

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2007-504467

(P2007-504467A)

(43) 公表日 平成19年3月1日(2007.3.1)

(51) Int. Cl.		F I		テマコード (参考)	
G 2 1 F	1/08	(2006.01)	G 2 1 F	1/08	4 C O 9 3
A 6 1 B	6/10	(2006.01)	A 6 1 B	6/10	3 0 2
G 2 1 F	3/02	(2006.01)	G 2 1 F	3/02	A

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 22 頁)

(21) 出願番号	特願2006-525721 (P2006-525721)	(71) 出願人	502425927
(86) (22) 出願日	平成16年9月3日 (2004.9.3)		マヴィック ゲゼルシャフト ミット ベ
(85) 翻訳文提出日	平成18年3月3日 (2006.3.3)		シュレンクテル ハフツング
(86) 国際出願番号	PCT/EP2004/009854		MAVIG GmbH
(87) 国際公開番号	W02005/023115		ドイツ ミュンヘン D-81829 シ
(87) 国際公開日	平成17年3月17日 (2005.3.17)		ュタールグルベリンク 5
(31) 優先権主張番号	10340639.5	(74) 代理人	100087745
(32) 優先日	平成15年9月3日 (2003.9.3)		弁理士 清水 善廣
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)	(74) 代理人	100098545
(31) 優先権主張番号	102004001328.4		弁理士 阿部 伸一
(32) 優先日	平成16年1月8日 (2004.1.8)	(74) 代理人	100106611
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)		弁理士 辻田 幸史
(31) 優先権主張番号	102004015613.1	(72) 発明者	バルバラ バルズイーベル
(32) 優先日	平成16年3月30日 (2004.3.30)		ドイツ タオフキルヒェン D-8202
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)		4 ヴェステルハーメル ヴェーク 6
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 シリコンをベースとする放射線防護材料

(57) 【要約】

本発明は、放射線防護のための鉛代替材料に関し、この際、0.25から2.00mmの公称全鉛当量で、この鉛代替材料は、シリコンベースのマトリックス材料12から22重量%、SnまたはSn化合物1から75重量%、WまたはW化合物0から73重量%、BiまたはBi化合物0から80重量%を含有する。本発明はさらに、1種または複数種の次の元素：Er、Ho、Dy、Tb、Gd、Eu、Sm、Ta、Hf、Lu、Yb、Tm、Th、Uおよび/またはこれらの化合物および/またはCsIを付加的に含有する鉛代替材料に関する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

60 から 140 kV の電圧を伴う X 線管のエネルギー範囲で放射線を防護するための鉛代替材料において、0.25 から 2.00 mm の公称全鉛当量で、前記の鉛代替材料が、シリコンベース材料 12 から 22 重量%、Sn または Sn 化合物 1 から 75 重量%、W または W 化合物 0 から 73 重量%、Bi または Bi 化合物 0 から 80 重量% を含有する、鉛代替材料。

【請求項 2】

前記の鉛代替材料が、シリコンベース材料 12 から 22 重量%、Sn または Sn 化合物 1 から 39 重量%、W または W 化合物 0 から 60 重量% および Bi または Bi 化合物 0 から 60 重量% を含有することを特徴とする、請求項 1 に記載の鉛代替材料。

10

【請求項 3】

前記の鉛代替材料が、シリコンベース材料 12 から 22 重量%、Sn または Sn 化合物 0 から 39 重量%、W または W 化合物 16 から 60 重量% および Bi または Bi 化合物 16 から 60 重量% を含有することを特徴とする、請求項 2 に記載の鉛代替材料。

20

【請求項 4】

前記の鉛代替材料が、シリコンベース材料 12 から 22 重量%、Sn または Sn 化合物 40 から 60 重量%、W または W 化合物 7 から 15 重量% および Bi または Bi 化合物 7 から 15 重量% を含有することを特徴とする、請求項 1 に記載の鉛代替材料。

30

【請求項 5】

前記の鉛代替材料が、1 種または複数種の次の元素：Er、Ho、Dy、Tb、Gd、Eu、Sm および / またはこれらの化合物および / または Cs I の 40 重量% 以下を付加的に含有することを特徴とする、請求項 1 から 4 までのいずれか 1 項に記載の鉛代替材料。

【請求項 6】

前記の鉛代替材料が、前記の元素および / またはその化合物および / または Cs I の 20 重量% 以下を付加的に含有することを特徴とする、請求項 5 に記載の鉛代替材料。

【請求項 7】

前記の鉛代替材料が、前記の元素および / またはその化合物および / または Cs I の 8 重量% 以下を付加的に含有することを特徴とする、請求項 6 に記載の鉛代替材料。

40

【請求項 8】

前記の鉛代替材料が、1 種または複数種の次の元素：Ta、Hf、Lu、Yb、Tm、Th、U および / またはその化合物の 40 重量% 以下を付加的に含有することを特徴とする、請求項 1 から 7 までのいずれか 1 項に記載の鉛代替材料。

【請求項 9】

前記の鉛代替材料が、前記の元素および / またはその化合物の 20 重量% 以下を付加的に含有することを特徴とする、請求項 8 に記載の鉛代替材料。

【請求項 10】

前記の鉛代替材料が、前記の元素および / またはその化合物の 8 重量% 以下を付加的に

50

含有することを特徴とする、請求項 9 に記載の鉛代替材料。

【請求項 11】

0.25 から 0.6 mm の公称全鉛当量で、前記の鉛代替材料が、

シリコンベース材料 12 から 22 重量%、

Sn または Sn 化合物 49 から 65 重量%、

W または W 化合物 0 から 20 重量%、

Bi または Bi 化合物 0 から 20 重量% および

1 種または複数種の元素 Gd、Eu、Sm および / またはこれらの化合物 および / または Cs I の 5 から 35 重量%

を含有することを特徴とする、請求項 5 から 10 までのいずれか 1 項に記載の、60 から 90 kV の電圧を伴う X 線管のエネルギー範囲で放射線を防護するための鉛代替材料。 10

【請求項 12】

前記のシリコンベース材料が、シリコンゴムを含有することを特徴とする、請求項 1 から 11 までのいずれか 1 項に記載の鉛代替材料。

【請求項 13】

前記のシリコンゴムが、ジメチルシリコンゴム、フェニルメチルシリコンゴム、フェニルシリコンゴムおよびポリビニルシリコンゴムを包含することを特徴とする、請求項 12 に記載の鉛代替材料。

【請求項 14】

充填材および処理助剤を含有することを特徴とする、請求項 1 から 13 までのいずれか 1 項に記載の鉛代替材料。 20

【請求項 15】

相互に異なる組成を有する複数の防護層からなる構造を有することを特徴とする、請求項 1 から 14 までのいずれか 1 項に記載の鉛代替材料。

【請求項 16】

別々か、または相互に結合している異なる組成の少なくとも 2 つの防護層からなる構造を有し、その際、体から遠い方に配置される防護層は、比較的低い原子番号を有する元素またはその化合物を主に含有し、体に近接して配置される防護層は、比較的高い原子番号を有する元素またはその化合物を主に含有することを特徴とする、請求項 15 に記載の鉛代替材料。 30

【請求項 17】

別々か、または相互に結合している異なる組成の少なくとも 2 つの防護層からなる構造を有し、その際、少なくとも一方の層では、全重量の少なくとも 50% が、Sn、W および Bi からなる群からの 1 種のみ元素またはそれらの化合物からなることを特徴とする、請求項 15 または 16 に記載の鉛代替材料。

【請求項 18】

別々か、または相互に結合している異なる組成の少なくとも 2 つの防護層からなる構造を有し、その際、体から遠い方に配置される防護層は、比較的高い X 線蛍光率を有する元素またはその化合物を主に含有し、体に近接して配置される防護層は、比較的低い X 線蛍光率を有する元素またはその化合物を含有することを特徴とする、請求項 16 に記載の鉛代替材料。 40

【請求項 19】

弱放射性層が、該放射性層とは別か、またはそれに結合している 2 つの非放射性防護層の間に埋封されていることを特徴とする、請求項 16 から 18 までのいずれか 1 項に記載の鉛代替材料。

【請求項 20】

前記の金属または金属化合物が顆粒状であり、その粒度が、次の式：

$$D_{50} = (d \times p / 10) \text{ mm}$$

[上式中、 D_{50} は、粒度分布の 50 パーセントイルを示し、 d は、mm での層厚を示し、 p は、全重量中での個々の材料成分の重量割合を示す]

による50パーセントおよび粒度分布 D_{90} 、 $2 \times D_{50}$ の90パーセントを示すことを特徴とする、請求項1から19までのいずれか1項に記載の鉛代替材料。

【請求項21】

請求項1から20までのいずれか1項に記載の鉛代替材料から製造された放射線防護服。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、60から140kVの電圧を伴うX線管のエネルギー範囲で放射線を防護するための軽量鉛代替材料に関する。

10

【背景技術】

【0002】

X線診断で使用するための慣用の放射線防護服の多くは、防護材料として鉛または酸化鉛を含有する。

【0003】

特には次の理由で、この防護材料を他の材料に置換することが望ましい：

一方では、その毒性により、鉛およびその処理は、環境に対してかなりのダメージをもたらす；他方では、鉛の非常に高い重量により、防護服は必然的に非常に重く、身体的にかなり重い負担を使用者に与える。例えば、医学的操作の間に防護服を着る場合には、医者およびその従事者が感ずる着心地の良さおよび身体的負担に関して、その重さは、かなり重要である。

20

【0004】

このため、長年にわたって、放射線防護の際の鉛の代替材料が求められていた。原子番号50から76を有する化学元素またはその化合物を使用することが、主に提案されている。

【0005】

ドイツ特許第19955192A1号明細書は、マトリックス材料としてのポリマーおよび高い原子番号を有する金属の粉末から放射線防護材料を製造するプロセスを記載している。

【0006】

ドイツ特許第20100267U1号明細書は、高弾性、軽量、柔軟でゴム様の放射線防護材料を記載しており、この際、50以上の原子番号を有する化学元素およびその酸化物が、特定のポリマーに加えられる。

30

【0007】

慣用の鉛製エプロンに比較して重量を減らすために、欧州特許第0371699A1号明細書は、マトリックスとしてのポリマーに加えて、比較的高い原子番号を有する元素を同様に含有する材料を提案している。多数の金属が、ここでは挙げられている。

【0008】

ドイツ特許第10234159A1号明細書は、60から125kVの電圧を伴うX線管のエネルギー範囲で放射線を防護するための鉛代替材料を記載している。

40

【0009】

鉛代替材料のもう1つの重要な成分は、マトリックス材料であり、これは、少なくとも2つの機能を果たすべきである。マトリックス材料は、防護材料のためのキャリア層と解され、この層は例えば、ゴム、ラテックス、軟性または硬性ポリマーからなっておりよい。一方では、最終製品が、可能な限り軽量、弾性および柔軟であり、後続の処理の間に亀裂または破損が生じることもないことが望ましい。他方では、金属充填材は、マトリックス材料にしっかりと導入されるという条件で、完全に均質に分布していることが保証され、その結果、十分な耐磨耗性表面が保証されるべきである。

【0010】

さらなるポイントは、マトリックス材料が生態学的に無害であることである。多くの慣

50

用の材料は、ハロゲン含有ポリマー、例えば、PVCの形態である。これらの材料を使用すると、環境的にも、その鉛代替材料と直接接触する人にとっても、鉛代替材料を製造、使用およびリサイクルする際に避けられない深刻な問題が生じる。

【0011】

さらに、いくつかの慣用の吸収材料は、このような材料と接触する人の健康に、無視できないほどのダメージを及ぼす蛍光放射線を発する顕著な傾向を有することが判明している。

【0012】

使用される元素に応じて、該当する材料の減衰度または鉛当量（国際標準IEC 61331-1、診断医療用X線に対する防護装置）は場合によって、X線管の電圧の関数である放射線エネルギーに対して顕著な依存性を示す。

10

【0013】

鉛に比較して、無鉛材料の吸収特性は場合によって、X線エネルギーに応じてかなり異なる。このため、様々な元素を有利に組み合わせ、鉛の吸収特性に似せると同時に、重量に関する節減を最大化することが必要である。

【0014】

したがって、鉛と比較すると、無鉛材料の既知の放射線防護服は、70kVより下および110kVより上で、特に125kVより上で、多かれ少なかれ吸収の顕著な低下を示す。このことは、鉛含有材料と同じシールド効果を達成するためには、このような防護服は管電圧のこの範囲では、単位面積当たりより高い重量を有しなければならないことを意味している。

20

【0015】

このため、市販の無鉛放射線防護服の適用範囲は通常、限られている。

【0016】

米国特許2002/0179860号明細書は、ゴムならびにタングステンおよび/またはビスマスなどの金属を含有する放射線防護材料を開示している。シリコンゴムが、使用されるゴムとして挙げられている。この放射線防護材料は、1173kVから1332kVのエネルギー範囲で防護をもたらす。

【0017】

放射線防護のために鉛を置き代えることができるようにするためには、比較的広いエネルギー範囲にわたって可能な限り均一な吸収特性が、鉛に対して必要である。それというのも、放射線防護材料は慣用的に、鉛当量にしたがって分類され、放射線防護計算は往々にして、鉛当量をベースとしているためである。

30

【0018】

複数の防護層からなる鉛代替材料の場合には、全鉛当量は、全防護層の合計鉛当量であると理解される。全公称鉛当量は、個人防護装置に関するDIN EN 61331-3に従い製造者により示される鉛当量であると理解される。

【0019】

コンピューター断層レントゲン写真撮影などの特殊なX線用途および骨密度測定では、さらに、手荷物検査装置では、140kVまでのX線電圧が生じる。

40

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0020】

本発明の目的は、X線管の幅広いエネルギー範囲にわたって、つまり、広いエネルギー範囲にわたって使用できると同時に、生態学的に無害で、有害な物質を含まず、UV放射線に対して耐性があるマトリックス材料を含有する鉛代替材料を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0021】

本発明の目的は、60から140kVの電圧を伴うX線管のエネルギー範囲で放射線を

50

防護する鉛代替材料により達成されるが、この際、この鉛代替材料は、マトリックス材料としてのシリコンベース材料 1 2 から 2 2 重量%、スズまたはスズ化合物 1 から 7 5 重量%、タングステンまたはタングステン化合物 0 から 7 3 重量%、ビスマスまたはビスマス化合物 0 から 8 0 重量%を含有する。この混合物は、0.25 から 2.0 mm の公称全鉛当量をカバーする。

【0022】

この目的は、マトリックス材料および鉛代替金属に関して、高エネルギー範囲でもX線を有効にシールドすることができる材料およびその量を選択し、同時に、シリコンベースの材料の選択を介して、前記の環境的要求を満たしうる一方で、高い弾性を保持する鉛代替材料を提供することにより達成された。

10

【0023】

鉛代替材料中での高い割合のタングステンおよび/またはビスマスにより、高エネルギーの場合での吸収効果はかなり改善されることを、意外にも発見した。

【発明を実施するための最良の形態】

【0024】

本発明の好ましい一実施形態では、鉛代替材料は、シリコンベースのマトリックス材料 1 2 から 2 2 重量%、Sn または Sn 化合物 1 から 3 9 重量%、W または W 化合物 0 から 6 0 重量%および Bi または Bi 化合物 0 から 6 0 重量%を含有することを特徴とする。

【0025】

本発明の特に好ましい一実施形態では、鉛代替材料は、シリコンベースのマトリックス材料 1 2 から 2 2 重量%、Sn または Sn 化合物 1 から 3 9 重量%、W または W 化合物 1 6 から 6 0 重量%および Bi または Bi 化合物 1 6 から 6 0 重量%を含有することを特徴とする。

20

【0026】

本発明の他の好ましい一実施形態では、鉛代替材料は、シリコンベースのマトリックス材料 1 2 から 2 2 重量%、Sn または Sn 化合物 4 0 から 6 0 重量%、W または W 化合物 7 から 1 5 重量%および Bi または Bi 化合物 7 から 1 5 重量%を含有することを特徴とする。

【0027】

金属またはその化合物の完全に均質で、微細で、均一な分布を保證するという条件で、どのようなシリコンベース材料もマトリックス材料として適していることが判明した。好ましいシリコンゴムは、アルキル基、ビニル基および/またはフェニル基をポリマー鎖に有するものである。シリコンゴムが特に適していることが判明している。この例には、ジメチルシリコンゴム、フェニルメチルゴム、フェニルシリコンゴムおよびポリビニルゴムが含まれる。

30

【0028】

本発明の他の特に好ましい一実施形態では、鉛代替材料は、1種または複数種の次の元素：Er、Ho、Dy、Tb、Gd、Eu、Sm および/またはこれらの化合物および/または Cs I の 4 0 重量%以下を付加的に含有することを特徴とする。

40

【0029】

下記の表 1 は、様々な光子エネルギーでの吸収端外での無鉛防護材料の質量減衰係数を示している。特定のエネルギーで有利に使用することができる元素には、下線が付されている。

【0030】

【表 1】

エネルギー (keV)	Sn	Gd	Er	W	Bi
40	<u>19.42</u>	6.92	8.31	10.67	<u>14.95</u>
50	<u>10.70</u>	3.86	4.63	5.94	<u>8.38</u>
60	6.56	<u>11.75</u>	<u>13.62</u>	3.71	5.23
80	3.03	5.57	<u>6.48</u>	<u>7.81</u>	2.52
100	1.67	3.11	3.63	<u>4.43</u>	<u>5.74</u>
150	0.61	1.10	1.28	<u>1.58</u>	<u>2.08</u>

10

【0031】

1種または複数種の元素：Er、Ho、Dy、Tb、Gd、Eu、Smおよび/またはこれらの化合物および/またはCsIを付加的に含有する鉛代替材料により、吸収効果の特に顕著な増加が達成される。こうして、防護服の重量をかなり減らすことができる。

【0032】

記載の特性を達成するために、特定のエネルギー範囲をカバーするか、または比較的広いエネルギー範囲にわたって減衰の可能な限り均一な連続が得られるように、表1に従って個々の元素を組み合わせることが可能である。

20

【0033】

前記の付加的な元素またはその化合物を鉛代替材料中で使用すると、特に、鉛代替材料中でのその重量が、20%から40%である場合には、防護効果の非常に比例的な増大が生じることが、意外にも発見された。

【0034】

本発明のさらに好ましい一実施形態では、鉛代替材料は、1種または複数種の次の元素：Ta、Hf、Lu、Yb、Tm、Th、Uおよび/またはこれらの化合物の40重量%以下を付加的に含有することを特徴とする。

【0035】

鉛代替材料中で付加的に使用することができる金属Er、Ho、Dy、Tb、Gd、Eu、Sm、Ta、Hf、Lu、Yb、Tm、Th、Uの場合には、廃棄物として得られるような比較的低い純度を有する金属および/またはその化合物および/またはCsIを使用することも可能である。

30

【0036】

シリコンベースのマトリックス材料と、鉛代替金属またはその化合物の選択の組合せにより、本発明による鉛代替材料は、高いシールド効果を有し、弾性、軽量であるという放射線防護材料の条件を意外にも満たし、生態学的な無害性、例えば生物学的適合性、リサイクル性、低い排出に関して設けられた要求を全て高度にかなえている。

【0037】

本発明による鉛代替材料は、強化のための充填材および添加剤を慣用量でさらに含有してもよい。充填材には例えば、綿繊維、合成繊維、繊維ガラス繊維およびアラミド繊維から製造された繊維または繊維材料が含まれる。

40

【0038】

可能な強化充填材には、高分散シリカ、沈降シリカ、酸化鉄、酸化チタン、アルミニウム三水和物およびカーボンブラックが含まれる。

【0039】

本発明による鉛代替材料は、材料の特性をさらに改善する処理助剤をさらに含有してもよい。これらには例えば、通常の可塑剤が含まれる。

【0040】

50

D I N E N 6 1 3 3 1 - 3では、公称鉛当量から下方の偏差は認められていない。しかしながら、標準のドイツ版は、例外、つまり、公称鉛当量からの10%の偏差を認めている。このため、鉛代替材料の場合の鉛当量の連続が、エネルギー範囲にわたって可能な限り平坦であることが望ましい。

【0041】

公称鉛当量を下回るか、より低い許容限界を下回る鉛当量の低下は、その放射線防護材料を、該当する管電圧では使用することができないことを意味している。それというのも、シールド効果が低すぎるためである。このような場合には、代わりに、鉛代替材料の単位面積当りの重量を増やして、D I N E N 6 1 3 3 1 - 3の許される許容差を満たすことが必要である。しかしながら、単位面積当たりの重量の増加は、不利と見なされる。

10

【0042】

もう一つの可能性は、エネルギーまたは管電圧に関して、用途範囲を限定することにある。

【0043】

したがって本発明のさらなる目的は、該当する個々の元素またはその化合物の有効性を考慮して、所望のエネルギー使用範囲で、鉛当量の低下が可能な限り僅かなように、元素またはその化合物を選択することであった。

【0044】

0.1 kg/m^2 の標準化質量負荷に対する鉛当量(LE)の増大値としての相対有効性 N_{rel} を、複数の材料についての一連の試験で検査し、下記の表2にまとめた。これは、個々の元素の減衰特性を、前記の質量減衰係数よりもさらに明確に示している。それというのもこの場合には、吸収が、特定の吸収端の隣接領域にも及んでいるためである。

20

【0045】

【表2】

材料	N_{rel} 0.1kg/m ² (相対Pb)に対する平均LE増大値				0.1kg/m ² に対する 60から80kVで のLE上昇値	群
	60-90kV	60-125kV	100-125kV	125-150kV		
Sn	1.64	1.30	0.96	0.80	-0.005	A
Bi	1.41	1.27	1.13	1.17	-0.005	A
W	0.91	1.07	1.25	1.07	+0.000	A
Gd	1.85	2.05	2.27	1.56	+0.007	B
Er	1.20	1.45	1.70	1.36	+0.009	B

30

【0046】

意外にも、元素またはその化合物は、次のように分類することができる： 40

A群： 0.1 kg/m^2 当り $N_{rel} < LE$ 1.2 ~ 1.6 mmの値を示す比較的低い有効性、および60から80kVで低いかマイナスの増大値を示す材料。これらの元素またはその化合物には、Sn、BiおよびWが含まれる。

B群： 0.1 kg/m^2 当り $N_{rel} > LE$ 1.3 mmを示す比較的高い有効性および60から80kVで高い増大値を示す材料。

【0047】

本発明の特に好ましい一実施形態では、X線の最も多い用途に対応する60から140kVのエネルギー範囲はしたがって、多少はオーバーラップする複数の範囲に分けられる：

1. 60 ~ 90 kV エネルギー範囲

このエネルギー範囲では、主に歯科用途の単一被爆技術およびパノラマ層技術が行われる。

50

2. 60～125 kV エネルギー範囲

血管造影、コンピューター断層レントゲン写真撮影、心臓カテーテル検査、インターベンショナルラジオロジー、胸部硬放射線技術などの大抵の X 線検査および X 線介入が、このエネルギー範囲内にある。

3. 100～125 kV エネルギー範囲

多くのコンピューター断層レントゲン写真撮影が、このエネルギー範囲に該当する。

4. 125～150 kV エネルギー範囲

これは、特殊な用途、例えば特殊なコンピューター断層レントゲン写真撮影、骨密度測定、特殊な胸部硬放射線技術および核医学診断のためのエネルギー範囲である。

【0048】

特定のエネルギー範囲でのみ使用することができる無鉛防護服は、製造者により相応に標識されなければならない。

10

【0049】

60 から 90 kV の電圧を伴う X 線管のエネルギー範囲で放射線を防護するための鉛代替材料の一実施形態では、0.25 から 0.6 mm の公称全鉛当量のための鉛代替材料は、シリコンベース材料 12 から 22 重量%、Sn または Sn 化合物 49 から 65 重量%、W または W 化合物 0 から 20 重量%、Bi または Bi 化合物 0 から 20 重量% および元素 Gd、Eu、Sm および / またはこれらの化合物および / または Cs I のうちの 1 種または複数の 5 から 35 重量% を含有することを特徴とする。エネルギー範囲は好ましくは、歯科用 X 線装置の X 線管の範囲である。

20

【0050】

比較的狭いエネルギー範囲では、Sn が、A 群元素のうち最も有効であることが、表 2 により示されている。B 群からは、Gd が好ましいが、Cs I も、非常に良好な特性を有する鉛代替材料をもたらした。

【0051】

60～125 kV エネルギー範囲（一般的な X 線範囲）：

表 2 から、例えば、鉛当量の低い増大値を伴う元素および高い増大値を伴う元素を選択して、鉛当量の連続が、範囲全体にわたって可能な限り平坦であるようにすることも有利には可能である。80 および 100 kV での一定の過剰な増大値を、物理的に回避することができる。

30

【0052】

したがって、A 群からの 1 種または複数の元素またはその化合物と、B 群からの 1 種または複数の元素またはその化合物とを最適に組み合わせることが可能であり、この際、シールドの有効性により、該当する元素またはその化合物の利用性により、および鉛当量の可能な限り一定な連続により、この選択を行う。

【0053】

A 元素またはその化合物の割合は、B 元素またはその化合物の割合に左右される。したがって、B 元素の割合が高くなったら、逆のエネルギー特性を有する A 元素の相対重量割合も、かなり増大させて、エネルギー範囲にわたって可能な限り平坦な鉛当量の連続を維持しなければならない。

40

【0054】

例えば、B 元素またはその化合物が 20 重量% を上回る割合であれば、Sn または Bi の割合は、低いエネルギー依存性を保証するために 40 重量% を超えるまで高くする必要がある。

【0055】

100～140 kV エネルギー範囲：

これは、最近のコンピューター断層レントゲン写真撮影のためのエネルギー範囲である。

【0056】

特にこの狭いエネルギー範囲内でその最も高いシールド効果を展開する元素またはその

50

化合物を使用することにより、高い防護効果または単位面積当たりの低い重量を達成することができる。利用性のために、より高い割合のA群の元素またはその化合物を、より低い割合のB群の元素またはその化合物と組み合わせることができ、この際、鉛当量の平坦なエネルギー連続は、この場合にはあまり重要ではない。それというのも、比較的小さいエネルギーウィンドーであるためである。

【0057】

125 ~ 150 kVエネルギー範囲：

この範囲は、放射線医学および核医薬での特殊な用途に関する。放射線防護服の単位面積当たりの重量はこの場合、最適化の最重要点 (f o r e f r o n t) ではない。それというのも、このような防護服は通常、この場合には短時間しか着用されないか、固定式の放射線防護スクリーンが使用されるためである。

10

【0058】

元素またはその化合物の選択を、前記の基準に従い実施する。Biと組み合わせられたGdおよびErは、非常に良好な結果をもたらす。この範囲でのWの効果は、低過ぎる。

【0059】

したがってまとめると、最も頻繁に生じているX線用途に対応する個々のエネルギー範囲に関して、分割することにより、防護材料の組成を有利に最適化することができる。

【0060】

本発明のさらに好ましい一実施形態では、鉛代替材料は、別々か、相互に結合している異なる組成の少なくとも2つの防護層からなる構造を含み、この際、少なくとも1つの層では、全重量のうちの少なくとも50%が、Sn、WおよびBiからなる群からの1種のみ元素またはこれらの化合物から構成される。

20

【0061】

本発明の他の好ましい一実施形態では、鉛代替材料は、別々か、相互に結合している異なる組成の少なくとも2つの防護層からなる構造を含むことを特徴とし、この際、体から遠い方に配置される層は、比較的高いX線蛍光率を有する元素またはその化合物を主に含有し、体に近接して配置される防護層は、比較的低いX線蛍光率を有する元素またはその化合物を含有する。

【0062】

材料にX線を照射すると、固有のX線が、蛍光放射線として励起される。蛍光率は、原子番号に依存している。この蛍光含分は、直ぐ下に位置する皮膚および臓器の放射線への付加的な暴露をもたらす。防護服での測定から、比較的低い原子番号を有する元素は、特に実際にSnの場合には、特に強く蛍光することが判明している。放射線防護材料が層構造である場合には、元素ごとに層状に実施して、最も低い蛍光率を有する元素を、皮膚側に置くことが有利に可能である。

30

【0063】

市販の無鉛防護材料(材料B)の、ビルドアップ係数とも称される蛍光含分を、本願明細書に記載の原理に従い層状に構成された材料(材料A)と比較して下記の表3に示す。見ると分かるように、ビルドアップ係数は、1.42までの値に達しうる。つまり、皮膚の被曝はこの場合、蛍光含分により42%まで高まる。

40

【0064】

【表 3】

kV	材料A	材料B
80	1.15	1.42
90	1.14	1.35
100	1.14	1.32
110	1.16	1.36

10

【0065】

本発明の特に好ましい他の一実施形態では、鉛代替材料は、相互に異なる組成の複数の防護層からなる構造を有することを特徴とする。

【0066】

鉛代替材料は、別々か、または相互に結合している異なる組成の少なくとも2つの防護層からなる構造を有してもよく、この際、体から遠い方に配置される防護層は、比較的低い原子番号を有する元素またはその化合物を主に含有し、体に近接して配置される防護層は、比較的高い原子番号を有する元素またはその化合物を主に含有する。

【0067】

鉛代替材料はさらに、弱放射性層が、この放射性層とは別々か、またはそれに結合している2つの非放射性防護層の間に埋封されていることを特徴としてもよい。

20

【0068】

高エネルギー放射線をシールドするためのB群の元素またはその化合物として、アクチノイドのトリウムまたはウランを使用することもでき、後者は例えば、劣化ウランの形態である。これらは、125～150kVのエネルギー範囲で高いシールド効果を有するが、これ自体が、弱放射性である。

【0069】

2つのBiの非活性層の間に放射性層を埋封することにより、固有放射線の効果を和らげることができる。

30

【0070】

トリウムまたはウランに対する固有の被曝量は多くの場合に、低くて、無視できるほどでなくてはならない。この場合、鉛の除去によって達成される利点および低い固有の被曝に対する高い防護効果によって達成される利点を計りにかけることが必要である。

【0071】

本発明の他の好ましい一実施形態では、鉛代替材料は、その金属または金属化合物が顆粒状であり、その粒度が、次の式：

$$D_{50} = (d \times p / 10) \text{ mm}$$

[上式中、 D_{50} は、粒度分布の50パーセントを示し、 d は、mmでの層厚を示し、 p は、全重量中での個々の材料成分の重量割合を示す]

40

による50パーセントおよび粒度分布 $D_{90} = 2 \times D_{50}$ の90パーセントを示すことを特徴とする。

【0072】

金属粉末または金属化合物の粉末からなる防護層の鉛当量を測定すると、顆粒状物質からなる層の透過率は、同じ質量負荷を伴うフィルム層よりも高いことが意外にも判明した。これは主に、60～80kVの比較的低いエネルギー範囲に該当する。より高いエネルギーでは、透過率の局地的差異、即ち、X線コントラストは、かなり小さくなる。

【0073】

例えば、30% = 0.3のSn含分および0.4mmの層厚では、

$$D_{50} = 0.4 \text{ mm} \times 0.3 = 0.12 \text{ mm} = 12 \text{ } \mu\text{m}$$

50

である。

【0074】

さらに、この粒度分布の90パーセントは、 $2 \times D_{50} = 24 \mu m$ を上回るべきではない。

【0075】

したがって、低い重量割合を有する材料は、小さい粒度を有するべきである。即ち、最適な防護効果が展開されるように、非常に微細でなければならない。

【0076】

この効果を利用すると、放射線防護服の重量をさらに低減することができる。

【0077】

シリコンマトリックス材料と金属/金属化合物とを自体公知の方法で混合して、均一な混合物を得た後に、本発明による鉛代替材料をさらに加工し、硬化させると、所望の形態の密で、弾性な材料を生じさせることができる。他の加工技術は例えば、押出し、射出成形、圧延、圧縮による変形またはトランスファー成形である。好ましい一実施形態では、本発明による鉛代替材料は、シート状生成物の形態であり、これを自体公知の技術により、切断するなどして、所望の形態にすることができる。

10

【0078】

本発明による材料は例えば、防護手袋、防護エプロン、患者用カバー、生殖腺防護、卵巣防護、防護用歯科シールド、固定式下半身用防護、テーブル用アタッチメント、固定または移動式放射線防護壁または放射線防護カーテンで有利に使用することができる。

20

【0079】

以下では、実施例により、さらに、図面を参照して、本発明を詳述する。

【実施例】

【0080】

実施例1

図1は、スズ22重量%、タングステン27重量%、エルビウム4重量%およびシリコンマトリックス材料15重量%を含有する本発明による鉛代替材料を示している。この鉛代替材料は、図1中で2と示されている。1は、アンチモン65重量%、タングステン20重量%およびマトリックス材料15重量%からなる市販材料を示している。

【0081】

図1は、公称鉛当量0.5mmでの鉛代替材料の重量比較を示している。

30

【0082】

0.5mmの公称鉛当量を達成するために必要な単位面積当たりの重量は、本発明による材料の場合には、100から140kVで約7%しか上昇しない一方で、比較材料の場合には、この上昇は、かなり高いことが、図1から分かるであろう。

【0083】

実施例2

図2は、スズ20重量%、タングステン36重量%、ビスマス29重量%およびシリコンマトリックス材料15重量%を含有する本発明による鉛代替材料を示している。この鉛代替材料は、図2では2と示されている。1は、スズ70重量%、バリウム10重量%およびマトリックス材料20重量%からなる市販の材料を示している。

40

【0084】

図2は、0.5mmの公称鉛当量での鉛代替材料の重量比較を示している。

【0085】

0.5mmの公称鉛当量を達成するために必要な単位面積当たりの重量は、本発明による材料の場合には、100から140kVで約9%しか上昇しない一方で、比較材料の場合には、この上昇は、約60%であることが、図2から分かるであろう。

【0086】

実施例3

Pb公称鉛当量0.5mmでの60~90kVの歯科範囲のための無鉛の軽量放射線防

50

護エプロン。

【0087】

S n 5 9 重量%、G d 2 4 重量%、W 1 重量%およびシリコンマトリックス材料 1 6 重量%を含有する無鉛放射線防護エプロンを製造した。

【0088】

放射線防護効果は、僅か 4.4 kg/m^2 の単位面積当たりの重量（約 35% の低減）で、対応する鉛エプロンの効果に相当する。

【0089】

実施例 4

60 ~ 125 kV 用途範囲のための無鉛軽量放射線防護エプロン。

10

【0090】

S n 5 0 重量%、W 1 1 重量%、G d 2 3 重量%およびシリコンマトリックス材料 1 6 重量%を含有する放射線防護エプロンを製造した。

【0091】

鉛 0.5 mm の公称鉛当量では、 4.5 kg/m^2 の単位面積当たりの重量となり；鉛 0.35 mm の公称鉛当量では、 3.3 kg/m^2 の単位面積当たりの重量となり；鉛 0.25 mm の公称鉛当量では、 2.4 kg/m^2 の単位面積当たりの重量となった。

【0092】

実施例 5

60 ~ 125 kV 用途範囲のための無鉛軽量放射線防護エプロン。

20

【0093】

B i 4 0 重量%、S n 2 0 重量%、G d 2 4 重量%およびシリコンマトリックス材料 1 6 重量%を含有する放射線防護エプロンを製造した。

【0094】

鉛 0.5 mm の公称鉛当量では、 5.0 kg/m^2 の単位面積当たりの重量となった。

【0095】

市販の無鉛放射線防護エプロンは、0.50 mm の公称鉛当量で 5.4 から 6.1 kg/m^2 の単位面積当たりの重量を示す。慣用の鉛/ゴム材料は、 6.75 kg/m^2 の単位面積当たりの重量を有する。

【0096】

このように、防護服をかなり軽くすることができるという本発明の根本的な利点は明らかである。特に数時間にわたって防護服を使用する場合には、このことは非常に重要な利点である。

30

【0097】

加えて、使用者が 80 ~ 100 kV の管電圧で作業している場合には、鉛当量は、対応する鉛エプロンの P b 0.5 mm の公称値を約 20% 上回る。このことは、放射線防護の付加的な増大を意味している。

【0098】

実施例 6

コンピューター断層レントゲン写真撮影のための無鉛軽量放射線防護エプロン。

40

【0099】

B i 4 0 重量%、W 1 0 重量%、G d 3 4 重量%およびシリコンマトリックス材料 1 6 重量%を含有する放射線防護エプロンを製造した。

【0100】

0.5 mm の公称鉛当量では、驚くほど低い僅か 4.6 kg/m^2 の単位面積当たりの重量となった。

【0101】

実施例 7

核医学用途のための無鉛軽量エプロン。

【0102】

50

B i 5 0 重量 %、G d 2 5 重量 %、E r 9 重量 % およびシリコンマトリックス材料 1 6 重量 % から、核医学用エプロンを製造した。

【 0 1 0 3 】

0 . 5 m m の公称全鉛当量では、単位面積当たりの重量は、4 . 8 k g / m ² であった。

【 0 1 0 4 】

実施例 8

図 3 は、0 . 5 m m の鉛当量を有する鉛エプロンと比較しての、実施例 3、4 および 6 に記載の公称鉛当量 0 . 5 m m の本発明による防護服の単位面積当たりの算出相対重量を示している。歯科用途、一般的な X 線およびコンピューター断層レントゲン写真撮影 (C T) のための防護エプロンはそれぞれ、示されているエネルギー範囲で、単位面積当たり最も低い重量を示すことが、図から分かるであろう。

10

【 図面の簡単な説明 】

【 0 1 0 5 】

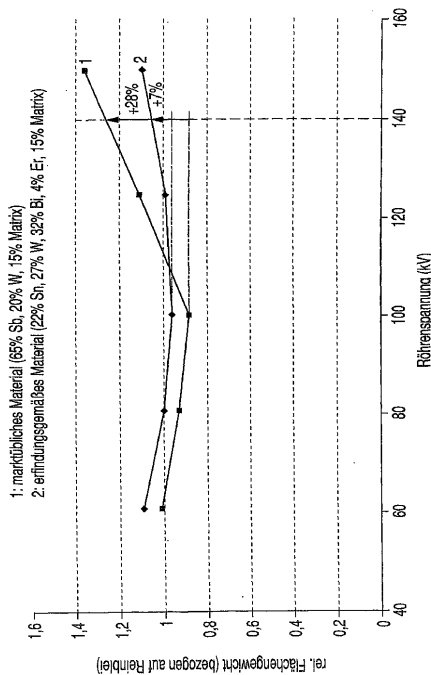
【 図 1 】 スズ 2 2 重量 %、タングステン 2 7 重量 %、エルビウム 4 重量 % およびシリコンマトリックス材料 1 5 重量 % を含有する本発明による鉛代替材料を示すグラフである。

【 図 2 】 スズ 2 0 重量 %、タングステン 3 6 重量 %、ビスマス 2 9 重量 % およびシリコンマトリックス材料 1 5 重量 % を含有する本発明による鉛代替材料を示すグラフである。

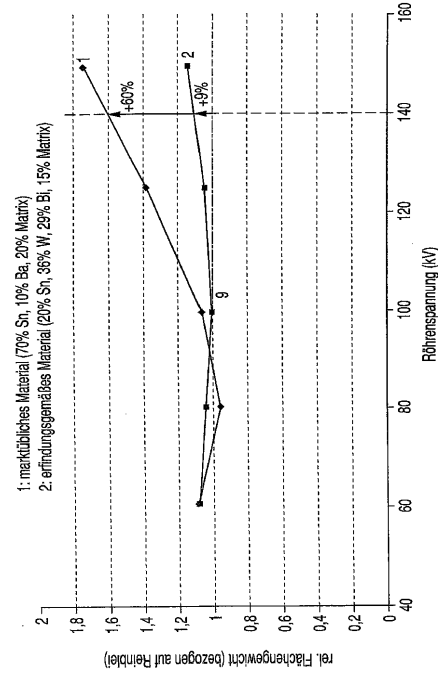
【 図 3 】 実施例 3、4 および 6 による公称鉛当量 0 . 5 m m の本発明による防護服と 0 . 5 m m の鉛当量を有する鉛エプロンとの単位面積当たりの算出相対重量の比較を示すグラフである。

20

【 図 1 】

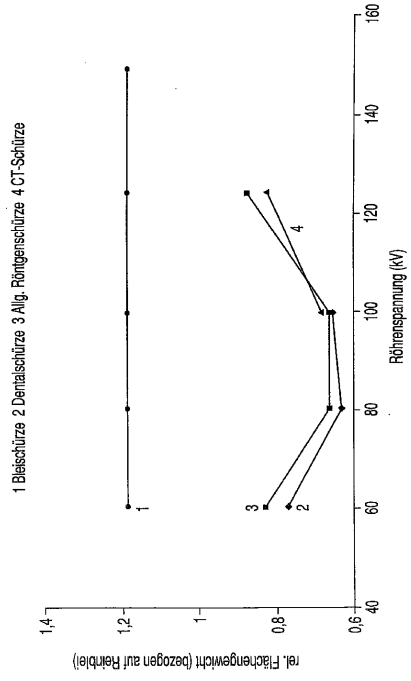


【 図 2 】



【 図 3 】

Fig. 3



【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 International Application No
 PCT/EP2004/009854

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 A61B6/10 G21F3/03 G21F1/12		
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) IPC 7 A61B G21F		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	FR 2 741 472 A (STMI SOC TECH MILIEU IONISANT) 23 May 1997 (1997-05-23) page 9, lines 3-12; claims; table 1	1,2, 12-14,21
X	US 5 360 666 A (EICHMILLER FREDERICK) 1 November 1994 (1994-11-01) column 3, lines 20-35 column 4, lines 49-47; claim 1	1,2, 12-14,21
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 200274 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A96, AN 2002-684618 XP002305042 & JP 2001 083288 A (HANSHIN GIJUTSU KENKYUSHO KK) 30 March 2001 (2001-03-30) abstract ----- -/--	1-21
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.		
<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in 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 document 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 11 November 2004		Date of mailing of the international search report 24/11/2004
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 840-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 840-3016		Authorized officer Frison, C

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/009854

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X,P	WO 2004/017332 A (EDER HEINRICH ; MAVIG GMBH (DE)) 26 February 2004 (2004-02-26) cited in the application claims; examples -----	1-21

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/EP2004/009854

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 2741472	A	23-05-1997	FR 2741472 A1	23-05-1997
US 5360666	A	01-11-1994	US 5190990 A	02-03-1993
JP 2001083288	A	30-03-2001	NONE	
WO 2004017332	A	26-02-2004	DE 10234159 C1	06-11-2003
			WO 2004017332 A1	26-02-2004
			EP 1435100 A1	07-07-2004

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/009854

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES		
IPK 7	A61B6/10	G21F3/03 G21F1/12
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)		
IPK 7 A61B G21F		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)		
EPO-Internal, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der In Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	FR 2 741 472 A (STMI SOC TECH MILIEU IONISANT) 23. Mai 1997 (1997-05-23) Seite 9, Zeilen 3-12; Ansprüche; Tabelle 1	1,2, 12-14,21
X	US 5 360 666 A (EICHMILLER FREDERICK) 1. November 1994 (1994-11-01) Spalte 3, Zeilen 20-35 Spalte 4, Zeilen 49-47; Anspruch 1	1,2, 12-14,21
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 200274 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A96, AN 2002-684618 XPO02305042 & JP 2001 083288 A (HANSHIN GIJUTSU KENKYUSHO KK) 30. März 2001 (2001-03-30) Zusammenfassung	1-21
-/-		
<input checked="" type="checkbox"/>	Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen	<input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie
<p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :</p> <p>*A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>*E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>*L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>*O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>*P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> <p>*T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>*X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>*Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>*Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p>		
Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche		Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts
11. November 2004		24/11/2004
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Frison, C

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2004/009854

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X, P	WO 2004/017332 A (EDER HEINRICH ; MAVIG GMBH (DE)) 26. Februar 2004 (2004-02-26) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche; Beispiele -----	1-21

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/009854

Im Recherchenbericht angeführtes Patendokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
FR 2741472	A	23-05-1997	FR 2741472 A1	23-05-1997
US 5360666	A	01-11-1994	US 5190990 A	02-03-1993
JP 2001083288	A	30-03-2001	KEINE	
WO 2004017332	A	26-02-2004	DE 10234159 C1	06-11-2003
			WO 2004017332 A1	26-02-2004
			EP 1435100 A1	07-07-2004

フロントページの続き

(81) 指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW

Fターム(参考) 4C093 CA17 CA34 EE18