

(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2016-522079
(P2016-522079A)

(43) 公表日 平成28年7月28日(2016.7.28)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
BO1D 71/56 (2006.01)	BO1D 71/56	4D006
BO1D 69/10 (2006.01)	BO1D 69/10	4F074
BO1D 69/12 (2006.01)	BO1D 69/12	4F100
BO1D 71/68 (2006.01)	BO1D 71/68	4J001
B32B 5/18 (2006.01)	B32B 5/18	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 26 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2016-507956 (P2016-507956)
 (86) (22) 出願日 平成26年4月17日 (2014.4.17)
 (85) 翻訳文提出日 平成27年12月15日 (2015.12.15)
 (86) 国際出願番号 PCT/AU2014/000444
 (87) 国際公開番号 W02014/169342
 (87) 国際公開日 平成26年10月23日 (2014.10.23)
 (31) 優先権主張番号 2013901380
 (32) 優先日 平成25年4月19日 (2013.4.19)
 (33) 優先権主張国 オーストラリア(AU)

(71) 出願人 514099053
 フリンダース ユニバーシティ オブ サウス オーストラリア
 Flinders University of South Australia
 オーストラリア連邦, 5042 サウス オーストラリア州, ベッドフォード パーク, スチュアート ロード
 Sturt Road, Bedford Park, South Australia 5042, Australia
 (74) 代理人 100107342
 弁理士 横田 修孝
 (74) 代理人 100155631
 弁理士 榎 保孝

最終頁に続く

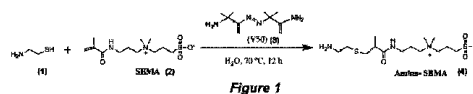
(54) 【発明の名称】 生物付着防止性膜及び製造方法

(57) 【要約】

生物付着防止性膜及び製造方法

多孔質支持膜と、多孔質支持膜上の生物付着防止性ポリアミド層とを含む複合ろ過膜をここに開示する。また、複合ろ過膜及び架橋共重合体の製造方法も開示する。

【選択図】 図 1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

多孔質支持膜と、前記多孔質支持膜上の生物付着防止性ポリアミド層とを備え、前記生物付着防止性ポリアミド層が、芳香族ジアミンモノマー、アミノ両性イオンモノマー、及び複数のアミン反応性官能基を含む架橋性モノマーの共重合により形成された共重合体を含む、複合ろ過膜。

【請求項 2】

前記芳香族ジアミンモノマーが、*m*-フェニレンジアミンである、請求項 1 に記載の複合ろ過膜。

【請求項 3】

前記アミノ両性イオンモノマーが、スルホベタイン、ホスホベタイン、及びカルボキシベタインモノマーからなる群から選択される、請求項 1 または 2 に記載の複合ろ過膜。

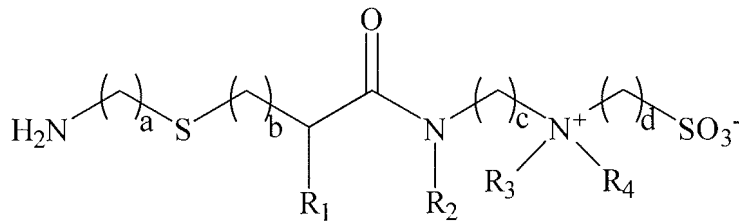
【請求項 4】

前記アミノ両性イオンモノマーが、モノ-アミノ及びジ-アミノモノマーからなる群から選択される、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の複合ろ過膜。

【請求項 5】

前記アミノ両性イオンモノマーが、式(I)による構造を有し、

【化 1】



(I)

式中、*a*、*b*、*c*、及び *d* が、それぞれ独立して、1、2、3、4、及び 5 からなる群から選択される整数であり、*R*₁ 及び *R*₂ が、それぞれ独立して、H 及び所望により置換された C₁ ~ C₆ アルキルからなる群から選択され、*R*₃ 及び *R*₄ が、それぞれ独立して、所望により置換された C₁ ~ C₆ アルキル、所望により置換された C₃ ~ C₆ シクロアルキル、及び所望により置換されたアリールからなる群から選択される、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の複合ろ過膜。

【請求項 6】

a が 2 である、請求項 5 に記載の複合ろ過膜。

【請求項 7】

b が 1 である、請求項 5 又は 6 に記載の複合ろ過膜。

【請求項 8】

c が 3 である、請求項 5 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の複合ろ過膜。

【請求項 9】

d が 3 である、請求項 5 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の複合ろ過膜。

【請求項 10】

*R*₁ が、メチル、エチル及び *n*-プロピルからなる群から選択される、請求項 5 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の複合ろ過膜。

【請求項 11】

*R*₁ がメチルである、請求項 10 に記載の複合ろ過膜。

【請求項 12】

*R*₂ が H である、請求項 5 ~ 11 のいずれか 1 項に記載の複合ろ過膜。

【請求項 13】

10

20

30

40

50

R₃ 及び R₄ が、メチル、エチル及び n-プロピルからなる群から選択される、請求項 5 ~ 12 のいずれか 1 項に記載の複合る過膜。

【請求項 14】

R₃ 及び R₄ が、共にメチルである、請求項 13 に記載の複合る過膜。

【請求項 15】

前記架橋性モノマーが芳香族モノマーである、請求項 1 ~ 14 のいずれか 1 項に記載の複合る過膜。

【請求項 16】

前記架橋性モノマーが、3 個のアミン反応性官能基を含む、請求項 1 ~ 15 のいずれか 1 項に記載の複合る過膜。

10

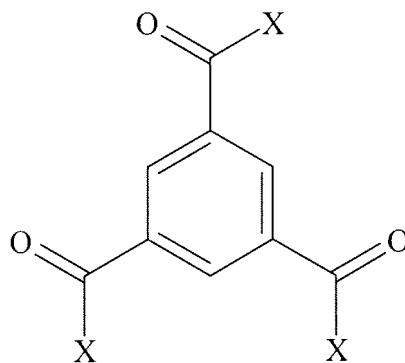
【請求項 17】

前記アミン反応性官能基が、式 -C(O)X を有し、式中、X が脱離基である、請求項 16 に記載の複合る過膜。

【請求項 18】

前記架橋性モノマーが、式(III)の構造を有し、

【化 2】



20

(III)

30

式中、X が脱離基である、請求項 1 ~ 17 のいずれか 1 項に記載の複合る過膜。

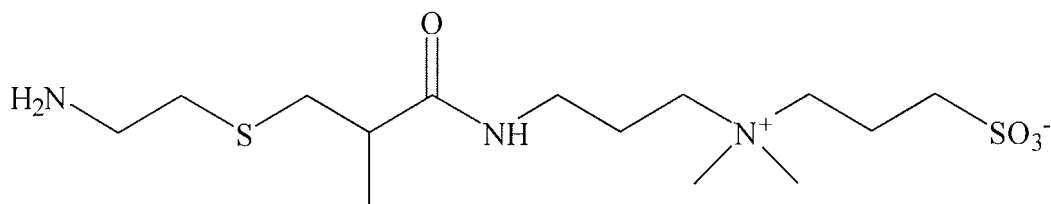
【請求項 19】

X が Cl である、請求項 18 に記載の複合る過膜。

【請求項 20】

前記芳香族ジアミンモノマーが m-フェニレンジアミンを含み、前記架橋性モノマーがトリメソイルクロリドを含み、前記アミノ両性イオンモノマーが、式(II)の化合物を含む、請求項 1 ~ 19 のいずれか 1 項に記載の複合る過膜。

【化 3】



40

(II)

【請求項 21】

50

前記多孔質支持膜が、ポリスルホン膜を含む、請求項 1 ~ 20 のいずれか 1 項に記載の複合る過膜。

【請求項 22】

複合る過膜の製造方法であって、多孔質支持膜上に、芳香族ジアミンモノマー、アミノ両性イオンモノマー及び複数のアミン反応性官能基を含む架橋性モノマーを含む混合物を堆積させること、及び前記芳香族ジアミンモノマー及びアミノ両性イオンモノマーを、前記架橋性モノマーと反応させ、生物付着防止性架橋重合体層を前記多孔質支持膜上に形成することを含む、方法。

【請求項 23】

前記芳香族ジアミンモノマー、前記アミノ両性イオンモノマー及び前記架橋性モノマーを含む前記混合物を、前記多孔質支持膜上に堆積させる工程が、前記多孔質支持膜上に、前記芳香族ジアミンモノマー及び前記アミノ両性イオンモノマーを含む水性混合物を堆積させ、初期フィルム層を形成すること、及びその後前記初期フィルム層を、前記架橋性モノマー及び溶剤を含む混合物と接触させることを含む、請求項 22 に記載の方法。

10

【請求項 24】

前記芳香族ジアミンモノマーが、*m*-フェニレンジアミンである、請求項 22 または 23 に記載の方法。

【請求項 25】

前記アミノ両性イオンモノマーが、スルホベタイン、ホスホベタイン、及びカルボキシベタインモノマーからなる群から選択される、請求項 22 ~ 24 のいずれか 1 項に記載の方法。

20

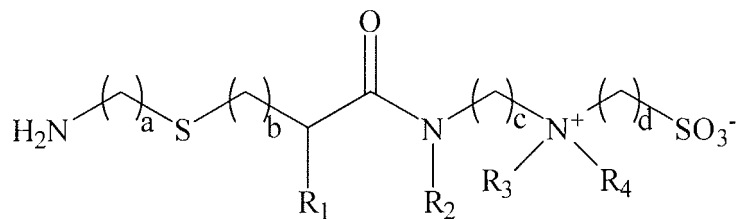
【請求項 26】

前記アミノ両性イオンモノマーが、モノ-アミノ及びジ-アミノモノマーからなる群から選択される、請求項 22 ~ 25 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 27】

前記アミノ両性イオンモノマーが、式(I)による構造を有し、

【化 4】



30

(I)

式中、*a*、*b*、*c*、及び *d* が、それぞれ独立して、1、2、3、4、及び 5 からなる群から選択される整数であり、*R*₁ 及び *R*₂ が、それぞれ独立して、H 及び所望により置換された C₁ ~ C₆ アルキルからなる群から選択され、*R*₃ 及び *R*₄ が、それぞれ独立して、所望により置換された C₁ ~ C₆ アルキル、所望により置換された C₃ ~ C₆ シクロアルキル、及び所望により置換されたアリールからなる群から選択される、請求項 22 ~ 26 のいずれか 1 項に記載の方法。

40

【請求項 28】

a が 2 である、請求項 27 に記載の方法。

【請求項 29】

b が 1 である、請求項 27 又は 28 に記載の方法。

【請求項 30】

c が 3 である、請求項 27 ~ 29 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 31】

50

d が 3 である、請求項 27 ~ 30 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 32】

R_1 が、メチル、エチル及び n - プロピルからなる群から選択される、請求項 27 ~ 31 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 33】

R_1 がメチルである、請求項 32 に記載の方法。

【請求項 34】

R_2 が H である、請求項 27 ~ 33 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 35】

R_3 及び R_4 が、メチル、エチル及び n - プロピルからなる群から選択される、請求項 27 ~ 34 のいずれか 1 項に記載の方法。 10

【請求項 36】

R_3 及び R_4 が、共にメチルである、請求項 35 に記載の方法。

【請求項 37】

前記架橋性モノマーが芳香族モノマーである、請求項 22 ~ 36 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 38】

前記架橋性モノマーが、3 個のアミン反応性官能基を含む、請求項 22 ~ 37 のいずれか 1 項に記載の方法。

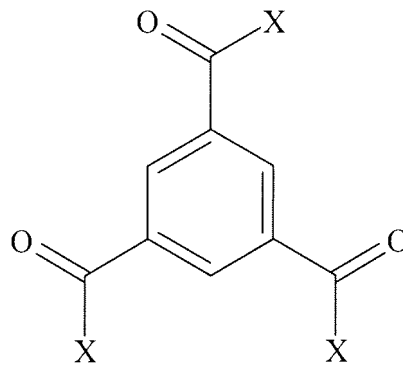
【請求項 39】 20

前記アミン反応性官能基が、式 - C(O)X を有し、式中、X が脱離基である、請求項 38 に記載の方法。

【請求項 40】

前記架橋性モノマーが、式(III)の構造を有し、

【化 5】



(III)

式中、X が脱離基である、請求項 22 ~ 39 のいずれか 1 項に記載の方法。 40

【請求項 41】

X が Cl である、請求項 40 に記載の方法。

【請求項 42】

前記芳香族ジアミンモノマーが m - フェニレンジアミンを含み、前記アミノ両性イオンモノマーが、アミノ SBMA を含み、前記架橋性モノマーがトリメソイルクロリドを含む、請求項 22 ~ 41 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 43】

前記多孔質支持膜が、ポリスルホン膜を含む、請求項 22 ~ 42 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 44】 50

R₃ 及び R₄ が、共にメチルである、請求項 5 6 に記載の架橋共重合体。

【請求項 5 8】

前記架橋性モノマーが芳香族モノマーである、請求項 4 8 ~ 5 7 のいずれか 1 項に記載の架橋共重合体。

【請求項 5 9】

前記架橋性モノマーが、3 個のアミン反応性官能基を含む、請求項 4 8 ~ 5 8 のいずれか 1 項に記載の架橋共重合体。

【請求項 6 0】

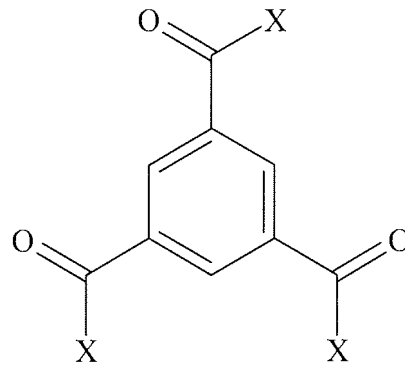
前記アミン反応性官能基が、式 - C(O)X を有し、式中、X が脱離基である、請求項 5 9 に記載の架橋共重合体。

10

【請求項 6 1】

前記架橋性モノマーが、式(III)の構造を有し、

【化 7】



20

式中、X が脱離基である、請求項 4 8 ~ 6 0 のいずれか 1 項に記載の架橋共重合体。

【請求項 6 2】

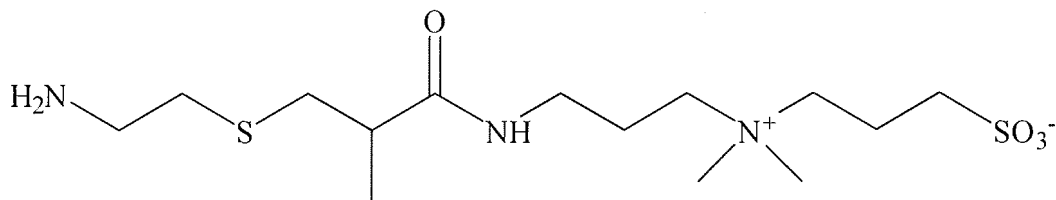
X が Cl である、請求項 6 1 に記載の架橋共重合体。

30

【請求項 6 3】

前記芳香族ジアミンモノマーが m - フェニレンジアミンを含み、前記架橋性モノマーがトリメソイルクロリドを含み、前記アミノ両性イオンモノマーが、式(II)の化合物を含む、請求項 4 8 ~ 6 2 のいずれか 1 項に記載の架橋共重合体。

【化 8】



40

【請求項 6 4】

付随する例及び / 又は図面を参照しながら実質的にここに説明する、請求項 1 に記載の複合膜、請求項 2 2 に記載の方法、又は請求項 4 4 に記載の架橋共重合体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

50

【 0 0 0 1 】

優先権書類

本願は、ここにその内容全文を参照によって含める、2013年4月19日に提出された「生物付着防止性膜及び製造方法」というオーストラリア仮特許出願第2013901380号の優先権を主張する。

【 0 0 0 2 】

本発明は、一般的に選択的ろ過膜に関し、より詳しくは、逆浸透膜に関する。

【 背景技術 】

【 0 0 0 3 】

例えば逆浸透膜、ナノろ過膜、限外ろ過膜、及びマイクロろ過膜のような選択的ろ過膜は、溶解した物質を、それらの溶剤から分離するために広範囲な用途で使用されている。例えば逆浸透(「RO」)膜は、半塩水又は海水の淡水化に使用され、工業、農業又は居住用の比較的純粋な水を提供する。

10

【 0 0 0 4 】

逆浸透膜の一般的な種類の一つは、微孔性～準微孔性支持体と、微孔性～準微孔性支持体上に形成された薄いポリアミド(「PA」)フィルムとを含む複合体膜である。典型的には、ポリアミドフィルムは、多官能性アミン及び多官能性ハロゲン化アシルの界面重合によって形成される。例えば、米国特許第4,277,344号は、m-フェニレンジアミン及びトリメソイルクロリドを使用するポリアミドフィルムの形成を記載している。

【 0 0 0 5 】

しかし、複合ポリアミド逆浸透膜は、膜の表面上に生物付着性生物(ピコ-、マイクロ-又はマクロ生物、DNA又はウイルス又は細菌)及び/又は関連する生物膜形成材料の蓄積によって引き起こされる、生物付着を受ける傾向があり、それによって膜により示されるフラックスの低下を引き起こし、フラックスの変動を補償するために操作圧力を頻繁に変える必要がある。その結果、膜は、生物付着を除去するために化学的に洗浄しなければならないことが多く、これには膜をラインから取り外す必要があり、ろ過装置の全体的な効率に影響を及ぼす。

20

【 0 0 0 6 】

複合ポリアミド膜の生物付着を低減させるための多くの示唆または提案がなされている。提案の多くは、親水基を有する重合体又は他の材料でポリアミド層を被覆することを含む。例えば、米国特許第6,177,011号では、非イオン性の親水基を有する、電気的に中性な有機物質又は重合体で、逆浸透膜のポリアミドフィルムを被覆することにより、付着物を低減できることが提案されている。付着物に対処するための別の手法は、膜のポリアミド表面上にポリアルキレンオキシド基を組み込むことである。例えば、米国特許第6,280,853号は、多孔質支持体、及びポリアルキレンオキシドが上にグラフト化されている架橋したポリアミド表面を含む複合膜を記載している。残念ながら、ポリアルキレンオキシド重合体は、不安定であり、酸素又は遷移金属イオンの存在下で容易に酸化され、逆浸透ろ過ではその両方が存在する。

30

【 0 0 0 7 】

我々は、以前に、スルホベタイン重合体がポリアミド層から共有的にグラフト化されている低付着性複合ポリアミドろ過膜を製造している(国際公開第2011/088505号)。この膜の生物付着防止特性は良好であるが、その製造方法は、商業的規模の製造には向いていない。

40

【 0 0 0 8 】

先行技術の方法及び材料に関連する問題の一つ以上を克服する、低生物付着性ろ過膜を製造する方法及び材料が必要とされている。

【 発明の概要 】

【 0 0 0 9 】

第一の態様によれば、多孔質支持膜と、多孔質支持膜上の生物付着防止性ポリアミド層とを備え、前記生物付着防止性ポリアミド層が、芳香族ジアミンモノマー、アミノ両性イ

50

オンモノマー、及び複数のアミン反応性官能基を含む架橋性モノマーの共重合により形成された共重合体を含む、複合ろ過膜が提供される。

【0010】

第二の態様によれば、複合ろ過膜の製造方法であって、

多孔質支持膜上に、芳香族ジアミンモノマー、アミノ両性イオンモノマー及び複数のアミン反応性官能基を含む架橋性モノマーを含む混合物を堆積させること、及び

芳香族ジアミンモノマー及びアミノ両性イオンモノマーを、架橋性モノマーと反応させ、生物付着防止性架橋重合体層を多孔質支持膜上に形成することを含む、方法を提供する。

【0011】

第二態様の実施態様では、芳香族ジアミンモノマー、アミノ両性イオンモノマー及び複数のアミン反応性官能基を含む架橋性モノマーを含む混合物を、多孔質支持膜上に堆積させる工程が、多孔質支持膜上に、芳香族ジアミンモノマー及びアミノ両性イオンモノマーを含む水性混合物を堆積させ、初期フィルム層を形成すること、及び次いで初期フィルム層を、架橋性モノマー及び溶剤を含む混合物と接触させることを含む。

【0012】

第三の態様によれば、芳香族ジアミンモノマー、アミノ両性イオンモノマー及び複数のアミン反応性官能基を含む架橋性モノマーの共重合により形成された架橋した共重合体を提供する。

【0013】

第一、第二及び第三の実施態様において、芳香族ジアミンモノマーは、*m*-フェニレンジアミンである。

【0014】

第一、第二及び第三の実施態様において、アミノ両性イオンモノマーは、スルホベタイン、ホスホベタイン、及びカルボキシベタインモノマーからなる群から選択される。

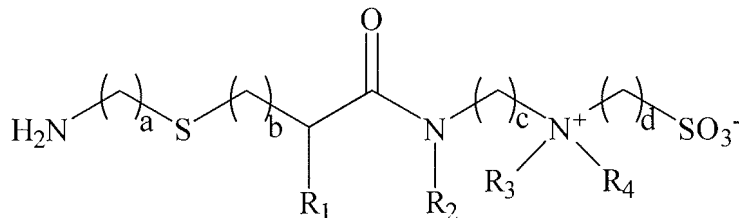
【0015】

第一、第二及び第三の実施態様において、アミノ両性イオンモノマーは、モノ-アミノ及びジ-アミノモノマーからなる群から選択される。

【0016】

第一、第二及び第三の実施態様において、アミノ両性イオンモノマーは、式(I)による構造を有し、

【化1】



(I)

式中、*a*、*b*、*c*、及び *d* は、それぞれ独立して、1、2、3、4、及び5からなる群から選択される整数であり、*R*₁ 及び *R*₂ は、それぞれ独立して、H 及び所望により置換された *C*₁ ~ *C*₆ アルキルからなる群から選択され、*R*₃ 及び *R*₄ は、それぞれ独立して、所望により置換された *C*₁ ~ *C*₆ アルキル、所望により置換された *C*₃ ~ *C*₆ シクロアルキル、及び所望により置換されたアリールからなる群から選択される。

【0017】

実施態様で、*a* は2である。

【0018】

10

20

30

40

50

実施態様で、 b は 1 である。

【0019】

実施態様で、 c は 3 である。

【0020】

実施態様で、 d は 3 である。

【0021】

実施態様で、 R_1 は、メチル、エチル及び n -プロピルからなる群から選択される。特定の実施態様では、 R_1 はメチルである。

【0022】

実施態様で、 R_2 は H である。

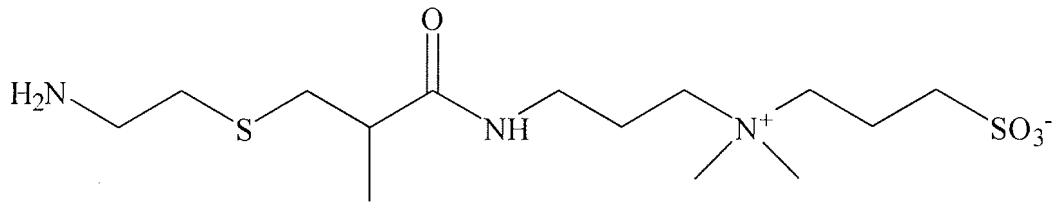
【0023】

実施態様で、 R_3 及び R_4 は、メチル、エチル及び n -プロピルからなる群から選択される。特定の実施態様では、 R_3 及び R_4 は、共にメチルである。

【0024】

特定の実施態様では、アミノ両性イオンモノマーは、式(II)による構造を有する(以下、「アミノSBMA」と呼ぶ)。

【化2】

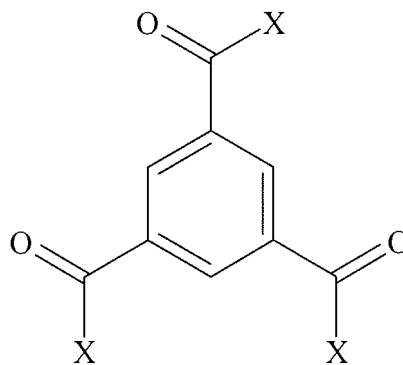


(II)

【0025】

第一、第二及び第三の実施態様では、複数のアミン反応性官能基を含む架橋性モノマーは、芳香族モノマーである。実施態様で、複数のアミン反応性官能基を含む架橋性モノマーは、3個のアミン-反応性官能基を含む。実施態様で、アミン反応性官能基は、式-C(O)Xを有し、式中、Xは、脱離基である。特定の実施態様では、複数のアミン反応性官能基を含む架橋性モノマーは、式(III)の構造を有し、

【化3】



(III)

式中、Xは脱離基である。

【0026】

実施態様で、XはC1である。

【0027】

第一、第二及び第三の態様の特定の実施態様では、芳香族ジアミンモノマーは、m-フェニレンジアミンを含み、アミノ両性イオンモノマーは、式(III)の化合物を含み、複数のアミン反応性官能基を含む架橋性モノマーは、トリメソイルクロリドを含む。

【0028】

第一及び第二態様の実施態様では、多孔質支持膜は、ポリスルホン膜を含む。

【図面の簡単な説明】

【0029】

本発明の実施態様を、添付の図面を参照しながら、考察する。

10

【0030】

【図1】アミノスルホベタイン誘導体4の合成に関する経路を示す。

【0031】

【図2】ポリアミド(PA)アミノスルホベタインを混合した薄膜複合逆浸透膜を製造するための、段階的合成手順を図式的に示すダイアグラムである。

【0032】

【図3】(a)市販のUFポリスルホン(PSf)膜、(b)PA被覆したポリスルホン膜の薄膜複合体(TFC)、及び(c)ポリアミド及びアミノスルホベタイン(0.1%)被覆したポリスルホン膜の混合薄膜複合体の、減衰総反射率フーリエ変換赤外(ATR-FTIR)スペクトルを示す。

20

【0033】

【図4】PA TFC膜上に付着した細菌の共焦点レーザー走査顕微鏡(CLSM)画像を示す。右及び左の画像は、2つの異なる箇所から得た。

【0034】

【図5】PAと0.05重量%アミノスルホベタインの混合TFC膜上に付着した細菌のCLS M画像を示す。右及び左の画像は、2つの異なる箇所から得た。

【0035】

【図6】PAと0.1重量%アミノスルホベタインの混合TFC膜上に付着した細菌のCLS M画像を示す。右及び左の画像は、2つ異なる箇所から得た。

【0036】

30

【図7】PAと0.2重量%アミノスルホベタインの混合TFC膜上に付着した細菌のCLS M画像を示す。右及び左の画像は、2つの異なる箇所から得た。

【0037】

【図8】2400kPa(348psi)の圧力で試験した、比較PA膜(PAM)及び0.1重量%アミノスルホベタイン変性PAMの、相対純水フラックス()特性を示すプロットを示す。

【0038】

【図9】市販膜(左)、PA及び0.2重量%アミノスルホベタインのTFC膜(中央)、及びPA及び0.4重量%アミノスルホベタインのTFC膜に対するフラックス(左y軸)及び拒絶(右y軸)のプロットを示す。

【0039】

40

【図10】例2により製造したPAのTFC膜()及び市販の膜()に対するフラックス対時間、及び例2により製造したPAのTFC膜()及び市販の膜()に対する拒絶対時間のプロットを示す。

【発明を実施するための形態】

【0040】

我々は、多孔質支持膜と、多孔質支持膜上の生物付着防止性ポリアミド層とを備える複合過膜を開発した。生物付着防止性ポリアミド層は、芳香族ジアミンモノマー、アミノ両性イオンモノマー、及び複数のアミン-反応性官能基を含む架橋性モノマーの界面共重合により形成された共重合体を含む。

【0041】

50

ここで使用するように、用語「生物付着防止性」、「非生物付着性」及び関連する用語は、層及び被覆に関して使用した場合に、その層が、生物付着防止性層を有していない表面と比較して、表面の生物付着性を低減できることを意味する。従って、生物付着防止性は、膜の表面上に、付着性生物の蓄積及び/又は関連する生物膜形成材料が無いことを必ずしも意味するものではない。生物学的付着性(「生物付着性」)は、表面上への付着生物(ピコ-、マイクロ-又はマクロ生物)及び/又は関連する生物膜形成材料の蓄積によって引き起こされる。生物及びそれらの細胞外重合体状物質(EPS)の分泌物は、静電気相互作用、水素結合及びファンデルワールス相互作用を包含する弱い物理-化学的相互作用により安定化される生物膜を形成する。ここに提供される、又は当業者に公知の試験のいずれかを使用して、生物学的付着性の低減があるか、否かを決定することができる。例えば膜表面上で微生物成長の直接測定を使用して、生物学的付着性の低減があるか、否かを決定することができる。

10

20

30

40

50

【0042】

ろ過膜は、逆浸透膜でよい。逆浸透膜は、典型的には、厚さ約200ナノメートルのトップポリアミド層を有する。第二の、又は中間層は、典型的には例えばポリスルホンのようなエンジニアリングプラスチックを含み、典型的には約20~60ミクロンの厚さを有する。この第二の層は、トップ層に対して平滑な表面を与え、トップ層を、比較的高い操作圧力に耐えられるようにする。第三の、又はボトム層は、典型的には不織ポリエステル、例えばポリエチレンテレフタレート(PET)ウェブ又は織物であり、厚さが典型的には約120ミクロンである。

【0043】

逆浸透膜は、通常、平らなパネル又はらせん状に巻いた構造で使用される。平らなパネル構造は、典型的には、多孔質スペーサーシートにより相互に分離され、互に積重ねられ、かつ原料供給溶液と浸透排出液との間のパネルとして配置された、複数の膜である。らせん状に巻いた構造は、中央の原料供給チューブの周りに、膜/スペーサースタックを単に巻き付けたものである。両構造とも、この分野では公知である。

【0044】

先行技術のポリアミド層は、m-フェニレンジアミンとトリメソイルクロリドを膜の表面上で重合させることにより形成されている。しかし、形成されるポリアミドが付着を受け易い。我々は、重合プロセスへのアミノ両性イオンモノマーの導入が、共重合されたアミノ両性イオンモノマーが膜上に生物付着防止特性を与えるポリアミド層を製造することを見出した。

【0045】

ここに記載するプロセスに従って、ポリアミド層を、芳香族ジアミンモノマー、アミノ両性イオンモノマー、及び架橋性モノマーの縮合重合により形成する。界面重合は、溶液、懸濁液、エマルション又はバルクで行うことができる。有利には、重合反応は、多孔質支持膜の表面上で直接行うことができる。従って、本発明は、芳香族ジアミンモノマー、アミノ両性イオンモノマー、及び複数のアミン反応性官能基を含む架橋性モノマーの界面共重合により形成された架橋した共重合体を提供する。

【0046】

ここで使用するように、用語「モノマー」は、互いに反応して重合体を形成する全ての分子を意味し、その範囲内でプレポリマーを含む。

【0047】

「アミノ両性イオンモノマー」は、少なくとも一個の両性イオン基及び少なくとも一個のアミノ基を含むモノマーである。両性イオンモノマーは、電氣的に中性である(即ち、総正味電荷を持たない)が、分子内の異なった原子上に正式の正及び負電荷を有する。

【0048】

両性イオン系基は、スルホベタイン、ホスホベタイン、カルボキシベタイン又はそれらの誘導体でよい。スルホベタイン及びそれらの誘導体は、強い生物相溶性を示す傾向があり、従って、膜を使用できる用途(例えば生物医薬)の範囲を広げるので、特に好適である

。我々は、スルホベタインが特に好適であることを見出したが、例えばホスホベタイン及びカルボキシベタインのような他の両性イオン系基、も使用できる

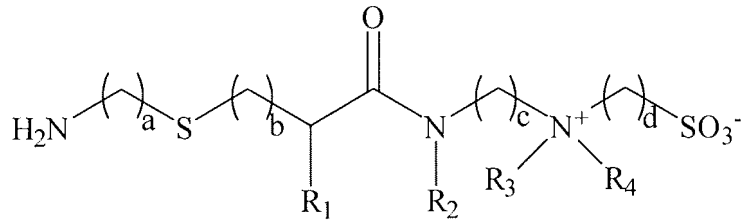
【0049】

アミノ両性イオンモノマーは、モノ-アミノ又はジ-アミノモノマーでよい。

【0050】

アミノ両性イオンモノマーは、式(I)による構造を有し、

【化4】



10

(I)

式中、a、b、c、及びdは、それぞれ独立して、1、2、3、4、及び5からなる群から選択された整数であり、R₁及びR₂は、それぞれ独立して、H及び所望により置換されたC₁~C₆アルキルからなる群から選択され、R₃及びR₄は、それぞれ独立して、所望により置換されたC₁~C₆アルキル、所望により置換されたC₃~C₆シクロアルキル、及び所望により置換されたアリールである。

20

【0051】

実施態様で、aは2である。

【0052】

実施態様で、bは1である。

【0053】

実施態様で、cは3である。

【0054】

実施態様で、dは3である。

30

【0055】

実施態様で、R₁は、メチル、エチル及びn-プロピルからなる群から選択される。特定の実施態様では、R₁はメチルである。

【0056】

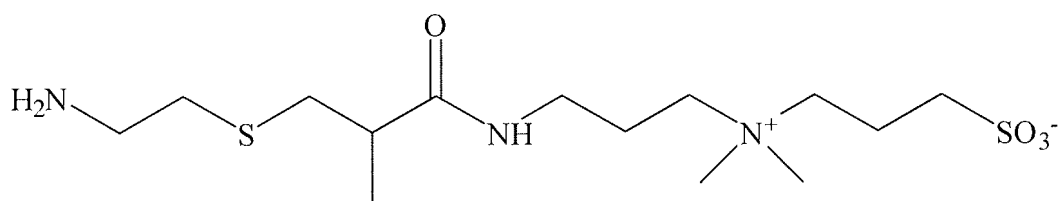
実施態様で、R₂はHである。

【0057】

実施態様で、R₃及びR₄は、メチル、エチル及びn-プロピルからなる群から選択される。特定の実施態様では、R₃及びR₄は、共にメチルである。これは、式(II)の化合物(ここでは「アミノSBMA」とも呼ばれる)を与える。

【化5】

40



(II)

50

【0058】

述べたように、我々は、以前に、スルホベタイン重合体を、膜のポリアミド表面から、表面で開始された ATRP を経由してグラフト化することにより、生物付着防止性膜を製造した(国際公開第2011/088505号)。ここに記載する方法は、国際公開第2011/088505号に開示されている方法とは、両性イオンモノマーが、芳香族ジアミンモノマー及び複数のアミン反応性官能基を含む架橋性モノマーとともに界面共重合することにより、ポリアミド層の一部を形成する点で異なっている。

【0059】

芳香族ジアミンモノマーは、少なくとも一個の芳香族環及び2個以上のアミン基を含む全てのモノマーでよい。従って、用語「ジアミン」は、その範囲内に、2個以上のアミン基を含む。特定の実施態様では、芳香族ジアミンモノマーは、o-フェニレンジアミン(OPD)、m-フェニレンジアミン(MPD)、p-フェニレンジアミン(PPD)、2,5-ジアミノトルエン、4,4'-ジアミノビフェニル、及び1,8-ジアミノナフタレンからなる群から選択することができる。特定の実施態様では、芳香族ジアミンモノマーは、m-フェニレンジアミンである。

10

【0060】

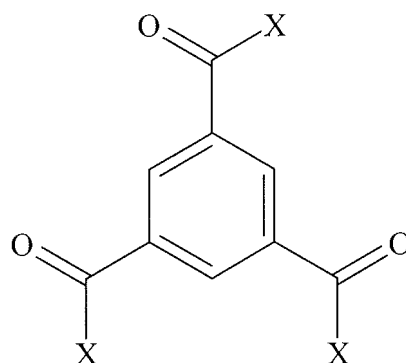
実施態様で、複数のアミン反応性官能基を含む架橋性モノマーは、芳香族モノマーである。架橋性モノマーは、3個のアミン反応性官能基を含むことができる。アミン-反応性官能基は、式-C(O)Xを有することができ、式中、Xは、脱離基である。脱離基は、Cl、Br、及びI、及びOTs(「トシレート」)からなる群から選択することができる。

20

【0061】

特定の実施態様では、複数のアミン反応性官能基を含む架橋性モノマーは、式(III)の構造を有し、

【化6】



30

(III)

式中、Xは脱離基である。

【0062】

Xは、Cl、Br、及びI、及びOTsからなる群から選択することができる。実施態様で、XはClである。

40

【0063】

特定の実施態様では、芳香族ジアミンモノマーは、m-フェニレンジアミンを含み、アミノ両性イオンモノマーは、アミノSBMAを含み、複数のアミン反応性官能基を含む架橋性モノマーは、トリメソイルクロリドを含む。

【0064】

アミノ両性イオンモノマーは、芳香族ジアミンモノマーに対して約0.02~約0.2重量%の量で存在することができる。

【0065】

50

複合ろ過膜は、多孔質支持膜上に、芳香族ジアミンモノマー、アミノ両性イオンモノマー、及び複数のアミン反応性官能基を含む架橋性モノマーを含む混合物を堆積させることにより製造される。次いで、芳香族ジアミンモノマー及びアミノ両性イオンモノマーを架橋性モノマーと反応させ、多孔質支持膜上に、生物付着防止性架橋重合体層を形成する。

【0066】

芳香族ジアミンモノマー、アミノ両性イオンモノマー、及び複数のアミン反応性官能基を含む架橋性モノマーを含む混合物の、多孔質支持膜上への堆積工程は、2工程、即ち、多孔質支持膜上に、芳香族ジアミンモノマー及びアミノ両性イオンモノマーを含む水性混合物を堆積させ、初期フィルム層を形成すること、及びその後初期フィルム層を、架橋性モノマー及び溶剤を含む混合物と接触させること、で行うことができる。

10

【0067】

初期フィルム層は、多孔質支持膜の表面を、芳香族ジアミンモノマー及びアミノ両性イオンモノマーを含む水性混合物で被覆することにより製造することができる。次いで、過剰の水性混合物を膜から、例えば、表面から抜き取ることにより又は紙又はスポンジ等で拭うことにより物理的に過剰分を除去する等の好適な手段により除去することができる。

【0068】

水性混合物は、芳香族ジアミンモノマーを、約0.1～約10重量%、例えば0.5重量%、1重量%、2重量2wt%、3重量%、4重量%又は5重量%の量で含むことができる。幾つかの実施態様では、水性混合物は芳香族ジアミンモノマーを約1重量%の量で含む。

【0069】

水性混合物は、アミノ両性イオンモノマーを、約10重量%までの量で、例えば約0.01～約10重量%又は約0.01～約5重量%の量で含むことができる。具体的には、水性混合物は、アミノ両性イオンモノマーを、0.01重量%、0.02重量%、0.03重量%、0.04重量%、0.05重量%、0.06重量%、0.07重量%、0.08重量%、0.09重量%、0.1重量%、0.2重量%、0.3重量%、0.4重量%、0.5重量%、0.6重量%、0.7重量%、0.8重量%、0.9重量%、1重量%、2重量%、3重量%、4重量%、5重量%、6重量%、7重量%、8重量%、9重量%又は10重量%の量で含むことができる。幾つかの実施態様では、水性混合物はアミノSBMAを約0.05重量%の量で含む。幾つかの他の実施態様では、水性混合物はアミノSBMAを約0.1重量%の量で含む。幾つかの他の実施態様では、水性混合物はアミノSBMAを約0.2重量%の量で含む。幾つかの他の実施態様では、水性混合物はアミノSBMAを約0.4

20

30

【0070】

有利には、水性混合物は酸も含む。酸は、芳香族ジアミンモノマーの酸化レベルに影響を及ぼし、重合反応に触媒作用することができる。酸は、有機酸又は無機酸でよい。好適な酸としては、ショウノウ-10-スルホン酸(CSA)、塩酸、リン酸、硫酸、ドデシルベンゼンスルホン酸(DBSA)、p-トルエンスルホン酸(pTSA)、及びコハク酸が挙げられる。酸は、水性混合物中に、約1重量%～約5重量%の量で存在することができる。実施態様で、酸はCSAである。幾つかの実施態様では、CSAは水性混合物中に約2重量%の量で存在する。

【0071】

水性混合物は、界面活性剤も含み、多孔質支持膜表面の湿潤性を支援することができる。界面活性剤は、この分野で公知のどの界面活性剤でもよい。好適な界面活性剤としては、ドデシル硫酸ナトリウム(SDS)、ラウリル硫酸アンモニウム、ラウレス硫酸ナトリウム、ミレス硫酸ナトリウム、ジオクチルナトリウムスルホスクシナート、ペルフルオロオクタンスルホナート(PFOS)、ペルフルオロブタンズルホナート、及び直鎖状アルキルベンゼンスルホナート(LABS)が挙げられる。幾つかの実施態様では、界面活性剤は、SDSである。界面活性剤は、水性混合物中に約0.1重量%～約1重量%の量で存在することができる。幾つかの実施態様では、界面活性剤は、水性混合物中に0.15重量%の量で存在する。

40

【0072】

50

水性混合物は、共溶剤も含むことができる。好適な共溶剤としては、例えば、低級アルキルアルコール、アセトン、テトラヒドロフラン等の水溶性溶剤が挙げられる。低級アルキルアルコール共溶剤としては、メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール、イソブタノール、及び *tert*-ブタノールが挙げられる。幾つかの実施態様では、共溶剤はイソ-プロパノールである。共溶剤は、水性混合物中に約0.5重量%～約5重量%の量で存在することができる。幾つかの実施態様では、共溶剤は、水性混合物中に1重量%の量で存在することができる。

【0073】

初期フィルム層の形成後、複数のアミン反応性官能基を含む架橋性モノマー及び溶剤を含む混合物を塗布する。架橋性モノマーに好適な溶剤としては、炭化水素溶剤及び芳香族溶剤、例えばヘキサン、ベンゼン、キシレン、トルエン、等が挙げられる。幾つかの実施態様では、溶剤は *n*-ヘキサンである。架橋性モノマーは、混合物中に、約0.01%w/v～約0.2%w/vの量で存在することができる。幾つかの実施態様では、架橋性モノマーは、混合物中に、0.05%w/vの量で存在する。初期フィルム層を30秒間～5分間接触させた後、架橋性モノマーを含む過剰の混合物を、多孔質支持膜の表面から、物理的手段により、例えば表面から抜き取ることにより、除去する。表面は、例えば *n*-ヘキサンのような好適な溶剤で洗浄し、残留する試薬を全て除去し、膜を乾燥させる。

10

【0074】

ここに記載する方法を使用して形成されたポリアミド層は、膜の表面全体にわたって、両性イオン系基の実質的に一様な被覆を提供する。

20

【0075】

得られる膜は、例えばATR-FTIR、熱重量分析(TGA)、原子間力顕微鏡(AFM)及び水接触角(WCA)測定のような好適な方法を使用して特徴づけることができる。

【0076】

膜の生物付着耐性は、フラックス及び/又は脱塩率の測定を包含する、数多くの方法を使用して測定することができる。例えば、膜の生物付着性能は、膜表面上の微生物成長及びフラックス及び/又は脱塩率の直接測定により評価することができる。これは、攪拌セル、又はデッドエンドろ過装置又は交差流装置を使用して達成することができる。

【0077】

逆浸透膜が、大規模な半塩水又は海水の淡水化に商業的に有用であるためには、特定の特性を有していなければならない。第一に、膜は、高い脱塩率係数を有していなければならない。多くの商業的用途には、逆浸透膜は、少なくとも約97%の脱塩率能力を有しているべきである。第二に、膜は、高いフラックス特性、即ち、比較的大量の水を、膜を通して、比較的低い圧力で通過させる能力を有していなければならない。典型的には、膜用のフラックスは、海水に対しては圧力800psiで、10ガロン/ft²-日(gfd)を超え、かつ半塩水に対しては圧力220psiで、15gfdを超えるべきである。特定の用途には、望ましいであろう拒絶率未満の拒絶率が、より高いフラックスに対する交換には妥当な場合もあるし、その逆の場合もある。

30

【0078】

ここに記載する方法を使用して形成された膜は、例えば原水予備処理、三次廃水処理、及び飲用水又は地下水からの過塩素酸塩又は硝酸塩除去のようなRO用途の範囲に好適である。

40

【0079】

以下に、本発明を、下記の非制限的な例(複数可)及び添付の図面(複数可)を参照しながら、さらに説明する。

諸例

【0080】

例1 - アミノSBMA(4)の製造

【0081】

図1に関して、2口の丸底フラスコフラスコに、脱イオン(DI)水(50ml)に溶解させた

50

スルホベタインメタクリラート(S B M A)(2)(10 g、34.2mmol)を入れ、N₂下に置いた。30分後、2-アミノエタン-チオール(1)(2.64g、34.2mmol)を加え、温度を70 に増加した。次いで、D I水(5ml)に溶解させた2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオンアミジン)ジヒドロクロリド(V50触媒、100mg)を加え、反応混合物を一晩70 で攪拌した。反応混合物を回転蒸発装置で濃縮し、得られたゴム状シロップを、ジエチルエーテル(2 x 100mL)で粉末化した。生成物アミノS B M A(4)を、N₂下で、又は凍結乾燥機を使用して乾燥させ、茶色の密封したバイアル中で暗所に保存した。収率：12.5 g (99%); ¹H NMR (D₂O, 600 MHz) : 3.46 - 3.43 (m, 2H), 3.40 - 3.33 (m, 4H), 3.26 - 3.21 (m, 1H), 3.08 (s, 6H), 2.94 (t, 2H, J = 7.2 Hz), 2.80 (t, 2H, J = 6.6 Hz), 2.65 (d, 2H, J = 7.2 Hz), 2.63 - 2.60 (m, 2H), 2.19 - 2.18 (m, 2H), 2.01 - 1.97 (m, 2H), 1.13 (d, 3H, J = 6.6 Hz); 質量分光測定 C₁₄H₃₂N₃O₄S₂ に関して計算：370.1834 [M + H]⁺, 観察値：370.1840.

10

【0082】

例2 - ポリアミドアミノスルホベタイン薄膜複合(T F C)膜の製造

【0083】

大きさ30cm x 15cmの限外ろ過(U F) - ポリスルホン(P S f)支持膜(G Eから購入)を脱イオン(D I)水に一晩浸漬し、次いでイソプロパノール(I P A)に10分間浸漬し、次いで膜をD I水(2 x 50mL)で洗浄し、P M M A(ポリメチルメタクリラート)プレート上に配置した。ネオプレンゴムガスケット及びP M M Aフレームを支持膜上に配置し、バインダークリップを使用してプレート - 膜 - ガスケット - フレーム積層体を一緒に保持した。100mLのm - フェニレンジアミン(M P D) / アミノS B M A溶液(1重量% M P D(即ち、100mLのD I水中1gのM P D)、0.01 ~ 10重量%のアミノS B M A、2重量%のショウノウ - 10 - スルホン酸(C S A)、0.15重量%のドデシル硫酸ナトリウム(S D S)及び1重量%のI P A)を、過剰のM P D) / アミノS B M A溶液を流す前にフレーム中に注ぎ込み、P S f膜と5分間接触させた。フレーム及びガスケットを分解し、プレートとP S f膜の間にある残留溶液を紙タオルで除去した。P S f膜の最表面上にある溶液の残留液滴は、膜表面を横切ってゴムローラーを転がし、窒素ガス流でパーズすることにより、除去した。その後、フレーム及びガスケットを、P S f膜の最上部で再度組み立て、n - ヘキサン中の0.05% (w/v)トリメソイルクロリド(T M C)100mLをフレーム上に注いだ。1分後、T M C / n - ヘキサン溶液をフレームから抜き取り、フレーム及びガスケットを分解した。膜表面をn - ヘキサン(100mL)ですすぎ、残留試薬を洗い流し、膜を外界条件で1分間空気乾燥させた。最後に、膜全体を、さらに使用するまで、D I水に浸漬した。

20

30

【0084】

例3 - ポリアミドアミノスルホベタイン薄膜複合(T F C)膜のA T R - F T I R分析

【0085】

A T R - F T I R分光法を使用して、変性及び未変性のR O膜の化学構造を分析した。A T R - F T I Rスペクトルは、ダイヤモンド全反射減衰(A T R)付属品を備えたThermo - Nicolet Nexus 870 FTR分光計(Thermo Electron Corporation)を使用して入手し、データを、空気中で中赤外領域(4000 ~ 400cm⁻¹)で集めた。分解能は、128スキャンで4cm⁻¹であった。データ解析は、Omicソフトウエアを使用して処理した。データを、図3に示す。

40

【0086】

例4 - ポリアミドアミノスルホベタイン薄膜複合(T F C)膜の生物付着防止性研究(細菌耐性試験)

【0087】

栄養溶液を調製し、環境中に存在する天然細菌に給餌した。塩化ナトリウム(99%)(2g、0.034mol)、無水酢酸ナトリウム(200mg、2.43 x 10⁻³ mol)、一塩基リン酸ナトリウム(20mg、1.66 x 10⁻⁴ mol)、硝酸ナトリウム(40mg、5.7 x 10⁻⁴ mol)を1LのMilli-Q水に全て溶解させ、下記の濃度、即ち食塩水(2000ppm N a C l)中、(炭素100ppm)、(窒素40ppm)及び(リン20ppm)を調製した。変性及び未変性の膜を、(2cm x 2cm)に切り、小バイアル中

50

に入れた。次いで、栄養溶液をバイアルに、膜を覆うのに十分な量で加えた。バイアルを覆い、48時間、室温で暗所に放置した。次いで、栄養溶液を、除去し、膜を、以下に記載するように、定着溶液で処理した。

【0088】

定着溶液を調製するために、パラホルムアルデヒド(4.00g)を、PBS緩衝液pH=7.4(60.0mL)中に60 で溶解させた。次いで、スクロース(4.0g、11.7mmol)を加え、溶液を室温に冷却させた。グルタルアルデヒド溶液(水中25%、2.0mL)を加え、最終体積を、PBSを使用して100mLに調節した。露出した膜を定着溶液で24時間覆った。定着後、膜をPBS緩衝液中ですすいでから、一連のエタノール/水溶液(エタノール濃度は50%v/v、70%v/v、85%v/v及び95%v/v及び100%のエタノール)中にそれぞれ15分間浸漬して脱水した。次いで、膜を、ろ紙の間に挟んで蒸気フード中で一晚乾燥させた。

10

【0089】

乾燥させた膜に、暗所中、室温で、2時間、4',6-ジアミジノ-2-フェニルインドール(DAPI、0.4ppm)溶液で染色した。その後、膜をDI水ですすぎ、室温で1時間乾燥させた。膜上の細菌は、共焦点レーザー走査顕微鏡(CLSM)を使用することにより、画像を撮影した。

【0090】

膜上の細菌を、Leica TCS SP5 CLSMを使用して画像撮影した。CLSMは、アルゴン、405nmイオード、DPSS 561及びHeNe633レーザーを備え、各種染料(例えば、DAPI、励起=341nm、発光=452nm)からの蛍光を観察するための特殊な検出器及びフィルターセットも備えている。細菌の画像は、水に浸漬したレンズ(60倍対物及び開口数1.4)で観察し、一連の画像を、ズームファクター1.5、ライン平均8、及びフレーム平均4で、XYZ取得モードを通して発生させた。細菌が付着した各膜は、不規則に4-6位置で走査した。得られた画像は、164µM×164µMの面積を、分解能512×512画素で含んでいた。CLSM画像は、Image Jソフトウェア(1.46r版、National Institute of Health, USA)を使用して解析し、膜上の細菌は、Image Jソフトウェア中のITCNプラグインを使用して定量した。

20

【0091】

データを図4~7に示す。0.1%アミノスルホベタインをポリアミドRO膜に、界面付加方法により付加させた後、細菌付着がはるかに低くなったことが分かる。攪拌セル測定に使用するのは、この濃度である。

30

【0092】

例5-ポリアミドアミノスルホベタイン薄膜複合(TFC)膜の浸透性研究

【0093】

ポリアミド膜(PAM)及び0.1wt%アミノスルホベタインPAMの全ての浸透性試験は、デッドエンド攪拌セル(HP4750, Sterlitech Corp. WA, USA)を使用し、Milli-Q水(18MΩ·cm)及び標準食塩溶液(NaCl、2000ppm)で25で行った。有効膜ろ過面積は、14.6cm²で、作業体積は約200mLであった。全ての浸透性実験は、ガス圧力調整器で高圧窒素容器により制御する、膜を横切る圧力2400kPa(348psi)で行った。浸透量は、ガラスビーカーに集め、秤量してフラックスを決定した。電子天秤をコンピュータに接続し、重量測定を、5分毎に、Lab VIEW (National Instruments, USA)ソフトウェアプログラムを使用して集めた。全ての膜種類を3回試験した。

40

【0094】

純水フラックス(J_w)は、等式1により計算した。

【数1】

$$J_w = \frac{V}{A\Delta t} \quad \text{等式 1}$$

【0095】

式中、Vは浸透した水(L)の体積であり、Aは有効膜面積(m²)であり、tは時間(h)の変化である。

50

【0096】

脱塩率分析には、原料溶液及び浸透液の導電率を、導電率計(Extech Equipment, オーストラリア)を使用して測定し、校正曲線を使用して濃度単位(mg/L)に変換した。塩濃度測定(mg/L)を使用し、等式2を使用して脱塩率を計算した。

【数2】

$$SR(\%) = 1 - \left(\frac{C_{浸透液}}{C_{原料}} \right) \times 100\% \quad \text{等式2}$$

【0097】

式中、 $C_{浸透液}$ は、浸透液濃度であり、 $C_{原料}$ は、原料濃度である。

10

【0098】

各PAM間の差の影響を無くすために、相対的水フラックス()を使用して、0.1重量%アミノスルホベタインで変性による水フラックスの変動を特徴づける。相対的水フラックス()は、等式3を使用して計算する。

【数3】

$$\eta = \frac{J_w}{J_0} \quad \text{等式3}$$

【0099】

式中、 J_w 及び J_0 ($L m^{-2} h^{-2}$) は、それぞれ0.1重量%アミノスルホベタイン変性を行った、及び行わなかった膜の純水フラックスである。

20

【0100】

同様に、相対脱塩率()を使用して、0.1重量%アミノスルホベタイン変性による脱塩率の変動を特徴づける。相対脱塩率()は、等式4を使用して計算した。

【数4】

$$\tau = \frac{SR_{mod}}{SR_0} \quad \text{等式4}$$

【0101】

式中、 SR_{mod} 及び SR_0 は、それぞれ0.1重量%アミノスルホベタイン変性を行った、及び行わなかった膜の計算した脱塩率である。

30

【0102】

2400kPa(348psi)で行った浸透試験は、比較ポリアミド膜と比較して、0.1重量%アミノスルホベタイン変性を行ったポリアミド膜に対して約20%純水フラックスの低下を示すが、誤差のオーバーラップを仮定すると、フラックスの差は統計的に重要ではないと考えられる(図8)。さらに、0.1重量%アミノスルホベタイン変性した膜の相対脱塩率()特性は、比較ポリアミド膜より20%低かった。

【0103】

例6 - ポリアミドアミノスルホベタイン薄膜複合(TFC)膜のさらなる生物付着防止性研究(細菌耐性試験)

【0104】

付着性試験を、標準条件下で、交差流装置で操作したDifco Marine Brothで、培養したシュードアルテロモナスアトランティカ(Pseudoalteromonas atlantica)を使用して行った。

40

【0105】

データは、図9及び10に示す。データは、市販膜に対して、本発明の被覆した膜を使用する有益性を示す。特に、本発明の被覆膜に、付着フラックス低下に対して重大な遅れがあり、フラックス損失は顕著ではなかった。

【0106】

フラックス損失の傾斜を、安定化したフラックスに対して正規化した場合、標準的市販膜(-0.042/hr)に対して、本発明の膜(-0.035/hr)が有益であった。

50

【0107】

明細書及び下記の請求項を通して、前後関係が反対のことを要求しない限り、「含む」及び「包含する」及びその変形、例えば「含む」及び「包含する」は、記載した整数又は整数群を含むが、他の整数又は整数群を除外するものではない。

【0108】

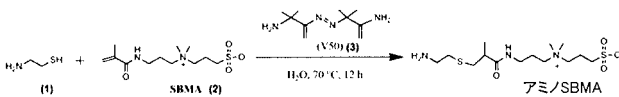
本願における先行技術に関する言及は、そのような先行技術が共通の一般的な知識の一部を形成することを示唆する形態を認めるものではない。

【0109】

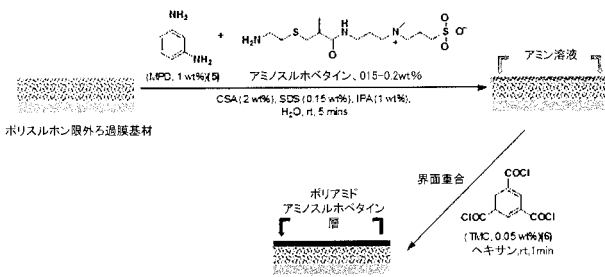
当業者は、本発明が、その使用を記載する特定の用途に制限されないことを理解する。本発明は、ここに記載した、又は示した特定の要素及び/又は特徴に関して、その好ましい実施態様に制限されない。本発明は、開示した実施態様(複数可)に制限されず、下記の請求項により記載され、限定される本発明の範囲から離れることなく、数多くの再配置、修正及び置き換えが可能である。

10

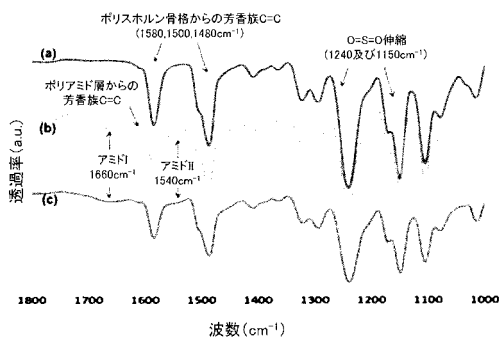
【図1】



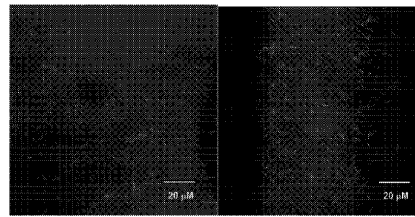
【図2】



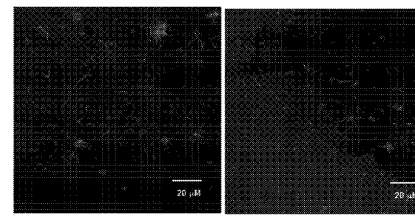
【図3】



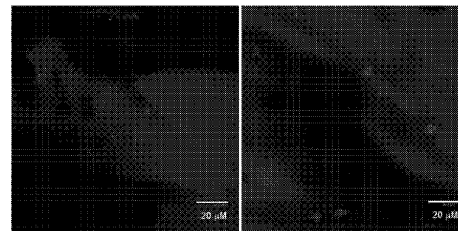
【図4】



【図5】



【図6】



【 図 7 】

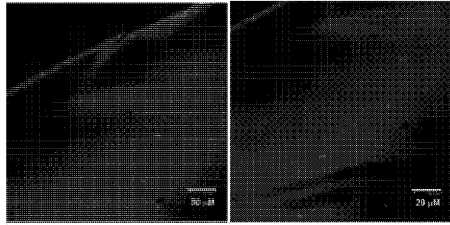
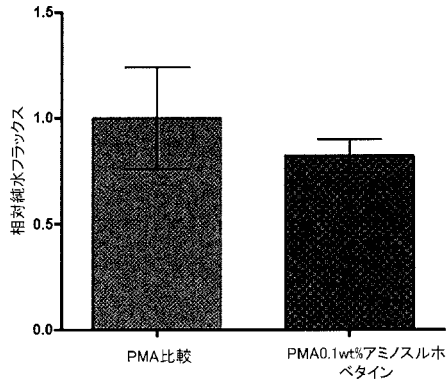
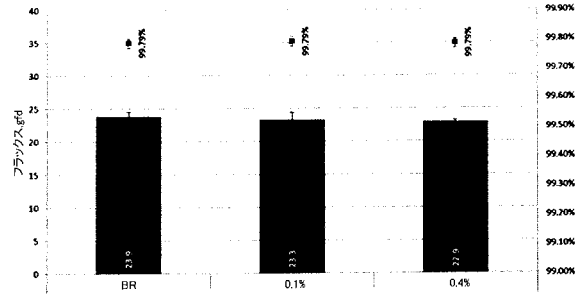


Figure 7

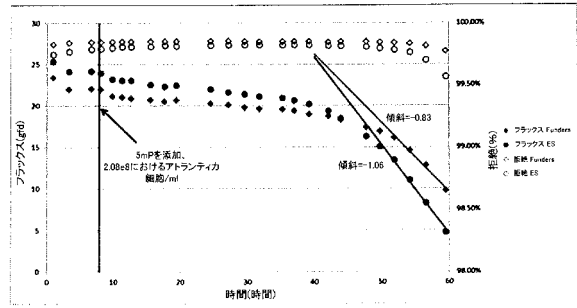
【 図 8 】





【 図 9 】



【 図 10 】



【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/AU2014/000444
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER B01D 71/64(2006.01)i, B01D 69/12(2006.01)i, B01D 61/02(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) B01D 71/64; B01D 63/00; C08F 290/14; B32B 3/00; B01D 69/12; A61M 25/00; B01D 71/56; B32B 9/04; B01D 69/00; C09D 5/16; B01D 61/02		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Korean utility models and applications for utility models Japanese utility models and applications for utility models		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) eKOMPASS(KIPO internal) & Keywords:antibiofouling, copolymerization, aromatic diamine monomer, amino zwitterionic monomer, amine-reactive functional groups, filtration membran		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 2003-0121844 A1 (KOO, J. Y. et al.) 03 July 2003 See abstract; claims 1, 3, 4, 5, 7, 8, 31, 33; and paragraphs [0026], [0027], [0051].	1-3, 22-24, 44-46
Y	WO 2007-024393 A2 (UNIVERSITY OF WASHINGTON) 01 March 2007 See abstract; and pages 3, 11, 16, 28.	1-3, 22-24, 44-46
A	WO 2011-088505 A1 (FLINDERS UNIVERSITY OF SOUTH AUSTRALIA et al.) 28 July 2011 See abstract; and claims 1, 2, 9, 10.	1-3, 22-24, 44-46
A	US 8308699 B2 (ZHANG, Z. et al.) 13 November 2012 See abstract; claims 1, 5; and paragraph [0108].	1-3, 22-24, 44-46
A	US 2011-0305898 A1 (ZHANG, Z. et al.) 15 December 2011 See abstract; and claims 6, 12-14.	1-3, 22-24, 44-46
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
Date of the actual completion of the international search 23 July 2014 (23.07.2014)		Date of mailing of the international search report 24 July 2014 (24.07.2014)
Name and mailing address of the ISA/KR  International Application Division Korean Intellectual Property Office 189 Cheongsa-ro, Seo-gu, Daejeon Metropolitan City, 302-701, Republic of Korea Facsimile No. +82-42-472-7140		Authorized officer LEE, Chang Ho Telephone No. +82-42-481-8398 

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No. PCT/AU2014/000444

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. Claims Nos.: 6,11,14,17,19,28,33,36,39,41,49,54,57,60,62,64
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
Claims 6,11,14,17,19,28,33,36,39,41,49,54,57,60,62 are unclear since they refer to claims which are not searchable due to not being drafted in accordance with the second and third sentence of Rule 6.4(a).
Claim 64 is contrary to PCT Rules 6.1(a) and 6.2(a) in that it has more than one subject matter, and that it refers to the description and drawings.
3. Claims Nos.: See the extra sheet
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fees, this Authority did not invite payment of any additional fees.
3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.

The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.

No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/AU2014/000444

(Extra Sheet)

Claims Nos in 3. of Box No.II :

4,5,7-10,12-13,15-16,18,20-21,25-27,29-32,34-35,37-38,40,42-43,47-48,50-53,55-56,58,59,61,63

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/AU2014/000444

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2003-0121844 A1	03/07/2003	US 6913694 B2	05/07/2005
WO 2007-024393 A2	01/03/2007	CA 2619361 A1 EP 1924654 A2 JP 2009-508542 A JP 2014-039828 A US 2008-0181861 A1 US 2011-0097277 A1 US 2011-282005 A1 US 7879444 B2 US 8545983 B2 WO 2007-024393 A3	01/03/2007 28/05/2008 05/03/2009 06/03/2014 31/07/2008 28/04/2011 17/11/2011 01/02/2011 01/10/2013 19/07/2007
WO 2011-088505 A1	28/07/2011	None	
US 8308699 B2	13/11/2012	AU 2009-322136 A1 CA 2745204 A1 CA 2745440 A1 CN 102307955 A EP 2352796 A1 EP 2352797 A2 EP 2352797 B1 JP 2012-510880 A KR 10-2011-0106866 A US 2010-0145286 A1 US 2010-0152708 A1 US 2014-045398 A1 WO 2010-065958 A1 WO 2010-065960 A2 WO 2010-065960 A3	10/06/2010 10/06/2010 10/06/2010 04/01/2012 10/08/2011 10/08/2011 24/07/2013 17/05/2012 29/09/2011 10/06/2010 17/06/2010 13/02/2014 10/06/2010 10/06/2010 29/07/2010
US 2011-0305898 A1	15/12/2011	CA 2799786 A1 EP 2579904 A2 WO 2011-156590 A2 WO 2011-156590 A3 WO 2011-156590 A4	15/12/2011 17/04/2013 15/12/2011 26/04/2012 05/07/2012

フロントページの続き

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
B 3 2 B	27/34	(2006.01)	B 3 2 B	27/34
C 0 8 J	9/36	(2006.01)	C 0 8 J	9/36 C E Z
C 0 8 G	69/42	(2006.01)	C 0 8 G	69/42

(81) 指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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

(74) 代理人 100137497

弁理士 大森 未知子

(72) 発明者 ミレナ、ジニク マルコビク

オーストラリア連邦サウスオーストラリア州、パラダイス、シルクス、ロード、25

(72) 発明者 スティーブン、ロス、クラーク

オーストラリア連邦サウスオーストラリア州、モーフェット、ベール、キャシエル、プレイス、5

(72) 発明者 クリスティーナ、テレサ、コンスタントポーロス

オーストラリア連邦サウスオーストラリア州、モルバーン、フィッシャー、ストリート、169

(72) 発明者 エルダ、マルコビク

オーストラリア連邦サウスオーストラリア州、モーフェットビル、ヘンドリー、ストリート、129

F ターム (参考) 4D006 GA03 JA02C MA06 MA09 MC54X MC62 NA41 PA01 PB03 PB05
PB08 PB70
4F074 AA87 CE17 CE65 CE97 DA43
4F100 AK46 AK46B AK55 AK55A AL01 AL01B AT00A BA02 BA07 DJ00A
EJ05B GB56 GB90 JC00 JC00B YY00B
4J001 DA01 DB09 DC14 DD18 EB67 EC45 EE72C FB03 FC03 GA16
JA17 JB50