

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6692291号
(P6692291)

(45) 発行日 令和2年5月13日 (2020.5.13)

(24) 登録日 令和2年4月16日 (2020.4.16)

(51) Int. Cl.

F I

C O 8 G 65/40 (2006.01)

C O 8 G 65/40

B O 1 D 61/02 (2006.01)

B O 1 D 61/02

B O 1 D 61/00 (2006.01)

B O 1 D 61/00 5 0 0

B O 1 D 61/14 (2006.01)

B O 1 D 61/14

B O 1 D 63/00 (2006.01)

B O 1 D 63/00

請求項の数 15 (全 38 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2016-511066 (P2016-511066)
 (86) (22) 出願日 平成26年4月30日 (2014.4.30)
 (65) 公表番号 特表2016-522849 (P2016-522849A)
 (43) 公表日 平成28年8月4日 (2016.8.4)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2014/058874
 (87) 国際公開番号 W02014/177638
 (87) 国際公開日 平成26年11月6日 (2014.11.6)
 審査請求日 平成29年4月28日 (2017.4.28)
 (31) 優先権主張番号 13166233.0
 (32) 優先日 平成25年5月2日 (2013.5.2)
 (33) 優先権主張国・地域又は機関
 欧州特許庁 (EP)

(73) 特許権者 508020155
 ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロピア
 BASF SE
 ドイツ連邦共和国 67056 ルートヴィヒスハーフェン・アム・ライン カール-ボッシュ-シュトラッセ 38
 Carl-Bosch-Strasse
 38, 67056 Ludwigshafen am Rhein, Germany
 (74) 代理人 100114890
 弁理士 アインゼル・フェリックス＝ラインハルト

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ブロックコポリマー

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ポリアリーレンエーテルブロックと前記ポリアリーレンエーテルブロックにエーテル結合で直接共有結合されているポリアルキレンオキシドブロックとを有する、少なくとも2つの異なるブロックコポリマーを含む、ブロックコポリマー混合物であって、

前記少なくとも2つの異なるブロックコポリマーのそれぞれにおいて、前記ポリアルキレンオキシドブロックは、同一であるか又は異なっていてよいが、

前記少なくとも2つの異なるブロックコポリマーのうちの少なくとも1つのブロックコポリマーは、少なくとも2つの異なるポリアルキレンオキシドブロックを有しており、

前記少なくとも2つの異なるポリアルキレンオキシドブロックは、一般式



(式中、

エンドキャップ基 R^A は、1～20の炭素原子を有する脂肪族の基を表し、

R^B は、水素又は脂肪族若しくは芳香族の基を表し、

k は、1～500の数である)

で表され、ここで、前記少なくとも2つの異なるポリアルキレンオキシドブロックは、少なくとも R^A に関して異なっており、かつ、前記ポリアリーレンエーテルブロックが、ポリエーテルスルホンである、前記ブロックコポリマー混合物。

【請求項 2】

前記ポリアリーレンエーテルブロックは、2000～70000 g / モルの範囲の数平

均分子量 M_n を有する、請求項 1 に記載のブロックコポリマー混合物。

【請求項 3】

前記ポリアルキレンオキシドブロックは、ブロックコポリマーがたった 1 つのガラス転移温度を有するように選択される、請求項 1 または 2 に記載のブロックコポリマー混合物。

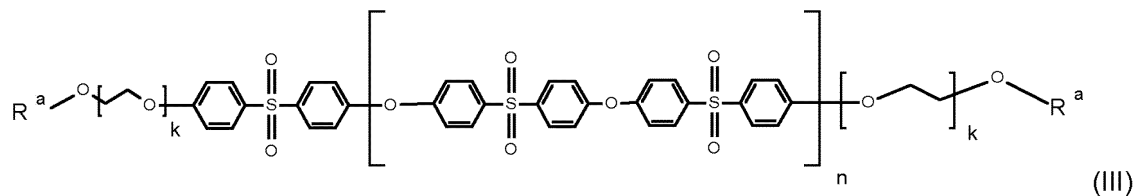
【請求項 4】

式 (I) のポリアルキレンオキシドブロックのそれぞれのモル含有量は、ブロックコポリマー混合物中に存在する、式 (I) のすべてのポリアルキレンオキシドブロックの全モル量に対して、少なくとも 5 モル%である、請求項 1 から 3 までのいずれか 1 項に記載のブロックコポリマー混合物。

【請求項 5】

式 III

【化 3】



(式中、

エンドキャップ基 R^a はそれぞれ 1 ~ 20 の炭素原子を有する脂肪族の基を表し、

k は、1 ~ 500 の数であり、

n は、4 ~ 150 の数である)

で表される、少なくとも 2 つの異なるブロックコポリマーを含む、請求項 1 から 4 までのいずれか 1 項に記載のブロックコポリマー混合物であって、

前記少なくとも 2 つの異なるブロックコポリマーのそれぞれにおいて、 R^a は、同一であるか又は異なっていてよく、

前記少なくとも 2 つの異なるブロックコポリマーのうちの少なくとも 1 つのブロックコポリマーは、少なくとも 2 つの異なる R^a を有しており、

前記少なくとも 2 つの異なるブロックコポリマーが少なくとも R^a に関して異なる、前記ブロックコポリマー混合物。

【請求項 6】

芳香族ビスハロゲン化合物及び芳香族ビスフェノール又はその塩を、少なくとも 1 つの塩基の存在下で及び少なくとも 2 つの異なるポリアルキレンオキシドの存在下で反応させる、請求項 1 から 5 までのいずれか 1 項に記載のブロックコポリマー混合物の製造方法。

【請求項 7】

請求項 1 から 5 までのいずれか 1 項に記載のブロックコポリマー混合物を膜に用いる使用。

【請求項 8】

請求項 1 から 5 までのいずれか 1 項に記載のブロックコポリマー混合物を、限外濾過、精密ろ過、逆浸透、正浸透、又はナノ濾過に用いる使用。

【請求項 9】

請求項 1 から 5 までのいずれか 1 項に記載のブロックコポリマー混合物を、水処理用途、産業廃水又は都市廃水の処理、海水又は汽水の脱塩、透析、原形質分離、又は食品処理に用いる使用。

【請求項 10】

請求項 1 から 5 までのいずれか 1 項に記載のブロックコポリマー混合物を含む膜。

【請求項 11】

前記膜が、0.01 質量% ~ 100 質量%の量で前記ブロックコポリマー混合物を含む

10

20

30

40

50

、請求項 1 0 に記載の膜。

【請求項 1 2】

前記膜が、限外濾過（UF）膜、精密ろ過（MF）膜、逆浸透（RO）膜、正浸透（FO）膜、又はナノ濾過（NF）膜である、請求項 1 0 又は 1 1 に記載の膜。

【請求項 1 3】

請求項 1 0 から 1 2 までのいずれか 1 項に記載の膜を含む膜エレメント。

【請求項 1 4】

請求項 1 0 から 1 2 までのいずれか 1 項に記載の膜を含む膜モジュール。

【請求項 1 5】

請求項 1 3 に記載の膜エレメント又は請求項 1 4 に記載の膜モジュールを含む濾過システム。 10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

発明の詳細な説明

本発明は、ポリアリーレンエーテルブロック及びポリアルキレンオキシドブロックを含む新規なブロックコポリマーであって、異なるアルキル基でエンドキャップされた少なくとも 2 つの異なるポリアルキレンオキシドブロックを含む、前記ブロックコポリマーに関する。本発明は、更に、かかるブロックコポリマーの製造方法及びそれらを膜材料として用いる使用に関する。 20

【0002】

ポリエーテルスルホン及びポリスルホンは、高性能熱可塑性プラスチック（E.M. Koch, H.-M. Walter, Kunststoffe 80 (1990) 1146; E. Doering, Kunststoffe 80 (1990), 1149）の群に属している。それらの良好な生体適合性のために、ポリエーテルスルホン及びポリスルホンは、透析膜の製造のための材料としても使用されている（S. Savariar, G.S. Underwood, E.M. Dickinson, P.J. Schielke, A.S. Hay, Desalination 144 (2002) 15）。

【0003】

ポリエーテルスルホン及びポリスルホンの製造は、通常、高められた温度にて双極性非プロトン性溶媒中で適切なモノマービルディングブロックの重縮合によって行われる（R. N. Johnsonら, J. Polym. Sci. A-15 (1967) 2375, J.E. McGrathら, Polymer 25 (1984) 1827）。 30

【0004】

非プロトン性溶媒中で、少なくとも 1 種のアルカリ金属又はアンモニウム炭酸塩又は重炭酸塩の存在下にて、適切な芳香族ビスハロスルホン及び芳香族ビスフェノール又はその塩からのポリアリーレンエーテルスルホンの調製が、例えば、US 4,870,153 号、EP 113112 号、EP-A 297363 号及び EP-A 135130 号に記載されている。

【0005】

純粋なポリアリーレンエーテルの一つの欠点はそれらの低い親水性である。ポリアリーレンエーテルの親水性を高めるために、ポリエーテルスルホン（PESU）- ポリエチレンオキシド（PEO）ブロックコポリマーが調製された。 40

【0006】

Macromolecules 29 (23) 7619 頁 (1996) に記載されたポリアリーレンエーテル - ポリアルキレンオキシドコポリマーの合成は、長い反応時間を必要とする。

【0007】

EP 739925 号、US 5,700,902 号及び US 5,700,903 号も、ポリアリーレンエーテル及びポリアルキレンオキシドコポリマーを記載している。

【0008】

US 5,700,902 号は、疎水性ブロック及び親水性ブロックを有するブロックコ 50

ポリマーであって、親水性ブロックが、一方がアルキル基でエンドキャップされた P E O ブロックであり得る、前記ブロックコポリマーを開示している。

【 0 0 0 9 】

U S 5 , 7 9 8 , 4 3 7 号、U S 5 , 8 3 4 , 5 8 3 号、W O 9 7 / 2 2 4 0 6 号は、親水性コポリマーの製造方法を開示している。

【 0 0 1 0 】

U S 5 , 9 1 1 , 8 8 0 号は、両親媒性添加剤を含むポリエーテルスルホンからなる膜を開示している。

【 0 0 1 1 】

本発明の課題は、高いガラス転移温度を有し、当該技術分野で知られているコポリマーの問題を示さないブロックコポリマーを提供することであった。

【 0 0 1 2 】

この課題は、ポリアリーレンエーテルブロックとポリアルキレンオキシドブロックを含むブロックコポリマーによって解決され、その際、前記ブロックコポリマーは、異なるエンドキャップ基でエンドキャップされた少なくとも 2 つの異なるポリアルキレンオキシドブロックを含む。換言すれば、本発明によるブロックコポリマーは、ポリアリーレンエーテルブロック及び少なくとも 2 組のポリアルキレンオキシドブロックを含む。

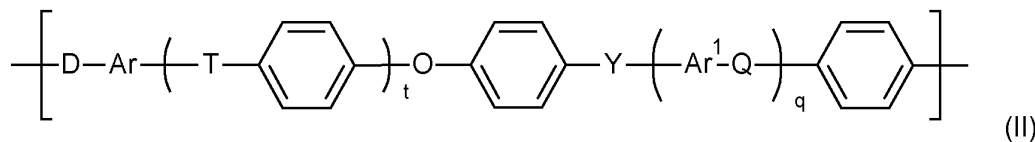
【 0 0 1 3 】

「ブロックコポリマー」との用語は、特に明記しない限り、個々のポリマー分子ではなく、ポリマー中の全ポリマー成分の全体を意味している。具体的には、本発明によるブロックコポリマー中に存在する少なくとも 2 組のポリアルキレンオキシドブロックは、異なる個々のポリマー分子の一部である。

【 0 0 1 4 】

本発明によるコポリマーの好適なポリアリーレンエーテルブロックは、それ自体、当業者に公知であり、一般式 I I

【化 1】



のポリアリーレンエーテル単位から形成することができ、以下の定義を有する：

t、q：それぞれ独立して 0、1、2 又は 3

Q、T、Y：それぞれ独立して - O -、- S -、- S O₂ -、S = O、C = O、- N = N -、- C R^a R^b -（式中、R^a 及び R^b はそれぞれ独立して水素原子又は C₁ ~ C₁₂ - アルキル、C₁ ~ C₁₂ - アルコキシ又は C₆ ~ C₁₈ - アリール基である）から選択される学結合又は群、ここで Q、T 及び Y の少なくとも 1 つは - O - ではなく、Q、T 及び Y の少なくとも 1 つは - S O₂ - である、及び

A r、A r¹：それぞれ独立して 6 ~ 18 個の炭素原子を有するアリーレン基、

D：化学結合又は - O -。

【 0 0 1 5 】

特に、D は、別のアリーレンエーテル単位に結合した場合、酸素原子 - O - である。D は、ポリアルキレンオキシドブロックに結合した場合、化学結合である。

【 0 0 1 6 】

ポリアリーレンエーテルは、通常、高められた温度にて、双極性非プロトン性溶媒中で、好適な出発化合物の重縮合によって調製される（例えば、R.N. Johnson ら、J. Polym. Sci. A-15 (1967) 2375、J.E. McGrath ら、Polymer 25 (1984) 1827 を参照のこと）。O H 末端ポリアリーレンエーテルの可能性のある合成は、W O 2 0 1 0 / 0 5 7 8 2 2 号の 2 頁 2 7 行 ~ 1 4 頁 3 5 行並びに 1 6 頁 8 行 ~ 1 8 頁 2 9 行にも記載されている。

【 0 0 1 7 】

好適なポリアリーレンエーテルブロックは、溶媒（L）及び塩基（B）の存在下で、構造 $X - Ar - Y$ （M1）の少なくとも1つの出発化合物と、構造 $HO - Ar^1 - OH$ （M2）の少なくとも1つの出発化合物とを反応させることによって提供することができ、ここで

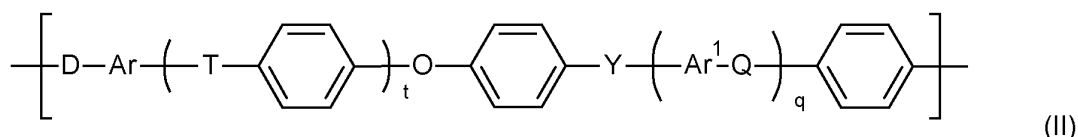
- Yはハロゲン原子であり、
- Xは、ハロゲン原子及びOH、好ましくはハロゲン原子、特にF、Cl又はBrから選択され、且つ
- Ar及びAr¹はそれぞれ独立して6～18個の炭素原子を有するアリーレン基である。

10

【 0 0 1 8 】

一実施態様では、上記のような定義を有する一般式II

【化2】



の単位から形成されるポリアリーレンエーテルは、溶媒（L）の存在下で提供される。

【 0 0 1 9 】

20

Q、T又はYが、上記の前提条件で、化学結合の場合、これは、左に隣接する基及び右に隣接する基が化学結合を介して互いに直接結合していることを意味すると理解されている。

【 0 0 2 0 】

しかしながら、好ましくは、式（I）中のQ、T及びYは、独立して-O-及び-SO₂-から選択されるが、但し、Q、T及びYの少なくとも1つが-SO₂-であることを条件とする。

【 0 0 2 1 】

Q、T又はYが-CR^aR^b-である場合、R^a及びR^bは、それぞれ独立して水素原子又はC₁～C₁₂-アルキル、C₁～C₁₂-アルコキシ又はC₆～C₁₈-アリーレン基である。

30

【 0 0 2 2 】

好ましいC₁～C₁₂-アルキル基は、1～12個の炭素原子を有する直鎖状及び分枝鎖状の、飽和アルキル基を含む。特に好ましいC₁～C₁₂-アルキル基は、C₁～C₆-アルキル基、例えば、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、sec-ブチル、2-又は3-メチルペンチル及び長鎖基、例えば、非分枝鎖状のヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ウンデシル、ラウリル、及びそれらの単分岐状又は多分岐状の類似体である。

【 0 0 2 3 】

上記の使用可能なC₁～C₁₂-アルコキシ基において有用なアルキル基としては、上記で規定された1～12個の炭素原子を有するアルキル基が挙げられる。有利に使用可能なシクロアルキル基は、特に、C₃～C₁₂-シクロアルキル基、例えば、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル、シクロオクチル、シクロプロピルメチル、シクロプロピルエチル、シクロプロピルプロピル、シクロブチルメチル、シクロブチルエチル、シクロペンチルエチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、シクロヘキシルメチル、ジメチル、トリメチルを含む。

40

【 0 0 2 4 】

Ar及びAr¹はそれぞれ独立してC₆～C₁₈-アリーレン基である。以下に記載された出発物質から出発し、Arは、好ましくは、ヒドロキノン、レゾルシノール、ジヒドロキシナフタレン、特に2,7-ジヒドロキシナフタレン、及び4,4'-ビスフェノー

50

ルからなる群から選択される電子豊富な芳香族物質から誘導される。Ar¹は好ましくは非置換のC₆-又はC₁₂-アリーレン基である。

【0025】

有用なC₆~C₈-アリーレン基では、Ar及びAr¹は、特にフェニレン基、例えば、1,2-、1,3-及び1,4-フェニレン、ナフチレン基、例えば、1,6-、1,7-、2,6-及び2,7-ナフチレン、及びアントラセン、フェナントレン及びナフタセンから誘導されるアリーレン基である。

【0026】

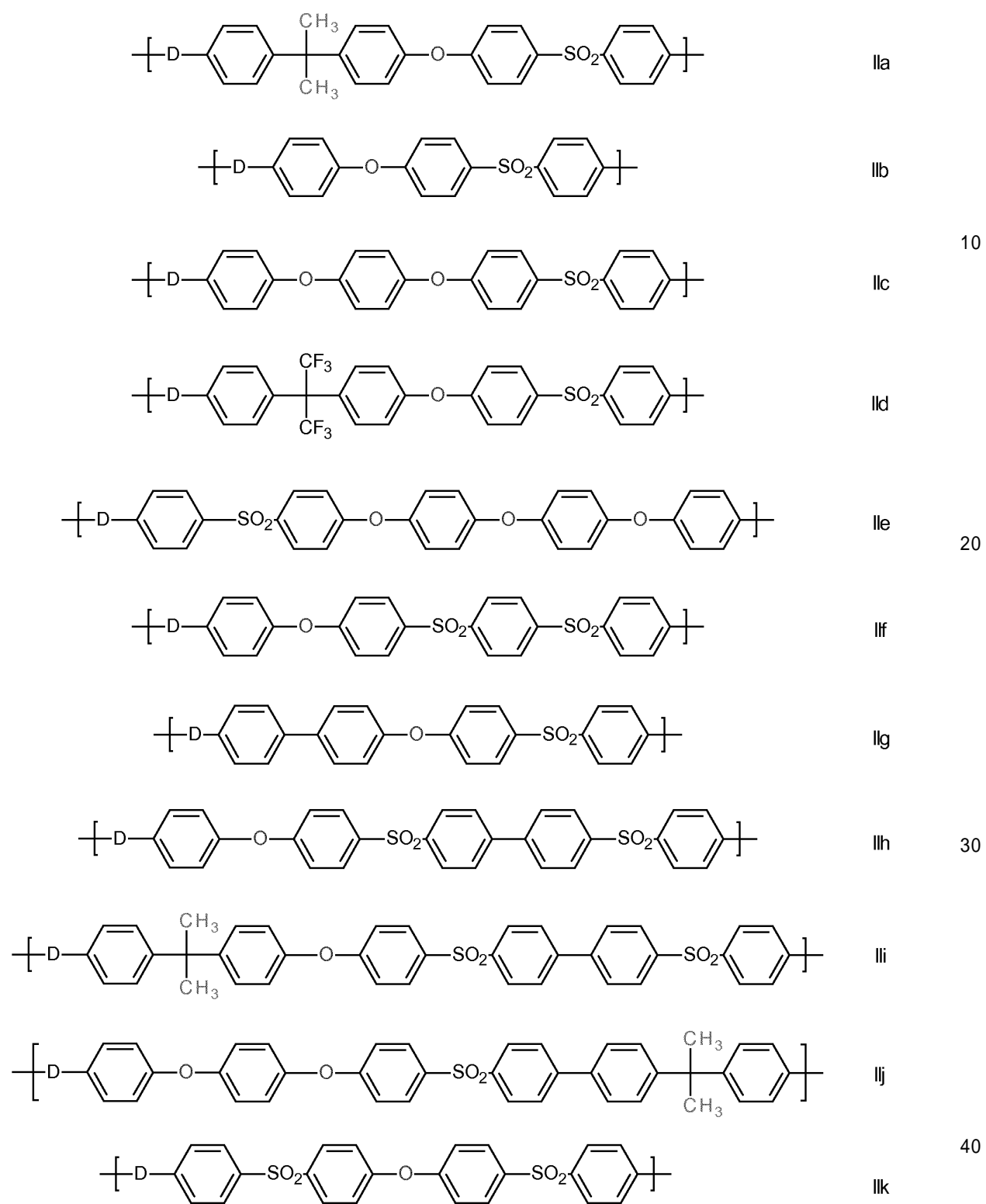
好ましくは、式(II)の好ましい実施形態において、Ar及びAr¹は、それぞれ独立して1,4-フェニレン、1,3-フェニレン、ナフチレン、特に2,7-ジヒドロキシナフタレン、及び4,4'-ビスフェニレンからなる群から選択される。

10

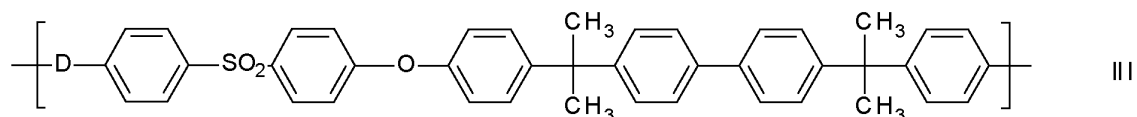
【0027】

ポリアリーレンエーテル中に有利に存在する単位は、以下の繰り返し構造単位IIa~IIoの少なくとも1つを含むものであり、その際、Dは上記の定義と同じ意味を有する：

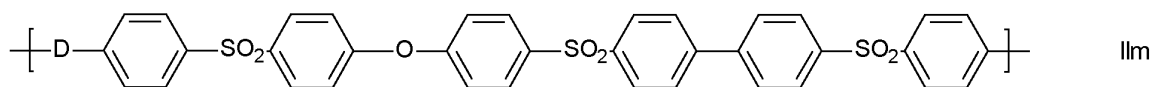
【化 3】



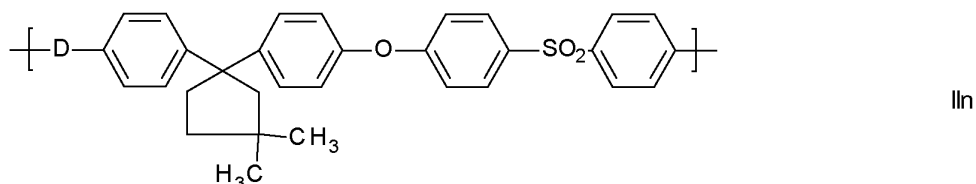
【化 4】



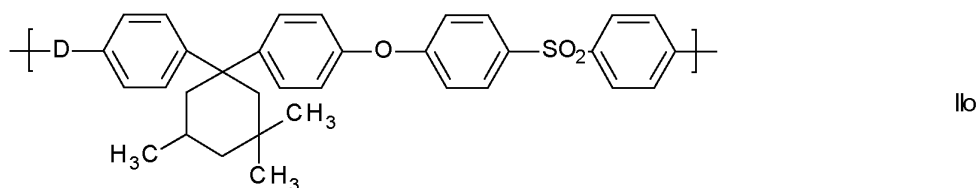
III



IIIm



IIIn



IIo

【 0 0 2 8 】

優位性を有する単位 I I a ~ I I o の他に、好ましいのは、1 つ以上の 1 , 4 - ジヒドロキシフェニル単位が、レゾルシノール又はジヒドロキシナフタレン単位によって置換される単位のものである。

【 0 0 2 9 】

一般式 I I の特に好ましい単位は単位 I I a、I I g 及び I I k である。これはまた、ポリアリーレンエーテルブロックが、一般式 I I の単位の 1 種類から、特に I I a、I I g 及び I I k から選択される 1 単位から本質的に形成される場合に特に好ましい。

【 0 0 3 0 】

特に好ましい実施態様では、A r = 1 , 4 - フェニレン、t = 1、q = 0、T = S O₂ 及び Y = S O₂ である。かかるポリアリーレンエーテルは、ポリエーテルスルホン (P E S U) と呼ばれる。

【 0 0 3 1 】

好適なポリアリーレンエーテルブロックは、好ましくは、2 0 0 0 ~ 7 0 0 0 0 g / モル、特に好ましくは 5 0 0 0 ~ 4 0 0 0 0 g / モル、特に好ましくは 7 0 0 0 ~ 3 0 0 0 0 g / モルの範囲の平均分子量 M_n (数平均) を有する。ポリアリーレンエーテルブロックの平均分子量は、H.G. Elias により “ A n Introduction to Polymer Science ” VCH Weinheim, 1997 年、125 頁に記載されるように、ポリアリーレンエーテルブロックを形成するモノマーの比によって制御され且つ計算され得る。

【 0 0 3 2 】

好適な出発化合物は当業者に公知であり且つ任意の基本的な制約を受けないが、但し、上述の置換基が芳香族求核置換内で十分に反応性であることを条件とする。

【 0 0 3 3 】

好ましい出発化合物は二官能性である。「二官能性」とは、芳香族求核置換中の反応性基の数が、出発化合物当たり 2 つであることを意味する。適切な二官能性出発化合物の更なる基準は、以下に詳細に説明するように、溶媒への十分な溶解性である。

【 0 0 3 4 】

好ましいのは、モノマー出発化合物であり、これは反応が、好ましくは、モノマーから

10

20

30

40

50

出発し、プレポリマーから出発しないで行われることを意味する。

【 0 0 3 5 】

使用される出発化合物 (M 1) は好ましくはジハロジフェニルスルホンである。使用される出発化合物 (M 2) は、好ましくは、ジヒドロキシジフェニルスルホンである。

【 0 0 3 6 】

好適な出発化合物 (M 1) は、特に、ジハロジフェニルスルホン、例えば、4, 4' - ジクロロジフェニルスルホン、4, 4' - ジフルオロジフェニルスルホン、4, 4' - ジプロモジフェニルスルホン、ビス (2 - クロロフェニル) スルホン、2, 2' - ジクロロジフェニルスルホン及び2, 2' - ジフルオロジフェニルスルホンであり、特に好ましいのは4, 4' - ジクロロジフェニルスルホン及び4, 4' - ジフルオロジフェニルスルホンである。

10

【 0 0 3 7 】

好ましい化合物 (M 2) は、従って、2つのフェノール性ヒドロキシル基を有するものである。

【 0 0 3 8 】

フェノール性OH基は、好ましくは、出発化合物 (M 1) のハロゲン置換基に対する反応性を向上させるために、塩基の存在下で反応させる。

【 0 0 3 9 】

2つのフェノール性ヒドロキシル基を有する好適な出発化合物 (M 2) は、以下の化合物から選択される：

20

- ジヒドロキシベンゼン類、特にヒドロキノン及びレゾルシノール；
- ジヒドロキシナフタレン、特に1, 5 - ジヒドロキシナフタレン、1, 6 - ジヒドロキシナフタレン、1, 7 - ジヒドロキシナフタレン、及び2, 7 - ジヒドロキシナフタレン；
- ジヒドロキシビフェニル、特に4, 4' - ビフェノール及び2, 2' - ビフェノール；
- ビスフェニルエーテル、特にビス (4 - ヒドロキシフェニル) エーテル及びビス (2 - ヒドロキシフェニル) エーテル；
- ビスフェニルプロパン、特に2, 2 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) プロパン、2, 2 - ビス (3 - メチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロパン及び2, 2 - ビス (3, 5 - ジメチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロパン；
- ビスフェニルメタン、特にビス (4 - ヒドロキシフェニル) メタン；
- ビスフェニルスルホン、特にビス (4 - ヒドロキシフェニル) スルホン；
- ビスフェニルスルフィド、特にビス (4 - ヒドロキシフェニル) スルフィド；
- ビスフェニルケトン、特にビス (4 - ヒドロキシフェニル) ケトン；
- ビスフェニルヘキサフルオロプロパン、特に2, 2 - ビス (3, 5 - ジメチル - 4 - ヒドロキシフェニル) ヘキサフルオロプロパン；及び
- ビスフェニルフルオレン、特に9, 9 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) フルオレン；
- 1, 1 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) - 3, 3, 5 - トリメチル - シクロヘキサン (ビスフェノール T M C) 。

30

40

【 0 0 4 0 】

上記の芳香族ジヒドロキシ化合物 (M 2) から出発し、塩基 (B) を添加することにより、その二ナトリウム又は二カリウム塩を調製して、それらと出発化合物 (M 1) とを反応させることが好ましい。上記の化合物は、更に、個別に又は上記化合物のうち2種以上の組み合わせとして使用することができる。

【 0 0 4 1 】

ヒドロキノン、レゾルシノール、ジヒドロキシナフタレン、特に2, 7 - ジヒドロキシナフタレン、ビスフェノール A、ジヒドロキシジフェニルスルホン及び4, 4' - ビスフェノールは、特に、出発化合物 (M 2) として好ましい。

50

【0042】

しかしながら、三官能性化合物を使用することも可能である。この場合、分岐構造が得られる。三官能性出発化合物(M2)を使用する場合、好ましいのは1, 1, 1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタンである。

【0043】

使用する割合は、原則的に、塩化水素の理論的な脱離を進め、公知の方法で当業者によって確立された、重縮合反応の化学量論から導かれる。

【0044】

好ましい実施態様では、フェノール末端基に対するハロゲン末端基の比は、出発物質としての二官能性化合物(M2)及びポリアルキレンオキシドに関して、過剰のジハロゲン出発化合物(M1)の制御された形成によって調整される。

10

【0045】

更に好ましくは、この実施態様におけるモル(M1)/(M2)比は、1.003~1.25、特に1.05~1.15、最も好ましくは1.01~1.1である。好ましくは、モル(M1)/(M2+ポリアルキレンオキシド)比は1.005~1.2である。

【0046】

あるいは、X=ハロゲン及びY=OHである、出発化合物(M1)を使用することも可能である。この場合、使用されるOH末端基に対するハロゲンの比は、好ましくは、1.01~1.2、特に1.03~1.15、最も好ましくは1.05~1.1である。

【0047】

好ましくは、重縮合での変換は、十分に高い分子量を保証して、少なくとも0.9である。

20

【0048】

本発明の文脈において好ましい溶媒は、有機、特に非プロトン性極性溶媒である。好適な溶媒は、また、80~320、特に100~280、好ましくは150~250の範囲の沸点を有する。好適な非プロトン性極性溶媒は、例えば、高沸点エーテル、エステル、ケトン、非対称的ハロゲン化炭化水素、アニソール、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、スルホラン、N-メチル-2-ピロリドン及び/又はN-エチル-2-ピロリドンである。また、これらの溶媒の混合物を使用することも可能である。

【0049】

好ましい溶媒は、特に、N-メチル-2-ピロリドン及び/又はN-エチル-2-ピロリドンである。

30

【0050】

好ましくは、出発化合物(M1)及び(M2)並びにポリアルキレンオキシドは、上記の非プロトン性極性溶媒(L)、特にN-メチル-2-ピロリドンで反応する。

【0051】

出発化合物(M1)及び(M2)並びにポリアルキレンオキシドは、塩基(B)の存在下で反応する。塩基は好ましくは無水である。好適な塩基は、特に、無水アルカリ金属及び/又はアルカリ土類金属炭酸塩、好ましくは炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸カルシウム又はそれらの混合物であり、非常に特に好ましいのは、炭酸カリウム、特に、N-メチル-2-ピロリドンの懸濁液中で、粒径測定装置で測定した、200マイクロメートル未満の体積平均粒径を有する炭酸カリウムである。

40

【0052】

特に好ましい組み合わせは、溶媒(L)としてのN-メチル-2-ピロリドン及び塩基(B)としての炭酸カリウムである。

【0053】

好適な出発化合物(M1)及び(M2)とポリアルキレンオキシドとの反応は、80~250、好ましくは100~220の温度で実施され、上限の温度は溶媒の沸点によって決定されている。

【0054】

50

反応は、好ましくは、2～12時間以内、特に3～8時間以内の時間間隔で行われる。

【0055】

特に好適な出発材料、塩基、溶媒、含まれる全ての成分の比、反応時間及び反応パラメータ、例えば、温度及び圧力並びに好適な仕上げ手順は、例えば、本出願に参照により援用されている、US4,870,153号、第4欄、第11行～第17欄、第64行、EP113112号、第6頁、第1行～第9頁、第14行、EP-A297363号、第10頁、第38行～第11頁、第24行、EP-A135130号、第1頁、第37行～第4頁、第20行に開示されている。

【0056】

好適なポリアルキレンオキシドは、特にジオールのポリエーテルである。好適なポリアルキレンオキシドは、通常、少なくとも1つのアルキレンオキシドの重合によって製造される。好適なモノマーアルキレンオキシドは、例えば、エチレンオキシドであるか又は1つ以上のアルキル基及び/又はアリール基を有する置換されたエチレンオキシドである。好適なモノマーアルキレンオキシドは、例えば、スチレンオキシド又はC₂～C₂₀-アルキレンオキシド、例えば、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、1,2-ブチレンオキシド、2,3-ブチレンオキシド、イソブチレンオキシド、ペンテンオキシド、ヘキセンオキシド、シクロヘキセンオキシド、ドデセンエポキシド、オクタデセンエポキシドである。エチレンオキシド、プロピレンオキシド、1,2-ブチレンオキシド、2,3-ブチレンオキシド、イソブチレンオキシド及びペンテンオキシドが特に適しており、プロピレンオキシド及びエチレンオキシドが特に好ましい。

【0057】

好適なポリアルキレンオキシドは、ホモポリマー又はコポリマーであってもよい。

【0058】

一実施態様では、好適なポリアルキレンオキシドは、少なくとも2つの異なるアルキレンオキシドのコポリマーである。一実施態様では、好適なポリアルキレンオキシドは、少なくとも2つの異なるアルキレンオキシドのランダムコポリマーである。別の実施態様では、好適なポリアルキレンオキシドは、少なくとも2つの異なるアルキレンオキシドのブロックコポリマーである。

【0059】

好ましい一実施態様では、好適なポリアルキレンオキシドは、エチレンオキシドのホモポリマー（「ポリエチレンオキシド」）又はプロピレンオキシド（「ポリプロピレンオキシド」）である。

【0060】

一実施態様では、好適なポリアルキレンオキシドは、エチレンオキシド及びプロピレンオキシドのランダムコポリマーである。

【0061】

一実施態様では、好適なポリアルキレンオキシドは、エチレンオキシド及びプロピレンオキシドのブロックコポリマーである。

【0062】

好適なポリアルキレンオキシドは直鎖状又は分枝鎖状であってよい。ポリアルキレンオキシドの分枝は、例えば、エポキシド基及びOH又はクロロ部分をポリアルキレンオキシド中に有するモノマーを含むことによって達成され得る。好ましくは、好適なポリアルキレンオキシドは直鎖状である。

【0063】

好適なポリアルキレンオキシドブロックは、通常、1～500個のアルキレンオキシド単位を含む。好ましくは、好適なポリアルキレンオキシドは、2～300個、更に好ましくは3～150個、更に一層好ましくは5～100個、特に好ましくは10～80個のアルキレンオキシド単位を含む。

【0064】

好適なポリアルキレンオキシドブロックは、エンドキャップ基でエンドキャップされて

10

20

30

40

50

いる。「エンドキャップ」との用語は、ポリアルキレンオキシドブロックが、一方の末端位置に、エーテル基を介して結合され且つ更にOH基を含まないエンドキャップ基を有することを意味する。これは、ポリアルキレンオキシドブロックが、モノアルコールで形式上エーテル化されていることを意味する。好適なエンドキャップ基は、脂肪族又は芳香族であってよく、例えば、アルキル基、置換アルキル基、フェニル基又は置換フェニル基であってよい。

【0065】

好ましくは、好適なポリアルキレンオキシドブロックは、 C_1 、 C_2 、 C_3 、 C_4 、 C_5 、 C_6 、 C_7 、 C_8 、 C_9 、 C_{10} 、 C_{11} 、 C_{12} 、 C_{13} 、 C_{14} 、 C_{15} 、 C_{16} 、 C_{17} 、 C_{18} 、 C_{19} 、 C_{20} 、 C_{21} 又は C_{22} アルキル基でエンドキャップされている。更に好ましくは、好適なポリアルキレンオキシドブロックは、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ヘキシル、 C_{16} -アルキル、 C_{18} -アルキルから選択される基でエンドキャップされている。

10

【0066】

好適なエンドキャップ基は、直鎖状又は分枝鎖状であってよい。好ましくは、好適なポリアルキレンオキシドブロックは、直鎖状アルキル基でエンドキャップされている。

【0067】

本発明によるブロックコポリマーは、ポリアルキレンオキシドブロックとポリアリーレンエーテルブロックを含む。通常、少なくとも70モル%、好ましくは少なくとも80モル%、更に好ましくは少なくとも90モル%及び更に一層好ましくは少なくとも99モル%の前記ポリアルキレンオキシドブロックが、ポリアリーレンエーテルブロックに共有結合されている。好ましい一実施態様では、本質的に全てのポリアリーレンオキシドブロックが、ポリアリーレンエーテルブロックに共有結合されている。通常、前記ポリアルキレンオキシドブロックは、-O-基(エーテル基)を介してポリアリーレンエーテルブロックに共有結合されている。

20

【0068】

好ましい一実施態様では、本発明によるブロックコポリマーは、一般構造AB又はABAの個々のポリマー分子を含み、Aはポリアルキレンオキシドブロックであり、Bはポリアリーレンエーテルブロックである。通常、本発明によるブロックコポリマーに含まれるポリアルキレンオキシドブロックを含む全ての個々のポリマー分子の少なくとも50モル%、好ましくは少なくとも70モル%、更に好ましくは少なくとも90モル%、更に一層好ましくは少なくとも95モル%が一般構造AB又はABAを有する。

30

【0069】

一実施態様では、本発明によるブロックコポリマーに含まれる個々のポリマー分子の少なくとも50モル%、更に好ましくは少なくとも70モル%、更に一層好ましくは少なくとも80モル%、特に好ましくは少なくとも90モル%、特に好ましくは少なくとも95モル%又は少なくとも99モル%が、少なくとも1つのポリアルキレンオキシドブロック及び少なくとも1つのポリアリーレンエーテルブロックを含む。

【0070】

本発明によるブロックコポリマーは、異なるエンドキャップ基、好ましくは少なくとも2つの異なるアルキル基でエンドキャップされた少なくとも2つのポリアルキレンオキシドブロックを含む。

40

【0071】

好ましくは、本発明によるブロックコポリマーは、少なくとも2つのポリアルキレンオキシドブロックを含み、これらは異なるエンドキャップ基で、好ましくは、その他は同一である、アルキル基でエンドキャップされている。

【0072】

本発明によるブロックコポリマーは、少なくとも2組のポリアルキレンオキシドブロックを含み、これらは異なるエンドキャップ基で、好ましくは少なくとも2つの異なるアルキル基でエンドキャップされている。

50

【 0 0 7 3 】

好ましくは、本発明によるブロックコポリマーは、少なくとも2組のポリアルキレンオキシドブロックを含み、これらは異なるエンドキャップ基で、好ましくは、その他は同一である、アルキル基でエンドキャップされている。

【 0 0 7 4 】

本発明の一実施態様では、少なくとも2つの異なるエンドキャップアルキル基の質量は、1つのメチレン基だけ異なる。例えば、本発明によるブロックコポリマーは、メチル基でエンドキャップされたポリアルキレンブロックとエチル基でエンドキャップされたポリアルキレンオキシドブロックを含み得る。

【 0 0 7 5 】

本発明の一実施態様では、少なくとも2つの異なるエンドキャップアルキル基の質量は、2つのメチレン基だけ異なる。例えば、本発明によるブロックコポリマーは、 C_{16} -アルキル基でエンドキャップされたポリアルキレンブロックと C_{18} -アルキル基でエンドキャップされたポリアルキレンオキシドブロックを含み得る。

【 0 0 7 6 】

本発明の一実施態様では、少なくとも2つの異なるエンドキャップアルキル基の質量は、2を上回るメチレン基だけ異なる。例えば、本発明によるブロックコポリマーは、ブチル基でエンドキャップされたポリアルキレンブロック及びメチル基でエンドキャップされたポリアルキレンオキシドブロックを含み得る。

【 0 0 7 7 】

好ましい一実施態様では、以下に示す実施態様によるブロックコポリマー中のポリアリーレンオキシドブロックは、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン又はポリフェニレンスルホンである。

【 0 0 7 8 】

本発明の一実施態様では、本発明によるブロックコポリマーは、メチル基でエンドキャップされたポリアリーレンオキシドブロック及びエチル基でエンドキャップされたポリアルキレンオキシドブロックを含む。

【 0 0 7 9 】

本発明の一実施態様では、本発明によるブロックコポリマーは、メチル基でエンドキャップされたポリアルキレンオキシドブロック及びプロピル基でエンドキャップされたポリアルキレンオキシドブロックを含む。

【 0 0 8 0 】

本発明の一実施態様では、本発明によるブロックコポリマーは、エチル基でエンドキャップされたポリアルキレンオキシドブロック及びプロピル基でエンドキャップされたポリアルキレンオキシドブロックを含む。

【 0 0 8 1 】

本発明の一実施態様では、本発明によるブロックコポリマーは、エチル基でエンドキャップされたポリアルキレンオキシドブロック及びブチル基でエンドキャップされたポリアルキレンオキシドブロックを含む。

【 0 0 8 2 】

本発明の一実施態様では、本発明によるブロックコポリマーは、 C_{16} -アルキル基でエンドキャップされたポリアルキレンオキシドブロック及び C_{18} -アルキル基でエンドキャップされたポリアルキレンオキシドブロックを含む。

【 0 0 8 3 】

本発明の一実施態様では、本発明によるブロックコポリマーは、直鎖状 C_{16} -アルキル基でエンドキャップされたポリアルキレンオキシドブロック及び直鎖状 C_{18} -アルキル基でエンドキャップされたポリアルキレンオキシドブロックを含む。

【 0 0 8 4 】

本発明の一実施態様では、本発明によるブロックコポリマーは、メチル基でエンドキャップされたポリエチレンオキシドブロック及びエチル基でエンドキャップされたポリエチ

10

20

30

40

50

レンオキシドブロックを含む。

【 0 0 8 5 】

本発明の一実施態様では、本発明によるブロックコポリマーは、メチル基でエンドキャップされたポリエチレンオキシドブロック及びプロピル基でエンドキャップされたポリエチレンオキシドブロックを含む。

【 0 0 8 6 】

本発明の一実施態様では、本発明によるブロックコポリマーは、エチル基でエンドキャップされたポリエチレンオキシドブロック及びプロピル基でエンドキャップされたポリエチレンオキシドブロックを含む。

【 0 0 8 7 】

本発明の一実施態様では、本発明によるブロックコポリマーは、エチル基でエンドキャップされたポリエチレンオキシドブロック及びブチル基でエンドキャップされたポリエチレンオキシドブロックを含む。

【 0 0 8 8 】

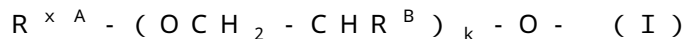
本発明の一実施態様では、本発明によるブロックコポリマーは、 C_{16} -アルキル基でエンドキャップされたポリエチレンオキシドブロック及び C_{18} -アルキル基でエンドキャップされたポリエチレンオキシドブロックを含む。

【 0 0 8 9 】

本発明の一実施態様では、本発明によるブロックコポリマーは、直鎖状 C_{16} -アルキル基でエンドキャップされたポリエチレンオキシドブロック及び直鎖状 C_{18} -アルキル基でエンドキャップされたポリエチレンオキシドブロックを含む。

【 0 0 9 0 】

本発明の一実施態様では、本発明によるブロックコポリマーは、ポリアリーレンエーテルブロック及びポリアルキレンオキシドブロックを含み、その際、前記ブロックコポリマーは、一般式



(式中、

\times はインデックス番号であり、

$R^{\times A}$ は、脂肪族又は芳香族の残基を表し、

R^B は、水素又は脂肪族若しくは芳香族の残基を表し、

k は、 $1 \sim 500$ の数である)、

の少なくとも2つの異なるポリアルキレンオキシドブロックを含み、

ここで、前記少なくとも2つの異なるポリアルキレンオキシドブロックは、少なくとも $R^{\times A}$ に関して異なり、

且つ前記ポリアルキレンオキシドブロックは、前記ブロックコポリマーの残基に共有結合されている。

【 0 0 9 1 】

\times はエンドキャップ基 R^A によってポリアルキレンブロックを区別するためのインデックス番号である。同じエンドキャップ基を有するポリアルキレンブロックは、同じインデックス番号 \times を有する。

【 0 0 9 2 】

好ましい実施態様では、式(I)中の R^B は、H、メチル、エチル、フェニルであり、特に好ましくは R^B はHである。

【 0 0 9 3 】

k は $1 \sim 500$ 、好ましくは $2 \sim 300$ 、更に好ましくは $3 \sim 150$ 、更に一層好ましくは $5 \sim 100$ 、特に好ましくは $10 \sim 80$ である。

【 0 0 9 4 】

本発明によるブロックコポリマーは、少なくとも2つの異なる残基 R^{1a} 及び R^{2a} を有するポリアルキレンオキシドブロックを含む。

【 0 0 9 5 】

一実施態様では、式 (I) 中の R^{1A} は C_{16} アルキルであり、 R^{2A} は C_{18} アルキルである。

別の実施態様では、式 (I) 中の R^{1A} は C_{16} アルキルであり、 R^{2A} は C_{14} アルキルである。

別の実施態様では、式 (I) 中の R^{1A} は C_{18} アルキルであり、 R^{2A} は C_{20} アルキルである。

別の実施態様では、式 (I) 中の R^{1A} はメチルであり、 R^{2A} はエチルである。

別の実施態様では、式 (I) 中の R^{1A} はメチルであり、 R^{2A} はプロピルである。

別の実施態様では、式 (I) 中の R^{1A} はメチルであり、 R^{2A} はブチルである。

別の実施態様では、式 (I) 中の R^{1A} は 2 - エチルヘキシルであり、 R^{2A} はヘキシルである。

別の実施態様では、式 (I) 中の R^{1A} はエチルであり、 R^{2A} はプロピルである。

別の実施態様では、式 (I) 中の R^{1A} はエチルであり、 R^{2A} はブチルである。

【0096】

一実施態様では、式 (I) 中の R^{1A} は C_{16} アルキルであり、 R^{2A} は C_{18} アルキルであり且つ R^B は H である。

別の実施態様では、式 (I) 中の R^{1A} は C_{16} アルキルであり、 R^{2A} は C_{14} アルキルであり且つ R^B は H である。

別の実施態様では、式 (I) 中の R^{1A} は C_{18} アルキルであり、 R^{2A} は C_{20} アルキルであり且つ R^B は H である。

別の実施態様では、式 (I) 中の R^{1A} はメチルであり、 R^{2A} はエチルであり且つ R^B は H である。

別の実施態様では、式 (I) 中の R^{1A} はメチルであり、 R^{2A} はプロピルであり且つ R^B は H である。

別の実施態様では、式 (I) 中の R^{1A} はメチルであり、 R^{2A} はブチルであり且つ R^B は H である。

別の実施態様では、式 (I) 中の R^{1A} は 2 - エチルヘキシルであり、 R^{2A} はヘキシルであり且つ R^B は H である。

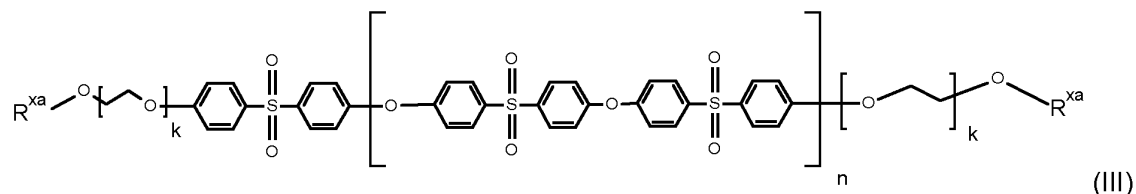
別の実施態様では、式 (I) 中の R^{1A} はエチルであり、 R^{2A} はプロピルであり且つ R^B は H である。

別の実施態様では、式 (I) 中の R^{1A} はエチルであり、 R^{2A} はブチルであり且つ R^B は H である。

【0097】

一実施態様では、本発明によるブロックコポリマーは、式 III :

【化5】



(式中、 k 及び R^{xa} は上で定義されたのと同じ意味を有し且つ n は 4 ~ 150、好ましくは 10 ~ 100、更に好ましくは 15 ~ 50 の数である) による少なくとも 2 つの異なる組の個々のポリマー分子を含む。

【0098】

この出願の文脈では、1 組のポリアルキレンオキシドブロックは、同じエンドキャップ基でエンドキャップされたブロックコポリマー中に存在する全てのポリアルキレンオキシドブロックを含むことが理解されるものとする。1 組のポリマー分子は、同じエンドキャップ基でエンドキャップされたポリアルキレンオキシドブロックを含む全てのポリマー分

子を含むことが理解されるものとする。

【0099】

好ましい実施態様では、少なくとも2組のポリアルキレンオキシドは、エンドキャップ基に関して異なるが、そうでなければ、ポリアルキレンオキシドの組成に関して本質的に同一である。この文脈における「組成物に関して本質的に同一」とは、少なくとも2組のポリアルキレンオキシドが、本質的に同一量のモノマーアルキレンオキシドを含み且つ本質的に同一の分子量分布を有することを意味する。これは、ポリアルキレンオキシドに含まれるモノマーアルキレンオキシドの各々の含有量（質量）が、より高いそれぞれの含有量を有する組に対して同一か又は最大5質量%だけ異なる量でそこに含まれることを意味する。「本質的に同一の分子量分布」とは、少なくとも2組のポリアルキレンオキシドの数平均分子量（OH末端基の滴定によって測定）が、より多い組のポリアルキレンオキシドに対して10%以下、好ましくは5%だけ異なることを意味する。

10

【0100】

本発明の好ましい一実施態様では、本発明によるブロックコポリマーは、少なくとも2組のポリアルキレンオキシドブロックを含み、それぞれ、ブロックコポリマー中に存在する全てのポリアルキレンオキシドブロックのモル量に対して、少なくとも5モル%、好ましくは10モル%、更に好ましくは20モル%、特に好ましくは30モル%の量で存在する。

【0101】

本発明の好ましい一実施態様では、本発明によるブロックコポリマーは、厳密に、2組のポリアルキレンオキシドブロックを含む。

20

【0102】

本発明の好ましい一実施態様では、本発明によるブロックコポリマーは、2組のポリアルキレンオキシドブロックを含み、それぞれ、ブロックコポリマー中に存在する全てのポリアルキレンオキシドブロックのモル量に対して、少なくとも5モル%、好ましくは10モル%、更に好ましくは20モル%、特に好ましくは30モル%の量で存在する。

【0103】

本発明の好ましい一実施態様では、本発明によるブロックコポリマーは、異なるアルキル基でエンドキャップされた少なくとも2つのポリアルキレンオキシドブロックを含み、その際、少なくとも2つの異なるアルキル基は、1:1~1:20、好ましくは1:1.05~1:10、更に好ましくは1:1~1:5のモル比で存在する。

30

【0104】

本発明の一実施態様では、本発明によるブロックコポリマーは、直鎖状C₁₆-アルキル基でエンドキャップされたポリアルキレンオキシドブロックと直鎖状C₁₈-アルキル基でエンドキャップされたポリアルキレンオキシドブロックを含み、その際、前記C₁₆-アルキル基及びC₁₈-アルキル基は、90:10~10:90、好ましくは40:60~60:40、更に一層好ましくは45:55~55:45又は50:50のモル比でブロックコポリマー中に存在する。

【0105】

本発明の一実施態様では、本発明によるブロックコポリマーは、直鎖状C₁₆-アルキル基でエンドキャップされたポリエチレンオキシドブロックと直鎖状C₁₈-アルキル基でエンドキャップされたポリエチレンオキシドブロックを含み、その際、前記C₁₆-アルキル基及びC₁₈-アルキル基は、90:10~10:90、好ましくは40:60~60:40、更に一層好ましくは45:55~55:45又は50:50のモル比で存在する。

40

【0106】

通常、本発明によるブロックコポリマーの平均分子量M_w（実験の項に示す手順に従ってGPCにより測定）は、5000~150,000g/mol、好ましくは7500~50,000g/mol、更に好ましくは10,000~30,000g/molである。

【0107】

50

本発明によるブロックコポリマーは、好ましくは、1.5～5、更に好ましくは2～4の多分散度 (M_w / M_n) (実験の項に示す手順に従ってGPCにより測定) を有する。

【0108】

一実施態様では、アルキレンオキシドブロック及びポリアルキレンオキシドブロックは、本発明によるブロックコポリマーがたった1つのガラス転移温度を有するように選択される。

【0109】

別の実施態様では、アルキレンオキシドブロック及びポリアルキレンオキシドブロックは、本発明によるブロックコポリマーが2つのガラス転移温度を有するように選択される。

10

【0110】

本発明の別の態様は、本発明によるブロックコポリマーを製造するための方法である。

【0111】

本発明のあまり好ましくない一実施態様では、本発明によるブロックコポリマーは、容易に製造されるアリーレンエーテルブロックと好適なポリアルキレンオキシドブロックから製造され、これらは好適な溶媒で好適な反応条件下で処理される。

【0112】

本発明の別のあまり好ましくない実施態様では、本発明によるブロックコポリマーは、
， - C1 - 末端ポリアルキレングリコールとアリーレンエーテルブロックを形成するモノマーとの反応によって、かかる
， - C1 - 末端ポリアルキレングリコールから製造される。かかる方法は、例えば、EP781795号の第5頁、第42行～第7頁、第52行に開示されている。

20

【0113】

本発明の好ましい実施態様では、本発明によるブロックコポリマーは、好適なポリアルキレンオキシドの存在下での好適なポリアリーレンエーテルの製造によって製造される。

【0114】

例えば、本発明によるブロックコポリマーは、少なくとも1つの好適な塩基の存在下で及び異なるエンドキャップ基でエンドキャップされた少なくとも2つのポリアルキレンオキシド(2組のポリアルキレンオキシド)の存在下で、芳香族ビスハロゲノ化合物及び芳香族ビスフェノール又はその塩の反応によって製造され得る。好適なポリアリーレンオキシド及びエンドキャップされたポリアルキレンオキシドは上記されている。これらの方法に適した塩基は、例えば、無機炭酸塩又は水酸化物である。

30

【0115】

例えば、本発明によるブロックコポリマーは、参照により本願明細書に援用されている、US4,870,153号、第4欄、第11行～第17欄、第64行、EP113112号、第6頁、第1行～第9頁、第14行、EP-A297363号、第10頁、第38行～第11頁、第24行、EP-A135130号、第1頁、第37行～第4頁、第20行に記載されるように、好適なポリアルキレンオキシドの存在下で、且つ少なくとも1つのアルカリ金属又は炭酸アンモニウム又は炭酸水素塩の存在下で、芳香族ビスハロゲノ化合物及び芳香族ビスフェノール又はその塩の反応から製造され得る。

40

【0116】

本発明による方法は、比較的短い反応時間で且つ高い純度で、本発明によるブロックコポリマーの製造を可能にする。

【0117】

本発明の別の態様は、本発明による方法を使用して得られるブロックコポリマーである。

【0118】

本発明によるブロックコポリマーは、高いガラス転移温度を有する。特に、本発明によるブロックコポリマーは、本発明によるポリマー中に存在する、アルキル残基のうち1つだけでエンドキャップされた同じ量のポリアルキレンオキシドブロックを含むブロックコ

50

ポリマーよりも高いガラス転移温度を有する。

【 0 1 1 9 】

更に、本発明によるブロックコポリマーは、非常に良好な寸法安定性、高い耐熱変形性、良好な機械的特性及び良好な難燃性及び生体適合性を有する。それらは高温で処理し且つ扱うことができるので、高温に曝す、例えば、蒸気、水蒸気、又はより高い温度、例えば、100 を上回る又は125 を上回る温度を使用して殺菌を施す製品の製造が可能である。

【 0 1 2 0 】

更に、本発明によるブロックコポリマーは、短い反応時間で及び単純な装置を使用して効率的に製造され得る。

10

【 0 1 2 1 】

本発明によるブロックコポリマーは、それらの化学的及び機械的特性に対して高い要求での製品の製造に有用である。本発明によるブロックコポリマーは、射出成形を含む用途に更に適している。

【 0 1 2 2 】

本発明によるブロックコポリマーは、膜の製造に更に有用である。本発明の別の態様は、従って、本発明によるブロックコポリマーを含む膜である。かかる膜は、親水性の膜であってよい。本出願の文脈では、膜は、薄く、2つの流体を分離することが可能な又は液体からの分子及び/又はイオン性成分又は粒子を分離することが可能な半透過性構造であることが理解されるものとする。膜は、他のものではなく、幾つかの粒子、物質又は化学物質を通過させる選択的バリアとして働く。

20

【 0 1 2 3 】

例えば、本発明によるブロックコポリマーは、逆浸透 (RO) 膜、正浸透 (FO) 膜、ナノ濾過 (NF) 膜、限外濾過 (UF) 膜又は精密ろ過 (MF) 膜を作るために使用され得る。これらの膜の種類は、一般に、当該技術分野で公知である。

【 0 1 2 4 】

一実施態様では、本発明によるブロックコポリマーは、膜又は膜の分離層、特に限外濾過、ナノ濾過又は精密濾過膜を作るために使用される。

【 0 1 2 5 】

一実施態様では、本発明によるブロックコポリマーは、特に逆浸透又は正浸透において、膜の支持層、担体材料、安定化層又は他の部分を作るために使用される。

30

【 0 1 2 6 】

FO膜は、通常、海水、汽水、下水又は汚泥の流れの処理に適している。それによって純粋な水が、それらの流れから、FO膜を通して、高浸透圧を有する膜の裏面で、いわゆるドロース溶液中に除去される。

【 0 1 2 7 】

好ましい実施態様では、好適なFO膜は、薄膜複合 (TFC) FO膜である。薄膜複合膜の製造方法及びその使用は、主に、例えば、R. J. Petersenによって記載されたJournal of Membrane Science 83 (1993年) 81 ~ 150頁により知られている。

【 0 1 2 8 】

特に好ましい実施態様では、好適なFO膜は、織物層、支持層、分離層、及び必要に応じて保護層を含む。前記保護層は、表面を平滑化及び/又は親水化するために追加のコーティングを考慮することができる。

40

【 0 1 2 9 】

前記織物層は、例えば、10 ~ 500 μm の厚さを有し得る。前記織物層は、例えば、織布又は不織布、例えば、ポリエステル不織布であり得る。

【 0 1 3 0 】

前記TFC FO膜の支持層は、通常、0.5 ~ 100 nm、好ましくは1 ~ 40 nm、更に好ましくは5 ~ 20 nmの平均細孔径を有する細孔を含む。前記支持層は、例えば、5 ~ 1000 μm 、好ましくは10 ~ 200 μm の厚さを有し得る。前記支持層は、例

50

えば、主成分ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、P V D F、ポリイミド、ポリイミドウレタン又は酢酸セルロースを含み得る。

【0131】

好ましい実施態様では、F O 膜は、主成分として本発明による少なくとも1つのブロックコポリマーを含む支持層を含む。

【0132】

別の実施態様では、F O 膜は、主成分として、本発明によるブロックコポリマーとは異なる、少なくとも1種のポリアミド(P A)、ポリビニルアルコール(P V A)、酢酸セルロース(C A)、三酢酸セルロース(C T A)、C A - トリアセタートブレンド、セルロースエステル、硝酸セルロース、再生セルロース、芳香族、芳香族/脂肪族又は脂肪族ポリアミド、芳香族、芳香族/脂肪族又は脂肪族ポリイミド、ポリベンゾイミダゾール(P B I)、ポリベンゾイミダゾロン(P B I L)、ポリアクリロニトリル(P A N)、P A N - ポリ(塩化ビニル)コポリマー(P A N - P V C)、P A N - メタリルスルホン酸コポリマー、ポリ(ジメチルフェニレンオキシド)(P P O)、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリテトラフルオロエチレン(P T F E)、ポリ(フッ化ビニリデン)(P V D F)、ポリプロピレン(P P)、高分子電解質複合体、ポリ(メチルメタクリレート)P M M A、ポリジメチルシロキサン(P D M S)、芳香族、芳香族/脂肪族又は脂肪族ポリイミドウレタン、芳香族、芳香族/脂肪族又は脂肪族ポリアミドイミド、架橋ポリイミド又はポリアリーレンエーテル、ポリスルホン(P S U)、ポリフェニレンスルホン(P P S U)又はポリエーテルスルホン(P E S U)、又は本発明によるブロックコポリマーと組み合わせたそれらの混合物を含む支持層を含む。

【0133】

別の好ましい実施態様では、F O 膜は、主成分として、本発明によるブロックコポリマーと組み合わせた、本発明によるブロックコポリマーとは異なる、少なくとも1種のポリスルホン、ポリフェニレンスルホン及び/又はポリエーテルスルホンを含む支持層を含む。

【0134】

ナノ粒子、例えば、ゼオライトは、前記支持膜に含まれてよい。これは、例えば、かかるナノ粒子を、前記支持層の調製のためにドーブ溶液中に含むことによって達成され得る。

【0135】

前記F O 膜の分離層は、例えば、0.05 ~ 1 μ m、好ましくは0.1 ~ 0.5 μ m、更に好ましくは0.15 ~ 0.3 μ mの厚さを有し得る。好ましくは、前記分離層は、例えば、主成分としてポリアミド又は酢酸セルロースを含み得る。

【0136】

任意に、T F C F O 膜は、30 ~ 500 nm、好ましくは100 ~ 300 nmの厚さを有する保護層を含み得る。前記保護層は、例えば、主成分としてポリビニルアルコール(P V A)を含み得る。一実施態様では、保護層は、ハラミン、例えば、クロラミンを含む。

【0137】

好ましい一実施態様では、好適な膜は、本発明によるブロックコポリマーを含む支持層、主成分としてポリアミドを含む分離層、及び任意に主成分としてポリビニルアルコールを含む保護層を含むT F C F O 膜である。

【0138】

好ましい実施態様では、好適なF O 膜は、ポリアミンと多官能性アシルハライドとの縮合から得られた分離層を含む。前記分離層は、例えば、界面重合法で得ることができる。

【0139】

R O 膜は、通常、分子及びイオン、特に、一価イオンを除去するのに適している。通常、R O 膜は、溶液/拡散機構に基づいて、混合物を分離している。

【0140】

好ましい実施態様では、好適な膜は、薄膜複合(TFC)RO膜である。薄膜複合膜の製造方法及びその使用は、主に、例えば、R. J. Petersenによって記載されたJournal of Membrane Science 83 (1993年) 81~150頁で知られている。

【0141】

更に好ましい実施態様では、好適なRO膜は、織物層、支持層、分離層及び任意に保護層を含む。前記保護層は、表面を平滑化及び/又は親水化するために追加のコーティングを考慮することができる。

【0142】

前記織物層は、例えば、10~500 µmの厚さを有し得る。前記織物層は、例えば、織布又は不織布、例えば、ポリエステル不織布であり得る。

10

【0143】

前記TFC RO膜の支持層は、通常、例えば、0.5~100 nm、好ましくは1~40 nm、更に好ましくは5~20 nmの平均細孔径を有する細孔を含む。前記支持層は、例えば、5~1000 µm、好ましくは10~200 µmの厚さを有し得る。前記支持層は、例えば、主成分としてポリスルホン、ポリエーテルスルホン、PVDF、ポリイミド、ポリイミドウレタン又は酢酸セルロースを含み得る。

【0144】

好ましい実施態様では、RO膜は、主成分として少なくとも1つの本発明によるブロックコポリマーを含む支持層を含む。

【0145】

20

別の実施態様では、RO膜は、主成分として、本発明によるブロックコポリマーとは異なる、少なくとも1種のポリアミド(PA)、ポリビニルアルコール(PVA)、酢酸セルロース(CA)、三酢酸セルロース(CTA)、CA-トリアセタートブレンド、セルロースエステル、硝酸セルロース、再生セルロース、芳香族、芳香族/脂肪族又は脂肪族ポリアミド、芳香族、芳香族/脂肪族又は脂肪族ポリイミド、ポリベンゾイミダゾール(PBI)、ポリベンゾイミダゾロン(PBIL)、ポリアクリロニトリル(PAN)、PAN-ポリ(塩化ビニル)コポリマー(PAN-PVC)、PAN-メタリルスルホン酸コポリマー、ポリ(ジメチルフェニレンオキシド)(PPO)、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、ポリ(フッ化ビニリデン)(PVDF)、ポリプロピレン(PP)、高分子電解質複合体、ポリ(メチルメタクリレート) PMMA、ポリジメチルシロキサン(PDMS)、芳香族、芳香族/脂肪族又は脂肪族ポリイミドウレタン、芳香族、芳香族/脂肪族又は脂肪族ポリアミドイミド、架橋ポリイミド又はポリアリーレンエーテル、ポリスルホン、ポリフェニレンスルホン又はポリエーテルスルホン、又は本発明によるブロックコポリマーと組み合わせたそれらの混合物を含む支持層を含む。

30

【0146】

別の好ましい実施態様では、RO膜は、主成分として、本発明によるブロックコポリマーと組み合わせた、本発明によるブロックコポリマーとは異なる、少なくとも1種のポリスルホン、ポリフェニレンスルホン及び/又はポリエーテルスルホンを含む支持層を含む。

40

【0147】

ナノ粒子、例えば、ゼオライトは、前記支持膜に含まれてよい。これは、例えば、かかるナノ粒子を、前記支持層の調製のためにドーブ溶液中に含むことによって達成され得る。

【0148】

前記分離層は、例えば、0.02~1 µm、好ましくは0.03~0.5 µm、更に好ましくは0.05~0.3 µmの厚さを有し得る。好ましくは、前記分離層は、例えば、主成分としてポリアミド又は酢酸セルロースを含み得る。

【0149】

任意に、TFC RO膜は、5~500 nm、好ましくは10~300 nmの厚さを有

50

する保護層を含み得る。前記保護層は、例えば、主成分としてポリビニルアルコール（PVA）を含み得る。一実施態様では、保護層は、ハラミン、例えば、クロラミンを含む。

【0150】

好ましい一実施態様では、好適な膜は、不織ポリエステル布、本発明によるブロックコポリマーを含む支持層、主成分としてポリアミドを含む分離層、及び任意に主成分としてポリビニルアルコールを含む保護層を含むTFCRO膜である。

【0151】

好ましい実施態様では、好適なRO膜は、ポリアミンと多官能性アシルハライドとの縮合から得られる分離層を含む。前記分離層は、例えば、界面重合法で得ることができる。

【0152】

好適なポリアミンモノマーは、第一級又は第二級アミノ基を有し且つ芳香族（例えば、ジアミノベンゼン、トリアミノベンゼン、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、1,3,5-トリアミノベンゼン、1,3,4-トリアミノベンゼン、3,5-ジアミノ安息香酸、2,4-ジアミノトルエン、2,4-ジアミノアニソール、及びキシリレンジアミン）又は脂肪族（例えば、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、ピペラジン、及びトリス（2-ジアミノエチル）アミン）であってよい。

【0153】

好適な多官能性アシルハライドとしては、トリメソイルクロライド（TMC）、トリメリット酸クロリド、イソフタルoilクロリド、テレフタルoilクロリド及び適切なアシルハライドの類似化合物又はブレンドが挙げられる。更なる例として、第二のモノマーは、フタルoilハライドであってよい。

【0154】

本発明の一実施態様では、ポリアミドの分離層は、非極性溶媒中で、メタフェニレンジアミンMPDの水溶液とトリメソイルクロライド（TMC）溶液との反応から作られる。

【0155】

NF膜は、通常、多価イオンと大きな一価イオンを除去するのに特に適している。典型的には、NF膜は、溶液／拡散又は／及び濾過ベースのメカニズムを介して機能する。

【0156】

NF膜は、通常、クロスフロー濾過プロセスで使用されている。

【0157】

本発明の一実施態様では、NF膜は、主成分として本発明によるブロックコポリマーを含む。

【0158】

別の実施態様では、NF膜は、主成分として、本発明によるブロックコポリマーとは異なる、少なくとも1種のポリアミド（PA）、ポリビニルアルコール（PVA）、酢酸セルロース（CA）、三酢酸セルロース（CTA）、CA-トリアセタートブレンド、セルロースエステル、硝酸セルロース、再生セルロース、芳香族、芳香族／脂肪族又は脂肪族ポリアミド、芳香族、芳香族／脂肪族又は脂肪族ポリイミド、ポリベンゾイミダゾール（PBI）、ポリベンゾイミダゾロン（PBIL）、ポリアクリロニトリル（PAN）、PAN-ポリ（塩化ビニル）コポリマー（PAN-PVC）、PAN-メタリルスルホン酸コポリマー、ポリ（ジメチルフェニレンオキシド）（PPO）、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリ（フッ化ビニリデン）（PVDF）、ポリプロピレン（PP）、高分子電解質複合体、ポリ（メチルメタクリレート）PMMA、ポリジメチルシロキサン（PDMS）、芳香族、芳香族／脂肪族又は脂肪族ポリイミドウレタン、芳香族、芳香族／脂肪族又は脂肪族ポリアミドイミド、架橋ポリイミド又はポリアリーレンエーテル、ポリスルホン、ポリフェニレンスルホン又はポリエーテルスルホン、又は本発明によるブロックコポリマーと組み合わせたそれらの混合物を含む。

【0159】

本発明の別の好ましい実施態様では、NF膜は、主成分として、本発明によるブロック

10

20

30

40

50

コポリマーと組み合わせた、本発明によるブロックコポリマーとは異なる、少なくとも1種のポリスルホン、ポリフェニレンスルホン及び/又はポリエーテルスルホンを含む。

【0160】

特に好ましい実施態様では、NF膜の主成分は、正又は負に帯電している。

【0161】

ナノ濾過膜は、多くの場合、本発明によるブロックコポリマーと組み合わせた、スルホン酸基、カルボン酸基及び/又はアンモニウム基を含む荷電ポリマーを含む。

【0162】

別の実施態様では、NF膜は、主成分として、本発明によるブロックコポリマーと組み合わせた、ポリアミド、ポリイミド又はポリイミドウレタン、ポリエーテルエーテルケトン(PEEK)又はスルホン化ポリエーテルエーテルケトン(SPEEK)を含む。

10

【0163】

UF膜は、通常、例えば、浮遊固体粒子及び100,000Daを上回る高い分子量の溶質を除去するのに適している。特に、UF膜は、通常、細菌及びウイルスを除去するのに適している。

【0164】

UF膜は、通常、0.5~50nm、好ましくは1~40nm、更に好ましくは5~20nmの平均細孔径を有する。

【0165】

本発明の一実施態様では、UF膜は、主成分として本発明によるブロックコポリマーを含む。

20

【0166】

別の実施態様では、UF膜は、主成分として、本発明によるブロックコポリマーとは異なる、少なくとも1種のポリアミド(PA)、ポリビニルアルコール(PVA)、酢酸セルロース(CA)、三酢酸セルロース(CTA)、CA-トリアセタートブレンド、セルロースエステル、硝酸セルロース、再生セルロース、芳香族、芳香族/脂肪族又は脂肪族ポリアミド、芳香族、芳香族/脂肪族又は脂肪族ポリイミド、ポリベンゾイミダゾール(PBI)、ポリベンゾイミダゾロン(PBIL)、ポリアクリロニトリル(PAN)、PAN-ポリ(塩化ビニル)コポリマー(PAN-PVC)、PAN-メタリルスルホン酸コポリマー、ポリ(ジメチルフェニレンオキシド)(PPO)、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、ポリ(フッ化ビニリデン)(PVDF)、ポリプロピレン(PP)、高分子電解質複合体、ポリ(メチルメタクリレート)PMMA、ポリジメチルシロキサン(PDMS)、芳香族、芳香族/脂肪族又は脂肪族ポリイミドウレタン、芳香族、芳香族/脂肪族又は脂肪族ポリアミドイミド、架橋ポリイミド又はポリアリーレンエーテル、ポリスルホン、ポリフェニレンスルホン又はポリエーテルスルホン、又は本発明によるブロックコポリマーと組み合わせたそれらの混合物を含む。

30

【0167】

本発明の別の好ましい実施態様では、UF膜は、主成分として、本発明によるブロックコポリマーと組み合わせた、本発明によるブロックコポリマーとは異なる、少なくとも1種のポリスルホン、ポリフェニレンスルホン及び/又はポリエーテルスルホンを含む。

40

【0168】

好ましい一実施態様では、本発明によるブロックコポリマーは、UF膜を製造するために使用され、その際、本発明によるブロックコポリマーは、1~100質量%、好ましくは5~95質量%、更に好ましくは10~70質量%、特に好ましくは15~50質量%の量で含まれる。

【0169】

一実施態様では、UF膜は、更に添加剤、例えば、ポリビニルピロリドン又はポリアルキレンオキシド、例えば、ポリエチレンオキシドを含む。

【0170】

50

好ましい実施態様では、UF膜は、主成分として、本発明の少なくとも1種のブロックコポリマー及び更なる添加剤、例えば、ポリビニルピロリドンと組み合わせた、本発明によるブロックコポリマーとは異なるポリスルホン、ポリフェニレンスルホン又はポリエテルスルホンを含む。

【0171】

好ましい実施態様では、UF膜は、99.9～50質量%の、本発明によるブロックコポリマーとは異なるポリエテルスルホンと本発明によるブロックコポリマーとの組み合わせ、及び0.1～50質量%のポリビニルピロリドンを含む。

【0172】

別の実施態様では、UF膜は、95～80質量%の本発明によるブロックコポリマーとは異なるポリエテルスルホン及び本発明によるブロックコポリマー、及び5～15質量%のポリビニルピロリドンを含む。

10

【0173】

本発明の一実施態様では、UF膜は、スパイラル型膜として、枕状膜又はフラットシート膜として存在する。

本発明の別の実施態様では、UF膜は、管状膜として存在する。

本発明の別の実施態様では、UF膜は、中空繊維膜又は毛細管として存在する。

本発明の更に別の実施態様では、UF膜は、単孔の中空繊維膜として存在する。

本発明の更に別の実施態様では、UF膜は、多孔の中空繊維膜として存在する。

【0174】

20

多孔膜とも呼ばれる、複数のチャネル膜は、単に「チャネル」とも呼ばれる、複数の長手方向チャネルを含む。

【0175】

好ましい実施態様では、チャネルの数は、通常、2～19個である。一実施態様では、複数のチャネル膜は、2個又は3個のチャネルを含む。別の実施態様では、複数のチャネル膜は、5～9個のチャネルを含む。一実施態様では、複数のチャネル膜は、7個のチャネルを含む。別の実施態様では、チャネルの数は20～100個である。

【0176】

「孔」とも呼ばれる、かかるチャネルの形状は変化し得る。一実施態様では、かかるチャネルは、本質的に円形の直径を有する。別の実施態様では、かかるチャネルは、本質的に楕円の直径を有する。更に別の実施態様では、チャネルは、実質的に長方形の直径を有する。

30

【0177】

場合により、かかるチャネルの実際の形状は、理想化された円形、楕円形又は長方形の形状とは異なってよい。

【0178】

通常、かかるチャネルは、0.05mm～3mm、好ましくは0.5～2mm、更に好ましくは0.9～1.5mmの直径（本質的に円形の直径の場合）、より小さな直径（本質的に楕円の直径の場合）又はより小さな供給サイズ（本質的に長方形の直径の場合）を有する。別の好ましい実施態様では、かかるチャネルは、0.2～0.9mmの範囲の直径（本質的に円形の直径の場合）、より小さな直径（本質的に楕円の直径の場合）又はより小さな供給サイズ（本質的に長方形の直径の場合）を有する。

40

【0179】

本質的に長方形の形状を有するチャネルの場合、これらのチャネルは一列に配置することができる。

【0180】

本質的に円形の形状を有するチャネルの場合、これらのチャネルは、好ましい実施態様では、中央のチャネルが他のチャネルによって取り囲まれるように配置されている。好ましい実施態様では、膜は、1つの中央チャネル、及び例えば、中央チャネルの周りに周期的に配列された、4個、6個又は18個の更なるチャネルを含む。

50

【0181】

このような複数のチャネル膜の壁厚さは、通常、最も薄い位置で0.02～1mm、好ましくは30～500μm、更に好ましくは100～300μmである。

【0182】

通常、本発明による膜及びキャリア膜は、本質的に円形、楕円形又は長方形の直径を有する。好ましくは、本発明による膜は、本質的に円形である。

【0183】

好ましい一実施態様では、本発明による膜は、2～10mm、好ましくは3～8mm、更に好ましくは4～6mmの直径（本質的に円形の直径の場合）、より小さな直径（本質的に楕円の直径の場合）又はより小さな供給サイズ（本質的に長方形の直径の場合）を有する。

10

【0184】

別の好ましい実施態様では、本発明による膜は、2～4mmの直径（本質的に円形の直径の場合）、より小さな直径（本質的に楕円の直径の場合）又はより小さな供給サイズ（本質的に長方形の直径の場合）を有する。

【0185】

一実施態様では、拒絶層は、前記複数のチャネル膜の各チャネルの内側に配置されている。

【0186】

一実施態様では、多孔膜のチャネルは、活性層を形成するキャリア膜又は被覆層とは異なる孔径を有する活性層を組み込んでよい。被覆層に適した材料は、ポリオキサゾリン、ポリエチレングリコール、ポリスチレン、ヒドロゲル、ポリアミド、双性イオン性ブロックコポリマー、例えば、スルホベタイン又はカルボキシベタインである。活性層は、10～500nm、好ましくは50～300nm、更に好ましくは70～200nmの範囲の厚さを有し得る。

20

【0187】

好ましくは、多孔膜は、0.2～0.01μmの間の孔サイズで設計されている。かかる実施態様では、毛細管の内径は0.1～8mm、好ましくは0.5～4mm、特に好ましくは0.9～1.5mmの間であってよい。多孔膜の外径は、1～26mm、好ましくは2.3～14mm、特に好ましくは3.6～6mmであってよい。更に、多孔膜は、2～94個、好ましくは3～19個、特に好ましくは3～14個の間のチャネルを含み得る。多くの場合、多孔膜は7個のチャネルを含有する。透過性の範囲は、例えば、100～10000L/m²hパール、好ましくは300～2000L/m²hパールの間であってよい。

30

【0188】

通常、上記の種類の多孔膜は、複数の中空針を有する押出ノズルを通して凝固した後に半透過膜を形成する、ポリマーを押出成形することによって製造される。凝固液は、押出方向に延びる平行な連続チャネルが押し出されたポリマーに形成されるように、中空針を通して押出中に押し出されたポリマーに注入される。好ましくは、押し出された膜の外表面上の孔サイズは、形状が外表面上で活性層なしで固定され、続いて膜が強い凝固剤と接触するように、押し出しノズルを出た後に、外表面を、穏やかな凝固剤と接触させることによって制御する。その結果、液体の流れに対して全く又は殆ど抵抗を示さない、チャネル内部の活性層及び外表面を有する膜を得ることができる。ここで、好適な凝固剤としては、溶媒及び/又は非溶媒が挙げられる。凝固の強さは、非溶媒/溶媒の組み合わせ及び比率で調整され得る。凝固溶媒は、当業者に知られており、通常の実験により調整することができる。溶剤系凝固剤の例は、N-メチルピロリドンである。非溶剤系凝固剤は、例えば、水、イソプロパノール、及びプロピレングリコールである。

40

【0189】

MF膜は、通常、0.1μm及びそれを上回る粒径を有する粒子を除去するのに適している。

50

【0190】

MF膜は、通常、 $0.05\mu\text{m} \sim 10\mu\text{m}$ 、好ましくは $1.0\mu\text{m} \sim 5\mu\text{m}$ の平均細孔径を有する。

【0191】

精密濾過は、加圧されたシステムを使用するが、それは圧力を含む必要はない。

【0192】

MF膜は、中空繊維、毛細管、フラットシート、管状、らせん巻き、枕状、中空微細繊維であり得るか、又は飛跡エッチングされ得る。それらは、多孔性であり、水、一価の種(Na^+ 、 Cl^-)、溶存有機物、小コロイド及びウイルスを通過させるが、粒子、沈殿物、藻類又は大きなバクテリアを保持する。

10

【0193】

精密濾過システムは、2～3%までの濃度の供給溶液中で、 $0.1\mu\text{m}$ のサイズまで、浮遊固形物を除去するように設計されている。

【0194】

本発明の一実施態様では、MF膜は、主成分として本発明によるブロックコポリマーを含む。

【0195】

別の実施態様では、MF膜は、主成分として、本発明によるブロックコポリマーとは異なる、少なくともポリアミド(PA)、ポリビニルアルコール(PVA)、酢酸セルロース(CA)、三酢酸セルロース(CTA)、CA-トリアセタートブレンド、セルロースエステル、硝酸セルロース、再生セルロース、芳香族、芳香族/脂肪族又は脂肪族ポリアミド、芳香族、芳香族/脂肪族又は脂肪族ポリイミド、ポリベンゾイミダゾール(PBI)、ポリベンゾイミダゾロン(PBIL)、ポリアクリロニトリル(PAN)、PAN-ポリ(塩化ビニル)コポリマー(PAN-PVC)、PAN-メタリルスルホン酸コポリマー、ポリ(ジメチルフェニレンオキシド)(PPO)、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、ポリ(フッ化ビニリデン)(PVDF)、ポリプロピレン(PP)、高分子電解質複合体、ポリ(メチルメタクリレート)PMMMA、ポリジメチルシロキサン(PDMS)、芳香族、芳香族/脂肪族又は脂肪族ポリイミドウレタン、芳香族、芳香族/脂肪族又は脂肪族ポリアミドイミド、架橋ポリイミド又はポリアリーレンエーテル、ポリスルホン、ポリフェニレンスルホン又はポリエーテルスルホン、又は本発明によるブロックコポリマーと組み合わせたそれらの混合物を含む。

20

30

【0196】

本発明の別の実施態様では、MF膜は、主成分として、本発明によるブロックコポリマーと組み合わせた、本発明によるブロックコポリマーとは異なる、少なくとも1種のポリスルホン、ポリフェニレンスルホン及び/又はポリエーテルスルホンを含む。

【0197】

好ましい一実施態様では、本発明によるブロックコポリマーは、MF膜を製造するために使用され、その際、本発明によるブロックコポリマーは、1～100質量%、好ましくは5～95質量%、更に好ましくは10～70質量%、特に好ましくは15～50質量%の量で含まれる。

40

【0198】

本発明による膜は、高いガラス転移温度を有する。特に、本発明による膜は、本発明によるブロックコポリマーを含まない膜よりも高いガラス転移温度を有する。本発明による膜は、製造及び取り扱いが容易であり、高温に耐えることができ、例えば、蒸気滅菌を施すことができる。

【0199】

更に、本発明による膜は、非常に良好な寸法安定性、高い耐熱変形性、良好な機械的特性及び良好な難燃性及び生体適合性を有する。それらは高温で処理し、取り扱うことができるので、高温に曝される、例えば、蒸気、水蒸気、又はより高い温度、例えば、約100又は125を上回る温度を使用して殺菌が施される膜及び膜モジュールの製造が可

50

能である。

【0200】

本発明による膜は、時間をかけて膜を通るフラックスの減少に関して優れた特性を示し、またそれらの汚染及び生物付着特性を示す。

【0201】

本発明による膜は、製造が容易で且つ経済的である。本発明による濾過システム及び膜は、水又はアルコール系を使用して作ることができるので、環境に優しい。更に、有害物質の溶出は、本発明による膜の問題ではない。本発明による膜は、長い寿命を有する。

【0202】

本発明の別の態様は、本発明によるコポリマーを含む膜エレメントである。

10

【0203】

本願明細書で「濾過エレメント」とも呼ばれる、「膜エレメント」とは、少なくとも1つの単一の膜本体の膜配列を意味することが理解されるものとする。濾過エレメントは、直接、濾過モジュールとして使用できるか又は膜モジュール内に含むことができる。本願明細書では濾過モジュールとも呼ばれる、膜モジュールは、少なくとも1つの濾過エレメントを含む。濾過モジュールは、通常、直ぐに使用できるパーツであり、これは濾過エレメントの他に、モジュールハウジング及びコネクターなどの、所望の用途において、濾過モジュールを使用するのに要求される更なる構成要素を含む。従って、濾過モジュールは、膜システム又は膜処理プラントに設置することができる、単一のユニットを意味することが理解されるものとする。本願明細書では濾過システムとも呼ばれる膜システムとは、互いに接続された2つ以上の濾過モジュールの配列である。濾過システムは、膜処理プラントにおいて実行されている。

20

【0204】

多くの場合、濾過エレメントは、2つ以上の膜配列を含み、より多くの構成要素、例えば、エレメントハウジング、1つ以上のバイパス管、1つ以上のバッフルプレート、1つ以上の穿孔内側管又は1つ以上のろ液回収管を更に含み得る。中空系又は多孔膜の場合、例えば、濾過エレメントは、通常、ポッティング法により外殻又はハウジングに固定された2つ以上の中空系又は多孔膜配列を含む。ポッティングが施された濾過エレメントは、外殻又はハウジングに対して膜配列の一端又は両端に固定することができる。

【0205】

一実施態様では、本発明による濾過エレメント又は濾過モジュールは、透過物を、管ハウジング内の開口部を介して直接放出するか又は膜エレメント内に配置された放出管を介して間接的に放出する。特に、間接的な放出が促進される場合、放出管は、例えば、膜エレメントの中央に配置することができ、膜エレメントの毛細管は、放出管を囲んでいる束に配列される。

30

【0206】

別の実施態様では、濾過のための濾過エレメントは、エレメントハウジングを含み、その際、少なくとも1つの膜配列及び少なくとも1つの透過物収集管は、エレメントハウジング内に配置されており、その際、少なくとも1つの透過物収集管は、濾過エレメントの外表面部分に配列されている。

40

【0207】

濾過エレメント又は濾過モジュール内部の透過物収集管は、一実施態様では、円柱形を有し、その際、断面は、円形、楕円形、三角形、四角形、又は幾つかの多角形など任意の形状を有し得る。好ましいのは、強化された耐圧性につながる円形である。好ましくは、少なくとも1つの透過物収集管の長手方向の中心線は、膜エレメント及びエレメントハウジングの長手方向の中心線に平行に配列されている。更に、透過物収集管の断面は、膜エレメントによって生成した透過物の容積及び透過物収集管に発生する圧力損失に応じて選択され得る。透過物収集管の直径は、エレメントハウジングの半分未満、好ましくは3分の1未満、特に好ましくは4分の1未満の直径であってよい。

【0208】

50

透過物収集管及び膜エレメントは、異なる又は同じ形状を有し得る。好ましくは、透過物収集管及び膜エレメントは、同じ形状、特に円形の形状を有する。従って、少なくとも1つの透過物収集管は、エレメントハウジングの半径から、エレメントハウジングの半径の半分、好ましくは3分の1、特に好ましくは4分の1まで伸びる円周リング内に配列することができる。

【0209】

一実施態様では、透過物収集管は、透過物回収が少なくとも部分的にエレメントハウジングに接触するように、濾過エレメント内に配置される。これは、透過物収集管が、実質的に濾過エレメントの上部に水平配置で配置されるように、濾過モジュール又はシステム内に濾過エレメントを配置することを可能にする。この文脈では、実質的に上部とは、濾過エレメントの横断面の縦中心軸から $\pm 45^\circ$ 内、好ましくは $\pm 10^\circ$ 内にある膜の外側部分の任意の位置を含む。ここで横断面の縦の中心軸は、横断面の水平中心軸に対して及び濾過エレメントの長軸に沿って延びる長手方向中心軸に対して垂直である。透過物収集管をこの方法で配置することによって、濾過モジュール又はシステムの起動前に、膜エレメント内に存在する空気は、透過物収集管に回収することができ、これはその後、濾過運転の開始によって起動する時に、容易に排出することができる。特に、エアポケットは、透過物によって移動させることができ、これは濾過モジュール又はシステムに供給され、起動時に膜エレメントによって濾過される。濾過モジュール又はシステムから空気を放出することによって、膜エレメントの活性領域が増加し、従って濾過効果が高まる。更に、閉じ込められたエアポケットによる汚損のリスクが減少し、圧力サージ並びに膜エレメントの破損リスクが最小限になる。

【0210】

濾過エレメントの別の実施態様では、少なくとも2つの透過物収集管は、濾過エレメント内に、特にエレメントハウジング内に配列され得る。2つ以上の透過物収集管を提供することによって、一定の圧力での透過物の出力容量は、膜エレメントによって生成される透過量まで増加し且つ調整することができる。更に、高い逆洗流が必要な場合に、圧力損失が低減される。ここで少なくとも1つの第1の透過物収集管は、濾過エレメントの外側部分に配置され、少なくとも1つの第2の透過物収集管は、濾過エレメントの内側又は外側部分に配置することができる。例えば、2つの透過物収集管が、外側部分に配置されてよいが、又は第1の透過物収集管が、外側部分に配置されてよく、別の第2の透過物収集管が、濾過エレメントの内部に配置されてよい。

【0211】

好ましくは、少なくとも2つの透過物収集管は、濾過エレメントの外側部分又は外周リング内で互いに反対側に配列されている。濾過エレメントの外側部分に互いに反対側にある少なくとも2つの透過物収集管を提供することによって、濾過エレメントを、管の1つが実質的にエレメントの上部に配置されるが、他の管が実質的に底部に配置されるように、濾過モジュール又はシステム内に配置することができる。このように通気は、上部管を通じて達成することができるが、追加の底部管は、一定圧力での出力量を増大させる。

【0212】

別の実施態様では、濾過エレメントは、更に、特に、少なくとも1つの中空繊維膜を含む少なくとも1つの膜配列を構成する、膜エレメントの周りに配列された多孔管を含む。穿孔は、管の周りの規則的な又は不規則な距離に位置する穴又は他の開口部によって形成されてよい。好ましくは、膜エレメント、特に膜配列は、多孔管により囲まれている。多孔管を用いる場合、濾過エレメントに沿う軸方向の圧力分布は、濾過及び逆洗操作において等しくすることができる。このように、透過物流れが濾過エレメントに沿って均一に分布しているので、フィルタリング効果を向上させることができる。

【0213】

別の実施態様では、多孔管は、環状間隙がエレメントハウジングと多孔管との間に形成されるように配列されている。公知の膜エレメントは、明確な境界線を有してなく、膜エレメントは、直接、濾過エレメントのハウジングに埋め込まれる。軸方向の流れが膜エレ

メントによって妨害されるので、これは軸方向に不均一な圧力分布をもたらす。

【0214】

別の実施態様では、膜エレメントは、多孔膜を含む。多孔膜は、好ましくは、膜エレメント又はろ過エレメントの縦軸に沿ったチャンネルで実行され、2つ以上の毛細管を含む。特に、多孔膜は、チャンネルを形成する少なくとも1つの基板と毛細管を形成するチャンネルに配置された少なくとも1つの活性層を含む。基板内への毛細管の埋め込みは、単一の中空繊維をベースとする膜よりも取り付けがかなり容易であり且つ機械的により安定な多孔膜の形成を可能にする。機械的安定性の結果、多孔膜は、逆洗によって洗浄するのに特に適しており、その際、濾過方向は、チャンネル内に形成される想定される汚れ層が持ち上げられて除去できるように逆になる。膜エレメント内の均一な圧力分布につながる透過物収集管の配列と組み合わせで、濾過エレメントの全体的な性能及び安定性は更に向上する。

10

【0215】

中央の放出管と単一の細孔膜を有する設計とは対照的に、多孔膜の分布は、濾過及び逆洗の両方の動作モードにおいて低い圧力損失を生じる点で有利である。このような設計は、膜エレメント全体にわたる流れ又は圧力分布を均一化することによって毛細管の安定性を更に高める。従って、このような設計は、膜エレメントの毛細管の間の圧力分布への悪影響を回避する。中央の透過物収集管を有する設計の場合、透過物は、濾過モードで、膜の毛細管外部から毛細管内部に流れて、減少している断面を通過しなければならない。逆洗モードでは、効果は、流量が毛細管外部に向かって減少するので、洗浄効果も同様に外側に向かって減少する意味で逆になる。実際に、膜エレメント内の不均一な流れと圧力分布は、濾過モードにおいてより速い流れを有する毛細管外部をもたらすので、毛細管内部よりも多くの汚損層を構築する。しかしながら、逆洗浄モードでは、これは毛細管内部の高い洗浄効果とは逆になり、その一方で、外側がより多くの構築を示す。このように、濾過エレメントの外側部分における透過物収集管の組み合わせと多孔膜の使用は、相乗的に濾過エレメントのより高い長期安定性をもたらす。

20

【0216】

本発明の別の態様は、本発明による膜又は膜エレメントを含む膜モジュールである。

【0217】

一実施態様では、本発明による膜モジュールは、モジュールハウジング内に配置された濾過エレメントを含む。原水は、少なくとも部分的に濾過エレメントを通して濾過され、透過物は、濾過モジュール内部に集められ、出口を通して濾過モジュールから除去される。一実施態様では、濾液（「透過物」とも呼ばれる）は、透過物収集管において濾過モジュール内部に集められる。通常、エレメントハウジング、任意に透過物収集管及び膜装置は、樹脂、好ましくはエポキシ樹脂を含む膜ホルダ内の各端部に固定され、その際、濾過エレメントハウジング、膜、好ましくは多孔膜、及び任意に透過物収集管が埋設されている。

30

【0218】

膜モジュールは、一実施態様では、例えば、円筒形の形状を有することができ、その際、断面は、円形、楕円形、三角形、四角形、又は幾つかの多角形などの任意の形状を有することができる。好ましいのは円形であり、これは、膜エレメント内でのより均一な流れと圧力分布をもたらす、特定の領域、例えば、正方形又は三角形の角における濾過材料の収集を回避する。

40

【0219】

一実施態様では、本発明による膜モジュールは、中空繊維又は多孔膜の内部から外部へ流れる濾液を有するインサイドアウト構造（「内部供給物」）を有する。

一実施態様では、本発明による膜モジュールは、アウトサイドイン濾過構造（「外部供給物」）を有する。

【0220】

好ましい実施態様では、本発明による膜、濾過エレメント、濾過モジュール及び濾過システムは、それらが逆洗操作にかけることができるように構成されており、その際、濾液

50

は濾過モードに対して反対方向に膜を通してフラッシュされる。

【0221】

一実施態様では、本発明による膜モジュールは収容されている。

別の実施態様では、本発明による膜モジュールは、濾過に供される流体中に浸漬されている。

一実施態様では、本発明による膜、濾過エレメント、濾過モジュール及び濾過システムは、膜バイオリアクターで使用されている。

【0222】

一実施態様では、本発明による膜モジュールは、デッドエンド構造を有する及び／又はデッドエンドモードで運転することができる。

一実施態様では、本発明による膜モジュールは、クロスフロー構造を有する及び／又はクロスフローモードで運転することができる。

一実施態様では、本発明による膜モジュールは、ダイレクトフロー構造を有する及び／又はダイレクトフローモードで運転することができる。

【0223】

一実施態様では、本発明による膜モジュールは、モジュールを洗浄して、空気で流すことを可能にする構造を有する。

【0224】

一実施態様では、濾過モジュールはモジュールハウジングを含み、その際、上記の少なくとも1つの濾過エレメントは、モジュールハウジング内に配置されている。それによって、濾過エレメントは、垂直又は水平に配置されている。モジュールハウジングは、例えば、繊維強化プラスチック（FRP）又はステンレス鋼製である。

【0225】

一実施態様では、少なくとも1つの濾過エレメントは、濾過エレメントの長手方向の中心軸とハウジングの長手方向の中心軸が重畳されるように、モジュールハウジング内に配置されている。好ましくは、濾過エレメントは、環状間隙がモジュールハウジングとエレメントハウジングとの間に形成されるように、モジュールハウジングによって囲まれている。操作におけるエレメントハウジングとモジュールハウジングとの間の環状隙間は、濾過モジュールに沿って軸方向に均一な圧力分布を可能にする。

【0226】

別の実施態様では、濾過エレメントは、少なくとも1つの透過物収集管が濾過モジュール又は濾過エレメントの上部に実質的に位置するように配置されている。この文脈では、実質的に上部とは、濾過エレメントの横断面の縦中心軸から $\pm 45^\circ$ 内、好ましくは $\pm 10^\circ$ 内、特に好ましくは $\pm 5^\circ$ にある膜エレメントの外側部分の任意の位置を含む。更に、横断面の縦の中心軸は、横断面の水平中心軸に対して及び濾過エレメントの長軸に沿って延びる長手方向中心軸に対して垂直である。透過物収集管をこの方法で配置することによって、起動前に濾過モジュール又はシステム内に残留する空気は、透過物収集管に回収することができ、これはその後、濾過運転の開始によって起動する時に、容易に排出することができる。特に、エアポケットは、透過物によって移動させることができ、これは起動時に濾過モジュール又はシステムに供給される。濾過モジュール又はシステムから空気を放出することによって、膜エレメントの活性領域が増加し、従って濾過効果が高まる。更に、閉じ込められたエアポケットによる汚損のリスクが減少する。更に好ましくは、濾過モジュールは、それに応じて透過物収集管を配向するために水平に取り付けられている。

【0227】

別の実施態様では、濾過エレメントは、少なくとも2つの透過物回収管が、濾過エレメントの外側部分で対向配置するように配置されている。この実施態様では、濾過モジュールは、透過物収集管の1つが実質的に濾過エレメントの上部に配置される一方で、他の管が実質的に濾過エレメントの底部に配置されるように、配向することができる。このように通気は、上部管を通じて達成することができるが、底部管は、一定圧力でより高い出力

10

20

30

40

50

量を可能にする。更に、透過物収集管は、他の構造と比較して、より小さな寸法を有することができ、膜エレメントで充填されるべきより多くのスペースを提供し、従って濾過能力を増大させる。

【0228】

一実施態様では、本発明による膜モジュールは、WO2010/121628号、S. 3、Z. 25～第9頁、第5行に開示され、特にWO2010/121628号の図2及び図3に示されるような構造を有し得る。

【0229】

一実施態様では、本発明による膜モジュールは、EP937492号、[0003]～[0020]に開示されるような構造を有し得る。

一実施態様では、本発明による膜モジュールは、入口、出口、及び本発明による膜の束を収容する膜室を備えた濾過ハウジングを含む毛細管濾過膜モジュールであり、前記膜は、膜ホルダ内の膜モジュールの両端でケーシングされており、前記膜室は、透過物の輸送のための出口に接続された放出導管を備えている。一実施態様では、前記放出導管は、実質的に濾過膜の長手方向に延びる膜室に設けられた少なくとも1つの放出ラメラを含む。

本発明の別の態様は、本発明による膜モジュールを含む濾過システムである。複数の濾過モジュールを接続すると、通常、濾過システムの容量を増加させる。好ましくは、濾過モジュール及び包含される濾過エレメントは、水平に取り付けられ、それに応じて、アダプタは濾過モジュールを接続するために使用される。

【0230】

一実施態様では、本発明による濾過システムは、並列にモジュールの配列を含む。

一実施態様では、本発明による濾過システムは、水平位置にモジュールの配列を含む。

一実施態様では、本発明による濾過システムは、垂直位置にモジュールの配列を含む。

【0231】

一実施態様では、本発明による濾過システムは、濾液収集容器（例えば、タンク、コンテナ）を含む。

一実施態様では、本発明による濾過システムは、濾過モジュールを逆洗するための濾液収集タンクに収集される濾液を使用する。

一実施態様では、本発明による濾過システムは、別の濾過モジュールを逆洗するために、1つ以上の濾過モジュールからの濾液を使用する。

一実施態様では、本発明による濾過システムは、濾液収集管を含む。

一実施態様では、本発明による濾過システムは、濾液収集管を含み、それに加圧空気が適用されて高強度で逆洗を施すことができる。

【0232】

一実施態様では、本発明による濾過システムは、EP1743690号、第2欄、第37行～第8欄、第14行及びEP1743690号の図1～図11に；EP2008704号、第2欄、第30行～第5欄、第36行及び図1～図4；EP2158958号、第3欄、第1行～第6欄、第36行及び図1に開示されるような構造を有する。

【0233】

一実施態様では、本発明による濾過システムは、1列に垂直に配置された2つ以上の濾過モジュールを含み、その両端で、流入管が流体を濾過するために配列され、これが列当たり縦方向に運転する個別に割り当てられた収集管を開き、それによって各濾過モジュールは、濾過のために濾液収集管に流れ込む少なくとも1つの出口を有し、それによって濾過モジュールの各列の側部に沿う運転は、濾過モジュールのそれぞれの側部に前記管に割り当てられた分岐した管を有する収集管であり、それを介して割り当てられた濾過モジュールが直接接続可能であり、その際、濾液収集管は、2つの隣接する収集管の上部で且つその上部に対して並行に運転する。一実施態様では、本発明による濾過システムは、各濾過システムのそれぞれの濾過モジュールに接続され且つ濾過システムの逆洗のためのリザーバとして設計された濾液収集管を含み、その際、濾過システムは、逆洗モードにおいて加圧空気が濾液収集管に適用されて透過水を透過物収集管から膜モジュールを通して逆

10

20

30

40

50

方向に押し出すように構成されている。

【0234】

一実施態様では、本発明による濾過システムは、モジュールラック内に平行に配置され、供給／排出ポートを通して原水を供給可能であり、各端部がそれぞれ、付随する供給／排出管を介して面しており且つそれぞれ濾液のために壁側に排出ポートを含み、そこに濾液収集管が濾液を排出するために接続されており、その際、弁手段が少なくとも1つの濾過モード及び逆洗モードを制御するために提供され、その際、逆洗モードにおいて、1つのモジュール列の原水を運ぶ第1の供給／排出管の供給側の制御弁が閉じられるが、逆洗水を排出するように働く1つのモジュール列の他の供給／排出管の不随する排出側の制御弁が開放されるのに対して、残りのモジュール列が開放されて、他のモジュール列によって同時に生成される濾液によってモジュールラックの1つのモジュール列の逆洗を確保する。

10

【0235】

以下、参照は、特定の用途のために「膜」の使用に言及する場合、これは膜の使用、並びに濾過エレメント、膜モジュール及びかかる膜及び／又は膜モジュールを含む濾過システムを含むものとする。

【0236】

好ましい実施態様では、本発明による膜は、海水又は汽水の処理に使用される。

【0237】

本発明の好ましい一実施態様では、本発明による膜、特にRO膜、FO膜又はNF膜は、海水又は汽水の脱塩に使用される。

20

【0238】

本発明による膜、特にRO膜、FO膜又はNF膜は、例えば、3～8質量%の特に高い塩含有率を有する水の脱塩に使用される。例えば、本発明による膜は、これらの用途においてより高い収率を得るために、鉱業、石油／ガス生産及びフラッキングプロセスからの水の脱塩に適している。

【0239】

異なるタイプの本発明による膜は、また、例えば、RO膜及びFO膜、RO膜及びUF膜、RO膜及びNF膜、RO膜及びNF膜及びUF膜、NF膜及びUF膜を組み合わせるハイブリッドシステムと一緒に使用することができる。

30

【0240】

別の好ましい実施態様では、本発明による膜、特にNF膜、UF膜又はMF膜は、海水又は汽水の脱塩前に水処理工程で使用される。

【0241】

別の好ましい実施態様では、本発明による膜、特にNF膜、UF膜又はMF膜は、産業廃水又は都市廃水の処理に使用される。

【0242】

本発明による膜、特にRO膜及び／又はFO膜は、食品の処理、例えば、食品液体（例えば、フルーツジュース）を濃縮、脱塩、又は脱水するための処理、ホエー粉末の生産のための処理、及び牛乳の濃縮のための処理において使用することができ、ラクトースを含有する、ホエー粉末の製造からのUF透過物は、RO、ワインプロセスによって濃縮することができ、これは車の洗浄、メープルシロップの製造、電極表面上への鉱物の形成を防止するための水素の電気化学的製造の間に、リーフアクアリウムへの水の供給のための水を提供する。

40

【0243】

本発明による膜、特にUF膜は、医療用途、例えば、透析及び他の血液処理、食品加工、チーズの製造、タンパク質の処理、タンパク質の脱塩及び溶媒交換、タンパク質の分画、フルーツジュースの清澄化、ワクチン及び抗生物質の発酵プロセスからの回収、研究室グレードの水の浄化、飲用水の消毒（ウイルスの除去を含む）、浮遊活性炭前処理と組み合わせた内分泌物や農薬の除去に使用することができる。

50

【0244】

本発明による膜、特にRO膜、FO膜、NF膜は、鉱山の回復、均一触媒回収、脱塩反応プロセスに使用することができる。

【0245】

本発明による膜、特にNF膜は、二価イオン、又は重金属及び/又は放射性金属イオンを分離するために、例えば、採鉱用途、均一系触媒の回収、脱塩反応プロセスに使用することができる。

【0246】

実施例

略語：

DCDPS 4, 4' - ジクロロジフェニルスルホン
DHDPs 4, 4' - ジヒドロキシジフェニルスルホン
NMP N - メチルピロリドン
DMAc ジメチルアセトアミド
PWP 純粋の透過
MWCO 分子量カットオフ

【0247】

コポリマーの粘度は、DIN EN ISO 1628 - 1により、25 で1質量%のコポリマーNMP溶液として測定した。

【0248】

コポリマーを、室温でコポリマー水溶液の沈殿によって、その溶液から単離した（噴霧器の高さ0.5m、フラックス：2.5リットル/時間）。こうして得られたビーズを、次に、85 にて水で20時間抽出した（水流量160リットル/時間）。次いで、ビーズを、0.1質量%未満の含水率まで乾燥させた。

【0249】

コポリマーの分子量分布及び平均分子量を、DMAcにおいてGPC測定によって測定した。

GPC測定を、溶離液としてジメチルアセトアミド/0.5質量% - LiBrを用いて行った。ポリマー溶液の濃度は4mg/mlであった。濾過後（孔径0.2μm）、100μlのこの溶液をGPCシステムに注入した。分離のために、4つの異なるカラム（80 に加熱）を使用した（GRAMプレカラム、GRAM30A、GRAM1000A、GRAM1000A、分離材：ポリエステルコポリマー）。このシステムを1ml/分の流量で運転した。検出系としてDRI Agilent 1100を使用した。

【0250】

校正を、800 ~ 1820000 g/molの分子量（Mn）でPMMA - 基準により行った。

【0251】

得られたポリマーの分子量を、1質量%のNMP溶液として、DIN EN ISO 1628 - 1に従って得られた粘度の比較によって決定した。

【0252】

ブロックコポリマー中のポリアルキレンオキシドの含有量は、CDCl₃中で¹H - NMRを用いて決定した。ポリアルキレン基のH原子のための共鳴信号の信号強度を、ポリアリーレンエーテルブロックに含まれる芳香族基のH原子のための共鳴信号の信号強度と比較した。この比較により、コポリマー中のポリアルキレンオキシドの質量による含有量を計算するために使用され得るポリアリーレンエーテルに対するポリアルキレンオキシドの比が得られる。

【0253】

生成物のガラス転移温度を、DSC分析によって測定した。全てのDSC測定を、20 k/分の加熱速度でTA InstrumentsのDSC 2000を用いて行った。約5mgの材料をアルミニウム容器に入れて、封止した。最初の運転で、試料を250 まで加熱し、急速

10

20

30

40

50

に - 1 0 0 まで冷却し、そして第 2 の運転で 2 5 0 まで加熱した。所定の T g 値を第 2 の運転で測定した。

【 0 2 5 4 】

全ての測定の結果を表 1 に示す。

【 0 2 5 5 】

コポリマーの調製：

比較例 1：P E S U - P E O - コポリマー

温度計、ガス導入管、及びディーンスタークトラップを取り付けた 4 リットルのガラス反応器に、5 7 4 . 1 6 g の D C D P S、4 9 0 . 3 3 g の D H D P S、2 0 0 0 g / モルの数平均分子量を有する 8 0 g の - メチル, - ヒドロキシ - ポリエチレングリコール及び 3 2 . 4 μ m の体積平均粒径を有する 2 9 0 . 2 4 g の炭酸カリウムを、窒素雰囲気下で 1 0 5 3 m l の N M P 中に懸濁した。

10

【 0 2 5 6 】

混合物を 1 9 0 に 1 時間以内に加熱した。以下において、反応時間は、反応混合物を 1 9 0 に維持した時間であると理解されるものとする。反応において形成された水を連続的に蒸留により除去した。反応器内部の溶媒濃度を、さらに N M P を添加することにより一定の水準に維持した。6 時間の反応時間後、反応を 2 3 の温度で 1 9 4 7 m l の N M P の添加によって停止させた。窒素を 2 0 リットル / 時間の速度で 1 時間混合物に吹き込み、混合物を室温まで冷却させた。反応で形成された塩化カリウムを濾過によって除去した。

20

【 0 2 5 7 】

比較例 2：P E S U - P E O - コポリマー

温度計、ガス導入管、及びディーンスタークトラップを取り付けた 4 リットルのガラス反応器に、5 7 4 . 1 6 g の D C D P S、4 8 7 . 8 3 g の D H D P S、2 0 0 0 g / モルの数平均分子量を有する 1 0 0 g の - メチル, - ヒドロキシ - ポリエチレングリコール及び 3 2 . 4 μ m の体積平均粒径を有する 2 9 0 . 2 4 g の炭酸カリウムを、窒素雰囲気下で 1 0 5 3 m l の N M P 中に懸濁した。

【 0 2 5 8 】

混合物を 1 時間以内に 1 9 0 に加熱した。以下において、反応時間は、反応混合物を 1 9 0 に維持した時間であると理解されるものとする。反応において形成された水を連続的に蒸留により除去した。反応器内部の溶媒濃度を、さらに N M P を添加することにより一定の水準に維持した。6 時間の反応時間後、反応を 2 3 の温度で 1 9 4 7 m l の N M P の添加によって停止させた。窒素を 2 0 リットル / 時間の速度で 1 時間混合物に吹き込み、混合物を室温まで冷却させた。反応で形成された塩化カリウムを濾過によって除去した。

30

【 0 2 5 9 】

比較例 3：P E S U - P E O - コポリマー

温度計、ガス導入管、及びディーンスタークトラップを取り付けた 4 リットルのガラス反応器に、5 7 4 . 1 6 g の D C D P S、4 8 7 . 8 3 g の D H D P S、4 2 0 0 g / モルの数平均分子量 M n を有する 2 1 0 g の - メチル, - ヒドロキシ - ポリエチレングリコール及び 3 2 . 4 μ m の体積平均粒径を有する 2 9 0 . 2 4 g の炭酸カリウムを、窒素雰囲気下で 1 0 5 3 m l の N M P 中に懸濁した。

40

【 0 2 6 0 】

混合物を 1 時間以内に 1 9 0 に加熱した。以下において、反応時間は、反応混合物を 1 9 0 に維持した時間であると理解されるものとする。反応において形成された水を連続的に蒸留により除去した。反応器内部の溶媒濃度を、さらに N M P を添加することにより一定の水準に維持した。6 時間の反応時間後、反応を 2 3 の温度で 1 9 4 7 m l の N M P の添加によって停止させた。窒素を 2 0 リットル / 時間の速度で 1 時間混合物に吹き込み、混合物を室温まで冷却させた。反応で形成された塩化カリウムを濾過によって除去した。

50

【0261】

比較例4：PESU-PEO-コポリマー

温度計、ガス導入管、及びディーンスタークトラップを取り付けた4リットルのガラス反応器に、574.16gのDCDPS、487.83gのDHDPs、4400g/モルの数平均分子量を有する220gの - ステアリル, - ヒドロキシ - ポリエチレングリコール及び32.4μmの体積平均粒径を有する290.24gの炭酸カリウムを、窒素雰囲気下で1053mlのNMP中に懸濁した。

【0262】

混合物を1時間以内に190 に加熱した。以下において、反応時間は、反応混合物を190 に維持した時間であると理解されるものとする。反応において形成された水を連続的に蒸留により除去した。反応器内部の溶媒濃度を、さらにNMPを添加することにより一定の水準に維持した。6時間の反応時間後、反応を23 の温度で1947mlのNMPの添加によって停止させた。窒素を20リットル/時間の速度で1時間混合物に吹き込み、混合物を室温まで冷却させた。反応で形成された塩化カリウムを濾過によって除去した。

10

【0263】

実施例5（本発明による）：PESU-PEO-コポリマー

温度計、ガス導入管、及びディーンスタークトラップを取り付けた4リットルのガラス反応器に、574.16gのDCDPS、492.83gのDHDPs、55:45のC₁₆/C₁₈残基のモル比を有し且つ3100g/モルの数平均分子量M_nを有する93gの - C₁₆/C₁₈-アルキル, - ヒドロキシ - ポリエチレングリコール及び32.4μmの体積平均粒径を有する290.24gの炭酸カリウムを、窒素雰囲気下で1053mlのNMP中に懸濁した。

20

【0264】

混合物を1時間以内に190 に加熱した。以下において、反応時間は、反応混合物を190 に維持した時間であると理解されるものとする。反応において形成された水を連続的に蒸留により除去した。反応器内部の溶媒濃度を、さらにNMPを添加することにより一定の水準に維持した。6時間の反応時間後、反応を23 の温度で1947mlのNMPの添加によって停止させた。窒素を20リットル/時間の速度で1時間混合物に吹き込み、混合物を室温まで冷却させた。反応で形成された塩化カリウムを濾過によって除去した。

30

【0265】

実施例6（本発明による）：PESU-PEO-コポリマー

温度計、ガス導入管、及びディーンスタークトラップを取り付けた4リットルのガラス反応器に、574.16gのDCDPS、485.33gのDHDPs、55:45のC₁₆/C₁₈残基のモル比を有し且つ3100g/モルの数平均分子量を有する186gの - C₁₆/C₁₈-アルキル, - ヒドロキシ - ポリエチレングリコール及び32.4μmの体積平均粒径を有する290.24gの炭酸カリウムを、窒素雰囲気下で1053mlのNMP中に懸濁した。

40

【0266】

混合物を1時間以内に190 に加熱した。以下において、反応時間は、反応混合物を190 に維持した時間であると理解されるものとする。反応において形成された水を連続的に蒸留により除去した。反応器内部の溶媒濃度を、さらにNMPを添加することにより一定の水準に維持した。6時間の反応時間後、反応を23 の温度で1947mlのNMPの添加によって停止させた。窒素を20リットル/時間の速度で1時間混合物に吹き込み、混合物を室温まで冷却させた。反応で形成された塩化カリウムを濾過によって除去した。

【0267】

比較例7：PESU-PEO-コポリマー

温度計、ガス導入管、及びディーンスタークトラップを取り付けた4リットルのガラス

50

反応器に、574.16 gのDCDPS、475.32 gのDHDPs、2050 g /モルの数平均分子量Mnを有する205 gのポリエチレングリコール及び32.4 µmの体積平均粒径を有する290.24 gの炭酸カリウムを、窒素雰囲気下で1053 mlのNMP中に懸濁した。

【0268】

混合物を1時間以内に190 に加熱した。以下において、反応時間は、反応混合物を190 に維持した時間であると理解されるものとする。反応において形成された水を連続的に蒸留により除去した。反応器内部の溶媒濃度を、さらにNMPを添加することにより一定の水準に維持した。6時間の反応時間後、反応を23 の温度で1947 mlのNMPの添加によって停止させた。窒素を20リットル/時間の速度で1時間混合物に吹き込み、混合物を室温まで冷却させた。反応で形成された塩化カリウムを濾過によって除去した。

【表1】

表1：実験1〜7で製造されたコポリマーの分析データ

	1	2	3	4	5	6	7
粘度数 [ml/g]	62.1	57.4	56.4	57.9	78	64.7	75.4
ポリアルキレンオキッド含有率(質量%)	8.0	9.7	18.9	19.1	8.5	15.7	18.2
Mw/Mn	2.9	3.2	3.4	3.4	3.2	3.2	2.9
Tg [°C]	174	165	120	119	194	156	122

【0269】

本発明によるコポリマーは、従来技術から知られたものよりも高いガラス転移温度を示した。

【0270】

膜の製造

実施例M1：PESUフラットシート膜の製造（参照膜M1）

電磁攪拌機を備えた三つ口フラスコに、80 mlのN-メチルピロリドン（NMP）、5 gのポリビニルピロリドン（PVP、Luvitec（登録商標）K40）及び15 gのポリエーテルスルホン（PESU、Ultrason（登録商標）E6020P）を加えた。混合物を、均質で透明な粘性溶液が得られるまで、60 で穏やかに攪拌しながら加熱した。溶液を室温で一晩脱気した。その後、膜溶液を60 で2時間再加熱し、5 mm /分の速度で動作するエリクセンコーティング機を用いて60 にてキャストイングナイフ（300ミクロン）によりガラス板上にキャストした。膜フィルムを、10分間25 の水浴に浸漬する前に、30秒間静置した。

【0271】

膜をガラス板から剥離した後、膜を12時間水浴に慎重に移した。その後、膜を、PVPを除去するために、4、5時間にわたり50 で2000 ppmのNaOClを含有する浴に移した。この工程の後、膜を60 の水で洗浄し、次いで活性塩素を除去するために0.5質量%の重亜硫酸ナトリウム溶液を用いて1回洗浄した。水による複数回の洗浄工程後、特徴付けが開始されるまで膜を湿潤保存した。

【0272】

少なくとも10×15 cmサイズの寸法を有するUF膜の微細構造特性を有するフラットシート連続フィルムが得られた。膜は、トップ薄表皮層（1〜3ミクロン）と下にある多孔質層（厚さ：100〜150ミクロン）を含んでいた。

【0273】

実施例M2：コポリマーに基づくフラットシート膜

電磁攪拌機を備えた三つ口フラスコに、80 mlのN-メチルピロリドン（NMP）、

5 g のポリビニルピロリドン (PVP、Luvitec (登録商標) K40) 及び 15 g の実施例 5 で得られたブロックコポリマーを加えた。混合物を、均質で透明な粘性溶液が得られるまで、60 で穏やかに攪拌しながら加熱した。溶液を室温で一晩脱気した。その後、膜溶液を 60 で 2 時間再加熱し、5 mm / 分の速度で動作するエリクセンコーティング機を用いて 60 にてキャストイングナイフ (300 ミクロン) によりガラス板上にキャストした。膜フィルムを、10 分間 25 の水浴に浸漬する前に、30 秒間静置した。

【0274】

膜をガラス板から剥離した後、膜を 12 時間水浴に慎重に移した。その後、膜を、PVP を除去するために、4、5 時間にわたり 50 で 2000 ppm の NaOCl を含有する浴に移した。この工程の後、膜を 60 の水で洗浄し、次いで活性塩素を除去するために 0.5 質量% の重亜硫酸ナトリウム溶液を用いて 1 回洗浄した。水による複数回の洗浄工程後、特徴付けが開始されるまで膜を湿潤保存した。

10

【0275】

少なくとも 10 × 15 cm サイズの寸法を有する UF 膜の微細構造特性を有するフラットシート連続フィルムが得られた。膜は、トップ薄表皮層 (1 ~ 3 ミクロン) と下にある多孔質層 (厚さ: 100 ~ 150 ミクロン) を含んでいた。

【0276】

実施例 M3 : コポリマーに基づくフラットシート膜

電磁攪拌機を備えた三つ口フラスコに、80 ml の N - メチルピロリドン (NMP)、5 g のポリビニルピロリドン (PVP、Luvitec (登録商標) K40) 及び 15 g の実施例 6 で得られたブロックコポリマーを加えた。混合物を、均質で透明な粘性溶液が得られるまで、60 で穏やかに攪拌しながら加熱した。溶液を室温で一晩脱気した。その後、膜溶液を 60 で 2 時間再加熱し、5 mm / 分の速度で動作するエリクセンコーティング機を用いて 60 にてキャストイングナイフ (300 ミクロン) によりガラス板上にキャストした。膜フィルムを、10 分間 25 の水浴に浸漬する前に、30 秒間静置した。

20

【0277】

膜をガラス板から剥離した後、膜を 12 時間水浴に慎重に移した。その後、膜を、PVP を除去するために、4、5 時間にわたり 50 で 2000 ppm の NaOCl を含有する浴に移した。この工程の後、膜を 60 の水で洗浄し、次いで活性塩素を除去するために 0.5 質量% の重亜硫酸ナトリウム溶液を用いて 1 回洗浄した。水による複数回の洗浄工程後、特徴付けが開始されるまで膜を湿潤保存した。

30

【0278】

少なくとも 10 × 15 cm サイズの寸法を有する UF 膜の微細構造特性を有するフラットシート連続フィルムが得られた。膜は、トップ薄表皮層 (1 ~ 3 ミクロン) と下にある多孔質層 (厚さ: 100 ~ 150 ミクロン) を含んでいた。

【0279】

膜の特性:

60 mm の直径を有する圧力セルを使用して、膜の純水浸透を、超純水 (Millipore UF - system によって更に濾過された、塩不含有) を用いて試験した。その後の試験では、異なる PEG - 標準溶液を 0.15 バールの圧力で濾過した。供給物と透過液の GPC 測定により、分子量カットオフを決定した。得られたデータを表 2 にまとめる。

40

【表 2】

表2：実施例M1～M3で得られた膜の特徴

試料	M1 (参照)	M2	M3
PWP [l/m ² *h*バール]	460	720	850
MWCO [kg/モル]	90	89	92

【0280】

本発明によるブロックコポリマーを含む膜は、参照膜に匹敵するか又は参照膜よりもわずかに改善された分離性能でより高い水透過性を示す。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I
B 0 1 D 71/52	(2006.01)	B 0 1 D 71/52
B 0 1 D 71/68	(2006.01)	B 0 1 D 71/68

(74)代理人 100182545

弁理士 神谷 雪恵

(74)代理人 100099483

弁理士 久野 琢也

(72)発明者 マーティン ヴェーバー

ドイツ連邦共和国 マイカマー ディーデスフェルダー シュトラーセ 2 6

(72)発明者 トーマス ヴァイス

ドイツ連邦共和国 イルフェスハイム プファルシュトラーセ 2 8

(72)発明者 クリスティアン マレツコ

ドイツ連邦共和国 アルトリープ ルドルフ - フィルヒョー - シュトラーセ 8

(72)発明者 バスティアーン ブラム ピーター スタール

ドイツ連邦共和国 リンブルガーホーフ デュアクハイマーシュトラーセ 1 3

(72)発明者 クラウス ミュールバッハ

ドイツ連邦共和国 グリュンシュタット イム ツアウンリュッケン 2 0

(72)発明者 イェアク エアベス

ドイツ連邦共和国 カールスルーエ ヨリーシュトラーセ 3 3

審査官 久保 道弘

(56)参考文献 特表 2 0 0 1 - 5 2 5 8 5 6 (J P , A)

米国特許第 0 5 8 3 4 5 8 3 (U S , A)

国際公開第 9 7 / 0 0 5 1 9 0 (W O , A 1)

特開 2 0 1 0 - 0 5 8 0 9 6 (J P , A)

カナダ国特許出願公開第 0 2 8 4 2 5 0 2 (C A , A 1)

特表 2 0 1 4 - 5 2 1 8 1 4 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C 0 8 G 6 5 / 0 0 - 6 5 / 4 8

B 0 1 D 6 1 / 0 0 - 6 1 / 5 8

C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)