

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

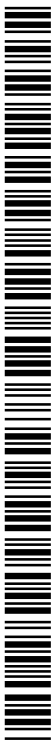
(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014年3月6日(06.03.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/034574 A1

- (51) 国際特許分類:
C22C 16/00 (2006.01) C22F 1/18 (2006.01)
A61L 27/00 (2006.01) C22F 1/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/072618
- (22) 国際出願日: 2013年8月23日(23.08.2013)
- (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 2012-187593 2012年8月28日(28.08.2012) JP
- (71) 出願人: 国立大学法人東京医科歯科大学 (NATIONAL UNIVERSITY CORPORATION TOKYO MEDICAL AND DENTAL UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒1138510 東京都文京区湯島一丁目5番45号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 野村 直之 (NOMURA, Naoyuki); 〒1138510 東京都文京区湯島一丁目5番45号 国立大学法人東京医科歯科大学内 Tokyo (JP). 塙隆夫 (HANAWA, Takao); 〒1138510 東京都文京区湯島一丁目5番45号 国立大学法人東京医科歯科大学内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 中島 淳, 外 (NAKAJIMA, Jun et al.); 〒1600022 東京都新宿区新宿4丁目3番17号
- H K 新宿ビル7階 太陽国際特許事務所 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, 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, IS, JP, KE, KG, 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, 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, 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))



WO 2014/034574 A1

(54) Title: ZIRCONIUM ALLOY, BONE ANCHOR, AND METHOD FOR PRODUCING ZIRCONIUM ALLOY

(54) 発明の名称: ジルコニウム合金、骨固定具、及びジルコニウム合金の製造方法

(57) Abstract: A zirconium alloy containing niobium in an amount of 8 to 11 mass% inclusive and also containing tin and/or aluminum in a total amount of 1 to 5 mass% inclusive, with the remainder being substantially zirconium. The zirconium alloy contains an α' phase as the main phase.

(57) 要約: ニオブを8質量%以上11質量%以下含有し、スズ及びアルミニウムの少なくともいずれかを合計1質量%以上5質量%以下含有し、残部が実質的にジルコニウムであり、 α' 相を主相とする、ジルコニウム合金。

明 細 書

発明の名称：

ジルコニウム合金、骨固定具、及びジルコニウム合金の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、ジルコニウム合金、骨固定具、及びジルコニウム合金の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 骨折治療に用いられる骨固定具として、ステンレス鋼やチタン合金からなる骨固定具が臨床で使用されている。

しかし、ステンレス鋼やチタン合金の弾性率（ヤング率：約100GPa～200GPa）は皮質骨の弾性率（ヤング率：約20GPa）よりもはるかに大きいので、ステンレス鋼やチタン合金からなる骨固定具を使用した場合、荷重負荷が骨組織に伝わりにくく、その結果、荷重負荷が遮断（ストレスシールド）された骨組織では、骨吸収が促進され骨萎縮が起こる。

これまで、弾性率を低下させる目的で様々な合金の開発が試みられているが、ヤング率は低くてせいぜい85GPa程度であり、皮質骨の弾性率との差は大きいのが現状である（例えば、特開2004-089580号公報参照）。

[0003] 一方、生体用金属材料としてジルコニウム合金が注目されている。これまでに例えば、磁化率が低く磁気共鳴画像診断（magnetic resonance imaging、MRI）におけるアーチファクトの発生が起こりにくいジルコニウム合金が開示されており（例えば、特開2010-075413号公報参照）、各種の医療用部材への適用が期待されている。

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] ジルコニウムは細胞毒性が低く、また、骨との親和性が低いので、ジルコニウム合金は骨固定具の素材として有利であり、弾性率の低いジルコニウム

合金が得られれば、ストレスシールディングが発生しにくい骨固定具を提供できる。

[0005] 本発明は、上記状況のもとになされた。本発明が解決しようとする課題は、弾性率が低いジルコニウム合金を提供することである。さらに本発明が解決しようとする課題は、ストレスシールディングが発生しにくい骨固定具を提供することである。

課題を解決するための手段

[0006] 前記課題を達成するための具体的手段は以下の通りである。

<1> ニオブを8質量%以上11質量%以下含有し、スズ及びアルミニウムの少なくともいずれかを合計1質量%以上5質量%以下含有し、残部が実質的にジルコニウムであり、 α' 相を主相とする、ジルコニウム合金。

<2> 前記<1>に記載のジルコニウム合金からなる骨固定具。

<3> ニオブを8質量%以上11質量%以下含有し、スズ及びアルミニウムの少なくともいずれかを合計1質量%以上5質量%以下含有し、残部が実質的にジルコニウムである、ジルコニウム合金素材。

<4> ニオブを8質量%以上11質量%以下含有し、スズ及びアルミニウムの少なくともいずれかを合計1質量%以上5質量%以下含有し、残部が実質的にジルコニウムであるジルコニウム合金素材に、冷間塑性加工を施すことを含む、ジルコニウム合金の製造方法。

発明の効果

[0007] 本発明によれば、弾性率が低いジルコニウム合金が提供される。さらに本発明によれば、ストレスシールディングが発生しにくい骨固定具が提供される。

図面の簡単な説明

[0008] [図1]引張試験におけるジルコニウム合金素材の変位を示すグラフである。

[図2]引張試験から算出されるジルコニウム合金素材のヤング率を示すグラフである。

[図3]実施例1で作製したジルコニウム合金のヤング率を示すグラフである。

[図4]実施例1で作製したジルコニウム合金のX線回折スペクトルである。

[図5]実施例2で作製したジルコニウム合金のヤング率を示すグラフである。

[図6]実施例2で作製したジルコニウム合金のX線回折スペクトルである。

[図7]実施例5で作製したジルコニウム合金素材の形状である。

[図8]実施例5で作製したジルコニウム合金素材の磁化率を示すグラフである。

。

[図9]実施例5で作製したジルコニウム合金素材のX線回折スペクトルである。

。

[図10]実施例6で作製したジルコニウム合金のX線回折スペクトルである。

発明を実施するための形態

[0009] 以下に、本発明の実施の形態について説明するが、これらの説明及び実施例は本発明を例示するものであり、本発明の範囲を制限するものではない。

[0010] 本明細書において「～」は、その前後に記載される数値をそれぞれ最小値および最大値として含む範囲を示すものとする。

[0011] <ジルコニウム合金>

本発明のジルコニウム合金は、Nb（ニオブ）を8質量%～11質量%含有し、Sn（スズ）及びAl（アルミニウム）の一方又は両方を合計1質量%～5質量%含有し、残部が実質的にZr（ジルコニウム）であり、 α' 相を主相とする。かかる構成のジルコニウム合金は、弾性率が低く、骨固定具に好適である。また、かかる構成のジルコニウム合金は、磁化率が低く、骨固定具に好適である。

[0012] 本発明において、ジルコニウム合金の弾性率（ヤング率）は、70GPa以下が好ましく、60GPa以下がより好ましく、50GPa以下が更に好ましい。本発明において、ジルコニウム合金の磁化率（質量磁化率）は、 $2.0 \times 10^{-8} \text{m}^3/\text{kg}$ 以下が好ましく、 $1.8 \times 10^{-8} \text{m}^3/\text{kg}$ 以下がより好ましく、 $1.6 \times 10^{-8} \text{m}^3/\text{kg}$ 以下が更に好ましい。

[0013] 従来、10質量%程度のNb及び残部Zrからなる生体用のZr-Nb合金が知られている（例えば、特開2010-075413号公報参照）。

これに対し、本発明のジルコニウム合金は、Nbのほかに更にSn及びAlの一方又は両方を合計1質量%～5質量%含有するものであり、該含有率の範囲でSn及びAlの少なくともいずれかを含有することが、ジルコニウム合金の主相を α' 相とするために必要である（詳細は後述する。）。

そして、本発明のジルコニウム合金は、結晶構造の主相が α' 相であることにより、Zr単体（ β 相からなる。ヤング率：95GPa）や前記Zr-Nb合金（ β 相が主相である。）に比べて弾性率が低い。

[0014] 本発明のジルコニウム合金は、結晶構造の主相が α' 相である。 α' 相の割合は、ジルコニウム合金を構成する各相の中で最も割合が高ければ特に制限されないが、弾性率を低く抑える観点から、全相の50%以上が好ましく、全相の80%以上がより好ましい。

[0015] 本発明のジルコニウム合金は、 α' 相以外の相を有してよく、例えば β 相を有してよい。

[0016] ジルコニウム合金の相の種類および相の割合は、X線回折法による結晶構造解析により確認することができる。

[0017] 本発明のジルコニウム合金は、Zrを主成分とし、Nb、Sn及びAl以外の残部が実質的にZrである。「残部が実質的にZrである」とは、製造過程で不可避免的に混入する不純物（不可避免的不純物）が含有されていてもよいことを意味し、また、本発明の効果を損なわない限りにおいて、他の成分が含まれていてもよいことを意味する。

[0018] Zrは、Ti（チタン）に比べて骨との親和性が低いという利点がある。チタン合金を骨固定具に適用した場合、骨固定具が骨に癒着してしまい、骨癒合後に抜去しにくくなる場合があるが、本発明のジルコニウム合金は、Zrを主成分とするので、骨に癒着しにくく、抜去が容易である。

[0019] また、Zrは、細胞毒性が低く、耐食性が高く、生体内での耐久性に優れている、という性質を有するので、本発明のジルコニウム合金は、生体適合性が高い。

[0020] 本発明のジルコニウム合金は、Nbを8質量%～11質量%の範囲で含有

する。Nbの含有率の下限は、8.5質量%以上が好ましく、Nbの含有率の上限は、10質量%以下が好ましく、9.5質量%以下がより好ましい。

上記の含有率でNbを含有することにより、本発明のジルコニウム合金は、Zr単体に比べて磁化率が低くなる。したがって、本発明のジルコニウム合金は、骨固定具等の医療用部材とした場合に、Zr単体に比べて、MRIにおけるアーチファクトの発生が起こりにくい。

[0021] 単体のZrは、単体のTiに比べ力学的強度にやや劣るが、Nbを含有させ合金化することにより力学的強度を向上させ得る。したがって、本発明のジルコニウム合金は、Zr単体に比べて力学的強度が高い。

[0022] 本発明のジルコニウム合金は、Sn及びAlの一方又は両方を含有する。本発明のジルコニウム合金中のSnとAlとを合計した含有率は、1質量%～5質量%である。該合計含有率の下限は、2質量%以上が好ましく、3質量%以上がより好ましく、該合計含有率の上限は、4質量%以下が好ましい。

[0023] 本発明のジルコニウム合金が、Zr、Nb及びSnを主要成分とする合金（Zr-Nb-Sn三元合金）である場合、Snの含有率は1質量%～5質量%が好ましい。そして、Snの含有率の下限は、2質量%以上が好ましく、3質量%以上がより好ましく、Snの含有率の上限は、4質量%以下が好ましい。

[0024] 本発明のジルコニウム合金が、Zr、Nb及びAlを主要成分とする合金（Zr-Nb-Al三元合金）である場合、Alの含有率は1質量%～5質量%が好ましい。そして、Alの含有率の下限は、2質量%以上が好ましく、3質量%以上がより好ましく、Alの含有率の上限は、4質量%以下が好ましい。

[0025] 本発明のジルコニウム合金は、製造過程で混入する不可避的不純物を含有していてもよい。不可避的不純物としては、B（ホウ素）、C（炭素）、N（窒素）、O（酸素）、Na（ナトリウム）、Mg（マグネシウム）、Si（シリコン）、P（リン）、S（硫黄）、K（カリウム）、Ca（カルシウム）

ム)、Mn (マンガン) 等が挙げられる。不可避免的不純物の含有量は少ないほど好ましく、合計0.1質量%未満が好ましい。

[0026] ジルコニウム合金の成分組成は、蛍光X線分析により確認することができる。

[0027] 本発明のジルコニウム合金は、以下に説明する製造方法で製造することができる。

[0028] <ジルコニウム合金素材、ジルコニウム合金の製造方法>

本発明のジルコニウム合金素材は、Nbを8質量%~11質量%含有し、Sn及びAlの一方又は両方を合計1質量%~5質量%含有し、残部が実質的にZrの合金である。

そして、本発明のジルコニウム合金の製造方法は、本発明のジルコニウム合金素材に冷間塑性加工を施すことを含む。本発明のジルコニウム合金素材に冷間塑性加工を施すことによって、 β 相が主相である結晶構造を相変態させ主相を α' 相とし、弾性率の低いジルコニウム合金とする。

[0029] 従来知られていた、10質量%程度のNb及び残部ZrからなるZr-Nb合金に冷間塑性加工を施すと、 β 相が主相である結晶構造に ω 相が出現しやすい。 ω 相は合金の弾性率を高めるので、前記Zr-Nb合金に冷間塑性加工を施した場合、弾性率が高くなる傾向がある。

これに対して、本発明のジルコニウム合金素材は、Nbのほかに更にSn及びAlの一方又は両方を合計1質量%~5質量%含有する。Sn及びAlは本発明のジルコニウム合金素材の結晶構造の中に固溶しジルコニウム合金の相構成に関与すると考えられ、該合金素材に冷間塑性加工を施すと、 β 相が主相である結晶構造が相変態し主相が α' 相となる。そして、 α' 相は合金の弾性率を低めるので、該合金素材に冷間塑性加工を施してなる本発明のジルコニウム合金は、弾性率が低いものとなる。

[0030] Sn及びAlについて、従来、合金の磁化率を低下させ得る成分であることは知られていたが、本発明における組成でZr及びNbと共に合金化し冷間塑性加工を施すことによって合金の弾性率が低下するという効果は、従来

技術からは予測し得ない効果である。

[0031] SnとAlとは、合金の結晶構造の中に固溶し相構成に関与する点において同様の性質を有する。

また、SnとAlとは、磁化率が母材であるZrより低く、磁性が低いことが望まれる合金の成分として有利である。

さらに、SnとAlとは、毒性が低い点で同族の他の元素に比べて生体用合金の成分として有利である。

[0032] 本発明のジルコニウム合金素材中のSnとAlとを合計した含有率は、冷間塑性加工によって相変態を起こし主相を α' 相とするために1質量%~5質量%である。該合計含有率が1%に満たないと、合金素材に冷間塑性加工を施しても α' 相が出現しない。一方、該合計含有率が5%を超えると、合金素材に β 相以外の相が出現していることがある。 β 相以外の相が出現している合金素材に冷間塑性加工を施しても α' 相が主相となりにくい。該合計含有率の下限は、2質量%以上が好ましく、3質量%以上がより好ましく、該合計含有率の上限は、4質量%以下が好ましい。

[0033] 本発明のジルコニウム合金素材が、Zr、Nb及びSnを主要成分とする合金（Zr-Nb-Sn三元合金）である場合、Snの含有率は1質量%~5質量%が好ましい。そして、Snの含有率の下限は、2質量%以上が好ましく、3質量%以上がより好ましく、Snの含有率の上限は、4質量%以下が好ましい。

[0034] 本発明のジルコニウム合金素材が、Zr、Nb及びAlを主要成分とする合金（Zr-Nb-Al三元合金）である場合、Alの含有率は1質量%~5質量%が好ましい。そして、Alの含有率の下限は、2質量%以上が好ましく、3質量%以上がより好ましく、Alの含有率の上限は、4質量%以下が好ましい。

[0035] 本発明のジルコニウム合金素材は、Nbを8質量%~11質量%の範囲で含有する。Nbの含有率の下限は、8.5質量%以上が好ましく、Nbの含有率の上限は、10質量%以下が好ましく、9.5質量%以下がより好まし

い。

上記の含有率でNbを含有することにより、本発明のジルコニウム合金素材は、Zr単体に比べて磁化率が低いと考えられる。そして本発明のジルコニウム合金素材は、冷間塑性加工を施しても磁化率が低いままに保たれる。

[0036] 本発明のジルコニウム合金素材は、冷間塑性加工を施すことによって α' 相が主相となることを妨げない限りにおいて、Zr、Nb、Sn及びAl以外の他の成分が含まれていてもよい。

[0037] 本発明のジルコニウム合金素材は、製造過程で混入する不可避的不純物（B、C、N、O、Cu、Mg、Si、P、S、K、Ca、Mn等）を含んでいてもよい。不可避的不純物の含有量は少ないほど好ましく、合計0.1質量%未満が好ましい。

[0038] 本発明のジルコニウム合金素材は、Nbを8質量%～11質量%含有し、Sn及びAlの一方又は両方を合計1質量%～5質量%含有し、残部がZrである混合物を原料にして、鑄造によって得ることができる。

[0039] 本発明のジルコニウム合金素材は、合金成分及び合金組織の均一化や内部応力の除去を図る目的で均質化处理（例えば、500℃～1000℃/1分～60分の熱処理）が施されたものが好ましい。また、本発明のジルコニウム合金素材は、鑄塊表面の偏析層を面削したものでよい。

[0040] 本発明のジルコニウム合金の製造方法は、本発明のジルコニウム合金素材に冷間塑性加工を施す工程を含む。さらに、本発明のジルコニウム合金の製造方法は、Nbと、Sn及びAlの少なくともいずれかと、Zrとを含む混合物を原料にして、本発明のジルコニウム合金素材を鑄造する工程；鑄造して得た本発明のジルコニウム合金素材に均質化处理を施す工程；の少なくともいずれかを含んでもよい。

[0041] 本発明のジルコニウム合金素材に施す冷間塑性加工としては、再結晶温度未満の温度下で行う塑性加工であれば特に制限されず、例えば、常温下で行う、圧延、鍛造、押出し、引抜き、線引き、スウェージ加工、プレス加工、曲げ加工が挙げられる。

[0042] 本発明のジルコニウム合金素材に施す冷間塑性加工の加工率は、特に制限されず、本発明のジルコニウム合金素材に相変態を起こし α' 相を主相とし得る範囲を加工方法に応じて選択する。例えば、圧延加工する場合は、圧下率（板厚減少率）を10%以上にすることが好ましく、スウェージ加工する場合は、加工率（断面積の減少率）を10%以上にすることが好ましい。

[0043] 本発明のジルコニウム合金素材は、冷間塑性加工を施すことで弾性率が低いものとなり、その上、冷間塑性加工を施しても磁化率が低いままに保たれるので、医療用部材（特に骨固定具）の製造用の素材として有利である。

[0044] <骨固定具>

本発明の骨固定具は、本発明のジルコニウム合金からなる。

本発明の骨固定具は、弾性率が低い本発明のジルコニウム合金からなることにより、ストレスシールディングが発生しにくい。

また、本発明の骨固定具は、磁化率が低い本発明のジルコニウム合金からなることにより、MRIにおけるアーチファクトの発生が起こりにくい。

さらに、本発明の骨固定具は、骨との親和性が低い本発明のジルコニウム合金からなることにより、骨に癒着しにくく抜去が容易である。

[0045] 本発明の骨固定具は、本発明のジルコニウム合金素材に冷間塑性加工を施して本発明のジルコニウム合金へと相変態させながら所望の形状に成形し、製造することができる。この場合、更に、切削、研削のような機械加工；各種ブラスト処理のような表面処理；等を施してもよい。

ほかに、本発明の骨固定具は、本発明のジルコニウム合金素材に冷間塑性加工を施して本発明のジルコニウム合金へと相変態させた後に、切削、研削のような機械加工；各種ブラスト処理のような表面処理；等を施して所望の形状に成形し、製造することができる。

[0046] 骨固定具の具体例としては、骨接合板、骨接合用くぎ、骨接合用ねじ、骨固定用プレート、髄内釘などが挙げられる。

実施例

[0047] 以下に実施例を挙げて、本発明をさらに具体的に説明する。以下の実施例

に示す材料、使用量、割合、処理手順等は、本発明の趣旨を逸脱しない限り適宜変更することができる。したがって、本発明の範囲は以下に示す具体例により限定的に解釈されるべきものではない。

[0048] 以下の実施例においては、特に断りのない限り、ヤング率は自由共振型弾性率測定装置（日本テクノプラス社製J E - R T）を用いて測定し、磁化率は磁気天秤（Sherwood Scientific社製MSB-MK I）を用いて測定した。

[0049] <ジルコニウム合金素材の作製>

〔 casting 〕

表 1 に示す各組成の混合物をそれぞれアーク溶解炉に入れ、昇温し溶解させた。次に、溶解させた混合物（溶湯）を鋳型に流し込み、溶湯を冷却し凝固させた。そして、鋳型から凝固した合金を取り出し、表面にサンドブラスト処理を施し、表面を清浄化した。

[0050] [表1]

	合金の組成（質量％）		
	Nb	Sn	Zr
Zr-9Nb-3Sn	9	3	残部
Zr-14Nb	14	0	残部
Zr-20Nb	20	0	残部

[0051] こうして、上記の各組成について、角柱状（20mm×10mm×10mm）及び円柱状（直径5mm×長さ50mm）のジルコニウム合金素材を得た。Zr-9Nb-3Snについては、ダンベル型のジルコニウム合金素材も作製した。以下、これらのジルコニウム合金素材を鋳造材と称する。

[0052] [均質化熱処理]

上記で得た角柱状及び円柱状のジルコニウム合金素材に、900℃/60分間の熱処理による均質化処理を施した。以下、均質化処理後のジルコニウム合金素材をSTQ材と称する。各組成の角柱状及び円柱状のSTQ材を、後述する実施例1～4に使用した。

[0053] [ジルコニウム合金素材の引張試験]

Zr-9Nb-3Snのダンベル型鑄造材を試験片とし、引張荷重を加えて試験片の変位を測定し該変位からヤング率を算出する引張試験を行った。具体的には、試験装置のクロスヘッドを一定速度で上側に移動することによりダンベル型鑄造材に約0.6%の塑性歪を発生させたのち、クロスヘッドを同じ速度で下側に移動し、荷重がゼロになるまで除荷することを1サイクルとし、これを繰り返した。サイクルと試験片の変位との関係を図1に示す。負荷および除荷ごとの試料のヤング率を表2及び図2に示す。

[0054] [表2]

ダンベル型 鑄造材	サイクル	負荷	除荷
		ヤング率 (E/GPa)	ヤング率 (E/GPa)
Zr-9Nb-3Sn	1回目	57.8	58.8
	2回目	57.6	51.2
	3回目	52.2	46.5
	4回目	51.4	41.9
	5回目	46.5	39.4
	6回目	42.4	37.7
	7回目	41.1	35.5
	8回目	39.2	34.1
	9回目	37.8	32.8
	10回目	36.0	—

[0055] 表2及び図2から分かるとおり、Zr-9Nb-3Snの鑄造材（本発明のジルコニウム合金素材）は、常温下の塑性変形の繰返しにともなってヤング率が低下した。

[0056] <実施例1>

[圧延材の作製]

Zr-9Nb-3Snの角柱状STQ材を、圧延機によって室温下で圧延し、圧延材を作製した。圧延の際には、STQ材の20mm辺の方向を圧延方向とし、20mm×10mmの面を圧延面とした。圧下率を表3に記載の

とおりに変えて、実施例 1-2~1-5 の圧延材を作製した。実施例 1-1 は、圧延を施さなかった STQ 材である。

同様に、Zr-14Nb の角柱状 STQ 材から、比較例 1-2~1-4 の圧延材を作製した。比較例 1-1 は、圧延を施さなかった STQ 材である。

[0057] [圧延材のヤング率の測定]

実施例 1-1~1-5 及び比較例 1-1~1-4 の各材から、ヤング率測定用の試験片を採取し、ヤング率を測定した。その結果を表 3 及び図 3 に示す。なお、ヤング率測定用の試験片は、試験片の長さ方向を RD 方向（圧延方向）に一致させ、試験片の幅方向を TD 方向（圧延直角方向）に一致させ、試験片の厚さ方向を ND 方向（圧延面法線方向）に一致させて採取した。

[0058] [表 3]

	圧下率	ヤング率 (E /GPa)	合金の組成
実施例 1-1	0%	73.43 (±1.27)	Zr-9Nb-3Sn
実施例 1-2	10%	44.99 (±1.09)	
実施例 1-3	30%	49.89 (±1.88)	
実施例 1-4	40%	46.29 (±1.68)	
実施例 1-5	45%	46.15 (±2.65)	
比較例 1-1	0%	64.60 (±1.74)	Zr-14Nb
比較例 1-2	30%	81.94 (±2.75)	
比較例 1-3	60%	80.47 (±3.18)	
比較例 1-4	90%	82.79 (±2.88)	

※カッコ内の数字は標準偏差。n=3

[0059] 表 3 及び図 3 に示すとおり、実施例 1-2~1-5（本発明のジルコニウム合金）は、冷間圧延を施さなかった実施例 1-1（本発明のジルコニウム合金素材）に比べて、ヤング率が低かった。即ち、Zr-9Nb-3Sn の STQ 材（本発明のジルコニウム合金素材）は、冷間圧延によってヤング率が低下した。

[0060] 一方、表 3 及び図 3 に示すとおり、比較例 1-2~1-4 は、冷間圧延を

施さなかった比較例 1-1 に比べて、ヤング率が高かった。即ち、Zr-14Nb の STQ 材は、冷間圧延によってヤング率が増加した。

[0061] [圧延材の X 線回折]

実施例 1-1 ~ 1-5 の各材について、X 線回折装置を用いて、X 線回折法による結晶構造解析を行った。その結果を図 4 に示す。図 4 には、下から順に、実施例 1-1、実施例 1-2、実施例 1-3、実施例 1-4、実施例 1-5 の各材の X 線回折スペクトルを示す。図 4 中において、各ピークに付された三角印、丸印、四角印は、各ピークがそれぞれ α' 相、 β 相、 ω 相に帰属することを示し、ピークのそばに付された数字は、そのピークが帰属する結晶面の面方位を示す。

X 線回折装置および測定条件は、下記のとおりである。

- ・装置：Bruker AXS 社製 D8 Advance
- ・X 線源：Cu-K α 線
- ・圧延面に対して X 線回折測定を行った。

[0062] 図 4 から分かるとおり、実施例 1-1 (本発明のジルコニウム合金素材) は β 相が主相であったが、実施例 1-2 ~ 1-5 (本発明のジルコニウム合金) は α' 相が主相であった。即ち、Zr-9Nb-3Sn の STQ 材 (本発明のジルコニウム合金素材) に冷間圧延を施すと、 β 相が主相であった結晶構造が相変態し α' 相が主相となった。

[0063] <実施例 2>

[線材 (スウェージ加工材) の作製]

Zr-9Nb-3Sn の円柱状 STQ 材に、室温下でスウェージ加工 (半径方向から圧縮し長手方向に伸ばす加工) を施し、線材を作製した。加工率 (断面積の減少率) を表 4 に記載のとおりに変えて、実施例 2-2 ~ 2-9 の線材を作製した。実施例 2-1 は、スウェージ加工を施さなかった STQ 材である。

[0064] [線材のヤング率の測定]

実施例 2-1 ~ 2-9 の各材から、ヤング率測定用の試験片を採取し、ヤ

ング率を測定した。その結果を表4及び図5に示す。なお、ヤング率測定用の試験片は、試験片の長さ方向をスウェージ加工の延伸方向（線材の長手方向）に一致させて採取した。

[0065] [表4]

	加工率	ヤング率 (E /GPa)	合金の組成
実施例 2-1	0%	69.08 (± 1.65)	Zr-9Nb-3Sn
実施例 2-2	19%	51.85 (± 0.68)	
実施例 2-3	36%	48.80 (± 0.67)	
実施例 2-4	51%	48.41 (± 0.51)	
実施例 2-5	64%	48.7 (± 1.17)	
実施例 2-6	75%	49.0 (± 1.24)	
実施例 2-7	84%	50.2 (± 0.74)	
実施例 2-8	91%	49.5 (± 2.70)	
実施例 2-9	96%	51.2 (± 1.62)	

※カッコ内の数字は標準偏差。n=3

[0066] 表4及び図5に示すとおり、実施例2-2～2-9（本発明のジルコニウム合金）は、冷間スウェージ加工を施さなかった実施例2-1（本発明のジルコニウム合金素材）に比べて、ヤング率が低かった。即ち、Zr-9Nb-3SnのSTQ材（本発明のジルコニウム合金素材）は、冷間スウェージ加工によってヤング率が低下した。

[0067] [線材のX線回折]

実施例2-1～2-5、2-7、2-8の各材について、X線回折装置を用いて、X線回折法による結晶構造解析を行った。その結果を図6に示す。図6には、下から順に、実施例2-1、実施例2-2、実施例2-3、実施例2-4、実施例2-5、実施例2-7、実施例2-8の各材のX線回折スペクトルを示す。図6中において、各ピークに付された三角印、丸印、四角印は、各ピークがそれぞれ α' 相、 β 相、 ω 相に帰属することを示し、ピークのそばに付された数字は、そのピークが帰属する結晶面の面方位を示す。

X線回折装置および測定条件は、下記のとおりである。

- ・装置：Bruker AXS社製D8 Advance
- ・X線源：Cu-K α 線
- ・線材の長手方向に対して垂直な面に対してX線回折測定を行った。

[0068] 図6から分かるとおり、実施例2-1（本発明のジルコニウム合金素材）は β 相が主相であったが、実施例2-2~2-5、2-7、2-8（本発明のジルコニウム合金）は α' 相が主相であった。即ち、Zr-9Nb-3SnのSTQ材（本発明のジルコニウム合金素材）に冷間スウェージ加工を施すと、 β 相が主相であった結晶構造が相変態し α' 相が主相となった。

[0069] <実施例3>

〔圧延材の作製〕

Zr-9Nb-3Snの角柱状STQ材を、圧延機によって室温下で圧延し、圧延材を作製した。圧延の際には、STQ材の20mm辺の方向を圧延方向とし、20mm×10mmの面を圧延面とした。圧下率を表5に記載のとおりに変えて、実施例3-2~3-5の圧延材を作製した。実施例3-1は、圧延を施さなかったSTQ材である。

[0070] 〔圧延材の磁化率の測定〕

実施例3-1~3-5の各材の磁化率を、ND方向及びTD方向に測定した結果を表5に示す。

[0071] [表5]

	圧下率	質量磁化率 ($10^{-8} \text{m}^3/\text{kg}$)		合金の組成
		ND方向	TD方向	
実施例 3-1	0%	1.48 (± 0.02)	1.48 (± 0.02)	Zr-9Nb-3Sn
実施例 3-2	11.97%	1.48 (± 0.01)	1.49 (± 0.01)	
実施例 3-3	31.70%	1.50 (± 0.03)	1.46 (± 0.01)	
実施例 3-4	39.43%	1.51 (± 0.00)	1.44 (± 0.01)	
実施例 3-5	46.22%	1.53 (± 0.02)	1.45 (± 0.00)	

※カッコ内の数字は標準偏差。n=3

[0072] 表5に示すとおり、実施例3-2~3-5（本発明のジルコニウム合金）は、冷間圧延を施さなかった実施例3-1（本発明のジルコニウム合金素材

）と同程度の磁化率であった。即ち、Zr-9Nb-3SnのSTQ材（本発明のジルコニウム合金素材）は、冷間圧延を施しても、磁化率が大きく上昇することはなく、同程度に保たれていた。

[0073] <実施例4>

〔圧延材の作製〕

Zr-9Nb-3Snの角柱状STQ材を、圧延機によって室温下で圧延し、圧延材を作製した。圧延の際には、STQ材の20mm辺の方向を圧延方向とし、20mm×10mmの面を圧延面とした。圧下率を表6に記載のとおりにして、実施例4-2の圧延材を作製した。実施例4-1は、圧延を施さなかったSTQ材である。

同様に、Zr-14Nb及びZr-20Nbの角柱状STQ材から、比較例4-2及び4-4の圧延材を作製した。比較例4-1及び4-3は、圧延を施さなかったSTQ材である。

[0074] 〔圧延材の磁化率の測定〕

実施例4-1～4-2及び比較例4-1～4-4の各材の磁化率を、ND方向及びTD方向に測定した結果を表6に示す。

[0075] [表6]

	圧下率	質量磁化率 ($10^{-8} \text{m}^3/\text{kg}$)		合金の組成
		ND方向	TD方向	
実施例 4-1	0%	1.48 (±0.02)	1.48 (±0.02)	Zr-9Nb-3Sn
実施例 4-2	30%	1.50 (±0.03)	1.46 (±0.01)	
比較例 4-1	0%	1.65 (±0.02)	1.65 (±0.02)	Zr-14Nb
比較例 4-2	30%	1.54 (±0.01)	1.53 (±0.01)	
比較例 4-3	0%	1.85 (±0.01)	1.85 (±0.01)	Zr-20Nb
比較例 4-4	30%	1.77 (±0.01)	1.76 (±0.01)	

※カッコ内の数字は標準偏差。n=3

[0076] 表6に示すとおり、Zr-9Nb-3Snの圧延材（実施例4-2）（本発明のジルコニウム合金）は、Zr-14Nbの圧延材（比較例4-2）及びZr-20Nbの圧延材（比較例4-4）に比べて、ND方向及びTD方

向ともに磁化率が低かった。

[0077] 実施例 1 及び 2 の結果に明らかなどおり、本発明のジルコニウム合金素材に冷間塑性加工を施すことで相変態が起こり、 α' 相が主相となり、本発明のジルコニウム合金が製造される。

[0078] 実施例 1 及び 2 の結果に明らかなどおり、本発明のジルコニウム合金は、弾性率が低く（実施例 1 及び 2 で作製したものは、ヤング率が 60 GPa 以下である。）、したがって、骨固定具に適用した場合、ストレスシールドリングが発生しにくい。

[0079] 実施例 3 及び 4 の結果に明らかなどおり、本発明のジルコニウム合金は、磁化率が低く（実施例 3 及び 4 で作製したものは、質量磁化率が $1.6 \times 10^{-8} \text{ m}^3 / \text{kg}$ 以下である。）、したがって、骨固定具に適用した場合、MRI におけるアーチファクトの発生が起こりにくい。

[0080] <実施例 5>

[ジルコニウム合金素材の作製]

表 7 に示す各組成の混合物をそれぞれ調製し、タングステン電極を備えた非消耗型アルゴンアーク溶解炉を用いて、ボタン状インゴットを溶製した。このボタン状インゴットを、アルゴンアーク遠心鑄造機を用いて、図 7 に示す形状に鑄造した。こうして、下記の各組成について、ダンベル型のジルコニウム合金素材を得た。また、同じ方法で、下記の各組成について、円柱状（直径 3 mm × 長さ 40 mm）のジルコニウム合金素材を得た。

[0081]

[表7]

		合金の組成 (質量%)		
		Nb	Sn	Zr
比較例 5-1	Zr-9Nb	9	0	残部
実施例 5-1	Zr-9Nb-1Sn	9	1	残部
実施例 5-2	Zr-9Nb-2Sn	9	2	残部
実施例 5-3	Zr-9Nb-2.5Sn	9	2.5	残部
実施例 5-4	Zr-9Nb-3Sn	9	3	残部
実施例 5-5	Zr-9Nb-3.5Sn	9	3.5	残部
実施例 5-6	Zr-9Nb-4Sn	9	4	残部
実施例 5-7	Zr-9Nb-5Sn	9	5	残部
比較例 5-2	Zr-9Nb-7Sn	9	7	残部

[0082] [X線回折、ヤング率の測定、及び磁化率の測定]

実施例 5-1～5-7 及び比較例 5-1～5-2 の円柱状ジルコニウム合金素材について、実施例 1 における方法と同じ方法で、X線回折法による結晶構造解析と、ヤング率の測定を行った。また、実施例 5-1、実施例 5-4、実施例 5-7、比較例 5-1 及び比較例 5-2 の円柱状ジルコニウム合金素材について、磁化率を測定した。その結果を表 8 に示す。また、図 8 に磁化率を示し、図 9 に X線回折スペクトルを示す。

図 9 の X線回折スペクトルは、(a) 比較例 5-1、(b) 実施例 5-1、(c) 実施例 5-2、(d) 実施例 5-3、(e) 実施例 5-4、(f) 実施例 5-5、(g) 実施例 5-6、(h) 実施例 5-7、(i) 比較例 5-2 である。図 9 中において、ピークのそばに付された数字は、そのピークが帰属する結晶面の面方位を示す。

[0083]

[表8]

	合金の組成	相構成	ヤング率 (E/GPa)	質量磁化率 ($10^{-8} \text{m}^3/\text{kg}$)
比較例 5-1	Zr-9Nb	β (強) + ω (微弱)	95.5	1.43 (± 0.02)
実施例 5-1	Zr-9Nb-1Sn	β (強) + ω (微弱)	測定せず	1.48 (± 0.04)
実施例 5-2	Zr-9Nb-2Sn	β (強) + ω (微弱)	83.0	測定せず
実施例 5-3	Zr-9Nb-2.5Sn	β (強) + ω (微弱)	72.2	測定せず
実施例 5-4	Zr-9Nb-3Sn	β (強) + ω (微弱)	67.6	1.53 (± 0.01)
実施例 5-5	Zr-9Nb-3.5Sn	β (強) + ω (微弱)	66.0	測定せず
実施例 5-6	Zr-9Nb-4Sn	β (強) + ω (微弱)	62.0	測定せず
実施例 5-7	Zr-9Nb-5Sn	β (強) + ω (微弱)	59.5	1.64 (± 0.02)
比較例 5-2	Zr-9Nb-7Sn	β (強)	測定せず	1.64 (± 0.00)

※カッコ内の数字は標準偏差。n=3

[0084] 表8から分かるとおり、Nbを9質量%含有するジルコニウム合金素材は、Snの添加量が多くなるにしたがって、ヤング率が低下し、磁化率が上昇した。ジルコニウム合金素材は、Snの添加によって β 相が安定化し、その結果、ヤング率は低下し磁化率は上昇すると考えられた。

[0085] Nbを9質量%含有し且つSnを1質量%~5質量%の範囲で含有する本発明のジルコニウム合金素材は、この範囲でSnの含有率が多いほど、ヤング率が低く、しかし、磁化率は高い。

本発明のジルコニウム合金素材は、冷間塑性加工を施すことによって β 相が α' 相に相変態しヤング率は低下するが(実施例1参照)、冷間塑性加工を施しても磁化率はほとんど低下しない(実施例3参照)。

したがって、Nbを9質量%含有し且つSnを含有する本発明のジルコニウム合金素材は、冷間塑性加工を施した後のヤング率と磁化率のバランスを考慮すると、Snの含有率が3質量%~4質量%の範囲であることが特に好ましい。

[0086] <実施例6>

[引張試験]

実施例5-1~5-7及び比較例5-1~5-2のダンベル型ジルコニウ

ム合金素材を、引張試験機（島津製作所社製AG-200B）を用いて、室温下で、初期ひずみ速度 $9.27 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ にて、破断するまで引っ張った。そして、破断した各合金の破断部近傍から、直径3mmの円板状に合金を切り出した。こうして、実施例5-1～5-7及び比較例5-1～5-2のジルコニウム合金素材に引張試験を行って（即ち、冷間塑性加工を施して）、実施例6-1～6-7及び比較例6-1～6-2のジルコニウム合金を得た。

[0087] [X線回折]

実施例6-2～6-6の各合金について、実施例1における方法と同じ方法で、X線回折法による結晶構造解析を行った。その結果を、実施例5-1～5-7及び比較例5-1～5-2の結果とともに、表9に示す。また、図10にX線回折スペクトルを示す。

図10のX線回折スペクトルは、(a) 実施例6-2、(b) 実施例6-3、(c) 実施例6-4、(d) 実施例6-5、(e) 実施例6-6である。図10中において、ピークのそばに付された数字は、そのピークが帰属する結晶面の面方位を示す。

[0088] [表9]

合金の組成	合金素材	合金素材の相構成	引張試験後の合金	合金の相構成
Zr-9Nb	比較例5-1	β (強) + ω (微弱)	比較例6-1	解析せず
Zr-9Nb-1Sn	実施例5-1	β (強) + ω (微弱)	実施例6-1	解析せず
Zr-9Nb-2Sn	実施例5-2	β (強) + ω (微弱)	実施例6-2	β (強) + ω (微弱)
Zr-9Nb-2.5Sn	実施例5-3	β (強) + ω (微弱)	実施例6-3	β (強) + ω (微弱)
Zr-9Nb-3Sn	実施例5-4	β (強) + ω (微弱)	実施例6-4	α' (強) + β (弱) + ω (弱)
Zr-9Nb-3.5Sn	実施例5-5	β (強) + ω (微弱)	実施例6-5	α' (強) + β (弱) + ω (弱)
Zr-9Nb-4Sn	実施例5-6	β (強) + ω (微弱)	実施例6-6	β (強) + α' (弱) + ω (弱)
Zr-9Nb-5Sn	実施例5-7	β (強) + ω (微弱)	実施例6-7	解析せず
Zr-9Nb-7Sn	比較例5-2	β (強)	比較例6-2	解析せず

[0089] 表9に示すとおり、実施例6-4～6-6の合金に α' 相が出現している

ことが確認された。Nbを9質量%含有し且つSnを含有するジルコニウム合金素材は、冷間塑性加工を施したときの α' 相の出現の確実さの観点で、Snの含有率が3質量%~4質量%の範囲であることが特に好ましい。

[0090] 実施例5-1~5-7の合金素材は、Snの添加によってヤング率が低下しているが(表8参照)、この素材に冷間塑性加工を施せば、 α' 相が出現し、ヤング率がより低下した合金となり得る。

[0091] 実施例5及び6の結果が示すとおり、本発明のジルコニウム合金素材が、Zr、Nb及びSnを主要成分とする合金(Zr-Nb-Sn三元合金)でありNbを9質量%含有する場合、Snの含有率は、1質量%~5質量%の範囲が好ましく、3質量%~4質量%の範囲が特に好ましい。

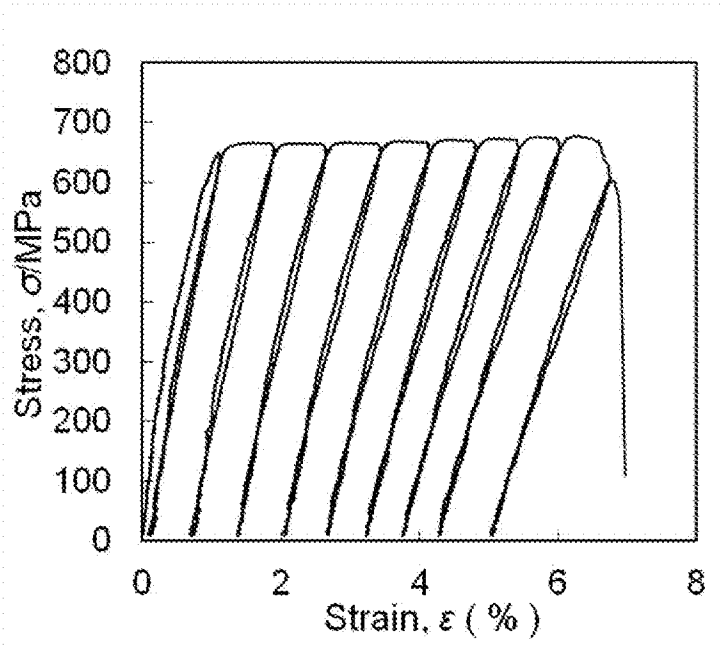
[0092] 2012年8月28日に出願の日本国出願番号第2012-187593号の開示はその全体が参照により本明細書に取り込まれる。

本明細書に記載された全ての文献、特許出願、及び技術規格は、個々の文献、特許出願、及び技術規格が参照により取り込まれることが具体的かつ個々に記された場合と同程度に、本明細書中に参照により取り込まれる。

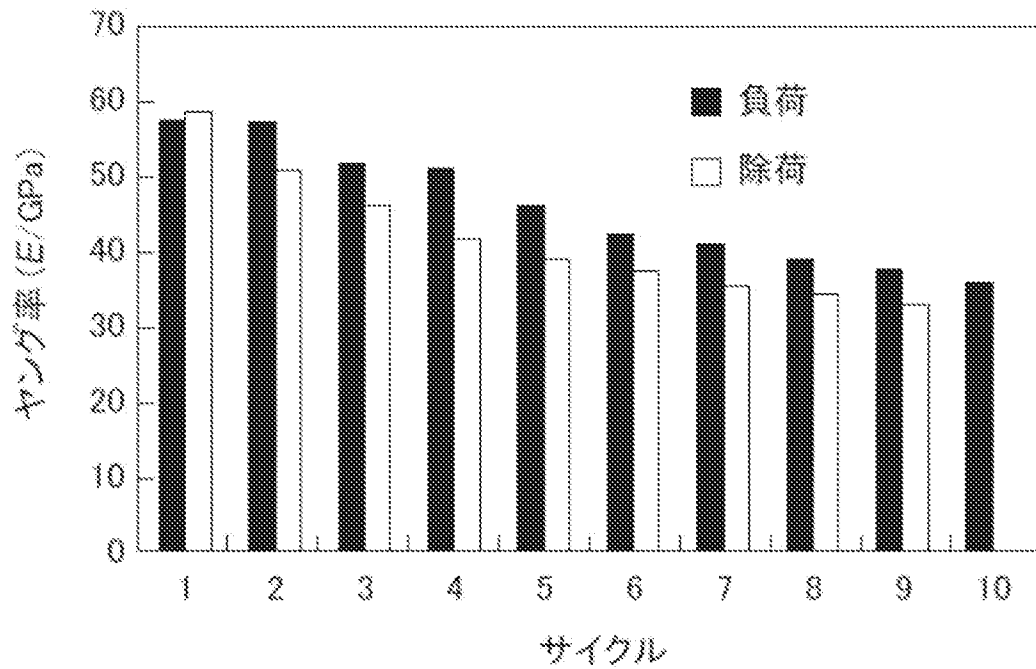
請求の範囲

- [請求項1] ニオブを8質量%以上11質量%以下含有し、スズ及びアルミニウムの少なくともいずれかを合計1質量%以上5質量%以下含有し、残部が実質的にジルコニウムであり、 α' 相を主相とする、ジルコニウム合金。
- [請求項2] 請求項1に記載のジルコニウム合金からなる骨固定具。
- [請求項3] ニオブを8質量%以上11質量%以下含有し、スズ及びアルミニウムの少なくともいずれかを合計1質量%以上5質量%以下含有し、残部が実質的にジルコニウムである、ジルコニウム合金素材。
- [請求項4] ニオブを8質量%以上11質量%以下含有し、スズ及びアルミニウムの少なくともいずれかを合計1質量%以上5質量%以下含有し、残部が実質的にジルコニウムであるジルコニウム合金素材に、冷間塑性加工を施すことを含む、ジルコニウム合金の製造方法。

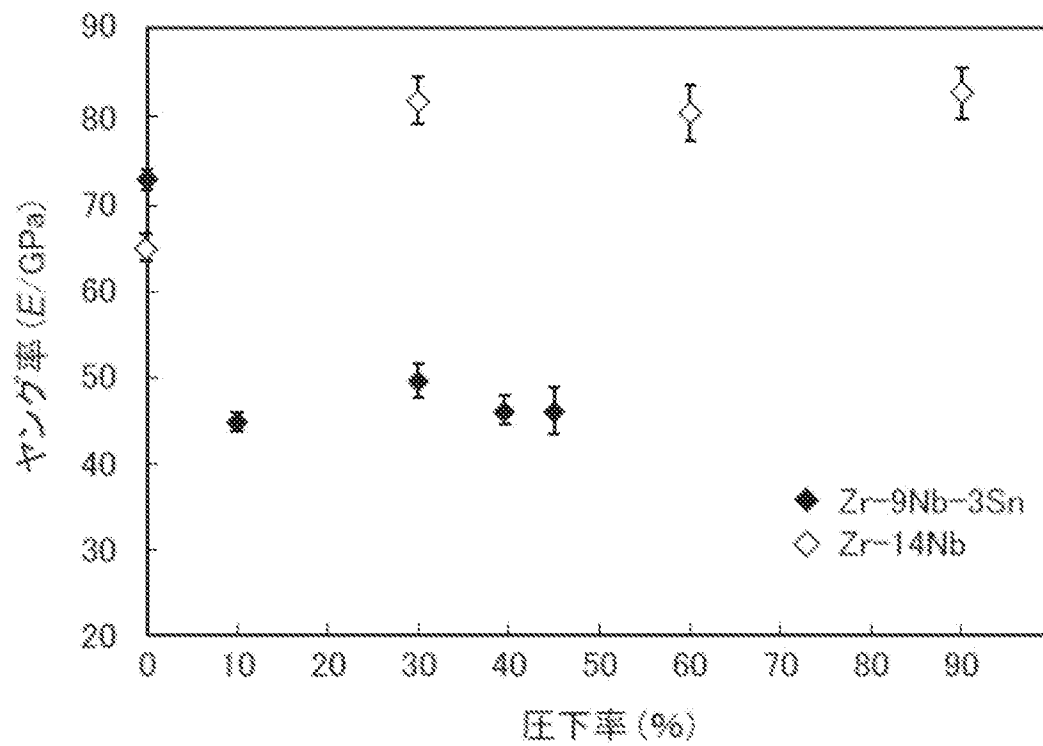
[図1]



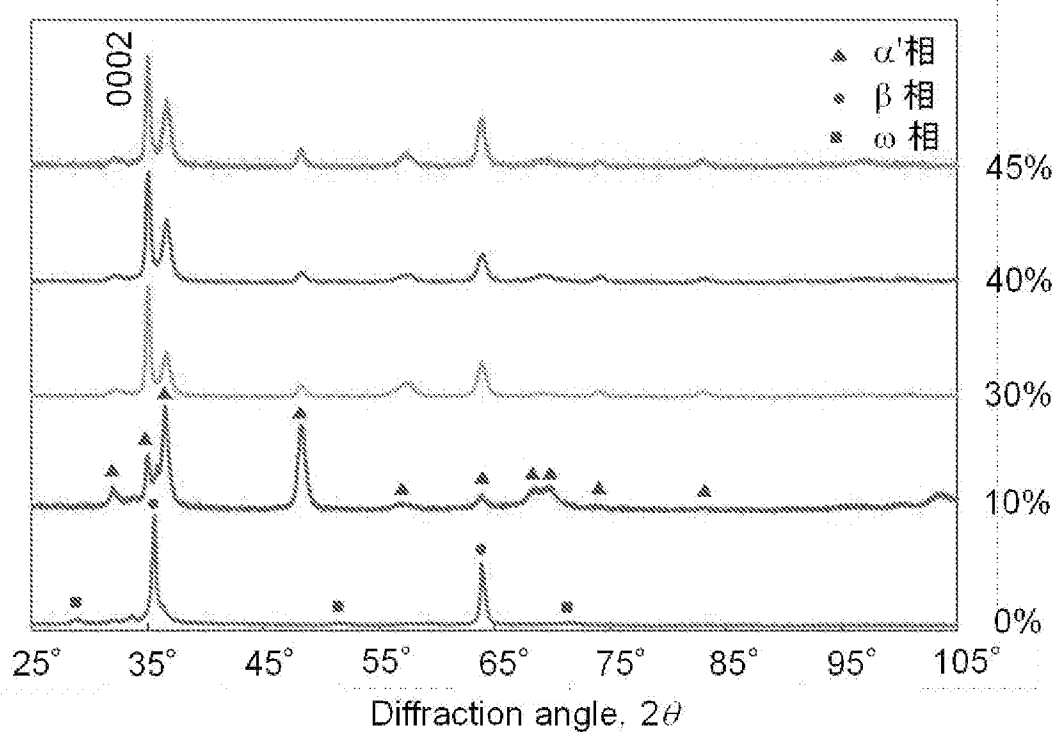
[図2]



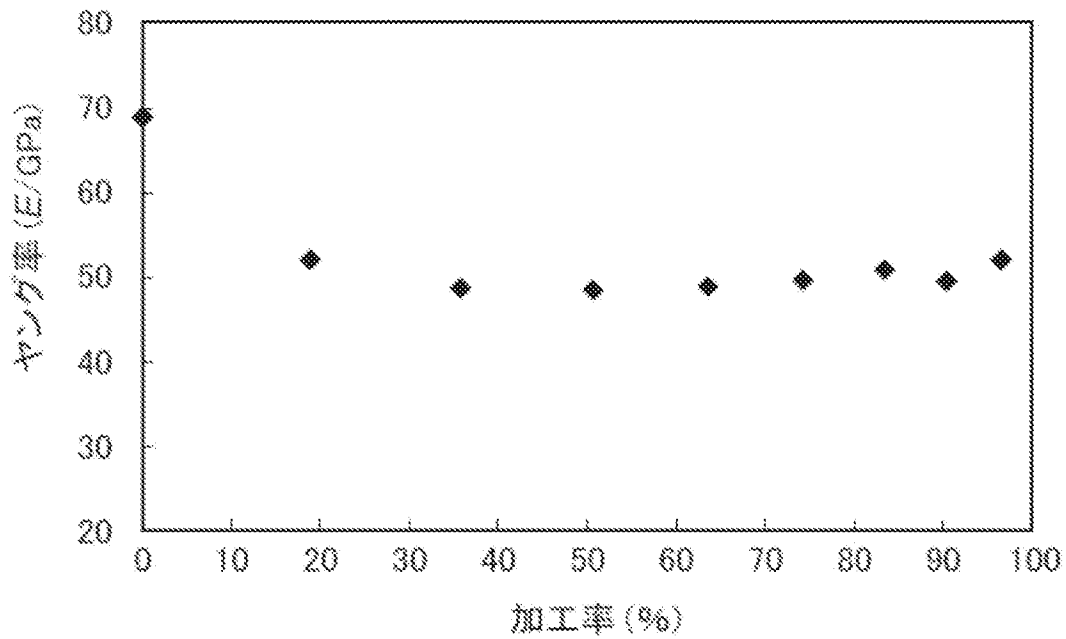
[図3]



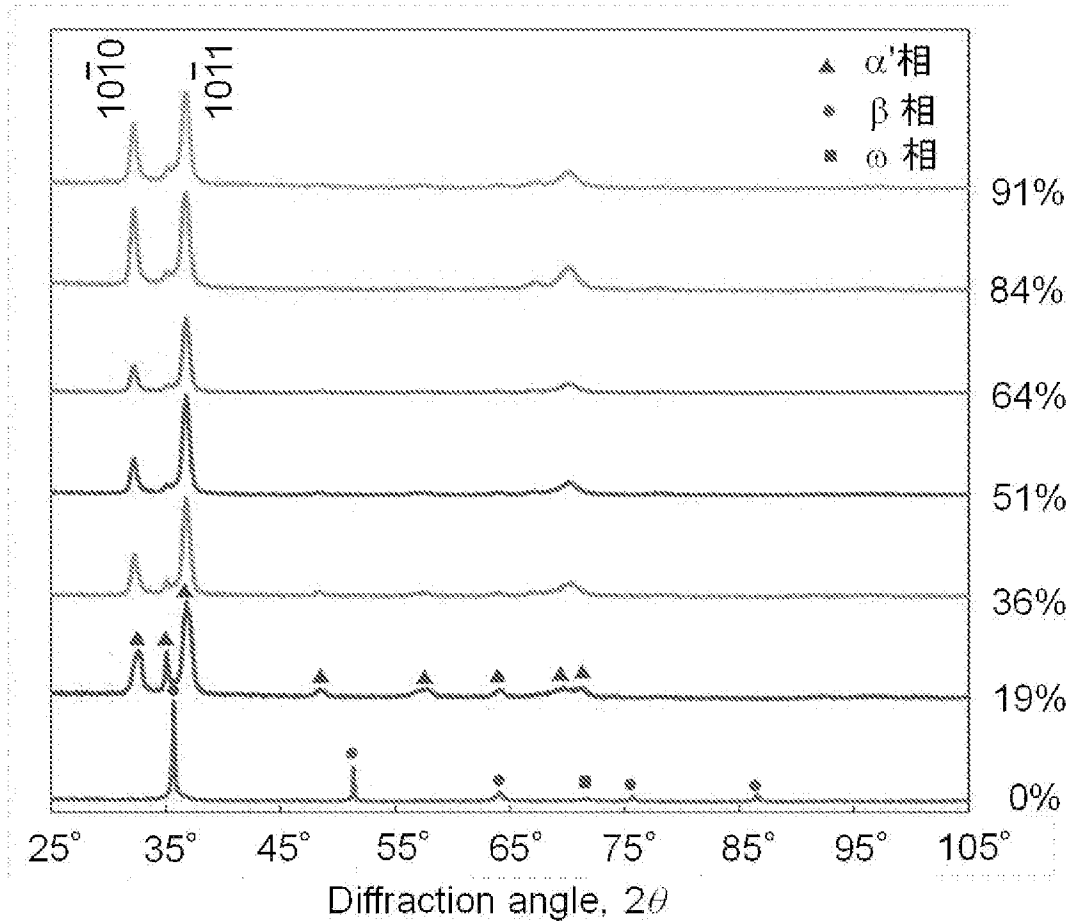
[図4]



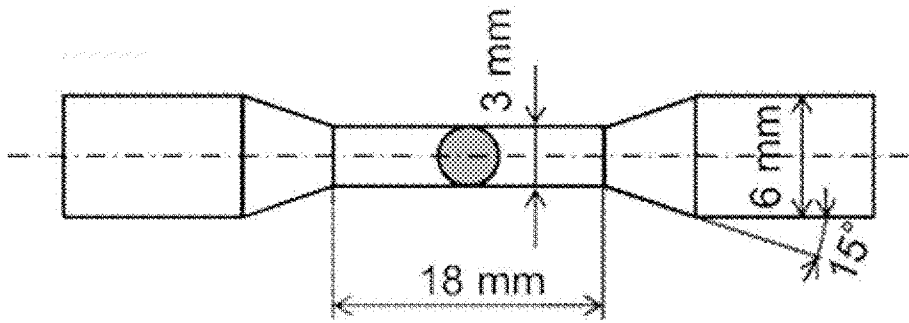
[図5]



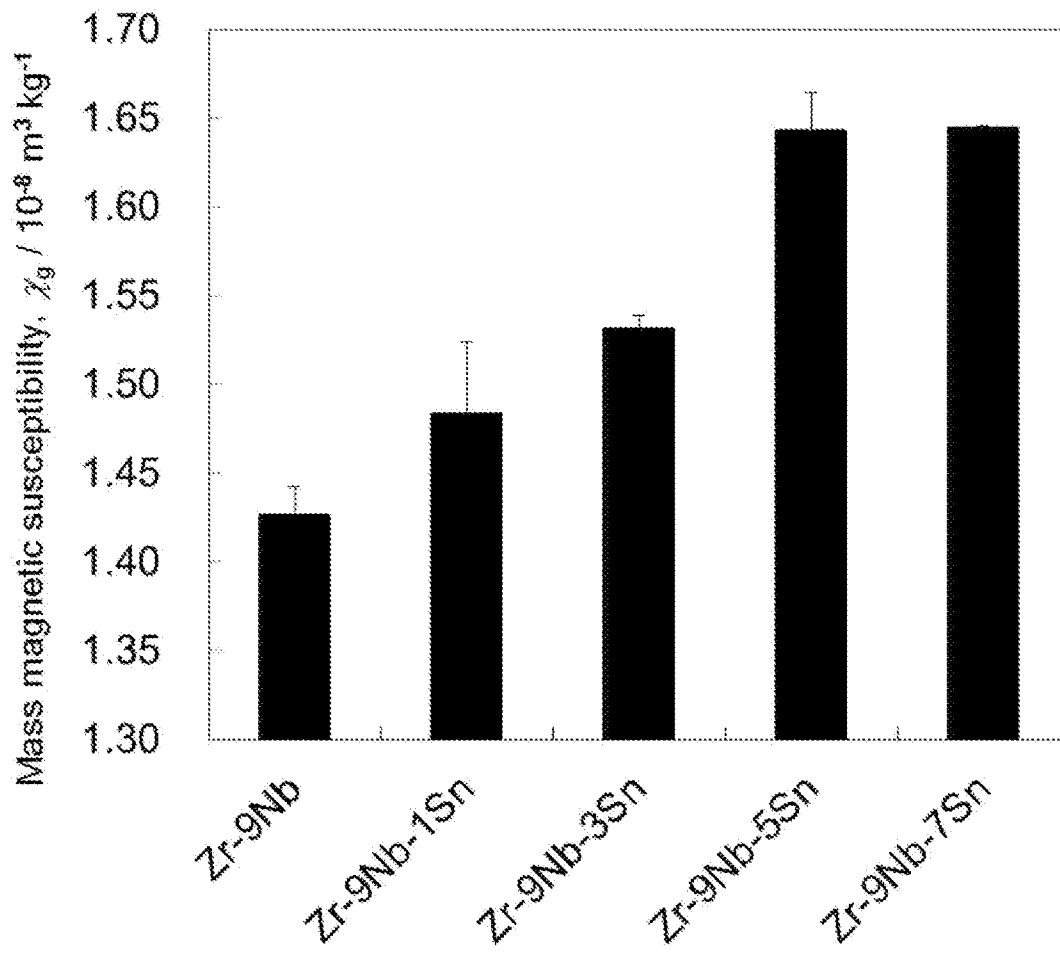
[図6]



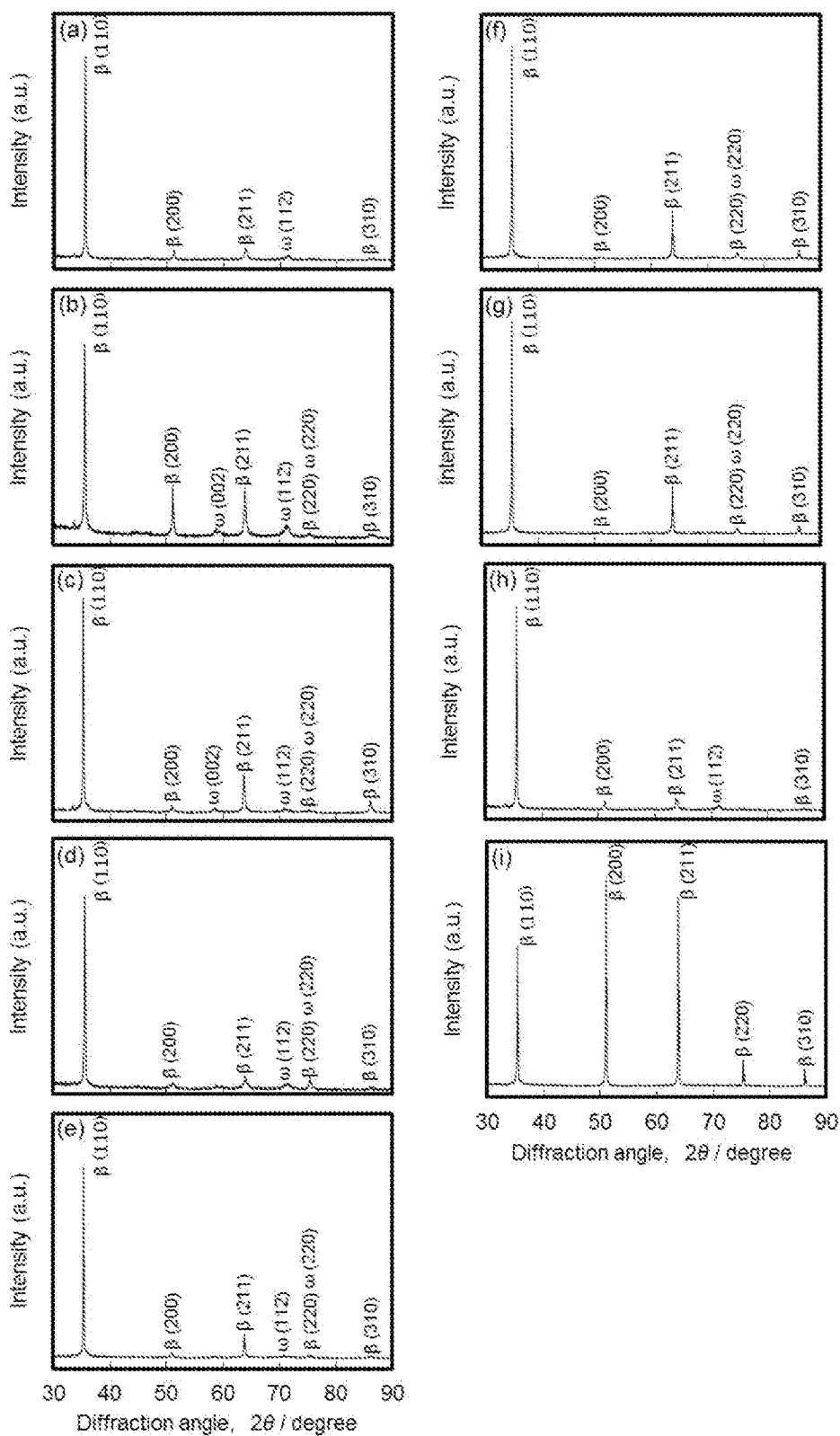
[図7]



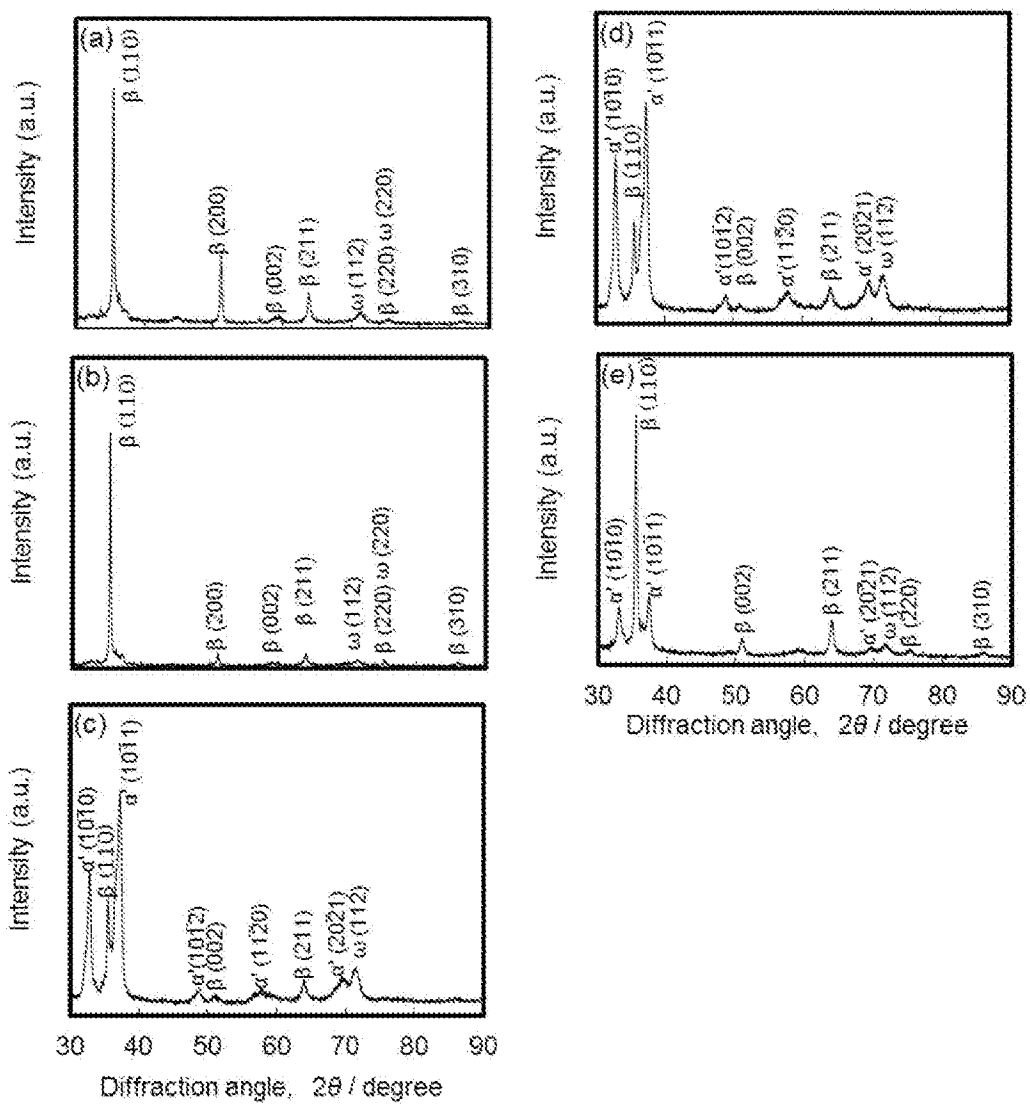
[図8]



[9]



[Fig. 10]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/072618

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C22C16/00(2006.01)i, A61L27/00(2006.01)i, C22F1/18(2006.01)i, C22F1/00(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)
C22C16/00, A61L27/00, C22F1/18, C22F1/00

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	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2001-124882 A (Nuclear Fuel Industrial Co., Ltd.), 11 May 2001 (11.05.2001), claims; table 1 (Family: none)	1, 3, 4
A	JP 2012-066017 A (Tokyo Medical and Dental University), 05 April 2012 (05.04.2012), claims; paragraph [0017]; table 1 (Family: none)	1-4

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 27 September, 2013 (27.09.13)	Date of mailing of the international search report 08 October, 2013 (08.10.13)
--	---

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））
 Int.Cl. C22C16/00(2006.01)i, A61L27/00(2006.01)i, C22F1/18(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. C22C16/00, A61L27/00, C22F1/18, C22F1/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの
 日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2013年
 日本国実用新案登録公報 1996-2013年
 日本国登録実用新案公報 1994-2013年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2001-124882 A（原子燃料工業株式会社）2001.05.11, 【特許請求の範囲】、【表1】 （ファミリーなし）	1, 3, 4
A	JP 2012-066017 A（国立大学法人 東京医科歯科大学）2012.04.05, 【特許請求の範囲】、【0017】、【表1】 （ファミリーなし）	1-4

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 27.09.2013	国際調査報告の発送日 08.10.2013
--------------------------	--------------------------

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） 馳平 憲一 電話番号 03-3581-1101 内線 3435	4 K	3 2 3 2
--	---	-----	---------