

(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
2012 年 4 月 12 日(12.04.2012)

PCT

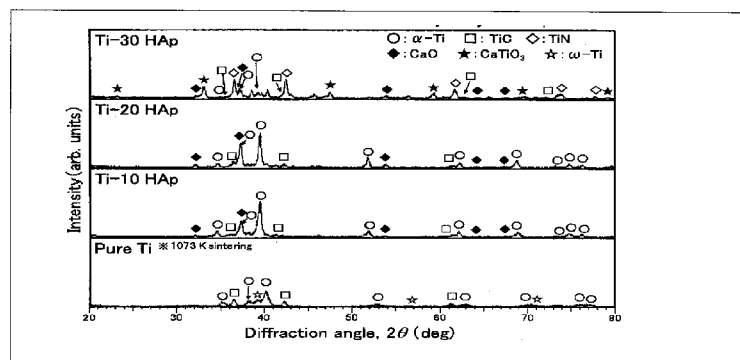
(10) 国際公開番号
WO 2012/046773 A1

- (51) 国際特許分類:
A61L 27/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/072991
- (22) 国際出願日: 2011 年 10 月 5 日(05.10.2011)
- (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 2010-227203 2010 年 10 月 7 日(07.10.2010) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 学校法人日本大学(NIHON UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒1028275 東京都千代田区九段南四丁目 8 番 2 4 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): 久保田 正広(KUBOTA, Masahiro) [JP/JP]; 〒1028275 東京都千代田区九段南四丁目 8 番 2 4 号 学校法人日本大学内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人アルガ特許事務所(THE PATENT CORPORATE BODY ARUGA PATENT OFFICE); 〒1030013 東京都中央区日本橋人形町 1 丁目 3 番 8 号 沢の鶴人形町ビル 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, 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, QA, RO, RS, RU, RW, 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), ユーロピア (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, RS, 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: TITANIUM-HYDROXYAPATITE COMPOSITE MATERIAL HAVING HIGH STRENGTH AND EXCELLENT BIOCOMPATIBILITY

(54) 発明の名称: 高強度・生体親和性に優れるチタン-ハイドロキシアパタイト複合材料

[図3]



(57) Abstract: Provided is a novel material which does not contain compounds which undergo interfacial peeling or compounds which are not present in living organisms, such as sulfuric acid or nitric acid, and which has both high strength and high biocompatibility. The present invention is a composite material which has a CaTiO_3 structure and which is obtained by subjecting a mixture of titanium and hydroxyapatite to mechanical alloying and then sintering.

(57) 要約: 界面剥離や硫酸、硝酸等の生体に存在しない化合物を含有せず、高強度と生体親和性を兼ね備えた新たな材料を提供する。チタン及びハイドロキシアパタイトの混合物をメカニカルアロイング処理後に焼結することにより得られる、 CaTiO_3 構造を有する複合材料。

明 細 書

発明の名称：

高強度・生体親和性に優れるチタン－ハイドロキシアパタイト複合材料 技術分野

[0001] 本発明は、高強度で生体親和性の良好なチタン－ハイドロキシアパタイト複合材料に関する。

背景技術

[0002] 超高齢化社会を迎えた日本では、生活（命）の質の維持・向上を目指し、生体材料の研究・開発が活発に行われている。チタン合金は生体適合性、高比強度、高耐食性、環境浄化性を兼備しているため、金属系生体材料の中で生体への適用が最も多い材料である。しかしながら、人体骨中に埋入させた場合、人体骨（ $20 \sim 40 \text{ GPa}$ ）とチタン合金（ 100 GPa ）とのヤング率の差が大きいため、応力の負荷状態によっては人体骨側に不具合が発生し、生体材料として十分な機能を果たしているとは言い難いのが現状である。また、国内外の金属系生体材料の製造プロセスは、従来の溶解・鋳造法をベースに研究・開発が行われており、チタン系生体材料の機械的特性や生体適応性を飛躍的に向上させることは不可能に近く、マイナーな特性の向上にとどまっているのが現状である。

[0003] 純チタン及びチタン合金は、生体親和性に劣るため骨と直接接合するのに比較的長期間を必要とする。一方、骨の主成分の一つであるハイドロキシアパタイト（ $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 : \text{HAp}$ ）は、優れた生体親和性を示すが、機械的強度が不十分であるため使用部位が限られている。そこで、機械的強度と生体適合性を有するこれらの二つの材料を組み合わせた生体材料を開発する研究が盛んに行われている。例えば、生体親和性を向上させる目的から骨の主成分の一つであるハイドロキシアパタイト（ $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 : \text{HAp}$ ）を高強度、高耐食性を有する純チタン及びチタン合金にコーティングする研究が行われている。この方法によれば、優れた機械的強

度と生体親和性を有する生体材料の作製が可能である。しかし、コーティングによって形成されたH A p膜は、チタン基板との界面において化学組成や結晶構造の急激な変化などが原因でそれらの剥離が生じるという問題がある。また、チタン層と、ハイドロキシアパタイト層と、チタン粒子表面にハイドロキシアパタイト粒子を固着させた混合層とを有する複合体も報告されている（特許文献1）。しかしこの複合材料もまた、各層の界面において剥離が生じるという問題点を十分には解決できていない。

[0004] かかる観点から、チタンとヒドロキシアパタイトとを放電プラズマ焼結法により焼結する技術（特許文献2）、金属チタンを用いるのではなく硫酸チタン、硝酸カルシウム、リン酸等を反応させたチタン化合物を焼結させる技術（特許文献3）が報告されている。しかしながら、これらの手段で得られた複合材料は、チタンとハイドロキシアパタイトの混合焼結体であって、高強度と生体親和性の両者を十分に満足するものではない。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2005-226140号公報

特許文献2：特開2001-259017号公報

特許文献3：WO2005/058754号パンフレット

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明の課題は、チタンとハイドロキシアパタイトとの複合材料であって、界面剥離などを生じず、硫酸、硝酸等の生体に存在しない化合物を含有せず、高強度と生体親和性を兼備した新たな材料を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者は、チタンとハイドロキシアパタイトの混合物の焼結手段について種々検討してきたところ、チタンとハイドロキシアパタイトでは、最適焼結条件が全く異なっており、複合材料として両者を同一条件で焼結しても均

質な焼結体を得ることは困難であった。そこでさらに検討を重ねた結果、チタンとハイドロキシアパタイトの混合物を、まずメカニカルアロイング処理し、次いで焼結すれば、チタンとハイドロキシアパタイトがそれぞれ焼結されるのではなく、焼結体構造中に CaTiO_3 構造を有する全く新たな複合材料が得られ、当該複合材料が高い強度と生体親和性を有していることを見出し、本発明を完成した。

[0008] 本発明は、チタン及びハイドロキシアパタイトの混合物をメカニカルアロイング処理後に焼結することにより得られる、 CaTiO_3 構造を有する複合材料を提供するものである。

[0009] また、本発明は、チタン及びハイドロキシアパタイトの混合物をメカニカルアロイング処理し、次いで焼結することを特徴とする、 CaTiO_3 構造を有する複合材料の製造法を提供するものである。

発明の効果

[0010] 本発明の複合材料は、チタンとハイドロキシアパタイトとの複合材料であって、かつその構造中に CaTiO_3 構造を有し、強度が高く、生体親和性の高い複合材料であり、歯科領域、整形外科領域等における人工歯根、骨再生材料として有用である。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]メカニカルアロイング(MA)4時間処理して得られた粉末のX線回折結果を示す図である。 $\text{Ti}-30\text{HAp}$ 、 $\text{Ti}-20\text{HAp}$ 、 $\text{Ti}-10\text{HAp}$ 、 Pure-Ti は、表1の表示に従う。

[図2]MA処理4時間(a)及びMA処理8時間(b)した粉末から作製した放電プラズマ焼結(SPS)材の光顕組織写真を示す図である。

[図3]MA処理4時間行った粉末から作製したSPS材のX線回折結果を示す図である。

[図4]MA処理4時間行った粉末から作製したSPS材のビッカース硬さを示す図である。

発明を実施するための形態

[0012] 本発明の複合材料は、チタン及びハイドロキシアパタイトの混合物をメカニカルアロイング処理し、次いで焼結することにより得られる。

[0013] 原料としてのチタンは、金属チタンであればよいが、純度が98%以上のチタン、特に純度99%以上のチタンを用いるのが、生体親和性の点で好ましい。また、用いるチタンの粒子径は100 μ m以下、さらに50 μ m以下であるのが、メカニカルアロイング及び焼結により目的の複合材料を得る点で好ましい。一方、ハイドロキシアパタイト $[\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2]$ は、水酸燐灰石であり、歯や骨を構成する主成分であり、市販品を使用することができる。用いるハイドロキシアパタイト粒子径は100 μ m以下、さらに25 μ m以下であるのが、メカニカルアロイング及び焼結により目的の複合材料を得る点で好ましい。

チタンとハイドロキシアパタイトの混合比は、 CaTiO_3 構造を生成させる点から、チタン100重量部に対するハイドロキシアパタイト混合重量が25～70重量部が好ましく、さらに25～60重量部がより好ましく、25～50重量部が特に好ましい。この混合比であれば、 CaTiO_3 構造が明確に生成し、かつ強度が顕著に向上する。

[0014] 前記混合物のメカニカルアロイング処理は、機械的エネルギーを付与しながら混合する方法であれば特に限定されるものではないが、例えばボールミル、ターボミル、メカノフュージョン、ディスクミル等を挙げることができ、中でもボールミルが好ましく、特に振動型ボールミル、遊星型ボールミルが好ましい。

[0015] メカニカルアロイングの条件は、チタンとハイドロキシアパタイトから CaTiO_3 構造が生成する条件であればよいが、アロイング助剤を添加するのが好ましい。アロイング助剤としては、焼結により消失してしまう有機化合物、例えば有機系ワックス、脂肪酸等が用いられる。このうち、炭化水素、 C_6 ～ C_{24} 脂肪酸が好ましく、ステアリン酸がより好ましい。アロイング助剤の使用量は、チタン及びハイドロキシアパタイト合計量100重量部に対して、0.5～5重量部が好ましい。ボールミルを採用する場合、ボールとし

ては鋼、セラミックスが用いられるが、鋼が好ましい。その使用量はチタン及びハイドロキシアパタイト合計量100重量部に対して100～5000重量部程度が好ましい。回転数は、200～800rpmが好ましく、処理時間は1時間～50時間が好ましい。また、雰囲気は、不活性ガス雰囲気、例えば窒素ガス、アルゴンガス雰囲気で行うのが好ましい。

[0016] 前記メカニカルアロイング処理により、チタンとハイドロキシアパタイトから、 CaTiO_3 構造が生成する。当該メカニカルアロイング処理により CaTiO_3 構造が生成することは、従来全く知られていなかった。

[0017] 得られたメカニカルアロイング生成物を焼結する。焼結手段は、無加圧焼結法、ホットプレス法、熱間静水圧プレス法、高周波誘導加熱法、放電プラズマ焼結法（SPS）が挙げられるが、放電プラズマ焼結が特に好ましい。放電プラズマ焼結法としては、放電プラズマ装置に黒鉛ダイスを設置し、真空又は不活性ガス（窒素、アルゴン等）雰囲気下、黒鉛ダイスにパルス直流又は短形波を加えた直流を流すか、あるいは最初にパルス直流を流し次いで短形波を加えた直流を流して行う。放電プラズマ条件としては、原料を700～1200℃、加圧力20～80MPaに60～600秒保持するのが好ましい。

[0018] 前記のメカニカルアロイング及び焼結により、チタン及びハイドロキシアパタイトから CaTiO_3 構造を有する焼結体を得られる。 CaTiO_3 構造は、前記のメカニカルアロイング工程で生成していることから、焼結により生じるものでないことは明らかである。得られる焼結体（複合材料）には、 CaTiO_3 以外に、 $\alpha\text{-Ti}$ 、 TiC 及び CaO を含んでいる。ハイドロキシアパタイトはほとんど含まれていない。得られる焼結体の各成分の含有量は、 CaTiO_3 10～30質量%、 $\alpha\text{-Ti}$ 50～80質量%、 TiC 5～10質量%、 CaO 5～10質量%であるのが好ましい。

[0019] 本発明の複合材料は、従来のチタン－ハイドロキシアパタイト複合材料とは、全く異なる構造を有しており、これはメカニカルアロイングと焼結により生じた構造である。また、本発明複合材料は、強度（硬度）が高く、相対

密度も純チタンを超えるものである。さらに、 CaTiO_3 構造は、Ti以外に生体成分以外の成分を含有しないため、本発明複合材料は、生体親和性も良好である。

実施例

[0020] 次に実施例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0021] 実施例 1

(1) 方法

用いた純チタン粉末の純度は99.5%、粒子径は $44\mu\text{m}$ 以下である（株）レアメタリック）。一方、ハイドロキシアパタイト（HAp）粉末は生体材料研究用（和光純薬工業（株））を使用した。

表1に配合組成及び材料記号を示す。各組成の総量が10gになるように精密天秤を用いて秤量した。さらに、アロイング助剤（PCA）として、ステアリン酸を用い、その添加量は0.25g一定とした。これらの粉末と工具鋼製ボール70gを工具鋼製容器にアルゴンガス雰囲気中で装入した。メカニカルアロイング（MA）処理には振動型ボールミルを使用し、処理時間は4時間、8時間の2条件とした。

[0022] 作製したMA粉末は、X線回折、マイクロビッカース硬さ試験、走査型電子顕微鏡観察により評価した。

MA粉末の固化成形には、放電プラズマ焼結（SPS）装置を用いた。 $\phi 20$ の黒鉛ダイスを用いて、昇温速度 1.67K/s で 1273K まで昇温後、加圧力 49MPa で 0.18ks 保持して成形した。

作製したSPS材は、X線回折、ビッカース硬さ試験、密度測定、光学顕微鏡観察により評価した。

[0023]

[表1]

材 料	表 示
Ti-0 mass%HAp	Pure Ti
Ti-10 mass%HAp	Ti-10 HAp
Ti-20 mass%HAp	Ti-20 HAp
Ti-30 mass%HAp	Ti-30 HAp

[0024] (2) 結果

(a) 純チタンに対してHAp粉末の添加量を変化させ、MA 4時間処理して得られた粉末のX線回折結果を図1に示す。Ti-10 HAp粉末からは、Pure Ti粉末と同様に、 α -TiとTiH₂の回折ピークが同定された。このことから、Ti-HAp粉末においてMA処理中に純チタン粉末とステアリン酸中の水素が固相反応したことを示唆している。Ti-10 HAp粉末において、HApが確認されなかったのは、HAp粉末の添加量が少ないことに加え、MA処理中のボール同士の衝突によってHAp粉末が優先的に微細化し、アモルファスに近い状態になったと推察した。一方、Ti-20 HAp粉末ではHApの回折ピークも同定された。従って、HApの添加量が20%以下の粉末では、MA処理を施してもHApは固相分解せず、粉碎と混合のみ行われたと推察した。しかし、Ti-30 HApでは構成相に著しい変化が認められ、 α -Ti、TiH₂に加え、CaO、CaTiO₃及びTiNが同定された。ここで、TiNは雰囲気中の窒素が反応したものと考えられ、窒素のない雰囲気ではMA処理すれば生成しない。

[0025] 図2にMA処理したTi-20 HAp粉末から作製したSPS材の光顕組織写真を示す。Pure TiをMA処理した粉末から作製したSPS材と同様にMA 4時間(a)の粉末から作製したSPS材では、2~5 μ m程度の粗大な結晶粒と1 μ m以下の微細な結晶粒で構成されているが、MA 8時間(b)では、バイモーダル組織は認められず、1 μ m以下の微細な組織を呈していた。この傾向は、Ti-30 HAp SPS材でも認められた。一方、Ti-10 HAp SPS材では、MA 4時間で1 μ m以下の微細な

組織を呈し、MA 8 時間では、粗大な結晶粒と微細な結晶粒で構成されていた。

[0026] MA 処理を 4 時間一定とし、HA p 添加量を変化させた粉末から作製した SPS 材の構成相を図 3 に示す。MA 処理した粉末から作製した各 SPS 材では、 α -Ti の回折ピークに加え、TiC からの回折ピークも認められた。これは、ステアリン酸に含まれる炭素と純チタン粉末が MA 処理中に均一に混合され、SPS 焼結中の加熱によって、固相反応が誘起され生成したと考えられる。さらに、HA p 粉末を添加し、MA 処理した粉末から作製した SPS 材では、CaO の回折ピークも同定された。Ti-10HA p SPS 材及び Ti-20HA p SPS 材においては、粉末の状態で CaO が認められなかったことから、SPS 焼結中の加熱によって、HA p が固相分解して生成したと考えられる。一般的に HA p は、大気中又は真空中で、それぞれ 1473 K 又は 1323 K まで安定に存在することが知られている。特に、真空中では HA p が純チタン及び TiO₂ と共存すると、チタンの触媒作用によって HA p の分解が促進され、1073 K から分解が始まると報告されている (J. Mater. Sci. Lett., 13 (1994) 159-161)。よって、本方法においても焼結中に HA p と純チタンが共存することから HA p が分解したと考えられる。一方、Ti-30HA p SPS 材からは、粉末同様 CaTiO₃ 及び TiN の回折ピークが同定された。ここで、CaTiO₃ は、HA p と TiO₂ の混合粉を真空中で 1273 K、1.8 ks の焼結によって生成することが報告されている (J. Mater. Sci. Lett., 13 (1994) 159-161) が、本発明のようにチタンと HA p から生成することは全く知られておらず、意外であった。

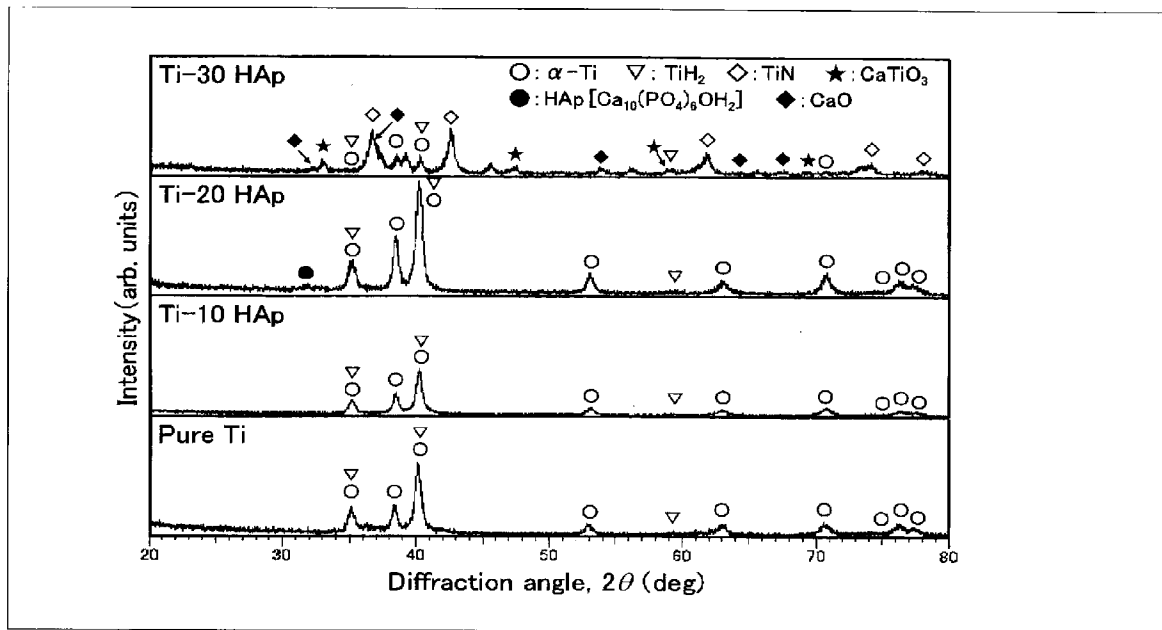
[0027] 図 4 に HA p 粉末の添加量を変化させ、MA 処理した粉末から作製した SPS 材の硬さ及び相対密度の変化を示す。純チタンの SPS 材の相対密度は 100% に近い値が得られ、HA p を添加した SPS 材では 100% を超える値が得られた。これは、本方法で設定した SPS 焼結条件が適切だったこと及び固相反応による化合物の生成や MA 処理中にボールや容器から混入す

るコンタミネーションが含まれていることが考えられる。H A pを含むS P S材は、P u r e T i S P S材よりも全ての条件で5 0 0 H V以上高い硬さを示し、H A p粉末の添加量の増加とともに硬さは増加した。M A 8時間施したT i - 3 0 H A p S P S材が最も高い1 7 1 0 H Vを示した。また、同組成のT i - H A p粉末から作製したS P S材の硬さをM A 処理時間で比較すると、M A 4時間よりもM A 8時間施した粉末から作製したS P S材が5 ~ 2 5 %向上した。

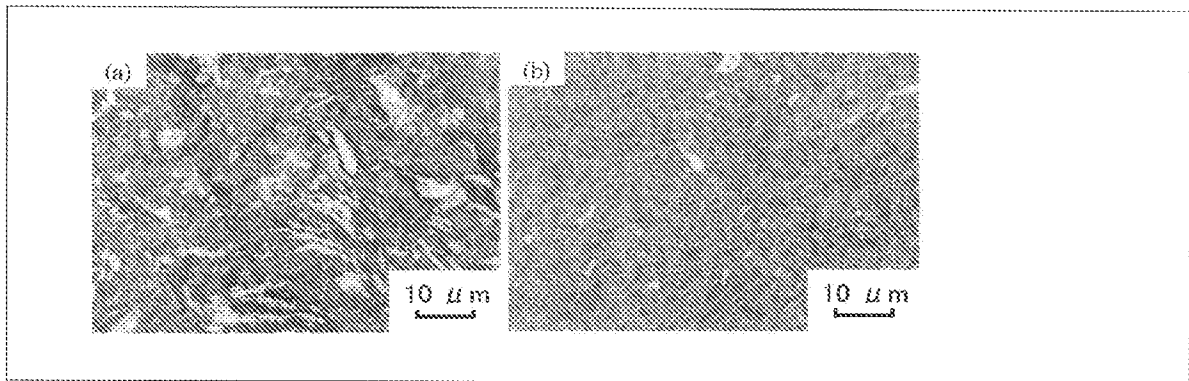
請求の範囲

- [請求項1] チタン及びハイドロキシアパタイトの混合物をメカニカルアロイング処理後に焼結することにより得られる、 CaTiO_3 構造を有する複合材料。
- [請求項2] チタン100重量部に対するハイドロキシアパタイト混合重量が25～70重量部である請求項1記載の複合材料。
- [請求項3] メカニカルアロイング処理が、ボールミル処理である請求項1又は2記載の複合材料。
- [請求項4] 焼結が、放電プラズマ焼結である請求項1～3のいずれか1項記載の複合材料。
- [請求項5] チタン及びハイドロキシアパタイトの混合物をメカニカルアロイング処理し、次いで焼結することを特徴とする、 CaTiO_3 構造を有する複合材料の製造法。

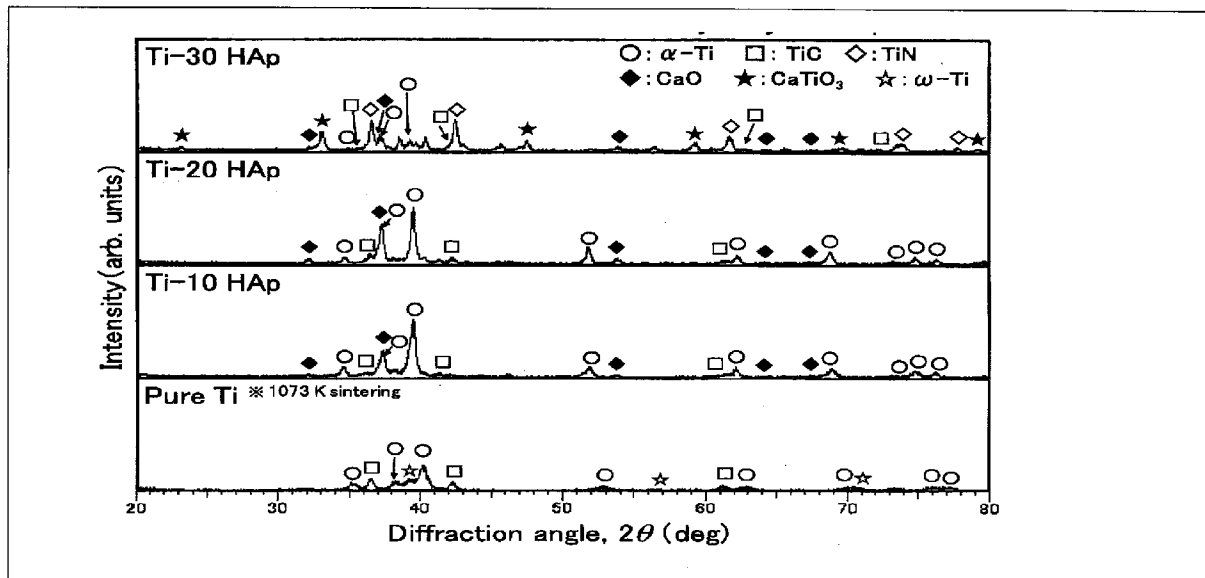
[図1]



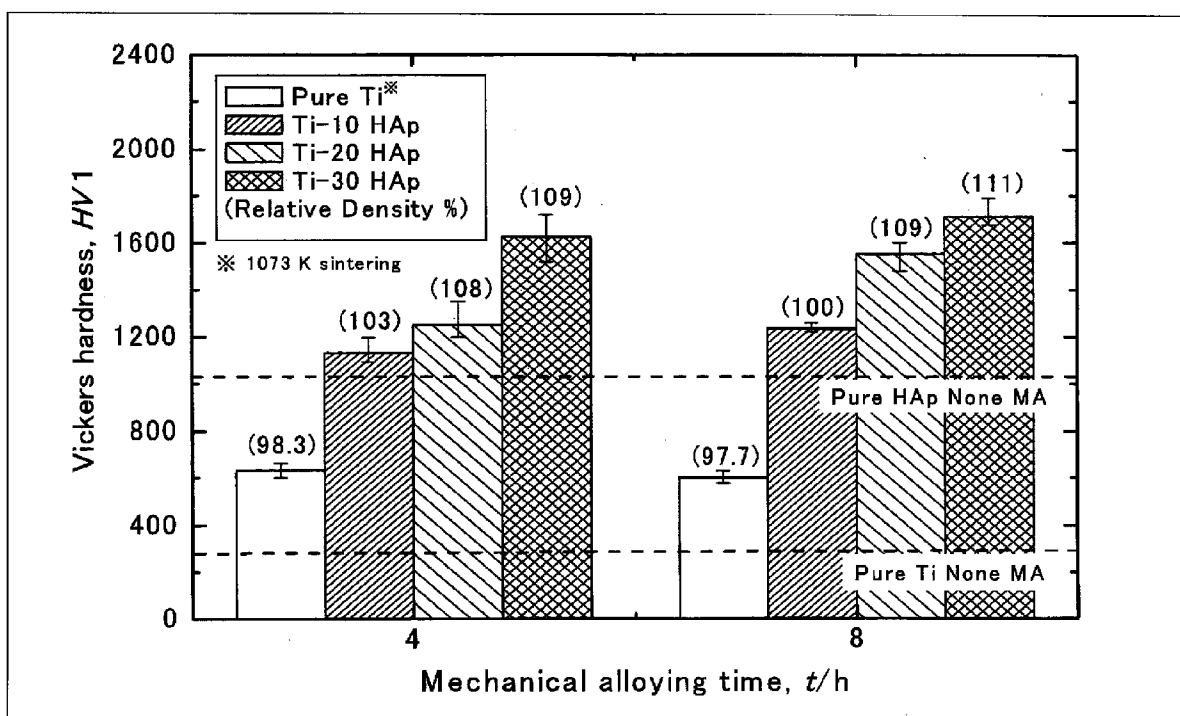
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/072991

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

A61L27/00 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

A61L27/00

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	1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011

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

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamII), CPlus (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	Takuya ONO et al., "MA-SPS Process o Riyo shita Ti-HAp Fukugo Zairyo no Sosei", The Proceedings of Japanese Joint Conference for the Technology of Plasticity, 01 October 2010 (01.10.2010), vol.61, pages 223 to 224	1-5 3, 4
X Y	J. D. PARK, et al, Crystalline Phases and Mechanical Properties of Hydroxyapatite/Ti Fabricated by Mechanical Milling and Mechanical Alloyng Processes, Journal of Korean Institute of Metals and Materials, 1996, vol.34, no.5, p.569-578	1-5 3, 4
X Y	J. JAKUBOWICZ, et al, Mechanoelectrochemical synthesis of porous Ti-based nanocomposite biomaterials, Electrochemistry Communications, 2009, vol.11, no.2, p.461-465	1-5 3, 4



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

01 December, 2011 (01.12.11)

Date of mailing of the international search report

13 December, 2011 (13.12.11)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/072991

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	W. R. WEINAND, et al, Effect of sintering temperature in physical-mechanical behaviour and in titanium-hydroxyapatite composite sinterability, Materials Science Forum, 2006, vol.530-531, p.249-254	1-5 3,4
X Y	K. NIESPODZIANA, et al, Mechanical and corrosion properties of titanium - hydroxyapatite nanocomposites, Diffusion and Defect Data--Solid State Data, Pt. B: Solid State Phenomena, 2009, vol.151, p.217-221	1-5 3,4
X Y	K. NIESPODZIANA, et al, Fabrication and properties of titanium-hydroxyapatite nanocomposites, Materials Chemistry and Physics, 2010.09.01, vol.123, no.1, p.160-165	1-5 3,4
Y	JP 2000-095577 A (Asahi Optical Co., Ltd.), 04 April 2000 (04.04.2000), claims (Family: none)	4
P,X	Takuya ONO et al., "Mechanical Alloying-ho to Hoden Plasma Shoketsuho de Sakusei shita Ti-HAp Fukugo Zairyo no Tokusei", The Japan Institute of Light Metals Dai 119 Kai Shuki Taikai Koen Gaiyoshu, 13 October 2010 (13.10.2010), vol.119, pages 347 to 348	1-5
P,X	Takuya ONO et al., "Effect of Mechanical Alloying Conditions on Mechanical Properties of Ti-HAp Composite Materials", Abstracts of Meeting of Japan Society of Powder and Powder Metallurgy, 09 November 2010 (09.11.2010), vol.2010 Shuki, page 158	1-5
P,X	Takuya ONO et al., "Effect of Mechanical Alloying Conditions on Mechanical Properties of Ti-HAp Composite Materials", Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy, 15 April 2011 (15.04.2011), vol.58, no.4, pages 227 to 232	1-5
P,X	Hidetaka ASO et al., "Ti-HAp Fukugo Zairyo no Taishokusei Oyobi Seitai Shinwasei ni Oyobosu Mechanical Alloying no Eikyo", The Japan Institute of Light Metals Dai 120 Kai Shunki Taikai Koen Gaiyo, 21 May 2011 (21.05.2011), vol.120, pages 21 to 22	1-5

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. A61L27/00 (2006.01) i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. A61L27/00

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 1 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 1 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 1 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)

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamII), CAplus (STN)

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 Y	大野卓哉他, MA-SPS プロセスを利用した Ti-HAp 複合材料の創製, 塑性加工連合講演会講演論文集, 2010.10.01, vol.61, p.223-224	1-5 3, 4
X Y	J. D. PARK, et al, Crystalline Phases and Mechanical Properties of Hydroxyapatite/Ti Fabricated by Mechanical Milling and Mechanical Alloying Processes, Journal of Korean Institute of Metals and Materials, 1996, vol.34, no.5, p.569-578	1-5 3, 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

0 1 . 1 2 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

1 3 . 1 2 . 2 0 1 1

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 1 0 0 - 8 9 1 5

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)

馬場 亮人

4 C

4 0 4 3

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 2

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
X Y	J. JAKUBOWICZ, et al, Mechanoelectrochemical synthesis of porous Ti-based nanocomposite biomaterials, Electrochemistry Communications, 2009, vol.11, no.2, p.461-465	1-5 3, 4
X Y	W. R. WEINAND, et al, Effect of sintering temperature in physical-mechanical behaviour and in titanium-hydroxyapatite composite sinterability, Materials Science Forum, 2006, vol.530-531, p.249-254	1-5 3, 4
X Y	K. NIESPODZIANA, et al, Mechanical and corrosion properties of titanium - hydroxyapatite nanocomposites, Diffusion and Defect Data--Solid State Data, Pt. B: Solid State Phenomena, 2009, vol.151, p.217-221	1-5 3, 4
X Y	K. NIESPODZIANA, et al, Fabrication and properties of titanium-hydroxyapatite nanocomposites, Materials Chemistry and Physics, 2010.09.01, vol.123, no.1, p.160-165	1-5 3, 4
Y	JP 2000-095577 A (旭光学工業株式会社) 2000.04.04, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	4
P, X	大野卓哉他, メカニカルアロイング法と放電プラズマ焼結法で作製したTi-HAp 複合材料の特性, 軽金属学会第119回秋期大会講演概要集, 2010.10.13, vol.119, p.347-348	1-5
P, X	大野卓哉他, Ti-HAp 複合材料の機械的特性に及ぼすメカニカルアロイング処理の影響, 粉体粉末冶金協会講演概要集, 2010.11.09, vol.2010 秋季, p.158	1-5
P, X	大野卓哉他, Ti-HAp 複合材料の機械的特性に及ぼすメカニカルアロイング処理の影響, 粉体および粉末冶金, 2011.04.15, vol.58, no.4, p.227-232	1-5
P, X	阿相英孝他, Ti-HAp 複合材料の耐食性および生体親和性におよぼすメカニカルアロイングの影響, 軽金属学会第120回春期大会講演概要, 2011.05.21, vol.120, p.21-22	1-5