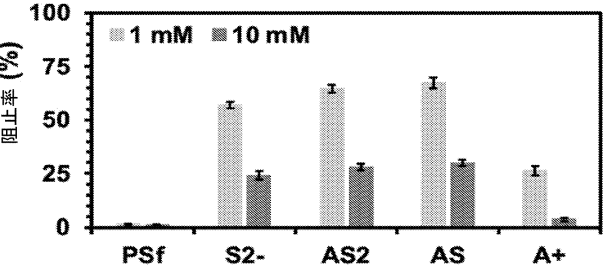


10

【図 3 7】



【図 3 8】



20

30

40

50

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/US2023/016904

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC(8) - INV. - B01D 69/02; B01D 69/12; B01D 71/76 (2023.01)

ADD. - C08F 220/18; B01D 67/00 (2023.01)

CPC - INV. - B01D 69/02; B01D 69/122; B01D 71/76 (2023.05)

ADD. - C08F 220/18; B01D 2325/04; B01D 2325/18; B01D 2325/39; B01D 67/0011 (2023.05)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

See Search History document

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

See Search History document

Electronic database consulted during the international search (name of database and, where practicable, search terms used)

See Search History document

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2018/003949 A1 (TOYOBO CO LTD) 04 January 2018 (04.01.2018) see machine translation	1-3
Y		4, 5
Y	WO 1996/020040 A1 (GORE HYBRID TECHNOLOGIES INC) 04 July 1996 (04.07.1996) entire document	4, 5
P, A	WO 2022/226329 A1 (TRUSTEES OF TUFTS COLLEGE) 27 October 2022 (27.10.2022) entire document	1-5

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"D" document cited by the applicant in the international application

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

22 May 2023

Date of mailing of the international search report

JUL 20 2023

Name and mailing address of the ISA/

Mail Stop PCT, Attn: ISA/US, Commissioner for Patents

P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450

Facsimile No. 571-273-8300

Authorized officer

Taina Matos

Telephone No. PCT Helpdesk: 571-272-4300

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 2022)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/US2023/016904

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. ☒ Claims Nos.: 6-94
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

フロントページの続き

(51)国際特許分類

F I

テーマコード (参考)

B 0 1 D	71/32	(2006.01)	B 0 1 D	71/32
B 0 1 D	71/42	(2006.01)	B 0 1 D	71/42
B 0 1 D	71/30	(2006.01)	B 0 1 D	71/30
B 0 1 D	71/82	(2006.01)	B 0 1 D	71/82
B 0 1 D	71/80	(2006.01)	B 0 1 D	71/80
B 0 1 D	71/78	(2006.01)	B 0 1 D	71/78
B 0 1 D	71/66	(2006.01)	B 0 1 D	71/66

,MC,ME,MK,MT,NL,NO,PL,PT,RO,RS,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BN,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,CV,CZ,DE,DJ,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IQ,IR,IS,IT,JM,JO,JP,KE,KG,KH,KN,KP,KR,KW,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LU,LY,MA,MD,MG,MK,MN,MU,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PA,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,RU,RW,SA,SC,SD,SE,SG,SK,SL,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,WS,ZA,ZM,ZW

(特許庁注：以下のものは登録商標)

1. T E F L O N

F ターム (参考)

MA11 MA21 MA31 MB06 MB10 MC24 MC26 MC28X MC36 MC37X
MC38 MC40 MC61 MC69 MC78 MC81 MC82 MC83 MC88 NA10 NA46
PA01 PB12 PB27 PB28