

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2017年10月5日(05.10.2017)



(10) 国際公開番号
WO 2017/170210 A1

- (51) 国際特許分類:
B01D 69/12 (2006.01) B01D 71/34 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/011971
- (22) 国際出願日: 2017年3月24日(24.03.2017)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2016-072996 2016年3月31日(31.03.2016) JP
特願 2017-002893 2017年1月11日(11.01.2017) JP
- (71) 出願人: 東ソー株式会社(TOSOH CORPORATION)
[JP/JP]; 〒7468501 山口県周南市開成町4560
番地 Yamaguchi (JP).
- (72) 発明者: 井上洋(INOUE Hiroshi); 〒5108540 三重県
四日市市霞1丁目8番地 東ソー株式会社 四
日市事業所内 Mie (JP). 東郷英一(TOUGOU Eiichi);
〒5108540 三重県四日市市霞1丁目8番地 東
ソー株式会社 四日市事業所内 Mie (JP). 鈴木菜
由加(SUZUKI Mayuka); 〒5108540 三重県四日市市
霞1丁目8番地 東ソー株式会社 四日市事業
所内 Mie (JP). 常藤透朗(TSUNETOH Yukio); 〒
5108540 三重県四日市市霞1丁目8番地 東
ソー株式会社 四日市事業所内 Mie (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): 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, GT, HN, HR, HU, ID, IL,
IN, IR, IS, 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, TZ,
UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保
護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW,
MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユー
ラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨー
ロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,
ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC,
MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR),
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: SURFACE-MODIFIED POROUS FILM AND PRODUCTION METHOD FOR SAME

(54) 発明の名称: 表面修飾多孔質膜及びその製造方法

(57) Abstract: The present invention relates to a surface-modified porous film, and is able to modify the surface of a porous film by simple methods using coating and UV irradiation, so as to impart functionality thereto. Enhanced functionality and durability can be imparted to a surface-modified porous film by: selecting a functional component containing an electrically neutral (having no apparent charge) hydrophilic group for a functional polymer layer; introducing a component that has a nitrene precursor functional group in a specific proportion; and causing the functional polymer layer to be formed in a thickness of 5-100 nm on the surface of the porous film.

(57) 要約: 本発明は、表面修飾多孔質膜に関するものであり、多孔質膜の表面をコーティングとUV照射といった簡便な方法で修飾し、機能を付与することができる。機能性ポリマー層に電的に中性(見かけ上電荷を持たない)の親水性基を含む機能性成分を選定すること、特定の割合でニトレン前駆体官能基を有する成分を導入すること、および機能性ポリマー層を多孔質膜表面に5~100nmの厚みで形成させることで、表面修飾多孔質膜に高機能と耐久性を付与できる。



WO 2017/170210 A1

明 細 書

発明の名称：表面修飾多孔質膜及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、表面修飾多孔質膜およびその製造方法に関する。本発明を用いることで、水処理分野や食品・医薬品の分離精製分野で用いられる精密ろ過膜や限外ろ過膜、電池用セパレータ等の多孔質膜の表面を簡便に修飾し、機能を付与することができる。

背景技術

[0002] 多孔質膜表面の修飾方法としては、膜表面に機能性ポリマーをコーティングする方法、膜素材に機能性ポリマーをブレンドした後多孔質膜に製膜する方法、プラズマやコロナで処理する方法、膜表面に重合開始基を導入しグラフト重合する方法等が提案されている。機能性ポリマーをコーティングする方法は簡便であり幅広く用いられているが、コーティングした機能性ポリマーが多孔質膜から剥離しやすく、長期間安定して機能を維持することが難しかった。膜素材に機能性ポリマーをブレンドした後、多孔質膜に製膜する方法は特別な設備が不要で簡便な方法ではあるが、膜表面を機能性ポリマーで十分被覆するためには機能性ポリマー添加量をかなり多くしなければならず、膜の機械的特性の低下や耐薬品性の低下を招きやすく、更に機能性ポリマーの大量添加によるコストアップも問題となる。一方、プラズマ処理やコロナ処理による方法は大掛かりな装置が必要であり、処理の過程で基材を損傷しやすいといった欠点があった。表面に重合開始基を導入しグラフト重合する方法は長期安定性に優れ、基材の損傷もないことから優れた修飾方法であるが、基材の種類ごとに重合開始基導入方法が異なり、複雑な導入反応を必要とする点が欠点であった。

[0003] 上記従来の修飾方法の欠点を改善する方法として、ニトレンの挿入反応を利用した機能性ポリマーの基材表面への導入方法が特許文献1、2に記載されている。この方法は機能性ポリマーのコーティングとUV照射といった簡

便な方法で機能性ポリマーを共有結合を介して基材表面に導入できる点で優れた方法である。しかし、前記ニトレンの挿入反応が、基材界面での基材との反応のみならず、機能性ポリマーの内部架橋にも消費されてしまうためか、導入・固定化された機能性ポリマーが多いにもかかわらず機能が発現しないということがあった。また、他の表面修飾方法と比較して耐久性や機能面で劣るといった欠点を有していた。

先行技術文献

特許文献

- [0004] 特許文献1：日本国特表平3-505979号公報
特許文献2：日本国特開2010-59346号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0005] 本発明は、多孔質膜の表面に簡便に機能性ポリマー層を導入して機能を付与するとともに、耐久性にも優れた表面修飾多孔質膜を製造し提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

- [0006] 上記目的を達成するため、本発明者らが鋭意検討を行った結果、機能性ポリマー層に電氣的に中性（見かけ上電荷を持たない）の親水性基を含む機能性成分を選定すること、特定の割合でニトレン前駆体官能基を有する成分を導入すること、および機能性ポリマー層を多孔質膜表面に5～100nmの厚みで形成させることで、表面修飾多孔質膜に高機能と耐久性を付与できることを見出し、本発明を完成させるに至った。
- [0007] 即ち本発明は、以下の〔1〕～〔7〕に存する。

〔1〕多孔質膜と、多孔質膜表面に共有結合を介して形成された機能性ポリマー層とからなり、前記機能性ポリマー層が親水性基を含む機能性成分及び多孔質膜とニトレンの反応によって生じた架橋成分を含む表面修飾多孔質膜であって、前記機能性ポリマー層が5～30モル%の架橋成分を含み、前記

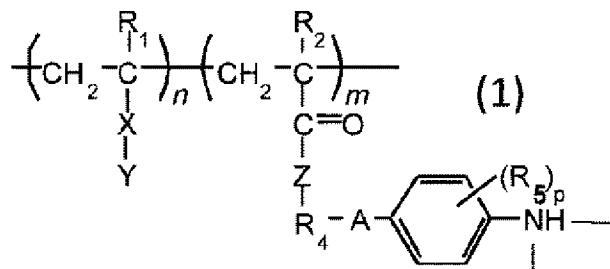
機能性ポリマー層の厚みが5～100nmであることを特徴とする表面修飾多孔質膜。

[2] 前記機能性ポリマー層に導入される機能性成分が、アルコキシアルキル基、モノアルコキシポリオキシエチレン基、ポリオキシエチレン基又はベタイン性基から選ばれた官能基と、ビニル基とを有するモノマーの重合体であることを特徴とする、[1]に記載の表面修飾多孔質膜。

[3] 前記機能性ポリマー層に導入される光照射前の架橋成分が、ニトレン前駆体官能基とビニル基とを有するモノマーの重合体であることを特徴とする、[1]又は[2]に記載の表面修飾多孔質膜。

[4] 前記機能性ポリマー層に導入される成分が、一般式(1)で示される構造を有する重合体であることを特徴とする、[1]～[3]のいずれかに記載の表面修飾多孔質膜。

[0008] [化1]



(式中、m及びnは互いに独立して1以上の整数を表し、Xは置換基を有しても良いフェニレン基、又はエステル結合若しくはアミド結合で示される基を表し、Yはベタイン性基、アルコキシアルキル基、アルコキシポリオキシエチレン基、ヒドロキシポリオキシエチレン基から選ばれた親水性基を表し、Zは-O-又は-N(R₃)-で示される基を表し、Aは-O-又は-CH₂-で示される基を表し、R₁、R₂及びR₃は互いに独立して水素原子又はC₁～C₆の炭化水素基を表し、R₄はC₃～C₆の2価の炭化水素基を表し、R₅はフッ素原子を表し、pは0～4の整数を表す。)

[0009] [5] 膜分離活性汚泥法に用いられることを特徴とする、[1]～[4]の

いずれかに記載の表面修飾多孔質膜。

[6] [1] ~ [5] のいずれかに記載の表面修飾多孔質膜からなる水処理分離膜。

[7] 機能性成分と5~30モル%のニトレン前駆体官能基を有する成分からなる機能性ポリマーを多孔質膜表面に存在させ、光照射により多孔質膜表面に共有結合を介して機能性ポリマー層を形成することを特徴とする、[1] ~ [5] のいずれかに表面修飾多孔質膜の製造方法。

[0010] 以下、本発明を実施するための形態について詳細に説明する。

本発明の表面修飾多孔質膜は、多孔質膜と、膜表面に形成された機能性ポリマー層とからなる。

[0011] 本発明で用いられる多孔質膜の材質は特に制限されないが、機能性ポリマーへのUV照射で生じるニトレンと反応する部位を有している必要がある。ニトレンと反応する部位とは炭素-水素結合や窒素-水素結合を指し、アルミニウム、鉄、ステンレス、チタン、金、白金、銀、銅等の金属やシリカ、アルミナ、ジルコニア、チタニア、窒化珪素、シリコン、ガラス、炭素繊維等の無機材料からなる多孔質膜の場合は、アルキルメルカプタンやシランカップリング剤などを用いて膜表面に反応部位を導入する必要がある。一方、有機ポリマーで作成された多孔質膜の場合はそのような必要はなく、そのまま用いることができる。有機ポリマーの若干の例としては、ポリエチレン、塩素化ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、塩素化ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリスチレン、ポリアクリロニトリル、スチレン-アクリロニトリル共重合体、ABS、ポリメタクリル酸メチル、酢酸セルロース、セルロース、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリフェニレンスルフィド、ポリフェニレンエーテル、ポリエーテルエーテルケトン、ポリカーボネート、ポリアセタール、ポリエステル、ポリアミド、ポリイミド、ポリウレタン、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、不飽和ポリエステル等が挙げられる。

[0012] 多孔質膜の形状としては平膜状多孔質膜や中空糸状多孔質膜が挙げられ、

特に、精密ろ過膜や限外ろ過膜として用いられている多孔質膜が本発明において好ましく用いられる。ここで言う精密ろ過膜とは、 $0.05 \sim 10 \mu\text{m}$ 程度の孔径を有する多孔質膜であり、材質としてはポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、塩素化ポリ塩化ビニル、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリアクリロニトリル、ポリカーボネート、ポリスルホン、酢酸セルロース等の有機ポリマーやアルミナ等のセラミックスが用いられている。一方、限外ろ過膜とは $2 \sim 50 \text{nm}$ 程度の孔径を有する多孔質膜であり、材質としてはポリエチレン、ポリアクリロニトリル、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニル-ポリアクリロニトリル共重合体、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリフッ化ビニリデン、芳香族ポリアミド、ポリイミド、酢酸セルロース等の有機ポリマーやアルミナ等のセラミックスが用いられている。

[0013] 精密ろ過膜が多くの場合、均一多孔構造を有しているのに対し、限外ろ過膜の多孔構造は、表面の緻密層と内部の支持層で多孔構造が異なる非対称膜構造を有している。更に、二種類以上の材質を複合化した複合膜を用いても良い。複合膜としては、分離機能層である多孔質層とそれを補強するための基材とが複合化された膜が好適に用いられる。ここで言う補強に用いられる基材としては、ポリエステル繊維、ナイロン繊維、ポリウレタン繊維、アクリル繊維、レーヨン繊維、綿、絹などの有機繊維及びそれらの織物、編物、不織布等や、ガラス繊維、金属繊維などの無機繊維及びそれらの織物、編物等が挙げられる。複合膜の若干の例としては、ポリエーテルスルホン製多孔質膜にポリエステル不織布を組み合わせた平膜状限外ろ過膜やポリフッ化ビニリデン製多孔質膜にポリエステル不織布を組み合わせた平膜状精密ろ過膜、ポリフッ化ビニリデン製多孔質膜にポリエステル組紐を組み合わせた中空糸状精密ろ過膜等が挙げられる。

[0014] また、電池セパレータも本発明で用いられる多孔質膜として好ましく用いられる。電池セパレータとしては、電池の中で正極と負極を隔離し、かつ電解液を保持して正極と負極との間のイオン伝導性を確保する多孔質膜であり

、孔径は0.05～1 μm程度である。膜の材質としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、セルロース、芳香族ポリアミド等が挙げられ、これら素材の積層化やコーティングによる複合化も行われている。

[0015] 多孔質膜の膜厚は光が内部に届く範囲であれば特に制約はなく、1～500 μmの範囲で選択することができる。

[0016] 本発明で用いられる機能性ポリマー層とは、多孔質膜表面に共有結合を介して形成されたポリマー層であり、電氣的に中性（見かけ上電荷を持たない）の親水性基を含む機能性成分、例えばアルコキシアルキル基、モノアルコキシポリオキシエチレン基、ポリオキシエチレン基、ベタイン性基を有する機能性成分と、ニトレンの反応によって生じた架橋成分とからなる。機能性成分であるアルコキシアルキル基の具体例としては、メトキシエチル基、メトキシプロピル基、メトキシブチル基、エトキシエチル基等が挙げられる。

[0017] また、モノアルコキシポリオキシエチレン基の具体例としては、2-（2-メトキシエトキシ）エチル基、2-（2-エトキシエトキシ）エチル基、2- {2-（2-メトキシエトキシ）エトキシ} エチル基、メトキシポリオキシエチレン基、エトキシポリオキシエチレン基等が挙げられ、ポリオキシエチレン基の具体例としては、2-（2-ヒドロキシエトキシ）エチル基、2- {2-（2-ヒドロキシエトキシ）エトキシ} エチル基、ω-ヒドロキシポリオキシエチレン基等が挙げられる。

[0018] また、ベタイン性基とは、電離状態で正電荷を持つ部分と負電荷を持つ部分を同一基内の隣り合わない位置に有し、正電荷を有する原子には解離し得る水素原子が結合しておらず、全体としては電氣的に中性（電荷を持たない）である基を指す。このベタイン性基の具体例としては、スルホベタイン基、カルボベタイン基、ホスホベタイン基を例示することができる。

[0019] 本発明において「機能性成分」とは、親水性や電解質溶液に対するぬれ性の付与、タンパク質の吸着抑制、バイオフィウリングの発生防止、抗血栓性、生体親和性、帯電防止等の機能を多孔質膜に付与するための成分であり、電氣的に中性（見かけ上電荷を持たない）の親水性基を含むものである。

[0020] 本発明において「架橋成分」とは、ニトレン前駆体官能基を有する成分が光照射によってニトレンを生成し、そのニトレンが炭素－水素結合や窒素－水素結合に挿入して架橋し共有結合を形成する成分である。この架橋成分が機能性ポリマー中に5～30モル%の割合で含まれることが、本発明の効果を発現する上で重要である。架橋成分が5モル%未満であると、機能性ポリマー層の多孔質膜表面への固定化が不十分となるため好ましくなく、一方、30モル%を超えると、タンパク質の吸着抑制、バイオフィウリングの発生防止、抗血栓性等の機能の低下が生じるため好ましくない。

[0021] 本発明において「機能性ポリマー層」とは、前記「機能性成分」と「架橋成分」からなり、多孔質膜表面に共有結合を介して形成されたポリマー層を指す。機能性ポリマー層を多孔質膜表面に形成することで、機能性成分由来の各種機能を多孔質膜表面に固定化・導入することができる。

[0022] 多孔質膜表面に形成される機能性ポリマー層の厚みは、5～100nmである。ポリマー層の厚みが5nm未満であると、付与する機能の発現が十分でないため好ましくない。一方、ポリマー層の厚みが100nmを超えると、更なる高機能化が望めないだけでなく、多孔質膜の細孔が閉塞してしまう恐れが出てくるため好ましくない。なお、ポリマー層の厚みが10nm未満の場合、親水性や電解質溶液に対するぬれ性の付与、タンパク質の吸着抑制、バイオフィウリングの発生防止、抗血栓性、生体親和性、帯電防止性等の機能は発現するものの過酷な条件下で長期間使用する場合には耐久性に劣る場合もある。それに対して、厚みを10nm以上にすると耐久性が高められ、過酷な条件下で長時間用いても機能の低下は抑制できる。

[0023] 特に、膜分離活性汚泥法（以下MBRと略す）で用いられる多孔質膜は非常に汚れやすく、膜閉塞を防止するために高濃度の次亜塩素酸ナトリウム水溶液を用いて洗浄を繰り返す等の過酷な条件で使用されるが、そのような用途においても機能性ポリマー層の厚みを10～100nmとすることで、長期間機能を維持することができる。

[0024] 本発明の表面修飾多孔質膜の製造方法は、機能性ポリマーを多孔質膜表面

に存在させ、光照射により多孔質膜表面に共有結合を介して機能性ポリマー層を形成することを特徴とする。

- [0025] 機能性ポリマーを多孔質膜表面に存在させる方法としては特に限定はなく、機能性ポリマーをそのままもしくは溶媒で希釈して多孔質膜にコーティングする方法等を用いることができる。コーティング方法も特に制約はなく、多孔質膜の形状やコーティングする機能性ポリマー（溶液）の粘性に応じてディップコーティング、スピコーティング、グラビアコーティング、ロールコーティング、バーコーティング、ダイコーティング、ナイフコーティング等から選択すれば良い。機能性ポリマーを溶媒で希釈してコーティングに用いた場合は、光照射の前に乾燥等により溶媒を除去することが好ましい。
- [0026] 上記方法により機能性ポリマーを多孔質膜表面に存在させた後、光を照射する。光は用いる光反応性基がニトレンを発生できる波長の光である必要があり、光反応性基としてアジド基を用いる場合には波長が10～400 nm、好ましくは250～380 nm付近の紫外線を照射する。照射する紫外線の強度は特に限定されないが、1～1000 mW/cm²の範囲で適宜選択できる。
- [0027] 本発明で用いられる機能性ポリマーの分子量は1,000～1,000,000の範囲で選択できるが、コーティング時の粘度や溶解性、ポリマー層の機械的強度の観点から5,000～500,000の範囲が好ましい。該機能性ポリマーは機能性成分と架橋成分との共重合体であるが、それらはランダム状に配列していてもブロック状に配列していてもかまわない。また、該機能性ポリマーの水への溶解性であるが、水溶性であっても水不溶性であってもかまわない。例えば、機能性成分が水溶性で架橋成分の割合が低い場合は水溶性となるが、機能性成分が水に不溶で架橋成分の割合が高い場合は水には溶解しない。
- [0028] 本発明の機能性ポリマーを構成する機能性成分として、アルコキシアルキル基、モノアルコキシポリオキシエチレン基、ポリオキシエチレン基、スルホベタイン基、カルボベタイン基、ホスホベタイン基から選ばれた官能基と

ビニル基とを有するモノマーの重合体を用いることができる。上記ビニル基としては、メタクリルオキシ基、メタクリルアミド基、アクリルオキシ基、アクリルアミド基、スチリル基等が挙げられるが、ポリマーの機械的強度の高さや多孔質膜との親和性に優れる点でメタクリルオキシ基、アクリルオキシ基が好ましい。

[0029] 上記モノマーの具体例としては、メトキシエチルメタクリレート、メトキシエチルアクリレート、メトキシエチルメタクリルアミド、メトキシエチルアクリルアミド、2-メトキシエトキシスチレン、2-(2-メトキシエトキシ)エチルメタクリレート、2-(2-メトキシエトキシ)エチルアクリレート、2-(2-メトキシエトキシ)エチルメタクリルアミド、2-(2-メトキシエトキシ)エチルアクリルアミド、2-(2-メトキシエトキシ)エトキシスチレン、ポリエチレングリコールメチルエーテルメタクリレート、ポリエチレングリコールメチルエーテルアクリレート、ポリエチレングリコールメチルエーテルメタクリルアミド、ポリエチレングリコールメチルエーテルアクリルアミド、ポリエチレングリコールエチルエーテルメタクリレート、ポリエチレングリコールエチルエーテルアクリレート、ポリエチレングリコールエチルエーテルメタクリルアミド、ポリエチレングリコールエチルエーテルアクリルアミド、2-(2-ヒドロキシエトキシ)エチルメタクリレート、2-(2-ヒドロキシエトキシ)エチルアクリレート、2-(2-ヒドロキシエトキシ)エチルメタクリルアミド、2-(2-ヒドロキシエトキシ)エチルアクリルアミド、2-(2-ヒドロキシエトキシ)エトキシスチレン、ポリエチレングリコールモノメタクリレート、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ルアミド、ポリエチレングリコールモノアクリルアミド、N-メタクリロイル-L-ヒスチジン、2-メタクリロイルオキシエチルホスホリルコリン、2-(N-3-スルホプロピル-N, N-ジメチルアンモニウム)エチルメタクリレート、2-(N-カルボメトキシ-N, N-ジメチルアンモニウム)エチルメタクリレート等が挙げられる。

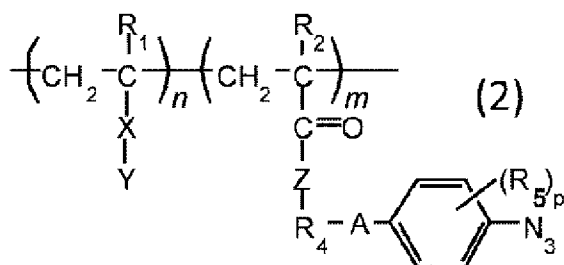
[0030] 本発明の機能性ポリマーを構成する架橋成分として、ニトレン前駆体官能基とビニル基とを有するモノマーの重合体を用いることができる。上記ニトレン前駆体官能基はアジド基であり、具体的にはフェニルアジド、テトラフルオロフェニルアジド等のアリールアジド；ベンゾイルアジドメチルベンゾイルアジド等のアシルアジド；エチルアジドホルメート、フェニルアジドホルメート等のアジドホルメート；ベンゼンスルホニルアジド等のスルホニルアジドが挙げられるが、好ましくはアリールアジドが用いられる。上記ビニル基としては、メタクリルオキシ基、メタクリルアミド基、アクリルオキシ基、アクリルアミド基、スチリル基等が挙げられるが、機能性成分がメタクリルオキシ基、アクリルオキシ基を有するモノマーの重合体の場合、共重合性を高める点でメタクリルオキシ基、アクリルオキシ基であることが好ましい。

[0031] 上記モノマーの具体例としては、メタクリロイルオキシプロピルオキシ4-フェニルアジド、アクリロイルオキシプロピルオキシ4-フェニルアジド、メタクリルアミドプロピルオキシ4-フェニルアジド、アクリルアミドプロピルオキシ4-フェニルアジド、メタクリロイルオキシエチルオキシ4-フェニルアジド、アクリロイルオキシエチルオキシ4-フェニルアジド、メタクリルアミドエチルオキシ4-フェニルアジド、アクリルアミドエチルオキシ4-フェニルアジド、メタクリロイルオキシエチルオキシカルボキシ4-フェニルアジド、アクリロイルオキシエチルオキシカルボキシ4-フェニルアジド、メタクリルアミドエチルオキシカルボキシ4-フェニルアジド、アクリルアミドエチルオキシカルボキシ4-フェニルアジド、メタクリロイルオキシエチル4-フェニルアジド、アクリロイルオキシエチル4-フェニルアジド、メタクリルアミドエチル4-フェニルアジド、アクリルアミドエチル4-フェニルアジド、メタクリロイルオキシプロピル4-フェニルアジド、アクリロイルオキシプロピル4-フェニルアジド、メタクリルアミドプロピル4-フェニルアジド、アクリルアミドプロピル4-フェニルアジド、メタクリロイルオキシブチル4-フェニルアジド、アクリロイルオキシブチ

ル4-フェニルアジド、メタクリルアミドブチル4-フェニルアジド、アクリルアミドブチル4-フェニルアジド、メタクリロイルオキシエチルオキシカルボキシ2, 3, 5, 6-テトラフルオロ-4-フェニルアジド、アクリロイルオキシエチルオキシカルボキシ2, 3, 5, 6-テトラフルオロ-4-フェニルアジド、メタクリルアミドエチルオキシカルボキシ2, 3, 5, 6-テトラフルオロ-4-フェニルアジド、アクリルアミドエチルオキシカルボキシ2, 3, 5, 6-テトラフルオロ-4-フェニルアジド、メタクリロイルオキシプロピルオキシ2, 3, 5, 6-テトラフルオロ-4-フェニルアジド、アクリロイルオキシプロピルオキシ2, 3, 5, 6-テトラフルオロ-4-フェニルアジド、メタクリルアミドプロピルオキシ2, 3, 5, 6-テトラフルオロ-4-フェニルアジド、アクリルアミドプロピルオキシ2, 3, 5, 6-テトラフルオロ-4-フェニルアジド、メタクリルアミド4-フェニルアジド、アクリルアミド4-フェニルアジド、メタクリルアミド2, 3, 5, 6-テトラフルオロ-4-フェニルアジド、アクリルアミド2, 3, 5, 6-テトラフルオロ-4-フェニルアジド等が挙げられる。

[0032] 本発明で用いられる機能性ポリマーは、上記例示のモノマーのコポリマーであるが、好ましくは一般式(2)で示される構造を有するポリマーである。

[0033] [化2]



[0034] (式中、m及びnは互いに独立して1以上の整数を表し、Xは置換基を有しても良いフェニレン基、又はエステル結合若しくはアミド結合で示される基を表し、Yはベタイン性基、アルコキシアルキル基、アルコキシポリオキシエチレン基、ヒドロキシポリオキシエチレン基から選ばれた親水性基を表し

、Zは—O—又は—N(R₃)—で示される基を表し、Aは—O—又は—CH₂—で示される基を表し、R₁、R₂及びR₃は互いに独立して水素原子又はC₁～C₆の炭化水素基を表し、R₄はC₃～C₆の2価の炭化水素基を表し、R₅はフッ素原子を表し、pは0～4の整数を表す。)

Xで表される置換基を有しても良いフェニレン基の置換基として、特に限定されないが、アルキル基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基等）、アルコキシ基（例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基等）、ハロゲン原子（例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子）、カルボキシ基、アミノ基、ヒドロキシ基等が例示される。Xとしては、エステル結合が好ましい。

[0035] Yで示される親水性基としては、ベタイン性基、アルコキシアルキル基、アルコキシポリオキシエチレン基、ヒドロキシポリオキシエチレン基を挙げることができる。なお、本発明において「ベタイン性」とは、電離状態で正電荷を持つ部分と負電荷を持つ部分を同一基内の隣り合わない位置に有し、正電荷を有する原子には解離し得る水素原子が結合しておらず、全体としては中性である（電荷を持たない）ことをいうものとする。ベタイン性基としては特に限定されないが、カルボベタイン性基、スルホベタイン性基、ホスホベタイン性基、アミドベタイン性基等が例示される。アルコキシアルキル基としては特に限定されないが、2-メトキシエチル基、3-メトキシプロピル基、4-メトキシブチル基が例示される。アルコキシポリオキシエチレン基としては特に限定されないが、例えば、メトキシポリオキシエチレン基、エトキシポリオキシエチレン基、ノルマルプロポキシポリオキシエチレン基、イソプロポキシポリオキシエチレン基が挙げられ、親水性の点でメトキシポリオキシエチレン基が好ましい。

[0036] R₁、R₂及びR₃で表されるC₁～C₆の炭化水素基としては特に限定されないが、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、シクロプロピル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、シ

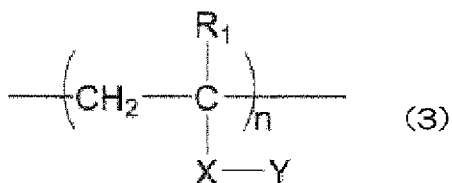
クロブチル基、ペンチル基、ネオペンチル基、イソペンチル基、1-メチルブチル基、1-エチルプロピル基、シクロブチルメチル基、シクロペンチル基、ヘキシル基、1-メチルペンチル基、4-メチルペンチル基、1-エチルブチル基、2-エチルブチル基、シクロヘキシル基、フェニル基が例示される。

[0037] R_4 で表される $C_3 \sim C_6$ の2価の炭化水素基としては特に限定されないが、 $-(CH_2)_3-$ 、 $-(CH_2)_4-$ 、 $-(CH_2)_5-$ 、 $-(CH_2)_6-$ 、フェニレン基等が例示される。 R_4 で示される2価の炭化水素基の炭素数が2以下であると、光反応性ポリマーのガラス転移温度が上昇し側鎖の分子運動性が低下するためか、アジド基から生成するニトレンが基材との反応より光反応性ポリマー間の架橋反応に消費され、基材表面への光反応性ポリマー固定化率が低下してしまうため好ましくない。一方、 R_4 で示される2価の炭化水素基の炭素数が6を越えると、光反応性ポリマー中のアジド基濃度が低下し、架橋点が減少して基材表面への光反応性ポリマー固定化率が低下してしまうため好ましくない。

[0038] 上記一般式(2)で示される構造を有する機能性ポリマーにおいて、 m 及び n は互いに独立して1以上の整数を表す。ここで、 $m/(m+n)$ の値は、0.02~0.7であることが好ましく、より好ましくは、0.05~0.5である。この範囲であれば、基材への接着性とタンパク質の吸着抑制効果の両立という点で優れる。

[0039] 一般式(1)中に含まれる、下記一般式(3)

[0040] [化3]

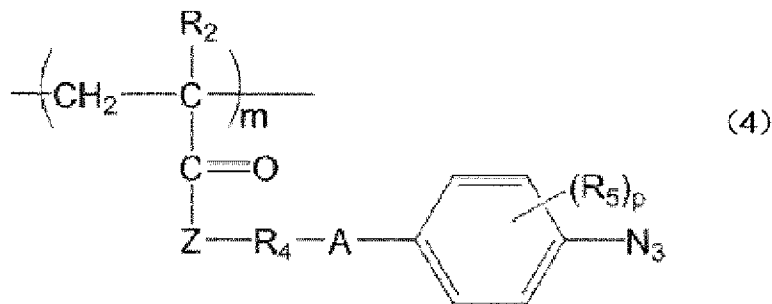


[0041] (式中、 R_1 、 X 、 Y 及び n は前記と同じ意味を表す。)で表される構造単位としては、特に限定されないが、ポリエチレングリコールメチルエーテルメ

タクリレート、ポリエチレングリコールメタクリレート、ポリエチレングリコールメチルエーテルアクリレート、ポリエチレングリコールアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-メタクリロイルオキシエチルホスホリルコリン、2-アクリロイルオキシエチルホスホリルコリン、[2-(メタクリロイルオキシ)エチル]ジメチルー(3-スルホプロピル)アンモニウムヒドロキシド、N-メタクリロイルオキシエチルーN,N-ジメチルアンモニウム- α -N-メチルカルボキシベタイン等のモノマーに由来する構造単位が例示され、タンパク質吸着抑制効果の点から、ポリエチレングリコールメチルエーテルメタクリレートや2-メタクリロイルオキシエチルホスホリルコリン、[2-(メタクリロイルオキシ)エチル]ジメチルー(3-スルホプロピル)アンモニウムヒドロキシド、N-メタクリロイルオキシエチルーN,N-ジメチルアンモニウム- α -N-メチルカルボキシベタインに由来する構造単位が好ましい。

[0042] 一般式(1)中に含まれる、下記一般式(4)

[0043] [化4]



[0044] (式中、 R_2 、 R_4 、 R_5 、A、Z、 m 及び p は前記と同じ意味を表す。)で表される構造単位としては、特に限定されないが、3-(4-アジドフェノキシ)プロピルメタクリレート、4-(4-アジドフェノキシ)ブチルメタクリレート、5-(4-アジドフェノキシ)ペンチルメタクリレート、6-(4-アジドフェノキシ)ヘキシルメタクリレート、3-(4-アジド-2,3,5,6-テトラフルオロフェノキシ)プロピルメタクリレート、4-(4-アジドフェニル)ブチルメタクリレート、4-(4-アジド-2,3,

5, 6-テトラフルオロフェニル) ブチルメタクリレート、3-(4-アジドフェノキシ) プロピルアクリレート、4-(4-アジドフェニル) ブチルアクリレート、3-(4-アジドフェノキシ) プロピルメタクリルアミド、3-(4-アジド-2, 3, 5, 6-テトラフルオロフェノキシ) プロピルメタクリルアミド、3-(4-アジドフェノキシ) プロピルアクリルアミド、4-(4-アジドフェニル) ブチルメタクリルアミド、4-(4-アジドフェニル) ブチルアクリルアミド等のモノマーに由来する構造単位が例示され、アジドの光分解速度の点から、3-(4-アジドフェノキシ) プロピルメタクリレートに由来する構造単位が好ましい。

[0045] 一般式(3)で表される構造単位と一般式(4)で表される構造単位との配列は特に限定されず、ランダム、ブロック、交互のいずれの順序であっても良い。

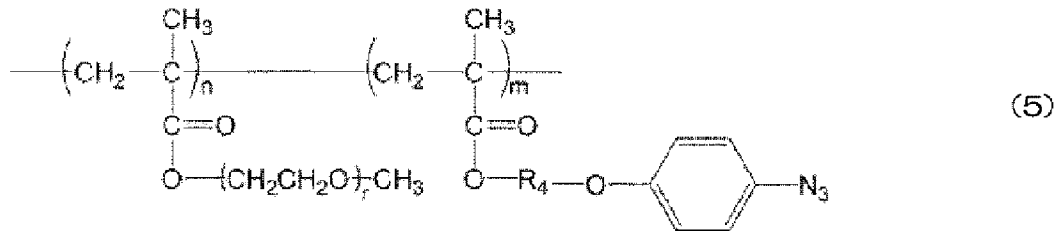
[0046] 一般式(2)で示される構造を有する機能性ポリマーの数平均分子量は1,000~1,000,000の範囲で選択できるが、コーティング時の粘度や溶解性、ポリマー層の機械的強度の観点から10,000~500,000の範囲が好ましい。また、質量平均分子量(M_w)と数平均分子量(M_n)との比で表される多分散度(M_w/M_n)は、特に限定されるものではないが、例えば疎水性基材への接着性や塗膜の安定性の観点から1~5程度が好ましい。

[0047] 上記一般式(2)で示される構造を有する機能性ポリマーは、本発明の効果を逸脱しない範囲において、他のモノマー由来の構造単位を有してもかまわない。他のモノマー由来の構造単位としては、特に限定されないが、ポリスチレン、ポリ(α-メチルスチレン)、ポリビニルベンジルクロライド、ポリビニルアニリン、ポリスチレンスルホン酸ナトリウム、ポリビニル安息香酸、ポリビニルリン酸、ポリビニルピリジン、ポリジメチルアミノメチルスチレン、ポリビニルベンジルトリメチルアンモニウムクロライド等のスチレン系ポリマー；ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブタジエン、ポリブテン、ポリイソプレン等のポリオレフィン；ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニ

リデン、ポリテトラフルオロエチレン等のポリ（ハロゲン化オレフィン）；ポリ酢酸ビニル、ポリプロピオン酸ビニル等のポリビニルエステルやそのケン化物であるポリビニルアルコール；ポリアクリロニトリル等のニトリル系ポリマー；ポリメタクリル酸、ポリパーフルオロアルキルメタクリレート、ポリアクリル酸エチル、ポリアクリル酸、ポリジメチルアミノエチルアクリレート等の（メタ）アクリル系ポリマー；ポリアクリルアミド、ポリメタクリルアミド、ポリジメチルアミノプロピルアクリルアミド、等の（メタ）アクリルアミド系ポリマー等が例示される。

[0048] 本発明の機能性ポリマーは、例えば、一般式（5）で示される構造を有する機能性ポリマーであるものが挙げられる。

[0049] [化5]



[0050] (式中、m、n、r及びR₄は前記と同じ意味を表す。)

rの値は、重合の進行しやすさから、2～20の範囲の整数が好ましい。

R₄は、-(CH₂)₃-または-(CH₂)₄-であることが好ましく、更に好ましくは-(CH₂)₃-である。

[0051] 上記一般式（2）で示される構造を有する機能性ポリマーは、モノマー化合物の調製及びそれらの重合を含め、基本的には当業者の技術水準に基づき、常法により製造することができる。例えば、使用するモノマーとしては特に限定されないが、ポリエチレングリコールメチルエーテルメタクリレート、ポリエチレングリコールメタクリレート、ポリエチレングリコールメチルエーテルアクリレート、ポリエチレングリコールアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-メタクリロイルオキシエチルホスホリルコリン、2-アクリロイルオキシエチルホスホリルコリン、[2-(メタクリ

ロイルオキシ) エチル] ジメチルー (3-スルホプロピル) アンモニウムヒドロキシド、N-メタクリロイルオキシエチルーN, N-ジメチルアンモニウム- α -N-メチルカルボキシベタイン等の親水性基を有するモノマーと、3-(4-アジドフェノキシ) プロピルメタクリレート、4-(4-アジドフェノキシ) ブチルメタクリレート、5-(4-アジドフェノキシ) ペンチルメタクリレート、6-(4-アジドフェノキシ) ヘキシルメタクリレート、3-(4-アジド-2, 3, 5, 6-テトラフルオロフェノキシ) プロピルメタクリレート、4-(4-アジドフェニル) ブチルメタクリレート、4-(4-アジド-2, 3, 5, 6-テトラフルオロフェニル) ブチルメタクリレート、3-(4-アジドフェノキシ) プロピルアクリレート、4-(4-アジドフェニル) ブチルアクリレート、3-(4-アジドフェノキシ) プロピルメタクリルアミド、3-(4-アジド-2, 3, 5, 6-テトラフルオロフェノキシ) プロピルメタクリルアミド、3-(4-アジドフェノキシ) プロピルアクリルアミド、4-(4-アジドフェニル) ブチルメタクリルアミド、4-(4-アジドフェニル) ブチルアクリルアミド等の光反応性基を有するモノマーを用いる。

[0052] 重合については特に制約はなく、例えば、ラジカル重合、イオン重合、配位重合例示され、操作の簡便性の点から、ラジカル重合、特にフリーラジカル重合または、リビングラジカル重合が好ましく用いられる。重合開始剤としては、特に限定されないが、例えば、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル (AIBN)、過酸化ベンゾイル、ジイソプロピルペルオキシジカーボネート、tert-ブチルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート、tert-ブチルペルオキシピバレート、tert-ブチルペルオキシジイソブチレート、過硫酸塩または過硫酸-亜硫酸水素塩等の公知のラジカル開始剤を用いることができる。重合溶媒としては、例えば、水、THF、ジオキサン、アセトン、2-ブタノン、酢酸エチル、酢酸イソプロピル、ベンゼン、トルエン、DMF、DMSO、メタノール、エタノール、イソプロパノールやその混合物等の公知のラジカル重合溶媒を使用すればよく、例えば、モノマ

一濃度が0.01~5mol/L、重合開始剤濃度が1~100mol/Lになるように希釈し、0~80℃で1~72時間反応を行うことにより製造できる。また、重合形態としては特に制約はなく、例えば、バルク重合、溶液重合、懸濁重合、乳化重合、分散重合、沈殿重合が例示され、操作の簡便性から溶液重合が好ましく用いられる。

[0053] 一般式(2)で示される機能性ポリマーの例としては、ポリエチレングリコールメチルエーテルメタクリレート/メタクリロイルオキシプロピルオキシ4-フェニルアジド共重合体、2-メタクリロイルオキシエチルホスホリルコリン/メタクリロイルオキシプロピルオキシ4-フェニルアジド共重合体、2-(N-3-スルホプロピル-N, N-ジメチルアンモニウム)エチルメタクリレート/メタクリロイルオキシプロピルオキシ4-フェニルアジド共重合体、2-(N-カルボメトキシ-N, N-ジメチルアンモニウム)エチルメタクリレート/メタクリロイルオキシプロピルオキシ4-フェニルアジド共重合体、ポリエチレングリコールメチルエーテルメタクリレート/メタクリロイルオキシブチル4-フェニルアジド共重合体、2-メタクリロイルオキシエチルホスホリルコリン/メタクリロイルオキシブチル4-フェニルアジド共重合体、2-(N-3-スルホプロピル-N, N-ジメチルアンモニウム)エチルメタクリレート/メタクリロイルオキシブチル4-フェニルアジド共重合体、2-(N-カルボメトキシ-N, N-ジメチルアンモニウム)エチルメタクリレート/メタクリロイルオキシブチル4-フェニルアジド共重合体等が挙げられる。

[0054] 機能性成分を構成するモノマーとニトレン前駆体官能基を有するモノマーの共重合性が良好な場合、モノマーの仕込比はニトレン前駆体官能基を有するモノマーが全モノマー中5~30モル%となるように仕込んで重合すれば良い。一方、ニトレン前駆体官能基を有するモノマーの共重合性が低い場合には、ニトレン前駆体官能基を有するモノマーを過剰量仕込む必要がある。なお、本発明の効果を逸脱しない範囲において、他のモノマーを共重合してもかまわない。重合については特に制約はなく、ラジカル重合を用いてもイ

オン重合を用いても良いし、バルク重合、溶液重合、懸濁重合、乳化重合、分散重合、沈殿重合等いずれの方式を用いてもかまわない。操作の簡便性の点から、ラジカル重合、特にフリーラジカル重合が好ましく用いられる。

発明の効果

[0055] 本発明によれば、多孔質膜の表面に簡便に機能性ポリマー層を導入して多孔質膜に様々な機能、例えば、親水性や電解質溶液に対するぬれ性の付与、タンパク質の吸着抑制、バイオフィウリングの発生防止、抗血栓性、生体親和性、帯電防止等を付与することができる。特に、機能性ポリマー層の厚みを5～100nmとし、ニトレン前駆体分量を特定の範囲にコントロールすることで、高い機能を発現させることができる。このような特性は、長期間高い機能性を維持できる耐久性が要求される水処理分離膜や電池セパレータにおいて特に有用であり、本用途分野において幅広く用いることができる。

実施例

[0056] 以下に、本発明を更に詳細に実施例に基づき説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0057] 実施例1

(アジド基含有量が9モル%である機能性ポリマーAの製造)

ガラス製のシュレンクフラスコにポリエチレングリコールモノメチルエーテルメタクリレート(アルドリッチ製、数平均分子量300、以下PEGMAと略す)(18mmol)およびメタクリロイルオキシプロピルオキシ4-フェニルアジド(2mmol)、開始剤として、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)(0.09mmol)を秤量した。THF25mlを用いてモノマー、開始剤を溶解させ、均一溶液を調製した。十分に溶液中の酸素を窒素で除去後、60℃で8時間重合を行った。重合終了後、ヘキサンを用いて再沈殿法により未反応のモノマーを除去し、減圧乾燥して褐色の水飴状のポリマーを得た。得られたポリマーは、数平均分子量72,000、重量平均分子量253,000、アジド基含有量は9mol%であった

。

[0058] (多孔質膜表面への固定化)

多孔質膜としてポリエステル不織布を基材として用いた公称孔径 $0.2\ \mu\text{m}$ のPVD F複合膜(マイクロダイン・ナディア製MV020)を用い、機能性ポリマーAの2%メタノール溶液に5分間浸漬させた。その後、窒素雰囲気下室温にて乾燥させ、次いで、LED(アイテックシステム製主波長 $365\ \text{nm}$)を用いて1分間UV照射($100\ \text{mW}/\text{cm}^2$)を行った。その後、超純水、メタノール中で各1分間超音波を照射することにより洗浄し、表面にPEGMAコポリマーを固定化したPVD F製MF膜を得た。膜表面のPEGMAコポリマー層の厚みを算出するため、ATR/FT-IRを用いてPEGMAコポリマー由来のカルボニル吸収強度($1730\ \text{cm}^{-1}$ 前後)をPVD F由来の $870\ \text{cm}^{-1}$ 前後の吸収強度で規格化して相対強度を求めたところ、相対強度は 0.073 であった。また、コーティング前後の重量増加率と膜の比表面積からコーティング層の膜厚を算出し、カルボニル相対強度に対してプロットすることで検量線を作成した。この検量線を用い、上記カルボニル相対強度からコーティング膜厚みを見積もったところ、膜厚は $12\ \text{nm}$ であった。

[0059] (タンパク質吸着量の定量)

インスリン(和光純薬製)をサンプルタンパク質として使用した。上記の表面コート多孔質膜を $1\ \text{cm}\times 1\ \text{cm}$ に切り出し、インスリン溶液($1\ \text{mg}/\text{mL}$ 、PBSで希釈)に浸漬して室温下で2時間振とう($80\ \text{rpm}$)させインスリンを吸着させた後、PBSで洗浄した。 $\phi 12\times 105$ の試験管に膜を入れ、BCA試薬(Thermo scientific製)を $1\ \text{mL}$ 、ドデシル硫酸ナトリウムの4重量%PBS溶液を $1\ \text{mL}$ 加え、1時間 $60\ ^\circ\text{C}$ に加熱した。その後、分光光度計を用いて波長 $562\ \text{nm}$ における吸光度を測定することにより、膜へ吸着したインスリンの量を定量したところ、インスリン吸着量は $0.7\ \mu\text{g}/\text{cm}^2$ であった。また、表面修飾多孔質膜の耐薬品性を評価するため、表面修飾多孔質膜を $1380\ \text{ppm}$ の次亜塩素酸ナ

トリウム水溶液に7日間室温で浸漬し、同様の方法でインスリン吸着量を測定した。その結果、インスリン吸着量は $0.8 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ であり、浸漬前の吸着量とほぼ同じ値を示したことから、表面コート層の高い次亜塩素酸耐性を確認することができた。結果を表1にまとめて示す。

[0060] 実施例2

(アジド基含有量が7モル%である機能性ポリマーBの製造)

ガラス製のシュレンクフラスコにPEGMA (18 mmol)、メタクリロイルオキシプロピルオキシ4-フェニルアジド (2 mmol)、アセトン3 mlを入れ、均一溶液とした後窒素バブリングにより酸素を除去した。次いで臭化第一銅 (0.1 mmol)、臭化第二銅 (0.025 mmol)、ピピリジル (0.25 mmol)、2-ブロモイソ酪酸エチル (0.1 mmol) を加え、50°Cで6時間重合を行った。重合終了後、ヘキサンを用いて再沈殿法により未反応のモノマーを除去し、減圧アルミナカラムを通して銅を除去した後乾燥して褐色水飴状のポリマーを得た。得られたポリマーは、数平均分子量33,000、重量平均分子量52,800、アジド基含有量は7 mol%であった。

[0061] (多孔質膜表面への固定化)

実施例1と同様の操作で機能性ポリマーBを表面に固定化したPVDF製MF膜を得た。カルボニル相対強度は0.0483、コーティング層の膜厚は8 nmであった。

[0062] (タンパク質吸着量の定量)

実施例1と同様の操作で膜へのインスリン吸着量を定量したところ、 $0.4 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 未満であった。次亜塩素酸耐性について実施例1と同様の条件で評価を行ったところ、浸漬後のインスリン吸着量は $4.8 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ であった。結果を表1にまとめて示す。

[0063] 実施例3

(アジド基含有量が6モル%である機能性ポリマーCの製造)

アジド基含有モノマーとしてメタクリロイルオキシプロピルオキシ4-フェ

ニルアジドに代えてメタクリロイルオキシエチルオキシカルボキシ4-フェニルアジドを用いたこと、配位子としてビピリジルに代えてペンタメチルジエチレントリアミン(0.14 mmol)を用いたこと、重合時間を6時間から3.5時間に変更したことを除いて実施例2と同様の方法で機能性ポリマーCを製造した。得られたポリマーは、数平均分子量18,000、重量平均分子量37,800、アジド基含有量は6 mol%であった。

[0064] (多孔質膜表面への固定化)

UV照射時間を5分間に変更したことを除いて、実施例1と同様の操作で機能性ポリマーCを表面に固定化したPVDF製MF膜を得た。カルボニル相対強度は0.051、コーティング層の膜厚は8 nmであった。

[0065] (タンパク質吸着量の定量)

実施例1と同様の操作で膜へのインスリン吸着量を定量したところ、 $0.4 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 未満であった。次亜塩素酸耐性について実施例1と同様の条件で評価を行ったところ、浸漬後のインスリン吸着量は $4.8 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ であった。結果を表1にまとめて示す。

[0066] 実施例4

(アジド基含有量が7 mol%である機能性ポリマーDの製造)

アジド基含有モノマーとしてメタクリロイルオキシプロピルオキシ4-フェニルアジドに代えてメタクリロイルオキシプロピルオキシカルボキシ2,3,5,6-テトラフルオロ-4-フェニルアジドを用いたこと、重合時間を8時間から5時間に変更したことを除いて実施例1と同様の方法で機能性ポリマーDを製造した。得られたポリマーは、数平均分子量27,000、重量平均分子量45,900、アジド基含有量は7 mol%であった。

[0067] (多孔質膜表面への固定化)

UV照射時間を5分間に変更したことを除いて、実施例1と同様の操作で機能性ポリマーDを表面に固定化したPVDF製MF膜を得た。カルボニル相対強度は0.055、コーティング層の膜厚は9 nmであった。

[0068] (タンパク質吸着量の定量)

実施例 1 と同様の操作で膜へのインスリン吸着量を定量したところ、 $0.4 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 未満であった。次亜塩素酸耐性について実施例 1 と同様の条件で評価を行ったところ、浸漬後のインスリン吸着量は $2.2 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ であった。結果を表 1 にまとめて示す。

[0069] 実施例 5

(アジド基含有量が 7 モル%である機能性ポリマー B の製造)

実施例 2 と同様の方法で機能性ポリマー B を製造した。得られたポリマーは、数平均分子量 33,000、重量平均分子量 52,800、アジド基含有量は 7 mol% であった。

[0070] (多孔質膜表面への固定化)

多孔質膜として PVDF 製 MF 膜に代えて PVDF 製 UF 膜 (分画分子量 200,000) を用いたこと、多孔質膜のポリマー溶液への浸漬時間を 5 分から 30 分間に延長したことを除いて実施例 1 と同様の操作で機能性ポリマー B を UF 膜表面に固定化した。カルボニル相対強度は 0.085、コーティング層の膜厚は 14 nm であった。

[0071] (タンパク質吸着量の定量)

実施例 1 と同様の操作で膜へのインスリン吸着量を定量したところ、 $0.4 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 未満であった。次亜塩素酸耐性について実施例 1 と同様の条件で評価を行ったところ、浸漬後のインスリン吸着量は $0.4 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 未満であった。結果を表 1 にまとめて示す。

[0072] 実施例 6

(アジド基含有量が 9 モル%である機能性ポリマー E の製造)

アジド基含有モノマーとしてメタクリロイルオキシプロピルオキシ 4-フェニルアジドに代えてメタクリロイルオキシブチル 4-フェニルアジドを用いたことを除いて実施例 1 と同様の方法で機能性ポリマー E を製造した。得られたポリマーは、数平均分子量 61,000、重量平均分子量 152,000、アジド基含有量は 9 mol% であった。

[0073] (多孔質膜表面への固定化)

実施例 1 と同様の操作で機能性ポリマー E を P V D F 製 M F 膜表面に固定化した。カルボニル相対強度は 0. 0 9 1、コーティング層の膜厚は 1 5 n m であった。

[0074] (タンパク質吸着量の定量)

実施例 1 と同様の操作で膜へのインスリン吸着量を定量したところ、0. 4 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 未満であった。次亜塩素酸耐性について実施例 1 と同様の条件で評価を行ったところ、浸漬後のインスリン吸着量は 0. 4 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 未満であった。結果を表 1 にまとめて示す。

[0075] 実施例 7

(アジド基含有量が 6 モル%である機能性ポリマー F の製造)

P E G M A に代えてメトキシエチルアクリレート (以下 M E A と略す) を用いたこと、重合温度を 5 0 °C、重合時間を 4 時間に変更したことを除いて実施例 1 と同様の方法で機能性ポリマー F を製造した。得られたポリマーは、数平均分子量 8 3, 0 0 0、重量平均分子量 2 0 6, 0 0 0、アジド基含有量は 6 m o l % であった。

[0076] (多孔質膜表面への固定化)

多孔質膜の浸漬溶媒をメタノールからクロロホルムに変更したことを除いて実施例 1 と同様の操作で機能性ポリマー F を P V D F 製 M F 膜表面に固定化した。カルボニル相対強度は 0. 2 6、コーティング層の膜厚は 4 2 n m であった。

[0077] (タンパク質吸着量の定量)

実施例 1 と同様の操作で膜へのインスリン吸着量を定量したところ、0. 4 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 未満であった。次亜塩素酸耐性について実施例 1 と同様の条件で評価を行ったところ、浸漬後のインスリン吸着量は 0. 4 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 未満であった。結果を表 1 にまとめて示す。

[0078] 実施例 8

(アジド基含有量が 9 モル%である機能性ポリマー G の製造)

P E G M A に代えてポリエチレングリコールメタクリレート (アルドリッチ

製、数平均分子量360、以下PEGMA(OH)と略す)を用いたことを除いて実施例1と同様の方法で機能性ポリマーGを製造した。得られたポリマーは、数平均分子量68,000、重量平均分子量170,000、アジド基含有量は9mol%であった。

[0079] (多孔質膜表面への固定化)

実施例1と同様の操作で機能性ポリマーGをPVDF製MF膜表面に固定化した。カルボニル相対強度は0.061、コーティング層の膜厚は10nmであった。

[0080] (タンパク質吸着量の定量)

実施例1と同様の操作で膜へのインスリン吸着量を定量したところ、 $0.4 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 未満であった。次亜塩素酸耐性について実施例1と同様の条件で評価を行ったところ、浸漬後のインスリン吸着量は $0.4 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 未満であった。結果を表1にまとめて示す。

[0081] 実施例9

(アジド基含有量が8mol%である機能性ポリマーHの製造)

PEGMAに代えて2-メタクリロイルオキシエチルホスホリルコリン(東京化成製、以下MPCと略す)を用いたこと、溶媒をTHFに代えてエタノール/ジオキサン(1/1)混合溶媒を用いたことを除いて、実施例1と同様の方法で機能性ポリマーHを製造した。得られたポリマーは、数平均分子量44,000、重量平均分子量115,000、アジド基含有量は8mol%であった。

[0082] (多孔質膜表面への固定化)

実施例1と同様の操作で機能性ポリマーHをPVDF製MF膜表面に固定化した。カルボニル相対強度は0.071、コーティング層の膜厚は12nmであった。

[0083] (タンパク質吸着量の定量)

実施例1と同様の操作で膜へのインスリン吸着量を定量したところ、 $0.4 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 未満であった。次亜塩素酸耐性について実施例1と同様の条件で

評価を行ったところ、浸漬後のインスリン吸着量は $0.4 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 未満であった。結果を表1にまとめて示す。

[0084] 実施例10

(アジド基含有量が7モル%である機能性ポリマーBの製造)

実施例2と同様の方法で機能性ポリマーBを製造した。得られたポリマーは、数平均分子量33,000、重量平均分子量52,800、アジド基含有量は7mol%であった。

[0085] (多孔質膜表面への固定化)

多孔質膜としてPVDf製MF膜に代えてポリエステル不織布を基材として用いた塩素化PVC製MF膜(ユアサメンブレンシステム製MF-20V、公称孔径 $0.2 \mu\text{m}$)を用いたことを除いて実施例1と同様の操作で機能性ポリマーBを塩素化PVC製MF膜表面に固定化した。カルボニル相対強度は、コート層由来のカルボニル吸収強度(1730cm^{-1} 前後)を塩素化PVC由来の 1250cm^{-1} 前後の吸収強度で規格化して相対強度とした。得られた相対強度は0.110であり、コーティング層の膜厚は22nmであった。

[0086] (タンパク質吸着量の定量)

実施例1と同様の操作で膜へのインスリン吸着量を定量したところ、 $0.4 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 未満であった。次亜塩素酸耐性について実施例1と同様の条件で評価を行ったところ、浸漬後のインスリン吸着量は $0.4 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 未満であった。結果を表1にまとめて示す。

[0087] 実施例11

(アジド基含有量が9モル%である機能性ポリマーIの製造)

ポリエチレングリコールモノメチルエーテルメタクリレートの数平均分子量を300から950に替えたことを除いて、実施例1と同様の方法で機能性ポリマーIを製造した。得られたポリマーは、数平均分子量93,000、重量平均分子量279,000、アジド基含有量は9mol%であった。

[0088] (膜表面への固定化)

実施例 1 と同様の操作で機能性ポリマー I を P V D F 製 M F 膜表面に固定化した。カルボニル相対強度は 0. 0 8 6、コーティング層の膜厚は 1 4 n m であった。

[0089] (タンパク質吸着量の定量)

実施例 1 と同様の操作で膜へのインスリン吸着量を定量したところ、0. 4 μ g / c m ² 未満であった。次亜塩素酸耐性について実施例 1 と同様の条件で評価を行ったところ、浸漬後のインスリン吸着量は 0. 4 μ g / c m ² 未満であった。

[0090] 実施例 1 2

(アジド基含有量が 7 モル%である機能性ポリマー B の製造)

実施例 2 と同様の方法で機能性ポリマー B を製造した。得られたポリマーは、数平均分子量 3 3, 0 0 0、重量平均分子量 5 2, 8 0 0、アジド基含有量は 7 m o l % であった。

[0091] (多孔質膜表面への固定化)

多孔質膜として P V D F 製 M F 膜に代えて中空糸状 P V D F 製 M F 膜モジュール (旭化成ケミカルズ製 U M P - 0 5 3、公称孔径 0. 2 μ m) を用い、機能性ポリマー B の 2 % メタノール溶液を 1 0 m l / m i n. で 5 分間循環通液させた。その後、メタノールに切り替えて 3 分間通液し、窒素を吹き込んで乾燥させた。次いで、高圧水銀ランプを用いて照射強度 1 0 0 m W / c m ² にて 1 0 分間 U V 照射を行った。

[0092] その後、メタノール、超純水で各 3 分間通液して洗浄し、表面に P E G M A コポリマーを固定化した P V D F 製 M F 膜を得た。膜表面の P E G M A コポリマー層の厚みを算出するため、A T R / F T - I R を用いて P E G M A コポリマー由来のカルボニル吸収強度 (1 7 3 0 c m ⁻¹ 前後) を P V D F 由来の 8 7 0 c m ⁻¹ 前後の吸収強度で規格化して相対強度を求めたところ、相対強度は 0. 0 4 3 であった。また、コーティング前後の重量増加率と膜の比表面積からコーティング層の膜厚を算出し、カルボニル相対強度に対してプロットすることで検量線を作成した。この検量線を用い、上記カルボニル

相対強度からコーティング膜厚みを見積もったところ、膜厚は7 nmであった。

[0093] (タンパク質溶液通液時の圧力変化)

ウシ血清アルブミンの1000 mg/L水溶液を調製し、上記PEGMAコポリマー固定化MF膜モジュールに100 ml/min. で5分間通液して通液開始時からの膜入口圧力の上昇を測定した。圧力上昇は22 kPaとわずかであり、タンパク質の膜への吸着が抑制されたため、圧力上昇も抑制されたと考えられる。

[0094] 実施例13

(アジド基含有量が9モル%である機能性ポリマーAの製造)

実施例1と同様の方法で機能性ポリマーAを製造した。得られたポリマーは、数平均分子量72,000、重量平均分子量252,000、アジド基含有量は9 mol%であった。

[0095] (多孔質膜表面への固定化)

実施例1と同様の操作で機能性ポリマーAを表面に固定化したPVDF製MF膜を得た。カルボニル相対強度は0.073、コーティング層の膜厚は12 nmであった。

[0096] (活性汚泥槽への浸漬テスト)

実際の活性汚泥を用い、膜のファウリング挙動を評価した。評価装置は小型MBR試験機(ユアサメンブレン製)を用い、活性汚泥は霞コンビナート排水処理設備よりサンプリングし、MLSS濃度を8000 mg/Lとなるように調整して試験機に導入した。膜エレメントは、上記表面修飾MF膜を型枠両面に超音波溶着にて貼り付け、試験機にセットした。ろ過流束は0.8 m³/m²/Dayとなるようにチューブポンプで吸引し、膜エレメント下部より4 NL/min. · m³の曝気量で連続的に曝気した。この状態で一週間連続運転し、膜間差圧の上昇を測定したところ膜間差圧の上昇は3 kPaと非常に小さく、ファウリングが抑制できていた。

[0097] 比較例1

PVDF製MF膜として、実施例1で用いたのと同じ公称孔径 $0.2\ \mu\text{m}$ のMF膜（マイクロダイン・ナディア社製MV020）を用いて、タンパク質吸着量の定量を行った。

[0098] （タンパク質吸着量の定量）

実施例1と同様の操作で膜へのインスリン吸着量を定量したところ、 $63\ \mu\text{g}/\text{cm}^2$ であり、実施例に比べ大きな値を示した。

[0099] 比較例2

PVDF製UF膜として、分画分子量200,000のUF膜（マイクロダイン・ナディア社製UV200）を用いて、タンパク質吸着量の定量を行った。

（タンパク質吸着量の定量）

実施例1と同様の操作で膜へのインスリン吸着量を定量したところ、 $84\ \mu\text{g}/\text{cm}^2$ であり、実施例に比べ大きな値を示した。

[0100] 比較例3

塩素化PVC製MF膜として、公称孔径 $0.4\ \mu\text{m}$ のMF膜（ユアサメンブレン製MF-40B）を用いて、タンパク質吸着量の定量を行った。

（タンパク質吸着量の定量）

実施例1と同様の操作で膜へのインスリン吸着量を定量したところ、 $16\ \mu\text{g}/\text{cm}^2$ であり、実施例に比べ大きな値を示した。

[0101] 比較例4

（アジド基含有量が48モル%である機能性ポリマーJの製造）

PEGMAとメタクリロイルオキシプロピルオキシ4-フェニルアジドをそれぞれ $10\ \text{mmol}$ を用いたことを除いて、実施例1と同様の方法で機能性ポリマーIを製造した。得られたポリマーは、数平均分子量30,000、重量平均分子量91,000、アジド基含有量は48mol%であった。

[0102] （多孔質膜表面への固定化）

分離多孔質膜の浸漬溶媒をメタノールからクロロホルムに変更したことを除いて実施例1と同様の操作で機能性ポリマーJをPVDF製MF膜表面に固

定化した。カルボニル相対強度は0.20、コーティング層の膜厚は35 nmであった。

[0103] (タンパク質吸着量の定量)

実施例1と同様の操作で膜へのインスリン吸着量を定量したところ、 $43 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ であった。コーティング層の厚みが十分厚くても架橋成分量が本発明の範囲外になると、インスリン吸着量が増大することがわかる。結果を表1にまとめて示す。

[0104] 比較例5

(アジド基含有量が7モル%である機能性ポリマーBの製造)

実施例2と同様の方法で機能性ポリマーBを製造した。得られたポリマーは、数平均分子量33,000、重量平均分子量52,800、アジド基含有量は7mol%であった。

(多孔質膜表面への固定化)

機能性ポリマーBのメタノール溶液濃度を0.5%とし、浸漬時間を10秒に変更したことを除いて実施例1と同様の操作で機能性ポリマーBをPVD F製MF膜表面に固定化した。カルボニル相対強度は0.011、コーティング層の膜厚は2 nmであった。

[0105] (タンパク質吸着量の定量)

実施例1と同様の操作で膜へのインスリン吸着量を定量したところ、 $50 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ であった。コーティング層の厚みが薄いと、インスリン吸着量が増大することがわかる。結果を表1にまとめて示す。

[0106] 比較例6

(タンパク質溶液通液時の圧力変化)

未修飾中空糸状PVD F製MF膜モジュール(旭化成ケミカルズ製UMP-053、公称孔径 $0.2 \mu\text{m}$)に、ウシ血清アルブミン $1000 \text{mg}/\text{L}$ 水溶液を $100 \text{nl}/\text{min}$.で5分間通液して、通液開始時からの膜入口圧力の上昇を測定した。圧力上昇は 60kPa と実施例12に比べると大きな

値となった。タンパク質が膜に多量に吸着することで、圧力上昇が大きくなったと考えられる。

[0107] 比較例 7

P V D F 製 M F 膜として、実施例 1 で用いたのと同じ公称孔径 $0.2 \mu\text{m}$ の M F 膜（マイクロダイン・ナディア社製 M V 0 2 0）を用いて、活性汚泥槽への浸漬テストを行った。

（活性汚泥槽への浸漬テスト）

実施例 1 3 と同様の方法で膜間差圧の上昇を測定したところ、膜間差圧の上昇は 45 kPa に達しファウリングの進行が確認できた。

[0108]

[表1]

| 実施例 | 多相異種 | | 懸濁液モノマー | | アジド基含有モノマー | | フジド重合層 | | 線形分子質量 | | ポリマー濃度 (wt%) | | コーティング条件 | | UV照射時間 (分) | カルボニル相対強度 | 膜厚 (mm) | イオン交換容量 | |
|-------|------|--------|-----------|----|--|----|--------|--------|--------|--------|--------------|-----|----------|-------|------------|-----------|---------|---|---|
| | 種類 | 単位 | 種類 | 単位 | 種類 | 単位 | モノ% | g/g | モノ% | g/g | モノ% | g/g | 温度 | 速度 | | | | NaClO ₂ 交換前 (μEq/cm ²) | NaClO ₂ 交換後 (μEq/cm ²) |
| 実施例1 | MF | PVDF | PEGMA | ↑ | メタクリロイルオキシプロピルオキシ4-フエニルアジド | ↑ | 9 | 72,000 | 2 | ×タノール | ↑ | 5分 | ↑ | 0.073 | 12 | 0.7 | 0.8 | | |
| 実施例2 | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | 7 | 33,000 | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | 0.048 | 8 | <0.4 | 4.8 | | |
| 実施例3 | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | メタクリロイルオキシエチルオキシカルボキシ4-フエニルアジド | ↑ | 6 | 18,000 | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | 0.051 | 8 | <0.4 | 4.8 | | |
| 実施例4 | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | メタクリロイルオキシプロピルオキシカルボキシ2,3,5,6-テトラフルオロ4-フエニルアジド | ↑ | 7 | 27,000 | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | 0.055 | 9 | <0.4 | 2.2 | | |
| 実施例5 | UF | ↑ | ↑ | ↑ | メタクリロイルオキシプロピルオキシ4-フエニルアジド | ↑ | 7 | 33,000 | ↑ | ↑ | ↑ | 30分 | ↑ | 0.085 | 14 | <0.4 | <0.4 | | |
| 実施例6 | MF | ↑ | ↑ | ↑ | メタクリロイルオキシプロピルオキシ4-フエニルアジド | ↑ | 9 | 61,000 | ↑ | ↑ | ↑ | 5分 | ↑ | 0.091 | 16 | <0.4 | <0.4 | | |
| 実施例7 | ↑ | ↑ | MEA | ↑ | メタクリロイルオキシプロピルオキシ4-フエニルアジド | ↑ | 6 | 83,000 | ↑ | クロロホルム | ↑ | ↑ | ↑ | 0.250 | 42 | <0.4 | <0.4 | | |
| 実施例8 | ↑ | ↑ | PEGMA(OH) | ↑ | ↑ | ↑ | 9 | 68,000 | ↑ | ×タノール | ↑ | ↑ | ↑ | 0.051 | 10 | <0.4 | <0.4 | | |
| 実施例9 | ↑ | ↑ | MPC | ↑ | ↑ | ↑ | 8 | 44,000 | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | 0.071 | 12 | <0.4 | <0.4 | | |
| 実施例10 | ↑ | 塩素化PVC | PEGMA | ↑ | ↑ | ↑ | 7 | 33,000 | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | 0.110 | 22 | <0.4 | <0.4 | | |
| 実施例11 | ↑ | PVDF | PEGMA | ↑ | ↑ | ↑ | 9 | 93,000 | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | 0.086 | 14 | <0.4 | <0.4 | | |
| 比較例1 | MF | PVDF | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 63 | - | | |
| 比較例2 | UF | ↑ | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 84 | - | | |
| 比較例3 | MF | 塩素化PVC | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 16 | - | | |
| 比較例4 | ↑ | PVDF | PEGMA | ↑ | メタクリロイルオキシプロピルオキシ4-フエニルアジド | ↑ | 48 | 30,000 | 2 | クロロホルム | ↑ | 5分 | ↑ | 0.20 | 35 | 43 | - | | |
| 比較例5 | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | 7 | 33,000 | 0.5 | ×タノール | ↑ | 10秒 | ↑ | 0.011 | 2 | 50 | - | | |

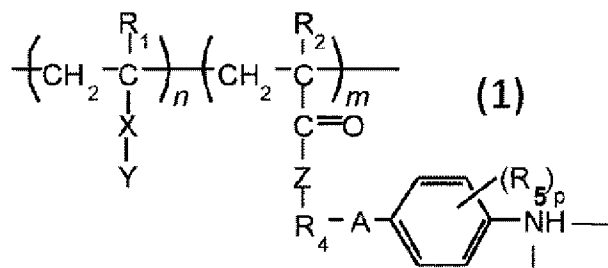
[0109] 本発明を詳細に、また特定の実施態様を参照して説明したが、本発明の本質と範囲を逸脱することなく、様々な変更や修正を加えることができることは当業者にとって明らかである。

[0110] なお、2016年3月31日に出願された日本特許出願2016-72996及び2017年1月11日に出願された日本特許出願2017-2893の明細書、特許請求の範囲及び要約書の全内容をここに引用し、本発明の明細書の開示として、取り入れるものである。

請求の範囲

- [請求項1] 多孔質膜と、多孔質膜表面に共有結合を介して形成された機能性ポリマー層とからなり、前記機能性ポリマー層が親水性基を含む機能性成分及び多孔質膜とニトレンの反応によって生じた架橋成分を含む表面修飾多孔質膜であって、前記機能性ポリマー層が5～30モル%の架橋成分を含み、前記機能性ポリマー層の厚みが5～100nmであることを特徴とする表面修飾多孔質膜。
- [請求項2] 前記機能性ポリマー層に導入される機能性成分が、アルコキシアルキル基、モノアルコキシポリオキシエチレン基、ポリオキシエチレン基又はベタイン性基から選ばれた官能基と、ビニル基とを有するモノマーの重合体であることを特徴とする、請求項1に記載の表面修飾多孔質膜。
- [請求項3] 前記機能性ポリマー層に導入される光照射前の架橋成分が、ニトレン前駆体官能基とビニル基とを有するモノマーの重合体であることを特徴とする、請求項1又は2に記載の表面修飾多孔質膜。
- [請求項4] 前記機能性ポリマー層に導入される成分が、一般式(1)で示される構造を有する重合体であることを特徴とする、請求項1～3のいずれかに記載の表面修飾膜。

[化1]



(式中、m及びnは互いに独立して1以上の整数を表し、Xは置換基を有しても良いフェニレン基、又はエステル結合若しくはアミド結合で示される基を表し、Yはベタイン性基、アルコキシアルキル基、ア

ルコキシポリオキシエチレン基、ヒドロキシポリオキシエチレン基から選ばれた親水性基を表し、Zは $-O-$ 又は $-N(R_3)-$ で示される基を表し、Aは $-O-$ 又は $-CH_2-$ で示される基を表し、 R_1 、 R_2 及び R_3 は互いに独立して水素原子又は $C_1 \sim C_6$ の炭化水素基を表し、 R_4 は $C_3 \sim C_6$ の2価の炭化水素基を表し、 R_5 はフッ素原子を表し、 p は0～4の整数を表す。)

- [請求項5] 膜分離活性汚泥法に用いられることを特徴とする、請求項1～4のいずれかに記載の表面修飾多孔質膜。
- [請求項6] 請求項1～5のいずれかに記載の表面修飾多孔質膜からなる水処理分離膜。
- [請求項7] 機能性成分と5～30モル%のニトレン前駆体官能基を有する成分からなる機能性ポリマーを多孔質膜表面に存在させ、光照射により多孔質膜表面に共有結合を介して機能性ポリマー層を形成することを特徴とする、請求項1～5のいずれかに記載の表面修飾多孔質膜の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/011971

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
B01D69/12(2006.01) i, B01D71/34(2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
B01D69/12, B01D71/34

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

| | | | |
|---------------------------|-----------|----------------------------|-----------|
| Jitsuyo Shinan Koho | 1922-1996 | Jitsuyo Shinan Toroku Koho | 1996-2017 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2017 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2017 |

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-------------|---|-----------------------|
| X Y A | Phosphorylcholine-Substituted ROMP Polyolefin Coatings Provide Fouling Resistance to Membrane Materials, Macromolecular Materials and Engineering, 2011.12.12, Vol.296, No.12, p.1142-1148 | 1, 5-7 2-3 4 |
| Y | WO 2016/031834 A1 (Asahi Kasei Medical Co., Ltd.), 03 March 2016 (03.03.2016), paragraphs [0013], [0019] to [0033] & KR 10-2016-0137628 A & CA 2959291 A1 paragraphs [0013], [0019] to [0033] | 2-3 |
| A | US 9169367 B2 (DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC), 27 October 2015 (27.10.2015), & WO 2014/047174 A1 & CA 2884012 A1 | 1-7 |

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

| | |
|---|--|
| * Special categories of cited documents: | "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 |
| "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance | "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 |
| "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date | "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 |
| "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) | "&" document member of the same patent family |
| "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 | |

| | |
|---|--|
| Date of the actual completion of the international search 21 April 2017 (21.04.17) | Date of mailing of the international search report 09 May 2017 (09.05.17) |
|---|--|

| | |
|--|---|
| Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan | Authorized officer Telephone No. |
|--|---|

| | | | |
|--|--|----------------|------|
| A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. B01D69/12(2006.01)i, B01D71/34(2006.01)i | | | |
| B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. B01D69/12, B01D71/34 | | | |
| 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2017年 日本国実用新案登録公報 1996-2017年 日本国登録実用新案公報 1994-2017年 | | | |
| 国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII) | | | |
| C. 関連すると認められる文献 | | | |
| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求項の番号 | |
| X | Phosphorylcholine-Substituted ROMP Polyolefin Coatings Provide | 1, 5-7 | |
| Y | Fouling Resistance to Membrane Materials, Macromolecular | 2-3 | |
| A | Materials and Engineering, 2011.12.12, Vol.296, No.12, p.1142-1148 | 4 | |
| Y | WO 2016/031834 A1 (旭化成メディカル株式会社) 2016.03.03, [0013], [0019]-[0033] & KR 10-2016-0137628 A & CA 2959291 A1, [0013], [0019]-[0033] | 2-3 | |
| <input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。 | | | |
| * 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願 | | | |
| の日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献 | | | |
| 国際調査を完了した日 21.04.2017 | 国際調査報告の発送日 09.05.2017 | | |
| 国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号 | 特許庁審査官 (権限のある職員) 関根 崇 | 4D | 3838 |
| 電話番号 03-3581-1101 内線 3421 | | | |

| C (続き) . 関連すると認められる文献 | | |
|-----------------------|---|----------------|
| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求項の番号 |
| A | US 9169367 B2 (DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC) 2015.10.27, & WO 2014/047174 A1 & CA 2884012 A1 | 1-7 |