

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2017-516652

(P2017-516652A)

(43) 公表日 平成29年6月22日 (2017.6.22)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
B 0 1 D 71/26 (2006.01)	B 0 1 D 71/26	4 D 0 0 6
B 3 2 B 5/22 (2006.01)	B 3 2 B 5/22	4 F 0 7 4
B 3 2 B 27/32 (2006.01)	B 3 2 B 27/32	E 4 F 1 0 0
B 0 1 D 69/10 (2006.01)	B 0 1 D 69/10	4 F 2 0 7
B 0 1 D 69/12 (2006.01)	B 0 1 D 69/12	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 14 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2016-575618 (P2016-575618)
 (86) (22) 出願日 平成27年3月12日 (2015.3.12)
 (85) 翻訳文提出日 平成28年11月10日 (2016.11.10)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2015/020173
 (87) 国際公開番号 W02015/138723
 (87) 国際公開日 平成27年9月17日 (2015.9.17)
 (31) 優先権主張番号 61/952, 180
 (32) 優先日 平成26年3月13日 (2014.3.13)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 505005049
 スリーエム イノベイティブ プロパティ
 ズ カンパニー
 アメリカ合衆国, ミネソタ州 55133
 -3427, セント ポール, ポスト オ
 フィス ボックス 33427, スリーエ
 ム センター
 (74) 代理人 100099759
 弁理士 青木 篤
 (74) 代理人 100077517
 弁理士 石田 敬
 (74) 代理人 100087413
 弁理士 古賀 哲次
 (74) 代理人 100146466
 弁理士 高橋 正俊

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非対称膜及び関連方法

(57) 【要約】

微多孔ポリマー膜及び関連する製造方法が提供される。非対称微多孔膜の実施形態は、限定するものではないが、複数の微小孔を画定する熱可塑性ポリマー基体であって、ポリエチレン (PE)、ポリプロピレン (PP)、ポリメチルペンテン (PMP)、及びそれらの組合せのうちの1つ又は複数を含む、熱可塑性ポリマー基体と、熱可塑性ポリマー基体上に配置されたポリメチルペンテン (PMP) ポリマースキンと、を含み、熱可塑性ポリマー基体が PMP を含む場合、PMP ポリマースキンは、ポリマー基体中の PMP の結晶化度とは異なる結晶化度を有する。

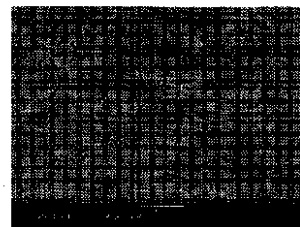


FIG. 1A

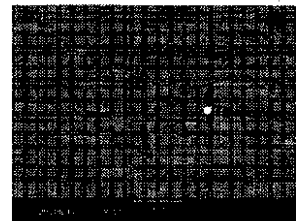


FIG. 1B

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

非対称微多孔膜であって、

複数の孔を画定する熱可塑性ポリマー基体であって、ポリエチレン（PE）、ポリプロピレン（PP）、ポリメチルペンテン（PMP）、及びそれらの組合せのうちの１つ又は複数を含む、熱可塑性ポリマー基体と、

前記熱可塑性ポリマー基体上に配置されたポリメチルペンテン（PMP）ポリマースキンと、を含み、

前記熱可塑性ポリマー基体がPMPを含む場合、前記PMPポリマースキンは、前記熱可塑性ポリマー基体のPMPの結晶化度とは異なる結晶化度を有する、非対称微多孔膜。

10

【請求項 2】

前記熱可塑性ポリマー基体は、複数の微小孔を画定する、請求項 1 に記載の非対称微多孔膜。

【請求項 3】

前記PMPポリマースキンは、前記熱可塑性ポリマー基体ほど多孔性ではない、請求項 1 に記載の非対称微多孔膜。

【請求項 4】

前記PMPポリマースキンは、非多孔PMPポリマースキンである、請求項 1 に記載の非対称微多孔膜。

20

【請求項 5】

前記熱可塑性ポリマー基体は、ポリエチレン（PE）、ポリプロピレン（PP）、ポリメチルペンテン（PMP）、及びそれらの組合せからなる群から選択される、請求項 1 に記載の非対称微多孔膜。

【請求項 6】

前記PMPポリマースキンの前記結晶化度は、約 40 %、又は約 40 % 未満である、請求項 1 に記載の非対称微多孔膜。

【請求項 7】

前記熱可塑性ポリマー基体は、ポリメチルペンテン（PMP）を含む、請求項 1 に記載の非対称微多孔膜。

30

【請求項 8】

前記PMPポリマースキンの前記結晶化度は、約 40 % 未満であり、前記熱可塑性ポリマー基体のPMPの前記結晶化度は、約 40 % 超である、請求項 7 に記載の非対称微多孔膜。

【請求項 9】

前記熱可塑性ポリマー基体のPMPの前記結晶化度は、約 60 %、又は約 60 % 超である、請求項 8 に記載の非対称微多孔膜。

【請求項 10】

前記PMPポリマースキンは、約 2 マイクロメートル未満の厚さを有する、請求項 1 に記載の非対称微多孔膜。

40

【請求項 11】

前記PMPポリマースキンは、約 0.5 マイクロメートル未満の厚さを有する、請求項 1 に記載の非対称微多孔膜。

【請求項 12】

前記熱可塑性ポリマー基体は、約 10 マイクロメートル～150 マイクロメートルの厚さを有する、請求項 1 に記載の非対称微多孔膜。

【請求項 13】

前記熱可塑性ポリマー基体は、約 30 マイクロメートル～75 マイクロメートルの厚さを有する、請求項 1 に記載の非対称微多孔膜。

【請求項 14】

前記熱可塑性ポリマー基体は、約 40 マイクロメートル～60 マイクロメートルの厚さ

50

を有する、請求項 1 に記載の非対称微多孔膜。

【請求項 15】

前記熱可塑性ポリマー基体は、約 5 マイクロメートル～10 マイクロメートルの厚さを有する、請求項 1 に記載の非対称微多孔膜。

【請求項 16】

前記非対称微多孔膜は、非均質膜である、請求項 1 に記載の非対称微多孔膜。

【請求項 17】

前記 PMP スキンは、前記熱可塑性ポリマー基体を完全に覆う、請求項 1 に記載の非対称微多孔膜。

【請求項 18】

請求項 1 に記載の非対称微多孔膜を含む多層膜であって、前記 PMP スकिनは、前記多層膜の外側層及び / 又は内側層を構成する、多層膜。

【請求項 19】

非対称微多孔膜を作製する方法であって、

ポリメチルペンテン (PMP) ポリマースキン樹脂及び基体樹脂を準備する工程であって、前記基体樹脂は、ポリエチレン (PE)、ポリプロピレン (PP)、ポリメチルペンテン (PMP)、及びそれらの組合せのうちの 1 つ又は複数を含む、工程と、

前記 PMP ポリマースキン樹脂及び前記基体樹脂を共押出して、膜前駆体を形成する工程と、

前記膜前駆体を延伸させて、熱可塑性ポリマー基体上に PMP ポリマースकिनを有する非対称微多孔膜を形成する工程と、

を含む、方法。

【請求項 20】

ポリメチルペンテン (PMP) ポリマースキン樹脂及び基体樹脂を準備する工程は、後続の除去のために任意の油を除いて前記 PMP ポリマースキン樹脂及び前記基体樹脂を準備して、孔形成を促進するように孔又は任意の孔形成微粒子を形成することを含む、請求項 19 に記載の方法。

【請求項 21】

前記 PMP ポリマースキン樹脂及び前記基体樹脂を共押出して、膜前駆体を形成する工程は、共押出ダイにより前記 PMP ポリマースキン樹脂及び前記基体樹脂を共押出して、前記膜前駆体を形成することを含む、請求項 19 に記載の方法。

【請求項 22】

前記基体樹脂は、ポリメチルペンテン (PMP) を含む、請求項 19 に記載の方法。

【請求項 23】

PMP ポリマースकिनは、前記基体樹脂の PMP の結晶化度よりも小さい結晶化度を有する、請求項 22 に記載の方法。

【請求項 24】

前記 PMP ポリマースकिन樹脂の前記結晶化度は、約 40 % 未満であり、前記基体樹脂の PMP の前記結晶化度は、約 40 % 超である、請求項 23 に記載の方法。

【請求項 25】

前記基体樹脂の PMP の前記結晶化度は、約 60 % 超である、請求項 23 に記載の方法。

【請求項 26】

前記 PMP ポリマースकिनは、約 2 マイクロメートル未満の厚さを有する、請求項 19 に記載の方法。

【請求項 27】

前記熱可塑性ポリマー基体は、約 150 マイクロメートル未満の厚さを有する、請求項 19 に記載の方法。

【請求項 28】

前記非対称微多孔膜は、非均質膜である、請求項 19 に記載の方法。

10

20

30

40

50

【請求項 29】

前記膜前駆体を焼鈍する工程を更に含む、請求項 19 に記載の方法。

【請求項 30】

前記膜前駆体を焼鈍する工程は、前記膜前駆体を延伸させる前に前記膜前駆体を焼鈍することを含む、請求項 29 に記載の方法。

【請求項 31】

請求項 19 に記載の非対称微多孔膜を作製する方法を含む、多層膜の作製方法であって、前記 PMP ポリマースキン、前記多層膜の外側層及び / 又は内側層を構成する、方法。

【請求項 32】

非対称微多孔中空繊維膜を作製する方法であって、

ポリメチルペンテン (PMP) ポリマースキン樹脂及び基体樹脂を準備する工程であって、前記基体樹脂は、ポリエチレン (PE)、ポリプロピレン (PP)、ポリメチルペンテン (PMP)、及びそれらの組合せのうちの 1 つ又は複数を含み、前記基体樹脂が PMP を含む場合、前記 PMP ポリマースキン樹脂は、前記基体樹脂の PMP の結晶化度とは異なる結晶化度を有する、工程と、

前記 PMP ポリマースキン樹脂及び前記基体樹脂を共押出して、中空繊維膜前駆体を形成する工程と、

前記中空繊維膜前駆体を延伸させて、熱可塑性ポリマー基体上に PMP ポリマースキンを有する非対称微多孔中空繊維膜を形成する工程と、

を含む、方法。

【請求項 33】

ポリメチルペンテン (PMP) ポリマースキン樹脂及び基体樹脂を準備する工程は、後続の除去のために任意の油を除いて前記 PMP ポリマースキン樹脂及び前記基体樹脂を準備して、孔形成を促進するように孔又は任意の孔形成微粒子を形成することを含む、請求項 32 に記載の方法。

【請求項 34】

前記 PMP ポリマースキン樹脂及び前記基体樹脂を共押出して、中空繊維膜前駆体を形成する工程は、共押出ダイにより前記 PMP ポリマースキン樹脂及び前記基体樹脂を共押出して、前記中空繊維膜前駆体を形成することを含む、請求項 32 に記載の方法。

【請求項 35】

請求項 34 に記載の非対称微多孔中空繊維膜を含む多層中空繊維膜を作製する方法であって、前記 PMP ポリマースキンは、前記多層中空繊維膜の外側層及び / 又は内側層を構成する、方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

(関連出願の相互参照)

本出願は、2014 年 3 月 13 日出願の米国仮特許出願第 61/952,180 号の優先権及び利益を主張するものであり、その全体が参照により本明細書に組み込まれる。

【0002】

(発明の分野)

少なくとも選択された実施形態、態様又は目的によれば、非対称膜及び / 又は関連する製造方法及び / 又は使用方法が提供される。少なくとも特定の実施形態、態様又は目的によれば、微多孔ポリマー膜及び関連する製造方法が提供される。例示的な非対称微多孔膜の実施形態は、限定するものではないが、複数の微小孔を画定する熱可塑性ポリマー基体であって、ポリエチレン (PE)、ポリプロピレン (PP)、ポリメチルペンテン (PMP)、及びそれらの組合せのうちの 1 つ又は複数を含む、熱可塑性ポリマー基体と、熱可塑性ポリマー基体上に配置されたポリメチルペンテン (PMP) ポリマースキンと、を含み、熱可塑性ポリマー基体が PMP を含む場合、PMP ポリマースキンは、ポリマー基体

10

20

30

40

50

中の P M P の結晶化度とは異なる結晶化度を有する。場合によって好ましい例示的非対称微多孔膜の実施形態は、中空繊維非対称微多孔膜である。

【背景技術】

【0003】

膜セパレータは、サイズ、位相、電荷等を基準として、流動する流れから成分を分離するために利用することができる。微多孔膜は、一定の多孔度及びおおよそ数マイクロメートルの孔径を有する材料を用いることが多く、例えば、分離、濾過、拡散、及び障壁の用途を含む多くの用途を有することができる。これらの広範な用途は、いくつかの例を挙げれば、医療デバイス、電気化学デバイス、化学処理デバイス、製薬デバイス、浄水において実用的に適用されてきた。微多孔膜の機能は、特定の用途、構造（例えば、強度、孔径、多孔度、孔の蛇行及び膜の厚さ）、並びに膜の組成又は化学的性質に対して複雑な相関要素であることが多い。しばしば、膜のこれら及び他の変動要素は、特定の用途に対して調整しなければならない。

10

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0004】

少なくとも選択された実施形態、態様又は目的によれば、非対称膜及び／又は関連する製造方法及び／又は使用方法が提供される。少なくとも特定の実施形態、態様又は目的によれば、微多孔ポリマー膜及び関連する製造方法が提供される。例示的な非対称微多孔膜の実施形態は、限定するものではないが、複数の微小孔を画定する熱可塑性ポリマー基体であって、ポリエチレン（PE）、ポリプロピレン（PP）、ポリメチルペンテン（PMP）、及びそれらの組合せのうちの１つ又は複数を含む、熱可塑性ポリマー基体と、熱可塑性ポリマー基体上に配置されたポリメチルペンテン（PMP）ポリマースキンと、を含み、熱可塑性ポリマー基体がPMPを含む場合、PMPポリマースキンは、PMPポリマー基体の結晶化度とは異なる結晶化度を有する。場合によって好ましい例示的非対称微多孔膜の実施形態は、中空繊維非対称微多孔膜である。

20

【0005】

多孔基体上に配置されたポリメチルペンテン（PMP）スキンを含む非対称膜を説明する。実現形態では、基体は、PMPスキンの結晶化度とは異なる結晶化度を有するPMPを含む。他の実現形態では、基体は、限定するものではないが、ポリエチレン（PE）、ポリプロピレン（PP）、又はそれらの組合せのうちの１つ又は複数を含む、PMPとは異なる材料を含む。更なる実現形態では、基体は、PMPスキンの結晶化度とは異なる結晶化度を有するPMP、PE、PP、又はそれらの組合せのうちの１つ又は複数を含む。

30

【0006】

方法の実施形態は、限定するものではないが、ポリメチルペンテン（PMP）ポリマースキン樹脂及び基体樹脂を準備する工程であって、基体樹脂が、ポリエチレン（PE）、ポリプロピレン（PP）、ポリメチルペンテン（PMP）、及びそれらの組合せのうちの１つ又は複数を含む、工程と、PMPポリマースキン樹脂及び基体樹脂を共押出して、膜前駆体を形成する工程と、膜前駆体を延伸させて、熱可塑性ポリマー基体上にPMPポリマースキンを有する非対称微多孔膜を形成する工程と、を含む。

40

【0007】

この「課題を解決するための手段」は、概念の選択肢を簡潔な形で伝えるために提供するものであり、これらの概念は、「発明を実施するための形態」において以下で更に説明する。この「課題を解決するための手段」は、請求する主題の重要な特徴又は本質的な特徴を特定することを意図するものではなく、また、請求する主題の範囲を決定する際の助けとして使用することを意図するものでもない。

【図面の簡単な説明】

【0008】

「発明を実施するための形態」を添付の図面を参照しながら説明する。本明細書及び図面において、異なる事例における同じ参照番号の使用は、同様又は同一の項目を示すこと

50

ができる。

【図 1 A】本開示の例示的実現形態による基体材料の画像である。

【図 1 B】本開示の例示的実現形態による基体材料の画像である。

【図 2 A】本開示の例示的実現形態による基体材料上に配置された P M P スキンの画像である。

【図 2 B】本開示の例示的実現形態による基体材料上に配置された P M P スキンの画像である。

【図 3】本開示の例示的実現形態による基体材料上に配置された P M P スキンの断面の画像である。

【発明を実施するための形態】

10

【 0 0 0 9 】

概要

微多孔膜は、湿式法、乾式延伸法（C E L G A R D 法としても知られている）、及び粒子延伸法等の様々な製造技法に従って製造することができる。一般的に、湿式法（位相反転法、抽出法、又は T I P S 法としても知られている）では、ポリマー原料を、油、加工油、溶媒、及び / 又は別の材料と混合し、この混合物を押出すものであり、次に、そのような油、加工油、溶媒、及び / 又は他の材料を除去すると孔が形成される。これらのフィルムは、油、溶媒、及び / 又は別の材料を除去する前又は後に延伸させることができる。一般に、粒子延伸法では、ポリマー原料を微粒子と混合し、この混合物を押出すものであり、孔は、延伸中、延伸力によりポリマーと微粒子との間の界面が壊れると形成される。乾式法は、典型的には、加工油、油、溶媒、可塑剤等、又は微粒子材料を添加せずに多孔膜を製造する点で、湿式法及び粒子延伸法とは異なる。一般に、乾式延伸法は、孔の形成が非多孔前駆体の延伸から得られる方法を指す。

20

【 0 0 1 0 】

乾式延伸法によって作製した膜は、極めて商業的に成功したものであるが、より広い範囲の用途で使えるように、膜の物理的屬性を改良する必要がある。したがって、多孔基体上に配置されたポリメチルペンテン（P M P）スキンを含む非対称膜を説明するものであり、この非対称膜は、例えば、電池セパレータ（家電製品用途及び電気自動車又はハイブリッド電気自動車用途で有用である）として、血液酸素化用途、血液濾過用途、液体を脱気する必要がある様々な用途、並びにインクを脱泡又は脱気するインクジェット印刷用途において適切であり、かつ中空繊維膜接触子又はモジュールにおける使用で十分に適切であり得る機能を実現する。

30

【 0 0 1 1 】

例示的な実現形態

微多孔膜は、一般に、膜の少なくとも一部分を通る複数の孔を有する、薄い、柔軟なポリマーシート、フォイル又はフィルムとして記述することができ、この膜は、中空繊維、平坦シート、多層（又は多重）シート等として形成することができる。膜は、限定するものではないが、ポリオレフィン等の熱可塑性ポリマーを含む様々な材料から構成することができる。例示的実現形態では、微多孔膜は、多孔基体上に配置されたポリメチルペンテン（P M P）スキンを含む。例示的多孔基体の画像は、図 1 A 及び図 1 B に提示され、それぞれ、2 0 , 0 0 0 x の指定倍率で示されている。

40

【 0 0 1 2 】

多層微多孔膜を含む様々な実現形態では、P M P スキンは、多層微多孔膜の任意の層として配置することができ、例えば、P M P スキンは、多層、例えば 3 つ以上の層を備える多層微多孔膜の 1 つ若しくは複数の外側層及び / 又は内側層を構成することができる。加えて、中空繊維微多孔膜に関して、P M P スキンは、そのような中空繊維微多孔膜の外側又は管腔側上に配置され得る。

【 0 0 1 3 】

微多孔膜は、1 つ又は複数の物理特性に従って P M P スキンが基体とは異なる非対称膜とすることができる。例えば、スキン及び基体のそれぞれは、P M P 樹脂から形成するこ

50

とができるが、スキン及び基体のそれぞれの結晶化度は異なり、これにより、非均質膜がもたらされる。例示的な実現形態では、スキンのPMP樹脂は、約40%又は40%未満の結晶化度を有する一方で、基体のPMP樹脂は、約40%以上の結晶化度、例えば約60%以上の結晶化度を有する。PMPの結晶化度は、材料の多孔度に影響を与え、より高い結晶化度は、より低い結晶化度と比較すると、より多孔性である膜をもたらしことができる。これに応じて、材料の多孔度は、固体材料、液体材料、及び気体材料に対する膜の透過率に影響を与えることができる。実現形態では、PMPスキン及び基体の物理的特性は、スキン及び基体の形成に使用されるポリオレフィンに基づいて異なり得る。例えば、スキンをPMPから形成する場合、基体は、ポリエチレン(PE)、ポリプロピレン(PP)、又はそれらの組合せのうちの1つ又は複数から形成することができる。更なる実現形態では、基体は、PMPスキンの結晶化度とは異なる結晶化度を有するPMP、PE、PP、又はそれらの組合せのうちの1つ又は複数を含む。PMPスキンの気体透過率は、本明細書に記載の膜の利益又は利点とすることができる。単に例として、いくつかの実現形態では、PMPスキンは、PMPスキンが液体透過性ではないにもかかわらず、効率的に液体に気体を供給するかつ／又は液体から気体を抜くことができる。加えて、本明細書に記載の膜の温度安定性は、他の知られている膜と比較して改良することができる。というのは、PMPスキン樹脂の融点は、膜に温度安定性を追加することができるためである。更に、PMPスキン層、及びPE又はPP微多孔基体層から形成した膜は、微多孔基体の高い多孔度のために、他の膜よりも高い気体透過率を有する利益を与えることができる。本明細書に記載の様々な実現形態では、20%超、又は25%超、又は35%超、又は40%超の多孔度を有する微多孔基体を使用することができる。

【0014】

PMPスキンは、孔を有しない中実スキン(又は液体透過性は有しないが、気体透過性を有するスキン)等の非多孔スキンであってもよく、この非多孔スキンは微多孔基体の上に配置される。例示的非多孔スキンの画像は、図2A及び図2Bに提示されている。図2Aは、多孔基体上の例示的非多孔スキンの第1の画像200を286xの指定倍率で提示し、画像200の拡大部分である第2の画像202を1,000xの指定倍率で提示する。図2Bは、多孔基体上の例示的非多孔スキンの第1の画像204を540xの指定倍率で提示し、画像204の拡大部分である第2の画像206を5,520xの指定倍率で提示する。図からわかるように、PMPスキンは、実質的に欠陥がない。PMPスキンの精度は、本明細書で更に説明するように、瞬時の微多孔膜が製造される乾式延伸法(又はCELLGARD法)に起因し得る。PMPスキン及び基体の厚さは、微多孔膜が用いられる特定の用途に依存し得る。例示的な実現形態では、PMPスキンは、2マイクロメートル以下の厚さ、又は1マイクロメートル以下の厚さ、又は0.5マイクロメートル以下の厚さ、又は約0.25マイクロメートルの厚さとすることができる。様々な実現形態では、PMPスキンの厚さを減少させると、より効率的な非対称微多孔膜がもたらされる。様々な実現形態では、基体は、10~150 μ mの範囲、30~75 μ mの範囲、20~40 μ mの範囲、40~50 μ mの範囲、又は45~55 μ mの範囲の厚さを有することができる。いくつかの実現形態では、基体は、(例えば、様々なフィルム及び平坦シートの実現形態では)5~10 μ mの範囲のより小さい厚さを有することができる。図3は、微多孔基体上に配置された非多孔PMPスキンを有する例示的微多孔膜の断面画像を提示しており、第1の画像300は、6,700xの指定倍率で提示され、第2の画像302は、28,500xの指定倍率で提示される。

【0015】

例示的な実現形態では、微多孔膜は、以下の特性を含む: 0.08 cc/(分-cm²-バール)(0.8 cc/(分-cm²-MPa))の酸素(O₂)透過率、3~4の(例えば3.5)の酸素/窒素(O₂/N₂)分離係数、0.25~0.5マイクロメートルのPMPスキン厚さ、約25%の多孔度(非対称微多孔膜全体の多孔度)、300マイクロメートルの繊維外形(OD)、30~50マイクロメートルの繊維壁厚さ、及び基体を覆うPMPスキンの合計被覆範囲(例えば100%)。

10

20

30

40

50

【0016】

例示的製造方法

本明細書に記載の微多孔膜は、所望の膜構造（例えば、中空繊維、平坦シート、多層（又は多重）シート等）及び所望の膜組成に応じて、様々な製造方法から製造することができる。一般に、微多孔膜は、「押出、焼鈍、延伸」法又は「乾式延伸」法とも呼ばれる C E L G A R D 法により形成され、これにより、半結晶性ポリマーを押出して膜前駆体をもたらし、押出前駆体を延伸させることによって微多孔基体内に多孔性を生じさせる。しかし、本明細書に記載の様々な実現形態では、低結晶化度の材料を使用して P M P スキン層を作製するために、多孔性は、P M P スキン層に生じない。C E L G A R D 法では、膜の形成に溶媒も位相反転も使用しない。微多孔膜の例示的作製方法は、ポリメチルペンテン（P M P）樹脂及び基体樹脂を準備する工程と、P M P 樹脂及び基体樹脂を共押出して、膜前駆体を形成する工程と、膜前駆体を延伸させて、基体上に P M P スキン層を有する膜を形成する工程と、を含む。基体樹脂は、P M P スキン層の結晶化度とは異なる結晶化度を有する P M P、ポリエチレン（P E）、ポリプロピレン（P P）、又はそれらの組合せのうちの 1 つ又は複数を含むことができる。様々な実現形態では、ポリプロピレンを使用するが、このポリプロピレンは、ポリプロピレンホモポリマー及び / 又はアイソタクチックポリプロピレンとすることができる。そのようなポリプロピレンは、場合によっては、0 . 8 g / c c 超、又は 0 . 8 5 g / c c 超、又は 0 . 9 g / c c 超の密度を有することができる。様々な実現形態では、ポリエチレンを使用するが、このポリエチレンは、ポリエチレンホモポリマー及び / 又は高密度ポリエチレンとすることができる。そのようなポリエチレンは、場合によっては、0 . 9 g / c c 超、又は 0 . 9 3 g / c c 超、又は 0 . 9 4 g / c c 超、又は 0 . 9 5 g / c c 超の密度を有することができる。

10

20

【0017】

本方法は、延伸工程の前に膜前駆体を焼鈍する工程も含むことができる。例示的実現形態では、焼鈍工程は、膜前駆体を約 1 5 0 の温度で約 1 0 分間加熱することを含み得る。

【0018】

P M P 樹脂及び基体樹脂の共押出して、膜前駆体を形成する工程は、共押出ダイにより P M P 樹脂及び基体樹脂を押出して、P M P スキン層を基体層上に形成することを含み得る。共押出ダイは、P M P スキン層及び基体層の所望の厚さに基づいて構成することができる。例示的実現形態では、基体層は、P M P スキン層よりも厚い。例えば、P M P スキン層は、2 マイクロメートル以下の厚さ、又は 1 マイクロメートル以下の厚さ、又は 0 . 5 マイクロメートル以下の厚さ、又は約 0 . 2 5 マイクロメートルの延伸後厚さを有するように共押出することができ、この場合、基体は、1 0 ~ 1 5 0 μ m の範囲、3 0 ~ 7 5 μ m の範囲、2 0 ~ 4 0 μ m の範囲、4 0 ~ 5 0 μ m の範囲、又は 4 5 ~ 5 5 μ m の範囲の延伸後厚さを有するように共押出することができる。いくつかの実現形態では、基体は、（例えば、様々なフィルム及び平坦シートの実現形態では）5 ~ 1 0 μ m の範囲のより小さい厚さを有することができる。

30

【0019】

別の例示的方法は、本明細書で説明する P M P スキン及び多孔ポリマー基体を有する非対称膜を作製する方法を含み、この方法は、ポリメチルペンテン（P M P）樹脂及び基体樹脂を準備する工程と、P M P 樹脂及び基体樹脂を共押出して、膜前駆体を形成する工程と、膜前駆体を延伸させて、基体上に P M P スキン層を有する非対称微多孔膜を形成する工程と、を含むことができる。基体樹脂は、P M P スキン層の結晶化度とは異なる結晶化度を有する P M P、ポリエチレン（P E）、ポリプロピレン（P P）、又はそれらの組合せのうちの 1 つ又は複数を含むことができる。本方法は、延伸工程の前に膜前駆体を焼鈍する工程も含むことができる。

40

【0020】

別の例示的方法は、前述した P M P スキン及び多孔ポリマー基体を有する中空繊維非対称膜を作製する方法を含み、この方法は、ポリメチルペンテン（P M P）樹脂及び基体樹脂

50

脂を準備する工程と、PMP樹脂及び基体樹脂を共押出して、中空繊維膜前駆体を形成する工程と、中空繊維膜前駆体を延伸させて、基体上にPMPスキンを有する中空繊維膜を形成する工程と、を含むことができる。基体樹脂は、PMPスキンの結晶化度とは異なる結晶化度を有するPMP、ポリエチレン(PE)、ポリプロピレン(PP)、又はそれらの組合せのうちの1つ又は複数を含むことができる。本方法は、延伸工程の前に中空繊維膜前駆体を焼鈍する工程も含むことができる。

【実施例】

【0021】

(実施例1)

様々な押出プロセス条件：270～315 のスピン温度、1～5インチ(2.5～13センチメートル)のクエンチ高さ、200～500のドロウダウン、100～300m/分の押出速度、0～20インチ(0～51センチメートル)のクエンチチャンバ、非加熱から120 までの受動クエンチ加熱クエンチチャンバ、スピナレットから1.5～20インチ(3.8～51センチメートル)にてクエンチリングを有する能動クエンチ加熱クエンチチャンバ、を使用して、微多孔膜を製造した。以下の押出条件：310 のスピン温度、500のドロウダウン、3インチ(8センチメートル)のクエンチ高さ、100m/分の押出速度を有する特定の例示的膜を製造した。非焼鈍から220 までの範囲の温度、及び10分から6時間の時間範囲で微多孔膜のための焼鈍条件を調べた。例示の実現形態では、焼鈍条件は、10分間、150 の温度を含んだ。

10

【0022】

少なくとも選択された実施形態、態様又は目的によれば、非対称膜及び/又は関連する製造方法及び/又は使用方法が提供される。少なくとも特定の実施形態、態様又は目的によれば、微多孔ポリマー膜及び関連する製造方法が提供される。例示的非対称微多孔膜の実施形態は、限定するものではないが、複数の孔又は微小孔を画定する熱可塑性ポリマー基体であって、熱可塑性ポリマーが、1つ又は複数のポリエチレン(PE)を含む、熱可塑性ポリマー基体と、熱可塑性ポリマー基体上に配置されたポリメチルペンテン(PMP)ポリマースキンと、を含み、熱可塑性ポリマー基体がPMPを含む場合、PMPポリマースキンは、好ましくは、ポリマー基体中のPMPの結晶化度とは異なる結晶化度を有する。好ましいPMPスキンは、非多孔性、又は熱可塑性ポリマー基体ほど多孔性ではないものとすることができる。場合によって好ましい例示的非対称微多孔膜の実施形態は、中空繊維非対称微多孔膜である。場合によってより好ましい例示的非対称微多孔膜の実施形態は、共押出した、多層中空繊維の非対称微多孔膜である。

20

30

【0023】

本発明を詳細に説明してきたが、本発明の趣旨及び範囲内の修正は、当業者には容易に明らかになるであろう。加えて、本発明の目的又は態様及び様々な実施形態の部分は、全部又は一部を組み合わせるか又は交換できることを理解されたい。更に、当業者であれば、上述の説明は単に例としてのものであり、本発明を限定することを意図するものではないことを理解されよう。

【0024】

本発明は、本明細書の趣旨及び本質的な属性から逸脱することなく、他の形態で具体化することができる。したがって、本発明の範囲を指し示すものとしては、上述の明細書ではなく添付の特許請求の範囲を参照すべきである。加えて、本明細書で例示的に開示された本発明は、本明細書に具体的に開示されていない任意の要素の非存在下で適切に実施することができる。

40

【図 1 A】

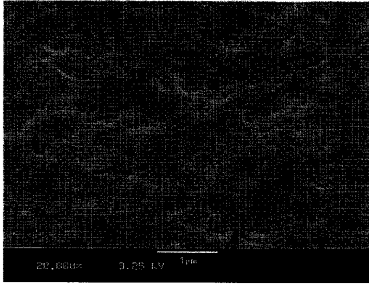


FIG. 1A

【図 1 B】

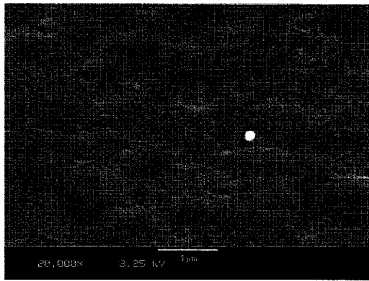


FIG. 1B

【図 2 A】

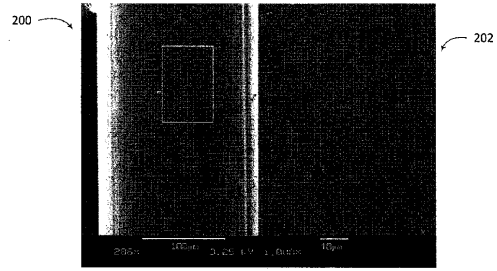


FIG. 2A

【図 2 B】

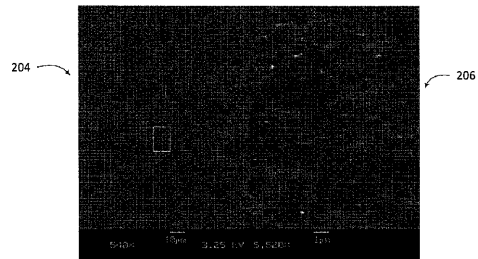


FIG. 2B

【図 3】

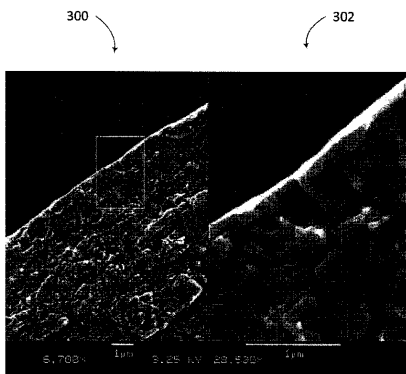




FIG. 3

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US2015/020173
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER B01D 69/00(2006.01)i, B01D 71/06(2006.01)i 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) B01D 69/00; B01D 71/06 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Korean utility models and applications for utility models Japanese utility models and applications for utility models Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) cKOMPASS(KIPO internal) & keywords: microporous membrane, polymethylpentene, crystallinity, hollow fiber		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2012-0077073 A1 (ISHIHARA, TAKESHI et al.) 29 March 2012 See abstract; paragraphs [0063], [0071]-[0075], [0084] and claims 1, 7.	1-35
A	WO 02-15299 A1 (LG CHEMICAL CO., LTD.) 21 February 2002 See abstract; claims 1-3 and figure 1.	1-35
A	US 6379796 B1 (UENISHI, MASAMOTO et al.) 30 April 2002 See abstract; claims 1-5 and figures 1-3.	1-35
A	JP 2942867 B2 (MITSUBISHI RAYON CO., LTD.) 30 August 1999 See abstract; claims 1-2 and figures 1-2.	1-35
A	US 2009-0274955 A1 (KIKUCHI, SHINTARO et al.) 5 November 2009 See abstract and claims 1-2.	1-35
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 "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 29 May 2015 (29.05.2015)		Date of mailing of the international search report 29 May 2015 (29.05.2015)
Name and mailing address of the ISA/KR  International Application Division Korean Intellectual Property Office 189 Cheongsa-ro, Seo-gu, Daejeon Metropolitan City, 302-701, Republic of Korea Facsimile No. +82-42-472-7140		Authorized officer MIN, In Gyou Telephone No. +82-42-481-3326 

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/US2015/020173

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2012-0077073 A1	29/03/2012	EP 2442896 A2	25/04/2012
		EP 2442896 A4	31/10/2012
		EP 2442896 B1	07/05/2014
		EP 2442981 A2	25/04/2012
		EP 2442981 A4	31/10/2012
		EP 2442981 B1	25/02/2015
		EP 2443685 A2	25/04/2012
		EP 2443685 A4	21/11/2012
		EP 2443685 B1	16/07/2014
		EP 2461974 A2	13/06/2012
		EP 2461974 A4	09/10/2013
		JP 05680072 B2	04/03/2015
		JP 2012-530618 A	06/12/2012
		JP 2012-530619 A	06/12/2012
		JP 2012-530802 A	06/12/2012
		JP 2012-530803 A	06/12/2012
		KR 10-2012-0047857 A	14/05/2012
		KR 10-2012-0057584 A	05/06/2012
		KR 10-2012-0089796 A	13/08/2012
		KR 10-2012-0090013 A	16/08/2012
		US 2012-0070748 A1	22/03/2012
		US 2012-0077072 A1	29/03/2012
		US 2012-0082899 A1	05/04/2012
		US 8338020 B2	25/12/2012
		US 8841032 B2	23/09/2014
		US 8846253 B2	30/09/2014
		WO 2010-147799 A2	23/12/2010
		WO 2010-147799 A3	21/04/2011
		WO 2010-147800 A2	23/12/2010
		WO 2010-147800 A3	03/03/2011
		WO 2010-147801 A2	23/12/2010
		WO 2010-147801 A3	17/02/2011
		WO 2010-147802 A2	23/12/2010
		WO 2010-147802 A3	31/03/2011
WO 02-15299 A1	21/02/2002	None	
US 6379796 B1	30/04/2002	EP 1033162 A4	22/08/2001
		EP 1033162 B1	31/05/2006
		JP 04139456 B2	27/08/2008
		JP 11-104473 A	20/04/1999
		WO 99-17866 A1	15/04/1999
JP 2942867 B2	30/08/1999	JP 03-296424 A	27/12/1991
US 2009-0274955 A1	05/12/2009	EP 1905586 A1	02/04/2008
		EP 1905586 A4	25/07/2012
		EP 1905586 B1	25/09/2013
		JP 05202949 B2	05/06/2013

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/US2015/020173

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
		KR 10-1280342 B1	01/07/2013
		KR 10-2008-0028444 A	31/03/2008
		WO 2007-010878 A1	25/01/2007

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード(参考)
B 0 1 D	69/08	(2006.01)	B 0 1 D	69/08
C 0 8 J	9/00	(2006.01)	C 0 8 J	9/00
B 2 9 C	47/06	(2006.01)	B 2 9 C	47/06
B 2 9 K	23/00	(2006.01)	B 2 9 K	23:00
B 2 9 K	105/04	(2006.01)	B 2 9 K	105:04
B 2 9 L	7/00	(2006.01)	B 2 9 L	7:00
B 2 9 L	9/00	(2006.01)	B 2 9 L	9:00

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, 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, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US

(74)代理人 100128495

弁理士 出野 知

(72)発明者 クワンタイ チョ

アメリカ合衆国, ノースカロライナ 2 8 2 2 6, シャーロット, ポスト リッジ コート 1 1 8 3 7

(72)発明者 ジェイ . クリフトン ディロージャー

アメリカ合衆国, サウスカロライナ 2 9 7 1 5, フォート ミル, コンフェデレート ストリート 3 2 1

F ターム(参考) 4D006 GA01 GA32 GA35 HA01 MA01 MA03 MA06 MA09 MA25 MA26
 MA30 MA31 MA33 MB03 MB04 MC22 MC23 NA34 PA01 PB09
 PB62 PB63 PC41 PC47
 4F074 AA17 AA24 AA26 CA02 CA05 CA06 CA07 CD20 DA03 DA14
 DA19 DA43 DA44 DA49 DA53
 4F100 AK04A AK07A AK08A AK08B AK08C BA02 BA03 BA07 BA10A BA10B
 BA10C BA41 DG01 DJ00A DJ00B DJ00C EH20 GB32 GB48 GB56
 GB66 JA11A JA11B JA11C JB16A YY00A YY00B YY00C
 4F207 AA04 AA11 AA12A AG01 AG03 AG20 AH03 KA01 KA17 KB26
 KW26