

(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
2019年2月7日(07.02.2019)



(10) 国際公開番号

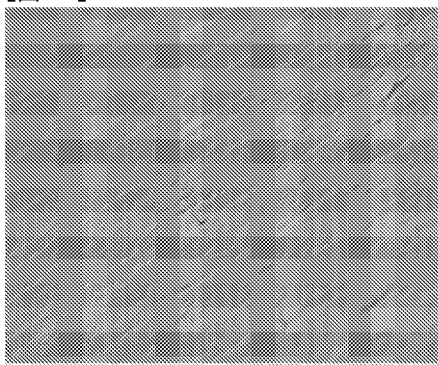
WO 2019/026539 A1

- (51) 国際特許分類:
B32B 3/30 (2006.01) *B05D 3/00* (2006.01)
B05C 3/09 (2006.01) *B05D 7/24* (2006.01)
B05C 11/08 (2006.01) *B32B 9/00* (2006.01)
B05C 13/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2018/025631
- (22) 国際出願日: 2018年7月6日(06.07.2018)
- (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 2017-148854 2017年8月1日(01.08.2017) JP
- (71) 出願人: 石原産業株式会社(ISHIHARA SANGYO KAISHA, LTD.) [JP/JP]; 〒5500002 大阪府大阪市西区江戸堀一丁目3番15号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 梶 誠 司 (KAJI Seiji); 〒5500002 大阪府大阪市西区江戸堀一丁目3番15号 石原産業株式会社内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 藤本 信男, 外 (FUJIMOTO Nobuo et al.); 〒1050013 東京都港区浜松町1-2-1 1 浜松町鈴木ビルディング4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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, 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,

(54) **Title:** THREE-DIMENSIONAL STRUCTURE, METHOD FOR MANUFACTURING SAME, AND COATING DEVICE

(54) 発明の名称: 立体構造物及びその製造方法並びに被覆処理装置

【図7-2】



(57) **Abstract:** Provided are: a three-dimensional structure in which a coating film having a uniform film thickness and good adhesive properties is obtained even if a three-dimensional structure body has recesses and/or protrusions, and thus the coating film does not peel off even after long-term use, and which has high durability; a method for manufacturing the three-dimensional structure; and a coating device that can be appropriately used in the manufacturing method. The three-dimensional structure according to the present invention is characterized by comprising: a three-dimensional structure body having, on the surface thereof, recesses and/or protrusions; and a coating film which is formed on the surface of the three-dimensional structure body having the recesses and/or protrusions, and has a thickness of 10-300 nm, wherein the coating film is made of a metal or non-metal alkoxide hydrolyzate, and observation of a region positioned on the surface of the three-dimensional structure body having the recesses and/or protrusions with a scanning electron microscope at 300 times magnification reveals the absence of peeling of the coating film.



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:

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(57) 要約: 立体構造物本体が凹部及び／又は凸部を有するものであっても、膜厚が均一で密着性が良好な被覆膜が得られ、従って、長期間の使用によっても被覆膜が剥離することがなく、高い耐久性を有する立体構造物及びその製造方法、並びにこの製造方法に好適に使用することができる被覆処理装置を提供する。本発明の立体構造物は、表面に凹部及び／又は凸部を有する立体構造物本体と、この立体構造物本体における凹部及び／又は凸部を含む表面に形成された、厚みが10～300nmの被覆膜とを有してなり、前記被覆膜は、金属又は非金属のアルコキシド加水分解生成物よりなり、前記被覆膜は、前記立体構造物本体における凹部及び／又は凸部の表面上に位置する部分を走査型電子顕微鏡で300倍の倍率で観察したときに、当該被覆膜の剥離が認められないものであることを特徴とする。

明 細 書

発明の名称：立体構造物及びその製造方法並びに被覆処理装置 技術分野

[0001] 本発明は、表面に金属又は非金属のアルコキシド加水分解生成物よりなる被覆膜を有する立体構造物及びその製造方法、並びにこの立体構造物の製造方法に用いられる被覆処理装置に関する。

背景技術

[0002] 基材の表面に酸化チタン、酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム等の酸化物よりなる被覆膜が形成された立体構造物は、種々の用途、例えば、触媒、触媒担体、吸着剤、光触媒、電極、人工骨等に用いられている。例えば酸化チタンよりなる被覆膜が形成された立体構造物は、 NO_x や SO_x の分解触媒担体、人工光合成の光触媒、太陽電池用電極、燃料電池用触媒電極、骨修復材料等として用いられている。

[0003] 基材の表面に酸化物の被覆膜を形成する方法としては、一般に、金属又は非金属のアルコキシドを加水分解することによって得られるゾル中に、基材を浸漬して乾燥するゾルゲル法が用いられている。例えば特許文献1～3及び非特許文献1には、ポリマー等よりなる基材の表面に、チタンアルコキシドを用いた一般的なゾルゲル法により、酸化チタンよりなる被覆膜を形成する方法が開示されている。特許文献1及び非特許文献1に記載の技術では、チタンテトライソプロポキシド（TTIP）を部分加水分解して調製したゾル中に基材を浸漬した後、基材をゾル中から引き上げ、次いで、基材を乾燥する方法（以下、「ディップコート処理」という。）が用いられている（特許文献1の実施例を参照）。

また、基材の表面に酸化物の被覆膜を形成する他の方法としては、スピンコーター上に基材を固定して回転させながら、基材に上記のチタンテトライソプロポキシド部分分解物よりなるゾル等を滴下してコートし、その後、乾燥する方法（以下、「スピンコート処理」という。）が知られている（例え

ば特許文献4を参照)。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2015-136553号公報

特許文献2：特許第4606165号掲載公報

特許文献3：特許第5271907号掲載公報

特許文献4：特許第6073293号掲載公報

非特許文献

[0005] 非特許文献1：Takashi Kizuki, et al. Apatite-forming PEEK with TiO₂ surface layer coating; J Mater Sci: Mater Med (2015) 26:41

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 特許文献1及び非特許文献1に記載の技術においては、例えばポリエーテルエーテルケトン(PEEK)よりなる円板状の基材にディップコート処理を行った後に乾燥処理を行うことにより、機材の平面領域には密着性の良好な酸化チタンよりなる被覆膜が得られる。

しかしながら、表面に凹部や凸部を有する基材について上記の技術を適用した場合には、得られる被覆膜は、基材における凹部の周縁部や凸部の頂部において剥離しやすい、という問題があることが判明した。これは、以下の理由によるものと推定される。

表面に凹部や凸部を有する基材に対してディップコート処理を行うと、基材における凹部の底部や凸部の基部にはゾルが貯留されやすい。そのため、乾燥後に得られる被覆膜は、基材における凹部の底部や凸部の基部において局所的に厚みが大きくなり、膜厚ムラが生じる。その結果、被覆膜には大きな応力が生じ、この応力によって、膜厚が相対的に大きい部分においてひびや割れなどが生じて剥離する。

[0007] このように、被覆膜に剥離が生じると、立体構造物の用途に応じて、種々

の問題が発生する。

例えば椎間スパーサーは、生体内にインサートした後におけるケージのずれを防ぐため、表面にのこぎり刃状等の凹凸形状を有する。このような立体構造物においては、表面における酸化チタンよりなる被覆膜の密着性が低いものである場合には、骨修復材料等に用いたときに、基材から被覆膜が剥離する結果、骨と一体化しない、という問題がある。

一方、ディップコート処理の条件を適宜設定して、膜厚の小さい被覆膜を形成することにより、被覆膜の剥離を回避することは可能である。しかしながら、膜厚の小さい被覆膜を形成した場合には、当該被覆膜の機能（例えば骨結合性）も消失することから、実用的な手段ではない。

[0008] 以上のように、特許文献1及び非特許文献1に記載の技術は、被覆膜を形成すべき表面が平面である基材に対して有用なものであるが、椎間スパーサー等の表面に凹凸を有する立体構造物に適用する場合には、実用上問題がある。

また、特許文献2～4には、ディップコート処理やスピンコート処理による酸化物のコーティング方法が記載されているが、いずれも表面が平面である基材に対するものである。従って、特許文献2～4においては、椎間スパーサー等の表面に凹凸を有する立体構造物に適用可能な酸化物のコーティング方法として、具体的な手段が必ずしも明らかにされているとは言えない。

[0009] 本発明の目的は、立体構造物本体が凹部及び／又は凸部を有するものであっても、膜厚が均一で密着性が良好な被覆膜が得られ、従って、長期間の使用によっても被覆膜が剥離することがなく、高い耐久性を有する立体構造物及びその製造方法、並びにこの製造方法に好適に使用することができる被覆処理装置を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討を行った結果、表面に凹部及び／又は凸部を有する立体構造物本体の表面に、金属又は非金属のアルコキシド部分加水分解生成物を被覆すると共に、当該立体構造物本体を回転さ

せることにより、アルコキシド部分加水分解生成物が均一な膜厚で被覆される結果、優れた密着性を有する被覆膜が形成されることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成した。

[0011] 本発明の立体構造物は、表面に凹部及び／又は凸部を有する立体構造物本体と、この立体構造物本体における凹部及び／又は凸部を含む表面に形成された、厚みが10～300nmの被覆膜とを有してなり、

前記被覆膜は、金属又は非金属のアルコキシド加水分解生成物よりなり、

前記被覆膜は、前記立体構造物本体における凹部及び／又は凸部の表面上に位置する部分を走査型電子顕微鏡で300倍の倍率で観察したときに、当該被覆膜の剥離が認められないものであることを特徴とする。

[0012] 本発明の立体構造物においては、前記被覆膜は、JIS-K6854に準拠した180度はく離試験により測定した密着強度が40N/10mm以上のものであることが好ましい。

また、前記立体構造物本体が、ポリマー、金属及びセラミックスよりなる群から選ばれた少なくとも一種の材料よりなるものであることが好ましい。

また、前記立体構造物本体が、ポリエーテルエーテルケトンよりなるものであることが好ましい。

前記被覆膜が、チタンアルコキシド加水分解生成物よりなることが好ましい。

[0013] 本発明の立体構造物の製造方法は、表面に凹部及び／又は凸部を有する立体構造物本体を準備する本体準備工程と、

金属又は非金属のアルコキシドを水と混合することにより、アルコキシド部分加水分解生成物よりなる被覆膜前駆体を含有する被覆膜前駆体分散液を調製する分散液調製工程と、

前記立体構造物本体の表面に前記被覆膜前駆体分散液を塗布する前駆体被覆工程と、

前記被覆膜前駆体分散液が塗布された前記立体構造物本体をその重心に遠心力が作用するよう回転させて前記立体構造物本体の表面にアルコキシド加

水分解生成物よりなる被覆膜を形成する被覆膜形成工程とを有することを特徴とする。

[0014] 本発明の立体構造物の製造方法においては、前記前駆体被覆工程を行う前に、前記立体構造物本体の表面を改質処理する本体改質処理工程を有することが好ましい。

また、前記立体構造物本体の表面に前記被覆膜前駆体分散液を塗布しながら、当該立体構造物本体を回動させてアルコキシド加水分解生成物よりなる被覆膜を形成することが好ましい。

[0015] また、本発明の立体構造物の製造方法においては、前記立体構造物本体を回転板に固定し、

この立体構造物本体を前記被覆膜前駆体分散液中に浸漬した後に、当該被覆膜前駆体分散液から分別することにより、前記立体構造物本体の表面に前記被覆膜前駆体分散液を塗布し、その後、前記回転板を回転させることにより、前記立体構造物本体を回動させてアルコキシド加水分解生成物よりなる被覆膜を形成することが好ましい。

[0016] このような立体構造物の製造方法においては、前記立体構造物本体をその全体が前記回転板の回転軸から離間して位置するよう固定することが好ましい。

また、前記被覆膜形成工程において、前記立体構造物本体を回動させながら、当該立体構造物本体を前記回転板の回転方向と反対方向に自転させることが好ましい。

[0017] また、本発明の立体構造物の製造方法においては、前記分散液調製工程において、有機溶媒 3 7 モル部と、金属又は非金属のアルコキシド 0. 0 8 ~ 1. 5 モル部と、水とを混合することにより、前記被覆膜前駆体分散液を調製することが好ましい。

また、前記アルコキシドがチタンアルコキシドであることが好ましい。

また、前記被覆膜形成工程において、前記立体構造物本体の重心に作用する遠心力の相対遠心加速度が 1 0 ~ 5 0 0 G であることが好ましい。

また、前記被覆膜形成工程において、前記立体構造物本体を回転させた後、50～200℃の温度で乾燥処理することが好ましい。

[0018] 本発明の被覆処理装置は、表面に凹部及び／又は凸部を有する立体構造物本体における当該表面に、金属又は非金属のアルコキシド部分加水分解生成物及び／又はアルコキシド加水分解生成物を被覆する被覆処理装置であって、

前記立体構造物本体の表面に、前記アルコキシド部分加水分解生成物を含有する分散液を塗布する塗布手段と、

前記立体構造物本体を、その重心に遠心力が作用するように回転させる回転手段と

を備えてなることを特徴とする。

[0019] また、本発明の被覆処理装置は、表面に凹部及び／又は凸部を有する立体構造物本体における当該表面に、金属又は非金属のアルコキシド部分加水分解生成物及び／又はアルコキシド加水分解生成物を被覆する被覆処理装置であって、

前記立体構造物本体を固定する回転板と、

前記回転板に固定された立体構造物本体の表面に、前記アルコキシド部分加水分解生成物を含有する分散液を塗布する塗布手段と、

前記回転板を回転させることにより、当該回転板に固定された立体構造物本体を、その重心に遠心力が作用するように回転させる回転手段と

を備えてなることを特徴とする。

[0020] 本発明の被覆処理装置においては、前記塗布手段が、前記立体構造物本体を前記分散液中に浸漬することによるものであることが好ましい。

また、前記塗布手段は、前記立体構造物本体を前記分散液中に浸漬した後に、当該分散液から分別することによるものであることが好ましい。

[0021] また、前記回転板を有する被覆処理装置においては、前記回転板における前記立体構造物本体の固定位置が、当該回転板の回転軸から離間した位置であることが好ましい。

また、前記立体構造物本体を前記回転板の回転方向と反対方向に自転させる自転手段を有することが好ましい。

また、前記回転板に、前記立体構造物本体の複数が固定されることが好ましい。

[0022] また、本発明の被覆処理装置においては、前記回転手段は、前記立体構造物本体の重心に、遠心加速度が10～500Gの遠心力を作用させるものであることが好ましい。

また、前記立体構造物本体の表面に被覆された前記アルコキシド部分加水分解生成物及び／又はアルコキシド加水分解生成物を乾燥処理する乾燥処理手段を有することが好ましい。

発明の効果

[0023] 本発明の立体構造物によれば、立体構造物本体が凹部及び／又は凸部を有するものであっても、膜厚が均一で密着性が良好な被覆膜が得られる。従って、本発明の立体構造物は、長期間の使用によっても被覆膜が剥離することがなく、高い耐久性を有するものである。

また、本発明の立体構造物の製造方法によれば、立体構造物本体が凹部及び／又は凸部を有するものであっても、膜厚が均一で密着性が良好な被覆膜を形成することができ、従って、長期間の使用によっても被覆膜が剥離することがなく、高い耐久性を有する立体構造物を製造することができる。

更に、本発明の被覆処理装置によれば、凹部及び／又は凸部を有する立体構造物本体の表面に、前記アルコキシド部分加水分解生成物及び／又は前記アルコキシド加水分解生成物を均一な膜厚で被覆することができる。

図面の簡単な説明

[0024] [図1]本発明の立体構造物の一例を示す写真である。

[図2]本発明の被覆処理装置の一例における構成を示す説明図である。

[図3]図2に示す被覆処理装置における回転板の平面図である。

[図4]図2に示す被覆処理装置における回転手段の構成を示す説明図である。

[図5]実施例で使用した立体構造物本体を示す説明図である。

[図6]実施例において、回転板上における立体構造物を固定した位置を示す説明図である。

[図7-1]実施例1で製造した立体構造物における凹凸部の50倍の電子顕微鏡写真である。

[図7-2]実施例1で製造した立体構造物における凹凸部の300倍の電子顕微鏡写真である。

[図7-3]実施例1で製造した立体構造物における凹凸部の1000倍の電子顕微鏡写真である。

[図8-1]比較例1で製造した立体構造物における凹凸部の50倍の電子顕微鏡写真である。

[図8-2]比較例1で製造した立体構造物における凹凸部の300倍の電子顕微鏡写真である。

[図8-3]比較例1で製造した立体構造物における凹凸部の1000倍の電子顕微鏡写真である。

発明を実施するための形態

[0025] 以下、本発明を実施するための形態について詳細に説明する。

[立体構造物]

本発明の立体構造物は、表面に凹部及び／又は凸部を有する立体構造物本体の表面に、金属又は非金属のアルコキシド加水分解生成物よりなる被覆膜が形成されてなるものである。

[0026] (1) 立体構造物本体

立体構造物本体は、表面に凹部及び／又は凸部を有するものである。この凹部及び凸部は、例えば凹部の深さ又は凸部の高さが0.2mm以上の範囲にあるものであり、好ましくは0.2～20mmの範囲、より好ましくは0.2～5mmの範囲にあるものである。また、凹部又は凸部の幅は、例えば2.0～15mmである。

立体構造物本体は、骨修復材料、骨欠損部補綴材料等の立体構造物の用途に応じて、表面に少なくとも一つの凹部及び／又は凸部を有するものであれ

ばよい。例えば表面に少なくとも一対の凹凸構造を有する立体構造物本体や、内部に、外空間と接する表面が存在するものも、凹部及び／又は凸部を有する立体構造物本体に含まれる。

[0027] このような構造の立体構造物本体としては、内部に空洞を有するケージとして用いられるもの、具体的には図1の写真に示す構成の椎体ケージ10として用いられるものが挙げられる。図1に示す椎間ケージ10は、前後方向に伸びる略直方体形状を有し、その上面部16から下面部17に貫通する、断面が矩形の貫通孔11が形成されている。椎間ケージ10の側面部15には、貫通孔11と連通する複数の横孔12が形成されている。

そして、この椎間ケージ10の上面部16及び下面部17の表面には、各々、側面部15の表面に垂直な方向に伸びる複数の突条13が、互いに並行に形成されている。この複数の突条13によって立体構造物本体の凹部及び凸部が形成されている。

[0028] 立体構造物本体の材質としては、ポリマー、金属及びセラミックス（ガラスを含む）よりなる群から選ばれる少なくとも一種を用いることができる。

立体構造物本体の具体的な材質について、立体構造物が骨修復材料等に用いられる場合を例に挙げて説明すると、ポリマーとしては、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸又はそれらの塩、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン・パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、テトラフルオロエチレン・ヘキサフルオロプロピレン共重合体、テトラフルオロエチレン・エチレン共重合体、ポリビニリデンフルオライド、ポリクロロトリフルオロエチレン、クロロトリフルオエチレン・エチレン共重合体、ポリエチレンテレフタレート、ポリアミド、ポリウレタン、ポリシロキサン、ポリシロキサンエラストマー、ポリアリールケトン樹脂及びポリスルホン樹脂等を用いることができる。

[0029] 前記のポリアリールケトン樹脂は、その構造単位に芳香核結合、エーテル結合及びケトン結合を含む熱可塑性樹脂であり、多くは、ベンゼン環がエーテルとケトンにより結合した直鎖状ポリマー構造を持つ。その代表例として

は、ポリエーテルケトン（PEK）、ポリエーテルエーテルケトン（PEEK）、ポリエーテルケトンケトン（PEKK）、ポリエーテルケトンエーテルケトンケトン（PEKEKK）などがあり、これらの中でも、立体構造物本体を構成するポリマーとしては、骨に近い弾性率を有する観点から、ポリエーテルエーテルケトン（PEEK）が好ましい。

また、ポリスルホン樹脂（PSF）は、構成分子中にスルホン基を含む非晶質の熱可塑性樹脂であり、高機能化のため芳香族環を含有するものが多い。ポリエーテルスルホン樹脂（PES）やポリフェニルスルホン樹脂（PPSU）もスルホン基含有樹脂としてポリスルホン樹脂に含める。

[0030] また、金属としては、一般に骨修復材料等に用いられるものであれば種々のものを用いることができる。このような金属の具体例としては、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、コバルト、イリジウム、及びこれらの合金が挙げられる。これらの中では、チタン又はチタン合金が好ましい。

また、セラミックスとしては、一般に骨修復材料等に用いられるものであれば種々のものを用いることができる。このようなセラミックスの具体例としては、二酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化ハフニウム、酸化バナジウム、酸化ニオブ、酸化タンタル、酸化コバルト、酸化イリジウムが挙げられ、それ以外の用途に用いられる、例えば、酸化ケイ素、酸化アルミニウム、コーズライト等が挙げられる。

[0031] 立体構造物本体における被覆膜が形成される表面は、必要に応じて改質処理が施されていることが好ましい。具体的には、立体構造物本体の表面は、水の接触角が $0 \sim 40^\circ$ であることが好ましく、より好ましくは $0 \sim 30^\circ$ であり、更に好ましくは $0 \sim 20^\circ$ である。

[0032] （２）被覆膜

被覆膜は、金属又は非金属のアルコキシド加水分解生成物よりなるものである。

アルコキシド加水分解生成物は、アルコキシドが部分的に加水分解及び重

合してなるゾルが、乾燥によってゲル化して得られるものである。具体的には、アルコキシド部分加水分解生成物よりなるゾルを乾燥する際に、加水分解反応及び重合反応が進行することによってアルコキシド加水分解生成物が生成され、このアルコキシド加水分解生成物は、広義には酸化物と称されるものである。被覆膜は、金属又は非金属のアルコキシド加水分解生成物により形成されるため、光透過率が高いものとなる。被覆膜の光透過性をヘーズ（曇り度）の値で表すと、5以下が好ましく、3以下がより好ましく、1以下が更に好ましい。ヘーズの値は、J I S K 7 1 3 6に記載の方法に基づいて測定される。

[0033] アルコキシド加水分解生成物を得るための金属アルコキシドとしては、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、コバルト、イリジウム、アルミニウム等のアルコキシドを用いることができる。

また、アルコキシド加水分解生成物を得るための非金属アルコキシドとしては、ケイ素のアルコキシドを用いることができる。

好ましいアルコキシドとしては、チタン又はケイ素のアルコキシドである。

アルコキシドを得るためのアルコール類としては、エタノール、*n*-プロパノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール、イソブタノール、*tert*-ブタノール、1-オクタノール、イソオクチルアルコール、2-エチルヘキサノール等の炭素数が1～16の脂肪族アルコールなどを用いることができる。これらの中では、イソプロパノール、エタノール、*n*-プロパノール、*n*-ブタノールが好ましい。

[0034] 被覆膜の厚みは、10～300nmとされ、好ましくは20～200nm、より好ましくは30～100nmである。被覆膜の厚みが上記の範囲であれば、立体構造物本体に対する密着性が良好で、所要の機能を有する被覆膜が確実に得られる。被覆膜の厚みが過小である場合には、必要な機能を有する被覆膜を得ることが困難となる虞がある。一方、被覆膜の厚みが過大である場合には、被覆膜の割れが生じ、その部分から剥がれが生じる虞がある。

被覆膜の厚みは透過型電子顕微鏡を用いた断面の観察により測定される。その他の測定方法として、光干渉式膜厚計（例えばFE-3000：大塚電子）、エリプソメーター（例えばUVISEL2：堀場製作所）などの光学的測定方法を用いてもよい。また、得られた試料の光学濃度（UV-2550（SHIMADU）の正透過光によるUV吸収度）を測定し、予め作成した検量線により膜厚を算出する方法（検量線法）も有効である。なお、簡易的に、立体構造物本体に被覆するために使用するアルコキシド部分加水分解生成物を、疑似的にホウ珪酸ガラス基板に塗布し、実際の立体構造物と同じ条件で回転させることにより、被覆膜の厚みを測定するための試料を作製することもできる。

[0035] （３）被覆膜の特性

被覆膜は、立体構造物本体における凹部及び／又は凸部の表面上に位置する部分を走査型電子顕微鏡で300倍の倍率、好ましくは1000倍の倍率で観察したときに、当該被覆膜の剥離が認められないものである。

また、被覆膜は、JIS-K6854に準拠した180度はく離試験により測定した密着強度が40N/10mm以上のものであることが好ましく、より好ましくは41N/10mm以上、更に好ましくは43N/10mm以上である。

180度はく離試験においては、T型剥離力（対象SUS304）が34N/10mmで、幅が10mmの剥離試験用テープ（例えば、3M社製の「Y-4950」）を用意し、この剥離試験用テープを、被覆膜の表面に貼付した後、180度の方向に300mm/minの速度で引っ張り、はく離抵抗力を測定し、その測定値を密着強度とする。

[0036] このような被覆膜は、JIS-K5600に規定する透明感圧付着テープを貼付して剥離したときに、当該被覆膜の剥離が認められないものである。この透明感圧付着テープは、幅が25mmで、密着強度が4N/10mmのものである。透明感圧付着テープとしては、例えばニチバン製の「セロテープ（登録商標）」を用いることができる。

このような条件を満足することにより、長期間の使用によっても被覆膜が剥離することがなく、高い耐久性が得られる。

[0037] (4) 立体構造物の用途

本発明に係る立体構造物によれば、立体構造物本体が凹部及び／又は凸部を有するものであっても、膜厚が均一で密着性が良好な被覆膜が得られる。従って、本発明の立体構造物は、長期間の使用によっても被覆膜が剥離することがなく、高い耐久性を有するものである。

このような立体構造物は、立体構造物本体の材質や被覆膜を構成するアルコキシド加水分解生成物の種類に応じて、種々の用途、例えば、触媒、触媒担体、吸着剤、光触媒、電極、人工骨等に用いることができる。

具体的な例を示すと、被覆膜をチタンアルコキシド加水分解生成物によって形成することにより、 NO_x や SO_x の分解触媒担体や人工光合成の光触媒等、太陽電池用電極、燃料電池用触媒電極等として用いられる。また、骨質又は歯等の骨修復材料、具体的には人工骨、骨欠損部補綴材料又は充填材料として用いられる。また、椎体形成、椎骨形成、大腿骨形成、頭蓋骨欠陥修復などに用いられ、椎体ケージ等の種々のケージに用いられる。更に、立体構造物は、関節補綴材料としても用いられる。このような用途に応じて、立体構造物の形状、構造、表面の凹凸形状を適宜設計することができる。また、被覆膜中には、アルコキシド加水分解生成物の他に、硫酸バリウム、酸化ジルコニウム等の放射線不透過性物質、銀、銅、抗生物質等の抗菌性物質が含有されていてもよい。

[0038] [立体構造物の製造方法]

本発明の立体構造物の製造方法は、表面に凹部及び／又は凸部を有する立体構造物本体を準備する本体準備工程と、アルコキシド部分加水分解生成物よりなる被覆膜前駆体を含有する被覆膜前駆体分散液を調製する分散液調製工程と、立体構造物本体の表面に被覆膜前駆体を被覆する前駆体被覆工程と、当該立体構造物本体をその重心に遠心力が作用するよう回転させてアルコキシド加水分解生成物よりなる被覆膜を形成する被覆膜形成工程とを有する

。

また、必要に応じて、前駆体被覆工程を行う前に、立体構造物本体の表面を改質処理する本体改質処理工程を行うことが好ましい。

更に、製造すべき立体構造物が、生体材料として用いられる場合には、被覆膜形成工程を行った後に、必要に応じて被覆膜の表面を生体活性化処理する生体活性化処理工程を行うことができる。

[0039] (1) 本体準備工程

立体構造物本体を製造する方法は、特に限定されない。立体構造物本体の材質や、立体構造物の用途に応じて、例えば、立体構造物本体を形成するためのポリマー、金属、セラミックス（ガラスを含む）等よりなる材料を成形することにより、又は、これらの材料よりなる塊状物を切削することにより、所要の形態の立体構造物本体を製造することができる。

成形により立体構造物本体を製造する場合において、具体的な成形方法は、特に限定されない。例えば立体構造物本体の材料としてポリマーを用いる場合には、３Ｄプリンターなどによる立体造形法を用いることができる。

製造した立体構造物については、水やアルコール等によって、表面の洗浄処理を行うことが好ましい。

[0040] (2) 本体改質処理工程

立体構造物本体の表面を改質処理する本体改質処理工程は、立体構造物本体の材質や立体構造物の用途などを考慮して、必要に応じて行われる。

例えば立体構造物本体がポリエーテルエーテルケトン（PEEK）等のポリマーによって構成されている場合には、立体構造物本体の表面に露出する部分に、親水基を付与することにより、アルコキシド部分加水分解生成物よりなる被覆膜前駆体を立体構造物本体の表面により強固に形成することができるため、好ましい。

改質処理方法としては、特許文献１又は非特許文献１に記載の方法、具体的には、酸素雰囲気下においてプラズマ処理又は紫外線照射処理を行う方法を用いることが好ましい。プラズマ処理を選択する場合において、好ましい

処理時間は30秒間以上であり、より好ましい処理時間は5分間以上である。また、紫外線照射処理を選択する場合において、好ましい処理時間は5分間以上であり、より好ましくは30分間以上である。

ポリマーよりなる立体構造物本体に対して、酸素雰囲気下においてプラズマ処理又は紫外線照射処理を行うことにより、立体構造物本体の表面には、オキシカルボニル（ $-O-C=O$ ）基又はカルボニル（ $-C=O$ ）基等の親水基が形成されることが考えられる。

プラズマ処理及び紫外線照射処理以外の改質処理方法としては、例えばブラスティング処理又は酸エッチング処理などを用いることができる。これらの処理によって立体構造物本体の表面の表面粗さを調整することにより、当該立体構造物本体の表面を改質することができる。

[0041] (3) 分散液調製工程

分散液調製工程においては、被覆膜前駆体分散液は、金属又は非金属のアルコキシドの部分加水分解生成物（以下、単に「部分加水分解生成物」ともいう。）を含有するゾルよりなり、金属又は非金属のアルコキシドを、水と混合することによって調製される。

被覆膜前駆体分散液の調製に用いられる金属アルコキシドの具体例としては、テトラエトキシチタネート、テトラ（*n*-プロポキシ）チタネート、テトラ（イソプロポキシ）チタネート、テトラ（*n*-ブトキシ）チタネート、テトラ（イソブトキシ）チタネート、テトラ（*tert*-ブトキシ）チタネートなどの炭素数が1～8の脂肪族アルコールによるチタンアルコキシドが挙げられる。

被覆膜前駆体分散液の調製に用いられる非金属アルコキシドの具体例としては、テトラエトキシオルトケイ酸塩、テトラ（*n*-ブトキシ）オルトケイ酸塩、テトラ（イソブトキシ）オルトケイ酸塩、テトラ（*tert*-ブトキシ）オルトケイ酸塩などの炭素数が2～16の脂肪族アルコールによるケイ素のアルコキシドなどが挙げられる。

[0042] 金属又は非金属のアルコキシドと水との混合は、硝酸、塩酸等の酸又はア

ンモニア等のアルカリの存在下で行われることが好ましい。

部分加水分解生成物におけるアルコキシドの加水分解率は適宜設定することができるが、モル換算で5～70%が好ましく、10～50%がより好ましい。ここで、アルコキシドの加水分解率は、添加する水の量とアルコキシドを100%加水分解する水の量との比率から算出することができる。

[0043] 被覆膜前駆体分散液中の部分加水分解生成物の濃度を調整するために、アルコキシドをアルコール等の有機溶媒で希釈して加水分解させることが好ましい。具体的には、有機溶媒37モル部と、アルコキシド0.08～1.5モル部、より好ましくは0.09～1.0モル部と、水とを混合することにより、部分加水分解生成物よりなる被覆膜前駆体が適度な濃度で含有された被覆膜前駆体分散液を調製することができる。このような被覆膜前駆体分散液においては、立体構造物本体に対して良好な密着性で被覆され得る。

上記の有機溶媒としては、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、エチレングリコール等のアルコール、ジメチルエーテル、メチルtertブチルエーテル、メチルプロピルエーテル、ジエチルエーテル、エチルメチルエーテル、エチルtertブチルエーテル、ジブチルエーテル等のエーテルなどを用いることが好ましい。

[0044] 水の使用割合は、アルコキシド1モル部に対して水が0.1～4モル部となる割合であることが好ましく、より好ましくは0.5～3モル部となる割合である。

また、酸又はアルカリの使用割合は、アルコキシド1モル部に対して酸又はアルカリが0.01～2.0モル部となる割合であることが好ましく、より好ましくは0.05～1.0モル部となる割合である。

[0045] 被覆膜前駆体分散液の好ましい調製例を示すと、アルコキシド、水、有機溶媒及び酸を、モル比で、アルコキシド：水：有機溶媒：酸＝a：b：37：0.1（但し、aは1.0～1.5、好ましくは1であり、bは1.0～1.5、好ましくは1である。）となるように混合することにより、アルコキシドを部分加水分解させた後に、更に有機溶媒によって、使用した有機溶

媒の総使用量とアルコキシドの使用量との割合が、所定の割合となるよう希釈することが好ましい。

また、得られる被覆膜前駆体分散液の粘度は、20℃で測定して0.8～100 mPa・sであることが好ましい。

[0046] (4) 前駆体被覆工程

前駆体被覆工程においては、立体構造物本体の表面に被覆膜前駆体分散液を塗布して当該立体構造物本体の表面に被覆膜前駆体を被覆する。

被覆膜前駆体分散液を塗布する方法としては、特に限定されないが、例えば被覆膜前駆体分散液中に立体構造物本体を浸漬した後、分別する方法（ディップ法）、被覆膜前駆体分散液を立体構造物本体の表面にスプレーする方法、被覆膜前駆体分散液を立体構造物本体の表面に滴下する方法、被覆膜前駆体分散液を立体構造物本体の表面に刷毛などにより塗布する方法、被覆膜前駆体分散液によって立体構造物本体の表面を湿潤する方法などを用いることができる。

特に、後述する回転板に立体構造物本体を固定し、この立体構造物本体を被覆膜前駆体分散液中に浸漬した後、当該立体構造物本体を被覆膜前駆体分散液から引き上げて分別することにより、当該立体構造物本体の表面に当該被覆膜前駆体を塗布する方法が好ましい。このような塗布方法において、立体構造物本体を被覆膜前駆体分散液から引き上げる速度は、形成すべき被覆膜の厚みや、被覆膜前駆体分散液などを考慮して適宜設定されるが、例えば1～100 mm/秒である。

[0047] (5) 被覆膜形成工程

ゾルの状態の被覆膜前駆体を被覆した前記の立体構造物本体を回転させることにより、ゲルの状態のアルコキシド部分加水分解生成物や回転や乾燥などによって加水分解反応及び重合反応が進行したアルコキシド加水分解生成物よりなる被覆膜を形成することができる。

立体構造物本体を回転させる手段としては、スピンコーター、遠心機、遠心分離機等を用いることができる。

また、立体構造物本体を回動させる方法としては、立体構造物本体を、ネジ等の固定手段によって回転板に固定し、この回転板を回転させることにより、立体構造物本体を回動する方法が好ましい。

立体構造物本体の回動は、立体構造物本体の重心に遠心力が作用するよう行われればよい。すなわち、立体構造物本体は、その重心が回転板の回転軸上に位置しないよう回転板に固定されればよいが、少なくとも立体構造物本体における凹部及び／又は凸部が、回転板の回転軸から離間した位置になるよう固定されることが好ましく、立体構造物本体の全体が回転板の回転軸から離間して位置するように固定されることが、より好ましい。

回動軸（回転板の回転軸）から立体構造物本体の重心までの距離は、回転板の大きさに応じて適宜設定されるが、5 mm以上であることが好ましく、より好ましくは10～1000 mmである。

また、立体構造物本体における凹部又は凸部が、一方向に伸びる溝又は突条によるものである場合には、遠心力が作用する方向が、溝又は突条が伸びる方向と一致していてもよく、異なってもよい。

[0048] 立体構造物本体の重心に作用する遠心力の相対遠心加速度は、10～500 Gであることが好ましく、より好ましくは20～250 Gであり、更に好ましくは50～200 Gである。相対遠心加速度が上記の範囲であれば、立体構造物本体の表面に、より均一な膜厚で被覆膜前駆体を被覆することができる。

遠心加速度は、回転軸からの距離の絶対値及び回動運動の角速度の二乗に比例して大きくなる。すなわち、遠心加速度 a は $a = r \omega^2$ で表される。ここで、 r は回動軸からの位置ベクトル（半径）（m）であり、 ω は角速度（rad/s）である。また、角速度 ω は、 $\omega = 2\pi N / 60$ で表される。ここで、 N は回転速度（rpm）である。そして、相対遠心加速度 RCF （G）は、重力加速度 g から、 RCF （G）= a / g で求められる。

従って、回動軸と立体構造物本体の重心との距離及び立体構造物本体の回動に係る回転速度のいずれか一方又は両方を変更することにより、立体構造

物本体の重心に作用する遠心力の相対遠心加速度を調整することができる。

[0049] 更に、立体構造物本体を回動させながら、当該立体構造物を回転板の回転方向と反対方向に自転させてもよい。立体構造物本体を回動させながら自転させることにより、立体構造物本体には様々な方向から遠心力が作用するため、より均一な膜厚で被覆することができる。

立体構造物本体を自転させる手段としては、各立体構造物本体を回動方向と逆方向に自転するための回転機構を用いることができる。この回転機構は、小型モータでもよいし、回動方向に反転するカム機構であってもよい。自転の回転速度は適宜設定することができ、100～10000rpmであることが好ましく、1000～5000rpmであることがより好ましい。

[0050] また、被覆膜形成工程は、前述の前駆体被覆工程と同時に行うこともできる。具体的には、立体構造物本体の表面に被覆膜前駆体分散液を塗布しながら、立体構造物本体を回動させることもできる。但し、より均一な膜厚で被覆を行うためには、前駆体被覆工程を行った後に被覆膜形成工程を行うこと、すなわち、立体構造物本体の表面に被覆膜前駆体分散液を塗布した後、立体構造物本体を回動させることが好ましい。また、立体構造物本体の表面に被覆膜前駆体分散液を塗布した後、立体構造物本体を回動させる場合には、立体構造物本体の表面に対する被覆膜前駆体分散液の塗布が完了してから、短時間で、立体構造物本体の回動を開始することが好ましい。具体的には、塗布の完了から回動の開始までの時間は、5分間以内であることが好ましく、30秒間以内がより好ましい。

[0051] 被覆膜形成工程においては、立体構造物本体に被覆された、ゾルの状態の被覆膜前駆体及び／又はゲルの状態のアルコキシド加水分解生成物の乾燥処理を必要に応じて行うことにより、アルコキシド加水分解生成物の被覆膜を形成することができる。

乾燥処理は、立体構造物本体を室内等に保管する自然乾燥であっても、立体構造物本体を加熱する加熱乾燥であってもよい。

加熱乾燥を行う場合において、乾燥処理温度は、立体構造物本体の材質に

応じて適宜設定され、好ましくは50～200℃であり、より好ましくは70～140℃である。立体構造物本体の材質がポリマーである場合には、当該ポリマーが可塑しない温度範囲内に設定される。

乾燥処理時間は、適宜設定することができ、例えば10分間から48時間程度が適当である。

また、立体構造物本体の材質が、金属やセラミックスであれる場合には、焼成処理してもよい。焼成処理温度は、200～800℃が適当である。この焼成処理を行うことにより、得られる被覆膜の結晶性が高くなり、骨修復材料等に用いるための生体活性や触媒活性等の機能が発現したり高くなったりする場合がある。焼成処理時間は10分間から48時間程度が適当である。焼成処理の雰囲気は、大気等の酸素が存在する雰囲気、不活性ガス雰囲気、還元性ガス雰囲気等から適宜選択することができる。

[0052] このようにして形成された被覆膜は、金属又は非金属のアルコキシド加水分解生成物により形成されるため、光透過率が高い被覆膜が得られる。被覆膜の光透過性をヘーズ（曇り度）の値で表すと、5以下が好ましく、3以下がより好ましく、1以下が最も好ましい被覆膜である。

[0053] （6）生体活性化処理工程

本発明の立体構造物を骨修復材料等の生体材料に用いる場合には、被覆膜に対して生体活性化処理する。生体活性化処理は、生体内でアパタイト形成して骨結合性を発現するための処理であり、例えば特許文献1又は非特許文献1に記載の酸処理することが好ましい。酸処理で用いられる酸は、好ましくは塩酸、硝酸及び硫酸のうちから選ばれる一種以上の水溶液であって、0.001モル/L以上5モル/Lの濃度を有する。特に好ましい濃度は、0.01モル/L～0.5モル/Lであり、この範囲で酸処理すると比較的短時間で被覆のゼータ電位を+3mV～+20mVに帯電させることができる。酸処理した後、適宜洗浄し、乾燥してもよい。乾燥温度は、ポリマーが可塑しない温度で行うが、50～200℃の温度が好ましく、70～140℃の温度がより好ましい。乾燥時間は適宜設定することができ、例えば10分

から48時間程度が適当である。

[0054] 上記の立体構造物の製造方法によれば、立体構造物本体が凹部及び／又は凸部を有するものであっても、膜厚が均一で密着性が良好な被覆膜を形成することができ、従って、長期間の使用によっても被覆膜が剥離することがなく、高い耐久性を有する立体構造物を製造することができる。

[0055] [被覆処理装置]

図2は、本発明の被覆処理装置の一例における構成の概略を示す説明図である。この被覆処理装置は、表面に凹部及び／又は凸部を有する立体構造物本体1における当該表面に、金属又は非金属のアルコキシド部分加水分解生成物や、回動や乾燥などによって加水分解反応及び重合反応が進行したアルコキシド加水分解生成物を被覆するものである。

図2に示す被覆処理装置は、立体構造物本体1を固定する円形の回転板20と、立体構造物本体1の表面に、アルコキシド部分加水分解生成物を含有する分散液を塗布する塗布手段30と、立体構造物本体1をその重心に遠心力が作用するよう回動させる回動手段40とを備えてなる。

[0056] 回転板20は水平に配置されている。図3に拡大して示すように、回転板20の上面における中心位置には、回動手段40に保持される被保持用ロッド21が、上方に突出するよう設けられている。回転板20の下面における周縁部には、それぞれ下方に伸びる棒状の複数（図示の例では4つ）の固定具22が、回転板20の周方向に沿って互いに等間隔で離間して配置されている。これらの固定具22の各々の先端に、立体構造物本体1が固定されており、これにより、立体構造物本体1は、回転板20に固定具22を介して当該回転板20から離間した位置に固定されている。

回転板20の具体的な寸法の一例を示すと、回転板20の直径が100mm、回転板22の中心軸までの距離が10mm）である。

[0057] 塗布手段30は、被覆膜前駆体分散液Sで満たされた分散液槽31と、この分散液槽31を昇降する昇降機構32とを備えてなる。昇降機構32は、

分散液槽 31 が配置されるステージ 33 と、ステージ 33 を支持する、基台 34 から上方に伸びる支柱 35 と、ステージ 33 を、支柱 35 が伸びる方向に沿って上下に段階的に移動させるステッピングモータ 36 とにより構成されている。

回動手段 40 は、図 4 に示すように、回転板 20 に設けられた被保持用口ッド 21 を保持する保持部材 41 と、この保持部材 41 を介して回転板 20 を回転させる回転モータ 42 とを備えてなる。回転モータ 42 は、支持部材 43 を介して塗布手段 30 における支柱 35 に保持されている。

[0058] 上記の被覆処理装置においては、先ず、複数の立体構造物本体 1 が、回転板 20 における固定具 22 の各々に固定される。次いで、塗布手段 30 において、昇降機構 32 のステッピングモータ 36 が駆動することによって、分散液槽 31 が配置されたステージ 33 が上昇すると、立体構造物本体 1 の各々が分散液槽 31 内の被覆膜前駆体分散液 S に浸漬される。その後、ステッピングモータ 36 によって、ステージ 33 が下降すると、立体構造物本体 1 の各々が分散液槽 31 内の被覆膜前駆体分散液 S から分別される。これにより、立体構造物本体 1 の各々の表面に被覆膜前駆体分散液 S が塗布される。

次いで、回動手段 40 において、回転モータ 42 によって回転板 20 を回転させると、立体構造物本体 1 の各々が回動し、その結果、立体構造物本体 1 の各々の重心（図示の例では、立体構造物本体 1 全体）には、遠心力が作用する。これにより、立体構造物本体 1 の表面には、被覆膜前駆体の金属又は非金属のアルコキシド部分加水分解生成物や、回動や乾燥などによって加水分解反応及び重合反応が進行したアルコキシド加水分解生成物が均一な膜厚で被覆される。

[0059] 以上において、立体構造物本体 1 の重心に作用する遠心力の相対遠心加速度は、10～500Gであることが好ましく、より好ましくは20～250Gであり、更に好ましくは50～200Gである。相対遠心加速度が上記の範囲であれば、立体構造物本体 1 の表面に、より均一な膜厚で被覆膜前駆体を被覆することができる。

また、回転板 10 の回転軸から立体構造物本体 1 の重心までの距離は、回転板 20 の大きさに応じて適宜設定されるが、5 mm 以上であることが好ましく、より好ましくは 10 ~ 1000 mm である。

[0060] 上記の被覆処理装置によれば、塗布手段によって、凹部及び／又は凸部を有する立体構造物本体 1 の表面に、被覆膜前駆体分散液 S が塗布された後、回転手段によって、立体構造物本体 1 がその重心に遠心力が作用するよう回転するため、立体構造物本体の表面に、被覆膜前駆体を例えば 10 ~ 300 nm の範囲において均一な膜厚で被覆することができる。

[0061] 本発明の被覆処理装置においては、上記の被覆処理装置に限定されず、以下のような種々の変更を加えることが可能である。

(1) 図 2 に示す被覆処理装置は、複数の立体構造物本体の表面に被覆膜前駆体を被覆するものであるが、一つの立体構造物本体の表面に被覆膜前駆体を被覆するものであってもよい。

(2) 回転板は、当該回転板上に立体構造物本体を直接固定する構造のものであってもよい。但し、図 2 に示す構成のように、回転板から離間して立体構造物本体を直接固定する構造のものが好ましい。

(3) 回転板は必須の構成ではなく、その他の適宜の手段によって立体構造物本体が固定されてもよい。

(4) 塗布手段は、被覆膜前駆体分散液中に立体構造物本体を浸漬することによるものに限定されず、被覆膜前駆体分散液を立体構造物本体の表面にスプレーすることによるもの、被覆膜前駆体分散液を立体構造物本体の表面に滴下することによるもの、被覆膜前駆体分散液を立体構造物本体の表面を湿润させることによるものであってもよい。

(5) 塗布手段は、分散液槽が配置されたステージを昇降する構成に代えて、立体構造物本体が固定された回転板を昇降する構成を採用してもよい。また、被覆膜前駆体分散液と立体構造物本体とを分別する手段としては、周壁に貫通孔が形成された容器内に立体構造物本体を配置し、この容器を回転させることにより、当該容器の貫通孔を介して被覆膜前駆体分散液を除去する

手段を用いることができる。

[0062] (6) 回動手段によって立体構造物本体を回動させながら、当該立体構造物本体を自転させる自転手段が設けられていてもよい。例えば図2に示す被覆処理装置においては、回転板20に、立体構造物本体1を自転させる自転手段を設けることができる。自転手段は、回転板の回転方向と反対方向に自転させるものであることが好ましい。このような自転手段を設けることにより、立体構造物本体には様々な方向から遠心力が作用するため、より均一な膜厚で被覆することができる。

(7) 回動手段によって立体構造物本体を回動させた後、当該立体構造物本体を乾燥処理する乾燥処理手段が設けられていてもよい。乾燥処理手段としては、電気加熱器、スチーム加熱器などを用いることができる。また、乾燥処理手段による加熱温度は、立体構造物本体の材質に応じて適宜設定され、例えば50～200℃であり、好ましくは70～140℃である。立体構造物本体の材質がポリマーである場合には、当該ポリマーが可塑しない温度範囲内に設定される。

実施例

[0063] 以下、具体的な実施例及び比較例を示して、本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により何ら限定されるものではなく、本発明の請求の範囲及びその均等の範囲を逸脱しない範囲において任意に変更して実施され得る。

[0064] 〈実施例1〉

(1) 本体準備工程

ポリエーテルエーテルケトン(PEEK)よりなる、図5(a)～(c)に示す形態の立体構造物本体(以下、「本体[A]」という。)を準備した。この本体[A]は、縦幅(t1)が5mm、横幅(t2)が39.35mm、厚み(t3)が2mmの矩形の板状のものである。本体[A]は、その一面おける長辺方向の中央部領域に凹凸部(50)を有する。この凹凸部(50)は、それぞれ短辺方向に伸びる楔状の9本の溝(51)が長辺方向に

並ぶよう形成されてなる。各溝（51）の幅（t6）は2.15mm、各溝（51）の深さ（t7）は0.5mmである。

本体〔A〕を長辺方向に沿って厚み方向に切断した断面において、溝（51）の内面に係る2辺のうち、一辺（51a）は、本体〔A〕の厚み方向に伸び、他辺（51b）は、本体〔A〕の厚み方向に傾斜した方向に伸びており、一辺（51a）と他辺（51b）とのなす角 θ は76.9°である。

本体〔A〕における凹凸部（50）の両側には、それぞれ平坦部52, 53が形成されている。本体〔A〕の長辺方向における平坦部（52, 53）の幅（t4, t5）は、それぞれ10mmである。

また、本体〔A〕の他面は、全面が平坦部（55）とされている。

上記の本体〔A〕をエタノールで洗浄し、次いで、純水で洗浄した後、乾燥機で乾燥した。

[0065] （2）本体改質処理工程

本体〔A〕の表面を、エイコー社製蒸着装置（IE-5）を使用し、ガス分圧10Pa、プラズマ0.6kV-8mA、陽極-本体〔A〕間距離55mm、処理時間5分間の条件で改質処理した（以下、この改質処理を「O₂プラズマ処理」という。）。O₂プラズマ処理された本体〔A〕の表面における水の接触角は20°であった。

[0066] （3）分散液調製工程

チタンテトライソプロポキシド（TTIP）0.01モルと、エタノール（EtOH）0.185モルとを混合することにより、溶液Aを調製した。また、水（H₂O）0.01モルと、エタノール（EtOH）0.185モルと、硝酸（HNO₃）0.001モルとを混合することにより、溶液Bを調製した。溶液Aを攪拌しながらこれに溶液Bを徐々に滴下することにより、TTIP部分加水分解生成物を含むゾルを調製した。このゾルの調製に使用した各成分の割合は、モル比でTTIP : H₂O : EtOH : HNO₃ = 1 : 1 : 37 : 0.1である。このゾルを、エタノールによって、使用したエタノールの総使用量とチタンテトライソプロポキシドの使用量との割合が、モル

比でEtOH：TTIP＝37：0.8となるよう希釈することにより、被覆膜前駆体分散液を調製した。

被覆膜前駆体分散液におけるチタンテトライソプロポキシドの加水分解率は、モル換算で25%であった。

また、被覆膜前駆体分散液の粘度は、20℃で測定して2.5 mPa・sであった。

[0067] (4) 前駆体被覆工程

調製した被覆膜前駆体分散液中にO₂プラズマ処理した本体〔A〕を10 mm／秒の速度で沈めて浸漬し、当該本体〔A〕を10 mm／秒の速度で引き上げて分別することにより、本体〔A〕の表面に被覆膜前駆体分散液を塗布した。

[0068] (5) 被覆膜形成工程

図6に示すように、被覆膜前駆体分散液を塗布した本体〔A〕（図6において、符号Wで示す。）を、スピンコーターの回転基板B上に、当該本体〔A〕の重心Xと回転基板Bの回転軸Cとの距離dが40 mmとなる位置に固定した。そして、回転基板Bを、回転速度1500 rpmで30秒間回転させることにより、本体〔A〕を回動させた。このとき、本体〔A〕の重心Xに作用する遠心力の相対遠心加速度は100 Gである。

次いで、前記の本体〔A〕を、80℃で24時間の条件で乾燥処理することにより、本体〔A〕の表面に被覆膜を形成し、以て、立体構造物〔A1〕を製造した。

[0069] 〈実施例2～5〉

被覆膜前駆体分散液調製工程において、得られたゾルを、使用したエタノールの全量とチタンテトライソプロポキシドとの割合が表1に示す割合となるよう、エタノールによって希釈したこと以外は、実施例1と同様にして立体構造物〔A2〕～〔A5〕を製造した。

[0070] 〈比較例1〉

分散液調製工程において、ゾルを、エタノールで希釈せずに被覆膜前駆体

分散液としたこと、及び、前駆体被覆工程において、本体〔A〕の表面に被覆膜前駆体分散液を塗布した後、本体〔A〕を回動させずに、当該本体〔A〕を乾燥処理したこと以外は、実施例１と同様にして立体構造物〔B 1〕を製造した。

[0071] 〈比較例２～５〉

被覆膜前駆体分散液調製工程において、得られたゾルを、使用したエタノールの全量とチタンテトライソプロポキシドとの割合が表１に示す割合となるよう、エタノールによって希釈したこと以外は、比較例１と同様にして立体構造物〔B 2〕～〔B 5〕を製造した。

[0072] [評価]

上記の実施例１～５で得られた立体構造物〔A 1〕～〔A 5〕及び比較例１～５で得られた立体構造物〔B 1〕～〔B 5〕について、下記（１）～（４）の評価を行った。

[0073] （１）被覆膜の厚み

被覆膜の厚みの測定は、試料の光学濃度（UV-2550（SHIMADZU）の正透過光によるUV吸収度）を測定し、予め作成した検量線により膜厚を算出する方法（検量線法）により行った。その結果を表１に示す。

[0074] （２）被覆膜の密着性

立体構造物の表面に、JIS-K5600に規定する透明感圧付着テープを貼付して剥離した。ここで、透明感圧付着テープとしては、ニチバン製の「セロテープ（登録商標）」で、幅が25mmで、密着強度が4N/10mmのものを使用した。そして、立体構造物の表面を目視で観察し、被覆膜の剥離が認められないものを「○」、被覆膜の剥離が認められるものを「×」として評価した。結果を表１に示す。

[0075] （３）被覆膜の密着強度

立体構造物における被覆膜について、JIS-K6854に準拠した180度はく離試験により密着強度を測定した。具体的には、T型剥離力（対象SUS304）が34N/10mmで、幅が10mmの剥離試験用テープ（

3M社製の「Y-4950」)を用い、この剥離試験用テープを、被覆膜の表面に貼付した後、180度の方向に300mm/minの速度で引っ張り、はく離抵抗力を測定し、その測定値を密着強度とした。結果を表1に示す。

[0076] (4) 被覆膜の剥離の有無

立体構造物における平坦部(52, 53)及び凹凸部(50)の表面を、走査型電子顕微鏡を用いて300倍及び1000倍の倍率で観察した。そして、被覆膜の割れ剥がれが認められないものを「○」、被覆膜の割れ剥がれが認められるものを「×」として評価した。結果を表1に示す。

また、実施例1で得られた立体構造物における凹凸部について、50倍の電子顕微鏡写真を図7-1に、300倍の電子顕微鏡写真を図7-2に、1000倍の電子顕微鏡写真を図7-3にそれぞれ示す。また、比較例1で得られた立体構造物における凹凸部について、50倍の電子顕微鏡写真を図8-1に、300倍の電子顕微鏡写真を図8-2に、1000倍の電子顕微鏡写真を図8-3にそれぞれ示す。

[0077]

[表1]

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
立体構造物	A 1	A 2	A 3	A 4	A 5	B 1	B 2	B 3	B 4	B 5
T T I P : エタノール	0.8:37	0.4:37	0.2:37	0.1:37	0.05:37	1:37	0.8:37	0.6:37	0.4:37	0.2:37
被覆膜の厚み [nm]	198	98	57	32	11	34	29	19	11	5
被覆膜の密着性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
被覆膜の密着強度 [N/10mm]	42以上	42以上	42以上	42以上	42以上	42以上	42以上	42以上	42以上	42以上
被覆膜の剥離の有無	300倍	平坦部	○	○	○	○	○	○	○	○
		凹凸部	○	○	○	×	×	×	×	○
	1000倍	平坦部	○	○	○	○	○	○	○	○
		凹凸部	○	○	○	×	×	×	×	○

[0078] 表1の結果から、実施例1～5に係る立体構造物〔A1〕～〔A5〕は、凹凸部においても被覆膜の剥離がなく、密着性が良好な被覆膜を有するもの

であることが確認された。これに対して、比較例 1 ～ 4 に係る立体構造物〔B 1〕～〔B 5〕においては、凹凸部において被覆膜の剥離が認められ、被覆膜の密着性が低いものであった。また、比較例 5 に係る立体構造物〔B 5〕においては、凹凸部において被覆膜の剥離が認められないが、被覆膜の厚みが過小であるため、被覆膜に所要の機能を付与することが困難である。

[0079] 〈実施例 6 ～ 10〉

被覆膜形成工程において、本体〔A〕の重心 X と回転基板 B の回転軸 C との距離、又は回転基板 B の回転速度を、下記表 2 に従って変更したこと以外は、実施例 1 と同様にして立体構造物〔A 6〕～〔A 10〕を製造した。得られた立体構造物〔A 6〕～〔A 10〕について、上記の「(1) 被覆膜の厚み」及び「(4) 被覆膜の剥離の有無」の評価を行った。結果を下記表 2 に示す。

[0080] [表2]

			実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10
立体構造物			A 6	A 7	A 8	A 9	A 10
回転速度 [rpm]			500	1100	1500	3000	1500
本体の重心と回転軸との距離 [mm]			40	40	40	40	10
相対遠心加速度 [G]			11	54	101	403	25
被覆膜の厚み [nm]			53	47	45	41	45
被覆膜の剥離の有無	300倍	平坦部	○	○	○	○	○
		凹凸部	○	○	○	○	○
	1000倍	平坦部	○	○	○	○	○
		凹凸部	○	○	○	○	○

[0081] 表 2 の結果から、実施例 6 ～ 10 によれば、被覆膜前駆体分散液を本体〔A〕に塗布した後、この本体 A を、相対遠心加速度が特定の範囲にある遠心力が当該本体 A の重心に作用するよう回動させるため、凹凸部においても剥離がなく、密着性が良好な被覆膜が形成されることが確認された。

産業上の利用可能性

[0082] 本発明の立体構造物は、立体構造物本体の材質や被覆膜を構成するアルコキシド加水分解生成物の種類に応じて、種々の用途、例えば、触媒、触媒担体、吸着剤、光触媒、電極、人工骨等に用いることができる。

符号の説明

- [0083] 1 立体構造物本体
- 1 0 椎間ケージ
- 1 1 貫通孔
- 1 3 突条
- 1 2 横孔
- 1 5 側面部
- 1 6 上面部
- 1 7 下面部
- 2 0 回転板
- 3 0 塗布手段
- 4 0 回動手段
- 2 1 被保持用ロッド
- 2 2 固定具
- 3 1 分散液槽
- 3 2 昇降機構
- 3 3 ステージ
- 3 4 基台
- 3 5 支柱
- 3 6 ステッピングモータ
- 4 1 保持部材
- 4 2 回転モータ
- 4 3 支持部材
- 5 0 凹凸部
- 5 1 溝
- 5 1 a 一辺
- 5 1 b 他辺
- 5 2, 5 3, 5 5 平坦部
- B 回転基板

- C 回転軸
- S 被覆膜前駆体分散液
- W 本体〔A〕
- X 重心

請求の範囲

- [請求項1] 表面に凹部及び／又は凸部を有する立体構造物本体と、この立体構造物本体における凹部及び／又は凸部を含む表面に形成された、厚みが10～300nmの被覆膜とを有してなり、
- 前記被覆膜は、金属又は非金属のアルコキシド加水分解生成物よりなり、
- 前記被覆膜は、前記立体構造物本体における凹部及び／又は凸部の表面上に位置する部分を走査型電子顕微鏡で300倍の倍率で観察したときに、当該被覆膜の剥離が認められないものであることを特徴とする立体構造物。
- [請求項2] 前記被覆膜は、JIS-K6854に準拠した180度はく離試験により測定した密着強度が40N/10mm以上のものであることを特徴とする請求項1に記載の立体構造物。
- [請求項3] 前記立体構造物本体が、ポリマー、金属及びセラミックスよりなる群から選ばれた少なくとも一種の材料よりなるものであることを特徴とする請求項1又は請求項2に記載の立体構造物。
- [請求項4] 前記立体構造物本体が、ポリエーテルエーテルケトンよりなるものであることを特徴とする請求項1～請求項3のいずれか一項に記載の立体構造物。
- [請求項5] 前記被覆膜が、チタンアルコキシド加水分解生成物よりなることを特徴とする請求項1～請求項4のいずれか一項に記載の立体構造物。
- [請求項6] 表面に凹部及び／又は凸部を有する立体構造物本体を準備する本体準備工程と、
- 金属又は非金属のアルコキシドを水と混合することにより、アルコキシド部分加水分解生成物よりなる被覆膜前駆体を含有する被覆膜前駆体分散液を調製する分散液調製工程と、
- 前記立体構造物本体の表面に前記被覆膜前駆体分散液を塗布する前駆体被覆工程と、

前記被覆膜前駆体分散液が塗布された前記立体構造物本体をその重心に遠心力が作用するように回転させて前記立体構造物本体の表面にアルコキシド加水分解生成物よりなる被覆膜を形成する被覆膜形成工程と

を有することを特徴とする立体構造物の製造方法。

[請求項7] 前記前駆体被覆工程を行う前に、前記立体構造物本体の表面を改質処理する本体改質処理工程を有することを特徴とする請求項6に記載の立体構造物の製造方法。

[請求項8] 前記立体構造物本体の表面に前記被覆膜前駆体分散液を塗布しながら、当該立体構造物本体を回転させてアルコキシド加水分解生成物よりなる被覆膜を形成することを特徴とする請求項6又は請求項7に記載の立体構造物の製造方法。

[請求項9] 前記立体構造物本体を回転板に固定し、

この立体構造物本体を前記被覆膜前駆体分散液中に浸漬した後に、当該被覆膜前駆体分散液から分別することにより、前記立体構造物本体の表面に前記被覆膜前駆体分散液を塗布し、その後、前記回転板を回転させることにより、前記立体構造物本体を回転させてアルコキシド加水分解生成物よりなる被覆膜を形成することを特徴とする請求項6に記載の立体構造物の製造方法。

[請求項10] 前記立体構造物本体をその全体が前記回転板の回転軸から離間して位置するように固定することを特徴とする請求項9に記載の立体構造物の製造方法。

[請求項11] 前記被覆膜形成工程において、

前記立体構造物本体を回転させながら、当該立体構造物本体を前記回転板の回転方向と反対方向に自転させることを特徴とする請求項9又は請求項10に記載の立体構造物の製造方法。

[請求項12] 前記分散液調製工程において、

有機溶媒37モル部と、金属又は非金属のアルコキシド0.08～

1. 5 モル部と、水とを混合することにより、前記被覆膜前駆体分散液を調製することを特徴とする請求項 6～請求項 11 のいずれか一項に記載の立体構造物の製造方法。

[請求項13] 前記アルコキシドがチタンアルコキシドであることを特徴とする請求項 6～請求項 12 のいずれか一項に記載の立体構造物の製造方法。

[請求項14] 前記被覆膜形成工程において、
前記立体構造物本体の重心に作用する遠心力の相対遠心加速度が 10～500 Gであることを特徴とする請求項 6～請求項 13 のいずれか一項に記載の立体構造物の製造方法。

[請求項15] 前記被覆膜形成工程において、
前記立体構造物本体を回転させた後、50～200℃の温度で乾燥処理することを特徴とする請求項 6～請求項 14 のいずれか一項に記載の立体構造物の製造方法。

[請求項16] 表面に凹部及び／又は凸部を有する立体構造物本体における当該表面に、金属又は非金属のアルコキシド部分加水分解生成物及び／又はアルコキシド加水分解生成物を被覆する被覆処理装置であって、
前記立体構造物本体の表面に、前記アルコキシド部分加水分解生成物を含有する分散液を塗布する塗布手段と、
前記立体構造物本体を、その重心に遠心力が作用するように回転させる回転手段と
を備えてなることを特徴とする被覆処理装置。

[請求項17] 表面に凹部及び／又は凸部を有する立体構造物本体における当該表面に、金属又は非金属のアルコキシド部分加水分解生成物及び／又はアルコキシド加水分解生成物を被覆する被覆処理装置であって、
前記立体構造物本体を固定する回転板と、
前記回転板に固定された立体構造物本体の表面に、前記アルコキシド部分加水分解生成物を含有する分散液を塗布する塗布手段と、
前記回転板を回転させることにより、当該回転板に固定された立体

構造物本体を、その重心に遠心力が作用するよう回動させる回動手段と

を備えてなることを特徴とする被覆処理装置。

[請求項18] 前記塗布手段が、前記立体構造物本体を前記分散液中に浸漬することによるものであることを特徴とする請求項16又は請求項17に記載の被覆処理装置。

[請求項19] 前記塗布手段は、前記立体構造物本体を前記分散液中に浸漬した後に、当該分散液から分別することによるものであることを特徴とする請求項16又は請求項17に記載の被覆処理装置。

[請求項20] 前記回転板における前記立体構造物本体の固定位置が、当該回転板の回転軸から離間した位置であることを特徴とする請求項17に記載の被覆処理装置。

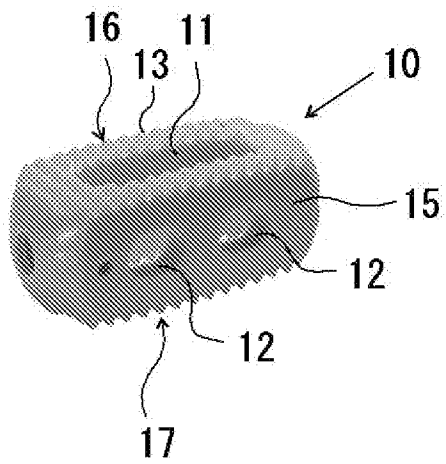
[請求項21] 前記立体構造物本体を前記回転板の回転方向と反対方向に自転させる自転手段を有することを特徴とする請求項20に記載の被覆処理装置。

[請求項22] 前記回転板に、前記立体構造物本体の複数の固定されることを特徴とする請求項17、請求項20又は請求項21に記載の被覆処理装置。

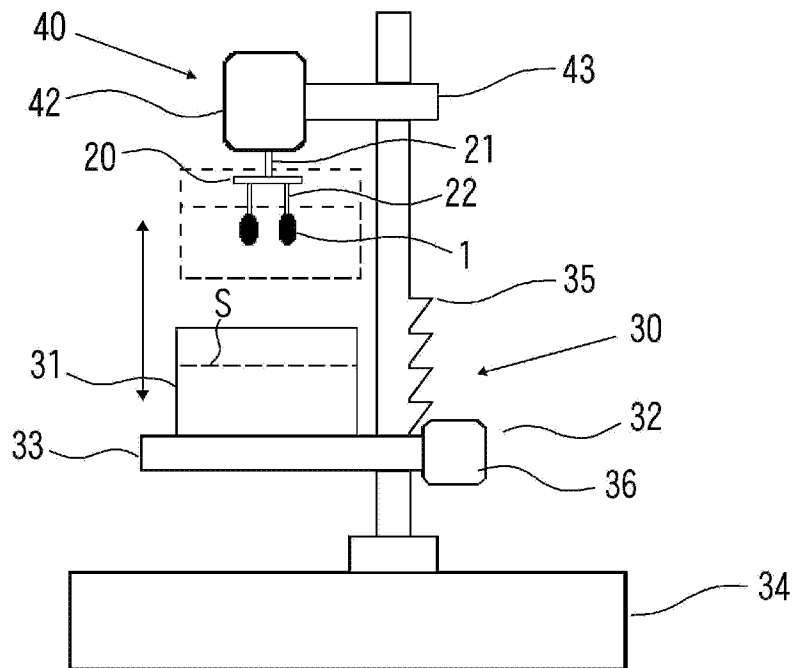
[請求項23] 前記回動手段は、前記立体構造物本体の重心に、遠心加速度が10～500Gの遠心力を作用させるものであることを特徴とする請求項16～請求項22のいずれか一項に記載の被覆処理装置。

[請求項24] 前記立体構造物本体の表面に被覆された前記アルコキシド部分加水分解生成物及び／又はアルコキシド加水分解生成物を乾燥処理する乾燥処理手段を有することを特徴とする請求項16～請求項23のいずれか一項に記載の被覆処理装置。

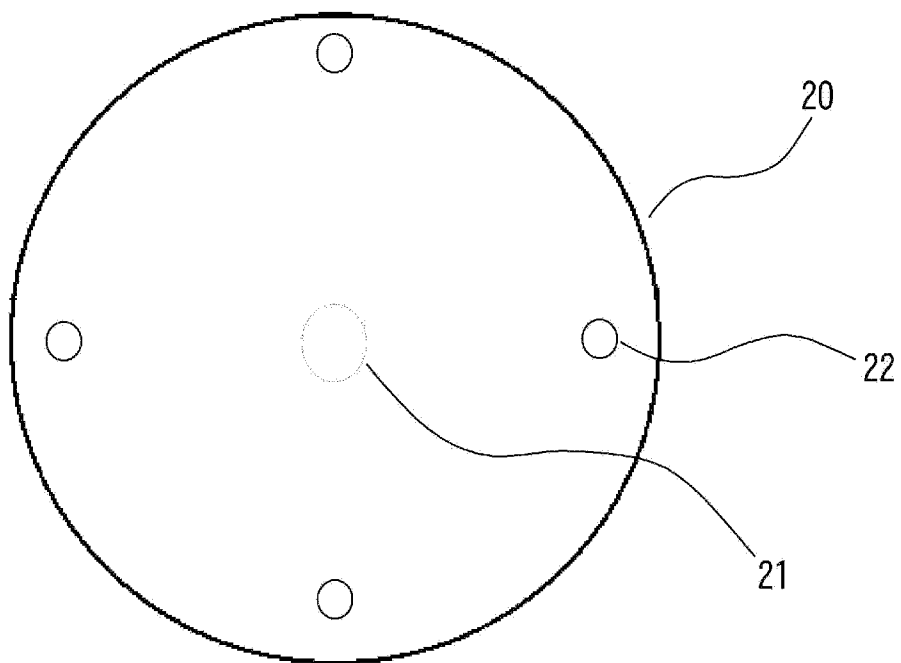
[図1]



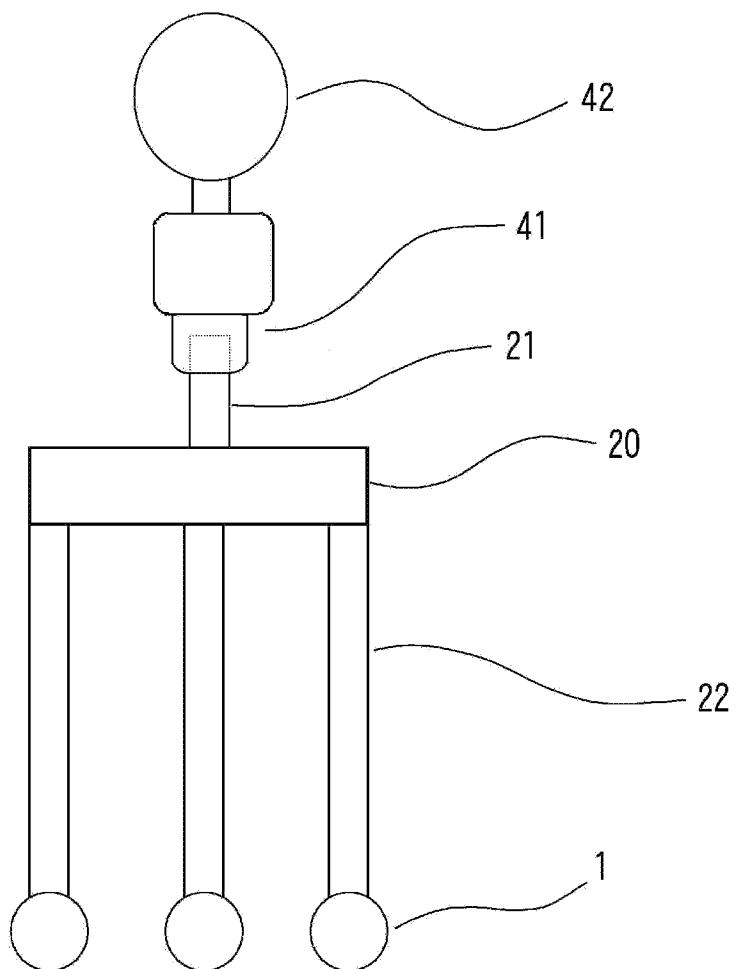
[図2]



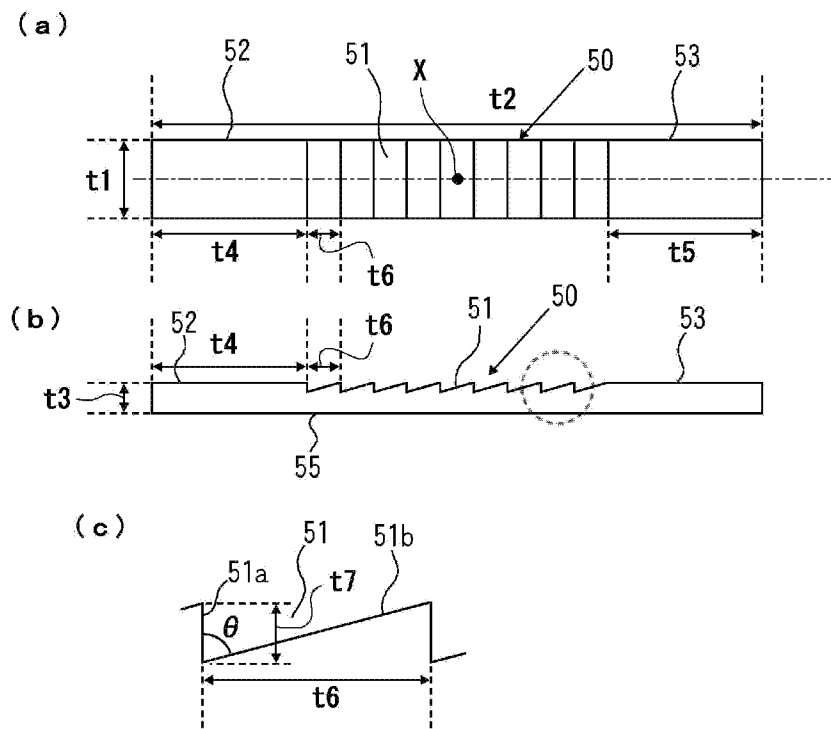
[図3]



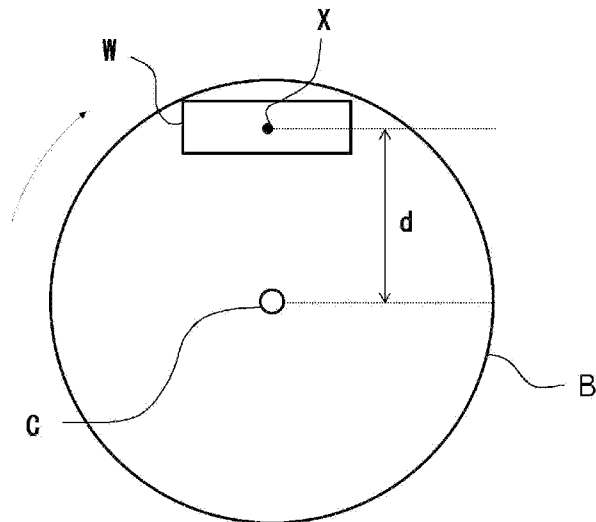
[図4]



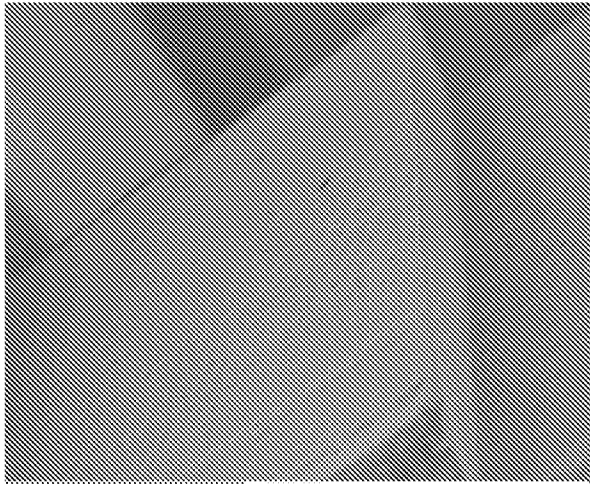
[図5]



[図6]



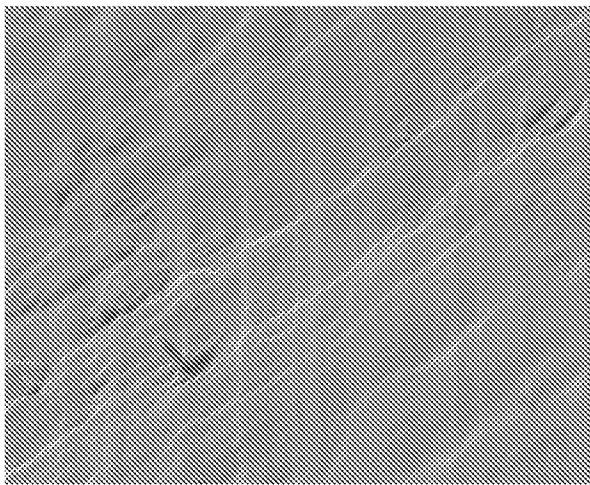
[図7-1]



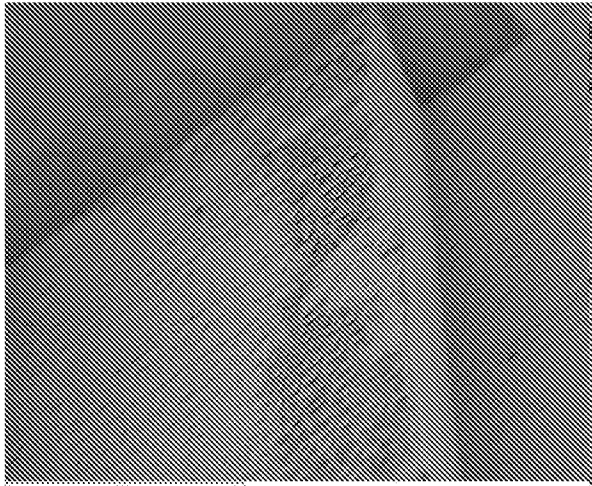
[図7-2]



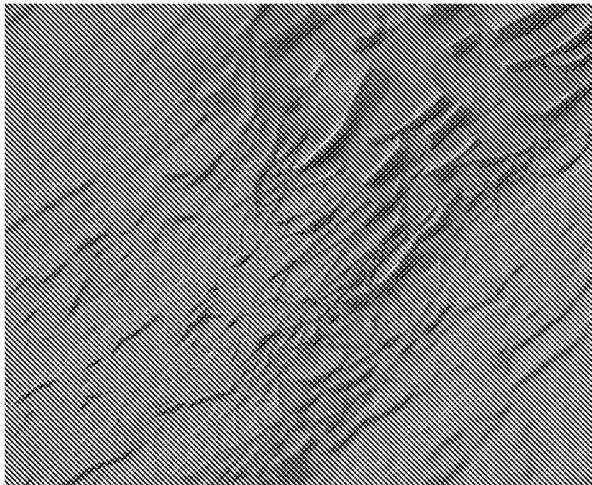
[図7-3]



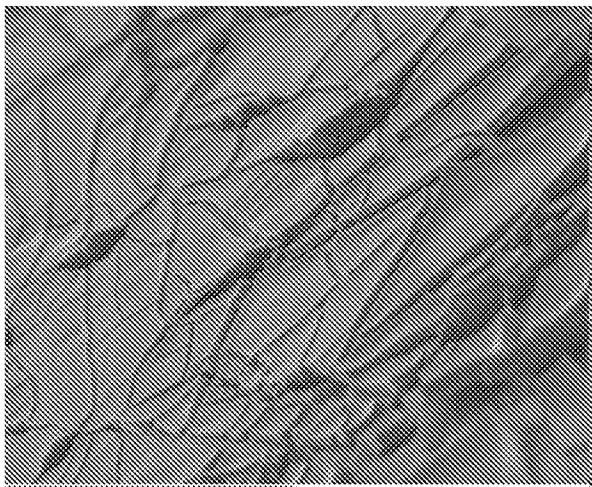
[図8-1]



[図8-2]



[図8-3]



2

8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/025631

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. B32B3/30 (2006.01) i, B05C3/09 (2006.01) i, B05C11/08 (2006.01) i,
B05C13/02 (2006.01) i, B05D3/00 (2006.01) i, B05D7/24 (2006.01) i,
B32B9/00 (2006.01) i

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl. B32B3/30, B05C3/09, B05C11/08, B05C13/02, B05D3/00, B05D7/24,
B32B9/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2018
Registered utility model specifications of Japan	1996-2018
Published registered utility model applications of Japan	1994-2018

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 5931306 B2 (ADVENIRA ENTERPRISES, INC.) 08 June 2016, claims 1, 3, 5, 12, 13, 17, 21, paragraphs [0015], [0017], [0047]-[0051], [0070], [0084],	6-10, 13-20, 22-24
Y	[0085], [0099]-[0120], [0145]-[0147], fig. 6, 7, 13, 14B & WO 2012/162642 A2, claims, paragraphs	12
A	[0014], [0016], [0066]-[0070], [0089], [0103], [0104], [0118]-[0139], [0164]-[0166], fig. 6, 7, 13, 14B & WO 2012/162643 A2 & EP 2723661 A1 & TW 201313330 A & TW 201318716 A & CA 2834897 A & KR 10-2014-0022422 A & CN 103998360 A & RU 2013157356 A & AU 2012258531 B & KR 10-2015-0120536 A	1-5, 11, 21



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
28 September 2018 (28.09.2018)

Date of mailing of the international search report
09 October 2018 (09.10.2018)

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/JP2018/025631

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2015-136553 A (CHUBU UNIVERSITY) 30 July 2015, claims, paragraph [0027] (Family: none)	12
A	WO 2008/025498 A1 (HOLDER, Rainer) 06 March 2008, entire text & EP 2056972 A1	1-24
A	JP 2001-54737 A (CATALER CORPORATION) 27 February 2001, claims (Family: none)	1-24
A	JP 9-10684 A (TOKIN CORPORATION) 14 January 1997, claims, fig. 1 (Family: none)	1-24
A	JP 5271907 B2 (BIOCER ENTWICKLUNGS-GMBH) 21 August 2013, entire text & US 2009/0317766 A1 & WO 2008/025840 A2 & EP 2063922 A1	1-24
A	JP 6073293 B2 (DENTSPLY IH AB) 01 February 2017, entire text & US 2012/0288699 A1 & WO 2012/152884 A1 & EP 2522373 A1 & EP 2707043 A1 & AU 2012252335 A & CA 2835227 A & CN 103501829 A & RU 2013151294 A	1-24
A	WO 2010/087427 A1 (CHUBU UNIVERSITY) 05 August 2010, entire text & US 2011/0287070 A1 & EP 2392357 A1	1-24
A	JP 2009-519800 A (SPINEART SA) 21 May 2009, claims, fig. 1-4 & US 2009/0093885 A1 & WO 2007/077319 A2 & EP 1981443 A1 & FR 2894808 A & FR 2894808 A1 & KR 10-2008-0085050 A & CA 2634326 A & CN 101351171 A & AT 512644 T & ES 2367766 T & KR 10-1323775 B	1-24
A	JP 2013-542757 A (STRYKER SPINE) 28 November 2013, claims, fig. 1-4 & US 2012/0083884 A1 & US 2014/0371862 A1 & WO 2012/044666 A2 & EP 2621412 A1 & EP 3023079 A1 & AU 2011308888 A & CA 2813287 A & AU 2015203656 A & CA 2935245 A	1-24

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/025631

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The claims are divided into invention 1: claims 1-5, invention 2: claims 6-15, and invention 3: claims 16-24, and inventions 2 and 3 lack novelty in light of document 1. Invention 1 has the special technical feature in which a coated film has a thickness of 10-300 nm, and is not considered to be delaminated at a predetermined ratio. However, since this feature does not necessarily correspond to inventions 2 and 3, said feature has little technical relevance to inventions 2 and 3. Therefore, invention 1 cannot be considered to have a special technical feature identical or corresponding to that of inventions 2-3.

Also, since the feature in which the thickness of the coated film is 10-300 nm is not sufficiently supported by the description and could not be sufficiently examined, the payment of additional examination fees is not required.

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. B32B3/30(2006.01)i, B05C3/09(2006.01)i, B05C11/08(2006.01)i, B05C13/02(2006.01)i, B05D3/00(2006.01)i, B05D7/24(2006.01)i, B32B9/00(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. B32B3/30, B05C3/09, B05C11/08, B05C13/02, B05D3/00, B05D7/24, B32B9/00

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	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018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 5931306 B2 (アドヴェニラ エンタープライゼイズ, インコーポレイテッド) 2016.06.08, [請求項1] [請求項3] [請求項5] [請求項12] [請求項13]	6-10, 13-20, 22-24
Y	[請求項17] [請求項21] [0015] [0017] [0047] ~ [0051] [0070] [0084] [0085] [0099] ~	12
A	[0120] [0145] ~ [0147] [図6] [図7] [図13] [図14B] & WO 2012/162642 A2, CLAIMS, [0014] [0016] [0066]-[0070] [0089] [0103] [0104] [0118]-[0139] [0164]-[0166] [Fig. 6] [Fig. 7]	1-5, 11, 21

☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

28.09.2018

国際調査報告の発送日

09.10.2018

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)

横島 隆裕

4 S

3974

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
	[Fig. 13] [Fig. 14B] & WO 2012/162643 A2 & EP 2723661 A1 & TW 201313330 A & TW 201318716 A & CA 2834897 A & KR 10-2014-0022422 A & CN 103998360 A & RU 2013157356 A & AU 2012258531 B & KR 10-2015-0120536 A	
Y	JP 2015-136553 A (学校法人中部大学) 2015. 07. 30, [特許請求の範囲] [0027] (ファミリーなし)	12
A	WO 2008/025498 A1 (HOLDER, Rainer) 2008. 03. 06, 全文 & EP 2056972 A1	1-24
A	JP 2001-54737 A (株式会社キャタラー) 2001. 02. 27, [特許請求の範囲] (ファミリーなし)	1-24
A	JP 9-10684 A (株式会社トーキン) 1997. 01. 14, [特許請求の範囲] [図1] (ファミリーなし)	1-24
A	JP 5271907 B2 (バイオサーエントヴィックルングスーゲーエムベー ハー) 2013. 08. 21, 全文 & US 2009/0317766 A1 & WO 2008/025840 A2 & EP 2063922 A1	1-24
A	JP 6073293 B2 (デントスプリー・アイエイチ・エービー) 2017. 02. 01, 全文 & US 2012/0288699 A1 & WO 2012/152884 A1 & EP 2522373 A1 & EP 2707043 A1 & AU 2012252335 A & CA 2835227 A & CN 103501829 A & RU 2013151294 A	1-24
A	WO 2010/087427 A1 (学校法人中部大学) 2010. 08. 05, 全文 & US 2011/0287070 A1 & EP 2392357 A1	1-24
A	JP 2009-519800 A (スパインアート エスアー) 2009. 05. 21, [特許請求の範囲] [図1] ~ [図4] & US 2009/0093885 A1 & WO 2007/077319 A2 & EP 1981443 A1 & FR 2894808 A & FR 2894808 A1 & KR 10-2008-0085050 A & CA 2634326 A & CN 101351171 A & AT 512644 T & ES 2367766 T & KR 10-1323775 B	1-24
A	JP 2013-542757 A (ストライカー・スピン) 2013. 11. 28, [特許請求の範囲] [図1] ~ [図4] & US 2012/0083884 A1 & US 2014/0371862 A1 & WO 2012/044666 A2 & EP 2621412 A1 & EP 3023079 A1 & AU 2011308888 A & CA 2813287 A & AU 2015203656 A & CA 2935245 A	1-24

第II欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（PCT17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求項 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、
2. ☐ 請求項 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求項 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところこの国際調査機関は認めた。

請求の範囲は、発明1：請求項1－5、発明2：請求項6－15、発明3：請求項16－24に区分され、発明2、3は、文献1から新規性が欠如している。発明1は、被腹膜は、厚みが10～300nmであり、所定倍率で剥離が認められないとの技術的特徴を有するものの、当該特徴は、必ずしも、発明2、3に対応する特徴ではないから、この点は技術的関連性が低い。したがって、発明1は、発明2－3と、同一の又は対応する特別な技術的特徴を有しているとはいえない。

なお、被腹膜の厚みが10～300nmである点は、明細書による十分な裏付けがなく、十分な調査をすることができないため、追加調査手数料の納付を求めない。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- ☐ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。