

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第2部門第1区分

【発行日】平成22年4月8日(2010.4.8)

【公表番号】特表2003-534908(P2003-534908A)

【公表日】平成15年11月25日(2003.11.25)

【出願番号】特願2002-501560(P2002-501560)

【国際特許分類】

B 0 1 D 71/56 (2006.01)

B 0 1 D 65/02 (2006.01)

B 2 9 C 41/26 (2006.01)

C 0 8 J 5/18 (2006.01)

B 2 9 K 77/00 (2006.01)

B 2 9 K 105/04 (2006.01)

B 2 9 L 7/00 (2006.01)

C 0 8 L 77/00 (2006.01)

【F I】

B 0 1 D 71/56

B 0 1 D 65/02 5 0 0

B 2 9 C 41/26

C 0 8 J 5/18 C F G

B 2 9 K 77:00

B 2 9 K 105:04

B 2 9 L 7:00

C 0 8 L 77:00

【誤訳訂正書】

【提出日】平成22年2月16日(2010.2.16)

【誤訳訂正1】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】0 0 0 5

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【0 0 0 5】

ミクロ孔のポリアミド膜の別の製造方法は、熱的に誘導された相分離を伴うプロセスを基礎としている。これらの方法の場合に、まず最初に高められた温度で、溶剤系中のポリマーの均質な溶融溶液が製造され、その際、ポリマー成分及び溶剤系は、液体の集合状態で均質な溶液として存在する範囲、及び不混和領域を有する範囲を有する二成分系を形成する。共溶温度未満のそのような系の冷却の際に、相分離及び最終的には多孔性高分子構造が形成する。とりわけポリアミドが膜形成性ポリマーとして使用されることができるとそのような方法は、例えばDE-A-32 05 289、EP-A-0 133 882又はEP-A-0 309 136に記載されている。

【誤訳訂正2】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】0 0 0 8

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【0 0 0 8】

本発明により出された課題は、改善された加水分解安定性を有するポリアミド膜の製造方法により解決され、その際、前記方法は、次の工程：

a) 溶剤系 90～10 質量%中の脂肪族ポリアミド 10～90 質量%の均質な溶液を製造する工程、その際、ポリアミド及び溶剤系からなる混合物は、臨界共溶温度及び凝固温度を有し、かつ共溶温度未満で液体の集合状態で不混和領域を有し、

b) 溶液を、臨界共溶温度を上回る金型温度を有する成形用金型中で成形物に成形する工程、

c) 成形物を、凝固温度を下回る冷却温度に温度調節されている冷却媒体を用いて、ポリマーに富む相及びポリマーの乏しい相への熱力学的非平衡一液一液一相分離、及び引き続いて凝固温度未満で、膜構造のためのポリマーに富む相の凝固が行われるような速度で冷却する工程、

d) 溶剤系を成形物から除去する工程

を含んでおり、溶液中に、ポリアミドのための安定剤としての酸化防止剤が含まれており、かつ酸化防止剤及び溶剤系が、酸化防止剤が相分離温度で溶剤系中に本質的に不溶性であるように選択されることにより特徴付けられる。

【誤訳訂正 3】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】0013

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【0013】

本発明による方法は、液一液一相分離を伴う熱的に誘導された相分離プロセスに基づいている。本発明によれば、ポリマー成分及び溶剤系は、液体の集合状態で均質な溶液として存在する範囲を有し、かつ不混和領域を有する範囲を有する二成分系を形成する。そのような系が、均質な溶液として存在する範囲から、臨界共溶温度又は相分離温度未満に冷却される場合に、まず最初に2つの液相、つまりポリマーに富む相及びポリマーの乏しい相への液一液凝離若しくは相分離が生じる。凝固温度未満までの更なる冷却の際に、ポリマーに富む相は三次元膜構造に凝固する。冷却速度は、その際、ポリマー濃度との組合せで生じる細孔構造への本質的な影響を有する。冷却速度が十分に大きい場合には、液一液一相分離が熱力学的平衡条件下に行われなくてよく、むしろ熱力学的非平衡条件下、しかしながら他方ではそれにもかかわらず相対的にゆっくりと、液一液一相分離は、ほぼ同時に本質的に同じ大きさの多数の液滴の形成を伴い行われる。生じるポリマー構成物は、次いで海綿状のセル状の及び開気孔のミクロ構造を有する。冷却速度が明らかに高い場合には、たいてい液滴が形成されうる前に、ポリマーは固体になる。この際、次いで網状のミクロ構造を生じる。熱的に誘導された液一液一相分離を伴うプロセスを経てのそのような海綿状のミクロ孔構造の異なった種類の形成は、DE-A 27 37 745に詳細に記載されており、その開示は明確に引用され、かつ例えばR. E. Kesting: "Synthetic Polymeric Membranes", John Wiley & Sons, 1985, 261-264頁に叙述されている。

【誤訳訂正 4】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】0015

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【0015】

しかしながら、好ましくは、溶剤系として、化合物 A 及び化合物 B からなる混合物が使用され、その際、化合物 A としてポリアミドのための溶剤が使用され、かつ化合物 B としてポリアミドのための非溶剤、ポリアミドが確かに溶解するが、しかしながらポリアミドに関するその溶解温度が、ポリアミドに関する化合物 A の溶解温度よりも少なくとも 50℃、好ましくは少なくとも 100℃高い溶剤、又はポリアミドのための膨潤剤も使用される。非溶剤は、その際、非溶剤中の 1 質量%の濃度のポリアミドが、この非溶剤の高くとも沸点までの加熱で均質な溶液に溶解しない化合物であると理解される。

【誤訳訂正 5】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】0016

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【0016】

化合物A及びポリアミドのみからなる溶液への化合物Bの添加は、冷却の際のポリアミド溶液の挙動を変化させる。不混和領域を有しないポリアミド及び化合物Aからなる溶液の場合に、本発明によれば化合物Bの添加により、液体の集合状態で不混和領域を有する系が形成される。既に液体の集合状態で不混和領域を有する化合物A及びポリアミドからなる溶液の場合に、通例、化合物Bの添加により共溶温度が上がる。しかしながら、化合物Bの種類に応じて、化合物Bの添加により化合物Bの下で濃度範囲で化合物Bの増大する濃度と共にまず最初に共溶温度の低下が観察されてから、化合物B濃度の更なる増加の際に、化合物A及びポリマーのみからなる溶液に対して共溶温度の上昇が起こることも生じる。

【誤訳訂正6】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】0017

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【0017】

ポリマー成分、化合物A及び化合物Bからなり、その際、化合物A及びBと一緒に溶剤系を形成する、使用される組成物は、一緒に唯一の均質な液相へ移行可能でなければならず、かつ臨界共溶温度を有していなければならず、ここで、臨界共溶温度未満で2つの液相への相分離が生じる。化合物Bの添加は、得られた多孔性構造の孔径及び細孔容積の集中的な制御を可能にする。

【誤訳訂正7】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】0019

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【0019】

共溶温度又は相分離温度は、その際、まず最初に調査すべき溶剤又は溶剤系中のポリアミドの均質な溶液20～50gが製造されることによって、単純な方法で確認されることができる。この際、溶液の製造が、ポリアミドのデグラデーションが最小限にされる条件下にできるだけ迅速かつ全部行われることが考慮されるべきである。有利には、溶液の製造は、空気遮断下、例えば窒素雰囲気下に行われる。こうして得られたポリアミド溶液は次いで、溶解温度を約20℃上回る温度に加熱される。直後に溶液は、約10℃/minの冷却速度で強力攪拌下に冷却される。共溶温度又は相分離温度として、次いで始まる混濁が確認可能である温度が可視的に測定される。更なる冷却の際に、凝固温度未満でポリマーに富む相の固化が生じる。

【誤訳訂正8】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】0025

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【0025】

熱力学的非平衡一液一液相分離の準備のために、冷却媒体の温度が明らかに、使用されるポリマー溶液の臨界共溶温度又は相分離温度を下回らなければならず、かつこれから先にポリマーに富む相の凝固のために、凝固温度を下回らなければならない。好ましくは、冷却媒体は、相分離温度を少なくとも50℃下回る温度、及び特に好ましくは相分離温度

を少なくとも100℃下回る温度を有する。冷却を段階付けられて複数の工程において実施することも可能である。

【誤訳訂正9】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】0028

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【0028】

中空糸の押出の際に使用される内部充填物は、気体状であってよく、又はこれは液体であってよい。内部充填物としての液体の使用の場合に、成形されたポリマー溶液中のポリマー成分が、ポリマー溶液の臨界共溶温度を下回り本質的に溶解しない液体が、選択されなければならない。内面での開気孔構造の達成のために、好ましくは、使用されるポリアミドのための溶剤である内部充填物が使用され、その際、前もって挙げられた条件が守られているべきであり、及び／又はポリマー溶液の共溶温度を下回る温度に内部充填物が調節されている。その他の点では、冷却媒体としても使用されることができると同じ液体も使用されてよい。内部充填物は、溶剤系と混和性であってよい。内部充填物が気体状である場合には、空気、蒸気状物質又は好ましくは窒素又は他の不活性ガスが該当する。

【誤訳訂正10】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】0037

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【0037】

ポリアミド及び溶剤系からなる溶液中への酸化防止剤の導入に関して、異なった規定が可能である。例えば、このために得ることができる生成物の選択が、特に相分離温度での溶剤系中への不溶性に関する要求を考慮に入れても、制限されているにもかかわらず、例えば、既に酸化防止剤を含有するポリアミドが使用されてよい。本発明による方法の好ましい一態様において、好ましくは顆粒形のポリアミド及び選択された酸化防止剤から乾燥混合物("dry-blend")が製造され、その際、粉末形の酸化防止剤がポリアミド顆粒にまぶされる。この乾燥混合物は、次いで押出機中で溶融され、かつ緊密混合される。引き続いて、溶融され、いま酸化防止剤が含まれているポリアミド及び溶剤系から、共溶温度を上回る温度で均質なポリアミド溶液が製造される。

【誤訳訂正11】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】0038

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【0038】

本発明による膜を形成しているか若しくは本発明による方法において使用されるポリアミドとして、ポリアミド膜に通常使用されるポリアミドが適している。例えば、ポリアミドーホモポリマー、例えばポリアミド6、ポリアミド6.6、ポリアミド6.1又はポリアミド4.6、ポリアミド11又はポリアミド12、しかしポリアミドーコポリマー、例えばポリアミド6/12をベースとするものも使用されてよい。好ましくは、本発明によれば使用されるポリアミドの分子量の数平均は20000～60000ダルトンである。そのようなポリアミドは、上記で記載された方法により算出された約2.5～5の相対溶液粘度LVを有する。同様に、本発明の範囲内で、高い熱成形耐性を有するポリアミドが好ましく、前記ポリアミドからなるポリアミド膜の少なくとも130℃の温度での過熱蒸気滅菌を、膜構造の変化なしに可能にする。本発明のためには、膜を形成しているポリマーとしてポリアミド6が特に好ましい。

【誤訳訂正12】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】0045

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【0045】

本発明は、引き続き例に基づいてより詳細に説明される。これらの例において、次の方法を、得られたポリアミド膜の性質の特性決定のために使用した：

80℃の空気飽和した熱水中の寿命の測定（分解試験）：

80℃の空気飽和した熱水中の寿命に基づくポリアミド膜の加水分解安定性の算出のために、還流冷却器を備えた相応して計量されたフラスコ中に水300gを装入し、かつ80℃に加熱する。空気酸素を用いて水を飽和させるために、空気を、フラスコ中へ水表面下に導入された毛管によって強力に水中で泡立たせる。

【誤訳訂正13】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】0055

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【0055】

例1：

ポリアミド6をベースとする膜の製造のために、タイプAKULON F 136E (DSM社)のポリアミド6からなる均質な溶液を、95：5の比のジグリセリン及びポリエチレングリコールPEG 600からなる溶剤系中に酸化防止剤Irganox^(R) 1098(Ciba Specialty Chemicals社)を添加して製造した。ポリアミドのできるだけ僅かな分解を実現するために、滞留時間及び温度に関してできるだけおだやかな条件下に並びに本質的に水不含の原料の使用下に運転した。

【誤訳訂正14】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】0056

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【0056】

AKULON F 136E顆粒、及びポリアミドに対して0.4質量%の酸化防止剤Irganox^(R) 1098から、まず最初に乾燥混合物を、ポリマー顆粒にIrganox^(R) 1098-粉末を"まぶす(Aufpanieren)"ことにより製造した。乾燥混合物を、押出機中で約240～250℃で溶融し、かつ歯車ポンプを用いて、高い剪断作用を有しかつ190℃に加熱した少容量の(kleinvolumigen)ミキサー中へ計量供給した。このミキサー中へ、同時に170℃に温度調節した溶剤系を計量供給し、その際、ポリアミド溶解物及び溶剤系のための計量供給調節を、ポリアミド約22質量%を有するポリマー溶液が生じるように選択した。

【誤訳訂正15】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】0067

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【0067】

例3：

例1に記載された規定に類似して、AKULON F 136E 顆粒及びポリアミドに対して0.4質量%の酸化防止剤Irganox^(R) 1098から、まず最初に乾燥混合物を、ポリマー顆粒にIrganox^(R) 1098-粉末を"まぶす(Aufpanieren)"ことにより製造した。乾燥混合物を、押出機中で約240℃で溶融し、かつ歯車ポンプを用いて、高い剪断作用を有しかつ170℃に加熱した少容量のミキサー中へ計量供給した。このミキサー中へ、同時に135℃

に温度調節した溶剤系を計量供給し、その際、ポリアミド溶解物及び溶剤系のための計量供給調節を、ポリアミド約18質量%を有するポリマー溶液が生じるように選択した。溶剤系として、この場合に85:15の比のグリセリン及びポリエチレングリコール PES 600からなる混合物を使用し、これに、後での中空糸膜の成形の軽減のために溶剤系に対して0.2質量%の増粘剤Carbopol 940(Goodrich社)が添加されていた。

【誤訳訂正16】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】特許請求の範囲

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 次の工程：

a) 溶剤系90～10質量%中の脂肪族ポリアミド10～90質量%の均質な溶液を製造する工程、その際、ポリアミド及び溶剤系からなる混合物が、相分離温度及び凝固温度を有し、かつ相分離温度未満で液体の集合状態で不混和領域を有し、

b) 溶液を、相分離温度を上回る金型温度を有する成形用金型中で成形物に成形する工程、

c) 成形物を、凝固温度を下回る冷却温度に温度調節されている冷却媒体を用いて、ポリマーに富む相及びポリマーの乏しい相への熱力学的非平衡一液一液相分離、及び引き続いて凝固温度未満で、膜構造のためのポリマーに富む相の凝固が行われるような速度で冷却する工程、

d) 溶剤系を成形物から除去する工程、

を含む加水分解安定なポリアミド膜を製造する方法において、

溶液中に酸化防止剤をポリアミドのための安定剤として含んでおり、かつ酸化防止剤及び溶剤系を、酸化防止剤が相分離温度で溶剤系中に本質的に不溶性であるように選択することを特徴とする、加水分解安定なポリアミド膜を製造する方法。

【請求項2】 溶剤系として、化合物A及び化合物Bからなる混合物を使用し、その際、化合物Aとしての溶剤を使用し、かつ化合物Bとしてのポリアミドのための非溶剤、ポリアミドが確かに溶解するが、しかしポリアミドに関するその溶解温度がポリアミドに関する化合物Aの溶解温度よりも少なくとも50℃高い溶剤、又はポリアミドのための膨潤剤を使用する、請求項1記載の方法。

【請求項3】 化合物Aとして、ジグリセリン、グリセリン、グリコール、ジグリコール、モノアセチン、カプロラクタム又はブチロラクトン及び化合物Bとしてポリエチレングリコール又はグリセリンアセテートを使用する、請求項2記載の方法。

【請求項4】 化合物Aとして、カプロラクタム及びブチロラクトンからなる混合物を使用し、かつ化合物Bとして、ポリエチレングリコール又はグリセリンアセテートを使用する、請求項2記載の方法。

【請求項5】 溶剤系が水溶性である、請求項1から4までのいずれか1項記載の方法。

【請求項6】 冷却媒体として水を使用する、請求項1から5までのいずれか1項記載の方法。

【請求項7】 20000～60000ダルトンの分子量の数平均を有するポリアミドを使用する、請求項1から6までのいずれか1項記載の方法。

【請求項8】 ポリアミドから製造されたポリアミド膜の少なくとも130℃の温度での過熱蒸気滅菌が、膜構造の変化なしに可能であるポリアミドを使用する、請求項1から7までのいずれか1項記載の方法。

【請求項9】 ポリアミド6を使用する、請求項1から8までのいずれか1項記載の方法。

【請求項10】 安定剤を、まず最初にポリマーと乾燥混合物の形で混合し、かつこのポリマーと一緒に溶融させてから、均質な溶液を溶剤系と一緒に製造する、請求項1か

ら9までのいずれか1項記載の方法。

【請求項11】 酸化防止剤として立体障害フェノールを選択する、請求項1から10までのいずれか1項記載の方法。

【請求項12】 立体障害フェノールとして、ペンタエリトリールテトラキス（3-（3，5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート（CAS-番号6683-19-8）、3，3'，3'，5，5'，5'-ヘキサ-tert-ブチル- α ， α' ， α' -（メシチレン-2，4，6-トリイル）トリ-p-クレゾール（CAS-番号1709-70-2）又はN，N'-ヘキサ-1，6-ジイルビス（3-（3，5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニルプロピオンアミド））（CAS-番号23128-74-7）を選択する、請求項11記載の方法。

【請求項13】 酸化防止剤の濃度が、ポリアミドに対して、0.01～5質量%である、請求項1から12までのいずれか1項記載の方法。

【請求項14】 酸化防止剤の濃度が、ポリアミドに対して、0.05～2質量%である、請求項13記載の方法。

【請求項15】 肪族ポリアミドをベースとする改善された加水分解安定性を有するポリアミド膜において、前記ポリアミド膜が酸化防止剤を加水分解安定性の改善のための安定剤として含有していることを特徴とする、ポリアミド膜。

【請求項16】 空気飽和した80℃の熱水中で、機械的安定度の損失なしに少なくとも100時間の寿命を有している、請求項15記載のポリアミド膜。

【請求項17】 空気飽和した80℃の熱水中で、機械的安定度の損失なしに少なくとも200時間の寿命を有している、請求項16記載のポリアミド膜。

【請求項18】 空気酸素の存在での少なくとも125℃での繰り返される過熱蒸気滅菌に、機械的安定度の損失なしに、それぞれ1時間の期間を有する少なくとも10サイクルを上回り耐える、請求項15記載のポリアミド膜。

【請求項19】 膜中の安定剤濃度が0.01～5質量%である、請求項15から18までのいずれか1項記載のポリアミド膜。

【請求項20】 安定剤濃度が0.05～2質量%である、請求項19記載のポリアミド膜。

【請求項21】 酸化防止剤が立体障害フェノールである、請求項15から20までのいずれか1項記載のポリアミド膜。

【請求項22】 立体障害フェノールがペンタエリトリールテトラキス（3-（3，5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート（CAS-番号6683-19-8）、3，3'，3'，5，5'，5'-ヘキサ-tert-ブチル- α ， α' ， α' -（メシチレン-2，4，6-トリイル）トリ-p-クレゾール（CAS-番号1709-70-2）又はN，N'-ヘキサ-1，6-ジイルビス（3-（3，5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニルプロピオンアミド））（CAS-番号23128-74-7）である、請求項21記載のポリアミド膜。

【請求項23】 本質的に20000～60000ダルトンの分子量の数平均を有するポリアミドからなっている、請求項15から22までのいずれか1項記載のポリアミド膜。

【請求項24】 少なくとも130℃の温度での過熱蒸気滅菌に、膜構造の変化なしに耐えるポリアミドから本質的になっている、請求項15から23までのいずれか1項記載のポリアミド膜。

【請求項25】 ポリアミドが、ポリアミド-ホモポリマー、例えばポリアミド6、ポリアミド6.6、ポリアミド6.1又はポリアミド4.6、ポリアミド11又はポリアミド12、又は例えばポリアミド6/12をベースとするポリアミド-コポリマーである、請求項1記載の方法又は請求項15記載のポリアミド膜。

【請求項26】 本質的にポリアミド6からなっている、請求項15から25までのいずれか1項記載のポリアミド膜。

【請求項27】 請求項1から14までのいずれか1項記載の方法により製造された

、請求項 1 5 から 2 6 までのいずれか 1 項記載のポリアミド膜。