

(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2010-537926

(P2010-537926A)

(43) 公表日 平成22年12月9日(2010.12.9)

(51) Int.Cl.

C04B 35/52

(2006.01)

F 1

C04B 35/52

301B

テーマコード(参考)

C30B 29/04

(2006.01)

C30B 29/04

W

4G077

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願2010-522507 (P2010-522507)  
 (86) (22) 出願日 平成20年8月29日 (2008.8.29)  
 (85) 翻訳文提出日 平成22年2月8日 (2010.2.8)  
 (86) 國際出願番号 PCT/IB2008/053514  
 (87) 國際公開番号 WO2009/027949  
 (87) 國際公開日 平成21年3月5日 (2009.3.5)  
 (31) 優先権主張番号 2007/07467  
 (32) 優先日 平成19年8月31日 (2007.8.31)  
 (33) 優先権主張国 南アフリカ (ZA)

(71) 出願人 507142155  
 エレメント シックス (プロダクション  
 ) (プロプライエタリ) リミテッド  
 南アフリカ国 1559 スプリングス、  
 ナフィールド、 デビッド ロード  
 (74) 代理人 110000855  
 特許業務法人浅村特許事務所  
 (74) 代理人 100066692  
 弁理士 浅村 晃  
 (74) 代理人 100072040  
 弁理士 浅村 肇  
 (74) 代理人 100102897  
 弁理士 池田 幸弘  
 (74) 代理人 100088926  
 弁理士 長沼 晉夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】多結晶ダイヤモンド複合材料

## (57) 【要約】

本発明は、多結晶ダイヤモンド複合材料において、相互成長ダイヤモンド粒子と、金属の溶媒 / 触媒と共に形成されたスズベース金属間化合物又は三元炭化物化合物を含有する結合材相とを含有する、上記複合材料に関する。本発明は、前記複合材料を含有する多結晶ダイヤモンド研磨用成形体、及び、前記ダイヤモンド研磨用成形体を含有する工具インサートに及ぶ。



Figure 3

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

多結晶ダイヤモンド複合材料において、  
相互成長ダイヤモンド粒子と、金属の溶媒 / 触媒と共に形成されたスズベース金属間化合物又は三元炭化物化合物を含有する結合材相とを含有する、上記複合材料。

## 【請求項 2】

前記の金属の溶媒 / 触媒は、C o、F e、N i 及びM n から成る群から選ばれている、  
請求項 1 に記載の多結晶ダイヤモンド複合材料。

## 【請求項 3】

前記の金属の溶媒 / 触媒は、C o 又はN i である、請求項 1 又は 2 に記載の多結晶ダイ  
ヤモンド複合材料。 10

## 【請求項 4】

前記結合材相は、遊離の（未反応の）溶媒 / 触媒、並びに / 又は、C r、V、N b、T  
a 及び / 若しくはT i と共に形成された更なる炭化物を更に含有する、請求項 1 ~ 3 のい  
ずれか 1 項に記載の多結晶ダイヤモンド複合材料。

## 【請求項 5】

前記のスズベースの金属間化合物又は三元炭化物は、前記結合材相の少なくとも 4 0 体  
積%を構成する、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の多結晶ダイヤモンド複合材料。

## 【請求項 6】

前記のスズベースの金属間化合物又は三元炭化物は、前記結合材相の少なくとも 5 0 体  
積%を構成する、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の多結晶ダイヤモンド複合材料。 20

## 【請求項 7】

更なる炭化物はいずれも、前記結合材相の 5 0 体積% 超を構成しない、請求項 4 ~ 6 の  
いずれか 1 項に記載の多結晶ダイヤモンド複合材料。

## 【請求項 8】

前記結合材相は、前記多結晶ダイヤモンド複合材料の 2 0 % 以下を構成する、請求項 1  
~ 7 のいずれか 1 項に記載の多結晶ダイヤモンド複合材料。

## 【請求項 9】

請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の多結晶ダイヤモンド複合材料を含有する多結晶ダ  
イヤモンド研磨用成形体。 30

## 【請求項 10】

請求項 9 に記載の多結晶ダイヤモンド研磨用成形体を有する工具において、  
切削、フライス削り (milling) 、研削、穿孔又は他の研磨用途で用いることができる  
上記工具。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0 0 0 1】

本発明は、改善された熱安定性を有する多結晶ダイヤモンド (P C D) 複合材料に関する  
る。

## 【背景技術】

## 【0 0 0 2】

多結晶ダイヤモンド (P C D) は、それが高耐摩耗性及び高強度であるために、切削工具、  
フライス削り (milling) 工具、研削工具、穿孔工具及び他の研磨用工具として広く  
用いられる。とりわけ、P C D は、地下穿孔のために用いられるドリル用ビットに含まれ  
る剪断切削要素 (shear cutting elements) の中に用途を見出だすことができる。

一般に用いられる、P C D 複合材料の研磨用成形体を有する工具は、基体 (substrate)  
に結合されたP C D層を有するものである。これらの層のダイヤモンド粒子含有量は、  
典型的には大きく、一般的には、多量の直接的ダイヤモンド - ダイヤモンド結合、又は直  
接的ダイヤモンド - ダイヤモンド接触が存在する。ダイヤモンド成形体は、一般に、ダイ  
ヤモンド粒子が結晶学的に又は熱力学的に安定である高温高圧条件下で焼結される。 40  
50

## 【0003】

複合材料の研磨用成形体の例は、米国特許第3,745,623号、同第3,767,371号及び同第3,743,489号明細書に記述されているのを見出すことができる。

この種の研磨用成形体のP C D (多結晶ダイヤモンド)層は、典型的には、ダイヤモンド粒子の他に、触媒/溶媒又は結合材の相を含有する。これは、典型的には、粒子状ダイヤモンド材料の相互成長網状組織 (intergrown network) と混じり合う金属結合材マトリックスの形をとる。該マトリックスは、通常、コバルト、ニッケル、鉄、又は、そのような金属の1種類以上を含有する合金のような、炭素に対して触媒活性又は溶媒活性 (solvating activity) を示す金属を含有する。

10

## 【0004】

P C D (多結晶ダイヤモンド)複合材料の研磨用成形体は、一般に、超硬合金 (cemented carbide) 基体上にダイヤモンド粒子と、溶媒/触媒、焼結助剤又は結合助剤との非結合集合体を形成することによって作られる。この非結合集合体は、次いで、反応カプセル中に置かれ、次いで、該反応カプセルは、従来の高圧/高温装置の反応域に置かれる。次いで、該反応カプセルの内容物は、全体構造の焼結が生じ得るように、高温高圧の適切な条件にかけられる。

焼結された多結晶ダイヤモンドのための金属性結合材料の源として、少なくとも部分的には、超硬合金基体に由来する結合材に依存することが、一般的方法である。しかし、多くの場合、焼結工程の前に追加の金属結合材粉末が、ダイヤモンド粉末と一緒に混合される。その場合、この結合相金属は、加えられた焼結条件の下、ダイヤモンド部分の焼結を促進するための液相媒体として機能する。

20

## 【0005】

ダイヤモンド-ダイヤモンド結合によって特徴付けられるP C D (多結晶ダイヤモンド)材料を形成するために用いられる好ましい溶媒/触媒又は結合材系であって、C o、N i、F eのようなVIIIA族元素、及びM nのような金属をも包含するものは、これら元素の、溶融時における高炭素溶融度に依るところが大きい。このことによって、一部のダイヤモンド材料は溶解して再びダイヤモンドとして再析出し、従って、(高温高圧での)ダイヤモンドの熱力学的安定の状況の間、結晶間ダイヤモンド結合を形成することが可能となる。この結晶間ダイヤモンド-ダイヤモンド結合は、結果としてP C D材料の高強度及び耐摩耗性が得られるので望ましい。

30

溶媒/触媒として、C oのような溶媒/触媒を用いる残念な結果は、文献において熱劣化 (thermal degradation) として知られているプロセスである。この劣化は、P C D材料が、工具使用条件又は工具形成条件の下、典型的には700より高い温度にさらされるときに生じる。この温度は、例えば、削岩又は材料の機械加工のためにP C D材料を使用する場合、厳しい制限である。

## 【0006】

P C D (多結晶質ダイヤモンド)材料の熱劣化は、2つの機構によって生じるものと見なされている。

40

・ 第1の機構は、金属質溶媒/触媒の結合材と相互成長ダイヤモンド (intergrown diamond)との熱膨張係数の差異に起因する。高温におけるこの異なる膨張は、相互成長ダイヤモンドの微小割れを引き起こすことがある。そのことは、400を超える温度でさえも特別の懸念材料となり得る。

・ 第2の機構は、炭素系における金属質溶媒/触媒の固有の活性に起因する。金属質結合材は、約700を超えて加熱されるとき、ダイヤモンドを非ダイヤモンド状炭素に転化し始める。このことによって、結果的に、低圧において、即ち、黒鉛の安定状況の下、非ダイヤモンド状炭素、とりわけ黒鉛状炭素が形成される。その形成によって、最終的に機械特性のバルク劣化 (bulk degradation) が引き起こされ、壊滅的な機械的破損 (catastrophic mechanical failure) の原因となる。

## 【0007】

50

この熱劣化の問題を解決する初期の方法の1つは、米国特許第4,224,380号明細書に開示され、また米国特許第6,544,308号明細書にも開示されており、酸による浸出によるか又は電気化学的方法によって、溶媒/触媒を除去することを含み、結果的に、熱安定性の改善を示す多孔性のPCD(多結晶質ダイヤモンド)材料を得た。しかし、結果として得られたこの多孔性は、該PCD材料の機械特性の劣化を引き起した。加えて、浸出プロセスは、結晶間ダイヤモンド結合によって完全に取り囲まれる、隔離された溶媒/触媒の溜り(pool)を完全には除去することはできない。従って、該浸出によるアプローチは、諸特性について妥協的な結果をもたらすと思われる。

#### 【0008】

熱劣化の問題を解決するための更なる方法には、非金属質の結合材系、又は非溶媒/非溶媒の結合材系を用いることが含まれる。これは、米国特許第3,239,321号、同第4,151,686号、同第4,124,401号、同第4,380,471号明細書に教示され、更に、低圧を用いる米国特許第5,010,043号明細書にも教示されるように、例えば、ダイヤモンド成形体に溶融ケイ素又は共晶性ケイ素(eutectiferous silicon)を浸透させることによって達成される。その場合、溶融ケイ素又は共晶性ケイ素は、一部のダイヤモンドと反応し、その場で(*in situ*)炭化ケイ素結合剤を形成する。このSiC-結合ダイヤモンドは、熱安定性の明確な改善を示し、溶媒/触媒を用いて作られたPCD(多結晶質ダイヤモンド)材料であって、700を超える温度に、感知できる如何なる時間の間も耐えることができない溶媒/触媒を用いて作られたPCD材料と比べて、1200もの高い温度に数時間の間耐えることができる。しかし、SiC-結合ダイヤモンド成形体には、ダイヤモンド-ダイヤモンド結合が全く存在しない。従って、これらの材料の強度は、SiCマトリックスの強度によって制限され、そのことによって、結果的に、強度及び耐摩耗性が減少した材料が生じる。

#### 【0009】

熱劣化の問題を解決する他の方法は、米国特許第3,929,432号、同第4,142,869号及び同第5,011,514号明細書によって教示されている。これら明細書において、ダイヤモンド粉末の表面は、先ず、タンゲステン、又はIV族金属のような炭化物形成剤(carbide-former)と反応し、次いで、被覆されたダイヤモンド粗粒子の間の隙間は、ケイ化物又は銅合金のような共晶金属組成物で充填される。この場合もダイヤモンドの熱安定性は改善されるものの、ダイヤモンド-ダイヤモンド結合は全く存在せず、また、この材料の強度は、金属合金マトリックスの強度によって制限される。

もう1つのアプローチとして取られるのは、標準的溶媒/触媒の挙動をその場で(*in situ*)修飾する試みである。米国特許第4,288,248号明細書は、Fe、Ni及びCoのような溶媒/触媒とCr、Mn、Ta及びAlとが反応して、金属間化合物を形成することを教示する。同様に、米国特許第4,610,699号明細書では、標準的な金属触媒が、ダイヤモンドの安定帯域においてIV、V、VI族金属と反応して、結果的に不特定の金属間化合物が形成される。しかし、触媒内部にこれら金属間化合物が形成されることは、ダイヤモンドの相互成長(intergrowth)を妨げ、従って、材料の強度に悪影響を及ぼす。

#### 【0010】

金属間化合物を用いて熱安定性を提供するが、それにもかかわらずダイヤモンドの連晶によって高強度材料を達成する、より最近の教示は、米国特許出願第2005/0230156号明細書に解説されている。この特許出願は、混合された金属間化合物形成性化合物と相互作用する前に多結晶ダイヤモンドの相互成長を可能にするためには、ダイヤモンド粗粒子をコバルト触媒で被覆する必要があることを解説する。所望のダイヤモンド連晶が生じた後、該コバルト触媒は、続いて、それを相互成長ダイヤモンドに対して非反応性にする金属間化合物を形成することを前提としている。

この特許出願の典型的な具体例において、所望のダイヤモンド相互成長が生じた後、結合材中に保護のためにケイ化コバルトを形成する意図で、ケイ素が、コバルト被覆済みダイヤモンドと混合される。しかし、実際には、ケイ素化合物がコバルトコーティングより

10

20

30

40

50

も低い温度で溶融し、結果的に、ダイヤモンド連晶が溶融コバルトの存在下で生じ得る前にコバルトとケイ素との間に第1の反応が生じることは周知である。加えて、実験結果は、これらのケイ化コバルトが、それらが溶融する条件の下でさえも、ダイヤモンド相互成長を促進することはできないことを示した。この特許出願において特定された、更に混合された金属間化合物形成性化合物もまた、コバルトコーティングの溶融温度よりも低い溶融温度を有する共融合金を形成することが知られている。従って、最終結果は、ダイヤモンド相互成長が生じ得る前にかなりの量の金属間化合物が形成され、そのことによって、結果的に、相互成長の減少／不存在に起因して脆弱な PCD (多結晶質ダイヤモンド) 材料が生じるということである。

## 【0011】

10

スズ化物のような特定の他のタイプの金属間化合物もまた、ダイヤモンド系において用いられてきた。米国特許第3,372,010号、同第3,999,962号、同第4,024,675号、同第4,184,853号、同第4,362,535号、同第5,096,465号、同第5,846,269号及び同第5,914,156号明細書は、粗粒子含有研磨用工具の製造において、特定のスズ化物金属間化合物（例えば、 $Ni_3Sn_2$  及び  $Co_3Sn_2$ ）を用いることを開示する。しかし、これらは、H p H T (高圧高温) 条件下では焼結されていない。従って、ダイヤモンド連晶は全く期待されない。

米国特許第4,439,237号及び同第6,192,875号明細書は、冶金学的に (metallurgically) 結合したダイヤモンド - 金属複合材料であって、Snベース、Sbベース又はZnベースの金属間化合物が分散されているNiベース及び／又はCoベースを含む該複合材料を開示する。しかし、これらもまた、H p H T 条件下では焼結されていないので、ダイヤモンド相互成長は全く期待されない。

20

## 【0012】

米国特許第4,518,659号明細書は、ダイヤモンドベース複合材料を製造するためのH p H T (高圧高温) プロセスであって、溶媒／触媒金属の最適触媒挙動を促進するために、ある種の溶融非触媒金属（例えば、Cu、Sn、Al、Zn、Mg及びSb）が、ダイヤモンド粉末の予備浸透掃引 (pre-infiltration sweepthrough) に用いられるプロセスを開示する。この米国特許明細書において、低レベルの残余の非触媒の存在は、PCD (多結晶質ダイヤモンド) 本体の内部に残存するものと予想されているものの、これらの存在は、結果的にかなりの量の金属間化合物が形成するのに十分な量であるとは予想されない。

30

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0013】

【特許文献1】米国特許第3,239,321号明細書

40

【特許文献2】米国特許第3,372,010号明細書

【特許文献3】米国特許第3,743,489号明細書

【特許文献4】米国特許第3,745,623号明細書

【特許文献5】米国特許第3,767,371号明細書

【特許文献6】米国特許第3,929,432号明細書

【特許文献7】米国特許第3,999,962号明細書

【特許文献8】米国特許第4,024,675号明細書

【特許文献9】米国特許第4,124,401号明細書

【特許文献10】米国特許第4,142,869号明細書

【特許文献11】米国特許第4,151,686号明細書

【特許文献12】米国特許第4,184,853号明細書

【特許文献13】米国特許第4,224,380号明細書

【特許文献14】米国特許第4,288,248号明細書

【特許文献15】米国特許第4,362,535号明細書

【特許文献16】米国特許第4,380,471号明細書

50

【特許文献 17】米国特許第 4,439,237 号明細書  
 【特許文献 18】米国特許第 4,518,659 号明細書  
 【特許文献 19】米国特許第 4,610,699 号明細書  
 【特許文献 20】米国特許第 5,010,043 号明細書  
 【特許文献 21】米国特許第 5,011,514 号明細書  
 【特許文献 22】米国特許第 5,096,465 号明細書  
 【特許文献 23】米国特許第 5,846,269 号明細書  
 【特許文献 24】米国特許第 5,914,156 号明細書  
 【特許文献 25】米国特許第 6,192,875 号明細書  
 【特許文献 26】米国特許第 6,544,308 号明細書  
 【特許文献 27】米国特許出願第 2005/0230156 号明細書

10

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0014】

従って、本発明によって取り組まれる課題は、ダイヤモンド共晶がダイヤモンド合成条件の下でのダイヤモンドの相互成長を可能にし、相互成長 PCD (多結晶ダイヤモンド) を形成させるがであるが、結果として得られる PCD が外気圧 (ambient pressure) の下、高温 (700 を超える温度) で用いられるとき、熱劣化を引き起こさないものであることを可能にするような溶媒 / 触媒金属結合材を特定することである。

20

【課題を解決するための手段】

【0015】

本発明によると、多結晶ダイヤモンド複合材料は、相互成長ダイヤモンド粒子と、金属の溶媒 / 触媒と共に形成されたスズベース金属間化合物又は三元炭化物化合物を含有する結合材相とを含有する。

前記結合材相は、遊離の (未反応の) 溶媒 / 触媒と、Cr、Nb、Ta 及び / 又は Ti と共に形成された更なる炭化物との両方を更に含有することができる。

前記金属間化合物は、好ましくは、前記結合材相の少なくとも 40 体積 % を構成し、より好ましくは、前記結合材相の少なくとも 50 体積 % を構成する。

【図面の簡単な説明】

【0016】

30

次に、本発明は、添付図面を参照して、単なる一例として、より詳細に記述される。

【図 1】予想される様々な Co - Sn 金属間化合物を例示する単純 Co - Sn 系のための二元状態図である。

【図 2】様々な金属間化合物の形成に加えて、本発明のダイヤモンド複合材料の好ましい具体例に組み入れられた 3 元炭化物の形成を例示する Co - Sn - C 系のための三元状態図である。

【図 3】本発明の PCD (多結晶ダイヤモンド) 複合材料の好ましい具体例の高倍率走査電子顕微鏡写真である。

【発明を実施するための形態】

【0017】

40

以下、本発明の実施の形態について、詳細に説明する。

【0018】

本発明は、複合の溶媒 / 触媒結合材系を有する PCD (多結晶ダイヤモンド) 材料に向けられている。当該結合材系は、PCD 材料の熱安定性を著しく改善する溶媒 / 触媒金属との反応によって形成された、スズベースの金属間化合物及び / 又は三元炭化物化合物を含有する。これらの化合物は、(ダイヤモンドとの熱膨張係数の差異が小さいことに起因して) PCD の熱安定性を提供するか又は改善し、更に、低圧又は外気圧 (ambient pressure) の高温 (> 700) の下ではダイヤモンドと全く反応しない。それら化合物は、液体状態では、ダイヤモンド / 炭素の溶解を許容することによって、ダイヤモンドの相互成長 (intergrowth) を更に促進する。

50

従って、金属の溶媒 / 触媒 - ベース結合材相は、好ましくは、当該結合材相の少なくとも 40 体積%、より好ましくは、当該結合材相の少なくとも 50 体積%を構成する、スズベースの金属間化合物又は三元炭化物化合物を含有する。それは、結果として得られる炭化物が、結合材相の 50 体積%以下となるような具合に、Cr、V、Nb、Ta 及び Ti から成る群からの更なる炭化物形成性元素を更に含有することができる。

#### 【0019】

金属間化合物は、典型的には、Sn と従来の溶媒 / 触媒金属との相互作用によって形成される。その反応は、完全であることがある、即ち、溶媒 / 触媒は、その反応に完全に消費されるか、又は、結合材相の中に、約 60 体積%以下の、より好ましくは約 50 体積%以下の未反応溶媒 / 触媒が残留することがある。本発明において、化学量論的及び非化学量論的のいずれの金属間化合物及び三元炭化物化合物も、結果的に改善された特性を生じることが見出だされた。

10

#### 【0020】

結合材の体積が大き過ぎると、適切な粒子間ダイヤモンド接触が妨げられることがあるため、結合材含有量が過剰であると、結果的にダイヤモンド - ダイヤモンド結合が減少することがある。従って、結合材の最適な体積分率は、典型的には、20 体積%以下であるべきである。金属間化合物ベース結合材の体積分率がより低いと、効果的なダイヤモンド相互成長を得るのに十分な質量輸送を可能にするためには、より長い焼結時間を必要とするものと予想される。

20

本発明の好ましい具体例は、スズが主に Co 及び Ni と一緒に金属間化合物を形成するものである。これらのスズベース結合材系は、Fe、Cr、Mo、Mn、V、Nb、Ti、Zr、Hf 及び Ta を添加することによって、更に改善されることがある。Sn ベース金属間化合物は、H p H T (高圧高温) でダイヤモンド相互成長を促進することが見出だされた。Sn ベース金属間化合物結合材を有する PCD (多結晶質ダイヤモンド) 成形体は、熱的に安定であることが更に観察される。

#### 【0021】

典型的な、適切な Sn ベースの熱的に安定な結合材は、外気圧 (ambient pressure) で約 936 の包晶溶融温度 (peritectic melting temperature) を有する金属間化合物 CoSn である。H p H T (高圧高温) で金属間化合物の融点よりも十分に高いとき、ダイヤモンド相互成長が生じる。しかし、ある金属間化合物種は、ダイヤモンド焼結助剤として有効に作用するためには、より高い圧力、温度の条件を必要とすることがあるということが見出だされた。これは、融点による制限に起因するとされている。例えば、Co - Sn 系で生じる 2 種類の金属間化合物種、CoSn (大気圧で 936 の融点) 及び Co<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub> (大気圧で 1170 の融点) のうち、CoSn のみが温度が典型的には、約 1300 ~ 1450 の間であり、且つ、圧力が 50 ~ 58 kbar の間である標準的 H p H T 条件で、PCD (多結晶ダイヤモンド) の焼結を促進することが見出だされた。著しく増大する融点における圧力の典型的な効果を考えると、CoSn は H p H T 条件下で溶融するが、Co<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub> は溶融しないか、又は少なくともあまり十分には溶融しないようである。(溶融挙動に関する 1 つの理論によると、溶融生成物の溶液物性 / 拡散特性を十分に達成するように化合物の構造を乱すために、著しい温度の逸脱 (excursion) が、該化合物の融点より高い温度になされなければならないということが予想される。) 従って、この場合、焼結を達成するのに必要な炭素の拡散及び会合を妨げるのに十分な量で、Co<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub> の構造が存続するという仮説が立てられる。従って、他の適切な Sn ベース結合材は、Ni<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub> 及び Co<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub> のような金属間化合物 [外気圧 (ambient pressure) で、それぞれ、約 1275 及び 1173 の一致溶融点 (congruent melting point) 、高圧でのダイヤモンド安定領域において、圧力の上昇と共に上昇する) を有する] を含してもよいが、ダイヤモンド相互成長を助長するためは、合成温度を高めが必要である場合がある。

30

#### 【0022】

ある種の金属間化合物ベースの三元炭化物が形成されることもまた非常に望ましい場合

40

50

があることが、更に観察された。例えば、Co - Sn 系中に  $Co_3SnC$  化合物が形成されることは、所与の H p H T (高圧高温) 条件に対して達成され得るダイヤモンド連晶の程度を増大させるのに非常に好都合であることが見出だされた。

現在、望ましい相を最大限に形成することに対応できる、最も効果的な手段は、Sn 及び溶媒 / 触媒金属に関して適切な組成物を選定することにある。この原理を例示するために、Co - Sn 系を用いる。

#### 【0023】

添付図 1 に関連し、Co 100% ~ Sn 100% の全範囲にわたって予想される様々な Co - Sn 金属間化合物を示す、単純 Co - Sn 系のための二元状態図が示される。典型的には、3 種類のベース (base) 金属間化合物種：即ち、

Co : Sn 原子比が 1 : 2 である、 $CoSn_2$

Co : Sn 原子比が 1 : 1 である、 $CoSn$

Co : Sn 原子比が 3 : 2 である、 $Co_3Sn_2$

が観察される。

標準的な金属学的原理によると、これらの個々の金属間化合物のいずれか 1 種類の形成を最大化することは、適切な Co : Sn 比領域 (window) (及び、図示される相線による適切な温度条件) を単純に選択することによって達成することができる。

#### 【0024】

次に、添付図 2 に関連し、Co - Sn - C 系のためのより複雑な三元状態図は、これらの同様のベース金属間化合物のうち 2 種類の形成と、更なる三元炭化物の存在、即ち、

Co : Sn 原子比が 1 : 1 である、 $CoSn$

Co : Sn 原子比が 3 : 2 である、 $Co_3Sn_2$

Co : Sn 原子比が 3 : 1 である、 $Co_3SnC_{0.7}$

を示す。

二元相混合物に関しては、適切な Co : Sn 比の領域 (window) を選定することによって、金属学的性質 (metallurgy) を 1 つの特定化合物に向けて選択的にバイアスをかける (bias) ことができる。

#### 【0025】

ダイヤモンド焼結に関するある種の Co - Sn 系、即ち、過剰炭素の存在下で、最大量の三元炭化物 ( $Co_3SnC_{0.7}$ ) が望ましいとされる場合に関し、Co : Sn の比は、従って、できるだけ 3 : 1 に近づけることが望ましい、換言すれば、Co - Sn - C 系についての、この最適化された組成は、Co 75 原子% 及び Sn 25 原子% の近くに存在する。

・ 組成がこの比よりも Sn に富む (即ち、Sn が 25 原子% より大きい) 傾向がある場合、このことは、 $Co_3Sn_2$  形成量の増大を引き起こす傾向があることが見出だされた。〔とりわけ、P C D (多結晶ダイヤモンド) を焼結するための Co - Sn 系において、この金属間化合物種が形成されることは、標準的 H p H T (高圧高温) 条件で最適に焼結された P C D 最終生成物を得るという点で、あまり望ましくないことが見出だされた。〕

・ 組成がこの比よりも Co に富む (即ち、Co が 75 原子% より大きい) 傾向がある場合、最終のダイヤモンド生成物は、「遊離の」コバルト (即ち、熱的に安定な化合物中には拘束されないコバルト) の量が増大するので、熱的にあまり安定ではなくなる傾向があることが見出だされた。実際には、最終生成物にかなりの熱劣化の影響が観察される前に、かなりの量の遊離コバルトが収容され得るような具合に、Co - Sn のためのこの後者の閾値については、かなりの程度の柔軟性が存在することが見出だされた。従って、Co - Sn 系については、ある範囲領域 (range window) のみが実際的に達成可能な条件が好ましく、その場合、これは好ましい組成 (Co : Sn 原子比は 75 : 25) に集中するものの、該組成範囲のコバルトに富む部分に及ぶことがある。

#### 【0026】

対照的に、CoSn 金属間化合物種の形成を利用する最適化組成物が望ましい場合、C

10

20

30

40

50

○ : S n 比は、 C o S n が形成される量を最大化するために、できるだけ 1 : 1 に近いことが望ましい。

・ 組成がこの比よりも S n に富む（即ち、 50 原子%より大きい）傾向がある場合、金属間化合物種 C o S n<sub>2</sub> もまた形成し始め、それ故に、 C o S n の量が減少し望ましくない。

・ 組成がこの比よりも C o に富む（即ち、 50 原子%より大きい）傾向がある場合、あまり望ましくない金属間化合物 C o<sub>3</sub> S n<sub>2</sub> が同時形成（co-formation）されることによって、標準的 H p H T ( 高圧高温 ) 条件での結合材系の触媒効果が減少することがある。

#### 【 0027 】

上記に解説される典型的な組成範囲は、あまり望ましくない種が形成されることに対する感受性という点で、 C o - S n 系に特有である。しかし、これらの観察結果は、他の適切な化学系のための一般的原理にまで容易に拡張され得る。

ダイヤモンド相互成長が工業的に容認可能な温度で生じるのを助長するために、クロム、鉄及びマンガンを包含する、上記に記載されたもののような、もう 1 つの炭化物形成元素が更に添加されることがある。

#### 【 0028 】

本発明のダイヤモンド複合材料は、 H p H T ( 高圧高温 ) 条件の下、適切な金属学的性質 ( metallurgy ) の存在下で、ダイヤモンド粉末を焼結させることによって生成される。それら材料は、孤立した焼結 ( standalone sintering ) によって生成されることがある。即ち、ダイヤモンド粉末と結合材系との混合物を除く更なる成分は全く存在しないか、又は、それら材料は、適切な超硬合金材料の裏当てへの上に生成されることがある。後者の場合、それら材料は、典型的には、 H p H T サイクルの間、超硬合金裏当てからの更なる触媒 / 溶媒源によって浸透される。

#### 【 0029 】

用いられるダイヤモンド粉末は、起源が天然であっても合成であってもよく、また、典型的には、多モードの粒度分布を有する。 P C D ( 多結晶質ダイヤモンド ) が形成される前に、三元炭化物の構成成分が過剰に酸化されてその有効性が低減しないことを確実にするため、ダイヤモンド粉末の表面化学としては、酸素含有率を確実に低下させることが好都合であるということも見出だされた。従って、金属とダイヤモンド粉末との両方は、予備焼結プロセスが行われる間、最小限の酸素汚染が確保されるような適切な注意を払って取り扱われることが望ましい。

#### 【 0030 】

スズベース結合材の金属学的性質 ( metallurgy ) は、例えば以下に示す様な幾つかの一般的アプローチによって形成され得る。

・ 典型的には、真空加温下で行われるスズと溶媒 / 触媒との予備反応であって、その後 H p H T ( 高圧高温 ) の条件の下、ダイヤモンド粉末の供給原料の中に混合されるか又は浸透されるもの。

・ H p H T 焼結条件下でのその場 ( in situ ) 反応であって、好ましくは、典型的には単体である必須成分の密接な関係のある ( intimate ) 均質混合物を用いる反応。これは、ダイヤモンド粉末混合物の内部で提供されるか、又は、該混合物に隣接する浸透層若しくは浸透床から提供されることがあり、また、炭素成分を含有することがあるか、又は、これは、ダイヤモンド粉末から供給されることがある。

・ スズとダイヤモンド粉末との混合物を用いる、 H p H T 焼結条件下での段階的なその場 ( in situ ) 反応、並びに、それに続く浸透及び ( 炭化物の裏当て基体によって提供されることがある ) 外部浸透源からのとのその場反応。

#### 【 0031 】

ダイヤモンド粉末混合物の中にスズベース金属間化合物若しくは三元炭化物種又は前駆体を導入するための適切な調製技術には、粉末混合、溶射、析出 ( precipitation ) 反応、蒸着技術、等が含まれる。浸透源は、更に、テープキャスティング ( tape casing )

10

20

30

40

50

、予備合金化、等の方法を用いて、調製され得る。

ダイヤモンドが安定である状況において、標準的ダイヤモンド合成条件を用いて、Co-Snの包晶組成は、工業的製造プロセスのためにはとりわけ適切であることが見出だされた。なぜなら、用いられた典型的な焼結条件は、金属間化合物の液相線よりも十分に上方にあったからである。標準的ダイヤモンド合成条件が行われる間、ダイヤモンドが溶解して再析出(re-precipitate)するのを可能にするために、使用温度は、使用圧力で、金属間化合物の混合物の融点よりも十分高いことが望ましい。

#### 【0032】

本発明のダイヤモンド複合材料を評価するために、(走査)電子顕微鏡検査法(SEM)及びX線回折(XRD)分析に加えて、熱安定性(ST)試験、応用ベースでの熱摩耗挙動(thermal wear behaviour application-based)(フライス削り(milling))、及び応用ベースでの摩耗(wear application-based)(丸削り(turning))の各試験を用いた。

熱安定性試験は、典型的には、独立型の(即ち、裏当てなしの)小さいPCD(多結晶ダイヤモンド)試料の有効熱安定性を調査する手段として用いられる。試験される適切な寸法の試料は、真空下、約100/時間で850まで加熱することによって熱応力が加えられ、850で2時間保持され、次いで、室温まで徐々に冷却される。冷却後、ラマン(Raman)分光法を実施して、ダイヤモンドの熱劣化に起因する非sp<sup>3</sup>炭素又は黒鉛質炭素の存在を検出する。この種の熱処理は、非常に過酷であるものと考えられ、市販のCoベースPCDは、そのような処理の後、著しい黒鉛ピークを示した。ダイヤモンドの黒鉛への転換が減少することは、該材料の熱安定性が増大することを表す。

#### 【0033】

応用ベースでの熱摩耗挙動試験は、PCD(多結晶ダイヤモンド)ベース材料が熱的に厳しい環境で存続する度合いの指標として用いられることがある。

その試験は、豎軸を備えたフライス盤であって、その作動上の下端部にフライカッタ-・フライスヘッド(fly cutter milling head)を備えたフライス盤の上で行われる。岩石、とりわけ花崗岩は、ドライサイクル高回転破碎法によって破碎される。破碎は、花崗岩が1回転の4分の1で切断される衝撃点で始まり、次いで、該花崗岩は更なる4分の1回転で工具によって擦られ、次いで、該工具は2分の1回転で冷却され、その時点で該工具は、衝撃点に到達する。裏当てなし切削工具では、岩石の浅深度フライス削り(shallow depth milling)が実施され、典型的には、約1mmの切削寸法が用いられる。裏当てあり切削工具では、切削寸法は、典型的には約2.5mmに増大する。

#### 【0034】

次いで、工具が破損する前に切削された岩石の長さを測定する。その場合、高い値は、より長い移動距離と優れた工具性能とを示し、また、より低い値は、より乏しい工具性能を示す。試験は乾式試験であるので、工具の破損は、摩耗によって引き起こされるというよりむしろ熱的に引き起こされるものと判断される。従って、この試験は、工具材料が、熱応力が加えられた状態で摩耗する度合いの測定である。

応用ベースでの耐摩耗性試験は、PCD(多結晶ダイヤモンド)材料の全耐摩耗性の指標として用いられ得る。この性質に関する試験は、当該技術分野では周知である。それは、本質的に、花崗岩素材丸削り配置(granite log turning set-up)で工具を連続的に摩耗させることを含む。それらの結果は、工具上に観察される摩耗痕跡の長さに対する除去された岩石の体積の間の比として記載される。より大きい比は、工具のより少ない摩耗に対して除去されたより多くの岩石、即ち、より大きい耐摩耗性の材料を示す。

次に、本発明を、単なる一例として、次の非限定的実施例を参照しながら、より詳細に記述する。

#### 【実施例1】

#### 【0035】

Co-Sn系を用いて製造された裏打ちなしPCD試料

Co-Snベース結合材の存在下で焼結された様々なPCD(多結晶ダイヤモンド)試

10

20

30

40

50

料を調製した。一連の Co : Sn 比を有する、Co 金属粉末と Sn 金属粉末との幾種類かの混合物を製造した。

次いで、各々の試料を得るために、平均ダイヤモンド粒度が約 20  $\mu\text{m}$  の多モードダイヤモンド粉末の床をニオブ金属容器の中に置き、次いで、ダイヤモンドの 10 体積 % を構成する結合材を提供するのに十分な金属粉末混合物の層を、この粉末床の上に置いた。

次いで、該金属容器を排気して空気を除去し、密封し、次いで、約 55 kbar 及び 1400 の標準的 HpHT (高圧高温) 条件で処理して、PCD (多結晶質ダイヤモンド) を焼結した。

焼結された PCD 成形体は、次いで、該金属容器から取り出して、

- ・ 相互成長の証拠を得るための走査電子顕微鏡検査法 (SEM)、及び
- ・ 結合材中に存在する相を決定するための XRD (X 線回折) 分析

を用いて試験を行った。

この特性評価の結果は、下の表 1 に要約される。

【0036】

【表 1】

### XRD に現れる主要な相

| 試料 | Co:Sn 比<br>(Sn 原子%) | ダイヤモンド<br>相互成長<br>(intergrowth) | XRD により<br>提供される<br>主要な結合材相                       | HpHT での<br>予測融点<br>(°C) |
|----|---------------------|---------------------------------|---|-------------------------|
| 1  | 1:1 (Sn 50%)        | その通り                            | CoSn  | 約 1200                  |
| 2  | 3:2 (Sn 40%)        | 少ない                             | Co <sub>3</sub> Sn <sub>2</sub>                   | 約 1420                  |
| 3  | 3:1 (Sn 25%)        | その通り                            | Co <sub>3</sub> Sn <sub>2</sub> Co <sub>0.7</sub> | 約 1380                  |

【0037】

これらの結果から、Co - Sn 状態図の中に、標準的 HpHT (高圧高温) 条件の下、PCD (多結晶質ダイヤモンド) を焼結することのできる少なくとも 2 つの明瞭な領域が存在することは明らかである。これらは、

- ・ CoSn が形成する、Co : Sn 比が 1 : 1 の所、又はその近辺、及び
- ・ Co<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub>Co<sub>0.7</sub> が形成する、Co : Sn 比が 3 : 1 の所、又はその近辺に存在する。

例えば、添付図 3 に関連し、試料 3 の走査電子顕微鏡写真は、隣接するダイヤモンド粒子の間における連晶の明らかな証拠を示す。また、明らかに Co<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub> のような、より高い融点の金属間化合物の場合、標準的 HpHT 条件は、優れた焼結を達成するためには不十分であるように見受けられる。

【0038】

この一連の実験の間に行われた更なる観察結果は、(ダイヤモンドと Co / Sn 粉末との) 予備合成混合物は、あるレベルの酸素汚染に対して非常に敏感であるので、酸素が増大すれば、目的としていない金属間化合物と最適でない形で焼結された材料との発生が増大することに繋がる傾向があるということであった。

次いで、上述の熱安定性試験において、試料 3 の熱安定性を、標準的 Co ベース PCD (多結晶質ダイヤモンド) 材料と比較した。試料 3 は、観察される黒鉛化が標準的な Co 焼結済み PCD (多結晶質ダイヤモンド) の黒鉛化の 30 % 未満であるような具合に、黒鉛質炭素の発生が非常に減少したことを示した。

【実施例 2】

【0039】

10

20

30

40

50

### C<sub>o</sub>S<sub>n</sub>系を用いて製造された、炭化物基体で裏打ちされたP C D試料

超硬合金の基体の上に焼結された、C<sub>o</sub>-S<sub>n</sub>ベースP C D（多結晶ダイヤモンド）の幾つかの試料を調製した。いずれの場合にも、スズ粉末を、コバルト金属粉末と予備反応させて、特定の原子比1:1を持つC<sub>o</sub>S<sub>n</sub>合金/金属間化合物を製造した。この予備反応済み源は、次いで、合成前の混合又はその場（*in situ*）浸透を行うことによって、未焼結ダイヤモンド粉末集合体の中に導入された。C<sub>o</sub>粉末及びS<sub>n</sub>粉末を遊星型ボーラミルの中で一緒に粉碎することによって、1:1のC<sub>o</sub>S<sub>n</sub>の予備反応済み粉末混合物を調製した。次いで、該粉末混合物を、真空炉（600～800）中で熱処理して、反応済みC<sub>o</sub>S<sub>n</sub>材料を作った。次いで、この予備反応済み材料を更に粉碎/破碎して集塊を破壊し、粒度を小さくした。

10

#### 【0040】

使用されたダイヤモンド粉末は、特性が多モードであり、約22μmの平均粒度を有した。（ダイヤモンド粉末集合体の重量%として表される）このC<sub>o</sub>S<sub>n</sub>材料の選定量を、H p H T（高圧高温）反応体積内部の未焼結ダイヤモンド粉末と接触させた。これは、ダイヤモンド粉末塊に隣接する不連続の粉末層として存在した（この場合、溶融後のH p H T条件の間にダイヤモンドに浸透する。すなわちその場（*in situ*）浸透である。）か、又は、該C<sub>o</sub>S<sub>n</sub>材料は、金属容器が装填される前、ダイヤモンド粉末混合物に直接混合された。

次いで、ダイヤモンド粉末/C<sub>o</sub>S<sub>n</sub>の集全体は、結合材の金属学的性質（metallurgy）が、H p H T条件で超硬合金基体から更なるコバルトが浸透することによって更に拡大されるような具合に、超硬合金基体に隣接して置かれた。このようにして、一連のC<sub>o</sub>:S<sub>n</sub>比の結合材系及び結果として生じるP C D（多結晶ダイヤモンド）材料が製造された。

20

#### 【0041】

次いで、これらの試料の各々の熱的摩耗挙動は、上述のフライス削り試験（milling test）及び応用ベースでの丸削り試験を用いて試験された。

この一連の実験で作られた一連の試料に対する結果は、表2に要約される。C1で表されるC<sub>o</sub>ベースP C D（多結晶ダイヤモンド）試料は、比較目的のために含められる。

#### 【0042】

#### 【表2】

30

| 試料 | C <sub>o</sub> S <sub>n</sub> 予備<br>反応済み<br>源の重量% | 浸透/混合 | 主な結合材相<br>(XRD)   | フライス<br>削り試験<br>(mm) | 丸削り試験<br>(摩耗率) |
|----|---|-------|---|----------------------|----------------|
| 4  | 7.5   | 混合    | C <sub>o</sub> <sub>3</sub> S <sub>n</sub> C <sub>0.7</sub> ;<br>C <sub>o</sub>   | 3198                 | 0.130          |
| 5  | 15  | 混合    | C <sub>o</sub> <sub>3</sub> S <sub>n</sub> C <sub>0.7</sub> ;<br>C <sub>o</sub> <sub>3</sub> S <sub>n</sub> <sub>2</sub>              | 1340                 | 0.141          |
| 6  | 20  | 浸透    | C <sub>o</sub> <sub>3</sub> S <sub>n</sub> C <sub>0.7</sub> ;<br>C <sub>o</sub> <sub>3</sub> S <sub>n</sub> <sub>2</sub> （非常に<br>少ない） | 5600                 | 0.146          |
| C1 | 純C <sub>o</sub>                                   | —     | C <sub>o</sub>  | 1090                 | 0.155          |

40

#### 【0043】

応用ベースのフライス削り試験（application-based milling test）において、諸C<sub>o</sub>

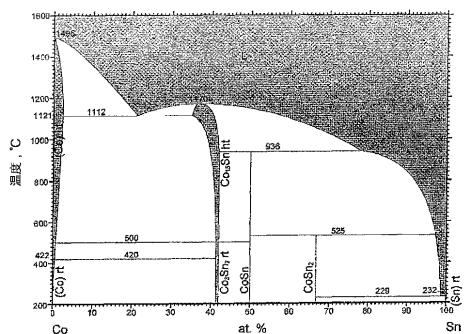
50

Snベース材料の全てが、標準的CoベースPCD（多結晶ダイヤモンド）C1よりも性能が優れていることは、これらの結果から明らかである。また、他の相を犠牲にしてある種の相を最適化することによって、性能の差異を更に強化することができる事も明らかである。

製造された材料の総合的耐摩耗性に関連する、行う必要のある更なる批判的所見は、丸削り試験で示されるように、熱的問題の他に、CoSnベース材料の総合的耐摩耗性は、標準的CoベースPCD（結晶質ダイヤモンド）の総合的耐摩耗性と比べたとき、僅かに低下するように見うけられるということである。このことは、製造された材料の実験的性質を鑑みれば、予想できるものとは言えず、該材料は、更に最適化することができる。しかし、このことは、CoSn系を用いて、熱安定性が標準的PCD材料よりも著しく増大したPCD材料を製造することができるものの、このことによって、総合的耐摩耗性が僅かに犠牲にされることがあるという事実を更に示すであろう。

10

【図1】

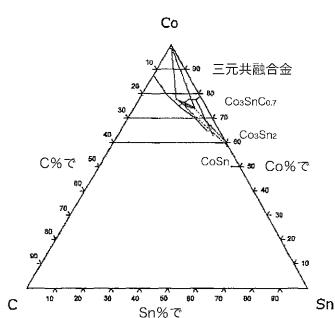


【図3】



Figure 3

【図2】



## 【国際調査報告】

| INTERNATIONAL SEARCH REPORT   |  | International application No<br>PCT/IB2008/053514                    |
|---|--|--|
| A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER<br>INV. B23P15/28 C22C26/00 C30B29/04   |  |  |
| According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC   |  |  |
| B. FIELDS SEARCHED<br>Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)<br>B23P C22C C30B   |  |  |
| 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)<br>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   | US 5 011 514 A (CHO HYUN S [US] ET AL)<br>30 April 1991 (1991-04-30)<br>cited in the application<br>column 1, lines 27-34<br>column 4, lines 21-41<br>column 7, lines 12-28, 43-52<br>column 10, lines 57-66<br>column 11, lines 35-40 | 1-10   |
| X   | US 5 846 269 A (SHIUE REN-KAE [TW] ET AL)<br>8 December 1998 (1998-12-08)<br>cited in the application<br>abstract  | 1-10   |
| X   | US 5 096 465 A (CHEN SY-HWA [US] ET AL)<br>17 March 1992 (1992-03-17)<br>cited in the application<br>column 4, line 5 - column 5, line 12  | 1-10   |
|   |  | -/-  |
| <input checked="" type="checkbox"/>   | Further documents are listed in the continuation of Box C.   | <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.         |
| <p>* Special categories of cited documents :</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"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.</p> <p>"&amp;" document member of the same patent family</p> |  |  |
| Date of the actual completion of the International search<br><br>1 December 2008  |  | Date of mailing of the International search report<br><br>10/12/2008 |
| Name and mailing address of the ISA/<br>European Patent Office, P.B. 5618 Patentlaan 2<br>NL - 2280 HV Rijswijk<br>Tel: (+31-70) 340-2040,<br>Fax: (+31-70) 340-3016  |  | Authorized officer<br><br>Rolle, Susett                              |

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

|   |
|---|
| International application No<br>PCT/IB2008/053514 |
|---|

| C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT |  |                       |
|--|--|-----------------------|
| Category*  | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages   | Relevant to claim No. |
| A  | US 6 544 308 B2 (GRIFFIN NIGEL DENNIS [GB] ET AL) 8 April 2003 (2003-04-08)<br>cited in the application<br>the whole document        | 1-10                  |
| A  | US 4 643 741 A (YU HONGCHANG [CN] ET AL) 17 February 1987 (1987-02-17)<br>abstract   | 1-10                  |
| A  | WO 2004/081336 A (ELEMENT SIX PTY LTD [ZA]; ROBERTS BRONWYN ANNETTE [ZA]; DAVIES GEOFFRE) 23 September 2004 (2004-09-23)<br>abstract | 1-10                  |

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No  
PCT/IB2008/053514

| Patent document cited in search report |    | Publication date |                      | Patent family member(s)                                    | Publication date                                     |
|--|----|------------------|----------------------|--|--|
| US 5011514                             | A  | 30-04-1991       | CN<br>EP<br>JP<br>NO | 1040164 A<br>0352811 A1<br>2160429 A<br>893081 A           | 07-03-1990<br>31-01-1990<br>20-06-1990<br>30-01-1990 |
| US 5846269                             | A  | 08-12-1998       | AU<br>WO             | 3800797 A<br>9805466 A1                                    | 25-02-1998<br>12-02-1998                             |
| US 5096465                             | A  | 17-03-1992       | NONE                 |  |  |
| US 6544308                             | B2 | 08-04-2003       | US<br>US<br>US       | 2003021995 A1<br>2002034631 A1<br>2002045059 A1            | 30-01-2003<br>21-03-2002<br>18-04-2002               |
| US 4643741                             | A  | 17-02-1987       | CN                   | 85106509 A   | 25-02-1987   |
| WO 2004081336                          | A  | 23-09-2004       | AU<br>CA<br>EP<br>US | 2004219847 A1<br>2518946 A1<br>1606489 A1<br>2006260850 A1 | 23-09-2004<br>23-09-2004<br>21-12-2005<br>23-11-2006 |

---

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,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,MT,NL,NO,PL,PT,RO,SE,SI,SK,T  
R),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BR,BW,BY,  
BZ,CA,CH,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,K  
G,KM,KN,KP,KR,KZ,LA,LK,LR,LS,LT,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PG,PH,PL,PT  
,RO,RS,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,ST,SV,SY,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,ZA,ZM,ZW

(74)代理人 100097870

弁理士 梶原 斎子

(74)代理人 100140556

弁理士 新村 守男

(74)代理人 100114719

弁理士 金森 久司

(74)代理人 100143258

弁理士 長瀬 裕子

(74)代理人 100124969

弁理士 井上 洋一

(74)代理人 100132492

弁理士 弓削 麻理

(74)代理人 100163485

弁理士 渡邊 義敬

(72)発明者 モントロス、チャールズ、シュテファン

南アフリカ国 1559 スプリングス、ナフィールド、デビッド ロード

(72)発明者 シテベ、ハンフリー

南アフリカ国 1559 スプリングス、ナフィールド、デビッド ロード

F ターム(参考) 4G077 AA01 BA03 FF02 HA13