

(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
2010 年 12 月 2 日(02.12.2010)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2010/137565 A1

- (51) 国際特許分類:
B29C 59/02 (2006.01) B29K 1/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/058764
- (22) 国際出願日: 2010 年 5 月 24 日(24.05.2010)
- (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 2009-125189 2009 年 5 月 25 日(25.05.2009) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 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: および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 阿久津 文夫(AKUTSU Fumio) [JP/JP]; 〒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: 特許業務法人セントクレスト国際特許事務所(CENTCREST IP ATTORNEYS); 〒1040031 東京都中央区京橋 2 - 8 - 2 1 金鳳堂ビル 9 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, 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, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, 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: PROCESS FOR PRODUCTION OF POLYGLYCOLIC ACID RESIN MOLDING HAVING FINE RUGGED PATTERN ON THE SURFACE

(54) 発明の名称: 表面に微細な凹凸形状を有するポリグリコール酸系樹脂成形物の製造方法

(57) Abstract: A process for the production of a polyglycolic acid resin molding having a fine rugged pattern, which comprises: a step of disposing a mold (A) having a smooth surface and a mold (B) having an uneven surface provided with a fine rugged pattern in a manner such that the smooth surface of the mold (A) and the uneven surface of the mold (B) face each other; a step of heating a polyglycolic acid resin to 200-300°C, and thereby melting the resin; a step of heating the molds (A) and (B) to a temperature of $T_c+0(^{\circ}\text{C})$ to $T_c+80(^{\circ}\text{C})$ (wherein T_c is the crystallization temperature of the polyglycolic acid resin); a step of interposing the molten polyglycolic acid resin between the heated molds (A) and (B), and forming a resin layer therebetween; a step of applying a pressure of 1 to 18MPa between the molds (A) and (B), and thereby transferring the fine rugged pattern of the mold (B) to the resin layer; and a step of cooling, during the period after the initiation of cooling of the mold (B) until the point of time at which the temperature of the mold (A) lowers to $T_c-40(^{\circ}\text{C})$, the molds (A) and (B) in a manner that keeps the temperature of the mold (A) higher than that of the mold (B), and thereby cooling and solidifying the resin layer to which the fine rugged pattern has been transferred.

(57) 要約: 金型 A の平滑面と金型 B の微細凹凸形状を備える凹凸面とが対向するように金型 A と金型 B とを配置する工程と、ポリグリコール酸系樹脂を $200\sim 300^{\circ}\text{C}$ に加熱して溶融する工程と、金型 A および金型 B を、 $T_c+0(^{\circ}\text{C})\sim T_c+80(^{\circ}\text{C})$ (T_c はポリグリコール酸系樹脂の結晶化温度) に加熱する工程と、加熱した金型 A と金型 B との間に、溶融したポリグリコール酸系樹脂を配置して樹脂層を形成する工程と、金型 A と金型 B との間に $1\sim 18\text{MPa}$ の圧力を印加して樹脂層に金型 B の微細凹凸形状を転写する工程と、金型 B の冷却が開始された後から金型 A の温度が $T_c-40(^{\circ}\text{C})$ となるまでの間において、金型 A の温度が金型 B の温度よりも高くなるように金型 A および金型 B を冷却して、微細凹凸形状が転写された樹脂層を冷却固化させる工程と、を含む微細凹凸形状を有するポリグリコール酸系樹脂成形物の製造方法。

WO 2010/137565 A1

明 細 書

発明の名称：

表面に微細な凹凸形状を有するポリグリコール酸系樹脂成形物の製造方法 技術分野

[0001] 本発明は、表面に微細な凹凸形状を有するポリグリコール酸系樹脂成形物の製造方法に関し、より詳しくは、金型表面の微細な凹凸形状を転写することによって表面に微細な凹凸形状を有するポリグリコール酸系樹脂成形物を製造する方法に関する。

背景技術

[0002] マイクロ化学チップや医療バイオチップ、外科材料など、表面に微細な凹凸形状を有する樹脂成形物は、通常、目的とする微細な凹凸形状に対応する微細な凹凸形状を表面に有する金型を用いてプレス成形して、前記金型表面の微細な凹凸形状を樹脂成形物に転写することによって製造されている。

[0003] しかしながら、表面に微細な凹凸形状を有する樹脂成形物は金型との接触面積が大きく、離型性に劣るという問題があった。そこで、アクリル樹脂などを用いて表面に微細な凹凸形状を有する樹脂成形物を製造する場合には、離型剤を塗布するとともに、樹脂成形物を冷却する際に上下の金型間で冷却速度差を設けて樹脂成形物に反りを発生させ、微細凹凸部分における樹脂成形物と金型との密着領域を減少させて離型性を向上させていた。このため、得られる樹脂成形物の反りは避けられず、また、同じ冷却条件でも樹脂成形物の凹凸サイズ、形状および基盤の厚みによって、反りの程度が異なっていた。

[0004] また、特開２００８－２６５００１号公報（特許文献１）には、一方の金型の表面が鏡面であり、他方の金型の表面が微細な凹凸部を有するものである一対の金型を用いて、表面に微細な凹凸部を有するアクリル樹脂などの成形物を製造する方法において、前記微細な凹凸部を、前記鏡面よりも速い冷却速度で急冷することによって、その凹凸形状を良好に維持しながら、迅速

に、容易に、且つ確実に離型できることが開示されている。しかしながら、急冷することにより成形物に内部ひずみが残り、離型した際に成形物の板状部分が変形するという問題があった。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2008-265001号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明は、上記従来技術の有する課題に鑑みてなされたものであり、表面に微細な凹凸形状を有するポリグリコール酸系樹脂成形物を、成形物の全体的な反りや微細な凹凸部の破損および変形を発生させずに製造することが可能なポリグリコール酸系樹脂成形物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

[0007] 本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意研究を重ねた結果、平滑面を有する金型Aと微細な凹凸形状を備える凹凸面を有する金型Bとからなる一対の金型を用いて表面に微細な凹凸形状を有する樹脂成形物を製造する場合に、樹脂としてポリグリコール酸系樹脂を使用し、且つ、金型の冷却開始後から所定の期間において、前記金型Aの温度が前記金型Bの温度よりも高くなるように金型を冷却することによって、成形物の全体的な反りや微細な凹凸部の破損および変形が発生することなく、表面に微細な凹凸形状を有するポリグリコール酸系樹脂成形物を製造することができることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0008] すなわち、本発明の表面に微細な凹凸形状を有するポリグリコール酸系樹脂成形物の製造方法は、

金型Aの平滑面と金型Bの微細な凹凸形状を備える凹凸面とが対向するように前記金型Aと前記金型Bとを配置する金型配置工程と、

ポリグリコール酸系樹脂またはポリグリコール酸系樹脂組成物を 200～300℃に加熱して溶融する樹脂溶融工程と、

前記金型 A および前記金型 B を、 $T_c + 0$ (°C) ～ $T_c + 80$ (°C) (T_c は前記ポリグリコール酸系樹脂の結晶化温度を表す。) に加熱する金型加熱工程と、

加熱した前記金型 A と前記金型 B との間に、溶融した前記ポリグリコール酸系樹脂または前記ポリグリコール酸系樹脂組成物を配置して樹脂層を形成する樹脂層形成工程と、

前記金型 A と前記金型 B との間に 1 ～ 18 MPa の圧力を印加して前記樹脂層に前記金型 B の微細な凹凸形状を転写する工程と、

前記金型 B の冷却が開始された後から前記金型 A の温度が $T_c - 40$ (°C) となるまでの間において、前記金型 A の温度が前記金型 B の温度よりも高くなるように前記金型 A および前記金型 B を冷却して、微細な凹凸形状が転写された前記樹脂層を冷却固化させる冷却工程と、
を含む方法である。

[0009] 前記冷却工程において、前記金型 B の冷却開始後 20 秒以内に前記金型 A の冷却を開始することが好ましく、前記金型 B の冷却開始から 3 秒以上経過した時点で前記金型 A の冷却を開始することがより好ましい。また、本発明においては、前記金型 A および前記金型 B の冷却終了温度が $T_c - 40$ (°C) ～ $T_c - 100$ (°C) であることが好ましい。

[0010] 本発明にかかる樹脂溶融工程においては、200～300℃に加熱した射出成形機のシリンダーに、前記ポリグリコール酸系樹脂またはポリグリコール酸系樹脂組成物を供給して溶融することが好ましい。また、本発明の製造方法においては、前記金型配置工程において、前記金型 A を上側に、前記金型 B を下側に配置し、前記樹脂形成工程において、前記金型 B の凹凸面のうちの少なくとも微細な凹凸形状部分の上に、前記樹脂層を形成することが好ましい。

[0011] なお、本発明の製造方法において、一方の表面に微細な凹凸形状を有する

ポリグリコール酸系樹脂成形物の全体的な反りや微細な凹凸部の破損および変形が発生しない理由は必ずしも定かではないが、本発明者らは以下のように推察する。平滑面と微細な凹凸形状を備える凹凸面とを有する樹脂成形物を製造する場合に、成形物の凹凸面と接触している金型Bを冷却しても、成形物の微細な凸部の根元部分はこの金型Bと接触していないため、前記凹凸面の他の部分よりも局所的に温度が高くなると推察される。このため、前記金型Aと前記金型Bとを同じ温度履歴で冷却すると、成形物においては、平滑面は均一に冷却されるが、凹凸面には局所的に温度が高い部分が存在するため、平均すると、凹凸面の温度が平滑面より高くなると推察される。従って、樹脂としてポリグリコール酸系樹脂を用いた場合には、この表面温度の差によってポリグリコール酸系樹脂の結晶化速度に差が生じ、成形物に全体的な反りが発生するものと推察される。

[0012] 一方、本発明においては、成形物の凹凸面に局所的に温度が高い部分が存在しても、前記金型Aの温度が前記金型Bの温度よりも高くなるように冷却するため、平均すると、成形物の凹凸面と平滑面は同じ温度となる。その結果、ポリグリコール酸系樹脂が均一に結晶化するため、成形物の全体的な反りが発生しないものと推察される。

発明の効果

[0013] 本発明によれば、表面に微細な凹凸形状を有するポリグリコール酸系樹脂成形物を、成形物の全体的な反りや微細な凹凸部の破損および変形を発生させずに製造することが可能となる。

図面の簡単な説明

[0014] [図1A]本発明に用いる微細な凹凸形状を備える凹凸面を有する金型の一実施態様を示す概略上面図である。

[図1B]図1Aに示した金型のa-a'断面の概略図である。

[図2A]本発明に用いる微細な凹凸形状を備える凹凸面を有する金型の他の実施態様を示す概略上面図である。

[図2B]図2Aに示した金型のb-b'断面の概略図である。

[図3A]本発明に用いる微細な凹凸形状を備える凹凸面を有する金型の他の実施態様を示す概略上面図である。

[図3B]図3Aに示した金型のc-c'断面の概略図である。

[図4A]図1Aおよび図1Bに示した金型を用いて製造される、表面に微細な凹凸形状を有するポリグリコール酸系樹脂成形物の概略上面図である。

[図4B]図4Aに示したポリグリコール酸系樹脂成形物のd-d'断面の概略図である。

[図5A]図3Aおよび図3Bに示した金型を用いて製造される、表面に微細な凹凸形状を有するポリグリコール酸系樹脂成形物の概略上面図である。

[図5B]図5Aに示したポリグリコール酸系樹脂成形物のe-e'断面の概略図である。

[図6A]本発明のポリグリコール酸系樹脂成形物の製造方法において、金型配置工程の一実施態様を示す概略断面図である。

[図6B]本発明のポリグリコール酸系樹脂成形物の製造方法において、樹脂層形成工程の一実施態様を示す概略断面図である。

[図6C]本発明のポリグリコール酸系樹脂成形物の製造方法において、転写工程の一実施態様を示す概略断面図である。

[図6D]本発明のポリグリコール酸系樹脂成形物の製造方法において、離型工程の一実施態様を示す概略断面図である。

[図7]本発明のポリグリコール酸系樹脂成形物の製造方法に用いられる一対の金型の一実施態様を示す概略断面図である。

[図8]実施例1における金型冷却時の金型Aおよび金型Bの温度履歴を示すグラフである。

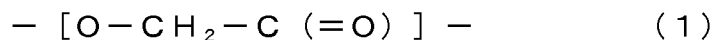
[図9]実施例1で得たスタンパーの微細な凹凸形状が転写されたポリグリコール酸系樹脂成形物の凹凸面の走査型電子顕微鏡写真である。

[図10]比較例1で得たスタンパーの微細な凹凸形状が転写されるべきポリグリコール酸系樹脂成形物の凹凸面の走査型電子顕微鏡写真である。

発明を実施するための形態

[0015] 以下、図面を参照しながら本発明の好適な実施形態について詳細に説明するが、本発明は前記図面に限定されるものではない。なお、以下の説明および図面中、同一または相当する要素には同一の符号を付し、重複する説明は省略する。

[0016] 先ず、本発明に用いるポリグリコール酸系樹脂（以下、「PGA系樹脂」という）について説明する。本発明に用いるPGA系樹脂としては、下記式（１）：



で表されるグリコール酸繰り返し単位のみからなるグリコール酸の単独重合体（以下、「PGA単独重合体」という。グリコール酸の２分子間環状エステルであるグリコリドの開環重合体を含む。）、前記グリコール酸繰り返し単位を含むポリグリコール酸共重合体（以下、「PGA共重合体」という。）などが挙げられる。このようなPGA系樹脂は、１種を単独で使用しても２種以上を併用してもよい。

[0017] 前記PGA共重合体を製造する際に、グリコール酸モノマーとともに使用されるコモノマーとしては、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－メチルーδ－バレロラクトン、ε－カプロラクトンなど）、カーボネート類（例えば、トリメチレンカーボネートなど）、エーテル類（例えば、１，３－ジオキサンなど）、エーテルエステル類（例えば、ジオキサノンなど）、アミド類（ε－カプロラクタムなど）などの環状モノマー；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、６－ヒドロキシカプロン酸など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、１，４－ブタンジオールなどの脂肪族ジオール類と、こはく酸、アジピン酸などの脂肪族ジカルボン酸類またはそのアルキルエステル類との実質的に等モルの混合物を挙げることができる。これらのコモノマーは１種を単独で使用しても２種以

上を併用してもよい。このようなモノマーのうち、耐熱性の観点からヒドロキシカルボン酸が好ましい。

[0018] また、前記PGA系樹脂をグリコリドの開環重合によって製造する場合に使用する触媒としては、ハロゲン化スズ、有機カルボン酸スズなどのスズ系化合物；アルコキシチタネートなどのチタン系化合物；アルコキシアルミニウムなどのアルミニウム系化合物；ジルコニウムアセチルアセトンなどのジルコニウム系化合物；ハロゲン化アンチモン、酸化アンチモンなどのアンチモン系化合物といった公知の開環重合触媒が挙げられる。

[0019] 前記PGA系樹脂は従来公知の重合方法により製造することができるが、その重合温度としては、120～300℃が好ましく、130～250℃がより好ましく、140～220℃が特に好ましく、150～200℃が最も好ましい。重合温度が前記下限未満になると重合が十分に進行しない傾向にあり、他方、前記上限を超えると生成した樹脂が熱分解する傾向にある。

[0020] また、前記PGA系樹脂の重合時間としては、2分間～50時間が好ましく、3分間～30時間がより好ましく、5分間～18時間が特に好ましい。重合時間が前記下限未満になると重合が十分に進行しない傾向にあり、他方、前記上限を超えると生成した樹脂が着色する傾向にある。

[0021] 本発明に用いるPGA系樹脂において、前記式(1)で表されるグリコール酸繰返し単位の含有量としては、70質量%以上が好ましく、80質量%以上がより好ましく、90質量%以上がさらに好ましく、100質量%が特に好ましい。グリコール酸繰返し単位の含有量が前記下限未満になるとPGA系樹脂の結晶化度が低下する傾向にある。

[0022] 前記PGA系樹脂の重量平均分子量としては、5万～80万が好ましく、8万～50万がより好ましい。PGA系樹脂の重量平均分子量が前記下限未満になるとPGA系樹脂成形物の機械的強度が低下する傾向にあり、他方、前記上限を超えると熔融粘度が高くなり射出成形が困難となる傾向にある。なお、前記重量平均分子量はゲルパーミエーションクロマトグラフィ（GPC）により測定したポリメチルメタクリレート換算値である。

- [0023] また、前記PGA系樹脂の溶融粘度（温度：270℃、剪断速度：122 s e c^{-1} ）としては、1～10000 $\text{Pa} \cdot \text{s}$ が好ましく、100～6000 $\text{Pa} \cdot \text{s}$ がより好ましく、300～4000 $\text{Pa} \cdot \text{s}$ が好ましい。溶融粘度が前記下限未満になるとPGA系樹脂成形物の機械的強度が低下する傾向にあり、他方、前記上限を超えると射出成形が困難となる傾向にある。
- [0024] 本発明においては、前記PGA系樹脂をそのまま使用してもよいし、必要に応じて熱安定剤、末端封止剤、可塑剤、熱線吸収剤、抗酸化剤などの各種添加剤や他の熱可塑性樹脂を添加してPGA系樹脂組成物として使用してもよい。
- [0025] 次に、本発明に用いる金型について説明する。本発明に用いる金型は、平滑面を有する金型Aと微細な凹凸形状を備える凹凸面（以下、単に「凹凸面」ともいう。）を有する金型Bからなる一対の金型である。前記金型Aとしては平滑面を有するものであれば特に制限はなく、従来公知のものを使用することができ、前記平滑面の表面粗さについても特に制限はない。前記金型Bとしては、表面に微細な凹凸形状を有するものであれば特に制限はないが、例えば、図1Aおよび図1Bに示すような表面に微細な溝11が形成されたもの、図2Aおよび図2Bに示すような表面に微細な凹部21が形成されたものなどが挙げられる。また、前記金型Bは、図1A～図2Bに示すように、金型の表面に微細な凹凸形状を直接形成したものでもよいし、図3Aおよび図3Bに示すように、表面に微細な凹凸形状を有するスタンパーなどの金型原盤22とそれを支持する支持体23からなるものでもよい。さらに、前記微細な凹凸形状を備える領域1は、前記金型Bの凹凸面において、図1Aに示すように1箇所形成されていてもよいし、図2Aおよび図3Aに示すように2箇所以上形成されていてもよい。図1Aおよび図1Bに示す金型Bを用いてPGA系樹脂成形物を製造することによって、金型Bの表面の微細な凹凸形状が成形物の表面に転写され、図4Aおよび図4Bに示すような前記金型Bの微細な溝11に対応した微細な凸部31を表面に備えるPGA系樹脂成形物を得ることができる。また、図3Aおよび図3Bに示す金型Bを

用いてP G A系樹脂成形物を製造することによって、金型表面の微細な凹凸形状が成形物の表面に転写され、図5 Aおよび図5 Bに示すような前記金型Bの微細な凹部2 1に対応した微細な凸部4 1を表面に備えるP G A系樹脂成形物を得ることができる。なお、本発明において微細な凹凸形状の大きさについては特に制限はないが、本発明は、凸部や凹部の大きさがマイクロメートルオーダー（例えば、直径または幅としては5～5 0 0 μ mが好ましく、高さまたは深さとしては1 0～1 0 0 0 μ mが好ましい。）の成形物を製造する場合に特に適している。

[0026] 次に、本発明の表面に微細な凹凸形状を有するポリグリコール酸系樹脂成形物の製造方法について説明する。本発明においては、先ず、上記のような平滑面を有する金型Aと凹凸面を有する金型Bからなる一对の金型を準備する。そして、図6 Aに示すように、前記平滑面3と前記凹凸面4とが対向するように、前記金型Aと前記金型Bを配置する（金型配置工程）。このとき、金型Aを上側に、金型Bを下側に配置してもよいし（図6 A）、金型Aを下側に、金型Bを上側に配置してもよい（図面なし）が、金型Bの微細な凹凸部に前記P G A系樹脂またはP G A系樹脂組成物（以下、「P G A系樹脂等」という）を十分に充填できるという観点から、前者が好ましい。また、金型Aおよび金型Bの形状、ならびに金型Bの微細な凹凸形状は図6 Aに示したものに限定されない。

[0027] 次に、前記P G A系樹脂等を2 0 0～3 0 0℃に加熱して溶融させる（樹脂溶融工程）。この加熱方法としては特に制限はないが、例えば、2 0 0～3 0 0℃に加熱した射出成形機のシリンダーに前記P G A系樹脂等を供給することによって加熱することが好ましい。前記P G A系樹脂等の加熱温度が前記下限未満になるとP G A系樹脂等の流動性が低くなり、P G A系樹脂等が、金型、特に微細な凹凸部に十分に充填されない傾向にある。また、加熱溶融に射出成形機のシリンダーや押出機を使用した場合には負荷が大きくなり、P G A系樹脂等が吐出（射出）できなくなる傾向にある。他方、前記加熱温度が前記上限を超えるとP G A系樹脂が着色したり、熱分解したりする

傾向にある。また、このような観点から、PGA系樹脂等の加熱温度としては220～280℃がより好ましい。

[0028] また、本発明においては、前記金型Aおよび前記金型Bを、前記PGA系樹脂の結晶化温度 T_c に対して0～80℃高い温度〔 $T_c + 0$ (℃) ～ $T_c + 80$ (℃)〕に加熱する（金型加熱工程）。金型の加熱温度が前記下限未満になるとPGA系樹脂等を配置する際、および金型間に圧力を印加する際に、PGA系樹脂等の温度が低下して粘度が高くなり、PGA系樹脂等が、金型、特に微細な凹凸部へ十分に充填されない傾向にある。他方、前記上限を超えるとPGA系樹脂が十分に結晶化せず、PGA系樹脂成形物の離型性が低下する傾向にある。また、このような観点から、金型の加熱温度としては $T_c + 30$ (℃) ～ $T_c + 60$ (℃) がより好ましい。

[0029] 前記金型Aの加熱温度と前記金型Bの加熱温度は同じであっても異なってもよく、金型の加熱方法も特に制限はない。例えば、加熱ヒーターにより加熱する方法、金型中に加熱媒体を循環させる方法などが挙げられる。

[0030] 次に、このようにして所定の温度に加熱した金型Aと金型Bとの間に、図6Bに示すように、熔融した前記PGA系樹脂等を配置して樹脂層5を形成する（樹脂層形成工程）。本発明においては、前記金型Aを上側に、前記金型Bを下側に配置し、前記金型Bの凹凸面のうちの少なくとも微細な凹凸形状部分の上に前記樹脂層5を形成してもよい（図6B）、金型Aを下側に配置してその平滑面上に前記樹脂層5を形成してもよい（図面なし）が、金型Bの微細な凹凸部に前記PGA系樹脂等を十分に充填できるという観点から前者が好ましい。

[0031] 樹脂層5の形成方法としては特に制限はないが、例えば、熔融したPGA系樹脂等を射出成形機や押出機のダイなどの吐出口から吐出させて金型Aの平滑面上や金型Bの凹凸面のうちの少なくとも微細な凹凸形状部分の上に堆積させる方法が好ましい。本発明においては、樹脂層5の厚さは特に制限されず、所望の成形物の厚さに応じて設定することができる。特に、本発明によれば成形物の全体的な反りを抑制することが可能となることから、本発明

は、薄いPGA系樹脂成形物（例えば、厚さ0.05～1.00mm）の製造に適している。

[0032] 次に、前記金型Aと前記金型Bとの間に1～18MPaの圧力を印加して、図6Cに示すように、前記PGA系樹脂等からなる樹脂層5を所定の形状に成形し、その表面に前記金型Bの微細な凹凸形状を転写する（転写工程）。金型間に印加する圧力が前記下限未満になると金型Bの微細な凹凸部へのPGA系樹脂等の充填速度が遅く、成形途中でPGA系樹脂が結晶化して十分に充填されなかったり、微細な凹凸部の変形が発生したりする傾向にある。他方、前記上限をこえるとバリや凸部の破損が発生し、成形不良となる傾向にある。また、このような観点から、金型間に印加する圧力としては3～10MPaが好ましい。

[0033] 次に、このようにして所定の形状に成形し、表面に微細な凹凸形状を形成したPGA系樹脂層5を、金型Aおよび金型Bを所定の温度まで冷却することによって冷却固化させる（冷却工程）。このとき、金型Bの冷却を開始した後（開始時は含まず）から金型Aの温度が $T_c - 40$ （℃）（好ましくは $T_c - 60$ （℃））（ T_c はPGA系樹脂の結晶化温度）となるまでの間において、前記金型Aの温度が前記金型Bの温度よりも高くなるように金型Aおよび金型Bを冷却する。これによりPGA系樹脂成形物全体の冷却バランスがとれ、反りを低減することが可能となる。一方、金型Aの温度が $T_c - 40$ （℃）（好ましくは $T_c - 60$ （℃））となる前に金型Aの温度が金型Bの温度以下になるように冷却速度を速めるとやや半結晶状態となり、反りが発生すると共に離型性も悪くなる。また、前記期間において金型Aと金型Bとを同じ温度履歴で冷却するとPGA系樹脂成形物に全体的な反りが発生する。

[0034] 金型を冷却する方法としては特に制限はないが、例えば、空冷による方法、金型に冷却管を設けてそこに冷却水を流通させる方法が挙げられ、生産性の観点から冷却水を流通させて冷却する方法が好ましい。

[0035] 本発明において上記のように金型を冷却する具体的な方法としては、例えば、金型Aの冷却水より低温の冷却水を金型Bに流通させる方法、金型Bの

冷却を開始した後、金型 A の冷却を開始する方法などが挙げられる。

[0036] 金型 B の冷却を開始した後に金型 A の冷却を開始する場合、生産性の観点から、本発明においては、金型 B の冷却開始後、好ましくは 30 秒以内、より好ましくは 20 秒以内に、金型 A の冷却を開始する。また、PGA 系樹脂成形物の全体的な反りの発生を十分に防ぐという観点から、金型 B の冷却開始から好ましくは 3 秒間経過した後（すなわち、3 秒以上経過した時点）、より好ましくは 5 秒間経過した後に（すなわち、5 秒以上経過した時点で）、金型 A の冷却を開始する。

[0037] 金型 A および金型 B の冷却終了温度としては特に制限はないが、生産性の観点から $T_c - 40$ (°C) ~ $T_c - 100$ (°C) が好ましく、 $T_c - 60$ (°C) ~ $T_c - 80$ (°C) がより好ましい。

[0038] 本発明では、上記のように所定の期間において金型 A の温度が金型 B の温度より高くなるように冷却することによって成形物に全体的な反りが発生しにくく、微細な凹凸部の破損や変形も起こりにくいため、PGA 系樹脂成形物への微細な凹凸形状の転写性も優れている。

[0039] このようにして金型を冷却して前記 PGA 系樹脂層 5 を冷却固化させた後、図 6 D に示すように、金型 A と金型 B との間に印加した圧力を開放することにより PGA 系樹脂成形物を離型することができる（離型工程）。

[0040] 本発明では、成形する樹脂として成形物が離型性に優れている PGA 系樹脂を使用しているため、上記のように金型間の圧力を開放するだけで、容易に PGA 系樹脂成形物を離型することができる。なお、PGA 系樹脂成形物の離型性が優れている理由は必ずしも定かではないが、PGA 系樹脂が結晶性の高い樹脂であるため、冷却の際に金型内で体積収縮しやすく、金型と成形物との間に隙間が形成されるためであると推察される。

[0041] 以上、本発明の微細な凹凸形状を有するポリグリコール酸系樹脂成形物の製造方法の好適な実施形態について説明したが、本発明は上記実施形態に限定されるものではない。例えば、図 6 A に示したような凸型の金型 A と凹型の金型 B からなる一对の金型の代わりに、図 7 に示すような凹型の金型 A と

凸型の金型Bからなる一対の金型を使用してもよい。

実施例

[0042] 以下、実施例および比較例に基づいて本発明をより具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。なお、結晶化温度、分子量および熔融粘度は以下の方法により測定した。

[0043] <結晶化温度>

280±2℃に加熱したプレス機を用いてPGA樹脂を約200μm厚のシート状に成形した。このPGA樹脂シートを冷水で冷却し、乾燥空気では水分を除去した後、直ちに示差走査熱量測定装置（メトラ・トレド（株）製「DSC-15」）に装着して結晶化温度を測定した。測定は、窒素雰囲気下でPGA樹脂シートを-50℃から280℃まで20℃/分で加熱した後、280℃から50℃まで20℃/分で冷却し、冷却時に得られた発熱ピークから結晶化温度 T_c （単位：℃）を求めた。

[0044] <熔融粘度>

キャピラリー（1mmφ、長さ10mm）を装着したキャピログラフ〔（株）東洋精機製作所製「キャピログラフ1C」〕に約20gのPGA樹脂を導入して270℃で5分間保持した。その後、温度270℃、切断速度122sec⁻¹で熔融粘度を測定した。

[0045] <分子量測定>

5mMのトリフルオロ酢酸ナトリウムを溶解させたヘキサフルオロイソプロパノール（HFIP）溶液10mLに約10mgのPGA樹脂を溶解させた。得られた溶液をポリテトラフルオロエチレン製のメンブレンフィルターでろ過した後、ろ液を、5mMのトリフルオロ酢酸ナトリウムを溶解させたHFIP溶液を溶離液としてゲルパーミエーションクロマトグラフィ（昭和電工（株）製「Shodex-104」、カラム：HFIP-606M×2本+プレカラムを直列に接続、検出器：RI検出器）を用いて、カラム温度40℃、流速0.6mL/分の条件で分析し、PGA樹脂の重量平均分子量を測定した。

[0046] (合成例)

攪拌機を備えるスチームジャケット構造の密閉可能なSUS製容器（容量：56L）にグリコリド22500gおよび二塩化スズ2水和物0.68g（30質量ppm）を仕込み、容器内の全プロトン濃度が0.13モル%となるように水1.49gを添加した。なお、前記容器内の全プロトンは容器内の雰囲気中の水分（湿気）のプロトンを含むものであり、前記水の添加量はこの容器内の雰囲気中の水分量（0.11g）を考慮して決定した。その後、容器を密閉し、攪拌しながらジャケットにスチームを循環させて容器内の混合物の温度が100℃になるまで加熱して混合物を溶融し、均一な液状混合物を得た。

[0047] 次に、内径24mmの反応管（SUS304製）を備えるジャケット構造の本体部とジャケット構造の金属板（SUS304製）2枚とからなる反応装置を準備した。前記反応管の下側開口部に前記金属板の一方（以下、「下板」という。）を取り付けた後、前記反応管の上側開口部から、前記液状混合物を、その温度を100℃に保持したまま移送した。移送終了後、直ちにもう一方の金属板（以下、「上板」という。）を取り付けて反応管を密閉した。その後、本体部と2枚の金属板のジャケットに170℃の熱媒体油を循環させて7時間保持し、ポリグリコール酸樹脂（PGA樹脂）を合成した。

[0048] 次に、前記ジャケットを循環している熱媒体油を冷却して反応装置を室温付近まで冷却した。その後、前記下板を取り外して反応管の下側開口部から前記PGA樹脂の塊状物を取り出した。なお、この方法によりPGA樹脂を合成した場合、その収率はほぼ100%となる。得られたPGA樹脂塊状物を粉砕機により粉砕した。

[0049] 得られたPGA樹脂の結晶化温度 T_c は140℃であった。また、このPGA樹脂の溶融粘度（温度：270℃、剪断速度：122 s^{-1} ）は550 $\text{Pa}\cdot\text{s}$ であり、GPC測定における重量平均分子量（ポリメチルメタクリレート換算）は225000であった。

(実施例1)

成形は、（株）日本製鋼所製の溶融微細転写（R）システム「MTM-100-15」を使用して行い、金型としては、平滑面を有する上金型Aと、表面に微細な凹凸形状を備えるスタンパー22（130mm角）およびそれを支持する支持体23とからなる下金型B（図3Aおよび図3B）との一对の微細構造形成用金型を使用した。前記スタンパー22の微細な凹凸形状を備える凹凸面には、図3Aに示すように、複数の凹部21（直径 $10\mu\text{m}$ ×深さ $30\mu\text{m}$ ）がピッチ幅 $20\mu\text{m}$ で形成された領域1（直径35mm）が4箇所形成されている。また、前記射出成形機のシリンダー出口にはスリット長100mmのスリットダイを装着した。

[0050] 先ず、射出成形機に、図6Aに示すように、上金型として前記金型Aを、下金型として前記金型Bを、前記平滑面3と前記凹凸面4とが対向するように装着した。次に、前記射出成形機のシリンダー（内径20mm）を 270°C に加熱した後、このシリンダーに前記合成例で合成したPGA樹脂を供給し、溶融させた。

[0051] また、金型Aおよび金型Bを $190 (=T_c + 50)^{\circ}\text{C}$ に加熱した。次いで、スタンパー22の凹凸面上に、前記シリンダー中の溶融PGA樹脂をスリットダイを通して射出して塗布し、図6Bに示すように、厚さ約1.5mmの溶融PGA樹脂層5をスタンパー22の凹凸面上に形成した。その後、図6Cに示すように、金型Aと金型Bとを嵌合させ、金型間に5MPaの圧力を印加して、20秒間保持し、前記樹脂層5を所定の形状に成形した。

[0052] 次に、金型Bの加熱を停止するとほぼ同時に金型Bの冷却管（図示なし）に 20°C の冷却水を流して金型Bを急速に冷却した。一方、金型Bの冷却開始から15秒後に金型Aの加熱を停止するとほぼ同時に金型Aの冷却管（図示なし）に 20°C の冷却水を金型Bの冷却水と同じ流速で流して金型Aを急速に冷却した。金型Aおよび金型Bの冷却は両方の金型の温度が約 60°C になるまで継続した。この冷却工程における金型Aおよび金型Bの温度履歴を図8に示す。また、金型Bの温度が $100 (=T_c - 40)^{\circ}\text{C}$ および $80 (=T_c - 60)^{\circ}\text{C}$ になった時点での金型Aの温度を表1に示す。

[0053] その後、図 6 D に示すように、金型間に印加した圧力を開放して P G A 樹脂成形物 6 を離型し、図 5 A および図 5 B に示す、P G A 樹脂成形物（100 mm×100 mm、厚さ 0.5 mm）を得た。この P G A 樹脂成形物の一方の面には、複数の凸部 4 1（直径 10 μ m×高さ 30 μ m）が形成された領域 2（直径 35 mm）が 4 箇所形成されている。得られた P G A 樹脂成形物を目視により観察したところ、全体的な反りは発生していなかった。また、微細な凹凸形状を備える凹凸面を走査型電子顕微鏡（（株）日本電子製「J S M 6 3 0 1 F」）により観察したところ、図 9 に示すように、凸部の破損や変形も見られず、スタンパー 2 2 の微細な凹凸形状が良好に転写されていることが確認された。

[0054] （実施例 2）

射出成形機のシリンダーの加熱温度を 250℃に変更し、金型 A および金型 B の加熱温度を 200（= $T_c + 60$ ）℃に変更し、金型 A と金型 B との間の印加圧力を 3 MP a に変更し、金型 B の冷却開始から 18 秒後に金型 A の加熱を停止して冷却を開始した以外は実施例 1 と同様にして表面に複数の凸部（直径 10 μ m×高さ 30 μ m）が形成された P G A 樹脂成形物を作製した。冷却工程において、金型 B の温度が 100（= $T_c - 40$ ）℃および 80（= $T_c - 60$ ）℃になった時点での金型 A の温度を表 1 に示す。得られた P G A 樹脂成形物を目視により観察したところ、全体的な反りは発生していなかった。また、微細な凹凸形状を備える凹凸面を実施例 1 と同様にして走査型電子顕微鏡により観察したところ、凸部の破損や変形も見られず、スタンパー 2 2 の微細な凹凸形状が良好に転写されていることが確認された。

[0055] （実施例 3）

射出成形機のシリンダーの加熱温度を 290℃に変更し、金型 A および金型 B の加熱温度を 170（= $T_c + 30$ ）℃に変更し、金型 B の冷却開始から 10 秒後に金型 A の加熱を停止して冷却を開始した以外は実施例 1 と同様にして表面に複数の凸部（直径 10 μ m×高さ 30 μ m）が形成された P G A 樹脂成形物を作製した。冷却工程において、金型 B の温度が 100（= $T_c -$

40)°Cおよび80(=T_c-60)°Cになった時点での金型Aの温度を表1に示す。得られたPGA樹脂成形物を目視により観察したところ、全体的な反りは発生していなかった。また、微細な凹凸形状を備える凹凸面を実施例1と同様にして走査型電子顕微鏡により観察したところ、凸部の破損や変形も見られず、スタンパー22の微細な凹凸形状が良好に転写されていることが確認された。

[0056] (比較例1)

射出成形機のシリンダーの加熱温度を250°Cに変更し、金型Aと金型Bとの間の印加圧力を20MPaに変更した以外は実施例1と同様にしてPGA樹脂成形物を作製した。冷却工程において、金型Bの温度が100(=T_c-40)°Cおよび80(=T_c-60)°Cになった時点での金型Aの温度を表1に示す。得られたPGA樹脂成形物を目視により観察したところ、全体的な反りは発生していなかったが、金型Bの微細な凹凸形状が転写されるべき凹凸面を実施例1と同様にして走査型電子顕微鏡により観察したところ、図10に示すように、凸部が根元で破損しており、スタンパー22の微細な凹凸形状が転写されていなかった。

[0057] (比較例2)

射出成形機のシリンダーの加熱温度を190°Cに変更した以外は実施例1と同様にしてPGA樹脂成形物の作製を試みたが、熔融粘度が高くなり、スタンパー22上に塗布中にPGA樹脂の結晶化が進み、凹部への充填が困難であった。

[0058] (比較例3)

金型Aおよび金型Bの加熱温度を195(=T_c+55)°Cに変更し、金型Aと金型Bとの間の印加圧力を3MPaに変更し、金型Aと金型Bの加熱を同時に停止して冷却を開始した以外は実施例1と同様にしてPGA樹脂成形物を作製した。冷却工程において、金型Bの温度が100(=T_c-40)°Cおよび80(=T_c-60)°Cになった時点での金型Aの温度を表1に示す。得られたPGA樹脂成形物を目視により観察したところ、成形物の長手方向

に反りが発生しており、一方の端部に対して他方の端部が平滑面側に 10 mm 反り上がっていた。

[0059]

[表1]

	シリンダー 温度[°C]	金型温度[°C]		印加圧力 [MPa]	金型Aの冷却 開始時間[s]	金型Aの温度履歴[°C]		成形物 の反り	凹凸形状 の転写性
		金型A	金型B			金型B: 100°C	金型B: 80°C		
実施例1	270	190	190	5	15	145	107	なし	良好
実施例2	250	200	200	3	18	158	112	なし	良好
実施例3	290	170	170	5	10	133	104	なし	良好
比較例1	250	190	190	20	15	144	105	なし	凸部破損
比較例2	190	190	190	—	—	—	—	成形できず	
比較例3	270	195	195	3	0	100	80	あり(10mm)	—

[0060] 表 1 および図 9 ～ 11 に示した結果から明らかなように、本発明の製造方法により表面に微細な凹凸形状を有する P G A 樹脂成形物を製造した場合（実施例 1 ～ 3）には、成形物の全体的な反りや微細な凸部の破損および変形が発生せず、微細な凹凸形状を有する P G A 樹脂成形物を安定して製造することができた。一方、一对の金型を同じ温度履歴で冷却した場合（比較例 3）には成形物自体に反りが発生した。また、本発明の場合と同様に金型冷却時の温度履歴に金型間で差異を設けた場合であっても、金型間の印加圧力が本発明にかかる範囲よりも大きい場合（比較例 1）には P G A 樹脂成形物の微細な凸部が破損した。

産業上の利用可能性

[0061] 以上説明したように、本発明によれば、表面に微細な凹凸形状を有する P G A 系樹脂成形物を、成形物の全体的な反りや微細な凹凸部の破損および変形を発生させることなく、安定して製造することが可能となる。

[0062] したがって、本発明の微細な凹凸形状を有する P G A 系樹脂成形物の製造方法は、成形物の形状安定性および微細な凹凸形状の転写性に優れているため、マイクロ化学チップ、医療バイオチップ、外科材料などの製造方法として有用である。

符号の説明

[0063] 1：金型表面の微細な凹凸形状を備える領域、2：成形物表面の微細な凹凸形状を備える領域、3：平滑面、4：微細な凹凸形状を備える凹凸面、5：樹脂層、6：P G A 系樹脂成形物、11：金型表面の微細な溝、21：金型表面の微細な凹部、22：金型原盤、23：支持体、31，41：成形物表面の微細な凸部、A：平滑な面を有する金型、B：微細な凹凸形状を備える凹凸面を有する金型。

請求の範囲

- [請求項1] 金型Aの平滑面と金型Bの微細な凹凸形状を備える凹凸面とが対向するように前記金型Aと前記金型Bとを配置する金型配置工程と、
ポリグリコール酸系樹脂またはポリグリコール酸系樹脂組成物を200～300℃に加熱して溶融する樹脂溶融工程と、
前記金型Aおよび前記金型Bを、 $T_c + 0$ (℃) ～ $T_c + 80$ (℃) (T_c は前記ポリグリコール酸系樹脂の結晶化温度を表す。)に加熱する金型加熱工程と、
加熱した前記金型Aと前記金型Bとの間に、溶融した前記ポリグリコール酸系樹脂または前記ポリグリコール酸系樹脂組成物を配置して樹脂層を形成する樹脂層形成工程と、
前記金型Aと前記金型Bとの間に1～18MPaの圧力を印加して前記樹脂層に前記金型Bの微細な凹凸形状を転写する転写工程と、
前記金型Bの冷却が開始された後から前記金型Aの温度が $T_c - 40$ (℃)となるまでの間において、前記金型Aの温度が前記金型Bの温度よりも高くなるように前記金型Aおよび前記金型Bを冷却して、微細な凹凸形状が転写された前記樹脂層を冷却固化させる冷却工程と、
を含む微細な凹凸形状を有するポリグリコール酸系樹脂成形物の製造方法。
- [請求項2] 前記冷却工程において、前記金型Bの冷却開始後20秒以内に前記金型Aの冷却を開始する、請求項1に記載の微細な凹凸形状を有するポリグリコール酸系樹脂成形物の製造方法。
- [請求項3] 前記冷却工程において、前記金型Bの冷却開始から3秒以上経過した時点で前記金型Aの冷却を開始する、請求項2に記載の微細な凹凸形状を有するポリグリコール酸系樹脂成形物の製造方法。
- [請求項4] 前記樹脂溶融工程において、200～300℃に加熱した射出成形機のシリンダーに、前記ポリグリコール酸系樹脂またはポリグリコー

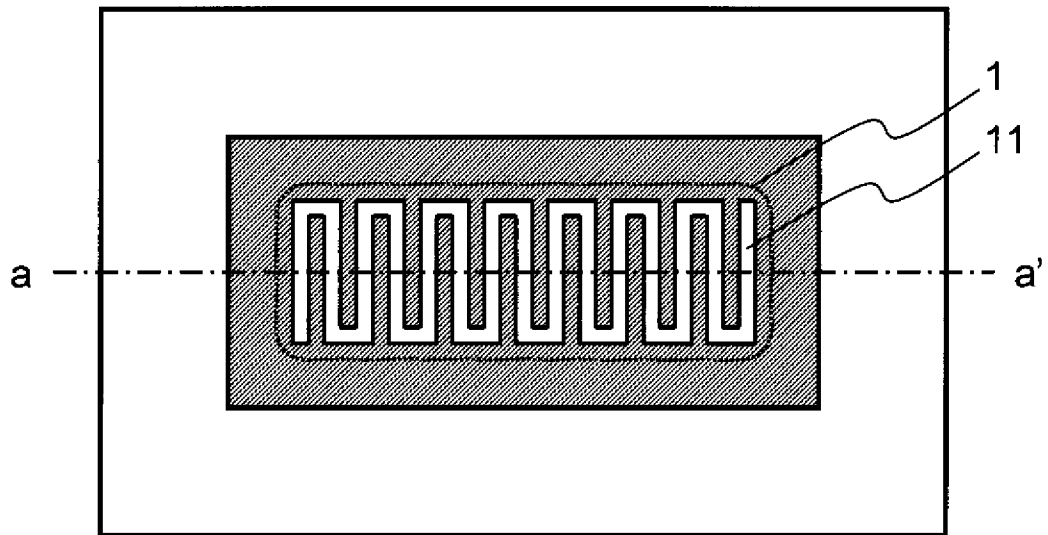
ル酸系樹脂組成物を供給して熔融する、請求項 1～3 のうちのいずれか一項に記載の微細な凹凸形状を有するポリグリコール酸系樹脂成形物の製造方法。

[請求項5] 前記金型配置工程において、前記金型 A を上側に、前記金型 B を下側に配置し、

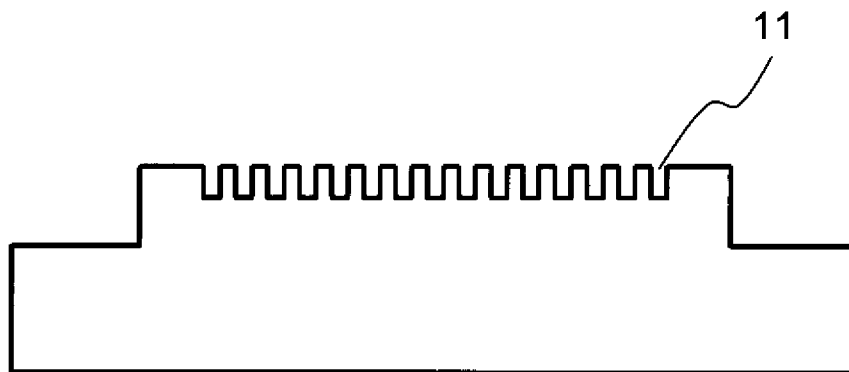
前記樹脂層形成工程において、前記金型 B の凹凸面のうちの少なくとも微細な凹凸形状部分の上に、前記樹脂層を形成する、請求項 1～4 のうちのいずれか一項に記載の微細な凹凸形状を有するポリグリコール酸系樹脂成形物の製造方法。

[請求項6] 前記冷却工程において、前記金型 A および前記金型 B の冷却終了温度が $T_c - 40$ (°C) ～ $T_c - 100$ (°C) である、請求項 1～5 のうちのいずれか一項に記載の微細な凹凸形状を有するポリグリコール酸系樹脂成形物の製造方法。

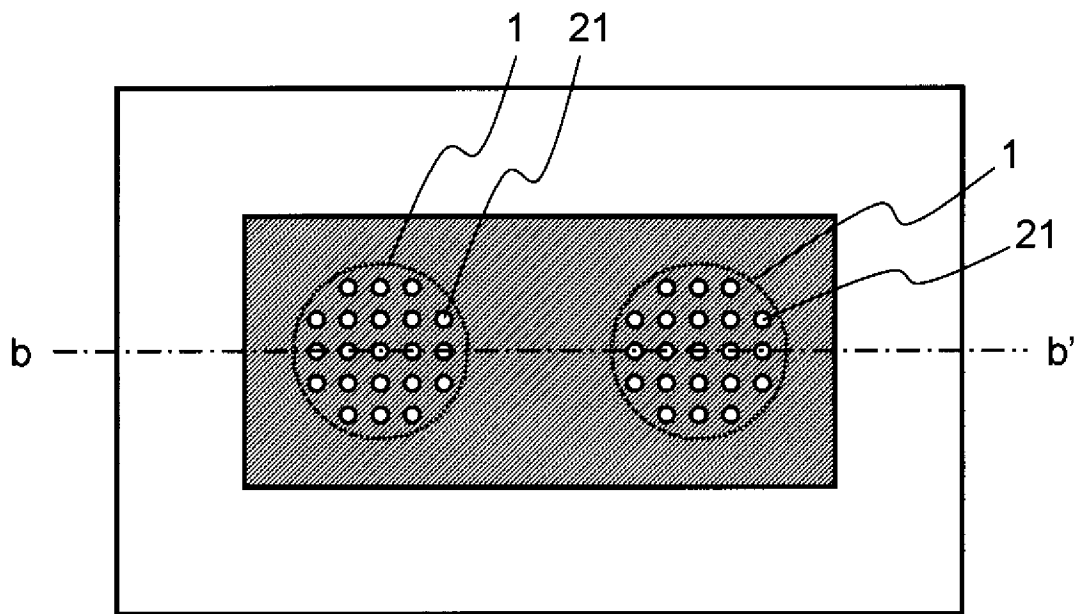
[図1A]



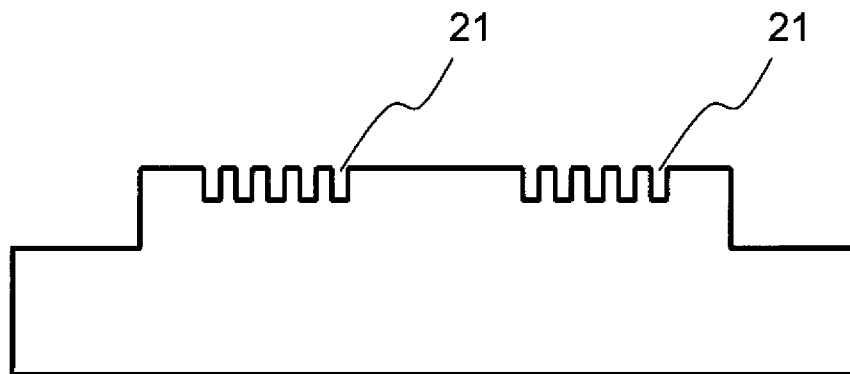
[図1B]



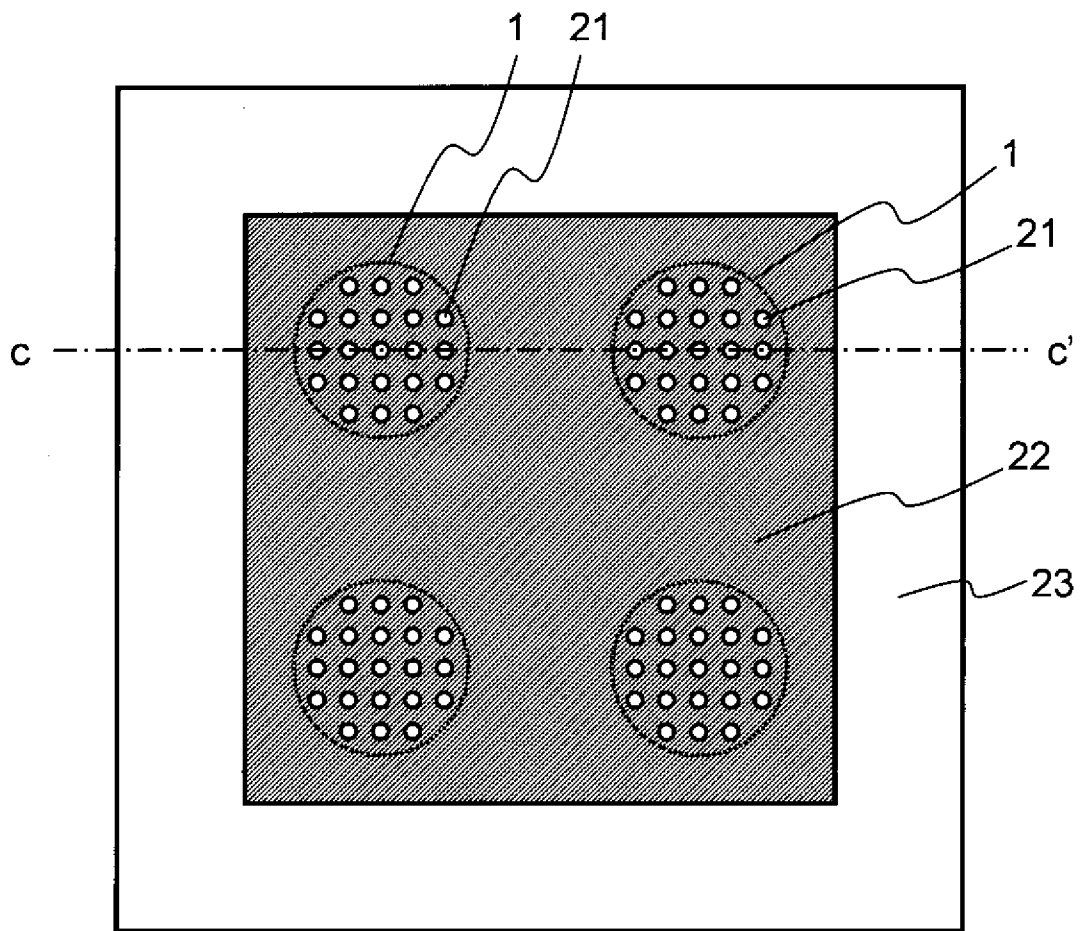
[図2A]



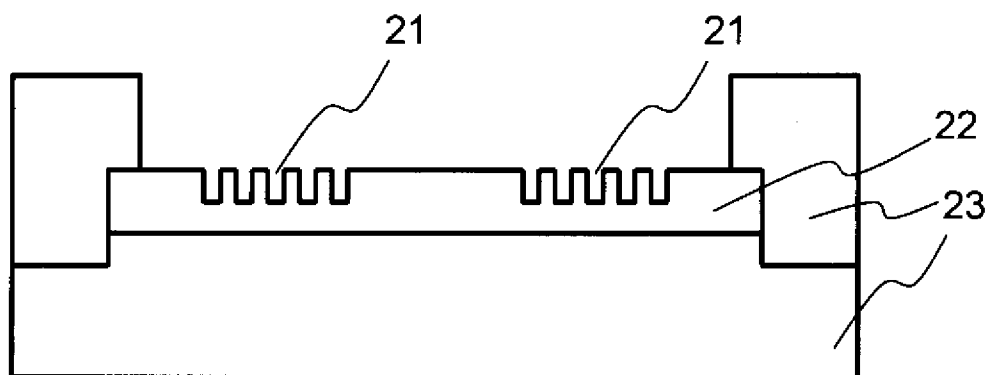
[図2B]



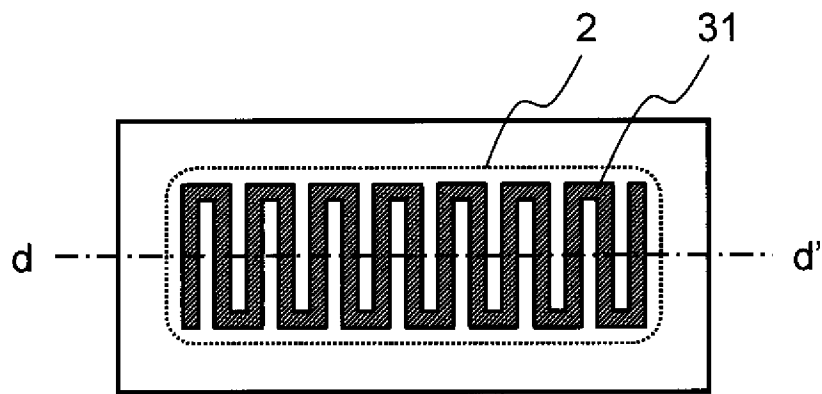
[図3A]



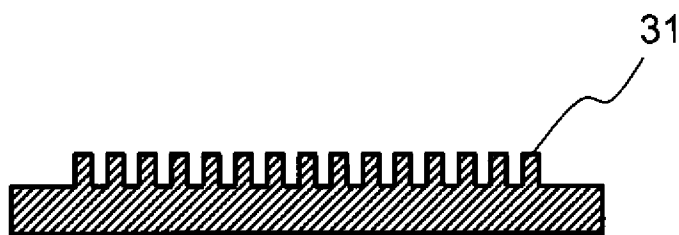
[図3B]



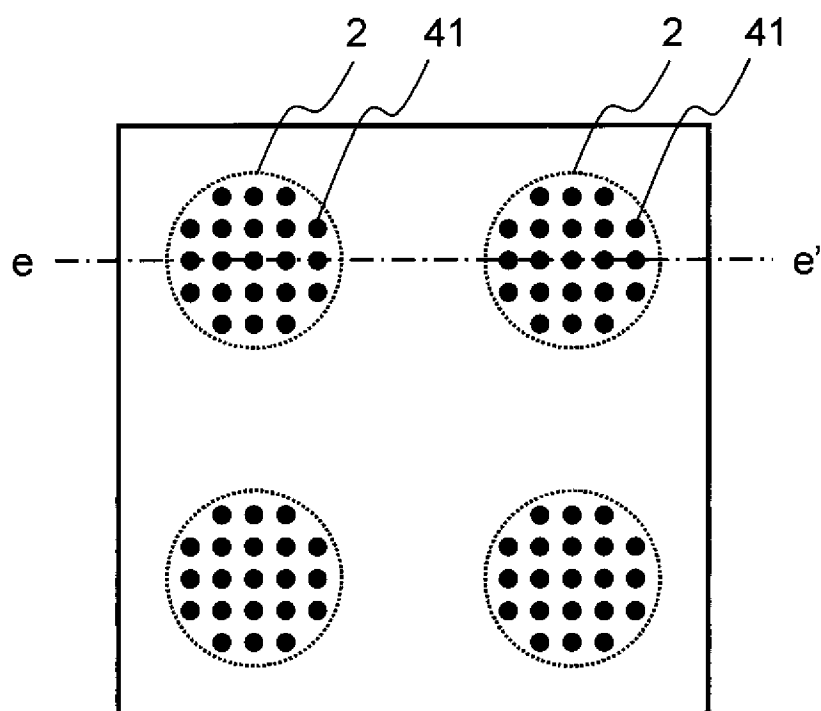
[図4A]



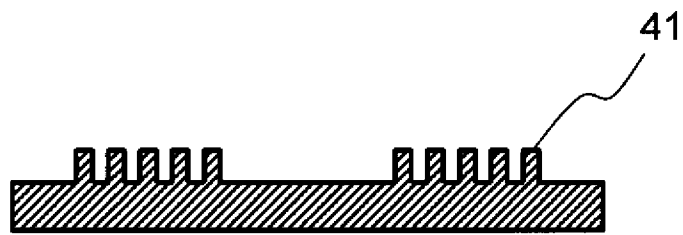
[図4B]



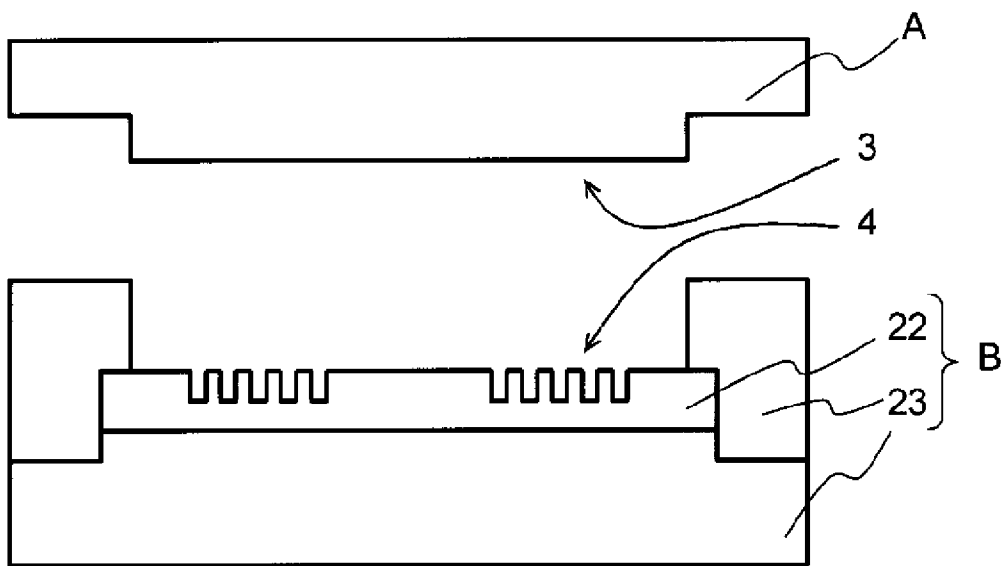
[図5A]



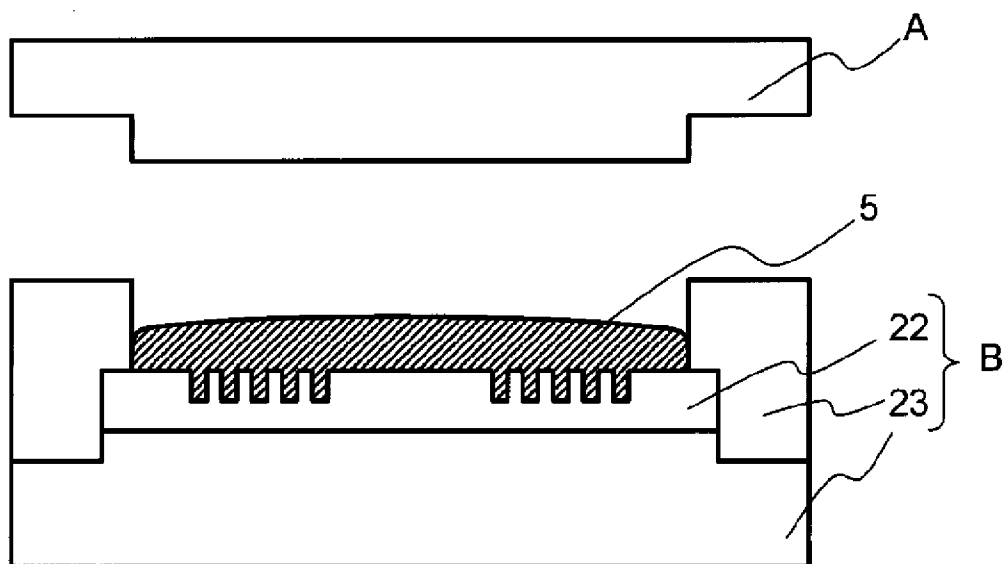
[図5B]



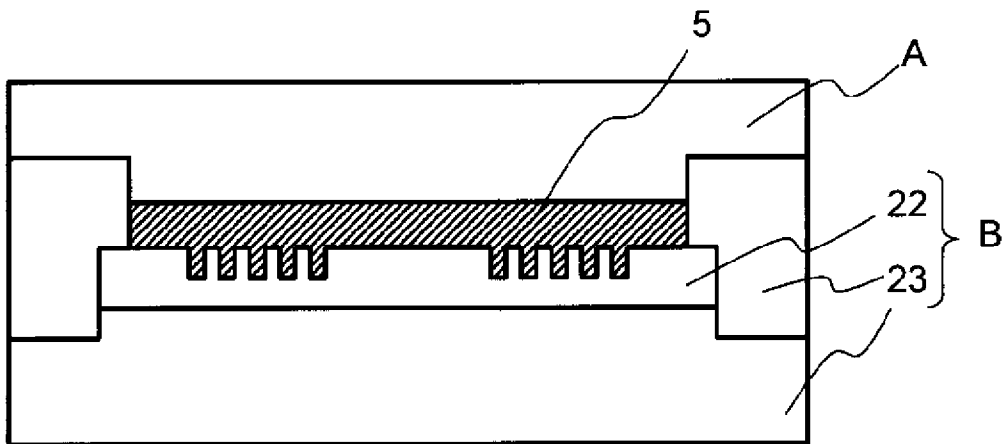
[図6A]



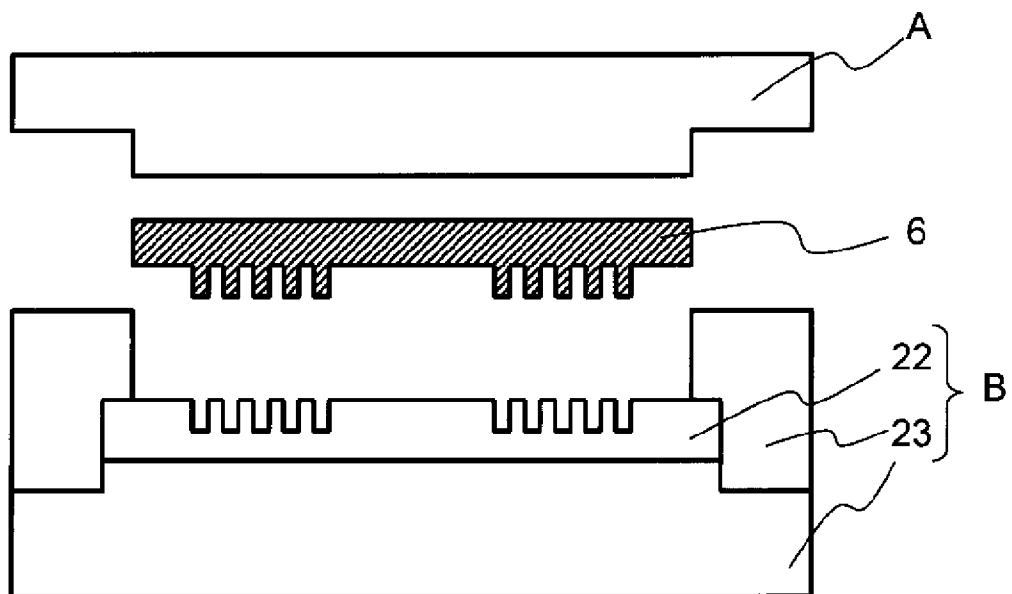
[図6B]



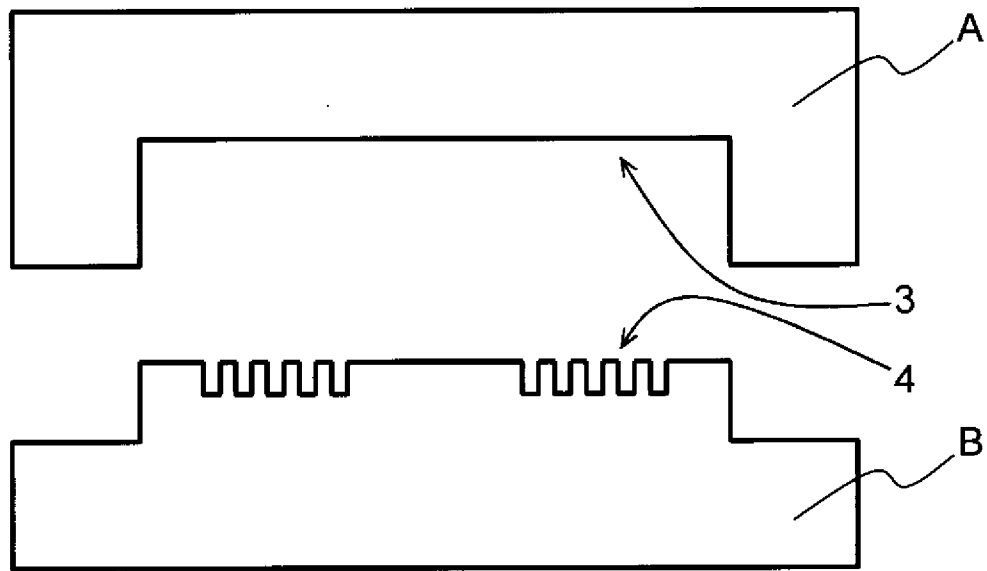
[図6C]



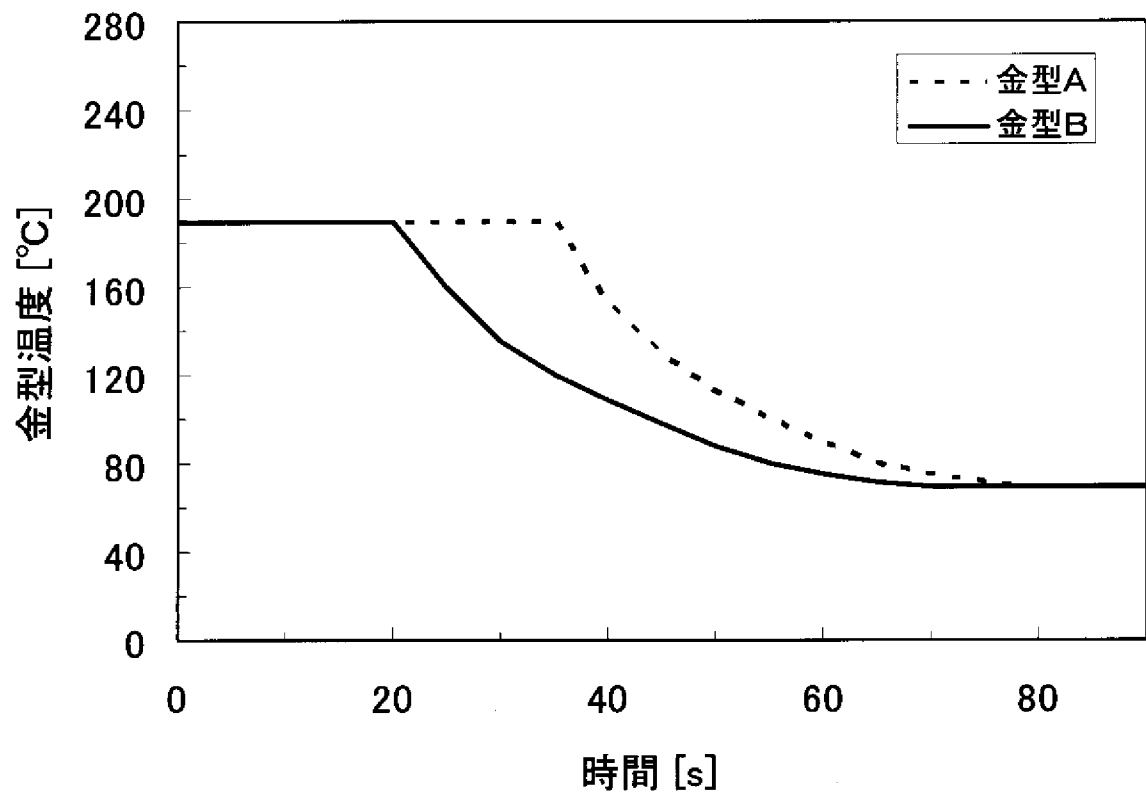
[図6D]



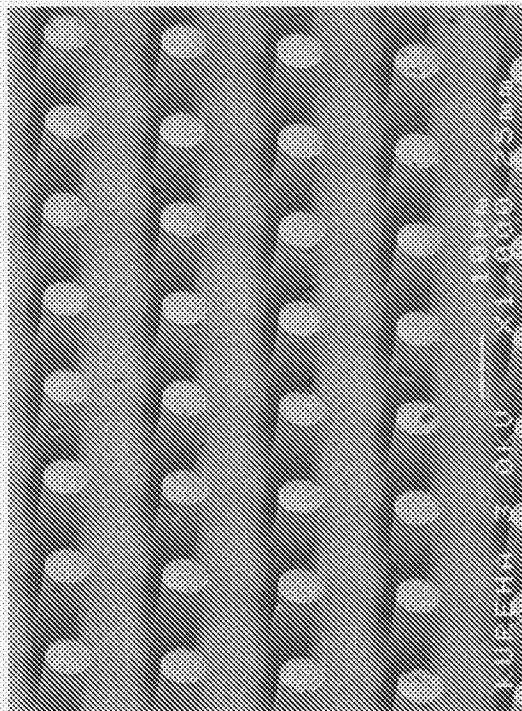
[図7]



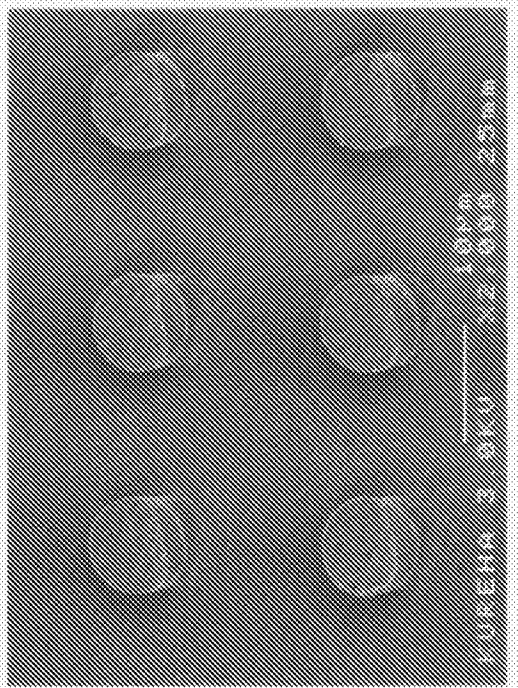
[図8]



[図9]



[図10]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/058764

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B29C59/02 (2006.01) i, B29K1/00 (2006.01) n

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)

B29C59/02, B29K1/00

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	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

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.
A	JP 2008-265001 A (The Japan Steel Works, Ltd.), 06 November 2008 (06.11.2008), claims; paragraph [0025] (Family: none)	1-6
A	JP 2007-181961 A (The Japan Steel Works, Ltd.), 19 July 2007 (19.07.2007), claims; paragraph [0005] (Family: none)	1-6
A	JP 2008-54566 A (Hitachi, Ltd.), 13 March 2008 (13.03.2008), paragraphs [0024] to [0027] & US 2008/0057578 A1	1-6

☒ 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
02 June, 2010 (02.06.10)

Date of mailing of the international search report
15 June, 2010 (15.06.10)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/058764

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 2009-72271 A (Toppan Printing Co., Ltd.), 09 April 2009 (09.04.2009), claims; paragraph [0024] (Family: none)	1-6
A	JP 2008-62486 A (Kyocera Corp.), 21 March 2008 (21.03.2008), claims; paragraph [0016] (Family: none)	1-6
A	JP 2008-114482 A (Sumitomo Heavy Industries, Ltd.), 22 May 2008 (22.05.2008), claims; paragraphs [0002] to [0007] (Family: none)	1-6

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））
Int.Cl. B29C59/02 (2006.01)i, B29K1/00 (2006.01)n

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（I P C））

Int.Cl. B29C59/02, B29K1/00

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 0 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 0 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 0 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
A	JP 2008-265001 A（株式会社日本製鋼所）2008.11.06, 【特許請求の範囲】, 【0025】（ファミリーなし）	1-6
A	JP 2007-181961 A（株式会社日本製鋼所）2007.07.19, 【特許請求の範囲】, 【0005】（ファミリーなし）	1-6
A	JP 2008-54566 A（株式会社日立製作所）2008.03.13, 【0024】 — 【0027】 & US 2008/0057578 A1	1-6

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「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

0 2 . 0 6 . 2 0 1 0

国際調査報告の発送日

1 5 . 0 6 . 2 0 1 0

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / 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）

鏡 宣宏

4 F

9 3 4 1

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
A	JP 2009-72271 A (凸版印刷株式会社) 2009. 04. 09, 【特許請求の範囲】, 【0 0 2 4】 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 2008-62486 A (京セラ株式会社) 2008. 03. 21, 【特許請求の範囲】, 【0 0 1 6】 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 2008-114482 A (住友重機械工業株式会社) 2008. 05. 22, 【特許請求の範囲】, 【0 0 0 2】 - 【0 0 0 7】 (ファミリーなし)	1-6