



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201809384 A

(43)公開日：中華民國 107 (2018) 年 03 月 16 日

(21)申請案號：106113700

(22)申請日：中華民國 106 (2017) 年 04 月 25 日

(51)Int. Cl.：

*D01D5/253 (2006.01)**D01F6/00 (2006.01)**A61M1/36 (2006.01)**B01D15/00 (2006.01)**B01J20/26 (2006.01)**B01J20/28 (2006.01)*

(30)優先權：2016/04/27 日本

2016-089682

(71)申請人：東麗股份有限公司 (日本) TORAY INDUSTRIES, INC. (JP)

日本

(72)發明人：藤枝洋曉 FUJIEDA, HIROAKI (JP)；上野良之 UENO, YOSHIYUKI (JP)；田中和實 TANAKA, KAZUMI (JP)

(74)代理人：丁國隆；黃政誠

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：20 項 圖式數：13 共 71 頁

(54)名稱

多孔質纖維、吸附材料及淨化管柱

(57)摘要

一種多孔質纖維，其為異形截面形狀之實心纖維，且滿足以下(a)~(b)：(a)於該實心纖維的橫截面中，將內切圓的直徑設為 D_i 、外接圓的直徑設為 D_o 時，異形度 D_o/D_i 為 1.20~8.50；(b)纖維的細孔比表面積為 $30\text{m}^2/\text{g}$ 以上。

一種吸附材料，其係包含 28vol%以上之纖維束形態的上述多孔質纖維而成。

一種淨化管柱，其中上述吸附材料係沿套管軸方向排列成筆直形狀，且於塑膠套管的兩端安裝有被處理液之入口埠、出口埠而成。

提供一種可有效地吸附被處理液中之去除對象物質的多孔質纖維及內置有多孔質纖維的淨化管柱。

發明摘要

※ 申請案號：106113700

※ 申請日：106/04/25

※IPC 分類：

【發明名稱】(中文/英文)

多孔質纖維、吸附材料及淨化管柱

【中文】

一種多孔質纖維，其為異形截面形狀之實心纖維，且滿足以下(a)~(b)：

(a)於該實心纖維的橫截面中，將內切圓的直徑設為 D_i 、外接圓的直徑設為 D_o 時，異形度 D_o/D_i 為1.20~8.50；

(b)纖維的細孔比表面積為 $30\text{m}^2/\text{g}$ 以上。

一種吸附材料，其係包含28vol%以上之纖維束形態的上述多孔質纖維而成。

一種淨化管柱，其中上述吸附材料係沿套管軸方向排列成筆直形狀，且於塑膠套管的兩端安裝有被處理液之入口埠、出口埠而成。

提供一種可有效地吸附被處理液中之去除對象物質的多孔質纖維及內置有多孔質纖維的淨化管柱。

【英文】

無。

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無。

【本代表圖之符號簡單說明】：

無。

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無。

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

多孔質纖維、吸附材料及淨化管柱

【技術領域】

【0001】本發明係有關於一種多孔質纖維。尤其係有關於一種可有效地吸附被處理液中之去除對象物質的多孔質纖維、將所述多孔質纖維作成束所使用而成的吸附材料及內置有所述纖維的淨化管柱。

【先前技術】

【0002】以往，就用於藉由吸附來去除被處理液中之去除對象物質的淨化管柱之吸附材的形態，係大多使用多孔質的珠粒。就其理由，可舉出珠粒形狀的吸附載體由於可均勻地填充於吸附管柱內，血液流較不會分布不均，而有容易進行管柱設計之優點。另一方面，作為用來提升吸附性能之手段，可舉出增加吸附載體每單位體積的表面積。然而，在吸附載體為珠粒狀的情況下，為了增大吸附載體每單位體積的表面積而縮小珠粒粒徑時，則各珠粒間的間隙會變小。如此一來，因流路阻力變高，壓力損失增大，而不易流通被處理液。又，作為吸附載體使用的珠粒通常為球形，從而原本就有每單位體積的表面積較小的缺點。亦即，即使珠粒內部有吸附餘力，亦無法有效地活用此等吸附位點。

【0003】作為珠粒以外的吸附材之形態係可舉出纖維

，亦有人思及使用一般的圓形截面之纖維。就其形態，可舉出將多數纖維與管柱套管的長度方向平行地以筆直形狀插入而成者、或作成針織物者等。

【0004】其中，作成針織物者，於製造上不易實施用來對纖維設置吸附孔的多孔質化。又，當被處理液包含大量溶質且黏性較高時，容易導致管柱的壓力上升等，故而難謂甚佳。

【0005】另一方面，將實心纖維或中空纖維等長纖維與管柱套管的長度方向平行地以筆直形狀插入之形態者，可將被處理液的流路與吸附材分別確保。因此，對於流路阻力的抑制或被處理液中之溶質的附著等係屬有利。

【0006】於此，已知有將纖維的截面作成圓形以外之形狀，亦即異形截面的纖維之方法。然而，一旦纖維的異形度增大，則紡絲的穩定性會降低，以此為主要原因，一直以來便思考抑制異形度的增大。尤為多孔質纖維時，有因異形截面化而導致纖維的強伸度顯著降低、或如稱為拉伸共振(draw resonance)之纖維徑不均增大的疑慮，另外，亦有截面形狀的變形，尤為在單一纖維橫截面上的突起間發生黏連的疑慮。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0007】迄今已有人揭露與內置有中空纖維或實心纖維的淨化管柱有關之發明(專利文獻1、2)。

【0008】於此，已知有將纖維的截面作成圓形以外之

形狀，亦即異形截面的纖維之方法。然而，一旦纖維的異形度增大，則紡絲的穩定性會降低，以此為主要原因，一直以來便思考抑制異形度的增大。尤為多孔質纖維時，有因異形截面化而導致纖維的強伸度顯著降低、或如稱為拉伸共振之纖維徑不均增大的疑慮，另外，亦有截面形狀的變形，尤為在單一纖維橫截面上的突起間發生黏連的疑慮。即使如此，迄今與將多孔質之纖維的截面作成圓形以外之形狀的異形截面纖維有關之發明係記載於專利文獻3～5。

【0009】於專利文獻6中，係記載有經異形截面化之分離膜。專利文獻7中亦記載有中空纖維的橢圓化。

【0010】另一方面，關於雖不具有中空部但表面具有孔的異形截面纖維之發明係記載於專利文獻8。

專利文獻1：日本特開2011-156022號公報

專利文獻2：日本特開2010-148851號公報

專利文獻3：日本特開昭58-169510號公報

專利文獻4：國際公開第2011/129023號

專利文獻5：日本特開2010-188253號公報

專利文獻6：日本特開平07-171360號公報

專利文獻7：日本特開平05-042207號公報

專利文獻8：日本特開平10-251915號公報

[非專利文獻]

【0011】

非專利文獻1：Kazuhiko Ishikiriya et al., 「JOURNAL OF COLLOID AND INTERFACE SCIENCE」,

(1995), VOL.171,103-111

【發明內容】

[發明欲解決之課題]

【0012】然而，此等專利文獻1、2中所使用之纖維的截面形狀為圓形，由於相對於吸附體之體積的表面積較小而吸附性能較低。

【0013】專利文獻3～5所記載的纖維係全與中空纖維型之分離膜有關。若為中空纖維時，於其成形(=紡絲)時可自纖維的內部(=中空部)與外部之兩側同時進行結構固定化而不易發生如上述之截面形狀的變形等。結構固定化係藉由冷風之冷卻、或與不良(非)溶劑接觸等來進行。因此，與僅能由纖維的外部冷卻的實心纖維相比較為有利。又，若個別檢視上述專利文獻中的異形化之思想・目的，係主要著眼於防止將纖維成束時各束間彼此的密接(專利文獻3)、或藉由擾亂中空纖維膜外表面的液流使其複雜化來抑制積垢(專利文獻4、5)。亦即，只不過是為有別於本發明目的而設為在纖維的外周部設置較短之突起的形狀。尤其是，上述抑制積垢之思想係與使纖維吸附溶質之吸附管柱的思想所謂相反的思想。從而，不存在藉由增加每單位體積的表面積來提升吸附性能之思想。因此，其示出難謂異形度較高之形狀者。又，於此等專利文獻3～5中，於纖維的表面存在有較厚的緻密層(分離層)，由此吸附對象物質無法到達纖維內部的細孔，而導致吸附性能劣化。又，就所述纖維而言，由於係假設在分離用途中使用，故細孔的比表面積較小

。此外，由於纖維係於膜厚方向為非對稱結構，細孔的孔徑分布較廣。

【0014】就專利文獻6之「分離」機能而言，於該說明書段落[0005]中記載「作為多層複合分離膜的性能指標之一有穿透速度，若膜材質相同，為为了提高穿透速度，重要的是將分離層進一步薄膜化，同時增大分離層的膜面積」。亦即，假設藉由穿透膜來進行對象物質的分離。基於所述觀點，便意圖增大分離膜的膜面積來提升分離性能而進行異形截面化。從而，具體例中記載有中空纖維膜，難謂實質上有關於實心形狀之纖維之記載。又，於此專利文獻6中，係將經熔融紡絲之異形截面纖維藉由延伸予以開孔。因此，使多數個孔所產生的網絡結構形成而不易控制細孔的比表面積。於延伸時此微裂結構被拉伸，而形成各種尺寸的孔，因此，就細孔比表面積而言係降低。又，由於孔徑的分布亦有變廣之傾向，具有遠小於被吸附物質的大小之孔徑的細孔未能有助於吸附。亦即，細孔比表面積當中，一部分存在有非有助於吸附的面積。又，由於要實施延伸開孔，支持材料係限定於結晶性聚合物。同樣地，專利文獻7中亦無關於實心形狀之纖維的記載，且實施橢圓化之意圖亦不明。

【0015】亦即，上述文獻中所使用之中空纖維的異形截面化技術非為考量將纖維作為吸附材使用來設計之技術。

【0016】於專利文獻8所記載之發明中，為了使纖維騰出容量，孔為用來進行分纖之較小者。亦即，所稱用於

吸附的孔，細孔徑、細孔徑分布、其細孔比表面積大幅不同，甚至難稱爲一般稱爲多孔質纖維的材料。

【0017】本發明所欲解決之課題在於提供一種被吸附物質去除性能優良之多孔質的纖維及內置有將該纖維紮束而作成吸附材料者的淨化管柱。

[解決課題之手段]

【0018】爲解決上述課題，本發明之多孔質纖維係具有以下構成。亦即，

一種多孔質纖維，其爲異形截面形狀之實心纖維，且滿足以下(a)～(b)：

(a)於該實心纖維的橫截面中，將內切圓的直徑設爲 D_i 、外接圓的直徑設爲 D_o 時，異形度 D_o/D_i 爲1.20～8.50；

(b)纖維的細孔比表面積爲 $30\text{m}^2/\text{g}$ 以上。

【0019】又，本發明之吸附材料具有以下構成。亦即，

一種吸附材料，其係包含28vol%以上之纖維束形態的上述多孔質纖維而成。

【0020】本發明之淨化管柱具有以下構成。亦即，

一種淨化管柱，其中上述吸附材料係沿套管軸方向排列成筆直形狀，且於塑膠套管的兩端安裝有被處理液之入口埠、出口埠而成。

【0021】本發明之多孔質纖維較佳爲平均細孔半徑爲0.8nm以上90nm以下。

【0022】本發明之多孔質纖維較佳爲細孔比表面積爲

30 m²/g以上。

【0023】本發明之多孔質纖維較佳為以下式表示之內切圓佔有率為0.10以上。

【0024】內切圓佔有率=纖維橫截面之內切圓的面積/纖維橫截面積。

本發明之多孔質纖維較佳為多孔質纖維中之孔的直徑為25 μm以下，纖維之外表面附近區域的平均孔徑相對於纖維之中心部區域的平均孔徑的比率為0.50倍以上3.00倍以下。

【0025】本發明之多孔質纖維較佳為具有：包含連通孔之具有網狀結構的多孔部、與具有比該多孔部更緻密之結構的緻密層之纖維截面結構，且滿足以下(d)~(e)：

(d)多孔部與緻密層呈連續；

(e)緻密層係存在於比多孔部更靠纖維的外表面附近，從纖維最外表面至多孔部的距離T1為0.001 μm以上30 μm以下。

【0026】本發明之多孔質纖維較佳為將圓當量直徑(μm)設為T2時，T1、T2係滿足下式。

【0027】 $T1/T2 \leq 0.030$ 。

本發明之多孔質纖維較佳為實心纖維呈筆直形狀。

【0028】本發明之多孔質纖維較佳為圓當量直徑T2為10 μm以上1,000 μm以下。

【0029】本發明之多孔質纖維較佳為表面的開孔率為0.5%以上30%以下。

【0030】本發明之多孔質纖維較佳為細孔徑分布指數為1.0以上2.8以下。

【0031】本發明之多孔質纖維較佳為關於多孔部與緻密層的構成材料，此兩者係包含45vol%以上之兩者共通的材質。

【0032】本發明之多孔質纖維較佳為帶有負電荷。

【0033】本發明之多孔質纖維較佳為包含非晶性高分子材料。

【0034】本發明之多孔質纖維較佳為包含非晶性高分子，且在前述非晶性高分子中包含含有酯基之聚合物。

【0035】本發明之多孔質纖維較佳為使其表面接觸人類血液時所附著的血小板數為30個/ $(4.3 \times 10^3 \mu\text{m}^2)$ 以下。

【0036】本發明之吸附材料較佳為醫療用途。

【0037】本發明之吸附材料較佳為 β_2 -微球蛋白之纖維體積每單位的吸附量為0.005mg/cm³以上。

[發明之效果]

【0038】根據本發明，可提供一種可有效地吸附被處理液中之去除對象物質的多孔質纖維及內置有多孔質纖維的淨化管柱。

【圖式簡單說明】

【0039】

圖1為用以說明內切圓、外接圓的纖維截面圖。

圖2為表示截面之中心部區域、外表面附近區域的纖維截面照片。

圖3為供說明突起厚度 ω 的圖。

圖 4 爲用來製造突起數 2 之纖維之噴嘴的圖，係供說明噴嘴之各部位的圖。

圖 5 爲用來製造突起數 3 之纖維之噴嘴的圖，係供說明噴嘴之各部位的圖。

圖 6 爲用來製造突起數 2(橢圓形狀)之纖維之噴嘴的圖。

圖 7 爲用來製造突起數 2(L 字形狀)之纖維之噴嘴的圖。

圖 8 爲用來製造突起數 2(∧ 字形狀)之纖維之噴嘴的圖。

圖 9 爲用來製造突起數 3 之纖維之噴嘴的圖。

圖 10 爲用來製造突起數 4 之纖維之噴嘴的圖。

圖 11 爲用來製造突起數 5 之纖維之噴嘴的圖。

圖 12 爲用來製造突起數 6 之纖維之噴嘴的圖。

圖 13 爲測定管柱的吸附性能時的迴路圖。

【實施方式】

[實施發明之形態]

【0040】本發明之多孔質纖維係具有所稱實心纖維之不具有中空部的多孔質纖維之形狀・形態。若爲中空纖維時，縱然將中空纖維的外表面作成異形截面並僅使中空纖維外側接觸處理液，也無法有效活用中空纖維內側的表面積。又，朝中空纖維內側流通處理液時，無法獲得異形截面所產生的效果。雖亦有對中空纖維的內側・外側兩側流通處理液之手法，但不易使內側與外側的流量均等地分配，而容易產生液流不均。例如，流通作爲

被處理液的血液後，會進行使殘留於管柱的血液，使用生理食鹽水返回至體內的作業(亦有稱為「返血」)。尤其是當中空纖維內徑較小時，於返血之際有發生血液大量殘留於中空纖維內側之稱為殘血的現象之疑慮，因而不佳。

【0041】再者，亦可藉由使多根實心纖維之單纖維交纏而形成複絲，惟交纏之部分不易與被處理液接觸，極有可能無法將表面積有效活用於吸附，因而不佳。此外，此處所稱複絲，係指由多根單纖維所構成的纖維。所稱複絲，係包含由同一纖維所構成者、由不同種類之纖維所構成者此兩者。

【0042】本發明之多孔質纖維係具有異形截面形狀，藉此增大每單位體積的表面積之結果，可望提升吸附性能。多孔質纖維的異形截面形狀能以異形度表示。此處所稱異形度，係指觀察纖維截面時內切圓與外接圓之直徑的比，亦即藉由內切圓的直徑 D_i 與外接圓的直徑 D_o 的比 D_o/D_i 所表示的值。

【0043】於此，就異形截面而言可為保持線對稱性、點對稱性等對稱性之形狀，亦可為非對稱性。當判斷為異形截面大致保持線對稱性、點對稱性時，內切圓係指於纖維橫截面中與形成纖維輪廓之曲線內切的最大的圓；外接圓則指於纖維橫截面中與形成纖維輪廓之曲線外接的圓。於圖1中，係示出屬異形截面纖維之一例的具有Y形截面之纖維的外接圓、內切圓及直徑 D_o 、 D_i 。

【0044】另一方面，當判斷為異形截面為未完全保持

線對稱性、點對稱性的形狀時，係如下定義內切圓及外接圓。內切圓係定為與形成纖維輪廓之曲線以至少2點內切，僅存在於纖維的內部且在內切圓之圓周與形成纖維輪廓之曲線未交叉的範圍內具有可採用之最大半徑的圓。外接圓則定為在顯示纖維輪廓之曲線上以至少2點外接，僅存在於纖維橫截面的外部，在外接圓之圓周與纖維輪廓未交叉的範圍內具有可採用之最小半徑的圓。

【0045】當異形度未滿1.20時，纖維吸附去除對象物質的能力較為不足。這是因為，一般而言異形度愈低則每單位體積的表面積愈少，而導致吸附性能變差之故。異形度的下限較佳為1.50以上，更佳為1.80以上，再更佳為2.00以上。另一方面，異形度需設定一定的上限，於本發明中係設為8.50以下，較佳為6.50以下，更佳為4.00以下。當異形度超過8.50時，截面形狀較為細長，因纖維的強伸度降低而無法維持截面形狀，若具有如所稱突起之存在於纖維橫截面外周部的突起時，容易發生突起的彎折或突起的切斷等。又，紡絲穩定性會變差、或不易保持纖維形狀。再者，將以纖維形態進行成型前的紡絲原液使用氣體或液體迅速冷卻時，上述突起會妨礙風或液體的流動。其結果，有纖維形狀、或細孔・表面開孔部等微結構亦發生不均之疑慮。

【0046】作為具有突起之纖維的纖維截面形狀，例如，若為2個時可舉出橢圓、L字、人字等。若為3個時有Y字、T字等。若為4個時為十字；若為5個時則為星形等。就突起數的上限，較佳為12個以下，更佳為8個以下，再

更佳為6個以下，特佳為4個以下。突起的數量若為此較佳範圍，將紡絲原液使用氣體或液體迅速冷卻時，可將纖維凹凸部均勻地冷卻，不易發生結構不均。又，由於被處理液容易深入至突起間，而能夠提升吸附性能。

【0047】作為異形度之測定方法，係將作為測定對象之纖維的兩端，在賦予 0.1g/mm^2 之張力的狀態下固定，於隨機位置予以切斷。其後，將切斷面以光學顯微鏡Scala(股)製DIGITAL MICROSCOPE DG-2放大而拍攝照片。拍攝時，以同一倍率亦拍攝其縮尺。將該影像數位化後，使用Scala(股)之影像解析軟體「Micro Measure ver.1.04」測量纖維之橫截面的外接圓的直徑 D_o 、與內切圓的直徑 D_i 。然後根據下式求取各纖維的異形度。針對30處進行此測定，將值平均化並將小數點以下第3位四捨五入，以所得值設為異形度。

【0048】異形度 $=D_o/D_i$ 。

【0049】又，本發明中的多孔質纖維係於內部具有細孔。就內部細孔之平均細孔半徑的下限，較佳為 0.8nm 以上，更佳為 1.5nm 以上，特佳為 2.0nm 以上。另一方面，就其上限，較佳為 90nm 以下，更佳為 55nm 以下，特佳為 30nm 以下。平均細孔半徑若為上述較佳範圍，被吸附物質除了在纖維表面吸附外，亦深入至孔內，得以提升吸附效率。另一方面，由於其程度大到空隙部分會吸附被吸附物質，吸附效率不會變差。

【0050】又，本發明之多孔質纖維，為了吸附被吸附物質，藉由增大其細孔比表面積，可提升吸附性能。因

此，就本發明之多孔質纖維之細孔比表面積的下限而言為 $3\text{m}^2/\text{g}$ 以上。細孔比表面積未滿 $3\text{m}^2/\text{g}$ 時，吸附性能較為不足。細孔比表面積較佳為 $15\text{m}^2/\text{g}$ 以上，更佳為 $30\text{m}^2/\text{g}$ 以上，再更佳為 $60\text{m}^2/\text{g}$ 以上，特佳為 $170\text{m}^2/\text{g}$ 以上。另一方面，就細孔比表面積的上限，較佳為 $1,000\text{m}^2/\text{g}$ 以下，更佳為 $800\text{m}^2/\text{g}$ 以下，再更佳為 $650\text{m}^2/\text{g}$ 以下，特佳為 $500\text{m}^2/\text{g}$ 以下。若為上述較佳範圍，則機械強度不會不足。

【0051】多孔質纖維之平均細孔半徑、及細孔比表面積的測定係藉由使用差示掃描熱量分析儀(DSC)的差示掃描熱量(DSC)測定，量測細孔內的水之毛細管凝聚所產生的凝固點下降度來求得。測定方法係如非專利文獻1所記載。亦即，封入於奈米大小之細孔的冰的熔點係低於一般的主體冰(bulk ice)(熔點： 0°C)。利用此現象，由DSC曲線的熔點分布，藉由組合Laplace之算式與Gibbs-Duhem之算式，算出細孔半徑分布，可求得平均細孔半徑。

【0052】具體而言，熔點下降度 ΔT 係細孔半徑 R 愈小則愈大， ΔT 與 R 係以下式表示。於此， α 為屬溫度之函數的常數(nmK)，對於凍結過程為 $56.36\Delta T - 0.90$ ，對於熔化過程為 $33.30\Delta T - 0.32$ 。式中第1項 $\alpha/\Delta T$ 係表示可凍結之細孔內的水的直徑。第2項 β 則表示吸附於細孔表面之不會凍結的細孔水的厚度。

【0053】又，DSC曲線的形狀係反映出多孔質體的細孔分布曲線，可由DSC曲線(dq/dt)算出細孔分布曲線

(dV/dR)。進而，由下式求出細孔比表面積。

【0054】

$$\text{細孔比表面積} = \int \frac{Z}{R} \left(\frac{dV}{dR} \right) dR$$

【0055】於此， V ：累積細孔容積、 m ：多孔質體(實心纖維)的重量、 $\Delta H(T)$ ：於溫度 T 的熔化熱量、 $\rho(T)$ ：於溫度 T 之細孔水的密度、 Z ：細孔的形狀因子(圓筒2.0、球狀3.0)。

【0056】去除浸漬於水中之實心纖維試料的表面的附著水後，將數十根作成約5mm之長度者填裝於密閉秤盤加以秤量，進行DSC測定。試料經冷卻至 -55°C 後，以 $0.3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升溫速度進行加熱來進行測定。作為DSC裝置係使用TA Instruments公司製DSC Q100。

【0057】本發明之多孔質纖維可為纖維的截面為不均質的結構，亦可為均質的結構。尤其是，具有均質結構的纖維藉由在纖維的橫截面方向具有均質的多孔質結構，可進一步確保吸附面積，因而較佳。

【0058】惟，為減輕朝纖維中心部的擴散阻力，亦可具有如擴大纖維外周部的孔，並朝纖維中心部緩緩地使孔逐漸縮小的略階差結構。又，在如因經時性的積垢使纖維最表面的孔完全堵塞之條件等，透過具有所述階差結構，可減少連纖維內部的孔也被堵塞的風險。其結果，亦可抑制被吸附物質朝纖維中心部之擴散性變差的現象。所述均質的結構中，纖維之外表面附近區域的平均孔徑相對於纖維之中心部區域的平均孔徑(外表面附近

區域的平均孔徑/中心部區域的平均孔徑)的比率較佳為0.50倍以上3.00倍以下，更佳為0.75倍以上2.00倍以下，再更佳為0.85倍以上1.50倍以下。

【0059】又，常見於以非溶劑誘發型相分離法所製作的纖維等之具有微孔隙等的不均質的結構，由於會使每單位體積的表面積降低、或使纖維的物理性質劣化，因而不佳。此處所稱微孔隙，係指直徑超過 $25\mu\text{m}$ 之球形或卵形的孔。此處所稱直徑，當孔的形狀為球形以外的例如卵形等時，係指該孔的短徑。亦即，本發明之多孔質纖維較佳為多孔質纖維中的孔的直徑為 $25\mu\text{m}$ 以下。換言之，本發明之多孔質纖維較佳為實質上不含有直徑超過 $25\mu\text{m}$ 的孔。於本發明中，纖維有無微孔隙的判定方法如下。首先，將多孔質纖維沿纖維截面方向切斷而使橫截面露出，作為觀察試料。對此截面以光學顯微鏡Scala(股)製DIGITAL MICROSCOPE DG-2等進行拍攝，判定有無直徑超過 $25\mu\text{m}$ 的孔。橫截面的任意50處進行此操作，其中，當判定為於10處以上之橫截面具有直徑超過 $25\mu\text{m}$ 的孔時，則視為該纖維具有微孔隙。

【0060】其次，就本發明中的均質結構之判定方法加以說明。

首先，將多孔質纖維充分濡濕後浸漬於液態氮，使細孔內的水分以液態氮瞬間凍結。其後，迅速彎折纖維，在使纖維截面露出的狀態下，於 0.1torr 以下的真空乾燥機內去除經凍結的水分而得到乾燥試料。其後，藉由濺鍍，將鉑(Pt)或鉑-鈦(Pt-Pd)等的薄膜形成於試料表面

，作為觀察試料。以掃描型電子顯微鏡 (Hitachi High-Technologies(股)製 S-5500) 觀察該試料的截面。於此，任意選擇通過纖維截面的中心點 8 之半徑，如圖 2 所示，描繪通過將此半徑之線段分割成 5 等分之長度的點之同心圓 5 (圖 2)，以包含中心點的區域為中心部區域 6、以最靠近外周部的一側為外表面附近區域 7。求出中心部區域、外表面附近區域、存在於各者之孔的圓當量直徑，而得到區域的平均孔徑。於算出各區域的平均孔徑之際，係以掃描型電子顯微鏡 (5 萬倍) 對 $2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$ 之範圍任意選擇 20 處，對攝得之照片中包含孔全體者進行測定，算出平均孔徑。於孔徑的測定中，係在印刷有電子顯微鏡像者上疊合透明薄片，並使用黑筆等將孔部分塗黑。其後，藉由將透明薄片複印於白紙上，可明確地區分孔部分為黑色、非孔部分為白色，再以影像解析軟體求出孔徑。

【0061】又，多孔質纖維的細孔徑分布指數較佳為 1.0 以上 2.8 以下，就其上限係以更佳為 2.4 以下，再更佳為 1.9 以下為佳。這是因為，藉由使孔徑分布盡可能地呈均勻，可賦予被吸附物質的大小選擇性之故。

【0062】作為細孔徑分布指數的測定方法，係與平均細孔半徑同樣地藉由使用 DSC 的測定來求得，係以 2 次平均細孔半徑除以 1 次平均細孔半徑所得的值作為細孔徑分布指數。詳細的測定・算出方法係記載於非專利文獻 1。

【0063】再者，本發明所使用之多孔質纖維較佳具有

三維網目結構。此處所稱三維網目結構，係指控制孔形狀的指數 D_{xy} 之結構。

【0064】纖維軸方向之截面上的孔形狀之指數 $D_{xy} = (\text{纖維長度方向的孔徑}) / (\text{纖維橫截面方向的孔徑})$

就 D_{xy} 的下限，較佳為 0.2 以上，更佳為 0.4 以上，再更佳為 0.6 以上。就 D_{xy} 的上限，較佳為 6.0 以下，更佳為 4.0 以下，再更佳為 2.5 以下。以延伸開孔法等製作的纖維，由於在纖維長度方向具有特徵性的配向結構，一般而言會形成 D_{xy} 極高之結構，因而難謂較佳。

【0065】以下示出 D_{xy} 的測定方法。對聚苯乙烯等塑膠製板黏貼雙面膠，於其上固定測定對象之纖維。以單刃刀沿長度方向切削黏貼之纖維，使纖維的長度方向截面露出，將其以雙面膠黏貼於掃描型電子顯微鏡的試料台上。要是藉由切削而毀壞孔的話，則無法獲得正確的影像，故需注意。其後，藉由濺鍍，使鉑 (Pt) 或 Pt-Pd 等的薄膜形成於纖維表面而作為觀察試料。藉由場發射型掃描型電子顯微鏡 (Hitachi High-Technologies(股)製 S-5500)，以倍率 50,000 倍觀察此纖維長度方向截面，將任意選出之 10 點之影像載入電腦中。就載入之影像大小而言較佳為 640 像素 × 480 像素。由所得之 1 點之影像任意擷取 5 個孔，針對各孔求出纖維長度方向的孔徑、纖維軸方向的孔徑及兩者的比。對上述 10 點之影像進行此操作，針對共計 50 個孔求出上述比，算出其平均值，將小數點第 2 位四捨五入，以所得值設為 D_{xy} 。

【0066】本發明中的多孔質纖維的橫截面係呈現：於

橫截面的中心有包含連通孔之具有網狀結構的多孔部，且於纖維外周部附近存在有具有比該多孔部更緻密之結構的緻密層之形狀。該多孔部與該緻密層較佳為呈連續之結構。當多孔部與緻密層呈連續時，緻密層不易剝離，而無纖維的機械強度降低或產生微粒子等的疑慮。

【0067】於纖維的橫截面中，為使纖維的多孔部與緻密層形成連續之結構，較佳使其包含45vol%以上之通用於多孔部與緻密層此兩者的材質，更佳為85vol%以上，特佳為100vol%。又，使用溶劑作為多孔部與緻密層的紡絲原液時，較佳使用同一溶劑。

【0068】所稱本發明中的多孔部與緻密層之連續結構，係指以與前述之均質結構之判定方法同樣的手法觀察纖維的截面時，在多孔部與緻密層之間未看出間隙等的不連續變化之結構。

【0069】又，為使吸附性能更充分，重要的是控制存在於多孔質纖維的表面附近之緻密層的厚度。緻密層的厚度若較為適切，除纖維表面積的吸附外，被吸附物質亦可有效地擴散至纖維內部的細孔，而使吸附性能提升。

【0070】將從纖維最外表面至多孔部的距離設為緻密層厚度T1時，T1較佳為30 μm 以下，更佳為8.0 μm 以下，再更佳為3.0 μm 以下，特佳為1.6 μm 以下。又，不存在有緻密層時，亦即為內部的三維網目結構朝外部露出的纖維時，由於三維網目結構其力學上較脆弱，有可能因為施加來自外部之物理力而發生破損。其結果，亦有吸附

性能劣化、或因破損而產生的微粒子等向管柱外部流出之可能性。另一方面，由穩定地保持異形截面形狀之觀點，T1較佳為 $0.001\mu\text{m}$ 以上。又，如本發明般藉由將纖維的截面異形化，可使每單位截面積之緻密層的量，因此，即使T1為同等，與如異形度 D_o/D_i 小於1.20的圓形纖維相比仍可使強度提升。

【0071】為測定緻密層厚度T1，係使用以與前述之均質結構的判定時所製作之觀察試料同樣的手法得到的纖維截面。藉由掃描型電子顯微鏡 (Hitachi High-Technologies(股)製 S-5500)以30,000倍觀察纖維橫截面，並將影像載入電腦中。就載入之影像大小而言，宜為 $640\text{像素} \times 480\text{像素}$ 。其次，以SEM進行觀察，測定可於纖維截面確認之孔的孔徑。於此，當截面的孔閉塞時則重新製作試料。此外，孔的閉塞有時係由於在多孔質纖維之切斷處理時施加應力導致纖維變形所引起。將SEM影像截取於與多孔質纖維表面平行的方向為 $6\mu\text{m}$ 、於與多孔質纖維表面垂直的方向為任意長度的四方形，以影像處理軟體進行影像解析。與表面垂直的方向的長度，只要是納入緻密層的長度即可。以藉由二元化處理使構成纖維的結構體部分成為亮輝度、除此之外的部分成為暗輝度的方式來決定閾值，而得到亮輝度部分為白色、暗輝度部分為黑色的影像。由於影像內之對比的差較小，若無法區分結構體部分與除此之外的部分時，則於對比的範圍為相同程度的部分切開影像並分別進行二元化處理後，如原本般使其相連而回到一張影像。或者，

亦可將結構體部分以外塗黑來進行影像解析。影像有時會拍到比截面之最表層更深入的層，而於深度方向重疊觀察到孔，惟此時係以較淺的孔進行測定。當孔的一部分偏離測量對象之影像的範圍時，則排除此孔。測量於影像內顯示已知長度之比例尺的像素數，算出每1像素數的長度。測量孔的像素數，藉由將孔的像素數乘以每1像素數長度的平方，來求取孔面積。依下式，算出與孔面積等效之圓的直徑作為孔徑。將圓周率設為「3.14」時，孔徑10nm的孔面積為78.5(nm²)。

$$\text{【0072】孔徑} = (\text{孔面積} \div \text{圓周率})^{1/2} \times 2$$

特定出孔徑為10nm以上的孔，以不存在有該孔的層作為緻密層，以從孔徑10nm以上的孔至纖維表面的最短距離作為緻密層的厚度。亦即，由孔徑為10nm以上的孔當中擷取靠近纖維表面依序發現的5個點，各自相對於與纖維表面相接的平面拉出垂線，分別求出其垂線上的纖維表面與孔徑10nm以上之孔的距離。於10張影像進行同樣的測定，針對共計50點之測定數據的平均值將小數點第3位四捨五入，以其設為纖維表面附近緻密層的厚度。

【0073】就纖維表面附近緻密層厚度的控制方法而言，重要的是在紡絲乾式部之纖維表面的結構控制。為使具流動性之紡絲的原液結構固定(固化)，而形成纖維形狀，有時會使該原液與不良(非)溶劑接觸、或使其冷卻。乾式部係指紡絲原液由噴嘴排出後到與不良溶劑接觸前，或者藉由冷卻使結構完全固定前所空轉的部分。紡絲原液經結構固定時，原液的表面附近為能量較高的狀

態。因此，茲認為與不良溶劑或含於空氣中之水分接觸時會因聚合物等支持成分凝聚而形成纖維表面。因此，到紡絲原液接觸不良溶劑前，亦即在乾式部需某種程度決定多孔結構。具體而言，重要的是原液排出後到快速誘發相分離而與不良溶劑接觸前預先充分使孔結構成長・擴大、或於乾式部將纖維冷卻而使原液的黏度上升，藉由降低支持成分的移動性來抑制凝聚等。為了加以實現，重要的是取充分的乾式部之滯留時間。從而，滯留時間為0.05秒以上，較佳為0.20秒以上，更佳為0.40秒以上。滯留時間係由下式算出。

【0074】滯留時間(秒)=乾式長(m)/捲繞速度(m/秒)

又，藉由縮小表面緻密層厚度，亦可增大纖維表面的開孔面積。多孔質纖維的表面開孔率較佳為0.5%以上，更佳為1.5%以上，特佳為2.0%以上。開孔率愈高，處理液中的被吸附物質愈容易擴散至纖維內部的吸附位點，因而較佳。另一方面，就其上限，較佳為30%以下，更佳為16%以下，特佳為12%以下。開孔率上限為上述較佳範圍時，不會導致纖維強度的降低、或表面粗糙度的增大。又，在細孔內部產生的微粒子等也不會容易朝纖維外部流出。

【0075】就表面開孔率的測定方法而言，係藉由掃描型電子顯微鏡Hitachi High-Technologies(股)製S-5500以50,000倍觀察以與前述之均質結構的判定時所製作之觀察試料同樣的手法得到的纖維截面，並將影像載入電腦中。載入之影像大小宜為640像素×480像素。將SEM影像

於任意位置截取成 $6\mu\text{m} \times 6\mu\text{m}$ 的範圍，以影像處理軟體進行影像解析。以藉由二元化處理使結構體部分成為亮輝度、除此之外的部分成為暗輝度的方式來決定閾值，而得到亮輝度部分為白色、暗輝度部分為黑色的影像。由於影像內之對比的差較小，若無法區分結構體部分與除此之外的部分時，則於對比的範圍為相同程度的部分切開影像並分別進行二元化處理後，如原本般使其相連而回到一張影像。或者，亦可將結構體部分以外塗黑來進行影像解析。對於影像含有雜訊，連續之像素數為5個以下的暗輝度部分，由於無法區分雜訊與孔，因此結構體係視為亮輝度部分。就消除雜訊的方法而言，於測量像素數時係排除連續之像素數為5以下的暗輝度部分。或者，亦可將雜訊部分塗白。測量暗輝度部分的像素數，算出相對於解析影像之總像素數的百分率而作為開孔率。於30張影像進行相同測定，算出平均值。

【0076】於本發明中，由於可藉由予以異形化而如前述般增大纖維每單位截面積的緻密層厚度，纖維的拉伸斷裂強度優良。透過具有充分的拉伸斷裂強度，纖維可彈性變形，於長期保存時等使纖維對所述應力亦產生彈性變形，而容易維持物性。因此，就纖維的拉伸斷裂強度而言，較佳為 560gf/mm^2 以上，更佳為 900gf/mm^2 以上，特佳為 $1,400\text{gf/mm}^2$ 以上。

【0077】拉伸斷裂強度係指使用 Tensilon 型萬能試驗器，例如 RTM-100(ORIENTEC(股))等所測得的值。具體而言，係使1根多孔質纖維以纖維的長度為5cm的方式夾

持於試驗機的夾頭部，於此狀態下以 50mm/min 的速度進行伸長，測定纖維斷裂時的負載(gf)。進行此測定10次，將其平均值除以纖維的截面積所得的值(gf/mm²)作為本發明中所稱的拉伸斷裂強度。

【0078】再者，在對絲線連續地進行紡絲上，拉伸斷裂伸度甚為重要。於紡絲時藉由驅動輥使纖維行進時，即使在因輥間的速度差等使纖維被拉長的情況下，透過纖維具有充分的伸度，可防止斷絲。因此，就拉伸斷裂伸度而言，較佳為10%以上，更佳為15%以上，再更佳為20%以上，特佳為25%以上。

【0079】拉伸斷裂伸度亦為使用 Tensilon 型萬能試驗器所測得的值。具體而言，係使1根多孔質纖維以纖維的長度為50mm的方式夾持於試驗機的夾頭部，於此狀態下以50mm/min的速度進行伸長，測定纖維斷裂時的伸長率(%)。進行此測定10次，將伸長率的平均值作為本發明中所稱的拉伸斷裂伸度(%)。

【0080】又，就異形截面纖維而言有拉伸斷裂伸度降低的傾向。這是因為，纖維若藉由拉伸使其細化時則截面積會縮小，最終達到無法耐受延伸的截面積而發生斷裂；但就異形截面纖維而言，與具有同等的橫截面積之圓形纖維相比，較快到達於細化時發生斷裂前的截面積。因此，就異形截面纖維而言，與纖維橫截面內切之最大的圓的面積，即內切圓的面積甚為重要，此內切圓部為拉伸時的主要支持區域。因此，以下式表示之內切圓佔有率係愈大愈佳。

【0081】內切圓佔有率=內切圓的面積/纖維截面積

就內切圓佔有率的下限而言為0.10以上，更佳為0.20以上，再更佳為0.30以上，特佳為0.50以上。

【0082】將纖維橫截面的圓當量直徑設為T2時，就T2的上限，較佳為1,000 μm 以下，更佳為800 μm 以下，特佳為280 μm 以下。T2的上限若為上述較佳範圍，排出之纖維的冷卻效率良好，容易保持纖維的形狀且可保有按原設計的異形度，經過充分的冷卻後浸入含有不良溶劑的凝固浴。從而，表面附近的聚合物等支持材不易凝聚・析出，表面附近的緻密層厚度不易增大，而無導致表面開孔率的降低之虞。

【0083】另一方面，就T2的下限，較佳為10 μm 以上，更佳為30 μm 以上，特佳為50 μm 以上。T2的下限若為上述較佳範圍，製造過程中可保有纖維的強度，紡絲穩定性・生產性優良，而無所得纖維脆化之虞。又，每單位表面積的體積為適度，吸附位點不會容易地飽和。

【0084】就上述T2的測定方法而言，將作為測定對象之纖維的兩端，在施加0.01~0.10g/mm²之張力的狀態下固定並切斷。其後，將切斷面以光學顯微鏡放大並拍攝照片。此時以同一倍率亦拍攝縮尺。將該影像數位化後，使用Scala(股)之影像解析軟體「Micro Measure ver.1.04」描繪纖維截面的外周部而算出截面積S，根據下式算出各個孔徑的圓當量直徑。算出30點之測定值得平均，將小數點以下第1位四捨五入。

【0085】纖維橫截面的圓當量直徑 $T2=2 \times (S/\pi)^{1/2}$

就 $T1/T2$ 的上限，較佳為 0.030 以下，更佳為 0.020 以下，特佳為 0.010 以下。 $T1/T2$ 的上限若為上述較佳範圍，作為吸附位點的多孔部不會相對減少，吸附位點不易飽和，而無纖維的吸附孔率降低之虞。

【0086】就本發明中的多孔質纖維之構成材料而言，不特別限定，但從成形加工的難易度或成本等觀點來看，較佳使用有機物，可使用聚甲基丙烯酸甲酯（下稱 PMMA）、聚丙烯腈（下稱 PAN）、聚砜、聚醚砜、聚芳基醚砜、聚丙烯、聚苯乙烯、聚碳酸酯、聚乳酸、聚對苯二甲酸乙二酯、纖維素、纖維素三乙酸酯、乙烯-乙醇共聚物、聚己內醯胺等。其中，從成形加工性或成本觀點來看，較佳使用非晶性高分子。又，較佳包含具有為某種程度的疏水性且可吸附蛋白質等之特性的材質，可舉出例如 PMMA、PAN 等。尤為 PMMA 係於厚度方向具有均勻結構的纖維之代表例，為了容易獲得為均質結構且孔徑分布呈尖銳的結構可適用之。又，含有酯基之聚合物其生物相容性優良，容易藉由控制末端基而顯現機能，因而較佳。尤其是 PMMA 為非晶性高分子，由於透明性亦高，也較容易觀察纖維的內部狀態，容易評估積垢等被處理液的灌流狀態而較佳。

【0087】又，多孔質纖維亦可帶有負電荷。有報導藉由材質的至少一部分包含帶有負電荷的官能基，親水性增加，有達到微分散（亦即形成有多數微細的孔）的傾向。作為帶有負電荷的官能基，可舉出具有磺酸基、羧基、磷酸基、亞磷酸基、酯基、亞硫酸基、次亞硫酸基、

硫醚基、酚基、羥基矽基等取代基之材質。其中較佳為選自磺酸基、羧基、酯基的至少1種。作為具磺酸基者，可舉出乙烯磺酸、丙烯醯基磺酸、甲基丙烯醯基磺酸對苯乙烯磺酸、3-甲基丙烯醯氧丙磺酸、3-丙烯醯氧丙磺酸、2-丙烯醯胺-2-甲基丙磺酸及此等之鈉鹽、鉀鹽、銨鹽、吡啶鹽、喹啉鹽、四甲基銨鹽等。就負電荷量而言，較佳為經乾燥之纖維每1g為5 μ eq以上30 μ eq以下者。負電荷量可使用例如滴定法來測定。

【0088】再者，以利用帶電來提升被吸附物質的吸附性・選擇性為目的，亦可對多孔質纖維的表面進行改質。改質係指將陰離子性或陽離子性的親水性高分子固定於表面。就改質方法而言不特別限定，例如，藉由在使多孔質纖維與含有高分子的水溶液接觸的狀態下照射放射線，可獲得親水性高分子經固定於表面的改質纖維。使用淨化管柱作為醫療儀器等用途時，藉由照射放射線亦可同時兼滅菌用。作為陰離子性的親水性高分子之實例，可舉出硫酸葡聚糖、聚乙烯硫酸等；作為陽離子性的親水性高分子則可舉出聚伸烷基亞胺等。

【0089】將本發明中的多孔質纖維作為醫療用途使其與血液成分等接觸而使用時，較佳的是纖維係生物相容性優良。所稱「生物相容性優良」，更具體而言，使人類血液接觸纖維表面時所附著的血小板數係愈少愈佳。這是因為，透過血小板附著於纖維，血小板會活化，釋放出血小板活化因子等而引起發炎反應之故。本發明中的多孔質纖維，藉由選擇生物相容性優良之材質作為其

構成材料，可確保某種程度的生物相容性。此處所稱「生物相容性優良之材質」，可舉出PMMA、PAN、聚砒、聚醚砒、聚芳基醚砒、纖維素三乙酸酯、乙烯-乙烯醇共聚物等。然而，縱為此等材質之纖維，若化學組成發生變化則生物相容性仍容易劣化。尤其是，本發明之多孔質纖維，由於為異形截面，與圓形絲線相比以形狀而言血小板更容易附著，故需注意。就其理由，詳細的機構雖仍不明，惟例如以橢圓形狀之絲線而言，與圓形絲線相比係有更多平緩的面；而若為L字形狀之絲線時則可舉出具有凹部等，於此種形狀的部位血液容易滯留而預測血小板容易附著。

【0090】作為引起纖維的化學組成變化之因子，主因為長期保存時、或藉由滅菌操作等所產生的自由基。自由基由於反應性較高，一生成便會迅速在與其他的原子或分子之間發生氧化還原反應而引起化學變化。因此，為了維持材質的生物相容性，重要的是極力抑制自由基的產生。有效地抑制自由基的產生之手法，係預先使纖維與抗氧化劑接觸。

【0091】抗氧化劑有考量其安全性之必要，而要求毒性低、分子量低等。抗氧化劑係指具有容易對其他分子供予電子之性質的分子，而當聚合物藉由放射線引起自由基反應時，則為具有抑制此反應之性質者。作為一般的抗氧化劑，可舉出例如維生素C等的水溶性維生素類、多酚類、醇類、糖類、亞硫酸氫鈉、焦亞硫酸鈉、二硫亞磺酸鈉等。又，基於在醫療現場的洗淨效率或安全性

，抗氧化劑較佳以水溶液使其接觸纖維。其中，尤其是醇因為少量即有其效果且毒性亦較低而較佳。

【0092】抗氧化劑較佳先使其接觸血液接觸面。作為抗氧化劑，使用例如醇水溶液時，為了顯現本發明之效果，醇濃度較佳為0.02重量%以上，又較佳為小於10.0重量%，更佳為0.20重量%以下。醇濃度若為上述較佳範圍，濃度屬適切且作為抗氧化劑之效果較充分；另一方面，為必需量以上，填充液中的分解物也不會增加。

【0093】抗氧化劑對纖維的賦予，可於進行紡絲之際以線上(on-line)方式使其通過包含抗氧化劑的浸浴等，亦能以離線(off-line)方式賦予抗氧化劑等。又，也可於填充於管柱後摻混於管柱內的填充液等。尤其是在滅菌操作時容易產生自由基，係以在抗氧化劑的存在下進行為佳。

【0094】於本發明中，生物相容性可根據「使其接觸人類血液時所附著的血小板數」來評定。其測定方法如下。將纖維以生理食鹽水洗淨。抽取健康正常成人的血液後，立即以100U/mL的方式添加作為抗凝固劑的肝素鈉注射液(AY Pharmaceuticals(股)製)。使前述血液於抽血後30分鐘以內接觸纖維，於37℃使其振盪2小時。其後，將纖維以生理食鹽水洗淨，以2.5容積%戊二醛(Nacalai Tesque(股)製)生理食鹽水溶液進行血液成分的固定，接著以蒸餾水加以洗淨。在電子顯微鏡用試料台上黏貼前述纖維，於常溫0.1torr以下進行10小時減壓乾燥。其後，藉由濺鍍，使鉑/鈀之薄膜形成於中空絲膜表面而作為

試料，對中空絲膜內表面藉由場發射型掃描型電子顯微鏡(Hitachi High-Technologies(股)製S-800)，以倍率1,500倍觀察試料的表面，計數1視野中($4.3 \times 10^3 \mu\text{m}^2$)的附著血小板數。針對纖維表面50處測定此數值，以其平均值作為使其接觸人類血液時所附著的血小板數。

【0095】上述使其接觸人類血液時所附著的血小板數較佳為30個/($4.3 \times 10^3 \mu\text{m}^2$)以下，更佳為20個/($4.3 \times 10^3 \mu\text{m}^2$)以下，再更佳為15個/($4.3 \times 10^3 \mu\text{m}^2$)以下，特佳為9個/($4.3 \times 10^3 \mu\text{m}^2$)以下。

【0096】進行纖維的滅菌操作時，較佳使用放射線滅菌、蒸氣滅菌、EOG滅菌等。其中由殘留毒性較少及較簡便而言，係常用放射線滅菌法。作為使用之放射線，係使用 α 射線、 β 射線、 γ 射線、X射線、紫外線、電子束等。其中由殘留毒性較少及較簡便而言，較佳使用 γ 射線或電子束。放射線的照射劑量較低時，滅菌效果較低；另一方面，照射劑量較高時，會引起含有親水性基之聚合物或膜材質等的分解，而有血液相容性劣化的可能性。因此，照射劑量較佳為15kGy以上，較佳為100kGy以下。

【0097】於本發明之多孔質纖維的製造中，紡絲原液的黏度對多孔質纖維的製作為重要者。就原液黏度的下限而言為10泊(poise)以上，更佳為90泊以上，再更佳為400泊以上，特佳為800泊以上。原液黏度的下限若為上述較佳範圍，原液的流動性為適度且容易維持目標形狀。另一方面，就在紡絲噴嘴部之溫度下的原液黏度的上

限而言為100,000泊以下，更佳為50,000泊以下。原液黏度的上限若為上述較佳範圍，原液排出時的壓力損失不會增大，可維持排出的穩定性，而且容易達到原液的混合。

【0098】黏度的測定係依據JIS Z 8803：2011，在設定為紡絲溫度的恆溫槽內以落球法來測定。具體而言，係藉由將內徑40mm的黏度管充滿紡絲原液，朝原液中投下直徑2mm的鋼球(材質為SUS316)，測定落下50mm所需的時間來求得。測定時的溫度係設為92℃。

【0099】為製造本發明之多孔質纖維，除紡絲原液組成、乾式部的設計以外，控制紡絲噴嘴的排出口形狀亦為重要者。尤其是本發明中的多孔質纖維其異形度極大。亦即，如圖4～圖12所示，紡絲噴嘴排出口的形狀較佳具有中心圓部12、狹縫部13、前端圓部15。又，係以分別適切地設計中心圓徑D、狹縫部寬度W、狹縫部長度L、前端圓徑d為佳。如此採用較佳形狀之噴嘴，由於噴嘴排出口的截面積為適度，在乾式部的通風不會過大，不易發生如所稱拉伸共振之纖維徑或異形度不均，而容易進行紡絲。

【0100】狹縫部在決定異形度上為重要者，藉由增大此L除以W的值 L/W ，可提升異形度。因此，就 L/W 的下限，較佳為1.9以上，更佳為2.8以上，再更佳為5.5以上，特佳為9.5以上。另一方面，就 L/W 的上限而言為50以下，特佳為20以下。 L/W 的上限若為上述較佳範圍，纖維的突起形狀不會變得過於細長，紡絲穩定，不易發生

突起於單絲內的黏連。

【0101】前端圓徑 d ，在作成異形截面形狀上較佳為一定以上的大小，又，藉由變更 d ，可控制突起的寬度。亦即，隨著 d 的增大，可使突起寬度 ω 、纖維橫截面之內切圓的直徑 D_i 的比率之突起形狀指數 ω/D_i 增大。就 d 的上限而言為 1.0mm 以下，更佳為 0.6mm 以下。 d 的上限若為上述較佳範圍，突起寬度 ω 或突起形狀指數 ω/D_i 不會過大，而不會發生前端部的肥大，也不會引起在乾式部冷卻不足所致之截面形狀的變形(突起於單一纖維內之黏連)。

【0102】就 W 的下限而言為 0.005mm 以上，更佳為 0.010mm 以上。 W 的下限若為上述較佳範圍，在噴嘴部的壓力損失不會增大，而不易受到巴魯斯效應的影響。另一方面，就 W 的上限而言為 1.00mm 以下，更佳為 0.50mm 以下，再更佳為 0.25mm 以下。 W 的上限若為上述較佳範圍，由於排出部的截面積恰到好處，在乾式部的通風不會過大，不易發生如所稱拉伸共振之纖維徑或異形度不均，而容易進行紡絲。

【0103】中心圓 12 可不存在，惟在控制異形截面纖維的截面形狀上亦可配置之。

【0104】就冷卻風速度的下限而言為 0.5m/s 以上，更佳為 0.8m/s 以上，再更佳為 1.5m/s 以上。冷卻風速度的下限若為上述較佳範圍，則容易固定纖維形狀，而不易導致絲徑或形狀的參差不齊。就冷卻風速度的上限而言為 20.0m/s 以下，更佳為 15.0m/s 以下，再更佳為 11.0m/s 以下。冷卻風速度的上限若為上述較佳範圍，則不易發生

截面形狀的變形，例如單一纖維截面之突起彼此的單絲內黏連。

【0105】作為本發明中的多孔質纖維之用途係有各式各樣，無關乎氣相、液相而可舉出各種流體之過濾器、隔熱材、吸音材、衝擊緩衝材、細胞培養用基材、再生醫療用載體等。尤其是在醫療用途中，係適用於由血液或血漿、體液中去除病因蛋白質、細菌、病毒、內毒素、糖鏈、自身抗體、免疫複合體、游離輕鏈、鉀、膽紅素、膽汁酸、肌酸酐、磷化合物、藥物等。作為病因蛋白質，可舉出細胞激素、 β_2 -微球蛋白(β_2 -MG)、低密度脂蛋白、超低密度脂蛋白、脂蛋白元等。此外，在水處理用途中使用時亦適用於腐植質、金屬腐蝕物等的去除。

【0106】除被吸附物質的去除以外，藉由預先使藥物等保持於多孔質纖維的細孔，亦可賦予緩釋藥物等的機能。舉例來說，作為醫療機器使用時，藉由預先保持抗凝固劑可提高抗血栓性、或作為細胞培養用基材使用時，藉由保持成長因子等可對培養進行控制。

【0107】此外，藉由使本多孔質纖維具有突起，可去除具有吞噬作用的細胞。藉此，藉由從例如發炎性疾病患者的血中積極地去除具有吞噬作用的白血球，可抑制發炎。此機制尚未確定，但可推測係透過細胞將突起部分辨識為異物，彼等可發揮原本所具有的吞噬作用所致。

【0108】作為用以獲得本發明中的纖維之紡絲方法，

可為熔融紡絲、溶液紡絲任一種，在溶液紡絲中，藉由從使支持成分以溶劑均勻地溶解的狀態迅速地僅去除溶劑，容易獲得具有較均勻之結構的多孔質纖維，因而較佳。因此，就紡絲原液而言，較佳包含樹脂等的支持成分與可將其溶解的良溶劑。亦可摻混微粒子等的第3成分作為造孔材或分散材，但有洗淨效率變差、或隨使用條件而異需藉由後交聯予以固定化等的可能性。

【0109】就纖維每單位體積的吸附性能而言，當被吸附物質為 β_2 -MG時，較佳為 $0.005\text{mg}/\text{cm}^3$ 以上，更佳為 $0.014\text{mg}/\text{cm}^3$ 以上，再更佳為 $0.020\text{mg}/\text{cm}^3$ 以上，特佳為 $0.031\text{mg}/\text{cm}^3$ 以上。多孔質纖維每單位體積的吸附性能若為上述較佳範圍，填充於管柱等時會顯示良好的吸附性能。無需使為確保吸附性能而填充的纖維數過多，由此便不易導致管柱體積的增大，可抑制成本、或達到良好的操作處理性。尤其是以血液為被處理液時，向體外的血液輸出量不會增大而無引起血壓下降等危急的副作用之虞。

【0110】纖維的吸附性能能以屬長期透析合併症之透析澱粉樣變性病(dialysis amyloidosis)的原因蛋白質的 β_2 -MG為吸附對象，以批次方式容易地測定。吸附性能的測定方法如下。首先，對添加有乙二胺四乙酸二鈉的牛血液，予以調整成血容比為 $30\pm 3\%$ 、總蛋白量為 $6.5\pm 0.5\text{g}/\text{dL}$ 。此外，使用抽血後5日以內的牛血漿。其次，添加成 β_2 -MG濃度為 $1\text{mg}/\text{L}$ 並加以攪拌。進而，將多孔質纖維切成長度 8cm 的絲束，以纖維的體積為 0.0905cm^3

的方式裝入例如 Greiner 公司製 15mL 的離心管，向其加入上述牛血漿 12mL，使用 Seesaw Shaker 等，例如 TAITEC 公司製 Wave-SI，設定為刻度 38、角度最大(以 1.7 秒進行 1 往返)，於室溫 (20 ~ 25℃) 攪拌 1h。為了測定攪拌前的 β_2 -MG 濃度 C_1 (mg/mL)、與攪拌後的 β_2 -MG 濃度 C_2 (mg/mL)，而各自取樣 1mL，並於 -20℃ 以下的冷凍庫中保存。以乳膠凝聚法測定 β_2 -MG 濃度，由下式算出纖維每單位體積的吸附量、纖維每單位表面積的吸附量。

$$\text{【0111】纖維每單位體積的吸附量 (mg/cm}^3\text{)} = (C_1 - C_2) \times 12 / 0.0905$$

$$\text{纖維每單位表面積的吸附量 (}\mu\text{g/cm}^2\text{)} = (C_1 - C_2) \times 12 / (\text{纖維的總表面積 cm}^2\text{)} \times 1,000$$

本發明中的多孔質纖維可藉由內置於具有處理液之入口埠與出口埠的套管而作成淨化管柱使用。作為套管的形狀，可舉出兩端敞開，例如四角筒體、六角筒體等的角筒體或圓筒體，其中較佳為圓筒體，特佳為截面為正圓狀的筒體。這是因為，藉由套管不具有角，可抑制血液在角部的滯留。又，藉由使兩端敞開，處理液液流不易變得雜亂而能夠將壓力損失壓低至最低限度。又，套管較佳為以塑膠或金屬等構成的器具。若為塑膠時，係使用例如機械強度、熱穩定性優良的熱塑性樹脂。作為此類熱塑性樹脂的具體例，可舉出聚碳酸酯系樹脂、纖維素系樹脂、聚酯系樹脂、聚芳酯系樹脂、聚醯亞胺系樹脂、環聚砜樹脂、聚醚砜樹脂、聚烯烴系樹脂、聚苯乙烯樹脂、聚乙烯醇樹脂、及此等之混合物。此等當

中以套管所要求的成形性、放射線耐性觀點而言，較佳為聚丙烯、聚苯乙烯、聚碳酸酯及該等之衍生物。這是因為，尤其是聚苯乙烯、聚碳酸酯等透明性優良的樹脂，在例如血液等的灌流時可確認內部的狀況，對於確保安全性係較佳，而耐放射線性優良的樹脂則是在滅菌時照射放射性的情況下較為適合。樹脂係藉由使用模具之射出成形、或將材質進行切削加工所製作。其中從成本或成型性、重量、血液相容性等觀點來看，較適宜使用塑膠。

【0112】作為密封淨化管柱的端部之方法，亦有配置篩網的方法、或以樹脂固定並設置貫通間壁且連通套管內外的貫通孔之手法。於此，貫通孔係指貫通於間壁部之多孔質纖維長度方向的開口部。亦即，係存在於間壁部並貫通該間壁部，且連通套管之內部與外部的孔。其中，配置篩網之方法，與配置間壁之手法相比步驟較容易，而且液體朝管柱內的分散性亦高，因而更佳。又，以進一步提高管柱內之被處理液的分散性為目的，亦可賦予在篩網的一部分壓力損失更大的篩網、或如稱為擋板或者整流板之控制液流的板材等。

【0113】淨化管柱的套管長為1cm以上500cm以下，更佳為3cm以上50cm以下。淨化管柱的套管長若為上述較佳範圍，多孔質纖維向管柱內的插入性良好，實際用作淨化管柱時容易操作處理。另一方面，形成例如間壁部時等不會不適，填充於管柱時操作處理性亦良好。於此，套管長係指設置間壁或安裝蓋部前筒狀套管之軸方向

的長度。

【0114】就內置於管柱時之纖維的形狀而言較佳為筆直形狀，較佳與管柱套管的長度方向平行地插入筆直形狀的纖維。筆直形狀的多孔質纖維，由於容易確保被處理液的流路，而容易在管柱內均等地分配被處理液。又，可抑制流路阻力，對於被處理液中溶質的附著等所致之壓力損失的增大亦屬有利。因此，以高黏性的血液為被處理液時，也能夠壓低在套管內凝固等的風險。亦可將多孔質纖維加工成編物、織物、不織布等、或除塵至小於5mm。惟，於加工或切碎之際，由於會對纖維施加較大的張力或應力，而產生無法提高纖維之空孔率等限制。再者，由於將纖維加工，步驟數增加，成本亦增大。又，當被處理液含有大量的溶質且黏性較高時，容易導致在管柱內的壓力上升等。

【0115】就插入於管柱內之筆直形狀的纖維的根數而言，較佳為約1,000根～500,000根左右。

【0116】於本發明中，就纖維對套管之填充率的上限而言，較佳為70%以下，更佳為65%，特佳為62%以下。就填充率的下限而言為30%以上，更佳為45%以上，特佳為52%以上。填充率若為上述較佳範圍，對套管的插入性良好，另一方面，套管內的纖維不易分布不均，管柱內之被處理液液流不易發生不均。

【0117】填充率係指由套管的截面積與長度所計算之套管體積(V_c)與由纖維截面積及套管長、纖維根數所計算之纖維體積(V_f)的比率，係如下求得。

【0118】 V_c = 套管主體部的截面積 $\times$ 套管長

V_f = 纖維截面積 $\times$ 纖維根數 $\times$ 套管長

填充率 = $V_f / V_c \times 100(\%)$

此外，對於套管主體部的截面積，當套管有錐面時，係取套管中央的截面積。

【0119】此處所稱 V_c 係不包含不含纖維之構件，例如針對如稱為集管、集管蓋之作爲被處理液的出入口埠之構件的體積。又，對於 V_f ，使用用來防止在套管內纖維彼此密接的間隔纖維等時，亦包含其體積。

【0120】纖維的有效長度係指由套管長減去間壁之長度的長度，而就纖維的有效長度的上限而言，基於纖維彎曲、或填充於管柱時壓力損失增大等觀點，較佳爲 5,000mm 以下，更佳爲 500mm 以下，特佳爲 210mm 以下。就纖維的有效長度的下限而言，較佳爲 5mm 以上，更佳爲 20mm 以上，特佳爲 30mm 以上。纖維的有效長度的下限若爲上述較佳範圍，爲使纖維的長度一致而切除從管柱彈出之多餘的纖維時等廢棄之纖維的量不會過度增加，可維持高生產性，容易操作處理纖維束。就纖維的有效長度的測定方法而言，若爲施加有捲曲等的捲縮之纖維時，係在將纖維兩端伸直之筆直形狀的狀態下測定纖維長度。具體而言，係將由管柱取出的一片纖維以膠帶等固定，垂直地下垂，並對另一片賦予纖維每單位截面積 (mm^2) 5g 左右的配重，迅速測定纖維呈直線狀時的全長。針對在管柱等內任意選出的 30 根纖維進行此測定，以 mm 單位算出 30 根的平均值，將小數點以下第 1 位四捨五

入。

【0121】又，作為纖維束使用時，基於提高纖維每單位體積的表面積之觀點，較佳在束內含有更多的本發明中的多孔質纖維，惟亦可與圓形截面絲等組合。就纖維束內的本發明之多孔質纖維的比例，為28vol%以上，更佳為36vol%以上，再更佳為45vol%以上，特佳為60%以上。如此所得之纖維束可適用於作為具有高吸附性能的吸附材料。

【0122】本發明中的纖維束，以防止多孔質纖維彼此因靜電等相斥而導致交纏消失、或防止單絲間的密接為目的，亦能以薄膜或網、篩網、不織布等捲覆纖維束、或對1根或者多根纖維將如稱為包覆絲之加工絲捲繞成螺旋狀等。此外，捲繞有此種包覆絲的纖維不包含於如上述之複絲。

【0123】又，在將管柱作為醫療機器使用時，從1次的處理量或操作的簡便性等觀點來看，較佳為組裝於體外循環迴路，以線上方式進行吸附去除的手法。此時，可單獨使用本發明之淨化管柱，亦可於透析時等與人工腎臟串聯連結使用。透過採用此種手法，可與透析同時去除僅有人工腎臟時無法充分去除的物質。尤其是，可透過使用本發明之淨化管柱吸附去除僅有人工腎臟時不易去除的大分子量物質而補足人工腎臟的機能。

【0124】又，在與人工腎臟同時使用時，於迴路內，可連接於人工腎臟前側，亦可連接於人工腎臟後側。就連接於人工腎臟前側之優點，由於不易受到人工腎臟對

透析所產生的影響，而容易發揮淨化管柱原本的性能。另外就連接於人工腎臟後側之優點，由於係對在人工腎臟進行過除水後的血液實施處理，溶質濃度較高，可望增加吸附去除效率。

【0125】調製將聚合物溶於溶劑的紡絲原液。此時，原液聚合物濃度(去除原液中的溶劑後之物質的濃度)愈低，愈可增大纖維的細孔徑，因此，藉由適宜設定原液聚合物濃度，可控制細孔徑・細孔量。此外，透過使用具有帶負電荷之基的聚合物亦可控制細孔徑・細孔量。基於所述觀點，本發明中較佳之原液聚合物濃度為30重量%以下，更佳為27重量%以下，再更佳為24重量%以下。又，作為帶負電荷之基，使用例如具有甲基丙烯醯基磺酸對苯乙烯磺酸的聚合物時，存在於全部聚合物中之具有甲基丙烯醯基磺酸對苯乙烯磺酸之聚合物的比例較佳為10mol%以下。纖維可藉由例如使用具有如圖7(D=0.20mm、W=0.10mm、L=1.0mm、d=0.25mm)所示之異形截面的排出口之噴嘴，使原液通過一定距離的乾式空中部分後，朝包含水等的不良溶劑或者非溶劑的凝固浴排出而得。於乾式部之纖維的滯留時間的下限係如上述，而且，排出之纖維的溫度在乾式部降低而凝膠化或凝固等迅速結構固定化時，可於乾式部分吹送冷風來促進凝膠化。又，詳細的機制仍不確定，而藉由提高冷風速度來提升冷卻效率，可擴大纖維表面的開孔率或纖維外周部附近的孔徑。

【0126】由噴嘴排出之紡絲原液係以凝固浴凝固。凝

固浴係通常包含與水或醇等的凝固劑、或構成紡絲原液之溶劑的混合物。通常係大多使用水。又，藉由控制凝固浴的溫度，可改變細孔徑。由於細孔徑可能因紡絲原液的種類等而受到影響，凝固浴的溫度亦適宜選擇。一般而言，藉由提高凝固浴溫度，可提高細孔徑。此機序雖未正確地闡明，惟可推測可能係藉由從原液的去溶劑與凝固收縮的競爭反應，於高溫浴去溶劑較迅速，纖維內部收縮前經凝固固定之故。例如，纖維包含PMMA時的凝固浴溫度較佳為90℃以下，更佳為75℃以下，特佳為65℃以下。凝固浴溫度的上限若為上述較佳範圍，細孔徑不會變得過大，因此細孔比表面積不會降低，強伸度不會下降，非特異性吸附也不會增大。就凝固浴溫度的下限，較佳為5℃以上，更佳為20℃以上。凝固浴溫度的下限若為上述較佳範圍，孔徑不會過度縮小，被吸附物質容易擴散至細孔內部。

【0127】其次，為了去除附著於凝固之纖維的溶劑而將纖維洗淨。將纖維洗淨的手段不特別限定，較佳使用使纖維通過張設有多層的水之液浴(稱水洗浴)中的方法。水洗浴中的水的溫度，只要配合構成纖維之聚合物的性質來決定即可。例如為含有PMMA的纖維時，係採用30～50℃。

【0128】又，為了在水洗浴後保持細孔的孔徑，亦可加入對纖維賦予保濕成分之步驟。此處所稱保濕成分，係指可保持纖維的濕度之成分、或、可於空氣中防止纖維的濕度降低之成分。作為保濕成分的代表例係有甘油

或其水溶液等。

【0129】水洗或賦予保濕成分結束後，為提高高收縮性纖維的尺寸穩定性，亦可使其通過充滿經加熱之保濕成分的水溶液的浴(稱熱處理浴)之步驟。熱處理浴係充滿經加熱之保濕成分的水溶液，藉由纖維通過此熱處理浴，受到熱作用而收縮，於後續步驟中不易收縮，可穩定纖維結構。此時的熱處理溫度係隨纖維材質而異，若為包含PMMA的纖維時，較佳為50℃以上，更佳為80℃以上。又，設定為較佳為95℃以下，更佳為87℃以下之溫度。

[實施例]

【0130】以下就本發明之多孔質纖維及內置有其之淨化管柱以具體例加以說明。

【0131】實施例1

[多孔質纖維的製作]

將31.7質量份之質量平均分子量為40萬的間規PMMA(下稱syn-PMMA)、31.7質量份之質量平均分子量為140萬的syn-PMMA、16.7質量份之質量平均分子量為50萬的等規PMMA(下稱iso-PMMA)、包含1.5mol%之對苯乙烯磺酸鈉之分子量30萬的PMMA共聚物20質量份與376質量份的二甲基亞砷混合，於110℃攪拌8小時而調製成紡絲原液。所得紡絲原液於92℃的黏度為1,880泊。將所得紡絲原液，從保溫於92℃之呈圖6所示形狀且具有表1所示尺寸之排出口的噴嘴，以1.1g/min的速度朝空氣中排出，使空中部分行進380mm後，導向凝固浴，使其通

過浴內而得到實心纖維。凝固浴係使用水，水溫(凝固浴溫度)為 43°C 。將各纖維用水清洗後，導入包含含有70重量%之作為保濕劑的甘油之水溶液的浴槽後，使其通過溫度調成 84°C 的熱處理浴內而去除多餘的甘油後，以 16m/min 加以捲繞。

【0132】針對所得纖維，就纖維截面的異形度 D_o/D_i 、突起寬度 ω 、突起形狀指數 ω/D_i 、內切圓佔有率、圓當量直徑 T_2 、平均細孔半徑、細孔徑分布指數、孔形狀之指數、表面開孔率、表面附近緻密層厚度 T_1 、拉伸斷裂強度、拉伸斷裂伸度、每單位表面積・每單位體積的吸附性能之各測定，以前述手法進行測定。將結果示於表1、2。

【0133】實施例2

除使用呈圖7所示形狀，且具有表1所示尺寸之排出口的噴嘴以外，係以與實施例1同樣的條件製作纖維。將結果示於表1、2。

【0134】實施例3

除使用呈圖8所示形狀，且具有表1所示尺寸之排出口的噴嘴以外，係以與實施例1同樣的條件製作纖維。將結果示於表1、2。

【0135】實施例4

除使用呈圖9所示形狀，且具有表1所示尺寸之排出口的噴嘴以外，係以與實施例1同樣的條件製作纖維。將結果示於表1、2。

【0136】實施例5

除使用呈圖 10 所示形狀，且具有表 1 所示尺寸之排出口的噴嘴以外，係以與實施例 1 同樣的條件製作纖維。將結果示於表 1、2。

【0137】實施例 6

除使用呈圖 11 所示形狀，且具有表 1 所示尺寸之排出口的噴嘴以外，係以與實施例 1 同樣的條件製作纖維。將結果示於表 1、2。

【0138】實施例 7

除使用呈圖 12 所示形狀，且具有表 1 所示尺寸之排出口的噴嘴以外，係以與實施例 1 同樣的條件製作纖維。將結果示於表 1、2。

【0139】比較例 1

除使用具有 $\phi 0.3$ 之圓形排出口的噴嘴以外係以與實施例 1 同樣的條件製作具有圓形截面的纖維。將結果示於表 1、2。

【0140】[表 1]

	噴嘴形狀・尺寸						排出量	乾式部 滯留時間	冷卻風 速度	凝固浴 溫度	捲繞 速度	突起數 (突起形狀)	異形度 Do/Di	突起寬度 ω	突起形狀 指數 ω/Di	內切圓 佔有率
	噴嘴形狀 (圖編號)	D (mm)	W (mm)	L (mm)	L/W	d (mm)										
實施例 1	圖 6	0.11	0.09	0.9	10.0	0.11	1.1	1.425	2.5	43	16	2	2.40	90	0.90	0.66
實施例 2	圖 7	0.11	0.09	0.9	10.0	0.11	1.1	1.425	2.5	43	16	2 (L 字形狀)	2.31	89	0.90	0.63
實施例 3	圖 8	0.11	0.09	0.9	10.0	0.11	1.1	1.425	2.5	43	16	2 (圖 8 之形狀)	2.33	89	0.88	0.64
實施例 4	圖 9	0.20	0.10	1.0	10.0	0.25	1.1	1.425	2.5	43	16	3 (Y 字形狀)	2.36	48	0.54	0.59
實施例 5	圖 10	0.20	0.10	1.0	10.0	0.25	1.1	1.425	2.5	43	16	4 (十字形狀)	2.13	36	0.43	0.51
實施例 6	圖 11	0.20	0.10	1.0	10.0	0.25	1.1	1.425	2.5	43	16	5 (星形狀)	1.51	32	0.39	0.45
實施例 7	圖 12	0.20	0.10	1.0	10.0	0.25	1.1	1.425	2.5	43	16	6 (* 形狀)	1.53	28	0.36	0.40
比較例 1	$\phi 0.3$ 圓形	-	-	-	-	-	1.1	1.425	2.5	43	16	無 (圓形狀)	1.00	-	-	1.00

【0141】[表 2]

	絲截面的 圓當量直徑 T2	平均細孔 半徑	細孔徑 分布指數	細孔比 表面積	孔形狀 之指數 (Dxy)	表面 開孔率	表面附近 緻密層厚度 T1	T1/T2	外表面附近區域相對於 中心部區域之平均孔徑的比率	β ₂ -MG 吸附量		拉伸斷 裂強度	拉伸斷 裂伸度
										每單位 表面積	每單位 體積		
										μg/cm ²	mg/cm ³	gf/mm ²	%
實施例 1	μm 140	nm 6.5	- 1.17	m ² /g (≥250)	- 1.1	% 3.7	μm 0.93	- 0.0066	- 1.12	0.099	0.033	1611	59
實施例 2	140	6.7	1.19	(≥250)	1.1	3.7	0.93	0.0066	1.02	0.099	0.033	1520	55
實施例 3	140	6.4	1.18	(≥250)	1.1	3.6	0.90	0.0064	1.08	0.097	0.032	1536	56
實施例 4	140	6.6	1.19	311	1.0	3.8	0.71	0.0051	1.12	0.095	0.038	2003	49
實施例 5	140	6.3	1.16	(≥250)	1.0	3.8	0.76	0.0054	1.09	0.102	0.046	2111	45
實施例 6	140	6.5	1.18	(≥250)	1.1	3.6	0.79	0.0056	1.11	0.105	0.051	2029	40
實施例 7	140	6.5	1.17	(≥250)	1.2	3.5	0.81	0.0058	1.09	0.099	0.048	1999	34
比較例 1	140	6.7	1.17	(≥250)	1.0	3.7	0.72	0.0051	1.10	0.096	0.027	1387	115

【0142】實施例 1～7 爲變更突起數即纖維截面形狀之異形截面絲的結果。異形度均爲 1.20 以上而每單位體積的表面積較大，每單位體積的吸附性能較高。又，比較例 1 爲異形度小於 1.20 之所謂圓形纖維的結果。就圓形纖維，由於每單位體積的表面積爲最小，可知每單位體積的吸附量有其界限。又，拉伸斷裂強度亦低於實施例 1～7。茲認爲此係因每單位截面面積的緻密層較少之故。

【0143】實施例 8～13、比較例 2

除使用呈圖 6 所示形狀，且具有表 3 所示尺寸之排出口的噴嘴以外，係以與實施例 1 同樣的條件製作纖維。將結果示於表 3、4。

【0144】[表 3]

	噴嘴形狀・尺寸						排出量	乾式部 滯留時間	冷卻風 速度	凝固浴 溫度	捲繞 速度	突起數 (突起形狀)	異形度 Do/Di	突起寬度 ω	突起形狀 指數 ω /Di	內切圓 佔有率
	噴嘴形狀 (圖編號)	D (mm)	W (mm)	L (mm)	L/W	d (mm)										
實施例 8	圖 6	0.11	0.09	0.3	3.3	0.11	1.1	1.425	2.5	43	16	2 (橢圓形狀)	1.23	119	0.85	0.86
實施例 9	圖 6	0.11	0.09	0.5	5.6	0.11	1.1	1.425	2.5	43	16	2 (橢圓形狀)	1.46	113	0.87	0.82
實施例 10	圖 6	0.11	0.09	0.7	7.8	0.11	1.1	1.425	2.5	43	16	2 (橢圓形狀)	2.00	97	0.88	0.74
實施例 1	圖 6	0.11	0.09	0.9	10.0	0.11	1.1	1.425	2.5	43	16	2 (橢圓形狀)	2.40	90	0.90	0.66
實施例 11	圖 6	0.11	0.09	1.4	15.6	0.11	1.1	1.425	2.5	43	16	2 (橢圓形狀)	3.75	71	0.89	0.44
實施例 12	圖 6	0.11	0.09	2.2	24.4	0.11	1.1	1.425	2.5	43	16	2 (橢圓形狀)	6.67	54	0.90	0.25
實施例 13	圖 6	0.11	0.09	3.0	33.3	0.11	1.1	1.425	2.5	43	16	2 (橢圓形狀)	8.18	50	0.91	0.21
比較例 2	圖 6	0.11	0.09	4.0	44.4	0.11	1.1	1.425	2.5	43	16	2 (橢圓形狀)	9.60	46	0.92	0.16

【0145】[表 4]

	絲截面的 圓當量直徑 T2	平均細孔 半徑	細孔徑 分布指數	細孔比 表面積	孔形狀 之指數 (Dxy)	表面 開孔率	表面附近 緻密層厚度 T1	T1/T2	外表面附近區域相對於 中心部區域之平均孔徑的比率	β ₂ -MG 吸附量		拉伸斷 裂強度	拉伸斷 裂伸度
										每單位 表面積	每單位 體積		
										μg/cm ²	mg/cm ³	gf/mm ²	%
實施例 8	140	6.6	1.18	(≥250)	1.0	3.9	1.09	0.0078	1.10	0.093	0.027	1442	93
實施例 9	140	6.5	1.17	(≥250)	1.1	3.9	0.96	0.0068	1.01	0.098	0.029	1475	81
實施例 10	140	6.7	1.20	(≥250)	1.2	4.2	0.80	0.0057	1.04	0.101	0.032	1553	68
實施例 11	140	6.5	1.19	(≥250)	1.1	3.7	0.93	0.0066	1.08	0.099	0.033	1611	59
實施例 12	140	6.5	1.18	(≥250)	1.2	3.3	1.01	0.0072	1.08	0.096	0.036	1807	38
實施例 13	140	6.3	1.17	(≥250)	1.1	3.2	1.10	0.0079	1.10	0.095	0.044	2229	18
比較例 2	140	6.7	1.20	(≥250)	1.1	3.1	1.29	0.0092	1.13	0.085	0.044	2449	12
	140	6.6	1.19	(≥250)	1.2	2.1	2.00	0.0143	1.05	0.056	0.031	2655	7

【0146】實施例 8～13 為變更異形度的實驗；由表 3、4 可知，隨著異形度的增大每單位體積的吸附性能提升，但有極大點，一旦達到一定以上的異形度，吸附性能便轉而減少。如比較例 2 般異形度為 9.60 而過高時，由於每單位表面積的性能變差，而每單位體積的性能大幅劣化。就其原因，茲認為係表面開孔率降低所致。具體而言，係推定係因突起變長，致紡絲時的冷卻發生不均勻，隨場所而異形成了未充分吹到冷風的部位之故。又，隨著異形度增大，內切圓佔有率降低，從而拉伸斷裂伸度下降，在比較例 2 之條件下於紡絲中頻繁發生斷絲。因此，異形度較佳為 8.50 以下。

【0147】實施例 14～18

除使用呈圖 10 所示形狀，且具有表 5 所示尺寸之排出口的噴嘴，並調成表 5 所示凝固浴溫度以外，係以與實施例 1 同樣的條件製作纖維。將結果示於表 5、6。

【0148】[表 5]

	噴嘴形狀・尺寸						排出量	乾式部 滯留時間	冷卻風 速度	凝固浴 溫度	捲繞 速度	突起數 (突起形狀)	異形度 Do/Di	突起寬度 ω	突起形狀 指數 ω/Di	內切圓 佔有率
	噴嘴形狀 (圖編號)	D (mm)	W (mm)	L (mm)	L/W	d (mm)										
實施例 14	圖 10	0.20	0.10	1.0	10.0	0.25	1.1	1.425	2.5	85	16	⁴ (十字形狀)	1.83	48	0.43	0.55
實施例 15	圖 10	0.20	0.10	1.0	10.0	0.25	1.1	1.425	2.5	60	16	⁴ (十字形狀)	1.95	43	0.43	0.53
實施例 5	圖 10	0.20	0.10	1.0	10.0	0.25	1.1	1.425	2.5	43	16	⁴ (十字形狀)	2.13	36	0.43	0.51
實施例 16	圖 10	0.20	0.10	1.0	10.0	0.25	1.1	1.425	2.5	30	16	⁴ (十字形狀)	2.25	34	0.43	0.49
實施例 17	圖 10	0.20	0.10	1.0	10.0	0.25	1.1	1.425	2.5	20	16	⁴ (十字形狀)	2.29	33	0.43	0.49
實施例 18	圖 10	0.20	0.10	1.0	10.0	0.25	1.1	1.425	2.5	10	16	⁴ (十字形狀)	2.83	28	0.43	0.44

【0149】[表 6]

	絲截面的 圓當量直徑 T2	平均細 孔半徑	細孔徑 分布指數	細孔比 表面積	孔形狀 之指數 (Dxy)	表面 開孔率	表面附近 緻密層厚度 T1	T1/T2	外表面附近區域相對於 中心部區域之平均孔徑的比率	β ₂ -MG 吸附量		拉伸斷 裂強度	拉伸斷 裂伸度
										每單位 表面積	每單位 體積		
	μm	nm	-	m ² /g	-	%	μm	-	-	μg/cm ²	mg/cm ³	gf/mm ²	%
實施例 14	150	11.4	1.97	127	1.0	3.7	0.81	0.0054	1.09	0.089	0.034	1988	50
實施例 15	150	8.9	1.36	226	1.1	3.7	0.79	0.0053	1.00	0.099	0.038	2044	48
實施例 5	140	6.7	1.19	307	1.0	3.8	0.76	0.0054	1.07	0.102	0.046	2111	45
實施例 16	132	5.1	1.17	354	1.1	3.8	0.78	0.0059	1.11	0.101	0.050	2167	43
實施例 17	123	3.2	1.08	429	1.0	3.6	0.75	0.0061	1.04	0.100	0.054	2203	42
實施例 18	109	0.8	1.05	505	1.1	3.5	0.75	0.0069	1.09	0.059	0.041	2295	41

【0150】就實施例 5、14～18 為變更凝固浴的溫度，並變更平均細孔半徑、細孔徑分布指數、細孔比表面積的結果。可知隨著細孔比表面積的增大，吸附性能亦提升。惟，另一方面，就平均細孔半徑為 0.8nm 的實施例 18，每單位表面積、每單位體積的吸附量略微降低。茲認為此係因相對於 β_2 -MG 的大小，細孔徑過小所致。此外，雖未測定實施例 1～3、5～13、19、20 的細孔比表面積，但由於凝固浴均為 43℃，故可預測為 250m²/g 以上。

【0151】實施例 19

[管柱的製作]

將實施例 5 中所得之纖維紮束，以纖維的填充率為 53% 的方式以筆直形狀內置於內徑 56mm、軸方向長度 58mm 的聚碳酸酯製圓筒狀套管內。其次對此管柱的兩側端面之被處理液的流出入口安裝切成直徑與套管內徑相等之孔徑圓當量直徑 84 μ m、開口率 36% 的聚丙烯製篩網過濾器。最後，於套管端部安裝具有被處理液之流入口、流出口之稱為集管的蓋部。

【0152】[管柱的吸附性能測定]

作為管柱的吸附性能評定，係測定 β_2 -MG 的廓清率。 β_2 -MG 已知為屬長期透析合併症之透析澱粉樣變性病的原因蛋白質。

【0153】由添加有乙二胺四乙酸二鈉的牛血液，藉由離心分離得到血漿。對該血漿，調整成血容比為 30 $\pm$ 3%、總蛋白量為 6.5 $\pm$ 0.5g/dL。此外，牛血漿係使用抽血後 5 日以內者。其次，添加成牛血漿 β_2 -MG 濃度為 1mg/L 並加

以攪拌。針對所述牛血漿，將其2L分爲循環用、1.5L分爲廓清率測定用。

【0154】迴路係如圖13裝設。將迴路之中載入被處理液的口部作爲Bi、淨化管柱通液後的液體出口部作爲Bo。

【0155】將Bi置入裝有上述調整之牛血漿2L(37℃)的循環用燒杯內，將流速設爲200mL/min而啓動泵，廢棄由Bo排出之液體90秒的量後，立即將Bo裝入循環用燒杯內而形成循環狀態。

進行循環1小時後停止泵。

【0156】其次，將Bi置入上述調整之廓清率測定用的牛血漿內，並將Bo置入廢棄用燒杯內。流速係取200mL/min，啓動泵後經過2分鐘之後，由廓清率測定用的牛血漿(37℃)採取10mL的試樣，作爲Bi液。自開始起經過4分30秒後，採取10mL之由Bo流通的試樣，作爲Bo液。此等試樣係於-20℃以下的冷凍庫保存。

【0157】由各液之 β_2 -MG的濃度，根據下述I式算出廓清率。由於有隨牛血液的批次不同而測定值也不同的情形，因此實施例、比較例係全部使用同一批的牛血漿。

$$\text{【0158】 } C_o(\text{mL/min}) = (CBi - CBo) \times Q_B / CBi \quad (I)$$

I式中， $C_o = \beta_2$ -MG廓清率(mL/min)、 $CBi = Bi$ 液中的 β_2 -MG濃度、 $CBo = Bo$ 液中的 β_2 -MG濃度、 $Q_B = Bi$ 泵流量(mL/min)。將結果示於表7。

【0159】實施例20

除使用實施例11中所得之纖維以外，係以與實施例

19同樣的方法填充於管柱，進行管柱的吸附性能測定。
將結果示於表7。

【0160】比較例3

除使用比較例1中所得之纖維以外，係以與實施例19同樣的方法填充於管柱，進行管柱的吸附性能測定。將結果示於表7。

【0161】[表7]

	管柱吸附性能
	mL/min
實施例19	68
實施例20	57
比較例3	49

【0162】由實施例19、20、比較例3之管柱的吸附性能測定結果可知，藉由將纖維異形截面化，纖維每單位體積的表面積增加，吸附性能提升。

【0163】實施例21

以與實施例19同樣的方法製作管柱。管柱係以RO水10L洗淨後，填充包含1,000ppm之作為抗氧化劑的乙醇的水溶液，照射輻射劑量25kGy的γ射線。其後，將管柱支解而取出纖維，評定附著血小板數。將結果示於表8。

【0164】[使其接觸人類血液時所附著的血小板數的測定]

抽取健康正常成人的血液後，立即以100U/mL的方式添加作為抗凝固劑的肝素鈉注射液(AY Pharmaceuticals(股)製)。使前述血液於抽血後30分鐘以內接觸將管柱支解而取出的纖維，於37℃使其振盪2小時。其後，將纖維以生理食鹽水洗淨，以2.5容積%戊二醛

(Nacalai Tesque(股)製)生理食鹽水溶液進行血液成分的固定，接著以蒸餾水加以洗淨。在電子顯微鏡用試料台上黏貼前述纖維，於常溫0.1torr以下進行10小時減壓乾燥。其後，藉由濺鍍，使鉑/鈀之薄膜形成於中空絲膜表面而作為試料，對中空絲膜內表面藉由場發射型掃描型電子顯微鏡(Hitachi High-Technologies(股)製S-800)，以倍率1,500倍觀察試料的表面，計數1視野中($4.3 \times 10^3 \mu\text{m}^2$)的附著血小板數。針對纖維表面50處測定此數值，求出其平均值。

實施例 22

除填充包含500ppm之作為抗氧化劑的乙醇的水溶液以外，係以與實施例21同樣的方法得到管柱，並評定附著血小板數。將結果示於表8。

實施例 23

除填充包含200ppm之作為抗氧化劑的乙醇的水溶液以外，係以與實施例21同樣的方法得到管柱，並評定附著血小板數。將結果示於表8。

【0165】實施例 24

除填充包含100ppm之作為抗氧化劑的乙醇的水溶液以外，係以與實施例21同樣的方法得到管柱，並評定附著血小板數。將結果示於表8。

【0166】實施例 25

除填充包含1,000ppm之作為抗氧化劑的丁醇的水溶液以外，係以與實施例21同樣的方法得到管柱，並評定附著血小板數。將結果示於表8。

【0167】實施例 26

除填充包含 1,000ppm 之作為抗氧化劑的己醇的水溶液以外，係以與實施例 21 同樣的方法得到管柱，並評定附著血小板數。將結果示於表 8。

【0168】實施例 27

除填充包含 1,000ppm 之作為抗氧化劑的庚醇的水溶液以外，係以與實施例 21 同樣的方法得到管柱，並評定附著血小板數。將結果示於表 8。

【0169】實施例 28

除使用實施例 2 中所得之纖維以外，係以與實施例 19 同樣的方法填充於管柱，並以 RO 水 10L 加以洗淨後，填充包含 1,000ppm 之作為抗氧化劑的乙醇的水溶液，照射輻射劑量 25kGy 的 γ 射線。其後，將管柱支解而取出纖維，評定附著血小板數。將結果示於表 8。

比較例 4

以與比較例 3 同樣的方法製作管柱。管柱係以與 RO 水 10L 洗淨後，照射輻射劑量 25kGy 的 γ 射線。其後，將管柱支解而取出纖維，評定附著血小板數。將結果示於表 8。

比較例 5

以與實施例 19 同樣的方法製作管柱。管柱係以與 RO 水 10L 洗淨後，照射輻射劑量 25kGy 的 γ 射線。其後，將管柱支解而取出纖維，評定附著血小板數。將結果示於表 8。

【0170】 [表 8]

	血小板附著數
	個/(4.3×10 ³ μm ²)
實施例 21	3
實施例 22	7
實施例 23	14
實施例 24	21
實施例 25	3
實施例 26	3
實施例 27	3
實施例 28	7
比較例 4	19
比較例 5	32

【0171】 由比較例 4、5 可知，與圓形狀的絲線相比，橢圓形狀的絲線其血小板附著數較多。由實施例 21～27 的結果可知，縱為橢圓形狀的絲線，藉由在抗氧化劑的存在下照射 γ 射線也會大幅降低血小板附著數。又，由實施例 21、28 的結果可知，與橢圓狀的絲線相比，L 字狀的絲線其血小板附著數稍多。這是因為，若為 L 字形狀時，血小板容易附著於凹部之故。

[產業上之可利用性]

【0172】 作為本發明中的多孔質纖維之用途係有各式各樣，與氣相、液相無關可舉出各種流體之過濾器、隔熱材、吸音材、衝擊緩衝材、細胞培養用基材、再生醫療用載體等。尤其是在醫療用途中，係適用於由血液或血漿、體液中去除病因蛋白質等。

【符號說明】

【0173】

1 外接圓

- 2 內切圓
- 3 外接圓的直徑 D_o
- 4 內切圓的直徑 D_i
- 5 通過將半徑之線段分割成 5 等分之長度的點之同心圓
- 6 中心部區域
- 7 外表面附近區域
- 8 內切圓的中心
- 9 突起的前端部
- 10 連結內切圓的中心與突起的前端部之直線與內切圓相交的點
- 11 突起寬度 ω
- 12 中心圓部
- 13 狹縫部寬度 W
- 14 狹縫部長度 L
- 1 前端圓部
- 16 淨化管柱
- 17 泵
- 18 37°C 熱水浴
- 19 廢棄用燒杯
- 20 循環用血漿
- 21 廓清率測定用血漿

申請專利範圍

- 1.一種多孔質纖維，其為實心的異形截面形狀，且滿足以下(a)~(b)：

(a)於該實心纖維的橫截面中，將內切圓的直徑設為 D_i 、外接圓的直徑設為 D_o 時，異形度 D_o/D_i 為1.20~8.50；

(b)纖維的細孔比表面積為 $3\text{m}^2/\text{g}$ 以上。

- 2.如請求項1之多孔質纖維，其中平均細孔半徑為0.8nm以上90nm以下。

- 3.如請求項1或2之多孔質纖維，其中細孔比表面積為 $30\text{m}^2/\text{g}$ 以上。

- 4.如請求項1至3中任一項之多孔質纖維，其中以下式表示之內切圓佔有率為0.10以上；

內切圓佔有率=纖維橫截面之內切圓的面積/纖維橫截面積。

- 5.如請求項1至4中任一項之多孔質纖維，其中多孔質纖維中之孔的直徑為 $25\mu\text{m}$ 以下，纖維之外表面附近區域的平均孔徑相對於纖維之中心部區域的平均孔徑之比率為0.50倍以上3.00倍以下。

- 6.如請求項1至5中任一項之多孔質纖維，其為具有：包含連通孔之具有網狀結構的多孔部、與具有比該多孔部更緻密之結構的緻密層之纖維截面結構，且滿足以下(d)~(e)：

(d)多孔部與緻密層呈連續；

(e)緻密層係存在於比多孔部更靠纖維的外表面附

近，從纖維最外表面至多孔部的距離 $T1$ 為 $0.001\mu\text{m}$ 以上 $30\mu\text{m}$ 以下。

7.如請求項 1 至 6 中任一項之多孔質纖維，其中將圓當量直徑 (μm) 設為 $T2$ 時， $T1$ 、 $T2$ 係滿足下式：

$$T1/T2 \leq 0.030。$$

8.如請求項 1 至 7 中任一項之多孔質纖維，其中實心纖維係呈筆直形狀。

9.如請求項 1 至 8 中任一項之多孔質纖維，其中圓當量直徑 $T2$ 為 $10\mu\text{m}$ 以上 $1,000\mu\text{m}$ 以下。

10.如請求項 1 至 9 中任一項之多孔質纖維，其中表面的開孔率為 0.5% 以上 30% 以下。

11.如請求項 1 至 10 中任一項之多孔質纖維，其中細孔徑分布指數為 1.0 以上 2.8 以下。

12.如請求項 6 至 11 中任一項之多孔質纖維，其中關於多孔部與緻密層的構成材料，兩者係包含 $45\text{vol}\%$ 以上之兩者共通的材質。

13.如請求項 1 至 12 中任一項之多孔質纖維，其帶有負電荷。

14.如請求項 1 至 13 中任一項之多孔質纖維，其包含非晶性高分子材料。

15.如請求項 1 至 14 中任一項之多孔質纖維，其包含非晶性高分子，且在前述非晶性高分子中包含含有酯基之聚合物。

16.如請求項 1 至 15 中任一項之多孔質纖維，其中使其表面接觸人類血液時所附著的血小板數為 30 個

$/(4.3 \times 10^3 \mu\text{m}^2)$ 以下。

- 17.一種吸附材料，其係包含28vol%以上之纖維束形態的如請求項1至16中任一項之多孔質纖維而成。
- 18.如請求項17之吸附材料，其為醫療用途。
- 19.如請求項18之吸附材料，其中 β_2 -微球蛋白之纖維體積每單位的吸附量為 $0.005\text{mg}/\text{cm}^3$ 以上。
- 20.一種淨化管柱，其中如請求項16至19中任一項之吸附材料係沿塑膠套管的軸方向排列成筆直形狀，且於前述塑膠套管的兩端安裝有被處理液之入口埠、及出口埠而成。

圖式

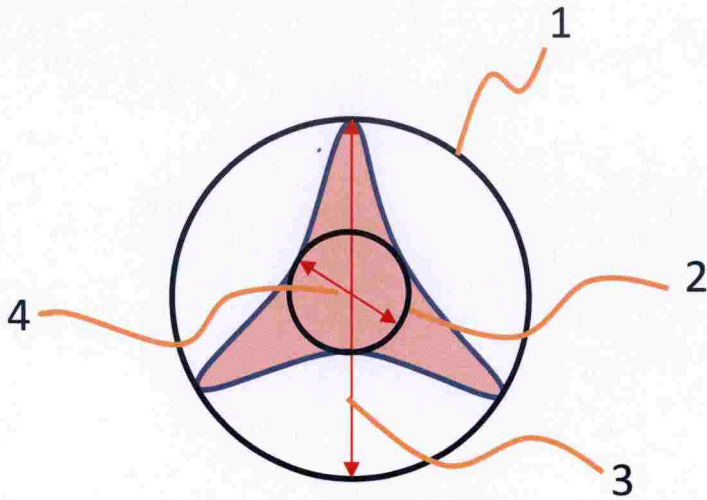


圖1

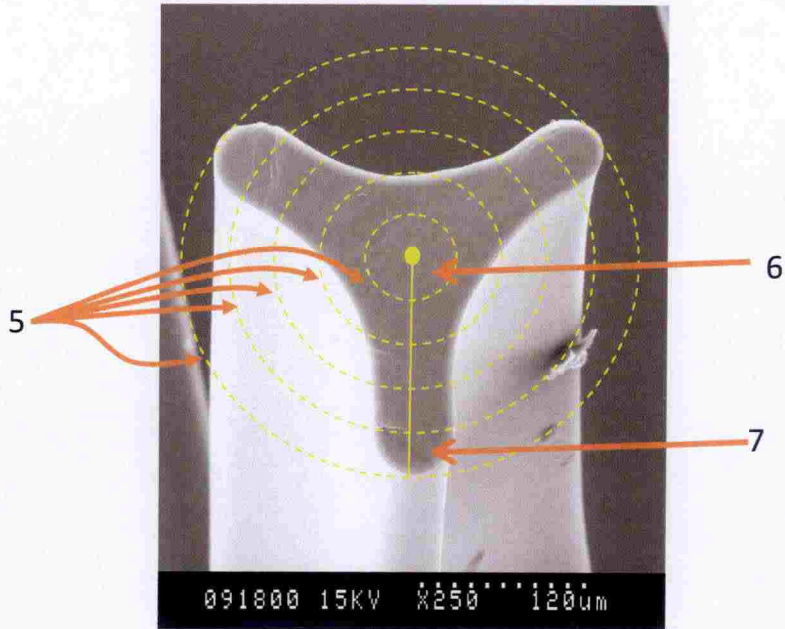


圖2

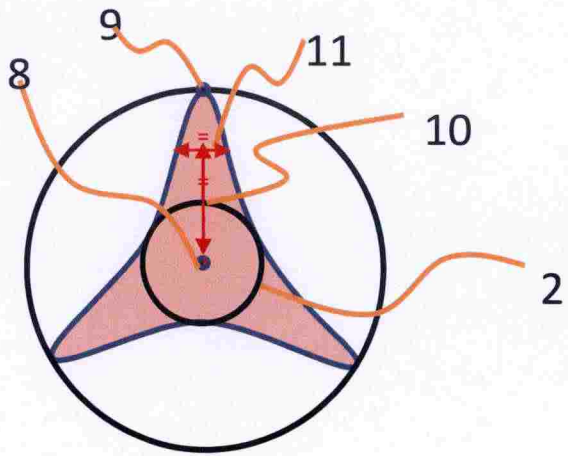


圖3

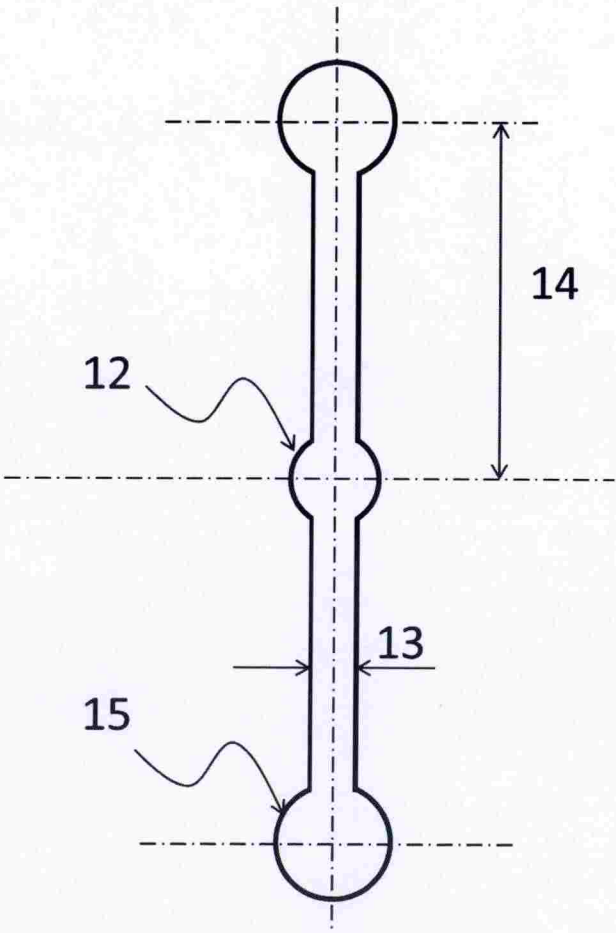


圖4

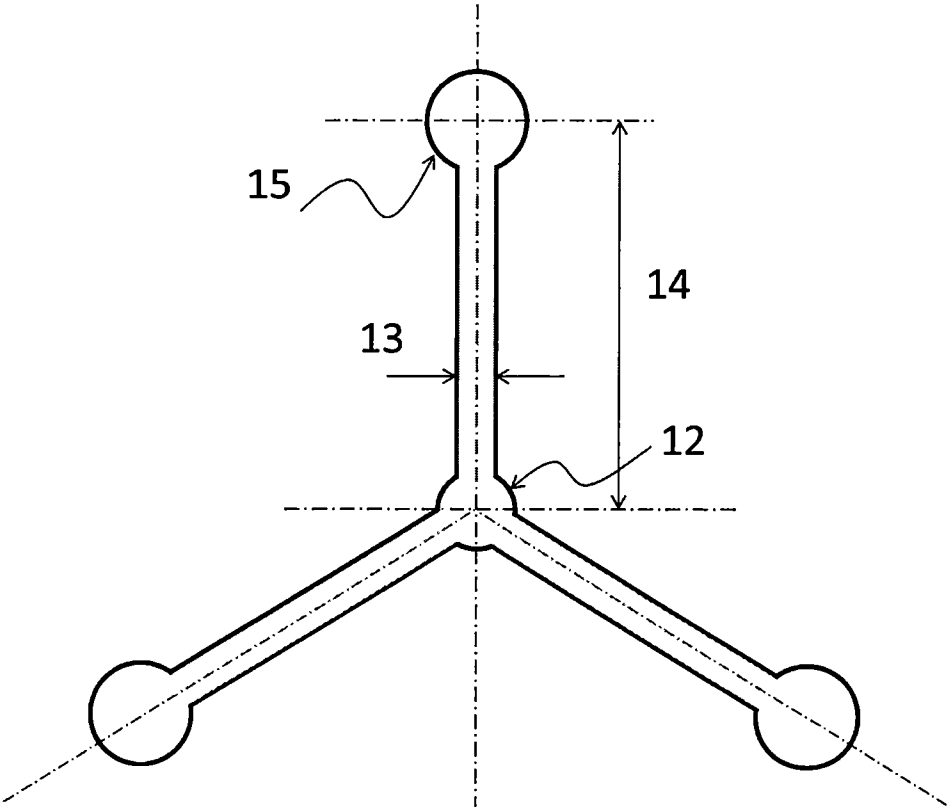


圖5

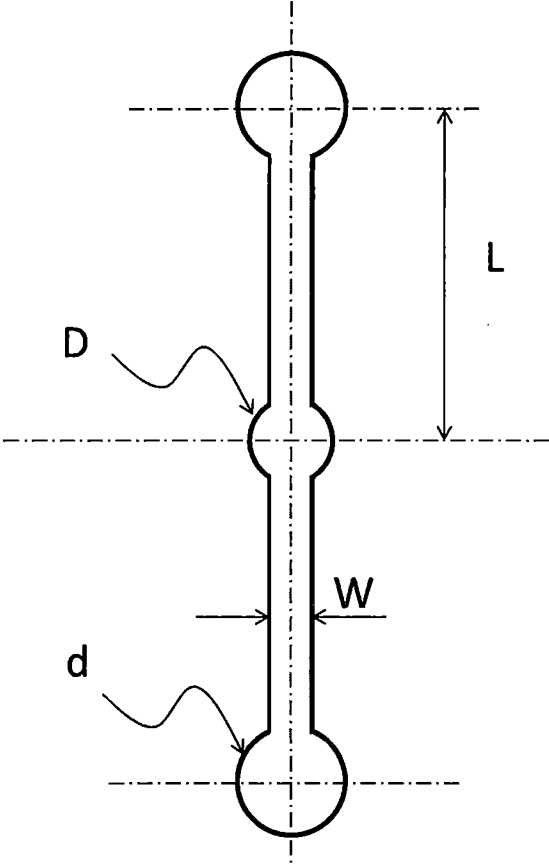


圖6

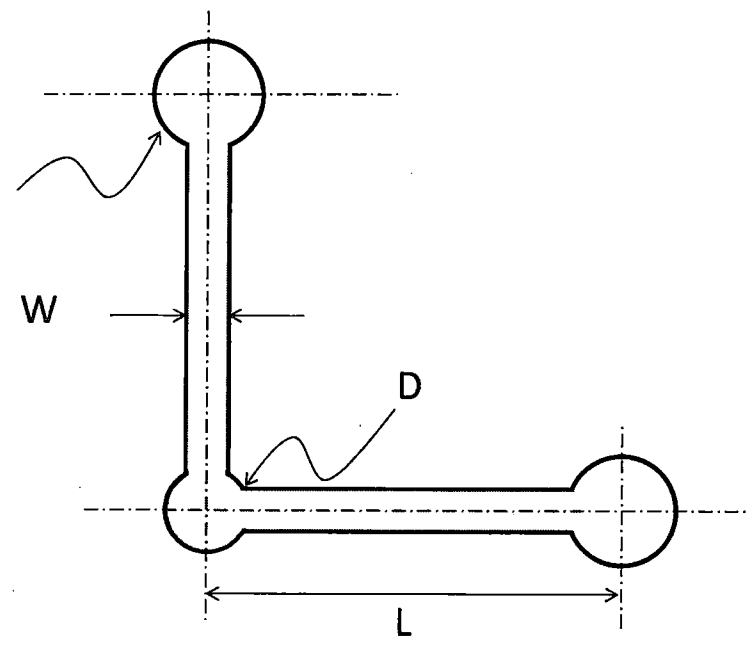


圖7

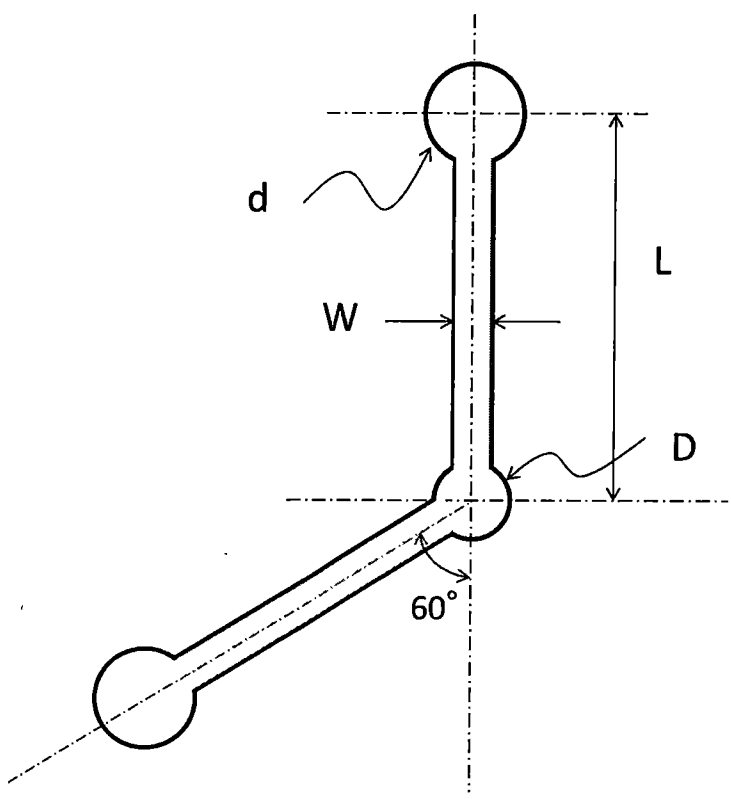


圖8

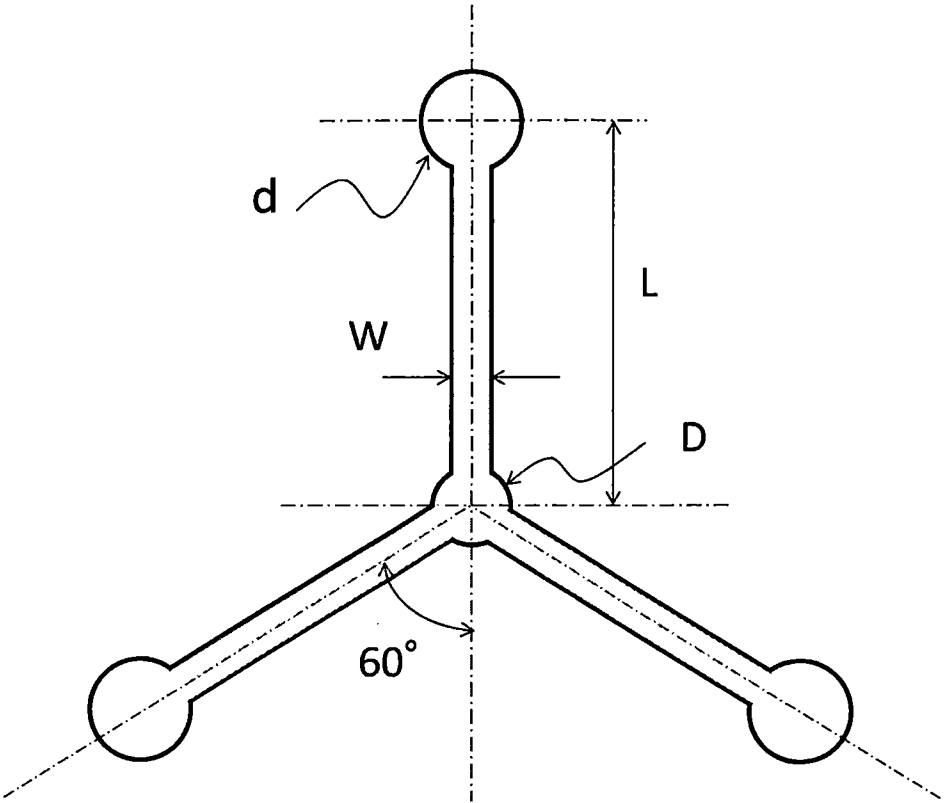


圖9

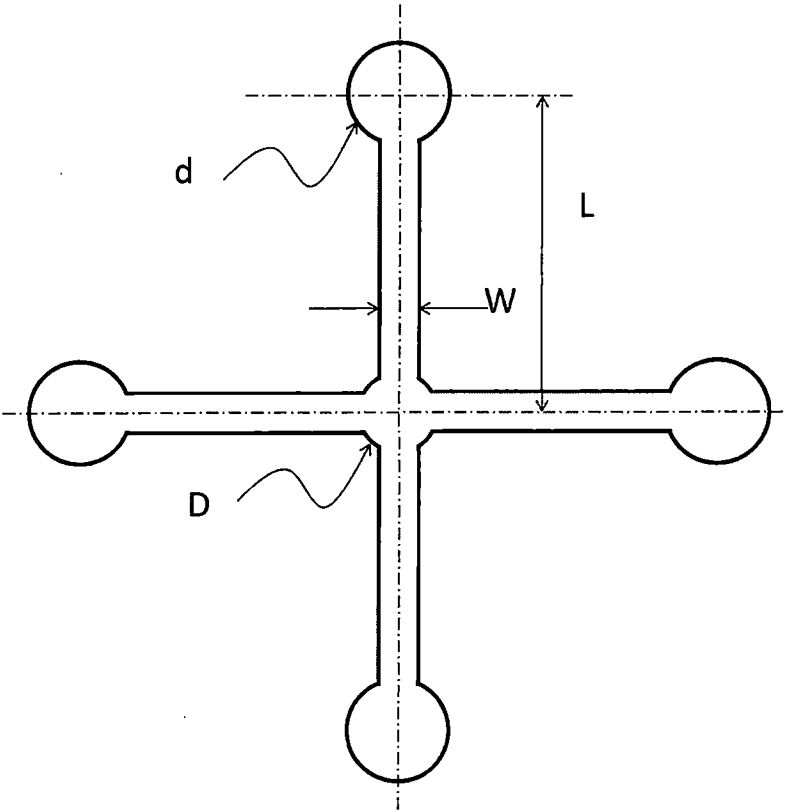


圖10

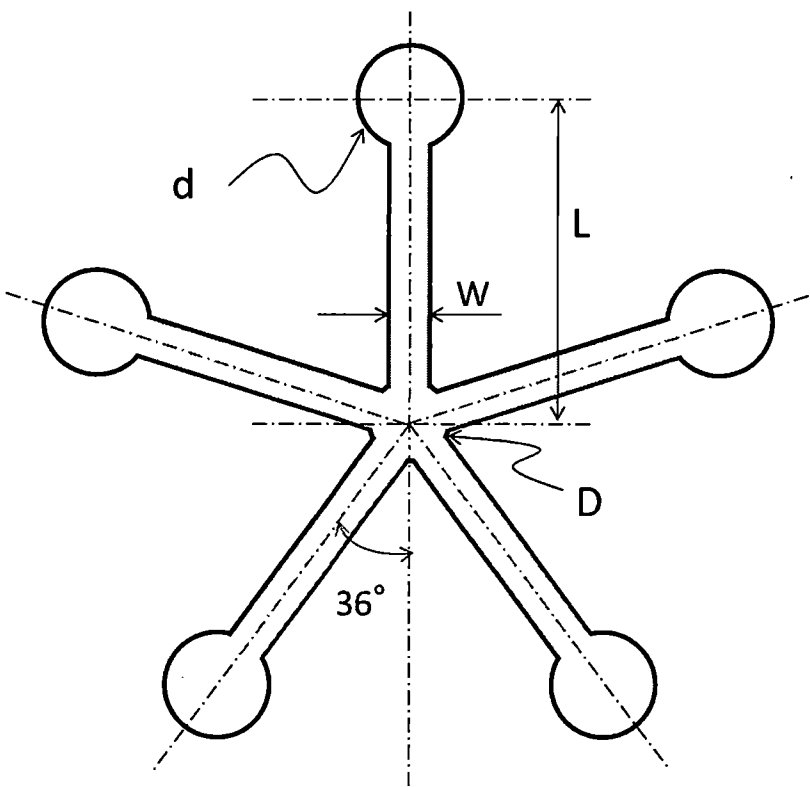


圖11

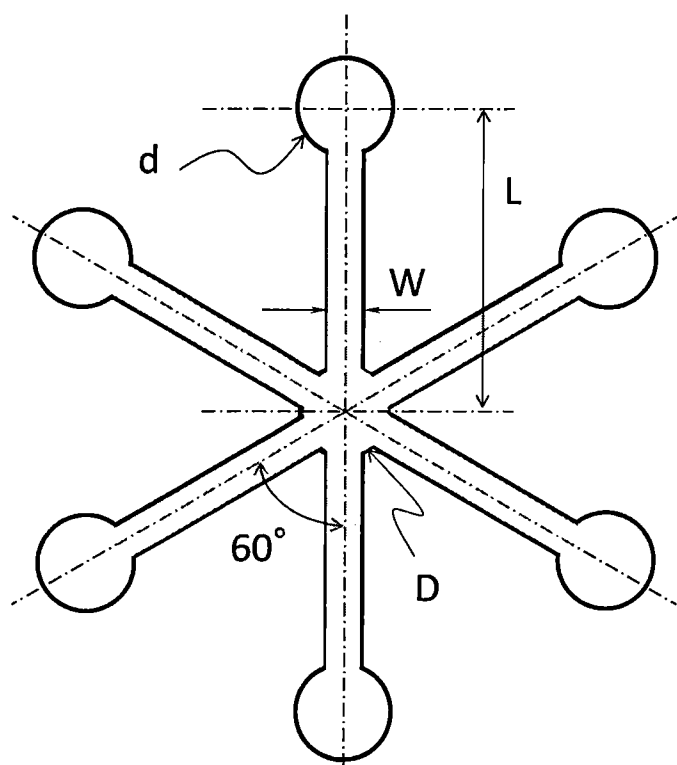


圖12

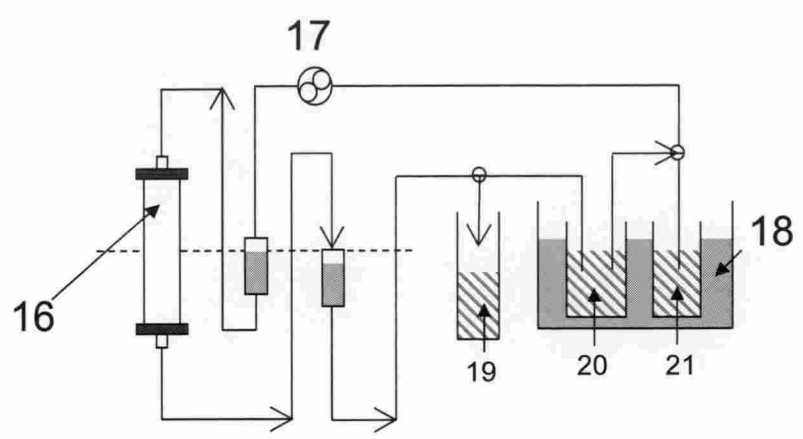


圖13