

(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2008-543546
(P2008-543546A)

(43) 公表日 平成20年12月4日(2008.12.4)

(51) Int.Cl.

B01D 71/34 (2006.01)
B01D 71/44 (2006.01)
B01D 71/38 (2006.01)
B01D 71/40 (2006.01)
B01D 71/16 (2006.01)

F 1

B01D 71/34
B01D 71/44
B01D 71/38
B01D 71/40
B01D 71/16

テーマコード(参考)

4 D006

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 28 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2008-517272 (P2008-517272)
(86) (22) 出願日 平成18年6月20日 (2006.6.20)
(85) 翻訳文提出日 平成20年2月15日 (2008.2.15)
(86) 國際出願番号 PCT/AU2006/000864
(87) 國際公開番号 WO2006/135966
(87) 國際公開日 平成18年12月28日 (2006.12.28)
(31) 優先権主張番号 2005903237
(32) 優先日 平成17年6月20日 (2005.6.20)
(33) 優先権主張国 オーストラリア(AU)

(71) 出願人 507058144
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
アメリカ合衆国・ペンシルヴェニア・15
086・ウォーレンデイル・ゾーン・ヒル
・ロード・181
(74) 代理人 100064908
弁理士 志賀 正武
(74) 代理人 100089037
弁理士 渡邊 隆
(74) 代理人 100108453
弁理士 村山 靖彦
(74) 代理人 100110364
弁理士 実広 信哉

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】ポリマー膜の架橋処理

(57) 【要約】

本発明は、疎水性の非架橋性成分(例えばPVdF)を典型的に含むポリマーブレンドと、架橋性である成分(例えば、PVP)とから多孔質高分子膜を調製する段階、および該多孔質高分子膜を架橋条件下で処理して、水の透過性と親水性の安定性が大きく改良された改質膜をつくる段階を含む、親水性多孔質高分子膜の形成方法に関する。架橋条件としては、化学的条件(例えばペルオキソ二硫酸塩化学種)、熱的条件もしくは放射線条件および/またはこれらの組合せが挙げられる。所望なら非架橋の材料を洗い出すこともできる。

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

i) 架橋性である成分を含有するポリマーブレンドから多孔質高分子膜を調製する段階と、

i i) 前記多孔質高分子膜を処理して前記架橋性成分を架橋させる段階と、
を含んでいることを特徴とする親水性多孔質高分子膜の形成方法。

【請求項 2】

前記架橋性である成分が親水性であることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記ポリマーブレンドが、架橋性である成分と、疎水性であるかつ / または架橋性ではない成分とを含むことを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の方法。 10

【請求項 4】

前記疎水性であるかつ / または架橋性でないポリマーが、フルオロポリマー、ポリスルホン様ポリマー、ポリエーテルイミド、ポリイミド、ポリアクリロニトリル、ポリエチレンおよびポリプロピレンなどからなる群から選択されることを特徴とする請求項 3 に記載の方法。

【請求項 5】

前記フルオロポリマーが、ポリ(ビニリデンフロライド)(P V d F) および P V d F
コポリマーであることを特徴とする請求項 4 に記載の方法。 20

【請求項 6】

前記ポリスルホン様ポリマーが、ポリスルホン、ポリエーテルスルホンおよびポリフェニルスルホンである、請求項 4 に記載の方法。

【請求項 7】

前記架橋性である成分が、ポリ(ビニルピロリドン)(P V P) および P V P
コポリマー、ポリエチレングリコールから選択されることを特徴とする請求項 1 から 6 のいずれか一項に記載の方法。 30

【請求項 8】

前記 P V P
コポリマーが、ポリ(ビニルピロリドン / 酢酸ビニル)コポリマー、ポリ(ビニルピロリドン / アクリル酸)コポリマー、ポリ(ビニルピロリドン / アルキルアミノメタアクリレート)コポリマー、ポリ(ビニルピロリドン / アルキルアミノメタアクリルアミド)コポリマー、ポリ(ビニルピロリドン / メタアクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウムクロリド)コポリマー、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリ電解質、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸またはこれらの混合物から選択されることを特徴とする請求項 7 に記載の方法。 30

【請求項 9】

前記ポリ(ビニルピロリドン)(P V P) および P V P
コポリマーが、水可溶性であることを特徴とする請求項 7 または 8 に記載の方法。

【請求項 10】

前記架橋性である成分が、水不溶性の親水性ポリマーであることを特徴とする請求項 1
または 3 から 9 のいずれか一項に記載の方法。 40

【請求項 11】

前記水不溶性ポリマーが、酢酸セルロースまたはスルホン化ポリマーであることを特徴
とする請求項 10 に記載の方法。

【請求項 12】

前記多孔質高分子膜が、精密濾過膜または限外濾過膜であることを特徴とする請求項 1
から 11 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 13】

前記架橋処理が化学的プロセスであることを特徴とする請求項 1 から 12 のいずれか一
項に記載の方法。

【請求項 14】

10

20

30

40

50

前記架橋処理が、化学溶液プロセスであることを特徴とする請求項 1 3 に記載の方法。

【請求項 1 5】

前記膜を、架橋剤含有溶液と接触させて、膜中の親水性ポリマーを架橋させることを特徴とする請求項 1 4 に記載の方法。

【請求項 1 6】

前記化学架橋を、架橋性である成分を含有する膜を 50 ~ 100 の温度で加熱することにより行うことを特徴とする請求項 1 5 に記載の方法。

【請求項 1 7】

前記架橋剤が、ペルオキソ二硫酸塩化学種であることを特徴とする請求項 1 3 から 1 6 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 1 8】

前記ペルオキソ二硫酸塩化学種が、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウムまたはこれらの混合物によって提供されることを特徴とする請求項 1 7 に記載の方法。

【請求項 1 9】

前記架橋を、ペルオキソ二硫酸塩濃度が約 0 . 1 重量 % と 1 0 重量 % の間にあるペルオキソ二硫酸塩含有水溶液により行うことを特徴とする請求項 1 8 に記載の方法。

【請求項 2 0】

前記架橋を、ペルオキソ二硫酸塩濃度が約 1 重量 % と 8 重量 % の間にあるペルオキソ二硫酸塩含有水溶液により行うことを特徴とする請求項 1 9 に記載の方法。

【請求項 2 1】

前記架橋を、ペルオキソ二硫酸塩濃度が約 2 重量 % と 6 重量 % の間にあるペルオキソ二硫酸塩含有水溶液により行うことを特徴とする請求項 2 0 に記載の方法。

【請求項 2 2】

前記架橋を、さらに添加剤を含有する溶液により行うことを特徴とする請求項 1 3 から 2 1 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 2 3】

前記添加剤が、無機酸、有機酸および / またはアルコールならびに他の官能性モノマーであることを特徴とする請求項 2 2 に記載の方法。

【請求項 2 4】

前記添加剤の濃度が、0 . 1 重量 % ~ 1 0 重量 % の範囲で変化することを特徴とする請求項 2 2 または 2 3 に記載の方法。

【請求項 2 5】

前記添加剤の濃度が、0 . 5 重量 % ~ 5 重量 % の範囲で変化することを特徴とする請求項 2 3 に記載の方法。

【請求項 2 6】

前記膜に架橋剤含有溶液を先ず吸収させ、得られる含浸膜を次いで必要な温度で加熱することを特徴とする請求項 1 3 に記載の方法。

【請求項 2 7】

前記架橋処理プロセスが放射線プロセスであることを特徴とする請求項 1 から 1 2 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 2 8】

前記架橋プロセスが、膜をガンマ放射線、UV 放射線または電子線に曝露して親水性ポリマーの架橋を引き起こす放射線プロセスであることを特徴とする請求項 2 7 に記載の方法。

【請求項 2 9】

放射線処理が、ガンマ放射線または UV 放射線により完結されることを特徴とする請求項 2 8 に記載の方法。

【請求項 3 0】

前記放射線が、1 KGY ~ 1 0 0 KGY の線量のガンマ放射線であることを特徴とする

10

20

30

40

50

請求項 2 8 に記載の方法。

【請求項 3 1】

前記放射線が、10 KGY ~ 50 KGY の線量のガンマ放射線であることを特徴とする請求項 2 8 に記載の方法。

【請求項 3 2】

前記架橋処理プロセスが、熱的プロセスであることを特徴とする請求項 1 から 12 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 3 3】

前記熱的プロセスが、膜を 40 ~ 150 の温度で加熱することにより行われることを特徴とする請求項 3 2 に記載の方法。

10

【請求項 3 4】

前記熱的プロセスが、膜を 50 ~ 100 の温度で加熱することにより行われることを特徴とする請求項 3 2 または 3 3 に記載の方法。

【請求項 3 5】

前記架橋処理プロセスが、化学的処理、放射線プロセス、および熱的プロセスの 2 つまたはそれ以上の組合せであることを特徴とする請求項 1 から 3 4 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 3 6】

化学的プロセスとガンマ放射線の組合せが適用されることを特徴とする請求項 3 5 に記載の方法。

20

【請求項 3 7】

前記化学的プロセス及びガンマ放射線が、順次的または同時的に適用されることを特徴とする請求項 3 6 に記載の方法。

【請求項 3 8】

前記架橋性成分が、キャスト前の膜の状態のポリマードープの中に組み込まれることを特徴とする請求項 1 から 3 7 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 3 9】

前記架橋性成分が、膜形成の間にコーティング／ルーメンまたはクエンチとして加えられることを特徴とする請求項 1 から 3 7 のいずれか一項に記載の方法。

30

【請求項 4 0】

架橋の後、前記プロセスが、未結合余剰コポリマーを浸出させる段階をさらに含むことを特徴とする請求項 1 から 3 9 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 4 1】

i) 架橋性である成分を含有する多孔質高分子精密濾過膜または限外濾過膜を調製する段階と、

i i) 前記高分子精密濾過膜または限外濾過膜を架橋剤により処理して前記架橋性成分を架橋させる段階と、

i i i) 架橋性成分が残っている場合、未架橋の架橋性成分を浸出させる段階と、を含むことを特徴とする高分子精密濾過膜または限外濾過膜の機能化方法。

【請求項 4 2】

架橋した親水性ポリマーまたはコポリマーを含むことを特徴とする多孔質高分子精密濾過膜または限外濾過膜。

【請求項 4 3】

前記架橋した親水性ポリマーまたはコポリマーが、非架橋および／または疎水性の成分のマトリックスの中に組み込まれていることを特徴とする請求項 4 2 に記載の多孔質高分子精密濾過膜または限外濾過膜。

【請求項 4 4】

中空纖維膜、管膜または平膜の形態にあることを特徴とする請求項 4 2 または 4 3 に記載の多孔質高分子精密濾過膜または限外濾過膜。

【請求項 4 5】

40

P V d F / P V P または P V d F / P V P コポリマーブレンド膜であることを特徴とする請求項 4 2 から 4 4 のいずれか一項に記載の多孔質高分子膜。

【請求項 4 6】

拡散誘導相分離プロセスによって形成されたことを特徴とする請求項 4 5 に記載の多孔質高分子膜。

【請求項 4 7】

湿潤膜の形態であることを特徴とする請求項 4 2 または 4 3 に記載の多孔質高分子精密濾過膜または限外濾過膜。

【請求項 4 8】

乾燥膜の形態であることを特徴とする請求項 4 2 または 4 3 に記載の多孔質高分子精密濾過膜または限外濾過膜。 10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

【技術分野】

本発明は、限外濾過および精密濾過の用途における特性が向上した高分子材料の調製方法、およびそのような方法によって製造される高分子材料に関する。より詳細には、本発明は、疎水性 / 親水性膜を処理して水の透過性および親水性の安定性を大きく改良するための架橋プロセスに関する。本発明はまた、そのようなプロセスによって調製される疎水性 / 親水性ポリマーブレンド膜にも関する。 20

【背景技術】

【0 0 0 2】

【背景技術】

以下の説明は、最先端の共通的一般知識についてそれを認めるものととるべきでない。

【0 0 0 3】

合成高分子膜は、脱塩、ガス分離、濾過および透析を含めた様々な用途で有用である。膜の性能は、対称性、ポア形状およびポアサイズなどの特性を含めた膜のモルフォロジーなどの因子；膜を形成するのに用いられている高分子材料の化学的性質；ならびに任意の形成後の膜処理によって決まる。

【0 0 0 4】

これらの性能特性に基づいて、膜は、精密濾過、限外濾過および逆浸透を含めた特定の分離目的用に選択することができる。精密濾過および限外濾過は圧駆動プロセスであって、膜が保持することができるまたは通過させることができる粒子または分子のサイズで区分される。精密濾過は、ミクロンおよびサブミクロン範囲の非常に微細なコロイド粒子を除去することができる。一般的な定義としては、精密濾過は $0.05 \mu m$ に至るまでの粒子を濾過することができ、限外濾過は $0.01 \mu m$ 以下の粒子を保持することができる。逆浸透は、さらに小さいスケールで機能する。相転移微多孔質膜は、ウイルスおよびバクテリアを除去する用途に非常によく適している。 30

【0 0 0 5】

大量の濾液流に対応するためには大きな膜表面積が必要とされる。膜を収納するのに用いられる装置のサイズを小さくする 1 つの技法は、多孔質中空纖維の形状に膜を形成することである。多数のこののような中空纖維（最多で数千本まで）を整列させ、1 つの束にして、モジュールに収納する。纖維は平行で機能し、モジュール中のすべての纖維の外側表面と接触して流れる溶液（一般的には水）を濾過して精製する。圧が加えられると、水はそれぞれの纖維の中心流路（つまりルーメン）へ強いられ、微細汚染物質は纖維の外側の空間部に残る。濾過された水は纖維の内側に集まり、末端部から流出する。 40

【0 0 0 6】

纖維モジュール構成は、モジュールが、単位体積あたり非常に大きな表面積を得ることを可能にするので、きわめて望ましいものである。

【0 0 0 7】

50

モジュール中の纖維の正確な配置に係わらず、高分子纖維それ自体が精密濾過を起こさせるための適切な微細構造をもっていることも必要である。

【0008】

望ましくは、限外濾過膜および精密濾過膜の微細構造は非対称である。すなわち、膜のポアサイズ勾配が一様でなく、膜内の横断面距離とともに変化している。中空纖維膜は、好ましくは、一方または両方の外側表面に緊密に集まった小さいポア、そして膜の壁の内部に向かってはより大きなより開いたポアをもっている非対称の膜である。

【0009】

この非対称微細構造は、それが機械的強度と濾過効率との間の良好なバランスを与えるので、有利であると考えられている。

10

【0010】

微細構造と同じように、膜の化学的な特性もまた重要である。膜の親水性／疎水性バランスは、そのような重要な特性の1つである。

【0011】

疎水性表面は、「水を嫌う(water hating)」と定義され、親水性表面は、「水を好む(water loving)」と定義される。多孔質膜のキャストに用いられるポリマーの多くは疎水性のポリマーである。十分な圧をかけることによって、強制的に水を、疎水性膜を横断して通過させることができるが、必要とされる圧は非常に高く(150~300psi)、またそのような圧では膜は損傷されることもあり、また一般的には均一に濡れない。

20

【0012】

疎水性微多孔質膜は、典型的には、その優れた化学耐性、生体適合性、低膨潤性および高分離性能を特徴としている。しかしながら、水濾過の用途で用いる場合は、疎水性膜は、水を透過させるためには親水性化する、つまり「水に浸潤する」必要がある。これには、ポアにグリセロールのような薬剤を含浸させることも含まれ得る。一部の親水性材料は、水分子が可塑剤の役割を演じ得るので、機械的強度および熱安定性が必要とされる精密濾過膜および限外濾過膜には適さない。

【0013】

現在のところ、ポリ(テトラフルオロエチレン)(PTFE)、ポリエチレン(PE)、ポリプロピレン(PP)およびポリ(ビニリデンフロライド)(PVdF)が、最も広く用いられている疎水性膜材料である。しかしながら、適切な方法で膜を形成させかつそれを機能させるのに必要とされる所望の物理的特性を保持しながらよりよい化学的安定性及び性能を与えるであろう膜材料についての探求は続けられている。特に、膜をより親水性にして、より高い濾過性能を可能にすることが望まれている。

30

【0014】

微多孔質合成膜は、中空纖維の用途に特に適しており、相転移によって製造される。この方法の1つのバージョン(DIPS、つまり拡散誘導相分離)では、少なくとも1種のポリマーを適切な溶媒に溶解し、その溶液の適切な粘度を達成する。このポリマー溶液はフィルムまたは中空纖維としてキャストし、次いで非溶媒の入った析出バスに浸漬する。これは、均質ポリマー溶液の固体ポリマー相及び液体溶媒相への分離を引き起こす。析出したポリマーは、均一なポアの網目構造を含む多孔質構造体を形成する。膜の構造及び特性に影響する製造パラメーターとしては、ポリマー濃度、析出の媒質及び温度、および用いる溶媒および非溶媒の量が挙げられる。これらの因子を変えることで様々なポアサイズ(0.1μm未満から20μmまで)の微多孔質膜を製造することができ、同時にそれらの膜は様々な化学的特性、熱的特性および機械的特性をもっている。

40

【0015】

上述したDIPSプロセスと同じように、中空纖維限外濾過膜および精密濾過膜は、熱誘導相分離(TIPS)プロセスによっても形成させることができる。

【0016】

このTIPSプロセスは、特許文献1、特許文献2、及び特許文献3に詳細に記載され

50

ている（その内容は参照により本明細書に組み込む）。

【0017】

微多孔質系を形成させるためのこのTIPS手順では、高温では熱可塑性ポリマーを溶解するが低温では溶解しない溶媒にそのポリマーを溶解させることによって溶液が形成される二成分混合物の熱による析出が行われる。そのような溶媒は、そのポリマーの潜在溶媒とよく呼ばれている。溶液を冷却し、冷却速度によって決まるある特定の温度で相分離が起こり、富ポリマー相が溶媒から分離する。

【0018】

親水性膜の方が疎水性膜よりも吸着による汚れをより少なく被ることは一般的にはよく認識されている。しかしながら、疎水性膜は一般によりよい化学的、熱的および生物学的安定性を与える。水濾過用の膜の分野においては、親水性高分子膜の低汚れ特性と疎水性高分子膜のその安定性とを組み合わせることが強く望まれている。

10

【0019】

本発明においては、本発明者は、PVdFのような通常は疎水性であるポリマーから作られた膜を親水性化して、それらを用い得る用途の範囲を広げると同時に材料の化学的、物理的および強度的劣化に対するその良好な固有の耐性は保持するという方法を見出すべく鋭意研究を行った。

【0020】

PVdFは、塩素を含めた酸化剤、およびオゾンに対するその良好な耐性がゆえに広く用いられている。たいていの無機および有機酸、脂肪族および芳香族炭化水素、アルコール類、およびハロゲン化溶媒からの攻撃に対してもPVdFは耐性がある。ポリビニリデンフロライド(PVdF)と同じように、ポリスルホン(PS)、ポリエーテルスルホン(PES)およびポリアクリロニトリル(PAN)も、相転移方法により精密濾過／限外濾過膜をつくるのには優れた材料である。しかしながら、これらのポリマーから作製された膜は疎水性であり、水処理用途においてはひどい汚れの被害を受ける。

20

【0021】

水および／または下水用途用にPVdFの多孔質膜を親水性化しようとして、いくつかの方法が用いられてきた。これらの方には、PVdF膜をNaOHやKOHのような強アルカリにより処理して還元PVdF膜をつくり、これを次いで酸化剤により処理して膜に極性基を導入することが含まれる。PVdF膜は、このようにして、NaOH / Na₂S₂O₄、KOH / グルコサミン、またはKOH / H₂O₂により処理することで親水性化してきた。

30

【0022】

化学的改質による代替の方法では、か焼アルミナを用いてPVdF骨格からHFを脱離して二重結合を生成することが行われる。その後の、部分加水分解ポリ酢酸ビニルとの反応により親水性膜が形成される。

30

【0023】

上記したもののような化学的改質は、それらが、一般に、共有結合の形成を生じ、PVdF膜に親水性基の恒久的な導入をもたらすという点において、有利である。欠点としては、典型的には、低い収率、再現性が悪いこと、および商業生産へのスケールアップが難しいことが挙げられる。加えて、化学的に改質されたPVdF膜は、多くの場合、機械的強度および化学的安定性を失う。

40

【0024】

疎水性膜の親水性を改良する代替の簡単な技法は、親水性ポリマー及び疎水性ポリマーをブレンドすることである。微多孔質高分子限外濾過および精密濾過膜は、膜を親水性にする親水性化コポリマーが組み込まれたPVdF(ポリビニリデンフロライド)から作られてきた。その他の親水性ポリマーとしては、酢酸セルロース、スルホン化ポリマー、ポリエチレングリコール、ポリ(ビニルピロリドン)(PVP)およびPVPコポリマーなどが挙げられる。親水性PVdF、PSf(ポリスルホン)およびPES(ポリエーテルスルホン)の多孔質膜を作るのには、その相溶性から、PVPが広く用いられてきた。そ

50

のようなコポリマーを加えることは、確かに、さもなくば疎水性膜にある程度の親水性を与えるが、一部のケースでは、親水性化成分が、時間と共に膜から浸出することがある。例えば、PVPなどの水可溶性の親水性成分は、水を濾過している間に膜から徐々に洗い出される。

【0025】

ポリスルホン / PVP 膜、および PES / PVP 膜は、ペルオキソニ硫酸塩 / PVP 水溶液により処理して親水性を改良することができる。このプロセスでは、PSf / PVP 膜は、PVP、PVP コポリマーおよび 1 種または複数の疎水性モノマーおよびペルオキソニ硫酸塩のブレンドに浸漬し、次いで 70 ~ 150 に加熱する。得られる処理された PSf / PVP 膜は、水濡れ性である。

10

【0026】

PSf / PVP または PES / PVP 膜を過硫酸ナトリウム及び水酸化ナトリウムの水溶液により処理すると、膜から抽出される PVP の量を劇的に減らすことができる。

【0027】

PVP と金属 (Fe^{3+}) の錯体を形成させることで PVDF 膜中の PVP の安定性を改良する試みが行われてきた。この錯体は、膜マトリックス中の PVDF の網目構造と絡む網目構造を形成すると考えられている。

【0028】

PES / PVP、PSf / PVP、PAN / PVP または PVDF / PVP 膜ブレンドを次亜塩素酸塩により処理すると、その水透過性を大きく改良することができる。これは膜から PVP が浸出した結果によるものと考えられている。

20

【特許文献 1】国際公開第 AU 94 / 00198 号パンフレット

【特許文献 2】国際公開第 WO 94 / 17204 号パンフレット

【特許文献 3】豪州特許第 653528 号明細書

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0029】

本発明の目的は、先行技術の少なくとも 1 つの欠点を克服または軽減すること、つまり有用な代替形態を提供することである。

30

【課題を解決するための手段】

【0030】

【本発明の内容】

広い態様で、本発明は、

i) 架橋性親水性成分を含有するポリマーブレンドを調製する段階と、
ii) 該ポリマーブレンドを処理して該架橋性成分を架橋し、親水性のポリマーを形成させる段階と

を含んでいることを特徴とする親水性ポリマーの形成方法を提供する。

【0031】

1 つの態様で、本発明は、

i) 架橋性である成分を含有するポリマーブレンドから多孔質高分子膜を調製する段階と、

40

ii) 該多孔質高分子膜を処理して該架橋性成分を架橋させる段階と
を含んでいることを特徴とする親水性多孔質高分子膜の形成方法を提供する。

【0032】

用語「親水性」は相対的なものであり、化合物が基材膜成分に加えられた場合、得られる膜を、膜がその化合物を含有していない場合よりも、総合的により親水性にする化合物を言及するのに関連して用いられている。

【0033】

好ましくは、この架橋性成分は、親水性である。好ましくは、このポリマーつまり多孔質高分子膜は、疎水性であるかつ / または架橋性ではない成分も含む。

50

【0034】

特に好ましい実施形態では本発明は、疎水性／親水性ブレンド多孔質膜を処理して水の透過性および親水性の安定性を大きく向上させるための架橋処理プロセスを提供する。

【0035】

好ましくは、この多孔質膜は、精密濾過膜、または代替形態として、限外濾過膜である。

【0036】

本発明のプロセスは、疎水性／親水性ポリマーブレンド膜の形成後処理を含む。1つの好ましい実施形態では、この架橋処理は、化学的プロセス、より好ましくは化学溶液プロセスである。代替の好ましい実施形態では、この架橋処理プロセスは放射線プロセスである。さらなる代替の好ましい実施形態では、この架橋処理プロセスは、熱的プロセスである。この処理プロセスは単一の処理プロセスであってもよいし、あるいは2つまたは3つのプロセスの組合せであってもよい。好ましくは、2つまたは3つのプロセスを用いて、水の透過性が高く、機械的強度が良好で、親水性が高い高性能の膜を得る。

10

【0037】

本発明のプロセスは、乾燥膜、湿潤膜、再湿潤膜を処理するのに用いることができる。

【0038】

このプロセスは、單一で、束で、あるいはモジュールでのようないすれの形態にある膜を処理するのにも用いることができる。

20

【0039】

架橋プロセスが化学的プロセスである場合は、好ましくは、膜を架橋剤含有溶液と接触させて、膜中の親水性ポリマーを架橋させる。代替形態の化学的プロセスでは、膜を架橋剤含有溶液と接触させて、その架橋プロセスを溶液で行う。好ましくは、膜に、先ず、架橋剤含有溶液を含浸させ、次いで加熱して架橋させる。代替としては、膜に、先ず、架橋剤含有溶液を含浸させ、次いで放射線、好ましくはガンマ放射線により処理して架橋させる。

【0040】

好ましくは、架橋剤含有溶液との接触は、架橋剤含有溶液に膜を浸漬することによる。1種または複数の架橋剤および／または1種または複数の架橋性ポリマーの混合物を用いることができる。好ましくは、架橋は、実質的に完結まで行う。

30

【0041】

化学溶液による処理プロセスでは、化学溶液は、例えば過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウムまたはこれらの混合物のような架橋開始剤、また場合によっては添加剤も含有している。この添加剤は、無機酸、有機酸および／またはアルコール類ならびに他の官能性モノマーであり得る。架橋剤の濃度は、1重量%～20重量%の範囲、最も好ましくは1重量%～10重量%の範囲である。添加剤の濃度は0.1重量%～10重量%の範囲で変わり得る。最も好ましい濃度は、0.5%～5重量%である。

【0042】

本発明によるプロセスの好ましい実施形態では、化学架橋は、架橋性成分が含浸された膜を、好ましくは50～100の範囲の温度で加熱することにより行われる。最も好ましくは、膜は、その加熱プロセスの間、架橋剤と溶液の状態で接触が保たれる。

40

【0043】

本発明による方法の好ましい実施形態では、膜は先ず架橋剤含有溶液を吸収し、その得られる含浸膜は、次いで、必要とされる温度で加熱される。このプロセスでは、含浸膜は、湿式状態で加熱される。

【0044】

処理時間は、処理温度に応じて、半時間から5時間まであり得る。一般的には、処理時間は、処理温度が高くなるとともに短くなる。

【0045】

処理にはまた、架橋性化合物をポリマーマトリックスに架橋するために、ソーキング

50

、濾過または再循環が行われることもある。架橋はまた、ガスまたは固体による処理によっても行われることがある。

【0046】

もう1つの好ましい実施形態では、この架橋プロセスは放射線プロセスであり、この場合、膜はガンマ放射線、UV放射線または電子線に曝露されて、親水性ポリマーの架橋が引き起こされる。放射線処理は、ガンマ放射線またはUV放射線により完結することができる。

【0047】

架橋が放射線によって行われる場合は、放射線は、好ましくは、ガンマ放射線、UV放射線および電子線放射線から選択される。放射線がガンマ放射線である場合、照射線量は、 $1\text{ KGY} \sim 100\text{ KGY}$ 、より好ましくは $10\text{ KGY} \sim 50\text{ KGY}$ である。

10

【0048】

ガンマ放射線プロセスでは、湿潤膜、乾燥膜、膜束または膜モジュールは、線量が $1\text{ KGY} \sim 100\text{ KGY}$ のガンマ放射線下の室温で処理される。

【0049】

架橋が熱的プロセスによる場合は、熱的プロセスは、好ましくは、膜を $40 \sim 150$ 、より好ましくは $40 \sim 120$ 、より好ましくは $50 \sim 100$ の温度で加熱することにより行う。

【0050】

本発明によるプロセスの好ましい実施形態では、化学溶液と熱的プロセスの組合せプロセスが適用される。このプロセスでは、化学溶液プロセスは、 $50 \sim 100$ の温度で行われる。

20

【0051】

本発明によるプロセスの好ましい実施形態では、化学プロセスとガンマ放射線の組合せプロセスが適用される。この2つの架橋方式は、順次的または同時的に適用することができる。

【0052】

より好ましくは、架橋処理プロセスは、化学溶液プロセスと熱的プロセスの組合せである。この2つの架橋方式は、順次的または同時的に適用することができる。

30

【0053】

代替形態として、架橋プロセスは、化学溶液プロセスと放射線プロセスの組合せである。この2つの架橋方式は、順次的または同時的に適用することができる。

【0054】

3つのすべての架橋方法（化学、熱、放射線）の組合せも、順次的方式または同時的方式のいずれの組合せでも用いることができる。

【0055】

上記疎水性および／または架橋性でないポリマーは、フルオロポリマー、ポリスルホン様ポリマー、ポリエーテルイミド、ポリイミド、ポリアクリロニトリル、ポリエチレン、およびポリプロピレンなどであってよい。好ましいフルオロポリマーは、ポリ（ビニリデンフロライド）（PVdF）、およびPVdFコポリマーである。好ましいポリスルホン様ポリマーは、ポリスルホン、ポリエーテルスルホンおよびポリフェニルスルホンである。

40

【0056】

上記親水性ポリマーは、水可溶性ポリマーであってもよいし、水不溶性ポリマーであってもよい。

【0057】

この親水性ポリマーは、化学的、熱的および／または放射線的方法により架橋することができる官能性ポリマーである。水可溶性架橋性親水性ポリマーの例としては、ポリ（ビニルピロリドン）（PVP）およびPVPコポリマー[例えばポリ（ビニルピロリドン／酢酸ビニル）コポリマー、ポリ（ビニルピロリドン／アクリル酸）コポリマー、ポリ（ビ

50

ニルピロリドン / アルキルアミノメタアクリレート) コポリマー、ポリ(ビニルピロリドン / アルキルアミノメタアクリルアミド) コポリマー、ポリ(ビニルピロリドン / メタアクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウムクロリド) コポリマー]、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、高分子電解質、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸またはこれらの混合物が挙げられる。

【0058】

本発明の好ましい親水性ポリマーは、水可溶性ポリ(ビニルピロリドン)(PVP)およびPVPコポリマーである。この製造された製造物は、疎水性非架橋性膜ポリマーの中に埋め込まれた架橋不溶性PVPである。

10

【0059】

水不溶性親水性ポリマーの例としては、酢酸セルロースまたはスルホン化ポリマーが挙げられる。

【0060】

この親水性架橋ポリマーは、架橋の後所望の特性を向上させるどのような量ででも存在することができる。好ましくは、それらは、膜全体ポリマーの1~50重量%の量で存在しているのがよい。より好ましくは、それらは、膜全体ポリマーの5~20重量%の量で存在しているのがよい。

【0061】

最も好ましくはそれらは膜全体ポリマーのおよそ10重量%の量で存在しているのがよい。

20

【0062】

化学架橋が必要とされる場合は、架橋剤は、好ましくは、ペルオキソニ硫酸塩化学種、例えば過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウムまたは過硫酸カリウムである。より好ましくは、化学架橋は、ペルオキソニ硫酸塩の濃度が約0.1重量%~10重量%、より好ましくは約1重量%~8重量%、よりさらに好ましくは約2重量%~6重量%のペルオキソニ硫酸塩含有水溶液によって行う。

【0063】

架橋性成分(好ましくは親水性のポリマーおよび/またはモノマー)はポリマーの調製における様々なステージで加えることができるが、キャスト前の膜の状態のポリマードープに加えることで一般には組み込まれる。代替形態としては、架橋性成分は、膜が形成されている間にコーティング/ルーメンまたはクエンチとして加えることもできる。架橋性成分は、ポリマー全体を構成する量から、単に親水性/疎水性バランスの最小限の低下をつくる量までのどのような量ででも加えることができる。

30

【0064】

好ましくは、架橋後、本方法は、未結合または未架橋の余剰親水性ポリマーを浸出させる段階も含む。余剰未結合コポリマーは、水またはいずれかの他の適切な溶媒で、所定時間、または所定浸出液レベルに洗い出しすることができる。一部の架橋材料、すなわち非架橋性および/または疎水性ポリマーのマトリックス中に十分埋め込まれていない一部のオリゴマーおよび低高分子材料が洗い出されるということも起こり得る。

40

【0065】

さらなる態様により、本発明はまた、

i) 架橋性である成分を含有する多孔質高分子精密濾過膜または限外濾過膜を調製する段階と、

ii) 該高分子精密濾過膜または限外濾過膜を架橋剤により処理して該架橋性成分を架橋させる段階と、

iii) もしあれば、未架橋の架橋性成分を浸出させる段階と、

を含む、高分子精密濾過膜または限外濾過膜の機能化方法も提供する。この架橋性成分は、好ましくは、親水性である。

【0066】

上述したように、本発明は、架橋することにより親水性化膜をつくることができる架橋

50

性の部分、モノマー、オリゴマー、ポリマーおよびコポリマーを含有するどんな高分子精密濾過膜または限外濾過膜に対しても行うことができる。

【0067】

本発明の膜は、親水性膜に期待される特性をもっている。これらとしては、あらゆるタイプの濾過、特に地上水、地下水、二次排水などの水濾過、あるいは膜バイオリアクターでの使用に対しての透過性の改良と圧損の低下が挙げられる。

【0068】

さらなる態様により、本発明は、架橋された親水性ポリマーまたはコポリマーを含む多孔質高分子精密濾過膜または限外濾過膜を提供する。

【0069】

好ましくは、この架橋された親水性ポリマーまたはコポリマーは、非架橋および／または疎水性成分も含む多孔質精密濾過膜または限外濾過膜のマトリックスの中に組み込まれている。

【0070】

好ましくは、本発明の膜は、非対称の膜であり、大ポア面と小ポア面、および膜横断面に沿ったポアサイズ勾配を有している。膜は、平坦なシートであってもよいし、あるいはより好ましくは、中空纖維の膜であってもよい。

【0071】

もう1つの態様で、本発明は、本発明に従って調製される、水および下水の精密濾過および限外濾過で使用されるための親水性膜を提供する。

【0072】

もう1つの態様で、本発明は、本発明に従って調製される、アフィニティ膜として使用されるための親水性膜を提供する。

【0073】

もう1つの態様で、本発明は、本発明に従って調製される、タンパク質吸着膜として使用されるための親水性膜を提供する。

【0074】

もう1つの態様で、本発明は、本発明に従って調製される、生体適合性の機能膜を必要とするプロセスで使用されるための親水性膜を提供する。

【0075】

もう1つの態様で、本発明は、本発明に従って調製される、透析で使用されるための親水性膜を提供する。

【0076】

本発明の膜は、中空纖維膜、管膜または平膜であり得る。膜は、乾燥膜、湿潤膜または再湿潤膜であり得る。膜は、束またはモジュールの形態であり得る。モジュールは、中空纖維モジュール、螺旋巻きモジュールなど、どのモジュールのタイプでもあり得る。

【0077】

本発明の好ましい実施形態によれば、疎水性／親水性ブレンド膜、特にPVDF/PVPまたはPVDF/PVPコポリマーブレンド膜は、相転移プロセス、特に拡散誘導相分離プロセスにより形成され、ここではPVDF、PVP、PVPコポリマー、溶媒、および場合によっては添加剤が混合されて、ドープが調製される。このドープは、平坦シート膜にキャストされるか、または中空纖維に押し出し成型される。クエンチバス中の非溶媒との交換、および洗浄バス中のさらなる洗浄の後、創生湿潤膜が形成される。洗浄の後形成される乾燥なしの湿潤膜は、創生膜[nascent membranes]と呼ばれる。

【0078】

乾燥膜は、2つのプロセスで調製される。1つのプロセスでは、湿潤膜は、ポア充填剤による処理をまったく行うことなく直接乾燥させる。代替のプロセスでは、湿潤膜はグリセロールのようなポアフィリング剤で先ず処理し、次いで乾燥させる。

【0079】

10

20

30

40

50

乾燥され、次いで水またはその他の液体で再湿潤させた膜は、再湿潤膜 [rewet membranes] と呼ばれる。

【0080】

膜モジュールは、乾燥膜または湿潤膜から調製することができる。

【0081】

本発明の方法により処理した膜は、非処理膜の水透過性の2倍から10倍まで大きく改良された水透過性をもっていることが見出された。

【0082】

本発明の方法により処理した膜は、大きく改良された親水性安定性をもっていることも見出された。膜の親水性が、水濾過プロセスにおける汚れを少なくするうえで非常に重要なことはよく認識されている。PVPまたはPVPコポリマーは水可溶性であり、疎水性ポリマーと単純にブレンドされて膜の形態にあるPVPまたはPVPコポリマーは膜から徐々に浸出され得る。PVPまたはPVPコポリマーが架橋により水不溶性にされると、PVPまたはPVPコポリマーは膜の中により長い期間保持されるであろうことが考えられる。Cl₂、NaOClおよびH₂O₂などの酸化剤により処理したPSf/PVP、PES/PVP、PAN/PVPおよびPVdF/PVPブレンド膜が水の透過性を改良することができることは、先行技術において、公知である。しかし、Cl₂も、NaOClも、H₂O₂も、PVPまたはPVPコポリマーを架橋することはできない。非架橋ブレンド膜の透過性におけるいかなる向上も、一般的には、膜からの親水性ポリマーの浸出の結果によるものである。結果として、処理された膜の親水性は低下する。先行技術の後処理プロセスとは対照的に、本発明においては、水可溶性PVP/コポリマーまたはPVPは、架橋処理の後、水不溶性になる。

10

20

30

【0083】

理論に縛られるのを望むものではないが、架橋の後、親水性ポリマーは収縮可能であり、透過性の向上は、大部分、親水性ポリマーが収縮することにより小ポアが開口することによって引き起こされると考えられる。さらに、膜のバブルポイントが処理によって影響されないことを意外にも見出した。

【0084】

本発明の方法は破壊伸長を若干下げる事、すなわち膜は伸長された場合より破壊されやすいことが判明した。架橋処理の後、破壊伸長が、PVdF/PVP/VAブレンド膜に対しては約5%～10%だけ低下する。しかしながら、未処理PVdF膜の一般的には優れた伸び(150%～300%)を考慮すると、伸びの若干の低下は、通常の使用条件の下では、PVdF膜の機械的強度に影響するものではない。

【0085】

重要なことに、本発明の膜は、乾燥の後でも高い透過性を保持していることが判明した。本発明の方法で調製された膜は、湿潤剤による処理なしでも、室温で乾燥させる場合、高い透過性をなお呈する。

【0086】

したがって、本発明は、疎水性/親水性ポリマーブレンド膜を処理してその水透過性と親水性の安定性を向上させるための後処理プロセスに関する。

40

【0087】

より具体的には、本発明は、

i) 架橋性である成分を含有するポリマーブレンドから多孔質高分子膜を調製する段階と、

ii) 該多孔質高分子膜を処理して該架橋性成分を架橋させる段階と、
を含む、架橋により親水性/疎水性ブレンド多孔質高分子膜を処理して透過性と親水性安定性を向上させる方法に関するものである。

【0088】

本発明のプロセスは、ブレンド膜中の親水性ポリマーを架橋し、それによって一部のケースでは対応の未処理の膜よりも2～10倍大きい倍数で水透過性を向上させるプロセス

50

である。本発明の後処理プロセスはまた、親水性ポリマーを架橋することによって水可溶性の親水性ポリマーを水不溶性にし、それによって膜の親水性の安定性を大きく改良する。

【0089】

さらに、乾燥させた場合でも、本発明に従って処理された膜は、膜がまだ濡れているときにグリセロールのようなポアフィリング剤により処理をすることがなくても高い水透過性をなすと示す。重要なこととして、本発明の架橋処理は膜のバブルポイントに影響することではなく、唯一、膜の伸びに対しての小さな影響のみがある。本処理プロセスは、効率的、簡単、そして安価である。

【0090】

本発明を、特定の実施形態を参考にしてここまで説明してきたが、当業者なら、本明細書に開示された発明のコンセプトが、開示されたこれらの特定の実施形態だけに限られるものではないことは、理解するであろう。

【発明を実施するための最良の形態】

【0091】

[実験]

(膜サンプルの水透過性の測定)

中空纖維の水透過性は、小型試験セルを用いて決定した。各セルには、長さが10~15cmの2本の中空纖維が収容された。RO(逆浸透)水を、100kPaの圧差および25±1の温度でシェル(殻)側からルーメン側に浸透させた。この水の流量から、水透過性を、中空纖維の外径を基準にして計算した。

【0092】

(膜モジュールの水透過性の測定)

膜モジュールには、通常、有効長さが1.1mの7,000~10,000本の纖維が収容されている。100kPaの圧差および25±1の温度でのシェル側からルーメン側への水道水流量を測定した。この水の流量から、水の透過性を、中空纖維の外径を基準にして計算した。

【0093】

(エタノールバブルポイントの測定)

試験セルの中空纖維をエタノール(95+%)の中に0.5~1分入れておき、小さいバブルの存在が観察されるまでガス圧を上げた。この段階は、中空纖維のルーメンおよび大ポアから水またはグリセロールを取り除くように働く。圧を次いでゼロに下げる、纖維が完全に濡れるまで約0.5~1分間保持した。バブルが再出現するまで圧を再びゆっくり上げた。このプロセスを、一定のバブルポイント圧が得られるまで、典型的には、2~3回繰り返した。

【0094】

[実施例]

PVP/VACポリマーおよびPVPの水溶液の架橋

【0095】

(実施例1)

10重量%のPVP/VAC(酢酸ビニル)、3重量%のFeCl₃および1.5重量%の(NH₄)₂S₂O₈含有の水溶液を調製した。この溶液を100で1時間加熱した。不溶性ゲルが形成されることはなかった。

【0096】

(実施例2)

10重量%のPVP-K-90含有の1000ppm次亜塩素酸ナトリウム(NaOCl)水溶液を調製した。5日後、不溶性ゲルが形成されることはなかった。

【0097】

(実施例3)

10重量%のPVP-K-90含有の5重量%過硫酸アンモニウムおよび1000ppm

10

20

30

40

50

m NaOCl 水溶液を調製した。90 で 2 時間加熱しても、不溶性ゲルを生成することはなかった。

【0098】

(実施例4)

10重量%のPVP/VACopolマーおよび1000ppmのNaOCl含有の水溶液を調製した。5日後、不溶性ゲルが形成されることはなかった。

【0099】

実施例2～4は、NaOClがPVPおよびPVP-Copolマーを架橋することができないことを示している。次亜塩素酸塩が存在することにより、過硫酸塩によるPVPの架橋が阻止された。疎水性ポリマー/PVPブレンド膜の次亜塩素酸処理後の透過性における向上は、したがって、PVPの架橋によって引き起こされたものではない。1つの考えられる理由は、一部の小さいポアをブロックしているPVPが強酸化剤である次亜塩素酸によって浸出されつつあるということである。あるいは、次亜塩素酸がPVPを分解し、これが洗浄プロセスの際に容易に洗い出されるということである。

10

【0100】

(実施例5)

10重量%のPVP/VACおよび3重量%の(NH_4)₂S₂O₈含有の水溶液を調製した。この溶液を100 で 1 時間加熱したら、不溶性ゲルが形成された。

20

【0101】

(実施例6)

10重量%のPVP/VAC、3重量%の過硫酸アンモニウムおよび3重量%のグリセロール含有の水溶液を調製した。この溶液を90 で 1 時間加熱したら、茶色の不溶性ゲルが形成された。

20

【0102】

(実施例7)

10重量%のPVP/VACopolマーおよび5重量%の過硫酸アンモニウム含有の水溶液を調製した。この溶液を70、80 および90 でそれぞれ1～2時間加熱したら、不溶性ゲルが形成された。

30

【0103】

(実施例9)

10重量%のPVP/VACopolマーおよび5重量%の過硫酸アンモニウム含有の水溶液を調製した。60 で 1 時間加熱しても、不溶性ゲル形成には至らなかった。

30

【0104】

実施例5～9は、PVP/VACopolマーは過硫酸塩により温度70 またはそれ以上において短時間で架橋され得ることを示している。加熱プロセスの間、PVP/VAC分子は一緒に集まる。生成された不溶性ゲル相と水相は、架橋されると容易に分かれれる。

40

【0105】

(実施例10)

10重量%のPVP/VACopolマー、5重量%の過硫酸アンモニウムおよび0.5重量%の塩酸含有の水溶液を調製した。不溶性ゲルが、60、70、80 および90 の温度でそれぞれ形成された。

40

【0106】

(実施例11)

10重量%のPVP/VACopolマー、5重量%の過硫酸アンモニウムおよび1重量%の硫酸含有の水溶液を調製した。60、70、80 および90 の温度で、不溶性ゲルがそれぞれ形成された。

50

【0107】

(実施例12)

10重量%のPVP/VACopolマー、5重量%の過硫酸アンモニウムおよび2重量%の硫酸含有の水溶液を調製した。60、70、80 および90 の温度で、不溶性

50

ゲルがそれぞれ形成された。

【0108】

実施例9～12は、架橋剤としての過硫酸アンモニウムの存在下においては温度60またはそれ以上では架橋反応が起こることを示している。酸の添加は、架橋反応を行うに必要とされる温度を下げる。形成された不溶性ゲルは、実施例5～9で形成されたゲルと同じである。

【0109】

(実施例13)

10重量%のPVP-K-90および5重量%の過硫酸アンモニウム含有の水溶液を調製した。この水溶液を60、70、80および90の温度においてそれぞれ20～30分加熱すると、溶液はゲルになった。

【0110】

(実施例14)

10重量%のPVP-K-90、5重量%の過硫酸アンモニウムおよび1重量%の硫酸含有の水溶液を調製した。この水溶液を60、70、80および90の温度においてそれぞれ20～30分加熱すると、溶液はゲルになった。

【0111】

実施例13と14は、PVP-K-90は過硫酸アンモニウムにより容易に架橋され得ることを示している。PVP-K-90から形成されたゲルは、PVP/VACOPOLYMERによって形成されたゲルとは異なるものである。PVP-K-90／水溶液全体がゲルになった。

【0112】

(実施例15)

10重量%のPVP-K-30および5重量%の過硫酸アンモニウム含有の水溶液を調製した。この溶液を60、70および80の温度においてそれぞれ2時間加熱しても、不溶性ゲルは形成されなかった。90で2時間加熱すると非常に弱いゲルが形成された。

【0113】

(実施例16)

10重量%のPVP-K-30、5重量%の過硫酸アンモニウムおよび1重量%の硫酸含有の水溶液を調製した。この溶液を60、70および80の温度においてそれぞれ2時間加熱したら、不溶性の弱いゲルが形成された。

【0114】

実施例15と16は、低分子量PVP(PVP-K-30)の架橋はPVP-K-90およびPVP/VACOPOLYMERの架橋よりもずっと難しいことを示している。

【0115】

(実施例17)

10重量%のPVP-K-30含有の水溶液を調製した。線量が35KGYのガンマ放射線下で、不溶性ゲルが形成された。

【0116】

(実施例18)

10重量%のPVP-K-90含有の水溶液を調製した。線量が35KGYのガンマ放射線により、不溶性ゲルが形成された。

【0117】

(実施例19)

10重量%のPVP/VACOPOLYMER含有の水溶液を調製した。線量が35KGYのガンマ放射線による処理により、不溶性ゲルが形成された。

【0118】

実施例17、18および19は、PVP-K-30、PVP-K-90およびPVP/VACOPOLYMERは架橋剤なしでもガンマ放射線により架橋され得ることを示している。ガ

10

20

30

40

50

ンマ放射線に曝露した後は、水溶液全体がゲルになった。

【0119】

(実施例20)

10重量%のPVP/VAcopolimerおよび1重量%のグリセロールまたは1重量%のNMP(N-メチルピロリドン)含有の水溶液を調製した。線量が35kGyのガムマ放射線に曝露しても、不溶性ゲルは形成されなかった。

【0120】

実施例20は、PVP/VAcopolimerは少量のグリセロールまたはNMPの存在下では架橋し得ないことを示している。

【0121】

化学溶液中の膜纖維の処理

PVdFとPVP/VAcopolimerおよび/またはPVP-K-90とのポリマーブレンドから種々のPVdF/PVP/VAcopolimerおよびPVdF/PVPブレンド多孔質中空纖維膜を調製した。

【0122】

(実施例21)

湿式纖維を種々の濃度の(NH_4)₂S₂O₈溶液の中に浸漬し、100において異なる時間加熱した。この処理済み纖維を30重量%グリセロール溶液の中に2~3時間浸漬し、次いで室温において乾燥させた。表1は、得られた透過性(LHM/B=リットル/時間/メーター²/バール)を示すものである。架橋処理を受けなかった対応のサンプルの透過性は、340LHM/バールであった。

【0123】

【表1】

表1:様々な条件の溶液中で処理された纖維の特性

サンプル	(NH_4) ₂ S ₂ O ₈ (重量%)	温度(°C)	時間(分)	透過性 (LHM/B)
1	0	100	60	581
2	4	100	60	1513
3	5	100	60	1579
4	5	100	60	2022
5	5	100	80	1488
6	3	100	30	1762

【0124】

このように、本発明に従って架橋された中空纖維膜の透過性は、対応の非架橋の纖維の透過性の約3~6倍向上されていた。過硫酸アンモニウムの濃度は、透過性に対してほとんど影響がなかった。

【0125】

(実施例22)

本発明を製造スケールで実施できるかについての可能性を評価するために、湿式熱的プロセスを適用した。このプロセスでは、膜を、架橋剤含有溶液の中に室温である時間浸漬した。架橋剤含浸膜を溶液から取り出し、濡れた状態で加熱した。この加熱プロセスでは、膜は常に濡れた状態に保った。結果を表2に示す。

【0126】

10

20

30

40

【表2】

表2:様々な条件の湿式熱的プロセスにより処理された繊維の特性

サンプル	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ (重量%)	温度 (°C)	時間 (分)	透過性 (LHM/B)	BP(EtOH) (kPa)
1	0	100	30	234	250
2	5	100	30	1558	250
3	5	100	30	1607	250

【0127】

湿式熱的プロセスと溶液処理との間にはほとんど差はない。非架橋の繊維の透過性は、湿式熱的プロセスで加熱した後は低下した。処理繊維と非処理繊維のバブルポイント(BP)を比較すると、架橋処理は、繊維のバブルポイントを変えないことを示している。これは、透過性の向上は、主にPVP/VAcopolymersの収縮によって小孔が開口することにより引き起こされることを示唆している。

10

【0128】

(実施例23)

水濾過の膜を調製する場合、膜は、一般に、グリセロールで後処理されて、膜孔がウェットアウトされ、乾燥された後の孔の崩壊が防がれる。架橋処理されたPVP/PVP/VAcopolymers中空繊維が、続いてのグリセロール処理なしに繊維が直接乾燥される場合でも、良好な透過性を示すことは驚くべきことである。表3は、グリセロール処理なしの繊維についての結果を示すものである。サンプルはすべて架橋化学溶液の中に30分間浸漬し、90°で30分間加熱した。サンプルは、次いで、室温で乾燥させた。

20

【0129】

【表3】

表3:グリセロール処理なしの繊維の乾燥させる前の特性

サンプル	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ (重量%)	Na ₂ S ₂ O ₈ (重量%)	処理	透過性 (LHM/B)	BP(EtOH) (kPa)
1	0	0	なし	150	250
2	0	0	ウェット	289	250
3	5	0	ウェット	1558	250
4	5	0	ウェット	1607	300
5	0	5	ウェット	843	250
6	0	5	ウェット	820	250
7	0	5	ウェット	582	250
8	5	0	溶液	1579	250

30

Wet:湿式熱的プロセス

【0130】

上記結果から言えるのは、架橋された繊維の特性に対してはグリセロール処理はほとんど影響がないが、非架橋の繊維の透過性に対しては深刻な負の影響がある。架橋剤としての(NH₄)₂S₂O₈がNa₂S₂O₈よりもずっとよかつたことは驚くべきことである。

40

【0131】

(実施例24)

この湿式繊維を10重量%過硫酸アンモニウム水溶液の中に異なる時間浸漬した。湿式繊維を次いで取り出し、100°で半時間加熱した。結果を表4に示す。

【0132】

【表4】

表4

繊維番号	浸漬時間 (秒)	透過性 (LHM/B)
1	1	171
2	5	343
3	10	621
4	15	980

10

【0133】

結果は、良好な結果を得るために十分な浸漬時間が必要であることを示している。

【0134】

(実施例25)

この湿式中空繊維を10重量%グリセロール水溶液の中に20時間浸漬し、室温で完全に乾燥させた。この乾燥されたサンプルを、5重量%の過硫酸アンモニウムおよび異なる濃度の酸含有の溶液に1時間浸漬した。サンプルを取り出し、異なる温度および異なる時間加熱した。結果を表5に示す。

【0135】

【表5】

20

表5

サンプル	H ₂ SO ₄ (重量%)	HCl (重量%)	加熱温度 (°C)	加熱時間 (時間)	透過性 (LHM/B)
1	0.5		95	0.5	1200
2	1		95	0.5	1142
3		0.5	95	0.5	1352
4		1	95	0.5	952

【0136】

表5は、乾燥された膜の後処理によっても水の透過性が大きく向上されることを示している。

30

【0137】

(実施例26)

束の処理。長さ160cm、9,600本のPVdF中空繊維を5重量%過硫酸アンモニウム溶液の中に1時間浸漬した。束を取り出し、100で1時間加熱した。加熱プロセスの間、繊維は濡れた状態のままであった。繊維を次いで乾燥させた。繊維の水透過性は、800LHM/バールであった。

【0138】

(実施例27)

モジュールの処理。有効長さがおよそ110cmの繊維8000~9600本が収容されているいくつかのモジュールを5重量%過硫酸アンモニウムおよび1重量%硫酸含有の溶液の中に1時間浸漬した。モジュールを90で3.5時間加熱した。結果を表6に示す。

40

【0139】

【表6】

表6

モジュール番号	処理前 透過性(LHM/B)*	処理後 透過性(LHM/B)*
CMF-S-1	160	400
CMF-S-2	165	320
CMF	210	450

*透過性は、河川水で測定されたモジュールの透過性

CMF-S:片側オープン

CMF:両側オープン

10

【0140】

(実施例28)

ポリエーテルスルホン / PVP - VA ブレンド中空纖維膜を調製し、5重量%過硫酸アンモニウムにより処理した。結果を表7に示す。

【0141】

【表7】

表7

サンプル番号	処理前 透過性(LHM/B)*	処理後 透過性(LHM/B)*
1	43	277
2	41	168
3	38	146

20

【0142】

(実施例29)

PVdF / PVP / VA 湿式中空纖維を、線量が35KGYのガンマ放射線下で処理した。結果を表8に示す。

【0143】

【表8】

表8

サンプル番号	処理前 透過性(LHM/B)	ガンマ処理後 透過性(LHM/B)
1	348	680
2	227	537

30

【0144】

(実施例30)

PVdF / PVP / VA 湿式中空纖維に5重量%過硫酸アンモニウムおよび1重量%硫酸を含浸させ、線量が35KGYのガンマ放射線により処理した。結果を表9に示す。

【0145】

【表9】

表9

サンプル番号	処理前 透過性(LHM/B)	ガンマ処理後 透過性(LHM/B)
1	348	876

40

50

【0146】

実施例29および実施例30は、ガンマ放射線により処理した膜の透過性における向上は、ペルオキソニ硫酸塩溶液により処理した膜のそれよりもずっと低いことを示している。理論に縛られるのを望むものではないが、これについての主な理由は、ガンマ放射線が、小ポアの中に存在しているPVP/VAcopolymersの収縮を引き起こすことができないためであると考えられる。

【0147】

(実施例31)

PVdF/PVP/VAcopolymers中空纖維を5重量%過硫酸アンモニウム溶液の中に30分間浸漬し、それを80℃で1時間加熱し、次いで線量が40kGyのガンマ放射線により処理した。結果を表10に示す。

10

【0148】

【表10】

表10

サンプル番号	化学溶液による処理後 透過性(LHM/バール)	ガンマ放射線による処理後 透過性(LHM/B)
1	1111	1278
2	1181	1455

20

【手続補正書】

【提出日】平成19年5月16日(2007.5.16)

【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) PVdFまたはPVdFコポリマーおよび架橋性である成分を含有するポリマーブレンドから多孔質高分子膜を調製する段階と、

ii) 前記多孔質高分子膜を処理して前記架橋性成分を架橋させる段階と、
を含んでいることを特徴とする親水性多孔質高分子膜の形成方法。

【請求項2】

前記架橋性である成分が親水性であることを特徴とする請求項1に記載の方法。

【請求項3】

前記架橋性である成分が、ポリ(ビニルピロリドン)(PVP)およびPVPコポリマー、ポリエチレングリコールから選択されることを特徴とする請求項1又は2に記載の方法。

【請求項4】

前記PVPコポリマーが、ポリ(ビニルピロリドン/酢酸ビニル)コポリマー、ポリ(ビニルピロリドン/アクリル酸)コポリマー、ポリ(ビニルピロリドン/アルキルアミノメタアクリレート)コポリマー、ポリ(ビニルピロリドン/アルキルアミノメタアクリルアミド)コポリマー、ポリ(ビニルピロリドン/メタアクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウムクロリド)コポリマー、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリ電解質、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸またはこれらの混合物から選択されることを特徴とする請求項3に記載の方法。

【請求項5】

前記ポリ(ビニルピロリドン)(PVP)およびPVPコポリマーが、水可溶性であることを特徴とする請求項3または4に記載の方法。

【請求項 6】

前記架橋性である成分が、水不溶性の親水性ポリマーであることを特徴とする請求項1から4のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 7】

前記水不溶性ポリマーが、酢酸セルロースまたはスルホン化ポリマーであることを特徴とする請求項6に記載の方法。

【請求項 8】

前記多孔質高分子膜が、精密濾過膜または限外濾過膜であることを特徴とする請求項1から7のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 9】

前記架橋処理が化学的プロセスであることを特徴とする請求項1から8のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 10】

前記架橋処理が、化学溶液プロセスであることを特徴とする請求項9に記載の方法。

【請求項 11】

前記膜を、架橋剤含有溶液と接触させて、膜中の親水性ポリマーを架橋させることを特徴とする請求項10に記載の方法。

【請求項 12】

前記化学架橋を、架橋性である成分を含有する膜を50～100の温度で加熱することにより行うことを特徴とする請求項11に記載の方法。

【請求項 13】

前記架橋剤が、ペルオキソ二硫酸塩化学種であることを特徴とする請求項9から12のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 14】

前記ペルオキソ二硫酸塩化学種が、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウムまたはこれらの混合物によって提供されることを特徴とする請求項13に記載の方法。

【請求項 15】

前記架橋を、ペルオキソ二硫酸塩濃度が約0.1重量%と10重量%の間にあるペルオキソ二硫酸塩含有水溶液により行うことを特徴とする請求項14に記載の方法。

【請求項 16】

前記架橋を、ペルオキソ二硫酸塩濃度が約1重量%と8重量%の間にあるペルオキソ二硫酸塩含有水溶液により行うことを特徴とする請求項15に記載の方法。

【請求項 17】

前記架橋を、ペルオキソ二硫酸塩濃度が約2重量%と6重量%の間にあるペルオキソ二硫酸塩含有水溶液により行うことを特徴とする請求項16に記載の方法。

【請求項 18】

前記架橋を、さらに添加剤を含有する溶液により行うことを特徴とする請求項9から17のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 19】

前記添加剤が、無機酸、有機酸および／またはアルコールならびに他の官能性モノマーであることを特徴とする請求項18に記載の方法。

【請求項 20】

前記添加剤の濃度が、0.1重量%～10重量%の範囲で変化することを特徴とする請求項18または19に記載の方法。

【請求項 21】

前記添加剤の濃度が、0.5重量%～5重量%の範囲で変化することを特徴とする請求項19に記載の方法。

【請求項 22】

前記膜に架橋剤含有溶液を先ず吸収させ、得られる含浸膜を次いで必要な温度で加熱す

ることを特徴とする請求項9に記載の方法。

【請求項 2 3】

前記架橋処理プロセスが放射線プロセスであることを特徴とする請求項 1 から8のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 2 4】

前記架橋プロセスが、膜をガンマ放射線、UV 放射線または電子線に曝露して親水性ポリマーの架橋を引き起こす放射線プロセスであることを特徴とする請求項2 3に記載の方法。

【請求項 2 5】

放射線処理が、ガンマ放射線または UV 放射線により完結されることを特徴とする請求項2 4に記載の方法。

【請求項 2 6】

前記放射線が、1 KGY ~ 100 KGY の線量のガンマ放射線であることを特徴とする請求項2 4に記載の方法。

【請求項 2 7】

前記放射線が、10 KGY ~ 50 KGY の線量のガンマ放射線であることを特徴とする請求項2 4に記載の方法。

【請求項 2 8】

前記架橋処理プロセスが、熱的プロセスであることを特徴とする請求項 1 から8のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 2 9】

前記熱的プロセスが、膜を 40 ~ 150 の温度で加熱することにより行われることを特徴とする請求項2 8に記載の方法。

【請求項 3 0】

前記熱的プロセスが、膜を 50 ~ 100 の温度で加熱することにより行われることを特徴とする請求項2 8または2 9に記載の方法。

【請求項 3 1】

前記架橋処理プロセスが、化学的処理、放射線プロセスおよび熱的プロセスの 2 つまたはそれ以上の組合せであることを特徴とする請求項 1 から3 0のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 3 2】

化学的プロセスとガンマ放射線の組合せが適用されることを特徴とする請求項3 1に記載の方法。

【請求項 3 3】

前記化学的プロセス及びガンマ放射線が、順次的または同時的に適用されることを特徴とする請求項3 2に記載の方法。

【請求項 3 4】

前記架橋性成分が、キャスト前の膜の状態のポリマードープの中に組み込まれることを特徴とする請求項 1 から3 3のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 3 5】

前記架橋性成分が、膜形成の間にコーティング / ルーメンまたはクエンチとして加えられることを特徴とする請求項 1 から3 3のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 3 6】

架橋の後、前記プロセスが、未結合余剰コポリマーを浸出させる段階をさらに含んでいることを特徴とする請求項 1 から3 5のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 3 7】

i) P V d f または P V d f コポリマーおよび架橋性である成分を含有する多孔質高分子精密濾過膜または限外濾過膜を調製する段階と、

i i) 前記高分子精密濾過膜または限外濾過膜を架橋剤により処理して前記架橋性成分を架橋させる段階と、

i i i) 架橋性成分が残っている場合、未架橋の架橋性成分を浸出させる段階と、
を含んでいることを特徴とする高分子精密濾過膜または限外濾過膜の機能化方法。

【請求項 3 8】

架橋した親水性ポリマーまたはコポリマーを含んでいることを特徴とする多孔質高分子
精密濾過膜または限外濾過膜。

【請求項 3 9】

前記架橋した親水性ポリマーまたはコポリマーが、非架橋および／または疎水性の成分
のマトリックスの中に組み込まれていることを特徴とする請求項3 8に記載の多孔質高分子
精密濾過膜または限外濾過膜。

【請求項 4 0】

中空纖維膜、管膜または平膜の形態にあることを特徴とする請求項3 8または3 9に記
載の多孔質高分子精密濾過膜または限外濾過膜。

【請求項 4 1】

P V d F / P V P または P V d F / P V P コポリマーブレンド膜であることを特徴とす
る請求項3 8から4 0のいずれか一項に記載の多孔質高分子膜。

【請求項 4 2】

拡散誘導相分離プロセスによって形成されたことを特徴とする請求項4 1に記載の多孔
質高分子膜。

【請求項 4 3】

湿潤膜の形態であることを特徴とする請求項3 8または3 9に記載の多孔質高分子精密
濾過膜または限外濾過膜。

【請求項 4 4】

乾燥膜の形態であることを特徴とする請求項3 8または3 9に記載の多孔質高分子精密
濾過膜または限外濾過膜。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/AU2006/000864
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int. Cl.		
<i>C08J 9/36 (2006.01) B01D 71/38 (2006.01) B01D 71/64 (2006.01)</i> <i>B01D 71/26 (2006.01) B01D 71/40 (2006.01) B01D 71/68 (2006.01)</i> <i>B01D 71/32 (2006.01) B01D 71/42 (2006.01) B01D 71/82 (2006.01)</i> <i>B01D 71/34 (2006.01) B01D 71/62 (2006.01) C08J 5/22 (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)		
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) WPAT & Keywords (membrane, polymer, crosslink, persulfate, persulphate, radiation); JAPIO & Keywords (membrane, polymer, crosslink, persulfate, persulphate, radiation, hydrophilic)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2002/087734 A1 (MILLIPORE CORP) 7 November 2002 See whole document	1-9, 12-48
X	WO 2004/078327 A1 (AQUASOURCE) 16 September 2004 See whole document	1-4, 6-9, 12-26, 41-44, 46-48
<input checked="" 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 "B" 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		
Date of the actual completion of the international search 07 July 2006		Date of mailing of the international search report 12 JUL 2006
Name and mailing address of the ISA/AU AUSTRALIAN PATENT OFFICE PO BOX 200, WODEN ACT 2606, AUSTRALIA E-mail address: pct@ipaaustralia.gov.au Facsimile No. (02) 6285 3929		Authorized officer ALBERT S. J. YONG Telephone No : (02) 6283 2160 

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/AU2006/000864

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 395133 A1 (X-FLOW BV) 31 October 1990 See whole document	1-4, 6-9, 12, 13, 32, 38, 40-44, 46-48
X	EP 229019 A2 (MITSUBISHI RAYON CO) 15 July 1987 See whole document	1-4, 12, 13, 26, 32-34, 40-44
X	US 3864289 A (RENDALL) 4 February 1975 See whole document	1, 2, 10-12, 22-25, 27, 38, 42, 44
X	EP 509663 A1 (TORAY INDUSTRIES INC) 21 October 1992 See whole document	1-4, 6-9, 12, 27-31, 38, 42-48
X	EP 430082 A2 (MILLIPORE CORP) 5 June 1991 See whole document	1-5, 7-9, 12-16, 22-29, 38, 42-44, 47, 48
X	WO 2005/002712 A1 (US FILTER WASTEWATER GROUP INC) 13 January 2005 See whole document	1-5, 12, 27-31, 38, 39, 42-44, 47, 48
P, X	WO 2006/002479 A1 (US FILTER WASTEWATER GROUP INC) 12 January 2006 See whole document	1-5, 7-9, 12-25, 39, 41, 42, 44-48
P, X	US 2005/0218069 A1 (LEE et al) 6 October 2005 See whole document	1, 2, 8, 12, 27-29, 32-34, 38, 42, 44, 46-48

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/AU2006/000864

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			
WO 02087734	EP 1381447		EP 1390087		US 2003077435	
WO 2004078327	AU 2004217583		CA 2514468		CN 1744940	
	EP 1587608		FR 2850297			
EP 0395133	CA 2015413		HK 1007697		JP 2302449	
	NL 8901090		US 5076925			
EP 0229019	CN 87100639		JP 63190602		US 4695592	
US 3864289						
EP 0509663	CA 2064301		JP 4300636		US 5436068	
	US 5641450					
EP 0430082	JP 3186325		US 5079272		US 5158721	
WO 2005002712	AU 2004253197		CA 2530805		EP 1654053	
WO 2006002479						
US 2005218069						

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 D 67/00 (2006.01)	B 0 1 D 67/00	5 0 0
B 0 1 D 69/04 (2006.01)	B 0 1 D 69/04	
B 0 1 D 69/06 (2006.01)	B 0 1 D 69/06	
B 0 1 D 69/08 (2006.01)	B 0 1 D 69/08	
B 0 1 D 71/82 (2006.01)	B 0 1 D 71/82	5 0 0

(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,LV,LY,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PG,PH,PL,PT,RO,RS,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,SY,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,ZA,ZM,ZW

(72)発明者 ハインツ・ヨアヒム・ミュラー

オーストラリア・ニュー・サウス・ウェールズ・2120・トーンレイ・ダートフォード・ロード
・142

(72)発明者 ドンリアン・ワン

オーストラリア・ニュー・サウス・ウェールズ・2150・パラマッタ・フェンネル・ストリート
・1/34

(72)発明者 アシュヴィン・クマール

オーストラリア・ニュー・サウス・ウェールズ・2756・サウス・ワインザー・ブラックマン・
クレセント・15

F ターム(参考) 4D006 GA06 GA07 HA01 HA61 MA01 MA02 MA03 MB02 MB09 MC18
MC22 MC23 MC29X MC32 MC33X MC36 MC37 MC38 MC39 MC40X
MC58 MC59 MC62 MC63X MC74 MC85 MC86 NA40 NA41 NA42
NA44 NA64 PA01 PB04 PB05 PB08 PB52 PC44 PC67