

(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2008-521598

(P2008-521598A)

(43) 公表日 平成20年6月26日(2008.6.26)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
B01D 67/00 (2006.01)	B01D 67/00	4 D 006
B01D 61/14 (2006.01)	B01D 61/14	4 G 066
B01D 69/06 (2006.01)	B01D 69/06	4 G 169
B01D 69/08 (2006.01)	B01D 69/08	4 J 100
C02F 1/44 (2006.01)	C02F 1/44 H	

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2007-543655 (P2007-543655)	(71) 出願人	507053714 シーメンス・ウォーター・テクノロジーズ ・コーポレーション S I E M E N S W A T E R T E C H N O L O G I E S C O R P. アメリカ合衆国 15086 ベンシルベニア 州 ウォーレンデイル、ソーン・ヒル・ロ ード 181 番
(86) (22) 出願日	平成17年12月2日 (2005.12.2)	(74) 代理人	100100158 弁理士 鮫島 瞳
(85) 翻訳文提出日	平成19年7月31日 (2007.7.31)	(74) 代理人	100068526 弁理士 田村 恭生
(86) 國際出願番号	PCT/AU2005/001820	(74) 代理人	100107180 弁理士 玄番 佐奈恵
(87) 國際公開番号	W02006/058384		
(87) 國際公開日	平成18年6月8日 (2006.6.8)		
(31) 優先権主張番号	2004906947		
(32) 優先日	平成16年12月3日 (2004.12.3)		
(33) 優先権主張国	オーストラリア (AU)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 膜の後処理

(57) 【要約】

高い透過性を有する親水性多孔質ポリマー膜、及びその製造方法を開示する。膜は、好ましくは親水性架橋性成分、例えばPVPを含めること（キャストする前にポリマードープに含めること、又はキャスト膜をクエンチすること又はコーティングすること）；及びポリマー精密濾過膜又は限外濾過膜を架橋剤で処理して該架橋性成分を架橋することによって製造することができる。好ましい架橋剤は、フェントン試薬を含む。

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

i) 架橋性成分を含むポリマー精密濾過膜又は限外濾過膜を準備する工程；及び、
 ii) 該ポリマー精密濾過膜又は限外濾過膜を架橋剤で処理して、該架橋性成分を架橋
 させる工程
 を含む、親水性ポリマー精密濾過膜又は限外濾過膜の製造方法。

【請求項 2】

架橋性成分は親水性架橋性成分である請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

親水性架橋性成分は、フリーラジカル架橋可能である請求項 2 に記載の方法。 10

【請求項 4】

親水性架橋性成分は、酸化条件下で架橋可能である請求項 2 に記載の方法。

【請求項 5】

親水性架橋性成分は、ヒドロキシルラジカルの存在下、架橋可能である請求項 2 に記載
 の方法。

【請求項 6】

架橋性成分を、ビニルピロリドン、酢酸ビニル、ビニルアルコール、ビニルメチルエー
 テル、ビニルエチルエーテル、アクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリ
 ル酸プロピル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリ
 リル酸プロピル、メタクリル酸ブチル及び無水マレイン酸のモノマー、オリゴマー、ポリ
 マー及びそれらの 1 又はそれ以上のコポリマーから成る群から選択する請求項 1 ~ 5 のい
 ずれかに記載の方法。 20

【請求項 7】

架橋性成分は、ポリ(ビニルピロリドン)、ポリ(酢酸ビニル)、又はビニルピロリド
 ンと酢酸ビニルのコポリマーから選択される請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の方法。

【請求項 8】

多孔質ポリマー精密濾過膜又は限外濾過膜としてキャスティング前のポリマードープに
 、架橋性成分を加えた後、多孔質ポリマー精密濾過膜又は限外濾過膜を架橋剤で処理して
 、該架橋性成分を架橋する請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の方法。

【請求項 9】

多孔質ポリマー精密濾過膜又は限外濾過膜を、膜形成中に、架橋性成分を含有するクエンチ、流体形成ルーメン又はコーティングで処理した後、架橋剤で処理して該架橋性成分
 を架橋する請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載の方法。 30

【請求項 10】

架橋性成分は、膜の親水性 / 疎水性バランスを最小限で弱めるだけの量で加えられる請
 求項 1 ~ 9 のいずれかに記載の方法。

【請求項 11】

ポリマー精密濾過膜又は限外濾過膜は、疎水性成分を含む請求項 1 ~ 10 のいずれかに
 記載の方法。

【請求項 12】

ポリマー精密濾過膜又は限外濾過膜は、非架橋性成分を含む請求項 1 ~ 11 のいずれか
 に記載の方法。

【請求項 13】

疎水性及び / 又は非架橋性成分は、酸化耐性材料のポリマー又はコポリマーである請
 求項 11 又は 12 に記載の方法。

【請求項 14】

疎水性及び / 又は非架橋性成分は、塩基の攻撃に耐性のポリマー又はコポリマーである
 請求項 11 ~ 13 のいずれかに記載の方法。

【請求項 15】

疎水性及び / 又は非架橋性成分は、クロロトリフルオロエチレン、フッ化ビニル、塩化

ビニル；フッ化ビニリデン／塩化ビニリデン；ヘキサフルオロプロピレン、エチレン-クロロトリフルオロエチレン、テトラフルオロエチレンの1又はそれ以上を含む請求項11～14のいずれかに記載の方法。

【請求項16】

疎水性及び／又は非架橋性成分は、PVdFである請求項15に記載の方法。

【請求項17】

架橋は、ヒドロキシルラジカルでポリマー精密濾過膜又は限外濾過膜を処理することによる請求項1～16のいずれかに記載の方法。

【請求項18】

ヒドロキシルラジカルは、塩化第二鉄／過酸化水素／硫酸水素ナトリウム水溶液によって生成する請求項17に記載の方法。 10

【請求項19】

ヒドロキシルラジカルは、水性酸性化過酸化水素によって生成する請求項17に記載の方法。

【請求項20】

ヒドロキシルラジカルは、水性有機ペルオキシ酸によって生成する請求項17に記載の方法。

【請求項21】

ヒドロキシルラジカルは、過酢酸によって生成する請求項17に記載の方法。

【請求項22】

ヒドロキシルラジカルは、紫外線照射下、水性過酸化水素によって生成する請求項17に記載の方法。 20

【請求項23】

ヒドロキシルラジカルは、pH2～9の範囲で、UV照射を伴う又は伴わない、過酸化水素とオゾンの組合せによって生成する請求項17に記載の方法。

【請求項24】

pH2～9で、過酸化水素を用いて、遷移金属触媒の水溶液から準備したヒドロキシルラジカルの溶液を使用して膜を処理することを含む請求項17に記載の方法。

【請求項25】

UV照射を更に含む請求項24に記載の方法。

【請求項26】

遷移金属触媒は、鉄II／鉄IIIの混合物である請求項24に記載の方法。

【請求項27】

架橋性化合物をポリマーマトリックスに架橋させるために浸漬、濾過又は再循環の一又はそれ以上を行う請求項24に記載の方法。

【請求項28】

架橋後、存在する場合、未結合の過剰なコポリマーを、多孔質ポリマー精密濾過膜又は限外濾過膜から浸出する工程を更に含む請求項1～27のいずれかに記載の方法。

【請求項29】

存在する場合、未結合過剰コポリマーを、水又は他の好適ないずれかの溶媒で、所定の時間又は浸出物が所定のレベルになるまで浸出する請求項28に記載の方法。 40

【請求項30】

i) 架橋性成分を含むポリマー精密濾過膜又は限外濾過膜を準備すること；

ii) 該ポリマー精密濾過膜又は限外濾過膜をヒドロキシルラジカルで処理して、該架橋性成分を架橋すること；及び

iii) 存在する場合、未結合架橋成分又は未結合架橋性成分を浸出することを含む、ポリマー精密濾過膜又は限外濾過膜を官能化する方法。

【請求項31】

架橋性成分を含むポリマー精密濾過膜又は限外濾過膜は、架橋性成分を含んで成るポリマーードープから作製される請求項30に記載の方法。

10

20

30

40

50

【請求項 3 2】

架橋性成分を含むポリマー精密濾過膜又は限外濾過膜は、キャストポリマー精密濾過膜又は限外濾過膜を架橋性成分で処理することで作製される請求項 2 9 に記載の方法。

【請求項 3 3】

i) 架橋性成分を含むポリマー精密濾過膜又は限外濾過膜を準備すること；

i i) 該ポリマー精密濾過膜又は限外濾過膜をヒドロキシルラジカルで処理して、該架橋性成分を架橋すること；及び

i i i) 存在する場合、未結合架橋成分又は未結合架橋性成分を浸出することを含む、ポリマー精密濾過膜又は限外濾過膜の透過性を高める方法。

【請求項 3 4】

架橋性成分を含むポリマー精密濾過膜又は限外濾過膜は、架橋性成分を含んで成るポリマードープから作製する請求項 3 3 に記載の方法。

10

【請求項 3 5】

架橋性成分を含むポリマー精密濾過膜又は限外濾過膜は、キャストポリマー精密濾過膜又は限外濾過膜を架橋性成分で処理することで作製する請求項 3 4 に記載の方法。

【請求項 3 6】

架橋親水性ポリマー又はコポリマーを含む多孔質ポリマー精密濾過膜又は限外濾過膜。

【請求項 3 7】

架橋親水性ポリマー又はコポリマーは、多孔質精密濾過膜又は限外濾過膜のマトリックスに組み込まれ、非架橋及び／又は疎水性成分も含む請求項 3 6 に記載の多孔質ポリマー精密濾過膜又は限外濾過膜。

20

【請求項 3 8】

大孔径面と小孔径面を有し、膜の断面に沿って走る孔径勾配を有する非対称膜である請求項 3 6 又は 3 7 に記載の多孔質ポリマー精密濾過膜又は限外濾過膜。

【請求項 3 9】

平坦なシートの形態である請求項 3 6 ~ 3 8 のいずれかに記載の多孔質ポリマー精密濾過膜又は限外濾過膜。

【請求項 4 0】

中空纖維膜の形態である請求項 3 6 ~ 3 8 のいずれかに記載の多孔質ポリマー精密濾過膜又は限外濾過膜。

30

【請求項 4 1】

水及び廃水の精密濾過及び限外濾過に用いられる請求項 3 6 ~ 4 0 のいずれかに記載の多孔質ポリマー精密濾過膜又は限外濾過膜。

【請求項 4 2】

親和性膜として用いられる請求項 3 6 ~ 4 0 のいずれかに記載の多孔質ポリマー精密濾過膜又は限外濾過膜。

【請求項 4 3】

タンパク質吸着材として用いられる請求項 3 6 ~ 4 0 のいずれかに記載の多孔質ポリマー精密濾過膜又は限外濾過膜。

【請求項 4 4】

生体適合性官能化膜を必要とする方法で用いられる請求項 3 6 ~ 4 0 のいずれかに記載の多孔質ポリマー精密濾過膜又は限外濾過膜。

40

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0 0 0 1】**

本発明は、限外濾過及び精密濾過用途における化学特性を向上するためのポリマー材料の処理に関する。特に、本発明は、他の望ましい膜特性を損失することなく、水透過性（又は透水性）を高めるための多孔質ポリマー膜の処理に関する。

【背景技術】**【0 0 0 2】**

50

以下の議論は、当業者の共通の一般的知識の状況に関する了解と解されるものではない。

【0003】

合成ポリマー膜は、脱塩、ガス分離、濾過、及び透析を含む様々な用途のため、限外濾過及び精密濾過の分野で周知である。膜の特性は、膜の形態（又はモルフォロジー）、即ち、膜を形成するために使用されるポリマー材料の対称性、孔の形状、孔のサイズ、及び化学的性質等の特性に依存して種々変わる。

【0004】

精密濾過、限外濾過及び逆浸透を含む特定の分離方法のために、各種の膜を使用することができます。精密濾過及び限外濾過は圧力駆動型の方法であり、膜が保持又は通過可能である粒子又は分子のサイズによって区別される。精密濾過は、マイクロメートル、及びサブマイクロメートルの範囲の非常に微細なコロイド状粒子を除去することができる。原則として、精密濾過は、0.05 μmまでの粒子を濾過することができ、限外濾過は、0.01 μm以下の小さな粒子を保持することができる。逆浸透は、更に小さいスケールで操作される。

10

【0005】

微孔質転相膜は、ウイルス及び細菌を除去する用途に特によく適する。

【0006】

大きな濾過液流が必要な場合には、大きな表面積が必要である。使用装置のサイズを最小にするために一般に用いられる技術は、中空多孔質纖維の形状で膜を形成することである。これらの多数の中空纖維（最大数千）は一緒に束ねられ、モジュールに収容される。これらの纖維は、精製のために、モジュール内の全ての纖維の外面と接して流れる溶液、一般には水溶液を、平行に作用して濾過する。圧力をかけることにより、水は各纖維の中央の溝（又はチャンネル）又は管腔（又はルーメン）に押しやられ、一方、微細混入物は纖維の外側に残る。濾過された水は纖維内部で集められ、端部から抜き取られる。

20

【0007】

この纖維モジュールの構成は、単位容積当たりの極めて高い表面積をこのモジュールに達成させることができるので、極めて望ましいものである。

【0008】

モジュール内の纖維の配置に加え、ポリマー纖維自体は、精密濾過を行えるような適当な微細構造を持つことが必要である。

30

【0009】

望ましくは、限外濾過膜及び精密濾過膜の微細構造は非対称であり、即ち、膜を横切って孔径勾配が均一でなく、膜の横断面の距離に関して異なる。中空纖維膜は好ましくは、一方又は両方の外面に密に集まった微孔と、膜壁の内側の端に向かって開口度のより大きな孔を有する非対称膜である。

【0010】

この微細構造は、機械的強度と濾過効率の間に良好なバランスを提供するので、有利であることが分かっている。

【0011】

微細構造だけでなく、この膜の化学的特性も重要である。膜の親水性又は疎水性は、そのような重要な特性の1つである。

40

【0012】

疎水性表面は「嫌水性（water hating）」と定義され、親水性表面は「好水性（water loving）」と定義される。多孔質膜のキャストに使用されるポリマーの多くは疎水性ポリマーである。水は、十分な圧力を用いることで、疎水性膜を通過させることができるが、必要な圧力は非常に高く（150～300 psi）、このような圧力では膜は損傷を受けるおそれがあり、一般的に均一には湿らない。

【0013】

疎水性微孔質膜は、典型的には、その優れた化学的耐性、生体適合性、低膨潤性、及び

50

良好な分離特性によって特徴付けられる。従って、水濾過用途で用いる場合、疎水性膜は親水性化され又は「水に浸され（ウェットアウトされ：wet out）」、水の透過を可能とする必要がある。いくつかの親水性材料は、水分子が可塑剤の役割を果たし得るので、機械的強度と熱安定性を必要とする精密濾過及び限外濾過には適さない。

【0014】

現在、ポリ（テトラフルオロエチレン）（PTE）、ポリエチレン（PE）、ポリプロピレン（PP）、及びポリ（ビニリデンフルオリド）（PVDF）が最もよく知られ、利用可能な疎水性膜材料である。しかし、適当な方法で膜を形成及び作動可能とするために必要な所望の物理的特性を保持しつつ、より良い化学安定性と性能を提供する膜材料を求めて研究が続けられている。特に、より大きな濾過性能を可能するために、膜をより高い親水性とすることが望ましい。10

【0015】

微孔質合成膜は、中空纖維での使用に特に適しており、転相によって生産（又は製造）される。この方法では、少なくとも1種のポリマーが適当な溶媒に溶解され、好適な粘度の溶液が達成される。このポリマー溶液はフィルム又は中空纖維としてキャストすることができ、次に水等の沈降槽に浸漬される。これにより、均一なポリマー溶液が固体のポリマーと液体の溶媒相へと分離を生ずる。沈降したポリマーは、均一な孔のネットワークを含む多孔質構造を形成する。膜の構造と特性に影響する生産パラメーターは、ポリマー濃度、沈降媒体と温度、並びにポリマー溶液中の溶媒と非溶媒の量を含む。より広い範囲の孔径（0.1未満～20μm）、様々な化学的、熱的、及び機械的特性を有する微孔性膜を生産するために、これらの因子を変えることができる。20

【0016】

中空纖維限外濾過及び精密濾過膜は、一般に、拡散誘導型相分離（DIPS法：diffusion induced phase separation）又は熱誘導型相分離（TIPS法：thermally induced phase separation）のいずれかによって生産される。

【0017】

TIPS法はPCT AU 94/00198 (WO 94/17204) AU 653528に、より詳細に記載されており、その内容は参照することで、本明細書に組み込まれる。

【0018】

微孔質系を形成するための最も速い方法は2成分混合物の熱沈降であり、この方法では、高温でポリマーを溶解させるが、低温では溶解させない溶媒中に熱可塑性ポリマーを溶解させることで溶液が形成される。このような溶媒は、そのポリマーに対する潜溶媒と呼ばれることが多い。この溶液を冷却し、冷却速度に依存する特定の温度で相分離が起こり、ポリマーに富む相が溶媒から分離する。30

【0019】

微孔質ポリマー限外濾過及び精密濾過膜は、膜を親水性にするために親水化コポリマーを配合したPVDFから製造される。これらのコポリマーは、他の疎水性の膜に一定の親水性を付与するが、混合ポリマーから形成された膜は、通常、コポリマーを用いずに形成された同等の疎水性PVDF膜よりも水透過性が低い。更に、場合により、親水化成分は時間が経つにつれ膜から漏出し得る。40

【0020】

主に疎水性材料から形成された膜を親水化するための従来の試みは、疎水性膜の作製後、これらを好適な親水性材料でコーティングすることを含む。この方法を更に発展させた形態として、架橋等の方法により、疎水性膜基材に親水性コーティングを化学的に結合させる試みを含む。これらの方法は、多くの場合、親水性膜の導入をもたらすが、それらには結果として得られる膜の透過性がしばしば低下するという欠点を有する。即ち、架橋により膜を親水化する従来の試みは膜の透過性の低下を招くものであった。

【0021】

さらなる試みとしては、親水性反応性成分を含有するポリマーブレンドの作製後、その

10

20

30

40

50

成分を反応させて膜を形成することを含む。この場合もまた、これらによりいくつかの所望の特性を備えた多孔質ポリマー膜が得られたが、このような方法は、一般に透過性の低い多孔質ポリマー膜をもたらす。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0022】

本願では、本発明者らは、PVdF等の本来疎水性のポリマーから製造される膜を親水化して、それらが使用できる用途の範囲を拡大する方法であって、同時に化学的、物理的及び機械的劣化に対する疎水性材料の良好な固有の耐性等の膜の性能の保持又は改良する方法、より具体的には、膜の水透過性等を保持又は向上する方法を見つけ出すことを試みた。10

【0023】

本発明の目的は、先行技術の欠点の少なくとも1つを克服又は改良すること、又は特に製造方法に関して有用な代替法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0024】

第1の要旨において、本発明は、架橋性成分（又は架橋可能成分）を含む多孔質ポリマー膜の透過性（又は透水性）を改良（又は向上）する方法であって、該親水性多孔質ポリマー膜を架橋剤で処理する工程を含む方法を提供する。20

【0025】

好ましくは、多孔質ポリマー膜は、親水性多孔質ポリマー膜である。好ましくは、架橋性成分は親水性架橋性成分である。

【0026】

上述したように、架橋性成分を使用する場合、1又はそれ以上の膜成分の架橋を伴う先行技術例は、典型的には、透過性低下を伴う。更に、先行技術の方法は、通常、架橋性成分をドープ混合物中に組み込んで、他の膜形成成分と一緒に膜へとキャストするより、膜の表面に架橋性成分を付着して架橋することを開示する。この架橋性成分及び非架橋性成分は緊密に混合することが好ましい。

【0027】

第2の要旨によれば、本発明は、30

i) 架橋性成分を含むポリマー精密濾過膜又は限外濾過膜を準備（又は作製）すること、

ii) 該ポリマー精密濾過膜又は限外濾過膜を架橋剤で処理し、該架橋性成分を架橋させること

を含む、親水性ポリマー精密濾過膜又は限外濾過膜の製造（生成又は形成）方法を提供する。

【0028】

好ましくは、該ポリマー精密濾過膜又は限外濾過膜は、疎水性及び/又は非架橋性成分も含む。

【0029】

好ましくは、該親水性架橋性成分は、フリーラジカル架橋が可能な任意の親水性架橋性成分である。より好ましくは、該架橋性成分は酸化条件下で架橋可能である。ヒドロキシリラジカルの存在下で架橋可能な成分がいっそうより好ましい。好適な架橋性成分の例としては、ビニルピロリドン、酢酸ビニル、ビニルアルコール、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、アクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル及び無水マレイン酸のモノマー、オリゴマー、ポリマー及びそれらの1又はそれ以上のコポリマーを例示できる。40

【0030】

ポリ（ビニルピロリドン）、ポリ（酢酸ビニル）、又はビニルピロリドンと酢酸ビニル

10

20

30

40

50

のコポリマーが特に好ましい。

【0031】

架橋性成分は、ポリマーの製造の種々の段階で加えることができるが、通常はキャスティング前の膜のポリマードープ (polymer dope) に加えることで配合される。あるいは、架橋性成分は、膜形成中にコーティング (coating) / ルーメン (lumen) 又はクエンチ (quench) として加えてよい。架橋性成分は、膜全体を構成する量又は実質的に膜全体を構成する量から、下は親水性 / 疎水性バランスを最小限で弱めるだけの量までの、いずれの量で加えてよい。

【0032】

好ましくは、疎水性及び / 又は非架橋性成分は、酸化耐性材料のいずれかのポリマー又はコポリマーである。下記モノマー：クロロトリフルオロエチレン、フッ化ビニル、塩化ビニル；フッ化ビニリデン / 塩化ビニリデン；ヘキサフルオロプロピレン、エチレン - クロロトリフルオロエチレン、テトラフルオロエチレンの 1 又はそれ以上を含む塩基の攻撃に耐性のあるいずれのポリマーも使用可能である。非架橋性成分として特に好ましいものは、PVdF である。

10

【0033】

化学的架橋が好ましい。架橋法として特に好ましいものは、ポリマー限外濾過膜又は精密濾過膜をヒドロキシルラジカルで処理することである。このヒドロキシルラジカルは既知のいずれの供給源によって調製してもよい。ヒドロキシルラジカルの生成は、例えば、塩化第二鉄（又は塩化鉄 (II)）/ 過酸化水素 / 硫酸水素ナトリウム水溶液によるか、又は水性酸性化過酸化水素（又は酸性過酸化水素水）によるか、又は過酢酸等の水性有機ペルオキシ酸（又は有機過酸水溶液）によるか、又は紫外線照射下の水性過酸化水素（又は過酸化水素水）によるか、又は pH 2 ~ 9 の範囲で、UV 照射を伴う又は伴わない、過酸化水素とオゾンの組合せにより行うことができる。

20

【0034】

UV 照射を伴う又は伴わない、pH 2 ~ 9 の範囲での過酸化水素を用いて、遷移金属触媒の水溶液から調製したヒドロキシルラジカルの溶液を使用して膜を処理することが最も好ましい。好ましくは、この遷移金属触媒は鉄 II / 鉄 III の混合物である。

【0035】

この処理は架橋性化合物をポリマーマトリックスに架橋させるために、浸漬、濾過又は再循環を行うことを含み得る。所望により、UV 光を用いてもよい。

30

【0036】

好ましくは、この方法は、架橋後、未結合の過剰なコポリマーを浸出（抽出又は溶出）する工程も含む。未結合過剰コポリマーは、水又は他の好適ないずれかの溶媒で、所定の時間又は浸出物が所定のレベルになるまで洗い流すことができる。架橋（架橋された、架橋済又は架橋型）材料、即ち、非架橋性及び / 又は疎水性ポリマーのマトリックスに十分埋め込まれていないオリゴマー及びより低分子のポリマー材料もいかに洗い流される可能性がある。

【0037】

第 3 の要旨によれば、本発明は、

40

i) 架橋性成分を含むポリマー精密濾過膜又は限外濾過膜を準備（又は作製）すること；

ii) 該ポリマー精密濾過膜又は限外濾過膜をヒドロキシルラジカルで処理して、該架橋性成分を架橋すること；及び

iii) 存在する場合、未結合架橋成分（又は結合していない架橋された成分）又は未結合架橋性成分（又は結合していない架橋可能成分）を浸出すること

を含む、ポリマー精密濾過膜又は限外濾過膜を官能化する方法を提供する。

【0038】

第 4 の態様によれば、本発明は、

50

i) 架橋性成分を含むポリマー精密濾過膜又は限外濾過膜を準備（又は作製）すること

;

i i) 該ボリマー精密濾過膜又は限外濾過膜をヒドロキシルラジカルで処理して、該架橋性成分を架橋すること；及び

i i i) 存在する場合、未結合架橋成分又は未結合架橋性成分を浸出することを含む、ポリマー精密濾過膜又は限外濾過膜の透過性を高める方法を提供する。

【0039】

第5の要旨によれば、本発明は、架橋（架橋された、架橋済又は架橋型）親水性ポリマー又はコポリマーを含む多孔質ポリマー精密濾過膜又は限外濾過膜を提供する。

【0040】

好ましくは、この架橋親水性ポリマー又はコポリマーは、多孔質精密濾過膜又は限外濾過膜のマトリックスに組み込まれ、非架橋及び／又は疎水性成分も含む。

【0041】

好ましくは、本発明の膜は、大孔径面と小孔径面を有し、膜の断面に沿って走る孔径勾配を有する非対称膜である。これらの膜は平坦なシートであってもよく、あるいはより好ましくは、中空纖維膜である。

【0042】

もう1つの要旨では、本発明は、水及び廃水の精密濾過及び限外濾過に用いられる、本発明に基づいて製造された親水性膜を提供する。

【0043】

別の要旨では、本発明は、親和性膜（又はアフィニティー膜：affinity membrane）として用いられる、本発明に基づいて製造された親水性膜を提供する。

【0044】

別の要旨では、本発明は、タンパク質吸着材として用いられる、本発明に基づいて製造された親水性膜を提供する。

【0045】

別の要旨では、本発明は、生体適合性官能化（又は官能性）膜を必要とする方法で用いられる、本発明に基づいて製造された親水性膜を提供する。

【0046】

「親水性」とは相対的であり、本明細書では、ベース（又は基本）膜成分に加えると、膜がその化合物を含まない場合より、膜全体をより親水性にする化合物に言及して用いられる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0047】

上述したように、本発明は、架橋して親水化膜を生成することができる架橋性部分、モノマー、オリゴマー、ポリマー及びコポリマーを含むいずれのポリマー精密濾過膜又は限外濾過膜に関しても行うことができる。

【0048】

本発明の膜は親水性膜に関して期待される特性を有する。しかし、他の親水化膜と異なり、本発明の膜はいずれの種類の濾過に対しても、しかし特に水の濾過に対して向上した透過性と低下した圧力損失を示す。これにより、本発明の膜は地表水、地下水及び二次処理水等の濾過等の用途に、又は膜バイオリアクターでの使用に好適となる。

【0049】

好ましくは、架橋は、酸性条件下、過酸化水素を用いて、遷移金属イオンの水溶液から生成されたヒドロキシルラジカルによって行われる。これらの条件は、フェントン試薬（Fenton's reagent）の生成と記載される場合もある。

【0050】

好ましくは、該遷移金属イオンは鉄Ⅱ及び／又は鉄Ⅲである。好ましくは、この酸性条件は、約pH 2～6の間のpHである。

【0051】

鉄だけではなく、いずれの遷移金属も使用可能である。モリブデン、クロム、コバルト

10

20

30

40

50

も好ましい。容易に還元 / 酸化できるいずれの水性金属イオン又はコンプレックス（又は複合体）を、本発明の洗浄方法の触媒系として使用することができる。また、遷移金属イオンの組合せを用いてもよく、種々の供給源からのものであってよく、必要に応じて追加のイオン又は種を用いて補うことができる。

【0052】

P V d F を含むいくつかのポリマー膜は、良好なヒドロキシルラジカル耐性を持つことが見出された。P V d F 等のポリマー膜はオゾンに対してあまり安定でなく、ヒドロキシルラジカルは、例えば汚れた膜から有機物を洗浄する場合、オゾンよりも強力な酸化剤であると考えられることから、このことは驚くべきことである。特定の理論に拘束されるものではないが、この理由は、ヒドロキシルラジカルの寿命が短いことによる可能性がある。

10

【0053】

1つの好ましい形態において、ヒドロキシルラジカルの溶液は、低 pH で過酸化水素を用いて、 $M^{(n+)} + H_2O_2$ 及び / 又は $M^{(n+1)} + H_2O_2$ （例えば、鉄 II 及び / 又は鉄 III 系）の水溶液から準備（調製又は容易）される。 $M^{(n+)} + H_2O_2$ 及び / 又は $M^{(n+1)} + H_2O_2$ のいずれかで始めると、この2種の間で適当な平衡状態に至る。例えば、鉄 II 種又は鉄 III 種のいずれかを用いて始めて、同じ触媒系を得ることができる。他の実用性から、一方を他方より指定してよく、例えば、金属が鉄である場合、鉄 II 種は対応する鉄 III 種よりも溶解性が高い傾向があるので、鉄 II 種を用いて反応を開始させることが好ましい。ゆえに、鉄 II の溶液から始めると、未溶解の鉄 III 塩が存する可能性が減少する。

20

【0054】

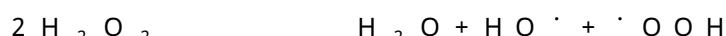
本発明は、鉄 II と鉄 III に関して述べるが、ヒドロキシルラジカルが生成するいずれの系にも当てはまると理解される。

【0055】

本発明の酸化還元触媒 / 過酸化物 / H^+ 系によって、ヒドロキシルラジカルを生成する一般式は下記に示す通りである。鉄 II 又は鉄 III はいずれも過酸化水素と反応することができ、相補的な鉄種を生じる。



全体として：



30

【0056】

ヒドロキシルラジカルは強力な酸化剤であり、塩素の2倍の相対的酸化力を持ち、酸化強度では F^- のみに次ぐ。

【0057】

個々の酸化還元触媒 / 過酸化物 / H^+ 試薬成分は、架橋性膜に一緒に加えてよいし、又は好ましくは、別に、繊維膜を取り囲む水に直接添加してもよい。

【0058】

典型的には、300 ppm 未満の濃度の Fe を使用することができる。15 ~ 20 ppm の低濃度の Fe も有効であるが、所望の架橋度を達成するための反応時間がより長くなり、例えば、24時間を超える。好ましい濃度は 50 ~ 5000 ppm $FeSO_4$ であり、より好ましくは 300 ~ 1200 ppm の間である。反応時間は、存在する架橋剤の量及び利用できるヒドロキシルラジカルの濃度、並びに温度によって異なる。架橋を達成するための典型的な反応時間は、0.5 ~ 24 時間、より好ましくは、2 ~ 4 時間である。

40

【0059】

100 ~ 20000 ppm の間、より好ましくは、400 ~ 10000 ppm の間、より好ましくは、1000 ~ 5000 ppm の間の過酸化物濃度を利用できる。Fe : H_2O_2 の比が 1 : 4 ~ 1 : 7.5 の間、より好ましくは、1 : 5 ~ 1 : 25 の間であることも好ましい。

50

【0060】

好ましくは、pHは2～6の範囲、より好ましくは、3～5の範囲である。

【0061】

本発明の典型的な酸化還元触媒／過酸化物／H⁺系は、pH2で、0.12重量%のFeSO₄濃度と、5000 ppm～9000 ppmの間の過酸化物濃度を有する。

【0062】

H₂O₂は全てを一度に加えることができるが、通常は、H₂O₂はその反応時間にわたって加えることが好ましい。例えば、4時間の継続期間に、H₂O₂濃度が4000 ppmの場合、H₂O₂は1時間につきおよそ1000 ppm添加する。

【0063】

pHを制御するために、硫酸水素ナトリウム(NaHSO₄)を使用できる。あるいは、そのpHが適切な範囲であるという条件で、いずれの酸を用いてもよい。クエン酸又は硫酸を、単独で、又は例えばNaOH等の塩基で緩衝させて使用して、所望のpHとすることができる。好ましい一の態様では、pHは硫酸／苛性アルカリの組合せ又は硫酸／硫酸水素ナトリウムの組合せにより制御される。極めて好ましい態様では、pHは、クエン酸を単独で、又は他の種と組み合わせて使用することによって制御される。塩素イオンは、例えばFeCl₃又はHClの形で存在し得る。

10

【0064】

PVdF及び非架橋PVPを含む精密濾過／限外濾過膜を塩化第二鉄(又は塩化鉄(II))／過酸化水素及び硫酸水素ナトリウムの水溶液中に浸漬し、室温で4時間この攪拌溶液と接触させた後、取り出して蒸留脱イオン水ですすいだ。

20

【0065】

洗液中にそれ以上の材料が浸出しなくなるまで洗浄を続けた。架橋性成分は好ましくはPVPである。この架橋性成分は好ましくは、膜中に0.1～10重量%、より好ましくは、2～7重量%の量で存在する。架橋性成分は0.1～10重量%のPVP、より好ましくは、2～7重量%のPVPであることが極めて好ましい。

【0066】

下記の表及び実施例に示すように、本発明の方法により実質的に影響を受ける膜の唯一の特性は透過性である。

30

【0067】

従って、孔径又は機械的完全性(又は強度)を犠牲にすることなく、膜の透過性(流量)を改良することが可能である。これは、上記で説明したように、架橋、及びまた「架橋性成分」のいくつかの浸出によって達成される。

【実施例】

【0068】

下記実施例は非改良型との間の透過性(又は透水性)の違いを示す。

ヒドロキシルラジカルにより架橋した成分を含む膜の改良された性質を、下記の例で説明する。

【0069】

架橋性成分を含むPVDF膜を1重量%H₂O₂溶液又はフェントン試薬で処理した。このフェントン試薬は、下記濃度を有する。

40

0.12重量%FeSO₄・7H₂O

0.1重量%NaHSO₄

0.9重量%H₂O₂

【0070】

膜の処理方法は次の通りである。

1. RO水で、膜を洗浄(1時間)

2. 規定時間、膜を処理溶液に浸漬

3. RO水中で、膜をすすぐ(1時間)

4. 20重量%グリセロール(水溶液)に、膜を浸漬

50

5. 室温で膜を乾燥

【0071】

結果を表1に示す。架橋を達成する過酸化物処理は、透過性を約20%上昇させたが、破壊伸張度(break extension)にわずかな低下が見られただけであった。

【0072】

架橋剤としてフェントン試薬を用いたところ、1時間後、透過性に30%の上昇が得られ、破壊伸張度にわずかな低下(179%~169%)が見られただけであり、従って、なお極めて柔軟であった。

【0073】

フェントン試薬での処理を長くすると破壊伸張度が120%前後に低下したが、それでも極めて柔軟であった。しかし、非処理膜に比べ、透過性の劇的な上昇、即ち透過性の200%前後の上昇が見られた。

【0074】

その他の点では、フェントン試薬又は過酸化物架橋法のいずれかによって得られた膜の形態に変化は無かった。

【表1】

特性	非改良膜	H_2O_2 処理膜	改良膜 フェントン試薬		
			1時間	1時間	1.3時間
処理時間		1時間	1時間	1.3時間	3時間
外径	800 μm	800 μm	800 μm	800 μm	800 μm
内径	500 μm	500 μm	500 μm	500 μm	500 μm
孔径 (SEMによる)	<0.1 μm	<0.1 μm	<0.1 μm	<0.1 μm	<0.1 μm
透過性	192 Lmh/bar	233 Lmh/bar	252 Lmh/bar	373 Lmh/bar	583 Lmh/bar
バブル点	400~450 kPa	400~450 kPa	400~450 kPa	400~450 kPa	400~450 kPa
破壊伸張度	179%	123%	169%	122%	120%
水に対する 濡れ性	あり	あり	あり	あり	あり

【0075】

次の実施例はヒドロキシルラジカルの架橋能を示す。

【0076】

PVP-K90(10重量%)及びPVP-K120(9.3重量%)のサンプルをそれぞれ、NaHSO₄でpH2に調整したRO水に溶解させた。FeCl₂(0.04重量%)を加え、この溶液を十分混合した。次に、この混合物にH₂O₂(0.32重量%)を加えたところ、加えた時点で、直ちにゲルが形成された。この実験を、FeCl₂をFeSO₄·7H₂Oに置き換えて、2.5~20重量%の範囲のPVP-K120溶液を用いて繰り返した。各場合、2.5重量%溶液を除き、不溶性のゲルが形成された。不溶性ゲルを形成するには、溶液中に単一の成分としては、この濃度では低すぎると考えられる。しかし、この溶液は目に見えて粘度が高まり、ある程度の架橋が起こっていることが示唆される。

【0077】

本発明に基づいて製造された膜は、向上した多孔度と透過性を有し、膜の水濾過力が高まっている。しかしながら、本発明の膜は同等の孔径、濾過過程での非改良膜の良好なpH(酸及び塩基)耐性及び酸化(塩素)耐性を保持する。

【0078】

本発明は、孔径又は機械的強度を犠牲にすることなく、改良された透過性と多孔度をも

10

20

30

40

50

たらす。

【0079】

本発明を具体的な態様を参照して説明したが、当業者であれば、本明細書に記載の発明の概念は、開示されている特定の態様だけに限定されないことが理解されるであろう。

【手続補正書】

【提出日】平成18年10月3日(2006.10.3)

【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】

i) 架橋性成分を含むポリマー精密濾過膜又は限外濾過膜を準備する工程；及び、
i i) 過酸化水素を用いて、遷移金属触媒の水溶液から調製したヒドロキシルラジカルを使用して、該ポリマー精密濾過膜又は限外濾過膜を処理して、該架橋性成分を架橋させる工程

を含む、親水性ポリマー精密濾過膜又は限外濾過膜の製造方法。

【請求項2】

遷移金属触媒は、鉄、モリブデン、クロム及びコバルトから選択される請求項1に記載の方法。

【請求項3】

遷移金属触媒は、鉄である請求項2に記載の方法。

【請求項4】

遷移金属触媒は、鉄(II)と鉄(III)の混合物である請求項3に記載の方法。

【請求項5】

架橋性成分は親水性架橋性成分である請求項1に記載の方法。

【請求項6】

架橋性成分を、ビニルピロリドン、酢酸ビニル、ビニルアルコール、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、アクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル及び無水マレイン酸のモノマー、オリゴマー、ポリマー及びそれらの1又はそれ以上のコポリマーから成る群から選択する請求項1～5のいずれかに記載の方法。

【請求項7】

架橋性成分は、ポリ(ビニルピロリドン)、ポリ(酢酸ビニル)、又はビニルピロリドンと酢酸ビニルのコポリマーから選択される請求項1～6のいずれかに記載の方法。

【請求項8】

多孔質ポリマー精密濾過膜又は限外濾過膜としてキャスティング前のポリマードープに、架橋性成分を加えた後、多孔質ポリマー精密濾過膜又は限外濾過膜を架橋剤で処理して、該架橋性成分を架橋する請求項1～7のいずれかに記載の方法。

【請求項9】

多孔質ポリマー精密濾過膜又は限外濾過膜を、膜形成中に、架橋性成分を含有するクエンチ、流体形成ルーメン又はコーティングで処理した後、架橋剤で処理して該架橋性成分を架橋する請求項1～8のいずれかに記載の方法。

【請求項10】

架橋性成分は、膜の親水性／疎水性バランスを最小限で弱めるだけの量で加えられる請求項1～9のいずれかに記載の方法。

【請求項11】

ポリマー精密濾過膜又は限外濾過膜は、疎水性成分を含む請求項1～10のいずれかに

記載の方法。

【請求項 1 2】

ポリマー精密濾過膜又は限外濾過膜は、非架橋性成分を含む請求項 1 ~ 1 1 のいずれかに記載の方法。

【請求項 1 3】

疎水性及び / 又は非架橋性成分は、酸化耐性材料のポリマー又はコポリマーである請求項 1 1 又は 1 2 に記載の方法。

【請求項 1 4】

疎水性及び / 又は非架橋性成分は、塩基の攻撃に耐性のポリマー又はコポリマーである請求項 1 1 ~ 1 3 のいずれかに記載の方法。

【請求項 1 5】

疎水性及び / 又は非架橋性成分は、クロロトリフルオロエチレン、フッ化ビニル、塩化ビニル；フッ化ビニリデン / 塩化ビニリデン；ヘキサフルオロプロピレン、エチレン - クロロトリフルオロエチレン、テトラフルオロエチレンの 1 又はそれ以上を含む請求項 1 1 ~ 1 4 のいずれかに記載の方法。

【請求項 1 6】

疎水性及び / 又は非架橋性成分は、P V d F である請求項 1 5 に記載の方法。

【請求項 1 7】

p H 2 ~ 9 の範囲で、過酸化水素を用いて、遷移金属触媒の水溶液から調製したヒドロキシルラジカルの溶液を使用して、親水性ポリマー精密濾過膜又は限外濾過膜を処理することを含む請求項 1 ~ 1 6 のいずれかに記載の方法。

【請求項 1 8】

p H を硫酸水素 (H S O 4 -) によって制御する請求項 1 7 に記載の方法。

【請求項 1 9】

p H を硫酸水素ナトリウム (N a H S O 4) によって制御する請求項 1 8 に記載の方法。

【請求項 2 0】

ヒドロキシルラジカルは、塩化第二鉄 / 過酸化水素 / 硫酸水素ナトリウムの水溶液によって生成する請求項 1 ~ 1 9 のいずれかに記載の方法。

【請求項 2 1】

p H を水酸化物と硫酸の組合せによって制御する請求項 1 7 に記載の方法。

【請求項 2 2】

p H を硫酸水素と硫酸の組合せによって制御する請求項 1 7 に記載の方法。

【請求項 2 3】

p H をクエン酸によって制御する請求項 1 7 に記載の方法。

【請求項 2 4】

U V 照射を更に含む請求項 1 ~ 2 3 のいずれかに記載の方法。

【請求項 2 5】

架橋性化合物をポリマーマトリックスに架橋させるために、浸漬、濾過又は再循環の 1 又はそれ以上を行う請求項 1 ~ 2 4 のいずれかに記載の方法。

【請求項 2 6】

架橋後、存在する場合、未結合の過剰なコポリマーを、多孔質ポリマー精密濾過膜又は限外濾過膜から浸出する工程を更に含む請求項 1 ~ 2 5 のいずれかに記載の方法。

【請求項 2 7】

存在する場合、未結合過剰コポリマーを、水又は他の好適ないずれかの溶媒で、所定の時間又は浸出物が所定のレベルになるまで浸出する請求項 2 6 に記載の方法。

【請求項 2 8】

i) 架橋性成分を含むポリマー精密濾過膜又は限外濾過膜を準備すること；
i i) 該ポリマー精密濾過膜又は限外濾過膜をヒドロキシルラジカルで処理して、該架橋性成分を架橋すること；及び

i i i) 存在する場合、未結合架橋成分又は未結合架橋性成分を浸出することを含む、ポリマー精密濾過膜又は限外濾過膜を官能化する方法。

【請求項 29】

架橋性成分を含むポリマー精密濾過膜又は限外濾過膜は、架橋性成分を含んで成るポリマーードープから作製される請求項 28 に記載の方法。

【請求項 30】

架橋性成分を含むポリマー精密濾過膜又は限外濾過膜は、キャストポリマー精密濾過膜又は限外濾過膜を架橋性成分で処理することで作製される請求項 28 に記載の方法。

【請求項 31】

i) 架橋性成分を含むポリマー精密濾過膜又は限外濾過膜を準備すること；
i i) 該ポリマー精密濾過膜又は限外濾過膜をヒドロキシルラジカルで処理して、該架橋性成分を架橋すること；及び

i i i) 存在する場合、未結合架橋成分又は未結合架橋性成分を浸出することを含む、ポリマー精密濾過膜又は限外濾過膜の透過性を高める方法。

【請求項 32】

架橋性成分を含むポリマー精密濾過膜又は限外濾過膜は、架橋性成分を含んで成るポリマーードープから作製する請求項 31 に記載の方法。

【請求項 33】

架橋性成分を含むポリマー精密濾過膜又は限外濾過膜は、キャストポリマー精密濾過膜又は限外濾過膜を架橋性成分で処理することで作製する請求項 32 に記載の方法。

【請求項 34】

架橋親水性ポリマー又はコポリマーを含む、請求項 1 ~ 33 のいずれかに記載の方法によって製造された多孔質ポリマー精密濾過膜又は限外濾過膜。

【請求項 35】

架橋親水性ポリマー又はコポリマーは、多孔質精密濾過膜又は限外濾過膜のマトリックスに組み込まれ、非架橋及び／又は疎水性成分も含む請求項 34 に記載の多孔質ポリマー精密濾過膜又は限外濾過膜。

【請求項 36】

大孔径面と小孔径面を有し、膜の断面に沿って走る孔径勾配を有する非対称膜である請求項 34 又は 35 に記載の多孔質ポリマー精密濾過膜又は限外濾過膜。

【請求項 37】

平坦なシートの形態である請求項 34 ~ 36 のいずれかに記載の多孔質ポリマー精密濾過膜又は限外濾過膜。

【請求項 38】

中空纖維膜の形態である請求項 34 ~ 36 のいずれかに記載の多孔質ポリマー精密濾過膜又は限外濾過膜。

【請求項 39】

水及び廃水の精密濾過及び限外濾過に用いられる請求項 34 ~ 38 のいずれかに記載の多孔質ポリマー精密濾過膜又は限外濾過膜。

【請求項 40】

親和性膜として用いられる請求項 34 ~ 38 のいずれかに記載の多孔質ポリマー精密濾過膜又は限外濾過膜。

【請求項 41】

タンパク質吸着材として用いられる請求項 34 ~ 38 のいずれかに記載の多孔質ポリマー精密濾過膜又は限外濾過膜。

【請求項 42】

生体適合性官能化膜を必要とする方法で用いられる請求項 34 ~ 38 のいずれかに記載の多孔質ポリマー精密濾過膜又は限外濾過膜。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/AU2005/001820

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
Int. Cl.		
B01D 71/34 (2006.01) B01D 71/82 (2006.01)		
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)		
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) Derwent DWPI: IPC B01D 71/- and keywords CROSSLINK, HYDROPHIL, PVDF		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2004/0195172 A1(YEH et al) 7 October 2004 See whole document	1-5,9-17,27, 36,37,39-41
P,X	WO 2005/002712 A1 (U.S. FILTER WASTEWATER GROUP, INC.) 13 January 2005 See whole document	1-6,8-16,28, 29,36-41,44
X	EP 419396 A1 (DOW DANMARK A/S) 27 March 1991 See whole document	1-7,9-16,28, 29,32,36,37, 39-41
X	Derwent Abstract Accession No. 93-208365/26, Class A88 J01 A14, JP 05131124 A (NITTO DENKO CORP) 28 May 1993 See whole document.	1-5,9-15,36, 37,39-41
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C		<input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search 07 February 2006	Date of mailing of the international search report 10 FEB 2006	
Name and mailing address of the ISA/AU AUSTRALIAN PATENT OFFICE PO BOX 200, WODEN ACT 2606, AUSTRALIA E-mail address: pct@ipaustralia.gov.au Facsimile No. (02) 6283 3929	Authorized officer MATTHEW FRANCIS Telephone No : (02) 6283 2424	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No. PCT/AU2005/001820
--

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5354587 A (ABAYASEKARA) 11 October 1994 See whole document	1-6,9-15,36, 37,39-41
X	GB 2390042 A (SAEHAN INDUSTRIES INCORPORATION) 31 December 2003 See whole document	1,2,9-14,36, 37,39-41
X	US 6113794 A (KUMAR et al) 5 September 2000 See whole document	1,2,9-14,28, 29,32,36,37, 39-41
X	WO 2000/043115 A1 (EBARA CORPORATION) 27 July 2000 See whole document	1-6,8,36,39- 41
X	WO 2002/038256 A1 (USF FILTRATION AND SEPARATIONS GROUP INC.) 16 May 2002 See whole document	1-6,8,10-16, 36,37,39-41
X	EP 261734 A1 (X-FLOW B.V.) 30 March 1988 See whole document	1-8,10-16,36, 37,39-41
X	Derwent Abstract Accession No. 2003-136636/13, Class A97 F01 J01, KR 2002031017 A (KOLON IND INC) 22 July 2002 See whole document	1-8,10-14,17, 19,36,37,39- 41
X	Derwent Abstract Accession No. 93-220625/28, Class P34, EP 550798 A1 (KAWASUMI LAB INC) 14 July 1993 See whole document	1-8,10-14,17, 36,37,39-41
X	Derwent Abstract Accession No. 2004-595733/58, Class A88 D15, FR 2850297 A1 (AQUASOURCE SA) 30 July 2004 See whole document	1-14,36,37, 39-41
X	Derwent Abstract Accession No. 91-274759/38, Class A88 J01 A14 A26, DE 4007383 A, (SEITZ-FILTER-W SEIT) 12 September 1991 See whole document	1-8,10-14,36, 37,39-41

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/AU2005/001820

This Annex lists the known "A" publication level patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The Australian Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent Document Cited in Search Report				Patent Family Member			
US	2004195172	AU	2004232679	EP	1608458	WO	2004094049
WO	2005002712						
EP	0419396	BR	9004424	CA	2024575	JP	3114518
		NZ	235165				
JP	5131124						
US	5354587	AU	65487/94	CN	1135188	EP	0729379
		WO	9513858				
GB	2390042	DE	10228148	FR	2843045	JP	2004025102
US	6113794	CA	2297594				
WO	0043115	AU	16898/00	US	6793820		
WO	0238256	AU	14802/02	CA	2428457	CN	1633329
		EP	1349644	US	6884350	US	2004035782
			US	2005029185	US	2005032982	
EP	0261734	NL	8602402	US	4798847		
KR	2002031017						
EP	0550798						
FR	2850297	AU	2004217583	CA	2514468	EP	1587608
		WO	2004078327				
DE	4007383						

Due to data integration issues this family listing may not include 10 digit Australian applications filed since May 2001.

END OF ANNEX

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 J 20/26 (2006.01)	C 0 2 F 1/44	K
B 0 1 D 71/32 (2006.01)	B 0 1 J 20/26	G
B 0 1 D 71/34 (2006.01)	B 0 1 D 71/32	
B 0 1 D 71/30 (2006.01)	B 0 1 D 71/34	
B 0 1 D 71/36 (2006.01)	B 0 1 D 71/30	
B 0 1 D 71/44 (2006.01)	B 0 1 D 71/36	
B 0 1 D 71/38 (2006.01)	B 0 1 D 71/44	
B 0 1 D 71/52 (2006.01)	B 0 1 D 71/38	
B 0 1 D 71/40 (2006.01)	B 0 1 D 71/52	
B 0 1 J 23/70 (2006.01)	B 0 1 D 71/40	
C 0 8 F 8/00 (2006.01)	B 0 1 J 23/70	Z
	C 0 8 F 8/00	

(81) 指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LS,MW,MZ,NA,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,NL,PL,PT,RO,SE,SI,SK,TR),OA(BF, BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CN,CO, CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KM,KN,KP,KR,KZ,LC,LK,L R,LS,LT,LU,LY,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PG,PH,PL,PT,RO,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,SY ,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(72) 発明者 ダニエル・ムレッテ

オーストラリア 2 1 4 6 ニュー・サウス・ウェールズ州トゥーンギャビー、ラモネリー・ストリート 89 番

F ターム(参考) 4D006 GA06 GA07 MA01 MA03 MA25 MB09 MB14 MB16 MB19 MC26
MC27 MC28 MC29X MC30 MC32 MC33 MC35 MC36 MC37 MC40X
MC45 MC85 MC86 NA42 NA44 NA60 NA61 PA01 PB02 PB08
4G066 AC11B AC12B AC15B AC16B AC17B AE05B BA03 BA16 BA35 CA54
DA07 FA07
4G169 AA02 BA36A BC29A BC58A BC59A BC66A BC67A CB81
4J100 AG04P AQ08P CA31 HA53 HB16 HB34 JA15