

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4351560号
(P4351560)

(45) 発行日 平成21年10月28日(2009.10.28)

(24) 登録日 平成21年7月31日(2009.7.31)

(51) Int.Cl. F 1
A 6 1 F 2/82 (2006.01) A 6 1 M 29/02

請求項の数 3 (全 7 頁)

| | | | |
|-----------|-------------------------------|-----------|--|
| (21) 出願番号 | 特願2004-62664 (P2004-62664) | (73) 特許権者 | 000134257 NECトーキン株式会社 宮城県仙台市太白区郡山6丁目7番1号 |
| (22) 出願日 | 平成16年3月5日(2004.3.5) | (73) 特許権者 | 504184721 株式会社日本ステントテクノロジー 岡山県岡山市北区芳賀5303番 |
| (65) 公開番号 | 特開2005-245848 (P2005-245848A) | (74) 代理人 | 100077838 弁理士 池田 憲保 |
| (43) 公開日 | 平成17年9月15日(2005.9.15) | (74) 代理人 | 100101959 弁理士 山本 格介 |
| 審査請求日 | 平成18年9月8日(2006.9.8) | (72) 発明者 | 山内 清 宮城県仙台市太白区郡山六丁目7番1号 NECトーキン株式会社内 |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 バルーン拡張超弾性ステント

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

Ti-Ni-Nb(但し、Nb含有量が少なくとも3at%)形状記憶合金からなるステントであって、

前記ステントは、前記形状記憶合金からなる線を網状加工されるか或いはパイプをレーザーまたはエッチングなどによって網状に加工されており、

形状記憶処理後の無負荷時形状回復温度が生体温度未満であり、形状記憶処理後8%以上の歪が付与された状態でカテーテルに装着され、カテーテル装着・解放後、その形状回復温度が生体温度を超え、且つ40以下であり、

前記カテーテル内バルーン部に縮径・装着し、患部へ誘導・カテーテルから抜去後、バルーン拡張と同時にまたはその後に、加温することで、初めて形状回復し、その後は、生体温度においても形状回復力を持続することを特徴とするバルーン拡張超弾性ステント。

【請求項2】

請求項1に記載のバルーン拡張超弾性ステントにおいて、機械的拡張によって少なくとも8%歪付与後、カテーテルに装着したことを特徴とするバルーン拡張超弾性ステント。

【請求項3】

請求項1に記載のバルーン拡張超弾性ステントにおいて、機械的縮径によって少なくとも8%歪付与後カテーテルに装着したことを特徴とするバルーン拡張超弾性ステント。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

20

【0001】

本発明は、人体、動物の内腔に取り付けるステントに関するものである。

【背景技術】

【0002】

Ti-Ni合金をはじめとした形状記憶合金は、マルテンサイト変態の逆変態に付随して顕著な形状記憶を示すことがよく知られている。また、逆変態後の母相での強変形によって生じる応力誘起マルテンサイト変態に伴い、良好な超弾性を示すこともよく知られている。その超弾性は、数多くの形状記憶合金、とりわけTi-Ni合金およびTi-Ni合金の一部を元素Xで置換したTi-Ni-X合金(X=V, Cr, Co, Nb等)に顕著に現れる。

10

【0003】

Ti-Ni合金の形状記憶効果は特許文献1に、また、同合金の超弾性は、特許文献2にそれぞれ示されている。

【0004】

また、Ti-Ni-X合金の形状記憶および超弾性は、例えば、Ti-Ni-V合金に関して、特許文献3及び特許文献4に、Ti-Ni-Nb合金に関しては、特許文献5に記載されている。ここで、Ti-Ni-Nb合金はTi-Ni合金に比べ応力の温度ヒステリシスを応力付加によって大きくすることができる特長を示すために、原子炉配管継ぎ手などに実用化されている。

【0005】

ステント治療は、近年急速に使われてきている新しい技術である。このステントは、血管などの狭窄部拡張後の再狭窄を防ぐ為に、体内に留置されるメッシュ状の金属パイプのことである。カテーテルの先端部に小さく折り畳み収納されたステントは、カテーテルとともに狭窄部まで導入された後、カテーテルからの解放・拡張操作によって、血管などの腔内壁に取り付けられる。

20

【0006】

例えば、PTCA(経皮的冠動脈形成術)の場合、ステントは収納内壁にセットされている風船の膨張による血管拡張操作に伴って上げられる。これはバルーン拡張型(balloon-expandable)と呼ばれ、金属はステンレスやタンタルが用いられている。

30

【0007】

一方、くも膜下出血などの原因となる動脈瘤の破裂防止は瘤への血液を止めることである。その一つとして、プラチナなどの金属コイルを瘤に詰め血栓化を図る塞栓技術がある。しかし、血栓の一部が金属から離脱し、血流と共に抹消へ流れ血管を塞ぐ懸念が指摘されている。その対策として、人工血管によって瘤を塞栓するカバードステント技術が検討されている。この場合、ステントはカテーテルから解放されると同時に自己のバネ性で拡張し、人工血管を血管壁に押し付ける。これは自己拡張型(self-expandable)と呼ばれ、バネ特性に優れる材料が求められる。

【0008】

Ti-Ni合金超弾性の特徴は、合金の逆変態温度(Af点)以上では、外部から変形を受けても、その外部拘束の解除と同時に元の形に復元し、その回復量は伸びひずみで約7%に達することである。ステント用途の場合、留置内腔よりやや大きめに形成されたフープ形状をカテーテルに縮径マウントし、カテーテルから解放されると同時にその形成フープ径に自発的に復元、血管などの内腔に密着する。即ち、合金のAf点は生体温度未満とし、生体温度(37℃)で常に超弾性を示すものである。

40

【0009】

超弾性ステントは、前記特長と同時に、自身のバネ性による血管壁損傷、自発形状復元による腔内位置決めズレなどの難点を有するために、冠動脈などの血管系には使用し難い。

【0010】

50

P T C A用ステントは、バネ性が低く、高剛性の金属材料が好ましいが、拡張後の腔壁の外側に押し付け力が弱く、欠陥拍動に伴う位置づれの難点を残す。

【 0 0 1 1 】

その解決手段として、形状記憶合金を用いたステントが提案されている。

【 0 0 1 2 】

また、特許文献6には、Ti - Ni - Nb合金のステント適用が開示されている。具体的に、その請求項には、「Ti - Ni - Nb形状記憶合金の形状回復時の低ヤング率性、外力による形状変形時の高ヤング率性ステントは、合金変形における応力 - ひずみ曲線上の荷重時の変曲点での応力対非荷重時の変曲点での応力の比が少なくとも25 : 1とすることで得られる」と述べている。しかし、これはカテーテルからの解放後生体温度で超弾性を示すもので、P T C Aに求められる課題（位置決め任意性）を十分に解決するものではない。

10

【 0 0 1 3 】

また、本発明者らは本発明に密接な関わりを持つステントを、特許文献7に提案している。すなわち、体内挿入時生体温度で非形状記憶であって、バルーンによる形状復元後超弾性を示すステントの提案である。特許文献7の実施例においては、Ti - Ni合金およびTi - Ni - X合金（X = Cr, V, Cu, Fe, Coなど）からなるステントを強変形することで回復温度を上昇させることを述べている。しかし、スロット加工ステントの場合、単に熱処理ステントをカテーテルに収納することで強変形のみであり、スロット形状によっては十分な効果は得られないものである。

20

【 0 0 1 4 】

【特許文献1】米国特許第3174851号明細書

【特許文献2】特開昭58 - 161753号公報

【特許文献3】特開昭63 - 171844号公報

【特許文献4】特開昭63 - 14834号公報

【特許文献5】米国特許第4770725号明細書

【特許文献6】特開平11 - 42283号公報

【特許文献7】特開平11 - 99207号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

30

【 0 0 1 5 】

そこで、本発明の技術的課題は、これらの問題に鑑み、あらゆるスロット形状に対して適用可能なステントを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 6 】

本発明では、Ti - Ni - Nb合金をステント素材とすることで、P T C Aなどの血管治療に用いられる風船拡張機能と拡張後の内腔密着時の超弾性機能確保のステントを提供するものである。

【 0 0 1 7 】

すなわち、本発明によれば、Ti - Ni - Nb（但し、Nb含有量が少なくとも3 at %）形状記憶合金からなるステントであって、形状記憶処理後の無負荷時形状回復温度が生体温度未満で、カテーテル装着・解放後、その形状回復温度が生体温度を超えることを特徴とするバルーン拡張超弾性ステントが得られる。

40

【 0 0 1 8 】

すなわち、本発明によれば、Ti - Ni - Nb（但し、Nb含有量が少なくとも3 at %）形状記憶合金からなるステントであって、前記ステントは、前記形状記憶合金からなる線を網状加工されるか或いはパイプをレーザーまたはエッチングなどによって網状に加工されており、形状記憶処理後の無負荷時形状回復温度が生体温度未満であり、形状記憶処理後8%以上の歪が付与された状態でカテーテルに装着され、カテーテル装着・解放後、その形状回復温度が生体温度を超え、且つ40以下であり、前記カテーテル内バルーン

50

ン部に縮径、装着し、患部へ誘導・カテーテルから抜去後、バルーン拡張と同時またはその後、加温することで、初めて形状回復し、その後は、生体温度においても形状回復力を持続することを特徴とするバルーン拡張超弾性ステントが得られる。

【0021】

また、本発明によれば、前記バルーン拡張超弾性ステントにおいて、機械的拡張によって少なくとも8%歪付与後、カテーテルに装着したことを特徴とするバルーン拡張超弾性ステントが得られる。

【0022】

また、本発明によれば、前記バルーン拡張超弾性ステントにおいて、機械的縮径によって少なくとも8%歪付与後カテーテルに装着したことを特徴とするバルーン拡張超弾性ステントが得られる。

10

【0023】

要するに、本発明では、Nb含有量が3at%以上のTi-Ni-Nb合金素材（好ましくはパイプ形状）を所定形状に成形した後、少なくとも8%の伸び或いは曲げ歪を付与することで風船拡張を要する超弾性ステントを得ることができるものである。

【発明の効果】

【0024】

本発明によれば、人体、動物の血管のみならず内腔に容易に装着可能なステントを提供できる。

【発明を実施するための最良の形態】

20

【0025】

以下、本発明の実施の形態について図面を参照しながら説明する。

【0026】

<合金基本性能>

下記表1に示す種々の合金を径()10mmワイヤーとし、形状記憶処理を行い、各合金のひずみ付与による形状回復温度変化を調べた。具体的には、各合金のAs点以下の温度でε=0、8、10、15、20%の伸びひずみを付加し、温浴に浸漬しそれぞれの形状回復温度を調べた。ひずみ付加による形状回復温度上昇が、本発明合金(Ti-Ni-Nb合金)に対し、比較例No.1合金(Ti-Ni合金)は少ない。No.1合金についてもε=15%以上の付与であれば回復温度は本発明適用可能範囲とすることができるが、永久ひずみが導入されて加熱後の形状回復量が極度に低下する。Ti-Ni-Nb合金はNb添加量に伴いひずみ付加による回復温度上昇効果は顕著になるが、Nbの過度の添加は塑性加工性を劣化させる。また、高ひずみ付加はTiNi合金同様にその形状回復量の低下につながる。Ti-Ni-Nb合金の場合、ひずみ8%までは80%以上の形状回復、15%では60%の形状回復を示す。しかし、ひずみ20%ではその回復は50%未満であった。よって、本発明に用いるNb添加量は3at%以上、好ましくは6~9at%、付加ひずみは8%以上、好ましくは10~15%である。

30

【0027】

また、各試料の加熱による形状回復後の形状回復温度は、ほぼひずみ付加ゼロの温度に戻ることも確認できている。

40

【表1】

| No. | 組成 (at%) | | | 形状回復温度 (°C) | | | | |
|-----|----------|------|----|-------------|------|-------|-------|-------|
| | Ni | Ti | Nb | ε=0% | ε=8% | ε=10% | ε=15% | ε=20% |
| 1 | 50.7 | 49.3 | 0 | 15 | 15 | 20 | 30 | 40 |
| 2 | 49 | 48 | 3 | 10 | 15 | — | 43 | 60 |
| 3 | 49 | 45 | 6 | 10 | 18 | 37 | 55 | 80 |
| 4 | 46 | 42 | 9 | 0 | 25 | 40 | 60 | 90 |
| 5 | 46 | 42 | 15 | -5 | 20 | — | 70 | 100 |

【0028】

50

<スリットパイプ性能>

上記No. 3およびNo. 4合金の50mmパイプを、長さ方向に同じ長さで、且つ周方向に互い違いとなるように、図1に示すスロット形状にレーザーによって加工し、拡張して図1に示すように、スロット3を備えた網線1からなるメッシュ状パイプ2形状とし、形状記憶処理を行った。得られたメッシュ状パイプ2を、-50℃ドライアイスアルコール槽中で、図2に示すように、5.5mm(=10%)、5.75mm(=15%)に機械的に拡張し、回復温度を調べた。その結果を下記表2に示す。各拡張パイプは、前記線材の試験結果とほぼ同様な温度特性を示し、ステント形状よっても線材同様のひずみ付加がされていることが解かる。

【0029】

次に、ステント100として、No. 4、1.2mmパイプ2を、図3に示す如くに、長さ方向に且つ周方向に互い違いになるように、スロット3を加工後、5.0mmに拡張し網状パイプとした後、600℃で形状記憶処理した。その後、1.2mmに縮径後スエージングによって1.05mmに加工した(ひずみ量、約13%)。本パイプの形状回復温度は55℃を示し、本ひずみ導入方法の妥当性を確認することができた。

【0030】

更に、図3のNo. 4、1.2mmスロット加工パイプを5.5mmに拡張し熱処理した。その後、再度1.2mmに縮径し(スロット角度の最大ひずみは約10%)、形状回復温度を調べたが概ね40℃であった。

【表2】

| 合金 | 拡張径 (mm) | 形状回復挙動 | |
|-------|-------------|----------------------|----------|
| | | 37℃ | 形状回復温度 |
| No. 3 | φ5.5 | 完全に形状回復 | |
| | φ5.75 | 形状変化認められない | 55℃で形状回復 |
| No. 4 | φ5.5 | 形状若干回復、 しかし完全回復せず | 40℃で回復 |
| | φ5.75 | 形状変化認められず | 60℃で回復 |

【0031】

<ステントデリバリー試験>

No. 4の5.5mm拡張ステントを装着したカテーテルを約4mmの血管中に案内し、生体温度中(37℃)でステントを解放した。上記表2に示すようにステントは、解放と同時に緩やかに広がったが、完全には回復せずバルーンによって拡張し内壁に固定した。その後、バルーンに約45ml食塩水を流しステントを40℃以上に加温した。

【0032】

次に、No. 4の5.75mm拡張ステントを前記同様の試験を行った。ステントは、37℃では、形状変化は認められず、形状回復への加温手段は誘導加熱によった。すなわち、血管に37℃温水を循環させ、加温は誘導加熱によった。温度測定は、ステントに取り付けた熱電対で確認した。

【0033】

実験後、血管からステントを取り出し、加熱による血管壁損傷およびステント形状回復温度を調べた。内壁はいずれにおいても顕著な変質は認められず、特性はいずれも37℃で超弾性であった。

【0034】

本発明は、本実施例のみならず、生体温度でステントの若干の形状回復を抑える目的で、タングステン、タンタル、金合金などの部品で拘束することで、その機能性と造影性を高めることができる。また、ステントの形状回復のための加熱は、上記拘束部品、銅・銅などの銅線を通電することもできる。

10

20

30

40

50

【0035】

本発明に適用最適形状記憶合金は、Ti-Ni-Nb合金であるが、Fe, Cr, V, Coなどの第4元素を含む合金、或いはTi-Ni合金およびTi-Ni-X合金を用いることもできる。

【産業上の利用可能性】

【0036】

以上説明したように、本発明に係るバルーン拡張超弾性ステントは、ステント治療器具として最適である。

【図面の簡単な説明】

【0037】

【図1】本発明の実施の形態によるTi-Ni-Nb合金パイプのロット加工外観を示す図である。

【図2】図1のロットパイプの機械的拡張図である。

【図3】本発明の実施の形態によるTi-Ni-Nb合金チューブのロット加工外観を示す図である。

【符号の説明】

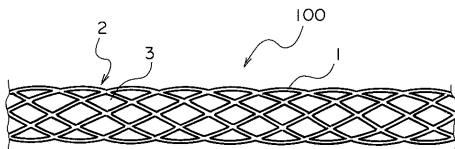
【0038】

- 1 網線材
- 2 パイプ
- 3 スロット
- 100 ステント

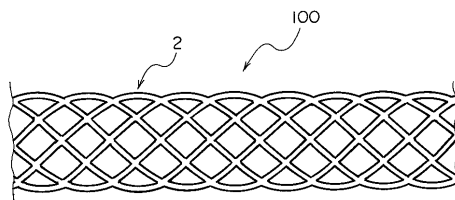
10

20

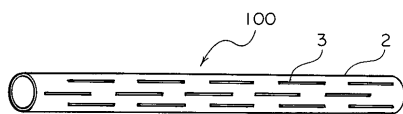
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 森 浩二

岡山県岡山市芳賀5303 有限会社日本ステントテクノロジー内

(72)発明者 山下 修蔵

岡山県岡山市芳賀5303 有限会社日本ステントテクノロジー内

審査官 田中 成彦

- (56)参考文献 特表2000-508207(JP,A)
特開2003-062078(JP,A)
特開平11-099207(JP,A)
特表2003-505194(JP,A)
特表2001-504018(JP,A)
特開平11-042283(JP,A)
特表平10-508506(JP,A)
特表平10-500595(JP,A)
特表平09-511281(JP,A)
特開昭63-096234(JP,A)
国際公開第02/38080(WO,A2)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

A61F 2/82 - 2/92
A61F 2/06
A61M 29/02
WPI