

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구  
국제사무국

(43) 국제공개일  
2017년 1월 5일 (05.01.2017)



(10) 국제공개번호  
**WO 2017/003192 A1**

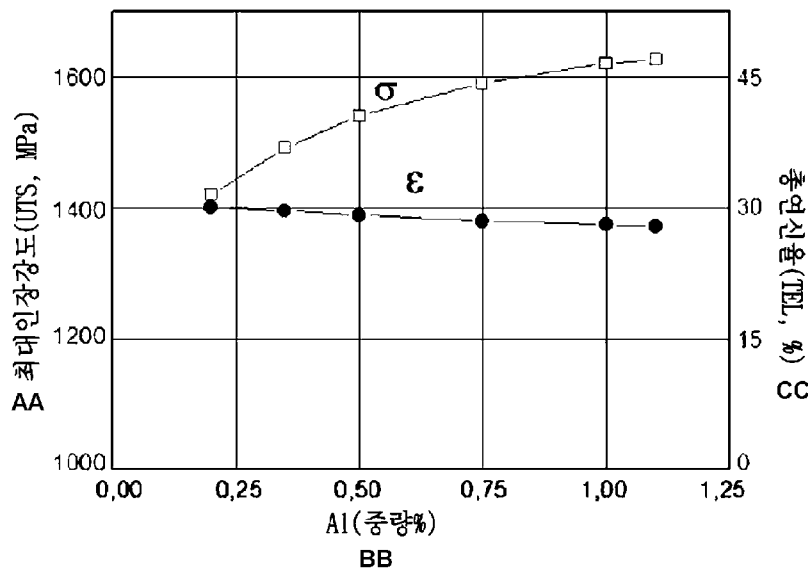
- (51) 국제특허분류:  
C22C 19/03 (2006.01) C22C 14/00 (2006.01)  
C22C 30/00 (2006.01) C22C 1/02 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2016/006987
- (22) 국제출원일: 2016년 6월 29일 (29.06.2016)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:  
10-2015-0093252 2015년 6월 30일 (30.06.2015) KR  
10-2016-0081466 2016년 6월 29일 (29.06.2016) KR
- (71) 출원인: (주)강엔박메디컬 (KANG&PARK MEDICAL CO., LTD.) [KR/KR]; 28160 충청북도 청주시 흥덕구 오송읍 오송생명 1로 194-41, 507호 (벤처연구센터), Chungcheongbuk-do (KR).
- (72) 발명자: 강지훈 (KANG, Ji-Hoon); 28425 충청북도 청주시 흥덕구 대농로 55 두산위브지웰 2차아파트 204동 1003호, Chungcheongbuk-do (KR).

- (74) 대리인: 이한옥 (LEE, Han-Ook); 35240 대전시 서구 문예로 69 (둔산동, 오성빌딩 201호), Daejeon (KR).
- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): 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, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, 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) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (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),

[다음 쪽 계속]

(54) Title: TINI-BASED MEDICAL ALLOY AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 발명의 명칭: TiNi계 의료용 합금 및 그 제조 방법



AA ... Ultimate tensile strength (UTS, MPa)  
BB ... Al (wt%)  
CC ... Total elongation (TEL, %)

(57) Abstract: The present invention relates to a TiNi-based medical alloy and a method for producing same. The TiNi-based medical alloy consisting of 44-48 wt% of Ti, 0.2-3.0 wt% of Mo, 0.1-2.0 wt% of Fe, 0.2-1.0 wt% of Al and the remainder of Ni has a high level of physical and mechanical properties and provides various features suitable for medical use.

(57) 요약서: 본 발명은 TiNi계 의료용 합금 및 그 제조 방법에 관한 것으로, Ti 44-48 중량%, Mo 0.2-3.0 중량%, Fe 0.1-2.0 중량%, Al 0.2-1.0 중량% 및 잔부 Ni로 이루어지는 TiNi계 의료용 합금을 제공함으로써, 높은 물리적 및 기계적 특성을 가지면서 의료용으로 사용하기에 적합한 다양한 특성을 제공할 수 있다.



OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:  
— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

## 명세서

### 발명의 명칭: TiNi계 의료용 합금 및 그 제조 방법

#### 기술분야

- [1] 본 발명은 Ti, Ni, Mo, Fe 및 Al을 포함하며, 높은 물리적 및 기계적 특성을 가지면서 의료용으로 사용하기에 적합한 다양한 특성을 제공할 수 있는 TiNi계 의료용 합금 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

#### 배경기술

- [2] 잘 알려진 바와 같이, TiNi계 합금은 임상에서 널리 사용되는데, 이러한 합금은 형상 기억 효과, 초탄성, 높은 내식성, 강도 등과 같은 독특한 특성을 나타내고, 영구적인 소성 변형 없이 일정한 스트레스에 큰 부하를 견딜 수 있는 능력 때문에 의료용으로 사용이 증가되고 있다.
- [3] 한편, 의료 기기 설계 엔지니어는 수술 테크닉과 같은 새로운 의료 목적으로 사용하기 위한 TiNi계 합금의 다양한 형태에 대해 주목하고 있는데, 이러한 엔지니어에게는 모든 재료의 특성을 이해하는 것뿐만 아니라, 응력-변형률 의존성과 동적 거동을 예측하는 것이 매우 중요하다.
- [4] 잘 알려진 TiNi계 합금의 장점에도 불구하고, 제조비용이 많이 소요되는데, 합금은 일반적으로 잉곳을 얻기 위해 진공유도용해(VIM : vacuum induction melting), 아크 용해(arc melting) 등과 같은 기술에 의해 제조될 수 있다. 이러한 합금은 충분한 기계적 처리 단계와 반복되는 열처리(가공열처리)를 필요로 하기 때문에 합금 제조비용이 상승될 수 있다.
- [5] 한편, 반응성이 높은 금속을 함유하는 합금을 제조하기 위한 효과적인 용융/용해 방법을 찾기 위한 시도가 이어져 왔으나, 용융 방법으로 반응성이 높은 티타늄 합금을 제조하기 위한 시도는 산소, 수소 등의 침입형 원소와 용융 티타늄의 높은 반응성으로 인해 많은 시행착오를 거치고 있는 실정이다.
- [6] 이러한 예로, 반응성이 높은 금속의 합금은 일반적으로 아크 용해법으로 제조되며, 예를 들어 TiNi계 합금은 소모성 및 비소모성 아크 용해법으로 제조되는데, 첫째, 용해 공정과 합금 조성에 대한 완전한 제어가 어렵고, 둘째, 화학적 균질성을 달성하기 위해 비싼 다중 아크 용해 공정이 필요하다는 문제점이 있다.
- [7]
- [8] 한편, 초탄성 특성을 갖는 TiNi계 의료용 합금은 높은 신체역학적 특성, 적합성, 인체조직에 대한 안전성 때문에 의료용으로 넓게 사용되고 있는데, 단단함과 점착성으로 인해 커팅, 프레싱, 펀칭 등의 작업이 어렵지만, 물리기계적 특성은 기계적 처리 및 열처리에 의해 심하게 변경될 수 있고, 응력-변형률(강도-연신율) 거동의 관점에서 살아있는 조직의 유사성에 의해 의료용 임플란트(예를 들면, 결석 의치용 등)로 구조되는 TiNi계 의료용 합금은 진공유도용해(VIM) 공정을

이용하여 제조될 수 있다.

- [9] 그러나, 인체 조직(뼈, 연골, 힘줄)과 유사한 응력-변형률 특성을 갖는 초탄성 TiNi계 임플란트는 내부 이식 후에 손상될 경우에 본질적으로 재생이 불가능하지는 않지만 실제적으로는 재생이 어렵다고 알려져 있으며, 틸새 파손 또는 임플란트된 제품(봉합 물질 등)의 파열은 의료용으로 사용되기 위해서 해결되어야 하는 중요한 문제이기 때문에, 인장강도 등을 포함하는 TiNi계 합금의 특성을 향상시키는 것이 매우 중요하게 대두되고 있다.

[10] [선행기술문헌]

[11] [특허문헌]

- [12] 1. 등록특허 제10-0490644호(2005.05.11.등록) : TiN 코팅층이 형성된 의료 용구용 Ni-Ti 형상기억합금 및 그 제조방법

## 발명의 상세한 설명

### 기술적 과제

- [13] 본 발명은 Ti, Ni, Mo, Fe 및 Al을 포함하며, 높은 물리적 및 기계적 특성을 가지면서 의료용으로 사용하기에 적합한 다양한 특성을 제공할 수 있는 TiNi계 의료용 합금 및 그 제조 방법을 제공하고자 한다.
- [14] 또한, 본 발명은 아르곤 분위기에서 진공유도용해법(VIM)으로 내부의 흑연 도가니에 Ti, Ni, Mo, Fe 및 Al을 장입한 후 진공유도용해를 통해 구조적 강도, 탄성 특성, 조직 적합성, 착용 저항, 수명주기, 변형수명 등의 의료용으로 사용되기에 적합한 향상된 특성을 갖는 TiNi계 의료용 합금을 제공하고자 한다.
- [15] 본 발명의 실시예들의 목적은 이상에서 언급한 목적으로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 목적들은 아래의 기재로부터 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

### 과제 해결 수단

- [16] 본 발명의 일 측면에 따르면, Ti 44-48 중량%, Mo 0.2-3.0 중량%, Fe 0.1-2.0 중량%, Al 0.2-1.0 중량% 및 잔부 Ni로 이루어지는 TiNi계 의료용 합금이 제공될 수 있다.
- [17] 본 발명의 다른 측면에 따르면, Ti 44-48 중량%, Mo 0.2-3.0 중량%, Fe 0.1-2.0 중량%, Al 0.2-1.0 중량% 및 잔부 Ni로 이루어지는 합금 성분들을 고주파 진공유도를 이용하여 용해하는 단계와, 상기 용해하는 단계를 통해 수득되는 합금 잉곳을 열간 단조 및 열간 압출하는 단계와, 상기 열간 단조 및 열간 압출하는 단계 이후에, 냉간 인발과 중간온도의 어닐링을 반복하는 단계와, 상기 어닐링을 반복하는 단계 이후에, 973K-1173K의 온도에서 0.5-1.5 시간동안 용체화 처리한 후 급냉하여 TiNi계 의료용 합금을 제조하는 단계를 포함하는 TiNi계 의료용 합금의 제조 방법이 제공될 수 있다.

### 발명의 효과

- [18] 본 발명은 Ti, Ni, Mo, Fe 및 Al을 포함하며, 높은 물리적 및 기계적 특성을

가지면서 의료용으로 사용하기에 적합한 다양한 특성을 제공할 수 있는 TiNi계 의료용 합금을 제공할 수 있다.

- [19] 또한, 본 발명은 아르곤 분위기에서 진공유도용해법(VIM)으로 내부의 흑연 도가니에 Ti, Ni, Mo, Fe 및 Al을 장입한 후 진공유도용해를 통해 구조적 강도, 탄성 특성, 조직 적합성, 착용 저항, 수명주기, 변형수명 등의 의료용으로 사용되기에 적합한 향상된 특성을 갖는 TiNi계 의료용 합금을 제공할 수 있다.

### 도면의 간단한 설명

- [20] 도 1a 내지 도 1e는 본 발명의 실시예에 따른 Al이 첨가된 TiNi계 합금에서 결정립 크기의 분포를 설명하기 위한 도면이며,
- [21] 도 2는 Al을 함유하지 않은 종래의 TiNi계 합금의 응력 변형률을 나타내는 도면이고,
- [22] 도 3은 본 발명의 실시예에 따른 TiNi계 의료용 합금의 최대인장강도와 총연신율을 나타내는 도면이며,
- [23] 도 4는 본 발명의 실시예에 따른 TiNi계 의료용 합금의 마르텐사이트 변태의 온도 의존성을 나타내는 도면이다.

### 발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [24] 본 발명의 실시예들에 대한 이점 및 특징, 그리고 그것들을 달성하는 방법은 첨부되는 도면과 함께 상세하게 후술되어 있는 실시예들을 참조하면 명확해질 것이다. 그러나 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 수 있으며, 단지 본 실시예들은 본 발명의 개시가 완전하도록 하고, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이며, 본 발명은 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다. 명세서 전체에 걸쳐 동일 참조 부호는 동일 구성 요소를 지칭한다.
- [25] 본 발명의 실시예들을 설명함에 있어서 공지 기능 또는 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한 설명을 생략할 것이다. 그리고 후술되는 용어들은 본 발명의 실시예에서의 기능을 고려하여 정의된 용어들로서 이는 사용자, 운용자의 의도 또는 관례 등에 따라 달라질 수 있다. 그러므로 그 정의는 본 명세서 전반에 걸친 내용을 토대로 내려져야 할 것이다.
- [26] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시예를 상세히 설명하기로 한다.
- [27]
- [28] 먼저, 본 발명의 실시예에 따른 TiNi계 의료용 합금은 Ti 44-48 중량%, Mo 0.2-3.0 중량%, Fe 0.1-2.0 중량%, Al 0.2-1.0 중량% 및 잔부 Ni로 이루어질 수 있다.
- [29] 여기에서, Ti는 44 중량% 미만이면 되거나 48 중량%를 초과하게 되면 복원력, 전이온도 이하에서의 댄핑 효과가 현저하게 떨어지게 되기 때문에, 44-48

중량%의 비율로 첨가되는 것이 바람직하다.

- [30] 그리고, Mo는 합금에 첨가될 경우 강도와 경화능을 증가시킬 수 있지만, 용접성을 나쁘게 하기 때문에 그 첨가량은 합금의 용도에 따라 달라질 수 있으며, 0.2 중량% 미만의 경우 강도와 경화능이 증가되는 효과를 얻을 수 없고, 3.0 중량%를 초과하는 경우 용접성이 저하되기 때문에, 0.2-3.0 중량%의 비율로 첨가되는 것이 바람직하다.
- [31] 또한, Fe는 합금에 첨가될 경우  $\beta$ 상을 안정화시키는 역할을 하는데, 그 첨가량이 0.1 중량% 미만의 경우 상온에서  $\beta$ 상을 충분히 안정화시킬 수 없다는 문제점이 있고, 2.0 중량%를 초과하는 경우 강도는 증가하는 반면에 크립강도가 저하되기 때문에, 0.1-2.0 중량%의 비율로 첨가되는 것이 바람직하다.
- [32] 한편, Al은 합금에 첨가될 경우  $\alpha$ 상을 고용강화하는데, 그 함량이 증가됨에 따라 티타늄(Ti) 기지로의 고용에 의해 강도가 증가될 수 있고, 합금의 밀도를 감소시켜 높은 비강도(specific strength)를 달성하도록 하는 역할을 하는데, 그 첨가량이 0.2 중량% 미만의 경우 밀도 감소 효과가 크지 않으며 강도가 저하되는 문제점이 있고, 1.0 중량%를 초과하는 경우  $Ti_3Al$ 이 생성되어 티타늄의 연성이 급격히 저하되기 때문에, 0.2-1.0 중량%의 비율로 첨가되는 것이 바람직하다.

[33]

- [34] 한편, 본 발명에 따른 TiNi계 의료용 합금의 제조 방법은, Ti 44-48 중량%, Mo 0.2-3.0 중량%, Fe 0.1-2.0 중량%, Al 0.2-1.0 중량% 및 잔부 Ni로 이루어지는 합금 성분들을 고주파 진공유도를 이용하여 용해하는 단계와, 상기 용해하는 단계를 통해 수득되는 합금 잉곳을 열간 단조 및 열간 압출하는 단계와, 상기 열간 단조 및 열간 압출하는 단계 이후에, 냉간 인발과 중간온도의 어닐링을 반복하는 단계와, 상기 어닐링을 반복하는 단계 이후에, 973K-1173K의 온도에서 0.5-1.5 시간동안 용체화 처리한 후 급냉하는 단계를 포함함으로써, 본 발명의 실시예에 따른 TiNi계 의료용 합금을 제조할 수 있다.

- [35] 여기에서, 각 합금 성분들이 1-3 mm의 크기를 갖는 과립으로 장입될 수 있고, 그 결과물인 TiNi계 의료용 합금은, 최대인장강도가 1420-1620 Mpa의 범위를 가질 수 있으며, 초탄성 구간이 10-80°C의 온도 범위를 가질 수 있다.

[36]

- [37] 예를 들면, 입상의 Ti 스폰지, Ni 박판 및 혼합되는 합금첨가물(Mo, Fe 및 Al을 포함함)은 상술한 바와 같은 비율 내에서 선택된 비율로 흑연도가니에 장입하되, Ti 스폰지, Ni 박판 및 혼합되는 합금첨가물(Mo, Fe 및 Al을 포함함)이 순차적으로 적층되는 형태로 층상으로 적재할 수 있고, 이러한 흑연도가니를 진공유도용해(VIM)로 내부에 넣은 후, 흑연도가니 내의 티타늄(Ti)이 산화되는 것을 방지하기 위해 대략  $3 \times 10^{-2}$  torr 이하로 유지되는 진공 상태 또는 아르곤 분위기에서 대략 1668°C(티타늄의 용점으로 니켈의 용점보다 높음) 이상으로 유도 용해함으로써, Ti 스폰지, Ni 박판 및 혼합되는 합금첨가물(Mo, Fe 및 Al을 포함함)을 용해시킬 수 있으며, 유도 용해된 합금 용탕을 교반하면서 대략

1350-1450°C의 온도 및 대략 2-5분의 시간동안 유지시켜 TiNi계 의료용 합금을 제조할 수 있다.

- [38]     여기에서, 진공유도용해(VIM) 공정은 액체 용융물의 화학적 균질성을 제공하는 좋은 혼합 효과를 갖기 때문에, TiNi계 합금은 저주파수 진공유도용해(VIM) 로에서 용융될 수 있으며, 이러한 저주파수 진공유도용해(VIM) 기술은 낮은 비용으로 우수한 TiNi계 합금을 제조할 수 있기 때문에 TiNi계 합금을 용융시키는데 사용하는 것으로 하여 설명하였지만, 불활성 분위기에서 수행되는 다른 용해 기술도 사용될 수 있음은 물론이다.

[39]

- [40]     상술한 바와 같은 진공유도용해(VIM) 공정을 통해 용해된 TiNi계 의료용 합금은 응고시키기 위해 예열 몰드에 주입되고, 이러한 예열 몰드를 이용한 주조 공정을 통해 합금이 미세한 주조 표면을 갖도록 제조할 수 있고, 얇은 단면에서 주조 경계를 최적화시킬 수 있으며, 주조 단면 내에서 기공률을 최소화시킬 수 있다.

- [41]     그 결과물인 TiNi계(Mo, Fe 및 Al을 포함함) 의료용 합금은 통상적인 니티놀 합금(니켈과 티타늄의 합금)에 비해 향상된 특성을 갖는데, 잉곳과 반제품 또는 완제품의 물리적 특성 및 기계적 특성이 작업 후에 매우 미세하게 변화될 수 있고, 그 주조 비용은 단조(forging), 밀링(milling) 및 드로잉(drawing)과 같은 공정 단계가 제거되거나 매우 감소되기 때문에, 전체적으로 감소될 수 있다.

[42]

- [43]     한편, 본 발명의 실시예에 따른 TiNi계 의료용 합금 샘플을 제조하여 그 특성에 대해 살펴보면, 전해질 Ni 플레이트(99.93% 순수), 엉성한 스폰지 형태의 Ti(99.74% 순수), 첨가물 형태로 합금 성분들은 층상으로 흑연 도가니(99.9% 순수) 내부에 놓여지고, 도가니는 아르곤 분위기를 갖는 VIM 로의 내부에 배치되며, VIM 로는 대략 3000 주기(cycle)의 유도 입력에서 동작되고, 도가니에 장입된 합금 성분들이 완전히 혼합될 때(대략 3.5분 소요됨)까지 효과적인 용융을 위해 대략 1690-1720°C의 온도에서 가열될 수 있으며, 그 합금 용탕은 응고를 위해 예열 몰드에 주입될 수 있다.

- [44]     그 예열 몰드를 이용한 주조 결과물인 TiNi계 의료용 합금은 좋은 초탄성을 나타내며, 최대인장강도는 대략 1420MPa이고, 항복점은 대략 510MPa이며, 총 연신률은 대략 64%이고, 초탄성구간은 5% 연신율, 300MPa 강도에서 나타나며, 6% 변형 후 영구변형은 대략 0.2의 향상된 특성을 나타냄으로써, 응력-변형을 거동이 인간의 신체 조직과 거의 동일하기 때문에 의료용으로 사용하기에 적합한 것을 알 수 있다.

[45]

- [46]     한편, 본 발명의 실시예에 따라 Al을 첨가한 TiNi계 의료용 합금에 대해 상세히 설명하면, 초탄성 특성을 갖는 TiNi계 의료용 합금은 인장 강도를 증가시키기 위해 중량%로 Ti 44-46, Fe 1.5 이하, Mo 2 이하 및 잔여 Ni를 포함하며, 추가로 Al

0.2-1.0을 포함하여 주조 공정을 통해 제조될 수 있다.

- [47] 이러한 TiNi계 의료용 합금은 Fe와 Mo에 의존하여 합금의 온도 범위와 강도 특성이 의료용으로 사용되기에 적합하며, 인장강도는 주로 철(Fe)에 의해 결정되는데, 그 합금은 입상(granule, 과립) 형태의 원료(평균 과립 사이즈 1-3 mm)의 혼합을 이용하는 진공유도용해(VIM) 공정을 통해 제조될 수 있다.
- [48] 여기에서, 과립 사이즈는 주로 니켈(Ni)과 티타늄(Ti)과 같은 합금 성분의 접촉 표면에 영향을 주며, 유도 가열 시 표면 접촉 중에 과립들은 다른 성분과의 상호작용(상호침투) 및 추가적인 열 제공으로 공정 액상 구조를 형성할 수 있는데, 과립(입상) 크기가 대략 3mm를 초과할 경우 추가적인 열이 요구되며, 합금 성분들의 용해를 위한 기술적 복잡성이 증가되기 때문에 진공유도용해(VIM) 공정은 효과적이지 않고, 과립(입상) 크기가 대략 1mm 미만인 경우 분말의 자전연소합성(SHS : self-propagating high temperature synthesis method)과 유사하게 엄청난 열이 제공되기 때문에 제어되지 않은 진공유도용해(VIM) 반응이 발생하는 문제점이 있다.
- [49] 한편, 합금의 강도는 결정립 계면 및 그 결함을 포함하는 미세구조에 의해 결정되는데, 결정립 자체의 강도 특성이 중요한 것이 아니라 결정립 크기의 분포가 매우 중요한 것으로 알려져 있다.
- [50] 또한, 최대 강도 특성은 미세한 결정립 크기 분포에 따라 나타나는데, 이 경우에 외부 하중이 고르게 분산되며, 결정립 크기의 분포가 넓으면 인가 하중이 불균일하게 분포되어 그 결과로서 균열 핵(경로)이 되는 위치에 국부적으로 집중될 수 있다.
- [51] 한편, 합금을 강화시키기 위한 주요 전제조건 중 하나는 가장 균일(균질)한 미세구조를 얻는 것으로, 후술하는 과정과 같은 TiNi계 의료용 합금에 Al를 첨가함으로써 달성될 수 있는데, Al의 높은 반응성으로 인하여 진공유도용해(VIM) 과정 중에 Al과 Ni은 자전연소합성(SHS)이 발생하며, 용융 분리(liquation phase separation), 즉, 액상 성분의 이동이 촉진될 수 있다.
- [52]
- [53] 또한, 합금의 냉각 및 응고에 있어서, 새로 형성된 다결정질 구조의 결정립들은 Al이 포함되지 않은 합금과 비교하여 더 작은 평균 크기를 갖는 것으로 밝혀졌으며, Al이 첨가된 합금에서 결정립 크기의 분포는 더 균일한 것을 알 수 있다.
- [54] 예를 들면, 도 1a 내지 도 1c는 Al이 첨가된 TiNi계 합금에 대한 광학 미세구조 이미지이고, 도 1d 및 도 1e는 Al이 첨가된 TiNi계 합금에 대한 SEM 이미지인데, 1은 기지상(matrix phase), 2는 미세 분산된 석출상(fine dispersed precipitates), 3은 과립 경계 수지상 석출상(grain boundary dendritic precipitates)을 나타내며, Al이 첨가된 합금에서 결정립 크기가 균일하게 분포하는 것을 알 수 있다.
- [55] 이것은 Al이 첨가된 합금에서 결정화되는 동안 입자 성장이 예측된 수준에서 억제되는 것을 입증하는데, Al 첨가는 첫째, 용융물의 활성 액상 혼합, 둘째,

응고하는 동안 제한된 입자 성장과 같은 효과를 발생시킬 수 있음을 알 수 있다.

[56]

[57] 한편, 0.2 중량% 이상의 Al 첨가 시 미첨가 TiNi계 합금보다 UTS(Ultimate Tensile Strength : 최대 인장강도)가 10-15% 정도 증가되며, 더 높은 UTS가 요구되는 의료 분야에서 사용될 수 있다.

[58]

여기에서, 1 중량% 을 초과한 Al 첨가는 마르텐사이트 변형온도가 지나치게 낮은 온도로 이동하게 되어, 낮은 온도에서 온도 범위에 따른 변화가 심하게 발생하는 문제점이 있기 때문에, Al 첨가는 중량%로 0.2-1.0의 범위로 이루어져야만 한다.

[59]

[60] 한편, 도 2는 Al을 함유하지 않은 종래의 TiNi계 합금의 응력 변형률을 나타내는 도면으로, 종래에 Al을 함유하지 않은 TiNi계 합금은 Ti 46 중량%, Fe 1.5 중량%, Mo 2 중량% 및 잔부 Ni로 이루어질 수 있는데, 이 TiNi계 합금의 전형적인 응력-변형률 곡선(강도-연신을 곡선, Y축 : 강도(stress, MPa), X축 : 연신율(strain, %))에서는 A와 B 포인트 사이의 경사 부분은 초탄성이 나타나는 영역과 부합되고, 그 압력-변형률 거동은 가역적인 마르텐사이트계 변태에 기인하며, 추가적인 변형은 압력에 따라 마르텐사이트계 변태 범위를 벗어나서 증가할 수 있고, C 포인트에 대응하는 최대인장강도(UTS)는 1400 MPa를 초과하지 않음을 알 수 있다.

[61]

[62] 도 3은 본 발명의 실시예에 따른 TiNi계 의료용 합금의 최대인장강도와 총연신율을 나타내는 도면으로, Al이 첨가된 TiNi계 합금은 고주파 진공유도를 이용하여 용해하였으며, 용해된 잉곳(ingot)은 열간 단조 및 열간 압출한 후 냉간 인발과 중간온도의 어닐링을 반복하면서 직경 1 mm의 선재로 제조하였고, 필요한 길이(예를 들면, 40mm, 100 mm 등)로 절단된 샘플은 대략 973K-1173K의 온도에서 1 시간동안 용체화 처리한 후 급냉하는 방식으로 샘플들을 제조하였다.

[63]

이러한 샘플들에 대응하는 Al이 첨가된 TiNi계 합금의 최대인장강도(UTS)와 농도 의존성(왼쪽축 : 최대인장강도(UTS, MPa), 오른쪽축 : 총연신율(TEL, %), X축 : Al 첨가량(중량%))을 살펴보면, 최대인장강도(UTS)는 총연신율(TEL : total elongation)이 30%-27% 내에서 Al 함량의 증가에 따라 증가하고, 대략 1420-16200MPa의 범위로 나타나는 것을 알 수 있다.

[64]

[65] 도 4는 본 발명의 실시예에 따른 TiNi계 의료용 합금의 마르텐사이트 변태의 온도 의존성을 나타내는 도면으로, TiNi계 의료용 합금 샘플들에 대해 온도별로 변형력-응력 실험을 실시한 후 최대인장강도(UTS)를 검출하고, 온도에 따른 최대인장강도(UTS)를 그래프화하였다.

[66]

여기에서, 본 발명의 실시예에 따른 TiNi계 의료용 합금의 마르텐사이트계

전단 응력의 온도 의존성(Y축 : 강도(stress, MPa), X축 : 온도(temperature, °C))을 살펴보면, A(대략 10°C를 나타냄)와 B(대략 80°C를 나타냄) 포인트 사이에 위치하는 전자에 언급된 유사한 의존성과 같이 초탄성 효과를 초래하는 서로 변형되는 상들(모상과 마르텐사이트계)의 공존하는 것을 알 수 있고, 1 중량% 내에서 Al 첨가량 범위는 초탄성이 인체 온도 근처에서 나타날 때 온도 범위에 대응되는 것을 알 수 있으며, 1 중량% 내에서 Al을 첨가한 본 발명의 TiNi계 의료용 합금은 인체 온도 범위에서 초탄성이 나타나는 것을 확인할 수 있다.

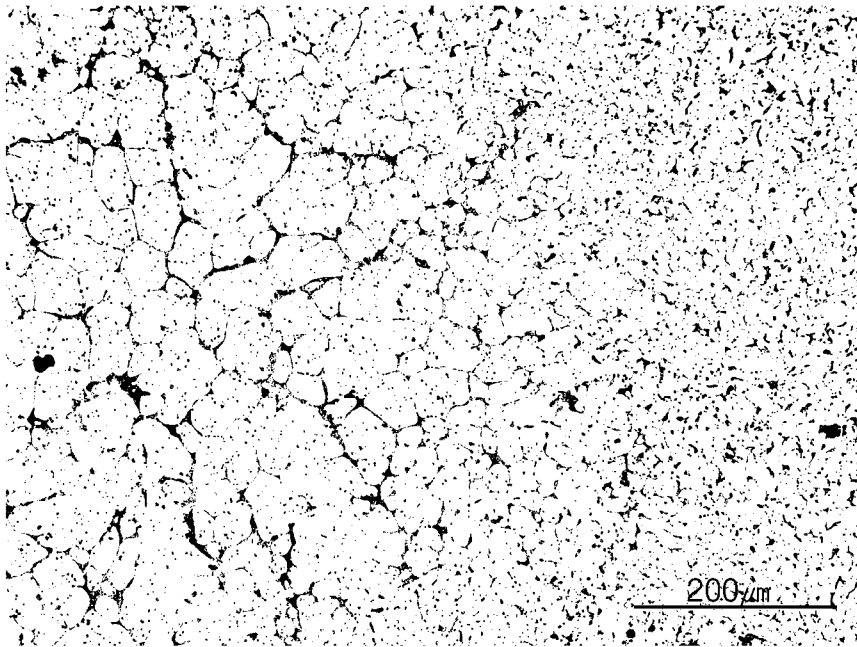
- [67] 즉, 초탄성(superelastic) 구간은 고온상(오스테나이트)과 저온상(마르텐사이트)이 함께 존재하는 구간으로, 오스테나이트 완료 온도( $A_f$ )와 마르텐사이트 변형 온도( $M_d$  또는  $M_s$ )의 구간을 의미하는데, 이 구간 내(즉,  $A_f$  내지  $M_d$ )에서는 오스테나이트 상으로부터 마르텐사이트 상으로의 응역-유기 변태를 겪을 수 있어서, 응력이 합금에 가해지면, 가해진 응력에 대응하여 오스테나이트로부터 마르텐사이트로의 변태를 통하여 변형되었다가, 변형이 제거되면 비변형된 상태로 되돌아간다.
- [68] 그런데, 종래의 Al이 첨가되지 않은 TiNi계 합금의 경우 온도가 증가함에 따라 인장강도가 감소하는 반면에, 본 발명의 실시예에 따른 TiNi계 의료용 합금은 Al 첨가로 인해 특정 온도 구간(예를 들면, 10-80°C) 내에서 인장강도가 증가하는 경향을 나타내고 있으며, 이에 따라 의료용으로 사용할 경우 손상을 더 효과적으로 방지할 수 있을 뿐만 아니라 인체(생체) 온도 범위(대략 37°C) 내에서 의료용으로 사용하기에 적합한 초탄성 특성을 나타내고 있음을 알 수 있다.
- [69]
- [70] 상술한 바와 같이 본 발명의 실시예에 따른 TiNi계 의료용 합금은 Ti 44-48 중량%, Mo 0.2-3.0 중량%, Fe 0.1-2.0 중량%, Al 0.2-1.0 중량% 및 잔부 Ni로 이루어지는데, 최대인장강도가 1420-1620 Mpa의 범위를 가질 수 있으며, 초탄성 구간이 10-80°C의 온도 범위를 가질 수 있다.
- [71]
- [72] 따라서, 본 발명은 Ti, Ni, Mo, Fe 및 Al을 포함하며, 높은 물리적 및 기계적 특성을 가지면서 의료용으로 사용하기에 적합한 다양한 특성을 제공할 수 있는 TiNi계 의료용 합금을 제공할 수 있다.
- [73] 또한, 본 발명은 아르곤 분위기에서 VIM 로 내부의 흑연 도가니에 Ti, Ni, Mo, Fe 및 Al을 장입한 후 진공유도용해를 통해 합금 주조성, 그 신축성과 부수적인 신체역학적 적합성, 강도, 부식저항성, 변형수명 악화, 내구성의 증가 등의 의료용으로 사용되기 적합한 향상된 특성을 갖는 TiNi계 의료용 합금을 제공할 수 있다.
- [74] 아울러, 본 발명의 TiNi계 의료용 합금은 생체조직과의 이물 반응이 없고, 인체 내에서 더 오랫동안 견고하게 존재할 수 있으며, 피로 특성, 부식 특성, 초탄성과 같은 형상기억 특성 등이 매우 향상됨으로써, 기계적, 물리적, 화학적 특성이 의료용으로 사용하기에 적합한 합금을 제공할 수 있다.

- [75] 한편, 본 발명의 TiNi계 의료용 합금은 물성의 변화가 거의 없어 변태온도 안정성이 높고, 기존에 20-30%의 제품 불량률이 발생하는데 비해 5%이하로 매우 낮고, 생산단가가 낮아 제조비용이 상대적으로 낮기 때문에 수익성이 향상되고, 의료용뿐만 아니라 산업용으로도 활용성이 매우 좋다.
- [76]
- [77] 이상의 설명에서는 본 발명의 다양한 실시예들을 제시하여 설명하였으나 본 발명이 반드시 이에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 본 발명의 기술적 사상을 벗어나지 않는 범위 내에서 여러 가지 치환, 변형 및 변경이 가능함을 쉽게 알 수 있을 것이다.

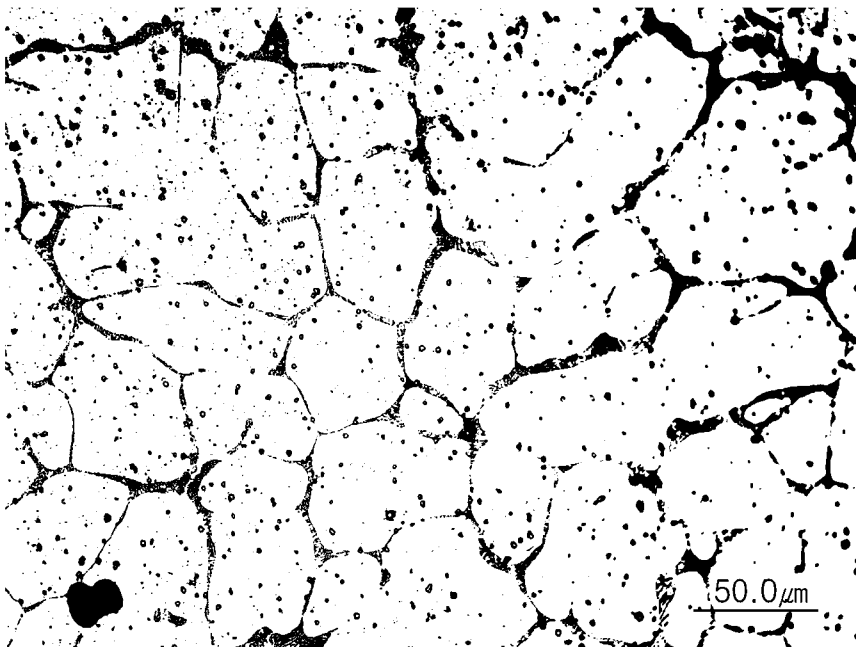
## 청구범위

- [청구항 1] Ti 44-48 중량%, Mo 0.2-3.0 중량%, Fe 0.1-2.0 중량%, Al 0.2-1.0 중량% 및 잔부 Ni로 이루어지는 TiNi계 의료용 합금.
- [청구항 2] 제 1 항에 있어서,  
상기 TiNi계 의료용 합금은, 최대인장강도가 1420-1620 Mpa의 범위를 갖는 TiNi계 의료용 합금.
- [청구항 3] 제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,  
상기 TiNi계 의료용 합금은, 초탄성 구간이 10-80°C의 온도 범위를 갖는 TiNi계 의료용 합금.
- [청구항 4] Ti 44-48 중량%, Mo 0.2-3.0 중량%, Fe 0.1-2.0 중량%, Al 0.2-1.0 중량% 및 잔부 Ni로 이루어지는 합금 성분들을 고주파 진공유도를 이용하여 용해하는 단계와,  
상기 용해하는 단계를 통해 수득되는 합금 잉곳을 열간 단조 및 열간 압출하는 단계와,  
상기 열간 단조 및 열간 압출하는 단계 이후에, 냉간 인발과 중간온도의 어닐링을 반복하는 단계와,  
상기 어닐링을 반복하는 단계 이후에, 973K-1173K의 온도에서 0.5-1.5 시간동안 용체화 처리한 후 급냉하여 TiNi계 의료용 합금을 제조하는 단계  
를 포함하는 TiNi계 의료용 합금의 제조 방법.
- [청구항 5] 제 4 항에 있어서,  
상기 용해하는 단계는, 각 합금 성분들이 1-3 mm의 크기를 갖는 과립으로 장입되는 TiNi계 의료용 합금의 제조 방법.
- [청구항 6] 제 4 항 또는 제 5 항에 있어서,  
상기 TiNi계 의료용 합금은, 최대인장강도가 1420-1620 Mpa의 범위를 가지며, 초탄성 구간이 10-80°C의 온도 범위를 갖는 TiNi계 의료용 합금의 제조 방법.

[도1a]



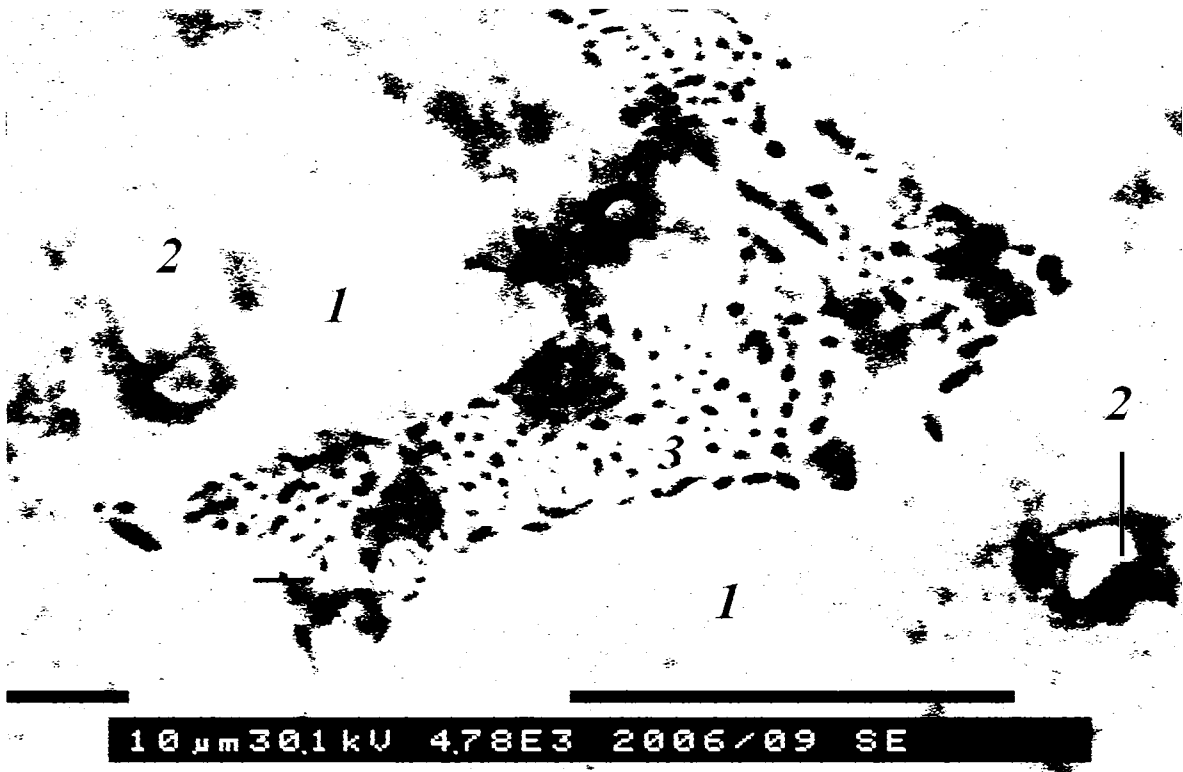
[도1b]



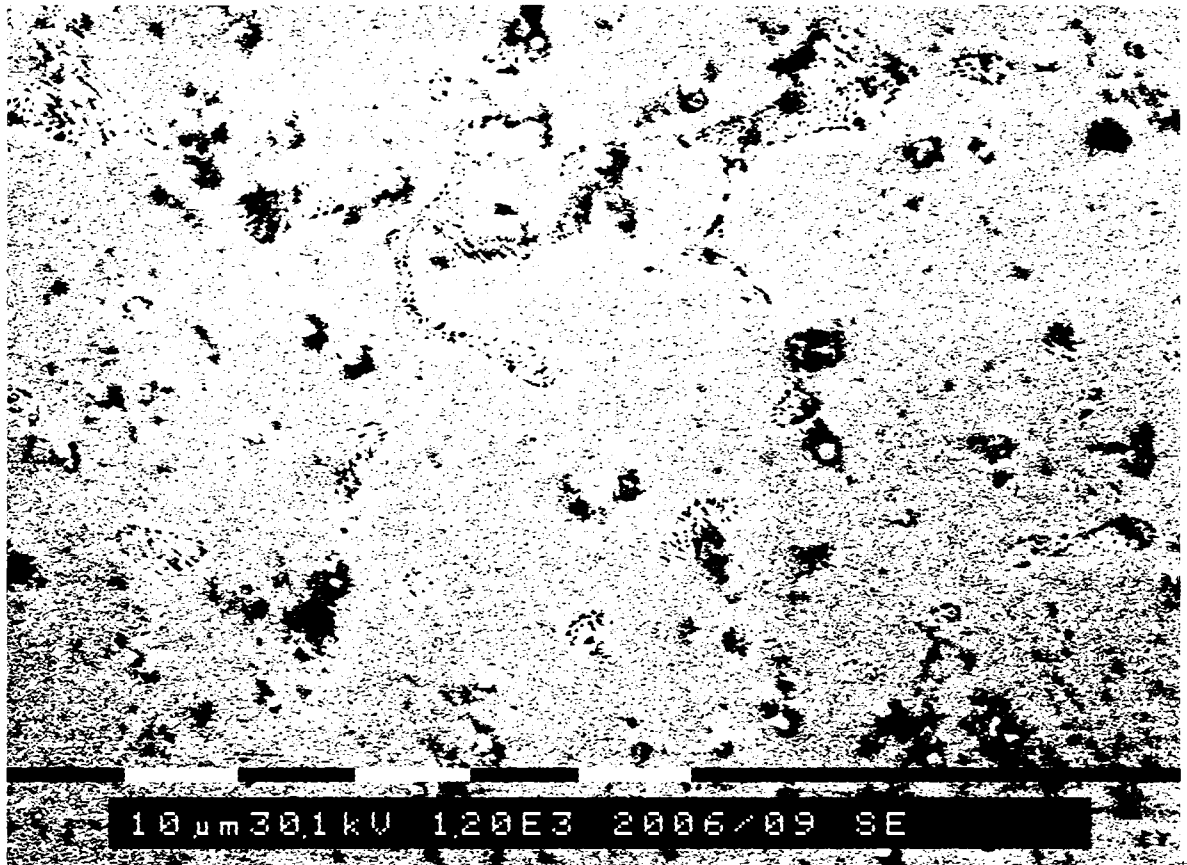
[도1c]



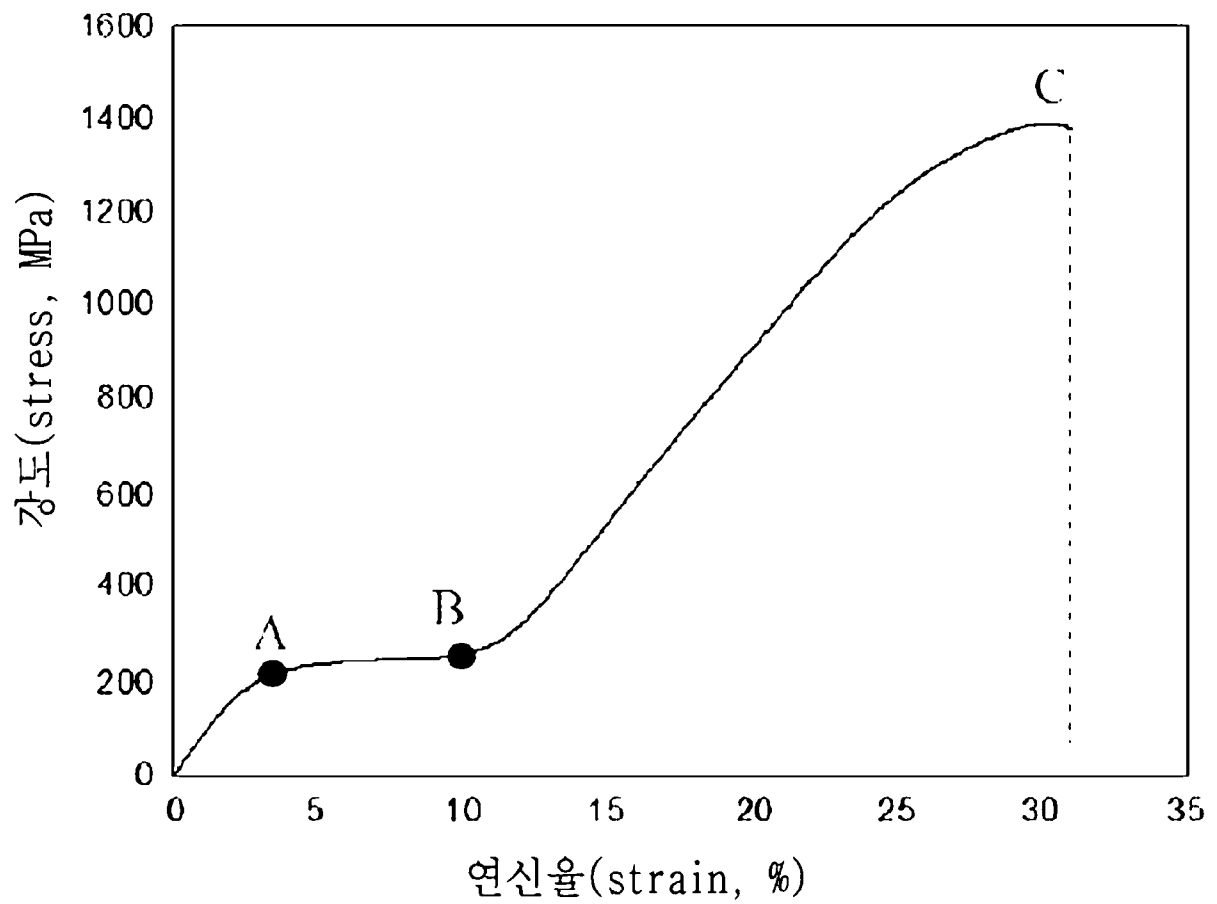
[도1d]



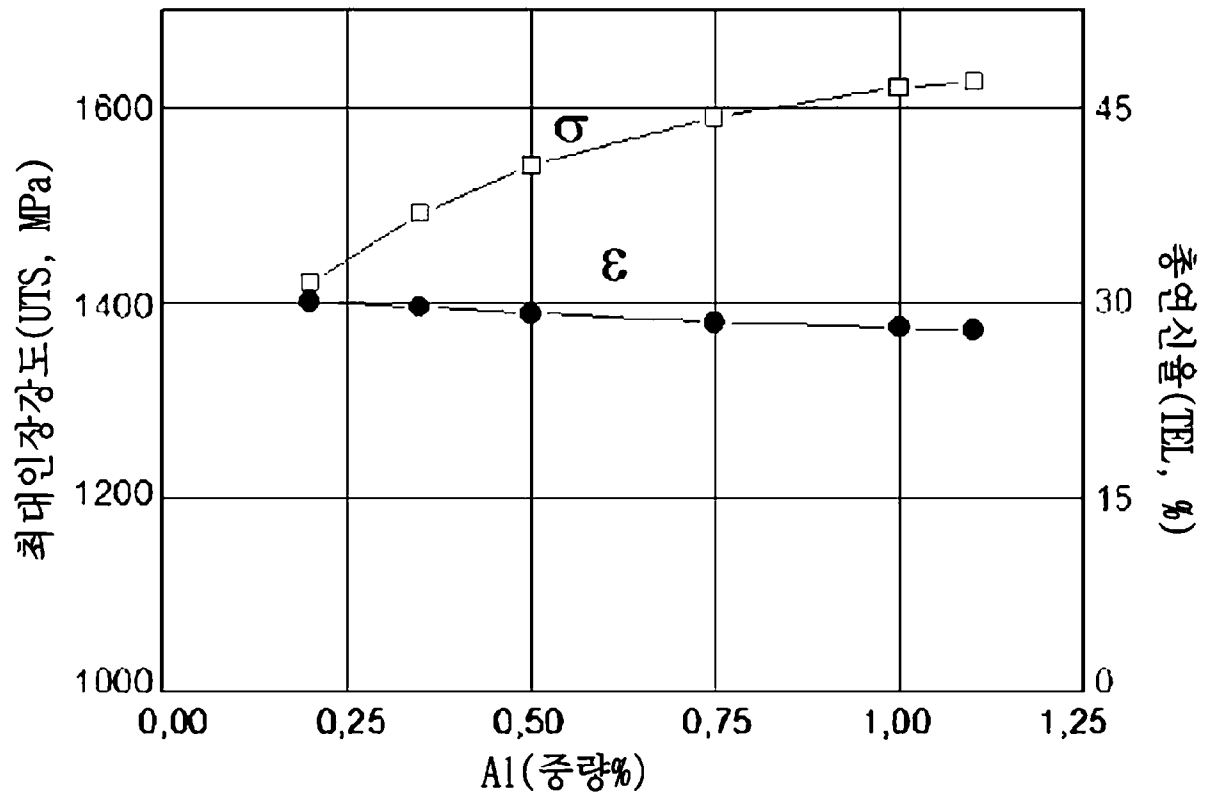
[도1e]



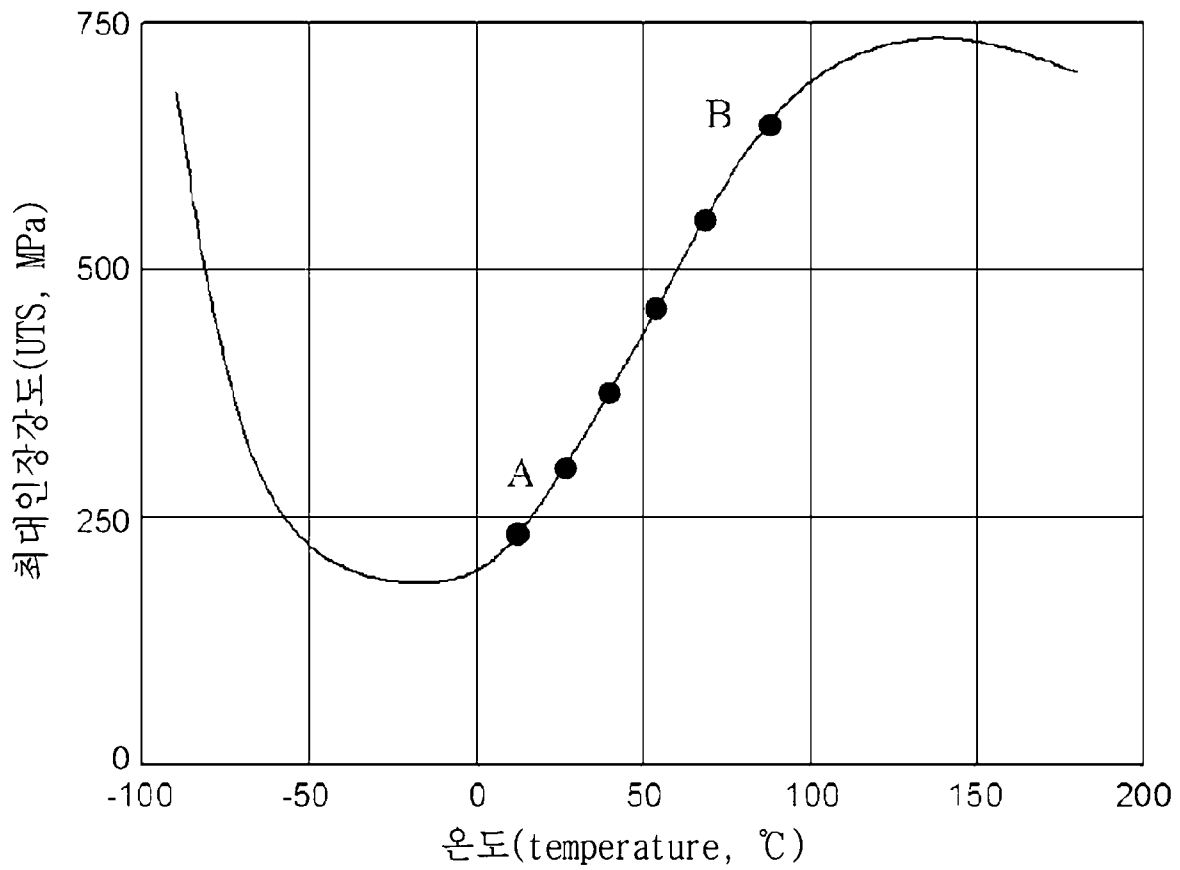
[도2]



[도3]



[도4]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

**PCT/KR2016/006987****A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*****C22C 19/03(2006.01)i, C22C 30/00(2006.01)i, C22C 14/00(2006.01)i, C22C 1/02(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)

C22C 19/03; C22C 14/00; A61B 17/68; C22F 1/10; A61L 27/00; A61L 27/56; A61F 2/04; C22C 30/00; C22C 1/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

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

eKOMPASS (KIPO internal) &amp; Keywords: medical, alloy, titanium, nickel, molybdenum, iron, aluminum

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                   | Relevant to claim No. |
|-----------|------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| X         | KR 10-2002-0071451 A (BIO-SMART CO., LTD. et al.) 12 September 2002<br>See abstract and claims 1, 2. | 1-3                   |
| A         |                                                                                                      | 4-6                   |
| A         | JP 09-302450 A (GENERAL ELECTRIC CO.) 25 November 1997<br>See abstract and claims 1-3.               | 1-6                   |
| A         | US 6187045 B1 (FEHRING et al.) 13 February 2001<br>See abstract and claims 1, 11.                    | 1-6                   |
| A         | JP 2012-514524 A (BIO DG, INC.) 28 June 2012<br>See abstract and claims 1-13.                        | 1-6                   |
| A         | JP 08-299428 A (OSTEONICS CORP.) 19 November 1996<br>See abstract and claims 1-16.                   | 1-6                   |



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&amp;” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

**12 SEPTEMBER 2016 (12.09.2016)**

Date of mailing of the international search report

**12 SEPTEMBER 2016 (12.09.2016)**

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office  
Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,  
Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
Information on patent family members

International application No.

**PCT/KR2016/006987**

| Patent document<br>cited in search report | Publication<br>date | Patent family<br>member | Publication<br>date |
|-------------------------------------------|---------------------|-------------------------|---------------------|
| KR 10-2002-0071451 A                      | 12/09/2002          | AU 2002-233810 B2       | 22/04/2004          |
|                                           |                     | CA 2439864 A1           | 12/09/2002          |
|                                           |                     | CN 1494440 A            | 05/05/2004          |
|                                           |                     | CN 1494440 C            | 08/02/2006          |
|                                           |                     | EP 1365818 A1           | 03/12/2003          |
|                                           |                     | JP 2004-534906 A        | 18/11/2004          |
|                                           |                     | KR 10-0487118 B1        | 03/05/2005          |
|                                           |                     | RU 02200205 C2          | 10/03/2003          |
|                                           |                     | US 2004-0078086 A1      | 22/04/2004          |
|                                           |                     | US 6858178 B2           | 22/02/2005          |
|                                           |                     | WO 02-070028 A1         | 12/09/2002          |
| JP 09-302450 A                            | 25/11/1997          | DE 69707027 T2          | 27/06/2002          |
|                                           |                     | EP 0787815 A1           | 06/08/1997          |
|                                           |                     | EP 0787815 B1           | 04/10/2001          |
|                                           |                     | JP 3944271 B2           | 11/07/2007          |
|                                           |                     | US 5759305 A            | 02/06/1998          |
| US 6187045 B1                             | 13/02/2001          | AU 2756200 A            | 29/08/2000          |
|                                           |                     | EP 1150623 A1           | 07/11/2001          |
|                                           |                     | US 6539607 B1           | 01/04/2003          |
|                                           |                     | US 6773520 B1           | 10/08/2004          |
|                                           |                     | WO 00-47140 A1          | 17/08/2000          |
| JP 2012-514524 A                          | 28/06/2012          | AU 2010-203541 A1       | 25/08/2011          |
|                                           |                     | CA 2749194 A1           | 15/07/2010          |
|                                           |                     | CN 102348472 A          | 08/02/2012          |
|                                           |                     | CN 105056308 A          | 18/11/2015          |
|                                           |                     | EP 2385847 A2           | 16/11/2011          |
|                                           |                     | EP 2385847 A4           | 26/03/2014          |
|                                           |                     | JP 5744755 B2           | 08/07/2015          |
|                                           |                     | RU 2011133063 A         | 20/02/2013          |
|                                           |                     | RU 2555336 C2           | 10/07/2015          |
|                                           |                     | US 2010-0174367 A1      | 08/07/2010          |
|                                           |                     | US 2012-279881 A1       | 08/11/2012          |
|                                           |                     | US 2014-277184 A1       | 18/09/2014          |
|                                           |                     | US 8246762 B2           | 21/08/2012          |
|                                           |                     | US 8591672 B2           | 26/11/2013          |
|                                           |                     | WO 2010-080932 A2       | 15/07/2010          |
|                                           |                     | WO 2010-080932 A3       | 25/11/2010          |
| JP 08-299428 A                            | 19/11/1996          | AU 3305795 A            | 02/05/1996          |
|                                           |                     | AU 705336 B2            | 20/05/1999          |
|                                           |                     | CA 2159974 A1           | 15/04/1996          |
|                                           |                     | DE 69507104 T2          | 10/06/1999          |
|                                           |                     | EP 0707085 A1           | 17/04/1996          |
|                                           |                     | EP 0707085 B1           | 07/01/1999          |
|                                           |                     | US 5871595 A            | 16/02/1999          |

**A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))**

C22C 19/03(2006.01)I, C22C 30/00(2006.01)I, C22C 14/00(2006.01)I, C22C 1/02(2006.01)I

**B. 조사된 분야**

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C22C 19/03; C22C 14/00; A61B 17/68; C22F 1/10; A61L 27/00; A61L 27/56; A61F 2/04; C22C 30/00; C22C 1/02

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) &amp; 키워드: 의료, 합금, 타이타늄, 니켈, 몰리브덴, 철, 알루미늄

**C. 관련 문헌**

| 카테고리* | 인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재                                           | 관련 청구항 |
|-------|----------------------------------------------------------------------|--------|
| X     | KR 10-2002-0071451 A (주식회사 바이오스마트 등) 2002.09.12<br>요약 및 청구항 1, 2 참조. | 1-3    |
| A     |                                                                      | 4-6    |
| A     | JP 09-302450 A (GENERAL ELECTRIC CO.) 1997.11.25<br>요약 및 청구항 1-3 참조. | 1-6    |
| A     | US 6187045 B1 (FEHRING 등) 2001.02.13<br>요약 및 청구항 1, 11 참조.           | 1-6    |
| A     | JP 2012-514524 A (BIO DG, INC) 2012.06.28<br>요약 및 청구항 1-13 참조.       | 1-6    |
| A     | JP 08-299428 A (OSTEONICS CORP.) 1996.11.19<br>요약 및 청구항 1-16 참조.     | 1-6    |

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

\* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

“A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“&amp;” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2016년 09월 12일 (12.09.2016)

국제조사보고서 발송일

2016년 09월 12일 (12.09.2016)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

대한민국 특허청  
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,  
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

조기윤

전화번호 +82-42-481-5655



| 국제조사보고서에서<br>인용된 특허문헌 | 공개일        | 대응특허문헌                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | 공개일                                                                                                                                                                                                                          |
|-----------------------|------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| KR 10-2002-0071451 A  | 2002/09/12 | AU 2002-233810 B2<br>CA 2439864 A1<br>CN 1494440 A<br>CN 1494440 C<br>EP 1365818 A1<br>JP 2004-534906 A<br>KR 10-0487118 B1<br>RU 02200205 C2<br>US 2004-0078086 A1<br>US 6858178 B2<br>WO 02-070028 A1                                                                                                   | 2004/04/22<br>2002/09/12<br>2004/05/05<br>2006/02/08<br>2003/12/03<br>2004/11/18<br>2005/05/03<br>2003/03/10<br>2004/04/22<br>2005/02/22<br>2002/09/12                                                                       |
| JP 09-302450 A        | 1997/11/25 | DE 69707027 T2<br>EP 0787815 A1<br>EP 0787815 B1<br>JP 3944271 B2<br>US 5759305 A                                                                                                                                                                                                                         | 2002/06/27<br>1997/08/06<br>2001/10/04<br>2007/07/11<br>1998/06/02                                                                                                                                                           |
| US 6187045 B1         | 2001/02/13 | AU 2756200 A<br>EP 1150623 A1<br>US 6539607 B1<br>US 6773520 B1<br>WO 00-47140 A1                                                                                                                                                                                                                         | 2000/08/29<br>2001/11/07<br>2003/04/01<br>2004/08/10<br>2000/08/17                                                                                                                                                           |
| JP 2012-514524 A      | 2012/06/28 | AU 2010-203541 A1<br>CA 2749194 A1<br>CN 102348472 A<br>CN 105056308 A<br>EP 2385847 A2<br>EP 2385847 A4<br>JP 5744755 B2<br>RU 2011133063 A<br>RU 2555336 C2<br>US 2010-0174367 A1<br>US 2012-279881 A1<br>US 2014-277184 A1<br>US 8246762 B2<br>US 8591672 B2<br>WO 2010-080932 A2<br>WO 2010-080932 A3 | 2011/08/25<br>2010/07/15<br>2012/02/08<br>2015/11/18<br>2011/11/16<br>2014/03/26<br>2015/07/08<br>2013/02/20<br>2015/07/10<br>2010/07/08<br>2012/11/08<br>2014/09/18<br>2012/08/21<br>2013/11/26<br>2010/07/15<br>2010/11/25 |
| JP 08-299428 A        | 1996/11/19 | AU 3305795 A<br>AU 705336 B2<br>CA 2159974 A1<br>DE 69507104 T2<br>EP 0707085 A1<br>EP 0707085 B1<br>US 5871595 A                                                                                                                                                                                         | 1996/05/02<br>1999/05/20<br>1996/04/15<br>1999/06/10<br>1996/04/17<br>1999/01/07<br>1999/02/16                                                                                                                               |