

(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2010-516488

(P2010-516488A)

(43) 公表日 平成22年5月20日(2010.5.20)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
B 2 4 D 3/00 (2006.01)	B 2 4 D 3/00 3 3 0 G	3 C 0 6 3
	B 2 4 D 3/00 3 2 0 B	
	B 2 4 D 3/00 3 4 0	

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2009-547442 (P2009-547442)	(71) 出願人	504462548
(86) (22) 出願日	平成20年1月25日 (2008.1.25)		ダイヤモンド イノベーションズ インコ
(85) 翻訳文提出日	平成21年9月15日 (2009.9.15)		ーポレーテッド
(86) 国際出願番号	PCT/US2008/052076		アメリカ合衆国オハイオ州 4 3 0 8 5
(87) 国際公開番号	W02008/092093		ワージントン ハントリー ロード 6 3
(87) 国際公開日	平成20年7月31日 (2008.7.31)		2 5
(31) 優先権主張番号	60/886, 711	(74) 代理人	100099759
(32) 優先日	平成19年1月26日 (2007.1.26)		弁理士 青木 篤
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100077517
			弁理士 石田 敬
		(74) 代理人	100087413
			弁理士 古賀 哲次
		(74) 代理人	100128495
			弁理士 出野 知

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 段階的ドリルカッター

(57) 【要約】

一実施態様では、研磨成形体が超硬質粒子を含み、該粒子は焼結され、固体本体に混ぜ合わされ、さもなければ統合される。該成形体は、連続的勾配、多軸勾配、または多数の独立勾配を含む、種々の物理的特性を有する。

【選択図】 図 5

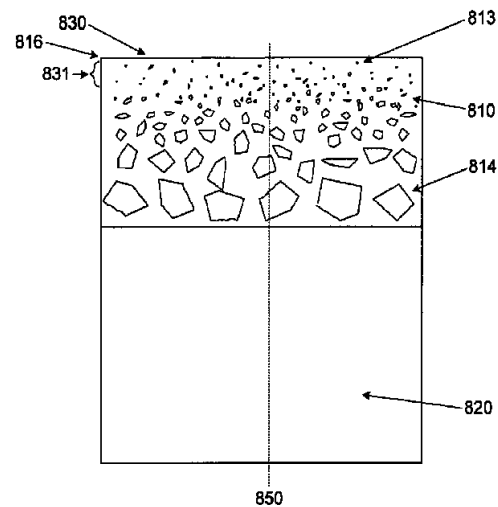


FIG. 5

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

固体塊に統合された複数の超研磨粒子を含み、該粒子が連続的、単調且つ単軸である特有の勾配を有する、研磨成形体。

【請求項 2】

該特有の勾配が粒子サイズ勾配を含んでなる、請求項 1 に記載の研磨成形体。

【請求項 3】

粒子サイズの最大変化率が、1 マイクロメートルの移動あたり 1 マイクロメートルの粒子サイズ未満である、請求項 2 に記載の成形体。

【請求項 4】

該特有の勾配が気孔サイズ勾配を含んでなる、請求項 1 に記載の研磨成形体。

【請求項 5】

気孔サイズの最大変化率が、1 マイクロメートルの移動あたり 1 マイクロメートルの直径未満である、請求項 4 に記載の成形体。

【請求項 6】

該特有の勾配が粒子形状勾配を含んでなる、請求項 1 に記載の研磨成形体。

【請求項 7】

粒子アスペクト比の最大変化率が、1 マイクロメートルの移動あたり 0.1 未満である、請求項 6 に記載の成形体。

【請求項 8】

該特有の勾配が超研磨粒子の濃度を含んでなる、請求項 1 に記載の研磨成形体。

【請求項 9】

固体塊に統合された複数の超研磨粒子を含む研磨成形体であって、該塊が、該塊の第一の軸に沿って第一の連続的勾配および該塊の第二の軸に沿って第二の連続的勾配を有する、研磨成形体。

【請求項 10】

該勾配のそれぞれが粒子サイズ勾配を含んでなる、請求項 9 に記載の成形体。

【請求項 11】

第一の連続的勾配が粒子サイズ勾配を含み、および第二の連続的勾配が気孔サイズ勾配、粒子形状勾配、または超研磨粒子濃度勾配のうちの一つを含んでなる、請求項 9 に記載の成形体。

【請求項 12】

第一の連続的勾配が単調かつ単軸である、請求項 11 に記載の成形体。

【請求項 13】

第一の連続的勾配が周期的に振動している、請求項 11 に記載の成形体。

【請求項 14】

研磨成形体を製造する方法であって、
超硬質粒子を流体と混ぜ合わせて、混合スラリーを製造すること、
該混合スラリーを放置して、分離させ且つ段階的層を形成すること、
該段階的層から残存する液体を除去すること、
該段階的層の一部を選択すること、
該選択された段階的層の一部に対して基材を配置して、初期アセンブリを製造すること、
該初期アセンブリを処理して、該基材上に支持された焼結研磨成形体を製造し、回収アセンブリを形成すること、および
該支持された焼結成形体を研磨工具に仕上げることを含んでなる、研磨成形体を製造する方法。

【請求項 15】

該放置することが、該混合スラリーを放置して非平面固定物に落ち着くことを含み、および
該配置することが、該基材のインターフェース表面が該段階的層の表面に合致するように

10

20

30

40

50

、該インターフェース表面を配置することを含む、請求項 14 に記載の方法。

【請求項 16】

該配置することが、より多くの粗い粒子を有する該基材の表面が該基材に近接するように、該段階的層および該基材の向きを合わせることを含む、請求項 14 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本出願は、2007年1月26日付けの米国仮特許出願60/886、711号に対する優先権を主張する。

【0002】

本出願は、連続勾配、多軸勾配または多数の独立勾配を有する成形体のような、種々の物理的特性を伴う研磨成形体に関係する。

【背景技術】

【0003】

研磨成形体は、ドリル、ボーリング、切削、フライス、研削、および他の材料除去操作において広く使用される。研磨成形体は、固体本体に焼結され、混ぜ合わされ、さもなければ統合された超硬質粒子を含む。超硬質粒子は、天然または合成ダイヤモンド、立方晶窒化ホウ素(CBN)、炭窒化物(CN)化合物、ホウ素-炭素-窒素-酸素(BCNO)化合物、またはホウ素炭化物よりも高い硬度を有する任意の材料を含んでもよい。該超硬質粒子は、単結晶、多結晶凝集物、またはその両方であってもよい。

【0004】

商業的には、研磨成形体は、ダイヤモンド系の場合、多結晶ダイヤモンド(PCD)、またはダイヤモンド成形体と呼ばれることがある。CBN系研磨成形体は、多結晶立方晶窒化ホウ素(PCBN)またはCBN成形体と呼ばれることがある。そこから残存焼結触媒が部分的または全体的に除去される研磨成形体は、浸出または熱安定性成形体と呼ばれる。超硬合金または他の基材で一体化された研磨成形体は支持された成形体と呼ばれることがある。

【0005】

研磨成形体は、耐摩耗性、耐腐食性、耐熱ストレス性、耐衝撃性、および強度を必要とする要求の厳しい用途に有用である。これらの研磨成形体の設計上の妥協は、該研磨成形体を支持する基材へ付着させることが困難であること、焼結プロセスの制限、または特性を逆に変化させるバランス、例えば焼結添加剤の必要性とその耐腐食性への影響、に起因する。先行技術の研磨成形体は、これらの設計上の妥協のいくつかを克服するために層状マイクロ構造を使用する。異なる超硬質粒子サイズを有する層の間の先行技術の移り変わり(transition)が図1に示され、ここでは微細粒子114を伴う均質な微細粒子領域111、および均質に粗い領域112および個々の113が見える。図2は、図1の成形体の粒子サイズの急激な変化を示し、これはカッターの活動切削表面から550マイクロメートルのところに見える。

【0006】

先行技術の成形体は、急激な化学的な移り変わりも使用する。図3の電子顕微鏡写真は、先行技術の支持された研磨成形体における触媒濃度変化213、214を示す。この触媒金属の減少領域211は、活動切削表面217の近接にある。この触媒金属は、金属リッチ領域212において明るいグレーの線の良好なネットワークとして見ることができる。この移り変わりは、一端215から他端216へ向かう線に沿って実施される電子ビームマイクロプローブ分析によっても見ることができる。図4は、表面215と216の間の線に沿って図3のカッターの触媒濃度の5倍の減少をグラフで示す。いずれの移り変わりもおおよそ一つの粗い粒(grain)直径にわたって生じている。

【0007】

先行技術の研磨成形体の物理特性または構造における急激な移り変わりは、特許図面例

10

20

30

40

50

例えば米国特許第 5, 135, 061 号、米国特許第 6, 187, 068 号、米国特許第 4, 604, 106 号、によってもサポートされ、これらの開示は本明細書にその全体が引用によって組み込まれる。前述の研磨成形体は全て、領域間に急激な移り変わりを伴う本質的に均質な物理特性を有する別々の層を含む。物理的、化学的または構造的な特性における急激な移り変わりは、研磨成形体の性能を低下させることがある。

【発明の概要】

【0008】

一実施態様において、研磨成形体は、固体塊に統合された複数の超研磨粒子を含む。この粒子は、連続的、単調且つ単軸という特有の勾配を有する。

【0009】

随意的に、この特有の勾配は粒子サイズ勾配である。また、その粒子サイズの軸に沿った最大変化率は、1 マイクロメートルの移動あたり、1 マイクロメートルの直径未満であってもよい。

【0010】

あるいは、この特有の勾配は気孔サイズ勾配であってもよい。また、この気孔サイズの軸に沿った最大変化率は、1 マイクロメートルの移動あたり、1 マイクロメートルの直径未満であってもよい。

【0011】

別の選択肢として、この特有の勾配は粒子形状勾配であってもよい。また、この粒子アスペクト比の軸に沿った最大変化率は、1 マイクロメートルの移動あたり、0.1 未満であってもよい。

【0012】

さらなる別の選択肢として、この特有の勾配は超研磨粒子濃度であってもよい。

【0013】

別の実施態様では、研磨成形体が、固体塊に統合された超研磨材料を含む。この塊は、少なくとも 2 つの特有の勾配を有し、それぞれの勾配は連続的である。これらの勾配は、(i) 単調かつ単軸であってもよく、または (ii) 周期的に振動してもよい。

【0014】

一実施態様において、研磨成形体を製造する方法は、或る範囲の粒子サイズを有する、例えば調製された合成ダイヤモンドのような、一群の超硬質粒子を伴って始めることを含む。この粒子は、アルコールまたは他の流体と混ぜ合わされ混合して、混合スラリーを製造する。このスラリーは放置され、落ち着くか (settle) または分離 (separate) される。この混合スラリーは実質的に固体の、段階的層に落ち着き、場合によってはそこで、粗い粒子の多くが最初に落ち着き、微細な粒子の多くが最後に落ち着く。全部ではないが、ほとんどの残存している液体が乾燥、遠心分離、または他の方法によって除去される。この段階的層の一部は次に除去され、且つ焼結によって、典型的には H P H T 条件下で、処理され、研磨成形体を製造する。段階的層の一部は、随意的に基材に対して配置されてもよい。この超硬質粒子の層は、基材に近接してより多くの粗いダイヤモンド粒子を有する表面を配置するために向きを合わせられて、初期アセンブリを製造してもよく、これは焼結によって、典型的には H P H T 条件下で、処理され、処理されたアセンブリを製造する。この処理されたアセンブリから、コバルト超硬タングステン (cemented tungsten) 基材上に支持された焼結ダイヤモンド研磨成形体が製造され、回収される。結果として得られる支持された焼結成形体は、研磨工具に仕上げられてもよい。

【0015】

随意的に、この混合スラリーは放置され、非平面固定物に分離される。また、この基材はこの段階的層と合致するインターフェース面を有してもよく、且つそれはより多くの微細な粒子を有する成形体の一部に対して配置されてもよい。

【図面の簡単な説明】

【0016】

【図 1】先行技術の P C D 成形体構造の電子顕微鏡写真であり、急激な移り変わりと粒子

10

20

30

40

50

サイズを示している。

【 0 0 1 7 】

【 図 2 】 図 1 のカッターに関係する、切削表面からの距離の関数としての、粒子サイズの
移り変わりを示すグラフである。

【 0 0 1 8 】

【 図 3 】 先行技術の熱的に安定な支持された研磨複合材料における急激な触媒濃度変化を
説明する電子顕微鏡写真。

【 0 0 1 9 】

【 図 4 】 図 3 のカッターに関係する、カッターのインターフェースからの距離の関数とし
ての、コバルト触媒濃度のグラフである。

10

【 0 0 2 0 】

F i g 3 は、超研磨カッターの種々の層を説明する先行技術からのブロックダイアグラ
ムである。

【 0 0 2 1 】

F i g 4 は、周囲の領域に配された種々のサイズの粒子を有する先行技術のカッターの
ダイアグラムである。

【 0 0 2 2 】

【 図 5 】 典型的な円筒状の支持された研磨複合材料の断面図を説明するダイアグラムであ
る。

20

【 0 0 2 3 】

【 図 6 】 図 5 のもののような実施態様の典型的なマイクロ構造を説明する、電子顕微鏡写
真である。

【 0 0 2 4 】

【 図 7 】 図 3 および図 5 の実施態様に関する切削表面からの距離の関数としての粒サイズ
を比較するグラフである。

【 0 0 2 5 】

【 図 8 】 高倍率の差し込み図を含む、複数の独立勾配を有する典型的なカッターの電子顕
微鏡写真を含む。

【 0 0 2 6 】

【 図 9 】 図 8 の実施態様に基づく、活動切削表面からの距離の関数としての粒サイズを説
明するグラフである。

30

【 0 0 2 7 】

【 図 1 0 】 典型的なカッターにおける、タングステン含有率、触媒金属濃度、および粒子
サイズ勾配を示すグラフである。

【 0 0 2 8 】

【 図 1 1 】 多数の軸上に存在する多様な勾配を有する支持された研磨成形体の概略断面で
ある。

【 0 0 2 9 】

【 図 1 2 】 図 1 1 のカッターの一領域からの勾配の顕微鏡写真である。

【 0 0 3 0 】

【 図 1 3 】 図 1 2 の典型的なカッターに関する一方向での粒子サイズ勾配のグラフである
。

40

【 図 1 4 】 図 1 2 の典型的なカッターに関する一方向での触媒金属濃度を示す。

【 0 0 3 1 】

【 図 1 5 】 図 1 3 および 1 4 に示されたものとは異なる方向における、図 1 2 の典型的な
カッターの触媒金属濃度および粒子サイズ勾配を示す。

【 図 1 6 】 図 1 3 および 1 4 に示されたものとは異なる方向における、図 1 2 の典型的な
カッターの触媒金属濃度および粒子サイズ勾配を示す。

【 0 0 3 2 】

【 図 1 7 】 本明細書で示された例 3 の型的なカッターの粒子サイズ分布を示すグラフであ

50

る。

【 0 0 3 3 】

【 図 1 8 】 例 4 で使用されたダイヤモンド粉末の粒子サイズ分布を示すグラフである。

【 0 0 3 4 】

【 図 1 9 】 例 5 で使用されたタングステン粉末の粒子サイズ分布を示すグラフである。

【 0 0 3 5 】

【 図 2 0 】 図 2 0 は、成形体および典型的な落ち着いた固定物を説明する。

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 3 6 】

本発明の方法、システムおよび材料が記載される前に、この開示が記載された特定の方法論、システムおよび材料に限定されないことが理解されるべきである、なぜならこれらは変化することができるからである。また、この記載中で使用される専門用語は、特定のバージョンまたは実施態様のみを記載するという目的のためのものであり、特許請求の範囲を限定することを意図するものではないことが理解されるべきである。例えば、本明細書で使用されるように、「或る」および「該」("a," "an," および "the") は、文脈上明確にそうでないと書いていない限り、複数についての言及を含む。また、本明細書で使

10

用される「含む」("comprising")という語は、「含むけれど限定はしない」ことを意図する。他に定義がなければ、本明細書で使

用される全ての技術的および科学的な用語は、

当業者によって一般的に理解されるものと同じ意味を有する。

【 0 0 3 7 】

本開示は固体材料に関係し、そこでは少なくとも一つの特性、例えば構造または別の物理

20

的特性、がその材料中の位置とともに変化する。本明細書で使

用されるように、以下の定義を有する。

【 0 0 3 8 】

エリア平均 (A r e a l A v e r a g e) 勾配軸について向きを合わせた成形体の一区画で評価され測定された特性の平均。この勾配軸に対して垂直な寸法は十分に大きく、この特性の十分な評価、少なくとも 3 0 の粗粒直径、およびある場合には 1 0 0 以上のものをもたらす。この勾配に対して平行な寸法は、不連続点の存在を覆い隠さないように、十分に小さなければならない、例えば関心のある区画中の最も粗い粒子の少なくとも 1 ~ 3 倍の直径でなければならない。

30

【 0 0 3 9 】

粗粒 (C o a r s e G r a i n) 成形体のサンプルエリアに存在する粒の (最大) 9 9 パーセンタイル順位の直径を有する多結晶成形体の粒。

【 0 0 4 0 】

付随勾配 (C o n c o m i t a n t G r a d i e n t s) 対象物の単数または複数の軸に沿って同時に変化する、位置、または構造もしくは物理的特性の関数として同時に変化する、複数の構造または物理的特性。

【 0 0 4 1 】

連続的勾配 (C o n t i n u o u s G r a d i e n t s) 成形体のマイクロ構造スケールにおいて急激な移り変わりのない、滑らかな勾配。数学的に記述される、連続的勾配は、有限第一位置導関数を有してもよい。

40

【 0 0 4 2 】

連続的な特有の勾配 (C o n t i n u o u s C h a r a c t e r i s t i c G r a d i e n t s) 成形体のマイクロ構造スケールとほぼ同じか下にある位置の関数として変化する、特性。連続的特性は、勾配軸に沿ったその特性のランダムに選択された少なくとも 3 0 の種々の線切片の評価の平均が、滑らかに位置に依存することを示す。あるいは、連続的な特有の勾配は、評価エリアのより小さい寸法部が勾配軸に平行に向けられたとき、その特性のエリア平均が、滑らかに位置に依存することを示す。

【 0 0 4 3 】

連続的変数 (C o n t i n u o u s V a r i a b l e) 僅かな増加が生じるが、結

50

果としてその変化の比較的小さい部分では大きな変動がない、変数。

【0044】

勾配 (Gradients) 固体本体内の位置に基づく構造的または物理的性質の変化。この定義は、構造および/または物理的特性の変化を含む。勾配は、本明細書において「特有の勾配」と呼ばれることがあり、ここでその特性は変化する構造的または物理的性質である。

【0045】

線形勾配 (Linear Gradients) 粒子サイズ、化学組成物、またはその両方が位置の線形関数として変化する、勾配。

【0046】

単調勾配 (Monotonic Gradients) 特性が位置とともに連続的に増加または減少するが、周期的な振動はしない、勾配。

【0047】

多軸勾配 (Multiaxial Gradients) 一以上の軸に沿って変化する勾配。

【0048】

多様な勾配 (Multimodal Gradients) 一以上の独立の構造的または物理的な特有の勾配。この勾配はお互いに無関係であってもよくそうでなくてもよい。非限定的な例として、超硬質粒子サイズと組成物の両方が同時に変化する成形体は、多様な勾配を有する。

【0049】

周期的に変動する勾配 (Oscillating Gradients) 位置の関数として限定された値の間で周期的に或る特性が変化する、連続的勾配。

【0050】

超硬質材料 (Ultra-hard Material) ダイヤモンド、立方晶窒化ホウ素、または約 3000 kg/mm^2 より大きいビッカース硬度を有する他の材料。超硬質材料は本明細書において超研磨材料と呼ばれることがある。

【0051】

単軸勾配 (Uniaxial Gradient) 単一方向軸に沿った勾配。

【0052】

単モード勾配 (Unimodal Gradient) 単一の構造的または物理的特性の勾配。非限定的な例として、研磨成形体中の或る方向に沿って超硬質粒子直径が増えることは、単モード勾配をもたらす。対象物の多数の軸に沿った付随勾配は、単モード勾配と関係することがある。

【0053】

ここで記載される実施態様によれば、研磨成形体は、固体塊に統合されたダイヤモンド、立方晶窒化ホウ素 (CBN) または他の超硬質材料の粒子を含む。任意の現在または以下で既知の統合方法が、該塊を製造するために使用されてもよく、例えば高圧/高温条件 (HPHT) として知られる高められた温度と圧力での焼結である。多結晶ダイヤモンド (PCD) または多結晶 CBN (PCBN) の場合、これらの条件は典型的には4ギガパスカル (Gpa) 超且つ 1200°C 超の温度である。この研磨成形体は、独立して立ってもよく、基材に付着して支持研磨成形体を形成してもよく、および/または処理されて熱的に安定な、または浸出した、研磨成形体を形成してもよい。

【0054】

一形態では、研磨成形体が、連続的に分布した構造的または物理的特性の少なくとも一つの連続的な単軸の特有の勾配を有してもよい。図5は、土壤ボーリングビットにおけるドリル勝ったとして使用されてもよいタイプのような、円筒状の支持された研磨複合材料の概略断面図である。この示された断面は、ドリルカッターの円筒軸850に平行である。このようなカッターは、超硬タングステンカーバイドのような支持材料でできた基材820を含み、この基材の少なくとも一端には同軸上に付着した焼結超硬質粒子でできた成

10

20

30

40

50

形体 8 1 0 を伴う。この自由平面端 8 3 0 およびこの円筒状の研磨成形体側面の一部 8 3 1 は、活動切削表面である。

【 0 0 5 5 】

ここに記載された実施態様において、この研磨成形体マイクロ構造は、超硬質材料の連続的なサイズの勾配を、典型的には粒子の形態で、有する。図 5 に示される勾配は、このカッターの円筒軸 8 5 0 に実質的に平行である。しかしながら、他の位置での勾配もあり得、例えば上面 8 3 0 および側面 8 3 1 から望ましい角度の支脈（オフセット）である線に沿って成形体のコーナー 8 1 6 から内側に延びる勾配である。この図示された超硬質粒子サイズの単モード単軸勾配は、独立の連続的な特有の勾配である。比較的高い濃度の微細な超硬質粒子 8 1 3 は、切削表面近くで高い研磨磨耗および破断耐性をもたらし、一方

10

【 0 0 5 6 】

図 6 の顕微鏡写真は、図 5 に概略的に示されたもののような実施態様のマイクロ構造を示す。超硬質粒子サイズ 9 1 0 は、顕微鏡で計測され記録される。活動切削表面 9 3 0 および 9 3 1 は超硬質粒子を含み、この例では、超硬質粒子は高い研磨耐性のために約 6 ~ 8 マイクロメートルの間のサイズである。他のサイズの粒子が使用されてもよい。超硬質粒子サイズは、基材インターフェース 9 4 0 に向かう方向に約 4 0 マイクロメートルまで連続的に増加する。超硬質粒子サイズ特性は、連続的な勾配において変化し、それゆえに先行技術の層状および不連続混合物の勾配とは明らかに異なる。いくつかの実施態様では、粒子サイズ勾配の最大変化率が、勾配軸に沿った 1 マイクロメートルの移動（つまり、物理的な距離）あたり、1 マイクロメートルの粒子サイズ未満であってもよい。別の勾配は、同様の最大変化率を有する、気孔サイズであってもよい。

20

【 0 0 5 7 】

図 7 は、先行技術の成形体 1 0 0 1（例えば図 3 に示されるようなもの）と、図 5 および図 6 の実施態様 1 0 0 2 との、超硬質粒子サイズの移り変わりの図示的表現を比較する。超硬質粒子サイズは、ドリルカッターの円筒軸（図 5 の軸 8 5 0）に平行な方向で測定される。図 7 は、図 5 の実施態様に関する超硬質粒子サイズにおける連続的な勾配 1 0 0 2 を示し、図 3 の先行技術の急激な粒子サイズの移り変わり 1 0 0 1 と明らかに対照的である。図 5 の実施態様は、粒子サイズにおける名目上の線形勾配 1 0 0 2 を有するが、線形勾配は必須ではなく、またそれが発明の範囲を限定することもない。この成形体は、いくつかの付随勾配も有する、すなわち：（i）磨耗耐性における付随の連続的な単軸勾配、連続的な変数；（ii）付随の連続的な単軸組成物勾配、非連続な変数；および（iii）他のもの、例えば触媒金属プールサイズ、熱伝導性、および/または熱膨張である。ここに記載されたこれらの勾配は、示されるような研磨成形体体積の一部または全体積を包含してもよい。ここに記載されたこれらの研磨成形体は、層状構造の明確に区別されたインターフェースの汚染またはストレス集中を有することなく、先行技術の目的を達成することができる。ここに記載されたこれらの研磨成形体は、連続的に分布した成形体変数の、連続的な単軸の勾配の実施に対する、第一の低減である。

30

40

【 0 0 5 8 】

別の実施態様は、多様な勾配を有する研磨成形体である。これらの独立の勾配は、連続的であってもそうでなくてもよく、且つ連続的にまたは非連続的に分布した構造的なまたは物理的な特性を含んでもよい。この勾配は単調または周期的に振動するものでもよい。例として、研磨成形体は、超硬質粒子および添加物粒子の連続的に分布したサイズの独立の勾配、および非連続的に分布した組成物の特性の独立の勾配を含んでもよい。

【 0 0 5 9 】

その例が図 8 に示される、実施態様において、ドリルカッターの一区画の顕微鏡写真が

50

、研磨複合材料を示し、これは複数の独立の同軸上の勾配を有し、タングステンカーバイドおよび／または他の材料でできた基材 1 1 2 0 を含み、基材に同軸上に付着したダイヤモンドおよびタングステンカーバイドおよび／または他の材料でできた研磨成形体 1 1 1 0 を有する。この研磨成形体の自由平面端 1 1 3 0 およびこの円筒状の研磨成形体表面の近接部分 1 1 3 5 は、活動切削表面である。高倍率の差し込み図 1 1 1 5 に示されるように、微細な超硬質粒子 1 1 1 3 (この例では約 3 マイクロメートル未満の粒子サイズを有する) が、活動切削表面を含み、高い研磨磨耗および破断耐性をもたらし、一方、高倍率差し込み図 1 1 1 6 で見られるより粗い粒子 1 1 1 4 (この例では約 20 マイクロメートル超の粒子サイズを有する) が、タングステンカーバイド基材 1 1 2 0 の近くの H P H T 焼結を向上させる。微細な超硬質粒子の領域が、タングステンカーバイド基材 1 1 2 0 に向かって軸方向の距離にいくらか延びて、活動切削表面 1 1 3 5 の延長部分を包含する。この特有の粒子サイズ勾配は、約 3 マイクロメートルの平均粒子サイズであり、基材 1 1 2 0 の方向に向かって自由平面端 1 1 3 0 から軸方向に連続的に増加し、約 20 マイクロメートルの最終粒子直径に達する。図 9 は、自由平面端および／または活動切削表面からの距離の関数としての、ダイヤモンドサイズ勾配 1 2 2 0 を図示するグラフを表す。

10

【0060】

この実施態様の第二の勾配のセットは、前述の超硬質粒子サイズ勾配とは独立且つ同軸であり、添加物のタングステンカーバイドの特性における勾配を含む。このタングステンカーバイド添加物は、粒子サイズおよび混合組成物勾配の両方を有する。図 8 の差し込み図 A および B ならびに図 9 のグラフに示されるように、平均タングステンカーバイド粒子サイズ勾配 1 2 1 0 は、タングステンカーバイド基材 1 1 2 0 近くの約 15 マイクロメートル (1 1 1 4) から、活動切削表面 1 1 3 0 において、ほとんどタングステンカーバイドが存在しないことを意味する、ほぼ 0 マイクロメートル (1 1 1 3) まで連続的に減少する。この連続的なタングステンカーバイド組成物勾配は、超硬質粒子サイズ勾配と同軸上にあり、タングステンカーバイド基材 1 1 2 0 近くの約 50 質量パーセントから、平面端および／または活動切削表面 1 1 3 0 におけるほぼ 0 % まで、減少する。

20

【0061】

図 10 は、元素濃度マイクロ分析であり、任意の組成物単位におけるこれらの勾配の独立な性質を示す。タングステン元素として測定される、研磨成形体のタングステンカーバイド含有率 1 3 1 0 は、タングステンカーバイド基材から遠ざかる軸方向に減少する。独立の超硬質粒子サイズ勾配 1 3 2 0 も、基材からの距離とともに減少することを示してもよく、一方、コバルト触媒金属濃度 1 3 2 0 は同方向に増加してもよい。先述の実施態様のよう、他の付随勾配、例えばコバルト粒子サイズまたはダイヤモンド濃度、が存在してもよい。この独立の勾配は、研磨成形体の体積の一部または全部を包含してもよい。多様な勾配は、追加的な成形体の設計の自由度をもたらし、一方で先行技術のストレス集中または汚染を低減させる。

30

【0062】

さらなる別の実施態様は、研磨成形体中の複数の軸上に独立の連続的な勾配を含む。これらの勾配は、前述の任意のタイプのものであってよい。図 11 は、複数の軸上に存在する多様な勾配を有する支持された研磨成形体 1 4 0 0 の概略断面図である。この概略断面図は、成形体の円筒軸 1 4 5 0 と交差する。半径方向 1 4 6 0 も示される。研磨成形体の外形は、平坦な活動切削表面 1 4 1 0 およびその一部が活動切削表面であってもよい外周表面 1 4 1 1 を含む。微細な 1 4 3 1 から粗い 1 4 3 2 までの範囲にある実施態様にあってもよい超硬質粒子、は研磨成形体に存在する。第二の勾配、例えば組成物勾配、性質、または他の勾配 1 4 4 0 が研磨成形体に存在する。この第二の勾配特性は、シェード (shade) を変化させることによって説明される。非平面固定物 1 4 7 0 が、支持基材 1 4 2 0 および研磨成形体 1 4 0 0 のインターフェースに存在してもよい。この非限定的な例では、本質的に一つのサイズの粒子が研磨成形体の外表面に存在することが見られる。この粒子は正確に同じサイズであることは必要とせず、単にサイズがほぼ同様であること、例えば 10 パーセント以下の変化、5 パーセント以下の変化、1 パーセント以下の変化

40

50

であることを必要とする点に留意すべきである。種々のサイズの粒子が外形部に存在してもよい。この粒子は、一以上の軸上で平均サイズを変化させてもよく、および粒子サイズ変化率が異なる軸上、例えば軸 1 4 5 0、半径 1 4 6 0 または他の方向、で変化してもよい。別の特有の勾配は、触媒金属濃度、触媒金属分布、超硬質粒子濃度、多孔質である成形体の量または比率（多孔質率として知られる）、および形状の分布および他の物理的特性における派生勾配における、付随勾配を含んでもよい。第二の勾配 1 4 4 0 は、上述のタイプのいずれかの勾配であってもよく、例えば追加的な相の濃度または粒子サイズにおける勾配である。この複数の勾配は、周期的に振動するもの、単調なもの、線形のもの、または他のタイプのものであってもよい。

【 0 0 6 3 】

図 1 2 は、図 1 1 の領域 1 4 7 0 に由来する、実際の多軸の、多様な勾配の顕微鏡写真である。カッターの円筒軸 1 5 5 0 に平行な方向および半径方向 1 5 6 0 が示される。支持基材 1 5 2 0、粗い超硬質研磨粒 1 5 3 2、および微細な超硬質研磨粒 1 5 3 1 が示される。半径方向および軸方向の超硬質粒子サイズ勾配が存在する。この粒子サイズの変化率も選択された軸とともに変化する。

【 0 0 6 4 】

図 1 3 は、超硬質粒子サイズにおける、成形体の外形部近くの約 5 マイクロメートルから、カーバイド基材 1 5 2 0 の近くの約 3 5 マイクロメートルまでの、滑らかな軸勾配 1 5 7 0 を示す。図 1 4 は、単一の線走査によって評価される、同一方向の触媒金属濃度勾配 1580 を示す。研磨粒子中に存在するかなり低いレベルの触媒によって生じる、触媒濃度の変わりやすさは、勾配の存在を不明確にすることはない。この変わりやすさは、統計的に相当な数の勾配に平行な線走査を平均することによって、または前述したようなエリア評価によって、低減されてもよい。図 1 5 および 1 6 は、半径方向における同一の物理的固有の勾配を示す。半径方向では低めの変化率が存在する。多軸勾配は、設計の自由度をさらに高める。

【 0 0 6 5 】

多軸勾配の一つが、研磨成形体において見られてもよく、そこでは全表面または体積、例えば全外表面、が少なくとも一つの実質的に均質な物理的特性を有しつつ、他の領域にも勾配を有する。例として、この実施態様は、全外表面に均質な超硬質粒子サイズを有し、焼結またはストレス管理のための内部勾配を有する、土壤ボーリングビットカッター用の支持された研磨複合材料を含んでもよい。このような実施態様において、付随勾配が存在してもよい。この実施態様は設計の自由度をさらに改善しつつ、カッター稼働中の望ましくない選択的な磨耗を排除する。

【 0 0 6 6 】

別の実施態様では、いくつかの構造的または物理的特性が、いくつかの、しかし全てではない方向で変化してもよい。例えば、連続的な軸上の組成物勾配は、半径方向の超硬質粒子サイズ勾配と共存してもよい。そのような実施態様では、付随勾配が存在してもよい。

【 0 0 6 7 】

さらに別の形態では、ここで記載された成形体が、超硬質粒子と混合された他の相の不連続的な勾配を示してもよい。一例では、反応性金属を機械加工するための切削工具は、被加工物に向かっては非反応性の活動切削表面を有し、同時に基材に向かっては高い反応性を有する支持された研磨成形体を必要とする。この研磨複合材料におけるアルミニウム酸化物の添加は、切削表面反応性を有利に低減することができるが、研磨複合材料とタングステンカーバイド基材の間のインターフェース結合強度を不利に低減することもある。種々の実施態様の研磨成形体は、アルミニウム酸化物リッチの活動切削表面を有してもよく、それは基材インターフェースにおけるより低いアルミニウム酸化物濃度の組成物へ連続的に変化する。このやり方で、切削工具は、改善された寿命を有し、望ましくない急激な移り変わりがほとんどまたは全くなく、且つタングステンカーバイド基材への強力な付着を有することができる。

10

20

30

40

50

【 0 0 6 8 】

一つの別の実施態様は、粒子形状勾配を含む。研磨成形体における粒子は、種々の形状を有してもよい。アスペクト比、粒子の大きい軸または直径と小さい軸または直径の間の数値比率、が粒子形状を定量するために使用されてもよい。粒子形状勾配を有する研磨成形体は、粒子から構成される成形体でできた体積部または領域を有してもよく、その粒子は球状または塊状の形状を有し、その形状は別の体積部または領域においてより楕円の、平坦な、ヒゲ状の形状に変化する。研磨成形体は、低アスペクト比の粒子を伴う領域を有してもよく、それは連続的な勾配を通じて、血小板またはヒゲのような、高いアスペクト比の粒子を伴う領域になる。より高いアスペクト比の領域は、種々の破断、強度、またはトライボロジック、化学的、または電気的特性を提供してもよい。いくつかの実施態様では、アスペクト比の最大変化率は、軸に沿った1マイクロメートルの移動(すなわち、距離)あたり、0.1未満であってもよい。

10

【 0 0 6 9 】

別の実施態様では、導電性および磨耗耐性勾配が、製造された木製製品を機械加工するための超硬質粒子研磨成形体をもたらす。これらの用途に関して、高レベルのバルク導電性を有するダイヤモンド系研磨成形体が、ダイヤモンドカッターの電気スパーク機械加工を促進するために望ましい。また、この用途に関して、高磨耗耐性が、粗いダイヤモンド粒子の最大含有率を有する構造から派生する。そのような粗いダイヤモンド粒子が、単調な、均質の研磨成形体に含まれる場合、電気的なスパーク機械加工はより困難になる。この実施態様は、活動切削表面の粗い粒子に伴うこの問題を、より微細な超硬質粒子への勾配および付随するより高い導電性を有することで、解決する。この粒子サイズの連続的な均一な勾配は、高い研磨耐性磨耗表面を伴って、高い導電性を提供することができる。

20

【 0 0 7 0 】

別の実施態様は、本発明の連続的な勾配を他の形状に適用する。環状の研磨成形体の幾何形状は、ワイヤー引き抜きダイスに適している。これらの研磨成形体において、望ましい性状を有する環状表面をつくるように、構造的または物理的特性が変化する。環状の形状では、これらの勾配のいくつかは、先細りにされた(テーパ状にされた)円筒状またはドーナツ状の磨耗表面に対して、ほぼ垂直(半径)となる。

【 0 0 7 1 】

合成的且つ超硬質の粒子サイズ勾配が記載される一方で、他の勾配も実用性を有する。役に立つ可能性のある単モードの、多様な、単軸および/または多軸の勾配は、相組成物、粒子形状、導電性、熱伝導性または熱膨張性、音響特性および弾性特性、超硬質粒子材料以外のものの包含、密度、気孔性サイズおよび形状、強度、破断靱性、光学特性である。

30

【 0 0 7 2 】

一実施態様において、研磨成形体を製造する方法は、一群の超硬質粒子、例えばある粒子サイズの範囲にある調製された合成ダイヤモンド、を伴って開始することを含む。この粒子は、アルコールまたは他の流体と混ぜ合わされて混合されて、混合スラリーをつくる。この混合スラリーは放置されて、重力、遠心力、電場、磁場または他の方法の影響を受けて分離する。この混合スラリーは、実質的に固体の、段階的層に落ち着き、場合によっては、そこではより多くの粗い粒子が最初に落ち着き、より多くの最も微細な粒子が最後に落ち着く。全てではないが、いくらかの残存する液体が、乾燥、遠心力、または他の方法によって除去される。次に、この段階的層の一部分が除去され、場合によっては基材上に配置される。この超硬質粒子の層は、基材の近くにより多くの粗いダイヤモンド粒子を有する表面を配置して、初期アセンブリを製造するために、向きを合わせられてもよい。この初期アセンブリは、典型的にはHPHT条件下で、焼結により処理されて、処理されたアセンブリを製造する。この処理されたアセンブリから、コバルト超硬タングステン基材上に支持された焼結ダイヤモンド研磨成形体が製造され、回収される。この結果として得られる支持された焼結成形体は、研磨工具に仕上げられてもよい。

40

【 0 0 7 3 】

50

随意的に、この混合スラリーは放置されて、非平面固定物に分離してもよい。固定物 2 0 0 0 の非平面要素は、図 2 0 に示される。図 2 0 に示されるとおり、固定物 2 0 0 0 は、平坦部分 2 0 1 0 および非平坦部分 2 0 2 0 を含んでもよい。この非平坦部分は、任意の非平坦形状、例えば頂点に二つの傾斜が集結するもの、円錐形状、半球形状、ピラミッド型形状、または他の非平坦形状であってよい。粗い粒子 2 0 3 0 が非平坦構造の近くに高濃度で落ち着き、一方微細な粒子 2 0 4 0 が非平坦構造から離れたより高い地点に高濃度で落ち着く。また、随意的に、カーバイドまたは他の基材が、この落ち着いたダイヤモンド層とサイズおよび形状が合致するインターフェース面を有してもよく、このダイヤモンド層に対してカーバイドまたは他の基材が配置される。

【実施例】

【0074】

例 1 先行技術

米国特許第 3, 831, 428 号; 3, 745, 623 号; および 4, 311, 490 号の手順に従う。Diamond Innovations, Inc 製の MBM (登録商標) グレード、3 マイクロメートル直径の合成ダイヤモンドを、16 ミリメートル (mm) 直径の高純度タンタルホイルカップに、約 1.5 mm の均等な深さまで配置した。この微細な層の上に、40 マイクロメートル MBM 粉末でできた 1.5 mm の均等な厚みの第二の層を加えた。16 mm の円筒状の 13 質量パーセント (wt %) コバルト超硬タングステンカーバイド基材も、前記タンタルホイルカップに配置した。このアセンブリを、引用特許の教示およびセル構造に従って、55 ~ 65 Kbar の圧力で、約 1500 で、約 15 ~ 45 分間、処理した。回収した支持された研磨成形体は、超硬合金基材上に支持された焼結ダイヤモンド層構造を有していた。このカッターの構造は図 1 および 2 に示される。

【0075】

例 2 先行技術

ドリルカッターは、コバルトが激減した領域をもたらすように保護層によってカバーされたカーバイド基材を伴う、米国特許第 4, 224, 380 号に記載されたような方法を用いて、3 HCl : 1 HNO₃ 中で沸騰させてもよい。この構造、例えばカッターは、図 2 および 3 に示される。

【0076】

例 3

図 17 に示される粒子サイズを有する合成ダイヤモンド 45 グラムを調製し、99.9 % 純度のイソプロピルアルコール 450 cc と混ぜ合わせた。これらの材料を、TURBULA (登録商標) ミキサーで 2 分間混合した。混合したスラリーを、100 mm 直径のプラスチック容器に注ぎ、放置して 8 時間落ち着かせた。残存する液体をデカンテーションおよび蒸発によって注意深く除去した。この落ち着いたダイヤモンド層が固体になったところで、落ち着いた層の 16 mm 円盤を切り出した。このダイヤモンド層を、粗い粒子がタングステンカーバイド基材の近くに配置されるように、タンタル (Ta) ホイルカップ中での向きを合わせた。円筒状コバルト超硬タングステンカーバイド基材を、その粗いダイヤモンド粒子の上面に配置した。このアセンブリを、HPHT 処理法を用いて、55 ~ 65 Kbar の圧力で、約 1500 で、約 15 ~ 45 分間、処理した。正確な条件は、多くの変数によって決まり、これらはガイドラインとして提供される。回収されたアセンブリは、超硬タングステンカーバイド基材上に支持された焼結ダイヤモンド研磨成形体を製造し、それは研磨工具に仕上げられてもよい。このような構造物のサンプルを、軸上で半分に切断し、構造評価のために磨いた。この例の構造を図 6 に示す。

【0077】

この例の単軸の連続的に段階的な構造の実用性を示すために、いくつかのカッターを調製し、衝撃および研削耐性について試験した。これらの結果を、Diamond Innovations, Inc の TITAN 市販ドリルカッターと比較した。衝撃試験は、INSTRON 9250 ドロップテスターで実施した。研削耐性 (容積測定効率ま

10

20

30

40

50

たはG - レシオ)を、グラナイトシリンダーを鋭利な面取りしていないカッターで旋削することによって、測定した。この例のカッターは、研削において500%および衝撃性能において100%超、市販の研削カッターを上回った。詳細な試験結果を表1に示す。

【表1】

表1

	段階的カッター	市販カッター
平均研削G - レシオ (10^5)	85	15
20Jでの10回落下後の平均 ダイヤモンドテーブル衝撃ダメージ	6.3%	13.0%

10

【0078】

例4

図19に示される粒子サイズ分布を有する合成ダイヤモンド粉末45グラムを、例3において見られるような、図19に示される粒子サイズ分布を有する(99%純度の原料)タングステン粉末12グラムと混ぜ合わせた。加工および焼結は例3のそれに従った。回収された複合材料成形体は、超硬合金基材上に支持された焼結ダイヤモンド層構造を有しており、研磨工具に仕上げる事ができた。焼結された工具を切断し、構造評価のために磨いた。この例のマイクロ構造は図8に示される。

20

【0079】

例5

スラリーを放置して、図20に示されるような非平面固定物に8時間で分離させたことを除いて、例3の落ち着いたダイヤモンド層処理を繰り返した。図20が示すように、粗い粒子2030は主に非平面構造近くに落ち着き、一方微細な粒子2040は主にその非平面構造の上方に分離した。この落ち着いたダイヤモンド層のインターフェースとサイズおよび形状が合致するインターフェース面を有する、円筒状コバルト超硬タングステンカーバイド基材2050をダイヤモンド粒子の上に配置したことを除いて、例3の乾燥およびアセンブリ処理を実施した。例3の焼結を繰り返した。回収された複合材料成形体は、超硬合金基材上に支持された焼結ダイヤモンド層構造を有しており、研磨工具に仕上げる事ができた。焼結された工具を切断し、構造評価のために磨いた。この例のマイクロ構造は図12に示される。

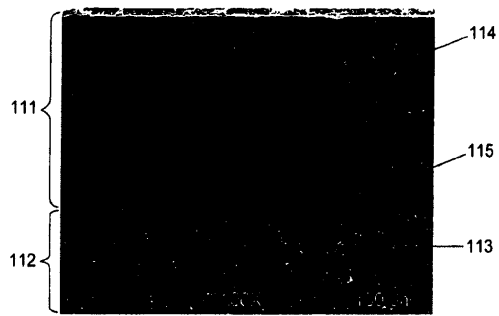
30

【0080】

上述した例は限定的なものではない。沈殿が記載されているが、他の方法も使用可能である。例えば、遠心分離、濾過、振動、磁力、静電気、電気泳動、真空、および他の方法である。様々な上述したおよび他の特徴と機能、またはそれらの代替物が、多くの他の種々のシステムまたは用途に望ましく組み合わせられることが理解されよう。また、ここでの様々な現在のところ予期されない代替物、修正、変更または改良が、後になって当業者によりなされることがあり、それらも本特許請求の範囲に含まれることを意図する。

40

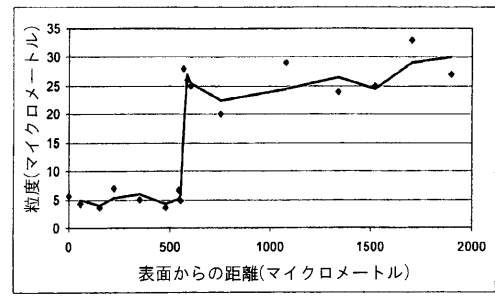
【 図 1 】



先行技術

FIG. 1

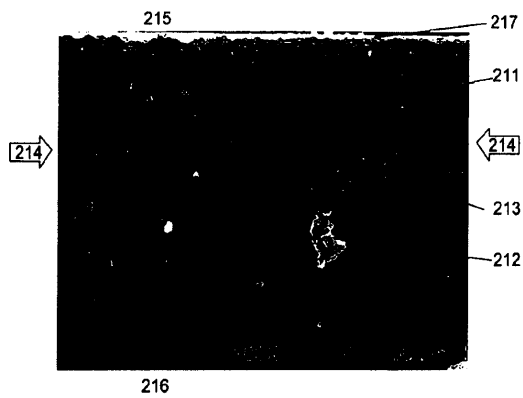
【 図 2 】



先行技術

FIG. 2

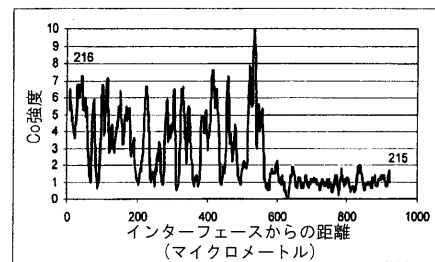
【 図 3 】



先行技術

FIG. 3

【 図 4 】



先行技術

FIG. 4

【図 5】

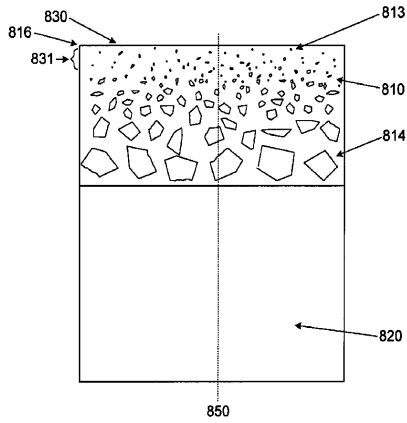


FIG. 5

【図 6】

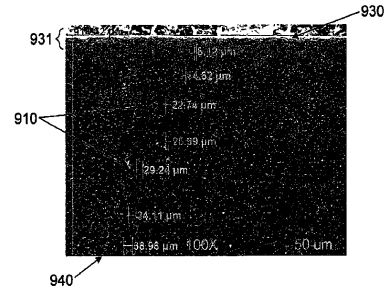


FIG. 6

【図 7】

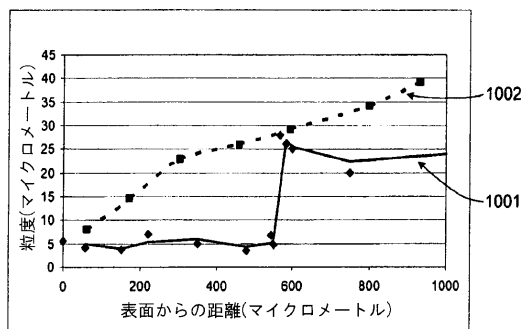


FIG. 7

【図 8】

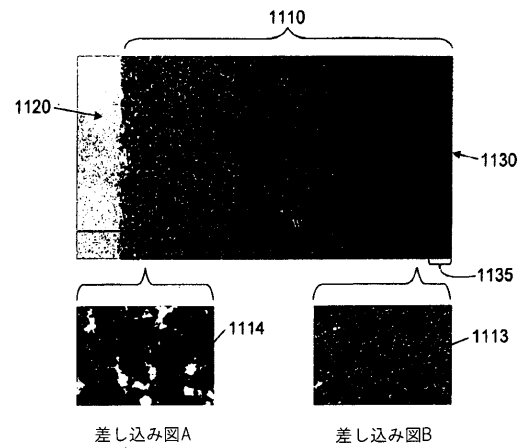


FIG. 8

【図 9】

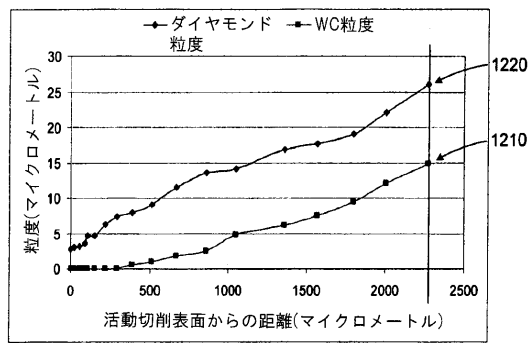


FIG. 9

【図 10】

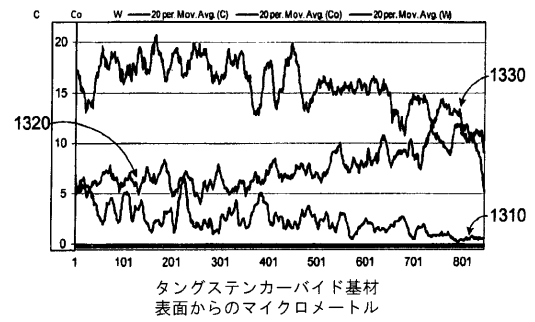


FIG. 10

【図 11】

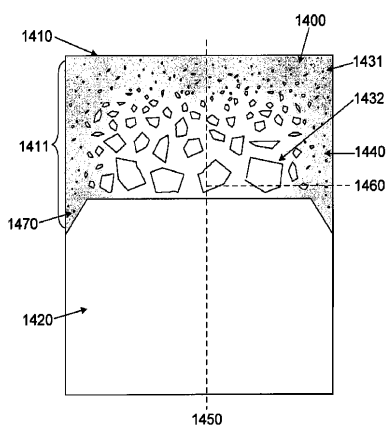


FIG. 11

【図 12】

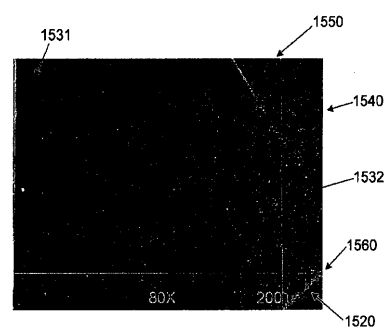


FIG. 12

【図 13】

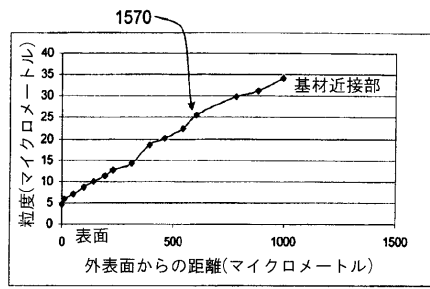


FIG. 13

【図 15】

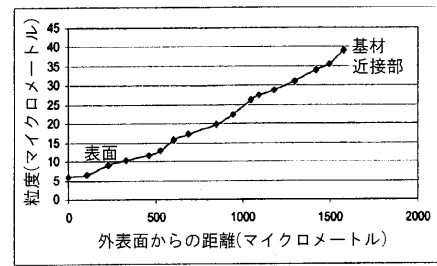


FIG. 15

【図 14】

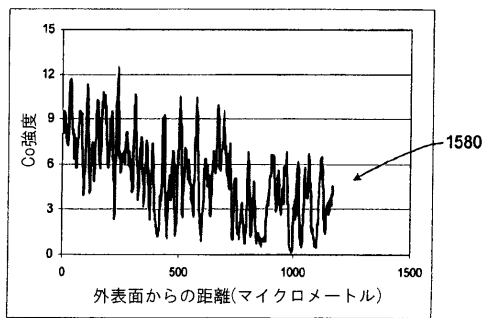


FIG. 14

【図 16】

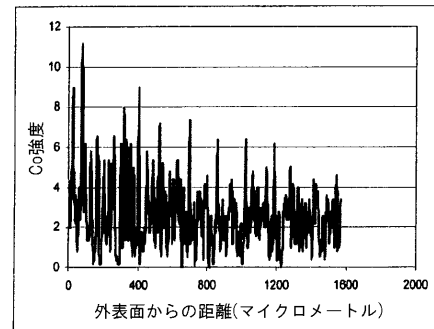


FIG. 16

【図 17】

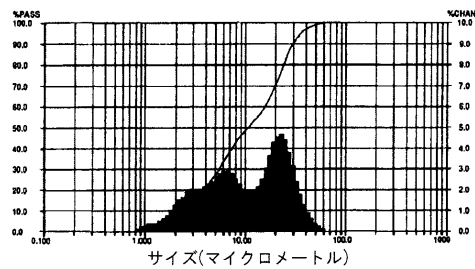


FIG. 17

【図 18】

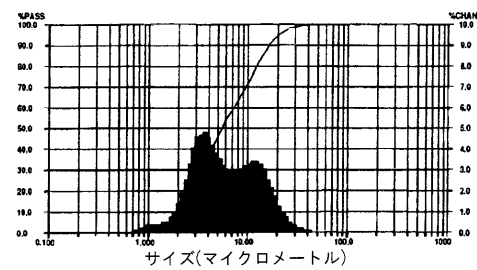


FIG. 18

【図 19】

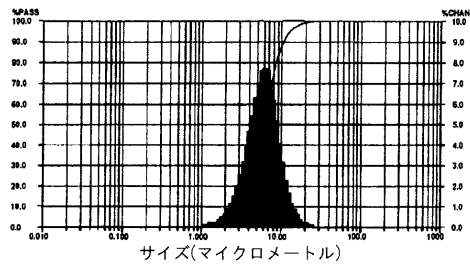


FIG. 19

【図 20】

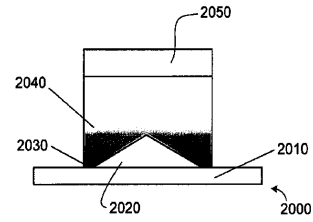


FIG. 20

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2008/052076

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. B24D3/06 B24D18/00		
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) B24D		
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, PAJ		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2004/137834 A1 (WEBB STEVEN WILLIAM [US] ET AL) 15 July 2004 (2004-07-15) paragraphs [0027] - [0058]; figures 2A, 2B, 3, 4	1, 9
X	US 2005/133277 A1 (DIXON RICHARD H [US]) 23 June 2005 (2005-06-23) paragraph [0045]; figure 1BB	1, 9
Y		14
Y	US 4 604 106 A (HALL DAVID R [US]) 5 August 1986 (1986-08-05) cited in the application column 9, lines 10-18	14
X	US 5 723 177 A (BRANDRUP-WOENSEN HELENE S R [SE] ET AL) 3 March 1998 (1998-03-03) column 3, lines 47-55	1
-/--		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 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. *G* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
23 June 2008		08/07/2008
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 661 apo nl, Fax (+31-70) 340-3016		Authorized officer Koller, Stefan

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2008/052076

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 774 527 A (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES [JP]) 21 May 1997 (1997-05-21) -----	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2008/052076

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2004137834 A1	15-07-2004	KR 20050093830 A WO 2004065064 A2	23-09-2005 05-08-2004
US 2005133277 A1	23-06-2005	NONE	
US 4604106 A	05-08-1986	NONE	
US 5723177 A	03-03-1998	NONE	
EP 0774527 A	21-05-1997	DE 69621564 D1 DE 69621564 T2 DE 69627053 D1 DE 69627053 T2 JP 3309897 B2 JP 9194978 A US 5889219 A	11-07-2002 09-01-2003 30-04-2003 25-09-2003 29-07-2002 29-07-1997 30-03-1999

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, TR), 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, 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, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(74)代理人 100093665

弁理士 蛸谷 厚志

(74)代理人 100144417

弁理士 堂垣 泰雄

(72)発明者 ワン, シャン

アメリカ合衆国, オハイオ 4 5 2 4 2, シンシナティ, クリーク ロ - ド 4 5 4 5

F ターム(参考) 3C063 AA02 AB02 BA02 BA31 BA35 BB02 BB07 BB21 CC01