

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4308948号
(P4308948)

(45) 発行日 平成21年8月5日(2009.8.5)

(24) 登録日 平成21年5月15日(2009.5.15)

(51) Int. Cl.		F I
BO1D 71/68	(2006.01)	BO1D 71/68
BO1D 71/40	(2006.01)	BO1D 71/40
BO1D 69/02	(2006.01)	BO1D 69/02

請求項の数 15 (全 22 頁)

(21) 出願番号	特願平10-291105	(73) 特許権者	596064112
(22) 出願日	平成10年10月13日(1998.10.13)		ポール・コーポレーション
(65) 公開番号	特開平11-188247		Pall Corporation
(43) 公開日	平成11年7月13日(1999.7.13)		アメリカ合衆国ニューヨーク州11548
審査請求日	平成17年6月27日(2005.6.27)		, イースト・ヒルズ, ノーザン・ブルヴァード 2200
(31) 優先権主張番号	08/958, 654		2200 Northern Boulevard East Hills, New York
(32) 優先日	平成9年10月27日(1997.10.27)	(74) 代理人	100094318
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 山田 行一
(31) 優先権主張番号	09/058, 631	(74) 代理人	100140578
(32) 優先日	平成10年4月10日(1998.4.10)		弁理士 沖田 英樹
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100123995
			弁理士 野田 雅一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 親水性膜

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ポリエーテルスルホンおよびポリスルホンよりなる群から選ばれた非晶質疎水性ポリマー、および分子量が少なくとも200の親水性ポリアルキレングリコール鎖の両端にエステル結合により2つのアクリレート基が結合してなるポリアルキレングリコールジアクリレートから誘導された親水性アクリレートポリマー、から構成された網目組織を持ち、該親水性アクリレートポリマーと該非晶質疎水性ポリマーとが、相互に入り込んだポリマー網目組織として一体化している、細孔等級が $0.02\mu\text{m} \sim 10\mu\text{m}$ の親水性膜であって、以下の方法で得られる、親水性膜。

(a) 溶媒、ポリスルホンおよびポリエーテルスルホンよりなる群から選ばれた非晶質疎水性ポリマー、分子量が少なくとも200の親水性ポリアルキレングリコール鎖の両端にエステル結合により2つのアクリレート基が結合してなるポリアルキレングリコールジアクリレート、細孔形成剤、および重合開始剤を含む反応溶液を作製し、

(b) この反応溶液を、該親水性ポリアルキレングリコールジアクリレートを、その場での重合および/または架橋を受けさせるのに十分な条件下に置き、流延用溶液を作製し、

(c) この流延用溶液を流延して該親水性膜を形成する、
工程を含む方法。

【請求項 2】

ポリエーテルスルホンおよびポリスルホンよりなる群から選ばれた非晶質疎水性ポリマー、および分子量が少なくとも200の親水性ポリアルキレングリコール鎖の両端にエステ

10

20

ル結合により2つのアクリレート基が結合してなるポリアルキレングリコールジアクリレートと、親水性モノアクリレートとから誘導された親水性アクリレートポリマー、から構成された網目組織を持ち、該親水性アクリレートポリマーと該非晶質疎水性ポリマーとが、相互に入り込んだポリマー網目組織として一体化している、細孔等級が $0.02\ \mu\text{m} \sim 10\ \mu\text{m}$ の親水性膜であって、以下の方法で得られる、親水性膜。

(a) 溶媒、ポリスルホンおよびポリエーテルスルホンよりなる群から選ばれた非晶質疎水性ポリマー、分子量が少なくとも200の親水性ポリアルキレングリコール鎖の両端にエステル結合により2つのアクリレート基が結合してなるポリアルキレングリコールジアクリレート、細孔形成剤、重合開始剤、および親水性モノアクリレートを含む反応溶液を作製し、

10

(b) この反応溶液を、該親水性ポリアルキレングリコールジアクリレートと該親水性モノアクリレートとを、その場での重合および/または架橋を受けさせるのに十分な条件下に置き、流延用溶液を作製し、

(c) この流延用溶液を流延して該親水性膜を形成する、
工程を含む方法。

【請求項3】

該ポリアルキレングリコールジアクリレートが、PEG200以上のポリエチレングリコールジメタクリレートからなる、請求項1ないし2のいずれか1項に記載の親水性膜。

【請求項4】

該ポリアルキレングリコールジアクリレートが、PEG400以上のポリエチレングリコールジメタクリレートからなる、請求項3記載の親水性膜。

20

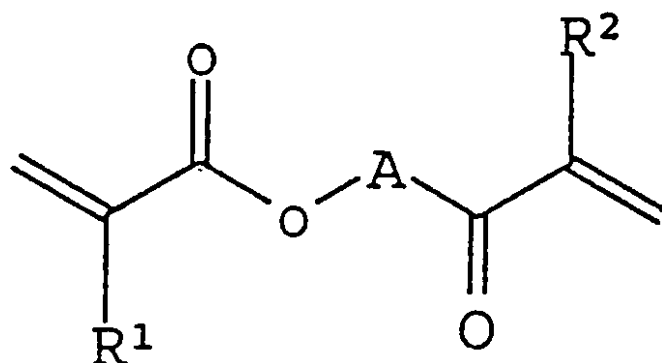
【請求項5】

該ポリアルキレングリコールジアクリレートが、PEG600以上のポリエチレングリコールジメタクリレートからなる、請求項4記載の親水性膜。

【請求項6】

該ポリアルキレングリコールジアクリレートが次式で示される化合物からなる、請求項1ないし2のいずれか1項に記載の親水性膜。

【化1】



30

式中、 R^1 および R^2 は同じでも異なっていてもよく、それぞれH、 CH_3 、 CH_2CH_3 、 $(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$ 、または $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ であり；Aは式 $(\text{CH}_2\text{CHR}^3\text{O})_n$ または $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n$ で示される親水性ポリアルキレングリコール鎖であり、ここで R^3 はHまたは CH_3 であり、nは少なくとも5である。

【請求項7】

R^1 と R^2 が同一で、それぞれHまたは CH_3 であり、Aが $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n$ または $(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_n$ である、請求項6記載の親水性膜。

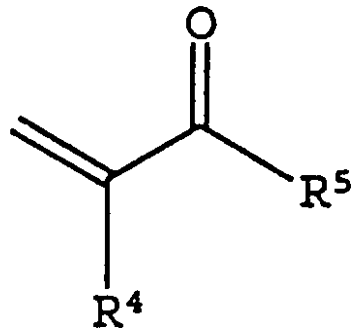
【請求項8】

該親水性アクリレートポリマーが、該ポリアルキレングリコールジアクリレートと、次

50

式で示される親水性モノアクリレートとから誘導されたものである、請求項2ないし7のいずれか1項に記載の親水性膜。

【化2】



10

式中、 R^4 はH、 CH_3 、 CH_2CH_3 、 $(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$ 、 $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ 、 C_1 - C_3 ヒドロキシアルキル、 C_1 - C_3 アリールアルキル、 C_1 - C_3 フルオロアルキル、またはアリールであり； R^5 は $(\text{OCH}_2\text{CHR}^3)_n\text{OH}$ または $(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH}$ であり、ここで R^3 はHまたは CH_3 であり、 n は1～15の整数である。

【請求項9】

20

該親水性アクリレートポリマーが、該ポリアルキレングリコールジアクリレートと、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、ポリエチレングリコールモノアクリレート、ポリエチレングリコールモノメタクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート、ポリプロピレングリコールモノアクリレート、ポリプロピレングリコールモノメタクリレート、2-メトキシエチルアクリレート、2-フェノキシエチルアクリレート、2-フェノキシエチルメタクリレート、アクリルアミドスルホン酸、(トリアルキルアンモニウム)アルキルアクリレート、(ジアルキルアミノ)アルキルアクリレート、およびこれらの混合物よりなる群から選ばれた親水性モノアクリレートとから誘導されたものである、請求項2ないし7のいずれか1項に記載の親水性膜。

30

【請求項10】

100kPaで還流イソプロパノールにより6時間抽出した後に10%塩化ナトリウム水溶液中で濡れる、請求項1ないし9のいずれか1項に記載の親水性膜。

【請求項11】

ハウジングと、請求項1ないし10のいずれか1項に記載の親水性膜とを備えた、濾過装置。

【請求項12】

流体を、請求項1ないし10のいずれか1項に記載の親水性膜と接触させることを含む、流体の処理方法。

【請求項13】

40

請求項1ないし10のいずれか1項に記載の親水性膜の製造方法であって、

(a)溶媒、ポリスルホンおよびポリエーテルスルホンよりなる群から選ばれた非晶質疎水性ポリマー、分子量が少なくとも200の親水性ポリアルキレングリコール鎖の両端にエステル結合により2つのアクリレート基が結合してなるポリアルキレングリコールジアクリレート、細孔形成剤、熱重合開始剤、および場合により親水性モノアクリレートを含む反応溶液を作製し、

(b)この反応溶液を、該親水性ポリアルキレングリコールジアクリレートと、存在すれば該親水性モノアクリレートとを、その場での重合および/または架橋を受けさせるのに十分な温度に加熱して、流延用溶液を作製し、

(c)この流延用溶液を流延して該親水性膜を形成する、

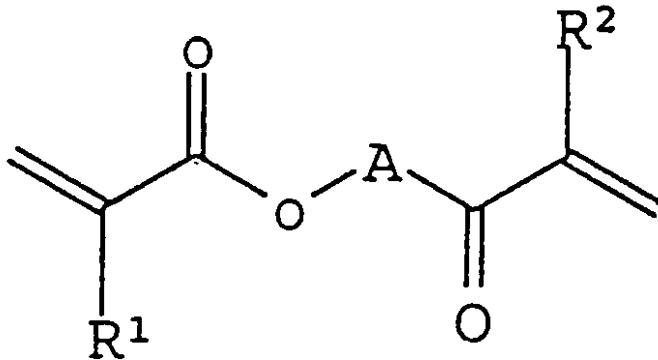
50

工程を含む方法。

【請求項 1 4】

該反応溶液が次式で示されるポリアルキレングリコールジアクリレートを含んでいる、請求項 1 3 記載の方法。

【化 3】



10

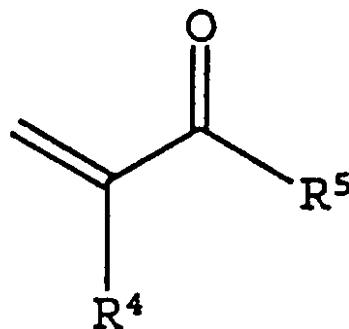
式中、 R^1 および R^2 は同じでも異なっていてもよく、それぞれH、 CH_3 、 CH_2CH_3 、 $(CH_2)_2CH_3$ 、または $CH(CH_3)_2$ であり；Aは式 $(CH_2CHR^3O)_n$ または $(CH_2CH_2CH_2O)_n$ で示される親水性ポリアルキレングリコール鎖であり、ここで R^3 はHまたは CH_3 であり、nは少なくとも5である。

20

【請求項 1 5】

該反応溶液が次式で示される親水性モノアクリレートを含んでいる、請求項 1 3 または 1 4 記載の方法。

【化 4】



30

式中、 R^4 はH、 CH_3 、 CH_2CH_3 、 $(CH_2)_2CH_3$ 、 $CH(CH_3)_2$ 、 C_1 - C_3 ヒドロキシアルキル、 C_1 - C_3 アリールアルキル、 C_1 - C_3 フルオロアルキル、またはアリールであり； R^5 は $(OCH_2CHR^3)_nOH$ または $(OCH_2CH_2CH_2)_nOH$ であり、ここで R^3 はHまたは CH_3 であり、nは1~15の整数である。

40

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、多孔質の親水性膜と、かかる膜の成膜および使用方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

濾過技術の多くの用途において、親水性であると同時に、機械的強度、可撓性、熱安定性、および化学的安定性といった望ましい全体特性（バルク特性）を有する、多孔質の膜を

50

利用することが非常に望ましい。望ましいバルク特性を持つ公知ポリマーの多くが疎水性であるので、疎水性ポリマーの持つ望ましい全体特性を備え、しかもこの疎水性支持体ポリマーの特性とは著しく異なる望ましい親水性表面特性を示す膜を開発することが重要になっている。望ましい表面特性としては、濡れ性、低いタンパク質吸着性、抗血栓性(thromboresistance)、抑制されたイオン交換能力、および抑制された表面化学反応性が挙げられる。

【0003】

親水性の膜を製造する1つの方法は、多孔質の疎水性ポリマーからなる膜基体の表面に親水性モノマーをグラフト重合させる方法である。しかし、基体の細孔を閉塞せずにその全表面にグラフトコーティングを適用することは困難である。疎水性ポリマーの表面を親水性に変性するのに使用される光化学的グラフト化方法の典型的な例が米国特許第5,468,390号に記載されている。非グラフト化性基体をグラフトする方法が米国特許第5,547,575号に記載されている。この方法は、基体にN含有ポリマーを被覆し、被覆をハロゲン化して、中間体のN-ハロゲン化種を生成させ、次いでこうして処理した基体にエチレン性不飽和親水性モノマーをグラフトさせるものである。この手法は有用である場合もあるが、親水性モノマーのグラフト時には結局置換されてしまうことになる、被覆ならびにN-ハロゲン化中間体を必要とするので、高価である。

【0004】

疎水性基体に親水性表面特性を付与するのに使用できる別の方法は、予め形成された疎水性の膜に、ポリビニルピロリドンのような水溶性ポリマーまたは界面活性剤を被覆することである。この手法は、特に細孔寸法の減少に起因する流量減少のために実質的に制限される。流量減少は、細孔寸法が小さい(例、 $<0.1 \mu\text{m}$)膜の場合に特に深刻である。

【0005】

細孔の閉塞の問題に対処する試みを米国特許第4,976,897号(以下、'897号特許)に見ることができる。この特許は、説明では被覆および硬化時に細孔の充填を防止するとされている、十分に高粘度のUV硬化性樹脂で被覆された微孔質支持体を開示している。細孔閉塞を低減するため、'897号特許では、粘度が少なくとも35,000センチポアズ、好ましくは50,000~500,000センチポアズの被覆樹脂が必要である。その結果、この手法は、膜の表面に被覆するのに使用できる材料に関して極めて制限される。低粘度の樹脂は、硬化過程中に細孔の内部への樹脂の溜まりを生じて、細孔の閉塞や、膜を通過する流れの制限を引き起こすであろう。さらに、高い範囲の粘度を持つ樹脂は、適用(塗布)法によっては不適切となることがある。多孔質ポリマー支持体が個々の細孔直径に関してあまりに変動(ばらつき)が大きいと、被覆が不均質に分布し、一部の細孔の閉塞や、他の細孔の表面の不十分な被覆を生じよう。より重要な点は、樹脂粘度を、細孔閉塞を最小限にしながら膜の被覆を最大限にするようにバランスさせても、被覆は典型的には一部の細孔の内部を避けてしまうことである。従って、膜の外面だけが親水性になろう。多孔質の内面は、多孔質膜の表面積の非常にほとんど大部分を占めているので、'897号特許の親水性変性では、膜の表面積のかなりの部分(即ち、膜の内面)が疎水性のままとなる。

【0006】

米国特許第4,618,533号(以下、'533号特許)には、細孔の閉塞を生ずることなく、説明によれば全表面を親水性にするように、架橋した親水性ポリマーで変性されている多孔質疎水性膜が記載されている。この膜は、多孔質疎水性のポリフッ化ビニリデン(PVDF)膜を、ラジカル重合性モノマー(例、ヒドロキシプロピルアクリレート)、重合開始剤、および架橋剤(例、テトラエチレングリコールジアクリレート)を含有する試薬浴中に、試薬浴が多孔質膜の全表面を濡らすように浸漬させることにより製造される。その後、高温(例、95)を用いて重合と架橋を行う。米国特許第4,917,793号は、'533号特許の方法をポリテトラフルオロエチレン(PTFE)膜に適用して、水性媒質中で透明な膜を製造する。

【0007】

米国特許第5,158,721号(以下、'721号特許)は、相互に入り込んだ網目組織(interpenetrating network)をなす疎水性ポリマーと親水性架橋モノマー組成物とから形成された親

10

20

30

40

50

水性の膜を開示すると説明されている。この膜は、基体上に前駆体の薄膜を流延し、この薄膜に低強度のUV光を照射して、相互に入り込んだポリマー網目組織を形成する。このポリマー網目組織を次いで凝固させて多孔質膜を形成する。この膜は次に、得られた膜の表面を親水性にするためにアニールしなければならない。このアニールにより疎水性のポリマーがより結晶質になり、それにより親水性ポリマーが結晶質領域から排除されて、膜表面が親水性になる。この手法は、上記の熱被覆法の難点の一部を回避するものの、なおポリマー全体の結晶化を誘起させるために高温で膜を熱処理する工程を含んでいる。また、'721号特許は、この方法に用いる疎水性ポリマーが、アニール後に膜表面を親水性にするには、結晶質ポリマーでなければならないことを教えている。バルクポリマーが結晶質であるという要件は、優れた特性（例、機械的強度、耐薬品性、および酸化安定性）を持つ多数の非晶質のバルクポリマーの使用を排除する点で不利である。

10

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

従って、疎水性ポリマーに普通に見られる望ましいバルク特性を持ち、同時に膜の全面の全体に均一に分布した親水性表面特性も備えた、多孔質の親水性膜がなお求められている。また、親水性流体と長期および/または頻繁に接触させた条件下でその親水性を保持するという「親水性の耐久性」がある親水性膜も求められている。さらに、このような親水性膜の効率的な製造方法も求められている。本発明は、このような多孔質の親水性膜とその製造方法とを提供するものである。本発明の上記およびその他の目的は、以下の本発明の好適態様の詳細な説明から明らかとなる。

20

【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明は、細孔等級(pore rating)が約 $0.02\mu\text{m}$ ～約 $10\mu\text{m}$ の親水性膜を提供する。この親水性膜は、ポリエーテルスルホンおよびポリスルホンよりなる群から選ばれた非晶質疎水性ポリマーと、ポリアルキレングリコール鎖の分子量が少なくとも約200のポリアルキレングリコールジアクリレートから誘導された親水性アクリレートポリマー、とから構成される網目組織からなる。場合により、前記親水性アクリレートポリマーは、ポリアルキレングリコール鎖の分子量が少なくとも約200のポリアルキレングリコールジアクリレートと、親水性モノアクリレート、とから誘導される。

【0010】

本発明はさらに、ハウジングと、本発明の親水性膜とを備えた濾過装置を提供する。また、流体を本発明の親水性膜と接触させることを含む流体の処理方法も提供する。

30

【0011】

本発明はさらに親水性多孔質膜の製造方法も提供する。この方法では、溶媒、ポリスルホンおよびポリエーテルスルホンよりなる群から選ばれた非晶質疎水性ポリマー、ポリアルキレングリコール鎖の分子量が少なくとも約200の親水性ポリアルキレングリコールジアクリレート、細孔形成剤、および熱重合開始剤を含む反応溶液を、親水性ポリアルキレングリコールジアクリレートをその場での重合および/または架橋を受けさせるのに十分な温度に加熱する。こうして形成された流延用溶液を流延して、本発明の親水性膜を形成する。場合により、反応溶液には親水性モノアクリレートも利用する。

40

【0012】

【発明の実施の形態】

本発明は、非晶質疎水性ポリマーと親水性アクリレートポリマーとの網目組織からなる親水性の多孔質膜を提供する。本発明の親水性多孔質膜は好ましくは微孔質膜である。当業者であれば、例えば限外濾過膜と微孔質膜とを区別する最小の細孔等級が本技術分野では明確に規定されていないことを承知していよう。本発明に関して、一般に細孔等級が約 $1\mu\text{m}$ 以下である場合に多孔質膜は微孔質膜と考えられる。本発明の膜の細孔等級は、好ましくは約 $0.02\mu\text{m}$ ないし約 $10\mu\text{m}$ であり、より好ましくは約 $0.02\sim$ 約 $5\mu\text{m}$ であり、特に好ましくは約 $0.02\mu\text{m}$ から約 $1\mu\text{m}$ 未満までである。本発明の目的にとって、細孔等級が約 $0.02\mu\text{m}$ より小さくなると、多孔質膜は限外濾過膜になり、もはやここに述べた「

50

微孔質」とは言えなくなると思われる。

【0013】

非晶質疎水性ポリマーは、適当なバルク特性を持つ任意の適当なポリマー、コポリマー、ブレンド、混合物、または2以上のポリマーの組合わせとすることができる。但し、そのポリマー、コポリマー、ブレンド、混合物、または2以上のポリマーの組合わせは、膜の製造において採用される条件下で結晶質とはならないものである。非晶質ポリマーには、ガラス質ポリマーの他に、立体因子が原因でポリマー構造中の二次分子力が不足するか、または結晶状態に充填することができないため、普通の結晶化条件（極端な時間、温度および圧力を除いた）では結晶化への一般傾向を示さないポリマーも含まれる。

【0014】

適当な非晶質疎水性ポリマーとしては、例えば、ポリエーテルスルホン類、ポリスルホン類、ポリアリーールスルフィド類、アリーールポリイミド類などが挙げられる。好ましくは、非晶質疎水性ポリマーは、ポリエーテルスルホンおよびポリスルホンよりなる群から選ばれたポリマーである。

【0015】

非晶質疎水性ポリマーは、成分ポリマーの一つが、例えば超高分子量ポリエチレン、ポリテトラフルオロエチレン、およびポリ（フッ化ビニリデン）といった半結晶質または結晶質ポリマーである2以上のポリマーのブレンドであってもよいが、そのブレンドは疎水性ポリマーに結晶性を生じないことが条件である。非晶質ポリマーブレンド中の結晶質ポリマー成分の含有量が10重量%未満であるのが好ましい。より好ましくは、非晶質ポリマーブレンド中の結晶質ポリマー成分の含有量は3重量%未満であろう。特に好ましくは、非晶質ポリマーは痕跡量の結晶質ポリマー成分としかブレンドしない。非晶質ポリマー成分を結晶質ポリマー成分とは全くブレンドしないのが最適である。

【0016】

非晶質疎水性ポリマーは非晶質コポリマーであってもよい。このコポリマーは、少なくとも2種類の非晶質ポリマーのコポリマーであっても、または非晶質ポリマーと結晶質ポリマーとのコポリマーであってもよい。好ましくは、このコポリマーの結晶質コポリマー単位の含有量は10重量%以下、より好ましくは3重量%以下である。コポリマーが少なくとも2種類の非晶質コポリマー単位からなるコポリマーであり、結晶質コポリマー単位を含有しないことが特に好ましい。

【0017】

本発明の親水性多孔質膜では、親水性アクリレートポリマーと非晶質疎水性ポリマーとを、相互に入り込んだポリマー網目組織として一体化させる。被覆または表面処理とは異なり、本発明のポリマー網目組織は、親水性ポリマーと非晶質疎水性ポリマーの分布に関して、膜の内部で著しい断面方向の均質性を有する。ある特定の理論に拘束されるつもりはないが、このようなポリマー網目組織が生成する理由の一部は、親水性ポリマーの物理的性質と、膜が均質な流延用溶液から成膜されることとの組合わせにあると考えられる。また、例えば網目組織の均質性および表面特性のような膜特性は、親水性ポリマーの構造に依存して変動すると考えられる。

【0018】

また、親水性ポリマーと非晶質疎水性ポリマーは互いに対して異なる親和性を有しているので、生成したポリマー網目組織はポリマーの分布に関して断面不均質性の程度が変動することも当業者には理解されよう。例えば、非晶質疎水性ポリマーは、親水性アクリレートポリマーの分子より自分自身に対してより大きな親和性を示すことができ、逆もまたそうである。従って、例えば、疎水性ポリマーの部分の内部に親水性アクリレートポリマーのポケットにより形成された複数の不均質領域が散在する、といった相分離の部分をポリマー網目組織が有することがある。本発明の膜では、ポリマー網目組織は、親水性ポリマーが膜の外面上および細孔内部の表面上に存在するような構造である必要がある。

【0019】

本発明の親水性アクリレートポリマーは、親水性ポリアルキレングリコール鎖の両端にエ

10

20

30

40

50

エステル結合により2つのアクリレート基が結合してなるポリアルキレングリコールジアクリレートから誘導された架橋アクリレートポリマーである。場合により、親水性アクリレートポリマーは、親水性モノアクリレートと、親水性ポリアルキレングリコール鎖の両端にエステル結合により2つのアクリレート基が結合してなるポリアルキレングリコールジアクリレートとから誘導された架橋ポリマーである。必要ではないが、親水性アクリレートポリマーは上記のポリアルキレングリコールジアクリレートと親水性モノアクリレートとから誘導されたものであることが好ましい。

【0020】

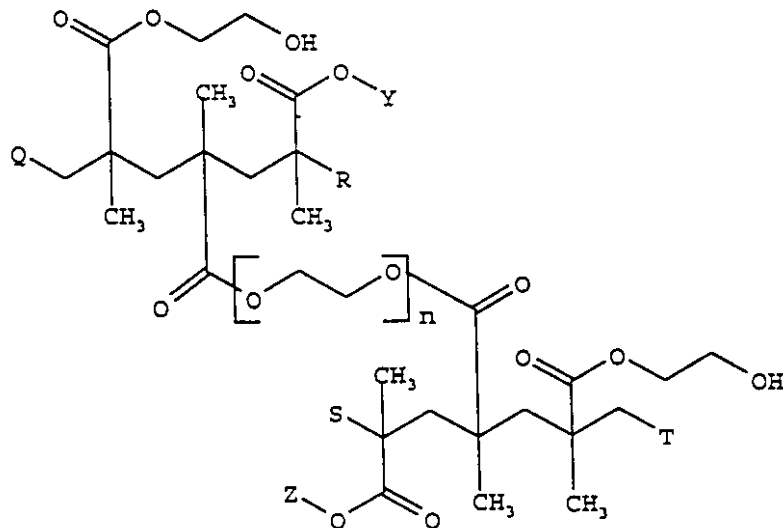
本発明のポリアルキレングリコールジアクリレートのようなジアクリレート型架橋剤から誘導されたポリマーは、相互の共重合および/または架橋により形成されうる三次元網目組織になることは当業者は承知していよう。親水性モノアクリレートが存在する場合、これはそれ自身と重合するか、および/または本発明のポリアルキレングリコールジアクリレートと架橋することになりうる。例えば、分光光度法といったポリマー技術分野で特徴決定に現在使用されている方法は、この親水性アクリレートポリマーの網目組織の分子構造を正確に決定することは、この構造が本発明の膜の内部に存在するために不可能であることは、当業者には理解されよう。本発明の親水性アクリレートポリマーは、親水性モノアクリレートの存在の有無にかかわらず、ランダムな構造を持つことがあり、同じような反復単位から構成される必要はない。

【0021】

例示として、例えば、ポリエチレングリコールジメタクリレートがそれ自身および/または2-ヒドロキシエチルメタクリレートと架橋した場合に形成されうる可能な構造配置の1例は、次の構造断片で示される。

【0022】

【化5】

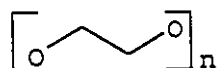


【0023】

式中、

【0024】

【化6】



【0025】

はポリエチレングリコール鎖を表し；YおよびZは、同じでも異なってもよく、それぞれヒドロキシエチルもしくは別のポリエチレングリコールジメタクリレート単位の一部

であり；そしてQ、R、S、およびTは、同じでも異なってもよく、それぞれ2 - ヒドロキシエチルメタクリレート単位またはポリエチレングリコールジメタクリレート単位のアクリロイル残基に結合している。上の構造表示は例示のみを目的とするものであり、本発明の親水性アクリレートポリマーの架橋および/または共重合により形成される多くの可能な分子配置の1つを表したものにすぎない。

【0026】

予想外なことに、ポリアルキレングリコール鎖の分子量を増大させると、膜の親水性および安定性が著しく向上することが判明した。膜の親水性がより高くなるだけでなく、例えば還流イソプロパノールによる過酷な促進攻撃試験後でも親水性を保持するという点で耐久性もより高くなる。望ましくは、ポリアルキレングリコール鎖は分子量が少なくとも約200である。好ましくは、ポリアルキレングリコール鎖の分子量は少なくとも約400、より好ましくは少なくとも約600である。

10

【0027】

本発明の膜には、任意の適当なポリアルキレングリコールジアクリレートを使用することができる。適当なポリアルキレングリコールジアクリレートとしては、例えば、ポリエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート、ポリプロピレングリコールジメタクリレート、ポリ(1,3 - プロパンジオール)ジアクリレート、ポリ(1,3 - プロパンジオール)ジメタクリレート等が挙げられる。好適態様においては、ポリアルキレングリコールジアクリレートはポリエチレングリコールジアクリレート類である。適当なポリエチレングリコールジアクリレート類は、例えば、ポリエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジ(アルキル)アクリレート、およびこれらの組合わせを含む。適当なポリエチレングリコールジ(アルキル)アクリレートは、例えば、ポリエチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジエタクリレート、およびそれらの適当な組合わせ、といった化合物を含む。

20

【0028】

ポリエチレングリコールジアクリレートの2つのアクリレート基の間の結合部を構成するポリエチレングリコール鎖の平均分子量が平均して特定の範囲内に入る各種のポリエチレングリコールジアクリレート類を合成または市販品から得ることができる。このようなポリエチレングリコールジアクリレートの市販品には、アクリレート部分の間の結合部を構成するポリエチレングリコール鎖の平均分子量を表す"PEG"数が付されている。例えば、ポリエチレングリコール200ジメタクリレート中の2つのメタクリレート単位をつないでいるポリエチレングリコール鎖の平均分子量は約200である。(即ち、この化合物は"PEG 200"と呼ばれる。)ポリエチレングリコール400ジアクリレート(ポリ(エチレングリコール-400)ジアクリレートとも呼ばれる)、ポリエチレングリコール400ジメタクリレート、およびポリエチレングリコール600ジメタクリレートといった、PEG数が指定された他のポリエチレングリコールジアクリレート類は、米国ウイスコンシン州ミルウォーキーのAldrich Chemical Companyから市販されている。好ましくは、ポリエチレングリコールジアクリレートは、PEG 200以上(例、PEG 200より大、さらにはPEG 300より大)のポリエチレングリコールジメタクリレートである。より好ましくは、ポリエチレングリコールジアクリレートは、PEG 400以上のポリエチレングリコールジメタクリレートである。特に好ましくは、ポリエチレングリコールジアクリレートは、PEG 600以上のポリエチレングリコールジメタクリレートである。

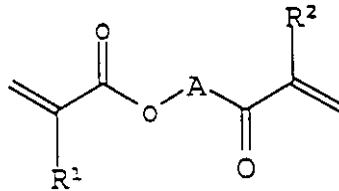
30

40

【0029】

本発明の好ましい親水性ポリアルキレングリコールジアクリレートはまた次式で示すこともできる。

【0030】**【化7】**



【 0 0 3 1 】

式中、 R^1 および R^2 は同じでも異なってもよく、それぞれ H, CH_3 , CH_2CH_3 , $(CH_2)_2CH_3$, $CH(CH_3)_2$, ヒドロキシアルキル, アリールアルキル, フルオロアルキル, アリール, またはヘテロアリールであり; A は式 $(CH_2CHR^3O)_n$ または $(CH_2CH_2CH_2O)_n$ で示される親水性

10

【 0 0 3 2 】

場合により、そして好ましくは、親水性アクリレートポリマーは、本発明のポリアルキレングリコールジアクリレートと親水性モノアクリレートとから誘導されたポリマー/コポリマーである。いかなる適当な親水性モノアクリレートも利用できる。好適な親水性モノアクリレートは、例えば、非置換モノアクリレート類と、例えばメタクリレート等の置換モノアクリレート類、とを含む。適当な親水性モノアクリレートとしては、例えば、中性のモノアクリレート、酸性置換基を持つモノアクリレート、正電荷の置換基を持つモノア

20

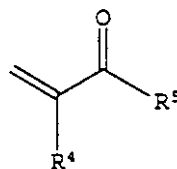
【 0 0 3 3 】

適当な中性のモノアクリレートとしては、例えば、2 - ヒドロキシエチルアクリレート、2 - ヒドロキシエチルメタクリレート、ポリエチレングリコールモノアクリレート、ポリエチレングリコールモノメタクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート、ポリプロピレングリコールモノアクリレート、ポリプロピレングリ

30

【 0 0 3 4 】

【化 8】



40

【 0 0 3 5 】

式中、 R^4 はH, CH_3 , CH_2CH_3 , $(CH_2)_2CH_3$, $CH(CH_3)_2$, C_1 - C_3 ヒドロキシアルキル、 C_1 - C_3 アリールアルキル、 C_1 - C_3 フルオロアルキル、またはアリールであり; R^5 は $(OCH_2CHR^3)_nOH$ または $(OCH_2CH_2CH_2)_nOH$ であり、ここで R^3 はH または CH_3 であり、 n は1 ~ 15の整数である。 R^5 が $(OCH_2CH_2)_nOH$ である場合、 R^4 は好ましくはH または CH_3 であり、より好ましくは CH_3 である。1つの好適態様において、 R^4 は CH_3 であり、 R^5 は $(OCH_2CH_2)_nOH$ であり、ここで $n = 1$ である。 R^4 が CH_3 で、 R^5 が $(OCH_2CH_2)_nOH$ である場合、 n はより好ましくは

50

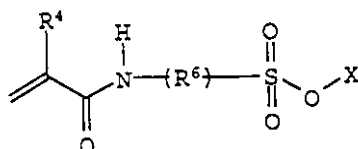
合、 R^3 は好ましくは CH_3 である。

【0036】

適当な酸性モノアクリレートとしては、例えば、アクリルアミドカルボン酸、アクリルアミドホスホン酸、およびアクリルアミドスルホン酸が挙げられる。アクリルアミド有機酸は、アクリルアミドアルキル有機酸とアクリルアミドアリアル有機酸とを含む。場合により、酸基はその対応する金属および/またはアンモニウム塩に転化させることができる。好ましくは酸性モノアクリレートはアクリルアミドスルホン酸であり、これは望ましくは次式で示される化合物である。

【0037】

【化9】



【0038】

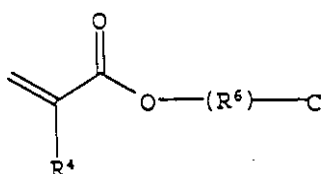
式中、 R^4 はH、 CH_3 、 CH_2CH_3 、 $(CH_2)_2CH_3$ 、 $CH(CH_3)_2$ 、 C_1 - C_3 ヒドロキシアルキル、 C_1 - C_3 アリアルアルキル、 C_1 - C_3 フルオロアルキル、またはアリアルであり； R^6 は C_1 - C_3 アルキル2価基またはアリアル2価基であり；XはH、アルカリ金属、アンモニウム、またはテトラアルキルアンモニウムである。

【0039】

電荷を持つアミノ置換基を有する適当なモノアクリレートとしては、例えば、2-(ジメチルアミノ)エチルアクリレート、メチル硫酸第四級アンモニウム塩、ならびに2-(ジメチルアミノ)エチルメタクリレート、といった(トリアルキルアンモニウム)アルキルアクリレートが挙げられる。好ましくは、正電荷の親水性モノアクリレートは次式で示される(トリアルキルアンモニウム)アルキルアクリレートである。

【0040】

【化10】



【0041】

式中、 R^4 はH、 CH_3 、 CH_2CH_3 、 $(CH_2)_2CH_3$ 、 $CH(CH_3)_2$ 、 C_1 - C_3 ヒドロキシアルキル、 C_1 - C_3 アリアルアルキル、 C_1 - C_3 フルオロアルキル、またはアリアルであり； R^6 は C_1 - C_3 アルキル2価基またはアリアル2価基であり；Cはトリアルキルアンモニウム種である。

【0042】

適当な塩基性モノアクリレートとしては、例えば、(ジアルキルアミノ)アルキルアクリレートといったアミノアルキルアクリレートがある。(ジアルキルアミノ)アルキルアクリレートの例としては、2-(ジメチルアミノ)エチルアクリレート、2-(ジメチルアミノ)エチルメタクリレート、2-(ジエチルアミノ)エチルメタクリレートといったような化合物が挙げられる。(ジアルキルアミノ)アルキルアクリレートの別の例としては、例えば、モルホリノエチルアクリレート、モルホリノエチルメタクリレート等といった環式アミン置換基を持つアルキルアクリレート類が挙げられる。好ましくは、この塩基性の親水性モノアクリレートは、次式で示される(ジアルキルアミノ)アルキルアクリレートである。

【0043】

10

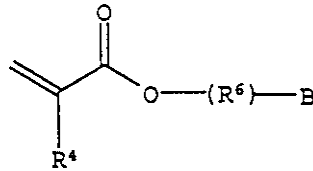
20

30

40

50

【化 1 1】



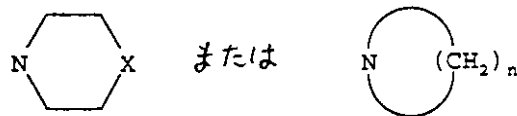
【 0 0 4 4 】

式中、 R^4 はH, CH_3 , CH_2CH_3 , $(CH_2)_2CH_3$, $CH(CH_3)_2$, C_1 - C_3 ヒドロキシアルキル、 C_1 - C_3 アリールアルキル、 C_1 - C_3 フルオロアルキル、またはアリールであり； R^6 は C_1 - C_3 アルキル 2 価基またはアリール 2 価基であり；Bは、式 NR^6R^7 で示されるジアルキルアミノ置換基（ここで、 R^6 および R^7 は同じでも異なってもよく、それぞれH, CH_3 , CH_2CH_3 , $(CH_2)_2CH_3$, $CH(CH_3)_2$, ヒドロキシアルキル、アリールアルキル、フルオロアルキル、またはアリールである）であるか、または次式で示される環式アミノ置換基（ここで、Nは4～6の整数、XはO, NR^4 , S, SO または SO_2 ）である。

10

【 0 0 4 5 】

【化 1 2】



20

【 0 0 4 6 】

本発明の多孔質膜は親水性であり、いくらかの親水性を有する疎水性膜とは区別される。例えば、親水性被覆といった、いくらかの親水性を有する疎水性膜は、なお疎水性の特徴を有していることがあり、必ずしも親水性ではない（即ち、なお水をはじくことがあるか、または水中で容易に濡れないことがある）ということは当業者には理解されよう。これに対して、本発明の膜は完全に親水性であり、水中ですぐに濡れるであろう。また、本発明の膜は非常に親水性であるので、希食塩水（希薄塩化ナトリウム水溶液）中でもすぐに濡れるであろう。

30

【 0 0 4 7 】

さらに、そして驚くべきことに、本発明の膜は優れた耐久性を有する。本技術分野で親水性膜の使用寿命を予測するのに使用されている方法の1つは、膜をイソプロパノールのソックスレー抽出に付した時の濡れ性の経時的低下を測定する方法である。膜の劣化は、典型的には水濡れ性の低下で証明される。好ましくは、本発明の膜は、大気圧（約100 kPa）でイソプロパノールによる約6時間のソックスレー抽出後に、その水濡れ性を保持している。より好ましくは、本発明の膜は、大気圧（約100 kPa）でイソプロパノールによる約6時間のソックスレー抽出後に、10%塩化ナトリウム水溶液中で濡れ性を示す。特に好ましくは、本発明の膜は、大気圧（約100 kPa）でイソプロパノールによる約48時間のソックスレー抽出後に、10%塩化ナトリウム水溶液中で濡れ性を示す。

40

【 0 0 4 8 】

本発明はさらに、本発明の親水性多孔質膜を利用した濾過装置を提供する。この濾過装置は、例えば、カートリッジ、プレート-フレームアセンブリ、ディスク等といった任意の形態でよい。この濾過装置は、ハウジングと、本発明の親水性多孔質膜とを備えている。膜は任意の適当な形態でよく、例えばフィルター要素の一体部分として利用することができる。

【 0 0 4 9 】

本発明はさらに、流体を、本発明の親水性多孔質膜と接触させることによる流体の処理方法も提供する。任意の適当な流体を本発明の膜で処理することができる。適当な流体としては、例えば、水性流体、有機流体、またはそれらの組み合わせが挙げられる。適当な水性

50

流体としては、例えば、水性懸濁液および溶液；例えば、血液、血漿、透析液、および静脈内投与液といった生物学的流体；例えば、飲料水、ミルク、およびビールといった食品；例えば、廃水といった水性排液；ならびに、例えば、インク、塗料、および染料製品といった非食用水性液体、が挙げられる。適当な有機液体としては、例えば、有機溶媒、ならびに油性塗料およびインクが挙げられる。好適態様では、本発明の流体処理方法は、水性流体を本発明の膜と接触させ、この流体を膜を通過させて濾液を形成し、濾液および/または保持物を回収することを含む。

【0050】

本発明はさらに、溶媒、ポリスルホンおよびポリエーテルスルホンよりなる群から選ばれた非晶質疎水性ポリマー、分子量が少なくとも約200の親水性ポリアルキレングリコール鎖の両端にエステル結合により2つのアクリレート基が結合してなる親水性ポリアルキレングリコールジアクリレート、細孔形成剤、および熱重合開始剤を含む反応溶液を、親水性ポリアルキレングリコールジアクリレートを上記のようにその場での重合および/または架橋を受けさせるのに十分な温度に加熱する、親水性膜の製造方法も提供する。こうして形成されたのは流延用溶液であり、これを流延して、非晶質疎水性ポリマーと、分子量が少なくとも約200の親水性ポリアルキレングリコール鎖の両端にエステル結合により2つのアクリレート基が結合してなるポリアルキレングリコールジアクリレートから誘導された親水性アクリレートポリマーとから構成された網目組織を持つ親水性多孔質膜を形成する。

10

【0051】

本発明はさらに、溶媒、ポリスルホンおよびポリエーテルスルホンよりなる群から選ばれた非晶質疎水性ポリマー、分子量が少なくとも約200の親水性ポリアルキレングリコール鎖の両端にエステル結合により2つのアクリレート基が結合してなる親水性ポリアルキレングリコールジアクリレート、親水性モノアクリレート、細孔形成剤、および熱重合開始剤を含む反応溶液を、親水性ポリアルキレングリコールジアクリレートと親水性モノアクリレートを上記のようにその場での重合および/または架橋を受けさせるのに十分な温度に加熱する、親水性膜の製造方法も提供する。こうして形成された流延用溶液を流延して、非晶質疎水性ポリマーと、親水性モノアクリレートおよび分子量が少なくとも約200の親水性ポリアルキレングリコール鎖の両端にエステル結合により2つのアクリレート基が結合してなるポリアルキレングリコールジアクリレートから誘導された親水性アクリレートコポリマーと、から構成された網目組織を持つ親水性多孔質膜を形成する。

20

30

【0052】

上記方法のいずれでも（即ち、反応溶液中における親水性モノアクリレートの使用の有無にかかわらず）、任意の適当な非晶質疎水性ポリマーを使用することができる。適当な非晶質ポリマーは、例えば、上述したようにブレンドおよびコポリマーを包含する。好ましくは、非晶質疎水性ポリマーはいかなる結晶質ポリマー成分ともブレンドまたは共重合していない。特に好ましくは、非晶質疎水性ポリマーは、ポリエーテルスルホンおよびポリスルホンよりなる群から選ばれたポリマーである。非晶質疎水性ポリマーは反応溶液中で任意の適当な濃度で使用することができる。好ましくは、非晶質疎水性ポリマーは反応溶液中に約5～約40重量%、より好ましくは約10～約30重量%、特に好ましくは約10～約20重量%、の濃度で存在させる。好適態様において、非晶質疎水性ポリマーはポリエーテルスルホンであり、これを約15重量%の濃度で反応溶液中に存在させる。

40

【0053】

反応溶液中に親水性モノアクリレートを使用するかどうかに関係なく、任意の適当な親水性ポリアルキレングリコールジアクリレートを本発明の方法に使用することができる。好ましくは、この親水性ポリアルキレングリコールジアクリレートは、前述したようなポリアルキレングリコールジアクリレート類である。望ましくは、このポリアルキレングリコールジアクリレートは、PEG 200以上のポリエチレングリコールジアクリレート類であり、より好ましくはPEG 200以上のポリエチレングリコールジメタクリレートである。特に好ましくは、ポリアルキレングリコールジアクリレートは、PEG 400以上、さらには、PE

50

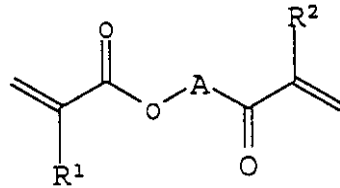
G 600 以上のものである。

【 0 0 5 4 】

本発明の方法における好ましい親水性ポリアルキレングリコールジアクリレートはまた、次式で示すこともできる。

【 0 0 5 5 】

【 化 1 3 】



10

【 0 0 5 6 】

式中、 R^1 および R^2 は同じでも異なってもよく、それぞれ H, CH_3 , CH_2CH_3 , $(CH_2)_2CH_3$, $CH(CH_3)_2$, C_1 - C_3 ヒドロキシアルキル, C_1 - C_3 アリールアルキル, C_1 - C_3 フルオロアルキル, アリール, またはヘテロアリールであり;そしてAは、式 $(CH_2CHR^3O)_n$ または $(CH_2CH_2O)_n$ で示される親水性ポリアルキレングリコール鎖であり、ここで R^3 はHまたは CH_3 であり、nは少なくとも5である。好ましくは、 R^1 と R^2 が同一で、それぞれHまたは CH_3 であり、Aが $(CH_2CH_2O)_n$ または $(CH_2CH(CH_3)O)_n$ である。

【 0 0 5 7 】

親水性ポリアルキレングリコールジアクリレートの任意の適当な濃度を反応溶液中で使用することができる。好ましくは、親水性ポリアルキレングリコールジアクリレートは、約0.1~約5重量%、より好ましくは約0.2~約2重量%、特に好ましくは約0.3~約1重量%の濃度で反応溶液中に存在させる。好適態様においては、親水性ポリアルキレングリコールジアクリレートを反応溶液の約0.6重量%の濃度で存在させる。

20

【 0 0 5 8 】

場合により、そして好ましくは、親水性モノアクリレートを本発明の方法において使用する。任意の適当な親水性モノアクリレートを反応溶液中に利用することができる。適当な親水性モノアクリレートは、前述したように、例えば非置換アクリレートと置換アクリレートとを含む。適当な親水性モノアクリレートはまた、前述したように、中性のモノアクリレート、酸性置換基を持つモノアクリレート、正電荷の置換基を持つモノアクリレート、および塩基性置換基を持つモノアクリレートを包含する。

30

【 0 0 5 9 】

適当な中性のモノアクリレートとしては、例えば、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、ポリエチレングリコールモノアクリレート、ポリエチレングリコールモノメタクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート、ポリプロピレングリコールモノアクリレート、ポリプロピレングリコールモノメタクリレート、2-メトキシエチルアクリレート、2-フェノキシエチルアクリレート、2-フェノキシエチルメタクリレート、およびこれらの組み合わせが挙げられる。

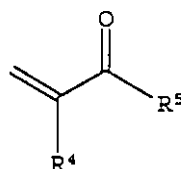
40

【 0 0 6 0 】

好ましくは、親水性モノアクリレートは次式で示される化合物である。

【 0 0 6 1 】

【 化 1 4 】



50

【0062】

式中、 R^4 はH、 CH_3 、 CH_2CH_3 、 $(CH_2)_2CH_3$ 、 $CH(CH_3)_2$ 、 C_1-C_3 ヒドロキシアシル、 C_1-C_3 アリールアルキル、 C_1-C_3 フルオロアルキル、またはアリールであり； R^5 は $(OCH_2CHR^3)_nOH$ または $(OCH_2CH_2CH_2)_nOH$ であり、ここで R^3 はHまたは CH_3 であり、 n は1～15の整数である。 R^5 が $(OCH_2CH_2)_nOH$ である場合、 R^4 は好ましくはHまたは CH_3 であり、より好ましくは CH_3 である。1つの好適態様において、 R^4 は CH_3 であり、 R^5 は $(OCH_2CH_2)_nOH$ であり、ここで $n=1$ である。 R^4 が CH_3 で、 R^5 が $(OCH_2CH_2)_nOH$ である場合、 n はより好ましくは少なくとも5であり、特に好ましくは少なくとも10である。 R^5 が $(OCH_2CHR^3)_nOH$ である場合、 R^3 は好ましくは CH_3 である。

【0063】

親水性モノアクリレートは一般に約0.05～約5重量%、好ましくは約0.1～約2重量%、より好ましくは約0.1～約0.5重量%の濃度で反応溶液中に存在させる。

【0064】

当業者は承知しているように、細孔形成剤、共溶媒、粘度向上剤、および非溶媒を本発明の反応溶液の成分として使用することができる。上記方法のいずれでも、適当な細孔形成剤を反応溶液中に使用する。好適態様では、反応溶液は、約30～約85重量%、好ましくは約40～約75重量%、より好ましくは約55～約70重量%の範囲の濃度で存在するポリエチレングリコールを含有する。

【0065】

本発明の親水性多孔質膜の製造方法には任意の適当な溶媒を使用できる。適当な溶媒としては、例えば、N-メチルピロリドン、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド等が挙げられる。溶媒は一般に約1～約60重量%、好ましくは約5～約40重量%、より好ましくは約10～約30重量%の範囲内で反応溶液中に存在させる。本発明の好適態様では、溶媒はN-メチルピロリドンである。

【0066】

重合開始剤は、反応溶液中の架橋性成分のラジカル重合を促進させる任意の適当な開始剤でよい。適当な重合開始剤は熱重合開始剤と光化学開始剤とを包含する。適当な熱重合開始剤としては、例えば、4,4'-アゾビス(4-シアノ吉草酸)、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム等が挙げられる。適当な光化学開始剤としては、例えば、イソプロピルベンゾインエーテルおよびブチルベンゾインエーテル等のベンゾインエーテル類；ベンゾフェノンおよびミヒラーケトンのようなベンゾフェノン類；2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、 α -ジメトキシ- β -ヒドロキシアセトフェノンなどのアセトフェノン類；等が挙げられる。開始剤は遊離基の伝播を促進する任意の適当な濃度で使用すればよい。光化学開始剤は一般に約0.1～約10重量%、好ましくは約1～約5重量%の範囲の濃度で使用される。熱重合開始剤は、一般に約0.01～約5重量%、好ましくは約0.05～約0.5重量%の範囲の濃度で使用される。好ましくは、重合開始剤は熱重合開始剤であり、より好ましくは過硫酸塩系の開始剤であり、特に好ましくは過硫酸ナトリウムまたは過硫酸アンモニウムである。

【0067】

アクリレートモノマーのその場での重合および/または架橋を促進する条件としては、熱、紫外線、ガンマ線、電子線等といったラジカル重合を開始させる任意の慣用のエネルギー源を適用することが挙げられる。本発明におけるアクリレートモノマーのその場での重合および/または架橋を生じさせる反応条件は、好ましくは熱である。架橋反応を好ましくは約18～約50の温度での熱により行うことが好ましい。この温度はより好ましくは約25～約40、特に好ましくは約30～約40の範囲内である。

【0068】

流延用溶液を流延して本発明の親水性多孔質膜を成膜する。膜表面を親水性にするのにアニールまたは結晶化は全く必要ない。もちろん、膜の流延は、例えば環境制御流延室内での流延、または非溶媒中での急冷といった、当業者には既知の多様な方法を用いて行うことができる。樹脂溶液を流延して多孔質膜を成膜する一般的な方法は、当業者には周知で

10

20

30

40

50

ある。例えば、このような方法は米国特許第4,707,266号に記載されている。

【0069】

本発明の方法は、本発明の膜を荷電樹脂で後処理することにより、荷電被覆を持つ親水性多孔質膜の製造方法にも適用することができる。例えば、ポリアミン樹脂といった正電荷を持つ任意の適当な樹脂を使用して正電荷を付与することができる。例えば、ポリスチレンスルホン酸樹脂といった負電荷を持つ任意の適当な樹脂を使用して負電荷を付与することができる。多孔質膜に電荷を付与する一般的な方法は、例えば、米国特許第5,282,971号、第5,151,189号、および第5,137,633号に記載されている。

【0070】

【実施例】

以下の実施例は本発明をさらに具体的に説明するものであるが、その範囲を制限するものと解すべきでないのは当然である。

【0071】

(実施例1)

本実施例は本発明のある特定の態様を説明する。本実施例において本発明の方法により成膜された膜は、ポリエチレングリコール(400)ジメタクリレートのその場重合および架橋により得られた親水性アクリレートポリマーとポリエーテルスルホンとの網目組織からなる親水性多孔質膜である。

【0072】

表1に示した成分を秤量し、ステンレス鋼製の混合機(ブレンダー)で混合して、合計重量300gの混合液を得た。この混合物を32~35℃で30分間攪拌した。

【0073】

【表1】

成 分	重量%
ポリエチレングリコール	68.1
ポリエーテルスルホン	13
N-メチルピリリドン (NMP)	18
ポリエチレングリコール(400)ジメタクリレート (PEG(400)DMA)	0.8
過硫酸アンモニウム	0.1

【0074】

得られた混合物を環境制御流延室内で流延して多孔質膜を成膜した。流延した膜を水で浸出処理し、85~90℃で30分間オープン乾燥した。乾燥した膜は親水性であった。イソプロピルアルコール(IPA)による3時間のソックスレー抽出後、膜の親水性はそっくり残っていた。この膜の表面張力は、IPAソックスレー抽出後で75.9~77.7mN/m(dyne/cm)の範囲内であった。

【0075】

(実施例2)

本実施例は本発明の2つの膜の成膜を説明する。本実施例において本発明の方法により成膜された膜は、ポリエチレングリコール(400)ジメタクリレートおよび2-ヒドロキシエチルメタクリレートのその場架橋により得られた生成物とポリエーテルスルホンとの網目組織からなる親水性多孔質膜である。

【0076】

成膜は、本実施例では表2に示した成分を使用したことを除いて、実施例1に記載したのと同様に行った。

10

20

30

40

50

【 0 0 7 7 】

【 表 2 】

成 分	組成 2 A (wt%)	組成 2 B (wt%)
ポリエチレングリコール	68.1	68.1
ポリエーテルスルホン	13	13
NMP	18	18
PEG(400)DMA	0.5	0.5
2-ヒドロキシエチルメタクリレート (HEMA)	0.3	0.3
過硫酸アンモニウム	0.1	—
過硫酸ナトリウム	—	0.1

10

【 0 0 7 8 】

組成 2 A の成分を実施例 1 に説明したのと同様に使用し、第 1 の膜（膜 2 A）を成膜した。組成 2 B の成分を用いて同じ操作を繰り返し、第 2 の膜（膜 2 B）を成膜した。どちらの膜も、乾燥後に親水性であった。イソプロピルアルコール（IPA）による 3 時間のソックスレー抽出後、膜は親水性を保持していた。両方の膜の表面張力は、IPA ソックスレー抽出後で、75.9 ~ 77.7 mN/m (dyne/cm) の範囲内であった。

20

【 0 0 7 9 】

(実施例 3)

本実施例は、ポリエチレングリコールジアクリレートの PEG 値の増大の結果として得られる、本発明の親水性膜の膜安定性および親水性の向上を例示する。

【 0 0 8 0 】

「PEG(分子量)DMA」と表示されるポリエチレングリコールジアクリレート系架橋剤（ポリエチレングリコールジメタクリレート）の PEG 値のみが異なる、膜 3 A および 3 B の 2 種類の膜を成膜した。この 2 つの膜を IPA ソックスレー抽出の前後で親水性について試験した。これらの成膜に使用した成分を表 3 に示す。

30

【 0 0 8 1 】

【 表 3 】

成 分	組成 3 A (wt%)	組成 3 B (wt%)
ポリエチレングリコール	61.9	61.9
NMP	24	24
ポリエーテルスルホン	13	13
PEG(400)DMA	0.7	—
PEG(200)DMA	—	0.7
HEMA	0.3	0.3
過硫酸アンモニウム	0.1	0.1

40

50

【 0 0 8 2 】

組成 3 A の成分を秤量し、ステンレス鋼製混合機で 35 ~ 46 で混合した。成膜は、得られた混合物を環境制御ゲル化室内で基体上に流延することにより行った。得られた膜を、次いで水浴中で浸出処理し、慣用のオーブンで乾燥して、PEG 400 ポリエチレングリコールジメタクリレート架橋剤を使用した膜 3 A を得た。同じ操作を組成 3 B の成分を使用して繰り返し、PEG 200 ポリエチレングリコールジメタクリレート架橋剤を使用した膜 3 B を得た。これら 2 つの膜の親水性特性を表 4 に示す。各膜の水流量は 68.9 kPa (10 psi) の圧力で測定した。乾燥した膜の「濡れ」(濡れ性)を 3 時間の IPA ソックスレー抽出の前後で測定し、膜を濡らした NaCl 水溶液の最大濃度 (重量%) で表示した。

【 0 0 8 3 】

【表 4】

成 分	膜 3 A (PEG 400)	膜 3 B (PEG 200)
水泡立ち点 (kPa) [psi]	289.4 [42.0]	304.5 [44.2]
水流量 (ml/min/cm ²)	48.6	45.3
厚み (μm) [ミル]	109 [4.3]	107 [4.2]
濡れ (ソックスレー抽出前)	15wt% NaCl	10wt% NaCl
濡れ (ソックスレー抽出後)	15wt% NaCl	5wt% NaCl

【 0 0 8 4 】

表 4 の結果は、IPA ソックスレー抽出前で、膜 3 A が膜 3 B より親水性が高いことをはっきり示している (膜 3 A は、膜 3 B の 10% NaCl に対し、15% NaCl 中で濡れ性がある)。表 4 のデータはまた、膜 3 A は膜 3 B より安定性も高いことをさらに示している (膜 3 A は、大気圧 (約 100 kPa) で 3 時間の IPA ソックスレー抽出後も、濡れ性で評価したその親水性を 100 % 保持していたのに対し、膜 3 B の親水性は、3 時間の IPA ソックスレー抽出後には著しく低下した)。

【 0 0 8 5 】

(実施例 4)

本実施例は、ポリエチレングリコールジメタクリレートのポリエチレングリコール鎖の平均分子量が 0 (即ち、ジアクリレート架橋剤を全く含有させず) から 600 まで増大させた場合の膜の親水性および耐久性に及ぼす影響を例示する。

【 0 0 8 6 】

膜 4 A ~ 4 F の 6 種類の膜を、それぞれ対応する組成 4 A ~ 4 F (その成分を表 5 に示す) から成膜した。

【 0 0 8 7 】

【表 5】

成 分	組 成 (重量%)					
	4 A	4 B	4 C	4 D	4 E	4 F
ポリエチレングリコール	54.1	54.1	54.1	54.1	54.1	54.1
ポリエーテルスルホン	15	15	15	15	15	15
NMP	30	30	30	30	30	30
HEMA	0.8	0.2	0.2	0.2	0.2	—
ポリエチレングリコールモノ メタクリレート (PEG 360)	—	—	—	—	—	0.2
EGDMA ("PEG 44") (エチレン グリコールジメタクリレート)	—	0.6	—	—	—	—
PEG(200)DMA	—	—	0.6	—	—	—
PEG(400)DMA	—	—	—	0.6	—	0.6
PEG(600)DMA	—	—	—	—	0.6	—
過硫酸アンモニウム	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1

10

【 0 0 8 8 】

各組成について次のように同一の操作を使用した。組成 4 A ~ 4 F のそれぞれの成分をステンレス鋼製の混合機で混合し、6 時間攪拌した。反応溶液の温度は攪拌速度を調節して 38 ± 5 に保持した。得られた流延用溶液を真空下で 4 時間脱気し、ゲル室中に流延してシート形態の膜サンプルを得た。得られた膜サンプルを冷水 (5 分間)、次にエタノール (15 分間)、さらに温水 (60) で洗浄して、残留する反応成分、溶媒および / または細孔形成剤を除去した。洗浄した膜をその後オープンに移して、80 で 2 時間乾燥した。

【 0 0 8 9 】

乾燥した膜を裁断して 47 mm の円板を多数作製し、その半分をそのまま水および塩化ナトリウム水溶液 (試験溶液のおよその表面張力をかっこ内に表示) 中での濡れ性について試験した。膜の残り半分はソックスレー抽出器に移し、大気圧 (約 100 kPa) で 6 時間のイソプロパノール (IPA) による抽出に付した。IPA 抽出した膜を水洗して残留 IPA を除去し、オープンに移して 80 で 2 時間乾燥した。乾燥した IPA 抽出膜を濡れ性について試験した。

30

【 0 0 9 0 】

ソックスレー抽出の前後の膜の濡れ性を表 6 に示す。表 6 において、IPA ソックスレー抽出に付さなかった膜は「前」と表示し、IPA 抽出した膜は「後」と表示した。表示した試験溶液中で直ちに濡れた膜は "W" と表示し、表示した試験溶液中で徐々に濡れたか、または全く濡れなかった膜は "N" と表示した。

40

【 0 0 9 1 】

【表 6】

NaCl水溶液 (重量%) [表面エネルギー] (mN/m) (dyne/cm)	0% [72] (水)	5% [74]	10% [76]	15% [77.5]	20% [79.5]	25% [82]
膜4A (ジアクリレートなし)						
前後	W N	N N	N N	N N	N N	N N
膜4B ("PEG 44")						
前後	W W	W N	N N	N N	N N	N N
膜4C (PEG 200)						
前後	W W	W W	W N	W N	N N	N N
膜4D (PEG 400)						
前後	W W	W W	W W	W N	N N	N N
膜4E (PEG 600)						
前後	W W	W W	W W	W N	N N	N N
膜4F (PEG 400)						
前後	W W	W W	W W	W W	W W	W N

10

20

【0092】

表6の結果は、ジアクリレート架橋剤に用いるポリエチレングリコール鎖がより高分子量になると、親水性の程度とその親水性の耐久性の両者に関して、膜特性が顕著に向上することを明らかに実証している。膜4A (ジアクリレート架橋剤を使用せず) は、抽出前は親水性に乏しく、抽出後は疎水性になった。膜4B ("PEG 44"、2つのメタクリレート基をつないでいるのが1単位のエチレングリコール (MW 44) だけであるので、「ポリ」エチレングリコールとはいえない) は、より親水性であったが、ソックスレー抽出後は5% NaCl水溶液中でその濡れ性を失った。膜4C (PEG 200) は、親水性がより大きくなり、ソックスレー抽出後も5% NaCl水溶液中でその濡れ性を保持していた。膜4Dおよび4E (それぞれPEG 400 およびPEG 600) は、優れた親水性を持ち、ソックスレー抽出後に10% NaCl水溶液中で瞬時にその濡れ性の能力を発揮した。膜4Fは、親水性モノアクリレートが

30

40

【0093】

本発明の膜の安定性は、長期のソックスレー抽出試験によりさらに確認された。本実施例で成膜した膜4Dおよび4E (それぞれPEG 400 およびPEG 600) の別のサンプルを、大気圧 (約100 kPa) で48時間のIPA ソックスレー抽出に付し、上記のように乾燥させたところ、なお10% NaCl水溶液中で瞬時に濡れるその濡れ性を保持していた。膜4Fは、長期のソックスレー抽出試験に付した後に膜4Dおよび4Eと少なくとも同様に性能を発揮すると予測される。

50

【 0 0 9 4 】

本明細書に引用した、特許および本出願を含む全ての参考文献の全文を、参考のためにここに援用する。

【 0 0 9 5 】

本発明の特定の態様を以上に示したが、当業者であれば特に以上の開示内容に照らして各種の変更をなすことができるので、本発明はこれらの態様に制限されるものではないことは当然である。従って、本発明の技術思想の範囲内において、これらの改良点の必須の特徴を構成する特徴を組み込んだ多くの変更が可能であり、これらも本発明の範囲に包含されることを理解すべきである。

フロントページの続き

(74)代理人 100107456

弁理士 池田 成人

(72)発明者 シアオソン・ウー

アメリカ合衆国、フロリダ州32514、ペンサコーラ、ストーンブリッジ・ロード1210

(72)発明者 ジョエル・シャートク

アメリカ合衆国、フロリダ州32571、ペース、オークモント・ドライブ5449

(72)発明者 ピーター・コンスタンティン

アメリカ合衆国、フロリダ州32561、ガルフ・ブリーズ、コロナード・ドライブ927

審査官 小松 円香

(56)参考文献 特開平09-010564(JP,A)

特開平02-004432(JP,A)

特開平08-024602(JP,A)

特開平03-117475(JP,A)

特開平03-136838(JP,A)

特開平07-289863(JP,A)

特開平08-141377(JP,A)

特開平05-111624(JP,A)

特開平03-186325(JP,A)

特開昭61-133102(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B01D 61/00 - 71/82

C02F 1/44