(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第4117802号
(P4117802)
(45)発行日　平成20年7月16日(2008.7.16)　(24)登録日　平成20年5月2日(2008.5.2)

(51)Int.Cl.　F I
*B01D 71/10 (2006.01)*　B01D 71/10

請求項の数 10　(全 10 頁)

| | |
|---|---|
| (21)出願番号 | 特願平8-505294 |
| (86)(22)出願日 | 平成7年7月19日(1995.7.19) |
| (65)公表番号 | 特表平10-502867 |
| (43)公表日 | 平成10年3月17日(1998.3.17) |
| (86)国際出願番号 | PCT/US1995/009836 |
| (87)国際公開番号 | WO1996/002317 |
| (87)国際公開日 | 平成8年2月1日(1996.2.1) |
| 審査請求日 | 平成12年3月30日(2000.3.30) |
| 審判番号 | 不服2003-8396(P2003-8396/J1) |
| 審判請求日 | 平成15年5月13日(2003.5.13) |
| (31)優先権主張番号 | 08/277,806 |
| (32)優先日 | 平成6年7月20日(1994.7.20) |
| (33)優先権主張国 | 米国(US) |

(73)特許権者　390019585
ミリポア・コーポレイション
ＭＩＬＬＩＰＯＲＥ　ＣＯＲＰＯＲＡＴＩＯＮ
アメリカ合衆国、マサチューセッツ・０１８２１、ビレリカ、コンコード・ロード・２９０
(74)復代理人　110000523
アクシス国際特許業務法人
(74)代理人　100067817
弁理士　倉内　基弘
(72)発明者　タックセリー，ロナルド
アメリカ合衆国　０１８９０　マサチューセッツ，ウィンチェスター，ハイランド　アベニュー　５６

最終頁に続く

(54)【発明の名称】セルロース系限外ろ過膜

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

塩基耐性で微孔質の非繊維質ポリマー基材と、該ポリマー基材上に、セルロース、セルロースエステル及びその混合物から成る群から選択された成分の溶液からの析出により別個の層として一体的に形成された、当該セルロース、セルロースエステル及びその混合物から成る群から選択された厚さ１～２０μｍの限外ろ過膜層とよりなり、前記限外ろ過層が、前記ポリマー基材中に５～３０μｍの範囲の距離侵入している、高い背圧に耐えるセルロース系限外ろ過膜。

【請求項２】

限外ろ過膜が５００ダルトン～１，５００，０００ダルトンの範囲の公称分子量分画を有する請求項１のセルロース系限外ろ過膜。

【請求項３】

ポリマー基材がポリオレフィンである請求項１又は２のセルロース系限外ろ過膜。

【請求項４】

ポリオレフィンが超高分子量ポリエチレンである請求項３のセルロース系限外ろ過膜。

【請求項５】

ポリオレフィンがポリプロピレンである請求項３のセルロース系限外ろ過膜。

【請求項６】

ポリマー基材がポリスルホン、ポリエーテルスルホン及びポリアリールスルホンから成る群から選択される請求項１又は２のセルロース系限外ろ過膜。

【請求項７】
限外ろ過層がセルロースである請求項６のセルロース系限外ろ過膜。
【請求項８】
限外ろ過層が酢酸セルロースである請求項６のセルロース系限外ろ過膜。
【請求項９】
前記基材の細孔が０．０５～１０μｍの平均孔径を有する請求項１のセルロース系限外ろ過膜。
【請求項１０】
前記基材の細孔が０．２～１．０μｍの平均孔径を有する請求項１のセルロース系限外ろ過膜。
【発明の詳細な説明】
本発明は、高強度限外ろ過膜及びそうした膜を製造する方法に関係する。特には、本発明は、微孔質の、ポリマー質、塩基耐性基材と、薄いセルロース又はセルロースエステルポリマー限外ろ過層とから作製された高強度セルロース系限外ろ過膜に関係する。
微孔質で開孔性の限外ろ過膜としては、一般にポリマー材料から形成されそして開孔すなわち小さな寸法の導管を含む実質上連続したマトリックス構造を有する薄膜及び中空繊維を挙げることができる。微孔質膜の孔に対する孔寸法範囲は一般に、約０．０５ミクロンから約１０ミクロンまでに及ぶと理解されている。複合限外ろ過（ＵＦ）膜とは、先在する微孔質膜基材上に形成されたＵＦ膜である。この複合膜は、不織ポリエステル基材のような伝統的な不織裏打ち材上に同じポリマー溶液から流し込み形成（流延）されたＵＦ膜より一層良好な一体性（一層高いバブルポイント）を有する。例えば、米国特許第４，８２４，５６８号は、０．２２ミクロンのポリ塩化ビニリデン（ＰＶＤＦ）微孔質基材上にポリ塩化ビニリデン（ＰＶＤＦ）もしくはポリエーテルスルホン溶液を被覆形成した複合体である高いバブルポイントの膜を開示している。ＰＶＤＦ溶液はＰＶＤＦ基材の一部をも軟化する溶剤をベースとしている。複合体構造の離層を防止するためにこの溶剤接着が必要であると現在考えられている。しかし、欧州特許出願番号９３，１１７，４９５．７（公開番号０５９６４１１Ａ２）は、そうした溶剤系の使用はそれが微孔質基材を軟化する恐れがあるから所望されないことを教示する。ＰＶＤＦの使用はまた、ＰＶＤＦが０．５Ｎ濃度のＮａＯＨのような一般的な洗浄及び消毒剤により侵食されるので不利である。従って、これらＰＶＤＦをベースとする複合体は、ＮａＯＨにより洗浄・消毒にされねばならない、血清、発酵流体培養基或いは他の種の蛋白分離プロセスのような、膜を汚すプロセス流れにおいての使用には適当でない。
現在のところ、低い蛋白結合及び低い汚損特性を要求される用途においては、セルロースから成る限外ろ過膜が使用されている。セルロース限外ろ過膜は、例えばポリエチレン或いはポリプロピレンから形成された不織布基材上に酢酸セルロースポリマーを浸漬流延（immersion casting）することにより形成される。不織基材はその上に形成されるＵＦ層に比較して代表的に有効直径が数百ミクロンのオーダにある相対的に大きな孔を有している。ＵＦ層は代表的に、ＵＦ層と基材との機械的な相互絡み合いにより基材にある程度まで結合されている。酢酸セルロースはその後０．５ＮのＮａＯＨのような強塩基を使用することによりセルロースに加水分解される。
別法として、セルロースが塩化リチウムのような塩を添加した、ジメチルアセトアミド（ＤＭＡＣ）或いはＮ－メチルピロリドン（ＮＭＰ）のような溶剤の溶液に溶解される。このセルロース溶液を使用して複合膜を形成することができ、その結果塩基加水分解の必要性を排除する。
これら複合膜は一般的に満足しうるものと考えられているが、これらは欠陥を含まないものであるとは考えられていない。欠陥は、ＵＦ層におけるボイドや破断がＵＦ層により指定される保留限界より著しく大きな粒子の通過を許容するような膜領域である。これら欠陥は、ＵＦ層を貫通する不織基材の繊維からまた酢酸セルロース層を析出・凝固せしめる溶液中に保持され、その結果ＵＦ層を破断する気泡から生じうる。加えて、欠陥は、一様な厚さのＵＦ層を実現することの困難さを増大する結果となる、不織基材厚さの比較的高

い変動により生じる。生成するＵＦ層厚さの変動は透過率及び保留性能の変動をもたらす。
現在得られるセルロース系膜は、低い背圧を受けるときでも或いはわずかの程度でさえ折り曲げられるときでも容易に破断する点で、非常に低い機械的強度しか有していない。現在得られるセルロース系膜の離層は、約３～１５ｐｓｉの低い背圧において一般に観察される。こうした膜は使用中何らかの背圧に曝されるから、そうした背圧条件の下で離層を防止することが所望される。
従って、欠陥を含まず、低い蛋白結合を示し、高いｐＨ溶液中で安定であり、高い背圧によく耐え、そして折り曲げられたときでさえ機械的に安定であるセルロース限外ろ過膜を提供することが所望されよう。そうした複合膜は、反復使用条件の下で蛋白含有溶液を処理するのに非常に有用となる。そうした複合膜はまた、使用中遭遇する通常の圧力条件の下に置かれても膜の一体性・完全性を維持する。
発明の概要
本発明は、高いｐＨ（塩基）条件に対して耐性がある微孔質のポリマー基材とセルロースエステルもしくはセルロース限外ろ過層とから形成された欠陥を含まないセルロース系限外ろ過膜を提供する。限外ろ過層の厚さは、それが欠陥を含まないものとされるようにコントロールされる。セルロースエステルもしくはセルロースの塩基耐性微孔質ポリマー層中への浸入の程度は、基材の孔の過剰の閉塞を防止し、それによりセルロース膜に対する所望の流束特性を維持するようにコントロールされる。セルロースエステルもしくはセルロースの塩基耐性微孔質ポリマー層中への浸入の程度はまた、２つの層間に充分に強い結合を得るようにコントロールされる。これは、セルロース膜を離層に対して高度に耐性のものとする。
本発明のセルロース系限外ろ過膜は、塩基耐性のポリマー微孔質基材及びセルロースもしくはセルロースエステルの溶液を（ａ）フィルムを被着した又は被着しないゴムロールと（ｂ）回転シリンダーとにより形成されるニップに通すことにより形成することができる。限外ろ過層の厚さ及び限外ろ過層の微孔質層中への浸入の程度は、ニップにおける圧力、ゴムロールのジュロメータ値（硬度）及び直径、溶液の粘度並びに処理速度によりコントロールされる。随意的に、セルロースもしくはセルロースエステルの溶液は、塩基耐性のポリマー微孔質基材に従来からのロール式ナイフ塗布（knife-over-roll coating）法やスロットダイ塗布（slot die coating）法により被覆されうる。被覆された微孔質基材はその後、セルロースもしくはセルロースエステルに対する非溶剤と接触せしめられてその析出をもたらして限外ろ過層を形成する。セルロースエステルはＮａＯＨのような塩基との反応によりセルロースに変換されうる。
図面の簡単な記述
第１図は、本発明の複合限外ろ過膜を形成するのに適当な装置を例示する。
第１Ａ図は、本発明の複合限外ろ過膜を形成するのに適当な別の装置を例示する。
第１Ｂ図は、本発明の複合限外ろ過膜を形成するのに適当なまた別の装置を例示する。
第２図は、本発明の代表的な膜の断面の３９６倍拡大率における顕微鏡写真である。
第３図は、第２図の膜の断面の１９９４倍拡大率における顕微鏡写真であり、セルロース限外ろ過層とその微孔質超高分子量ポリエチレン基材との相互係止状態を示す。
第４図は、本発明の膜の３９６倍拡大率における顕微鏡写真である。
第５図は、第４図の膜の１９９４倍拡大率における顕微鏡写真である。
第６図は、本発明の膜の３９７倍拡大率における顕微鏡写真である。
第７図は、第６図の膜の１００２倍拡大率における顕微鏡写真である。
特定の具体例の記述
本発明の欠陥を含まないセルロース系膜は、非繊維質の、塩基耐性のポリマー基材をセルロース若しくはセルロースエステルから形成された限外ろ過層で被覆してなる。本発明のセルロース系膜の主たる利点は、それが０．５ＮのＮａＯＨのような強アルカリ溶液との接触による劣化作用に対しても耐性があることである。本発明の複合膜はまた、従来技術を格段に超えるそして通常約１００ｐｓｉｇもの高い背圧に耐える。基材と限外ろ過層と

の間の結合は膜全体の破裂強さを超えるように充分に強固なものとなしうる。加えて、本セルロース系限外ろ過膜は欠陥を含まないから、本発明の限外ろ過膜の一体性・完全性は従来技術の複合膜の一体性・完全性より実質上優れている。

塩基耐性の微孔質ポリマー膜基材は、約０．０５～１０ミクロン、好ましくは約０．２～１．０ミクロンの孔寸法を有する。適当な塩基耐性の微孔質膜基材はポリエチレン或いはポリプロピレンのようなポリオレフィン、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリアリールスルホン、ポリテトラフルオロエチレン、セルロース等から形成される。特に適当な微孔質膜基材は米国特許第４，８２８，７７２及び４，７７８，６０１号に開示されるものような超高分子量ポリエチレン（ＵＨＭＷ－ＰＥ）から形成される。これら特許は引用することにより本明細書の一部として組み込まれるものとする。特に適当な微孔質ポリプロピレン膜基材は米国特許第４，８７４，５６７号に開示される。この特許も引用することにより本明細書の一部として組み込まれるものとする。塩基耐性の微孔質ポリマー膜基材はセルロースエステルをセルロースに変換するのに使用される塩基溶液との接触に際して劣化されない。

限外ろ過層は、セルロースもしくは二酢酸セルロース、トリアセチルセルロース、硝酸セルロース乃至その混合物のようなセルロースエステルの溶液から形成される。微孔質膜基材上に付着された後、セルロースエステルは、ＮａＯＨ、ＫＯＨ、ＬｉＯＨのような塩基性水溶液と約１１．８～１２．２の範囲のｐＨにおいて反応せしめることによりセルロースに変換されうる。セルロースエステル溶液は、アセトン、Ｎ－メチルピロリドン（ＮＭＰ）、ジメチルアセトアミド（ＤＭＡＣ）、その混合物等のような溶剤を使用して形成される。

本複合限外ろ過膜を形成するのに有用な被覆技術は、例えば米国特許第５，０１７，２９２及び５，０９６，６３７号に開示されている。これら特許は引用することにより本明細書の一部として組み込まれるものとする。

溶剤中に約８～２５重量％の範囲のセルロースエステルもしくはセルロースポリマーを含有するポリマー溶液が本発明において使用できる。こうした溶液は、微孔質基材上に約１～２０ミクロン、好ましくは約５～１５ミクロンの乾燥厚さまで被覆されうる。被覆厚さをこれら限界内に制御することは、約５～３０ミクロン、好ましくは約１５～２５ミクロン範囲の距離にわたっての被覆の基材中への浸入を促進する。これは、セルロース膜を破断することなく折り曲げることができまた中位の又は高い背圧を受けることができるセルロース膜をもたらす。

セルロースエステルポリマー溶液が微孔質膜上に流し込こまれる若しくは流しかけられた後、限外ろ過膜構造は、この被覆された微孔質構造体をポリマー溶剤と混和性（相溶性）であるが、溶解したセルロースもしくはセルロースエステルポリマーに対して非溶剤である液体中に浸漬することにより形成される。水が好ましい液体であるが、但し水－アルコール、水－ポリマー溶剤、水－グリセリン混合物のような他の種の液体も使用することができる。

膜の形成はポリマー溶液からのポリマーの析出により起こる。析出したポリマーは多孔質膜を形成し、これは「表皮形成（skinned）」される場合もあるしされない場合もあり、またある種の限外ろ過膜に代表的な非対称構造を有するが、実質上欠陥を含まない。膜の性質は、溶液中のポリマー％、溶剤のタイプ、添加剤、被覆厚さ、浸漬浴組成、浸漬浴温度等のようなパラメータをコントロールすることにより変更することができる。

本発明の一様相において、疎水性の微孔質塩基耐性膜基材は、限外ろ過膜層を形成する前駆体ポリマー溶液を被覆するに先立って親水性となるように改質されうる。適当なプロセスの一例が米国特許第４，６１８，５５３号に開示されている。この特許も引用することにより本明細書の一部として組み込まれるものとする。完全に親水性の表面を有する膜は特に水性液体組成物をろ過する時に有用である。

第１図を参照すると、被覆厚さは、回転ドラム１０と非回転ゴム被覆シリンダ１２との間にニップを形成することによりコントロールされる。微孔質基材１４が回転することのできるドラムと接触する随意的に使用される支持ウエブ１８上に配置されうる。流し込まれ

そして流延されたポリマー溶液２８が本発明の最終複合膜における表皮を形成する。
操作において、セルロースもしくはセルロースエステル流し込み用溶液２０がドラム１０とゴム被覆シリンダ１２のニップ点２６のウエブ浸入側における溜めに供給される。移動している微孔質基材１４は、ジャーナル軸受けの潤滑と類似の態様でニップ２６の下側の溶液を引き出す。この場合、被覆厚さは空圧シリンダ３２への導入圧力を調整することにより変更することができる。
第１Ａ図を参照すると、被覆厚さは、別の装置において、スロット３４の幅、可変速度精密ギヤポンプのような適当な容積型ポンプによりスロットダイ１２に給送されるポリマー溶液３０の送給速度、或いは基材速度を変更することによりコントロールされる。実際上、溶液粘度と流し込み速度は主に膜性質要件により設定される。ギャップ３４の幅は、必要とされる被覆厚さ（容積）及びポリマー溶液粘度に基づいて寸法付けされる。均等化室３２が、ギャップ３４の全幅に沿ってポリマー溶液を一様に分配するのに使用される。
第１Ｂ図を参照すると、被覆厚さは、また別の装置において、ナイフ１２と被覆されるべき基材１４との間のギャップ３４を変更することによりコントロールされる。被覆厚さはまた溜め高さと基材速度によっても影響を受ける。実際上、ポリマー溶液は溜め３０にそこでの溶液水準を一定に維持するような流量で送給されそして流し込み（基材）速度は主に膜性質要件により設定される。
膜構造体が形成された後、複合ウエブは水浴を通して被覆されそして析出したウエブを搬送することにより洗浄される。例えば２５℃の水においておおよそ２分の接触時間で充分である。セルロースエステル溶液で最初被覆した場合には、セルロースエステルＵＦ複合体はその後、ＵＦ層を加水分解するために高いｐＨにおけるＮａＯＨを使用して処理される。再生されたセルロースＵＦ複合体はその後グリセリン及び水のような保湿剤溶液中でソーキング処理される。その後、乾燥は、再洗浄されたウエブを室温で単一シートとして乾燥するべく放置することにより行うことができる。別様には、ウエブは加熱されたロール上を搬送することにより連続的に乾燥させることができる。
次の例は本発明を例示するものであり、本発明を制限することを意図するものでない。
例１
本例は、１５ｋＤ公称分子量分画複合複合限外ろ過膜を製造するプロセスを例示する。
米国特許第４，７７８，６０１及び４，８２８，７７２号のプロセスにより製造されそして０．３～０．４μｍの平均孔寸を有する超高分子量ポリエチレン微孔質膜を微孔質膜基材として使用した。
８０．０重量％Ｎ－メチル・ピロリドン（ＮＭＰ）（溶剤）中に２０．０重量％酢酸セルロースを含有するポリマー溶液を第１図の塗布装置を使用して４５ｐｓｉ適用圧力でもって１０ｆｔ／分の速度で微孔質ポリエチレン膜上に流延させた。ＮＭＰ溶剤はポリエチレン基材に対しては溶剤ではない。従って、ポリエチレンと酢酸セルロースとの間で溶剤接着による結合は存在しない。被覆した膜をその後３０℃の温度に維持された水浴中に浸漬した。こうして生成された複合膜を続いて、加水分解により酢酸セルロースをセルロースに変換するために２０℃における０．５ＮのＮａＯＨ中に４時間浸漬した。複合膜をその後水中で洗浄しそして保湿剤として作用するよう２０容積％グリセリンの水溶液で処理した。複合膜を続いて約１３０°Ｆに加熱した乾燥用ロール上を搬送することにより乾燥した。
生成された複合膜の断面を第２及び３図に示す。このポリエチレン基材中へのセルロース浸入深さは約１０ミクロンでありそしてセルロースが存在しないポリエチレン基材の厚さは約１３５ミクロンであった。ＵＨＭＥ－ＰＥ基材に対する表面より上方のセルロース被覆の厚さは約１１ミクロンであった。この複合膜は欠陥を含まずそして表１に掲げた流束及び保留率特性を有した。
例２
本例は、１１０ｋＤ公称分子量分画複合複合限外ろ過膜を製造するプロセスを例示する。
例２に対して使用した方法は次の点を除いては例１におけるのと同じである：使用したポリマー溶液は８８．０重量％Ｎ－メチル・ピロリドン（ＮＭＰ）中に１２．０重量％酢酸

セルロースを含有するものとし、被覆した膜を１０℃の温度に維持した水浴中に浸漬した。他のプロセス段階は同じであった。

例２により製造した複合膜の断面を第４及び５図に示す。このポリエチレン基材中へのセルロース浸入深さはおおよそ２５ミクロンでありそしてセルロースを含まないポリエチレン基材の厚さは約１３０ミクロンであった。ＵＨＭＥ－ＰＥ基材に対する表面より上方のセルロース被覆の厚さは約３ミクロンであった。この複合膜は欠陥を含まずそして表１に掲げた流束及び保留率特性を有した。

例３

本例は、１３００ｋＤ公称分子量分画複合複合限外ろ過膜を製造するプロセスを例示する。例３に対して使用した方法は次の点を除いて例２におけるのと同じである：被覆した膜を５０℃の温度に維持した水浴中に浸漬した。

例３により製造した複合膜の断面を第６及び７図に示す。このポリエチレン基材中へのセルロース浸入深さはおおよそ３５ミクロンでありそしてセルロースを含まないポリエチレン基材の厚さは約１３０ミクロンであった。ＵＨＭＥ－ＰＥ基材に対する表面より上方のセルロース被覆の厚さは約１２ミクロンであった。この膜はマクロボイドを明らかに含んだが、膜はまだなお高い背圧に耐えることができそして表１に掲げた流束及び保留率特性を有した。

表１

幾種かの本発明セルロース複合膜対従来膜の

水流束、９０％デキストラン阻止率、背圧能力

| | 90%ﾃﾞｷｽﾄﾗﾝ 阻止ｋＤ | 流束 gfd/psi | 水目視ﾊﾞﾌﾞﾙ ﾎﾟｲﾝﾄ, psig | 背圧破損 psig |
|---|---|---|---|---|
| 例１ | １４．７ | ３．５ | ＞９０ | ＞９０** |
| 例２ | １１０．０ | ３５．５ | ＞９０ | ＞９０** |
| 例３ | １３１０ | １３６．２ | ７０－９０ | ＞９０** |
| PLAC*** | １．５ | ０．１８ | ＞９０ | ＜２５ |
| PLGC*** | ８ | １．７ | ７５－９５ | ＜２０ |
| PLTK*** | ３０ | １５ | ５－５５ | ＜８ |
| PLHK*** | １２０ | ４５ | ＜１５ | ＜７ |
| PLMK*** | ５００ | ９０ | ＜１０ | ＜５ |

** 背圧試験システムの限界は９０ｐｓｉｇである。

*** ＰＬＡＣ、ＰＬＧＣ、ＰＬＴＫ及びＰＬＭＫは、フロイデンベルグ（Freudenberg）不織基材を使用する、ミリポア社（Millipore Corporation）により製造された従来からのセルロース限外ろ過膜である。示された値はこれらも膜を代表する。

水流束

この試験は、コンピュータ制御自動化試験システムを使用して行われる。このシステムは

、試験セルを通過する透過水の重量についてのデータを経過時間の関数として集計する。自動化システムは、試験セルの入口への圧力及び水の温度を制御する。記載された膜に対する試験圧力は２５ｐｓｉｇでありそして水温は２５℃であった。試験した各膜に対して最小限１５ｇ（ｍｌ）の水を収集した。流束は、試験セルにおいて流路に開口する膜面積、収集容積、経過時間及び試験圧力を使用して計算した。

９０％デキストロン阻止率

モデル溶質の阻止率が限外ろ過膜の予想性能を述べるための最も一般的な方法である。従って、公称分子量限界（ＮＭＷＬ）は様々の溶質を使用して決定されうる。蛋白が使用されることが多い。ＵＨ膜のＮＭＷＬは代表的には、膜が選定された水準において、通常は９０～９５％において阻止する最小の蛋白の分子量である。ＵＦ膜を特性づけるのに使用されうる他の種の溶質としてはデキストランを挙げることができ、これは大きな範囲の分子量において得ることができる。約１０００ダルトン分子量の分子から約２，０００，００ダルトンの分子まで阻止スペクトル全体が単一の試験において測定することができる。この試験は、中でも、L. Zeman及びM. Walesにより”Separation Science and Technology”16（30）,P275-290（1981）において発表された方法を基礎としている。特性づけられるべき膜は、適当な装置において１０００～２，０００，００ダルトンの分子量を持つ多分散のデキストランを含有する溶液を使用して試験を受ける。試験中の透過速度は、濃度分極を最小限とするように低流束に制御される。供給物流れと透過物流れとはサンプリングされそして寸法除外クロマトグラフィー（size exclusion chromatography, SEC）により分析される。クロマトグラフデータは、デキストラン分子量の関数として阻止率を計算するのに使用される。

デキストタン分子体の場合の阻止率（Ｒ）は、Ｒ＝１－Ｃｐ／Ｃｆである。ここで、Ｃｐ及びＣｆは供給物及び透過物においてそれぞれ与えられた分子体のデキストラン濃度である。膜がデキストラン供給物の９０％２０保留する分子量が９０％デキスルトラン阻止率値である。９０％デキスルトラン阻止率値を分画値と呼ぶのが一般的であるが、ＮＭＷＬを決定するのに使用される溶質のような他の種の溶質を使用して測定した分画値とは区別するよう注意が払われねばならない。

目視バブルポイント

目視バブルポイント試験は、透過膜の最大孔寸法（或いは欠陥）を決定するのに使用される。試験は、液体は表面張力作用により膜孔内に保持されているという事実を基礎としている。液体を孔から外へ強制的に排出するに必要とされる最小圧力は、ワシュバーン（Washburn）の式により規定されるように孔直径の目安である：

Ｐ＝ｋ４δｃｏｓφ／ｄ

ここで、

Ｐ＝バブルポイント圧力

δ＝表面張力

φ＝液体／固体接触角

ｄ＝孔直径

ｋ＝形状修正因子

ＡＳＴＭ方法３１６－８０が使用される。一般に、このバブルポイント試験は、使用されるべき液体（本実験目的のためには水）でフィルタをあらかじめ濡らしておき、フィルタ上流の空気の圧力を増大しそしてフィルタの下流でバブル（気泡）を観察することにより行われる。連続したバブルの流れが出現した時点での圧力が目視バブルポイントである。

背圧破損

この試験は、改良された２９３ｍｍ膜ホルダ（ミリポア部品番号ＹＹ３０２９３１６）、調節された空気圧源、空気流量を測定するためのロタメーター並びにその他の弁及びチューブ配管から成るシステムを使用して実施される。水で濡らされた膜が先ず試験セル内に置かれる。３ｍｍ×３ｍｍパターンで０．５ｍｍ厚さのプラスチックスクリーンが膜の限外ろ過の上面に置かれる。セルはその後閉成されそして密閉される。圧力が膜の基材側に適用され、同時にロタメーターを使用しての膜の上流での空気の流量並びに水充満ビーカ

に挿入されそして他端において試験セルの放出口に接続されるチューブから膜の下流で空気の排斥により形成されるバブル両方を探知する。膜と共にセル内に置かれたスクリーンは、限外ろ過層が膜の基材側に適用された圧力の応力下で離層することを可能ならしめる。これが起こると、空気流量における急激な増加が検知されそして記録される。このシステムは９０ｐｓｉｇの最大圧力能を持つように設計されている。

【図１】

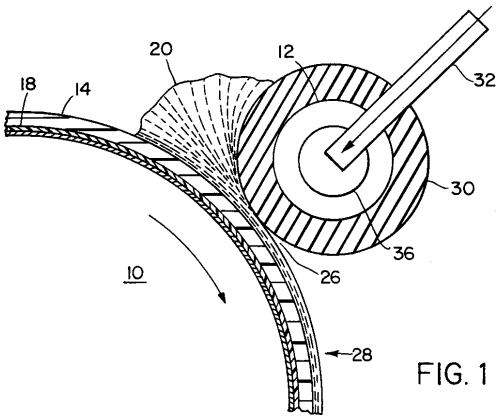


FIG. 1

【図１Ａ】

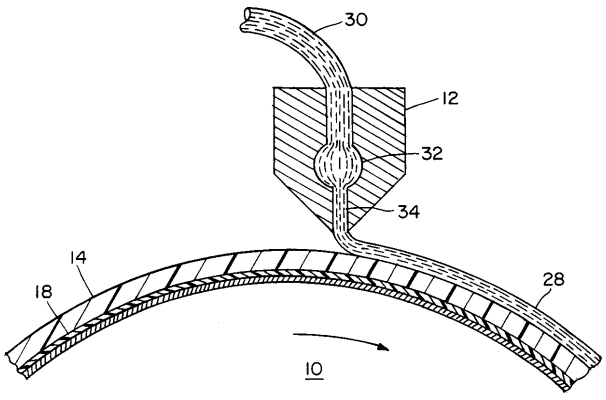


FIG. 1A

【図１Ｂ】

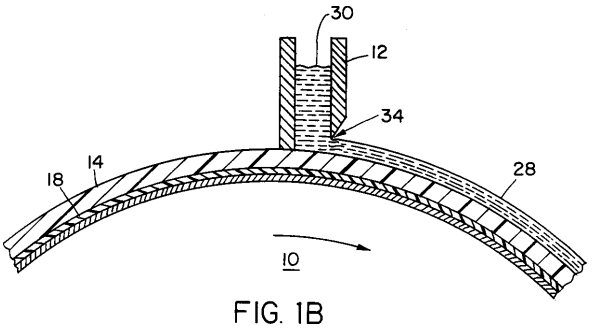


FIG. 1B

【図２】

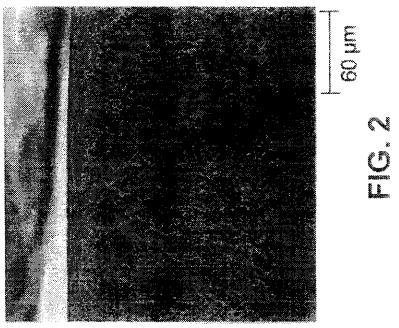


FIG. 2

【図３】

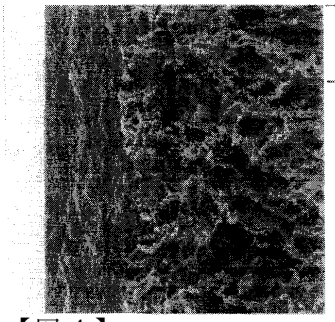


FIG. 3

【図４】

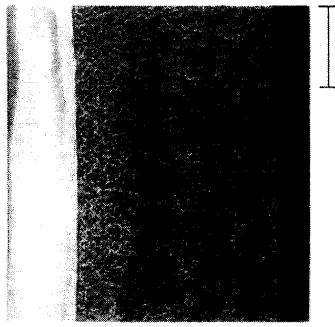


FIG. 4

【図５】

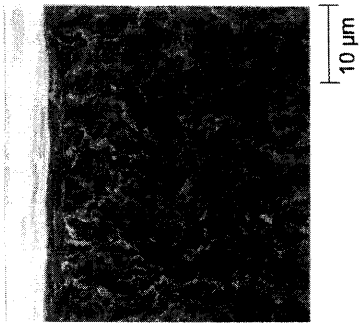


FIG. 5

【図６】

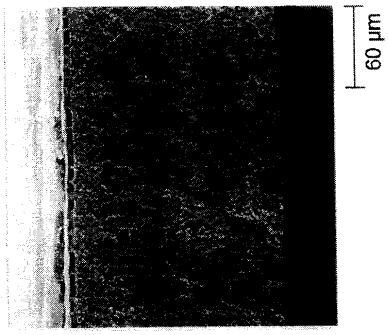


FIG. 6

【図７】

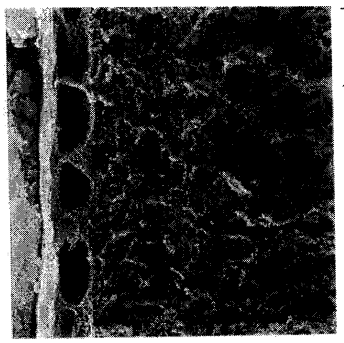


FIG. 7

フロントページの続き

(72)発明者　マグラス，ポール　ヴィー.
アメリカ合衆国　０１７３０　マサチューセッツ，ベドフォード，クレセント　アベニュー　３０

合議体
審判長　大黒　浩之
審判官　宮澤　尚之
審判官　斉藤　信人

(56)参考文献　特開昭６１－１０１２１２（ＪＰ，Ａ）
特開昭５４－６２９８２（ＪＰ，Ａ）
特開平３－６８４３０（ＪＰ，Ａ）
特開平３－６８４３１（ＪＰ，Ａ）
特開昭５９－１０９２０４（ＪＰ，Ａ）