

(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
2018年5月11日(11.05.2018)



(10) 国際公開番号

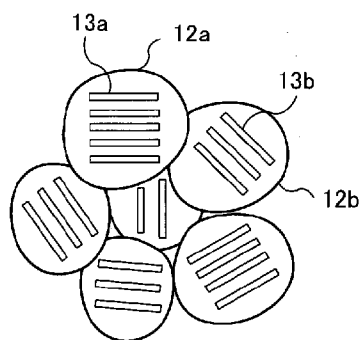
WO 2018/083998 A1

- (51) 国際特許分類:
C22C 23/06 (2006.01) B22F 3/20 (2006.01)
A61L 31/02 (2006.01) C22C 23/00 (2006.01)
A61L 31/14 (2006.01) C22C 23/04 (2006.01)
B21C 1/00 (2006.01) C22F 1/06 (2006.01)
B21C 23/00 (2006.01) C22F 1/00 (2006.01)
B21C 23/01 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/037907
- (22) 国際出願日: 2017年10月13日(13.10.2017)
- (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 2016-215073 2016年11月2日(02.11.2016) JP
- (71) 出願人: 国立大学法人 熊本大学 (NATIONAL UNIVERSITY CORPORATION KUMAMOTO UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒8608555 熊本県熊本市中央区黒髪2丁目39番1号 Kumamoto (JP).
- (72) 発明者: 河村 能人 (KAWAMURA, Yoshihito); 〒8608555 熊本県熊本市中央区黒髪2丁目39番1号 国立大学法人熊本大学内 Kumamoto (JP).
- (74) 代理人: 柳瀬 睦肇 (YANASE, Mutsuyasu); 〒1690075 東京都新宿区高田馬場1丁目32番14号 UKビル8階 進歩国際特許事務所 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,

(54) Title: BIOABSORBABLE MEDICAL DEVICE AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: 生体吸収性医療機器及びその製造方法

図 3



(57) Abstract: Provided is a bioabsorbable medical device which is formed from a magnesium alloy that has high strength and low bioabsorption rate. One embodiment of the present invention is a bioabsorbable medical device which is formed from a magnesium alloy comprising a plurality of α -Mg grains that have an average grain diameter of 2 μm or less (preferably, 1.5 μm or less, and more preferably, 1 μm or less).

(57) 要約: 強度が高く且つ生体吸収速度が遅いマグネシウム合金からなる生体吸収性医療機器を提供する。本発明の一態様は、複数の α -Mg粒を有するマグネシウム合金からなり、前記複数の α -Mg粒の平均粒径は2 μm 以下(好ましくは1.5 μm 以下、より好ましくは1 μm 以下)である生体吸収性医療機器である。



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,
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))

1
明 細 書

発明の名称

生体吸収性医療機器及びその製造方法

5

技術分野

本発明は、人体の内部の治療に用いられる生体吸収性医療機器及びその製造方法に関する。なお、本明細書において生体吸収性医療機器は、ステント等の循環器用医療機器と、骨固定具及びクリップ等の外科用医療機器を含む。

10

背景技術

生体吸収性医療機器の一例として人体の管状の部分の治療に用いられるステントが挙げられる。ステントは、血管あるいは他の生体内管腔（気管、リンパ管、尿管等）が狭窄もしくは閉塞することによって生じる様々な疾患を治療するために、その狭窄もしくは閉塞部位を拡張し、その内腔を確保するためにそこに留置する管状の医療用具である。

15

ステントは、体外から体内に挿入するため、そのときは直径が小さく、目的の狭窄もしくは閉塞部位で拡張させて直径を大きくし、かつその管腔をそのまま保持する物である。

20

ステントとしては、金属管を加工した円筒状のものが一般的である（例えば特許文献1参照）。カテーテルなどに細くした状態で装着され、生体内に挿入され、目的部位で何らかの方法で拡張させ、その管腔内壁に密着、固定することで管腔形状を維持する。ステントは、機能および留置方法によって、セルフエクスパンドブルステントとバルーンエクスパンドブルステントに区別される。バルーンエクスパンドブルステントはステント自体に拡張機能はなく、ステントを目的部位に挿入した後、ステント内にバルーンを位置させてバルーンを拡張させ、バルーンの拡張力によりステントを拡張（塑性変形）させ目的管腔の内面に密着させて固定する。このタイプのステントでは、上記のようなステントの拡張作業が必要になる。

25

ステント留置の目的は、PTCA等の手技を施した後に起こる再狭窄の予防、およびその低減化を図るものである。

30

このようにステントは生体内に留置するものであるため、治療が終了した後に生体に吸収される材料でステントが作製されていると好ましい。生体に吸収されるステントの材料にはマグネシウムが提案されている。

35

しかし、マグネシウムは強度が高い金属ではないため、ステントの厚さを十分に薄くすることができない。ステントの厚さを薄くすることで、ステントが変形しやすくなり、様々な血管にステントを適用できるようになる。つまり、ステントの厚さを薄くできれば、ステントの適用範囲を広げることができる。

また、ステントを薄くすると必要以上に短期間で生体に吸収されてしまうため、生体

に吸収される速度を遅くすることも求められている。

先行技術文献

特許文献1 特開2012-196264号公報

5 発明の概要

発明が解決しようとする課題

本発明の一態様は、強度が高く且つ生体吸収速度が遅いマグネシウム合金からなる生体吸収性医療機器またはその製造方法を提供することを課題とする。

10

課題を解決するための手段

以下に本発明の種々の態様について説明する。

[1] 複数の α -Mg粒を有するマグネシウム合金からなり、

15 前記複数の α -Mg粒の平均粒径は $2\mu\text{m}$ 以下（好ましくは $1.5\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $1\mu\text{m}$ 以下）であることを特徴とする生体吸収性医療機器。

上記生体吸収性医療機器によれば、複数の α -Mg粒の平均粒径を $2\mu\text{m}$ 以下（好ましくは $1.5\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $1\mu\text{m}$ 以下）と小さくすることで、マグネシウム合金の強度を高く且つ生体吸収速度を遅くすることができる。

[2] 上記 [1] において、

20 前記複数の α -Mg粒それぞれの内部に長周期積層構造相を有し、

前記複数の α -Mg粒のうちの一の α -Mg粒内の長周期積層構造相の配向方向は、前記複数の α -Mg粒の他の α -Mg粒の長周期積層構造相の配向方向と異なることを特徴とする生体吸収性医療機器。

25 上記生体吸収性医療機器によれば、複数の α -Mg粒のうちの一の α -Mg粒内の長周期積層構造相の配向方向が、前記複数の α -Mg粒の他の α -Mg粒の長周期積層構造相の配向方向と異なるため、マグネシウム合金の強度の異方性を低減することができる。

[3] 上記 [2] において、

30 前記マグネシウム合金は、Znをa原子%含有し、Y、Dy、Ho、Gd、Er、Tb、Tm及びLuからなる群から選択される少なくとも1種の元素を合計でb原子%含有し、残部がMg及び不可避免的不純物から成り、aとbは下記（式1）及び（式2）を満たすことを特徴とする生体吸収性医療機器。

$$\text{(式1)} \quad 0.3 < a < 6.0$$

$$\text{(式2)} \quad 0.5 < b < 9.0$$

35 [4] 上記 [3] において、

前記不可避免的不純物は、 $c/10000$ 原子%のFe、 $d/10000$ 原子%のNi及び $e/10000$ 原子%のCuを含み、c、d及びeは下記（式3）を満たすことを特徴とする生体吸収性医療機器。

$$\text{(式3)} \quad 3c + 5d + 0.1e < 62$$

[5] 上記 [3] または [4] において、

前記不可避的不純物は、Zr を $500/10000$ 原子% (500 ppm) 以下含むことを特徴とする生体吸収性医療機器。

[6] 上記 [3] 乃至 [5] のいずれか一項において、

5 前記不可避的不純物は、Mn を 0.1 原子% 以下含むことを特徴とする生体吸収性医療機器。

[7] 上記 [2] 乃至 [6] のいずれか一項において、

前記マグネシウム合金中の前記長周期積層構造相の体積分率は、10% 以上 30% 以下であることを特徴とする生体吸収性医療機器。

10 [8] 上記 [1] 乃至 [7] のいずれか一項において、

前記複数の α -Mg 粒それぞれのアスペクト比は、0.7 以上 1.3 以下であることを特徴とする生体吸収性医療機器。

[9] 上記 [1] 乃至 [8] のいずれか一項に記載の生体吸収性医療機器はステントであり、

15 前記マグネシウム合金は、Ca を含まないことを特徴とする生体吸収性医療機器。

[10] 上記 [9] において、

前記ステントは管状物であり、

前記管状物の外周方向の圧縮降伏強さは、300 MPa 以上 (好ましくは 350 MPa 以上) であり、

20 前記マグネシウム合金を大気開放した温度が 298 K の 0.17 M NaCl aq. の塩水に浸漬させ、前記マグネシウム合金の腐食速度を測定した場合、前記マグネシウム合金の腐食速度が 1.0 mm/year 以下 (好ましくは 0.6 mm/year 以下) であることを特徴とする生体吸収性医療機器。

[11] 上記 [10] において、

25 前記管状物の厚さは 100 μ m 以下 (好ましくは 80 μ m 以下) であることを特徴とする生体吸収性医療機器。

[12] 上記 [10] または [11] において、

前記マグネシウム合金の伸びは、10% 以上 (好ましくは 15% 以上) であることを特徴とする生体吸収性医療機器。

30 [13] 上記 [1] 乃至 [8] のいずれか一項において、

前記マグネシウム合金は、Ca を x 原子% 含有し、x は下記 (式 4) を満たすことを特徴とする生体吸収性医療機器。

$$(式4) \quad 0 < x \leq 0.5$$

[14] 上記 [1] 乃至 [13] のいずれか一項において、

35 前記マグネシウム合金は 10 体積% 以下の金属間化合物相を含むことを特徴とする生体吸収性医療機器。

[15] 上記 [1] において、

前記複数の α -Mg 粒それぞれの内部に析出物を有し、

前記複数の α -Mg 粒のうちの一の α -Mg 粒内の析出物の配向方向は、前記複数の

α -Mg粒の他の α -Mg粒の析出物の配向方向と異なることを特徴とする生体吸収性医療機器。

[16] 上記 [15] において、

前記マグネシウム合金は、Znをa原子%含有し、残部がMg及び不可避免的不純物から成り、aは下記(式5)を満たすことを特徴とする生体吸収性医療機器。

$$(式5) \quad 0.1 \leq a < 2.5$$

[17] 上記 [16] において、

前記析出物は、MgとZnの化合物の析出物であることを特徴とする生体吸収性医療機器。

10 [18] 上記 [16] または [17] において、

前記マグネシウム合金は、Y、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu及びMmからなる群から選択される少なくとも1種の元素を合計でc原子%含有し、cは下記(式14)を満たすことを特徴とする生体吸収性医療機器。

15 (式14) $0.1 \leq c \leq 2.5$

[19] 上記 [15] において、

前記マグネシウム合金は、Y、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu及びMmからなる群から選択される少なくとも1種の元素を合計でa原子%含有し、残部がMg及び不可避免的不純物から成り、aは下記(式6)を満たすことを特徴とする生体吸収性医療機器。

$$(式6) \quad 0.1 \leq a < 2.5$$

[20] 上記 [19] において、

前記析出物は、Mgと希土類元素の化合物の析出物であることを特徴とする生体吸収性医療機器。

25 [21] 上記 [15] 乃至 [20] のいずれか一項に記載の生体吸収性医療機器はステントであり、

前記マグネシウム合金は、Caを含まないことを特徴とする生体吸収性医療機器。

[22] 上記 [15] 乃至 [20] のいずれか一項において、

前記マグネシウム合金は、Caをx原子%含有し、xは下記(式7)を満たすことを特徴とする生体吸収性医療機器。

$$(式7) \quad 0.1 < x \leq 2.5$$

[23] 上記 [22] において、

前記析出物は、MgとZnの化合物、MgとCaの化合物、ZnとCaの化合物及びMgとZnとCaの化合物からなる析出物群から選択される少なくとも1種類の析出物であることを特徴とする生体吸収性医療機器。

35 [24] 上記 [15] において、

前記マグネシウム合金は、Caをx原子%含有し、残部がMg及び不可避免的不純物から成り、xは下記(式8)を満たすことを特徴とする生体吸収性医療機器。

$$(式8) \quad 0 < x \leq 0.5$$

[25] 上記 [24] において、

前記マグネシウム合金は、Y、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu及びMmからなる群から選択される少なくとも1種の元素を合計でc原子%含有し、cは下記(式15)を満たすことを特徴とする生体吸収性医療機器。

$$(式15) 0.1 \leq c \leq 2.5$$

[26] 上記 [24] において、

前記析出物は、MgとCaの化合物の析出物であることを特徴とする生体吸収性医療機器。

10 [27] 上記 [25] において、

前記析出物は、MgとCaの化合物、Mgと希土類元素の化合物、Caと希土類元素の化合物及びMgとCaと希土類元素の化合物からなる析出物群から選択される少なくとも1種類の析出物であることを特徴とする生体吸収性医療機器。

[28] 上記 [3] 乃至 [6]、[16] 乃至 [27] のいずれか一項において、

15 前記マグネシウム合金は、Th、Si、Mn、Zr、Ti、Hf、Nb、Ag、Sr、Sc、B及びCからなる群から選択される少なくとも1種の元素を合計で0原子%超2.5原子%以下含有することを特徴とする生体吸収性医療機器。

[29] マグネシウム合金の溶湯を急凝固させて複数の急凝固物を作製する工程と、前記複数の急凝固物を熱間押出加工することで固化成形物を作製する工程と、

20 を具備し、

前記固化成形物は複数の α -Mg粒を有し、

前記複数の α -Mg粒の平均粒径は $2 \mu\text{m}$ 以下(好ましくは $1.5 \mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $1 \mu\text{m}$ 以下)であることを特徴とする生体吸収性医療機器の製造方法。

[30] 上記 [29] において、

25 前記固化成形物を作製する工程の後に、前記固化成形物を押出加工し、その後、引抜加工することで管状物を作製する工程と、

前記管状物に開口部を形成する工程と、
を具備し、

前記管状物は複数の α -Mg粒を有し、

30 前記複数の α -Mg粒の平均粒径は $2 \mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする生体吸収性医療機器の製造方法。

[31] 上記 [29] または [30] において、

前記複数の α -Mg粒それぞれの内部に長周期積層構造相を有し、

35 前記複数の α -Mg粒のうちの一の α -Mg粒内の長周期積層構造相の配向方向は、前記複数の α -Mg粒の他の α -Mg粒の長周期積層構造相の配向方向と異なることを特徴とする生体吸収性医療機器の製造方法。

[32] 上記 [29] 乃至 [31] のいずれか一項において、

前記マグネシウム合金の溶湯を急凝固させる際の冷却速度は $1 \times 10^3 \text{K/秒}$ 以上 $1 \times 10^6 \text{K/秒}$ 以下(好ましくは $3 \times 10^4 \text{K/秒}$ 以上)であり、

前記急冷凝固物は長周期積層構造相を有しないことを特徴とする生体吸収性医療機器の製造方法。

[33] 上記 [29] 乃至 [32] のいずれか一項において、

前記熱間押出加工する際の条件は、温度が300℃以上、ラム速度が0.05mm/秒以上、押出比が10以上であることを特徴とする生体吸収性医療機器の製造方法。

[34] 上記 [31] において、

前記マグネシウム合金は、Znをa原子%含有し、Y、Dy、Ho、Gd、Er、Tb、Tm及びLuからなる群から選択される少なくとも1種の元素を合計でb原子%含有し、残部がMg及び不可避的不純物から成り、aとbは下記(式1)及び(式2)を満たすことを特徴とする生体吸収性医療機器の製造方法。

$$(式1) 0.3 < a < 6.0$$

$$(式2) 0.5 < b < 9.0$$

[35] 上記 [34] において、

前記不可避的不純物は、c/10000原子%のFe、d/10000原子%のNi及びe/10000原子%のCuを含み、c、d及びeは下記(式3)を満たすことを特徴とする生体吸収性医療機器の製造方法。

$$(式3) 3c + 5d + 0.1e < 62$$

[36] 上記 [34] または [35] において、

前記不可避的不純物は、Zrを500/10000原子%(500ppm)以下含むことを特徴とする生体吸収性医療機器の製造方法。

[37] 上記 [34] 乃至 [36] のいずれか一項において、

前記不可避的不純物は、Mnを0.1原子%以下含むことを特徴とする生体吸収性医療機器の製造方法。

[38] 上記 [29] または [30] において、

前記複数の α -Mg粒それぞれの内部に析出物を有し、

前記複数の α -Mg粒のうちの一の α -Mg粒内の析出物の配向方向は、前記複数の α -Mg粒の他の α -Mg粒の析出物の配向方向と異なることを特徴とする生体吸収性医療機器の製造方法。

[38-1] 上記 [29] 乃至 [38] のいずれか一項において、

前記急冷凝固物を作製する工程と前記固化成形物を作製する工程との間に、前記急冷凝固物を予備成形する工程を含むことを特徴とする生体吸収性医療機器の製造方法。

[38-2] 上記 [38-1] において、

前記予備成形は、圧縮体成形又はキャンニングであることと特徴とする生体吸収性医療機器の製造方法。

[39] 上記 [38] において、

前記マグネシウム合金は、Znをa原子%含有し、残部がMg及び不可避的不純物から成り、aは下記(式5)を満たすことを特徴とする生体吸収性医療機器の製造方法。

$$(式5) 0.1 \leq a < 2.5$$

[40] 上記 [30] において、

前記析出物は、MgとZnの化合物の析出物であることを特徴とする生体吸収性医療機器の製造方法。

[41] 上記[39]または[40]において、

前記マグネシウム合金は、Y、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、
5 Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu及びMmからなる群から選択される少なくとも1種の元素を合計でc原子%含有し、cは下記(式14)を満たすことを特徴とする生体吸収性医療機器の製造方法。

$$(式14) 0.1 \leq c \leq 2.5$$

[42] 上記[38]において、

10 前記マグネシウム合金は、Y、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu及びMmからなる群から選択される少なくとも1種の元素を合計でa原子%含有し、残部がMgから成り、aは下記(式6)を満たすことを特徴とする生体吸収性医療機器の製造方法。

$$(式6) 0.1 \leq a < 2.5$$

15 [43] 上記[42]において、

前記析出物は、Mgと希土類元素の化合物の析出物であることを特徴とする生体吸収性医療機器の製造方法。

[44] 上記[38]乃至[43]のいずれか一項に記載の生体吸収性医療機器はステントであり、

20 前記マグネシウム合金は、Caを含まないことを特徴とする生体吸収性医療機器の製造方法。

[45] 上記[39]乃至[41]のいずれか一項において、

前記マグネシウム合金は、Caをx原子%含有し、xは下記(式7)を満たすことを特徴とする生体吸収性医療機器の製造方法。

25 (式7) $0.1 < x \leq 2.5$

[46] 上記[45]において、

前記析出物は、MgとZnの化合物、MgとCaの化合物、ZnとCaの化合物及びMgとZnとCaの化合物からなる析出物群から選択される少なくとも1種類の析出物であることを特徴とする生体吸収性医療機器の製造方法。

30 [47] 上記[38]において、

前記マグネシウム合金は、Caをx原子%含有し、残部がMgから成り、xは下記(式8)を満たすことを特徴とする生体吸収性医療機器の製造方法。

[48] 上記[47]において、

35 前記マグネシウム合金は、Y、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu及びMmからなる群から選択される少なくとも1種の元素を合計でc原子%含有し、cは下記(式15)を満たすことを特徴とする生体吸収性医療機器の製造方法。

$$(式15) 0.1 \leq c \leq 2.5$$

[49] 上記[47]において、

前記析出物は、MgとCaの化合物の析出物であることを特徴とする生体吸収性医療機器の製造方法。

[50] 上記[48]において、

前記析出物は、MgとCaの化合物、Mgと希土類元素の化合物、Caと希土類元素の化合物及びMgとCaと希土類元素の化合物からなる析出物群から選択される少なくとも1種類の析出物であることを特徴とする生体吸収性医療機器の製造方法。

[51] 上記[34]乃至[37]、[39]乃至[43]、[45]乃至[50]のいずれか一項において、

前記マグネシウム合金は、Th、Si、Mn、Zr、Ti、Hf、Nb、Ag、Sr、Sc、B及びCからなる群から選択される少なくとも1種の元素を合計で0原子%超2.5原子%以下含有することを特徴とする生体吸収性医療機器の製造方法。

本発明の一態様を適用することで、強度が高く且つ生体吸収速度が遅いマグネシウム合金からなる生体吸収性医療機器またはその製造方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

図1(A)は本発明の一態様に係るステントを作製するための管状物を長手方向に対して垂直方向に切断した断面図であり、図1(B)は図1(A)に示す管状物の斜視図である。

図2(A)、(B)は、マグネシウム合金の鋳造材と急冷材の強度の異方性を説明するための図である。

図3は、図1に示す細管11の結晶組織を模式的に示す図である。

図4は、本発明の一態様に係るステントの一部を示す斜視図である。

図5は、ガス・アトマイジング法による急速凝固粉末作製と押出ビレットの作製を行うシステムを示す図である。

図6は、ビレットを加熱押圧して、固化成形する過程を示す図である。

図7は、本発明の実施例1の急冷合金、比較例1の鋳造合金、比較例2の2017-T4、比較例3の2024-T6、比較例4の7075-T6、比較例5のAZ31B、比較例6のAZ61A-F、比較例7のZK60A-T5それぞれのサンプルの室温における比降伏強さを測定した結果を示す図である。

図8は、本発明の実施例1の急冷合金、比較例1の鋳造合金、比較例8の2219-T81、比較例9のWE54-T6それぞれのサンプルの200℃における比降伏強さを測定した結果を示す図である。

図9は、本発明の実施例2の急冷合金、比較例10の鋳造合金、比較例5のAZ31B、比較例7のZK60A-T5それぞれのサンプルの室温における降伏強さの対称性($\sigma_{0.2}$ (圧縮)/ $\sigma_{0.2}$ (引張))を測定した結果を示す図である。

図10は、本発明の実施例3の急冷合金、比較例11の鋳造合金、比較例5のAZ31B、比較例12のZK60Aそれぞれのサンプルの室温における降伏強さの異方性($\sigma_{0.2}$ (T-direction)/ $\sigma_{0.2}$ (L-direction))を測定した結果を示す図である。

図11は、本発明の実施例4の急冷合金、比較例13の鋳造合金、比較例5のAZ31B、比較例14のAZ91Dそれぞれのサンプルに対して塩水浸漬試験法により測定した腐食速度を示す図である。

5 図12は、本発明の実施例5のLPSO型Mg合金、比較例15の既存難燃Mg合金、比較例16の市販Mg合金それぞれを粉末加熱法により測定した発火温度を示す図である。

図13は、実施例6のLPSO型急冷 $Mg_{97}Zn_1Y_2$ 合金、比較例17のZK61急冷合金、比較例18のAZ91急冷合金それぞれ的高速超塑性を示す結果である。

10 図14は、複数のマグネシウム合金のサンプルに対して塩水浸漬試験を行った結果を示す図である。

図15は、X線回折装置を用いて実施例1のLPSO型Mg合金の結晶方向に対する方位分布を測定した結果を示す逆極点図である。

発明を実施するための形態

15 以下では、本発明の実施の形態について図面を用いて詳細に説明する。ただし、本発明は以下の説明に限定されず、本発明の趣旨及びその範囲から逸脱することなくその形態及び詳細を様々に変更し得ることは、当業者であれば容易に理解される。従って、本発明は以下に示す実施の形態の記載内容に限定して解釈されるものではない。

20 本発明の一態様に係る生体吸収性医療機器について説明する。生体吸収性医療機器には、ステント等の循環器用医療機器と、骨固定具及びクリップ等の外科用医療機器が含まれる。

25 ステントは、生体内への留置操作時に変形することにより生体内組織に密着する生体内留置用のステントである。ステントは、生体内管腔への挿入のための外径を有し、かつ内部より半径方向に広がる力が付加されることにより拡張し、生体内組織に密着するバルーン拡張型ステントである。なお、ステントとしては、このようなバルーン拡張型ステントに限定されるものではなく、いわゆる自己拡張型ステントであってもよい。

ステントをマグネシウム合金によって作製した場合、マグネシウムは生体適合性に優れ、治療中または治療が終了した後生体に吸収されても害がないため好ましい。

次に、本発明の一態様に係る生体吸収性医療機器の製造方法について説明する。

30 <急冷凝固物を作製する工程と固化成形物を作製する工程>

まず、マグネシウム合金を高温溶融して合金溶湯を作製し、この溶湯を $1 \times 10^3 K$ /秒以上 $1 \times 10^6 K$ /秒以下（好ましくは $3 \times 10^4 K$ /秒以上）の冷却速度で急冷凝固させ、その凝固物である粉末、薄片、薄帯又は細線などを得る。その得られた凝固物を予備成形し、その後、その成形物を塑性加工することで固化成形物を作製する。前記予備成形は、粉末、薄片、薄帯又は細線を圧縮することによるピレット成形の工程を経ても良いし、キャニングなどでも良い。前記予備成形は、固化成形をしやすくするためのものであり、粉体などを固めて固化成形時の酸化を防いだり、ハンドリングをしやすくするなどの効果がある。上記のマグネシウム合金の組成は後述する。

また、前記塑性加工は、熱間押し出し加工を用いることも可能であり、例えば押し出し温

度250~500℃(好ましくは300℃以上)、押出し圧力200~1000MPa、押出比5~100(好ましくは10以上)、ラム速度0.05mm/秒以上の条件で行うことが好ましい。急冷凝固には、ガン法、ピストン・アンビル法、遠心法、単ロール法、双ロール法、あるいはスプレー法、高圧ガス噴霧法、回転液中紡糸法、薄板溶湯射出成形法などがあり、単ロール法、双ロール法又は高圧ガス噴霧法が特に適している。急冷凝固させた直後のマグネシウム合金には長周期積層構造相(以下、「LPSO相」ともいう。)が析出していないが、固化成形物を作製する際に熱が加えられることでマグネシウム合金にLPSO相が析出される。

マグネシウム合金を急冷凝固させ、予備成形し、その成形物を熱間押出加工して固化成形する具体例について以下に説明する。

急速凝固粉末の作製とその固化成形には、クローズドP/Mプロセッシング・システムを使用する。作製に使用するシステムを図5及び図6に示す。図5は、ガス・アトマイズ法による急速凝固粉末の作製と、作製された粉末から、ビレットを押出成形してビレットを作製する工程を示している。図6は、作製したビレットを押出成形するまでを示している。図5及び図6を用いて、急速凝固粉末の作製と固化成形について、詳しく説明する。

図5において、高圧ガス・アトマイザ100を用いて目的とする成分比のマグネシウム合金の粉末を作製する。これは、まず、溶解室110中のるつぼ116中で、目的の成分比を有する合金を誘導コイル114により溶解する。この際に用いる合金の材料は、後述する組成のマグネシウム合金である。

前記の溶解した合金を、ストッパ112を上げて噴出させ、それにノズル132から高圧の不活性ガス(例えば、ヘリウムガスやアルゴンガス)を吹きつけて噴霧することで、合金の粉末を作製する。この際の冷却速度は1000(10³)K/秒以上10000000(10⁷)K/秒以下であり、より好ましくは1000(10³)K/秒以上10000000(10⁶)K/秒以下、または10000(10⁴)K/秒以上10000000(10⁷)K/秒以下である。ノズル等はヒータ131で加熱されている。また、アトマイズ室130は、酸素分析器162や真空ゲージ164で監視されている。

作製したマグネシウム合金の粉末は複数の α -Mg粒を有する。この段階での複数の α -Mg粒の平均粒径は1 μ m以下である。なお、LPSO相が析出するマグネシウム合金の組成を用いても、急冷直後のマグネシウム合金にはLPSO相が析出されない。なお、本明細書において平均粒径とは、SEMとTEMを用いて測定した粒径の平均値のことである。

作製した合金粉末は、サイクロン分級機140を介して、真空グローブ・ボックス200中のホッパ220中に収集される。以後の処理は、この真空グローブ・ボックス200の中で行われる。次に、真空グローブ・ボックス200中で徐々に細かいふるい230にかけることにより、目的とする細かさの粉末を得る。本発明では、粒径32 μ m以下の粉末を得ている。尚、粉末に代えて薄帯又は細線を得ることも可能である。

この合金の粉末から、ビレットを作製するために、まず、予備圧縮を真空ホットプレス機240を用いて行う。この場合の真空ホットプレス機は、30トンのプレスを行う

ことができるものを用いた。

まず、合金粉末をホットプレス機240を用いて銅の缶254に充填し、上からキャップ252をかぶせる。キャップ252と缶254とを、回転盤258で回転しながら、溶接機256で溶接してビレット260を作製する。このビレット260の漏れチェックのため、バルブ262を介して真空ポンプに接続することで、ビレット260の漏れを5
5 チェックする。漏れが無かった場合、バルブ262を閉じて、バルブ262を付けたまま容器ごと、真空グローブ・ボックス200のエントランス・ボックス280から合金のビレット260を取り出す。

取り出したビレット260は、図6に示すように、加熱炉に入れて予備加熱を行いながら、真空ポンプに接続してガス抜きを行う(図6(a)参照)。次にビレット260の10
10 キャップを圧搾してから、スポット溶接機340でスポット溶接して、ビレット260と外部との接続を遮断する(図6(b)参照)。そして、容器ごと、合金のビレットを押し出すプレス機400にかけて、最終形状に成形する(図6(c)参照)。押し出すプレス機は、メイン・プレス(メイン・ステム450側)は100トン、バック・プレス(バック・15
15 ステム470側)は20トンの性能を有し、ヒータ410でコンテナ420を加熱することで、押し出温度を設定することができる。

本実施形態の急速凝固粉末は、上述のように、高圧Heガス・アトマイズ法により作製する。そして、作製した粒径 $32\mu\text{m}$ 以下の粉末を銅製の缶に充填し、それを真空封入することでビレットを作製し、押し出温度 300°C 以上、ラム速度が $0.05\text{mm}/\text{秒}$ 20
20 以上、押し出比10以上の押し出成形により固化成形を行った。この押し出成形により、粉末に圧力とせん断が加わり、緻密化と粉末間の結合が達成される。なお、圧延法や鍛造法による成形でもせん断が生じる。

前記固化成形によって得られたマグネシウム合金材(固化成形物)は、複数の $\alpha\text{-Mg}$ 25
25 粒を有し、それらの $\alpha\text{-Mg}$ 粒の平均粒径が $2\mu\text{m}$ 以下(好ましくは $1.5\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $1\mu\text{m}$ 以下)の微細な結晶組織を有する。マグネシウム合金の組成がLP相を析出するものである場合、固化成形時の熱により固化成形物内の複数の $\alpha\text{-Mg}$ 粒それぞれの内部にはLP相が析出されている。複数の $\alpha\text{-Mg}$ 粒のうちの一の $\alpha\text{-Mg}$ 粒内のLP相の配向方向は、複数の $\alpha\text{-Mg}$ 粒の他の $\alpha\text{-Mg}$ 粒のLP相の配向方向と異なる。これにより、固化成形物の強度の異方性を低減することができる。ここまでの工程で、骨固定具またはクリップを作製することも可能である。30
30

<管状物を作製する工程と管状物に開口部を形成する工程>

固化成形によって得られた固化成形物に押し出加工し、その後、引抜加工を施すことで、図1(A)、(B)に示すようなステントを作製できる程度の管状物である細管11を作製する。この細管11は複数の $\alpha\text{-Mg}$ 粒を有し、複数の $\alpha\text{-Mg}$ 粒の平均粒径は $2\mu\text{m}$ 35
35 m 以下(好ましくは $1.5\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $1\mu\text{m}$ 以下)であるとよい。マグネシウム合金の組成がLP相を析出するものである場合、複数の $\alpha\text{-Mg}$ 粒それぞれの内部にLP相を有し、複数の $\alpha\text{-Mg}$ 粒のうちの一の $\alpha\text{-Mg}$ 粒内のLP相の配向方向は、前記複数の $\alpha\text{-Mg}$ 粒の他の $\alpha\text{-Mg}$ 粒のLP相の配向方向と異なる(図3参照)。これにより、細管11の強度の異方性を低減することができる。以下

に詳細に説明する。

図2 (A), (B) は、マグネシウム合金の鋳造材と急冷材の強度の異方性を説明するための図である。

図2 (A) に示す急冷材の σ_e の強度は、図1 (B) に示す細管11の長手方向(矢印参照)の引っ張り降伏強さであり、図2 (B) に示す急冷材の σ_r の強度は、図1 (A) に示す細管11の厚さ方向や円周方向の引っ張り降伏強さである。

図2 (A) に示す鋳造材の σ_e の強度は、前述した急冷法を鋳造法に変更して作製した場合の図1 (B) に示す細管の長手方向の引っ張り降伏強さであり、図2 (B) に示す鋳造材の σ_r の強度は、前述した急冷法を鋳造法に変更して作製した場合の図1 (A) に示す細管の厚さ方向や円周方向の引っ張り降伏強さである。即ち、図2 (B) に示す鋳造材の σ_r の強度は、図1 (A) に示す細管の厚さ方向と、図示せぬ円周方向の両方の引っ張り降伏強さに該当する。

図2 (A), (B) に示すように、マグネシウム合金の急冷材は強度の異方性が小さいのに対し、マグネシウム合金の鋳造材は強度の異方性が大きい。そのため、マグネシウム合金の鋳造材で作製した細管は、図2 (B) に示す σ_r の強度が低いため、図1 (A) に示す細管の厚さ方向に加えられる力に対して強度が低い。これに対し、マグネシウム合金の急冷材で作製した細管11は、異方性が小さいため、細管の厚さ方向に加えられる力と長手方向に加えられる力の両方に対して強度が高い。その上、マグネシウム合金の急冷材は鋳造材に比べて本来の強度が高い。それは、マグネシウム合金の急冷材の α -Mg粒の粒径が鋳造材に比べて小さいからである。

マグネシウム合金の急冷材の強度の異方性が小さいのは結晶組織にも理由がある。図3は、図1に示す細管11の結晶組織を模式的に示す図である。この細管11のマグネシウム合金は、急冷材であるため、複数の α -Mg粒12a, 12bを有し、複数の α -Mg粒12a, 12bの平均粒径は $2\mu\text{m}$ 以下(好ましくは $1.5\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $1\mu\text{m}$ 以下)である。また、複数の α -Mg粒それぞれのアスペクト比は、0.7以上1.3以下であるとよい。

マグネシウム合金の組成がLPSO相を析出するものである場合、複数の α -Mg粒12a, 12bそれぞれの内部にはLPSO相13a, 13bが析出されている。複数の α -Mg粒のうちの一の α -Mg粒12a内のLPSO相13aの配向方向は、複数の α -Mg粒の他の α -Mg粒12bのLPSO相13bの配向方向と異なる。つまり、図3に示すように、複数の α -Mg粒12a, 12b内のLPSO相13a, 13bは、一方向に配向されるのではなく、多方向またはランダムに配向されている。これにより、強度の異方性を低減することができる。また、 α -Mg粒子の方位もランダムである。また、マグネシウム合金中のLPSO相の体積分率は、10%以上30%以下であることが好ましい。

マグネシウム合金の組成がLPSO相を析出しないものである場合、複数の α -Mg粒12a, 12bそれぞれの内部には化合物等の析出物が析出されている。複数の α -Mg粒のうちの一の α -Mg粒12a内の析出物の配向方向は、複数の α -Mg粒の他の α -Mg粒12bの析出物の配向方向と異なる。つまり、図3に示すように、複数の

α -Mg粒12a, 12b内の析出物は、一方向に配向されるのではなく、多方向またはランダムに配向されている。これにより、強度の異方性を低減することができる。また、 α -Mg粒子の方位もランダムである。

5 なお、マグネシウム合金の組成がLPSO相を析出するものである場合においても、LPSO相と析出物の両方が複数の α -Mg粒内に析出されていてもよい。

また、上記の急凝固物を作製する工程、塑性加工物を作製する工程及び管状物を作製する工程それぞれの前後に必要であれば熱処理を施してもよい。

次に、図1(A), (B)に示す細管11をレーザーで開口部を形成する。つまり、細管11にレーザーによる網目加工を施す。これにより、図4に示すステント14が形成
10 される。このステント14の軸Laは、図1に示す細管11の長手方向に沿ったものである。

その後、研磨工程(例えば電界研磨)、表面の水酸化物を分解するための熱処理工程(例えば300℃~450℃、1分~2時間)、表面コート工程、表面の水酸化物を分解するための熱処理工程(例えば300℃~450℃、1分~2時間)、薬剤コート工程を行う。

15 本実施形態によれば、マグネシウム合金の溶湯を急凝固させて急凝固物を作製し、その急凝固物によって図4に示すステント14を作製するため、 α -Mg粒の平均粒径を2 μ m以下(または1.5 μ m以下または1 μ m以下)と小さくすることができる。それにより、ステント14の強度を高く且つ生体吸収速度を遅くすることができる。また、図2に示すように強度の異方性の小さいステント14を実現することができる。詳細には、ステント14は、複数の α -Mg粒を有し、複数の α -Mg粒のうちの一の α -Mg粒内のLPSO相の配向方向は、前記複数の α -Mg粒の他の α -Mg粒のLPSO相の配向方向と異なることで、ステントの強度の異方性を低減することができる。従って、細管11またはステントの外周方向の圧縮降伏強さ(図2(B)に示す σ_r の強度)を300MPa以上(好ましくは350MPa以上)とすることができる。これ
25 らの結果、細管11及びステント14の厚さを150 μ m以下(好ましくは100 μ m以下、より好ましくは80 μ m以下、更に好ましくは75 μ m以下)にすることができる。

つまり、強度の高い細管11を用いることで、ステント14の厚さを薄くしても強度が十分なステントを得ることができる。その結果、ステント14の厚さを薄くすること
30 で、ステント14が変形しやすくなり、様々な血管にステントを適用できるようになる。従って、ステント14の厚さを薄くすることで、ステントの適用範囲を広げることができる。

また、マグネシウム合金(ステント)の伸びは、10%以上(好ましくは15%以上)であるとよい。また、マグネシウム合金は10体積%以下の金属間化合物相を含んでい
35 てもよい。

また、マグネシウム合金の溶湯を急凝固させて複数の急凝固物を作製し、その急凝固物から生体吸収性医療機器を製造するため、 α -Mg粒の平均粒径を小さくできる。そのような微細組織を有するため、耐食性を高めることができる。具体的には、生体吸収性医療機器(マグネシウム合金)を大気開放した温度が298Kの0.17MN

aCl aq. の塩水に浸漬させ、前記生体吸収性医療機器の腐食速度を測定した場合、前記生体吸収性医療機器の腐食速度を1.0mm/year以下とすることができる。従って、ステントの厚さを薄くしても、そのステントが生体に吸収される期間を長くできるという利点がある。

- 5 次に、上記の生体吸収性医療機器に用いるマグネシウム合金の組成について説明する。
 <LPSO相が析出する組成>

以下の[1]～[6]のいずれかの組成を用いることができる。

- [1] マグネシウム合金は、Znをa原子%含有し、Y、Dy、Ho、Gd、Er、Tb、Tm及びLuからなる群から選択される少なくとも1種の元素を合計でb原子%含有し、残部がMg及び不可避免的不純物から成り、aとbは下記(式1)及び(式2)を満たす。

$$(式1) 0.3 < a < 6.0$$

$$(式2) 0.5 < b < 9.0$$

[2] 上記[1]において、

- 15 前記不可避免的不純物は、c/10000原子%のFe、d/10000原子%のNi及びe/10000原子%のCuを含み、c、d及びeは下記(式3)を満たす。

$$(式3) 3c + 5d + 0.1e < 62$$

- 前記不可避免的不純物であるFe、Ni、Cuは、生体吸収性医療機器をマグネシウム合金で作製した場合に、そのマグネシウム合金に含まれやすい不純物元素である。これらの不純物元素の含有量を上記(式3)のように制御することで、耐食性を向上させることができる。詳細には、c、d及びeは上記(式3)を満たすことで、マグネシウム合金を大気開放した温度が298Kの0.17MNaCl aq. の塩水に浸漬させ、前記マグネシウム合金の腐食速度を測定した場合、図14に示すように、前記マグネシウム合金の腐食速度を0.6mm/year以下とすることができる。

- 25 図14は、複数のマグネシウム合金のサンプルに対して塩水浸漬試験を行った結果を示す図である。縦軸は腐食速度であり、横軸はマグネシウム合金に含まれるFeとNiとCuの含有量C. l. である。C. l. = 3Fe + 5Ni + Cu / 10であり、C. l. は上記(式3)の左辺を示す。塩水浸漬試験は、大気開放した温度が298Kの0.17MNaCl aq. の塩水にサンプルを浸漬させ、そのサンプルの腐食速度を測定する試験である。

[3] 上記[1]または[2]において、

前記不可避免的不純物は、Zrを500/10000原子%(500ppm)以下含んでもよい。

[4] 上記[1]乃至[3]のいずれか一項において、

- 35 前記不可避免的不純物は、Mnを0.1原子%以下含んでもよい。

[5] 上記[1]乃至[4]のいずれか一項に記載のマグネシウム合金をステントに用いる場合、前記マグネシウム合金は、Caを含まないことが好ましい。

[6] 上記[1]乃至[4]のいずれか一項に記載のマグネシウム合金を骨固定具またはクリップ等に用いる場合、前記マグネシウム合金は、Caをx原子%含有し、xは下

記(式4)を満たすとよい。

$$(式4) \quad 0 < x \leq 0.5$$

[7] 上記[1]乃至[6]のいずれか一項において、

前記マグネシウム合金は、Th、Si、Mn、Zr、Ti、Hf、Nb、Ag、Sr、Sc、B及びCからなる群から選択される少なくとも1種の元素を合計で0原子%超2.5原子%以下含有するとよい。

<LPSO相が析出しない組成>

[8] マグネシウム合金は、Znをa原子%含有し、残部がMg及び不可避的不純物から成り、aは下記(式5)を満たす。

10 (式5) $0.1 \leq a < 2.5$

[9] 上記[8]において、

前記マグネシウム合金は、Y、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu及びMmからなる群から選択される少なくとも1種の元素を合計でc原子%含有し、cは下記(式14)を満たす。

15 (式14) $0.1 \leq c \leq 2.5$

[10] マグネシウム合金は、Y、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu及びMmからなる群から選択される少なくとも1種の元素を合計でa原子%含有し、残部がMg及び不可避的不純物から成り、aは下記(式6)を満たす。

20 (式6) $0.1 \leq a < 2.5$

[11] 上記[8]乃至[10]のいずれか一項に記載のマグネシウム合金をステントに用いる場合、前記マグネシウム合金は、Caを含まないことが好ましい。

[12] 上記[8]乃至[10]のいずれか一項に記載のマグネシウム合金を骨固定具またはクリップ等に用いる場合、前記マグネシウム合金は、Caをx原子%含有し、xは下記(式7)を満たすとよい。

25 (式7) $0.1 < x \leq 2.5$

[13] マグネシウム合金は、Caをx原子%含有し、残部がMg及び不可避的不純物から成り、xは下記(式8)を満たす。

(式8) $0 < x \leq 0.5$

30 [14] 上記[13]において、

前記マグネシウム合金は、Y、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu及びMmからなる群から選択される少なくとも1種の元素を合計でc原子%含有し、cは下記(式15)を満たすとよい。

(式15) $0.1 \leq c \leq 2.5$

35 [15] 上記[8]乃至[14]のいずれか一項において、

前記マグネシウム合金は、Th、Si、Mn、Zr、Ti、Hf、Nb、Ag、Sr、Sc、B及びCからなる群から選択される少なくとも1種の元素を合計で0原子%超2.5原子%以下含有するとよい。

上記[8]のマグネシウム合金を前述した生体吸収性医療機器に用いた場合、複数の

α -Mg粒それぞれの内部に析出される化合物等の析出物は、MgとZnの化合物の析出物であるとよい。

上記[10]のマグネシウム合金を前述した生体吸収性医療機器に用いた場合、複数の α -Mg粒それぞれの内部に析出される化合物等の析出物は、Mgと希土類元素の化合物の析出物であるとよい。

上記[12]のマグネシウム合金を前述した生体吸収性医療機器に用いた場合、複数の α -Mg粒それぞれの内部に析出される化合物等の析出物は、MgとZnの化合物、MgとCaの化合物、ZnとCaの化合物及びMgとZnとCaの化合物からなる析出物群から選択される少なくとも1種類の析出物であるとよい。

上記[13]のマグネシウム合金を前述した生体吸収性医療機器に用いた場合、複数の α -Mg粒それぞれの内部に析出される化合物等の析出物は、MgとCaの化合物の析出物であるとよい。

上記[14]のマグネシウム合金を前述した生体吸収性医療機器に用いた場合、複数の α -Mg粒それぞれの内部に析出される化合物等の析出物は、MgとCaの化合物、Mgと希土類元素の化合物、Caと希土類元素の化合物及びMgとCaと希土類元素の化合物からなる析出物群から選択される少なくとも1種類の析出物であるとよい。

実施例

図7は、本発明の実施例1の急冷合金、比較例1の鋳造合金、比較例2の2017-T4、比較例3の2024-T6、比較例4の7075-T6、比較例5のAZ31B、比較例6のAZ61A-F、比較例7のZK60A-T5それぞれのサンプルの室温における比降伏強さを測定した結果を示す図である。

実施例1の急冷合金はLP SO型Mg合金であり、その組成は $Mg_{97}Zn_1Y_2$ （原子%）である。実施例1の急冷合金の作製方法は前述した実施形態と同様であり、具体的には次のとおりである。

$Mg_{97}Zn_1Y_2$ 合金を高温溶融して合金溶湯を作製し、この溶湯を急冷凝固させ、その凝固物である薄帯を得る。その得られた薄帯をキャンニングして予備成形し、押出加工により固化成形する。

実施例1のLP SO型Mg合金は複数の α -Mg粒を有し、複数の α -Mg粒の平均粒径は $0.4\mu m$ であった。複数の α -Mg粒内のLP SO相は、図15に示すようにランダムに配向されていた。

図15は、X線回折装置を用いて実施例1のLP SO型Mg合金の結晶方向に対する方位分布を測定した結果を示す逆極点図である。円の一部の赤い点は結晶の方位を示しており、赤い点が均一に分散していることから、結晶方位がランダムに配向していることが分かる。

比較例1の鋳造合金は、鋳造法により作製したLP SO型Mg合金である。比較例1の鋳造合金の作製方法は次のとおりである。

Arガス雰囲気中で高周波溶解によって $Mg_{97}Zn_1Y_2$ のインゴットを作製し、このインゴットから $\phi 10 \times 60 mm$ の形状に切り出す。この切り出した鋳造材を、温度が

6 2 3 K、押出比が10の条件で押出し加工することによりサンプルを作製した。

比較例2の2017-T4、比較例3の2024-T6、比較例4の7075-T6は、市販のAl合金である。また、比較例5のAZ31B、比較例6のAZ61A-F、比較例7のZK60A-T5は、市販のMg合金である。なお、番号はJIS規格によるものである。

図7によれば、室温における比降伏強さは、実施例1の急冷合金(LPSO型Mg合金)が最も高い。

図8は、本発明の実施例1の急冷合金、比較例1の鋳造合金、比較例8の2219-T81、比較例9のWE54-T6それぞれのサンプルの200℃における比降伏強さを測定した結果を示す図である。

実施例1の急冷合金及び比較例1の鋳造合金は、図7のサンプルと同様である。

比較例8の2219-T81は、市販のAl合金である。また、比較例9のWE54-T6は、市販の耐熱Mg合金である。

図8によれば、200℃における比降伏強さは、実施例1の急冷合金(LPSO型Mg合金)が最も高い。

図9は、本発明の実施例2の急冷合金、比較例10の鋳造合金、比較例5のAZ31B、比較例7のZK60A-T5それぞれのサンプルの室温における降伏強さの対称性($\sigma_{0.2}$ (圧縮) / $\sigma_{0.2}$ (引張))を測定した結果を示す図である。

実施例2の急冷合金は実施例1と同様のLPSO型Mg合金である。

比較例10の鋳造合金は比較例1と同様のLPSO型Mg合金である。

図10は、本発明の実施例3の急冷合金、比較例11の鋳造合金、比較例5のAZ31B、比較例12のZK60Aそれぞれのサンプルの室温における降伏強さの異方性($\sigma_{0.2}$ (T-direction) / $\sigma_{0.2}$ (L-direction))を測定した結果を示す図である。

$\sigma_{0.2}$ (T-direction)は図1(A)に示すような厚さ方向の降伏強さであり、 $\sigma_{0.2}$ (L-direction)は図1(B)に示すような長手方向(厚さ方向と垂直方向)の降伏強さである。

実施例3の急冷合金は実施例1と同様のLPSO型Mg合金である。

比較例11の鋳造合金は比較例1と同様のLPSO型Mg合金である。

図10によれば、実施例3の急冷合金は降伏強さの異方性がほとんどないことが確認された。図7に示すようにLPSO型の急冷合金はLPSO型の鋳造合金に比べて比降伏強さが高い上に、図10に示すようにLPSO型の急冷合金は降伏強さの異方性がほとんどない。そのため、LPSO型の急冷合金の $\sigma_{0.2}$ (T-direction)は、LPSO型の鋳造合金の $\sigma_{0.2}$ (T-direction)に比べて極端に高いことが分かる。

図11は、本発明の実施例4の急冷合金、比較例13の鋳造合金、比較例5のAZ31B、比較例14のAZ91Dそれぞれのサンプルに対して塩水浸漬試験法により測定した腐食速度を示す図である。

実施例4の急冷合金は実施例1と同様のLPSO型Mg合金である。

比較例13の鋳造合金は比較例1と同様のLPSO型Mg合金である。

比較例14のAZ91Dは、市販のMg合金である。

塩水浸漬試験は、大気開放した温度が298Kの0.17 M NaCl aq. の塩水にサンプルを浸漬させ、そのサンプルの腐食速度を測定する試験である。その試験結果を図11に示す。図11の縦軸は腐食速度である。

図11によれば、比較例14のAZ91Dの腐食速度が1.0mm/yearを超えているため、実施例4の急冷合金(LPSO型Mg合金)だけが1.0mm/year以下であった。実施例4の急冷合金の腐食速度は、0.5mm/yearであった。従って、本発明の一態様に係る生体吸収性医療機器に用いるマグネシウム合金の腐食速度は、1.0mm/year以下であるとよく、好ましくは0.6mm/year以下である。

図12は、本発明の実施例5のLPSO型Mg合金、比較例15の既存難燃Mg合金、比較例16の市販Mg合金それぞれを粉末加熱法により測定した発火温度を示す図である。

実施例5のLPSO型Mg合金は実施例1と同様である。

比較例15の既存難燃Mg合金とは、AZ31, AZ61, AZ91合金に1~2wt%のCaを添加した合金、AZ31, AZ91合金に1wt%のCaOを添加した合金、AZ31, AZ61, AZ91合金にCa(0.24~1.0wt%)とY(0.1~0.6wt%)を複合添加した合金である。

比較例16の市販Mg合金とは、AZ31, AZ61, AZ91合金のことである。

図12によれば、実施例5のLPSO型Mg合金の発火温度が、比較例15, 16のMg合金より高いことが確認された。

図13は、実施例6のLPSO型急冷Mg₉₇Zn₁Y₂合金、比較例17のZK61急冷合金、比較例18のAZ91急冷合金それぞれ的高速超塑性を示す結果であり、横軸が歪速度、縦軸が破断伸びである。

25 符号の説明

11…細管

12a, 12b…α-Mg粒

13a, 13b…LPSO相

14…ステント

請求の範囲

[請求項1]

複数の α -Mg粒を有するマグネシウム合金からなり、
前記複数の α -Mg粒の平均粒径は $2\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする生体吸収性医療機器。

[請求項2]

請求項1において、
前記複数の α -Mg粒それぞれの内部に長周期積層構造相を有し、
前記複数の α -Mg粒のうちの一の α -Mg粒内の長周期積層構造相の配向方向は、
前記複数の α -Mg粒の他の α -Mg粒の長周期積層構造相の配向方向と異なることを特徴とする生体吸収性医療機器。

[請求項3]

請求項2において、
前記マグネシウム合金は、Znをa原子%含有し、Y、Dy、Ho、Gd、Er、Tb、Tm及びLuからなる群から選択される少なくとも1種の元素を合計でb原子%含有し、残部がMg及び不可避免的不純物から成り、aとbは下記(式1)及び(式2)を満たすことを特徴とする生体吸収性医療機器。

$$(式1) 0.3 < a < 6.0$$

$$(式2) 0.5 < b < 9.0$$

[請求項4]

請求項3において、
前記不可避免的不純物は、 $c/10000$ 原子%のFe、 $d/10000$ 原子%のNi及び $e/10000$ 原子%のCuを含み、c、d及びeは下記(式3)を満たすことを特徴とする生体吸収性医療機器。

$$(式3) 3c + 5d + 0.1e < 62$$

[請求項5]

請求項3または4において、
前記不可避免的不純物は、Zrを $500/10000$ 原子% (500ppm) 以下含むことを特徴とする生体吸収性医療機器。

[請求項6]

請求項3乃至5のいずれか一項において、
前記不可避免的不純物は、Mnを0.1原子%以下含むことを特徴とする生体吸収性医療機器。

[請求項7]

請求項2乃至6のいずれか一項において、
前記マグネシウム合金中の前記長周期積層構造相の体積分率は、10%以上30%以下であることを特徴とする生体吸収性医療機器。

[請求項8]

請求項1乃至7のいずれか一項において、

前記複数の α -Mg粒それぞれのアスペクト比は、0.7以上1.3以下であることを特徴とする生体吸収性医療機器。

[請求項9]

請求項1乃至8のいずれか一項に記載の生体吸収性医療機器はステントであり、
5 前記マグネシウム合金は、Caを含まないことを特徴とする生体吸収性医療機器。

[請求項10]

請求項9において、
前記ステントは管状物であり、
前記管状物の外周方向の圧縮降伏強さは、300MPa以上であり、
10 前記マグネシウム合金を大気開放した温度が298Kの0.17MNaCl aq.の塩水に浸漬させ、前記マグネシウム合金の腐食速度を測定した場合、前記マグネシウム合金の腐食速度が1.0mm/year以下であることを特徴とする生体吸収性医療機器。

[請求項11]

15 請求項10において、
前記管状物の厚さは100 μ m以下であることを特徴とする生体吸収性医療機器。

[請求項12]

請求項10または11において、
前記マグネシウム合金の伸びは、10%以上であることを特徴とする生体吸収性医療
20 機器。

[請求項13]

請求項1乃至8のいずれか一項において、
前記マグネシウム合金は、Caをx原子%含有し、xは下記(式4)を満たすことを
特徴とする生体吸収性医療機器。

25 (式4) $0 < x \leq 0.5$

[請求項14]

請求項1乃至13のいずれか一項において、
前記マグネシウム合金は10体積%以下の金属間化合物相を含むことを特徴とする生
体吸収性医療機器。

30 [請求項15]

請求項1において、
前記複数の α -Mg粒それぞれの内部に析出物を有し、
前記複数の α -Mg粒のうちの一の α -Mg粒内の析出物の配向方向は、前記複数の
 α -Mg粒の他の α -Mg粒の析出物の配向方向と異なることを特徴とする生体吸収性
35 医療機器。

[請求項16]

請求項15において、
前記マグネシウム合金は、Znをa原子%含有し、残部がMg及び不可避免的不純物か
ら成り、aは下記(式5)を満たすことを特徴とする生体吸収性医療機器。

(式5) $0.1 \leq a < 2.5$

[請求項17]

請求項16において、

5 前記析出物は、MgとZnの化合物の析出物であることを特徴とする生体吸収性医療機器。

[請求項18]

請求項16または17において、

10 前記マグネシウム合金は、Y、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu及びMmからなる群から選択される少なくとも1種の元素を合計でc原子%含有し、cは下記(式14)を満たすことを特徴とする生体吸収性医療機器。

(式14) $0.1 \leq c \leq 2.5$

[請求項19]

請求項15において、

15 前記マグネシウム合金は、Y、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu及びMmからなる群から選択される少なくとも1種の元素を合計でa原子%含有し、残部がMg及び不可避免的不純物から成り、aは下記(式6)を満たすことを特徴とする生体吸収性医療機器。

(式6) $0.1 \leq a < 2.5$

20 [請求項20]

請求項19において、

前記析出物は、Mgと希土類元素の化合物の析出物であることを特徴とする生体吸収性医療機器。

[請求項21]

25 請求項15乃至20のいずれか一項に記載の生体吸収性医療機器はステントであり、前記マグネシウム合金は、Caを含まないことを特徴とする生体吸収性医療機器。

[請求項22]

請求項15乃至20のいずれか一項において、

30 前記マグネシウム合金は、Caをx原子%含有し、xは下記(式7)を満たすことを特徴とする生体吸収性医療機器。

(式7) $0.1 < x \leq 2.5$

[請求項23]

請求項22において、

35 前記析出物は、MgとZnの化合物、MgとCaの化合物、ZnとCaの化合物及びMgとZnとCaの化合物からなる析出物群から選択される少なくとも1種類の析出物であることを特徴とする生体吸収性医療機器。

[請求項24]

請求項15において、

前記マグネシウム合金は、Caをx原子%含有し、残部がMg及び不可避免的不純物か

ら成り、 x は下記(式8)を満たすことを特徴とする生体吸収性医療機器。

$$(式8) \quad 0 < x \leq 0.5$$

[請求項25]

請求項24において、

- 5 前記マグネシウム合金は、Y、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu及びMmからなる群から選択される少なくとも1種の元素を合計で c 原子%含有し、 c は下記(式15)を満たすことを特徴とする生体吸収性医療機器。

$$(式15) \quad 0.1 \leq c \leq 2.5$$

10 [請求項26]

請求項24において、

前記析出物は、MgとCaの化合物の析出物であることを特徴とする生体吸収性医療機器。

[請求項27]

15 請求項25において、

前記析出物は、MgとCaの化合物、Mgと希土類元素の化合物、Caと希土類元素の化合物及びMgとCaと希土類元素の化合物からなる析出物群から選択される少なくとも1種類の析出物であることを特徴とする生体吸収性医療機器。

[請求項28]

20 請求項3乃至6、16乃至27のいずれか一項において、

前記マグネシウム合金は、Th、Si、Mn、Zr、Ti、Hf、Nb、Ag、Sr、Sc、B及びCからなる群から選択される少なくとも1種の元素を合計で0原子%超2.5原子%以下含有することを特徴とする生体吸収性医療機器。

[請求項29]

- 25 マグネシウム合金の溶湯を急凝固させて複数の急凝固物を作製する工程と、前記複数の急凝固物を熱間押出加工することで固化成形物を作製する工程と、を具備し、

前記固化成形物は複数の α -Mg粒を有し、

- 30 前記複数の α -Mg粒の平均粒径は $2\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする生体吸収性医療機器の製造方法。

[請求項30]

請求項29において、

前記固化成形物を作製する工程の後に、前記固化成形物を押出加工し、その後、引抜加工することで管状物を作製する工程と、

- 35 前記管状物に開口部を形成する工程と、を具備し、

前記管状物は複数の α -Mg粒を有し、

前記複数の α -Mg粒の平均粒径は $2\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする生体吸収性医療機器の製造方法。

[請求項31]

請求項29または30において、

前記複数の α -Mg粒それぞれの内部に長周期積層構造相を有し、

- 5 前記複数の α -Mg粒のうちの一の α -Mg粒内の長周期積層構造相の配向方向は、
前記複数の α -Mg粒の他の α -Mg粒の長周期積層構造相の配向方向と異なることを
特徴とする生体吸収性医療機器の製造方法。

[請求項32]

請求項29乃至31のいずれか一項において、

- 10 前記マグネシウム合金の溶湯を急凝固させる際の冷却速度は 1×10^3 K/秒以上
 1×10^6 K/秒以下であり、

前記急凝固物は長周期積層構造相を有しないことを特徴とする生体吸収性医療機器
の製造方法。

[請求項33]

請求項29乃至32のいずれか一項において、

- 15 前記熱間押出加工する際の条件は、温度が 300°C 以上、ラム速度が 0.05 mm/
秒以上、押出比が10以上であることを特徴とする生体吸収性医療機器の製造方法。

[請求項34]

請求項31において、

- 20 前記マグネシウム合金は、Znをa原子%含有し、Y、Dy、Ho、Gd、Er、T
b、Tm及びLuからなる群から選択される少なくとも1種の元素を合計でb原子%含
有し、残部がMg及び不可避免的不純物から成り、aとbは下記(式1)及び(式2)を
満たすことを特徴とする生体吸収性医療機器の製造方法。

$$(式1) 0.3 < a < 6.0$$

$$(式2) 0.5 < b < 9.0$$

- 25 [請求項35]

請求項34において、

前記不可避免的不純物は、 $c/10000$ 原子%のFe、 $d/10000$ 原子%のNi
及び $e/10000$ 原子%のCuを含み、c、d及びeは下記(式3)を満たすことを
特徴とする生体吸収性医療機器の製造方法。

- 30 (式3) $3c + 5d + 0.1e < 62$

[請求項36]

請求項34または35において、

前記不可避免的不純物は、Zrを $500/10000$ 原子% (500 ppm) 以下含む
ことを特徴とする生体吸収性医療機器の製造方法。

- 35 [請求項37]

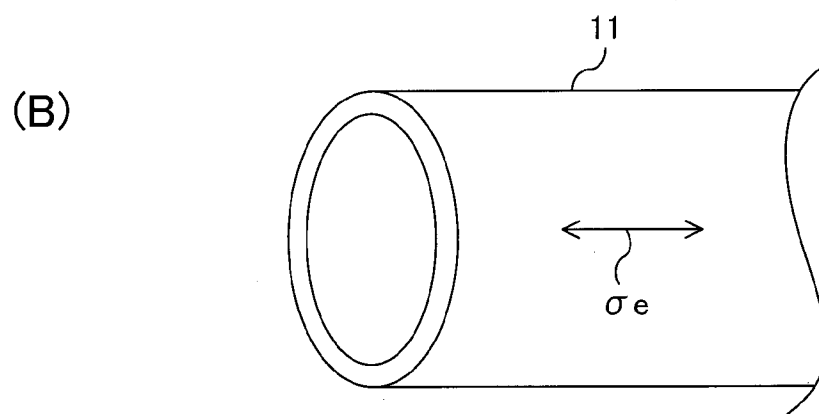
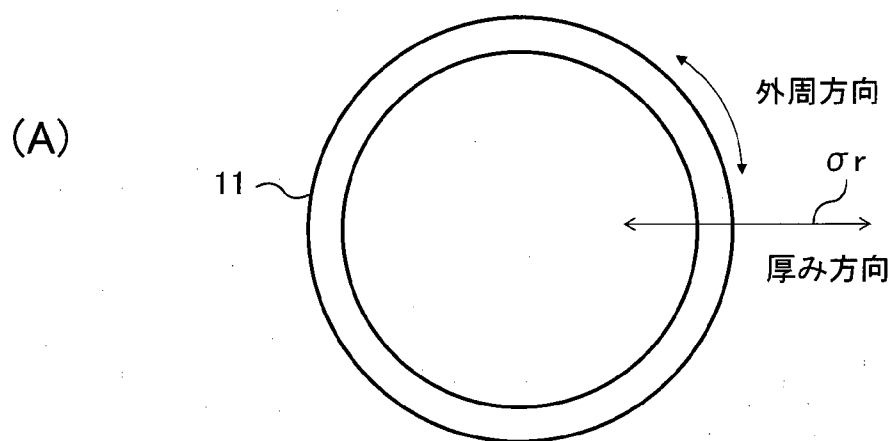
請求項34乃至36のいずれか一項において、

前記不可避免的不純物は、Mnを 0.1 原子%以下含むことを特徴とする生体吸収性医
療機器の製造方法。

[請求項38]

- 請求項29または30において、
前記複数の α -Mg粒それぞれの内部に析出物を有し、
前記複数の α -Mg粒のうちの一の α -Mg粒内の析出物の配向方向は、前記複数の α -Mg粒の他の α -Mg粒の析出物の配向方向と異なることを特徴とする生体吸収性
- 5 医療機器の製造方法。

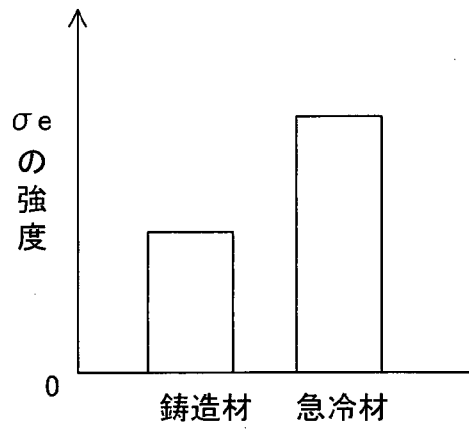
図 1



2 / 10

図 2

(A)



(B)

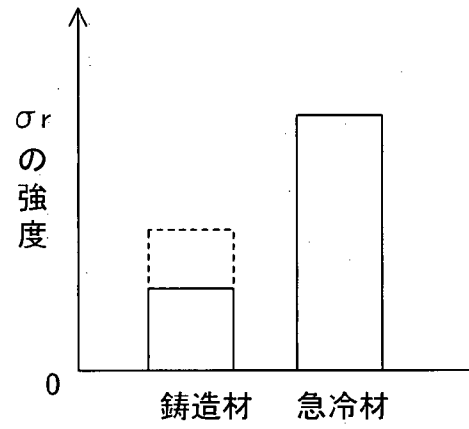
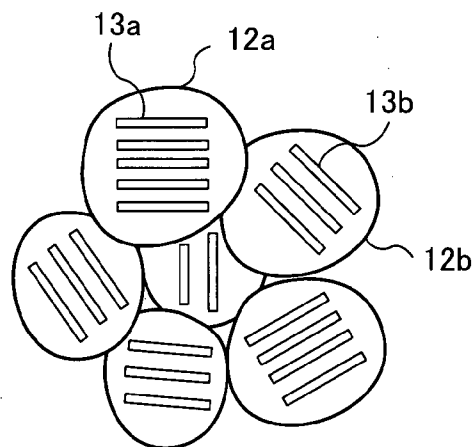


図 3



3 / 10

图 4

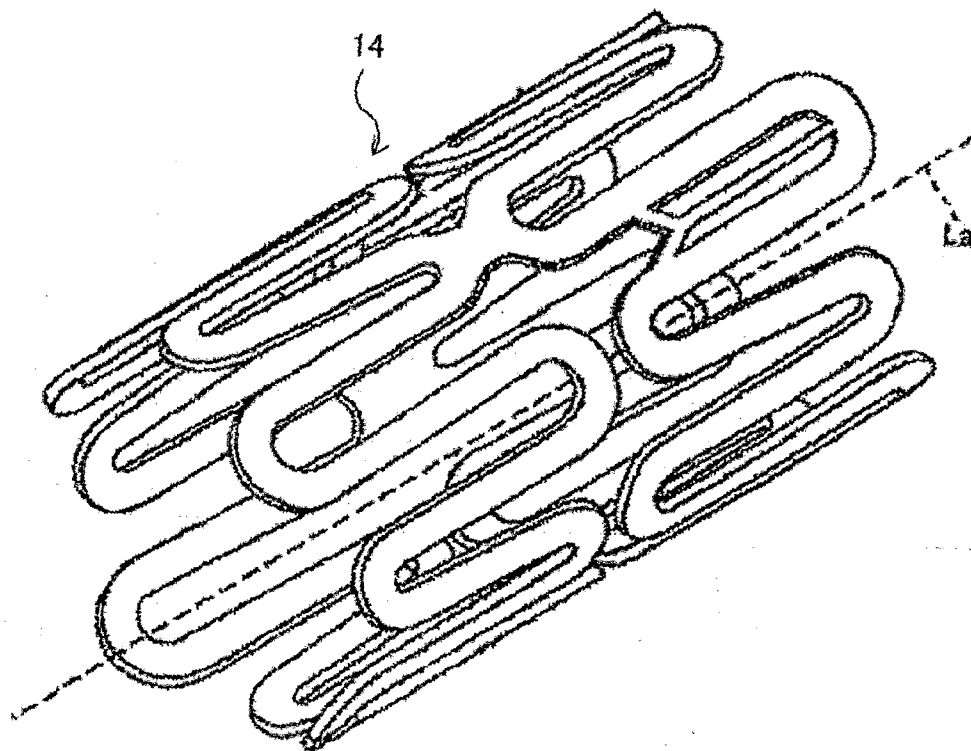


図 5

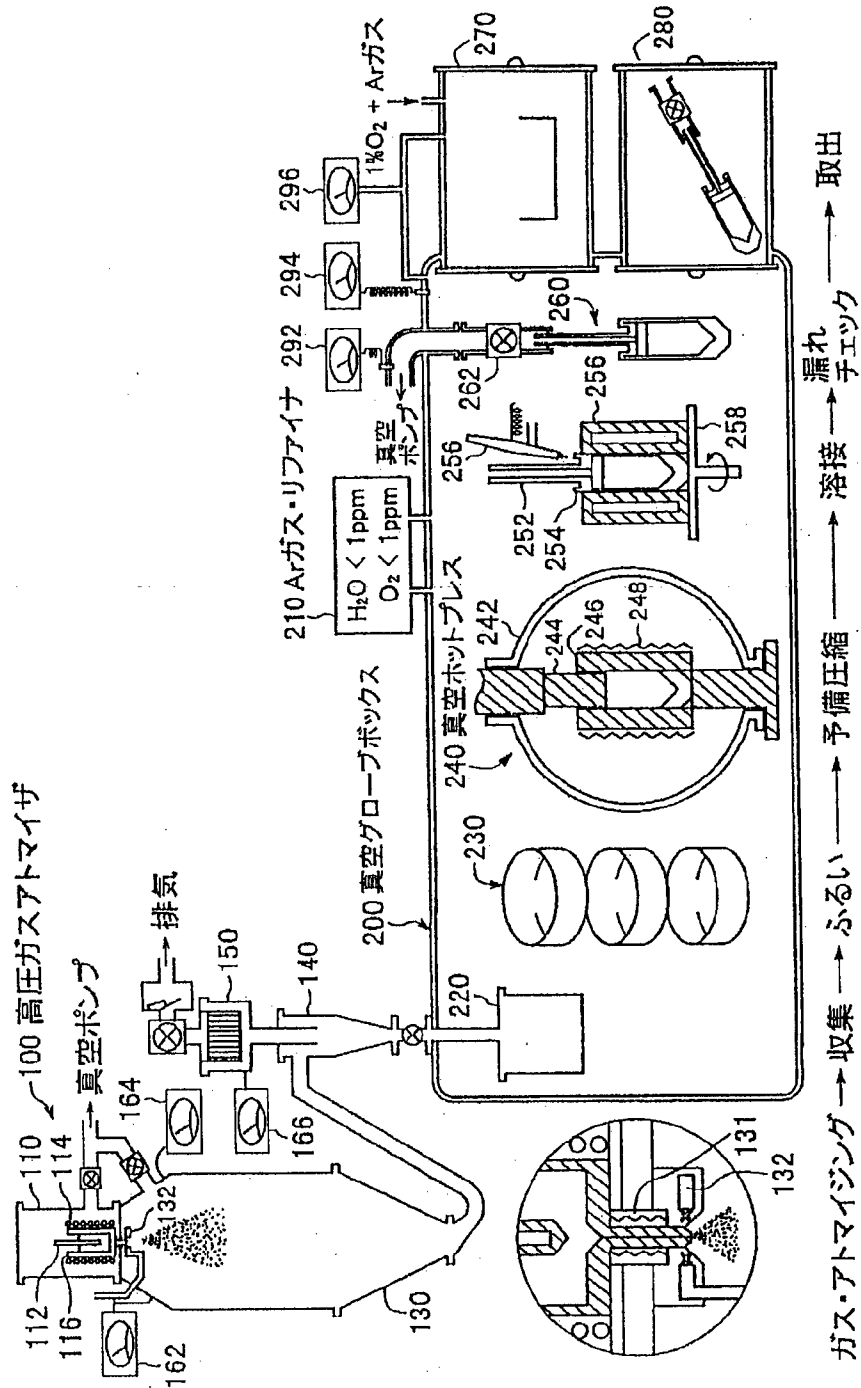


図 6

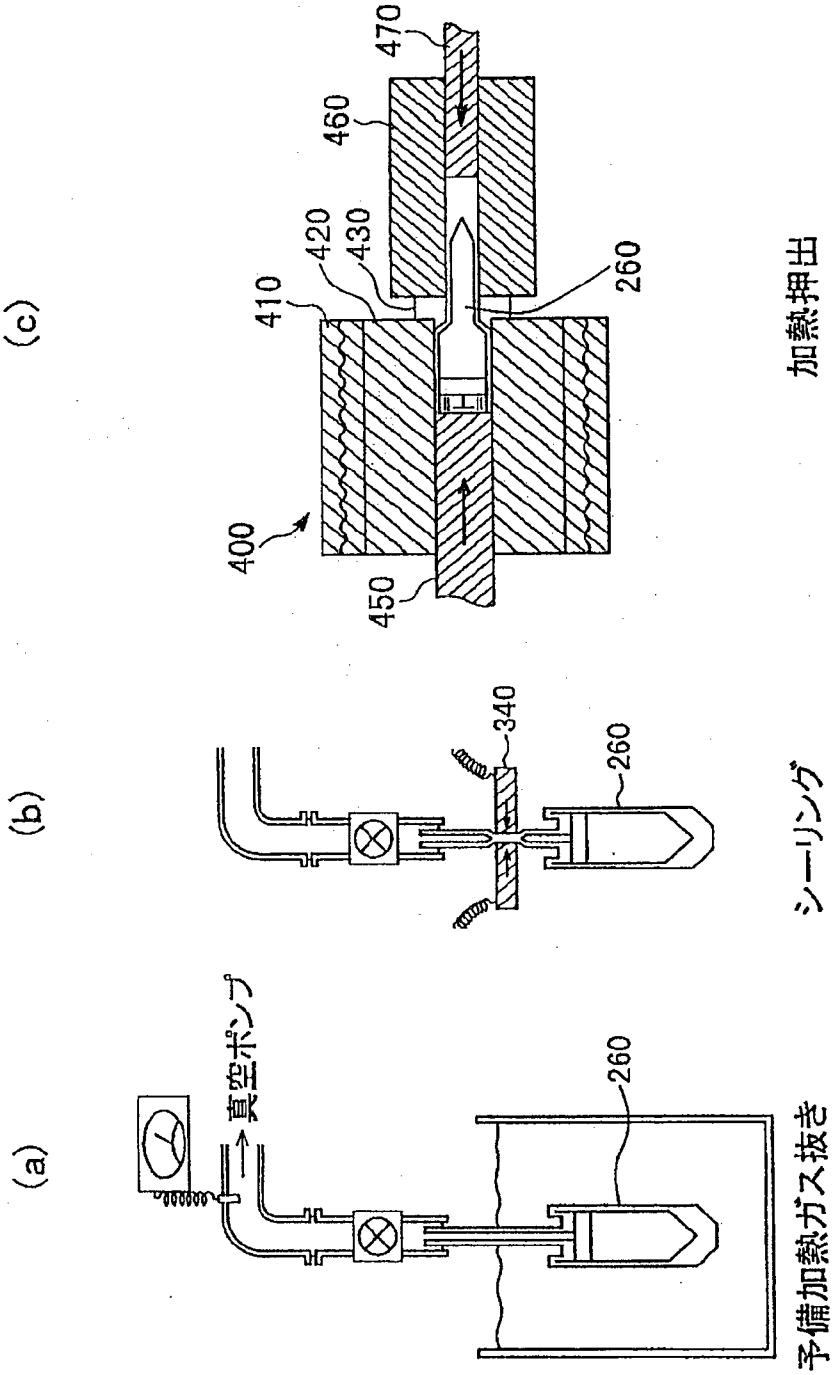
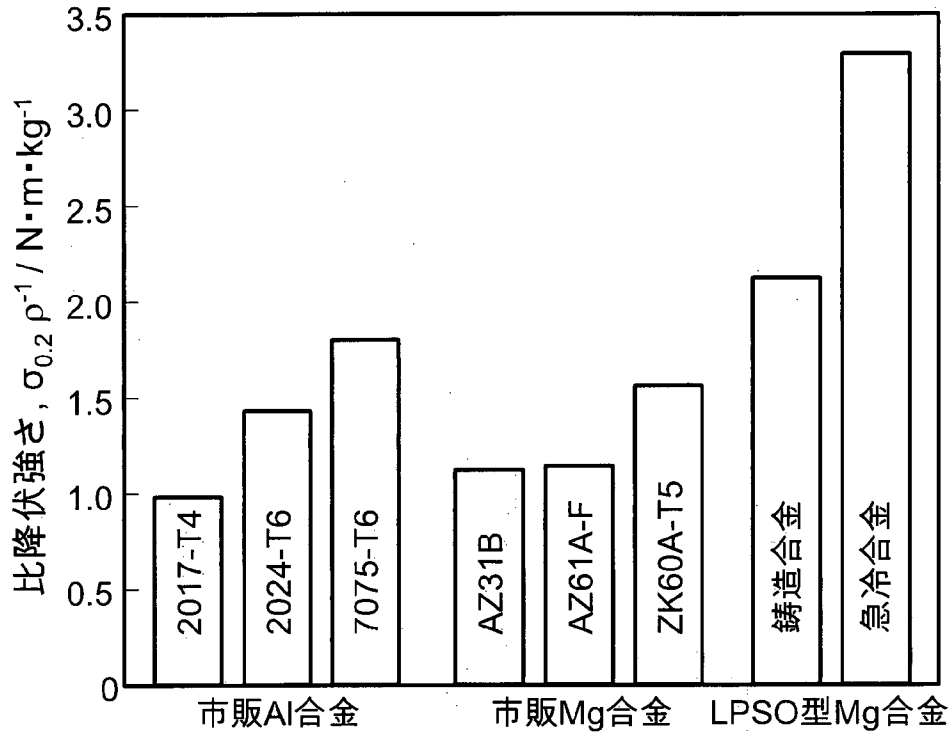
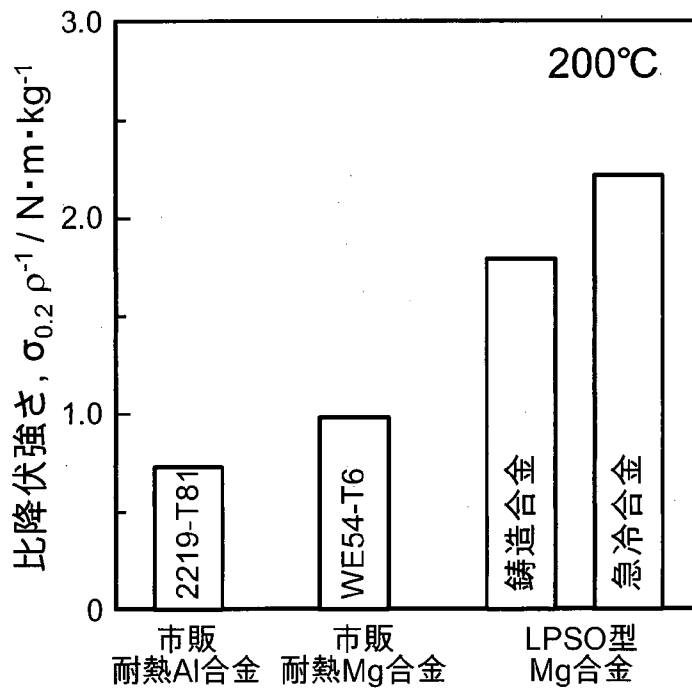


図 7



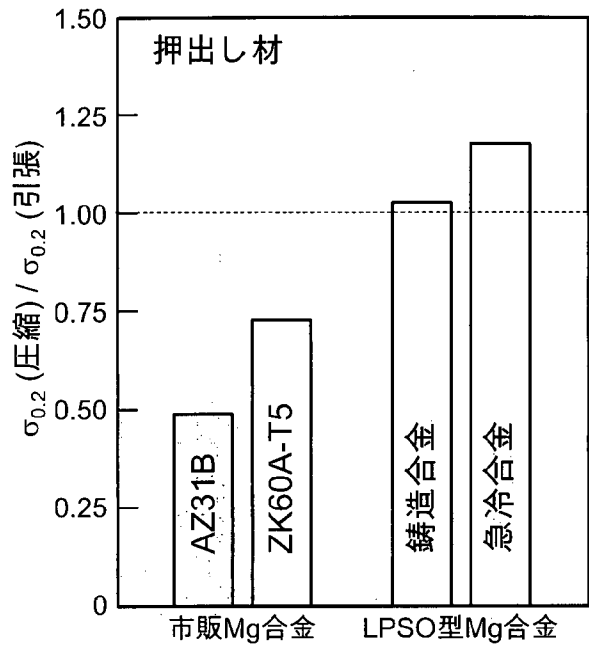
LPSO型マグネシウム合金の室温における比降伏強さ

図 8



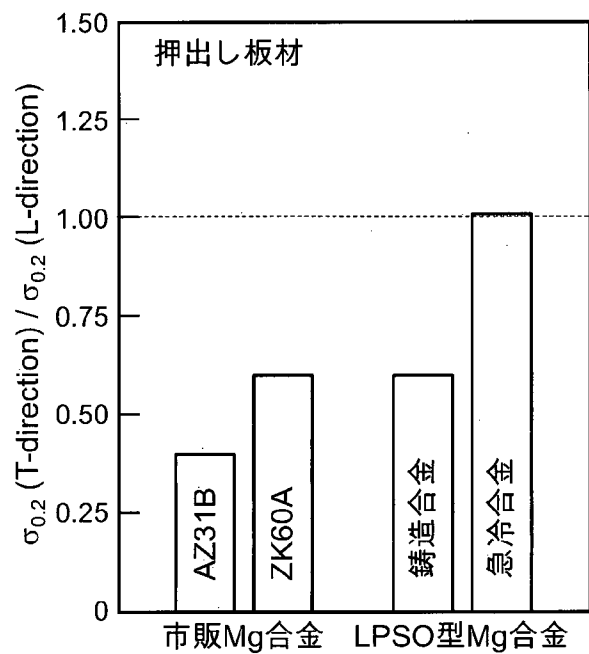
LPSO型マグネシウム合金の200°Cにおける比降伏強さ

図 9



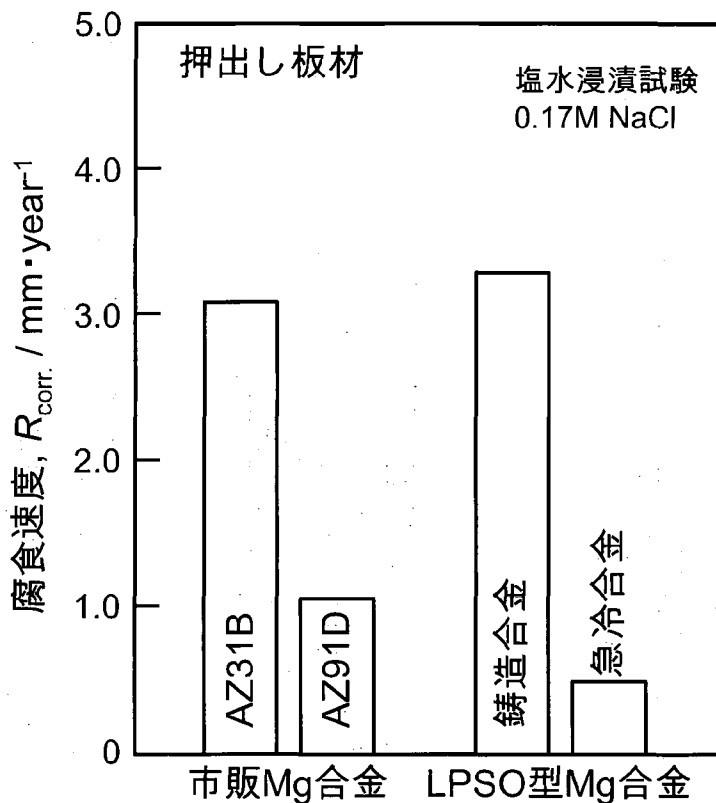
LPSO型マグネシウム合金の室温降伏強さの対称性

図 10



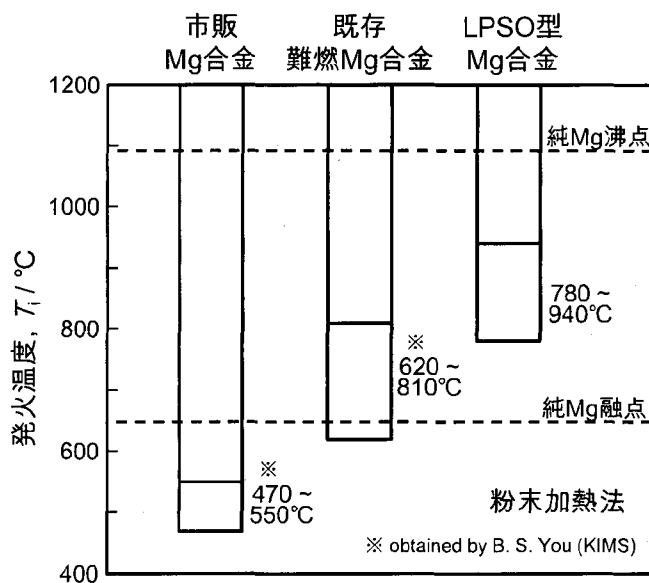
LPSO型マグネシウム合金の室温降伏強さの異方性

図 11



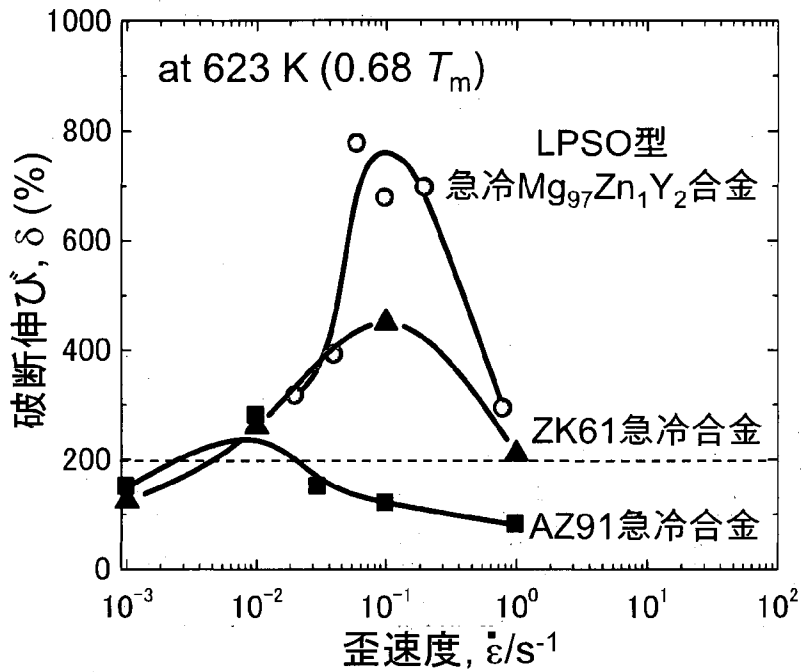
塩水浸漬試験法により測定したLPSO型マグネシウム合金の腐食速度

図 12



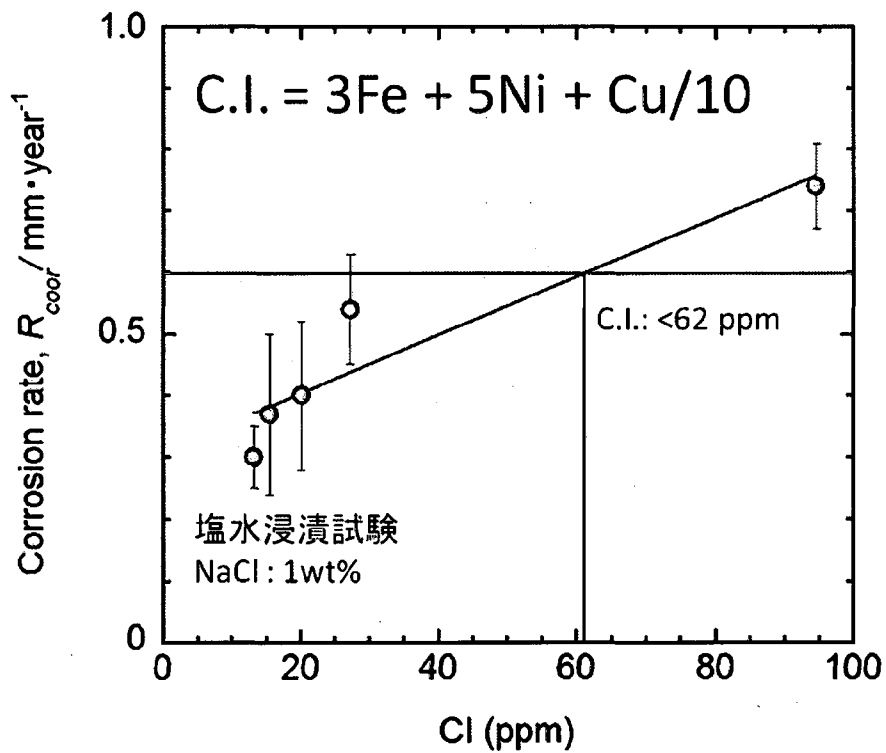
粉末加熱法により測定したLPSO型マグネシウム合金の発火温度

図 13



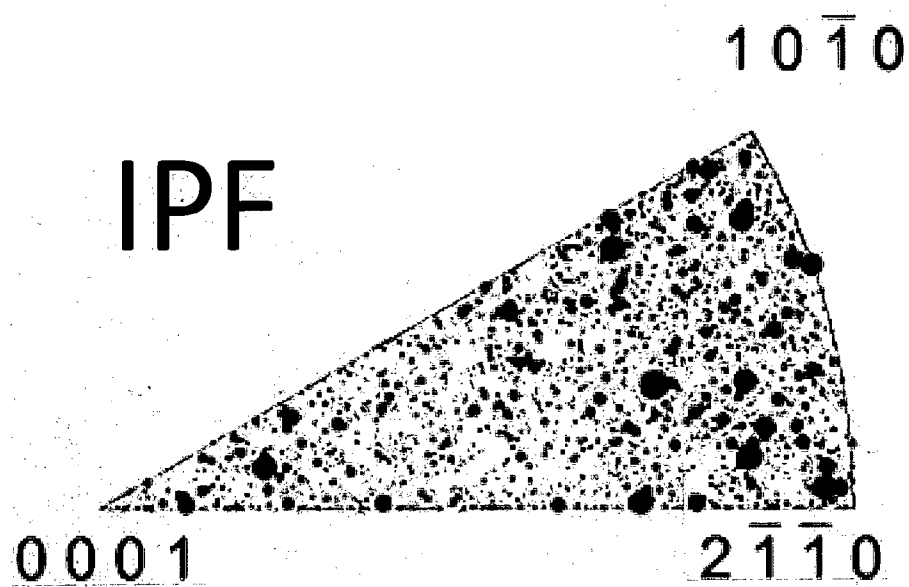
LPSO型急冷マグネシウム合金の高速超塑性

図 14



10 / 10

図 15



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/037907

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
Int.Cl. C22C23/06(2006.01)i, A61L31/02(2006.01)i, A61L31/14(2006.01)i, B21C1/00(2006.01)i, B21C23/00(2006.01)i, B21C23/01(2006.01)i, B22F3/20(2006.01)i, C22C23/00(2006.01)i, C22C23/04(2006.01)i, C22F1/06(2006.01)i, C22F1/00(2006.01)n		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)		
Int.Cl. C22C1/00-49/14, C22F1/00-3/02, A61L31/02, A61L31/14, B21C1/00, B21C23/00, B21C23/01, B22F3/20		
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 A	WO 2007/058276 A1 (NATIONAL INSTITUTE FOR MATERIALS SCIENCE) 24 May 2007, claims, paragraphs [0001]-[0002], [0026], [0042], table 1, paragraph [0054] & US 2009/0171452 A1, claims, paragraphs [0001]-[0005], [0059], [0120]-[0121], table 1, paragraph [0146] & EP 1959025 A1	1-2, 7, 15, 19-28 3-6, 16-18, 29-38
X A	JP 2010-528188 A (ACROSTAK CORP. BVI) 19 August 2010, claims, paragraphs [0085]-[0088], [0097]-[0112] & US 2010/0161031 A1, claims, paragraphs [0095]-[0097], [0108]-[0123] & WO 2008/145244 A2 & EP 2000551 A1 & CN 101702923 A & KR 10-2010-0053480 A	1-2, 9, 14-15, 21, 28 3-8, 10-13, 16-20, 22-27, 29-38
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> 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 05 January 2018 (05.01.2018)		Date of mailing of the international search report 23 January 2018 (23.01.2018)
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/JP2017/037907

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2015-526592 A (BIOTRONIK AG) 10 September 2015, claims, paragraphs [0017], [0056]-[0066] & US 2015/0129092 A1, claims, paragraphs [0028], [0119]-[0149] & WO 2014/001321 A1	1-2, 7-8, 13-15, 22-23, 28 3-6, 9-12, 16-21, 24-27, 29-38
X A	WO 2011/097479 A2 (THIXOMAT, INC.) 11 August 2011, claims, paragraph [0013], table 1 & US 2012/0305145 A1 & CN 102791402 A & KR 10-2012-0124477 A	1-2, 7-8, 14-15 3-6, 9-13, 16-38
A	WO 2008/016150 A1 (NATIONAL INSTITUTE FOR MATERIALS SCIENCE) 07 February 2008 & JP 2014-40672 A	1-38
A	WO 2011/114931 A1 (NATIONAL INSTITUTE FOR MATERIALS SCIENCE) 22 September 2011 & US 2013/0039805 A1 & KR 10-2012-0121405 A & CN 102933730 A	1-38
A	JP 2015-528052 A (BIOTRONIK AG) 24 September 2015, US 2015/0119995 A1 & WO 2014/001191 A1 & CN 104284993 A & KR 10-2015-0023311 A	1-38
A	WO 2015/147184 A1 (FURUKAWA ELECTRIC CO., LTD.) 01 October 2015 (Family: none)	1-38
A	JP 2016-521312 A (THIXOMAT, INC.) 21 July 2016 & US 2016/0022863 A1 & WO 2014/145672 A1 & CN 105120907 A & KR 10-2015-0133773 A	1-38

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int.Cl. C22C23/06(2006.01)i, A61L31/02(2006.01)i, A61L31/14(2006.01)i, B21C1/00(2006.01)i, B21C23/00(2006.01)i, B21C23/01(2006.01)i, B22F3/20(2006.01)i, C22C23/00(2006.01)i, C22C23/04(2006.01)i, C22F1/06(2006.01)i, C22F1/00(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 (IPC))		
Int.Cl. C22C1/00-49/14, C22F1/00-3/02, A61L31/02, A61L31/14, B21C1/00, B21C23/00, B21C23/01, B22F3/20		
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	WO 2007/058276 A1 (独立行政法人物質・材料研究機構) 2007.05.24, 請求の範囲、[0001] - [0002]、[0026]、[0042]、[表1]、[0054]	1-2, 7-15, 19-28
A	& US 2009/0171452 A1, claims, [0001]-[0005], [0059], [0120]-[0121], TABLE 1, [0146] & EP 1959025 A1	3-6, 16-18, 29-38
X	JP 2010-528188 A (アクロシュターク コーポレイション ビーヴイアイ) 2010.08.19, 特許請求の範囲、【0085】 - 【0088】、【0097】 - 【0112】	1-2, 9, 14-15, 21, 28
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> 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	05.01.2018	国際調査報告の発送日
		23.01.2018
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) 河野 一夫 電話番号 03-3581-1101 内線 3435	4K 9833

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	& US 2010/0161031 A1, claims, [0095]-[0097], [0108]-[0123] & WO 2008/145244 A2 & EP 2000551 A1 & CN 101702923 A & KR 10-2010-0053480 A	3-8, 10-13, 16-20, 22-27, 29-38
X	JP 2015-526592 A (バイオトロニック アクチュエングゼルシャフト) 2015. 09. 10, 特許請求の範囲、【0017】、【0056】 - 【0066】 & US 2015/0129092 A1, claims, [0028], [0119]-[0149]	1-2, 7-8, 13-15, 22-23, 28
A	& WO 2014/001321 A1	3-6, 9-12, 16-21, 24-27, 29-38
X	WO 2011/097479 A2 (THIXOMAT, INC.) 2011. 08. 11, C L A I M S、[013]、t a b l e I & US 2012/0305145 A1 & CN 102791402 A & KR 10-2012-0124477 A	1-2, 7-8, 14-15
A		3-6, 9-13, 16-38
A	WO 2008/016150 A1 (独立行政法人物質・材料研究機構) 2008. 02. 07, & JP 2014-40672 A	1-38
A	WO 2011/114931 A1 (独立行政法人物質・材料研究機構) 2011. 09. 22, & US 2013/0039805 A1 & KR 10-2012-0121405 A & CN 102933730 A	1-38
A	JP 2015-528052 A (バイオトロニック アクチュエングゼルシャフト) 2015. 09. 24, & US 2015/0119995 A1 & WO 2014/001191 A1 & CN 104284993 A & KR 10-2015-0023311 A	1-38
A	WO 2015/147184 A1 (古河電気工業株式会社) 2015. 10. 01, (ファミリーなし)	1-38
A	JP 2016-521312 A (チキソマツト, インコーポレイテッド) 2016. 07. 21, & US 2016/0022863 A1 & WO 2014/145672 A1 & CN 105120907 A & KR 10-2015-0133773 A	1-38