

(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
2016 年 9 月 9 日(09.09.2016)



(10) 国際公開番号
WO 2016/140334 A1

- (51) 国際特許分類:
B32B 37/16 (2006.01) *B32B 27/30* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/056706
- (22) 国際出願日: 2016 年 3 月 4 日(04.03.2016)
- (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 2015-043990 2015 年 3 月 5 日(05.03.2015) JP
- (71) 出願人: 国立大学法人東北大学(TOHOKU UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒9808577 宮城県仙台市青葉区片平二丁目 1 番 1 号 Miyagi (JP).
- (72) 発明者: 岩瀬 英治(IWASE Eiji); 〒1698050 東京都新宿区戸塚町 1 丁目 1 〇 4 番地 学校法人早稲田大学内 Tokyo (JP). 新保 創太(SHIMBO Sota); 〒1698050 東京都新宿区戸塚町 1 丁目 1 〇 4 番地 学校法人早稲田大学内 Tokyo (JP). 武岡 真司(TAKEOKA Shinji); 〒1698050 東京都新宿区戸塚町 1 丁目 1 〇 4 番地 学校法人早稲田大学内 Tokyo (JP). 藤枝 俊宣(FUJIE Toshinori); 〒1698050 東京都新宿区戸塚町 1 丁目 1 〇 4 番地 学校法人早稲田大学内 Tokyo (JP). 梶 弘和(KAJI Hirokazu); 〒9808577 宮城県仙台市青葉区片平二丁目 1 番 1 号 国立大学法人東北大学内 Miyagi (JP). 阿部 俊明(ABE Toshiaki); 〒9808577 宮城県仙台市青葉区片平二丁目 1 番 1 号 国立大学法人東北大学内 Miyagi (JP).
- (74) 代理人: 平木 祐輔, 外(HIRAKI Yusuke et al.); 〒1056232 東京都港区愛宕 2 丁目 5 番 1 号 愛宕グリーンヒルズMORIタワー32階 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, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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, SA, 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, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (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, 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))

(54) Title: SHAPE-CONTROLLED NANOSHEET AND PRODUCTION METHOD THEREOF

(54) 発明の名称: 形状制御されたナノシート及びその製造方法

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a nanosheet which can maintain a planar shape, and a production method thereof. A multilayer structure sheet which comprises a nanosheet layer and an elastic layer and which has a rolled structure, and a production method thereof, are provided.

(57) 要約: 本発明は、平面形状を維持することが可能なナノシート及びその製造方法を提供することを目的とする。ナノシート層及び伸縮層を含み、捲回構造を備える多層構造シート、ならびにその製造方法。



WO 2016/140334 A1

明 細 書

発明の名称：形状制御されたナノシート及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、ナノシート層及び伸縮層を含み、捲回構造を備える多層構造シート、ならびにその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 高分子超薄膜（以下、「ナノシート」と記載する）とはポリ乳酸等の高分子からなる数十～数百 nm の厚さを持つシートのことであり、その薄さと柔軟性から、皮膚や臓器の表面形状に追従し、接着剤なしでもファンデルワールス力や表面張力によって貼付することができる。

[0003] この特徴からナノシートは、創部保護材料として患部や切開創へ貼付して用いられている（非特許文献 1，2）。また近年においては、ナノシートを、内視鏡手術において創部保護材料として用いること、また生体組織（網膜下等）への細胞移植手術の移植基材として用いること等、生体内の狭小な環境下での利用が開発・検討されている（非特許文献 3－5）。

[0004] 一方、ナノシートは薄く、柔軟であることから、液中において折れ曲がる等して変形した場合、平面形状へ自力で回復することはできない。そのため、ナノシートの変形を抑え、平面形状を維持して、目的の部位に貼付することは容易ではない。さらに目的の部位が生体内の狭小な環境である場合には、ナノシートを直接操作することはできないことから、平面形状を維持しながら貼付することはより困難となる。

[0005] したがって、当該分野においてはナノシートの平面形状を維持／制御しながら、簡便に、目的の部位に貼付することを可能とする新たな手段が切望されている。

先行技術文献

非特許文献

[0006] 非特許文献 1：Fujie et al, Advanced Functio

nal Materials, vol. 19, pp. 2560–2568, 2009.

非特許文献2: Okamura et al, Advanced Materials, vol. 21, pp. 4388–4392, 2009.

非特許文献3: Taccolla et al, Langmuir, vol. 27, pp. 5589–5595, 2011.

非特許文献4: Mattoli et al, Procedia Chemistry, vol. 1, pp. 28–31, 2009.

非特許文献5: Fujie et al, Advanced Materials, vol. 26, pp. 1699–1705, 2014.

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明は、平面形状を維持することが可能なナノシート及びその製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは、ナノシートは液中において粘性抵抗や浮力を受けており、これらの力が、液中にて変形状態にあるナノシートが平面形状に戻ろうとする復元力（すなわち、曲げモーメント）とつりあうため、一度変形したナノシートは自力で平面形状に回復できないことを見出した。

[0009] そこで、本発明者らはナノシートの曲げモーメントを大きくし、ナノシートの平面形状を維持することを検討した結果、大きな断面2次モーメントを持つ層（シート）をナノシートと組み合わせることによって、ナノシート自体の膜厚を厚くすることなく、ナノシートの曲げモーメントを大きくすることができ、これによって液中にて平面形状を維持できることを見出した。

[0010] 一方、別の層と組み合わせられたナノシートは、薄さと柔軟性が失われるため、ナノシート送達に利用されている細管（例えば、シリンジやカテーテル等）への収納が困難となるが、これは、当該ナノシートを、捲回構造体とすることによって解決できることを見出した。本発明者らはナノシートと別の

層とを捲回構造体とする簡便な手法を検討した結果、ひずみを生じ内部応力が付与された別の層にナノシートを接着・積層して多層構造体とし、その後ひずみを回復させ各層の応力差を利用することによって多層構造体を自発的に捲回させることができ、目的の捲回構造体を形成できることを見出した。

[0011] 本発明は、これらの知見に基づくものであり、以下の特徴を有する。

[1] ナノシート層及び伸縮層を含み、捲回構造を備える多層構造シートの製造方法であって、

(i) ナノシート層を、ひずみを生じさせ内部応力を付与した伸縮層に積層し、多層構造を形成する工程、

(i i) 次いで、該多層構造における該伸縮層の該ひずみを回復させ、それによって該多層構造を捲回する工程を含む、
上記方法。

[2] 多層構造シートが支持層をさらに含み、工程(i)において、支持層／ナノシート層／伸縮層の順で積層するか、又は、ナノシート層／支持層／伸縮層の順で積層する、[1]の方法。

[3] 工程(i)において、引張力を加えて引張ひずみを生じさせ内部応力が付与された伸縮層に支持層（存在する場合）及びナノシート層を積層する、[1]又は[2]の方法。

[4] 工程(i i)において、多層構造を伸縮層に引張力が加えられた環境より切り取り、切り取られた多層構造における伸縮層の引張ひずみを回復させ、それによって該切り取られた多層構造を伸縮層と支持層（存在する場合）及び／又はナノシート層との間の内部応力の差に基づいて捲回する、[3]の方法。

[5] ナノシート層及び伸縮層を含み、捲回構造を備える、多層構造シート。

[6] 支持層をさらに含み、支持層／ナノシート層／伸縮層の順で積層されているか、又は、ナノシート層／支持層／伸縮層の順で積層されている、
[5]の多層構造シート。

[7] ナノシート層が500nm未満の厚みを有する、[5]又は[6]の多層構造シート。

[8] 支持層（存在する場合）及び／又は伸縮層が250 μ m未満の厚みを有する、[5]～[7]のいずれかの多層構造シート。

[9] 支持層（存在する場合）及び伸縮層が水溶性高分子からなる、[5]～[8]のいずれかの多層構造シート。

[10] 支持層（存在する場合）及び伸縮層がポリビニルアルコールからなる、[5]～[9]のいずれかの多層構造シート。

[0012] 本明細書は本願の優先権の基礎となる日本国特許出願番号2015-043990号の開示内容を包含する。

発明の効果

[0013] 本発明によれば、捲回構造を有し、かつ、ナノシートを自力で／非接触様式にて平面形状へと展開することが可能である、ナノシートを含む多層構造シートを提供することができる。

[0014] また、本発明によれば、当該多層構造シートを簡便に製造することができる。

図面の簡単な説明

[0015] [図1]図1は、引張力を利用した、ナノシート層、支持層及び伸縮層を含む多層構造シートの製造方法の模式図を示す。（a）予め引張ひずみを生じさせ内部応力が付与された伸縮層に、ナノシート層及び支持層を積層し多層構造を形成する工程。（b）多層構造における伸縮層の引張ひずみを回復させ、それによって多層構造を自発的に捲回する工程。

[図2]図2は、一定量滴下法によって得られたポリビニルアルコール（以下、「PVA」と記載する）シートの膜厚均一性評価に用いた切断面と測定点を示す模式図である。数値の単位はmm。

[図3]図3は、滴下量を4000 μ Lとしたときに得られたPVAシートの各切断面の計測点における膜厚の計測結果を示すグラフ図である。

[図4]図4は、PVAシート（膜厚63.5 μ m）の引張試験の結果得られた

、応力ひずみ線図を示す。

[図5]図5は、PVAシートの溶解による、切断面の各計測点における膜厚の変化を示すグラフ図である。

[図6]図6は、伸縮層に引張ひずみを付加するための引張装置の写真図を示す。

[図7]図7は、多層構造シートの製造方法を示す写真図である。(a)伸縮層となるPVAシートを引張装置を用いて引張り、固定した状態を示す。(b)伸縮層の上に、支持層となるPVAシート及びナノシート層を貼り付けた状態を示す。

[図8]図8は、製造された捲回構造(円筒形状)を有する多層構造シートの写真図を示す。当該多層構造シートは見易さのためナノシート層の枠線が着色されている。

[図9]図9は、支持層及び伸縮層の膜厚を一定とし、伸縮層に付与する引張ひずみ(ε)を変化させた場合に得られる曲率半径(r)の実測値と理論値との比較結果を示すグラフ図である。

[図10]図10は、伸縮層に付与する引張ひずみを一定とし、支持層及び伸縮層の膜厚(t)を変化させた場合に得られる曲率半径(r)の実測値と理論値との比較結果を示すグラフ図である。

[図11]図11は、捲回構造を有する多層構造シートの水中における展開率(α)の経時変化を示すグラフ図である。

発明を実施するための形態

[0016] (1) ナノシート層

本発明において「ナノシート層」とは、ナノシートを含むか、当該ナノシートからなる層を意味する。「ナノシート」とは、500nm未満、好ましくはおよそ20nm～300nm、より好ましくはおよそ50nm～200nm程度の厚みを有するシートを意味する。

[0017] ナノシートは高分子からなり、例えばポリ乳酸、ポリグリコール酸、ポリヒドロキシ酪酸、ポリカプロラクトン、ポリブチレンサクシネート、ポリジ

オキサノン、ポリジメチルシロキサン、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレン、ポリ酢酸ビニル、ポリ（３，４－エチレンジオキシチオフェン）、タンパク質（コラーゲン、ゼラチン、ラミニン、ファイブロネクチン、エラスチン）、多糖類（キトサン、アルギン酸、ヒアルロン酸、コンドロイチン硫酸、セルロース）、核酸（DNA，RNA）及びそれらの共重合体等より選択される適当なものを利用して作製することができる。好ましくはナノシートは生体分解性高分子からなる。

[0018] ナノシート層の作製方法は特に限定されることなく、従来公知の一般的な手法（例えば、スピコート法）を用いて行うことができる。スピコート法においては、高分子又は当該高分子の構成要素（例えば、高分子の構成要素であるところのモノマー等）（以下、「高分子等」と記載する。）を適当な溶媒（例えば、ジクロロメタン、クロロホルム、アセトン、酢酸エチル等）中に $1\text{ mg/mL} \sim 100\text{ mg/mL}$ 、好ましくは $5\text{ mg/mL} \sim 40\text{ mg/mL}$ の濃度で溶解し、この高分子等の溶液を基板（例えば、ポリジメチルシロキサン（PDMS）、金属、シリコン、ガラス等）上に滴下し、スピコーターを用いて塗布し、その後乾燥させる。スピコーターの回転速度、回転時間を調節することにより、基板表面上に塗布される高分子等の厚みを調節することができ、最終生成物であるナノシート層の厚みを調節することができる。基板上に形成されたナノシート層は、任意の手段により基板上より剥がすことができる。ナノシート層はその薄さからピンセット等を用いて基板上より物理的に剥がすことは容易ではないが、例えばイソプロピルアルコール（IPA）に浸漬することによって、基板とナノシート層との間に IPA が入り込み、自発的に基板上より剥がすことができる。

[0019] ナノシート層の形状や大きさは目的に応じて適宜選択することができ、例えばその直径又は最も長い対角線の長さがおよそ $10\text{ }\mu\text{m} \sim 50\text{ mm}$ 、好ましくはおよそ $100\text{ }\mu\text{m} \sim 20\text{ mm}$ 、さらに好ましくはおよそ $1\text{ mm} \sim 10\text{ mm}$ 程度とすることができる（これらに限定はされない）。なお、「形状や大きさ」とは、厚み方向と垂直に交わる面の形状や大きさを意味する。

[0020] ナノシート層には、磁性体からなるナノ粒子を担持させることができる。磁性体からなるナノ粒子をナノシート層に担持させることによって、当該ナノシート層を磁力を用いて移動／集合させることができ操作性を高めることができる。磁性体からなるナノ粒子は1 nm～500 nm、好ましくは1 nm～50 nm程度の粒子径を有する。磁性体からなるナノ粒子は、上記生体適合性高分子等の溶液中に含め、生体適合性高分子等と共に基板表面上に塗布することにより最終生成物であるナノシート層に担持させることができる。磁性体からなるナノ粒子は生体適合性高分子等の溶液中に0.1 mg/mL～50 mg/mL、好ましくは1 mg/mL～25 mg/mLの濃度で含めることができる。

[0021] また、ナノシート層には、機能性物質を担持させることができる。「機能性物質」とは、細胞の増殖、分化、生理活性等を制御する機能を有する物質（例えば、タンパク質、ポリペプチド、化合物等）やナノシート層の可視化を可能にする物質を意味する。このような機能性物質としては、成長／増殖因子（例えば、線維芽細胞増殖因子（FGF）、上皮成長因子（EGF）、骨形成タンパク質（BMP）、神経成長因子（NGF）、脳由来神経栄養因子（BDNF）等）、眼圧降下剤、神経保護剤、抗生物質、抗がん剤、可視化プローブ（造影剤、ナノ粒子、蛍光色素等）が挙げられる。機能性物質をナノシート層に担持させることによって、ナノシート層に機能性物質に由来する細胞の増殖、分化、生理活性等を制御する等の機能を付与することができる。機能性物質はナノシート層に対して化学的又は物理的手法を用いて結合させることができる。化学的手法としては、官能基を介した化学的結合が挙げられ、例えば生体適合性高分子等を予め適当な官能基（例えばアミノ基、カルボキシル基、ヒドロキシル基、アルデヒド基等）で修飾しておき、得られたナノシート層に対して当該導入した官能基を介して機能性物質を結合させることができる。物理的手法としては、ナノシート層と機能性物質との間の静電的相互作用、疎水性相互作用、水素結合、分子間力などによる結合が挙げられる。

[0022] また、ナノシート層の表面は細胞の接着及び増殖を促進する細胞外基質によりコーティングすることができる。「細胞外基質」としては、例えば、Ⅰ型コラーゲン、ⅠⅤ型コラーゲン、フィブロネクチン、ポリ-D-リジン（PDL）、ラミニン、ポリ-L-オルニチン／ラミニン（PLO／LM）等が挙げられる。ナノシートの表面を細胞外基質によりコーティングすることによって、当該ナノシート層の表面は細胞の接着及び増殖を促進するための足場として利用することができる。

[0023] 本発明の多層構造シートには、異なる高分子からなるナノシート層、形状や大きさの異なるナノシート層、異なる物質（磁性体、機能性物質、細胞外基質等）を担持したナノシート層等、特性や機能が異なるナノシート層を複数積層して含めることができる。

[0024] なお、本明細書中、ナノシートからなるナノシート層のことを単に、ナノシートと記載する場合がある。

[0025] （２）支持層

本発明において「支持層」とは、 $250\mu\text{m}$ 未満、好ましくはおよそ $20\mu\text{m}\sim 150\mu\text{m}$ 、より好ましくはおよそ $50\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$ 程度の厚みを有する高分子からなるシートを含むか、当該シートからなる層を意味する。支持層のシートに利用可能な高分子としては、上記「（１）ナノシート層」に記載のものを利用することができる。また、例えば、水溶性高分子を利用することができる。「水溶性高分子」としては、水に可溶であるものであればよい。好ましくはさらに生体適合性を有するものが挙げられる。このような水溶性高分子としては例えば、ポリビニルアルコール（PVA）もしくはその誘導体、ポリイソプロピルアクリルアミドもしくはその誘導体、ポリエーテルもしくはその誘導体、多糖類、高分子電解質もしくはその塩等が挙げられる。

[0026] 支持層の作製方法は特に限定されることなく、水溶性高分子からなるシートの作製において従来公知の一般的な手法（例えば、スピンコート法、キャスト法等）を用いて行うことができる。スピンコート法においては、上記ナ

ノシートの作製と同様に、高分子を適当な溶媒（例えば、ジクロロメタン、クロロホルム、アセトン、酢酸エチル、水等）中に $1\text{ mg/mL} \sim 100\text{ mg/mL}$ 、好ましくは $5\text{ mg/mL} \sim 40\text{ mg/mL}$ の濃度で溶解し、この高分子の溶液を基板（例えば、ポリジメチルシロキサン（PDMS）、金属、シリコン、ガラス等）上に滴下し、スピncóターを用いて塗布し、その後乾燥させる。スピncóターの回転速度、回転時間を調節することにより、基板表面上に塗布される高分子の厚みを調節することができ、最終生成物である支持層の厚みを調節することができる。キャスト法においては、上記したように高分子を適当な溶媒中に溶解し、この高分子の溶液を基板上に滴下又は噴霧して塗布し、その後乾燥させる。滴下又は噴霧する高分子の溶液の量を調節することにより、基板表面上に塗布される高分子の厚みを調節することができ、最終生成物である支持層の厚みを調節することができる。

[0027] 基板上に形成された支持層は任意の手段により基板上より剥がすことができ、ピンセット等を用いて基板上より物理的に剥がしてもよいし、例えばイソプロピルアルコール（IPA）に浸漬することによって、自発的に基板上より剥がしてもよい。

[0028] 支持層はナノシート層と組み合わせられて、ナノシート層の曲げモーメントを大きくすることができればよく、その形状や大きさは特に限定されることなく、平面形状に展開された状態のナノシート層の全体又はその一部（例えば、ナノシート層全体の面積の20%以上、30%以上、40%以上、50%以上、60%以上、70%以上、80%以上、90%以上、もしくはそれ以上）を支持（裏打ち）することが可能な形状や大きさであればよい。したがって、ナノシート層と組み合わせられて、ナノシート層の曲げモーメントを大きくすることができる限り、支持層はナノシート層と同じ形状や大きさであってもよいし、異なる形状や大きさであってもよい。

[0029] 支持層はナノシート層の平面形状を維持するために、以下の式で表される曲げ変性をしたときの反力曲げモーメントの値が、ナノシート層について得られる当該値よりも大きいことを特徴とする。

曲げ変性をしたときの反力曲げモーメント $= E I / \rho$

(式中、 E : ヤング率, I : 断面 2 次モーメント, ρ : 曲率半径を表す)

[0030] ナノシート層の操作を容易にするために、ナノシート層と支持層とは予め 2 層構造体として形成されてもよい。すなわち、上記のとおり基板上にまずナノシート層を形成し、その後そのナノシート層上に、上記のとおり支持層を形成するか、あるいは上記のとおり基板上にまず支持層を形成し、その後その支持層上に、上記のとおりナノシート層を形成する。形成された 2 層構造体は、ピンセット等を用いて基板上より物理的に剥がしてもよいし、例えばイソプロピルアルコール (IPA) に浸漬することによって、基板上より自発的に剥がしてもよい。

[0031] (3) 伸縮層

本発明において「伸縮層」とは、 $250\mu\text{m}$ 未満、好ましくはおよそ $20\mu\text{m} \sim 150\mu\text{m}$ 、より好ましくはおよそ $50\mu\text{m} \sim 100\mu\text{m}$ 程度の厚みを有する高分子からなるシートを含むか、当該シートからなる層を意味する。伸縮層に利用可能な「高分子」としては、上記支持層にて利用可能な「高分子」として定義したものを挙げることができる。

[0032] 伸縮層の作製方法は特に限定されることなく、高分子からなるシートの作製において従来公知の一般的な手法（例えば、スピンコート法、キャスト法等）を用いて行うことができる。スピンコート法及びキャスト法は、上記支持層の作製方法と同様に実施することができる。基板上に形成された支持層は任意の手段により基板上より剥がすことができ、ピンセット等を用いて基板上より物理的に剥がしてもよいし、例えばイソプロピルアルコール (IPA) に浸漬することによって、自発的に基板上より剥がしてもよい。

[0033] 伸縮層と支持層とは、同じ高分子より構成されていてもよいし、異なる高分子より構成されていてもよく、また伸縮層と支持層の厚みは同じ又は同程度であってもよいし、異なってもよい。好ましくは、伸縮層と支持層とは同じ高分子より構成され、かつ同じ又は同程度の厚みを有する。「同程度」とは、一層の厚みが他方の層の厚みの 2 倍未満、又は 1.5 倍未満である

ことを意味する。伸縮層及び支持層が水溶性高分子である場合、これらの層は水への溶解に際して、同時に膨潤・伸長を生じ得、この膨潤・伸長がナノシート層の平面形状への展開に影響を及ぼし得る。伸縮層と支持層とを、同じ水溶性高分子より構成し、かつ同じ又は同程度の厚みを有するものとするにより、当該影響を小さくすることができる。

[0034] 伸縮層の形状や大きさは特に限定されることなく、ひずみを生じさせることが可能であり、かつひずみを生じさせ内部応力が付与された状態において、支持層及び／又はナノシート層の全体又はその一部（例えば、全体の面積の20%以上、30%以上、40%以上、50%以上、60%以上、70%以上、80%以上、90%以上、もしくはそれ以上）を支持（裏打ち）することが可能な形状や大きさであればよい。

[0035] 伸縮層について、上記の式で表される曲げ変性をしたときの反力曲げモーメントの値が、ナノシート層について得られる当該値よりも大きい場合には、伸縮層はナノシート層の平面形状の維持に関与することができる。この場合には、伸縮層が支持層の機能も果たすことから、本発明の多層構造シートにおいて支持層はあってもよいし、なくてもよい。

[0036] (4) 水溶性犠牲層

ナノシート層、支持層、及び／又は伸縮層には、液中（例えば、体液中）に可溶な水溶性犠牲層を含めることができる。水溶性犠牲層を含めることにより、多層構造シートを液中に置いた場合に当該水溶性犠牲層が溶解し、各層を隣接する層より剥離するために利用することができる。例えば、多層構造シートにおいて、ナノシート層と支持層及び／又は伸縮層との間に配置されるように、各層又はいずれかの層に水溶性犠牲層を含めることにより、多層構造シートを液中に置いた場合に当該水溶性犠牲層が溶解し、ナノシートより支持層及び／又は伸縮層を剥離することができる。また、ナノシート層に水溶性犠牲層を含め、ナノシートと水溶性犠牲層とを予め2層構造体として形成することによって、ナノシート層の操作性を高めることができる。

[0037] 水溶性犠牲層は上記「水溶性高分子」を用いて作製することができ、高分

子からなるシートの作製において従来公知の一般的な手法（例えば、スピンコート法、キャスト法等）を利用して設けることができる。すなわち、上記のとおり基板上に形成されたナノシート層、支持層又は伸縮層上に、適当な溶媒（例えば、水）に溶解した水溶性高分子を塗布、滴下又は噴霧して乾燥させることにより、各層の上に水溶性犠牲層を形成してもよいし、ならびに／あるいは基板上にまず水溶性犠牲層を同様に形成し、その後その水溶性犠牲層上に、上記のとおり各層を形成してもよい。

[0038] （５）多層構造シートの製造方法

多層構造シートの製造は、

（ｉ）ひずみを生じさせ内部応力を付与した伸縮層に、ナノシート層又はナノシート層と支持層を積層し、多層構造を形成する工程；ならびに

（ｉｉ）多層構造における伸縮層のひずみを回復させ、それによって前記多層構造を自発的に捲回させる工程、を含む。

[0039] ここで「ひずみ」とは、伸縮層に内部応力を付与できるものであればよく、圧縮ひずみや引張ひずみを挙げることができるが、好ましくは引張ひずみである。以下、引張ひずみを利用した、ナノシート層、支持層、及び伸縮層を含む多層構造シートの製造方法について述べるが、本発明は当該手法に限定されるものではない。

[0040] 本発明の製造方法の模式図を図１に示す。

[0041] 工程（ｉ）において、ナノシート層及び支持層を積層するに際して、伸縮層には予め、引張ひずみを生じさせ引張の内部応力が付与される（図１（a））。

[0042] 引張ひずみは、伸縮層の対向する両端の一方又は両方を、対向する方向とは反対方向に引張ることによって生じさせることができる。引張ひずみは一般的に以下の式で表すことができる：引張ひずみ＝力を加えることによって変形した（伸びた）長さ／力を加える前の元の長さ。

[0043] 伸縮層にどの程度の引張ひずみを生じさせるかは、支持層や伸縮層を構成する高分子の種類や、これらの層の厚み、ならびに最終的に得られる多層構

造シートの捲回構造において所望される曲率半径に基づいて、適宜決定することができる。例えば、支持層や伸縮層を構成する高分子の種類や、これらの層の厚みを一定にした条件下にて、引張ひずみを変化させることによって、所望される曲率半径を有する多層構造シートが得られる引張ひずみの大きさを見出すことができる。あるいは、支持層や伸縮層を構成する高分子の種類や、これらの層の厚みを変化させ、一定の引張ひずみの条件下にて、所望される曲率半径を有する多層構造シートが得られる条件を見出すことができる。あるいは、下記実施例に詳述するとおり、支持層や伸縮層の厚みやヤング率、及び応力ひずみ線図を計測した上で、所望される曲率半径を得るために必要とされる引張ひずみを理論値より導き出すことができる。例えば、支持層と伸縮層とが共にPVAよりなり、その厚みが共におよそ50～150 μm である場合、引張ひずみを0.1～0.4とすることによって、曲率半径がおよそ0.9～1.5 mm程度の捲回構造を有する多層構造シートを得ることができる。

[0044] 引張の内部応力が付与された伸縮層へのナノシート層及び支持層の積層は、伸縮層／ナノシート層／支持層の順でなされてもよいし、あるいは伸縮層／支持層／ナノシート層の順でなされてもよい。伸縮層及び支持層が水溶性高分子である場合、これらの層の水への溶解に際して生じる膨潤・伸長のナノシート層への影響は、伸縮層／支持層／ナノシート層の順で積層するよりも、伸縮層／ナノシート層／支持層の順で積層することによって小さくすることができる。

[0045] 各層の積層は、伸縮層及び／又は支持層の接着面を一部溶解して粘着力を付与し、これにより隣接する層と接着させることにより行うことができる。例えば、伸縮層及び／又は支持層にPVAを用いる場合には、その表面に70%エタノールを噴霧又は塗布することによって当該面に、隣接層と接着するための粘着力を付与することができる。

[0046] 工程(i i)において、多層構造における伸縮層のひずみの回復は、多層構造における伸縮層に加えられた引張力を除去することにより行うことがで

きる。引張力の除去は多層構造における伸縮層における引張ひずみを回復できればよく特に限定はされないが、例えば、上記引張り方向とは反対方向に伸縮層の対向する両端の一方又は両方を移動させることによって行っても良いし、あるいは、形成された多層構造を伸縮層に引張力が加えられた環境より切り取ることににより行うことができる。所望の形状や大きさに多層構造シートを調整できることから、切り取る手段を用いることが好ましい。多層構造シートにおいて予め引張力により内部応力が付与されていた伸縮層は引張力が除去されることによりひずみを回復させ縮む一方で、同様の内部応力が付与されていないナノシート層及び支持層は伸縮層と共に縮むことはない。本工程においては、多層構造シートにおけるこの伸縮層とナノシート層及び支持層との間の応力差を利用して、多層構造シートを自発的に捲回させることができる（図1（b））。ここで「自発的に捲回」とは、ナノシート層及び支持層と伸縮層との間の応力の差に基づいて捲回することを意味し、多層構造シートに外部より力を加えて捲回する（例えば、多層構造シートを機械的に回転させる）ことを意味しない。

[0047] 切り取るに際しては、切り取られた多層構造シートが一方向へ自発的に捲回するように、最終的に切り離される多層構造シートの部分（点）は、引張り方向と垂直な辺上にあるか、又は伸縮層の表面に想定される引張り方向と垂直な線と多層構造シートの接点とすることが好ましい。多層構造シートの切り取りは、任意の手段で行うことができ、はさみ、カッターナイフ、ナイフ、メス（スカルペル）、レーザー等を利用することができる。切り取られる形状や大きさは、多層構造を含む限り、適宜決定することができる。

[0048] （6）多層構造シート

本発明の多層構造シートは、上記ナノシート層及び伸縮層を含み、かつ捲回構造を有する。多層構造シートが支持層を含む場合には、ナノシート層、支持層及び伸縮層は、伸縮層／ナノシート層／支持層の順で積層されていてもよいし、あるいは伸縮層／支持層／ナノシート層の順で積層されていてもよい。多層構造シートにおける各層の形状や大きさは、上記のとおり、それ

ぞれ異なっても良いし、同一であってもよい。

[0049] 本発明の多層構造シートは、液中（例えば、体液中）に放出されると、捲回構造より自力で又は非接触様式にて平面形状へと展開することができる。

「自力で又は非接触様式」とは、多層構造シートを平面形状へ展開するために、人為的な操作（例えば、ピンセット等を用いて物理的に力を加えること）を必要としないことを意味する。平面形状に展開されたナノシートは、支持層及び／又は伸縮層に支持（裏打ち）されて曲げモーメントが大きくなることから、液中にて平面形状を維持することができる。

[0050] 本発明の多層構造シートは捲回構造を有し、その大きさに応じて適当な内径を有する細管で吸引することができ、また当該細管より放出することができる。これにより本発明の多層構造シートは、細管を用いて生体内の狭小な環境へ投与・送達することができる。「捲回構造」としては、円筒形、円錐形、円錐台形等が挙げられるが、特に限定はされない。「細管」としては例えば、注射針やカテーテル等が挙げられる。「細管」のサイズ（ゲージ）や長さは、多層構造シートの大きさや、多層構造シートを導入する部位等の要因に応じて適宜選択することができる。細管を利用することによって、多層構造シートを対象に低侵襲的に送達することができる。

[0051] 液中（例えば、体液中）にて、ナノシート層よりその他の層が除去され、最終的にナノシート層を目的の部位に貼付することができる。当該除去は、支持層や伸縮層を水溶性高分子からなるものとすることによって液中にて溶解させることによって行ってもよいし、ナノシート層とその他の層との間に水溶性高分子からなる層（水溶性犠牲層）を設け、液中にて当該犠牲層を溶解させその他の層を剥離することによって行ってもよい。また、ナノシート層が生体分解性高分子からなる場合、貼付されたナノシート層も最終的には生体内で分解吸収される。

[0052] 次に実施例を挙げ、本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

実施例

[0053] 実施例 1 : P V A シートの作製

(1 - 1) スピンコート法

純水に 1 0 w t % の濃度で P V A を溶解させた P V A 溶液を調製し、これをガラス基板上に滴下して 1 0 秒間、スピンコートを行った。スピンコートの回転時間を 1 0 秒間としたときの、回転数と得られた P V A シートの膜厚を表 1 に示す。

[0054] [表1]

回転数 [rpm]	700	600	500	400	300	200
膜厚 [μm]	4.1	4.1	5.2	5.3	13.5	25.3

[0055] スピンコートによって得られた P V A シートは、P V A シートが成膜されたガラス基板を I P A 中に浸すことで、ガラス基板とガラス基板の間に I P A が入り込み、自発的に剥がすことができた。

[0056] (1 - 2) 一定量滴下法

純水に 1 0 w t % の濃度で P V A を溶解させた P V A 溶液を調製し、これを 4 0 m m × 5 0 m m のガラス基板上に、2 0 0 0 μ l 、3 0 0 0 μ l 、及び 4 0 0 0 μ l の量でそれぞれ滴下し、4 0 ° C にて乾燥させ P V A シートを得た。乾燥時間は、2 0 0 0 μ l では 6 0 分間、3 0 0 0 μ l では 9 0 分間、4 0 0 0 μ l では 1 2 0 分間とした。

[0057] 一定量滴下法によって得られた P V A シートは表面張力の影響によりガラス基板の端付近が中心付近より厚く成膜されることが確認された。そのため、P V A シートの膜厚均一性評価を以下のとおり行った。

[0058] 図 2 のように、得られた P V A シートの 2 箇所（切断面 1 と切断面 2 ）を切り取り、A 部分と C 部分の P V A シートをガラス基板から剥がした後、切断面 1 と切断面 2 において得られた段差を、レーザー段差計（KEYENCE VK-9510）を用いて計測した。その際、図 2 の切断面 1 の点 a₁ から点 g₁ と、切断面 2 の点 a₂ から点 b₂ の計測を行なった。

[0059] 滴下量を4000 μ lとしたときの切断面1、切断面2の計測点における膜厚の計測結果を図3に示す。この結果より、点bから点fに関して均一な膜厚が得られており、40mm $\times$ 50mmのガラス基板において、中心付近20mm $\times$ 30mmは等方的に均一な膜厚が得られたことが明らかとなった。

[0060] PVA溶液の滴下量を変化させたときの、当該範囲における膜厚の変化を表2に示す。

[0061] [表2]

PVA 滴下量 [μ l]	2000	3000	4000
膜厚 [μ m]	63.5	87.0	131.4

[0062] 以下、本実施例において、PVAシートは一定量滴下法によって得られた、40mm $\times$ 50mmのガラス基板の中心付近20mm $\times$ 30mmのPVAシートを用いることとした。

[0063] 実施例2：PVAシートの機械的性質の評価

(2-1) 引張試験

PVAシートの機械的性質を評価するために引張試験を行った。引張試験に用いる試験機として、2種類のフォースゲージ（IMADA製，ZTA-500N）（IMADA製，ZTA-5N）及び計測スタンド（IMADA製，MX2-500N-FA）を用いた。フィルム形状の試験片の測定を行うために、ジグはローラーチャック式のジグ（IMADA製，GC-100）を用いた。

[0064] PVAシートをジグへ確実につかませた後に、フォースゲージを上方向へ引張速度10mm/minで動かし、PVAシートを引張った。その際、試験片をつかむ長さは約10mmとした。そして、その時のPVAシートにかかる荷重とフォースゲージの移動距離を測定し、PVAシートの伸び量とPVAシートを伸ばすための荷重の値を得た。PVAシートの伸び量を試験片

のつかんだ長さによって除したひずみの値とPVAシートにかかる荷重をPVAシートの断面積で除した応力の値から応力ひずみ線図を作成した。

[0065] 膜厚63.5 μm の応力ひずみ線図を図4に示す。得られた応力ひずみ線図のひずみの小さな部分の直線部分の傾きをとることによってヤング率を得た。膜厚63.5 μm のPVAシートのヤング率を48.9 MPaと求めた。同様にして、膜厚87.0 μm のPVAシートのヤング率を28.8 MPa、膜厚131.4 μm のPVAシートのヤング率を30.7 MPaと求めた。なお、膜厚によるヤング率の違いは、乾燥の過程で蒸発する水分量が異なり、出来たPVAシートの含水率が異なるためであると考えられる。

[0066] (2-2) 溶解速度

PVAシートを常温の純水中に浸し、溶解時間による膜厚の変化を計測することによって、PVAシートの純水への溶解速度を評価した。膜厚の測定にはレーザー顕微鏡(KEYENCE製, VK-9510)を用いた。測定は、図2の切断面2における点b₂, 点c₂, 点d₂の3点の段差を計測した。

[0067] PVAの溶解による膜厚の変化を調べた結果を図5に示す。この結果より、平均0.18 $\mu\text{m}/\text{s}$ の溶解速度が得られた。

[0068] 実施例3：多層構造シートの製造

[0069] (3-1) 引張装置

以下、本実施例においては、伸縮層に一樣な引張ひずみを付加するために、図6に示す引張装置を作製し使用した。フィルム形状のPVAシートを引張るためローラーチャック式のジグ(IMADA製, GC-100)を用いた。より確実にPVAシートを引張るため、ゴムの弾性力によってジグの引き締め力を強くした。

[0070] (3-2) 製造方法

図1に示す模式図に準拠して、伸縮層となるPVAシートを引張装置を用いて引張り、引っ張った状態で固定した(図7(a))。その上に、ナノシート及び支持層となるPVAシートを貼り付けた(図7(b))。

[0071] 貼り付けに際しては、ナノシートの操作を容易にするためにナノシート及

び支持層の2層構造シートを利用した。2層構造シートは、ガラス基板上にナノシートを成膜し、その上に一定量滴下法によって支持層となるPVAシートを作製した。ナノシートは、ジクロロメタン（関東化学社製）にポリ乳酸（Polyscience社製）を10mg/mlにて溶解し、そこに粒径10nmの磁性ナノ粒子（Ferrotec社製）を15mg/mlにて分散させた溶液を調製した。得られた溶液を、ガラス基板に滴下し、スピニングを行うことでナノシートを成膜した。ナノシートは、スピニングの回転数を3000rpm、回転時間を20秒間とすることで厚さ約200nmに調製し、また大きさは5mm×5mmに調製した。伸縮層となるPVAシートへの2層構造シートの貼付けは、70%のエタノールによって伸縮層のPVAシートの表面を溶解させた後、PVAの粘着力を利用してナノシートを貼り付け、伸縮層／ナノシート／支持層の多層構造を形成した。

[0072] その後、多層が重なった部分について、引張り方向と平行な2辺を切り取り、さらに引張り方向と垂直な1辺を切り取ることによって、自動的に円筒形状を形成した。最後に残りの1辺を切り取り、円筒形状の多層構造シートを得た。切り取りには、縁をきれいにするためにスカルペルを用いた。

[0073] 図8に、支持層及び伸縮層に膜厚63.5 μ mのPVAシートを用い、伸縮層に引張ひずみ0.3を付与して、上記のとおり作製された円筒形状の多層構造シートを示す。このとき、曲率半径は0.92mmであった。

[0074] 実施例 4 : 多層構造シートのパネル形状制御の評価

多層構造シートが捲回して得られる曲率半径は、理論的に以下のとおり求めることができる。なお、ここでナノシートの厚みは支持層や伸縮層と比較して非常に薄いため無視し、支持層と伸縮層の曲率半径は2層の中立軸間距離と比較して十分大きいと曲率半径 r で等しいものと仮定する。この場合、多層構造シートが捲回して得られる曲率半径 r は、以下の式1で表すことができる (S. Timoshenko, "Analysis of Bi-Metal Thermostats," J. Opt. Soc. Am. Rev. Sci. Instrum, vol. 11, pp. 233-255, 19

25.)。

[0075] [数1]

$$r = \frac{1}{\varepsilon'} \left\{ \frac{t_1 + t_2}{2} + \frac{1}{6} \left(\frac{E_1 t_1^3 + E_2 t_2^3}{t_1 + t_2} \right) \left(\frac{E_1 t_1 + E_2 t_2}{E_1 E_2 t_1 t_2} \right) \right\} \quad \dots (式1)$$

[0076] 式中、 t_1 、 t_2 は支持層と伸縮層の膜厚をそれぞれ示し、 E_1 、 E_2 は支持層のヤング率と伸縮層に引張ひずみを付与した時のヤング率をそれぞれ示し、 ε' は引張ひずみ ε を加えた伸縮層の回復ひずみを示す。

[0077] ここで支持層と伸縮層が同じヤング率 E 及び同じ厚み t であるとする式1は、以下の式2で表すことができる。

[0078] [数2]

$$r = \frac{4t}{3\varepsilon'} \quad \dots (式2)$$

[0079] 引張ひずみの付与によってもヤング率が E で変化しないと仮定すると、材料の応力ひずみ線図から回復ひずみ ε' を概算することが可能であり、回復ひずみ ε' は、以下の式3で表すことができる。

[0080] [数3]

$$\varepsilon' = \frac{\sigma(\varepsilon)}{E} \quad \dots (式3)$$

[0081] 式中、 $\sigma(\varepsilon)$ は引張ひずみ ε を付与したときに材料にかかる応力であり、材料の応力ひずみ線図を計測することで求めることができる。

[0082] したがって、式2及び式3より、多層構造シートの曲率半径 r は、支持層や伸縮層の厚み t と付与する引張ひずみ ε に基づいて決定できると考えられる。

[0083] そこで、支持層及び伸縮層が $63.5 \mu\text{m}$ の膜厚を有するPVAシートである場合の、付与する引張ひずみ ε を変化させた場合に得られる曲率半径 r の変化を調べた。

[0084] 図9に、曲率半径 r の実測値と上記式2の理論値との比較結果を示す。な

お、PVAシートのヤング率 E は、応力ひずみ線図の実測から48.9 MPaとした。

[0085] 図9において、式2による曲線と実測したPVAシートの曲率半径 r を比較すると両者には相関関係が認められ、例えば、引張ひずみ ε が0.3の場合、実測した曲率半径 r の平均値は0.88 mmであり、上記式2による値と近似し、わずかに0.09 mmの差を生じるのみであった。

[0086] 次に、伸縮層に付与する引張ひずみ ε を0.3で一定とした場合の、支持層及び伸縮層のPVAシートの膜厚を変化させた場合に得られる曲率半径 r の変化を調べた。

[0087] 図10に、曲率半径 r の実測値と上記式2の理論値との比較結果を示す。なお、PVAシートのヤング率 E は、応力ひずみ線図の実測から、PVAシートの膜厚が87.0 μm では28.8 MPa、131.4 μm では30.7 MPaとした。

[0088] 図10において、上記式2の理論値と実測した支持層及び伸縮層のPVAシートの曲率半径 r を比較すると両者には相関関係が認められた。

[0089] これらの結果より、上記式2及び式3より、多層構造シートの曲率半径 r は、支持層や伸縮層の厚み t と付与する引張ひずみ ε に基づいて決定できることが示された。

[0090] 実施例5：多層構造シートの平面形状制御の評価

上記実施例3で得られた多層構造シート（図8）の平面形状への展開評価を行った。

[0091] 多層構造シートを常温の純水で満たしたプラスチックシャーレの底面に配置しPVAの溶解を行い、上方から形状変化の様子を観察した。評価は、元のナノシート（5 mm×5 mm）の面積 S_0 と、上方から観察したときのナノシートの面積 S の比 S/S_0 を展開率 α に基づいて行った。

[0092] 結果、多層構造シートの溶解時間を T とすると、 $T=0\text{ s}$ で $\alpha=0.41$ であるが、 $T=150\text{ s}$ で $\alpha=0.83$ となり、その後は $\alpha=0.81\sim 0.88$ の間で安定した（図11）。これは、 $T=0\text{ s}$ での展開率の約2倍で

あり、捲回構造を有する多層構造シートが平面形状へと展開可能であることが示された。

[0093] 本明細書で引用した全ての刊行物、特許及び特許出願はそのまま引用により本明細書に組み入れられるものとする。

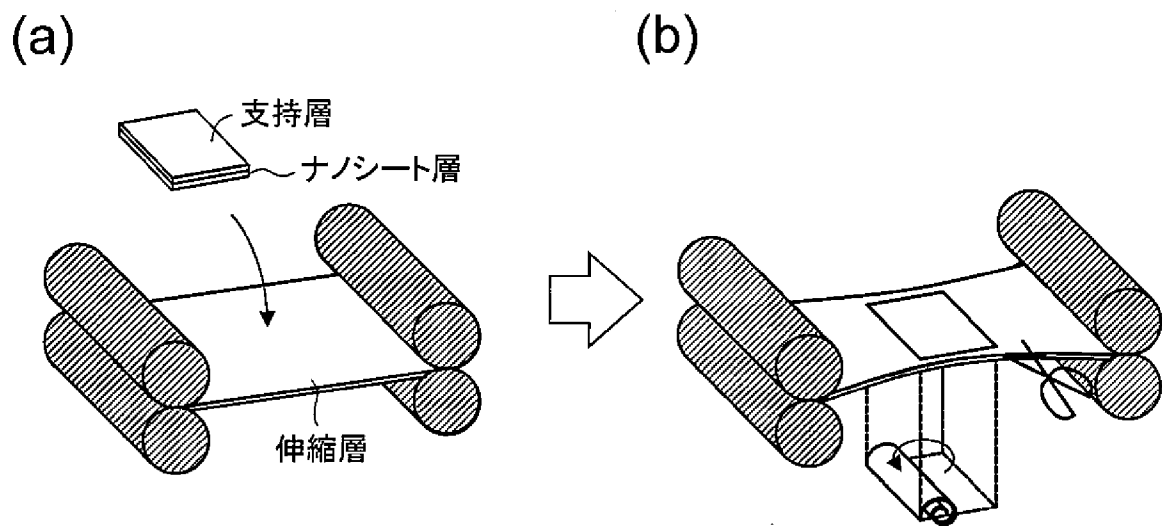
請求の範囲

- [請求項1] ナノシート層及び伸縮層を含み、捲回構造を備える多層構造シートの製造方法であって、
- (i) ナノシート層を、ひずみを生じさせ内部応力を付与した伸縮層に積層し、多層構造を形成する工程、
- (ii) 次いで、該多層構造における該伸縮層の該ひずみを回復させ、それによって該多層構造を捲回する工程を含む、上記方法。
- [請求項2] 多層構造シートが支持層をさらに含み、工程(i)において、支持層／ナノシート層／伸縮層の順で積層するか、又は、ナノシート層／支持層／伸縮層の順で積層する、請求項1に記載の方法。
- [請求項3] 工程(i)において、引張力を加えて引張ひずみを生じさせ内部応力が付与された伸縮層に支持層（存在する場合）及びナノシート層を積層する、請求項1又は2に記載の方法。
- [請求項4] 工程(ii)において、多層構造を伸縮層に引張力が加えられた環境より切り取り、切り取られた多層構造における伸縮層の引張ひずみを回復させ、それによって該切り取られた多層構造を伸縮層と支持層（存在する場合）及び／又はナノシート層との間の内部応力の差に基づいて捲回する、請求項3に記載の方法。
- [請求項5] ナノシート層及び伸縮層を含み、捲回構造を備える、多層構造シート。
- [請求項6] 支持層をさらに含み、支持層／ナノシート層／伸縮層の順で積層されているか、又は、ナノシート層／支持層／伸縮層の順で積層されている、請求項5に記載の多層構造シート。
- [請求項7] ナノシート層が500nm未満の厚みを有する、請求項5又は6に記載の多層構造シート。
- [請求項8] 支持層（存在する場合）及び／又は伸縮層が250 μ m未満の厚みを有する、請求項5～7のいずれか1項に記載の多層構造シート。

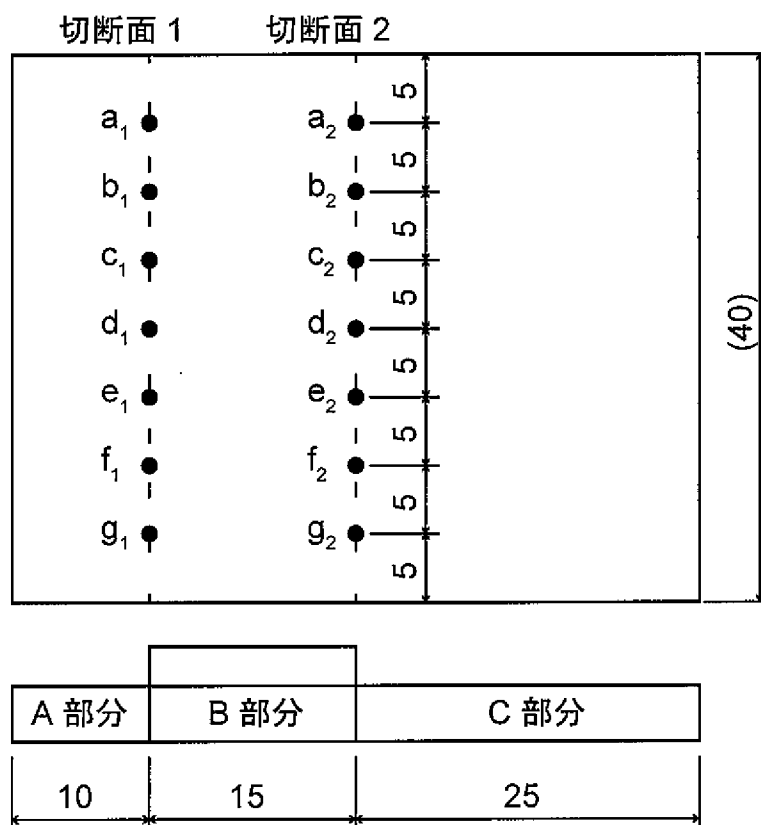
[請求項9] 支持層（存在する場合）及び伸縮層が水溶性高分子からなる、請求項5～8のいずれか1項に記載の多層構造シート。

[請求項10] 支持層（存在する場合）及び伸縮層がポリビニルアルコールからなる、請求項5～9のいずれか1項に記載の多層構造シート。

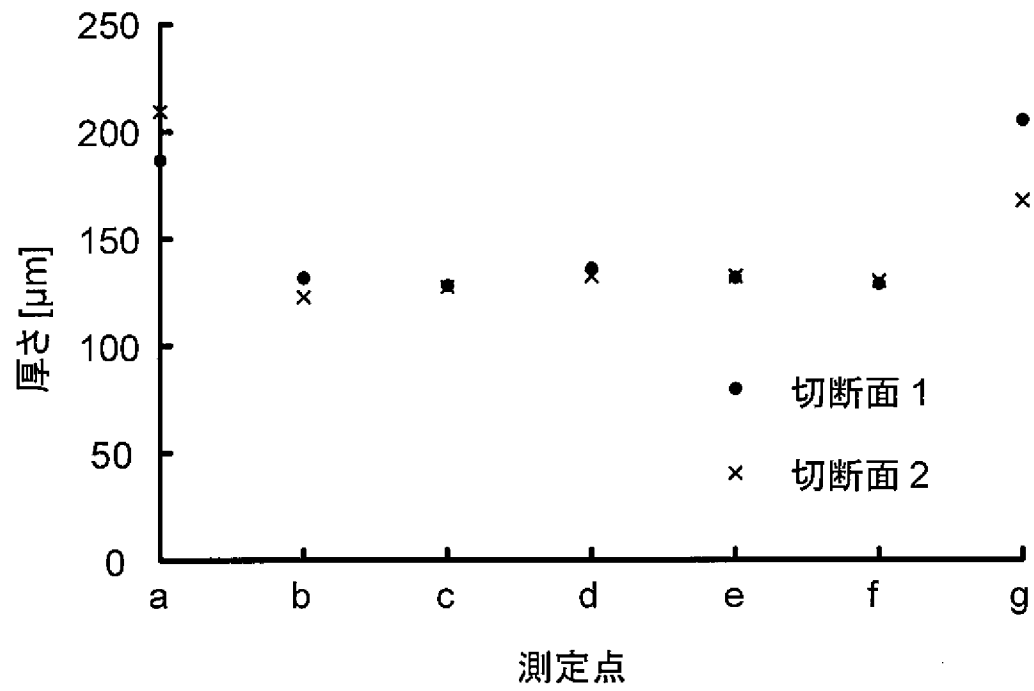
[図1]



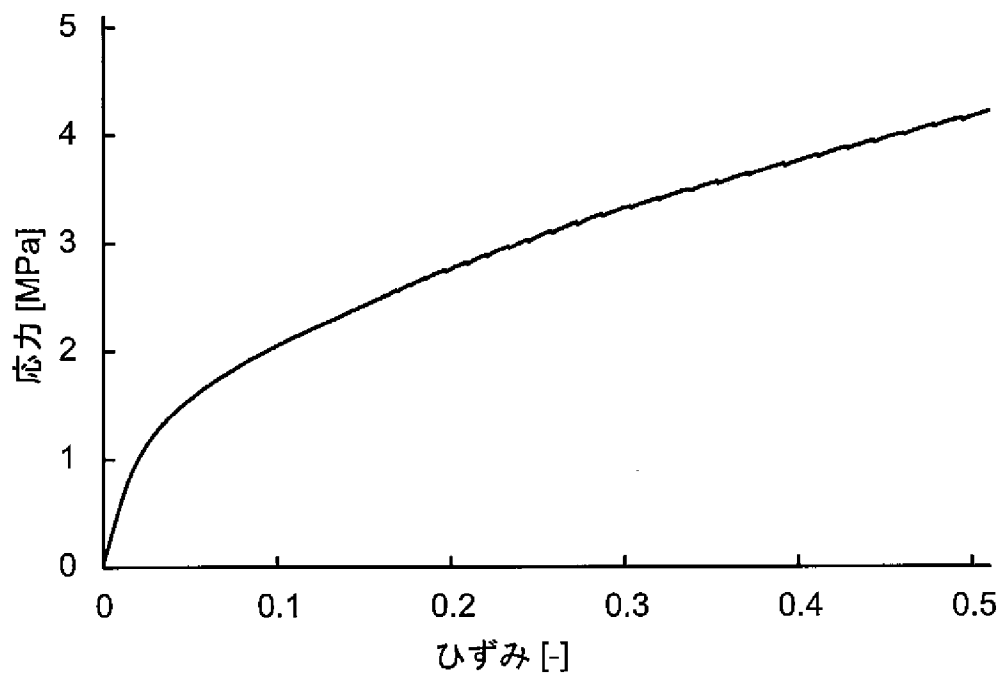
[図2]



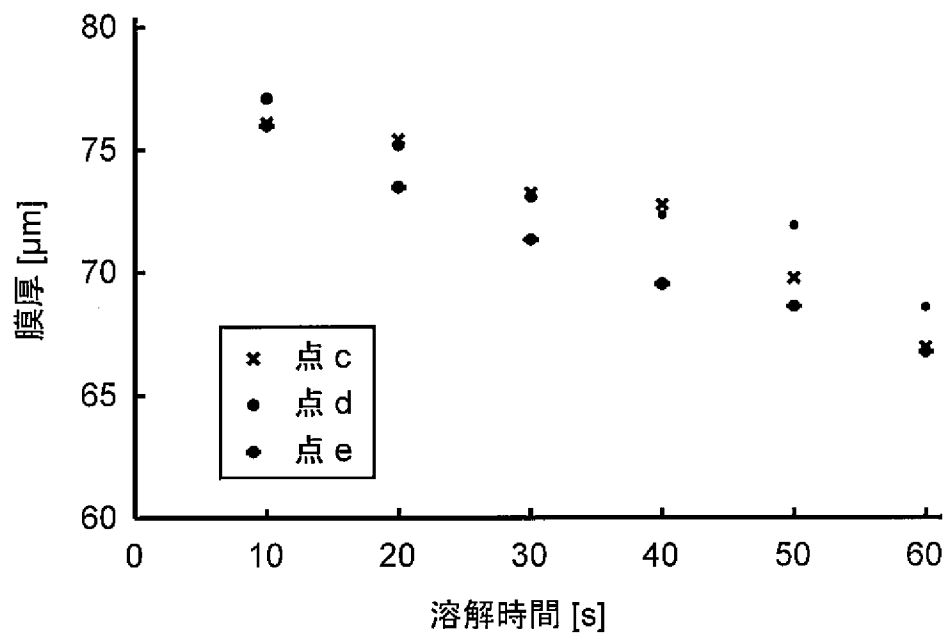
[図3]



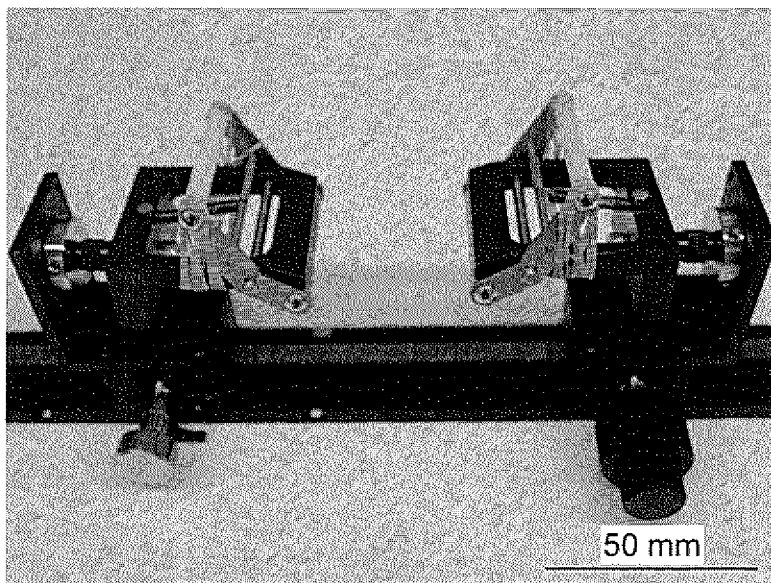
[図4]



[図5]



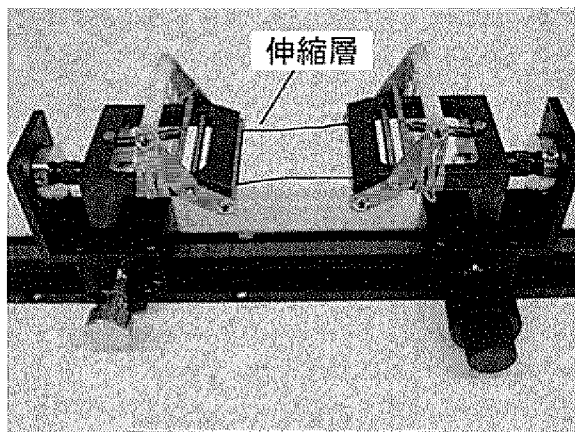
[図6]



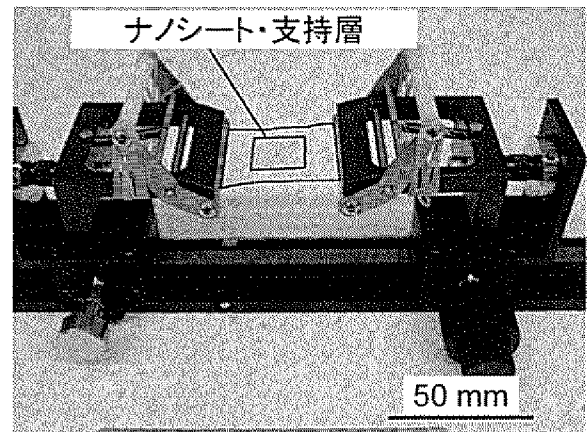
レール長さ: 380 mm
最大つかみ幅: 50 mm

[図7]

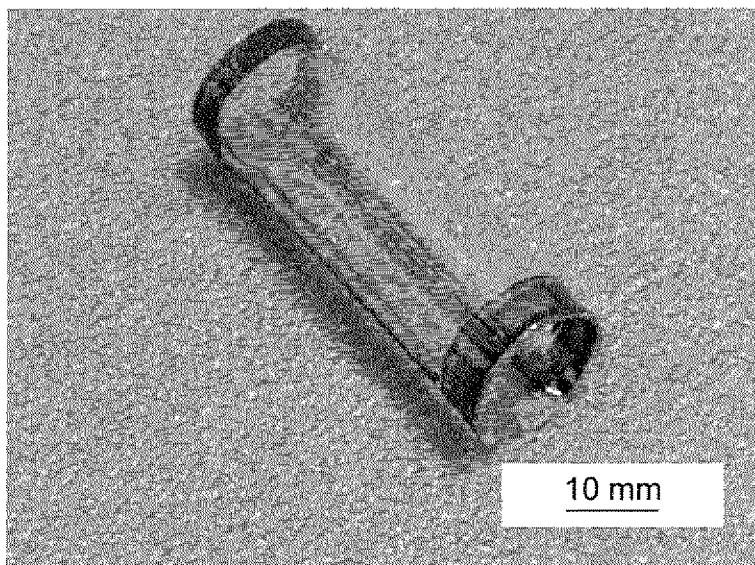
(a)



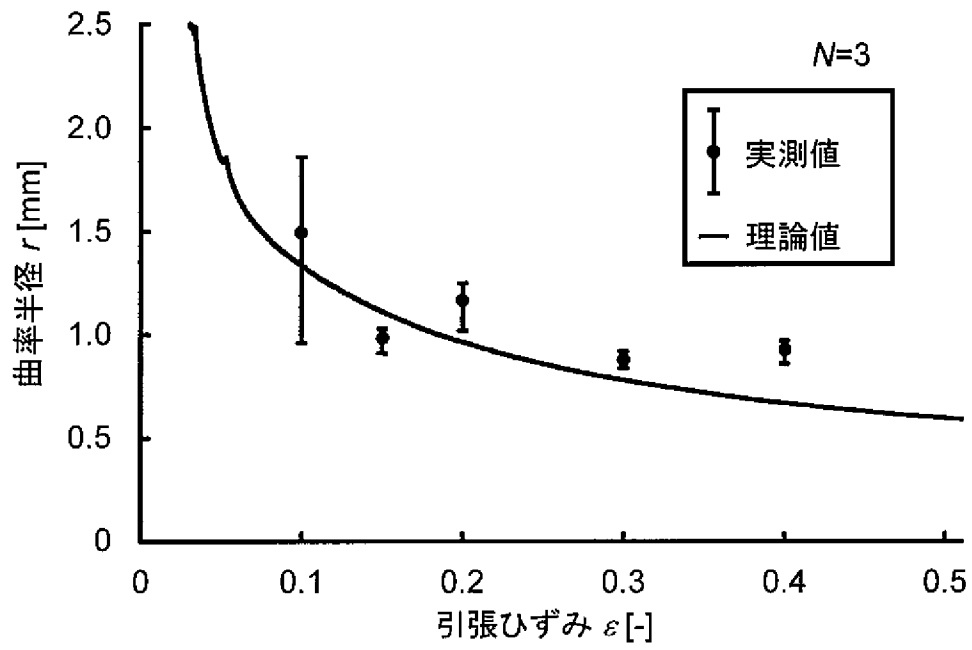
(b)



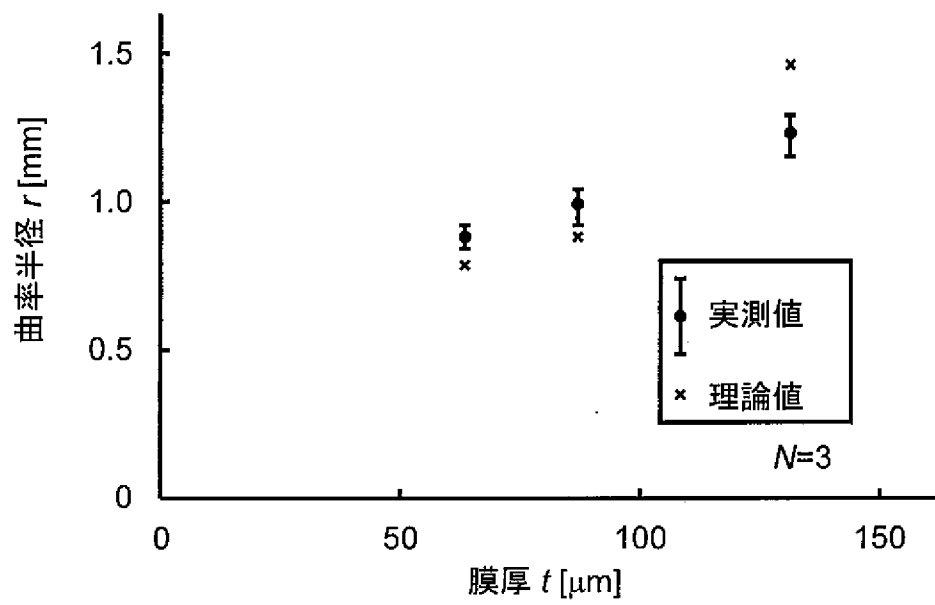
[図8]



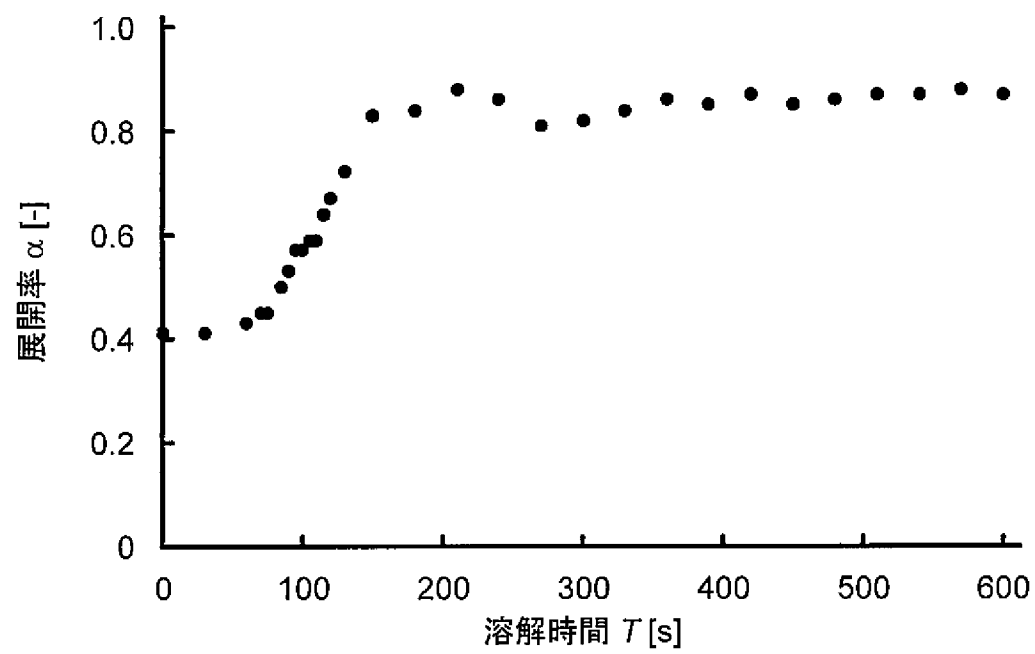
[図9]



[図10]



[図11]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/056706

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B32B37/16(2006.01)i, B32B27/30(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)

B32B1/00-43/00, C12N11/00-11/18

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	JP 2011-527903 A (Koninklijke Philips Electronics N.V.), 10 November 2011 (10.11.2011), claims; paragraphs [0072], [0087], [0088], [0098], [0101], [0114] to [0118], [0168] & US 2011/0165671 A1 & WO 2010/007549 A1 claims; page 13, lines 12 to 14; page 16, line 13 to page 17, line 2; page 18, line 11 to page 19, line 8; page 21, lines 4 to 27; page 30, line 29 to page 31, line 7 & CN 102099462 A & RU 2011105147 A	5-10
X	JP 2014-83842 A (Kabushiki Kaisha Mubunikku), 12 May 2014 (12.05.2014), claims; paragraphs [0025], [0026] (Family: none)	1-7

☒ 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
17 May 2016 (17.05.16)

Date of mailing of the international search report
24 May 2016 (24.05.16)

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/JP2016/056706

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 4-234641 A (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 24 August 1992 (24.08.1992), claims; paragraph [0013] (Family: none)	1-10
A	WO 2013/125076 A1 (JX Nippon Mining & Metals Corp.), 29 August 2013 (29.08.2013), paragraphs [0022] to [0025]; comparative example 1; fig. 1 & TW 201334958 A	1-10

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. B32B37/16(2006.01)i, B32B27/30(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. B32B1/00-43/00, C12N11/00-11/18

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	JP 2011-527903 A（コーニンクレッカ フィリップス エレクトロニクス エヌ ヴィ）2011.11.10, 特許請求の範囲, [0072], [0087], [0088], [0098], [0101], [0114]-[0118], [0168] & US 2011/0165671 A1 & WO 2010/007549 A1, クレーム, 第13頁第12行-第14行, 第16頁第13行-第17頁第2行, 第18頁第11行-第19頁第8行, 第21頁第4行-第27行, 第30頁第 29行-第31頁第7行& CN 102099462 A & RU 2011105147 A	5-10

☑ 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	「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

17.05.2016

国際調査報告の発送日

24.05.2016

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）

増田 亮子

4 S

9267

電話番号 03-3581-1101 内線 3474

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	JP 2014-83842 A (株式会社ムーブニク) 2014. 05. 12, 特許請求の範囲, [0025], [0026] (ファミリーなし)	1-7
A	JP 4-234641 A (住友電気工業株式会社) 1992. 08. 24, 特許請求の範囲, [0013] (ファミリーなし)	1-10
A	WO 2013/125076 A1 (J X 日鉱日石金属株式会社) 2013. 08. 29, [0022]-[0025], 比較例 1, 図 1 & TW 201334958 A	1-10