(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
2013 年 10 月 3 日(03.10.2013)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2013/146080 A1

(51) 国際特許分類:
B01D 63/02 (2006.01) *B01D 71/34* (2006.01)
B01D 63/00 (2006.01) *B01D 71/68* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2013/055490

(22) 国際出願日: 2013 年 2 月 28 日(28.02.2013)

(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 2012-082394 2012 年 3 月 30 日(30.03.2012) JP

(71) 出願人: 東レ株式会社(TORAY INDUSTRIES, INC.) [JP/JP]; 〒1038666 東京都中央区日本橋室町２丁目１番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 小林 敦(KOBAYASHI, Atsushi); 〒5208558 滋賀県大津市園山１丁目１番１号 東レ株式会社 滋賀事業場内 Shiga (JP). 武内 紀浩(TAKEUCHI, Norihiro); 〒5208558 滋賀県大津市園山１丁目１番１号 東レ株式会社 滋賀事業場内 Shiga (JP). 犬塚 隼人(INUZUKA, Hayato); 〒5208558 滋賀県大津市園山１丁目１番１号 東レ株式会社 滋賀事業場内 Shiga (JP). 西田 誠(NISHIDA, Makoto); 〒5208558 滋賀県大津市園山１丁目１番１号 東レ株式会社 滋賀事業場内 Shiga (JP).

(74) 代理人: 酒井 宏明(SAKAI, Hiroaki); 〒1006020 東京都千代田区霞が関三丁目２番５号 霞が関ビルディング 酒井国際特許事務所 Tokyo (JP).

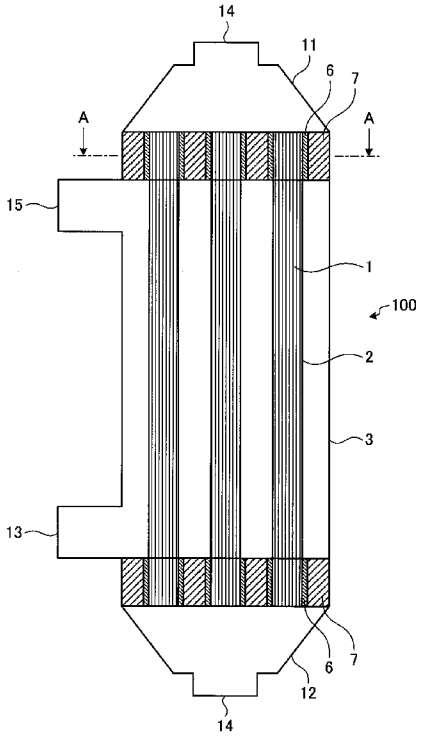
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシ

[続葉有]

(54) **Title**: HOLLOW FIBER MEMBRANE MODULE AND PRODUCTION METHOD THEREFOR

(54) 発明の名称 : 中空糸膜モジュールおよびその製造方法



(57) **Abstract**: Provided are a hollow fiber membrane module having sufficient durability against steam sterilization, and a production method for the hollow fiber membrane module. This hollow fiber membrane module (100) has a hollow fiber membrane (1) filled into a cylindrical case (3) and has an adhesive layer sealing between the hollow fiber membrane (1) and the cylindrical case (3). The adhesive layer has: a membrane bundle adhesive layer (6) in which at least one end section of the hollow fiber membrane module (100) adheres and seals the end sections of the hollow fiber membrane (1); and an outer perimeter adhesive layer (7) that is filled into the gap between the membrane bundle adhesive layer (6) and the inner surface of the cylindrical case (3), and which adheres and seals the membrane bundle adhesive layer (6) and the inner surface of the cylindrical case (3). The length that the outer perimeter adhesive layer (7) occupies in the radial direction of the cylindrical case (3) is 3%-15% of the inner diameter of the cylindrical case (3). This invention is characterized by E fulfilling formula (1). E = (elasticity [%] of outer perimeter adhesive) × (length [mm] occupied by outer perimeter adhesive layer in radial direction of cylindrical case) / (inner diameter [mm] of cylindrical case) ≥ 3 … (1)

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2013/146080 A1

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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

蒸気滅菌に対する十分な耐久性を有する中空糸膜モジュールおよび中空糸膜モジュールの製造方法を提供する。本発明は、筒状ケース３に中空糸膜１が充填され、中空糸膜１と筒状ケース３との間が接着剤層で封止された中空糸膜モジュール１００であって、前記接着剤層は、中空糸膜モジュール１００の少なくとも一方の端部が、中空糸膜１の端部どうしを接着封止する膜束接着剤層６と、膜束接着剤層６と筒状ケース３の内面の隙間に充填され、膜束接着剤層６と筒状ケース３の内面とを接着封止する外周接着剤層７と、を有し、外周接着剤層７が筒状ケース３の径方向に占める長さが、筒状ケース３の内径の３％以上１５％以下であって、Ｅが下記式（１）を満たすことを特徴とする。　Ｅ＝外周接着剤の伸度［％］×筒状ケースの径方向で外周接着剤層が占める長さ［ｍｍ］／筒状ケースの内径［ｍｍ］≧３・・・（１）

明　細　書

発明の名称 ： 中空糸膜モジュールおよびその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、水処理分野、発酵工業分野、医薬品製造分野、食品工業分野などで使用する中空糸膜モジュールおよび中空糸膜モジュールの製造方法に関するものである。

背景技術

[0002] 微生物や培養細胞の培養を伴う物質生産方法である発酵法は、大きく（１）回分発酵法（Ｂａｔｃｈ発酵法）および流加発酵法（Ｆｅｄ－Ｂａｔｃｈ発酵法）と、（２）連続発酵法とに分類することができる。

[0003] 上記（２）の連続発酵法において、微生物や培養細胞を分離膜で濾過し、濾液から化学品を回収すると同時に濃縮液中の微生物や培養細胞を発酵培養液に保持または還流させることにより、発酵培養液中の微生物や培養細胞濃度を高く維持する方法が提案されている。

[0004] 例えば、分離膜として有機高分子からなる平膜を用いた連続発酵装置において、連続発酵する技術が提案されている（特許文献１参照）。しかしながら、提案された技術は、平膜ユニットの設置容積に対する有効膜面積が小さく、目的化学品をこの技術で製造することに対するコストメリットが十分でない等、非効率的な技術であった。

[0005] 上記課題の解決のために、連続発酵装置に用いる分離膜を有機高分子からなる中空糸膜とした、連続発酵技術が提案されている（特許文献２参照）。この技術では、膜ユニットにおいて単位体積あたりの膜面積が大きくとれるため、従来の連続発酵と比べて発酵生産効率は格段に高くなった。

[0006] さらに中空糸膜を用いた分離膜モジュールとしては、多数本の中空糸膜束が筒状ケースに収納され、少なくとも一方は中空糸膜の端面が開口された状態で、該中空糸膜束の両方の端部が接着剤によって該筒状ケースに固定されたモジュールの他に、例えば中空糸膜の一端をケース内に固定せずに１本ず

つ封止し、懸濁物質の排出性を大幅に向上させた水処理用の中空糸膜モジュールの技術が開示されている（特許文献３参照）。また、懸濁物質の排出性も良好で、中空糸膜の封止作業も容易な中空糸膜モジュールの形態として、封止する側の中空糸膜束下端を複数の小束に分割してそれぞれを樹脂で接着封止する方法が開示されている（特許文献４参照）。

[0007] また、特許文献５では、中空糸膜の保湿剤が筒状ケースとの接着力の低下を引き起こすと指摘しており、先に筒状ケース内面に接着剤を塗布して外側接着剤層を形成させ、その後内側に中空糸膜束を接着した内側接着剤層を形成させることで接着性を改善する方法が開示されている。また、特許文献６では、接着剤構成を円筒状ケース内面から中心に向って非可撓性接着剤、可撓性接着剤、非可撓性接着剤の順に年輪状に配設することで接着性を改善する方法が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特開２００７－２５２３６７号公報

特許文献2：特開２００８－２３７１０１号公報

特許文献3：特開平７－６００７４号公報

特許文献4：特開２００５－２３０８１３号公報

特許文献5：特開平４－１２６５２６号公報

特許文献6：特開昭６１－１５７３０９号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 連続発酵による化学品の生産では、基本的に雑菌混入（コンタミネーション）を防いだ状態で培養を行う必要がある。例えば、発酵培養液を濾過する際に分離膜モジュールから雑菌が混入すると、発酵効率の低下、発酵槽内での発泡等により化学品の製造が効率的に行えなくなるため、雑菌混入を防ぐために、分離膜モジュール毎に滅菌することが必要となる。一般的な滅菌の

方法としては、乾熱滅菌、煮沸滅菌、蒸気滅菌、紫外線滅菌、ガンマ線滅菌、ガス滅菌等の方法が挙げられる。特に、分離膜中の水分を損なうことなく滅菌する方法として、蒸気滅菌（通常は１２１℃、２０分間）が知られている。

[0010] しかしながら、蒸気滅菌等、熱を用いた滅菌方法を中空糸膜モジュールの滅菌に適用すると、中空糸膜モジュールに使用される接着剤が熱負荷により剥離し、原液の透過液側へのリークおよび雑菌汚染等の問題が発生することがある。

[0011] 本発明は、上記に鑑みてなされたものであって、蒸気滅菌を適用しても接着剤の剥離によるリークおよび雑菌汚染を防止することができる中空糸膜モジュールおよび中空糸膜モジュールの製造方法を提供することである。

課題を解決するための手段

[0012] 上述した課題を解決し、目的を達成するために、本発明の中空糸膜モジュールは、筒状ケースに中空糸膜が充填され、該中空糸膜と該筒状ケースとの間が接着剤層で封止された中空糸膜モジュールであって、前記接着剤層は、前記中空糸膜モジュールの少なくとも一方の端部が、前記中空糸膜の端部どうしを接着封止する膜束接着剤層と、前記膜束接着剤層と前記筒状ケースの内面の隙間に充填され、前記膜束接着剤層と前記筒状ケースの内面とを接着封止する外周接着剤層と、を有し、前記外周接着剤層の前記筒状ケースの径方向に占める長さが、前記筒状ケースの内径の３％以上１５％以下であって、Ｅが下記式（１）を満たすことを特徴とする。

Ｅ＝外周接着剤層を形成する外周接着剤の伸度［％］×外周接着剤層の筒状ケースの径方向に占める長さ［ｍｍ］／筒状ケースの内径［ｍｍ］≧３・・・（１）

[0013] また、本発明の中空糸膜モジュールの製造方法は、中空糸膜を膜束接着剤で接着し、膜束接着剤層を形成する膜束接着ステップと、前記膜束接着剤層を硬化収縮させる硬化収縮ステップと、前記硬化収縮ステップ後、筒状ケースまたは内部筒状ケースと、前記膜束接着剤層との間を外周接着剤で接着し

、外周接着剤層を形成する外周接着ステップと、を含むことを特徴とする。

発明の効果

[0014] 本発明の中空糸膜モジュールおよび中空糸膜モジュールの製造方法は、中空糸膜を接着した膜束接着剤層と筒状ケースの内面とを、所定の伸度および長さの外周接着剤層で接着することにより、蒸気滅菌等の熱負荷に対しても剥離することなく、リークおよび雑菌汚染を防止することができる。また、本発明は、膜束接着剤層を硬化収縮させた後に筒状ケースに接着固定するため、膜束接着剤層の硬化収縮による接着剤層と筒状ケースとの界面での剥離を抑制することができる。したがって、本発明の中空糸膜モジュールは、蒸気滅菌や温水殺菌が必要な発酵工業分野、医薬品製造分野、食品工業分野、水処理分野などで長期間にわたり繰り返し使用することができる。特に本発明の中空糸膜モジュールを使用することで、長時間にわたり安定して高生産性を維持した連続発酵が可能となり、広く発酵工業において、発酵生産物である化学品を低コストで安定に生産することが可能となる。

図面の簡単な説明

[0015] [図1]図１は、本発明の実施の形態１にかかる中空糸膜モジュールの概略縦断面図である。

[図2]図２は、図１の中空糸膜モジュールのＡ－Ａ線断面図である。

[図3]図３は、実施の形態１の変形例にかかる中空糸膜モジュールの概略縦断面図である。

[図4]図４は、図３の中空糸膜モジュールのＢ－Ｂ線断面図である。

[図5]図５は、実施の形態１にかかる中空糸膜モジュールの製造工程のフローチャートである。

[図6]図６は、実施の形態２にかかる中空糸膜モジュールの概略縦断面図である。

[図7]図７は、実施の形態２にかかる中空糸膜モジュールの製造工程のフローチャートである。

[図8]図８は、実施の形態２の変形例１にかかる中空糸膜モジュールの概略縦

断面図である。

[図9]図９は、実施の形態２の変形例２にかかる中空糸膜モジュールの概略縦断面図である。

[図10]図１０は、実施の形態２の変形例２にかかる中空糸膜モジュールの製造工程のフローチャートである。

[図11]図１１は、実施の形態２の変形例３にかかる中空糸膜モジュールの概略縦断面図である。

[図12]図１２は、実施の形態３にかかる中空糸膜モジュールの概略縦断面図である。

[図13]図１３は、実施の形態３にかかる中空糸膜モジュールの製造工程のフローチャートである。

[図14]図１４は、実施の形態４にかかる中空糸膜モジュールの概略縦断面図である。

[図15]図１５は、実施の形態４にかかる中空糸膜モジュールの製造工程のフローチャートである。

[図16]図１６は、実施の形態５にかかる中空糸膜モジュールの概略縦断面図である。

[図17]図１７は、本発明にかかる中空糸膜モジュールの製造方法を説明する概略図である。

[図18]図１８は、本発明にかかる中空糸膜モジュールの製造方法を説明する概略図である。

[図19]図１９は、本発明にかかる中空糸膜モジュールの製造方法を説明する概略図である。

発明を実施するための形態

[0016] 以下に、本発明の実施の形態にかかる中空糸膜モジュールおよび中空糸膜モジュールの製造方法を図面に基づいて詳細に説明する。なお、本実施の形態により本発明が限定されるものではない。

[0017] （実施の形態１）

本発明の実施の形態１にかかる中空糸膜モジュールの構成について、図面を参照しながら説明する。図１は、本発明の実施の形態１にかかる中空糸膜モジュールを示す概略縦断面図である。図１に示す中空糸膜モジュール１００は、両端が開口した筒状ケース３内に多数本の中空糸膜１からなる中空糸膜束２が収納され、中空糸膜１の端面の少なくとも一方が開口された状態で、中空糸膜束２の両方の端部が接着剤によって筒状ケース３に液密かつ気密に固定されている。接着剤層は中空糸膜束２を接着する膜束接着剤層６と、膜束接着剤層６と筒状ケース３を接着する外周接着剤層７とからなる。

つまり、膜束接着剤層６は、中空糸膜間のみを接着しており、中空糸膜束２と筒状ケース３との間は接着しない。

[0018] 筒状ケース３の上部には、ろ過液出口１４を有する上部キャップ１１を、筒状ケース３の下部には、ろ過液出口１４を有する下部キャップ１２を液密かつ気密に接続している。図１に示す中空糸膜モジュール１００は、中空糸膜１の両端が開口し、端部がそれぞれ膜束接着剤層６と外周接着剤層７とにより筒状ケース３に接着固定されている。

[0019] 原水は筒状ケース３の側面部に形成された原水流入口１３より中空糸膜モジュール１００内に流入し、中空糸膜１を透過しなかった原水は、原水出口１５より中空糸膜モジュール１００の外部に排出される。中空糸膜１を透過したろ過液は、上下のろ過液出口１４より中空糸膜モジュール１００の外部に排出される。ろ過液は上下のろ過液出口１４のいずれか一方から排出させることもできる。このように膜面に対して原水を平行に流しながらろ過する方式をクロスフローろ過と呼び、原水中の懸濁物質等が膜面に堆積するのを抑制する効果がある。また、原水出口１５を閉止すれば、原水を全てろ過する全量ろ過を行うこともできる。

[0020] 図２は、図１の中空糸膜モジュール１００のＡ－Ａ線断面図である。中空糸膜モジュール１００は、多数本の中空糸膜１が膜束接着剤層６で接着された小束状の中空糸膜束２を複数有し、中空糸膜束２を形成する膜束接着剤層６の周囲に外周接着剤層７が形成され、筒状ケース３との接着の役割を果た

している。中空糸膜束２の形状、直径、個数、軸方向の長さなどについては必要に応じて適宜設定すれば良い。また中空糸膜束２の個数が多過ぎると制作性が悪くなるため、中空糸膜束２の個数は２０個以内とすることが好ましい。

[0021] 中空糸膜１は、図２のように複数の中空糸膜束２とするほか、図３および図４に示すように、１の中空糸膜束２としてもよい。図３では、中空糸膜モジュール１００Ａ内の中空糸膜１すべてが、１の中空糸膜束２として膜束接着剤層６で接着され、膜束接着剤層６と筒状ケース３との間を外周接着剤層７で接着固定する。

[0022] 一般に、連続発酵による化学品の製造など発酵の用途に中空糸膜モジュール１００を使用する場合、予め中空糸膜モジュール１００を蒸気滅菌してから使用する。蒸気滅菌には一般的に１２１℃以上の水蒸気が使用される。しかしながら、中空糸膜モジュール１００の蒸気滅菌においては、以下の現象が問題となる。すなわち、蒸気滅菌による加熱とその後の冷却により、接着剤と筒状ケース３が膨張および収縮する。接着剤と筒状ケース３が異なる材質で形成されると、線膨張係数が異なるため温度変化による体積の変化率が異なる。そのため蒸気加熱による膨張とその後の冷却時に接着剤が筒状ケース３の動きに追随できないと、接着剤が筒状ケース３と剥離し、その結果、中空糸膜モジュール１００の原液側と透過液側がつながり、原液が透過液にリークする。また、接着剤の剥離が発生すると剥離箇所から雑菌汚染が発生する可能性もある。

[0023] また接着剤としては一般的にエポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂、シリコーン樹脂などが使用されるが、接着剤の硬化時に体積の収縮が起こるため、接着剤を内向きに引っ張る力が働いている。この接着剤の硬化収縮も筒状ケース３との剥離を発生させる要因となる。

[0024] ここで、伸度の大きい接着剤を使用すれば接着剤が伸長して筒状ケース３の動きに追随し、剥離を抑制することができる。伸度の大きい接着剤としては例えば一部のポリウレタン樹脂を挙げることができるが、ポリウレタン樹

脂とフッ素系樹脂製の中空糸膜１等は接着性が十分でない場合が多く、蒸気加熱により中空糸膜１とポリウレタン樹脂が剥離しやすい。それに対し、エポキシ樹脂はフッ素系樹脂製の中空糸膜１等との接着性に優れ、蒸気加熱しても中空糸膜１との剥離が発生しにくいという特徴を有する。しかし伸度の大きいエポキシ樹脂の多くは硬化時の温度が高いため中空糸膜モジュール１００の作製に適さず、伸度の小さいエポキシ樹脂を使用して中空糸膜モジュール１００を作製すると蒸気加熱時にエポキシ樹脂が筒状ケース３と剥離しやすい。

[0025] そこで、本発明者らは、中空糸膜１との接着性に優れた膜束接着剤で中空糸膜１を接着して膜束接着剤層６を形成させ、膜束接着剤層６と筒状ケース３との間を伸度の大きい外周接着剤７で接着することで蒸気加熱時の接着剤の剥離を抑制できることを見出した。中空糸膜１との接着性に優れた膜束接着剤層６が中空糸膜１を保持し、膜束接着剤層６と筒状ケース３との間の外周接着剤層７が蒸気滅菌時の膨張、収縮時に伸張することで筒状ケース３との剥離の発生を防止することができる。このとき外周接着剤層７を形成する外周接着剤の伸度と、筒状ケース３の径方向で外周接着剤層７が占める長さを適切に設定する必要があり、外周接着剤層７の筒状ケース３の径方向に占める長さが、筒状ケース３の内径Ｌの３％以上１５％以下であって、かつ、下記式（１）を満たすような外周接着剤を選択する必要がある。

Ｅ＝外周接着剤の伸度［％］×外周接着剤層の筒状ケースの径方向に占める長さ［ｍｍ］／筒状ケースの内径［ｍｍ］≧３・・・（１）

[0026] 値Ｅが式（１）を満たさない場合（３未満である場合）、外周接着剤層７の伸び幅が不十分で、蒸気滅菌時の膨張、収縮時に緩衝効果を発揮することができず、筒状ケース３と接着剤が剥離する可能性がある。

[0027] ここで筒状ケース３の径方向で外周接着剤層７が占める長さとは、筒状ケース３の横断面の中心を通る直線のうち、外周接着剤層７が存在する部分の長さを表す。

図２では、筒状ケース３の内径Ｌと、中空糸膜束２の平均直径Ｌ１とから

、外周接着剤層７の断面積を求め、求めた断面積と等しい面積の円の直径を外周接着剤層６が存在する部分の長さとすればよい。

図４では、Ｒが外周接着剤層７の長さ、Ｌが筒状ケース３の内径である。

[0028] また外周接着剤層７を形成する外周接着剤の伸度は、式（１）を満たせば特に限定されないが、１０％以上４００％以下とすることが好ましく、３０％以上３００％以下とすることがさらに好ましく、５０％以上２００％以下とすることがさらに好ましい。伸度が１０％未満だと、筒状ケース３の径方向で外周接着剤層７が占める長さが大きくなり、膜束接着剤層６の占める割合が減少するため、充填可能な中空糸膜１の本数が少なくなり、モジュール当たりの膜面積が減少するため好ましくない。また伸度が４００％を超えると、接着剤の強度が不足し、中空糸膜１の質量や、中空糸膜モジュール１００の通液時の圧力に耐えられなくなる可能性がある。

[0029] また筒状ケース３の径方向で外周接着剤層７が占める長さＲは、筒状ケース３の内径Ｌの３％以上１５％以下の長さとし、５％以上１０％以下の長さとすることがさらに好ましい。筒状ケース３の径方向で外周接着剤層７が占める長さＲが筒状ケース３の内径Ｌの３％未満だと、外周接着剤層７の伸び幅を確保することが難しい。また外周接着剤層７が占める長さＲが筒状ケース３の内径Ｌの１５％以上だと膜束接着剤層６の占める割合が減少するため、充填可能な中空糸膜１の本数が少なくなり、モジュール当たりの膜面積が減少するため好ましくない。

[0030] 前述したように接着剤としては一般的にエポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂、シリコーン樹脂などが使用されるが、接着剤の硬化時に体積の収縮が起こるため、接着剤を内向きに引っ張る力が働き、筒状ケース３との剥離を発生させる要因となる。またこれらの接着剤は２液の反応時に発熱するが、硬化時の温度が高いほど硬化収縮率が大きくなる傾向がある。中空糸膜モジュール１００を大型化すると放熱が少なくなるため硬化時の温度が高くなり、硬化収縮率が大きくなるため、剥離が発生しやすい。特に筒状ケース３の内径Ｌが６０ｍｍ以上の大型のモジュールでは剥離が発生しやすい。

そこで膜束接着剤により膜束を接着して膜束接着剤層６を形成させた後、エイジングにより十分に硬化収縮させ、その後外周接着剤により膜束接着剤層６と筒状ケース３とを接着すると、内向きの収縮力を緩和して筒状ケース３との剥離を抑制することができる。エイジングの方法としては、例えば膜束接着剤層６を恒温槽の中に入れ、常温以上の温度で保管する方法が挙げられる。なお、保管温度を上げることでエイジングの時間を短縮することができ、保管温度は５０℃以上とすることが好ましい。

[0031] また蒸気滅菌を繰り返すことにより接着剤が劣化すると、筒状ケース３との剥離の要因となるため、本発明の実施の形態１で使用する接着剤は、十分な耐湿熱性を有していることが好ましく、１２１℃の飽和水蒸気と２４時間接触させた後の硬度の保持率が９５％以上であることが好ましい。１２１℃の飽和水蒸気と２４時間接触させた後の硬度の保持率が９５％以上であれば、その接着剤は蒸気滅菌に必要な耐湿熱性を有していると言える。

[0032] 本発明の実施の形態１において、中空糸膜モジュール１００の外周接着剤の種類は、外周接着剤層７とした場合の長さと伸度が式（１）を満たし、十分な耐湿熱性を有するものであれば特に限定されないが、例えばポリウレタン樹脂を使用することができる。

[0033] ポリウレタン樹脂は、イソシアネートとポリオールを反応させて得ることができる。本発明の実施の形態１にかかる中空糸膜モジュール１００の外周接着剤で使用可能なイソシアネートの種類は、その反応物を外周接着剤層７とした場合の長さと伸度が式（１）を満たし、十分な耐湿熱性を有するものであれば特に限定されないが、例えばトリレンジイソシアネート（ＴＤＩ）、ジフェニルメタンジイソシアネート（ＭＤＩ）、ポリメチレンポリフェニルイソシアネート（ポリメリックＭＤＩ）、キシリレンジイソシアネート（ＸＤＩ）などが挙げられる。これらは単独で用いても良く、２種類以上併用しても良い。ポリオールの種類は、その反応物を外周接着剤層７とした場合の長さと伸度が式（１）を満たし、十分な耐湿熱性を有するものであれば特に限定されないが、例えばポリブタジエン系ポリオールが挙げられる。ポリ

ブタジエン系ポリオールを使用したポリウレタン樹脂は伸度が高く、耐熱性も高いため、本発明の中空糸膜モジュールの外周接着剤として好ましく使用することができる。また反応物の伸度と耐湿熱性を損なわない範囲であれば、例えば、ダイマー酸変性ポリオール、エポキシ樹脂変性ポリオール、ポリテトラメチレングリコール、ひまし油系ポリオール、ポリカーボネートジオール、ポリエステルポリオールなど、その他の種類のポリオールを併用することもできる。またポリウレタン樹脂には添加剤として鎖延長剤を混合し、硬度や伸度などの物性を変化させることができる。鎖延長剤としては例えば１，６－ヘキサンジオール、２，２，４－トリメチル－１，３－ペンタンジオール、２－エチル－１，３－ヘキサンジオール、１，３－ブタンジオール、２－ブチル－２－エチル－１，３－プロパンジオール、２，４－ジエチル－１，５－ペンタンジオール、１，３－ビス（２－ヒドロキシエトキシ）ベンゼン、ヒドロキノンビス（２－ヒドロキシエチル）エーテル、Ｎ－フェニルジエタノールアミンなどを挙げることができる。

[0034] 本発明の実施の形態１において、中空糸膜モジュール１００の膜束接着剤の種類は十分な耐湿熱性を有するものであれば特に限定されないが、例えばエポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂を使用することができる。特にポリフッ化ビニリデンなどのフッ素系樹脂からなる中空糸膜は、ポリウレタン樹脂と比べエポキシ樹脂と接着性が良いという特徴がある。フッ素系樹脂の中空糸膜をポリウレタン樹脂で接着すると、蒸気加熱時に剥離しリークが発生することがある。そのためポリフッ化ビニリデンなどのフッ素系樹脂からなる中空糸膜を使用する場合、膜束接着剤としてはエポキシ樹脂を使用することが好ましい。

[0035] エポキシ樹脂は、主剤と硬化剤を反応させることで得ることができる。本発明の実施の形態１にかかる中空糸膜モジュール１００の膜束接着剤で使用可能な主剤の種類は、その反応物が十分な耐湿熱性を持つものであれば特に限定されないが、例えばビスフェノール型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、シクロペンタジエン型エポキシ樹脂

などが挙げられる。本発明の実施の形態１にかかる中空糸膜モジュール１００の膜束接着剤で使用可能な硬化剤の種類は、その反応物が十分な耐湿熱性を持つものであれば特に限定されないが、例えば脂肪族アミン、芳香族アミン、有機酸無水物系又は変性アミン等を使用できる。

[0036] ポリウレタン樹脂は、イソシアネートとポリオールを反応させて得ることができる。本発明の実施の形態１にかかる中空糸膜モジュール１００の膜束接着剤で使用可能なイソシアネートの種類は、その反応物が十分な耐湿熱性を有するものであれば特に限定されないが、例えばトリレンジイソシアネート（ＴＤＩ）、ジフェニルメタンジイソシアネート（ＭＤＩ）、ポリメチレンポリフェニルイソシアネート（ポリメリックＭＤＩ）、キシリレンジイソシアネート（ＸＤＩ）などが挙げられる。これらは単独で用いても良く、２種類以上併用しても良い。本発明の実施の形態１にかかる中空糸膜モジュール１００の膜束接着剤で使用可能なポリオールの種類は、その反応物が十分な耐湿熱性を有するものであれば特に限定されないが、例えばポリブタジエン系ポリオール、ダイマー酸変性ポリオール、エポキシ樹脂変性ポリオール、ポリテトラメチレングリコールが挙げられる。また反応物の耐湿熱性を損なわない範囲であれば、例えばひまし油系ポリオール、ポリカーボネートジオール、ポリエステルポリオールなど、その他の種類のポリオールを併用することもできる。またポリウレタン樹脂には添加剤として鎖延長剤を混合し、硬度や伸度などの物性を変化させることができる。鎖延長剤としては例えば１，６－ヘキサンジオール、２，２，４－トリメチル－１，３－ペンタンジオール、２－エチル－１，３－ヘキサンジオール、１，３－ブタンジオール、２－ブチル－２－エチル－１，３－プロパンジオール、２，４－ジエチル－１，５－ペンタンジオール、１，３－ビス（２－ヒドロキシエトキシ）ベンゼン、ヒドロキノンビス（２－ヒドロキシエチル）エーテル、Ｎ－フェニルジエタノールアミンなどを挙げることができる。

[0037] また膜束接着剤にフィラーを添加することで反応による発熱を抑えて収縮応力を小さくし、反応物の亀裂発生や筒状ケース３からの剥離を発生しにく

くし、さらに強度を向上させることもできる。フィラーとしては、シリカ、炭酸カルシウム、ガラス繊維等が使用でき、シリカが好ましく用いられる。膜束接着剤の樹脂中のフィラーの添加量は、接着剤の樹脂分の１質量％～６０質量％が好ましい。

[0038] 本実施の形態１にかかる中空糸膜モジュール１００の膜束接着剤層６および外周接着剤層７の軸方向の長さは、筒状ケース３との接着強度、保持する中空糸膜１の質量、必要な耐圧性を考慮して適宜設定すれば良い。該接着剤層の軸方向の長さが短過ぎると強度が不足する可能性があり、該接着剤層の軸方向の長さが長過ぎると中空糸膜モジュール１００の膜面積が減少してしまうため好ましくない。

[0039] 本発明の実施の形態１にかかる中空糸膜モジュール１００は、分離膜として、中空糸膜１を用いる。中空糸膜１は一般的に平膜よりも比表面積が大きく、単位時間当たりにろ過できる液量が多いため有利である。中空糸膜１の構造としては全体的に孔径が一様な対称膜や、膜の厚み方向で孔径が変化する非対称膜、強度を保持するための支持層と対象物質の分離を行うための分離機能層とを有する複合膜などが存在する。

[0040] 複合膜の一つの形態として、例えば球状構造の支持層と、三次元網目構造層を備える分離機能層とを有する複合膜が挙げられる。ここで三次元網目構造とは、固形分が三次元的に網目状に広がっている構造をいう。三次元網目構造層は網を形成する固形分に仕切られた細孔およびボイドを有する。三次元網目構造層は例えば非溶媒誘起相分離や熱誘起相分離などの手法で形成させることができ、分離機能に優れている。球状構造とは、多数の球状もしくは略球状の固形分が、直接もしくは筋状に固形分を介して連結している構造のこという。球状構造層は、例えば熱誘起相分離などの手法で形成させることができ、引っ張り強度が高く、透水性が高いという特徴を有している。従って球状構造を有する支持層と三次元網目構造を有する分離機能層とを備える複合膜は破断しにくく、優れた分離機能を持つという特徴を有している。支持層と分離機能層とは積層されていればよく、三次元網目構造層は、球状

構造層の表面の一部または全部を覆うように形成されていてもよい。なお、支持層と分離機能層との間に、他の層が配置されていてもよい。

[0041] 本発明の実施の形態１では上記の対称膜、非対称膜、複合膜のいずれも使用することができるが、特に球状構造の支持層（つまり球状構造層）と三次元網目構造の分離機能層（つまり三次元網目構造層）を備える複合膜は強度と分離機能に優れている。

[0042] ここで非溶媒誘起相分離とはポリマーを良溶媒に溶解させた後、非溶媒と接触させ、溶媒と非溶媒とを交換することで溶液中のポリマーの溶解性を低下させて相分離を起こし、多孔質構造をつくる技術である。また熱誘起相分離とは、ポリマーを貧溶媒に高温で溶解し、凝固浴と接触させることで冷却し、貧溶媒の溶解力を低下させることで相分離を起こし、多孔質構造をつくる技術である。

[0043] ここで、貧溶媒とは、高分子を、６０℃以下の低温では５質量％以上溶解させることができないが、６０℃以上かつ高分子の融点以下の高温領域で５質量％以上溶解させることができる溶媒のことである。貧溶媒に対し、６０℃以下の低温領域でも高分子を５質量％以上溶解させることができることが可能な溶媒を良溶媒、高分子の融点または溶媒の沸点まで、高分子を溶解も膨潤もさせない溶媒を非溶媒と定義する。

[0044] 本発明の実施の形態１で使用する中空糸膜１の平均孔径は、分離対象によって適宜選択すれば良いが、細菌類や真菌類などの微生物や、動物細胞の分離などを目的とする場合、１０ｎｍ以上、２００ｎｍ以下であることが好ましい。平均孔径が１０ｎｍ未満だと透水性が低くなり、２００ｎｍを超えると微生物等が漏れる可能性がある。一般的に熱誘起相分離で作製した分離膜は全体の孔径が均一になり、非溶媒誘起相分離で作製した分離膜は表層の孔径が最も小さく、内側の層は孔径が大きくなる傾向がある。分離膜の分離性能を決定するのは最も孔径の小さい緻密層であるため、本発明での平均孔径とは最も孔径の小さい緻密層の孔径とする。

[0045] 本発明の実施の形態１で使用する中空糸膜１の材質は、蒸気滅菌可能なも

のであれば特に限定されないが、例えばポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリフッ化ビニル、四フッ化エチレン・六フッ化プロピレン共重合体、エチレン・四フッ化エチレン共重合体などのフッ素系樹脂、セルロースアセテート、セルロースアセテートプロピオネート、セルロースアセテートブチレートなどのセルロースエステル、ポリスルホン、ポリエーテルスルホンなどのポリスルホン系樹脂などの樹脂を含有することができる。特にフッ素系樹脂やポリスルホン系樹脂からなる分離膜は耐熱性、物理的強度、化学的耐久性が高いことから、本発明の実施の形態１の中空糸膜モジュール１００に好適に用いることができる。

[0046] また、本発明の実施の形態１で使用する中空糸膜１は、フッ素系樹脂やポリスルホン系樹脂に加えて、親水性樹脂をさらに含有してもよい。親水性樹脂によって、分離膜の親水性を高め、膜の透水性を向上させることができる。親水性樹脂は、分離膜に親水性を付与することができる樹脂であればよく、具体的な化合物に限定されるものではないが、例えば、セルロースエステルなどのセルロース系樹脂、脂肪酸ビニルエステル、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、ポリメタクリル酸エステル系樹脂、及びポリアクリル酸エステル系樹脂などが好適に用いられる。

[0047] 中空糸膜モジュール１００を作製する際は、筒状ケース３に中空糸膜１を充填し、接着剤で固定するが、ハンドリングや接着の問題から予め中空糸膜１を乾燥させておく。しかし中空糸膜１の多くは乾燥により収縮が起こり、透水性が低下するという問題があるため、グリセリン水溶液に浸漬した後で乾燥させたものを用いる。中空糸膜１をグリセリン水溶液に浸漬した後で乾燥すると、グリセリンが細孔内に残留することで乾燥による収縮を防止することができ、その後エタノールなどの溶媒で浸漬処理を行うことで透水性を回復させることができる。

[0048] 本発明の実施の形態１にかかる中空糸膜モジュール１００は、蒸気滅菌してから使用することを想定しているが、中空糸膜１の種類によっては蒸気滅

菌により収縮が起こるものがある。そのためモジュール作製後に蒸気滅菌を行うと中空糸膜１の収縮により糸切れなどの破損が起こる可能性があるため、予め中空糸膜１を蒸気処理し、収縮させておくことが望ましい。一般的に蒸気滅菌は１２１℃以上で実施するため、１２１℃以上の蒸気で前処理を実施しておくことが望ましい。

[0049] 本発明の実施の形態１にかかる中空糸膜モジュール１００で使用する筒状ケース３の材質は、蒸気滅菌可能なものであれば特に限定されないが、例えばポリスルホン系樹脂、ポリテトラフルオロエチレン、ペルフルオロアルコキシフッ素樹脂などのフッ素系樹脂、ポリカーボネート、ポリプロピレン、ポリメチルペンテン、ポリフェニレンサルファイド、ポリエーテルケトン、ステンレスなどを挙げることができる。

[0050] 中空糸膜モジュール１００の接着剤と筒状ケース３の剥離は、上述の通り蒸気加熱による膨張、収縮や、接着剤の硬化収縮が原因で発生するが、特に直径６０ｍｍ以上の大型の中空糸膜モジュール１００で発生しやすい。蒸気加熱による膨張、収縮や接着剤の硬化収縮による体積変化の変化率は一定だが、大型の中空糸膜モジュール１００では体積変化の絶対値が大きいため、小型の中空糸膜モジュール１００と比べ剥離が発生しやすい。従って本発明の実施の形態１にかかる中空糸膜モジュール１００の構成は特に大型の中空糸膜モジュール１００を作製する際に有効である。

[0051] 中空糸膜モジュール１００は中空糸膜１の束を整束し、それを筒状ケース３に収納して端部を接着剤で接着固定した構成からなり、その接着固定方法としては、遠心力を利用して液状の接着剤を中空糸膜間に浸透させてから硬化させる遠心ポッティング法と、液状の接着剤を定量ポンプやヘッドにより送液し自然に流動させることにより中空糸膜１間に浸透させてから硬化させる静置ポッティング法とがある。遠心ポッティング法は遠心力により接着剤が中空糸膜間に浸透しやすく、高粘度の接着剤も使用することができる。一方静置ポッティングでは遠心成型器などの大型設備は不要だが、高粘度の接着剤は中空糸膜１間に浸透しにくく、低粘度の接着剤を使用する必要がある

。また中空糸膜１を接着する膜束接着剤にポリウレタン樹脂を使用する場合、中空糸膜１に含まれる水分とイソシアネートが反応して二酸化炭素が発生し、発泡するため、静置ポッティング法でポリウレタン樹脂を使用することは難しい。遠心ポッティング法ならば遠心力によりモジュールの端部方向に圧力が生じ、泡が内側方向に抜けるため、中空糸膜１を接着する膜束接着剤としてポリウレタン樹脂を使用することができる。

[0052] ポッティングが終了し接着剤が硬化したら、端側の接着部をカットすることで中空糸膜１の端面を開口させるが、ポッティングを行う前には中空糸膜１の端部の中空部をシリコーン接着剤などで封止する目止め処理を実施しておくことが望ましい。目止め処理を行うと、それ以上中空部に接着剤が進入することを防ぎ、中空部が接着剤で満たされて透過液が出なくなる不通糸の発生を防止することができる。

[0053] またポッティングを行う際は、接着性を向上させるため筒状ケース３内側の表面や、膜束接着剤層６表面のヤスリがけ、プラズマ処理、プライマー処理などを実施しても良い。

[0054] 次に、実施の形態１にかかる中空糸膜モジュール１００の製造工程について図５のフローチャートを参照して説明する。

[0055] まず、多数本の中空糸膜１を膜束接着剤により接着して膜束接着剤層６が形成された中空糸膜束２とする（ステップＳ１）。図２のような複数の中空糸膜束２とするか、図４のような１の中空糸膜束２とするかは、中空糸膜１の充填率やろ過対象により適宜決定すればよく、膜束接着剤の種類も、上記した接着剤から適宜選択すればよい。

[0056] 膜束接着剤層６を有する中空糸膜束２を形成した後、膜束接着剤層６を硬化収縮させる（ステップＳ２）。本実施の形態１では、筒状ケース３と中空糸膜１とを直接接着せずに、一旦中空糸膜１を膜束接着剤層６で接着し、膜束接着剤層６を硬化収縮した後筒状ケース３と固定するため、接着剤と筒状ケース３との剥離の原因となる応力を低減することができる。

[0057] 膜束接着剤層６の硬化後、中空糸膜束２を筒状ケース３内に配置し（ステ

ップＳ３）、膜束接着剤層６と筒状ケース３との間に外周接着剤を供給し、外周接着剤層７を形成する（ステップＳ４）。外周接着剤層７の筒状ケース３の径方向に占める長さＲを、筒状ケース３の内径Ｌの３％以上１５％以下とし、使用する外周接着剤の伸度、筒状ケース３の内径Ｌ、および外周接着剤層７の長さＲの関係を示す値Ｅについて、上記の式（１）を満たすように設定することにより、中空糸膜モジュール１００を蒸気滅菌する場合であっても、加熱およびその後の冷却に伴う膨張、収縮時に、外周接着剤層７が伸縮することで筒状ケース３との間の剥離の発生を防止することができる。

[0058] 外周接着剤層７は硬化され（ステップＳ５）、中空糸膜１の端部を開口し、上部および下部キャップ１１、１２を筒状ケース３に取り付けることにより、実施の形態１にかかる中空糸膜モジュール１００を製造することができる（ステップＳ６）。

[0059] 本実施の形態１によれば、筒状ケース３との剥離の原因となりうる接着剤の硬化収縮による応力を低減できるとともに、蒸気滅菌時の膨張・収縮に対して伸張することにより接着剤と筒状ケース３との剥離を防止することができる。

[0060] （実施の形態２）

図６は、実施の形態２にかかる中空糸膜モジュールの概略縦断面図である。実施の形態２にかかる中空糸膜モジュール２００は、膜束接着剤層６および外周接着剤層７の表面であって、中空糸膜１が延在する側に内側接着剤層８が形成される点で、実施の形態１の中空糸膜モジュール１００と異なる。

[0061] 一般に、モジュール内では、原水の流れにより中空糸膜１と接着剤の界面部分に負担がかかりやすいため、界面部分で糸切れが発生しやすい。実施の形態２では、伸度の大きい接着剤で内側接着剤層８を形成することにより、中空糸膜１と内側接着剤層８との界面部分の負担を軽減し、糸切れを防止することができる。すなわち、伸度の大きい接着剤で内側接着剤層８を形成することにより、液の流れやエアスクラビングにより中空糸膜１が揺動した際、内側接着剤層８が伸張して中空糸膜１の動きに追随することで中空糸膜１

にかかる負担を軽減することができる。

[0062] 実施の形態２にかかる内側接着剤層８を形成する内側接着剤としては、十分な耐湿熱性を有するもので、伸度が３０％以上のものを使用することが好ましく、伸度が５０％以上のものを使用することがさらに好ましい。内側接着剤の種類としては、例えばポリウレタン樹脂、シリコーン樹脂を使用することができる。

[0063] ポリウレタン樹脂は、イソシアネートとポリオールを反応させて得ることができる。本実施の形態２の中空糸膜モジュール２００の内側接着剤で使用可能なイソシアネートの種類は、例えばトリレンジイソシアネート（ＴＤＩ）、ジフェニルメタンジイソシアネート（ＭＤＩ）、ポリメチレンポリフェニルイソシアネート（ポリメリックＭＤＩ）、キシリレンジイソシアネート（ＸＤＩ）などが挙げられる。これらは単独で用いても良く、２種類以上併用しても良い。本実施の形態２の中空糸膜モジュール２００の内側接着剤で使用可能なポリオールの種類は、例えばポリブタジエン系ポリオールが挙げられる。また反応物の伸度と耐湿熱性を損なわない範囲であれば、例えば、ダイマー酸変性ポリオール、エポキシ樹脂変性ポリオール、ポリテトラメチレングリコール、ひまし油系ポリオール、ポリカーボネートジオール、ポリエステルポリオールなど、その他の種類のポリオールを併用することもできる。またポリウレタン樹脂には添加剤として鎖延長剤を混合し、硬度や伸度などの物性を変化させることができる。鎖延長剤としては例えば１，６－ヘキサンジオール、２，２，４－トリメチル－１，３－ペンタンジオール、２－エチル－１，３－ヘキサンジオール、１，３－ブタンジオール、２－ブチル－２－エチル－１，３－プロパンジオール、２，４－ジエチル－１，５－ペンタンジオール、１，３－ビス（２－ヒドロキシエトキシ）ベンゼン、ヒドロキノンビス（２－ヒドロキシエチル）エーテル、Ｎ－フェニルジエタノールアミンなどを挙げることができる。

[0064] 本実施の形態２にかかる内側接着剤としてシリコーン樹脂を使用する場合、十分な耐湿熱性を有するもので、伸度が３０％以上のものを使用すること

が好ましく、伸度が５０％以上のものを使用することがさらに好ましい。

[0065] また内側接着剤層８にポリウレタン樹脂を使用する場合、中空糸膜１に含まれる水分とイソシアネートが反応して二酸化炭素が発生し発泡するため、静置ポッティング法によりポリウレタン樹脂を使用することは難しいが、シリコーン樹脂ならば静置ポッティング法にも使用することができる。

[0066] 本実施の形態２にかかる中空糸膜モジュール２００の膜束接着剤層６、外周接着剤層７および内側接着剤層８の軸方向の長さは、筒状ケース３との接着強度、保持する中空糸膜１の質量、必要な耐圧性を考慮して適宜設定すれば良い。該接着剤層の軸方向の長さが短過ぎると強度が不足する可能性があり、該接着剤層の軸方向の長さが長過ぎると中空糸膜モジュール２００の膜面積が減少してしまうため好ましくない。

[0067] 本実施の形態２にかかる中空糸膜モジュール２００の内側接着剤層８の軸方向の長さは、必要に応じて適宜設定すれば良いが、２ｍｍ以上であることが好ましく、５ｍｍ以上であることがさらに好ましい。内側接着剤層８の軸方向の長さが２ｍｍ未満だと糸切れ防止の効果が低くなる。また該接着剤層の軸方向の長さが長過ぎると中空糸膜モジュール２００の膜面積が減少してしまうため好ましくない。

[0068] 次に、実施の形態２にかかる中空糸膜モジュール２００の製造工程について図７のフローチャートを参照して説明する。

[0069] まず、実施の形態１と同様に、多数本の中空糸膜１を膜束接着剤により接着して膜束接着剤層６が形成された中空糸膜束２とし（ステップＳ１１）、膜束接着剤層６を硬化収縮させる（ステップＳ１２）。

[0070] 膜束接着剤層６の硬化後、中空糸膜束２を筒状ケース３内に配置し（ステップＳ１３）、膜束接着剤層６と筒状ケース３との間に外周接着剤を供給し、外周接着剤層７を形成する（ステップＳ１４）。

[0071] その後、さらに膜束接着剤層６および外周接着剤層７の表面に内側接着剤層８を形成した後（ステップＳ１５）、外周接着剤層７および内側接着剤層８を硬化する（ステップＳ１６）。硬化後、中空糸膜１の端部を開口し、上

部および下部キャップ１１、１２を筒状ケース３に取り付けることにより、実施の形態２にかかる中空糸膜モジュール２００を製造することができる（ステップＳ１７）。

[0072] 本実施の形態２によれば、実施の形態１と同様に、筒状ケース３との剥離の原因となりうる接着剤の硬化収縮による応力を低減できるとともに、蒸気滅菌時の膨張・収縮に対して伸張することにより接着剤と筒状ケース３との剥離を防止することができる。また、実施の形態２では、伸度の高い内側接着剤層８を形成しているため、中空糸膜１の糸切れを防止することができる。また、図８に示すように、１の中空糸膜束２とする中空糸膜モジュール２００Ａでも同様の効果を得ることができる。

[0073] なお、内側接着剤層８は、外周接着剤層７と同一の接着剤で形成してもよい。図９は、実施の形態２の変形例にかかる中空糸膜モジュールの概略縦断面図である。中空糸膜モジュール２００Ｂは、外周接着剤層７を形成する外周接着剤により、内側接着剤層８を形成している。内側接着剤層８と外周接着剤層７とを、同一の接着剤を使用する中空糸膜モジュール２００Ｂは、図１０に示すフローチャートのようにして製造することができる。

[0074] 内側接着剤層８を外周接着剤層７と同一の接着剤で形成するには、ステップＳ２１～Ｓ２３を実施の形態２のステップＳ１１～Ｓ１３と同様に行った後、外周接着剤層７と内側接着剤層８を形成する接着剤を筒状ケース３と膜束接着剤層６との間、ならびに膜束接着剤層６の表面に供給する（ステップＳ２４）。

[0075] 外周接着剤層７と内側接着剤層８とを形成した後（ステップＳ２４）、外周接着剤層７および内側接着剤層８を硬化し（ステップＳ２５）、中空糸膜１の端部を開口し、上部および下部キャップ１１、１２を筒状ケース３に取り付けることにより、実施の形態２の変形例にかかる中空糸膜モジュール２００Ｂを製造することができる（ステップＳ２６）。なお、図１１に示すように、１の中空糸膜束２とする中空糸膜モジュール２００Ｃでも同様にして製造することができる。

[0076] （実施の形態３）

図１２は、実施の形態３にかかる中空糸膜モジュールの概略縦断面図である。実施の形態３にかかる中空糸膜モジュール３００は、膜束接着剤層６の表面であって、中空糸膜１が延在する側に形成される内側膜束接着剤層９を有し、外周接着剤層７が、膜束接着剤層６および内側膜束接着剤層９と、筒状ケース３との間を接着固定する点で、実施の形態２の中空糸膜モジュール２００と異なる。

[0077] 内側膜束接着剤層９を、実施の形態２の内側接着剤層８と同様に伸度の大きい接着剤で形成することにより、中空糸膜１と内側膜束接着剤層９との界面部分の負担を軽減し、糸切れを防止することができる。

[0078] 実施の形態３にかかる内側膜束接着剤層９を形成する内側膜束接着剤としては、実施の形態２の内側接着剤と同様に、十分な耐湿熱性を有するもので、伸度が３０％以上のものを使用することが好ましく、伸度が５０％以上のものを使用することがさらに好ましい。内側膜束接着剤の種類としては、例えばポリウレタン樹脂、シリコーン樹脂を使用することができる。

[0079] 次に、実施の形態３にかかる中空糸膜モジュール３００の製造工程について図１３のフローチャートを参照して説明する。

[0080] まず、多数本の中空糸膜１を膜束接着剤により接着して膜束接着剤層６を形成し（ステップ３１）、膜束接着剤層６の上面に内側膜束接着剤層９を形成する（ステップＳ３２）。

[0081] 内側膜束接着剤層９を形成した後、膜束接着剤層６および内側膜束接着剤層９を硬化収縮させる（ステップＳ３３）。

[0082] 膜束接着剤６および内側膜束接着剤層９の硬化後、中空糸膜束２を筒状ケース３内に配置し（ステップＳ３４）、膜束接着剤層６および内側膜束接着剤層９と筒状ケース３との間に外周接着剤を供給し、外周接着剤層７を形成する（ステップＳ３５）。

[0083] その後、外周接着剤層７は硬化され（ステップＳ３６）、中空糸膜１の端部を開口し、上部および下部キャップ１１、１２を筒状ケース３に取り付け

ることにより、実施の形態３にかかる中空糸膜モジュール３００を製造することができる（ステップＳ３７）。

[0084] 本実施の形態３によれば、実施の形態２と同様に、中空糸膜１の糸切れを防止することができるとともに、接着剤と筒状ケース３との剥離を防止することができる。

[0085] （実施の形態４）

図１４は、実施の形態４にかかる中空糸膜モジュールの概略縦断面図である。実施の形態４にかかる中空糸膜モジュール４００は、膜束接着剤層６の表面であって、中空糸膜１が延在する側に形成される内側膜束接着剤層９と、外周接着剤層７の表面であって、中空糸膜１が延在する側に形成される内側外周接着剤層１０とを有する点で、実施の形態２の中空糸膜モジュール２００と異なる。

[0086] 内側膜束接着剤層９を、実施の形態２の内側接着剤層８と同様に伸度の大きい接着剤で形成することにより、中空糸膜１と内側膜束接着剤層９との界面部分の負担を軽減し、糸切れを防止することができる。また、内側外周接着剤層１０を、実施の形態１の外周接着剤７と同様に、式（１）を満たす接着剤で形成することにより、蒸気滅菌の際の膨張、収縮の際にも、接着剤と筒状ケース３との間の剥離を防止することができる。

[0087] 実施の形態４にかかる内側膜束接着剤層９を形成する内側膜束接着剤および内側外周接着剤層１０を形成する内側外周接着剤としては、実施の形態２の内側接着剤８と同様に、十分な耐湿熱性を有するもので、伸度が３０％以上のものを使用することが好ましく、伸度が５０％以上のものを使用することがさらに好ましい。内側膜束接着剤および内側外周接着剤の種類としては、例えばポリウレタン樹脂、シリコーン樹脂を使用することができる。

[0088] 次に、実施の形態４にかかる中空糸膜モジュール４００の製造工程について、図１５のフローチャートを参照して説明する。

[0089] まず、ステップＳ４１～Ｓ４４を実施の形態３のステップＳ３１～Ｓ３４と同様に行った後、外周接着剤層７を形成する接着剤を筒状ケース３と膜束

接着剤層６との間に供給する（ステップＳ４５）。

[0090] その後、内側膜束接着剤層９と筒状ケース３との間に内側外周接着剤を供給し、内側外周接着剤層１０を形成し（ステップＳ４６）外周接着剤層７および内側外周接着剤層１０を硬化する（ステップＳ４７）。硬化後、中空糸膜１の端部を開口し、上部および下部キャップ１１，１２を筒状ケース３に取り付けることにより、実施の形態４にかかる中空糸膜モジュール４００を製造することができる（ステップＳ４８）。

[0091] 実施の形態４によれば、実施の形態２と同様に、中空糸膜１の糸切れを防止することができるとともに、接着剤と筒状ケース３との剥離を防止することができる。

[0092]（実施の形態５）

図１６は、実施の形態５にかかる中空糸膜モジュールの概略縦断面図である。実施の形態５にかかる中空糸膜モジュール５００において、筒状ケース３は、外部筒状ケース４と、外部筒状ケース４内に出し入れ可能な内部筒状ケース５とを備える。中空糸膜モジュール５００は、カートリッジ式モジュールである。

[0093] 実施の形態５において、接着剤層は中空糸膜束２の端部を接着する膜束接着剤層６と、膜束接着剤層６と内部筒状ケース５を接着する外周接着剤層７と、膜束接着剤層６および外周接着剤層７の表面であって、中空糸膜１が延在する側に形成される内側接着剤層８とから構成される。上記接着剤により、中空糸膜１と内部筒状ケース５との間は液密かつ気密に固定されている。

[0094] 内部筒状ケース５と外部筒状ケース４との間はＯリング１７等のガスケットで液密かつ気密に固定されている。Ｏリング１７の材料は、繰り返しの蒸気滅菌で劣化しにくい材料であればよく、酸、アルカリ、塩素などへの耐性も強い材料であればより好ましく用いられる。材料の例としては、フッ素ゴム、シリコーンゴム、エチレンプロピレンジエンゴム（ＥＰＤＭ）などを挙げることができる。また、内部筒状ケース５の下には、複数のスリットを有する筒状の整流筒１６が設けられている。整流筒１６は、スリット部分から

通液することができる。整流筒１６は、処理原水の偏流を防ぐ目的で、中空糸膜モジュール５００の液の流出部である原水出口１５周辺に設けられるほか、流入部である原水流入口１３周辺に設けてもよい。整流筒１６は、筒状ケース３と同様の材料から選択することができる。

[0095] 中空糸膜１のもう一方の端部は複数本の中空糸膜１をまとめた小束を接着剤で封止した小束接着部１８からなっている。中空糸膜１の上側の端部は開口しているが、小束接着部１８の中空糸膜１は中空部にも接着剤が充填されており、開口していない。小束接着部１８については中空部も接着剤で満たされているため、リークの可能性は低く、蒸気加熱により中空糸膜と接着剤の剥離が問題となることはほとんどない。

[0096] 小束接着部１８の形状、直径、個数、軸方向の長さなどについては必要に応じて適宜設定すれば良いが、軸方向の長さが長過ぎると膜面積が減るため好ましくない。また小束の個数が多過ぎると制作性が悪くなるため、小束の個数は２０個以内とすることが好ましい。

また小束接着部１８で使用する接着剤は十分な耐湿熱性を有するものを使用することが好ましく、例えばエポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂、シリコーン樹脂などを使用することができる。

[0097] このようなカートリッジ式の中空糸膜モジュール５００においても、外周接着剤層７、内側接着剤層８として、実施の形態２で説明した接着剤を選択することにより、中空糸膜１の糸切れを防止し、かつ蒸気滅菌時の接着剤と筒状ケース３との剥離を防止することができる。なお、実施の形態５において、外周接着剤層７が占める長さＲは、内部筒状ケース５の内径を基準に設定することが好ましい。

実施例

[0098] 実施例における膜表面平均孔径は、走査型電子顕微鏡を用いて６０，０００倍で写真撮影し、３０個の任意の細孔の直径を測定し、数平均して求めた。細孔が円状でない場合、画像処理装置等によって、細孔が有する面積と等しい面積を有する円（等価円）を求め、等価円直径を細孔の直径とする方法

により求めた。

[0099] 実施例における接着剤の伸度の評価は、ＪＩＳ　Ｋ　６２５１（２００４）に基づき実施した。接着剤を５０℃の恒温槽内で２４時間硬化させることにより、ＪＩＳ　Ｋ　６２５１（２００４）に記載のダンベル状３号形の試験片を作製した。この際試験片厚さのみ２ｍｍから１ｍｍに変更した。この試験片の切断時伸びをＪＩＳ　Ｋ　６２５１（２００４）に規定の方法により、テンシロン（東洋ボールドウィン　ＴＭＩＲＴＭ－１００）を用いて測定した。試験は５回実施し、その平均値を接着剤の伸度とした。

[0100] 実施例における接着剤の蒸気加熱後の硬度の保持率は次の方法で評価した。接着剤を硬化させた後、２５℃になるまで自然冷却させたのちにＪＩＳ　Ｋ　６２５３に記載のタイプＤまたはタイプＡのデュロメータを用いてＤ硬度またはＡ硬度を測定した。ＪＩＳ　Ｋ　６２５３（２００４）のデュロメータ硬度は、ＪＩＳ　Ｋ　６２５３（２００４）に記載の測定器を使用し、触針を樹脂の表面に押し付けることで測定される。硬度を測定した樹脂について、１２１℃の飽和水蒸気条件下で２４時間熱処理し、２５℃になるまで自然冷却させ、表面の水分をよくふき取った後、前述の方法で硬度を測定した。熱処理にはオートクレーブやプレッシャークッカーを使用した。蒸気加熱後の硬度保持率は下記式（２）から求めた。

硬度保持率（％）＝蒸気加熱後の硬度／蒸気加熱前の硬度×１００・・・（２）

[0101] ＜参考例１＞

重量平均分子量４１．７万のフッ化ビニリデンホモポリマー３８質量部とγ－ブチロラクトン６２質量部を混合し、１６０℃で溶解した。この高分子溶液を８５質量％γ－ブチロラクトン水溶液を中空部形成液体として随伴させながら二重管の口金から吐出し、口金の３０ｍｍ下方に設置した温度２０℃のγ－ブチロラクトン８５質量％水溶液からなる冷却浴中で凝固させて球状構造からなる中空糸膜を作製した。次いで、重量平均分子量２８．４万のフッ化ビニリデンホモポリマー１４質量部、セルロースアセテートプロピオ

ネート（イーストマンケミカル社製、ＣＡＰ４８２－０．５）１質量部、Ｎ－メチル－２－ピロリドン７７質量部、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル（三洋化成社製、イオネット（登録商標）Ｔ－２０Ｃ）５質量部、水３質量部を混合し、９５℃で溶解して高分子溶液を作製した。この製膜原液を、球状構造からなる中空糸膜の表面に均一に塗布し、すぐに水浴中で凝固させて球状構造層の上に三次元編目構造を形成させた中空糸膜１を作製した。得られた中空糸膜１は、外径１３５０μｍ、内径８００μｍで、膜表面平均孔径は４０ｎｍであった。

[0102] ＜参考例２＞

ポリエーテルスルホン（Ｖｉｃｔｒｅｘ社製、Ｖｉｃｔｒｅｘ（登録商標）　２００）２０質量部、ポリビニルピロリドン（重量平均分子量３６万）１０質量部、Ｎ－メチル－２－ピロリドン６５質量部およびイソプロパノール５質量部を混合溶解し、静置脱泡して製膜原液とした。この製膜原液および中空部形成液体としてＮ－メチル－２－ピロリドン／H_2O＝８０／２０（ｍａｓｓ／ｍａｓｓ）の混合溶液を二重管の口金から吐出し、口金の３０ｍｍ下方に設置した２０℃の水溶中を通過させて凝固させた後、水洗を行い、中空糸膜１を得た。水洗された膜をカセに巻き取った。

次いで、作成した中空糸膜１をエタノールに浸漬し、さらにヘキサンに浸漬して中空糸膜１を脱水した。その後、１５０℃の雰囲気下で２～３０時間熱処理を行い、ポリビニルピロリドンを架橋させた。得られた中空糸膜１は、外径１３５０μｍ、内径８００μｍで、膜表面平均孔径は１００ｎｍであった。

[0103] ＜実施例１＞

参考例１の中空糸膜１を長さ１８００ｍｍにカットし、３０質量％グリセリン水溶液に１時間浸漬後、風乾した。この中空糸膜１を１２５℃の水蒸気で１時間加熱処理して風乾させ、長さ１２００ｍｍにカットした。その後シリコーン接着剤（東レ・ダウコーニング社製、ＳＨ８５０Ａ／Ｂ、２剤を質量比が５０：５０となるように混合したもの）で中空糸膜１の両端を目止め

した。

その後図１７に示すように塩ビ製筒状ケース１９（内径１４５ｍｍ、外径１５５ｍｍ、長さ１０００ｍｍ、割り型）に前述の中空糸膜１を５０００本充填し、塩ビ製筒状ケース１９の両端にポッティングキャップ２０（内径１４０ｍｍ）を装着して遠心成型機に設置した。その後膜束接着剤としてビスフェノールＦ型エポキシ樹脂（ハンツマン社製、ＬＳＴ８６８－Ｒ１４）と脂肪族アミン系硬化剤（ハンツマン社製、ＬＳＴ８６８－Ｈ１４）を質量比が１００：３０となるように混合し、合計２０００ｇ（片端当たり１０００ｇ）を接着剤投入器２１に入れた。続いて遠心成型機を回転させ、接着剤を両端のポッティングキャップ２０の底側から充填して膜束接着剤層６を形成し、接着剤を硬化させた。遠心成型機内の温度は３５℃、回転数は３５０ｒｐｍ、遠心時間は５時間とした。その後ポッティングキャップ２０と塩ビ製筒状ケース１９を取り外し、６０℃の恒温槽内に２４時間保管して膜束接着剤層６を十分に硬化収縮させた。その後膜束接着剤層６の表面をサンドペーパー（＃８０）でヤスリがけし、エタノールで脱脂した。

[0104] 前述の膜束接着剤層６で両端を接着した中空糸膜１を図１８に示すようにポリスルホン製の筒状ケース３（内径１５０ｍｍ、外径１７０ｍｍ、長さ１１５０ｍｍ）に充填し、筒状ケース３の両端にポッティングキャップ２０（内径１５０ｍｍ）を装着して遠心成型機に設置した。ポリスルホン製の筒状ケース３内側の接着面は予めサンドペーパー（＃８０）でヤスリがけを行い、エタノールで脱脂しておいた。その後外周接着剤としてポリメリックＭＤＩ（Ｈｕｎｔｓｍａｎ社製、Ｓｕｐｒａｓｅｃ５０２５）とポリブタジエン系ポリオール（Ｃｒａｙ　Ｖａｌｌｅｙ社製、Ｋｒａｓｏｌ　ＬＢＨ　３０００）と２－エチル－１，３－ヘキサンジオールを質量比が５７：１００：２６となるように混合し（ポリウレタン樹脂）、合計３６０ｇ（片端当たり１８０ｇ）を接着剤投入器２１に入れた。続いて遠心成型機を回転させ、外周接着剤をモジュール内側から両端のポッティングキャップ２０に充填し外周接着剤層７を形成し、接着剤を硬化させた。遠心成型機内の温度は３５℃

、回転数は３５０ｒｐｍ、遠心時間は４時間とした。

その後ポッティングキャップ２０を取り外し、室温で２４時間硬化させた後、ポリスルホン製の筒状ケース３外側の接着剤部分（図１９に示すＢ－Ｂ面）をチップソー式回転刃でカットし、中空糸膜１の端面を開口させた。続いてポリスルホン製の筒状ケース３の両端に上部キャップ１１と下部キャップ１２を取り付け、図３に示すような中空糸膜モジュール１００Ａとした。膜束接着剤層６と外周接着剤層７の軸方向の長さは４９ｍｍで、膜束接着剤層６の直径は１３９ｍｍ、筒状ケース３の径方向で外周接着剤層７が占める長さは１１ｍｍだった。この中空糸膜モジュールのＥは８．８となる。

[0105] その後中空糸膜モジュール１００Ａにエタノールを送液してろ過を行い、中空糸膜１の細孔内をエタノールで満たした。続いてＲＯ水を送液してろ過を行い、エタノールをＲＯ水に置換した。

この中空糸膜モジュール１００Ａについて蒸気加熱による耐久性評価を実施した。中空糸膜モジュール１００Ａ内のＲＯ水を排出した後、原水出口１５から１２５℃の水蒸気を供給して１時間加熱後、密閉状態でモジュール内部温度が６０℃以下になるまで放冷し、ＲＯ水を送液してろ過を行い、続いてエアリークテストを実施した。エアリークテストは以下の方法で実施した。中空糸膜モジュール１００Ａの上部キャップ１１を取り外し、端面を露出させ、中空糸膜モジュール１００Ａの原水出口１５から１００ｋＰａの圧空を供給し、端面からエアリークするかどうかを調べた。耐久性評価の結果、２０回蒸気加熱を繰り返しても接着部は剥離せず、エアリークは発生しなかった。

[0106] ＜実施例２＞

参考例１の中空糸膜１を長さ１８００ｍｍにカットし、３０質量％グリセリン水溶液に１時間浸漬後、風乾した。この中空糸膜１を１２５℃の水蒸気で１時間加熱処理して風乾させ、長さ１２００ｍｍにカットした。その後シリコーン接着剤（東レ・ダウコーニング社製、ＳＨ８５０Ａ／Ｂ、２剤を質量比が５０：５０となるように混合したもの）で中空糸膜１の両端を目止め

した。

その後、塩ビ製筒状ケース１９（内径１４５ｍｍ、外径１５０ｍｍ、長さ１０００ｍｍ、割り型）に前述の中空糸膜１を５０００本充填し、塩ビ製筒状ケース１９の両端にポッティングキャップ２０（内径１４０ｍｍ）を装着して遠心成型機に設置した。その後膜束接着剤としてビスフェノールＦ型エポキシ樹脂（ハンツマン社製、ＬＳＴ８６８－Ｒ１４）と脂肪族アミン系硬化剤（ハンツマン社製、ＬＳＴ８６８－Ｈ１４）を質量比が１００：３０となるように混合し、合計１７４０ｇ（片端当たり８７０ｇ）を接着剤投入器２１に入れた。続いて遠心成型機を回転させ、接着剤を両端のポッティングキャップ２０の底側から充填して膜束接着剤層６を形成し、膜束接着剤層６を硬化させた。遠心成型機内の温度は３５℃、回転数は３５０ｒｐｍ、遠心時間は５時間とした。その後ポッティングキャップ２０と塩ビ製筒状ケース１９を取り外し、６０℃の恒温槽内に２４時間保管して膜束接着剤層６を十分に硬化収縮させた。その後膜束接着剤層６の表面をサンドペーパー（＃８０）でヤスリがけし、エタノールで脱脂した。

[0107] 前述の膜束接着剤層６で両端を接着した中空糸膜１をポリスルホン製の筒状ケース３（内径１５０ｍｍ、外径１７０ｍｍ、長さ１１５０ｍｍ）に充填し、筒状ケース３の両端にポッティングキャップ２０（内径１５０ｍｍ）を装着して遠心成型機に設置した。ポリスルホン製の筒状ケース３内側の接着面は予めサンドペーパー（＃８０）でヤスリがけを行い、エタノールで脱脂しておいた。その後外周接着剤と、内側接着剤としてポリメリックＭＤＩ（Ｈｕｎｔｓｍａｎ社製、Ｓｕｐｒａｓｅｃ５０２５）とポリブタジエン系ポリオール（Ｃｒａｙ　Ｖａｌｌｅｙ社製、Ｋｒａｓｏｌ　ＬＢＨ　３０００）と２－エチル－１，３－ヘキサンジオールを質量比が５７：１００：２６となるように混合し（ポリウレタン樹脂）、合計５３０ｇ（片端当たり２６５ｇ）を接着剤投入器２１に入れた。続いて遠心成型機を回転させ、接着剤をモジュール内側から両端のポッティングキャップ２０に充填し外周接着剤層７と内側接着剤層８とを形成し、接着剤を硬化させた。遠心成型機内の温

度は３５℃、回転数は３５０ｒｐｍ、遠心時間は４時間とした。

その後ポッティングキャップ２０を取り外し、室温で２４時間硬化させた後、ポリスルホン製の筒状ケース３外側の接着剤部分をチップソー式回転刃でカットし、中空糸膜１の端面を開口させた。続いてポリスルホン製の筒状ケース３の両端に上部キャップ１１と下部キャップ１２とを取り付け、図１１に示すような中空糸膜モジュール２００Ｃとした。膜束接着剤層６と外周接着剤層７（内側接着剤層８として機能する部分を除く）の軸方向の長さは３９ｍｍで、内側接着剤層８の軸方向の長さは１０ｍｍだった。また膜束接着剤層６の直径は１３９ｍｍ、筒状ケース３の径方向で外周接着剤層７（内側接着剤層８として機能する部分を除く）が占める長さは１１ｍｍ、内側接着剤層８の直径は１５０ｍｍだった。この中空糸膜モジュールのＥは８．８となる。

その後中空糸膜モジュール２００Ｃにエタノールを送液してろ過を行い、中空糸膜１の細孔内をエタノールで満たした。続いてＲＯ水を送液してろ過を行い、エタノールをＲＯ水に置換した。

この中空糸膜モジュール２００Ｃについて実施例１と同様の方法で蒸気加熱による耐久性評価を実施した結果、２０回蒸気加熱を繰り返しても接着部は剥離せず、エアリークは発生しなかった。

[0108] ＜実施例３＞

使用する中空糸膜１を参考例２の中空糸膜１に変更した以外は実施例２と同様の方法で中空糸膜モジュール２００Ｃを作製した。この中空糸膜モジュールのＥは８．８となる。この中空糸膜モジュール２００Ｃについて実施例１と同様の方法で蒸気加熱による耐久性評価を実施した結果、２０回蒸気加熱を繰り返しても接着部は剥離せず、エアリークは発生しなかった。

[0109] ＜実施例４＞

参考例１の中空糸膜１を長さ１８００ｍｍにカットし、３０質量％グリセリン水溶液に１時間浸漬後、風乾した。この中空糸膜１を１２５℃の水蒸気で１時間加熱処理して風乾させ、長さ１２００ｍｍにカットした。その後シ

リコーン接着剤（東レ・ダウコーニング社製、ＳＨ８５０Ａ／Ｂ、２剤を質量比が５０：５０となるように混合したもの）で中空糸膜１の両端を目止めした。

[0110] その後塩ビ製筒状ケース１９（内径１４５ｍｍ、外径１５０ｍｍ、長さ１０００ｍｍ、割り型）に前述の中空糸膜１を５０００本充填し、塩ビ製筒状ケース１９の両端にポッティングキャップ２０（内径１４０ｍｍ）を装着してポッティングキャップ２０が下に来るように塩ビ筒状ケース１９を垂直に立てて固定した。その後膜束接着剤としてビスフェノールＦ型エポキシ樹脂（ハンツマン社製、ＬＳＴ８６８－Ｒ１４）と脂肪族アミン系硬化剤（ハンツマン社製、ＬＳＴ８６８－Ｈ１４）を質量比が１００：３０となるように混合し、合計８７０ｇ（片端分）をポッティングキャップ２０の底側から注入して膜束接着剤層６を形成し、３５℃の恒温槽内で５時間硬化させた（静置ポッティング）。もう一方の端部も同様の方法で接着した。その後ポッティングキャップ２０と塩ビ製筒状ケース１９を取り外し、６０℃の恒温槽内に２４時間保管して接着剤を十分に硬化収縮させた。その後膜束接着剤層６の表面をサンドペーパー（＃８０）でヤスリがけし、エタノールで脱脂した。

[0111] 前述の膜束接着剤層６で両端を接着した中空糸膜１をポリスルホン製の筒状ケース３（内径１５０ｍｍ、外径１７０ｍｍ、長さ１１５０ｍｍ）に充填し、筒状ケース３の両端にポッティングキャップ２０（内径１５０ｍｍ）を装着してポッティングキャップ２０が下に来るように筒状ケース３を垂直に立てて固定した。ポリスルホン製の筒状ケース３内側の接着面は予めサンドペーパー（＃８０）でヤスリがけを行い、エタノールで脱脂しておいた。その後外周接着剤としてポリメリックＭＤＩ（Ｈｕｎｔｓｍａｎ社製、Ｓｕｐｒａｓｅｃ５０２５）とポリブタジエン系ポリオール（Ｃｒａｙ　Ｖａｌｌｅｙ社製、Ｋｒａｓｏｌ　ＬＢＨ　３０００）と２－エチル－１，３－ヘキサンジオールを質量比が５７：１００：２６となるように混合し（ポリウレタン樹脂）、合計１５５ｇ（片端分）をモジュール内側からポッティングキ

ャップ２０に注入し外周接着剤層７を形成し、３５℃の恒温槽内で４時間硬化させた（静置ポッティング）。その後内側接着剤としてシリコーン接着剤（東レ・ダウコーニング社製、ＳＨ８５０Ａ／Ｂ、２剤を質量比が５０：５０となるように混合したもの）１６６ｇ（片端分）をモジュール内側からポッティングキャップ２０に注入し内側接着剤層８を形成し、３５℃の恒温槽内で４時間硬化させた（静置ポッティング）。もう一方の端部も同様の方法で接着した。

その後ポッティングキャップ２０を取り外し、室温で２４時間硬化させた後、ポリスルホン製の筒状ケース３外側の接着剤部分をチップソー式回転刃でカットし、中空糸膜１の端面を開口させた。続いてポリスルホン製の筒状ケース３の両端に上部キャップ１１と下部キャップ１２とを取り付け、図８に示すような中空糸膜モジュール２００Ａとした。膜束接着剤層６と外周接着剤層７の軸方向の長さは３９ｍｍで、内側接着剤層８の軸方向の長さは１０ｍｍだった。また膜束接着剤層６の直径は１３９ｍｍ、筒状ケース３の径方向で外周接着剤層７が占める長さは１１ｍｍ、内側接着剤層８の直径は１５０ｍｍだった。この中空糸膜モジュールのＥは８．８となる。

その後中空糸膜モジュール２００Ａにエタノールを送液してろ過を行い、中空糸膜１の細孔内をエタノールで満たした。続いてＲＯ水を送液してろ過を行い、エタノールをＲＯ水に置換した。

この中空糸膜モジュール２００Ａについて実施例１と同様の方法で蒸気加熱による耐久性評価を実施した結果、２０回蒸気加熱を繰り返しても接着部は剥離せず、エアリークは発生しなかった。

[0112] ＜実施例５＞

参考例１の中空糸膜１を長さ１８００ｍｍにカットし、３０質量％グリセリン水溶液に１時間浸漬後、風乾した。この中空糸膜１を１２５℃の水蒸気で１時間加熱処理して風乾させ、長さ１１６０ｍｍにカットした。その後シリコーン接着剤（東レ・ダウコーニング社製、ＳＨ８５０Ａ／Ｂ、２剤を質量比が５０：５０となるように混合したもの）で中空糸膜１の片端を目止め

した。

その後塩ビ製筒状ケース１９（内径１４５ｍｍ、外径１５０ｍｍ、長さ１０００ｍｍ、割り型）に前述の中空糸膜１を５０００本充填し、塩ビ製筒状ケース１９の両端にポッティングキャップ２０（内径１３８．５ｍｍ）を装着して遠心成型機に設置した。その後膜束接着剤としてビスフェノールＦ型エポキシ樹脂（ハンツマン社製、ＬＳＴ８６８－Ｒ１４）と脂肪族アミン系硬化剤（ハンツマン社製、ＬＳＴ８６８－Ｈ１４）を質量比が１００：３０となるように混合し、合計８３５ｇ（大束側片端分）を接着剤投入器２１に入れた。続いて遠心成型機を回転させ、接着剤をポッティングキャップ２０の底側から充填し膜束接着剤層６を形成し、接着剤を硬化させた。このとき中空糸膜１の目止めを行った側のみに接着剤を充填した。遠心成型機内の温度は３５℃、回転数は３５０ｒｐｍ、遠心時間は５時間とした。その後ポッティングキャップ２０と塩ビ製筒状ケース１９とを取り外し、６０℃の恒温槽内に２４時間保管して接着剤を十分に硬化収縮させた。その後膜束接着剤層６の表面をサンドペーパー（＃８０）でヤスリがけし、エタノールで脱脂した。

[0113] 前述の膜束接着剤層６で片端を接着した中空糸膜１の膜束接着剤層６をポリスルホン製の内部筒状ケース５（内径１４８．５ｍｍ、外径１５９ｍｍ、長さ１２１ｍｍ）に挿入し、さらに大束用ポッティングキャップ（内径１４８．５ｍｍ）を装着した。さらに中空糸膜部分については塩ビ製筒状ケース（内径１５０．５ｍｍ、外径１６０．５ｍｍ、長さ１０００ｍｍ、割り型）に挿入し、膜束接着剤層６の反対側の未接着の中空糸膜を均等に７個の小束に分割して、７個の小束用ポッティングキャップ（内径５０ｍｍ、深さ５０ｍｍの穴）にそれぞれ挿入して遠心成型機に設置した。ポリスルホン製の内部筒状ケース５内側の接着面は予めサンドペーパー（＃８０）でヤスリがけを行い、エタノールで脱脂しておいた。その後外周接着剤と、内側接着剤としてポリメリックＭＤＩ（Ｈｕｎｔｓｍａｎ社製、Ｓｕｐｒａｓｅｃ５０２５）とポリブタジエン系ポリオール（Ｃｒａｙ　Ｖａｌｌｅｙ社製、Ｋｒａ

ｓｏｌ　ＬＢＨ　３０００）と２－エチル－１，３－ヘキサンジオールを質量比が５７：１００：２６となるように混合し（ポリウレタン樹脂）、合計２６０ｇ（大束側片端分）を接着剤投入器に入れた。続いて遠心成型機を回転させ、接着剤をモジュール内側から大束用ポッティングキャップに充填し外周接着剤層７と内側接着剤層８とを形成し、接着剤を硬化させた。遠心成型機内の温度は３５℃、回転数は３５０ｒｐｍ、遠心時間は４時間とした。その後小束用接着剤としてポリメリックＭＤＩ（Ｈｕｎｔｓｍａｎ社製、Ｓｕｐｒａｓｅｃ５０２５）とポリブタジエン系ポリオール（Ｃｒａｙ　Ｖａｌｌｅｙ社製、Ｋｒａｓｏｌ　ＬＢＨ　３０００）と２－エチル－１，３－ヘキサンジオールを質量比が５７：１００：２６となるように混合し（ポリウレタン樹脂）、合計３３５ｇ（小束側片端分）を接着剤投入器に入れた。続いて遠心成型機を回転させ、接着剤を小束用ポッティングキャップの底側から充填し、接着剤を硬化させた。遠心成型機内の温度は３５℃、回転数は３５０ｒｐｍ、遠心時間は４時間とした。小束部分については中空糸膜１の中空部も接着剤で封止されるため、ポリウレタン樹脂を使用しても蒸気加熱により剥離が問題となることはない。

[0114] その後ポッティングキャップを取り外し、室温で２４時間硬化させた後、ポリスルホン製の内部筒状ケース５外側の接着剤部分をチップソー式回転刃でカットし、中空糸膜１の端面を開口させ、カートリッジモジュールとした。膜束接着剤層６と外周接着剤層７（内側接着剤層８として機能する部分を除く）の軸方向の長さは３９ｍｍで、内側接着剤層８の軸方向の長さは１０ｍｍだった。また膜束接着剤層６の直径は１３７．５ｍｍ、内部筒状ケース５の径方向で外周接着剤層７（内側接着剤層８として機能する部分を除く）が占める長さは１１ｍｍ、内側接着剤層８の直径は１４８．５ｍｍだった。この中空糸膜モジュールのＥは８．９となる。

このカートリッジモジュールのポリスルホン製の内部筒状ケース５にシリコーン製のＯリング１７を取り付け、ステンレス製の外部筒状ケース４（内径１６０ｍｍ）内に装填して、図１６に示すような中空糸膜モジュール５０

０とした。Ｏリング１７はカートリッジモジュールをステンレス製の外部筒状ケース４に液密かつ気密に固定し、中空糸膜モジュール５００の原水側と透過水側を分離する役割を果たす。

その後中空糸膜モジュール５００にエタノールを送液してろ過を行い、中空糸膜１の細孔内をエタノールで満たした。続いてＲＯ水を送液してろ過を行い、エタノールをＲＯ水に置換した。

この中空糸膜モジュール５００について実施例１と同様の方法で蒸気加熱による耐久性評価を実施した結果、２０回蒸気加熱を繰り返しても接着部は剥離せず、エアリークは発生しなかった。

[0115] ＜実施例６＞

膜束接着剤層６の直径を１４６ｍｍ、筒状ケース３の径方向で外周接着剤層７が占める長さを４ｍｍとした以外は実施例１と同様の方法で中空糸膜モジュール１００Ａを作製した。この中空糸膜モジュールのＥは３．２となる。

この中空糸膜モジュール１００Ａについて実施例１と同様の方法で蒸気加熱による耐久性評価を実施した結果、２０回蒸気加熱を繰り返しても接着部は剥離せず、エアリークは発生しなかった。

[0116] ＜実施例７＞

膜束接着剤層６の直径を７７ｍｍ、筒状ケース３の径方向で外周接着剤層７が占める長さを３ｍｍとした以外は実施例１と同様の方法で中空糸膜モジュール１００Ａを作製した。この中空糸膜モジュールのＥは４．５となる。

この中空糸膜モジュール１００Ａについて実施例１と同様の方法で蒸気加熱による耐久性評価を実施した結果、２０回蒸気加熱を繰り返しても接着部は剥離せず、エアリークは発生しなかった。

[0117] ＜実施例８＞

膜束接着剤層６の直径を１８６ｍｍ、筒状ケース３の径方向で外周接着剤層７が占める長さを１４ｍｍとした以外は実施例１と同様の方法で中空糸膜モジュール１００Ａを作製した。この中空糸膜モジュールのＥは８．４とな

る。

この中空糸膜モジュール１００Ａについて実施例１と同様の方法で蒸気加熱による耐久性評価を実施した結果、２０回蒸気加熱を繰り返しても接着部は剥離せず、エアリークは発生しなかった。

[0118] ＜実施例９＞

膜束接着剤層６の直径を１３０ｍｍ、筒状ケース３の径方向で外周接着剤層７が占める長さを２０ｍｍとし、外周接着剤としてポリメリックＭＤＩ（Ｈｕｎｔｓｍａｎ社製、Ｓｕｐｒａｓｅｃ５０２５）とポリブタジエン系ポリオール（Ｃｒａｙ　Ｖａｌｌｅｙ社製、Ｋｒａｓｏｌ　ＬＢＨ　３０００）と２－エチル－１，３－ヘキサンジオールを質量比が７８：１００：３９となるように混合したもの（ポリウレタン樹脂、３６０ｇ）を使用した以外は実施例１と同様の方法で中空糸膜モジュール１００Ａを作製した。この中空糸膜モジュールのＥは１０．７となる。

この中空糸膜モジュール１００Ａについて実施例１と同様の方法で蒸気加熱による耐久性評価を実施した結果、２０回蒸気加熱を繰り返しても接着部は剥離せず、エアリークは発生しなかった。

[0119] ＜実施例１０＞

膜束接着剤層６の直径を１３９ｍｍ、筒状ケース３の径方向で外周接着剤層７が占める長さを１１ｍｍとし、外周接着剤としてポリメリックＭＤＩ（Ｈｕｎｔｓｍａｎ社製、Ｓｕｐｒａｓｅｃ５０２５）とポリブタジエン系ポリオール（Ｃｒａｙ　Ｖａｌｌｅｙ社製、Ｋｒａｓｏｌ　ＬＢＨ　２０００）と２－エチル－１，３－ヘキサンジオールを質量比が５７：１００：２６となるように混合したもの（ポリウレタン樹脂、３６０ｇ）を使用した以外は実施例１と同様の方法で中空糸膜モジュール１００Ａを作製した。この中空糸膜モジュールのＥは１３．２となる。

この中空糸膜モジュール１００Ａについて実施例１と同様の方法で蒸気加熱による耐久性評価を実施した結果、２０回蒸気加熱を繰り返しても接着部は剥離せず、エアリークは発生しなかった。

[0120] ＜比較例１＞

参考例１の中空糸膜１を長さ１８００ｍｍにカットし、３０質量％グリセリン水溶液に１時間浸漬後、風乾した。この中空糸膜１を１２５℃の水蒸気で１時間加熱処理して風乾させ、長さ１２００ｍｍにカットした。その後シリコーン接着剤（東レ・ダウコーニング社製、ＳＨ８５０Ａ／Ｂ、２剤を質量比が５０：５０となるように混合したもの）で中空糸膜１の両端を目止めした。

その後ポリスルホン製の筒状ケース３（内径１５０ｍｍ、外径１７０ｍｍ、長さ１１５０ｍｍ）に前述の中空糸膜１を５０００本充填し、筒状ケース３の両端にポッティングキャップ２０（内径１５０ｍｍ）を装着して遠心成型機に設置した。ポリスルホン製の筒状ケース３内側の接着面は予めサンドペーパー（＃８０）でヤスリがけを行い、エタノールで脱脂しておいた。その後接着剤としてビスフェノールＦ型エポキシ樹脂（ハンツマン社製、ＬＳＴ８６８－Ｒ１４）と脂肪族アミン系硬化剤（ハンツマン社製、ＬＳＴ８６８－Ｈ１４）を質量比が１００：３０となるように混合し、合計２３６０ｇ（片端当たり１１８０ｇ）を接着剤投入器２１に入れた。続いて遠心成型機を回転させ、接着剤を両端のポッティングキャップ２０の底側から充填して膜束接着剤層６を形成し、接着剤を硬化させた。遠心成型機内の温度は３５℃、回転数は３５０ｒｐｍ、遠心時間は５時間とした。

[0121] その後ポッティングキャップ２０を取り外し、室温で２４時間硬化させた後、ポリスルホン製の筒状ケース３外側の接着剤部分（図１９に示すＢ－Ｂ面）をチップソー式回転刃でカットし、中空糸膜１の端面を開口させた。続いてポリスルホン製の筒状ケース３の両端に上部キャップ１１と下部キャップ１２を取り付け、中空糸膜モジュールとした。

その後中空糸膜モジュールにエタノールを送液してろ過を行い、中空糸膜１の細孔内をエタノールで満たした。続いてＲＯ水を送液してろ過を行い、エタノールをＲＯ水に置換した。

この中空糸膜モジュールについて実施例１と同様の方法で蒸気加熱による

耐久性評価を実施した結果、２回目の蒸気加熱で接着剤と筒状ケース３の接着部が剥離し、エアリークした。

[0122] ＜比較例２＞

外周接着剤としてポリメリックＭＤＩ（Ｈｕｎｔｓｍａｎ社製、Ｓｕｐｒａｓｅｃ５０２５）とひまし油系ポリオール（伊藤製油社製、Ｕｒｉｃ Ｈ－８１）を質量比が８３：１００となるように混合したもの（ポリウレタン樹脂、３６０ｇ）を使用した以外は実施例１と同様の方法で中空糸膜モジュール１００Ａを作製した。この中空糸膜モジュールのＥは０．７となる。

この中空糸膜モジュール１００Ａについて実施例１と同様の方法で蒸気加熱による耐久性評価を実施した結果、２回目の蒸気加熱で外周接着剤と筒状ケース３の接着部が剥離し、エアリークした。

[0123] ＜比較例３＞

膜束接着剤層６の直径を１４７ｍｍ、筒状ケース３の径方向で外周接着剤層７が占める長さを３ｍｍとした以外は実施例１と同様の方法で中空糸膜モジュール１００Ａを作製した。この中空糸膜モジュールのＥは２．４となる。

この中空糸膜モジュール１００Ａについて実施例１と同様の方法で蒸気加熱による耐久性評価を実施した結果、６回目の蒸気加熱で外周接着剤と筒状ケース３の接着部が剥離し、エアリークした。

[0124] 表１に、実施例１～１０および比較例１～３で使用した中空糸膜１や接着剤の種類等、式（１）で求められるＥ値、ならびにエアリーク試験の結果を表示する。また、表２に、実施例１～１０および比較例１～３で使用した接着剤の伸度および蒸気過熱後の硬度保持率について表示する。

[0125]

[表1]

(表1)

	中空糸膜	膜束接着剤	外周接着剤	内側接着剤	外周接着剤の伸度(%)	R: 外周接着剤層が占める長さ (mm)	L: 筒状ケース内径 (mm)	R/L (%)	E	蒸気加熱耐久回数
実施例1	PVDF	エポキシ	ウレタンA	–	120	11	150	7.3	8.8	20回以上
実施例2	PVDF	エポキシ	ウレタンA	ウレタンA	120	11	150	7.3	8.8	20回以上
実施例3	PES	エポキシ	ウレタンA	ウレタンA	120	11	150	7.3	8.8	20回以上
実施例4	PVDF	エポキシ	ウレタンA	シリコーン	120	11	150	7.3	8.8	20回以上
実施例5	PVDF	エポキシ	ウレタンA	ウレタンA	120	11	148.5	7.4	8.9	20回以上
実施例6	PVDF	エポキシ	ウレタンA	–	120	4	150	2.7	3.2	20回以上
実施例7	PVDF	エポキシ	ウレタンA	–	120	3	80	3.8	4.5	20回以上
実施例8	PVDF	エポキシ	ウレタンA	–	120	14	200	7.0	8.4	20回以上
実施例9	PVDF	エポキシ	ウレタンB	–	80	20	150	13.3	10.7	20回以上
実施例10	PVDF	エポキシ	ウレタンC	–	180	11	150	7.3	13.2	20回以上
比較例1	PVDF	エポキシ	–	–	–	–	150	–	–	2回
比較例2	PVDF	エポキシ	ウレタンD	–	10	11	150	7.3	0.7	2回
比較例3	PVDF	エポキシ	ウレタンA	–	120	3	150	2.0	2.4	6回

[0126]

[表2]

(表2)

	A剤	B剤	C剤	混合質量比 A剤：B剤：C剤	伸度(%)	121℃24時間 蒸気加熱後の 硬度保持率(%)
エポキシ	LST868-R14 (ビスフェノールF型 エポキシ樹脂)	LST868-H14 (脂肪族アミン系 硬化剤)	-	100 : 30 : 0	3	98.9
ウレタンA	Suprasec 5025 (ポリメリックMDI)	Krasol LBH 3000 (ポリブタジエン系 ポリオール)	2-エチル-1,3-ヘキサンジオール	57 : 100 : 26	120	99.3
ウレタンB	Suprasec 5025 (ポリメリックMDI)	Krasol LBH 3000 (ポリブタジエン系 ポリオール)	2-エチル-1,3-ヘキサンジオール	78 : 100 : 39	80	99.3
ウレタンC	Suprasec 5025 (ポリメリックMDI)	Krasol LBH 2000 (ポリブタジエン系 ポリオール)	2-エチル-1,3-ヘキサンジオール	57 : 100 : 26	180	99.0
ウレタンD	Suprasec 5025 (ポリメリックMDI)	Uric H-81 (ひまし油系 ポリオール)	-	83 : 100 : 0	10	94.2
シリコーン	SH850A	SH850B	-	50 : 50 : 0	100	99.5

産業上の利用可能性

[0127] 本発明の中空糸膜モジュールは蒸気滅菌や温水殺菌が必要な発酵工業分野、医薬品製造分野、食品工業分野、水処理分野などで長期間にわたり繰り返し使用することができる。

符号の説明

[0128] １　中空糸膜

２　中空糸膜束

３　筒状ケース

４　外部筒状ケース

５　内部筒状ケース

６　膜束接着剤層

７　外周接着剤層

８　内側接着剤層

９　内側膜束接着剤層

１０　内側外周接着剤層

１１　上部キャップ

１２　下部キャップ

１３　原水流入口

１４　ろ過液出口

１５　原水出口

１６　整流筒

１７　Ｏリング

１８　小束接着部

１９　塩ビ製筒状ケース

２０　ポッティングキャップ

２１　接着剤投入器

１００、１００Ａ、２００、２００Ａ、２００Ｂ、２００Ｃ、３００、４００、５００　中空糸膜モジュール

請求の範囲

[請求項1] 筒状ケースに中空糸膜が充填され、該中空糸膜と該筒状ケースとの間が接着剤層で封止された中空糸膜モジュールであって、

前記接着剤層は、

前記中空糸膜モジュールの少なくとも一方の端部で前記中空糸膜の端部どうしを接着封止する膜束接着剤層と、

前記膜束接着剤層と前記筒状ケースの内面との隙間に充填され、前記膜束接着剤層と前記筒状ケースの内面とを接着封止する外周接着剤層と、

を有し、前記外周接着剤層の前記筒状ケースの径方向に占める長さが、前記筒状ケースの内径の３％以上１５％以下であって、

Ｅが下記式（１）を満たすことを特徴とする中空糸膜モジュール。

Ｅ＝外周接着剤層を形成する外周接着剤の伸度［％］×外周接着剤層が筒状ケースの径方向に占める長さ［ｍｍ］／筒状ケースの内径［ｍｍ］≧３・・・（１）

[請求項2] １２１℃の飽和水蒸気と２４時間接触させた後の前記膜束接着剤と前記外周接着剤の硬度保持率が９５％以上であることを特徴とする請求項１に記載の中空糸膜モジュール。

[請求項3] 前記中空糸膜がフッ素系樹脂を含む中空糸膜であり、前記膜束接着剤がエポキシ樹脂であることを特徴とする請求項１または２に記載の中空糸膜モジュール。

[請求項4] 前記外周接着剤がポリウレタン樹脂であり、該ポリウレタン樹脂のポリオール成分が、ポリブタジエン系ポリオールを含有するポリオールであることを特徴とする

請求項１～３のいずれか一つに記載の中空糸膜モジュール。

[請求項5] 前記接着剤層は、

前記膜束接着剤層および前記外周接着剤層の表面であって、中空糸膜が延在する側に形成される内側接着剤層を備え、

前記内側接着剤層を形成する内側接着剤の伸度は３０％以上であることを特徴とする請求項１～４のいずれか一つに記載の中空糸膜モジュール。

[請求項6] 前記接着剤層は、

前記膜束接着剤層の表面であって、中空糸膜が延在する側に形成される内側接着剤層を備え、

前記外周接着剤層は、前記膜束接着剤層および前記内側接着剤層と前記筒状ケースの内面とを接着封止するとともに、前記内側接着剤層を形成する内側接着剤の伸度は３０％以上であることを特徴とする請求項１～４のいずれか一つに記載の中空糸膜モジュール。

[請求項7] 前記内側接着剤がポリウレタン樹脂であることを特徴とする請求項５または６に記載の中空糸膜モジュール。

[請求項8] 前記内側接着剤がシリコーン樹脂であることを特徴とする請求項５または６に記載の中空糸膜モジュール。

[請求項9] 前記接着剤層は、

前記膜束接着剤層の表面であって、中空糸膜が延在する側に形成される内側膜束接着剤層と、

前記外周接着剤層の表面であって、中空糸膜が延在する側に形成される内側外周接着剤層と、を備え、

前記内側膜束接着剤層を形成する内側膜束接着剤および前記内側外周接着剤層を形成する内側外周接着剤の伸度が３０％以上であることを特徴とする請求項１～４のいずれか一つに記載の中空糸膜モジュール。

[請求項10] 前記内側膜束接着剤がポリウレタン樹脂であることを特徴とする請求項９に記載の中空糸膜モジュール。

[請求項11] 前記内側膜束接着剤がシリコーン樹脂であることを特徴とする請求項９に記載の中空糸膜モジュール。

[請求項12] 前記筒状ケースは、外部筒状ケースと該外部筒状ケース内に出し入

れ可能な内部筒状ケースと、を備え、

前記中空糸膜と前記内部筒状ケースとの間が前記接着剤層で封止され、

前記内部筒状ケースと前記外部筒状ケースとの間はガスケットにより液密に固定されていることを特徴とする請求項１～１１のいずれか一つに記載の中空糸膜モジュール。

[請求項13] 中空糸膜を膜束接着剤で接着し、膜束接着剤層を形成する膜束接着ステップと、

前記膜束接着剤層を硬化収縮させる硬化収縮ステップと、

硬化収縮ステップ後、筒状ケースまたは内部筒状ケースと、前記膜束接着剤層との間を外周接着剤で接着し、外周接着剤層を形成する外周接着ステップと、

を含むことを特徴とする中空糸膜モジュールの製造方法。

[請求項14] 前記外周接着ステップは、前記外周接着剤層を形成するとともに、前記膜束接着剤層および前記外周接着剤層の表面であって、中空糸膜が延在する側に内側接着剤層を形成することを特徴とする請求項１３に記載の中空糸膜モジュールの製造方法。

[請求項15] 前記外周接着ステップ後、前記膜束接着剤層および前記外周接着剤層の表面であって、中空糸膜が延在する側に内側接着剤層を形成することを特徴とする

請求項１３に記載の中空糸膜モジュールの製造方法。

[請求項16] 中空糸膜を膜束接着剤で接着し、膜束接着剤層を形成する膜束接着ステップと、

前記膜束接着剤層の表面であって、中空糸膜が延在する側に内側膜束接着剤層を形成する内側膜束接着ステップと

前記膜束接着剤層と前記内側膜束接着剤層とを硬化収縮させる硬化収縮ステップと、

前記硬化収縮ステップ後、筒状ケースまたは内部筒状ケースと、前

記膜束接着剤層および前記内側膜束接着剤層との間を外周接着剤で接着し、外周接着剤層を形成する外周接着ステップと、

を含むことを特徴とする中空糸膜モジュールの製造方法。

［請求項17］ 前記外周接着ステップは、

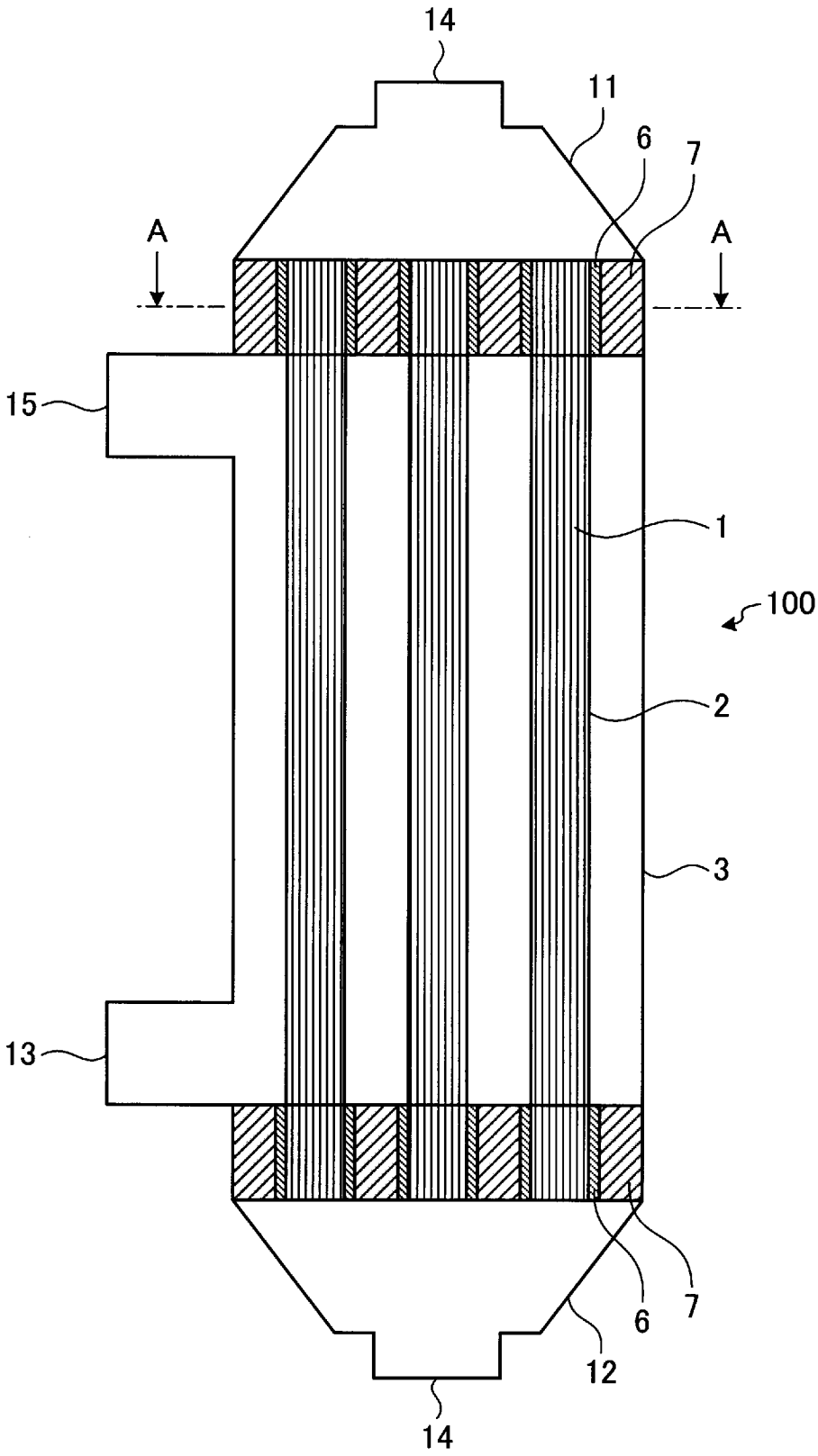
前記筒状ケースまたは前記内部筒状ケースと、前記膜束接着剤層との間を外周接着剤で接着した後、

前記筒状ケースまたは前記内部筒状ケースと、前記内側膜束接着剤層との間を内側外周接着剤で接着することを特徴とする請求項１６に記載の中空糸膜モジュールの製造方法。

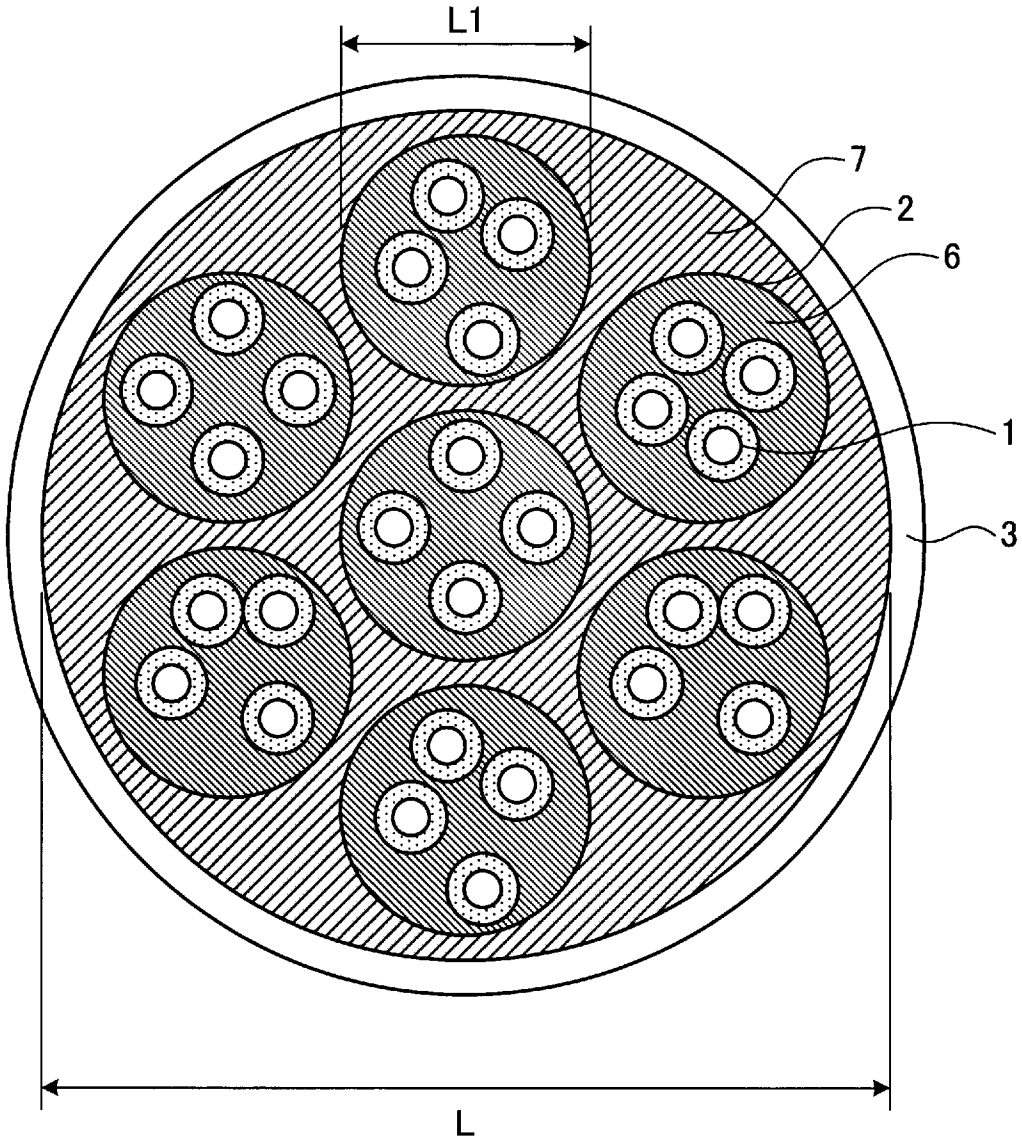
［請求項18］ 前記外周接着剤層の前記筒状ケースの径方向に占める長さが、前記筒状ケースの内径の３％以上１５％以下であって、Ｅが下記式（１）を満たすことを特徴とする請求項１３～１７のいずれか一つに記載の中空糸膜モジュールの製造方法。

Ｅ＝外周接着剤層を形成する外周接着剤の伸度［％］×外周接着剤層の筒状ケースの径方向に占める長さ［ｍｍ］／筒状ケースの内径［ｍｍ］≧３・・・（１）

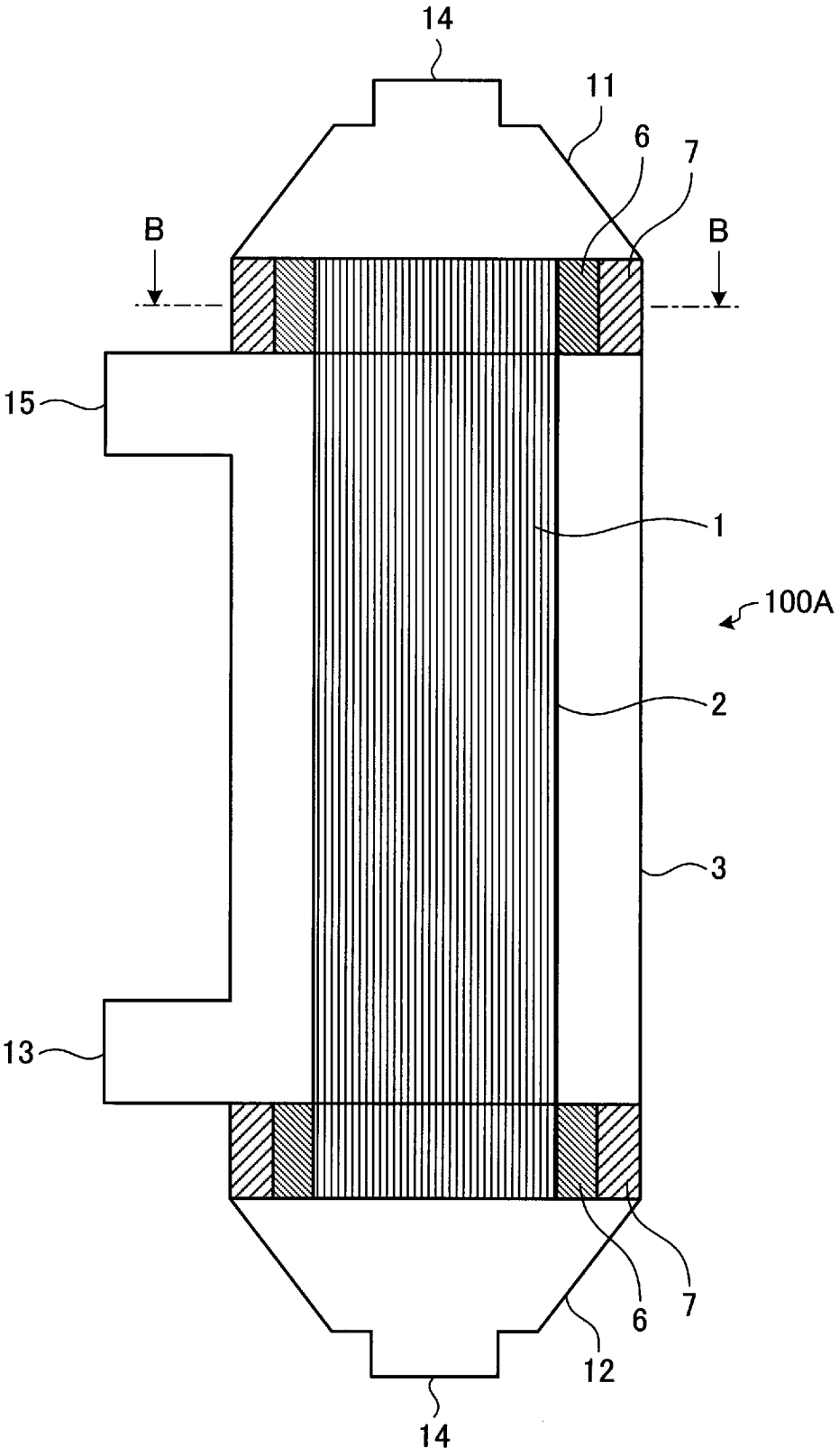
[図1]



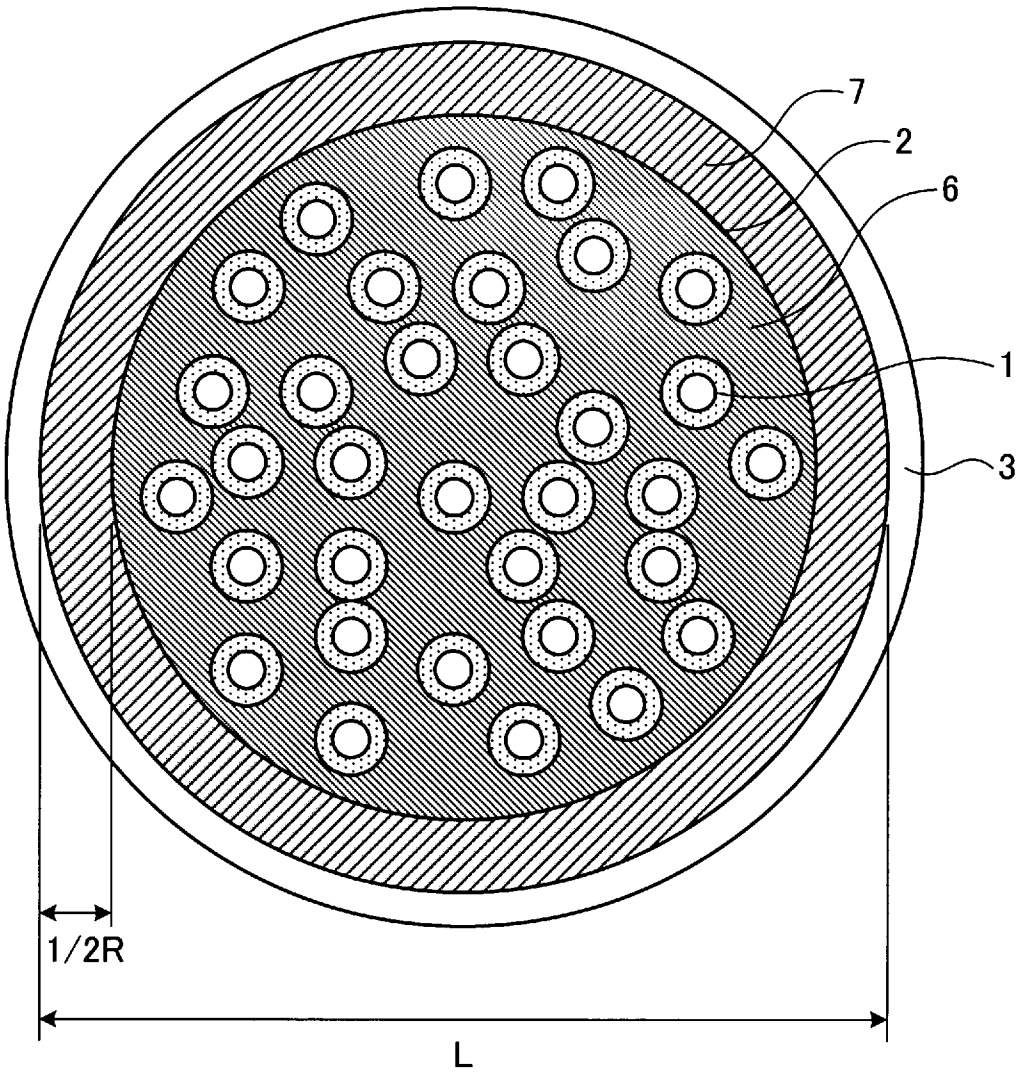
[図2]



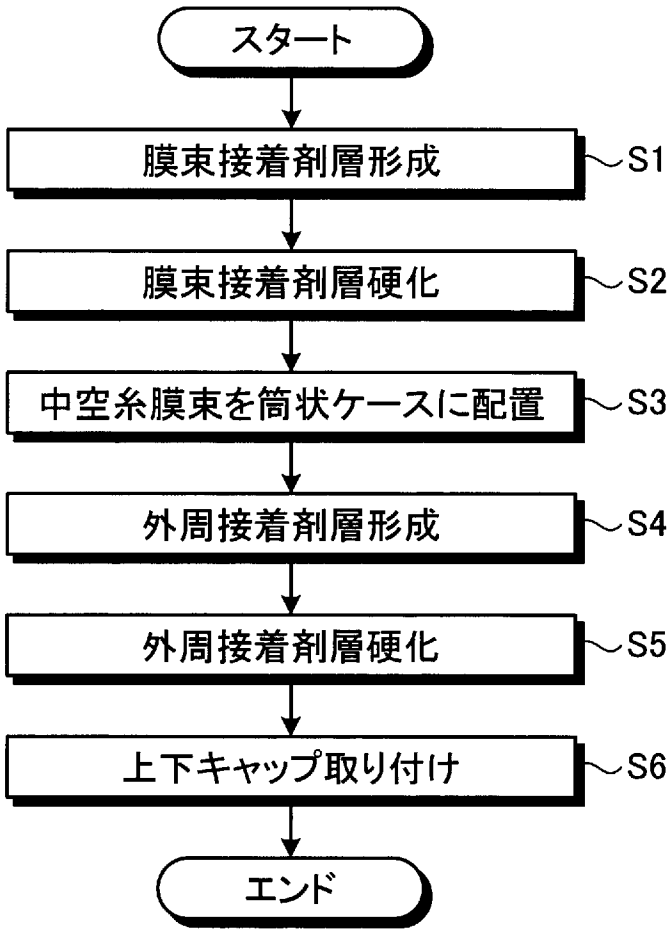
[図3]



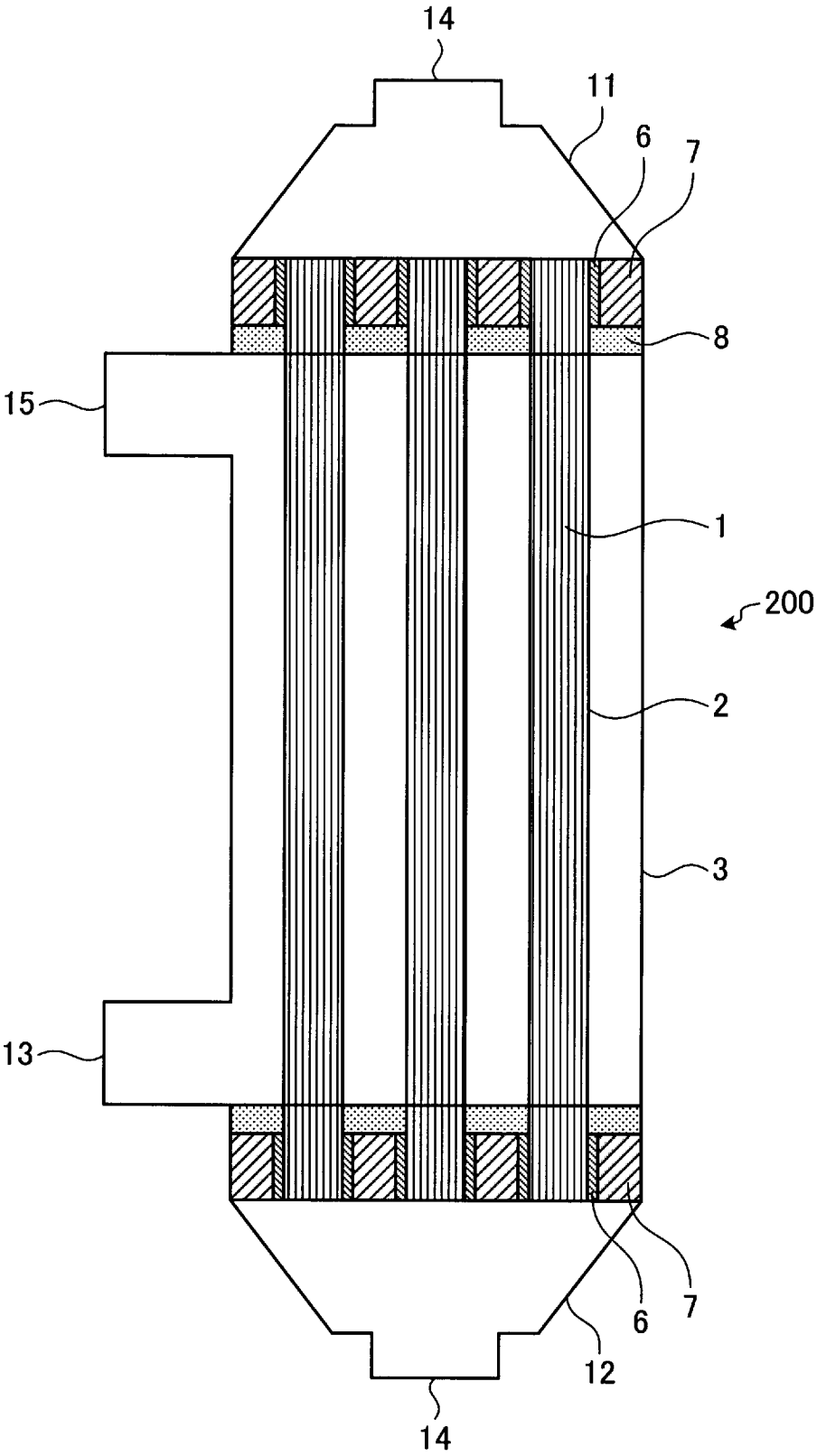
[図4]



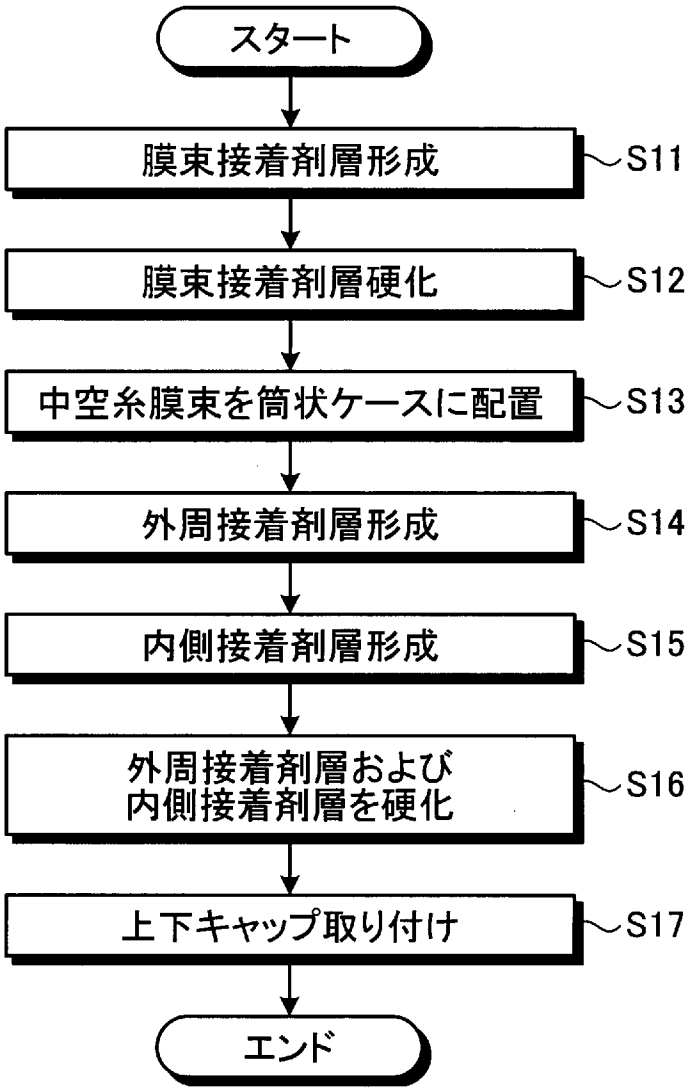
[図5]


スタート
膜束接着剤層形成
S1
膜束接着剤層硬化
S2
中空糸膜束を筒状ケースに配置
S3
外周接着剤層形成
S4
外周接着剤層硬化
S5
上下キャップ取り付け
S6
エンド

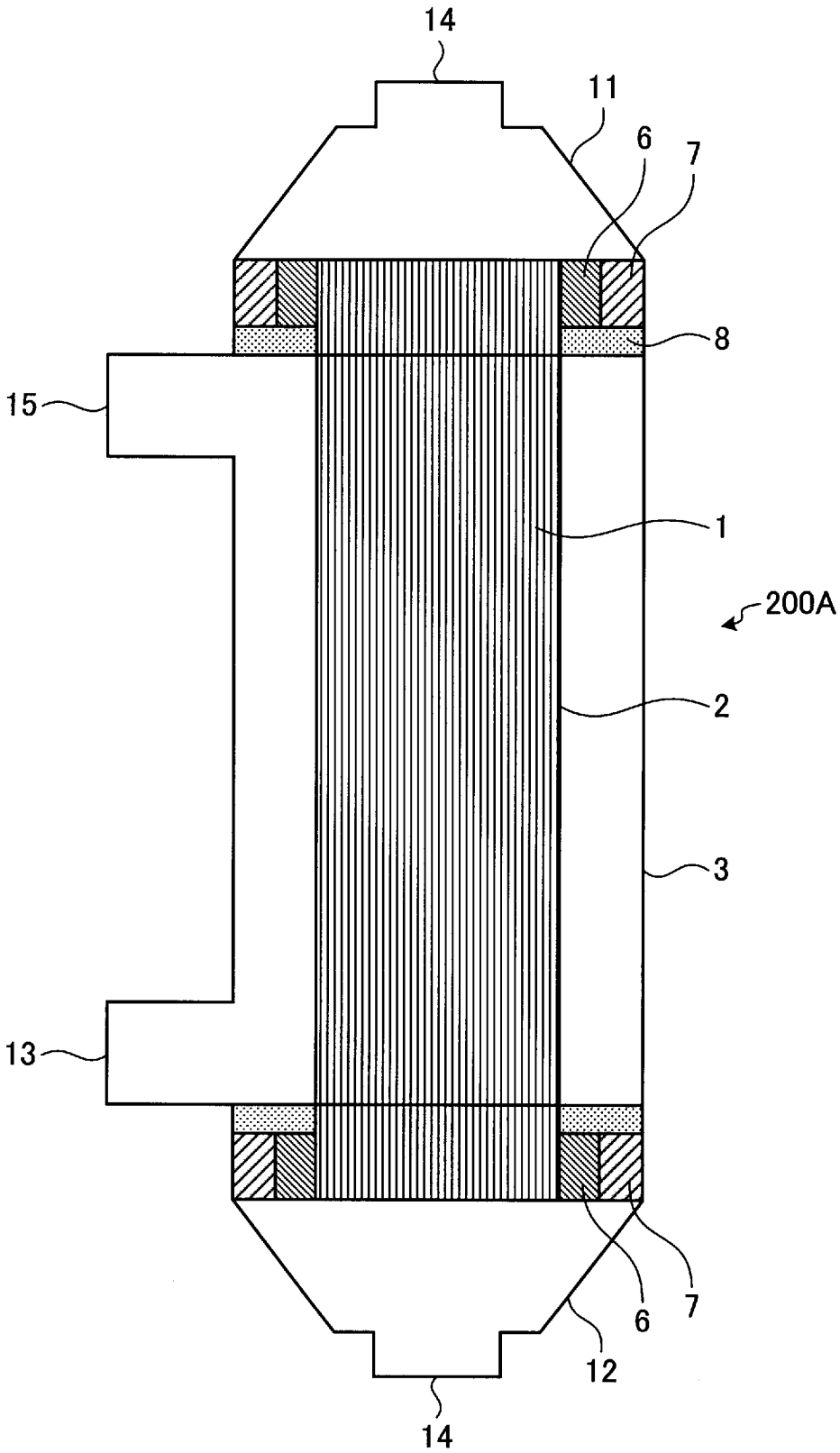
[図6]



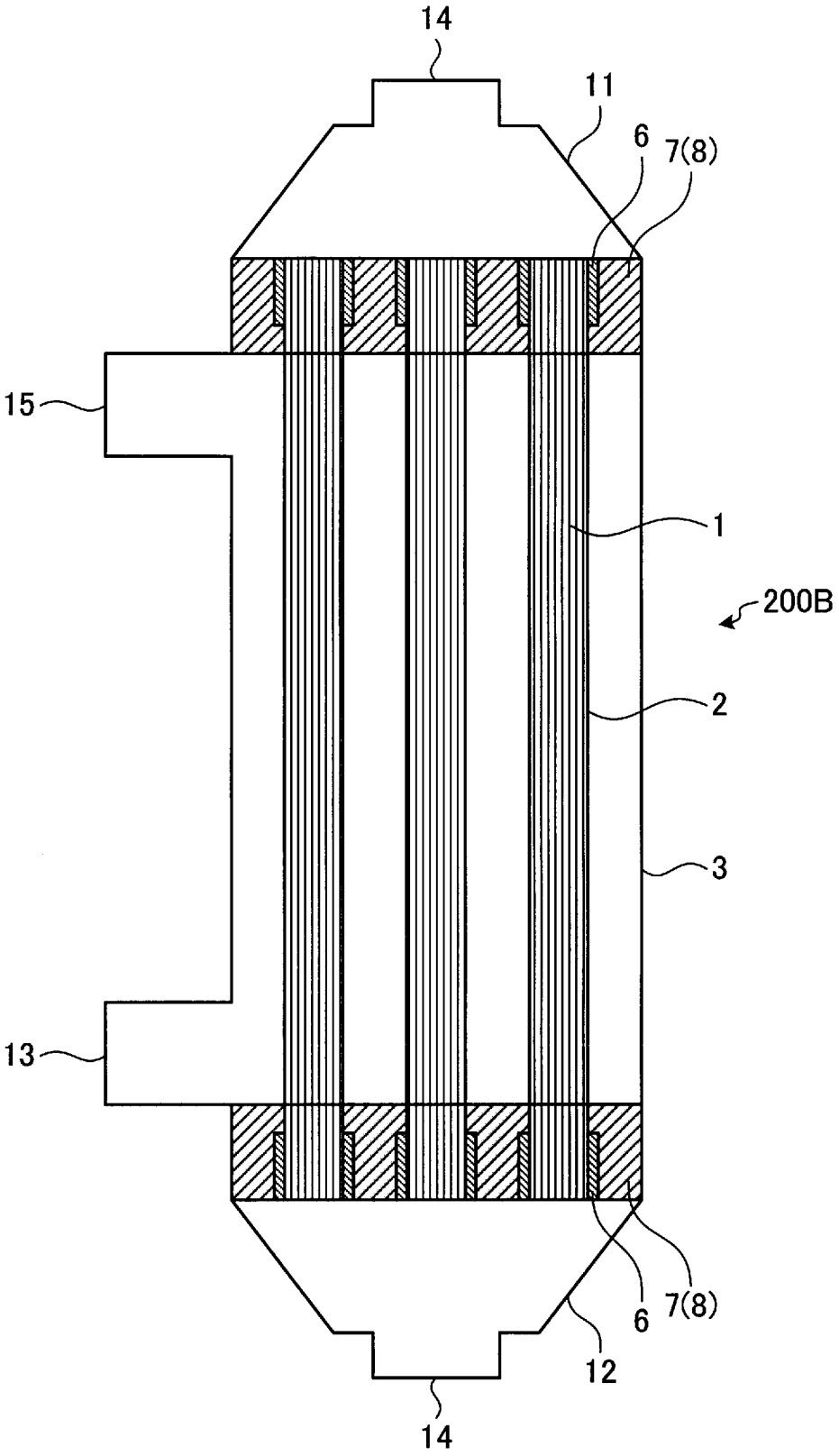
[図7]


スタート
膜束接着剤層形成
S11
膜束接着剤層硬化
S12
中空糸膜束を筒状ケースに配置
S13
外周接着剤層形成
S14
内側接着剤層形成
S15
外周接着剤層および
内側接着剤層を硬化
S16
上下キャップ取り付け
S17
エンド

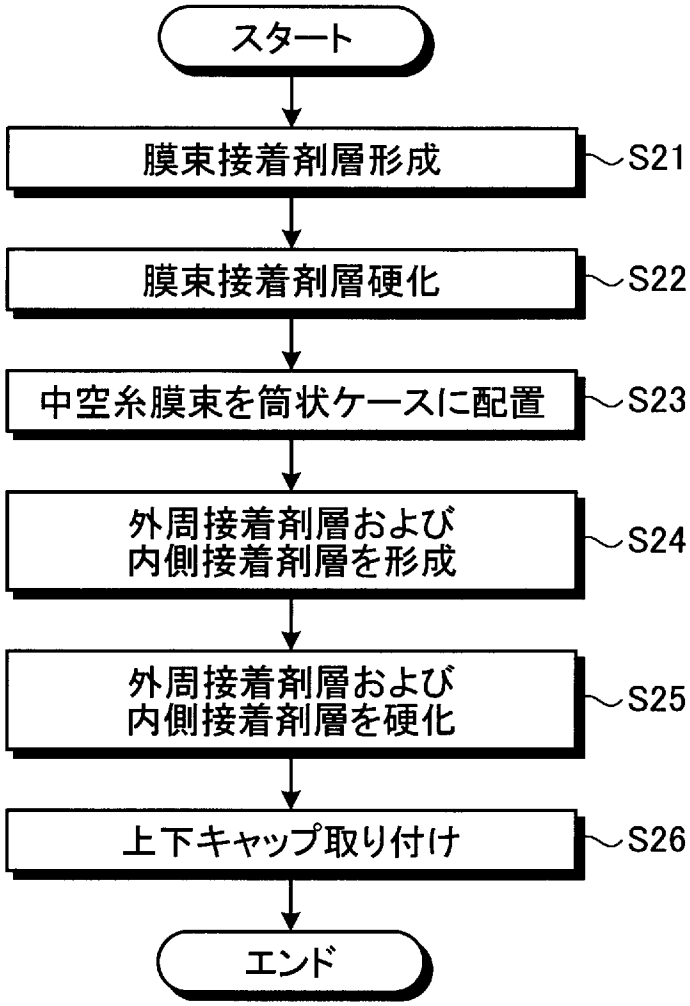
[図8]



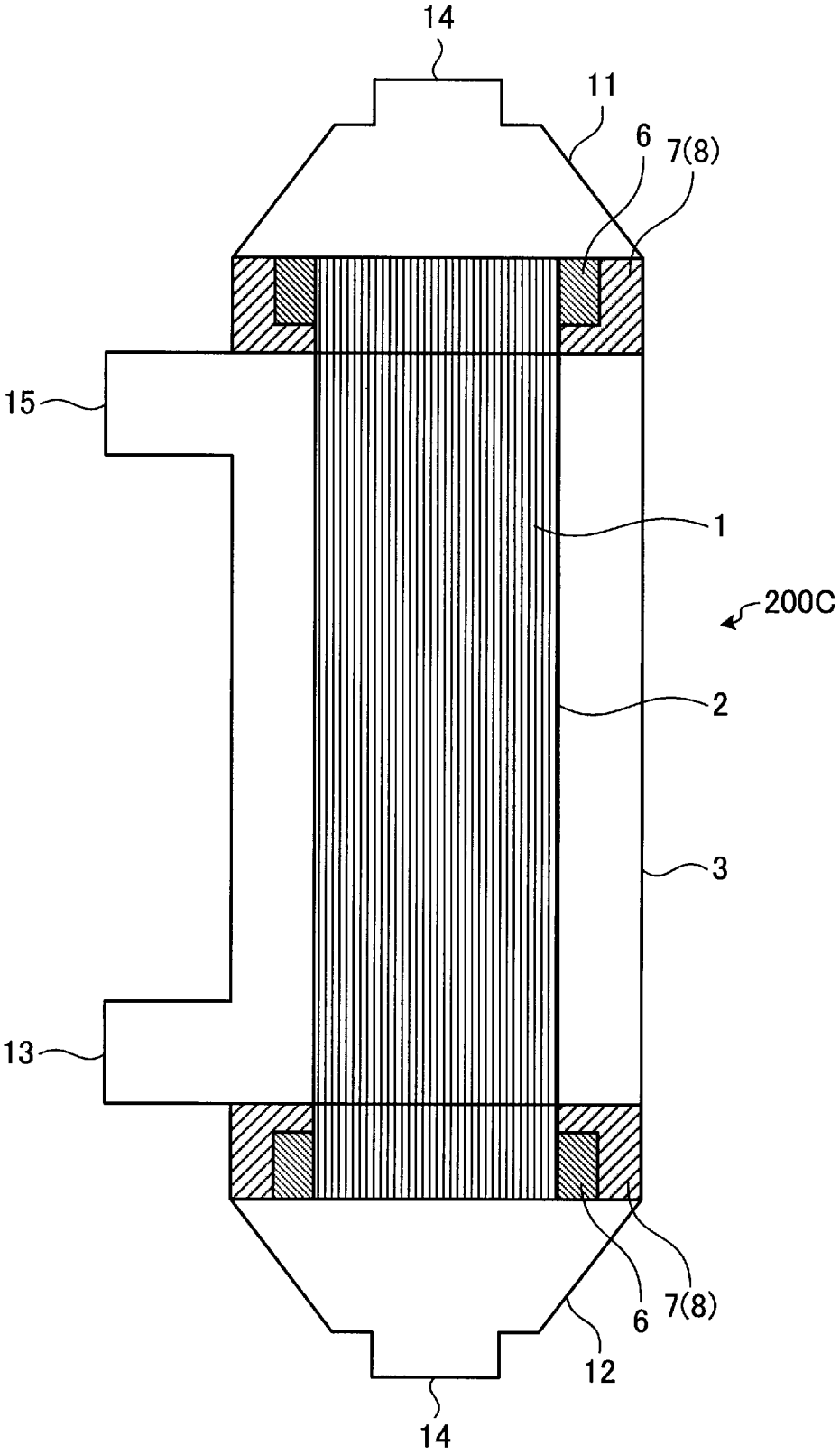
[図9]



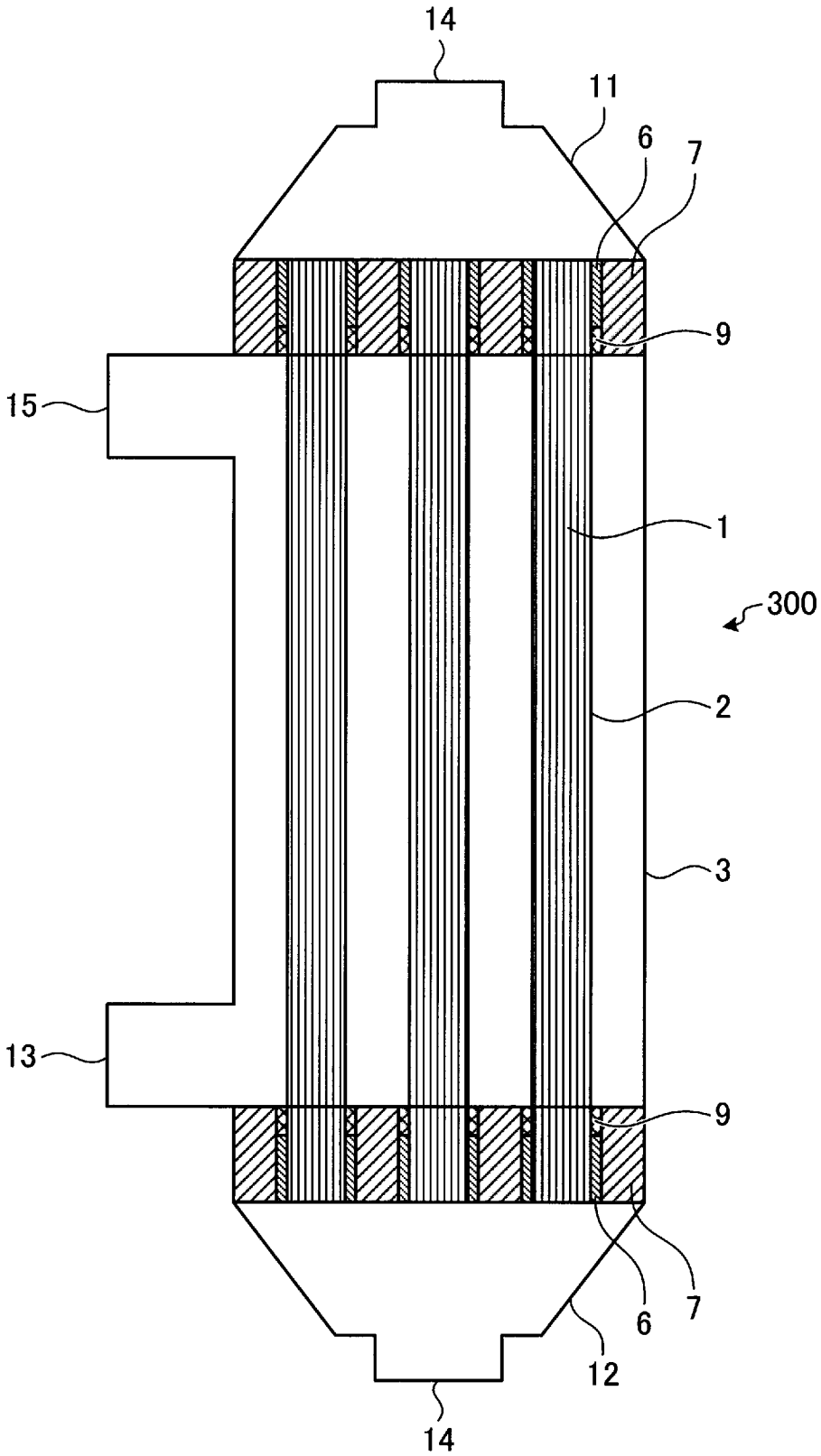
[図10]


スタート
膜束接着剤層形成
S21
膜束接着剤層硬化
S22
中空糸膜束を筒状ケースに配置
S23
外周接着剤層および
内側接着剤層を形成
S24
外周接着剤層および
内側接着剤層を硬化
S25
上下キャップ取り付け
S26
エンド

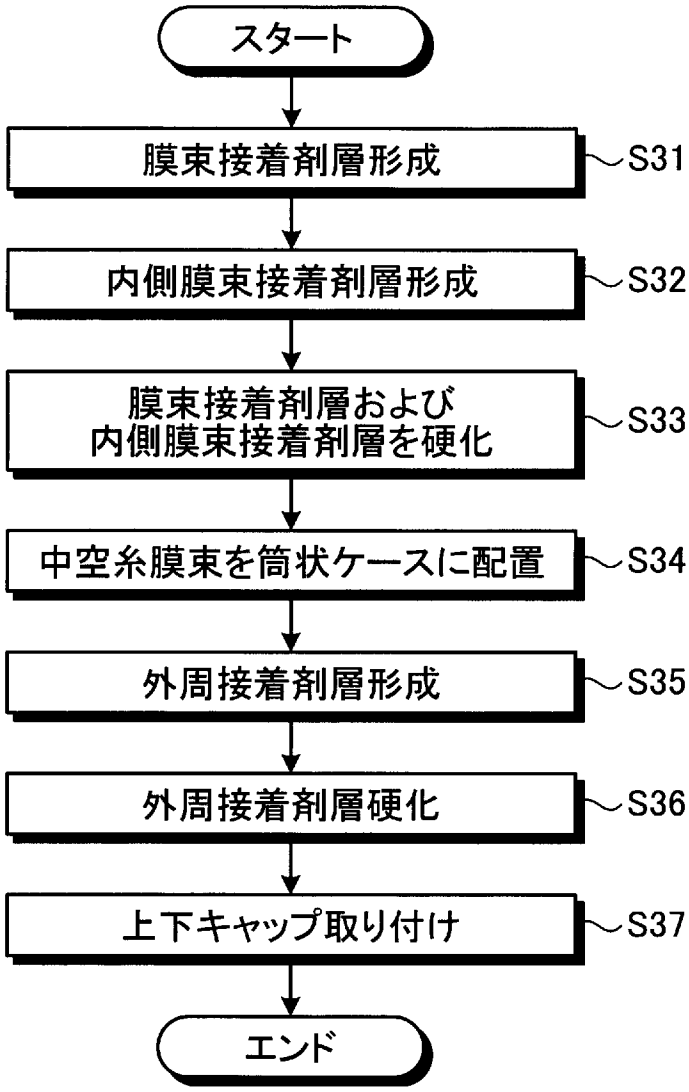
[図11]



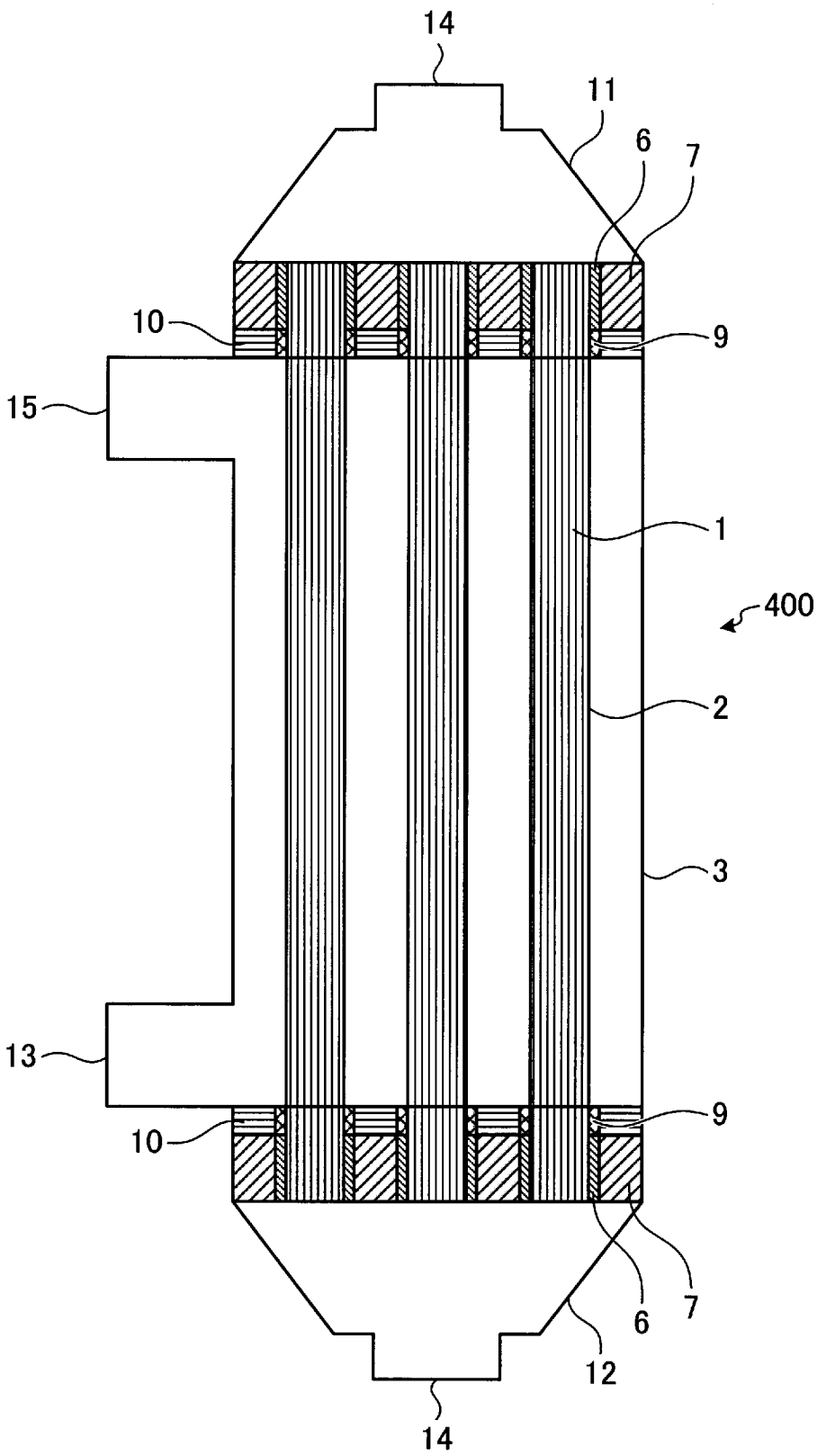
[図12]



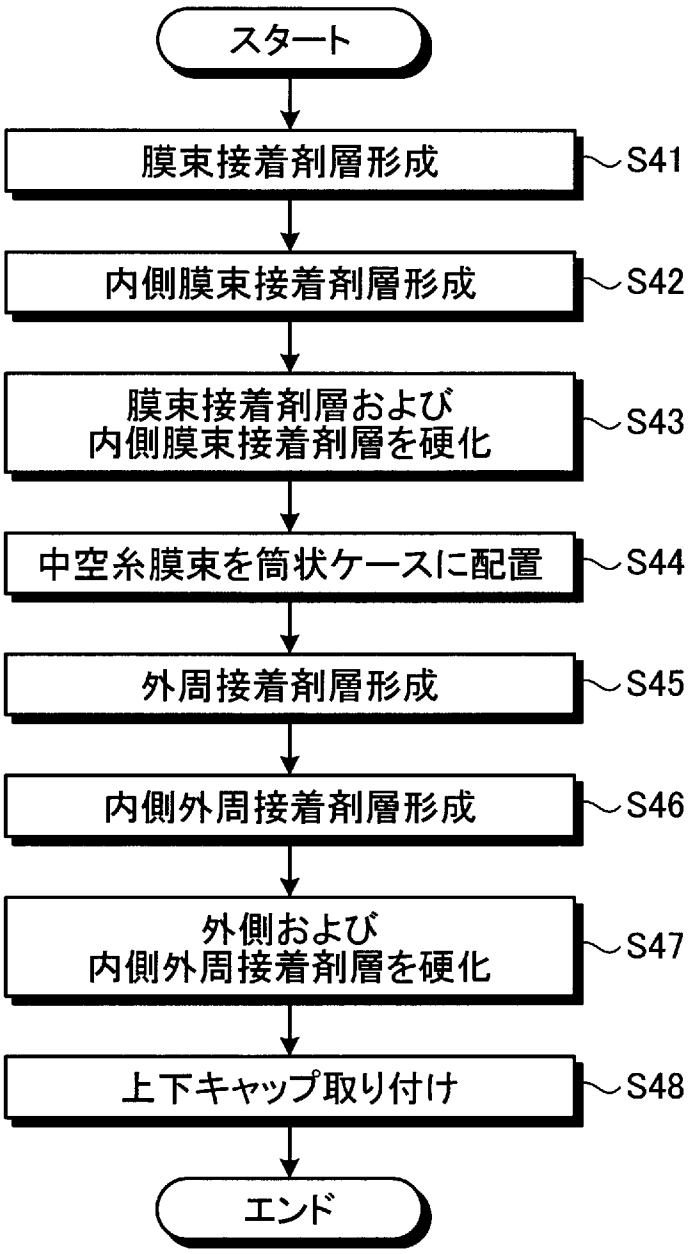
[図13]


スタート
膜束接着剤層形成
S31
内側膜束接着剤層形成
S32
膜束接着剤層および
内側膜束接着剤層を硬化
S33
中空糸膜束を筒状ケースに配置
S34
外周接着剤層形成
S35
外周接着剤層硬化
S36
上下キャップ取り付け
S37
エンド

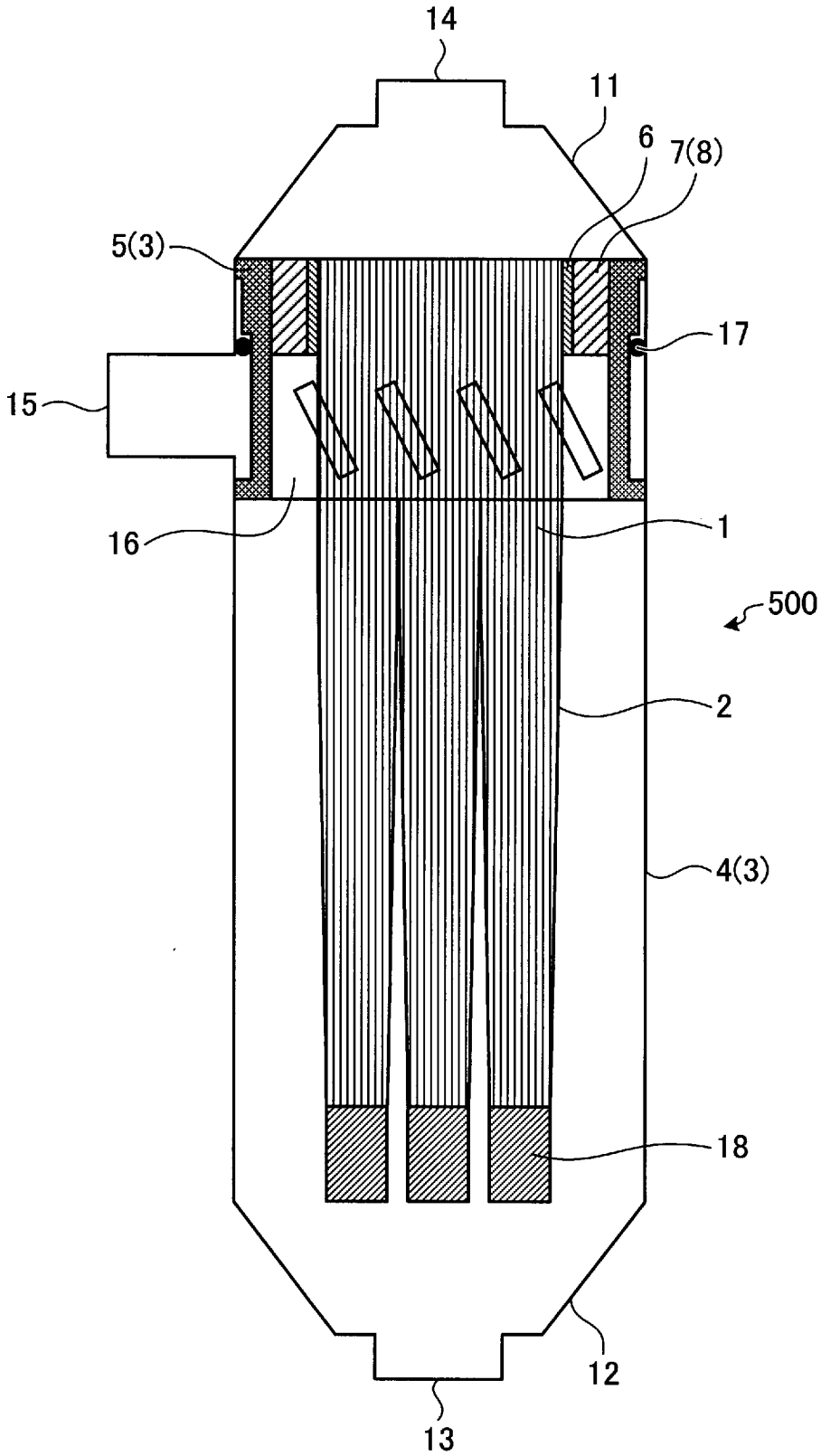
[図14]



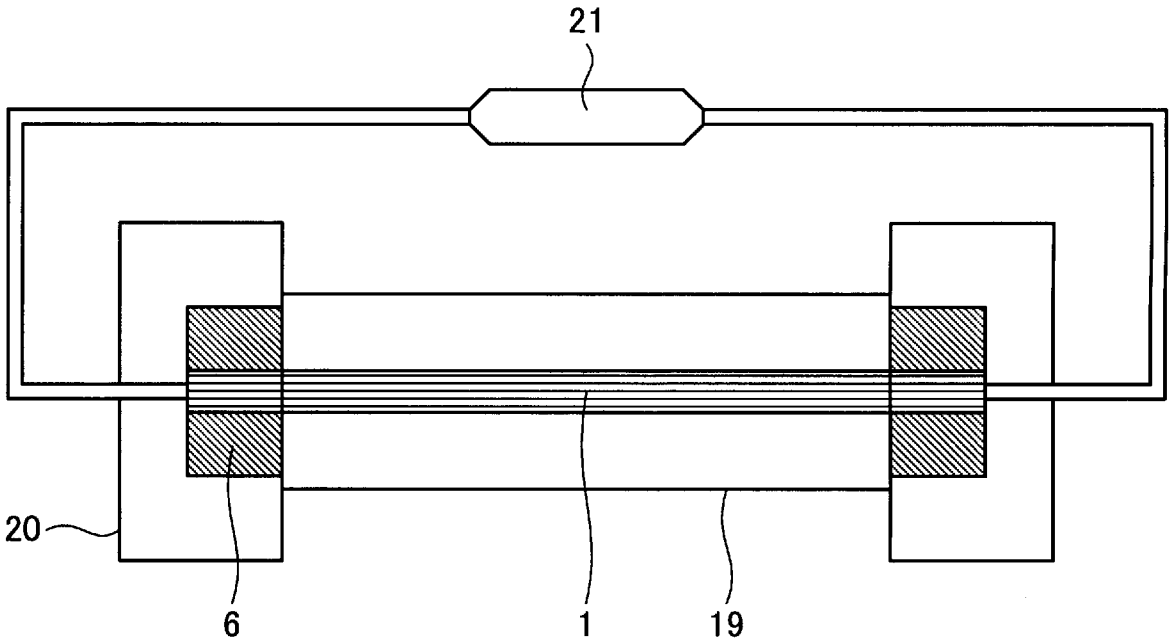
[図15]


スタート
膜束接着剤層形成
S41
内側膜束接着剤層形成
S42
膜束接着剤層および
内側膜束接着剤層を硬化
S43
中空糸膜束を筒状ケースに配置
S44
外周接着剤層形成
S45
内側外周接着剤層形成
S46
外側および
内側外周接着剤層を硬化
S47
上下キャップ取り付け
S48
エンド

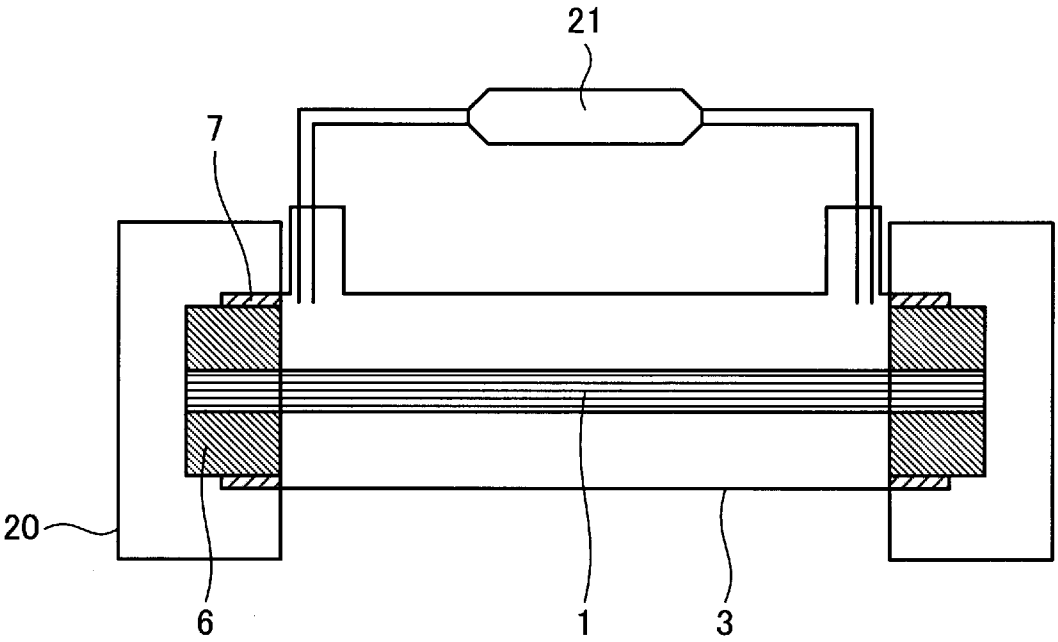
[図16]



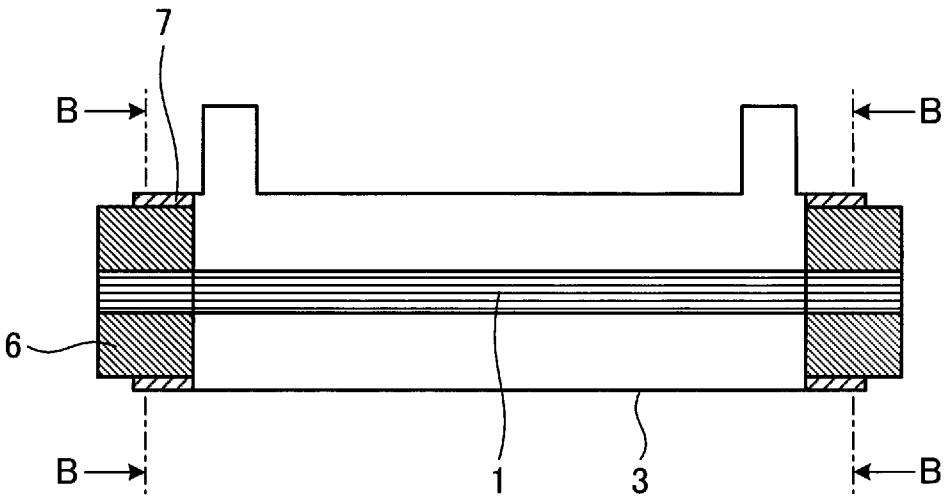
[図17]



[図18]



[図19]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/055490

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
B01D63/02(2006.01)i, *B01D63/00*(2006.01)i, *B01D71/34*(2006.01)i, *B01D71/68*(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)
B01D63/02, B01D63/00, B01D71/34, B01D71/68

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	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 61-157309 A (Daicel Chemical Industries, Ltd.), 17 July 1986 (17.07.1986), page 2, lower left column, line 7 to lower right column, line 14; page 3, upper left column, line 4 to upper right column, line 5; page 4, upper left column, line 14 to upper right column, line 19; fig. 1, 2 (Family: none)	1-18
A	JP 5-57154 A (Toray Industries, Inc.), 09 March 1993 (09.03.1993), paragraphs [0004], [0005] (Family: none)	2

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ 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	Date of mailing of the international search report
17 May, 2013 (17.05.13)	28 May, 2013 (28.05.13)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/055490

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2005-224796 A (Toray Industries, Inc.), 25 August 2005 (25.08.2005), paragraphs [0020] to [0026] (Family: none)	3,12
A	JP 2010-279878 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 16 December 2010 (16.12.2010), claims 1, 3; paragraphs [0043] to [0047] (Family: none)	4
A	JP 5-269354 A (Nitto Denko Corp.), 19 October 1993 (19.10.1993), claim 1; paragraphs [0005], [0018] (Family: none)	5-11,14-17

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１３／０５５４９０

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　B01D63/02(2006.01)i, B01D63/00(2006.01)i, B01D71/34(2006.01)i, B01D71/68(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.　B01D63/02, B01D63/00, B01D71/34, B01D71/68

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	１９７１－２０１３年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１３年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１３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）

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	JP 61-157309 A（ダイセル化学工業株式会社）1986.07.17, 2頁左下欄7行-右下欄14行, 3頁左上欄4行-右上欄5行, 4頁左上欄14行-右上欄19行, 第1図, 第2図（ファミリーなし）	1-18
A	JP 5-57154 A（東レ株式会社）1993.03.09, 【0004】,【0005】（ファミリーなし）	2
A	JP 2005-224796 A（東レ株式会社）2005.08.25, 【0020】-【0026】（ファミリーなし）	3, 12

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☐　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 １７．０５．２０１３	国際調査報告の発送日 ２８．０５．２０１３
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 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）　４Ｑ　２９２８ 加　藤　　幹 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４６８

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	JP 2010-279878 A (三菱レイヨン株式会社) 2010.12.16, 【請求項 1】, 【請求項 3】, 【0043】-【0047】 (ファミリーなし)	4
A	JP 5-269354 A (日東電工株式会社) 1993.10.19, 【請求項 1】,【0005】, 【0018】 (ファミリーなし)	5-11, 14-17