



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105579629 B

(45)授权公告日 2017.09.12

(21)申请号 201480050649.2

(22)申请日 2014.09.11

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 105579629 A

(43)申请公布日 2016.05.11

(30)优先权数据
2013-189574 2013.09.12 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2016.03.14

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2014/074106 2014.09.11

(87)PCT国际申请的公布数据
W02015/037671 JA 2015.03.19

(73)专利权人 旭化成株式会社

地址 日本东京都

(72)发明人 丰田圭一 高桥哲子 小岛润一

(74)专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事
务所(普通合伙) 11277

代理人 刘新宇 李茂家

(51)Int. Cl.
D01F 6/62(2006.01)
A61F 2/07(2006.01)
A61L 31/00(2006.01)

审查员 耿晓晨

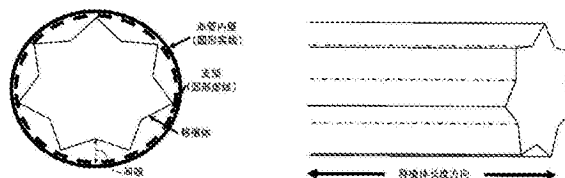
权利要求书1页 说明书16页 附图4页

(54)发明名称

极细聚酯纤维

(57)摘要

作为支架移植体用的布帛等体内埋入型医疗器械的构成材料,提供能够同时解决医疗现场的需求(细直径化)和课题(支架与支架移植体的一体性)的极细聚酯纤维。本发明的极细聚酯纤维的特征在于,其是聚对苯二甲酸乙二醇酯成分的含有率为98重量%以上的极细聚酯纤维,其满足下述条件:(1)比浓粘度(η_{sp}/c)为0.80dl/g以上,(2)总纤度为7dtex以上且120dtex以下,并且单纱纤度为0.5dtex以下,而且(3)80℃以上且200℃以下的温度范围内的最大热收缩应力为0.05cN/dtex以上或(4)自纤维表层起0.1 μ m的区域的结晶度为35%以上。



1. 一种极细聚酯纤维,其特征在於,其是聚对苯二甲酸乙二醇酯成分的含有率为98重量%以上的极细聚酯纤维,其满足下述条件:

- (1) 比浓粘度 (η_{sp}/c) 为0.80dl/g以上,
- (2) 总纤度为7dtex以上且120dtex以下,并且单纱纤度为0.5dtex以下,而且
- (3) 80°C以上且200°C以下的温度范围内的最大热收缩应力为0.05cN/dtex以上,
- (5) 自纤维表层起0.1 μ m的区域的折射率为0.20以上。

2. 根据权利要求1所述的极细聚酯纤维,其特征在於,还满足下述条件:

- (4) 自纤维表层起0.1 μ m的区域的结晶度为35%以上。

3. 一种布帛,其包含至少20重量%的权利要求1或2所述的极细聚酯纤维。

4. 一种支架移植体用布帛,其包含至少20重量%的权利要求1或2所述的极细聚酯纤维。

5. 一种支架移植体,其由权利要求4所述的支架移植体用布帛构成。

6. 一种人工纤维布,其包含至少20重量%的权利要求1或2所述的极细聚酯纤维。

极细聚酯纤维

技术领域

[0001] 本发明涉及适宜作为体内埋入型材料的极细聚酯纤维。

背景技术

[0002] 以聚对苯二甲酸乙二醇酯(以下也简称为PET。)作为主要成分的聚酯纤维正在广泛用作支架移植体用布帛、人工血管等体内埋入型医疗器械的构成材料。

[0003] 此处,支架移植体是指,在被称为支架的弹簧状金属上安装筒状布帛(以下也称为支架移植体用布帛或移植体。)而成的人工血管状物体,用于主动脉瘤的治疗。使用了支架移植体的经导管性血管内治疗(自大腿根部的动脉放入压缩插入有支架移植体的细导管,在动脉瘤的部位将支架移植体展开并固定,从而阻止血流向动脉瘤、防止动脉瘤破裂的治疗方法)由于不像人工血管置换术那样伴有开胸、开腹手术,因此会减轻身体/经济上的负担,因而近年来其应用逐渐迅速扩大。

[0004] 近年来,对于支架移植体而言,为了进一步减轻患者的身体负担、或者为了扩大适应患者,支架移植体的细直径化需求迅速高涨,因此作为支架移植体的构件,期望实现壁厚较薄的支架移植体用布帛(薄壁化)。

[0005] 现有的支架移植体用布帛中使用的聚酯纤维使用纤维直径超过 $10\mu\text{m}$ 的单纱纤度且总纤度(单纱纤度与长丝数的乘积)粗的纤维,因此通过使用总纤度和单纱纤度细的聚酯纤维、即使用极细聚酯纤维,能够期待支架移植体用布帛的薄壁化。

[0006] 另一方面,支架移植体用布帛的薄壁化伴有重大的课题。通过用缝合线将支架移植体用布帛(移植体)与金属制的支架缝合,从而精加工成作为最终产品的支架移植体,但是,此时,若支架移植体用布帛的壁厚薄,则布帛的柔软性明显增大,缝制时的处理性变难。其结果,支架与移植体的一体性变差,在血管内壁与移植体之间产生间隙,因此担心血液泄漏(内漏)(参照图1和图2)。血液泄漏是支架移植体内插术的大课题之一,发生血液泄漏时,根据其位置而变得无法阻止血流向动脉瘤。另外,支架与移植体的一体性差也导致实用时(血管内的搏动环境下)与支架的缝合部的破裂等重大的故障。

[0007] 即,为了应对支架移植体的细直径化这样的医疗现场的需求,需要改善支架与移植体的一体性。

[0008] 作为极细聚酯纤维,有使用PET成分以外的聚合物和溶剂而得到的复合纺丝型极细聚酯纤维、以及仅使用PET聚合物而得到的直纺型极细聚酯纤维,作为体内埋入型材料,从生物学安全性的观点出发,优选使用不担心残留物(PET以外的聚合物、该聚合物的水解单体、溶剂等)的直纺型聚酯纤维。

[0009] 以下的专利文献1~3中公开了直纺型极细聚酯纤维。本发明人等使用这些现有的直纺型极细聚酯纤维,制作筒状的织物,实施精练、热定型后,与Z字支架组合,通过公知的方法实施灭菌,以模型的方式试制支架移植体的最终产品。然而,如所担心的那样,缝合时在支架与移植体之间产生松垮,最终灭菌后该松垮也原样残留。

[0010] 如以上所述,实际情况是,作为支架移植体用布帛等体内埋入型医疗器械的构成

材料,至今还没有得到能够同时解决医疗现场的需求(细直径化)和课题的极细聚酯纤维。

[0011] 现有技术文献

[0012] 专利文献

[0013] 专利文献1:日本特开昭55-1338号公报

[0014] 专利文献2:日本特开昭55-132708号公报

[0015] 专利文献3:日本特开2006-132027号公报

发明内容

[0016] 发明要解决的问题

[0017] 本发明想要解决的问题在于,作为支架移植体用布帛等体内埋入型医疗器械的构成材料,提供能够同时解决医疗现场的需求(细直径化)和课题(支架与移植体的一体性)的极细聚酯纤维。

[0018] 用于解决问题的方案

[0019] 本发明人等进行了深入研究和反复实验,结果发现,构成支架移植体用布帛的极细聚酯纤维的热收缩应力与支架一体性有很强的相关性,从而完成了本发明。

[0020] 即,本发明如下所述。

[0021] [1]一种极细聚酯纤维,其特征在于,其是聚对苯二甲酸乙二醇酯成分的含有率为98重量%以上的极细聚酯纤维,其满足下述条件:

[0022] (1)比浓粘度(η_{sp}/c)为0.80dl/g以上,

[0023] (2)总纤度为7dtex以上且120dtex以下,并且单纱纤度为0.5dtex以下,而且

[0024] (3)80°C以上且200°C以下的温度范围内的最大热收缩应力为0.05cN/dtex以上。

[0025] [2]根据前述[1]所述的极细聚酯纤维,其特征在于,还满足下述条件:

[0026] (4)自纤维表层起0.1 μ m的区域的结晶度为35%以上。

[0027] [3]根据前述[1]或[2]所述的极细聚酯纤维,其特征在于,还满足下述条件:

[0028] (5)自纤维表层起0.1 μ m的区域的 n_D 为0.20以上。

[0029] [4]一种布帛,其包含至少20重量%的前述[1]~[3]中任一项所述的极细聚酯纤维。

[0030] [5]一种支架移植体用布帛,其包含至少20重量%的前述[1]~[3]中任一项所述的极细聚酯纤维。

[0031] [6]一种支架移植体,其由前述[5]所述的支架移植体用布帛构成。

[0032] [7]一种人工纤维布,其包含至少20重量%的前述[1]~[3]中任一项所述的极细聚酯纤维。

[0033] [8]一种极细聚酯纤维,其特征在于,其是聚对苯二甲酸乙二醇酯成分的含有率为98重量%以上的极细聚酯纤维,其满足下述条件:

[0034] (1)比浓粘度(η_{sp}/c)为0.80dl/g以上,

[0035] (2)总纤度为7dtex以上且120dtex以下,并且单纱纤度为0.5dtex以下,而且

[0036] (4)自纤维表层起0.1 μ m的区域的结晶度为35%以上。

[0037] [9]根据前述[8]所述的极细聚酯纤维,其特征在于,还满足下述条件:

[0038] (5)自纤维表层起0.1 μ m的区域的 n_D 为0.20以上。

[0039] 发明的效果

[0040] 本发明的极细聚酯纤维由于不用担心像复合纺丝型极细聚酯纤维那样地源自除PET以外的成分的残留物,因此能够确保作为体内埋入型材料而必需的生物学安全性。另外,本发明的极细聚酯纤维由于纤度细(总纤度和单纱纤度均细)且具有高热收缩应力,因此能够同时解决支架移植体细直径化这样的医疗现场的需求和提高支架一体性这样的课题。进而,本发明的极细聚酯纤维由于表层部为高结晶度且高取向,因此能够确保在使用极细聚酯纤维时所担心的在体内的长期稳定性。

附图说明

[0041] 图1为说明在支架与移植体的一体性变差时在血管内壁与移植体之间产生的间隙的示意图。

[0042] 图2为说明在支架与移植体的一体性良好时在血管内壁与移植体之间产生的间隙的示意图。

[0043] 图3为极细聚酯纤维的温度-热收缩应力曲线((参考)实施例1)。

[0044] 图4为极细聚酯纤维的温度-热收缩应力曲线((参考)实施例2)。

[0045] 图5为极细聚酯纤维的温度-热收缩应力曲线((参考)比较例1)。

[0046] 图6为极细聚酯纤维的温度-热收缩应力曲线((参考)比较例2)。

具体实施方式

[0047] 以下,详细说明本发明的实施方式(以下也简称为本实施方式)。

[0048] 本实施方式的极细聚酯纤维需要使PET成分的含有率为98重量%以上、即除PET以外的成分的含有率不足2重量%。此处,除PET以外的成分是指,通过共聚等而引入到分子链中的成分、附着于聚酯纤维表面的共聚PET、聚酰胺、聚苯乙烯及其共聚物、聚乙烯、聚乙烯醇等在制造复合纺丝型极细聚酯纤维时使用的除PET成分以外的聚合物、该聚合物的分解物。需要说明的是,本发明中,除PET以外的成分中不包含乙二醇、对苯二甲酸(TPA)、对苯二甲酸单羟乙酯(MHET)、对苯二甲酸双2-羟乙酯(BHET)等源自PET的单体/低聚物。另外,从提高生物相容性的观点出发,也不包含涂布或浸渗于移植体的胶原、明胶等涂布剂。若除PET以外的成分的含有率为2重量%以上地包含,则埋入时这些成分在体内溶出,存在引起发热、异物反应的担心。极细聚酯纤维中的除PET以外的成分含有率优选不足1重量%、更优选不足0.5重量%、最优选不含。

[0049] 本实施方式的极细聚酯纤维的比浓粘度需要为0.80dl/g以上。极细聚酯纤维的比浓粘度和后述热收缩应力相关,极细聚酯纤维的比浓粘度不足0.80dl/g时,极细聚酯纤维的热收缩应力低于0.05cN/dtex,无法解决与支架的一体性的相关课题。另外,从支架移植体用布帛的撕裂强度的观点出发,作为构成纤维的极细聚酯纤维的拉伸强度优选为3.5cN/dtex以上,因此优选极细聚酯纤维的比浓粘度尽可能高。因此,从实现目标热收缩应力值和拉伸强度这样的观点出发,极细聚酯纤维的比浓粘度优选为0.82dl/g以上、更优选为0.85dl/g以上。另一方面,对本发明的极细聚酯纤维的比浓粘度的上限没有特别规定,但熔融挤出而得到的聚酯纤维的比浓粘度在现实中上限为1.50dl/g,从抑制单纱间的纤度偏差的观点出发,优选为1.30dl/g以下、更优选为1.20dl/g以下。

[0050] 从支架移植体用布帛的薄壁化的观点出发,本实施方式的极细聚酯纤维的总纤度需要为7dtex以上且120dtex以下。总纤度是指,平均1条单纱长丝的纤度(单纱纤度)与总长丝数的乘积。例如,使用支架移植体的血管中,最粗的是胸主动脉,通常内径为40~50mm左右。为了减轻患者的身体负担并扩大适应患者,对于胸主动脉而言,要求能够将最大内径为50mm的支架移植体插入到18French(内径为6mm)以下的导管中,但本发明人等至今的研究发现能够通过直径6mm的孔的内径50mm的筒状布帛的厚度最大为90 μ m,即使改变筒状布帛的内径,该厚度也不会大幅变化,因此在规定支架移植体用布帛中使用的极细聚酯纤维的单纱纤度和总纤度时,以布帛的厚度90 μ m以下作为基准。

[0051] 极细聚酯纤维的总纤度不足7dtex时,布帛的厚度变薄,适于支架移植体的细直径化需求,但血液自壁面泄漏、无法耐受长期耐久性等布帛的实用。另外,极细聚酯纤维的总纤度超过120dtex时,例如即使单纱纤度为0.5dtex以下,布帛的厚度也超过90 μ m,例如制成内径50mm的筒状布帛时无法通过直径6mm的孔(设想内径为6mm的导管)。从兼顾布帛的薄壁化和实用性能这样的观点出发,极细聚酯纤维的总纤度优选为10dtex以上且110dtex以下、更优选为15dtex以上且100dtex以下。

[0052] 另一方面,从支架移植体用布帛的极薄化的观点出发,本实施方式的极细聚酯纤维的单纱纤度需要为0.5dtex以下。此处,单纱纤度是指,平均1条单纱长丝的纤度。单纱纤度超过0.5dtex时,例如即使总纤度为120dtex以下,也难以使布帛的厚度减薄至90 μ m以下。另外,单纱纤度为0.5dtex以下时,与血管内皮细胞的亲和性增大,从而血管壁组织与布帛的一体化推进,能够期待防止支架移植体在血管内移动、脱落,并且抑制血栓的生成。从布帛的薄壁化和细胞亲和性的观点出发,极细聚酯纤维的单纱纤度优选为0.4dtex以下、更优选为0.3dtex以下。对单纱纤度的下限没有特别限定,但是从纺织加工等后处理工艺性和表现出布帛的撕裂强度的观点出发,优选为0.01dtex以上、更优选为0.03dtex以上。

[0053] 从改善支架与移植体的一体性的观点出发,一个实施方式的极细聚酯纤维需要80 $^{\circ}$ C以上且200 $^{\circ}$ C以下的温度范围内的最大热收缩应力值为0.05cN/dtex以上。构成支架移植体用布帛的纤维在成形加工至支架移植体用布帛(筒状的织物)时,经历160 $^{\circ}$ C~190 $^{\circ}$ C的温度范围的热定型工序。支架移植体经过高压釜灭菌(110~120 $^{\circ}$ C)、干热灭菌(180~190 $^{\circ}$ C)等灭菌工序而制造,但刚纺丝后的纤维由于经历热历程而使其热收缩应力值逐渐降低。本发明中,作为经过这些工序后的构成最终产品的极细聚酯纤维,在80 $^{\circ}$ C以上且200 $^{\circ}$ C以下的温度范围内残留0.05cN/dtex以上的最大热收缩应力,从而能够得到支架与移植体的一体性。

[0054] 在不足PET的玻璃化转变温度即80 $^{\circ}$ C的温度下留有高残余应力的纤维会根据产品的保管环境而随着时间推移发生结构变化,导致支架移植体的变形等故障。另一方面,在超过200 $^{\circ}$ C的温度范围内,热收缩应力和支架与移植体的一体性等不相关。另外,热收缩应力不足0.05cN/dtex时、即残留的应力小时,无法赋予与支架的一体性,如图1所示那样在长度方向上产生褶状的间隙,结果在植入后导致血液泄漏这样的重大故障。80 $^{\circ}$ C以上且200 $^{\circ}$ C以下的温度范围内的热收缩应力优选为0.08cN/dtex以上、更优选为0.1cN/dtex以上。另一方面,80 $^{\circ}$ C以上且200 $^{\circ}$ C以下的温度范围内的热收缩应力的上限值没有特别限制,从保持织物密度的均匀性这样的观点出发,优选不足1cN/dtex。

[0055] 从埋入到体内时的长期耐久性的观点出发,另一实施方式的极细聚酯纤维优选自

纤维表面起 $0.1\mu\text{m}$ 的区域的结晶度为35%以上。作为埋入到体内时的长期耐久性之一,有难水解性,与接触血液、体液的纤维表层部的结晶度相关,通过使自纤维表面起 $0.1\mu\text{m}$ 的区域的结晶度为35%以上,水解受到抑制,能够在体内长期维持物性。从长期耐久性的观点出发,极细聚酯纤维的自纤维表面起 $0.1\mu\text{m}$ 的区域的结晶度优选为38%以上、更优选为40%以上。

[0056] 同样地,从埋入到体内时的长期耐久性(耐水解性)的观点出发,本实施方式的极细聚酯纤维优选自纤维表面起 $0.1\mu\text{m}$ 的区域的折射率 Δn_s 为0.200以上、更优选为0.220以上、最优选为0.240以上。

[0057] 本实施方式的极细聚酯纤维优选拉伸强度为 2.5cN/dtex 以上、且拉伸伸长率为12%以上。通过使极细聚酯纤维的拉伸强度为 2.5cN/dtex 以上,作为支架移植体用布帛能够发挥优异的力学物性。另一方面,聚酯纤维可以通过提高拉伸倍率来提高拉伸强度,但是,例如即使通过拉伸将拉伸强度提高至 2.5cN/dtex 以上,若拉伸伸长率低于12%,则韧性也差,导致由冲击、长期搏动引起的破裂、断裂。从移植体的长期耐久性的观点出发,本发明的极细聚酯纤维的拉伸强度更优选为 3.0cN/dtex 以上、进一步优选为 3.5cN/dtex 以上。从同样的观点出发,本实施方式的极细聚酯纤维的拉伸伸长率更优选为15%以上、进一步优选为20%以上。

[0058] 本实施方式的极细聚酯纤维除了支架移植体用布帛之外还作为人工血管、人工纤维布、防粘连剂、人工瓣膜等体内埋入型材料的构成纤维而有效地发挥功能。另外,本发明的极细聚酯纤维除了体内埋入型材料之外还作为制造体外的血液过滤材料、细胞分离膜、细胞吸附材料或细胞培养基质等医药用材料的构成纤维而有效地发挥功能。当然,本实施方式的极细聚酯纤维除了医疗领域之外还作为服装用原料、过滤器、擦拭材料等的构成纤维而有效地发挥功能。

[0059] 本实施方式的极细聚酯纤维作为支架移植体用布帛的构成纤维而有效地发挥功能。本发明中,从表现出强度、防止血液泄漏的观点出发,适宜用作支架移植体的布帛优选为织物。另外,从布帛薄壁化的观点出发,本发明的织物需要由20重量%以上的本实施方式的极细聚酯纤维构成。本实施方式的极细聚酯纤维在织物中的构成比率不足20重量%时,布帛的厚度超过 $90\mu\text{m}$,难以实现作为最终产品的支架移植体的细直径化。另外,极细聚酯纤维的构成比率不足20重量%时,与支架的一体性变差。本实施方式的织物中,本实施方式的极细聚酯纤维的构成比率优选为25重量%以上、更优选为30重量%以上、最优选为35%以上。需要说明的是,本实施方式的极细纤维可以用于织物的经纱、纬纱中的任一者或两者,但从提高支架与移植体的一体性的观点出发,特别优选用于纬纱。

[0060] 此处,作为构成本实施方式的织物的除极细聚酯纤维以外的材料,可列举出:本发明中规定的范围外的聚酯纤维、聚酰胺纤维、聚乙烯纤维、聚丙烯纤维等。它们可以为单丝也可以为复丝,可以根据目的与1种或2种以上的纤维原材料组合使用,作为组合的形态,可以将本实施方式的聚酯纤维与其它纤维捻合制成复合纤维来使用,可以将其它纤维用作织物的经纱或纬纱,或者也可以作为其一部分局部地使用。

[0061] 作为支架移植体用布帛,也可以将片状的布帛粘贴成筒状来使用,但粘贴部分的厚度增加,变得无法将布帛折叠得较细,因此优选筒状的无缝织物。另外,通过由连续的极细聚酯纤维构成纬纱,从而支架与移植体的一体性提高,这也是优选筒状无缝织物的理由。

此处,作为布帛的织物结构,有平纹、斜纹、缎纹等,没有特别限定,但从布帛的薄壁化和血液泄漏的观点出发,优选平纹结构、斜纹结构。从防止血液泄漏的观点出发,本发明的筒状无缝织物的经纱密度和纬纱密度优选为100条/英寸以上、更优选为120条/英寸以上。上限值没有特别限定,实质上为350条/英寸以下。

[0062] 从细直径化的观点出发,本实施方式的织物的厚度为10 μm 以上且90 μm 以下、优选为15 μm 以上且80 μm 以下、更优选为20 μm 以上且70 μm 以下。此处,织物的厚度以如下的值来定义:使用厚度计测定在筒状织物的圆周方向(根据直径而任意选择)、长度方向(10cm~30cm)的范围内任意选择的10处布帛的厚度而得到的值的平均值。布帛的厚度超过90 μm 时,例如制成内径50mm的筒状织物时无法通过直径6mm的孔。另一方面,布帛的厚度薄于10 μm 时,无法保持充分的撕裂强度。另外,前述织物的厚度测定中,优选下述式(1)表示的各测定点的厚度偏差Z均为 $\pm 15\%$ 以内。

[0063] $Z(\%) = (Z_{av} - Z_i) / Z_{av} \times 100 \dots$ 式(1)

[0064] {式中, Z_{av} 为10点测定值的平均值,且 Z_i 为各点的测定值, i 为1~10的整数。}

[0065] 厚度偏差大于 -15% 时,即使布帛的厚度平均值为90 μm 以下,有时也无法通过直径6mm的孔。另外,厚度偏差超过 15% 的部分的厚度薄,有损撕裂强度、防透水性能。厚度偏差Z更优选为 $\pm 12\%$ 以内、最优选为 $\pm 10\%$ 以内。

[0066] 本发明的织物的外径取决于使用支架移植体的血管的内径,为6mm以上且50mm以下。

[0067] 本实施方式的织物在针刺前后的透水率为300cc/cm²/分钟以下。布帛的透水率成为防止血液泄漏的指标,通过使透水率为300cc/cm²/分钟以下,能够抑制血液自布帛壁面泄漏。另一方面,支架移植体用布帛通过用缝合线与金属制的支架缝合而精加工成作为最终产品的支架移植体,但此时在布帛上开设较大的针孔时,血液从该针孔发生泄漏。即,作为支架移植体用布帛的实用性能,需要针刺后的透水率也为300cc/cm²/分钟以下。此处,针刺后的透水率为使用锥形的3/8Needle针任意地在每1cm²中使针通过10次后测定的值。本实施方式的筒状无缝织物使用了极细聚酯纤维,因此在织物组织中单纱长丝被铺展得扁平,经纱与纬纱交叉点的间隙被填满,能将针刺前的透水率抑制得较低。另外,关于针刺后的透水率,对于为了抑制透水率而将单纱直径为几十 μm 以上的通常粗度的聚酯纤维以高密度织造而成的布帛、经强力轧光压制的布帛而言,由于构成布帛的纤维被强力地约束(纤维单独的运动性受到抑制),因此针穿插时移动的纤维在之后难以返回到原来的位置,针刺后直接残留针孔。另一方面,本实施方式的织物由于使用了由大量极细长丝构成的极细聚酯纤维,因此不易残留针孔,能够将针刺后的透水率抑制至300cc/cm²/分钟以下。从实用性能的观点出发,本实施方式的筒状无缝织物的针刺前后的透水率优选为250cc/cm²/分钟以下、更优选为200cc/cm²/分钟。

[0068] 本实施方式的织物的根据ANSI/AAMI/ISO7198:1998/2001标准的撕裂强度试验测量的撕裂强度需要为100N以上。布帛的撕裂强度不足100N时,用作支架移植体用布帛时,因支架的扩张力而发生破裂等,在使用时的安全性的观点上成为问题,优选为120N以上、更优选为140N以上。对布帛的撕裂强度的上限没有特别限制,从与布帛薄壁化的平衡的观点出发,实质上为500N以下。

[0069] 本实施方式的筒状无缝织物也可以在不超出本发明规定的厚度、外径等条件的范

围内利用胶原、明胶等进行涂布。

[0070] 本实施方式的织物可以通过与作为可扩张构件的支架(弹簧状金属)的组合而制成支架移植体来使用。作为支架移植体的类型,可列举出筒状的单纯平直型、主要用于腹部用途的分枝型、能应对分支血管的开窗型。作为可扩张构件,可以利用使用了形状记忆合金、超弹性金属、合成高分子材料的自扩张型原材料。可扩张构件可以为现有技术的任意设计。可扩张构件也可以应用利用囊扩展的类型来代替自扩张型。作为本发明的优选方式的支架移植体优选支架与移植体间的间隙大小为2mm以内。更详细而言,例如,将最终产品的支架移植体如图1或图2那样在与支架的扩张直径(外径)为相同直径的透明玻璃管(或亚克力管)中展开时,在支架内径与移植体之间产生的间隙中优选不存在最大长度超过2mm的部分。

[0071] 作为本发明的优选方式的支架移植体被插入到导管中,在血管内运输。本实施方式的支架移植体由于布帛的厚度薄至90 μ m以下且柔软性高,因此能够插入到细直径导管中,其结果容易在血管内运输,降低损伤血管壁的风险。需要说明的是,作为导管,适宜使用管型、囊型等现有技术的导管。另外,本发明的插入到细直径导管中的支架移植体可以使用现有的输送系统在血管内运输、留置。使用本实施方式的筒状无缝织物作为支架移植体用布帛时,能够将支架移植体细直径化,因此能够缩短住院时间等,减轻患者的身体上/经济上的负担,此外,也能够降低血管壁损伤等的风险。进而,对于动脉细的女性、亚洲人等迄今为止被排除在适用经导管性血管内治疗之外的病例,也能够扩大适用范围。

[0072] 以下,说明本实施方式的极细聚酯纤维的制造方法,但本发明不限于这些方法。

[0073] 本发明中,优选采用如下的所谓直接熔融纺丝法:将实质上仅由聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)组成的聚合物熔融纺丝,接着通过拉伸制造极细聚酯纤维。熔融纺丝机可以使用干燥机、挤出机、设有纺丝头的公知的纺丝机。熔融的PET从安装于纺丝头的多个喷出喷嘴被喷出,纺出后立即利用设置于喷丝头表面下方的冷却设备吹送冷却风而使其冷却固化,制成复丝,从而进行纺丝。

[0074] 本实施方式的极细聚酯纤维的制造中,从表现出纤维强度、实现高韧性的观点出发,优选使用比浓粘度为0.85dl/g以上的PET聚合物,但从纺丝稳定性的观点出发,原料PET聚合物的比浓粘度的上限值为1.60dl/g。从极细聚酯纤维的物性表现和纺丝稳定性的观点出发,原料PET聚合物的比浓粘度更优选为0.87dl/g以上且1.50dl/g以下、进一步优选为0.90dl/g以上且1.40dl/g以下。对于本发明中使用的原料PET聚合物,从生物学安全性的观点出发,优选使用除了重金属锑以外的聚合催化剂来制造。作为优选的聚合催化剂,可列举出非晶性氧化钛、有机钛等以钛作为主成分的催化剂、PET瓶等食品包装用薄膜用PET的聚合中使用的锆。另外,从防止在体内溶出的观点出发,本实施方式中使用的原料PET聚合物优选用作消光剂的结晶性氧化钛的含量更低。具体而言,以钛元素量计相对于聚合物重量优选为3000ppm以下、更优选为2000ppm以下、进一步优选为1000ppm以下。

[0075] 本实施方式的极细聚酯纤维的制造方法中,优选的是,纺丝时的喷丝头表面温度控制在290 $^{\circ}$ C以上且320 $^{\circ}$ C以下的范围内、并且喷出喷嘴多层排列时,喷丝头表面温度分布(自最外排至最内排之间的温度分布)为10 $^{\circ}$ C以内。通过将喷丝头表面温度控制在290 $^{\circ}$ C以上且320 $^{\circ}$ C以下的范围内,能够抑制由聚合度较高的PET聚合物的热分解造成的分子量降低,同时以纤维轴向不存在纤度不均的方式纺出。喷丝头表面温度不足290 $^{\circ}$ C时,喷丝头组

件的压力上升,喷出的纱条产生熔体破裂,单纱间的偏差变大,或者无法表现出目标强度。喷丝头表面温度超过320℃时,由于喷丝头组件内的由热分解造成的分子量降低而无法表现出目标强度,或者因喷丝头污染而导致无法纺丝。另一方面,通过将喷丝头表面温度分布控制在10℃以内,能够抑制喷出聚合物的熔融粘度偏差,减小单纱间的单纱直径不均(单纱间偏差)。从抑制单纱间的纤维直径偏差和纤维轴方向的纤度不均、表现出强度的观点出发,更优选将喷丝头表面温度控制在295℃以上且310℃以下、将喷丝头表面温度分布控制在5℃以内。

[0076] 对于将喷丝头表面温度和喷嘴间的温度分布控制为上述范围的手段,没有特别限定,可列举出:用加热器类包围喷丝头下部来调节温度的方法、自突出喷丝头的周围利用加热器类进行加热调节的方法。从抑制纺丝头内的由聚合物的热分解造成的聚合度降低、极细聚酯纤维的高强度化、高韧性化和纺丝稳定性的观点出发,在任一方法中,使来自加热器的热不传导至纺丝头都是重要的。例如,通过不直接将加热器安装在纺丝头上,而是在其间夹持隔热板,从而能够防止自加热器传导的热,该方法无论在利用加热器类包围喷丝头下部进行加热来调节温度的情况下,还是在自突出喷丝头的周围进行加热时都有效。另外,突出喷丝头的加热的情况下,仅突出喷丝头部以感应加热方式进行加热对于防止向纺丝头传导热而言也有效。

[0077] 本实施方式中,优选对每个喷丝头以喷出喷嘴数为20~1500孔的方式穿孔。喷出喷嘴的排列不特别限定于圆周排列、正交排列等,但圆周排列的情况下,出于增加喷嘴数的目的而优选设为多层的圆周排列。需要说明的是,如前所述,在本实施方式中,喷出的纱条利用设置于喷丝头表面下方的冷却设备吹送冷却风而使其冷却固化,但多层的圆周排列的情况下,根据单纱数、排列数的不同,由于伴随流的影响而使吹送的冷却风难以到达最内排,最外排与最内排产生喷出纱条的冷却不均,其结果,有时单纱间的纤维直径偏差(单纱间偏差)变大。此时,自喷丝头的最外排至最内排设置没有喷嘴的区域,使冷却风容易到达至最内排。即,通过设置冷却风的流路,自最外排至最内排使喷出纱条均匀地冷却固化,减小单纱间偏差是优选方式。多层圆周排列的排列数、排列间距、圆周排列上的喷出喷嘴间距、进而冷却风流路的设计在期望的单纱数和单纱纤度、以及允许喷丝头尺寸的范围内容任意设计即可,但从防止单纱彼此的熔接、并且不会使喷丝头尺寸过大这样的观点出发,各圆周排列间距优选为1mm以上且12mm以下,从防止冷却不均和防止单纱彼此的熔接/设计合适喷丝头尺寸的观点出发,圆周上的喷出喷嘴间距优选为1.2mm以上且5mm以下。

[0078] 喷出喷嘴的孔径优选为0.15mm ϕ 以下且0.05mm ϕ 以上。

[0079] 本实施方式的极细聚酯纤维的制造方法中,从高韧性化和表层部的高结晶化和高分子取向化的观点出发,重要的是,在喷丝头表面的下方设置将气氛温度控制为150℃以上的热区,并使喷出纱条通过该热区,此时热区范围优选为自喷丝头表面起1mm以上且60mm以内的范围。此处,气氛温度是指,自喷丝头表面中心部起以1mm间隔垂直向下方移动的点的温度。因此,不足1mm的热区无法测量。热区超过60mm时产生纱飘动,变得难以卷取纤维。假设即使能卷取纤维,所得到的极细聚酯纤维的单纱间偏差、纤维轴方向的纤度不均(U%)也变差。另外,距喷丝头表面1mm的点的的气氛温度未被控制为150℃以上时,发生纱弯曲而无法纺丝、或者即使能够纺丝也得不到目标强度的纤维。热区条件可以利用安装于喷丝头的加热器厚度、温度、冷风吹出口的仰角、温度、隔热板的厚度等来调整。

[0080] 热区更优选为50mm以内、进一步优选为自喷丝头表面40mm以内。为了调整热区环境,作为喷丝头表面温度控制方法,可以使用上述加热器类,若能够防止冷却风的吹送,则也可以通过在纺丝头上设置厚度为60mm以下的隔热板来调节。

[0081] 进而,从纺丝稳定性和抑制单纱间偏差、纤维轴方向的纤度不均的观点出发,喷出纱条优选在通过热区后按照以下说明的冷却方式进行骤冷固化,冷却风吹出面最上部位置的气氛温度(与自喷丝头的最外排喷出的纱条相距1cm的点)更优选为120℃以下、进一步优选为100℃以下。

[0082] 从提高纺丝稳定性和抑制极细聚酯纤维的单纱间偏差的观点出发,重要的是,以包围喷出纱条的方式设置冷却风吹出装置,并且减小自冷却风吹出面的冷却风速度偏差Z(自冷却风吹出面的特定位置起在360°圆周上每隔15°测量冷却风速度,将总计24点的冷却风速度的标准偏差作为冷却风速度偏差Z)。冷却风的速度偏差Z为0.15以下是重要的。冷却风的速度偏差Z超过0.15时,有时发生纱飘动而难以卷取纤维,此外,假设即使能卷取,所得到的极细聚酯纤维的单纱间的纱线直径偏差也变大。从抑制极细聚酯纤维的单纱间偏差的观点出发,冷却风的速度偏差Z更优选为0.13以下、进一步优选为0.10以下。另外,从自最外排至最内排的冷却均匀化的观点出发,冷却风的速度优选为0.6m/s以上且2.0m/s以内。此处,冷却风速度是指,上述冷却风速度偏差Z的评价中测量的总计24点的冷却风速度的平均值。冷却风的速度不足0.6m/s时,由于伴随流的影响而使吹送的冷却风难以到达至最内排,在最外排与最内排产生喷出纱条的冷却不均,其结果,单纱间的纱线直径偏差(单纱间偏差)变大。另一方面,冷却风速度超过2.0m/s时,引起最外排的喷出纱条的纱摇摆,从而导致纱线断头、单纱间偏差、纤维轴方向的纤度不均。冷却风速度更优选为0.7m/s以上且1.8m/s以下、最优为0.8m/s以上且1.5m/s以下。从喷出纱条的骤冷固化和冷却均匀性的观点出发,冷却风的温度优选控制为-30℃以上且18℃以下的范围、更优选为-15℃以上且16℃以下、进一步优选为-10℃以上且15℃以下。

[0083] 本实施方式的极细聚酯纤维的制造方法中,从抑制纱条的纱摇摆、提高纺丝稳定性的观点出发,优选在距喷丝头正下方5cm以上且50cm以下的位置将喷出纱条集束,更优选在10cm以上且40cm以下的位置、进一步优选在15cm以上且30cm以下的位置。

[0084] 本实施方式的极细聚酯纤维的制造方法中,从纺丝效率和高韧性化的观点出发,优选的是,在集束后对纤维束赋予精整剂,并在300m/分钟以上且3000m/分钟以下进行纺丝,更优选为700m/分钟以上且2800m/分钟以下、进一步优选为1000m/分钟以上且2500m/分钟以下。另外,精整剂的加油率从蓬松加工、纺织加工的工序通过性的观点出发,优选为1重量%以上且3重量%以下、更优选为1.2重量%以上且2.8重量%以下、进一步优选为1.5重量%以上且2.5重量%以下。

[0085] 本实施方式的极细聚酯纤维的制造方法中,可以将以前述速度进行纺丝而得到的未拉伸丝以不暂时卷取的方式连续地拉伸并卷取拉伸丝,另外,也可以在暂时卷取未拉伸丝后,利用拉伸加捻机或卧式拉伸机等另一条生产线进行拉伸并卷取拉伸丝。任一情况下,均优选以拉伸伸长率达到12%以上的方式在拉伸温度50~120℃下进行拉伸,接着以80~180℃进行热处理并卷取。

[0086] 本实施方式的极细聚酯纤维的制造方法中,从降低蓬松加工、纺织加工时的毛刺、纱线断头的观点出发,优选在未拉伸丝的阶段或拉伸丝的阶段施加交织处理,交织处理采

用公知的交织喷嘴,交织数优选为1~80个/m的范围、更优选为5~50个/m的范围。

[0087] 使用通过以上方法得到的极细聚酯纤维制造织物,但作为构成支架移植体最终产品(灭菌处理后)的布帛的极细聚酯纤维,从确保热收缩应力为0.05cN/dtex以上这样的观点出发,织造中使用的极细聚酯纤维的热收缩应力在80℃以上且200℃以下的温度范围内优选为0.2cN/dtex以上。

[0088] 以下,以筒状无缝织物的制造为例进行说明。用于制造筒状无缝织物的织机没有特别限定,但使用利用筘(梭)的往复运动而使纬纱通过的有梭织机时,会抑制织物的织边部(筒状织物的折返部分)的织物密度降低、使织物的厚度均匀化,故而优选。制备气囊等使用单纱纤度和总纤度较粗的纤维、厚度厚且织造幅宽也宽的袋状织物时,可以使用喷气织机、喷水织机、剑杆织机等无梭织机,但利用这些无梭织机制备本发明这样的厚度薄且高密度的均匀织物时,织物的织边部的织物密度明显降低,局部发生透水率增加,最终导致用作支架移植体用布帛时的血液泄漏等致命缺陷。

[0089] 另外,本实施方式的筒状无缝织物的制备中,出于使织造前稳定化、使织物的厚度和直径均匀化、以及抑制加工时的纱线断头等目的,优选使用整面边撑。本发明的筒状无缝织物使用了极细聚酯纤维,此外厚度极薄,因此使用整面边撑时,为了抑制由该整面边撑造成的织物磨损,优选的是,制成尽可能地减少织物与整面边撑的接触面积的结构,此外,与织物接触的部分的整面边撑的构件选择摩擦系数小的原材料。关于整面边撑的结构、所使用的构件的摩擦系数,根据所使用的极细聚酯纤维的单纱纤度、总纤度、经纱、纬纱的织物密度适当设定选择即可。

[0090] 接着,制备筒状的无缝织物时,需要控制经纱的上升下降,作为用于其的装置,可以使用提花式开口装置、多臂式开口装置等。

[0091] 织造后,进行以去除油剂等为目的的精练处理、以形态稳定性为目的的热定型,但精练温度/处理时间、热定型温度/处理时间、以及这些工序中的张力没有特别限定,以与支架组合、灭菌处理后的极细纤维的热收缩应力达到0.05cN/dtex以上的方式适当选择即可。

[0092] 使用缝合线将经前述处理的织物与支架组合。织物与支架的接合条件根据支架的形状选择即可。另外,缝合所使用的针没有特别限定,优选选择能使针刺后的透水率达到300cc/cm²/分钟以下的针。对通过前述方法得到的支架移植体进行灭菌处理。灭菌处理的条件没有特别限定,以灭菌效果与处理后的极细聚酯纤维的热收缩应力平衡的方式选择就足矣。

[0093] 实施例

[0094] 以下,具体说明本发明,但本发明不限于这些实施例。需要说明的是,物性的主要测定值通过以下的方法测定。

[0095] (1) 比浓粘度(η_{sp}/c)

[0096] 比浓粘度(η_{sp}/c)如下测量。

[0097] • 在室温下向1,1,1,3,3,3-六氟-2-丙醇(HFIP)0.25分升中溶解聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)试样0.35g,调制稀释溶液。

[0098] • 使用乌氏粘度管(管径:0.03)在25℃下测量稀释溶液和HFIP溶剂的下落秒数,求出比粘度(η_{sp})。

[0099] • 比粘度(η_{sp})除以聚合物浓度C(g/dl),算出比浓粘度 η_{sp}/c 。

[0100] (2) 除PET以外的成分含有率P

[0101] (a) 附着残留于纤维表面的成分的含有率 P_1

[0102] 对于在纤维的情况下切成1cm长的样品、此外在布帛的情况下切成1cm见方并将其松解成纤维状而得到的样品,在95℃热水中精练30分钟而去除纺丝油剂后,在105℃下干燥3小时,测定重量(W_0)。将前述纤维状物在浴比100的3%氢氧化钠水溶液中进行80℃×45分钟的处理,将利用纯水的过滤清洗重复3次,以105℃×3小时使其干燥,测定重量(W_1),根据下述式(2)算出附着残留于纤维表面的成分的含有率。

[0103] P_1 (重量%) = $(W_0 - W_1) / W_0 \times 100$...式(2)

[0104] (b) 即使在上述(a)的处理后也附着残留于表面的成分和/或共聚于PET的成分的含有率 P_2

[0105] 将(a)中处理的纤维状物以1~2vol%溶解于d-1,1,1,3,3,3-六氟-2-丙醇(室温),使用 $^1\text{H-NMR}$ (Bruker BioSpin K.K.制造AVANCE II AV400M)进行测定。由NMR谱图确认除PET成分以外的信号的有无,并且在观察到除PET成分以外的信号时,由NMR谱图确定纤维表面附着成分和/或共聚成分,并算出含有率(P_2)。

[0106] 将上述(a)和(b)相加,作为除PET以外的成分含有率P。

[0107] (3) 总纤度/单纱纤度

[0108] 总纤度(dtex)是将纤维束在1圈1m的绞纱束上卷取50圈,并测量该纱条的重量后,该重量值的200倍值。单纱纤度(dtex)为利用前述方法求出的总纤度除以单纱数而得到的值。

[0109] (4) 拉伸强度/拉伸伸长率

[0110] 拉伸强度和拉伸伸长率根据JIS-L-1013测定。

[0111] (5) 热收缩应力

[0112] 热收缩应力测定中使用热应力测定装置(Kanebo Engineering Co.,Ltd.制造的KE-2S)。将纤维样品打结使其成为周长100mm的轮,安装于隔开50mm间隔的上部钩和下部钩。以初始载荷成为0.05cN/dtex的方式微调钩间距,保持恒定长度状态不变、以150℃/分钟的升温速度自30℃升温至260℃。此处,记录由纤维样品产生的应力,如图3~6那样在横轴上标绘温度、在纵轴上标绘应力,绘制温度-热收缩应力曲线。读取80℃至200℃之间的热收缩应力的最大值,设为热收缩应力。

[0113] (6) 自纤维表层起0.1 μm 的区域的结晶度

[0114] 为了求出自纤维表层起0.1 μm 的区域的结晶度,通过下示方法进行自纤维表层起0.1 μm 的区域的碱蚀刻处理,根据碱蚀刻处理前后的结晶度算出纤维表层0.1 μm 的区域的结晶度。

[0115] (碱蚀刻处理的方法)

[0116] 测定在控制为温度23℃、湿度50%的恒温恒湿室中风干一昼夜以上从而进行了调湿的极细聚酯纤维的重量(设为重量 Y_0)。作为水解促进剂,在含有0.1wt%十六烷基三甲基溴化铵的1.9mol/L的氢氧化钾水溶液中浸渍规定时间,进行碱蚀刻处理。然后,取出试样,用0.1mol/L的盐酸水溶液和纯水充分清洗,再次在恒温恒湿室中风干一昼夜以上而进行调湿,测定碱蚀刻处理后的重量(设为重量 Y_1)。碱蚀刻处理前后的重量保持率由 Y_1/Y_0 表示。关于由碱蚀刻造成的重量保持率,减量速度因纤维的单纱纤度、浴比而不同,通过改变

在碱溶液中的浸渍时间,能够容易地控制。另外,自纤维表层起 $0.1\mu\text{m}$ 的区域的与碱处理相对应的重量保持率可以由纤维的单纱纤度和重量保持率计算。

[0117] 例如,单纱纤度为 0.13dtex 的极细纤维的情况下,纤维表层 $0.1\mu\text{m}$ 的区域的碱蚀刻处理前后的重量保持率为89%。

[0118] (结晶度的测定方法)

[0119] 使用DSC(Perkin Elmer公司制造的Pyris1)进行测定。将极细聚酯纤维试样约5mg封入到铝制试样容器中,以 $20^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 的升温速度在氮气气流中测定DSC曲线。作为标准物质,使用钢。利用下述的式(3)算出结晶度。作为平衡熔化热,使用 140J/g 。

[0120] 结晶度(%) = (熔化热-冷结晶热) / (平衡熔化热) $\times 100$...式(3)

[0121] (自表层起 $0.1\mu\text{m}$ 的区域的结晶度)

[0122] 利用重量保持率 Y_1/Y_0 的碱蚀刻处理前后的结晶度,根据下述式(4)算出自表层起 $0.1\mu\text{m}$ 的区域的结晶度 X_s 。

[0123] $X_s(\%) = (X_t - Y_1/Y_0 \times X_c) \div (1 - Y_1/Y_0)$...式(4)

[0124] {式中, X_s 为自表层起 $0.1\mu\text{m}$ 的区域的结晶度, X_t 为碱蚀刻前的结晶度, X_c 为重量保持率 Y_1/Y_0 的碱蚀刻处理后的结晶度。}

[0125] (7) 自表层起 $0.1\mu\text{m}$ 的区域的 Δn_s

[0126] 通过与(6)同样的方法进行自表层起 $0.1\mu\text{m}$ 的区域的碱蚀刻处理,使用碱蚀刻处理前后的双折射率,根据下述式(5)算出自表层起 $0.1\mu\text{m}$ 的区域的 Δn_s 。

[0127] $\Delta n_s(\%) = (\Delta n_t - Y_1/Y_0 \times \Delta n_c) \div (1 - Y_1/Y_0)$...式(5)

[0128] {式中, Δn_s 为自表层起 $0.1\mu\text{m}$ 的区域的 Δn , Δn_t 为碱蚀刻前的 Δn , Δn_c 为重量保持率 Y_1/Y_0 的碱蚀刻处理后的 Δn 。}

[0129] (双折射率 Δn 的测定方法)

[0130] 通过依据纤维便览-原料编第969页(第5次印刷、1978年丸善株式会社发行)的方法,使用偏光显微镜(奥林巴斯株式会社制造的BX51)和厚壁式Berek补偿器(奥林巴斯株式会社制造的U-CTB),利用纤维表面的偏振光的延迟和纤维直径测定双折射率 Δn 。

[0131] [参考实施例1和2]

[0132] 原料使用聚对苯二甲酸乙二醇酯,进行熔融纺丝,以便卷取 $29\text{dtex}/150\text{F}$ 的未拉伸丝。

[0133] 原料PET的性状如下所述。

[0134] 比浓粘度($\eta_{sp}/c = \text{dl/g}$):记载于以下的表1

[0135] 钛含量:2ppm

[0136] 乙二醇含量:0.8重量%

[0137] 低聚物含量:1.2重量%

[0138] 所使用的喷丝头是圆周状且以每1圈穿孔有50个喷出喷嘴(孔径为 $0.08\text{mm}\phi$)的3层排列(均为50个喷出喷嘴)喷丝头(喷嘴数:150个)。纱条的冷却基本上使用具有 37° 仰角的吹出口的冷却风吹出装置。

[0139] 此外,分别按照以下的表1中记载的条件进行纺丝,以 $2000\text{m}/\text{分钟}$ 、2小时卷取 29dtex 的未拉伸丝。特别是能够不发生纱线断头等地稳定卷取未拉伸丝。利用公知的具有热辊的拉伸机,在第1辊温度 80°C 、第2辊温度 130°C 下对所得到的未拉伸丝进行热拉伸处理

至1.45倍的拉伸倍率,得到极细聚酯纤维。所得到的极细聚酯纤维的除PET以外的成分含有率均不足2重量%。将所得到的纤维的比浓粘度和物性示于以下的表2。另外,将温度-热收缩应力测定曲线示于图3和图4。

[0140] [参考比较例1和2]

[0141] 使用以下的表1中记载的比浓粘度的原料,并且将纺丝时的喷丝头表面温度控制为以下的表1中记载的条件,除此之外,与以下的实施例1和2同样地进行纺丝、拉伸,得到极细聚酯纤维。所得到的极细聚酯纤维的除PET以外的成分含有率均不足2重量%。将所得到的纤维的比浓粘度和物性示于以下的表2。另外,将温度-热收缩应力测定曲线示于图5和图6。

[0142] [表1]

[0143]

| | 纺丝条件 | | | | | | |
|--------|-------|-------------|-------------------|------------------------|-------------------------|-----------|-------------------------|
| | PET原料 | 喷丝头 表面温度 | 喷丝头 表面温 度分布 | 热区 ^{※1} 长度 | 冷却条件 | | |
| | 比浓粘度 | | | | 冷却风 温度 ^{※2} | 冷却风 速度 | 速度偏差 Z ^{※3} |
| | dl/g | °C | °C | mm | °C | m/s | |
| 参考实施例1 | 1.26 | 303 | 4 | 30 | 15 | 1.0 | 0.07 |
| 参考实施例2 | 1.16 | 296 | 3 | 25 | 15 | 1.0 | 0.07 |
| 参考比较例1 | 0.58 | 280 | 3 | 无法计测 | 15 | 1.0 | 0.07 |
| 参考比较例2 | 0.60 | 275 | 3 | 无法计测 | 15 | 1.0 | 0.07 |

[0144] ※1热区:气氛温度控制为150°C以上的区域(距喷丝头表面中心部的垂直方向的距离)

[0145] ※2冷却风温度:自冷却风吹出装置吹出的冷却风的温度(冷却风的温度调节使用热式加热器)

[0146] ※3速度偏差Z:用标准偏差表示自冷风吹出面吹出的冷却速度的偏差而得到的值

[0147] [表2]

| | 纤维物性 | | | | | |
|--------|----------|------|----------|----------|---------------|------------------|
| | 比浓 粘度 | 总纤度 | 单纱 纤度 | 拉伸 强度 | 拉伸 伸长 率 | 热收缩 应力最 大值 |
| | dl/g | dtex | dtex | cN/dtex | % | cN/dtex |
| 参考实施例1 | 0.982 | 20.0 | 0.13 | 5.3 | 27 | 0.31 |
| 参考实施例2 | 0.932 | 20.0 | 0.13 | 4.8 | 31 | 0.38 |
| 参考比较例1 | 0.580 | 20.0 | 0.13 | 3.0 | 13 | 0.18 |
| 参考比较例2 | 0.600 | 20.0 | 0.13 | 3.4 | 17 | 0.12 |

[0149] [实施例1和2、以及比较例1和2]

[0150] 经纱和纬纱使用参考实施例1和2、参考比较例1和2的极细聚酯纤维,制作内径为50mm的平纹筒状无缝织物(经纱密度为185条/英寸、纬纱密度为156条/英寸)。在以下的条

件下对这些织物实施精练、热定型,使用100cm长度且与筒状无缝织物直径相同的Z字支架(Nitinol丝直径0.33mm)和锥形状的3/8Needle针,以针迹间隔为5mm且在布帛的长度方向上以10mm间隔配置支架,制作支架移植体。实施例1和2以及比较例1和2均在支架与移植体之间观察到松弛,在支架与移植体之间存在几处超过2mm的间隙,该间隙尤其常见于缝合工艺困难的支架移植体的两端。对这些支架移植体实施灭菌处理从而进行精加工。

[0151] (精练条件)

[0152] • 在98℃的碳酸钠水溶液(浓度:1g/l)中清洗1小时。

[0153] • 用98℃的超纯水清洗1小时。

[0154] • 在室温下沿2轴方向以恒定长度进行干燥。

[0155] (热定型条件)

[0156] • 在 ϕ 50mm \times 200mm长的不锈钢制芯棒上设置精练、干燥后的布帛,在180℃的恒温槽内放置30分钟。

[0157] (灭菌处理条件)

[0158] • 在185℃的恒温槽内热处理30分钟。

[0159] 关于实施例1和实施例2,支架与移植体的一体性增加,支架与移植体之间的间隙消失。另一方面,关于比较例1和比较例2,与灭菌处理前相比,未见一体性的改善,支架与移植体之间的超过2mm的间隙仍然残留几处。

[0160] 自这些布帛抽出纬纱,进行热收缩应力等的物性评价。将其结果示于以下的表3。将温度-热收缩应力曲线示于图3~6。

[0161] 支架与移植体的一体性得到改善的实施例1和实施例2的纬纱的热收缩应力超过0.05cN/dtex,而比较例1和比较例2的纬纱热收缩应力小于0.05cN/dtex。

[0162] [表3]

[0163]

| 支架与移植体的一体性 ^{※1} | | 灭菌处理后的移植体的经纬物性 | | | | | | | | | | | | | | |
|--------------------------|----|----------------|------|---------|-----|----------|---------|--------------------|---------------|---------------|--------------|-----------------------|-----------------------|----------------------|---|---|
| | | 总纤度 | 单纱纤度 | 拉伸强度 | 拉伸率 | 热收缩应力最大值 | 碱蚀刻处理时间 | 碱蚀刻重量保持率 Y_1/Y_0 | 碱蚀刻前结晶度 X_1 | 碱蚀刻后结晶度 X_2 | 表层部结晶度 X_3 | 碱蚀刻前双折射率 Δn_1 | 碱蚀刻后双折射率 Δn_2 | 表层部双折射率 Δn_3 | | |
| 个 | 个 | dtex | dtex | cN/dtex | % | cN/dtex | hr | | % | % | % | % | % | % | % | % |
| 实施例1 | 11 | 20.3 | 0.14 | 4.3 | 18 | 0.13 | 2.25 | 0.89 | 43.1 | 43.5 | 43.9 | 0.202 | 0.198 | 0.260 | | |
| 实施例2 | 13 | 20.4 | 0.14 | 4.1 | 20 | 0.22 | 2.25 | 0.89 | 42.0 | 42.1 | 45.3 | 0.201 | 0.182 | 0.390 | | |
| 比较例1 | 12 | 20.0 | 0.13 | 3.9 | 8 | 0.04 | 0.83 | 0.89 | 44.8 | 47.1 | 28.8 | 0.204 | 0.213 | 0.144 | | |
| 比较例2 | 14 | 20.0 | 0.13 | 3.6 | 10 | 0.03 | 0.92 | 0.89 | 44.7 | 46.5 | 33.2 | 0.210 | 0.216 | 0.178 | | |

※1 支架与移植体的一体性：数出支架移植体的两端部的2mm以上的松弛（间隙）的数量来评价

[0164] 产业上的可利用性

[0165] 本发明的实质上仅由PET成分组成的极细聚酯纤维不用担心像复合纺丝型极细纤

维那样地源自除PET成分以外的聚合物或源自溶剂的残留物,并且能够实现支架移植体用布帛、人工血管等的薄壁化,此外,能够解决导致血液泄漏的支架与移植体的一体性的相关课题。另外,由于在体内具有优异的长期耐久性,因此可以适宜用作支架移植体用布帛、人工血管等体内埋入型材料。

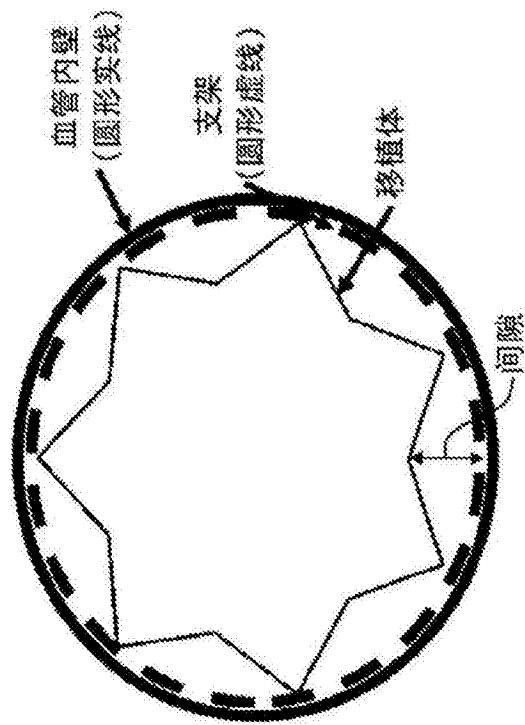
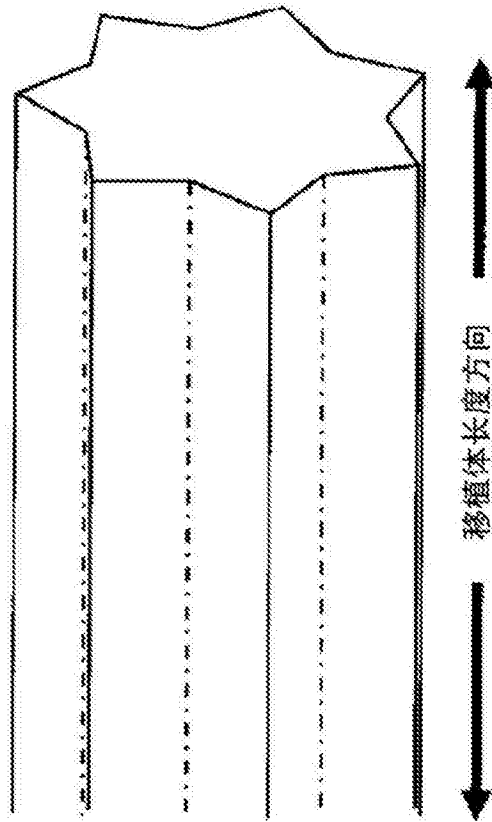


图1

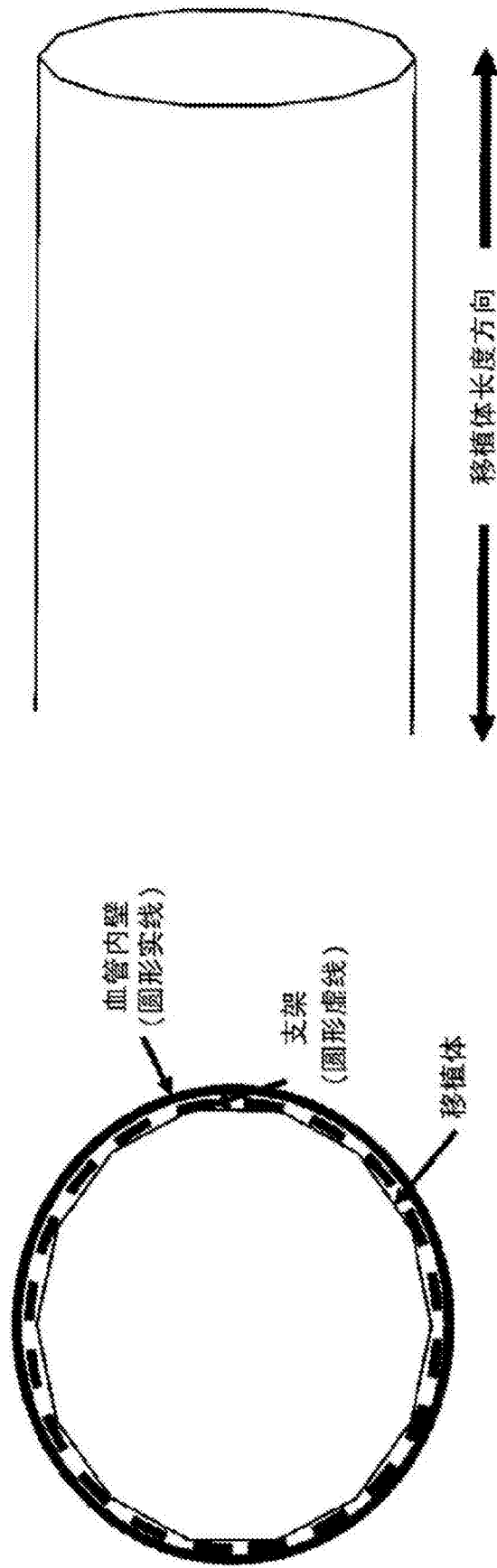


图2

参考实施例 1、实施例 1

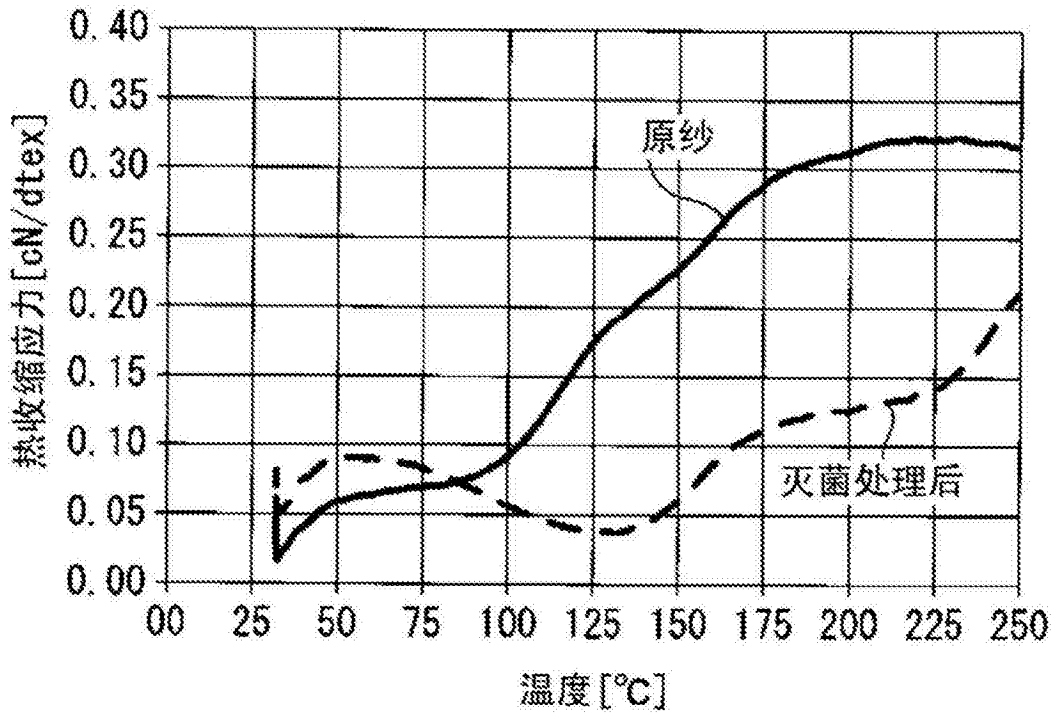


图3

参考实施例 2、实施例 2

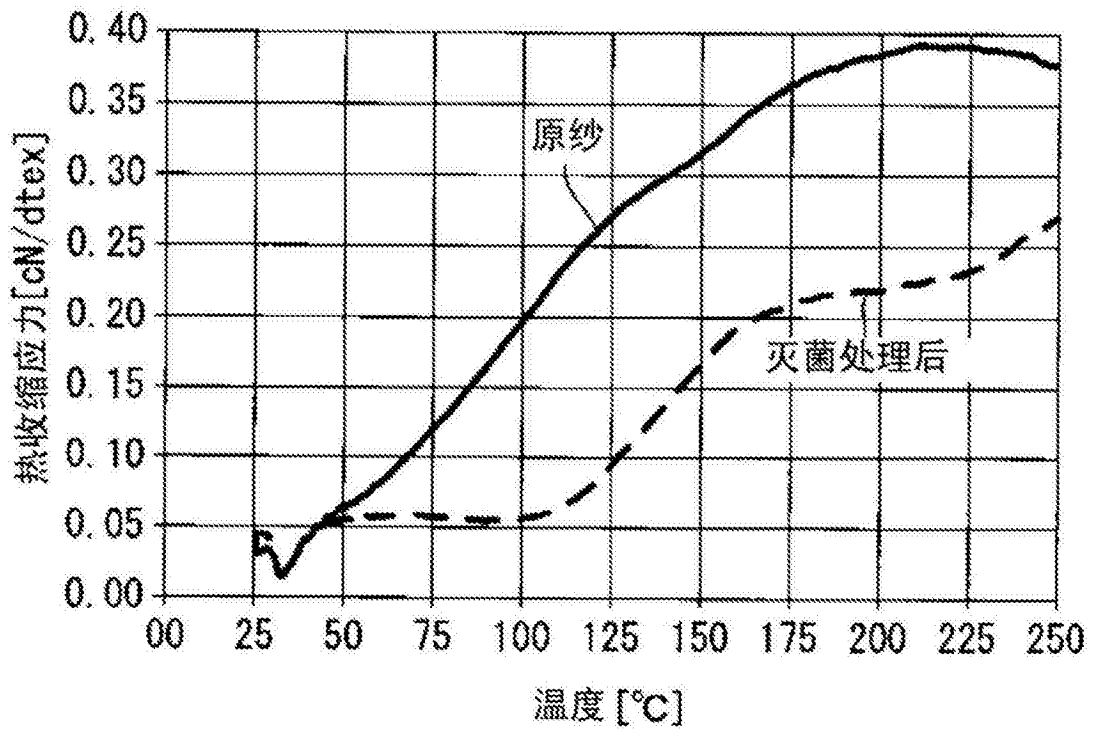


图4

参考比较例 1、比较例 1

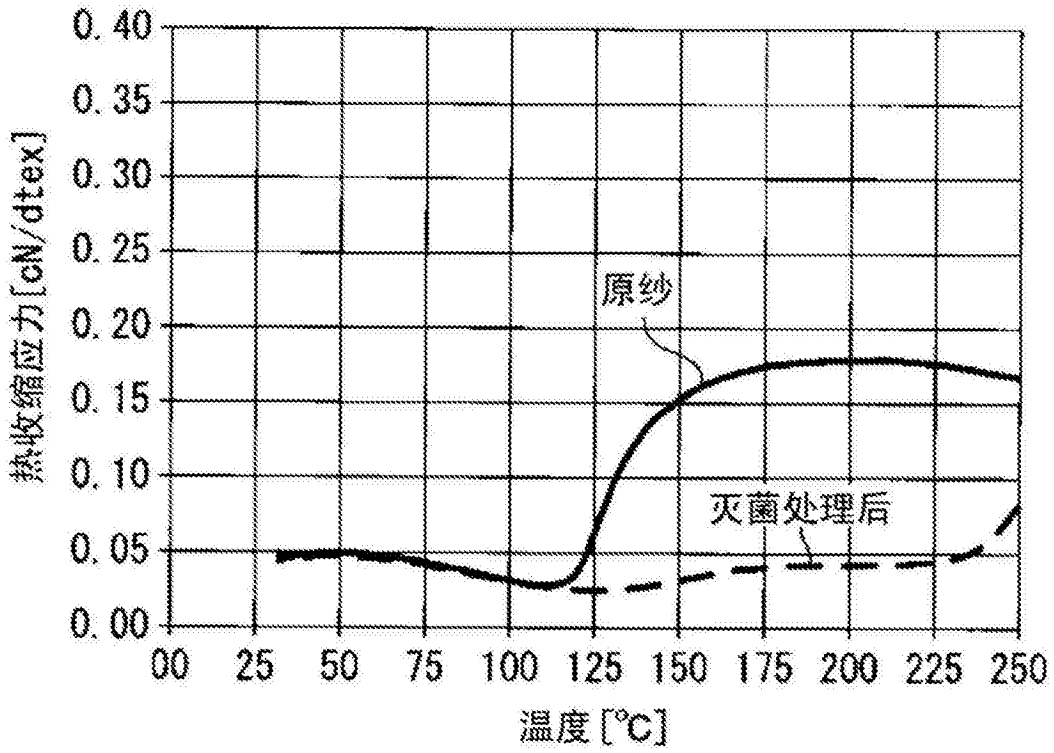


图5

参考比较例 2、比较例 2

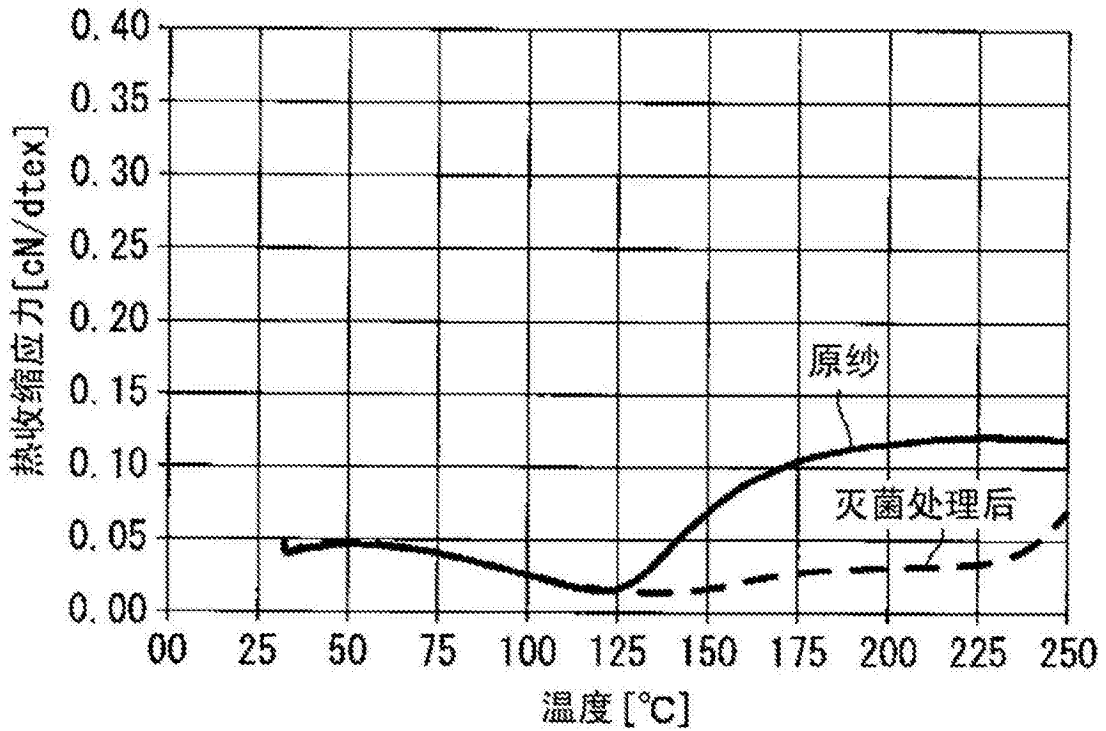


图6