



OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG). 添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

## 明 細 書

発明の名称： 繊維配向シート、及びその製造方法

### 技術分野

[0001] 本発明の実施形態は、繊維配向シート、及びその製造方法に関する。

### 背景技術

[0002] エレクトロスピンニング法（電界紡糸法、電荷誘導紡糸法などとも称される）を用いて微細な繊維を形成し、形成された繊維を堆積させることで作成された堆積体がある。

この場合、エレクトロスピンニング法を用いて形成された繊維は引張強度が低いため、堆積体の引張強度も低くなる。

また、堆積体は、繊維をランダムに堆積して作成されるため引張強度の異方性を高くすることもできない。

そのため、引張強度が高く、且つ、引張強度の異方性が高いシートの開発が望まれていた。

### 先行技術文献

### 特許文献

[0003] 特許文献1：特開2013-139655号公報

### 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0004] 本発明が解決しようとする課題は、引張強度が高く、且つ、引張強度の異方性が高い繊維配向シート、及びそ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

[0005] 実施形態に係る繊維配向シートは、含まれている繊維が密着状態にあり、第1の方向における引張強度をF1、前記第1の方向に直交する第2の方向における引張強度をF2とした場合に、以下の(1)～(3)を全て満足する。

(1)  $F2 > F1$  である。

(2)  $F_1$  が  $1 \text{ MPa}$  以上である。

(3)  $F_2 / F_1$  が 2 以上である。

### 図面の簡単な説明

- [0006] [図1]エレクトロスピニング装置 1 を例示するための模式図である。
- [図2] (a) は、静止した平板状の収集部に繊維 6 を堆積した場合の電子顕微鏡写真である。(b) は、回転している収集部 4 の上に繊維 6 を堆積した場合の電子顕微鏡写真である。
- [図3] (a)、(b) は、乾燥前の状態を例示するための模式斜視図である。
- [図4] (a)、(b) は、堆積体 7 と基台 100 との間に滑りが生じる状態で乾燥させた場合を例示するための模式斜視図である。
- [図5] (a)、(b) は、堆積体 7 と基台 100 との間に滑りが生じ難い状態で乾燥させた場合を例示するための模式斜視図である。
- [図6] (a) は、堆積体 7 の電子顕微鏡写真である。(b) は、繊維配向シート 70a、70b の電子顕微鏡写真である。
- [図7] 図 7 (a)、(b) は、繊維配向シート 70a、70b の光学顕微鏡写真である。
- [図8]エレクトロスピニング装置 1 により形成された繊維 6 におけるコラーゲン分子の配向を例示するための模式図である。
- [図9] (a) ~ (d) は、繊維 6 の表面の原子間力顕微鏡写真である。
- [図10]引張試験に用いる試験片 C、D を例示するための模式図である。
- [図11] (a)、(b) は、引張試験の様子を例示するための写真である。
- [図12] (a) は、試験片 D の光学顕微鏡写真である。
- [図13]堆積体 7 の引張試験の結果を例示するためのグラフ図である。
- [図14]堆積体 7 の引張試験の結果と、繊維配向シート 70a、70b の引張試験の結果とを比較するためのグラフ図である。

### 発明を実施するための形態

[0007] 以下、実施の形態について説明する。

(繊維配向シート)

本実施の形態に係る繊維配向シートは、繊維を含んでいる。

繊維は、例えば、エレクトロスピンニング法を用いて形成することができる。

繊維は、高分子物質を含んでいる。高分子物質は、例えば、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリ塩化ビニル、ポリカーボネート、ナイロン、アラミド、ポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリフッ化ビニリデン、ポリエーテルスルホンなどの工業材料、コラーゲン、ラミニン、ゼラチン、ポリアクリロニトリル、キチン、ポリグリコール酸、ポリ乳酸などの生体親和性材料などとすることができる。ただし、高分子物質は、例示をしたものに限定されるわけではない。

[0008] また、繊維同士は密着している。なお、後述する「密着工程」で用いる溶剤によっては、繊維の一部が溶融し、溶融した部分において繊維同士が溶着している場合もあり得る。

そのため、本明細書においては、繊維同士が密着している状態、および、繊維同士が密着しさらに一部が溶着している状態を「密着状態」と称する。

[0009] 繊維配向シートにおいては、含まれている繊維が密着状態にあるため、繊維の直径寸法を測定することが難しい（図6（b）を参照）。

ただし、後述する引張強度の異方性や、分子の長軸が延びる方向などから、密着状態にある繊維が存在することは証明できる。

また、後述する密着工程において、繊維がなるべく溶解しないようにされるため、繊維配向シートに含まれる繊維の直径寸法は、堆積体に含まれる繊維の直径寸法とすることができる。

[0010] この場合、堆積体に含まれる繊維の平均直径は、 $0.05\ \mu\text{m}$ 以上、 $5\ \mu\text{m}$ 以下とすることができる。

堆積体に含まれる繊維の平均直径は、例えば、後述する堆積体7の表面の電子顕微鏡写真を撮影し（図6（a）を参照）、電子顕微鏡写真により確認された任意の100本の繊維の直径寸法を平均することで求めることができる。

る。

[0011] また、繊維配向シートにおいては、含まれている繊維が密着状態となっているので、繊維配向シートに含まれる空隙は小さなものとなる。繊維配向シートに含まれる空隙の最大寸法は、例えば、 $0.5\ \mu\text{m}$ 未満である。空隙の最大寸法は、例えば、繊維配向シートの表面の電子顕微鏡写真を撮影し、電子顕微鏡写真により確認された空隙の寸法を測定することで求めることができる。

[0012] 含まれている繊維士が密着状態となっていれば、繊維配向シートの引張強度を高くすることができる。

引張強度は、定速伸張形引張試験機などにより測定することができる。この場合、引張強度は、例えば、JIS P 8113に準拠して測定することができる。

[0013] また、繊維配向シートにおいては、繊維の延びる方向がほぼ揃っている。すなわち、繊維配向シートにおいては、繊維が大体同じ方向に延びている。本明細書においては、繊維が大体同じ方向に延びていることを、繊維が「配向」されていると称する。

繊維が「配向」されていれば、繊維が延びる方向における繊維配向シートの引張強度は高くなる。一方、繊維の延びる方向と直交する方向における繊維配向シートの引張強度は低くなる。そのため、繊維配向シートの引張強度に異方性を持たせることができる。しかし、繊維の延びる方向と直交する方向における繊維配向シートの引張強度が低いことで、シートの機械的強度が不足し、装置内の搬送や培養実験、外科治療における作業が難しくなる場合がある。含まれている繊維が密着状態となっていれば、繊維が延びる方向と直交する方向における繊維配向シートの引張強度を高くすることができる。

[0014] 一方の方向（第1の方向の一例に相当する）における繊維配向シートの引張強度を $F_1$ とし、この方向に直交する方向（第2の方向の一例に相当する）における繊維配向シートの引張強度を $F_2$ とした場合、本実施の形態に係る繊維配向シートにおける $F_1$ は $1\text{MPa}$ 以上であり、 $F_2/F_1$ は2以上

である。ただし、 $F_2 > F_1$ である。

[0015] ここで、繊維をランダムに堆積させて作成された堆積体は、引張強度が低く、且つ、堆積体の引張強度の異方性は低くなる（堆積体の引張強度の等方性は高くなる）。

この場合、前述した $F_2 / F_1$ は6～10程度となるが、 $F_1$ が1 MPa未満となり、裂け易い材料になる。

そのため、 $F_2 / F_1$ を求めれば、繊維が配向されているか否かが分かる。

[0016] また、特定の技術分野や用途などによっては、繊維の配向の度合いが高い（ $F_2 / F_1$ が大きい）ことが重要となる場合もある。

本実施の形態に係る繊維配向シートは、繊維の配向の度合いが高いので、特定の技術分野や用途などにも適用することが可能となる。

例として、繊維の配向方向には高い引張強度や分子配向度を与えることができる。また、繊維の配向と直交する方向には、高い伸び特性を与えることができる。

[0017] また、延伸された高分子物質においては、分子の長軸が延びる方向（分子軸）が、高分子物質（繊維）が延びる方向となる傾向がある。そのため、繊維配向シートの表面における分子の長軸が延びる方向を調べれば、繊維が延びる方向、ひいては、繊維が配向されているか否かが分かる。

分子の長軸が延びる方向は、高分子物質の種類に応じた構造決定方法を用いて知ることができる。

例えば、ポリスチレンなどの場合にはラマン分光法を用いることができ、ポリイミドなどの場合には偏光吸光度分析法を用いることができる。

ここでは一例として、高分子物質がコラーゲンなどのアミド基を有する有機化合物である場合を説明する。アミド基を有する有機化合物の場合には、例えば、赤外分光法的一种である偏光FT-IR-ATR法を用いて分子の長軸が延びる方向、ひいては繊維が配向されているか否かを知ることができる。

[0018] この場合、以下の様にして、繊維配向シートの表面を偏光 FT-IR-ATR 法により分析して、分子の長軸が延びる方向を求めることができる。

波数が  $1640\text{ cm}^{-1}$  の場合の吸収強度を  $T_1$ 、波数が  $1540\text{ cm}^{-1}$  の場合の吸収強度を  $T_2$  とする。

この場合、吸収強度  $T_1$  は、分子の長軸が延びる方向と直交する方向における吸収強度となる。吸収強度  $T_2$  は、分子の長軸が延びる方向における吸収強度となる。

そのため、所定の偏光方向における吸光度比  $R_1$  ( $T_1/T_2$ ) が小さくなれば、その偏光方向に延びている分子が多いことが分かる。

[0019] また、所定の偏光方向における吸光度比  $R_1$  と、繊維配向シートの向きを変えた場合（例えば、繊維配向シートの向きを  $90^\circ$  回転させた場合）の吸光度比  $R_2$  を求め、 $R_1/R_2$  を配向度パラメータとすることができる。ただし、 $R_1 > R_2$  である。

本実施の形態に係る繊維配向シートにおいては、 $R_1/R_2$  が大きくなる。例えば、後述するように、 $R_1/R_2$  は、1.1 以上となる。

[0020]  $R_1/R_2$  が大きいということは、分子の長軸が延びる方向が揃っていることを意味している。

また、前述したように、延伸された高分子物質においては、分子の長軸が延びる方向が、繊維が延びる方向となる傾向がある。そのため、 $R_1/R_2$  が大きいということは、繊維が配向されている（繊維が延びる方向が揃っている）ことを意味している。

[0021] また、特定の技術分野や用途などによっては、繊維に含まれる高分子物質の分子の長軸が延びる方向が揃っている（ $R_1/R_2$  が大きい）ことが重要となる場合もある。

本実施の形態に係る繊維配向シートは、繊維に含まれる高分子物質の分子の長軸が延びる方向が揃っている（ $R_1/R_2$  が大きい）ので、特定の技術分野や用途などにも適用することが可能となる。

[0022] （繊維配向シートの製造方法）

次に、本実施の形態に係る繊維配向シートの製造方法について説明する。

まず、エレクトロスピニング装置 1 を用いて、微細な繊維を形成し、形成された繊維を堆積させて堆積体を形成する。また、形成された繊維を堆積させる際に、繊維を機械的に一方向に引っ張ることで、堆積体における繊維の延びる方向がなるべく揃うようにする。

[0023] 図 1 は、エレクトロスピニング装置 1 を例示するための模式図である。

図 1 に示すように、エレクトロスピニング装置 1 には、ノズル 2、電源 3、および収集部 4 が設けられている。

ノズル 2 の内部には、原料液 5 を排出するための孔が設けられている。

電源 3 は、ノズル 2 に所定の極性の電圧を印加する。例えば、電源 3 は、ノズル 2 と収集部 4 との間の電位差が 10 kV 以上となるように、ノズル 2 に電圧を印加する。ノズル 2 に印加する電圧の極性は、プラスとすることもできるし、マイナスとすることもできる。なお、図 1 に例示をした電源 3 は、ノズル 2 にプラスの電圧を印加する。

収集部 4 は、ノズル 2 の原料液 5 が排出される側に設けられている。収集部 4 は、接地されている。収集部 4 には、ノズル 2 に印加する電圧と逆極性の電圧を印加するようにしてもよい。また、収集部 4 は、円柱状を呈し、回転するようになっている。

[0024] 原料液 5 は、高分子物質を溶媒に溶解したものである。

高分子物質には特に限定がなく、形成したい繊維 6 の材質に応じて適宜変更することができる。高分子物質は、例えば、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリ塩化ビニル、ポリカーボネート、ナイロン、アラミドなどの工業材料、コラーゲン、ラミニン、ゼラチン、ポリアクリロニトリル、キチン、ポリグリコール酸などの生体親和性材料などとすることができる。

溶媒は、高分子物質を溶解することができるものであればよい。溶媒は、溶解させる高分子物質に応じて適宜変更することができる。溶媒は、例えば、水、アルコール類（メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、

トリフルオロエタノール、ヘキサフルオロ-2-プロパノールなど)、アセトン、ベンゼン、トルエン、シクロヘキサノン、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルスルホキシドなどとすることができる。

また、無機電解質、有機電解質、界面活性剤、消泡剤などの添加剤を使用してもよい。

なお、高分子物質および溶媒は、例示をしたものに限定されるわけではない。

[0025] 原料液5は、表面張力によりノズル2の排出口の近傍に留まっている。

電源3は、ノズル2に電圧を印加する。すると、排出口の近傍にある原料液5が所定の極性に帯電する。図1に例示をしたもの場合には、排出口の近傍にある原料液5がプラスに帯電する。

収集部4は、接地されているので、ノズル2と収集部4の間に電界が形成される。そして、電気力線に沿って作用する静電力が表面張力より大きくなると、排出口の近傍にある原料液5が静電力により収集部4に向けて引き出される。引き出された原料液は、引き伸ばされ、原料液に含まれる溶媒が揮発することで繊維6が形成される。形成された繊維6が回転している収集部4の上に堆積することで、堆積体7が形成される。また、回転している収集部4の上に繊維6が堆積する際に、繊維6が回転方向に引っ張られる。

すなわち、形成された繊維6を堆積させる際に、繊維6を機械的に一方向に引っ張ることで、堆積体7における繊維の延びる方向が揃えられる。

[0026] なお、繊維6を機械的に一方向に引っ張る方法は例示をしたものに限定されるわけではない。例えば、繊維6が引き出される方向にガスを流し、ガス流により繊維6を機械的に一方向に引っ張ることもできる。

[0027] 図2(a)は、静止した平板状の収集部に繊維6を堆積した場合の電子顕微鏡写真である。

図2(b)は、回転している収集部4の上に繊維6を堆積した場合の電子顕微鏡写真である。

図2 (a)、(b) から分かるように、形成された繊維6を堆積させる際に、繊維6を機械的に一方向に引っ張れば、堆積体7における繊維6が延びる方向をある程度揃えることができる。また、繊維6同士の間隙(空隙)を少なくすることができる。

[0028] ところが、回転する収集部4やガス流により繊維6を機械的に一方向に引っ張ると、風や電界の乱れが発生する。そのため、繊維6を機械的に一方向に引っ張るだけでは、繊維6が延びる方向を揃えることに限界がある。

[0029] そこで、本実施の形態に係る繊維配向シートの製造方法においては、以下の密着工程を行うことで、繊維6が延びる方向をさらに揃えるようにしている。

まず、堆積体7に揮発性の液体を供給する。

例えば、堆積体7を揮発性の液体に浸漬させる。

揮発性の液体には特に限定はないが、繊維6がなるべく溶解しないものとするのが好ましい。揮発性の液体は、例えば、アルコール類(メタノール、エタノール、イソプロピルアルコールなど)や、アルコール水溶液、アセトン、アセトニトリル、エチレングリコールなどとする事ができる。

[0030] 次に、以下の乾燥工程を行う。

図3 (a)、(b) は、乾燥前の状態を例示するための模式斜視図である。

まず、図3 (a) に示すように、揮発性の液体を含む堆積体7を基台100の上に載置する。

乾燥前においては、図3 (b) に示すように、繊維6が延びる方向がある程度揃えられている。

[0031] 続いて、揮発性の液体を含む堆積体7を乾燥させる。

図4 (a)、(b) は、堆積体7と基台100との間に滑りが生じる状態で乾燥させた場合を例示するための模式斜視図である。

図5 (a)、(b) は、堆積体7と基台100との間に滑りが生じ難い状態で乾燥させた場合を例示するための模式斜視図である。

なお、堆積体7と基台100との間の滑りは、繊維6の材料と、基台100の材料とで制御することができる。例えば、繊維6の材料がコラーゲンである場合には、基台100の材料をポリスチレンとすることで、堆積体7と基台100との間の滑りを抑制することができる。

[0032] 乾燥手段には特に限定はない。例えば、揮発性の液体を含む堆積体7を大気中で乾燥させてもよいし（自然乾燥）、加熱して乾燥させてもよいし（加熱乾燥）、減圧環境下で乾燥させてもよい（減圧乾燥）。

[0033] 堆積体7と基台100との間に滑りが生じる状態で乾燥させた場合には、図4（a）に示すように、堆積体7の体積が全体的に収縮して繊維配向シート70aが形成される。

堆積体7と基台100との間に滑りが生じ難い状態で乾燥させた場合には、図5（a）に示すように、堆積体7の厚み寸法が主に収縮して繊維配向シート70bが形成される。

[0034] ここで、繊維6と繊維6の間にある揮発性の液体には、毛管力が働いている。すなわち、繊維6と繊維6を密着させる方向に力が加わっている。そのため、乾燥が進むにつれ（揮発性の液体が除去されるにつれ）、繊維6と繊維6の間の距離が縮まり、図4（b）、図5（b）に示すように、繊維6と繊維6が密着状態となる。

以上の様にして、本実施の形態に係る繊維配向シート70a、70bを製造することができる。

[0035] 図6（a）は、堆積体7の電子顕微鏡写真である。すなわち、図6（a）は、揮発性の液体が供給される前の繊維6の状態を表している。

図6（b）は、繊維配向シート70a、70bの電子顕微鏡写真である。すなわち、図6（b）は、揮発性の液体が除去（乾燥）された後の繊維6の状態を表している。

図6（a）、（b）から分かるように、前述した密着工程を行えば、繊維6と繊維6が密着状態となる。この場合、図6（b）から分かるように、電子顕微鏡写真では繊維6が確認できないほど繊維6同士が密着した状態とな

る。

繊維6同士が密着状態となっていれば、繊維6が延びる方向をさらに揃えることができる。すなわち、繊維配向シート70a、70bにおいては、繊維6が配向されている。

なお、繊維配向シート70a、70bにおいて、繊維6同士が密着状態となっており、また、繊維6が配向されていることは、前述した引張強度の異方性や、分子の長軸が延びる方向などにより確認することができる。

[0036] またさらに、光学顕微鏡を用いれば繊維6に由来する配向の方向を確認することができる。

図7(a)、(b)は、繊維配向シート70a、70bの光学顕微鏡写真である。

図7(a)、(b)から分かるように、繊維配向シート70a、70bの表面を光学顕微鏡により観察すると、ピッチ寸法が100 $\mu$ m程度の縞構造を確認することができた。

このような縞構造は、揮発性の液体が除去されて繊維6と繊維6が密着するにつれて、複数の繊維6の束が集合体となって一定間隔で収縮したため形成されたものと考えられる。

[0037] (実施例)

以下、実施例に基づいて繊維配向シートをさらに詳細に説明する。ただし、以下の実施例は、本発明を限定するものではない。

まず、以下のようにして堆積体7を形成した。

高分子物質は、生体親和性材料であるコラーゲンとした。

溶媒は、トリフルオロエタノールと、純水の混合溶媒とした。

原料液5は、2wt%~10wt%のコラーゲンと、80wt%~97wt%のトリフルオロエタノールと、1wt%~15wt%の純水との混合液とした。

エレクトロスピンニング装置1は、図1に例示をした回転する収集部4を有するものとした。

エレクトロスピンニング装置 1 により形成された繊維 6 は、コラーゲンを 10 wt % 以上含むものとなった。

また、繊維 6 の直径は、70 nm ~ 180 nm 程度であった。

また、回転する収集部 4 により繊維 6 を機械的に一方向に引っ張ることで、堆積体 7 における繊維 6 が延びる方向をある程度揃えた。この場合、堆積体 7 における繊維 6 の状態は、前述した図 2 (b) に示したものとなった。

[0038] 図 8 は、エレクトロスピンニング装置 1 により形成された繊維 6 におけるコラーゲン分子の配向を例示するための模式図である。

図 9 (a) ~ (d) は、繊維 6 の表面の原子間力顕微鏡写真である。

図 9 (a) は、形状像である。図 9 (b) は、位相像である。図 9 (c) は、図 9 (a) 中の A 部の拡大写真である。図 9 (d) は、図 9 (b) 中の B 部の拡大写真である。

原子間力顕微鏡で位相像を取得すれば、繊維 6 の表面の弾性率変化を解析することができる。すなわち、位相像により、繊維 6 の表面における硬さ (弾性率) の差に由来にする筋状のコントラストを確認することができる。

図 9 (a) ~ (d) から分かるように、エレクトロスピンニング装置 1 により形成された繊維 6 の表面を原子間力顕微鏡で分析すると、繊維 6 の軸方向に硬さの差に由来する筋状のコントラストを確認することができる。

この様な構成を有する繊維 6 を配向させれば、高い分子配向度を得ることができるものと考えられる。

[0039] 次に、堆積体 7 をエタノールに浸漬させた。エタノールの濃度は、40 wt % ~ ほぼ 100 wt % で行った。また、エタノールへの浸漬は大気中で行った。エタノールの温度は室温とした。浸漬時間は特に限定せず、エタノールが堆積体 7 中に十分に充填された時点で、堆積体 7 をエタノールから引き上げた。

[0040] 次に、エタノールを含む堆積体 7 を乾燥させた。

乾燥は、大気中で行い、乾燥温度は室温とした。すなわち、エタノールを含む堆積体 7 を自然乾燥させた。

この場合、堆積体7と基台100との間に滑りが生じる状態で乾燥させることで繊維配向シート70aを作成した。また、堆積体7と基台100との間に滑りが生じ難い状態で乾燥させることで繊維配向シート70bを作成した。なお、堆積体7と基台100との間に滑りが生じ難い状態で乾燥させる場合には、ポリスチレンを用いて形成された基台100を用いた。

[0041] 以上の様にして、コラーゲンを含む繊維配向シート70a、70bを製造した。この場合、繊維配向シートにおける繊維6の状態は、前述した図6(b)、図7(a)、(b)に示したものとなった。

図6(b)、図7(a)、(b)から分かるように、繊維配向シート70a、70bに含まれる空隙は確認されなかった。

[0042] 図10は、引張試験に用いる試験片C、Dを例示するための模式図である。

図10に示すように、試験片の長手方向が繊維6が延びる方向に平行なものを試験片C、試験片の長手方向が繊維6が延びる方向に垂直なものを試験片Dとした。

図11(a)、(b)は、引張試験の様子を例示するための写真である。

図11(a)は、引張試験開始時の様子为例示するための写真である。図11(b)は、試験片の破断時の様子为例示するための写真である。

図12(a)は、試験片Dの光学顕微鏡写真である。

図12(b)は、試験片Cの光学顕微鏡写真である。

[0043] 図13は、堆積体7の引張試験の結果を例示するためのグラフ図である。

なお、コラーゲンを含む試験片C、Dの厚み寸法は90 $\mu$ m程度、幅寸法は2mm、長さ寸法は12mmとした。また、伸張速度は、1mm/minとした。

図13から分かるように、試験片Cの引張強度/試験片Dの引張強度は5.6、引っ張り伸び率は、9%~11%であった。

なお、引張強度は、最大応力/断面積としている。

[0044] 図14は、堆積体7の引張試験の結果と、繊維配向シート70a、70b

の引張試験の結果とを比較するためのグラフ図である。

なお、試験片C 1、D 1は堆積体7から形成された試験片、試験片C 2、D 2は繊維配向シート70 a、70 b（前述した密着工程が施された堆積体7）から形成された試験片である。

なお、コラーゲンを含む試験片C 1、C 2、D 1、D 2の厚み寸法は30  $\mu$ m程度、幅寸法は2 mm、長さ寸法は12 mmとした。また、伸張速度は、1 mm/minとした。

ここで、繊維配向シート70 a、70 bの基台100側には、エタノール処理により繊維6がより緻密に密着した硬い面が形成される。

そのため、試験片D 1において、この硬い面が、引張試験の初期に破断することで、図14に示すような引張応力のピークが生じたものと考えられる。

[0045] 一方の方向における繊維配向シート70 a、70 bの引張強度をF 1とし、この方向に直交する方向における繊維配向シート70 a、70 bの引張強度をF 2とした場合、F 1は28 MPaとなり、F 2/F 1は3.2となった。ただし、F 2 > F 1である。

そのため、繊維配向シート70 a、70 bは、引張強度が高く、且つ、引張強度の異方性が高いものであることが証明された。また、繊維配向シート70 a、70 bは、繊維6が配向されている（繊維6が延びる方向が揃っている）ものであることが証明された。

[0046] また、繊維配向シート70 a、70 bの表面を偏光FT-IR-ATR法により分析して、分子の長軸が延びる方向を求めた。

波数が1640  $\text{cm}^{-1}$ の場合の吸収強度T 1は0.075、波数が1540  $\text{cm}^{-1}$ の場合の吸収強度T 2は0.043となった。

所定の偏光方向における吸光度比R 1（T 1/T 2）は1.748、繊維配向シート70 a、70 bの向きを90°回転させた場合の吸光度比R 2は1.575となった。

[0047] そのため、繊維配向シート70 a、70 bの配向度パラメータ（R 1/R

2) は、1.13 となった。

なお、エタノールに浸漬させる前の堆積体 7 の表面を同様にして分析すると、配向度パラメータ (R1/R2) は、1.04 となった。

そのため、繊維配向シート 70a、70b は、配向度パラメータ (R1/R2) が大きいので、分子の長軸が延びる方向が揃っているものであることが証明された。また、繊維配向シート 70a、70b は、繊維 6 が配向されている (繊維 6 が延びる方向が揃っている) ものであることが証明された。

[0048] [表1]

	材料	厚み μm	揮発性溶媒	最終厚み μm	繊維の密着	配向度パラメータ -	引張強度		引張強度比 -
							平行 [MPa]	垂直 [MPa]	
実施例 1	コラーゲン	25	エタノール	5	高	1.13	-	-	-
実施例 2	コラーゲン	100	エタノール	20	高	-	87.9	27.9	3.15
実施例 3	コラーゲン	100	水 / エタノール=40/60	20	高	1.10	-	-	-
実施例 4	コラーゲン	100	水 / エタノール=60/40	20	高	1.10	-	-	-
実施例 5	コラーゲン	150	エタノール	30	高	-	59.4	26.7	2.22
実施例 6	ポリイミド	110	エタノール	90	低	-	6.69	1.03	6.50
比較例 1	コラーゲン	25	-	25	低	1.03	-	-	-
比較例 2	コラーゲン	100	-	100	低	1.03	3.07	0.54	5.69
比較例 3	コラーゲン	150	-	150	低	-	5.48	0.6	9.13

表 1 は、「密着工程」の効果を例示するための表である。

表 1 から分かるように、本発明は、コラーゲンなどの生体親和性材料のみならず、ポリイミドなどの工業材料にも適用することができる。

すなわち、前述した「密着工程」を行えば、工業材料からなる繊維配向シートであっても分子配向度の向上、引張強度の向上、引張強度の異方性の維持などを図ることができる。

[0049] 以上、本発明のいくつかの実施形態を例示したが、これらの実施形態は、例として提示したものであり、発明の範囲を限定することは意図していない。これら新規な実施形態は、その他の様々な形態で実施されることが可能であり、発明の要旨を逸脱しない範囲で、種々の省略、置き換え、変更などを行うことができる。これら実施形態やその変形例は、発明の範囲や要旨に含まれるとともに、請求の範囲に記載された発明とその均等の範囲に含まれる。また、前述の各実施形態は、相互に組み合わせて実施することができる。

## 請求の範囲

- [請求項1] 含まれている繊維が密着状態にあり、  
第1の方向における引張強度を $F_1$ 、前記第1の方向に直交する第2の方向における引張強度を $F_2$ とした場合に、以下の(1)～(3)を全て満足する繊維配向シート。  
(1)  $F_2 > F_1$ である。  
(2)  $F_1$ が1MPa以上である。  
(3)  $F_2 / F_1$ が2以上である。
- [請求項2] 前記繊維は、生体親和性材料を10wt%以上含む請求項1記載の繊維配向シート。
- [請求項3] 前記繊維は、アミド基を含み、  
前記繊維配向シートの表面を偏光FT-IR-ATR法により分析した場合に、以下の式で表される配向度パラメータが1.1以上である請求項1または2に記載の繊維配向シート。  
配向度パラメータは、 $R_1 / R_2$ である。  
 $R_1$ は、所定の偏光方向における吸光度比である。  
 $R_2$ は、前記繊維配向シートの向きを $90^\circ$ 回転させた場合の吸光度比である。  
 $R_1 > R_2$ である。  
波数が $1640\text{ cm}^{-1}$ の場合の吸収強度を $T_1$ 、波数が $1540\text{ cm}^{-1}$ の場合の吸収強度を $T_2$ とした場合に、吸光度比は、 $T_1 / T_2$ である。
- [請求項4] エレクトロスピンニング法を用いて繊維を形成し、前記繊維を堆積させて堆積体を形成する工程と、  
前記堆積体に揮発性の液体を供給する工程と、  
前記揮発性の液体を含む堆積体を乾燥させる工程と、  
を備えた繊維配向シートの製造方法。
- [請求項5] 前記堆積体を形成する工程において、前記繊維を一方向に引っ張る

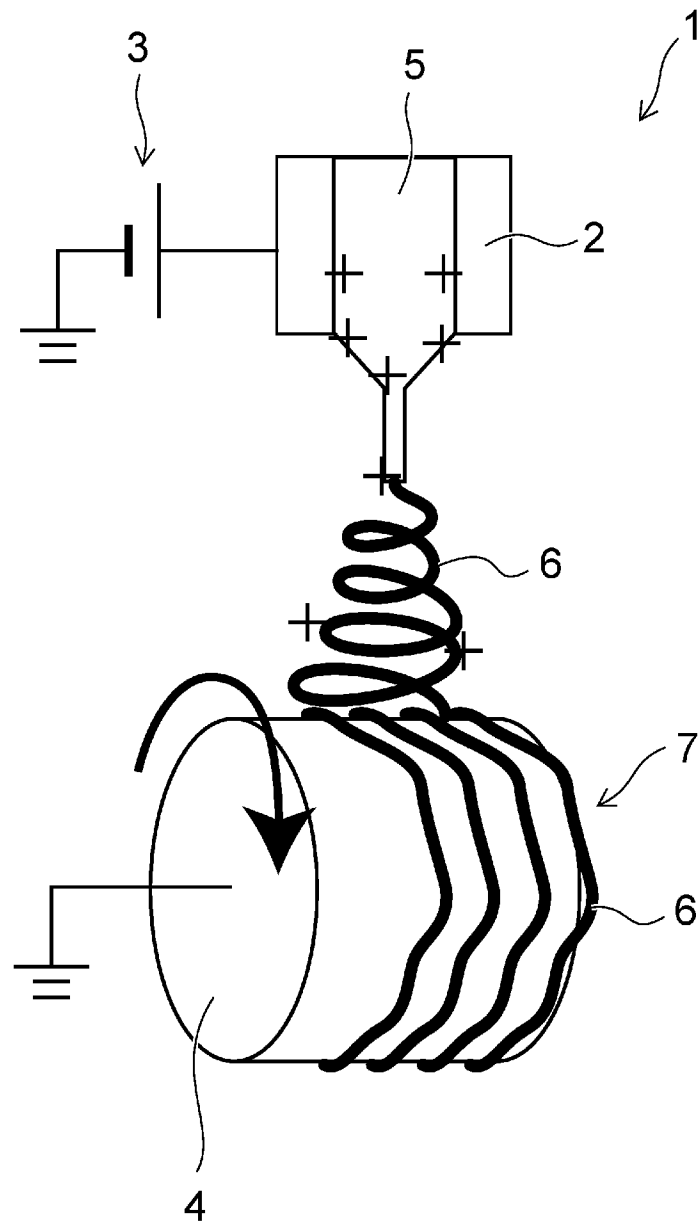
請求項4記載の繊維配向シートの製造方法。

[請求項6]

前記繊維は、生体親和性材料を2wt%以上含み、

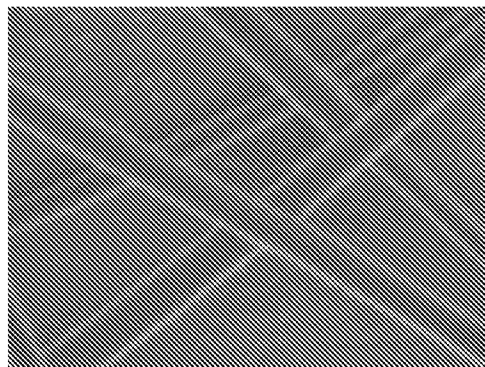
前記揮発性の液体は、アルコールを含む請求項4または5に記載の繊維配向シートの製造方法。

[図1]

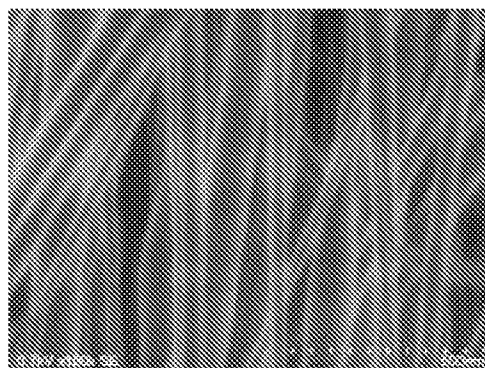


[図2]

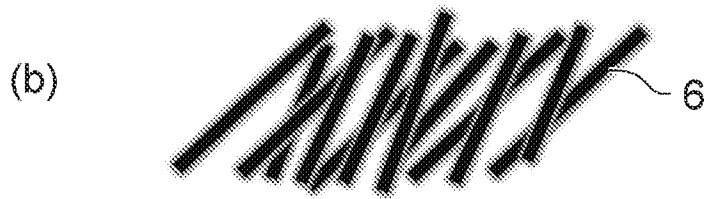
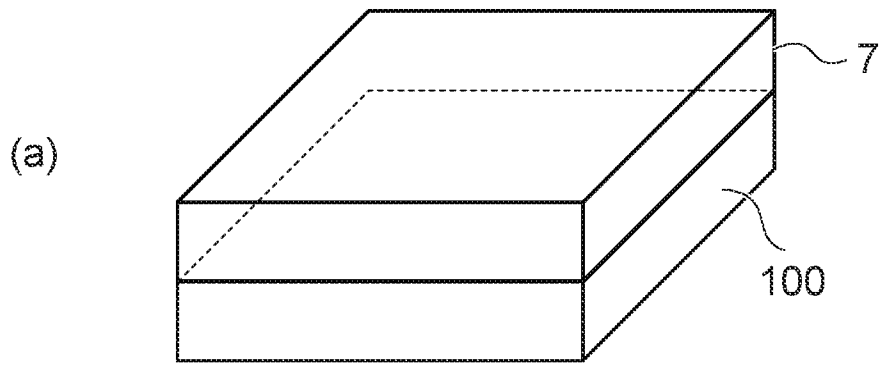
(a)



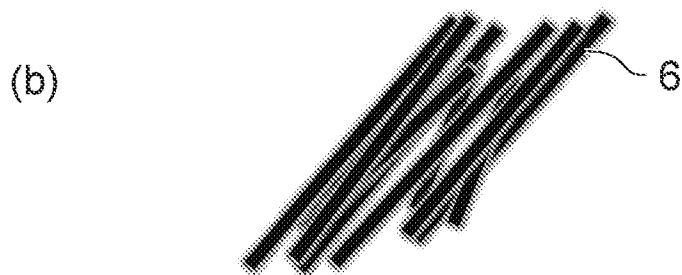
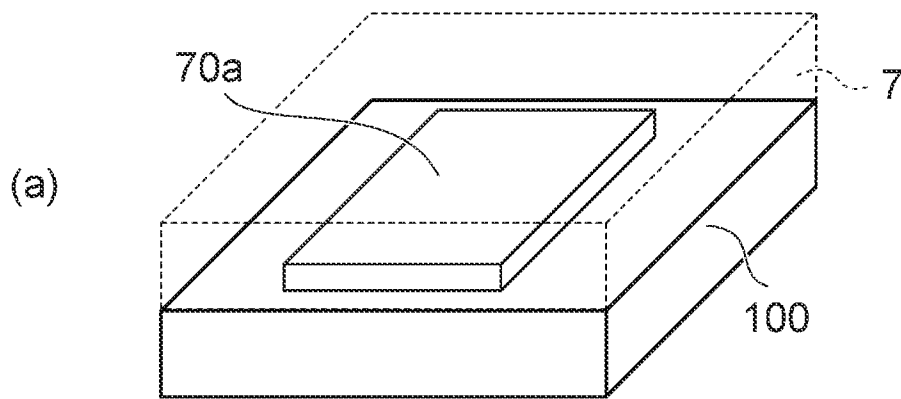
(b)



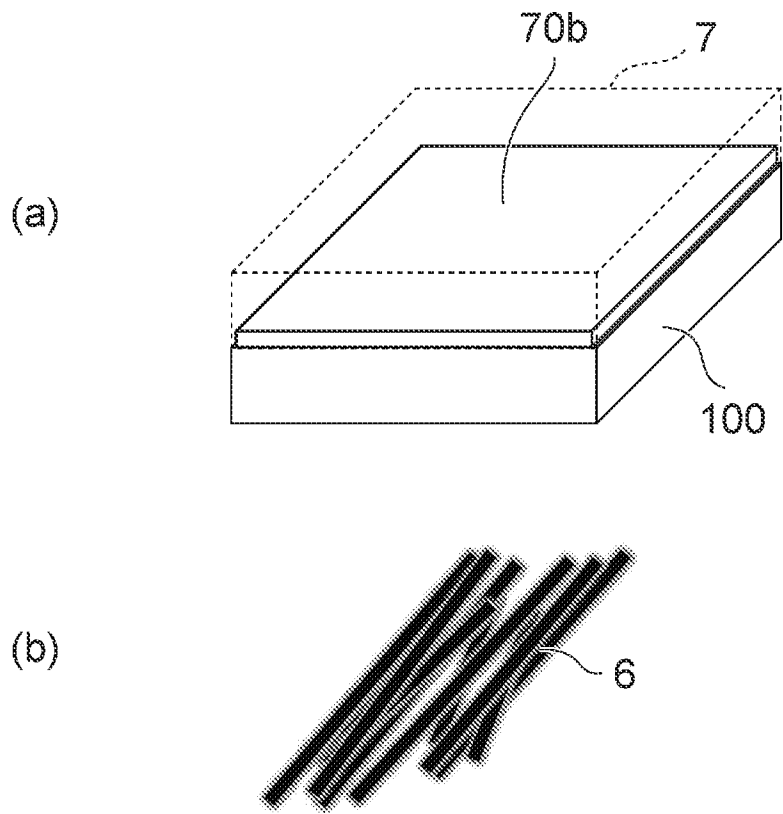
[図3]



[図4]

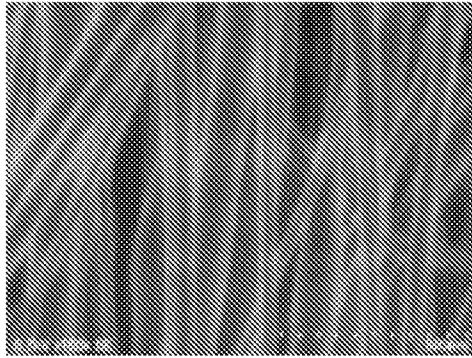


[図5]

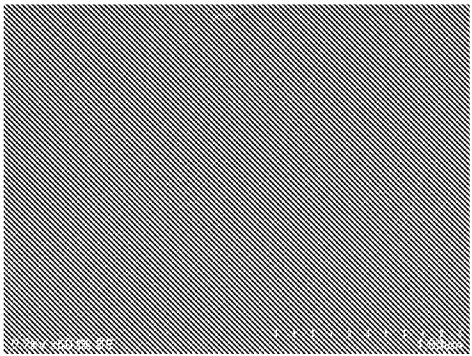


[図6]

(a)

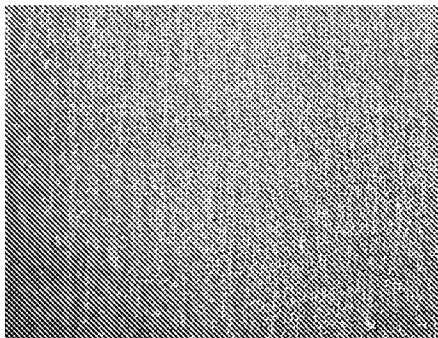


(b)

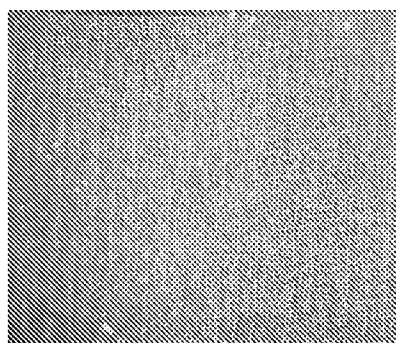


[図7]

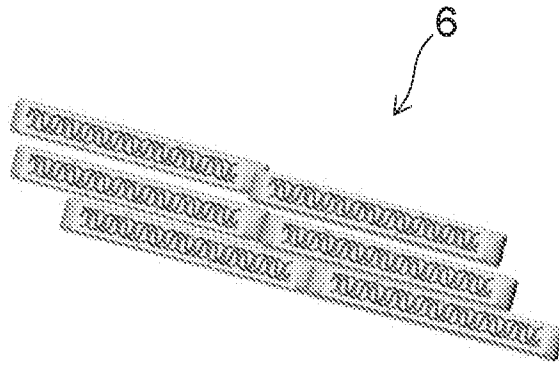
(a)



(b)

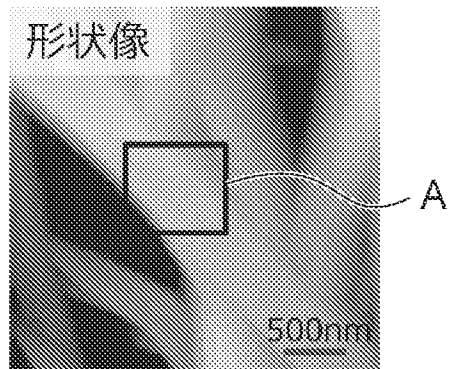


[図8]

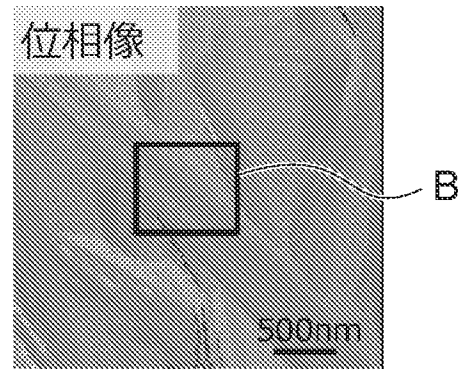


[図9]

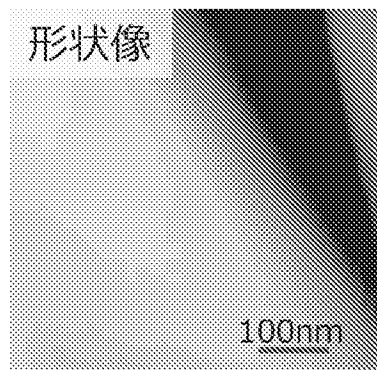
(a)



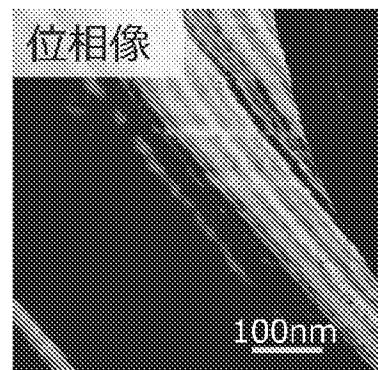
(b)



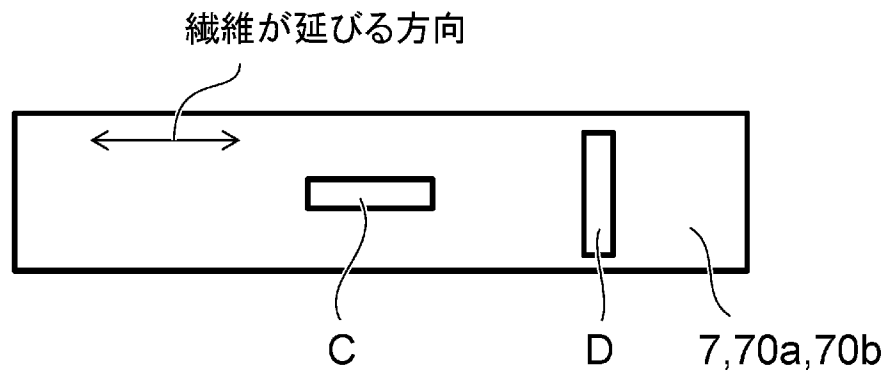
(c)



(d)

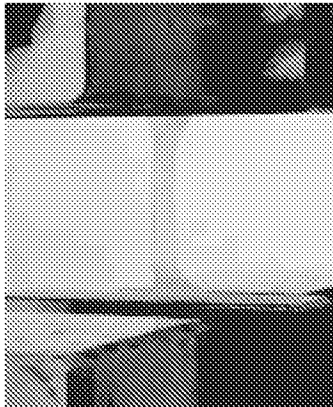


[図10]

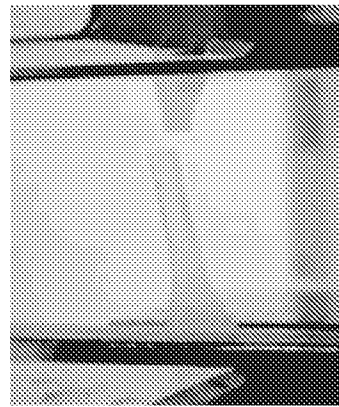


[図11]

(a)

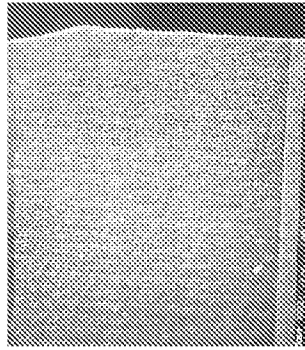


(b)

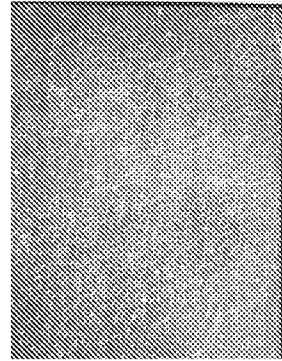


[図12]

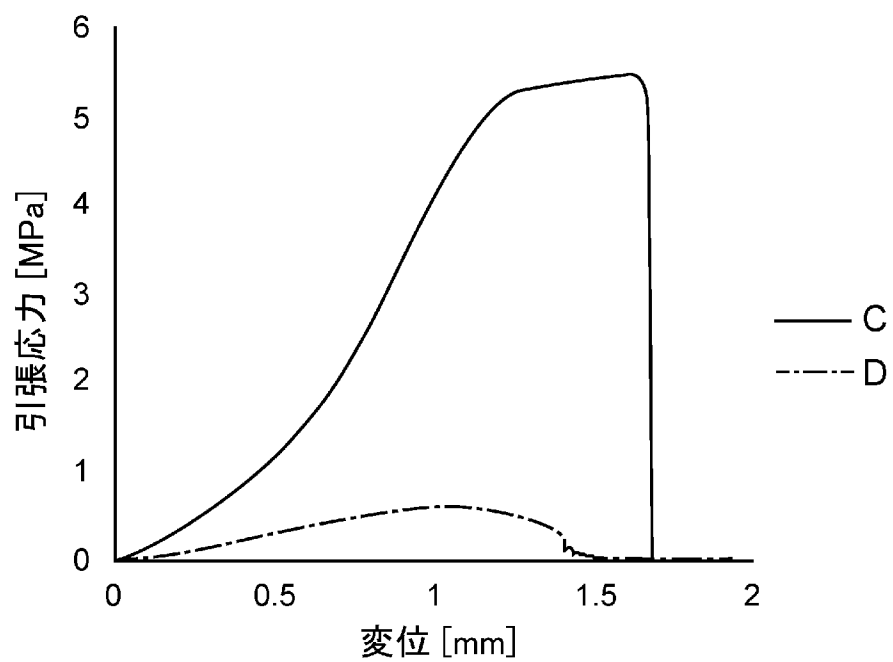
(a)



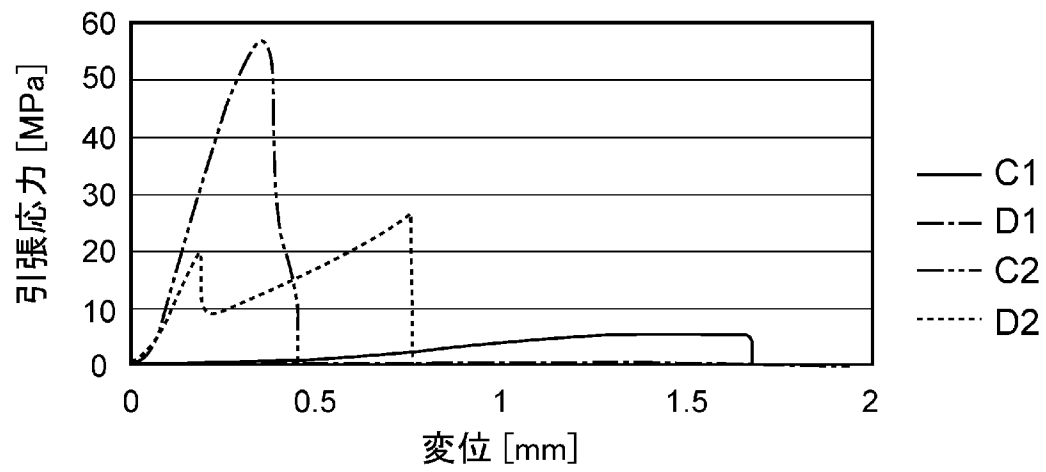
(b)



[図13]



[図14]



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2016/075496

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
D04H1/74(2006.01)i, D04H1/728(2012.01)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)  
D04H1/74, D04H1/728

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	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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 A	JP 2005-126865 A (Asahi Kasei Fibers Corp.), 19 May 2005 (19.05.2005), example 6 (Family: none)	1-3 4-6
X A	JP 2009-233550 A (Kuraray Co., Ltd.), 15 October 2009 (15.10.2009), example 1 (Family: none)	1, 2 4-6
X A	JP 2014-101320 A (Japan Vilene Co., Ltd.), 05 June 2014 (05.06.2014), comparative example 1 (Family: none)	1, 2 4-6

Further documents are listed in the continuation of Box C.  See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  
17 November 2016 (17.11.16)

Date of mailing of the international search report  
29 November 2016 (29.11.16)

Name and mailing address of the ISA/  
Japan Patent Office  
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,  
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer  
  
Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/075496

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2008-303514 A (Japan Vilene Co., Ltd.), 18 December 2008 (18.12.2008), comparative example 2 (Family: none)	1, 2 4-6
X A	JP 2012-527217 A (The Ohio State University), 08 November 2012 (08.11.2012), claims; examples 1 to 3 & WO 2010/124207 A1 claims; examples 1 to 3 & EP 2422003 A1 & US 2010/0273258 A1	4-6 1-3

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. D04H1/74(2006.01)i, D04H1/728(2012.01)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. D04H1/74, D04H1/728

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	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016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 A	JP 2005-126865 A（旭化成せんい株式会社）2005.05.19 [実施例6], (ファミリーなし)	1-3 4-6
X A	JP 2009-233550 A（株式会社クラレ）2009.10.15 [実施例1], (ファミリーなし)	1,2 4-6
X A	JP 2014-101320 A（日本バイリーン株式会社）2014.06.05 [比較例1], (ファミリーなし)	1,2 4-6

☑ 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	の日の後に公表された文献
「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	「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
「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	「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
「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）	「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
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日 17.11.2016	国際調査報告の発送日 29.11.2016
--------------------------	--------------------------

国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ISA/J P） 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） 小石 真弓 電話番号 03-3581-1101 内線 3474	4S	9727
--	---	----	------

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
X A	JP 2008-303514 A (日本バイリーン株式会社) 2008. 12. 18 [比較例 2], (ファミリーなし)	1, 2 4-6
X A	JP 2012-527217 A (ジ・オハイオ・ステート・ユニバーシティ) 2012. 11. 08, [特許請求の範囲], [実施例 1] - [実施例 3] & WO 2010/124207 A1, Claims, Example1-3 & EP 2422003 A1 & US 2010/0273258 A1	4-6 1-3