

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載

【部門区分】第 2 部門第 1 区分

【発行日】平成21年1月29日 (2009.1.29)

【公表番号】特表2008-521598(P2008-521598A)

【公表日】平成20年6月26日 (2008.6.26)

【年通号数】公開・登録公報2008-025

【出願番号】特願2007-543655(P2007-543655)

【国際特許分類】

B 0 1 D 67/00 (2006.01)

B 0 1 D 61/14 (2006.01)

B 0 1 D 69/06 (2006.01)

B 0 1 D 69/08 (2006.01)

C 0 2 F 1/44 (2006.01)

B 0 1 J 20/26 (2006.01)

B 0 1 D 71/32 (2006.01)

B 0 1 D 71/34 (2006.01)

B 0 1 D 71/30 (2006.01)

B 0 1 D 71/36 (2006.01)

B 0 1 D 71/44 (2006.01)

B 0 1 D 71/38 (2006.01)

B 0 1 D 71/52 (2006.01)

B 0 1 D 71/40 (2006.01)

B 0 1 J 23/70 (2006.01)

C 0 8 F 8/00 (2006.01)

【 F I 】

B 0 1 D 67/00

B 0 1 D 61/14

B 0 1 D 69/06

B 0 1 D 69/08

C 0 2 F 1/44 H

C 0 2 F 1/44 K

B 0 1 J 20/26 G

B 0 1 D 71/32

B 0 1 D 71/34

B 0 1 D 71/30

B 0 1 D 71/36

B 0 1 D 71/44

B 0 1 D 71/38

B 0 1 D 71/52

B 0 1 D 71/40

B 0 1 J 23/70 Z

C 0 8 F 8/00

【手続補正書】

【提出日】平成20年12月1日 (2008.12.1)

【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、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される親水性架橋性成分である請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の方法。

【請求項 6】

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 ~ 5 のいずれかに記載の方法。

【請求項 7】

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トイ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 ~ 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方法であって、

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 ~ 7 のいずれかに記載の方法。

【請求項 9】

ポリマー精密濾過膜又は限外濾過膜は、疎水性成分、及び / 又は非架橋性成分を含む請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載の方法。

【請求項 10】

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、及び / 又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 9 に記載の方法。

【請求項 11】

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 9 又は 10 に記載の方法。

【請求項 12】

疎水性及び / 又は非架橋性成分は、P V d F である請求項 11 に記載の方法。

【請求項 13】

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 ~ 12 のいずれかに記載の方法であって、

pH を硫酸水素 (HSO_4^-) 又は硫酸水素ナトリウム (NaHSO_4) によって制御する方法。

【請求項 14】

ヒドロキシラジカルは、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 ~ 13 のいずれかに記載の方法。

【請求項 15】

pH を水酸化物と硫酸の組合せによって、又は硫酸水素と硫酸の組合せによって、又はクエン酸によって制御する請求項 13 に記載の方法。

【請求項 16】

UV 照射を更に含む請求項 1 ~ 15 のいずれかに記載の方法。

【請求項 17】

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 1 ~ 16 のいずれかに記載の方法。

【請求項 18】

架橋後、存在する場合、未結合の過剰なコポリマーを、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、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 ~ 17 のいずれかに記載の方法。

【請求項 19】

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又は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 20】

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ブから作製される請求項 19 に記載の方法。

【請求項 21】

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 19 に記載の方法。

【請求項 22】

架橋親水性ポリマー又はコポリマーを含む、請求項 1 ~ 21 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 23】

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 22 に記載の多孔質ポリマー精密濾過膜又は限外濾過膜であって、

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多孔質ポリマー精密濾過膜又は限外濾過膜。

【請求項 24】

平坦なシートの形態又は中空繊維膜の形態である請求項 22 又は 23 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 25】

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 22 ~ 24 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 26】

親和性膜として用いられる、又はタンパク質吸着材として用いられる、又は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 22 ~ 25 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。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0067

【補正方法】変更

【補正の内容】

【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。

本発明の主な態様を以下に示す。

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。

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上記 1 に記載の方法。

3 .

遷移金属触媒は、鉄である上記 2 に記載の方法。

4 .

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

5 .

架橋性成分は親水性架橋性成分である上記 1 に記載の方法。

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上記 1 ～ 5 のいずれかに記載の方法。

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上記 1 ～ 6 のいずれかに記載の方法。

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トイ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上記 1 ～ 7 のいずれかに記載の方法。

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上記 1 ～ 8 のいずれかに記載の方法。

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上記 1 ～ 9 のいずれかに記載の方法。

11 .

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

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上記 1 ~ 1 1 のいずれかに記載の方法。

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上記 1 1 又は 1 2 に記載の方法。

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上記 1 1 ~ 1 3 のいずれかに記載の方法。

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上記 1 1 ~ 1 4 のいずれかに記載の方法。

1 6 .

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

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上記 1 ~ 1 6 のいずれかに記載の方法。

1 8 .

p H を硫酸水素 (H S O_4^-) によって制御する上記 1 7 に記載の方法。

1 9 .

p H を硫酸水素ナトリウム (N a H S O_4) によって制御する上記 1 8 に記載の方法。

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上記 1 ~ 1 9 のいずれかに記載の方法。

2 1 .

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

2 2 .

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

2 3 .

p H をクエン酸によって制御する上記 1 7 に記載の方法。

2 4 .

U V 照射を更に含む上記 1 ~ 2 3 のいずれかに記載の方法。

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 - 又はそれ以上を行う上記 1 ~ 2 4 のいずれかに記載の方法。

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上記 1 ~ 2 5 のいずれかに記載の方法。

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上記 2 6 に記載の方法。

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。

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ドーブから作製される上記28に記載の方法。

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上記28に記載の方法。

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。

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ドーブから作製する上記31に記載の方法。

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上記32に記載の方法。

34.

架橋親水性ポリマー又はコポリマーを含む、上記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。

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上記34に記載の多孔質ポリマー精密濾過膜又は限外濾過膜。

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上記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。

37.

平坦なシートの形態である上記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。

38.

中空繊維膜の形態である上記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。

39.

水及び廃水の精密濾過及び限外濾過に用いられる上記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。

40.

親和性膜として用いられる上記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。

41.

タンパク質吸着材として用いられる上記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。

42.

生体適合性官能化膜を必要とする方法で用いられる上記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。