

(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
2017年4月20日(20.04.2017)



(10) 国際公開番号

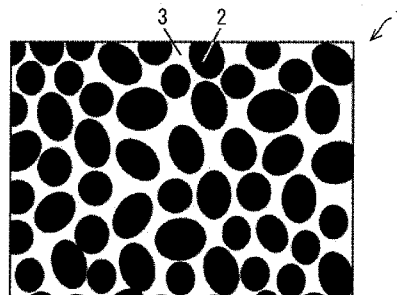
WO 2017/064883 A1

- (51) 国際特許分類:
C08J 7/00 (2006.01) C08J 9/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/068535
- (22) 国際出願日: 2016年6月22日(22.06.2016)
- (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 2015-204106 2015年10月15日(15.10.2015) JP
- (71) 出願人: 株式会社クレハ(KUREHA CORPORATION) [JP/JP]; 〒1038552 東京都中央区日本橋浜町三丁目3番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 山根 和行(YAMANE, Kazuyuki); 〒1038552 東京都中央区日本橋浜町三丁目3番2号 株式会社クレハ内 Tokyo (JP). 佐藤 剛(SATO, Takeshi); 〒1038552 東京都中央区日本橋浜町三丁目3番2号 株式会社クレハ内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人HARAKENZO WORLD PATENT & TRADEMARK (HARAKENZO WORLD PATENT & TRADEMARK); 〒5300041 大阪府大阪市北区天神橋2丁目北2番6号 大和南森町ビル Osaka (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, 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: STRUCTURE, MOLDED ARTICLE, METHOD FOR PRODUCING MOLDED ARTICLE, AND METHOD FOR PRODUCING STRUCTURE

(54) 発明の名称: 構造体、成形体、成形体の製造方法および構造体の製造方法

図 1



(57) Abstract: Provided is a structure for improving water wettability. A structure formed on the surface of a molded article comprising polyglycolic acid includes a plurality of holes adjacent to each other with partition walls interposed therebetween, the average hole diameter of the plurality of holes being less than 3 μm , and the ratio of the average thickness of the partition walls with respect to the average hole diameter of the plurality of holes being less than 1.

(57) 要約: 水の濡れ性を向上させる構造体を提供する。ポリグリコール酸からなる成形体の表面に形成された構造体であり、隔壁を介して互いに隣接する複数の孔を含み、該複数の孔の平均孔径は3 μm 未満であり、該複数の孔の平均孔径に対する該隔壁の平均厚さの比率が1未満である。



WO 2017/064883 A1

明 細 書

発明の名称：

構造体、成形体、成形体の製造方法および構造体の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は構造体、成形体、構造体の製造方法および成形体の製造方法に関し、より詳細には、ポリグリコール酸からなる構造体、該構造体が形成されたポリグリコール酸からなる成形体、該成形体の製造方法および該成形体を用いた構造体の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、有機ポリマー材料は、各有機ポリマー材料が有している弾性率等の機械的性質、溶剤溶解性、親水性および疎水性等の化学的性質、ならびに耐熱性等の熱的性質といった特性に応じて、それぞれの有機材料ポリマー材料をフィルム状、繊維状、板状、および粒状等の各種形状に成型加工され、様々な分野で使用されている。

[0003] また、有機ポリマー材料からなる成形体に新たな特性を付与するために、成形体の表面に加工を施すことが検討されている。例えば、特許文献1～3では、各種パターンを有するフォトレジストをマスクとして用い、ポリイミド膜等の有機高分子形成体をエッチングすることが開示されている。また、特許文献4および5では、プラスチックフィルムのエンボスされた部分に細孔を形成することが開示されている。さらに、特許文献6では、開口を有する金属箔を表面に備えるプラスチックシートに、エキシマレーザー光の照射により貫通孔を形成することが開示されている。特許文献7では、流体音波により薄いシート材料に微小孔を形成することが開示されている。特許文献8では、マスク側からドライエッチングすることによりポリマー成形物に貫通孔を形成して、多孔性ポリマー成形物を製造することが開示されている。特許文献9では、ポリグリコール酸を含むポリマー構造体をドライエッチングして、ポリマー構造体に凹部を形成することが開示されている。特許文献

10では網目状構造を有するポリグリコール酸系樹脂多孔質体が開示されている。

[0004] また、有機ポリマー材料の成形体の用途として、例えば特許文献11では、細胞培養容器としての使用が開示されている。

先行技術文献

特許文献

- [0005] 特許文献1：日本国公開特許公報「特開平9-296057号公報」
特許文献2：日本国公開特許公報「特開2001-305750号公報」
特許文献3：日本国公開特許公報「特開昭60-111243号公報」
特許文献4：日本国公開特許公報「特開昭62-267336号公報」
特許文献5：日本国公開特許公報「特開平5-86216号公報」
特許文献6：日本国公開特許公報「特開平5-15987号公報」
特許文献7：日本国公開特許公報「特開平6-198598号公報」
特許文献8：日本国公開特許公報「特開2009-127008号公報」
特許文献9：日本国公開特許公報「特開2009-235190号公報」
特許文献10：日本国公開特許公報「特開2012-87178号公報」
特許文献11：WO13/042360

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 細胞培養基材においては濡れ性の高いことが求められている。一方、ポリグリコール酸の成形体の表面は疎水性である。そのため、このような用途にポリグリコール酸の成形体を用いる場合、表面に加工を施し、濡れ性を付与する必要がある。しかしながら、従来の加工処理においては、必ずしも十分な濡れ性が得られていないという問題がある。

[0007] 本発明は、上述の問題に鑑みてなされたものであり、その目的は、水の濡れ性を向上させた成形体およびその成形体の製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明に係る構造体は、ポリグリコール酸からなる成形体の表面に形成された、隔壁により互いに仕切られている複数の孔により構成される構造体であって、該複数の孔の平均孔径は $3\mu\text{m}$ 未満であり、該複数の孔の平均孔径に対する該隔壁の平均厚さの比率が1未満である構造体である。

発明の効果

[0009] 本発明は、ポリグリコール酸成形体の水の濡れ性を向上させるという効果を奏する。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]本実施形態に係る構造体の一部分を簡略化した上面図である。

[図2]本実施形態に係る構造体の一部分を簡略化した断面図である。

[図3]本実施形態に係る構造体の隔壁の厚みの測定方法を示した図である。

[図4]実施例1の成形体のSEM画像であり、(a)は上面の画像であり、(b)は断面の画像である。

[図5]実施例2の成形体のSEM画像であり、(a)は上面の画像であり、(b)は断面の画像である。

[図6]実施例3の成形体のSEM画像であり、(a)は上面の画像であり、(b)は断面の画像である。

[図7]実施例4の成形体のSEM画像であり、(a)は上面の画像であり、(b)は断面の画像である。

[図8]比較例1の成形体のSEM画像であり、(a)は上面の画像であり、(b)は断面の画像である。

[図9]ブランクにおける水滴の滴下直後および水滴の滴下後1分経過後の側面画像である。

[図10]実施例1の成形体に滴下した水滴の画像であり、(a)は滴下直後の画像であり、(b)は滴下後1分経過後の画像である。

[図11]実施例2の成形体に滴下した水滴の画像であり、(a)は滴下直後の画像であり、(b)は滴下後1分経過後の画像である。

[図12]実施例3の成形体に滴下した水滴の画像であり、(a)は滴下直後の画像であり、(b)は滴下後1分経過後の画像である。

[図13]比較例1の成形体に滴下した水滴の画像であり、(a)は滴下直後の画像であり、(b)は滴下後1分経過後の画像である。

[図14]実施例1～3、比較例1およびブランクの成形体における濡れ性を示したグラフである。

[図15]比較例2～7の成形体における濡れ性を示したグラフである。

発明を実施するための形態

[0011] [ポリグリコール酸構造体]

(構造体)

図1は、本実施形態に係るポリグリコール酸構造体の一部分の上面図であり、図2は、本実施形態に係るポリグリコール酸構造体の一部分の断面図である。ポリグリコール酸構造体1は、ポリグリコール酸からなる成形体の表面において、多数の孔2が薄い隔壁3により互いに仕切られて存在する構造体であり、いわゆるハニカム状の構造となっている（以下、略ハニカム構造という）。ただし本実施形態においては、通常ハニカム構造と異なり、各孔2が規則的な配列となっている必要はない。さらに、各孔2の形状および大きさが互いに同一である必要はなく、隔壁3の厚さも一定である場合に限られない。また、本実施形態に係るポリグリコール酸構造体1は、成形体の表面に直接形成されている。そのため、ポリグリコール酸構造体1とポリグリコール酸成形体との関係においては、接着界面および接合界面というものはない。

[0012] 本実施形態に係るポリグリコール酸構造体1の孔2は、その平均孔径が3 μm 未満である孔である。孔2の平均孔径は、好ましくは0.05～2 μm であり、より好ましくは0.1～1 μm である。本明細書において孔2の「平均孔径」とは、隣接している10点の孔2の孔径 r の平均値である。また、本明細書において孔2の「孔径 r 」とは、1つの孔2における最大孔径と最小孔径とを加算した値を1/2にした値である。

- [0013] 本実施形態に係るポリグリコール酸構造体 1 の孔 2 の平均深さは、好ましくは $0.1 \sim 20 \mu\text{m}$ であり、より好ましくは $0.5 \sim 10 \mu\text{m}$ であり、さらに好ましくは $1.0 \sim 5 \mu\text{m}$ である。本明細書において孔 2 の「平均深さ」とは、10 点の孔 2 の深さ 1 の平均値である。また、本明細書において孔 2 の「深さ 1」とは、1 つの孔 2 における開口部から底面までの長さである。
- [0014] 本実施形態において、孔 2 の開口部の形状は特に限定されず、三角形、四角形、五角形および六角形等の多角形の形状、多角形の角が丸まっている形状、楕円形状または円形状等あらゆる形状であり得る。また、多角形状、円形状および楕円形状等が混在していてもよい。
- [0015] 本実施形態に係るポリグリコール酸構造体 1 の隔壁 3 の平均厚さは、好ましくは $5 \sim 150 \text{nm}$ であり、より好ましくは $10 \sim 120 \text{nm}$ であり、さらに好ましくは $20 \sim 60 \text{nm}$ である。本明細書において、隔壁 3 の「平均厚さ」とは、隣接している 10 点の孔 2 の間の各隔壁の厚さ w の平均値である。ここで、本実施形態における隔壁の厚さの計測方法について、図 3 を参照して説明する。図 3 においては、隣接している 10 点の孔 2 を示している。本実施形態では、隣接している 2 つの孔 2 の間の隔壁の厚さが最小になる位置（図 3 中の両矢印）を目視で識別し、その位置における隔壁の厚さを、隔壁の厚さ w として計測している。
- [0016] 孔 2 の平均孔径に対する隔壁 3 の平均厚さの比率は 1 未満であり、好ましくは、0.6 であり、より好ましくは 0.3 である。孔 2 の平均孔径に対する隔壁 3 の平均厚さの比率が 1 未満であることにより、略ハニカム構造が形成され、ポリグリコール酸構造体 1 がもたらす濡れ性に関する優れた効果を得ることができる。
- [0017] また、ポリグリコール酸構造体 1 にあっては、隔壁 3 の一部分が消失し、隣接する孔同士が連通している部分があってもよい。しかしながら、ポリグリコール酸構造体 1 が複数の孔 2 によって形成されている形態を維持するために、すなわち、網目状の構造体と区別できるように、連通部分を有する孔

2の割合は、5割未満であることが好ましく、3割未満であることがより好ましく、1割未満であることが特に好ましい。

[0018] 孔2の平均孔径に対する孔2の平均深さの比率は1以上であり、好ましくは、3以上であり、より好ましくは4以上である。孔2の平均孔径に対する孔2の平均深さの比率が1以上であることにより、略ハニカム構造が形成され、ポリグリコール酸構造体1がもたらす濡れ性に関する優れた効果を得ることができる。

[0019] (ポリグリコール酸)

ポリグリコール酸は、 $-(O-CH_2-CO)-$ で表されるグリコール酸繰り返し単位のみから構成されるグリコール酸の単独重合体、または上述のグリコール酸繰り返し単位を含み構成されるグリコール酸共重合体である。本実施形態において、ポリグリコール酸はグリコール酸の単独重合体であることが好ましい。

[0020] ポリグリコール酸がグリコール酸の単独重合体である場合、成形体の強度および成形性の観点から、平均分子量 M_w が5万～100万であることが好ましく、10万～30万であることがさらに好ましい。一方、ポリグリコール酸がグリコール酸共重合体である場合、成形体の強度および成形性の観点から、平均分子量 M_w は5万～100万であることが好ましく、10万～30万であることがさらに好ましい。

[0021] グリコール酸共重合体は、グリコール酸モノマーと、グリコール酸モノマーと共重合可能なコモノマーとを共重合したものである。ポリグリコール酸がグリコール酸共重合体である場合、グリコール酸共重合体における上述のグリコール酸繰り返し単位の含有量が50モル%以上であることが好ましく、90モル%以上であることがより好ましく、95モル%以上であることがさらに好ましい。グリコール酸モノマーと共重合可能なコモノマーとしては、例えば、シュウ酸エチレン（すなわち、1,4-ジオキサン-2,3-ジオン）、ラクチド類、ラクトン類（例えば、 β -プロピオラクトン、 β -ブチロラクトン、 β -ピバロラクトン、 γ -ブチロラクトン、 δ -バレロラク

トン、 β -メチル- δ -バレロラクトンおよび ϵ -カプロラクトン等)、トリメチリンカーボネート等のカーボネート類、1,3-ジオキサン等のエーテル類、ジオキサノン等のエーテルエステル類、および ϵ -カプロラクタム等のアミド類等の環状モノマー；乳酸、3-ヒドロキシプロパン酸、3-ヒドロキシブタン酸、4-ヒドロキシブタン酸および6-ヒドロキシカプロン酸等のヒドロキシカルボン酸またはそのアルキルエステル；エチレングリコールおよび1,4-ブタンジオール等の脂肪族ジオール類またはそのアルキルエステル；ならびにコハク酸およびアジピン酸等の脂肪族ジカルボン酸類またはそのアルキルエステルが挙げられる。上述のコモノマーは、1種類を単独で用いてもよいし、2種以上のコモノマーを混合して用いてもよい。

[0022] また、別の態様においては、ポリグリコール酸からなる成形体の代わりに、グリコール酸単独重合体またはグリコール酸共重合体と、ポリ乳酸等のポリエステルまたはビニル重合体等との混合物からなる成形体であってもよい。上述の混合物を用いる場合において、混合物中におけるグリコール酸単独重合体またはグリコール酸共重合体の含有量が50質量%以上であることが好ましい。

[0023] [ポリグリコール酸成形体]

ポリグリコール酸成形体は、上述のポリグリコール酸からなる成形体である。ポリグリコール酸成形体の表面にポリグリコール酸構造体1が形成されている場合、ポリグリコール酸成形体の表面の一部に形成されていてもよく、または表面の全面に形成されていてもよい。

[0024] ポリグリコール酸成形体の形状は、使用目的に応じて、フィルム状、シート状、トレイ状、フィラメント状、板状、棒状または球状等に成形することができ、特に限定されるものではない。

[0025] (濡れ性)

濡れ性とは、固体表面に対する、液体の親和性を表すものである。本来、ポリグリコール酸成形体の表面は疎水性であるが、ポリグリコール酸成形体の表面に、本実施形態に係る構造体を成形することによって、水に対する濡

れ性を増大させることができる。

[0026] 本実施形態に係るポリグリコール酸成形体の水に対する濡れ性は、滴下された水滴直径の経時変化によって評価される。一般に、固体表面に対する水の濡れ性が大きい場合、滴下された水滴の直径は、滴下直後の直径に比較して時間の経過とともに急速に増大し、その後飽和に達する。一方、固体表面の水に対する濡れ性が小さい場合、滴下された水滴の直径は、時間が経過してもほとんど増大せずに飽和に達する。以上のことより、滴下直後の水滴の直径と比較して、飽和後の水滴の直径が大きいほど、固体表面の水に対する濡れ性が大きいといえる。

[0027] なお、水滴の直径は滴下ごとに異なり、飽和後の水滴の直径も滴下直後の直径の違いの影響を受ける。そのため、水滴直径の絶対値により、水に対する濡れ性の評価を行うと不正確になってしまう。そこで滴下後の水滴の直径のバラツキの影響を排除するため、本実施形態においては、滴下直後の水滴の直径に対する所定時間経過後の水滴の直径の比（所定時間経過後の水滴の直径を、滴下直後の水滴の直径で除した値）を規格化直径として定義し、濡れ性の評価を行っている。

[0028] また、滴下した水滴は、時間の経過と共に蒸発し、水滴の直径が縮小する。そこで、水の蒸発による水滴直径の縮小の影響を排除するため、規格化直径の最大値を飽和規格化直径と定義し、成形体の表面に対する水の濡れ性の指標としている。水に対する濡れ性が大きい場合、飽和規格化直径は大きくなり、水に対する濡れ性が小さい場合、飽和規格化直径は小さくなるため、飽和規格化直径を指標とすることは有効である。

[0029] 本実施形態に係る濡れ性の第1の基準としては、水滴の飽和規格化直径が、1.05以上であることが好ましく、1.1以上がより好ましく、1.3以上がさらに好ましい。また、水滴の飽和規格化直径の上限は、特に制限はないが、3.0以下が好ましく、2.5以下がより好ましく、2.0以下がさらに好ましい。

[0030] また、本実施形態に係る濡れ性の第2の基準として、滴下後1分経過時の

規格化直径の値を用いることができる。これは、表面での水滴の広がりを経時変化が大きいほど水に対する濡れ性が大きいものとなるためである。具体的には、滴下後 1 分経過時の規格化直径の値が、1.05～3.0 であることが好ましく、1.1～2.0 がより好ましく、1.3～1.8 がさらに好ましい。

[0031] ポリグリコール酸成形体において、上記した第 1 の基準または第 2 の基準を満たすことにより、水に対する濡れ性が大きい表面を得ることができる。

[0032] 以上から、ポリグリコール酸成形体の一態様は、水滴の飽和規格化直径が、1.1 以上であるポリグリコール酸成形体であり得る。また、ポリグリコール酸成形体の別の態様は、滴下後 1 分経過時の水滴の規格化直径が、1.1 から 3.0 の範囲であるポリグリコール酸成形体であり得る。

[0033] [ポリグリコール酸構造体の製造方法]

本実施形態に係るポリグリコール酸構造体 1 は、ポリグリコール酸成形体の表面をイオンミリングすることにより成形している。

[0034] イオンミリングとは、スパッタリング現象を利用して、ガス、イオンまたはラジカル等により、材料表面を削り取る方法であり、ドライエッチングの一種である。本実施形態に用いたイオンミリング装置では、エッチング用ガスのイオン化部およびイオンの加速部とエッチングされる試料の位置とが分離されている構成となっていることから、イオン化されたエッチングガスが、試料のエッチング面に対して垂直に照射される構成となっている。本実施形態におけるイオンミリング工程は、後述する比較例 2 で用いられているような、イオン化部およびイオンの加速部と試料設置位置とが分離されていないエッチング装置に比較すると、より短時間かつ試料に対し垂直にエッチングすることができる。

[0035] イオンミリング法に用いるイオンは、試料に対して化学的に安定なガスを用いる。このようなガスとしては、例えば、ヘリウム (He)、アルゴン (Ar)、ネオン (Ne) もしくはキセノン (Xe) またはこれらのガスの組み合わせを含む不活性ガス等が用いられる。本実施形態においては、アルゴ

ンガスを用いたアルゴンイオンミリングであることが特に好ましい。

[0036] イオンミリングの時間を長くすること、または高加速電圧でイオンミリングを行うことにより、孔2の平均孔径が大きくなるとともに、隔壁3が薄くなり、深さ1が深くなる傾向にある。なお、ポリグリコール酸形成体表面を均一にミリングすることにより、深さ1をほぼ均一にすることができる。また、長時間または高加速電圧でイオンミリングを行うことにより、ポリグリコール酸成形体の水に対する濡れ性が良好になる傾向にある。

[0037] しかしながら、イオンミリングの時間が長過ぎたり、イオンミリング時の加速電圧が大き過ぎたりすると、ポリグリコール酸形成体表面が分解または溶解するため、ポリグリコール酸構造体1において、所望の孔2および隔壁3の形成が困難になる。また、孔2が消失してしまう場合もある。さらに、ポリグリコール酸成形体の水に対する濡れ性も低下する。

[0038] 一方、イオンミリング時における加速電圧が低すぎると成形体の表面がエッチングされないか、または、エッチングされたとしても、所望の形状に加工するために時間がかかりすぎる事となる。

[0039] 以上のことより、本実施形態においてイオンミリング時における加速電圧は、0.1 kV～5 kVであることが好ましく、0.5 kV～4 kVであることがより好ましく、1 kV～3 kVであることがさらに好ましい。

[0040] また、本実施形態においてイオンミリングを行う時間は、0.5分～59分であることが好ましく、1分～30分であることがより好ましい。

[0041] イオンビーム照射角度を0°にすることにより、イオン化部およびイオンの加速部から照射されたアルゴンイオンがそのまま真っ直ぐに試料へ照射される。真っ直ぐに照射されることにより、略ハニカム構造が形成される。

[0042] 微細な複数の孔2を有するポリグリコール酸構造体1を作製する際に、イオンミリングを行うことで、既存技術における製造の際の手間がかかる点、およびコスト面での課題を解決することができる。従来技術であるフォトリソグラフィ法においては、フォトレジストの塗布、露光、現象、エッチングおよびレジスト剥離操作等の工程があることにより工程が煩雑となっている

。また、マイクロスフィア等を用いた表面凹凸構造作製方法においても、工程が煩雑である。イオンミリング法においては、このような煩雑な工程が含まれていない。また、マイクロスフィア等を用いた表面凹凸の構造作製方法を用いてポリグリコール酸成形体の表面を加工する場合、表面がポリグリコール酸とは異なった材質になってしまうという欠点がある。イオンミリング法を用いることによりこのような欠点を解消することができる。

[0043] [ポリグリコール酸成形体の用途]

本実施形態に係るポリグリコール酸成形体は、その表面がポリグリコール酸構造体1によって改質されているため、本来疎水性であるにも関わらず、水に対する濡れ性が向上している。そのため、本実施形態に係るポリグリコール酸成形体は、生体との親和性が向上し、例えば、医療分野において、細胞培養基材および癒着防止基材等として使用することができる。

[0044] (細胞培養基材)

細胞培養基材は、細胞培養を行う際に使用する、細胞の足場となる基材である。そのため、細胞培養基材では、培養に用いられる培地とのなじみが必要となる。また、細胞培養基材の水に対する濡れ性が向上することにより、基材と細胞との接着性が良好になる。本実施形態に係るポリグリコール酸成形体を細胞培養基材として使用する場合、細胞培養基材の表面の水に対する濡れ性が向上するため、その表面に細胞が接着しやすくなり、支持基盤へのアクセス、および栄養の供給といった点で良好な細胞培養基材として使用することができる。

[0045] 本実施形態に係る細胞培養基材は、本発明に係るポリグリコール酸成形体であればその形態は特に限定されるものではなく、例えばフィルム状、シート状、トレイ状および板状等であり得る。

[0046] (癒着防止基材)

癒着防止基材は、本来離れているべき組織（臓器および組織面）同士が癒着することを防ぐものである。癒着防止基材の表面が組織および臓器に対して異物とならないように、癒着防止基材の表面は水に対する濡れ性が大きい

ほうが好ましい。本実施形態に係るポリグリコール酸成形体は、ポリグリコール酸構造体 1 が表面に形成されていることにより、本来疎水性である表面の濡れ性が大きくなっていることから、癒着防止基材として好適に用いられる。また、ポリグリコール酸成形体は、加水分解性樹脂であるポリグリコール酸でできているため、癒着防止機能を発揮した後は、必要に応じて適切なタイミングで生体に吸収され得る。このことから、異物となりにくく癒着防止基材として好適である。本実施形態に係るポリグリコール酸成形体は、ポリグリコール酸構造体 1 を表面に形成する際のミリング条件に応じて水に対する濡れ性の程度を調整することが可能なため、癒着防止基材としてさらに適している。

[0047] 本実施形態に係る癒着防止基材は、本発明に係るポリグリコール酸成形体であればその形態は特に限定されるものではなく、例えばシート状、フィルム状、板状および棒状等の形態であり得る。

[0048] (コーティングの下地基材)

実施形態に係るポリグリコール酸成形体は、その表面に複数の微細な孔を有しており、塗料および蒸着膜などのコーティングにおける下地基材として用いることができる。特に水への濡れ性が向上することから、従来塗布が困難であった水性塗料の塗布が可能となり、多用途への利用が期待される。

[0049] (母型)

本実施形態に係るポリグリコール酸成形体は、その表面に複数の微細な孔を有しており、このポリグリコール酸成形体を母型（雌型）として用いることによって、雌型の対になる雄型の構造体、すなわち複数の微細な突状物を含む構造体を得ることができる。また、本実施形態に係るポリグリコール酸成形体は、加水分解性樹脂であるポリグリコール酸を基盤としているため、加水分解によって母型を取り除くことが可能である。

[0050] 凹凸を有する構造物を雌型として用いることにより、雌型として用いた構造体とは凹凸が逆の状態である雄型の構造物を得ることができる。例えば、本実施形態に係るポリグリコール酸成形体を雌型として用い、その上に樹脂

溶液を注ぎ、その後この樹脂溶液の溶媒を除去し、さらに、雌型であるポリグリコール酸成形体を加水分解、溶解または剥離して除去することで、雌型の凹凸形状が逆転した雄型の構造物、すなわち複数の微細な突状物を含む構造物を得ることができる。

[0051] 本実施形態に係る母型は、本発明に係るポリグリコール酸成形体であればその形態は特に限定されるものではなく、例えば、フィルム状、シート状、トレイ状、フィラメント状、板状、棒状および球状等の形態であり得る。

(まとめ)

[0052] 本発明に係る構造物は、ポリグリコール酸からなる成形体の表面に形成された、隔壁により互いに仕切られている複数の孔により構成される構造物であって、該複数の孔の平均孔径は $3\ \mu\text{m}$ 未満であり、該複数の孔の平均孔径に対する該隔壁の平均厚さの比率が 1 未満である構造物である。

[0053] 本発明に係る構造物は、上記隔壁の平均厚さが、 $5\sim 150\ \text{nm}$ であることが好ましい。

[0054] 本発明に係る構造物は、上記孔の平均深さが、 $0.1\sim 20\ \mu\text{m}$ であることが好ましい。

[0055] 本発明に係る構造物は、上記複数の孔の平均孔径が、 $0.1\sim 1\ \mu\text{m}$ であることが好ましい。

[0056] 本発明に係る構造物は、上記比率が、 0.6 未満であることが好ましい。

[0057] 本発明に係る構造物は、平均孔径に対する平均深さの比が、1 以上であることが好ましい。

[0058] 本発明に係る成形体は、ポリグリコール酸からなる成形体であって、該成形体の表面に、上述の構造物が形成されている成形体である。

[0059] 本発明に係る成形体は、フィルム状、シート状、トレイ状、フィラメント状、板状、棒状または球状であることが好ましい。

[0060] 本発明に係る成形体は、細胞培養基材、癒着防止基材、またはコーティングの下地基材の態様であり得る。

[0061] 本発明に係る成形体の製造方法は、上述の成形体を製造する方法であって

、イオンミリング法により上記構造体を上記成形体の表面に形成することを含んでいる。

[0062] 本発明に係る成形体の製造方法において、上記イオンミリング法に用いられるイオンがアルゴンイオンであることが好ましい。

[0063] 本発明に係る構造体の製造方法は、複数の突状物を含む構造体の製造方法であって、上述の成形体を母型として用いて該複数の突状物を含む構造体を作製する方法である。

[0064] 以下に実施例を示し、本発明の実施の形態についてさらに詳しく説明する。もちろん、本発明は以下の実施例に限定されるものではなく、細部については様々な態様が可能であることはいうまでもない。さらに、本発明は上述した実施形態に限定されるものではなく、請求項に示した範囲で種々の変更が可能であり、それぞれ開示された技術的手段を適宜組み合わせて得られる実施形態についても本発明の技術的範囲に含まれる。また、本明細書中に記載された文献の全てが参考として援用される。

実施例

[0065] (実施例 1)

深さ 2 mm、縦×横：100×100 mmの金型を用い、クレハ社製ポリグリコール酸 (Mw = 20 万) を樹脂温度 260℃の条件で、金型温度 100℃で射出成型した板を、室温に戻したのち、厚み 2 mmのまま縦×横：10 mm×10 mmに切り出し、これをイオンミリング装置 (日立ハイテクノロジーズ社製、商品名「IM4000」) 内にセットした。設定条件を、加速電圧 1 kV、イオンビーム照射角度 0°、偏心 5.5 mm、試料回転角度 360° および回転速度 25 r/minとし、イオン源としてアルゴンイオンを用いて、フラットミリング法にて1分間イオンミリングを行い、表面加工されたポリグリコール酸の成形体を作製した。

[0066] (実施例 2)

イオンミリング時間を5分間とした以外は実施例 1と同様にして、表面加工されたポリグリコール酸の成形体を作製した。

[0067] (実施例3)

イオンミリング時間を10分間とした以外は実施例1と同様にして、表面加工されたポリグリコール酸の成形体を作製した。

[0068] (実施例4)

切り出すポリグリコール酸射出成型板の寸法を3×3mm、イオンミリング加速電圧を3kVおよびイオンミリング時間を30分間とした以外は実施例1と同様にして、表面加工されたポリグリコール酸の成形体を作製した。

[0069] (比較例1)

イオンミリング加速電圧を6kVおよびイオンミリング時間を60分間とした以外は実施例1と同様にして、表面加工されたポリグリコール酸の成形体を作製した。

[0070] (比較例2)

メッシュを用いたドライエッチングにより表面加工を施したポリグリコール酸の構造体を作製した。具体的には、膜厚4μmのポリグリコール酸成形体上に、第2のマスクである40メッシュのSUSメッシュ（太陽金網社製）、第1のマスクである300メッシュのSUSメッシュ（太陽金網社製）の順に積層した試料を準備した。この試料をエッチング装置（エーコーエンジニアリング社製、商品名「IE-10」）のベルジャー内にセットした。約6mTorrで1時間脱気後、加速電圧1.5kV、電流値1mAになるように、アルゴンガスの注入量を調製し、真空度約40mTorrにコントロールしながら、第2のマスク上から、20分間エッチングを行い、表面加工されたポリグリコール酸の成形体を作製した。

[0071] (比較例3)

第2のマスクを積層せず、エッチング時間を15分間とした以外は比較例2と同様にして、表面加工されたポリグリコール酸の成形体を作製した。

[0072] (比較例4)

エッチング時間を80分間とした以外は比較例2と同様にして、表面加工されたポリグリコール酸の成形体を作製した。

[0073] (比較例5)

第1のマスクを2000メッシュのCuメッシュ(GILDER社製)とした以外は比較例2と同様にして、表面加工されたポリグリコール酸の成形体を作製した。

[0074] (比較例6)

第1のマスクを2000メッシュのCuメッシュ(GILDER社製)とした以外は比較例3と同様にして、表面加工されたポリグリコール酸の成形体を作製した。

[0075] (比較例7)

第1のマスクを2000メッシュのCuメッシュ(GILDER社製)とした以外は比較例4と同様にして、表面加工されたポリグリコール酸の成形体を作製した。

[0076] (ポリグリコール酸構造体表面の観察)

実施例1～4および比較例1で作製した成形体の表面および断面を走査型電子顕微鏡(日立ハイテクノロジーズ社製、商品名「SU8220」、以下SEMと略記する。)を使用して、加速電圧1kV、二次電子像(信号:SE)にて観測した。

[0077] 作製した構造体の表面像を良好な条件で観測するため、観測する成形体の表面は、導電処理を行った。断面を観測する場合には、ガラスナイフで切削した後に、断面に導電処理を行った。

[0078] 実施例1～4および比較例1で得られた成形体の上面および断面のSEM画像を図4～8にそれぞれ示した。図4～8において、(a)は成形体に形成された構造体の上面を観察したSEM画像を示しており、(b)は構造体の断面を観察したSEM画像を示した。

[0079] 図4～図7に示したSEM画像より算出した、実施例1～実施例4の各構造体における構造体の孔の平均孔径、平均深さ、隔壁の平均厚さ、および平均孔径に対する平均深さの比を表1に示す。

[0080]

[表1]

	平均孔径 (μm)	平均深さ (μm)	隔壁の平均厚さ (nm)	平均深さ／平均孔径
実施例 1	0. 1 1	0. 5	5 8	4. 5
実施例 2	0. 1 4	1. 2	3 3	8. 6
実施例 3	0. 2 4	1. 8	2 8	7. 5
実施例 4	0. 8 1	6. 5	2 7	8. 0

[0081] なお、図 8 に示した SEM 画像より、比較例 1 の成形体においては、形成された孔の数が少なくなっていた。また断面を観察した結果、孔が塞がれていることが確認された。

[0082] 実施例 1 ～ 4 および比較例 1 の観察結果より、イオンミリングの時間が長くなることで、孔の孔径が大きくなり、深さが深くなることが確認された。また加速電圧を増大させ、イオンミリングの時間が長くなることによって、構造体に形成された一部の孔が塞がることが確認された。

[0083] (濡れ性の評価)

各構造体における水に対する濡れ性を評価するにあたり、各成形体に滴下した水滴の液滴直径を計測した。具体的な手法を以下に示す。

[0084] 水滴の直径測定には、Dropmaster 500 (協和界面科学株式会社製) を用いた。大気下で超純水 $2.0\mu\text{l}$ を成形体上に滴下し、滴下直後 (1 秒後)、その後 1 分ごとの合計 6 点を測定した。この際、ソフトウェア: KYOWA interFace Measurement and Analysis System (FAMAS) を用いた。

[0085] 実施例 1 ～ 3、比較例 1 およびブランクの成形体をそれぞれ試料として用いた際の、滴下直後および滴下してから 1 分経過後の水滴の側面画像を図 9 ～ 13 に示した。各図中、(a) が滴下直後 (1 秒後) の画像であり、(b) が滴下 1 分経過後の画像である。ブランクは、イオンミリング処理前の寸法 $10\times 10\text{mm}$ 、厚み 2mm のポリグリコール酸射出成型板の成形体である。

[0086] また、実施例 1 ～ 3、比較例 1 およびブランクの滴下後の経過時間の各点

に対する規格化直径の値をグラフ化した図を図 1 4 に示す。なお、実施例 1 ～ 3 および比較例 1 での滴下直後（1 秒後）の液滴直径は、0. 8 8 ～ 1. 1 m m の範囲内であった。図 1 4 に示されるように、ブランク（図 1 4 中、「B L A N K」）および比較例 1 は、いずれも滴下直後から規格化直径にほとんど変化がなく、グラフではほぼ重なりあう結果となった。

[0087] 同様に、比較例 2 ～ 7 の滴下後の経過時間の各点に対する規格化直径の値をグラフ化した図を図 1 5 に示す。図 1 5 に示されるように、比較例 2 ～ 7 は、いずれも滴下直後から液滴直径にほとんど変化がなく、グラフではほぼ重なりあう結果となった。

産業上の利用可能性

[0088] 本発明に係るポリグリコール酸の構造体は、生体医療材料または細胞培養足場材に用いられる成形体に付与する構造として利用することができる。

符号の説明

- [0089]
- 1 ポリグリコール酸構造体
 - 2 孔
 - 3 隔壁
 - r 孔径
 - l 孔の深さ
 - w 隔壁の厚さ

請求の範囲

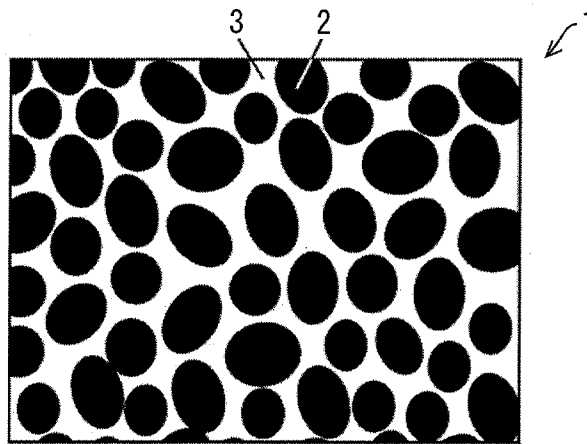
- [請求項1] ポリグリコール酸からなる成形体の表面に形成された、隔壁により互いに仕切られている複数の孔により構成される構造体であって、
 該複数の孔の平均孔径は $3\ \mu\text{m}$ 未満であり、
 該複数の孔の平均孔径に対する該隔壁の平均厚さの比率が 1 未満であることを特徴とする構造体。
- [請求項2] 上記隔壁の平均厚さが、 $5\sim 150\text{nm}$ であることを特徴とする請求項 1 に記載の構造体。
- [請求項3] 上記孔の平均深さが、 $0.1\sim 20\ \mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の構造体。
- [請求項4] 上記複数の孔の平均孔径が、 $0.1\sim 1\ \mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項 1 から 3 のいずれか 1 項に記載の構造体。
- [請求項5] 上記比率が、 0.6 未満であることを特徴とする請求項 1 から 4 のいずれか 1 項に記載の構造体。
- [請求項6] 上記平均孔径に対する上記平均深さの比が、1 以上であることを特徴とする請求項 1 から 5 のいずれか 1 項に記載の構造体。
- [請求項7] ポリグリコール酸からなる成形体であって、該成形体の表面に、請求項 1 から 6 のいずれか 1 項に記載の構造体が形成されていることを特徴とする成形体。
- [請求項8] フィルム状、シート状、トレイ状、フィラメント状、板状、棒状または球状であることを特徴とする請求項 7 に記載の成形体。
- [請求項9] 細胞培養基材である請求項 7 または 8 に記載の成形体。
- [請求項10] 癒着防止基材である請求項 7 または 8 に記載の成形体。
- [請求項11] コーティングの下地基材である請求項 7 または 8 に記載の成形体。
- [請求項12] 請求項 7 から 11 のいずれか 1 項に記載の成形体の製造方法であって、イオンミリング法により上記構造体を上記成形体の表面に形成することを特徴とする成形体の製造方法。
- [請求項13] 上記イオンミリング法に用いられるイオンがアルゴンイオンである

ことを特徴とする請求項 1 2 に記載の成形体の製造方法。

[請求項14] 複数の突状物を含む構造体の製造方法であって、請求項 7 または 8 に記載の成形体を母型として用いて該複数の突状物を含む構造体を作製することを特徴とする構造体の製造方法。

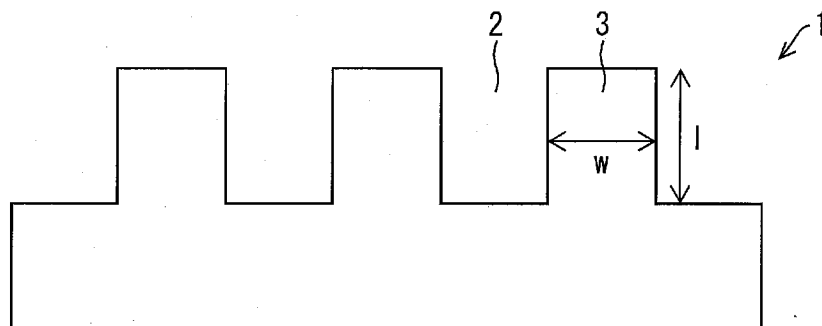
[図1]

図 1



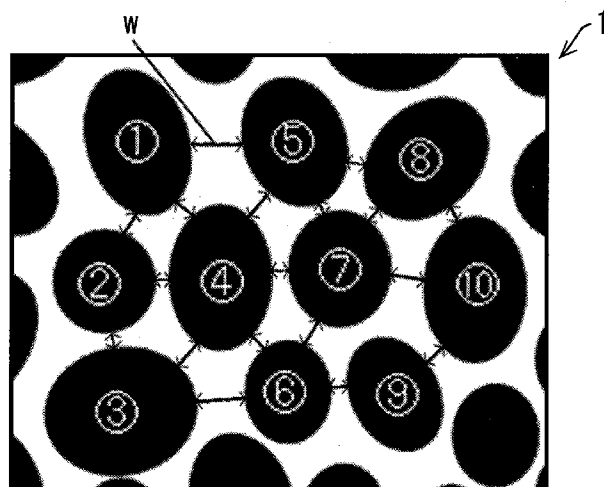
[図2]

図 2



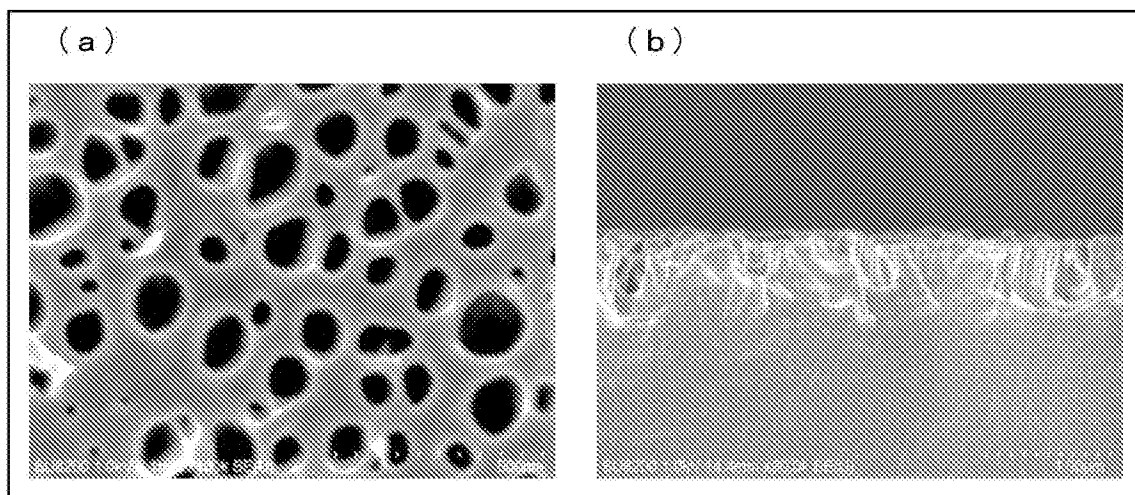
[図3]

図 3



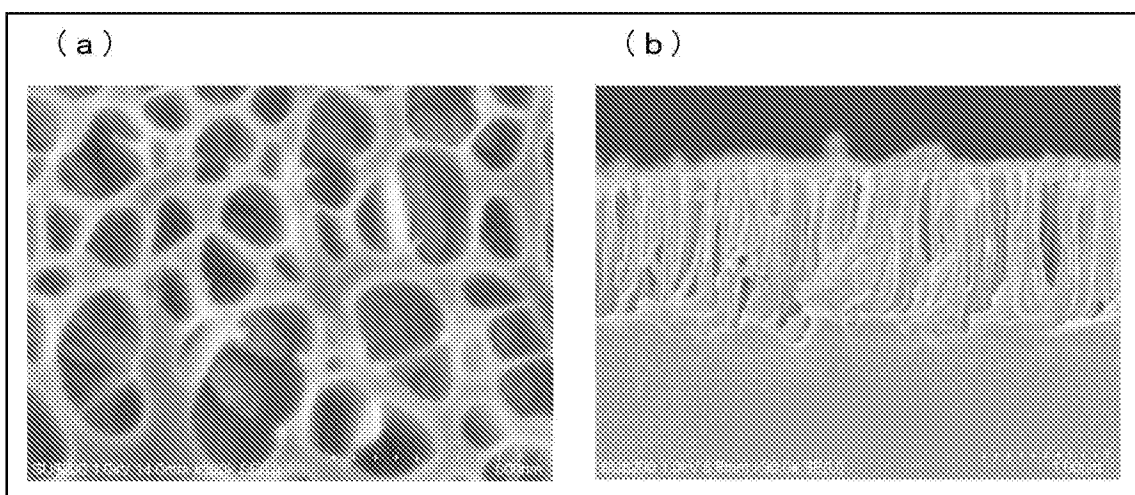
[図4]

図 4



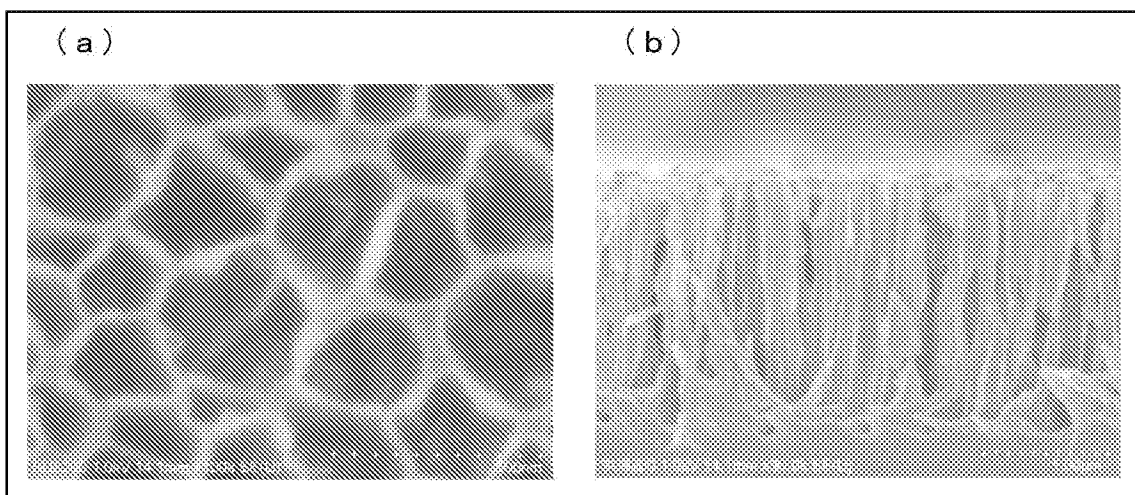
[図5]

図 5



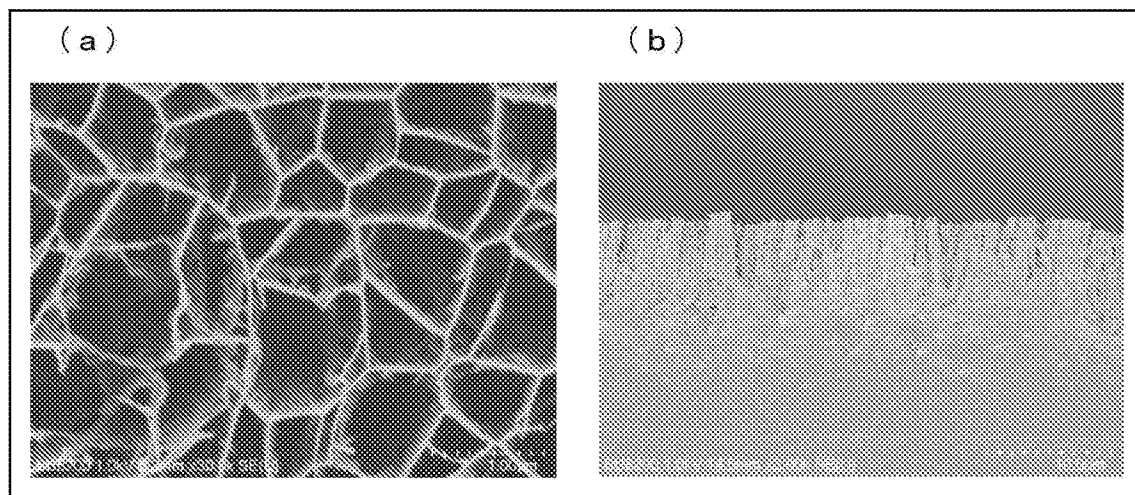
[図6]

図 6



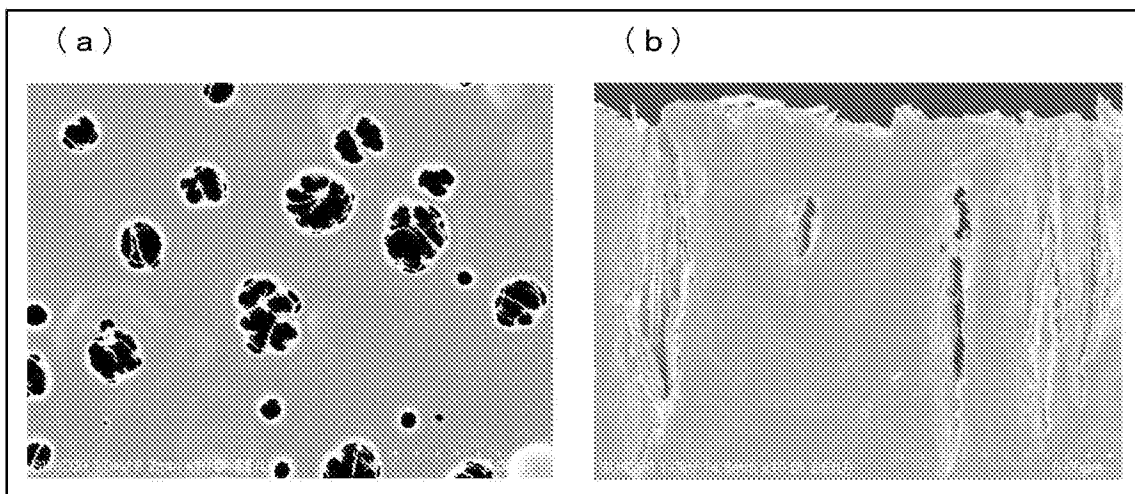
[図7]

図 7



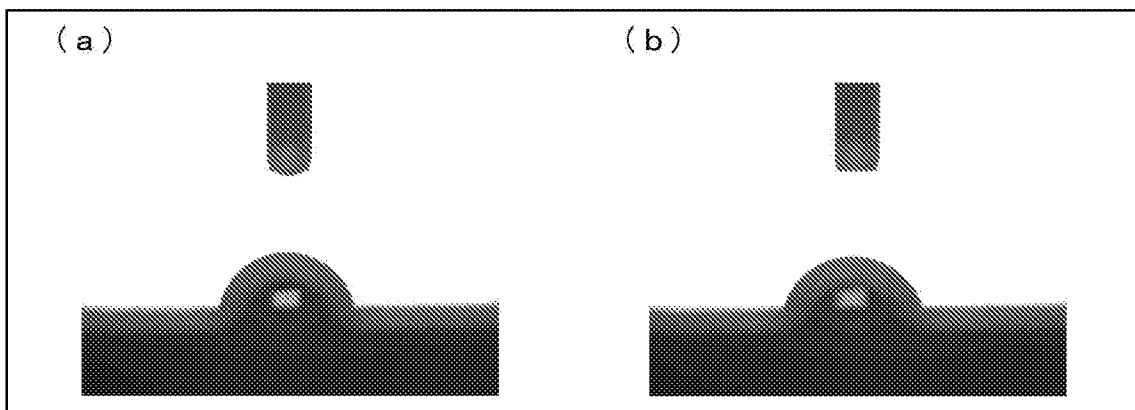
[図8]

図 8



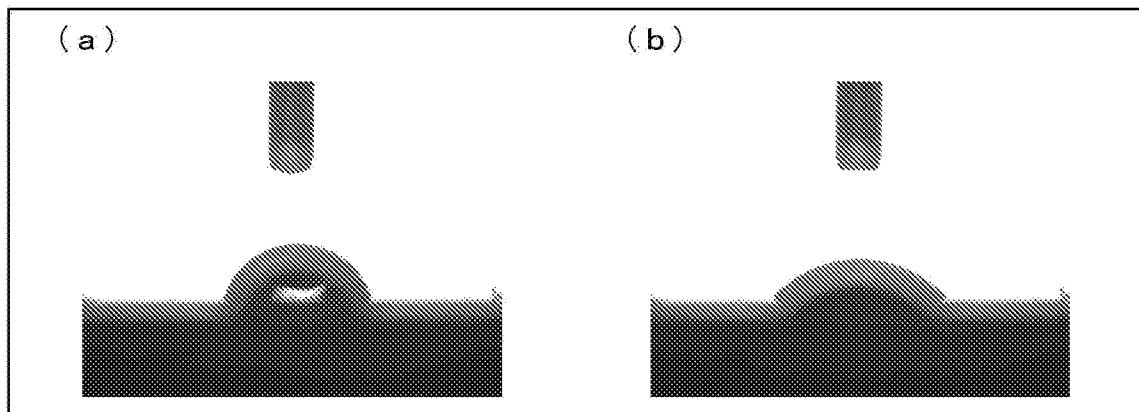
[図9]

図 9



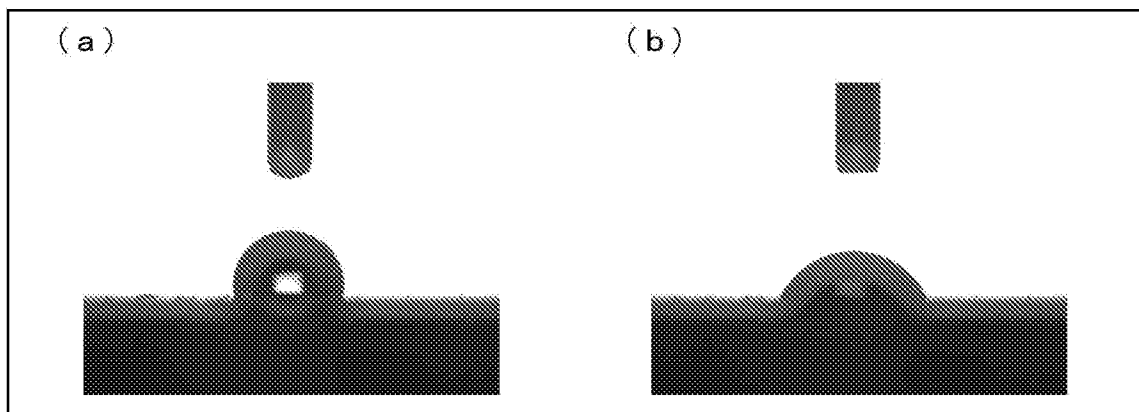
[図10]

図 10



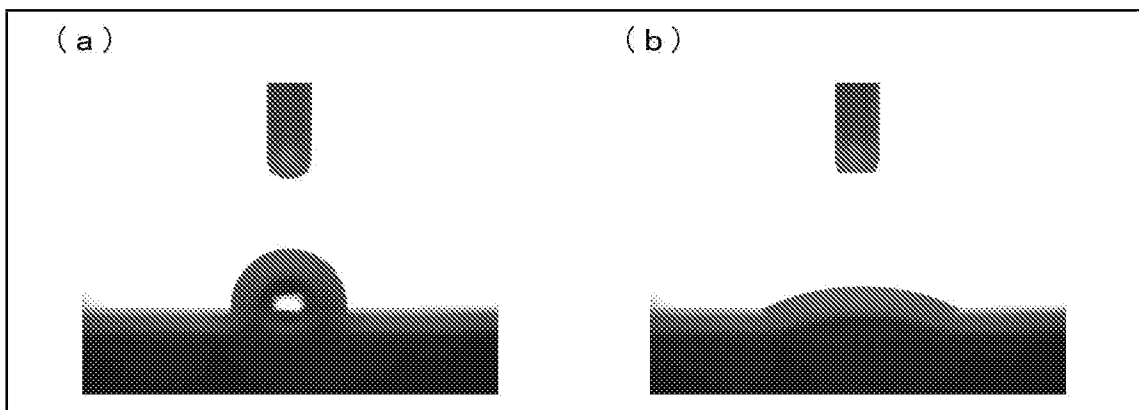
[図11]

図 11



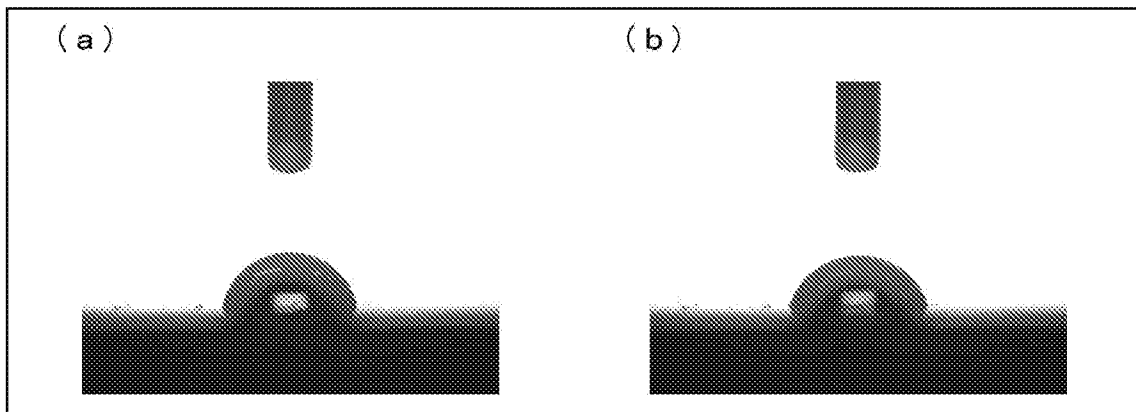
[図12]

図 12



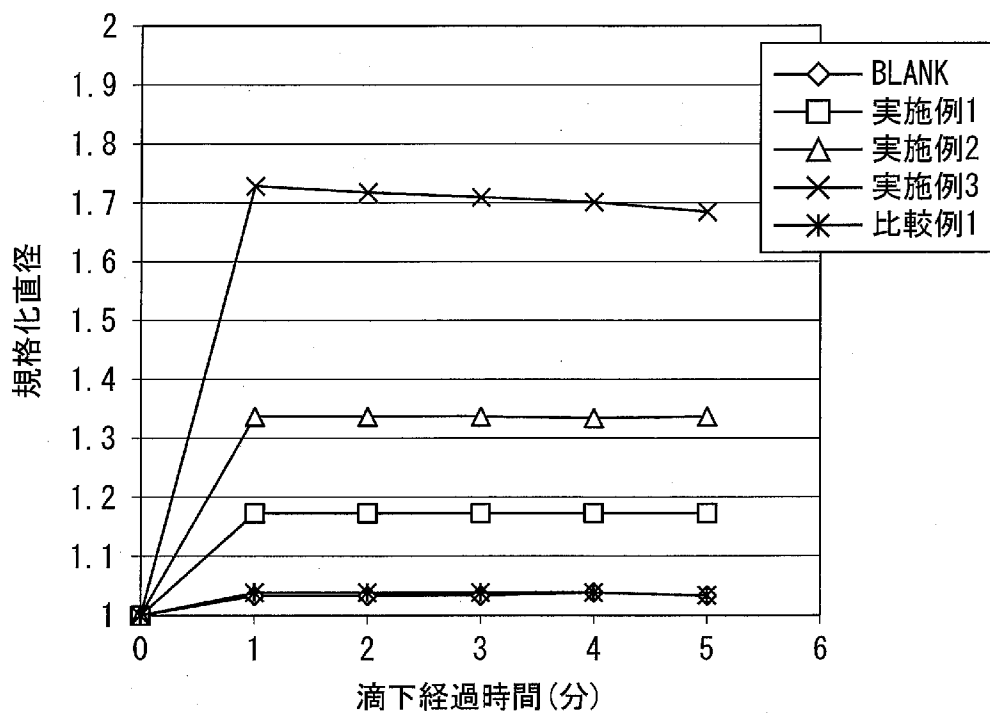
[図13]

図 13



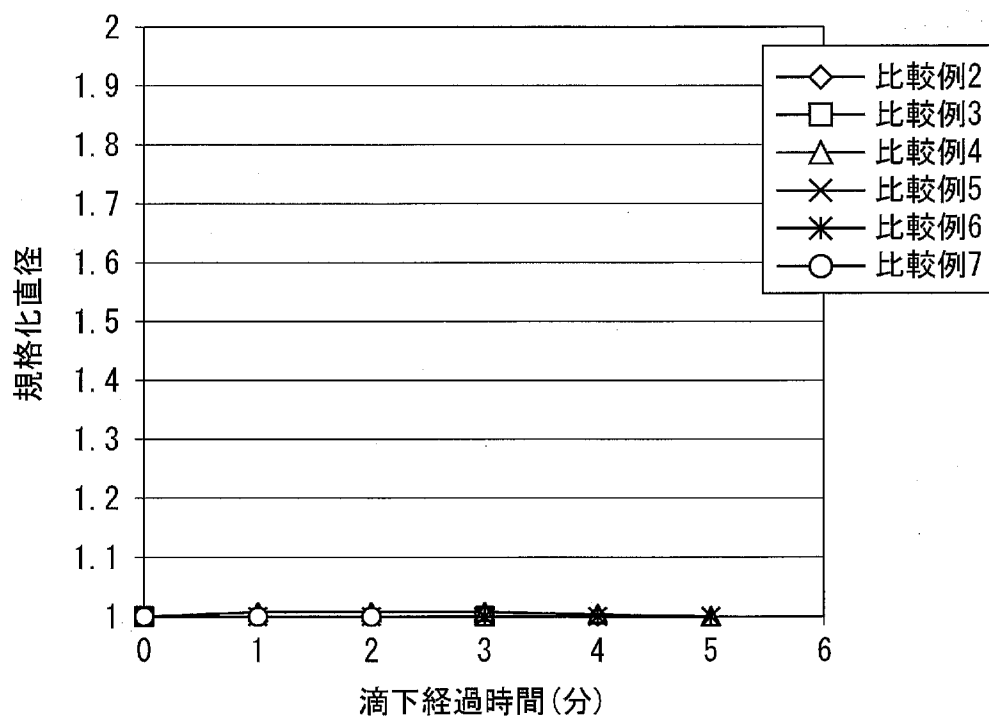
[図14]

図 14



[図15]

図 15



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/068535

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08J7/00(2006.01)i, C08J9/00(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)

B29C71/04, C08J7/00-7/02, 7/12-7/18, 9/00-9/42, C12M1/00-7/08, C12N1/00-7/08

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)
DWPI(Thomson Innovation)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 2014-200199 A (Daicel Corp.), 27 October 2014 (27.10.2014), claims 1, 4 to 5, 8 to 9, 11 to 12; paragraph [0035] (Family: none)	1, 3-14 2
Y	JP 2009-235190 A (Kureha Corp.), 15 October 2009 (15.10.2009), claims; paragraphs [0016], [0035]; examples; table 1; fig. 7 & US 2011/0008578 A1 claims; paragraphs [0033], [0053]; examples; table 1; fig. 7 & WO 2009/119144 A1 & EP 2258752 A1 & CN 101977971 A	1, 3-14

☒ 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
15 September 2016 (15.09.16)

Date of mailing of the international search report
27 September 2016 (27.09.16)

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/JP2016/068535

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 2009-127008 A (Kureha Corp.), 11 June 2009 (11.06.2009), claims & US 2011/0045235 A1 claims & WO 2009/069393 A1 & EP 2216361 A1 & CN 101868494 A	1, 3-14
Y	JP 63-198976 A (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 17 August 1988 (17.08.1988), claims; page 3, upper column; page 4, lower right column; examples (Family: none)	1, 3-14
Y	JP 63-198979 A (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 17 August 1988 (17.08.1988), claims; page 3, upper column; page 4, lower right column; examples (Family: none)	1, 3-14
Y	JP 2006-223197 A (Hitachi, Ltd.), 31 August 2006 (31.08.2006), paragraphs [0038], [0039]; fig. 4 & US 2006/0183222 A1 paragraphs [0080] to [0086]; fig. 4	14
Y	JP 2007-229348 A (Hitachi, Ltd.), 13 September 2007 (13.09.2007), paragraph [0034]; fig. 3 (Family: none)	14
A	WO 2010/047133 A1 (Kuraray Co., Ltd.), 29 April 2010 (29.04.2010), entire text & US 2011/0207215 A1 & EP 2345714 A1 & CN 102203241 A & KR 10-2011-0073589 A	1-14
A	JP 2014-501099 A (General Electric Co.), 20 January 2014 (20.01.2014), entire text & US 2012/0156772 A1 & WO 2012/080473 A1 & EP 2652124 A1 & CN 103403149 A & KR 10-2013-0126959 A	1-14

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C08J7/00(2006.01)i, C08J9/00(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. B29C71/04, C08J7/00-7/02, 7/12-7/18, 9/00-9/42, C12M1/00-7/08, C12N1/00-7/08

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）

DWPI (Thomson Innovation)

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
Y	JP 2014-200199 A (株式会社ダイセル) 2014.10.27 請求項 1, 4-5, 8-9, 11-12, [0035]	1, 3-14
A	(ファミリーなし)	2
Y	JP 2009-235190 A (株式会社クレハ) 2009.10.15 特許請求の範囲, [0016], [0035], 実施例, 表 1, 図 7 & US 2011/0008578 A1, クレーム, [0033], [0053], 実施例, 表 1, 図 7 & WO 2009/119144 A1 & EP 2258752 A1 & CN 101977971 A	1, 3-14

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

15.09.2016

国際調査報告の発送日

27.09.2016

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）

岸 進

4 F

3549

電話番号 03-3581-1101 内線 3430

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
Y	JP 2009-127008 A (株式会社クレハ) 2009.06.11 特許請求の範囲 & US 2011/0045235 A1, クレーム & WO 2009/069393 A1 & EP 2216361 A1 & CN 101868494 A	1, 3-14
Y	JP 63-198976 A (住友電気工業株式会社) 1988.08.17 特許請求の範囲, 第3頁上欄, 第4頁右下欄, 実施例 (ファミリーなし)	1, 3-14
Y	JP 63-198979 A (住友電気工業株式会社) 1988.08.17 特許請求の範囲, 第3頁上欄, 第4頁右下欄, 実施例 (ファミリーなし)	1, 3-14
Y	JP 2006-223197 A (株式会社日立製作所) 2006.08.31 [0038], [0039], 図4 & US 2006/0183222 A1, [0080]-[0086], 図4	14
Y	JP 2007-229348 A (株式会社日立製作所) 2007.09.13 [0034], 図3 (ファミリーなし)	14
A	WO 2010/047133 A1 (株式会社クラレ) 2010.04.29 全文 & US 2011/0207215 A1 & EP 2345714 A1 & CN 102203241 A & KR 10-2011-0073589 A	1-14
A	JP 2014-501099 A (ゼネラル・エレクトリック・カンパニー) 2014.01.20 全文 & US 2012/0156772 A1 & WO 2012/080473 A1 & EP 2652124 A1 & CN 103403149 A & KR 10-2013-0126959 A	1-14