

(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2020-517757
(P2020-517757A)

(43) 公表日 令和2年6月18日(2020.6.18)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8J 5/18 (2006.01)	CO8J 5/18 CER	4D006
BO1D 69/06 (2006.01)	BO1D 69/06	4F071
BO1D 71/28 (2006.01)	BO1D 71/28	4J002
BO1D 71/40 (2006.01)	BO1D 71/40	
BO1D 71/38 (2006.01)	BO1D 71/38	

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 19 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2019-546186 (P2019-546186)
 (86) (22) 出願日 平成29年12月17日 (2017.12.17)
 (85) 翻訳文提出日 令和1年8月23日 (2019.8.23)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2017/083185
 (87) 国際公開番号 W02018/157959
 (87) 国際公開日 平成30年9月7日 (2018.9.7)
 (31) 優先権主張番号 17158631.6
 (32) 優先日 平成29年3月1日 (2017.3.1)
 (33) 優先権主張国・地域又は機関 欧州特許庁 (EP)

(71) 出願人 599036761
 ヘルムホルツ-ツェントルム ゲーストハ
 ハト ツェントルム フェアー マテリア
 ル ウント キュステンフォルシュンク
 ゲーエムペーハー
 ドイツ連邦共和国 D-21502 ゲー
 エストハフト マックス-プランク-シュ
 トラーセ 1
 (74) 代理人 100112737
 弁理士 藤田 考晴
 (74) 代理人 100136168
 弁理士 川上 美紀
 (74) 代理人 100196117
 弁理士 河合 利恵

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 平板形状の、一体型非対称でイソポラスなブロックコポリマー膜

(57) 【要約】

本発明は、規則的な、イソポラスナノ細孔を含む表面形態を有する平板形状のブロックコポリマー膜を製造する方法に関する。この方法は、溶媒中の少なくとも1種の両親媒性ブロックコポリマーのポリマー溶液を調製するステップと、基板上に前記ポリマー溶液を塗布して、キャストポリマー溶液を供するステップと、前記キャストポリマー溶液と実質的に垂直な方向に、前記キャストポリマー溶液に電界を印加するステップと、その後前記キャストポリマー溶液を凝固浴に浸漬し、それによって相反転を誘起して、平板形状の、一体型非対称であるブロックコポリマー膜を製造するステップと、を含む。

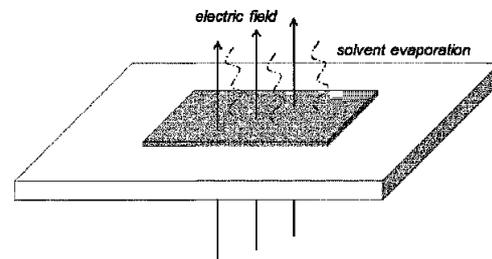


FIG. 1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

平板形状のブロックコポリマー膜を製造する方法であって、

- 溶媒中の少なくとも 1 種の両親媒性ブロックコポリマーのポリマー溶液を調製するステップと、
- 基板上に前記ポリマー溶液を塗布して、キャストポリマー溶液を供するステップと、
- 前記キャストポリマー溶液と実質的に垂直な方向に、電界強度が 0.5 kV/cm から 10 kV/cm までの電界を前記キャストポリマー溶液に印加するステップと、
- その後に前記キャストポリマー溶液を凝固浴に浸漬し、それによって相反転を誘起して、平板形状の、一体型非対称であるブロックコポリマー膜を製造するステップと、

10

【請求項 2】

前記キャストポリマー溶液に印加する前記電界が直流電界である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記キャストポリマー溶液に印加する前記電界が 2 つの平面電極により生成される、請求項 1 または 2 に記載の方法。

【請求項 4】

前記電極間の間隙が 4 から 10 cm の間である、請求項 3 に記載の方法。

【請求項 5】

前記電界が 5 秒から 1 分の間の時間、前記キャストポリマー溶液に印加される、請求項 1 から 4 のいずれか 1 項に記載の方法。

20

【請求項 6】

前記両親媒性ブロックコポリマーが、ポリスチレン - b - ポリ(4 - ビニルピリジン)コポリマー、ポリ(- メチルスチレン) - b - ポリ(4 - ビニルピリジン)コポリマー、ポリ(パラ - メチルスチレン) - b - ポリ(4 - ビニルピリジン)コポリマー、ポリ(t - ブチルスチレン) - b - ポリ(4 - ビニルピリジン)コポリマー、ポリ(トリメチルシリルスチレン) - b - ポリ(4 - ビニルピリジン)コポリマー、ポリスチレン - b - ポリ(2 - ビニルピリジン)コポリマー、ポリ(- メチルスチレン) - b - ポリ(2 - ビニルピリジン)コポリマー、ポリ(パラ - メチルスチレン) - b - ポリ(2 - ビニルピリジン)コポリマー、ポリ(t - ブチルスチレン) - b - ポリ(2 - ビニルピリジン)コポリマー、ポリ(トリメチルシリルスチレン) - b - ポリ(2 - ビニルピリジン)コポリマー、ポリスチレン - b - ポリブタジエンコポリマー、ポリ(- メチルスチレン) - b - ポリブタジエンコポリマー、ポリ(パラ - メチルスチレン) - b - ポリブタジエンコポリマー、ポリ(t - ブチルスチレン) - b - ポリブタジエンコポリマー、ポリ(トリメチルシリルスチレン) - b - ポリブタジエンコポリマー、ポリスチレン - b - ポリイソブレンコポリマー、ポリ(- メチルスチレン) - b - ポリイソブレンコポリマー、ポリ(パラ - メチルスチレン) - b - ポリイソブレンコポリマー、ポリ(t - ブチルスチレン) - b - ポリイソブレンコポリマー、ポリ(トリメチルシリルスチレン) - b - ポリイソブレンコポリマー、ポリスチレン - b - ポリ(エチレン - s t a t - ブチレン)コポリマー、ポリ(- メチルスチレン) - b - ポリ(エチレン - s t a t - ブチレン)コポリマー、ポリ(パラ - メチルスチレン) - b - ポリ(エチレン - s t a t - ブチレン)コポリマー、ポリ(t - ブチルスチレン) - b - ポリ(エチレン - s t a t - ブチレン)コポリマー、ポリ(トリメチルシリルスチレン) - b - ポリ(エチレン - s t a t - ブチレン)コポリマー、ポリスチレン - b - (エチレン - a l t - プロピレン)コポリマー、ポリ(- メチルスチレン) - b - (エチレン - a l t - プロピレン)コポリマー、ポリ(パラ - メチルスチレン) - b - (エチレン - a l t - プロピレン)コポリマー、ポリ(t - ブチルスチレン) - b - (エチレン - a l t - プロピレン)コポリマー、ポリ(トリメチルシリルスチレン) - b - (エチレン - a l t - プロピレン)コポリマー、ポリスチレン - b - ポリシロキサンコポリマー、ポリ(- メチルスチレン) - b - ポリシロキサンコポリ

30

40

50

マー、ポリ(パラ-メチルスチレン) - b - ポリシロキサノコポリマー、ポリ(t-ブチルスチレン) - b - ポリシロキサノコポリマー、ポリ(トリメチルシリルスチレン) - b - ポリシロキサノコポリマー、ポリスチレン - b - ポリアルキレンオキシドコポリマー、ポリ(-メチルスチレン) - b - ポリアルキレンオキシドコポリマー、ポリ(パラ-メチルスチレン) - b - ポリアルキレンオキシドコポリマー、ポリ(t-ブチルスチレン) - b - ポリアルキレンオキシドコポリマー、ポリ(トリメチル-シリルスチレン) - b - ポリアルキレンオキシドコポリマー、ポリスチレン - b - ポリ- - カプロラクトンコポリマー、ポリ(-メチルスチレン) - b - ポリ- - カプロラクトンコポリマー、ポリ(パラ-メチルスチレン) - b - ポリ- - カプロラクトンコポリマー、ポリ(t-ブチルスチレン) - b - ポリ- - カプロラクトンコポリマー、ポリ(トリメチルシリルスチレン) - b - ポリ(メチルメタクリレート)コポリマー、ポリ(-メチルスチレン) - b - ポリ(メチルメタクリレート)コポリマー、ポリ(パラ-メチルスチレン) - b - ポリ(メチルメタクリレート)コポリマー、ポリ(t-ブチルスチレン) - b - ポリ(メチルメタクリレート)コポリマー、ポリ(トリメチルシリルスチレン) - b - ポリ(メチルメタクリレート)コポリマー、ポリスチレン - b - ポリ(メチルアクリレート)コポリマー、ポリ(-メチルスチレン) - b - ポリ(メチルアクリレート)コポリマー、ポリ(パラ-メチルスチレン) - b - ポリ(メチルアクリレート)コポリマー、ポリ(t-ブチルスチレン) - b - ポリ(メチルアクリレート)コポリマー、ポリ(トリメチルシリルスチレン) - b - ポリ(メチルアクリレート)コポリマー、ポリスチレン - b - ポリ(ヒドロキシエチルメタクリレート)コポリマー、ポリ(-メチルスチレン) - b - ポリ(ヒドロキシエチルメタクリレート)コポリマー、ポリ(パラ-メチルスチレン) - b - ポリ(ヒドロキシエチルメタクリレート)コポリマー、ポリ(t-ブチルスチレン) - b - ポリ(ヒドロキシエチルメタクリレート)コポリマー、ポリ(トリメチルシリルスチレン) - b - ポリ(ヒドロキシエチルメタクリレート)コポリマー、ポリスチレン - b - ポリアクリルアミドコポリマー、ポリ(-メチルスチレン) - b - ポリアクリルアミドコポリマー、ポリ(パラ-メチルスチレン) - b - ポリアクリルアミドコポリマー、ポリ(t-ブチルスチレン) - b - ポリアクリルアミドコポリマー、ポリ(トリメチルシリルスチレン) - b - ポリアクリルアミドコポリマー、ポリスチレン - b - ポリ(ビニルアルコール)コポリマー、ポリ(-メチルスチレン) - b - ポリ(ビニルアルコール)コポリマー、ポリ(パラ-メチルスチレン) - b - ポリ(ビニルアルコール)コポリマー、ポリ(t-ブチルスチレン) - b - ポリ(ビニルアルコール)コポリマー、ポリ(トリメチルシリルスチレン) - b - ポリ(ビニルアルコール)コポリマー、ポリスチレン - b - ポリビニルピロリドンコポリマー、ポリ(-メチルスチレン) - b - ポリビニルピロリドンコポリマー、ポリ(パラ-メチルスチレン) - b - ポリビニルピロリドンコポリマー、ポリ(t-ブチルスチレン) - b - ポリビニルピロリドンコポリマー、およびポリ(トリメチルシリルスチレン) - b - ポリビニルピロリドンコポリマー、ポリスチレン - b - ポリ- ビニルシクロヘキサノコポリマー、ポリスチレン - b - ポリ- ビニルシクロヘキサノコポリマー、ポリスチレン - b - ポリ- ビニルシクロヘキサノコポリマー、ポリ(トリメチルシリルスチレン) - b - ポリビニル-シクロヘキサノコポリマー等から選択される、請求項1から5のいずれか1項に記載の方法。

【請求項7】

前記両親媒性ブロックコポリマーが2.5未満の多分散性を有する、請求項1から6のいずれか1項に記載の方法。

【請求項8】

前記ポリマー用の前記溶媒が、ジエチルエーテル、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、アセトニトリル、ジオキサソ、アセトン、および/またはテトラヒドロフランから選択される、請求項1から7のいずれか1項に記載の方法。

【請求項9】

10

20

30

40

50

前記ポリマー溶液が有機金属塩をさらに含み、該金属が周期系の第2主族の元素から選択される、請求項1から8のいずれか1項に記載の方法。

【請求項10】

前記ポリマー溶液が、多官能フェノール、多官能有機酸、サッカロース、D(+)-グルコース、D(-)-フルクトースおよび/またはシクロデキストリン、特に α -シクロデキストリンから選択される、少なくとも1種の炭水化物をさらに含む、請求項1から9のいずれか1項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、平板形状の、一体型非対称であるブロックコポリマー膜を製造する方法に関する。

【背景技術】

【0002】

多孔質合成膜は、例えば、研究段階において、組織工学における支持媒体として、光学材料として、反射防止被膜として、触媒作用において、生体センサーまたは気体センサーとして、また分離技術において、例えば、濾過用、電子デバイス、エッチングマスク等のための誘電材料として、用いられる。多孔質合成膜は、通常、非溶媒誘起相反転法で、両親媒性ブロックコポリマーから作製される。

【0003】

多孔質合成膜は、多様なブロックコポリマーから作製することができる。例えば、非特許文献1には、ポリスチレン-ブロック-ポリ(4-ビニルピリジン)、ポリ(メチルスチレン)-ブロック-ポリ(4-ビニルピリジン)、ポリスチレン-ブロック-ポリ(イソプロピルグリシジルメタクリレート)等の異なるジブロックコポリマーの膜形成法に、噴霧塗装または浸漬塗装ステップを導入した、イソポラスな一体型非対称薄膜の製造方法が開示されている。

【0004】

非特許文献2には、ポリスルホン系直鎖状ブロックコポリマーの非溶媒誘起相反転法による多孔質膜製造方法が開示されている。この膜は、主にポリスチレンブロックを主体とする、この方法で用いられる他のブロックコポリマー膜よりもずっと高い機械的安定性に到達することが述べられている。

【0005】

多孔質合成膜は非溶媒誘起相反転(NIPS)により製造されるが、この方法ではブロックコポリマー溶液をドクターブレードにより、基板、典型的には不織ポリエステルまたはガラス板上にキャストした後、非溶媒浴(凝固浴)、典型的には水に浸漬し、そこで溶媒と非溶媒との交換が起こる:溶媒はポリマー溶液から凝固浴に移動し、一方で非溶媒は逆の経路に従い、多孔質膜の形成が生じる。

【0006】

生成する膜の構造に影響し得る数種のパラメータには、ブロックコポリマーの性質、キャスト溶液の組成、凝固浴の組成、曝露時間、空気の湿度および温度があり、全てが溶媒と非溶媒との交換速度および相反転の速度に影響する。非溶媒誘起相反転(NIPS)は、例えば、特許文献1、特許文献2、特許文献3に教示されている。

【0007】

現在、相反転膜は多数の化学工業、バイオテクノロジー、および環境分離プロセスにおいて広く用いられている。

【0008】

しかし、表面に規則的なナノ細孔をもつ一体型非対称膜は、依然として確実に製造することが容易でない。細孔構造をもつ膜を製造する方法は公知である。

【0009】

特許文献4には、高温で融解ポリマーまたは液体ポリマー中に導電性イオン交換粒子を

10

20

30

40

50

分散させて、粒子またはポリマードメインを電界中で配向させた後、電界中でその分散物を固体になるまで冷却することによる、規則的な導電性イオン交換膜を調製するための方法が開示されている。導電ドメインは電界下で相分離により形成される。これらのドメインは凝集してマトリクス内で導電チャンネルを形成する。個々のドメインおよびそれらの凝集体の形態および形状は、不規則形状の粒子、繊維、または球体、細管、板状、ヘリックス等の規則形状の粒子でもよい。サイズの点から見ると、ドメインは1 nmから μm およびmmまでの範囲でもよい。特許文献4は一体型非対称ポリマー膜を形成せず、またこの膜がその表面の一方に規則的な細孔構造を示すわけでもない。

【0010】

特許文献5には、フィルムが固化する間に電界を用いてポリマーフィルムを調製する方法が開示されている。特許文献5は相反転を用いず、したがって一体型非対称ポリマー膜を形成しない。

10

【0011】

特許文献6には、スピンコーティングにより基板上にブロックコポリマーフィルムがコーティングされている、非常に規則的な円筒形ナノ細孔をもつブロックコポリマーコーティング基板のための方法が開示されている。このブロックコポリマーフィルムは、溶媒アニールにより配向し、ナノパターン化基板を製作するためのテンプレートとして用いられる。再構築したフィルムの表面に金の層が堆積され、金でコーティングしたフィルムがイオンエッチングされる。

【先行技術文献】

20

【特許文献】

【0012】

【特許文献1】米国特許第3,615,024号明細書

【特許文献2】米国特許第5,066,401号明細書

【特許文献3】米国特許第6,024,872号明細書

【特許文献4】国際公開第2004/005380号公報

【特許文献5】韓国特許第2008-0083805 A号明細書

【特許文献6】国際公開第2008/115848号公報

【特許文献7】国際公開第00/043114号公報

【非特許文献】

30

【0013】

【非特許文献1】J. Hahn et al. "Thin Isoporous Block Copolymer Membranes: It Is All about the Process", ACS Appl. Mater. Interfaces, 2015, 7 (38), 21130-7

【非特許文献2】Y. Xie et al. "Synthesis of highly porous poly(tert-butyl acrylate)-b-poly sulfone-b-poly(tert-butyl acrylate) asymmetric membranes", Polym. Chem., 2016, 7, 3076-3089

40

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0014】

本発明の目的は、規則的な細孔構造を有する、多孔質の、平板形状で一体型非対称であるブロックコポリマー膜を確実に製造することである。その細孔は、イソポラスであることが好ましい。この方法は、連続的にも非連続的にも適用できるべきである。

【課題を解決するための手段】

【0015】

本発明の文脈では、用語「イソポラスな」は孔径分散度、すなわち最大の細孔径と最小の細孔径との比が3まで、好ましくは2までの細孔を表すことを意図している。孔径お

50

よび孔径分布は、例えば走査電子顕微鏡等の顕微鏡法を用いて測定することができる。

【0016】

本発明の文脈では、用語「一体型非対称」は当業者に周知であり（例えば、特許文献7参照）、「一体型非対称」であるポリマー膜とは、スポンジ状で開孔の微孔構造を有する支持層、およびこの支持層の表面の少なくとも一方に隣接して、同じポリマーまたはコポリマーのより高密度な構造をもつ分離層を有する膜を表すことを意図している。

【0017】

発明の要約

一実施形態によれば、本発明は平板形状のブロックコポリマー膜の製造方法に関し、この方法は、

- 溶媒中の少なくとも1種の両親媒性ブロックコポリマーのポリマー溶液を調製するステップと、
 - 基板上にポリマー溶液を塗布してキャストポリマー溶液を供するステップと、
 - キャストポリマー溶液と実質的に垂直な方向に、電界強度が0.5 kV/cmから10 kV/cmまでの電界をキャストポリマー溶液に印加するステップと、
 - その後、キャストポリマー溶液を凝固浴に浸漬し、それによって相反転を誘起して、平板形状の、一体型非対称であるブロックコポリマー膜を製造するステップと、
- を含む。

【0018】

本発明の一実施形態によれば、ポリマー溶液はキャスト、噴霧または浸漬、好ましくはキャストにより基板上に塗布される。もっとも好ましくは、ポリマー溶液はドクターブレードにより平板形状の基板に塗布される。基板材料は、好ましくはポリマー不織布またはガラス等の、溶媒中の少なくとも1種の両親媒性ブロックコポリマーと反応しない、材料である。

【0019】

本発明の好ましい一実施形態によれば、ポリマー溶液は、1 μmから1000 μm、好ましくは50 μmから500 μm、例えば100 μmから300 μmの厚さの範囲で、基板上に塗布される。

【0020】

マイクロ相分離が発生している間に、すなわちキャストポリマー溶液を凝固浴に浸漬する前に、キャストポリマー溶液に電界を印加し、それによって相反転を誘起して平板形状のブロックコポリマー膜を製造する。これにより、これまで研究されてきた、溶媒の存在下でのマイクロ相分離系で、それほど強い電界を必要としない他の研究と、本発明とが区別される。電界は「パルス」として、またはより長い時間、典型的には1から120秒で、もっとも好ましくは5から20秒で印加することができる。キャストポリマー溶液は別の時間、好ましくは0から120秒、もっとも好ましくは0から60秒の間静置してから凝固浴に浸漬してもよい。

【0021】

いかなる理論にも拘束されることを望むものではないが、本発明によれば、マイクロ相分離は蒸発中に、後の膜の上面のみを配向させる電界の存在下で、フィルム表面に発生し、一方で、その下の構造は、高い膨潤のために、より弱く分離しており、または全くマイクロ相分離していないので、それほど影響を受けない。電界はブロックコポリマーの誘電コントラストと相まって、発生するマイクロ相分離の向きを、膜表面に垂直な方向に誘導する。マイクロ相分離が開始するとき、ブロックコポリマーのポリマーブロックは配向し、相分離界面は電界に平行に配向する傾向がある。

【図面の簡単な説明】

【0022】

【図1】図1は、本発明の電界アセンブリーの例示的な設置を概略的に示した図である。

【図2】図2は、本発明の平板形状のブロックコポリマー膜および平板形状の比較用ブロックコポリマー膜の両方の表面形態の走査電子顕微鏡（SEM）により測定した写真を示

10

20

30

40

50

しており、図2(a)は、キャスト(5秒間)と、それに続く30kVの電圧での10秒間の電界とによって製作した膜の表面形態を、図2(b)は、キャスト(5秒間)と、それに続く大気雰囲気での別の10秒間とによって製作した膜の表面形態を、それぞれ示している。

【図3】本発明の平板形状のブロックコポリマー膜および平板形状の比較用ブロックコポリマー膜の両方の表面形態を走査電子顕微鏡(SEM)により測定した写真を示しており、図3(a)は、キャスト(5秒間)と、それに続く10kVの電圧での5秒間の電界とによって製作した膜の表面形態を、図3(b)は、大気雰囲気でのキャスト(5秒間)によって、製作した膜の表面形態を、それぞれ示している。

【発明を実施するための形態】

【0023】

本発明の平板膜を製造するためにポリマー溶液中で用いられる少なくとも1種の両親媒性ブロックコポリマーは、好ましくはブロックA、B；またはA、B、C；またはA、B、C、D等の2個以上の異なるポリマーブロックを含み、このポリマーブロックは構成A-B、A-B-A、A-B-C、A-B-C-B-A、A-B-C-D、A-B-C-D-C-B-Aのブロックコポリマーまたは上述の構成によるマルチブロックコポリマーを形成する。マルチブロックコポリマーは、複数回繰り返される基本構成の構造を含む。ポリマーブロックは好ましくはポリスチレン、ポリ(メチルスチレン)、ポリ(パラメチルスチレン)、ポリ(t-ブチルスチレン)、ポリ(トリメチルシリルスチレン)、ポリ(4-ビニルピリジン)、ポリ(2-ビニルピリジン)、ポリ(ビニルシクロヘキサン)、ポリブタジエン、ポリイソブレン、ポリ(エチレン-sta-t-ブチレン)、ポリ(エチレン-alt-プロピレン)、ポリシロキサン、ポリ(エチレンオキシド)等のポリ(アルキレンオキシド)、ポリ-ε-カプロラクトン、ポリ乳酸、ポリ(メタクリル酸メチル)等のポリ(メタクリル酸アルキル)、ポリ(メタクリル酸)、ポリ(アクリル酸メチル)等のポリ(アクリル酸アルキル)、ポリ(アクリル酸)、ポリ(メタクリル酸ヒドロキシエチル)、ポリアクリルアミド、ポリ-N-アルキルアクリルアミド、ポリスルホン、ポリアニリン、ポリピロール、ポリトリアゾール、ポリビニルイミダゾール、ポリテトラゾール、ポリエチレンジアミン、ポリ(ビニルアルコール)、ポリビニルピロリドン、ポリオキサジアゾール、ポリビニルスルホン酸、ポリビニルホスホン酸またはそれらのポリマーからなる群から選択される。

【0024】

本発明で用いられる好ましい両親媒性ブロックコポリマーは、ポリスチレン-b-ポリ(4-ビニルピリジン)コポリマー、ポリ(メチルスチレン)-b-ポリ(4-ビニルピリジン)コポリマー、ポリ(パラメチルスチレン)-b-ポリ(4-ビニルピリジン)コポリマー、ポリ(t-ブチルスチレン)-b-ポリ(4-ビニルピリジン)コポリマー、ポリ(トリメチルシリルスチレン)-b-ポリ(4-ビニルピリジン)コポリマー、ポリスチレン-b-ポリ(2-ビニルピリジン)コポリマー、ポリ(メチルスチレン)-b-ポリ(2-ビニルピリジン)コポリマー、ポリ(パラメチルスチレン)-b-ポリ(2-ビニルピリジン)コポリマー、ポリ(t-ブチルスチレン)-b-ポリ(2-ビニルピリジン)コポリマー、ポリ(トリメチルシリルスチレン)-b-ポリ(2-ビニルピリジン)コポリマー、ポリスチレン-b-ポリブタジエンコポリマー、ポリ(メチルスチレン)-b-ポリブタジエンコポリマー、ポリ(パラメチルスチレン)-b-ポリブタジエンコポリマー、ポリ(t-ブチルスチレン)-b-ポリブタジエンコポリマー、ポリ(トリメチルシリルスチレン)-b-ポリブタジエンコポリマー、ポリスチレン-b-ポリイソブレンコポリマー、ポリ(メチルスチレン)-b-ポリイソブレンコポリマー、ポリ(パラメチルスチレン)-b-ポリイソブレンコポリマー、ポリ(t-ブチルスチレン)-b-ポリイソブレンコポリマー、ポリ(トリメチルシリル-スチレン)-b-ポリイソブレンコポリマー、ポリスチレン-b-ポリ(エチレン-sta-t-ブチレン)コポリマー、ポリ(メチルスチレン)-b-ポリ(エチレン-sta-t-ブチレン)コポリマー、ポリ(パラメチルスチレン)-b-ポリ(エチレン-sta-t-

10

20

30

40

50

- ブチレン)コポリマー、ポリ(t-ブチルスチレン)-b-ポリ(エチレン-stat-ブチレン)コポリマー、ポリ(トリメチルシリルスチレン)-b-ポリ(エチレン-stat-ブチレン)コポリマー、ポリスチレン-b-(エチレン-alt-プロピレン)コポリマー、ポリ(-メチルスチレン)-b-(エチレン-alt-プロピレン)コポリマー、ポリ(パラ-メチルスチレン)-b-(エチレン-alt-プロピレン)コポリマー、ポリ(t-ブチルスチレン)-b-(エチレン-alt-プロピレン)コポリマー、ポリ(トリメチルシリルスチレン)-b-(エチレン-alt-プロピレン)コポリマー、ポリスチレン-b-ポリシロキサンコポリマー、ポリ(-メチルスチレン)-b-ポリシロキサンコポリマー、ポリ(パラ-メチルスチレン)-b-ポリシロキサンコポリマー、ポリ(t-ブチルスチレン)-b-ポリシロキサンコポリマー、ポリ(トリメチルシリルスチレン)-b-ポリシロキサンコポリマー、ポリスチレン-b-ポリアルキレンオキシドコポリマー、ポリ(-メチルスチレン)-b-ポリアルキレンオキシドコポリマー、ポリ(パラ-メチルスチレン)-b-ポリアルキレンオキシドコポリマー、ポリ(t-ブチルスチレン)-b-ポリアルキレンオキシドコポリマー、ポリ(トリメチル-シリルスチレン)-b-ポリアルキレンオキシドコポリマー、ポリスチレン-b-ポリ-
 -カプロラクトンコポリマー、ポリ(-メチルスチレン)-b-ポリ-
 -カプロラクトンコポリマー、ポリ(パラ-メチルスチレン)-b-ポリ-
 -カプロラクトンコポリマー、ポリ(t-ブチルスチレン)-b-ポリ-
 -カプロラクトンコポリマー、ポリ(トリメチルシリルスチレン)-b-ポリ-
 -カプロラクトンコポリマー、ポリスチレン-b-ポリ(メチルメタクリレート)コポリマー、ポリ(-メチルスチレン)-b-ポリ(メチルメタクリレート)コポリマー、ポリ(パラ-メチルスチレン)-b-ポリ(メチルメタクリレート)コポリマー、ポリ(t-ブチルスチレン)-b-ポリ(メチルメタクリレート)コポリマー、ポリ(トリメチルシリルスチレン)-b-ポリ(メチルメタクリレート)コポリマー、ポリスチレン-b-ポリ(メチルアクリレート)コポリマー、ポリ(-メチルスチレン)-b-ポリ(メチルアクリレート)コポリマー、ポリ(パラ-メチルスチレン)-b-ポリ(メチルアクリレート)コポリマー、ポリ(t-ブチルスチレン)-b-ポリ(メチルアクリレート)コポリマー、ポリ(トリメチルシリルスチレン)-b-ポリ(メチルアクリレート)コポリマー、ポリスチレン-b-ポリ(ヒドロキシエチルメタクリレート)コポリマー、ポリ(-メチルスチレン)-b-ポリ(ヒドロキシエチルメタクリレート)コポリマー、ポリ(パラ-メチルスチレン)-b-ポリ(ヒドロキシエチルメタクリレート)コポリマー、ポリ(t-ブチルスチレン)-b-ポリ(ヒドロキシエチルメタクリレート)コポリマー、ポリ(トリメチルシリルスチレン)-b-ポリ(ヒドロキシエチルメタクリレート)コポリマー、ポリスチレン-b-ポリアクリルアミドコポリマー、ポリ(-メチルスチレン)-b-ポリアクリルアミドコポリマー、ポリ(パラ-メチルスチレン)-b-ポリアクリルアミドコポリマー、ポリ(t-ブチルスチレン)-b-ポリアクリルアミドコポリマー、ポリ(トリメチル-シリルスチレン)-b-ポリアクリルアミドコポリマー、ポリスチレン-b-ポリ(ビニルアルコール)コポリマー、ポリ(-メチルスチレン)-b-ポリ(ビニルアルコール)コポリマー、ポリ(パラ-メチルスチレン)-b-ポリ(ビニルアルコール)コポリマー、ポリ(t-ブチルスチレン)-b-ポリ(ビニルアルコール)コポリマー、ポリ(トリメチルシリルスチレン)-b-ポリ(ビニルアルコール)コポリマー、ポリスチレン-b-ポリビニルピロリドンコポリマー、ポリ(-メチルスチレン)-b-ポリビニルピロリドンコポリマー、ポリ(パラ-メチルスチレン)-b-ポリビニルピロリドンコポリマー、ポリ(t-ブチルスチレン)-b-ポリビニルピロリドンコポリマー、ポリ(トリメチルシリルスチレン)-b-ポリビニルピロリドンコポリマー、ポリスチレン-b-ポリ-ビニルシクロヘキサンコポリマー、ポリスチレン-b-ポリ-ビニルシクロヘキサンコポリマー、ポリスチレン-b-ポリ(ビニル-シクロヘキサン)コポリマー、ポリスチレン-b-ポリ-ビニルシクロヘキサンコポリマー、ポリ(トリメチルシリルスチレン)-b-ポリ(ビニルシクロ-ヘキサン)コポリマー等から選択される。

【0025】

本発明で用いられるブロックコポリマーおよびポリマーブロックが有する多分散性は、好ましくは2.5未満、より好ましくは2.2未満、より好ましくは2.0未満である。両親媒性ブロックコポリマーの少なくとも2個のポリマーブロックのポリマー長は、溶媒中の自己組織化により溶媒中に球形、円筒形または共連続の、特にらせん状の、ミセル構造またはミクロ相構造の形成が生じるように互いに対して選択されることが好ましく、特に長さ比約2:1から約10:1の間、特に約3:1から6:1の間である。これらの、ブロックコポリマーの多量成分と少量成分との長さ比により、所望のミセル構造、すなわち多量成分の大部分中に少量成分の個々の球形のミセルが包含されること、または円筒形もしくは連続形構造、例えばらせん構造、ミセル構造であって、少量成分が多量成分の大部分中に円筒または各らせん状フィラメントまたは各分岐を形成する構造が生じる。

10

【0026】

このブロックコポリマーは、好ましくは分子量が50kg/molから200kg/molの間、特に75kg/molから150kg/molの間である。この範囲内で、分子量の選択により孔径を特に細かく調節することができる。このポリマーは、ポリマー溶液の好ましくは10重量%から50重量%の間、もっとも好ましくは15重量%から35重量%の間の重量パーセントを占める。

【0027】

ポリマー溶液を調製するのにいくつかの溶媒が適している。好ましい溶媒には、ジエチルエーテル、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、アセトニトリル、ジオキサソ、アセトンおよび/またはテトラヒドロフラン等がある。一実施形態によれば、両親媒性ブロックコポリマーの異なるポリマーブロックが異なる程度まで可溶であり、溶媒が異なる程度に揮発性であるように選択されることが好ましい、純粋な溶媒または溶媒混合物が適用される。溶媒混合物の使用により、沈殿浴中に浸漬する前に膜の表面で自己組織化およびミクロ相形成の固化が支持される。

20

【0028】

本発明のさらに好ましい一実施形態によると、ポリマー溶液は少なくとも1種の金属塩を含む。好ましくは、金属はMg、CaまたはSr等の元素周期系の第2主族の元素から、またはFe等の非毒性遷移金属から選択される。より好ましくは、塩はMg、CaまたはSrの有機塩、もっとも好ましくは酢酸マグネシウムである。周期系の第2主族の金属は生体適合性であるので、生物学的または医学的用途の膜用に好ましい。相分離における塩の支持作用はおそらく、金属塩により、部分的に電荷をもつ高分子電解質ミセルコアの形成が生じ、このミセルコアが沈殿剤によって誘導される相分離に正の影響を与えることで説明することができる。

30

【0029】

さらに好ましい実施形態によれば、ポリマー溶液は少なくとも1種の炭水化物、多官能アルコール、多官能フェノールおよび/または多官能有機酸を含む。好ましい炭水化物には、サッカロース、D(+)-グルコース、D(-)-フルクトースおよび/またはシクロデキストリン、特に α -シクロデキストリン等がある。本発明で用いられる炭水化物により、相反転中にイソポラスな分離活性表面の安定化が生じる。相分離における、少なくとも1種の炭水化物の支持作用は、おそらく、炭水化物がブロックコポリマーの親水性ブロックと水素結合を形成することで説明することができる。

40

【0030】

種々の材料を基板材料として選択することができるが、ただしそれが溶媒中の少なくとも1種類の両親媒性ブロックコポリマーのポリマー溶液と反応しないことを条件とする。好ましくは、基板材料はガラス板である。別の実施形態によれば、ポリマー溶液はドクターブレードによりガラス板上にキャストされる。あるいは、ポリマー溶液は噴霧または浸漬により基板の上に塗布される。これらの実施形態中でも、基板材料は好ましくはガラス板である。

【0031】

50

本発明の方法では、キャストポリマー溶液を凝固浴中に移す相分離法を適用する。別の時間、好ましくは0秒から120秒の間、もっとも好ましくは0から60秒の間静置してから、キャストポリマー溶液を凝固浴中に浸漬することができる。ただし、乾燥しないほうがよく、そうでない場合は凝固浴中で相分離が発生し得ない。

【0032】

膜は相分離により凝固浴中で沈殿して、一体型非対称ポリマー膜を形成する。

【0033】

凝固浴中の液体は、好ましくは、水、メタノール、エタノールまたはその2種以上の混合物を含む。

【0034】

本発明の好ましい一実施形態によれば、2つの平面電極間にキャストポリマー溶液を入れることにより、電界が生じる。好ましくは、2つの電極間の間隙は、4から10cmの間に設定する。5kVから50kVの間等の異なる直流電圧を、好ましくは1秒から5分の間、より好ましくは5秒から60秒の間、もっとも好ましくは10秒から30秒の間の時間、印加することができる。

【0035】

電界強度は2つの電極間の高電圧および間隙距離より求められる。電界強度は平行平板コンデンサのモデル、すなわち、高電圧と間隙距離との比により算出される。電界は0.5kV/cmから10kV/cmまで、好ましくは0.9kV/cmから6.9kV/cmである。この状況で、2つの電極間の間隙距離は例えば、5.8cm等3cmから10cmの間に設定できるであろう。5kVから40kVの間等の異なる直流電圧を印加することができる。

【0036】

本発明の電界アセンブリーの例示的な設置を図1に概略的に示す。図1は、基板上的キャストポリマー溶液を示し、溶媒の初期の蒸発中に、この基板に直流電界をキャストポリマー溶液と実質的に垂直な方向に印加する。

【0037】

本発明を添付の実施例によりさらに説明するが、この実施例は例示のみが目的であり、本発明を限定するものではない。

【実施例】

【0038】

実施例1および比較例1

分子量100kg/molでP4VPの25重量%のポリスチレン-b-ポリ-4-ピニルピリジン(PS-b-P4VP)のブロックコポリマーをジメチルホルムアミド(DMF)とテトラヒドロフラン(THF)との混合物に溶解して、溶媒中に少なくとも1種の両親媒性ブロックコポリマーの溶液を調製した。溶液中のPS-b-P4VPの濃度は25重量%であった。DMFおよびTHFはそれぞれに重量濃度37.5重量%で存在した。

【0039】

ドクターブレードによりポリマー溶液をガラス板上に塗布して、ガラス板上に厚さ200μmでキャストポリマー溶液を供した。その後、次いで5.8cmの間隙を有する2つの平面電極の間に、キャストポリマー溶液が形成されたガラス板を入れ、次いで30kVの直流電界を10秒間印加した。

【0040】

その後、キャストポリマー溶液が供されたガラス板を、5秒間の静置時間後に水浴中に浸漬し、それによって相反転を誘起して平板形状のブロックコポリマー膜を製造した。十分な浸漬時間の後、平板形状のブロックコポリマー膜を取り出し、真空中で乾燥させた。

【0041】

比較の目的で、電界処理を除いて上記と同一の方法で平板形状膜の比較用ブロックコポリマー膜を製造した。電界処理の代わりに、キャストポリマー溶液が供されたガラス板を

10

20

30

40

50

15 秒間静置してから、キャストポリマー溶液が供されたガラス板を水浴中に浸漬した。

【0042】

図2 a および 2 b に示すように、本発明の平板形状のブロックコポリマー膜および平板形状の比較用ブロックコポリマー膜の両方の表面形態を走査電子顕微鏡 (SEM) により測定した。

【0043】

図2 は、(a) キャスト (5 秒間) と、それに続く 30 kV の電圧での 10 秒間の電界とによって、(b) キャスト (5 秒間) と、それに続く大気雰囲気での別の 10 秒間とによって、製作した膜の表面形態を示す。PS (75 k) - b - P4VP (25 k) の濃度は 25 重量%であった。

10

【0044】

平板形状の比較用 PS - b - P4VP ブロックコポリマー膜 (図2 b) は、平行なラメラを示し、一方で本発明に従って製造される平板形状の PS - b - P4VP ブロックコポリマー膜は、規則的なイソポラスナノ細孔をもつ形態を示す (図2 a)。

【0045】

実施例2 および比較例2

PS - b - P4VP の濃度が 20 重量%であり、10 kV の電界を 10 秒間印加してからキャストポリマー溶液が供されたガラス板を水浴中に浸漬したことを除いて、実施例1 を繰り返した。さらに、比較のために、電界処理なしで実施例2 の方法により比較膜を製造した。電界処理の代わりに、キャストポリマー溶液が供されたガラス板を 5 秒間静置してから、キャストポリマー溶液が供されたガラス板を水浴中に浸漬した。

20

【0046】

図3 a および 3 b に示すように、本発明の平板形状のブロックコポリマー膜および平板形状の比較用ブロックコポリマー膜の両方の表面形態を走査電子顕微鏡 (SEM) により測定した。

【0047】

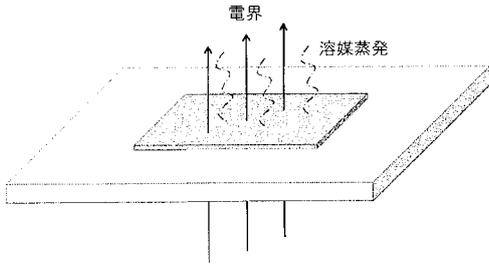
図3 は、(a) キャスト (5 秒間) と、それに続く 10 kV の電圧での 5 秒間の電界とによって、(b) 大気雰囲気でのキャスト (5 秒間) によって、製作した膜の表面形態を示す。PS (75 k) - b - P4VP (25 k) の濃度は 20 重量%であった。

【0048】

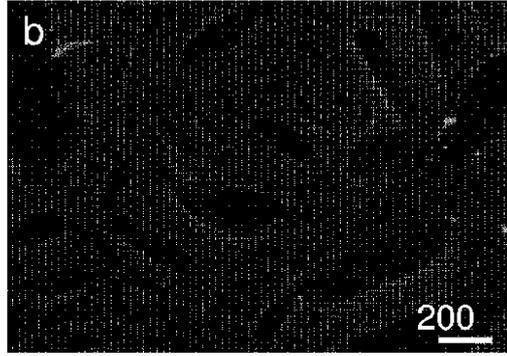
平板形状の比較用 PS - b - P4VP ブロックコポリマー膜 (図3 b) は、スペアおよび不規則なナノ細孔を示し、一方で本発明に従って製造される平板形状膜の PS - b - P4VP ブロックコポリマー膜は、規則的なイソポラスナノ細孔をもつ形態を示す (図3 a)。

30

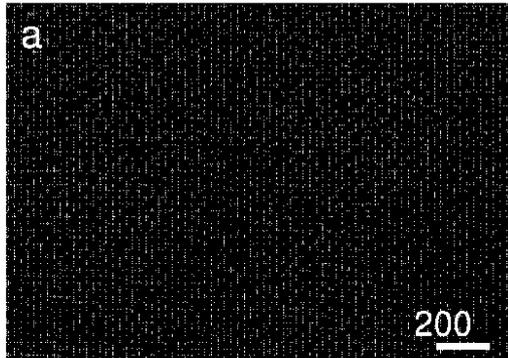
【 図 1 】



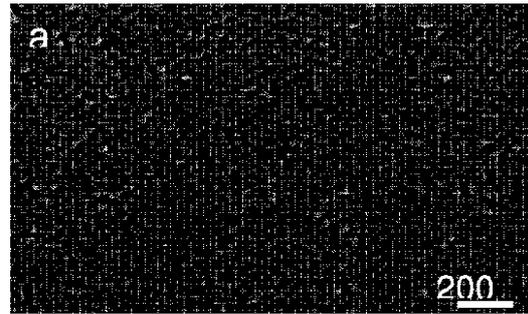
【 図 2 b 】



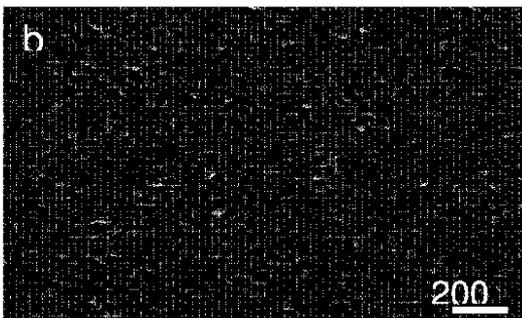
【 図 2 a 】



【 図 3 a 】



【 図 3 b 】



【手続補正書】

【提出日】令和1年9月3日(2019.9.3)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

平板形状のブロックコポリマー膜を製造する方法であって、

- 溶媒中の少なくとも1種の両親媒性ブロックコポリマーのポリマー溶液を調製するステップと、
 - 基板上に前記ポリマー溶液を塗布して、キャストポリマー溶液を供するステップと、
 - 前記キャストポリマー溶液と実質的に垂直な方向に、電界強度が0.5 kV/cmから10 kV/cmまでの電界を、1秒から120秒の間の時間、前記キャストポリマー溶液に印加するステップと、
 - その後に、0秒から120秒の間の時間、前記キャストポリマー溶液を静置し、前記キャストポリマー溶液を凝固浴に浸漬し、それによって相反転を誘起して、平板形状の、一体型非対称であるブロックコポリマー膜を製造するステップと、
- を含む方法。

【請求項2】

前記キャストポリマー溶液に印加する前記電界が直流電界である、請求項1に記載の方法。

【請求項3】

前記キャストポリマー溶液に印加する前記電界が2つの平面電極により生成される、請求項1または2に記載の方法。

【請求項4】

前記電極間の間隙が4から10 cmの間である、請求項3に記載の方法。

【請求項5】

前記電界が5秒から1分の間の時間、前記キャストポリマー溶液に印加される、請求項1から4のいずれか1項に記載の方法。

【請求項6】

前記両親媒性ブロックコポリマーが、ポリスチレン-b-ポリ(4-ビニルピリジン)コポリマー、ポリ(-メチルスチレン)-b-ポリ(4-ビニルピリジン)コポリマー、ポリ(パラ-メチルスチレン)-b-ポリ(4-ビニルピリジン)コポリマー、ポリ(t-ブチルスチレン)-b-ポリ(4-ビニルピリジン)コポリマー、ポリ(トリメチルシリルスチレン)-b-ポリ(4-ビニルピリジン)コポリマー、ポリスチレン-b-ポリ(2-ビニルピリジン)コポリマー、ポリ(-メチルスチレン)-b-ポリ(2-ビニルピリジン)コポリマー、ポリ(パラ-メチルスチレン)-b-ポリ(2-ビニルピリジン)コポリマー、ポリ(t-ブチルスチレン)-b-ポリ(2-ビニルピリジン)コポリマー、ポリ(トリメチルシリルスチレン)-b-ポリ(2-ビニルピリジン)コポリマー、ポリスチレン-b-ポリブタジエンコポリマー、ポリ(-メチルスチレン)-b-ポリブタジエンコポリマー、ポリ(パラ-メチルスチレン)-b-ポリブタジエンコポリマー、ポリ(t-ブチルスチレン)-b-ポリブタジエンコポリマー、ポリ(トリメチルシリルスチレン)-b-ポリブタジエンコポリマー、ポリスチレン-b-ポリイソブレンコポリマー、ポリ(-メチルスチレン)-b-ポリイソブレンコポリマー、ポリ(パラ-メチルスチレン)-b-ポリイソブレンコポリマー、ポリ(t-ブチルスチレン)-b-ポリイソブレンコポリマー、ポリ(トリメチルシリルスチレン)-b-ポリイソブレンコポリマー、ポリスチレン-b-ポリ(エチレン-stat-ブチレン)コポリマー、ポリ(-メチルスチレン)-b-ポリ(エチレン-stat-ブチレン)コポリマー

、ポリ(パラ-メチルスチレン) - b - ポリ(エチレン - s t a t - ブチレン)コポリマー、ポリ(t-ブチルスチレン) - b - ポリ(エチレン - s t a t - ブチレン)コポリマー、ポリ(トリメチルシリルスチレン) - b - ポリ(エチレン - s t a t - ブチレン)コポリマー、ポリスチレン - b - (エチレン - a l t - プロピレン)コポリマー、ポリ(-メチルスチレン) - b - (エチレン - a l t - プロピレン)コポリマー、ポリ(パラ-メチルスチレン) - b - (エチレン - a l t - プロピレン)コポリマー、ポリ(t-ブチルスチレン) - b - (エチレン - a l t - プロピレン)コポリマー、ポリ(トリメチルシリルスチレン) - b - (エチレン - a l t - プロピレン)コポリマー、ポリスチレン - b - ポリシロキサンのコポリマー、ポリ(-メチルスチレン) - b - ポリシロキサンのコポリマー、ポリ(パラ-メチルスチレン) - b - ポリシロキサンのコポリマー、ポリ(t-ブチルスチレン) - b - ポリシロキサンのコポリマー、ポリ(トリメチルシリルスチレン) - b - ポリシロキサンのコポリマー、ポリスチレン - b - ポリアルキレンオキシドコポリマー、ポリ(-メチルスチレン) - b - ポリアルキレンオキシドコポリマー、ポリ(パラ-メチルスチレン) - b - ポリアルキレンオキシドコポリマー、ポリ(t-ブチルスチレン) - b - ポリアルキレンオキシドコポリマー、ポリ(トリメチル-シリルスチレン) - b - ポリアルキレンオキシドコポリマー、ポリスチレン - b - ポリ- -カプロラクトンコポリマー、ポリ(-メチルスチレン) - b - ポリ- -カプロラクトンコポリマー、ポリ(パラ-メチルスチレン) - b - ポリ- -カプロラクトンコポリマー、ポリ(t-ブチルスチレン) - b - ポリ- -カプロラクトンコポリマー、ポリ(トリメチルシリルスチレン) - b - ポリ- -カプロラクトンコポリマー、ポリスチレン - b - ポリ(メチルメタクリレート)コポリマー、ポリ(-メチルスチレン) - b - ポリ(メチルメタクリレート)コポリマー、ポリ(パラ-メチルスチレン) - b - ポリ(メチルメタクリレート)コポリマー、ポリ(t-ブチルスチレン) - b - ポリ(メチルメタクリレート)コポリマー、ポリ(トリメチルシリルスチレン) - b - ポリ(メチルメタクリレート)コポリマー、ポリスチレン - b - ポリ(メチルアクリレート)コポリマー、ポリ(-メチルスチレン) - b - ポリ(メチルアクリレート)コポリマー、ポリ(パラ-メチルスチレン) - b - ポリ(メチルアクリレート)コポリマー、ポリ(t-ブチルスチレン) - b - ポリ(メチルアクリレート)コポリマー、ポリ(トリメチルシリルスチレン) - b - ポリ(メチルアクリレート)コポリマー、ポリスチレン - b - ポリ(ヒドロキシエチルメタクリレート)コポリマー、ポリ(-メチルスチレン) - b - ポリ(ヒドロキシエチルメタクリレート)コポリマー、ポリ(パラ-メチルスチレン) - b - ポリ(ヒドロキシエチルメタクリレート)コポリマー、ポリ(t-ブチルスチレン) - b - ポリ(ヒドロキシエチルメタクリレート)コポリマー、ポリ(トリメチルシリルスチレン) - b - ポリ(ヒドロキシエチルメタクリレート)コポリマー、ポリスチレン - b - ポリアクリルアミドコポリマー、ポリ(-メチルスチレン) - b - ポリアクリルアミドコポリマー、ポリ(パラ-メチルスチレン) - b - ポリアクリルアミドコポリマー、ポリ(t-ブチルスチレン) - b - ポリアクリルアミドコポリマー、ポリ(トリメチルシリルスチレン) - b - ポリアクリルアミドコポリマー、ポリスチレン - b - ポリ(ビニルアルコール)コポリマー、ポリ(-メチルスチレン) - b - ポリ(ビニルアルコール)コポリマー、ポリ(パラ-メチルスチレン) - b - ポリ(ビニルアルコール)コポリマー、ポリ(t-ブチルスチレン) - b - ポリ(ビニルアルコール)コポリマー、ポリ(トリメチルシリルスチレン) - b - ポリ(ビニルアルコール)コポリマー、ポリスチレン - b - ポリビニルピロリドンコポリマー、ポリ(-メチルスチレン) - b - ポリビニルピロリドンコポリマー、ポリ(パラ-メチルスチレン) - b - ポリビニルピロリドンコポリマー、ポリ(t-ブチルスチレン) - b - ポリビニルピロリドンコポリマー、およびポリ(トリメチルシリルスチレン) - b - ポリビニルピロリドンコポリマー、ポリスチレン - b - ポリ- ビニルシクロヘキサンのコポリマー、ポリスチレン - b - ポリ- ビニルシクロヘキサンのコポリマー、ポリスチレン - b - ポリ- ビニルシクロヘキサンのコポリマー、ポリ(トリメチルシリルスチレン) - b - ポリビニル-シクロヘキサンのコポリマー等から選択される、請求項1から5のいずれか1項に記載の方法。

【請求項 7】

前記両親媒性ブロックコポリマーが 2.5 未満の多分散性を有する、請求項 1 から 6 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 8】

前記ポリマー用の前記溶媒が、ジエチルエーテル、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、アセトニトリル、ジオキサソ、アセトン、および/またはテトラヒドロフランから選択される、請求項 1 から 7 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 9】

前記ポリマー溶液が有機金属塩をさらに含み、該金属が周期系の第 2 主族の元素から選択される、請求項 1 から 8 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 10】

前記ポリマー溶液が、多官能フェノール、多官能有機酸、サッカロース、D(+)-グルコース、D(-)-フルクトースおよび/またはシクロデキストリンから選択される、少なくとも 1 種の炭水化物をさらに含む、請求項 1 から 9 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 11】

前記シクロデキストリンが α -シクロデキストリンである、請求項 10 に記載の方法。

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/EP2017/083185

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. B01D67/00 B01D69/02 B01D69/06 B01D71/80 ADD.		
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		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2004/005380 A1 (UNIV BEN GURION [IL]; OREN YORAM [IL]; FREGER VIATCHESLAV [IL]; KEDEM) 15 January 2004 (2004-01-15) page 18, last paragraph - page 24, paragraph 2; claim 1 -----	1-10
X	KR 2008 0083805 A (LG CHEMICAL LTD [KR]) 19 September 2008 (2008-09-19) paragraph [0016] - paragraph [0035] -----	1-10
X	WO 2008/115848 A1 (UNIV MASSACHUSETTS [US]; PARK SOOJIN [US]; RUSSELL THOMAS P [US]; WANG) 25 September 2008 (2008-09-25) paragraph [0001]; claims 1-14; example 1 ----- -/--	1-10
<input checked="" 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		Date of mailing of the international search report
27 March 2018		16/04/2018
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer
		Kukulka, Florian

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2017/083185

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>UPADHYAYA L ET AL: "Filtration membranes from self-assembled block copolymers - a review on recent progress", EUROPEAN PHYSICAL JOURNAL. SPECIAL TOPICS, THE, SPRINGER, DE, FR, vol. 224, no. 9, 30 July 2015 (2015-07-30), pages 1883-1897, XP035516649, ISSN: 1951-6355, DOI: 10.1140/EPJST/E2015-02507-7 [retrieved on 2015-07-30] Chapter 2.1</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-10
A	<p>T. THURN-ALBRECHT ET AL: "Overcoming Interfacial Interactions with Electric Fields", MACROMOLECULES, vol. 33, no. 9, 1 May 2000 (2000-05-01), pages 3250-3253, XP055395597, US ISSN: 0024-9297, DOI: 10.1021/ma991896z paragraph [0001]</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2017/083185

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2004005380	A1	AU 2003237581 A1	23-01-2004
		US 2005238937 A1	27-10-2005
		WO 2004005380 A1	15-01-2004

KR 20080083805	A	NONE	

WO 2008115848	A1	US 2008230514 A1	25-09-2008
		WO 2008115848 A1	25-09-2008

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 71/44	(2006.01)	B 0 1 D	71/44	
B 0 1 D 71/26	(2006.01)	B 0 1 D	71/26	
C 0 8 L 53/00	(2006.01)	C 0 8 L	53/00	
B 0 1 D 71/80	(2006.01)	C 0 8 J	5/18	C E Z
		B 0 1 D	71/80	

(81) 指定国・地域 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, T J, 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, R O, 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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, G T, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, 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

(72) 発明者 ヴォルカー アベッツ

ドイツ 2 1 3 3 5 リューネブルク ゲオルク ケーニヒ シュトラーセ 7

(72) 発明者 メイリン ウー

ドイツ 2 1 5 0 2 ゲーストハハト テシュベルフーダー シュトラーセ 2 8

F ターム (参考) 4D006 GA02 MA03 MA21 MA31 MC22 MC23 MC24X MC37 MC38 MC40X
 MC45 MC48 MC65 MC68 MC81 NA04 NA10 NA12 NA16 NA51
 4F071 AA12X AA15X AA20X AA21X AA22X AA29X AA33X AA35X AA51X AA58X
 AA67X AC09 AC11 AC20 BA02 BB02 BC01
 4J002 AB052 BP031 EF067 EG036 EJ007 GD00 HA05