

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5096308号  
(P5096308)

(45) 発行日 平成24年12月12日 (2012.12.12)

(24) 登録日 平成24年9月28日 (2012.9.28)

|                               |              |
|-------------------------------|--------------|
| (51) Int. Cl.                 | F I          |
| <b>DO 1 F 6/42 (2006.01)</b>  | DO 1 F 6/42  |
| <b>DO 4 H 1/728 (2012.01)</b> | DO 4 H 1/728 |
| <b>DO 1 D 5/04 (2006.01)</b>  | DO 1 D 5/04  |

請求項の数 72 (全 23 頁)

|               |                               |           |                                                         |
|---------------|-------------------------------|-----------|---------------------------------------------------------|
| (21) 出願番号     | 特願2008-500952 (P2008-500952)  | (73) 特許権者 | 596060697                                               |
| (86) (22) 出願日 | 平成18年3月9日 (2006.3.9)          |           | マサチューセッツ インスティテュート<br>オブ テクノロジー                         |
| (65) 公表番号     | 特表2008-533317 (P2008-533317A) |           | アメリカ合衆国マサチューセッツ州021<br>39ケンブリッジ, マサチューセッツ・ア<br>ヴェニュー・77 |
| (43) 公表日      | 平成20年8月21日 (2008.8.21)        |           |                                                         |
| (86) 国際出願番号   | PCT/US2006/008534             | (73) 特許権者 | 596012272                                               |
| (87) 国際公開番号   | W02006/099107                 |           | ダウ・コーニング・コーポレイション                                       |
| (87) 国際公開日    | 平成18年9月21日 (2006.9.21)        |           | アメリカ合衆国48686ミシガン州ミド<br>ランド、ウェスト・サルツバーグ・ロード<br>2200      |
| 審査請求日         | 平成20年11月20日 (2008.11.20)      | (74) 代理人  | 100089266                                               |
| (31) 優先権主張番号  | 60/659,907                    |           | 弁理士 大島 陽一                                               |
| (32) 優先日      | 平成17年3月10日 (2005.3.10)        |           |                                                         |
| (33) 優先権主張国   | 米国 (US)                       |           |                                                         |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 超疎水性ファイバー、並びにその作成及び使用方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

共重合体を含むファイバーであって、

150°を越える水接触角、15°未満の水接触角ヒステリシスを示し、前記共重合体は、シリコン構造を含み、該シリコン構造は、ポリジメチルシロキサン (PDMS) であることを特徴とするファイバー。

【請求項2】

請求項1に記載のファイバーであって、

当該ファイバーの直径は、1nm～5ミクロンであることを特徴とするファイバー。

【請求項3】

請求項2に記載のファイバーであって、

前記直径は、1～500nmの間であることを特徴とするファイバー。

【請求項4】

請求項1に記載のファイバーであって、

前記水接触角は、160°を越えることを特徴とするファイバー。

【請求項5】

請求項1に記載のファイバーであって、

エレクトロスパン・ファイバーであることを特徴とするファイバー。

【請求項6】

請求項1に記載のファイバーであって、

10

20

ミクロ相分離を示すことを特徴とするファイバー。

【請求項 7】

請求項 1 に記載のファイバーであって、

前記共重合体の構成要素の少なくとも 1 つは、当該ファイバーの表面に偏析することを特徴とするファイバー。

【請求項 8】

請求項 1 に記載のファイバーであって、

前記シリコン構造は、樹脂状、直鎖状、分岐状、架橋された、架橋可能なシリコン構造、又はそれらの任意の組み合わせであることを特徴とするファイバー。

【請求項 9】

請求項 1 に記載のファイバーであって、

前記共重合体はフッ素化されていることを特徴とするファイバー。

【請求項 10】

請求項 1 に記載のファイバーであって、

前記共重合体は、ポリイソブチレン、ポリオレフィン、ポリスチレン、ポリアクリル酸、ポリウレタン、ポリエステル、ポリアミド、ポリエーテルイミド、それらの誘導体、又はそれらの組み合わせを含むことを特徴とするファイバー。

【請求項 11】

請求項 1 に記載のファイバーであって、

前記共重合体は、ブロック、グラフト、星形、又はランダム共重合体を含むことを特徴とするファイバー。

【請求項 12】

請求項 11 に記載のファイバーであって、

前記ブロック共重合体は、ポリ（スチレンー c o ー ジメチルシロキサン）（P S - P D M S）であることを特徴とするファイバー。

【請求項 13】

請求項 11 に記載のファイバーであって、

前記ファイバーは、ポリスチレン（P S）マトリックス内に不均一に分散しているポリジメチルシロキサン（P D M S）ブロックを含むことを特徴とするファイバー。

【請求項 14】

請求項 13 に記載のファイバーであって、

前記ポリジメチルシロキサン（P D M S）ブロックは、前記ファイバーの表面に偏析することを特徴とするファイバー。

【請求項 15】

請求項 11 に記載のファイバーであって、

前記ブロック共重合体は、ポリ（ジメチルシロキサンー c o ー エーテルイミド）を含むことを特徴とするファイバー。

【請求項 16】

請求項 1 に記載のファイバーであって、

所定の表面粗さ特性を示すことを特徴とするファイバー。

【請求項 17】

請求項 1 に記載のファイバーを含むことを特徴とする構成物又は製造品。

【請求項 18】

共重合体を含むファイバーの超疎水性マットであって、

150°を越える水接触角、及び15°未満の水接触角ヒステリシスを示し、前記共重合体は、シリコン構造を含み、該シリコン構造は、ポリジメチルシロキサン（P D M S）であることを特徴とするマット。

【請求項 19】

請求項 18 に記載のマットであって、

160°を越える水接触角を示すことを特徴とするマット。

## 【請求項 20】

請求項 18 に記載のマットであって、  
前記接触角、前記接触角ヒステリシス、又はそれらの組み合わせに関して、等方性を示すことを特徴とするマット。

## 【請求項 21】

請求項 18 に記載のマットであって、  
前記接触角、前記接触角ヒステリシス、又はそれらの組み合わせに関して、異方性を示すことを特徴とするマット。

## 【請求項 22】

請求項 18 に記載のマットであって、  
前記ファイバーの直径は、1 nm～5 ミクロンであることを特徴とするマット。

10

## 【請求項 23】

請求項 22 に記載のマットであって、  
前記直径は、1～500 nmの間であることを特徴とするマット。

## 【請求項 24】

請求項 18 に記載のマットであって、  
前記ファイバーは、エレクトロスパン・ファイバーであることを特徴とするマット。

## 【請求項 25】

請求項 18 に記載のマットであって、  
前記ファイバーは、ミクロ相分離を示すことを特徴とするマット。

20

## 【請求項 26】

請求項 18 に記載のマットであって、  
前記共重合体の構成要素の少なくとも 1 つは、前記ファイバーの表面に偏析することを特徴とするマット。

## 【請求項 27】

請求項 18 に記載のマットであって、  
前記シリコン構造は、樹脂状、直鎖状、分岐状、架橋された、架橋可能なシリコン構造、又はそれらの任意の組み合わせであることを特徴とするマット。

## 【請求項 28】

請求項 18 に記載のマットであって、  
前記共重合体はフッ素化されていることを特徴とするマット。

30

## 【請求項 29】

請求項 18 に記載のマットであって、  
前記共重合体は、ポリイソブチレン、ポリオレフィン、ポリスチレン、ポリアクリル酸、ポリウレタン、ポリエステル、ポリアミド、ポリエーテルイミド、それらの任意の誘導体、又はそれらの組み合わせを含むことを特徴とするマット。

## 【請求項 30】

請求項 18 に記載のマットであって、  
前記共重合体は、ブロック、グラフト、星形、又はランダム共重合体を含むことを特徴とするマット。

40

## 【請求項 31】

請求項 30 に記載のマットであって、  
前記ブロック共重合体は、ポリ（スチレンー c o ー ジメチルシロキサン）（P S ー P D M S）を含むことを特徴とするマット。

## 【請求項 32】

請求項 30 に記載のマットであって、  
前記ファイバーは、ポリスチレン（P S）マトリックス内に不均一に分散しているポリジメチルシロキサン（P D M S）ブロックを含むことを特徴とするマット。

## 【請求項 33】

請求項 32 に記載のマットであって、

50

前記ポリジメチルシロキサン（P D M S）ブロックは、前記ファイバーの表面に偏析することを特徴とするマット。

【請求項 3 4】

請求項 3 0 に記載のマットであって、

前記ブロック共重合体は、ポリ（ジメチルシロキサンー c o ーエーテルイミド）を含むことを特徴とするマット。

【請求項 3 5】

請求項 1 8 に記載のマットであって、

前記マットは、所定の表面粗さ特性を示すことを特徴とするマット。

【請求項 3 6】

請求項 1 8 に記載のマットであって、

0. 1 ～ 1 0 0 ミクロンの大きさの微細孔を有することを特徴とするマット。

【請求項 3 7】

請求項 1 8 に記載のマットを含む製品。

【請求項 3 8】

請求項 3 7 に記載の製品であって、

防水性、耐水性、又は排水性物質であることを特徴とする製品。

【請求項 3 9】

請求項 3 7 に記載の製品であって、

自浄物質であることを特徴とする製品。

【請求項 4 0】

請求項 3 7 に記載の製品であって、

コーティング物質であることを特徴とする製品。

【請求項 4 1】

請求項 4 0 に記載の製品であって、

前記コーティングは、抗力を低減することを特徴とする製品。

【請求項 4 2】

請求項 3 7 から 4 1 のいずれかの請求項に記載の製品であって、

布であることを特徴とする製品。

【請求項 4 3】

請求項 4 2 に記載の製品であって、

前記布は、通気性であることを特徴とする製品。

【請求項 4 4】

請求項 4 2 に記載の製品であって、

前記布は、ろ過機能を有することを特徴とする製品。

【請求項 4 5】

請求項 4 2 に記載の製品であって、

前記布は、吸収機能を有することを特徴とする製品。

【請求項 4 6】

請求項 4 2 に記載の製品であって、

前記布は、不織布であることを特徴とする製品。

【請求項 4 7】

請求項 4 2 に記載の製品であって、

前記布は、防水性又は耐水性であることを特徴とする製品。

【請求項 4 8】

請求項 3 7 に記載の製品であって、

前記製品は、薬剤送達システムであることを特徴とする製品。

【請求項 4 9】

請求項 3 7 に記載の製品であって、

包帯又はパッチであることを特徴とする製品。

10

20

30

40

50

## 【請求項 50】

請求項 49 に記載の製品であって、  
前記包帯又はパッチは、薬剤を含むこと特徴とする製品。

## 【請求項 51】

超疎水性ファイバー又はファイバー群を作成するための方法であって、  
共重合体を含む溶液をエレクトロスピニングするステップを含み、該共重合体がシリコン構造を含み、該シリコン構造が、ポリジメチルシロキサン（PDMS）であることにより、前記エレクトロスピニングで 150° を越える水接触角及び 15° 未満の水接触角ヒステリシスを示す超疎水性ファイバー又はファイバー群が形成されることを特徴とする方法。

10

## 【請求項 52】

請求項 51 に記載の方法であって、  
前記ファイバーの直径は、1 nm～5 ミクロンの間であることを特徴とする方法。

## 【請求項 53】

請求項 51 に記載の方法であって、  
前記直径は、1 nm～500 nm の間であることを特徴とする方法。

## 【請求項 54】

請求項 51 に記載の方法であって、  
前記水接触角は、160° を越えることを特徴とする方法。

## 【請求項 55】

請求項 51 に記載の方法であって、  
前記ファイバーは、マイクロ相分離を示すことを特徴とする方法。

20

## 【請求項 56】

請求項 51 に記載の方法であって、  
前記共重合体の構成要素の少なくとも 1 つは、前記ファイバーの表面に偏析することを特徴とする方法。

## 【請求項 57】

請求項 51 に記載の方法であって、  
前記シリコン構造は、樹脂状、直鎖状、分岐状、架橋された、架橋可能なシリコン構造、又はそれらの任意の組み合わせであること特徴とする方法。

30

## 【請求項 58】

請求項 51 に記載の方法であって、  
前記共重合体はフッ素化されていることを特徴とする方法。

## 【請求項 59】

請求項 51 に記載の方法であって、  
前記共重合体は、ポリイソブチレン、ポリオレフィン、ポリスチレン、ポリアクリル酸、ポリウレタン、ポリエステル、ポリアミド、それらの任意の誘導体、又はそれらの任意の組み合わせを含むことを特徴とする方法。

## 【請求項 60】

請求項 51 に記載の方法であって、  
前記共重合体は、ブロック、グラフト、星形、又はランダム共重合体を含むことを特徴とする方法。

40

## 【請求項 61】

請求項 60 に記載の方法であって、  
前記ブロック共重合体は、ポリ（スチレンー c o ー ジメチルシロキサン）（PS-PDMS）を含むことを特徴とする方法。

## 【請求項 62】

請求項 61 に記載の方法であって、  
前記溶液内の前記ポリ（スチレンー c o ー ジメチルシロキサン）（PS-PDMS）の濃度は、21%であることを特徴とする方法。

50

## 【請求項 6 3】

請求項 5 1 に記載の方法であって、

前記ファイバーは、ポリスチレン（P S）マトリックス内に不均一に分散したポリジメチルシロキサン（P D M S）ブロックを含むことを特徴とする方法。

## 【請求項 6 4】

請求項 6 3 に記載の方法であって、

前記ポリジメチルシロキサン（P D M S）ブロックは、前記ファイバーの表面に偏析することを特徴とする方法。

## 【請求項 6 5】

請求項 5 1 に記載の方法であって、

前記ファイバーは、所定の表面粗さ特性を示すことを特徴とする方法。

10

## 【請求項 6 6】

請求項 5 1 に記載の方法であって、

前記溶液は、テトラヒドロフラン、ジエチルホルムアミド、クロロホルム、又はそれらの組み合わせをさらに含むことを特徴とする方法。

## 【請求項 6 7】

請求項 5 1 に記載の方法であって、

前記溶液は、テトラヒドロフラン及びジエチルホルムアミドをそれぞれ 3 : 1 の比でさらに含むことを特徴とする方法。

## 【請求項 6 8】

請求項 5 1 に記載の方法であって、

前記溶液は、クロロホルム及びジエチルホルムアミドをそれぞれ 4 : 1 の比でさらに含むことを特徴とする方法。

20

## 【請求項 6 9】

請求項 5 1 に記載の方法であって、

前記ファイバーを含む超疎水性マットを作成するステップをさらに含むことを特徴とする方法。

## 【請求項 7 0】

請求項 6 9 に記載の方法であって、

前記マットは、所定の表面粗さ特性を示すことを特徴とする方法。

30

## 【請求項 7 1】

請求項 6 9 に記載の方法であって、

大きさが 0 . 1 ~ 1 0 0 ミクロンの間である微細孔を有することを特徴とするマット。

## 【請求項 7 2】

請求項 6 9 に記載の方法であって、

前記マットは、前記接触角、前記接触角ヒステリシス、又はそれらの組み合わせに関して、異方性を示すことを特徴とする方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0 0 0 1】

40

本発明は、1 5 0 ° を越える水接触角及び 1 5 ° を下回る水接触角ヒステリシスを示すファイバー、並びにその作成及び利用方法に関連する。本発明は、さらに、超疎水性ファイバーマット、その作成方法、及びその利用方法に関連する。

## 【背景技術】

## 【0 0 0 2】

エレクトロスピンニング法は、ミクロン、サブミクロン、及びナノ（< 1 0 0 n m）オーダーの直径を有する重合体ファイバーを作成するための汎用的な方法である。多くの重合体材料が均一な長ファイバーになるようにエレクトロスピンニングされており、そのファイバーの様々な利用法が幅広く認知されている。エレクトロスピンニング法では、静電気力を用いて重合体ジェットを伸長させ、超細ファイバーを形成する。エレクトロスピンニングで

50

発生する電気流体力学的不安定性、帯電ジェットの電荷密度（及び間接的に関連する溶液電気伝導度）、表面張力、及び溶液の粘弾性が、ファイバー作成、並びにファイバーの大きさ及び均一性の制御に重要な働きをすることが示されている。このようなファイバーの内部構造の形成は、一般的に、ファイバー（粘土、ナノチューブ、及び金属又は酸化物粒子などの非混和性添加剤を含めて）を乾燥及び固化させる際のホモ重合体の結晶化及び重合体ブレンドのマクロ相分離を用いることでしか行うことができなかった。

#### 【0003】

ブロック共重合体を使用すると、ミクロ相分離を用いてエレクトロスパン（エレクトロスピンニングされる）ファイバーに内部構造の形成を誘導できる別の方法が得られる。共重合体は、バルクの状態では、分子量、構成要素の体積分率、及び異なる重合体ブロックの非混和性の程度に応じて、球状、シリンダー状、らせん状、層板状などのミクロ相分離構造を形成することが知られている。薄膜の状態では、表面力及び閉じ込め効果（confinement effect）が相分離挙動を変化させるほど強いことが示された。しかしながら、密閉されたシリンダー状の形状及びサブミクロンオーダーの大きさを有するファイバーのような形状におけるミクロ相分離に関して、このような情報は、現在のところ、得られていない。したがって、ブロック共重合体のエレクトロスピンニングは、表面化学、薬剤送達、及び多機能ファイバーを含む様々な用途において有望であるだけでなく、本質的な科学的関心をもたれている。

#### 【0004】

固体表面の濡れ挙動は、様々な商用利用に対して重要であり、表面エネルギー又は化学、及び表面粗さに依存する。現在、 $150^\circ$ を越える水接触角を示す表面は、「超疎水性」であると見なされており、その防水性及び自浄性（self-cleaning）の利用に関して絶大な関心の対象となっている。超疎水性などの望ましい表面特性、並びに機械的強度及び完全性などの他の特性をもたらすファイバー形成プロセス及び製品を開発する必要がある。

#### 【発明の開示】

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0005】

ある実施形態では、本発明は、共重合体を含むファイバーであって、 $150^\circ$ を越える水接触角、 $15^\circ$ 未満の水接触角ヒステリシスを示すこと特徴とするファイバーを提供する。

#### 【0006】

ある実施形態では、本発明は、共重合体を含むファイバーの超疎水性マットであって、前記ファイバーが $150^\circ$ を越える水接触角、及び $15^\circ$ 未満の水接触角ヒステリシスを示すことを特徴とするマットを提供する。

#### 【0007】

ある実施形態では、本発明は、超疎水性ファイバー又はファイバー群を作成するための方法であって、シリコン構造体を含み、 $1\text{ mJ/m}^2$ 未満の表面エネルギー有する構成要素を含む共重合体を含む溶液をエレクトロスピンニングするステップを含み、前記溶液が所定の伝導性、表面張力、及び粘弾性の流体特性を有することにより、前記エレクトロスピンニングで $150^\circ$ を越える水接触角、及び $15^\circ$ 未満の水接触角ヒステリシスを示す超疎水性ファイバー又はファイバー群が形成されることを特徴とする方法を提供する。

#### 【0008】

ある実施形態では、本発明に係る方法は、前記ファイバーを含む超疎水性マットを作成するステップをさらに含む。

#### 【0009】

ある実施形態では、本発明は、本発明に係るファイバーを含む構成物を提供する。

#### 【0010】

ある実施形態では、本発明は、本発明に係るファイバー又はマットを含む製品を提供する。

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0011】

ある実施形態では、本発明は、共重合体を含むファイバーであって、 $150^{\circ}$ を越える水接触角、及び $15^{\circ}$ 未満の水接触角ヒステリシスを示すこと特徴とするファイバーを提供する。

## 【0012】

ある実施形態では、本発明は、共重合体を含むファイバーの超疎水性マットであって、前記ファイバーが $150^{\circ}$ を越える水接触角、及び $15^{\circ}$ 未満の水接触角ヒステリシスを示すことを特徴とするマットを提供する。

## 【0013】

本発明のある実施形態では、水接触角は $160^{\circ}$ を越え得る。他の実施形態では、水接触角は、約 $163^{\circ}$ であり得る。他の実施形態では、水接触角は、 $160^{\circ}\sim 165^{\circ}$ の間であり得る。他の実施形態では、水接触角は、 $150^{\circ}\sim 160^{\circ}$ の間であり得る。他の実施形態では、水接触角は、 $160^{\circ}\sim 165^{\circ}$ の間であり得る。他の実施形態では、水接触角は、 $160^{\circ}\sim 170^{\circ}$ の間であり得る。他の実施形態では、水接触角は、 $160^{\circ}\sim 175^{\circ}$ の間であり得る。

## 【0014】

本発明のある実施形態では、水接触角ヒステリシスは $10^{\circ}\sim 15^{\circ}$ の間であり得る。他の実施形態では、水接触角ヒステリシスは $10^{\circ}\sim 14^{\circ}$ の間であり得る。他の実施形態では、水接触角ヒステリシスは $8^{\circ}\sim 13^{\circ}$ の間であり得る。他の実施形態では、水接触角ヒステリシスは $6^{\circ}\sim 12^{\circ}$ の間であり得る。他の実施形態では、水接触角ヒステリシスは $5^{\circ}\sim 10^{\circ}$ の間であり得る。他の実施形態では、水接触角ヒステリシスは $0^{\circ}\sim 5^{\circ}$ の間であり得る。

## 【0015】

本発明のある実施形態では、ファイバーは、所定の表面粗さ特性を示し得る。

## 【0016】

本発明のある実施形態では、マットは、エレクトロスパン・マットであり得る。他の実施形態では、マットは、湿潤特性を示し得る。他の実施形態では、マットは、ファイバーのみで構成され得る。他の実施形態では、マット内のファイバーは、均一であり得る。他の実施形態では、マットは、平面内で不規則な方向に向いているファイバーのみで構成され得る。他の実施形態では、マットは、 $160^{\circ}$ を越える水接触角を示し得る。他の実施形態では、マットは、約 $163^{\circ}$ の水接触角を示し得る。本発明のある実施形態では、マットは、 $160^{\circ}\sim 165^{\circ}$ の間の水接触角を示し得る。他の実施形態では、マットは、 $150^{\circ}\sim 160^{\circ}$ の間の水接触角を示し得る。他の実施形態では、マットは、 $160^{\circ}\sim 165^{\circ}$ の間の水接触角を示し得る。他の実施形態では、マットは、 $160^{\circ}\sim 170^{\circ}$ の間の水接触角を示し得る。他の実施形態では、マットは、 $160^{\circ}\sim 175^{\circ}$ の間の水接触角を示し得る。

## 【0017】

本発明のある実施形態では、マットは、 $10^{\circ}\sim 15^{\circ}$ の間の水接触角ヒステリシスを示し得る。他の実施形態では、マットは、 $10^{\circ}\sim 14^{\circ}$ の間の水接触角ヒステリシスを示し得る。他の実施形態では、マットは、 $8^{\circ}\sim 13^{\circ}$ の間の水接触角ヒステリシスを示し得る。他の実施形態では、マットは、 $6^{\circ}\sim 12^{\circ}$ の間の水接触角ヒステリシスを示し得る。他の実施形態では、マットは、 $5^{\circ}\sim 10^{\circ}$ の間の水接触角ヒステリシスを示し得る。他の実施形態では、マットは、 $0^{\circ}\sim 5^{\circ}$ の間の水接触角ヒステリシスを示し得る。

## 【0018】

本発明のある実施形態では、マットは、接触角、接触角ヒステリシス、又はそれらの組み合わせに関して等方性を示し得る。

## 【0019】

本発明のある実施形態では、マットは、接触角、接触角ヒステリシス、又はそれらの組み合わせに関して異方性を示し得る。

## 【0020】

本発明のある実施形態では、マットは、接触角、接触角ヒステリシス、又はそれらの組み合わせに関して等方性を示す領域、接触角、接触角ヒステリシス、又はそれらの組み合わせに関して異方性を示す領域、又はそれらの組み合わせを含み得る。

## 【0021】

本発明のある実施形態では、マットは、所定の表面粗さ特性を示し得る。

## 【0022】

本発明のある実施形態では、マットは、0.01～100ミクロンの間の大きさの微細孔を有し得る。他の実施形態では、マットは、0.1～100ミクロンの間の大きさの微細孔を有し得る。他の実施形態では、マットは、0.1～50ミクロンの間の大きさの微細孔を有し得る。他の実施形態では、マットは、0.1～10ミクロンの間の大きさの微細孔を有し得る。他の実施形態では、マットは、0.1～5ミクロンの間の大きさの微細孔を有し得る。他の実施形態では、マットは、0.1～2ミクロンの間の大きさの微細孔を有し得る。他の実施形態では、微細孔の大きさは不均一であり得る。他の実施形態では、微細孔の大きさは均一であり得る。

10

## 【0023】

本発明のある実施形態では、ファイバー又はマットの一部若しくは大部分のファイバーの直径は、1nm～5ミクロンの間である。又は、他の実施形態では、前記直径は、1～500nmの間である。又は、他の実施形態では、前記直径は、1～100nmの間である。又は、他の実施形態では、前記直径は、100～300nmの間である。又は、他の実施形態では、前記直径は、100～500nmの間である。又は、他の実施形態では、前記直径は、50～400nmの間である。又は、他の実施形態では、前記直径は、200～500nmの間である。又は、他の実施形態では、前記直径は、300～600nmの間である。又は、他の実施形態では、前記直径は、400～700nmの間である。又は、他の実施形態では、前記直径は、500～800nmの間である。又は、他の実施形態では、前記直径は、500～1000nmの間である。又は、他の実施形態では、前記直径は、1000～1500nmの間である。又は、他の実施形態では、前記直径は、1500～3000nmの間である。又は、他の実施形態では、前記直径は、2000～5000nmの間である。又は、他の実施形態では、前記直径は、3000～4000nmの間である。

20

30

## 【0024】

本発明のある実施形態では、ファイバーは、エレクトロスパン・ファイバーであり得る。

## 【0025】

本発明のある実施形態では、ファイバーは、マイクロ相分離を示し得る。

## 【0026】

本発明のある実施形態では、ファイバーは、とりわけ、表面エネルギーが $5\text{ mJ/m}^2$ 未満の構成要素を含み得る。本発明のある実施形態では、ファイバーは、とりわけ、表面エネルギーが $1\text{ mJ/m}^2$ 未満の構成要素を含み得る。他の実施形態では、構成要素の表面エネルギーは、0.1～ $1\text{ mJ/m}^2$ の間である。他の実施形態では、構成要素の表面エネルギーは、0.1～ $0.5\text{ mJ/m}^2$ の間である。他の実施形態では、構成要素の表面エネルギーは、0.5～ $0.9\text{ mJ/m}^2$ の間である。

40

## 【0027】

ある実施形態では、構成要素は、ファイバーの表面に偏析し得る。他の実施形態では、前記構成要素は、共重合体の一部であり得る。他の実施形態では、構成要素は、とりわけ、シリコン構造体を含み得る。他の実施形態では、シリコン構造体は、とりわけ、樹脂状、直鎖状、分岐状、架橋された、架橋可能なシリコン構造体、又はそれらの任意の組み合わせであり得る。他の実施形態では、シリコン構造体は、とりわけ、ポリジメチルシロキサン (poly-dimethylsiloxane: PDMS) を含み得る。他の実施形態では、シリコン構

50

造体は、とりわけ、フッ素を含み得る。

【0028】

本発明のある実施形態では、共重合体は、とりわけ、ポリイソブチレン、ポリオレフィン、ポリスチレン、ポリアクリル酸、ポリウレタン、ポリエステル、ポリアミド、ポリエーテルイミド、それらの誘導体、又はそれらの組み合わせを含んでいる場合がある。他の実施形態では、本発明に係る共重合体は、置換されている又はされていない場合がある。他の実施形態では、本発明に係る共重合体は、飽和又は不飽和である場合がある。他の実施形態では、本発明に係る共重合体は、直鎖状又は分岐状である場合がある。他の実施形態では、本発明に係る共重合体は、アルキル化されている場合がある。他の実施形態では、アルキル化は、メチル化である場合がある。他の実施形態では、本発明に係る共重合体は、ハロゲン化されている場合がある。他の実施形態では、本発明に係る共重合体は、塩素化されている場合がある。他の実施形態では、ポリオレフィンは、とりわけ、ポリイソブチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、又はそれらの任意の組み合わせを含んでいる場合がある。他の実施形態では、本発明に係る共重合体は、フッ素化されている場合がある。他の実施形態では、共重合体は、とりわけ、ポリ（アルファメチル）スチレンを含んでいる場合がある。

10

【0029】

他の実施形態では、共重合体としては、とりわけ、ブロック、グラフト、星形、又はランダム共重合体が挙げられる。共重合体としては、他の実施形態では、とりわけ、ポリ（スチレンーｃｏージメチルシロキサン）（poly(styrene-co-dimethylsiloxane：PS-PDMS）、又は他の実施形態では、ポリ（ジメチルシロキサンーｃｏーエーテルイミド）が挙げられる。

20

【0030】

本発明のある実施形態では、PS-PDMSの分子量は、約100Kを越え得る。他の実施形態では、PS-PDMSの分子量は、約100～5000Kの間の範囲であり得る。他の実施形態では、PS-PDMSの分子量は、約100～1000Kの間の範囲であり得る。他の実施形態では、PS-PDMSの分子量は、約100～500Kの間の範囲であり得る。他の実施形態では、PS-PDMSの分子量は、約200～300Kの間の範囲であり得る。他の実施形態では、PS-PDMSの分子量は、約250Kを越え得る。他の実施形態では、PS-PDMSの分子量は、約150Kを越え得る。「約」という用語は、ある実施形態では、示されている値又は値の範囲の+/-1%のずれを意味する。又は他の実施形態では、+/-2%のずれを意味する。又は他の実施形態では、+/-5%のずれを意味する。又は他の実施形態では、+/-7%のずれを意味する。又は他の実施形態では、+/-10%のずれを意味する。又は他の実施形態では、+/-15%のずれを意味する。又は他の実施形態では、+/-18%のずれを意味する。又は他の実施形態では、+/-20%のずれを意味する。

30

【0031】

本発明のある実施形態では、ファイバーは、とりわけ、ポリスチレン（polystyrene：PS）マトリックス内に不均一に分散したポリジメチルシロキサン（PDMS）ブロックを含み得る。本発明のある実施形態では、ファイバーは、とりわけ、シロキサンマトリックス内に不均一に分散したポリスチレンポリジメチルシロキサン共重合体ブロックを含み得る。

40

【0032】

本発明のある実施形態では、共重合体は、とりわけ、ポリスチレン（PS）を含み得る。他の実施形態では、共重合体内のPSの体積分率は、0.05～0.9の間であり得る。他の実施形態では、共重合体内のPSの体積分率は、0.1～0.6の間であり得る。他の実施形態では、共重合体内のPSの体積分率は、0.3～0.5の間であり得る。他の実施形態では、共重合体内のPSの体積分率は、0.4～0.9の間であり得る。他の実施形態では、共重合体内のPSの体積分率は、0.45であり得る。他の実施形態では、混合物内のPSの体積分率は、0.1～0.9の間であり得る。他の実施形態では、混

50

合物内のP Sの体積分率は、0.3～0.6の間であり得る。他の実施形態では、混合物内のP Sの体積分率は、0.57であり得る。の実施形態では、混合物内のP Sの体積分率は、0.813であり得る。他の実施形態では、混合物内のP Sの体積分率は、0.05～0.9の間であり得、P Sは、バルク状態でのミクロ相分離際にはシリンダーの形状を示し得る。

#### 【0033】

本発明のある実施形態では、ポリジメチルシロキサン（PDMS）ブロックは、ファイバーの表面に偏析し得る。

#### 【0034】

本発明のある実施形態では、ポリジメチルシロキサン（PDMS）ブロックは、ファイバーの軸に沿って整列する。

#### 【0035】

ある実施形態では、本発明は、ホモ重合体ポリスチレン（PS）とブレンドしたポリ（スチレン-*c o*-ジメチルシロキサン）（PS-PDMS）ブロック共重合体から成る、サブミクロンの大きさの直径を有するファイバーを含む超疎水性不織マットを提供する。ある実施形態では、本発明に係るPS/PDMS系は、従来のスチレン-ジエンブロック共重合体と比較して、より大きなフローリ相互作用（Flory interaction）パラメータを有する。ある実施形態では、本発明に係るPS/PDMS系のPDMSブロックは、顕著な表面活性を示す。本発明のある実施形態では、PS/PDMS系のフローリ相互作用、及びPDMSブロックの顕著な表面活性は、ポスト処理（post treatment）がなくても、エレクトロスパン・ファイバーのミクロ相分離を促進する。ある実施形態では、本発明に係るエレクトロスパン・マットの超疎水性は、表面粗さ及び表面におけるPDMSブロックの過剰な量に起因する静的及び動的接触角によって測定され得る。ある実施形態では、本発明に係るエレクトロスパン・マットの超疎水性は、マットにミクロ・スフィアが存在しなくても得られる。ある実施形態では、本発明に係るエレクトロスパン・マットの超疎水性は、接触角ヒステリシスに関して等方性を示す。他の実施形態では、接触角ヒステリシスの等方性は、ファイバーの不規則な面内配置に起因し得る。この配置は、液滴に対するピン留め効果を低減し得る。ある実施形態では、空気/重合体の接触面における高表面張力、及び/又はファイバー形状へのミクロ相分離構造の閉じ込め（confinement）、及び/又は本発明に係る伸長の流れの整列効果（aligning effect）は、ブロック共重合体の形態に何らかの効果をもたらし得る。

#### 【0036】

ある実施形態では、本発明は、ファイバーを作成するための方法を提供する。但し、前記ファイバーは、共重合体を含み、150°を越える水接触角及び15°未満の水接触角ヒステリシスを示す。前記方法は、とりわけ前記共重合体を含む水溶液をエレクトロスピンニングするステップを含み得ることを特徴とする。

#### 【0037】

ある実施形態では、本発明は、超疎水性ファイバーマットを作成するための方法を提供する。但し、前記ファイバーは共重合体を含み、前記マットは150°を越える水接触角及び15°未満の水接触角ヒステリシスを示す。前記方法は、とりわけ前記共重合体を含む水溶液をエレクトロスピンニングするステップを含み得ることを特徴とする。

#### 【0038】

本発明のある実施形態では、溶液中のポリ（スチレン-*c o*-ジメチルシロキサン）（PS-PDMS）の濃度は、約21%である。他の実施形態では、溶液中のポリ（スチレン-*c o*-ジメチルシロキサン）（PS-PDMS）の濃度は、5～10%の間である。他の実施形態では、溶液中のポリ（スチレン-*c o*-ジメチルシロキサン）（PS-PDMS）の濃度は、10～20%の間である。他の実施形態では、溶液中のポリ（スチレン-*c o*-ジメチルシロキサン）（PS-PDMS）の濃度は、20～15%の間である。他の実施形態では、溶液中のポリ（スチレン-*c o*-ジメチルシロキサン）（PS-PDMS）の濃度は、15～25%の間である。他の実施形態では、溶液中のポリ（スチレン

ー c o ー ジメチルシロキサン) (P S - P D M S) の濃度は、20 ~ 30 %の間である。他の実施形態では、溶液中のポリ (スチレンー c o ー ジメチルシロキサン) (P S - P D M S) の濃度は、20 ~ 40 %の間である。

#### 【0039】

幾つかの実施形態では、ポリスチレンーポリジメチルシロキサン共重合体は、MQシロキサン樹脂 (Dow Coming 407) などのシロキサン樹脂と様々な比 (例えば、共重合体 : 樹脂 = 18 : 5、15 : 10、12 : 12、又は他の実施形態では、共重合体 : 樹脂 = 10 ~ 25 : 5 ~ 15) で混合される。全固形分は、幾つかの実施形態では、25 %、又は他の実施形態では、23 %、又は他の実施形態では、24 %、又は他の実施形態では、約18 ~ 30 %である。ある実施形態では、混合物は、T H F - D M F (3 : 1) 溶媒に溶解される。

10

#### 【0040】

本発明のある実施形態では、溶液は、溶媒を含む。他の実施形態では、前記溶媒は、有機溶媒である。他の実施形態では、前記溶媒としては、とりわけ、テトラヒドロフラン、ジエチルホルムアミド、又はそれらの組み合わせが挙げられる。他の実施形態では、前記溶媒としては、とりわけ、テトラヒドロフランとジエチルホルムアミドとが3 : 1で混合された溶媒が挙げられる。他の実施形態では、前記溶媒としては、とりわけ、クロロホルム、トルエン、又はそれらの組み合わせが挙げられる。ある実施形態では、前記溶媒は、クロロホルムとトルエンとをそれぞれ4 : 1の比で含む。

#### 【0041】

20

本発明のある実施形態では、溶液は、添加剤を含み得る。他の実施形態では、前記添加剤としては、とりわけ、無機塩、有機塩、界面活性剤、又はそれらの組み合わせが挙げられる。他の実施形態では、前記添加剤としては、とりわけ、溶液の伝導性を高める任意の物質が挙げられる。他の実施形態では、前記添加剤としては、とりわけ、溶液の表面張力を低下させる任意の物質が挙げられる。他の実施形態では、前記添加剤としては、とりわけ、染料が挙げられる。他の実施形態では、前記添加剤としては、とりわけ、着色剤が挙げられる。他の実施形態では、前記添加剤としては、とりわけ、標識薬剤が挙げられる。

#### 【0042】

本発明のある実施形態では、前記溶液は、所定の伝導性、表面張力、及び粘弾性の流体特性を示す。ある実施形態では、前記溶液の剪断速度ゼロにおける粘度は、0.1 ~ 10 P a Sの間であり得る。他の実施形態では、前記溶液の剪断速度ゼロにおける粘度は、0.5 ~ 10 P a Sの間であり得る。他の実施形態では、前記溶液の剪断速度ゼロにおける粘度は、1 ~ 10 P a Sの間であり得る。他の実施形態では、前記溶液の剪断速度ゼロにおける粘度は、5 ~ 8 P a Sの間であり得る。他の実施形態では、前記溶液の剪断速度ゼロにおける粘度は、約6 P a Sであり得る。

30

#### 【0043】

本発明のある実施形態では、前記溶液の伸長粘度は、0.1 ~ 100000 P a Sの間であり得る。他の実施形態では、前記溶液の伸長粘度は、100 ~ 1000 P a Sの間であり得る。他の実施形態では、前記溶液の伸長粘度は、1 ~ 100 P a Sの間であり得る。他の実施形態では、前記溶液の伸長粘度は、5 ~ 50 P a Sの間であり得る。他の実施形態では、前記溶液の伸長粘度は、約10 P a Sであり得る。

40

#### 【0044】

本発明のある実施形態では、溶液伝導度は、0.01 ~ 25 m S / mの間であり得る。他の実施形態では、溶液伝導度は、0.1 ~ 10 m S / mの間であり得る。他の実施形態では、溶液伝導度は、0.1 ~ 5 m S / mの間であり得る。他の実施形態では、溶液伝導度は、0.1 ~ 1 m S / mの間であり得る。他の実施形態では、溶液伝導度は、0.1 ~ 0.5 m S / mの間であり得る。他の実施形態では、溶液伝導度は、約0.3 m S / mであり得る。

#### 【0045】

本発明のある実施形態では、前記溶液の表面張力は、10 ~ 100 m N / mの間であり

50

得る。他の実施形態では、前記溶液の表面張力は、 $20 \sim 80 \text{ mN/m}$ の間であり得る。他の実施形態では、前記溶液の表面張力は、 $20 \sim 50 \text{ mN/m}$ の間であり得る。他の実施形態では、前記溶液の表面張力は、約  $30 \text{ mN/m}$  であり得る。

**【0046】**

本発明のある実施形態では、前記溶液の誘電率は、 $1 \sim 100$ の間であり得る。他の実施形態では、前記溶液の誘電率は、 $5 \sim 50$ の間であり得る。他の実施形態では、前記溶液の誘電率は、 $10 \sim 70$ の間であり得る。他の実施形態では、前記溶液の誘電率は、 $1 \sim 20$ の間であり得る。他の実施形態では、前記溶液の誘電率は、約  $10$  であり得る。

**【0047】**

本発明のある実施形態では、前記溶液の剪断速度ゼロにおける粘度は  $6 \text{ Pa S}$  であり得、前記溶液の伸長粘度は  $10 \text{ Pa S}$  であり得、前記溶液の伝導率は  $0.3 \text{ mS/m}$  であり得、前記溶液の表面張力は  $30 \text{ mN/m}$  であり得る。

10

**【0048】**

本発明のある実施形態では、 $\text{PS-PDMS}$  の分子量は約  $240 \text{ K}$  であり得、前記溶液中の  $\text{PS-PDMS}$  の濃度は約  $21\%$  であり得る。また、前記溶液は、 $\text{THF}$  及び  $\text{DMF}$  をそれぞれ  $3:1$  の比で含む。

**【0049】**

ある実施形態では、「パーセント」又は「%」という用語は、重量パーセントを意味する。

**【0050】**

20

本発明のある実施形態では、エレクトロスピンングの際に加えられる電圧は、 $5 \sim 50 \text{ KV}$  の間の範囲であり得る。他の実施形態では、エレクトロスピンングの際に加えられる電圧は、 $10 \sim 40 \text{ KV}$  の間の範囲であり得る。他の実施形態では、エレクトロスピンングの際に加えられる電圧は、 $15 \sim 35 \text{ KV}$  の間の範囲であり得る。他の実施形態では、エレクトロスピンングの際に加えられる電圧は、 $20 \sim 30 \text{ KV}$  の間の範囲であり得る。他の実施形態では、エレクトロスピンングの際に加えられる電圧は、約  $30 \text{ KV}$  であり得る。

**【0051】**

本発明のある実施形態では、エレクトロスピンングの際の電極の間の間隔は、 $10 \sim 100 \text{ cm}$  の間の範囲であり得る。他の実施形態では、エレクトロスピンングの際の電極の間の間隔は、 $20 \sim 75 \text{ cm}$  の間の範囲であり得る。他の実施形態では、エレクトロスピンングの際の電極の間の間隔は、 $30 \sim 60 \text{ cm}$  の間の範囲であり得る。他の実施形態では、エレクトロスピンングの際の電極の間の間隔は、 $40 \sim 50 \text{ cm}$  の間の範囲であり得る。他の実施形態では、エレクトロスピンングの際の電極の間の間隔は、約  $50 \text{ cm}$  であり得る。

30

**【0052】**

本発明のある実施形態では、エレクトロスピンングの際の流速は、 $0.005 \sim 0.5 \text{ ml/分}$  の間の範囲であり得る。他の実施形態では、エレクトロスピンングの際の流速は、 $0.005 \sim 0.1 \text{ ml/分}$  の間の範囲であり得る。他の実施形態では、エレクトロスピンングの際の流速は、 $0.01 \sim 0.1 \text{ ml/分}$  の間の範囲であり得る。他の実施形態では、エレクトロスピンングの際の流速は、 $0.02 \sim 0.1 \text{ ml/分}$  の間の範囲であり得る。他の実施形態では、エレクトロスピンングの際の流速は、約  $0.05 \text{ ml/分}$  であり得る。

40

**【0053】**

本発明のある実施形態では、エレクトロスピンングの際の電流は、 $10 \sim 10000 \text{ nA}$  であり得る。他の実施形態では、エレクトロスピンングの際の電流は、 $10 \sim 1000 \text{ nA}$  であり得る。他の実施形態では、エレクトロスピンングの際の電流は、 $50 \sim 500 \text{ nA}$  であり得る。他の実施形態では、エレクトロスピンングの際の電流は、 $75 \sim 100 \text{ nA}$  であり得る。他の実施形態では、エレクトロスピンングの際の電流は、約  $85 \text{ nA}$  であり得る。

50

## 【0054】

本発明のある実施形態では、エレクトロスピンングの際、加えられる電圧は約30KVであり得、流速は約0.05ml/分であり得、電流は約85nAであり得る。

## 【0055】

本発明のある実施形態では、エレクトロスピンングで平行板セットが使用され得る。

## 【0056】

ある実施形態では、エレクトロスピンングは、当業者に知られている適切な任意の装置を使用して行われる。

## 【0057】

ある実施形態では、本発明に係る方法には、ファイバーのポスト処理がさらに含まれ得る。ある実施形態では、本発明に係る方法には、ファイバーのアニーリングがさらに含まれ得る。他の実施形態では、ファイバーのアニーリングにより、これらのファイバーの疎水性が促進され得る。他の実施形態では、ファイバーのアニーリングにより、これらのファイバーのミクロ相の一定性が促進され得る。

10

## 【0058】

ある実施形態では、本発明は、本発明に係る任意のファイバーなどの構成物を提供する。

## 【0059】

ある実施形態では、本発明は、本発明に係る任意のファイバーなどの製品を提供する。他の実施形態では、本発明は、本発明に係る任意のマットなどの製品を提供する。他の実施形態では、製品は、とりわけ、防水性物質であり得る。他の実施形態では、製品は、とりわけ、耐水性物質であり得る。他の実施形態では、製品は、とりわけ、自浄物質であり得る。他の実施形態では、製品は、とりわけ、排水性(water draining)物質であり得る。他の実施形態では、製品は、とりわけ、コーティング物質であり得る。他の実施形態では、コーティング物質は、抗力を低減する。他の実施形態では、コーティング物質は、気体、液体、又はその両方の抗力を減少させる。他の実施形態では、気体は空気であり得る。他の実施形態では、液体は水であり得る。

20

## 【0060】

本発明の他の実施形態では、製品は、膜であり得る。

## 【0061】

本発明の他の実施形態では、製品は、とりわけ、布であり得る。他の実施形態では、布は、とりわけ、通気性布であり得る。他の実施形態では、布は、とりわけ、ろ過機能を有し得る。他の実施形態では、布は、とりわけ、吸収機能を有し得る。他の実施形態では、布は、とりわけ、不織布であり得る。他の実施形態では、布は、とりわけ、防水性布であり得る。他の実施形態では、布は、とりわけ、耐水性布であり得る。

30

## 【0062】

本発明のある実施形態では、布は、超疎水性布であり得る。他の実施形態では、布は、エレクトロスパン・ファイバー布であり得る。他の実施形態では、布は、160°を越える水接触角を示し得る。他の実施形態では、布は、約163°の水接触角を示し得る。他の実施形態では、布は、160~165°の間の水接触角を示し得る。他の実施形態では、布は、150~160°の間の水接触角を示し得る。他の実施形態では、布は、160~165°の間の水接触角を示し得る。他の実施形態では、布は、160~170°の間の水接触角を示し得る。他の実施形態では、布は、160~175°の間の水接触角を示し得る。

40

## 【0063】

本発明のある実施形態では、布は、10~15°の間の水接触角ヒステリシスを示し得る。他の実施形態では、布は、10~14°の間の水接触角ヒステリシスを示し得る。他の実施形態では、布は、8~13°の間の水接触角ヒステリシスを示し得る。他の実施形態では、布は、6~12°の間の水接触角ヒステリシスを示し得る。他の実施形態では、布は、5~10°の間の水接触角ヒステリシスを示し得る。他の実施形態では、布は、0

50

～5°の間の水接触角ヒステリシスを示し得る。

【0064】

本発明の他の実施形態では、製品は、とりわけ、薬剤送達システムであり得る。他の実施形態では、製品は、とりわけ、包帯又はパッチであり得る。他の実施形態では、包帯又はパッチには、薬剤が含まれ得る。

【0065】

本発明のある実施形態では、「接触角」という用語は、液体、気体、及び固体が交る三相界面から引かれた接線の液体側の角を意味する。

【0066】

本発明のある実施形態では、「静的接触角」という用語は、三相線が動いていないときに測定される、固体上の液滴の接触角を意味する。

10

【0067】

本発明のある実施形態では、「動的接触角」という用語は、「前進接触角」及び「後退接触角」という用語に分割され得る。本発明の実施形態では、これらの2つの用語はそれぞれ、固体を液体で濡らす又は濡れている固体から液体を除去することで三相線を制御しながら動かすときに測定される接触角を意味し得る。他の実施形態では、液体は水である。

【0068】

本発明のある実施形態では、「接触角ヒステリシス」という用語は、測定された前進接触角と後退接触角との間の差を意味し得る。

20

【0069】

本発明のある実施形態では、「湿潤性」は、液体が固体物質の上を広がる（濡らす）際のプロセスを意味し得る。他の実施形態では、湿潤性は、接触角を測定することで評価される。

【0070】

本発明のある実施形態では、「表面張力」という用語は、気体／液体の接触面に存在する凝集（過剰）エネルギーの大きさを意味する。

【0071】

本発明のある実施形態では、「粘弾性」又は「粘弾性のある」という用語は、物質における粘性及び弾性の組み合わせを意味し得る。但し、それぞれの性質の相対的投与率は、時間、温度、応力、及びひずみ速度に依存する。

30

【0072】

ある実施形態では、「粘性」又は「粘性のある」という用語は、応力下の物質の流れ抵抗を意味する。

【0073】

本発明の幾つかの実施形態を例示するために、次の実施例を説明するが、これらは、決して本発明を制限するものではない。

【実施例】

【0074】

実施例1：

40

＜エレクトロスパン・ファイバーの作成及び測定＞

図1に示されているように、Dow Corning Corp.の研究所で、スチレン及びその次のヘキサメチルシクロトリシロキサン(D<sub>3</sub>)の順次的な制御アニオン重合によって、ポリ(スチレン-co-ジメチルシロキサン)2ブロック共重合体が合成された(Rosati, D.; Perrin, M.; Navard, P.; Harabagiu, V.; Pinteala, M.; Simionescu, B. C. *Macromolecules*, 1998, 31, 4301; Pantazis, D.; Chalari, I.; Hadjichristidis, N. *Macromolecules*, 2003, 36, 3783)。すべての操作は、シュレンク・ライン内で、真空ポンプ及び乾燥窒素又はアルゴン下で行われた。

【0075】

PS-PDMSのサイズ排除クロマトグラフィー(size exclusion chromatography：

50

S E C) クロマトグラムが図 2 に示されている。ピーク 1 は、共重合体 ( $M_n$  (数平均分子量) = 238000、多分散性 ( $p d i$ ) = 1.16 であり、試料の 76.6% を占める) であると同定された。ピーク 2 は、残余の P S ホモ重合体 ( $M_n$  = 114000 であり、試料の 23.4% を占める) であると同定された。共重合体における P S ブロックの  $M_n$  も 114k であると仮定すると、共重合体の構成は、114k / 124k であることになる。共重合体における P S の体積分率は、0.45 である。混合物における P S 体積分率は、0.57 である。図 3 の溶液キャスト膜の T E M 画像で確認できるように、この混合物は、バルクでのミクロ相分離の際にシリンダー形態を示す (Hasegawa, H.; Hashimoto, T. (1996). Self-assembly and morphology of block copolymer system. Comprehensive polymer science. Suppl. 2, (ed. S.L Aggarwal and S. Russo), p. 497. Pergamon, London)。左右対称のブロック共重合体の付近にホモ重合体を加えると、そのホモ共重合体に相当するブロック鎖の部分は膨張し、好ましい配座エントロピー及び均一なパッキング密度を実現するために、平坦な界面の代わりに曲がった界面ができる。

<エレクトロスピンング>

#### 【0076】

重量比が 3 : 1 のテトラヒドロフラン (T H F) : ジメチルホルムアルデヒド (D M F) (Aldrich) に上記の物質を溶解し、その物質の 21wt% 溶液を作成した。その結果、室温で安定な (保存の間に固化又は沈澱することがなかった) 乳状のゲル様溶液が形成された。過去に示された (Shin, Y. M.; Hohman, M. M.; Brenner, M. P.; Rutledge, G. C. Polymer 2001, 42, 9955) ように、平行板セットを用いて溶液をエレクトロスピン

#### 【0077】

スピニングを安定させ、ナノファイバーを得るために、電位、溶液の流速、上部の板のスピナレットの突起部、及び毛細管先端とコレクターとの間の距離を調整した。

| 流速           | スピナレット突起 | 毛細管先端と<br>コレクターとの間の距離 | 電圧    |
|--------------|----------|-----------------------|-------|
| 0.05<br>ml/分 | 2 cm     | 50 cm                 | 30 KV |

表 1 : 本発明の実施形態に係るエレクトロスピンング法のための操作パラメータ

<走査型電子顕微鏡 (S E M) >

#### 【0078】

ファイバーの一般的な特徴を観察するために、JEOL-6060SEM (JEOL Ltd, 日本) 走査型電子顕微鏡を使用した。画像化のために、Desk II コールド・スパッタリング/エッチング装置 (Denton Vacuum LLC, NJ) を使用して、ファイバーを 2 ~ 3 nm の金の層でスパッタリング被覆した。AnalySIS 画像処理ソフト (Soft Imaging System Corp., Lakewood, 米国) を使用して、ファイバーの直径を測定した。

<透過型電子顕微鏡 (T E M) >

#### 【0079】

ファイバーの内部の特徴を観察するために、JEOL JEM200 CX (JEOL Ltd, 日本) 透過型電子顕微鏡 (T E M) を使用した。側面から観察するために、ファイバーを銅の T E M グリッドに直接配置した。軸方向から観察するために、メタクリル酸グリコールを基にした包埋系 (JB-4 Plus Embedding Kit, TED PELLA, INC.) でファイバーを固定化し、ダイヤモンドナイフを有する超マイクローム (RMC Scientific Corp. Tucson, AZ) を使用して 100 nm の切片に切断した。P S ブロック及び P D M S ブロックのそれぞれの電子密度の本質的相違によって適切なコントラストが得られたので、染色をする必要が無かった。

<示差走査熱量計 (differential scanning calorimeter : DSC) >

【0080】

Q1000変調示差走査熱量計 (DSC) (TA Instrument Inc., DE) を使用して、ブロック共重合体のエレクトロスパン・ファイバーにおける温度遷移を調べた。測定は、窒素雰囲気下で行われた。−100〜200℃ (1分間当たり10℃の速度) のサイクルを2回行いながら、サンプルをスキャンした。

<X線光電子分光計 (X-ray photoelectron spectrometer : XPS) >

【0081】

単色 Al K $\alpha$  X線源を有する Kratos Axis Ultra X線光電子分光計 (XPS) (Kratos Analytical, Manchester) を使用して、ファイバーの表面化学を調べた。PDMS ブロックのシリコン及び酸素のそれぞれからの XPS シグナルで2つの重合体ブロックを区別し、ファイバー表面の組成を得た。

10

<接触角及び接触角ヒステリシスの測定>

【0082】

Contact Angle Meter G10 (Kruss, ドイツ) を使用して、エレクトロスパン・マット上の水の接触角を測定した。少なくとも4つの個々の測定値を平均化することで、最終結果を求めた。接触角ヒステリシスは、液適法を用いることで得られた (Lau, K. K. S.; Bico, J.; Teo, K. B. K.; Chhowalla, M.; Amaratunga, G. A. J.; Miele, W. I.; McKinley, G. H.; Gleason, K. K. Nano Lett., 2003, 3, 1701)。滑り挙動を調べるために、17°に傾いたファイバーマットの上に水滴を落とし、ビデオ記録装置を使用して水滴の動きを観察した。

20

実施例2:

エレクトロスパン・ファイバーの特徴解析

【0083】

図4は、本発明の実施形態にしたがって作成されたファイバーの標準的なSEM画像を示す。ファイバーの直径は、150〜400nmの間の範囲である。ファイバーの幅広い直径分布に加え、ファイバー上に「ビーディング (beading)」も観察されたが、図4に示されているように大きくはなかった。本発明の実施形態によれば、「ビーディング」は、ホイッピング (whipping) の際の伸長が十分に速くなかったこと、及びマイクロ分離した溶液の不均質性によって生じた可能性がある可能性がある。

30

【0084】

図5は、エレクトロスパンPS-PDMSファイバーのTEM画像を示す。暗領域は、PDMSブロックの高電子密度に相当する。本発明の実施形態によれば、図5(a)及び(b)の縦の筋、並びに図5(c)及び(d)の断面画像で観察される暗い円形部分から判断すると、ファイバーには、PSマトリックス内に拡散しているPDMSシリンダー (直径は約20nm) が含まれると思われる。これは、溶液キャスト膜の全体組成とTEM画像と一致する。本発明のほかの実施形態によれば、エレクトロスピンニング法における強い伸長の流れにより、これらのシリンダーはファイバー軸に沿って整列していると思われる。

【0085】

40

PDMSブロックの無極性により、PS/PDMS2ブロックは強く偏析していると思われる。フローリ相互作用パラメータ $\chi$ の概算値は、原子団寄与法によって得られる。 $\chi = (100 \text{ cm}^3 / \text{mol}) / RT (\delta_{PS} - \delta_{PDMS})^2$  (Bristow, G. M.; Watson, W. F. Trans. Faraday Soc., 1958, 54, 1731)。但し、 $\delta_{PS} = 18.6 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$  及び  $\delta_{PDMS} = 15.4 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$  は、それぞれPS及びPDMSのヒルデブランド溶解パラメータである (Polymer Handbook' (Eds J. Brandrup及びE. H. Immergut). 3rdEdn, Wiley, New York, 1989, P. VII/557)。重合度に関しては、 $N = 2771$  であり、 $\chi N = 1130$  である。この $\chi N$ 値は、平均場理論において対称な2ブロック共重合体のマイクロ相分離に必要なとされる $\chi N$ 値10.5を十分に越える (Leibler, L. Macromolecules, 1980, 13, 1602)。

50

## 【0086】

P S及びP D M Sブロックの強力な偏析は、図6のD S C曲線に示されている105℃のガラス転移温度 $T_g$ によってさらに証明される。この転移温度は、ブレンドしていないP Sの特徴である。P D M Sのガラス転移温度は、-125℃である。P S及びP D M Sが十分に混合している場合は、複合則(Gordon, M.; Taylor, J. S. J. Appl. Chem. 1952, 2, 493)から判断すると、ガラス転移温度は-5℃になる。しかし、図6にそのようなピークは観察されない。加熱の際の-40℃辺りに見られる吸熱は、P D M Sの結晶融解点に起因する。一方、冷却の際の-75℃辺りに見られる発熱は、結晶化による可能性がある(Chu, J. H.; Rangarajan, P.; LaMonte Adams, J.; Register, R. A. Polymer, 1995, 36, 1569)。

10

## 【0087】

この材料の組成に関して、シリコンに対する炭素の平均原子比率は、約8.8である。図7に示されているX P Sデータによれば、ファイバー表面の数ナノメートル以内の材層の炭素：シリコンの比は、5.5だけである。これは、ファイバーの表面でP D M Sが豊富であることを示す。P D M S及びP Sの表面張力は、それぞれ19.9 mN/m及び40.7 mN/mである(Chan, C.-M. Polymer surface Modification and Characterization, 1st ed., (1994) Hanser Publishers, Munich)。P D M Sブロックは、より低い表面張力を有するので、ファイバー表面に偏析する傾向がある。P S/P S-b-P D M Sブレンドの膜が同様なP D M S濃縮を示すことが報告されている(Lee, H.; Archer, L. A. Macromolecules 2001, 34, 4572)。ポリ(メチルメタクリレート-co-テトラヒドロベリフルオロオクチルアクリレート)のエレクトロスパン・ファイバーでも、フッ素のこのような表面偏析が観察された(Deitzel, J. M.; Kosik, W.; McKnight, S. H.; Beck Tan, N. C.; Desimone, J. M.; Crette, S. Polymer, 2002, 43, 1025)。ファイバー表面が純粋なP D M Sだけでなく、P Sをも含んでいた理由は、本発明の実施形態によれば、エレクトロスピンングの際の固化がとてすばやく(約1000分の1秒)起きるためにP D M Sブロックが完全に表面に偏析する時間がないことによる可能性がある。P D M Sの表面濃縮がT E M軸方向像で明白ではない理由は、本発明の実施形態によれば、T E Mが個々の断面像のみを示し、X P Sが全てのファイバーの表面の結果を平均化することにある可能性がある。ファイバーの閉じ込め及び直径もまた、ミクロ相分離に影響する。例えば、大きいファイバーは、小さなファイバーよりも、内部により多くのP D M Sファイバーを含む傾向がある。直径が、好ましいドメイン間隔(domain spacing)の整数の倍数でない場合は、ドメインは不均等性を調整するために再編成する必要がある。

20

30

## 【0088】

図8(a) A及びBでは、P S-P D M Sのエレクトロスパン・マット上の水の接触角及び滑り挙動が示されている。接触角は、163°もあり、純粋なP D M S膜の接触角112°よりもかなり大きかった(Gilrner S. D. et al., 2th Annual International IEEE-EMBS Special Topic Conference on Microtechnologies in Medicine & Biology, 2002, Poster 225, 51)。

## 【0089】

液滴法によって測定された前進及び後退接触角は、それぞれ164°及び149°であり、それにより、ヒステリシスは15°であった。P S-P D M Sファイバーのマットの濡れ挙動を、同程度の大きさのファイバー(平均直径300 nm)及び微細孔直径分布(0.200~1.5 mmの範囲の微細孔直径(水銀ポロシメータQuantachrome Instruments Poremaster 33で測定))を有する純粋なP Sファイバーのマットのものと比較した。図8(a)のC及びDに示されているように、P S-P D M Sブロック共重合体ファイバーマットと比較して、P Sファイバーマットは、より小さな接触角(138°)を有するだけでなく、マットと液滴との接触面がより大きな滑り挙動を示した。これらの比較から、P S-P D M Sファイバーで観察される超疎水性は、表面の粗さ及び表面におけるP D M Sの過度な濃度の両方によって生じると結論できる。

40

&lt;実施例3&gt;

50

様々な共重合体から作成される超疎水性ファイバーマット

# 【0090】

表2は、他のエレクトロスパン超疎水性ファイバーの作成のための組成及び条件を示す。様々な共重合体を使用して他のファイバー及びそのマットを作成した。それぞれのマットの水接触角は150°を越えた。

| サンプル番号 | 共重合体                                                 | 共重合体の比率 | 樹脂                          | 樹脂の比率 | 全固形分(%) | 溶媒                           | マットの水接触角 |
|--------|------------------------------------------------------|---------|-----------------------------|-------|---------|------------------------------|----------|
| 1      | 実施例1のPS-PDMS                                         | 18      | MQシロキサン樹脂 (Dow Corning 407) | 5     | 23      | 3:1 THF-DMF                  | 167.9    |
| 2      | 実施例1のPS-PDMS                                         | 15      | MQシロキサン樹脂 (Dow Corning 407) | 10    | 25      | 3:1 THF-DMF                  | 168.9    |
| 3      | 実施例1のPS-PDMS                                         | 12      | MQシロキサン樹脂 (Dow Corning 407) | 12    | 24      | 3:1 THF-DMF                  | 168.5    |
| 4      | 実施例1のPS-PDMS                                         | -       | -                           | -     | 12.95   | クロロホルム                       | 170.5    |
| 5      | PS-PDMS<br>重量平均分子量:<br>153,000,PSの<br>体積比は0.813      | -       | -                           | -     | 9       | 4:1<br>クロロホルム<br>-DMF<br>混合液 | 168      |
| 6      | ポリ(ジメチルシロキサン)<br>エーテルイミド<br>ポリ(ジメチルシロキサン)<br>は35~40% | -       | -                           | -     | 15      | クロロホルム                       | 157.8    |

表2

# 【0091】

上記で示したように、幾つかの実施形態のマットは、12.95%のポリスチレンーポリジメチルシロキサン共重合体のクロロホルム溶液をエレクトロスピンングすることで作成された。その結果、170.5°の水接触角を有するファイバーマットが形成された。

# 【0092】

幾つかの実施形態では、本発明のマットは、様々な比率でMQシロキサン樹脂 (Dow Corning 407) と混合され、かつTHF-DMF (3:1) 溶液に溶解された、本明細書に記載のポリスチレンーポリジメチルシロキサン共重合体をエレクトロスピンングすることで作成された。

# 【0093】

幾つかの実施形態では、本発明のマットは、全分子量が153000であり、ポリスチレンの体積分率が0.813であり、クロロホルム-DMF (4:1) 混合溶液に溶解されたポリスチレンーポリジメチルシロキサン共重合体をエレクトロスピンングすることで作成された。その結果、168°の水接触角を有するファイバーマットが得られた。この実施例に基づき、シリコンの体積パーセントがわずかに19%の共重合体は、超疎水性ファイバーマットを形成する。

# 【0094】

幾つかの実施形態では、本発明のマットは、15パーセント重量でクロロホルムに溶解しているポリ(ジメチルシロキサン)エーテルイミド共重合体(ポリジメチルシロキサンは35~40%)をエレクトロスピンングすることで作成された。このマットの水接触角

は、 $157.8^{\circ}$ であった。

【0095】

これらの結果は、本発明の方法にしたがって多くの超疎水性ファイバーを作成することができることを示す。

【図面の簡単な説明】

【0096】

【図1】本発明の実施形態に係るPS-PDMS合成の反応スキームを示す。

【図2】本発明の実施形態に係るPS-PDMSのSECクロマトグラム（溶媒はTHFであり、PSのみのSECクロマトグラムと対比される）を示す。

【図3】本発明の実施形態に係るPS-PDMS溶液キャスト膜のTEM画像（スケールバーは200nmであり、暗領域はPDMSブロックであり、明領域はPSである）を示す。

10

【図4】本発明の実施形態に係るエレクトロスパンPS-PDMSブロック共重合体ファイバーのSEM画像を示す。（a）は6000倍であり（スケールバーは2ミクロン）、（b）は15000倍である（スケールバーは1ミクロン）。

【図5】本発明の実施形態による、単一DMSファイバーのTEM画像を示す。（a）及び（b）は側面像であり、（c）及び（d）は軸方向像である（スケールバーは20nmであり、暗領域はPDMSであり、明領域はPSである）。

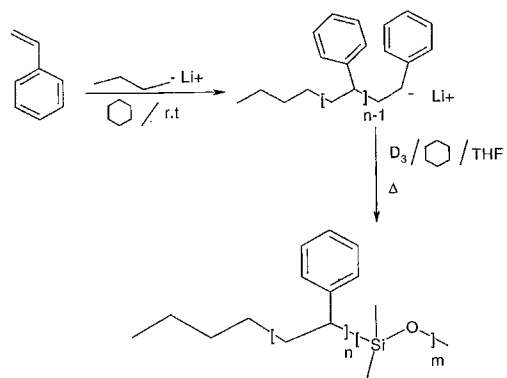
【図6】本発明の実施形態に係る相分離したPS-PDMSファイバーのDSC曲線（上の曲線は、第1及び第2サイクルにおける冷却過程であり、下の曲線は、加熱過程である）を示す。

20

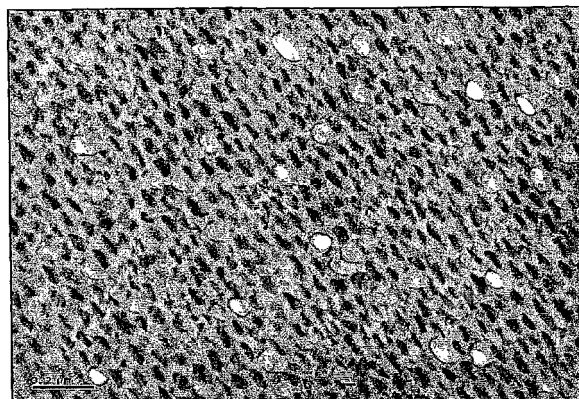
【図7】本発明の実施形態に係る相分離したPS-PDMSファイバーのXPSデータを示す。

【図8】（a）は、本発明に係る水平なPS-PDMSファイバーマット及び純粋なPSファイバーマット上の水滴（それぞれA、C）、 $17^{\circ}$ に傾斜したPS-PDMSファイバーマット及び純粋なPSファイバーマット上を滑る水滴（それぞれB、D）（ビデオにより、1秒当たり25フレーム記録した）を示す。（b）は、本発明に係るPS-PDMSファイバーマットの超疎水性を示す。

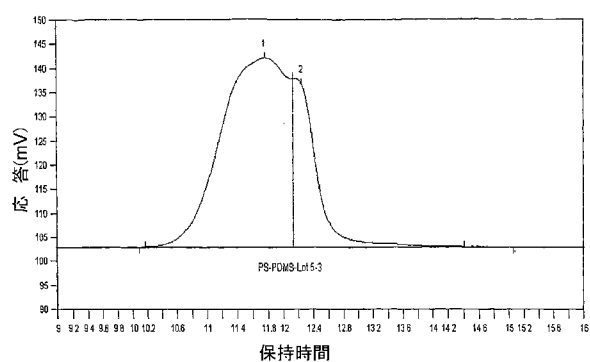
【図 1】



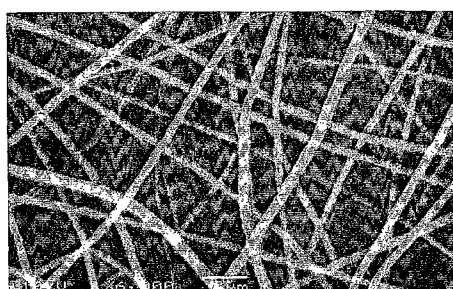
【図 3】



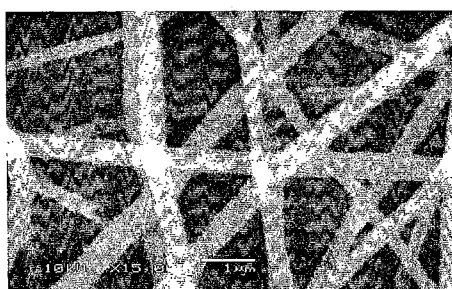
【図 2】



【図 4】

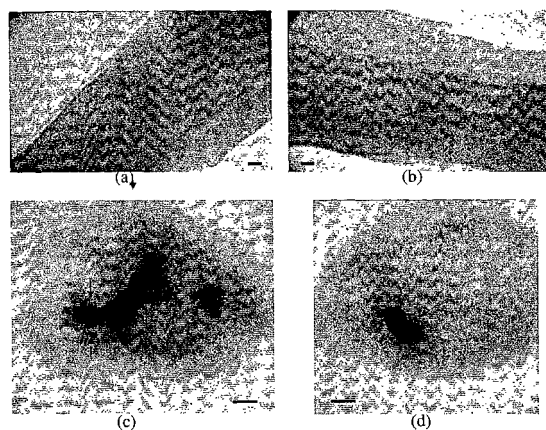


(a)

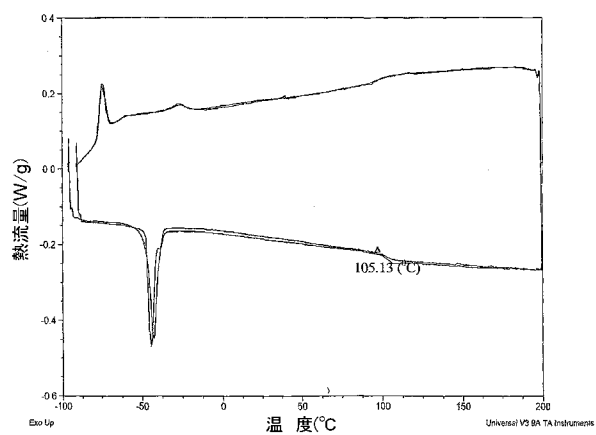


(b)

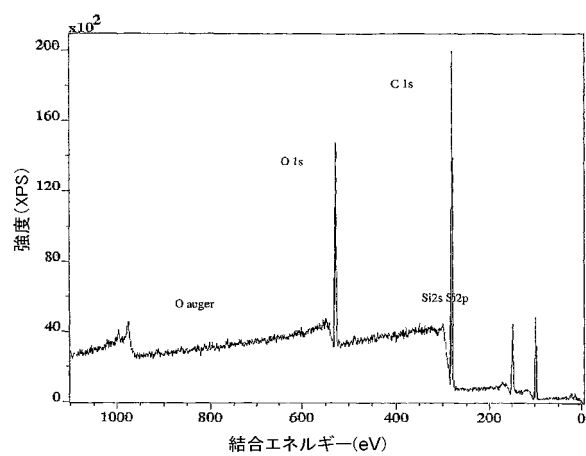
【図 5】



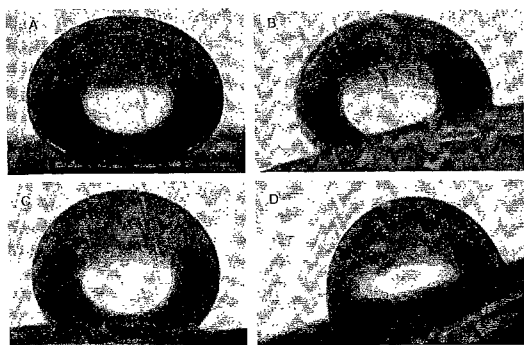
【図 6】



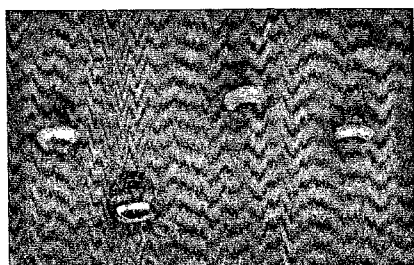
【図 7】



【図 8】



(a)



(b)

---

フロントページの続き

- (72)発明者 ラトレッジ、グレゴリー・シー  
アメリカ合衆国マサチューセッツ州02465・ウエストニュートン・ウォルタムストリート 3  
98
- (72)発明者 ヒル、ランダル・エム  
アメリカ合衆国マサチューセッツ州02140・ケンブリッジ・ケンブリッジパークドライブ 3  
0・アパートメント4102
- (72)発明者 ローリー、ジョセフ・エル  
アメリカ合衆国マサチューセッツ州02142・ケンブリッジ・ワズワースストリート 60・ア  
partment 17ディー
- (72)発明者 マ、ミンリン  
アメリカ合衆国マサチューセッツ州02139・ケンブリッジ・メモリアルドライブ 590・ア  
partment 902
- (72)発明者 フリードリッヒ、セルゲイ  
アメリカ合衆国マサチューセッツ州01720・アクトン・バーチリッジロード 21

審査官 家城 雅美

- (56)参考文献 特表2007-521127 (JP, A)  
国際公開第2005/021843 (WO, A1)  
特表2004-532665 (JP, A)  
特開平10-273543 (JP, A)  
国際公開第2004/027140 (WO, A1)  
特開昭61-209011 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

D01F1/00-6/96  
D01D1/00-13/02  
D04H1/00-18/04  
D01F9/08-9/32