

(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2019-527298

(P2019-527298A)

(43) 公表日 令和1年9月26日(2019.9.26)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
B 2 2 F 3/02 (2006.01)	B 2 2 F 3/02	L 4 K O 1 8
B 2 2 F 3/10 (2006.01)	B 2 2 F 3/10	C
B 2 2 F 5/10 (2006.01)	B 2 2 F 5/10	
B 2 2 F 3/15 (2006.01)	B 2 2 F 3/02	K
	B 2 2 F 3/15	Z

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 19 頁)

(21) 出願番号 特願2019-500360 (P2019-500360)
 (86) (22) 出願日 平成29年7月6日(2017.7.6)
 (85) 翻訳文提出日 平成31年2月25日(2019.2.25)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2017/040800
 (87) 国際公開番号 W02018/009593
 (87) 国際公開日 平成30年1月11日(2018.1.11)
 (31) 優先権主張番号 15/205,661
 (32) 優先日 平成28年7月8日(2016.7.8)
 (33) 優先権主張国・地域又は機関 米国 (US)

(71) 出願人 390041542
 ゼネラル・エレクトリック・カンパニイ
 アメリカ合衆国、ニューヨーク州 1 2 3
 4 5、スケネクタダイ、リバーロード、1
 番
 (74) 代理人 100079049
 弁理士 中島 淳
 (74) 代理人 100084995
 弁理士 加藤 和詳
 (74) 代理人 100137545
 弁理士 荒川 聡志
 (74) 代理人 100105588
 弁理士 小倉 博
 (74) 代理人 100113974
 弁理士 田中 拓人

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 金属物体および使い捨て鋳型を使用して金属物体を製造する方法

(57) 【要約】

金属物体を製造する方法が提供される。これらの方法は、一般に、3次元印刷によって作成された鋳型などの犠牲型に金属粉末スラリーを加えることと、スラリー/鋳型混合物を加熱することとを含む。加熱工程は、スラリーを硬化させて鋳型内にグリーン体を作成することと、脱バインダーして鋳型およびバインダーを焼失させてブラウン体を作成することと、焼結することと、熱間等方加圧することとを含んでもよい。金属製品、例えば、航空機エンジン部品も提供される。

【選択図】 図2

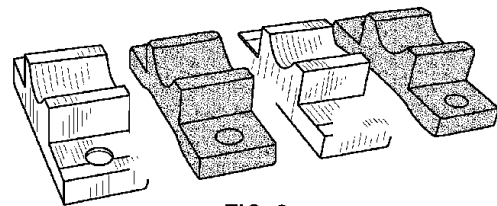


FIG. 2

- 【特許請求の範囲】
- 【請求項 1】
 金属物体を製造する方法であって、
 (a) 犠牲型に金属粉末スラリーを導入することと、
 (b) 1 つ以上の加熱工程を適用して、固体金属体を生成し、前記犠牲型を排除することと
 を含む方法。
- 【請求項 2】
 前記犠牲型が、100～600 の範囲の加熱によって取り除かれる、請求項 1 に記載の方法。 10
- 【請求項 3】
 前記金属粉末スラリーが、バインダーおよび金属粉末を含む、請求項 1 に記載の方法。
- 【請求項 4】
 前記金属粉末が金属合金粉末である、請求項 3 に記載の方法。
- 【請求項 5】
 前記スラリーの全体積の 50 % 超が金属粉末である、請求項 1 に記載の方法。
- 【請求項 6】
 前記スラリーの全体積の 65 % 超が金属粉末である、請求項 1 に記載の方法。
- 【請求項 7】
 前記犠牲型が、窒素と酸素とを含む炭素を含まない雰囲気中で加熱することによって取り除かれる、請求項 1 に記載の方法。 20
- 【請求項 8】
 請求項 1 に記載の方法であって、(i) グリーン体を生成し、前記グリーン体を硬化させることと、(i i) 前記硬化したグリーン体を脱バインダーしてブラウン体を生成することと、(i i i) 前記ブラウン体を焼結して金属物体を作製することとをさらに含む方法。
- 【請求項 9】
 前記硬化が、窒素下、50～70 の温度で 6～24 時間加熱することを含む、請求項 8 に記載の方法。
- 【請求項 10】
 前記硬化が、窒素下、55 の温度で 18 時間加熱することを含む、請求項 9 に記載の方法。 30
- 【請求項 11】
 ブラウン体が、1000～1600 の範囲の温度で焼結される、請求項 10 に記載の方法。
- 【請求項 12】
 請求項 1 に記載の方法であって、1 つ以上の加熱工程の前記適用後に熱間等方加圧の少なくとも 1 つの工程をさらに含む方法。
- 【請求項 13】
 金属物体を製造する方法であって、 40
 (a) 外壁を有する中空部品の 3 次元数値モデルを作成することと、
 (b) 前記数値モデルから、対応する合成外壁を有する前記部品の合成モデルを作成することと、
 (c) 前記合成モデルに金属粉末スラリーを導入することと、
 (d) 1 つ以上の加熱工程を適用して固体金属体を生成することと、
 (e) 工程 (d) の間または工程 (d) の後に、前記合成モデルを取り除くことと
 を含む方法。
- 【請求項 14】
 前記鋳型が、300～600 の範囲の加熱によって取り除かれる、請求項 13 に記載の方法。 50

- 【請求項 15】
前記金属粉末スラリーが、バインダーおよび金属粉末を含む、請求項 13 に記載の方法。
- 【請求項 16】
前記金属粉末が金属合金粉末である、請求項 15 に記載の方法。
- 【請求項 17】
前記スラリーの全体積の 50% 超が金属粉末である、請求項 13 に記載の方法。
- 【請求項 18】
前記スラリーの全体積の 65% 超が金属粉末である、請求項 13 に記載の方法。
- 【請求項 19】
前記鋳型が、窒素と酸素とを含む炭素を含まない雰囲気中で加熱することによって取り除かれる、請求項 13 に記載の方法。 10
- 【請求項 20】
請求項 13 に記載の方法であって、(i) グリーン体を生成し、前記グリーン体を硬化させることと、(ii) 前記硬化したグリーン体を脱バインダーしてブラウン体を生成することと、(iii) 前記ブラウン体を焼結して金属物体を作製することとをさらに含む方法。
- 【請求項 21】
前記硬化が、窒素下、50～70 の温度で 6～24 時間加熱することを含む、請求項 20 に記載の方法。 20
- 【請求項 22】
前記硬化が、窒素下、55 の温度で 18 時間加熱することを含む、請求項 21 に記載の方法。
- 【請求項 23】
ブラウン体が、1000～1600 の範囲の温度で焼結される、請求項 13 に記載の方法。
- 【請求項 24】
請求項 13 に記載の方法であって、1つ以上の加熱工程の前記適用後に熱間等方加圧の少なくとも1つの工程をさらに含む方法。
- 【請求項 25】
非直線的な内部空洞と、等方性および/または等軸の微細構造とを含む金属物体。 30
- 【発明の詳細な説明】
- 【技術分野】
- 【0001】
犠牲型を使用して金属物体を製造する方法が提供される。これらの方法は、一般に、3次元印刷によって作成された鋳型などの犠牲型に金属粉末スラリーを加えることと、1つ以上の加熱工程を適用して固体の金属物体を生成することを含む。これらの方法で使用され、これらの方法によって製造された製品も提供される。
- 【背景技術】
- 【0002】
次世代タービンエンジンなどの多くのシステムは、入り組んだ複雑な形状および/またはバルク部品を有する構成要素および部品を必要とする。エンジン部品および構成要素を製造するための従来の技術は、インベストメントまたはロストワックス鋳造などの面倒なプロセスを含む。このプロセスは、一般に、セラミックコアの周りにワックスパターンを作製し、セラミックスラリーによってワックスパターンをコーティングしてセラミック・シェル・モールドを形成し、ワックスを溶融させ、セラミックを加熱し、セラミックモールドに溶融金属を注入し(すなわち、ワックスが残した空隙を埋めるため)、溶融金属を凝固させ、凝固した金属からセラミックコアおよびシェルを取り除くことを必要とする。次いで、最終製品には、穿孔などの追加の鋳造後の修正を行う場合がある。したがって、インベストメント鋳造は様々な金属部品を製造することができるが、このプロセスは時間 40
- 50

がかかり高価である。

【0003】

金属射出成形(MIM)は、金属部品を製造する別の公知の方法である。この方法は、金属粉末およびバインダー(総称して「原料」として知られる)の粘性混合物を高圧下で金型アセンブリに注入して、「グリーン」体または部品を作製することを含む。グリーン体または部品を処理して(例えば、熱、溶剤または触媒法により)、バインダーを除去し(「脱バインダー」)、「ブラウン」体または部品を得る。「焼結」として知られているプロセスで「ブラウン」体または部品を高温で加熱し、残りのバインダーを除去し、部品の最終形状を得る。

【0004】

MIM部品の重量範囲は0.1~250グラム、肉厚は12.7mm(0.5インチ)以下となることが多く、ゲートから部品の最遠点までの距離は約4インチでなければならない。MIMは、鑄型を引き出すための平面、および分離可能性を必要とするために(例えば、グリーン体から鑄型を物理的に分離しなければならない)、形態的な理由から、複雑な3次元形状を有する金属部品を一体型として直接作製することができない。ある種の複雑な構造を作成するのにMIMを使用することができる範囲では、多数個取りのための形状解析、多数個取り成形ならびに追加のアセンブリおよび接合工程が必要になる場合がある。MIMではまた、製作に数カ月かかる場合があるため、プロトタイプ、開発部品および小規模な生産稼働では実用的でない複雑で高価な金型の使用が必要とされる。さらに、既知のMIMのスラリーの粘度のために、それらの使用は、それらのスラリーを鑄型に注入するのに必要な大きな力(例えば、5000~8000psi)に耐えることができる金型に限定される。

【0005】

直接金属レーザー溶融(DMLM)、直接金属レーザー焼結(DMLS)および選択的レーザー焼結(SLS)は、金属部品を製造する他の方法である。これらの方法は、一般に、集束されたレーザーを使用して、粉末材料の層から、3次元の物体を層ごとに融合する。これらの方法は金属部品を製造することができるが、製品に、亀裂、製造後の機械加工を必要とする粗い表面仕上げ、および非等軸の微細構造をもたらす可能性がある。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】米国特許出願公開第2012/0193841号明細書

【発明の概要】

【0007】

金属物体の作製方法およびこのような方法によって製造された金属製品が提供される。一態様では、金属粉末スラリーを犠牲型に導入し、1つ以上の加熱工程を適用して固体金属体を生成し、犠牲型を取り除く。別の態様では、犠牲型は、3次元(3D)印刷プロセスを使用して作製される。特定の態様では、該方法は、(a)外壁を有する中空部品の3次元数値モデルを作成することと、(b)前記数値モデルから、対応する合成外壁を有する前記部品の合成モデルを作成することと、(c)合成モデルに金属粉末スラリーを導入することと、(d)1つ以上の加熱工程を適用して固体金属体を生成することを含む。別の特定の態様では、犠牲型は、1つ以上の加熱工程の適用中または適用後に取り除かれる。

【0008】

別の態様では、犠牲型は、特定の3次元内部空洞または本体を画定する内部開口部または空隙を有する。別の態様では、鑄型は、外部形状を有することに加えて、3次元本体を画定する内部開口部を有する。別の態様では、金属材料、構成要素、または特定の内部もしくは外部形状もしくは特徴を有する構造を製造するプロセスが提供される。これらのプロセスは、3次元印刷プロセスによって鑄型を作成することと、鑄型内に1つ以上の金属粉末スラリーを混入または注入することを含む。

10

20

30

40

50

【0009】

本明細書に記載の態様のいずれかでは、金属粉末スラリーは、金属粉末およびバインダーを含む。特定の態様では、金属合金粉末は、ニッケル-クロム超合金などの超合金粉末である。他の態様では、バインダーは、ポリマーまたはワックス/ポリマーバインダーを含む。他の態様では、スラリーの全体積の50%超が金属粉末である。さらに他の態様では、スラリーは、室温で10~100パスカル秒(Pa·s)の粘度を有する。

【0010】

本明細書に記載の態様のいずれかでは、1つ以上の加熱工程は、硬化、脱バインダーおよび焼結を含んでもよい。特定の態様では、該方法は、鋳型に金属粉末スラリーを導入した後にグリーン体を作製することと、グリーン体を硬化させることと、硬化したグリーン体を脱バインダーしてブラウン体を生成することと、ブラウン体を焼結して金属物体を作製することとを含む。いくつかの態様では、硬化は、窒素下、50~70の温度で6~24時間加熱することを含む。他の態様では、脱バインダーは、300~600の温度で加熱することを含む。さらに他の態様では、焼結工程は、1000~1600の範囲の温度で実行される。本明細書に記載の態様のいずれかでは、1つ以上の加熱工程の後に、熱間等方加圧の少なくとも1つの工程を適用してもよい。

10

【0011】

本明細書に記載の方法は、金属製品を製造する既知の方法よりも極めて多くの利点を提供し得る。例えば、該方法は、多数個取りのための形状解析、多数個取り成形ならびに追加のアセンブリおよび接合工程に頼ることなく、一体型物品に真の3D形状をもたらすことができる。該方法は、ハードツーリングを用いることなく複雑な形状を作成し、ツーリング設計を迅速に調整する機能を提供することができ、ラピッドプロトタイピングに使用することができる。これらの方法は、インベストメントおよび/またはロストワックス鋳造などの従来の方法よりも、簡便で、効率的で、費用対効果が高い。

20

【0012】

該方法は、MIM技術とは異なる。例えば、該方法は、MIMよりも、規定されたおよび/または複雑な物体(例えば、内部3D形状、湾曲した形状を有する物体)を製造する能力を有する。上述したように、本明細書に記載の方法は、従来の金型ツーリングを使用して製造することができない複雑な3次元形状を一体として製造することができる。さらに、MIMは、鋳型からの取り出しを容易にするために、(例えば、引き出し平面に垂直に)任意の内部形状を配向することを必要とする。また、MIMとは異なり、該方法は、グリーン体を作製するために高圧システムを必要としない。例えば、MIMで使用される圧力レベル(例えば、5000~8000psi)は、本明細書に記載の使い捨て鋳型(例えば、プラスチック製使い捨て鋳型)に金属スラリーを注入するのに適していない場合がある。本明細書に記載の方法は、MIMとは異なり、高価な金型を必要とせず、プロトタイプ、開発部品および少量製造を実行するための費用対効果の高い効率的かつ実用的なプラットフォームを提供する。

30

【0013】

該方法はまた、金属部品を製造するための直接的な3D印刷プロセスの代替案を提供する。例えば、本明細書に記載の方法によって製造された金属部品は、(例えば、製作中の急激な熱遷移による)亀裂が起こりにくく、金属粉末を使用するSLS、DMLSまたはDMLMなどの添加プロセスによって製造された製品よりも、優れた表面仕上げを有することができる。本明細書に記載の金属製品は、等軸の微細構造を有することができる。

40

【0014】

本明細書に記載の方法および製品のその他の特徴および利点は、以下の詳細な説明から把握され、理解されるであろう。

【図面の簡単な説明】

【0015】

【図1】図1は、部品の3Dモデル(第1のパネル)、印刷された犠牲型(第2のパネル)、金属スラリーの鋳造(第3のパネル)、硬化されたグリーン体(第4のパネル)、脱

50

バインダーされた部品（第 5 のパネル）および焼結された部品（第 6 のパネル）を作成するための例示的な方法の概要を示す。

【図 2】図 2 は、硬化後（第 2 および第 4 の部品）ならびに脱バインダーおよび焼結後（第 1 および第 3 の部品）の例示的なバルク部品を示す。

【図 3】図 3 は、焼結後の例示的な金属物体の粒状構造を示す拡大画像を示す。

【図 4】図 4 は、本明細書に記載された例示的な金属粉末スラリーを使用して製造された例示的な物体と、本明細書に記載された例示的な金属粉末スラリーを使用して得られた細部の水準を示す。

【発明を実施するための形態】

【0016】

金属物体の作製方法およびこのような方法によって製造された金属物体が提供される。これらの方法は、犠牲型に金属粉末スラリーを導入することと、1つ以上の加熱工程を実行して、バルク金属部品などの固体金属物体を生成し、犠牲型を取り除くこととを含む。

【0017】

使い捨て（または犠牲）鋳型を使用して金属物体を製造する方法が提供される。鋳型は、熱的および/または機械的方法によって取り除くことができる材料から製造されている。特定の態様では、犠牲型は熱によって取り除かれる。

【0018】

使い捨て鋳型は、一般に、有機ポリマーを含む鋳造用組成物から製造される。有機ポリマーは、広範囲の熱可塑性ポリマー、熱硬化性ポリマー、熱可塑性ポリマーのブレンド、または熱可塑性ポリマーと熱硬化性ポリマーとのブレンドから選択することができる。有機ポリマーは、ホモポリマー、コポリマー、例えば、スターブロックコポリマー、グラフトコポリマー、交互ブロックコポリマーもしくはランダムコポリマー、イオノマー、 dendrimer、または前述の種類の有機ポリマーのうち少なくとも1つを含む組合せを含むことができる。有機ポリマーはまた、ポリマー、コポリマー、ターポリマーなどのブレンド、または前述の種類の有機ポリマーのうち少なくとも1つを含む組合せであってもよい。使い捨て鋳型は、一般に、3D印刷プロセスなどのラピッド・プロトタイピング・プロセスで製造される。

【0019】

好適な有機ポリマーの例は、天然および合成ワックスならびに脂肪酸エステル、ポリアセタール、ポリオレフィン、ポリエステル、ポリアラミド、ポリアリレート、ポリエーテルスルホン、硫化ポリフェニレン、ポリエーテルイミド、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエーテルケトン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルケトンケトン、ポリベンゾオキサゾール、ポリアクリル酸、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリアリレート、ポリウレタン、ポリアリルスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリアリーレンスルフィド、ポリ塩化ビニル、ポリスルホン、ポリエーテルイミドなど、または前述のポリマー樹脂のうち少なくとも1つを含む組合せである。

【0020】

有機ポリマーのブレンドも同様に使用することができる。有機ポリマーの好適なブレンドの例には、アクリロニトリル - ブタジエンスチレン、アクリロニトリル - ブタジエンスチレン / ナイロン、ポリカーボネート / アクリロニトリル - ブタジエンスチレン、ポリフェニレンエーテル / ポリスチレン、ポリフェニレンエーテル / ポリアミド、ポリカーボネート / ポリエステル、ポリフェニレンエーテル / ポリオレフィンおよび前述の有機ポリマーのブレンドのうち少なくとも1つを含む組合せが挙げられる。

【0021】

典型的な有機ポリマーは、アクリロニトリル - ブタジエンスチレン (ABS)、天然および合成ワックスおよび脂肪エステルならびに紫外線 (UV) 硬化アクリレートである。好適な合成ワックスの例は、n-アルカン、ケトン、第2級アルコール、 α -ジケトン、モノエステル、第1級アルコール、アルデヒド、アルカノン酸、ジカルボン酸、約10個 ~ 約38個の炭素原子を有する ω -ヒドロキシ酸である。好適な天然ワックスの例は、動

10

20

30

40

50

物性ワックス、植物性ワックスおよび鉱物系ワックスなど、または前述のワックスのうち少なくとも1つを含む組合せである。動物性ワックスの例は、蜜蝋、中国ワックス（虫白蝋）、セラック蝋、鯨蝋、ラノリンなど、または前述の動物性ワックスのうち少なくとも1つを含む組合せである。植物性ワックスの例は、カルナウバ蝋、ウリクリ（ouricourii）蝋、ホホバ蝋、カンデリラ蝋、木蝋、米ぬか油など、または前述のワックスのうち少なくとも1つを含む組合せである。鉱物系ワックスの例は、オゾケライト、モンタンワックスなど、または前述のワックスのうち少なくとも1つを含む組合せである。

【0022】

上記のように、使い捨て鋳型は、例えばUV硬化アクリレートなどの熱硬化性または架橋ポリマーから製造することができる。架橋ポリマーの例には、放射線硬化性または光硬化性ポリマーが挙げられる。放射線硬化性組成物は、放射線硬化性官能基、例えばエチレン性不飽和基、エポキシドなどを含む放射線硬化性材料を含む。好適なエチレン性不飽和基には、アクリレート、メタクリレート、ビニル、アリルまたは他のエチレン性不飽和官能基が挙げられる。本明細書で使用される場合、「（メタ）アクリレート」は、アクリレートおよびメタクリレート官能基の両方を含む。材料は、モノマー、オリゴマーおよび/またはポリマー、またはそれらの混合物の形態であり得る。材料はまた、単官能性または多官能性、例えば二官能性、三官能性、四官能性およびそれ以上の官能性材料であり得る。本明細書で使用される場合、単官能性、二官能性、三官能性および四官能性材料とは、それぞれ1個、2個、3個および4個の放射線硬化性官能基を有する化合物をいう。

10

【0023】

（メタ）アクリレートの例には、メチルアクリレート、tert-ブチルアクリレート、ネオペンチルアクリレート、ラウリルアクリレート、セチルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、イソボルニルアクリレート、フェニルアクリレート、ベンジルアクリレート、o-トルイルアクリレート、m-トルイルアクリレート、p-トルイルアクリレート、2-ナフチルアクリレート、4-ブトキシカルボニルフェニルアクリレート、2-メトキシカルボニルフェニルアクリレート、2-アクリロイルオキシエチル-2-ヒドロキシプロピルフタレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート、エチルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、sec-ブチルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、n-ステアリルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、4-tert-ブチルシクロヘキシルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、フェネチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、グリシジルメタクリレートなど、または前述の（メタ）アクリレートのうち少なくとも1つを含む組合せが挙げられる。

20

30

【0024】

有機ポリマーはまた、アクリレートモノマーと共重合可能な不飽和結合を有する別のモノマーと共重合されたアクリレートモノマーを含んでもよい。共重合可能なモノマーの好適な例には、スチレン誘導体、ビニルエステル誘導体、N-ビニル誘導体、（メタ）アクリレート誘導体、（メタ）アクリロニトリル誘導体、（メタ）アクリル酸、無水マレイン酸、マレイミド誘導体など、または前述のモノマーのうち少なくとも1つを含む組合せが挙げられる。

40

【0025】

特定の態様では、使い捨て鋳型は、金属物体および製品の製作のための様々な幾何形状および/または鋳型を形成するために、3D印刷プロセスを使用して製造される。

【0026】

3D印刷技術は、コンピュータ支援設計（CAD）プログラムなどのコンピュータプログラムの助けを借りて、構造を層ごとに構築する製造プロセスである。例えば、CADソフトウェアは、最終的な3次元構造が完成するまで、特定のX、YおよびZ座標に構築用材料を堆積させることによって各平面層を製作するのに役立つ。3D印刷では、部品を製作するためのパターンまたはツール（すなわち、注型または鋳型）を開発または製造する

50

必要がなく、それによって構築時間が大幅に短縮される。当業者であれば、構築プロセス中の使い捨て鋳型の製作に特定の座標をプログラミングすることができる限り、様々なコンピュータ・ソフトウェア・プログラムを使用してもよいことを理解するであろう。いくつかの態様では、3次元（例えば、X、YおよびZ方向）で移動し製作する3D印刷プロセスを使用する方法が提供される。他の態様では、製造プロセスが一度に1つの層でストリップ状に製品を製造する2次元移動する製作プロセスも提供される。他の態様では、ミラーの2次元アレイを使用して一度に全体の部品層を形成し、一方向、Z方向のみの移動を必要とする新興技術も本明細書に包含される。

【0027】

当業者に利用可能な様々な種類の3D印刷技術があり、使い捨て鋳型の製作のために選択される特定の種類の種類は、その製造に使用される材料に応じて決まる。3D印刷の1つの種類には、光硬化性ポリマー樹脂を適用して各部品層を形成する液体ベースの方法が挙げられ得る。これらには、ステレオリソグラフィ（SLA）、ジェットフォトポリマー（jetted photopolymer）またはインクジェット印刷が挙げられ得る。例えば、SLA印刷は、紫外線によって選択的に硬化される薄い断面の液体プラスチック樹脂を利用するプロセスとして説明することができる周知の技術である。薄い断面は、層ごとに形成される。

10

【0028】

別の種類の印刷には、非金属粉末を使用する選択的レーザ焼結（SLS）、および3次元印刷（3DP）などの粉末ベースの印刷プロセスが挙げられる。これらの粉末ベースの作製方法の各々では、粉末材料が溶融または焼結されて各部品層を形成する。例えば、一態様では、SLSプロセスは、レーザによって層ごとに選択的に焼結された粉末プラスチック材料を利用する。別の形態の印刷には、積層され、続いて所望の形状に変換される非粉末材料を使用する固体ベースのプロセスが挙げられる。この方法には、薄膜積層法（LOM）または熱溶解積層法（FDM）が挙げられる。

20

【0029】

一般に、本明細書に記載の3D印刷法は、製作される実物の（または本物の）物体のネガを作製することができる。外面は、鋳型を機能させるために壁を加えることによって補われる。合成鋳型には、固体材料（例えば、金属粉末スラリー）を導入することができる空の空間がある。一態様では、ネガはFDMまたはSLA装置を用いて直接印刷される。

30

【0030】

本明細書に記載された3D印刷プロセスは、上述のポリマーなど、3D印刷プロセスで一般に知られ使用されている実質的にあらゆる種類の材料から鋳型を製作することができる。例えば、製造プロセスは、紫外線硬化性熱硬化性などのポリマー材料（例えば、エポキシ、樹脂、ウレタン、シアノアクリレート、フォトポリマーなど）および粉末材料（例えば、ナイロン、ガラス充填ナイロン、ポリカーボネート、ワックス、金属、および熱硬化性樹脂を結合した砂）から製造することができる。当業者には容易に明らかであろうこの材料もこのプロセスに使用することができる。

【0031】

3D印刷プロセスで使用される代表的な材料には、熱硬化性および熱可塑性ポリマーなどの上記のポリマーのいずれかが挙げられ得る。代表的な熱硬化性ポリマーには、例えばポリエステルクラスに属するポリマー、ポリウレタン、加硫ゴム、フェノールホルムアルデヒド樹脂、デュロプラスト、尿素ホルムアルデヒド、メラミン樹脂、ジアリルフタレート（DAP）、エポキシ樹脂、ポリイミド、もしくはシアネートエステルもしくはポリシアヌレートまたはそれらの組合せが挙げられ得る。

40

【0032】

代表的な熱可塑性ポリマーには、例えば、アクリルクラスに属するポリマー、アクリロニトリルブタジエンスチレン、ナイロン、ポリ乳酸、ポリベンゾイミダゾール、ポリカーボネート、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルイミド、ポリエチレン、ポリフェニレンオキシド、ポリフェニレンスルフィド、ポリプロピレン

50

、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、T e f l o nまたはそれらの組合せが挙げられ得る。

【 0 0 3 3 】

別の態様では、入り組んだ、または複雑な内部または外部形状を有する航空機エンジン部品などの金属物体、部品または構造が作成される。従来のインベストメント鑄造技術では、鑄型に材料を導入すると、特定の外部形状を有する構造、構成要素または部品が製造される。しかし、特定の内部形状が必要な場合は、ポジ型の物体を使用して、注型品に、その同じサイズおよび形状の対応するネガの形状を作成する。これらの特定の形状は、それらが導入される外型または内部中子によって決定される。いくつかの態様では、鑄造プロセスで使用される使い捨て鑄型の製作は、内型および/または中子を別個に製造することを必要とせず、特定の内部および外部形状を有する製品をもたらす。内部形状を有する金属物体を製造する例示的な方法および製造された金属物体を図1に示す。

10

【 0 0 3 4 】

用語「内部形状」は、一般に、外部形状内に封入された複雑なまたは単純な形状または幾何形状を有する何らかの空洞、中空または開口部を意味すると理解される。内部形状の代表例は、図1の第2のパネル（印刷された鑄型の内側）に見出すことができる。

【 0 0 3 5 】

用語「外部形状」は、一般に、本体または3次元本体の外側の形状または構成を意味すると理解される。外部形状の代表例は、図1の第2のパネル（印刷された鑄型の外側）に見出すことができる。

20

【 0 0 3 6 】

本明細書で使用され得る使い捨て鑄型およびそのような鑄型の製造方法は、参照によりその全体が本明細書に組み込まれる米国特許第7,413,001号明細書および米国特許第8,413,709号明細書に記載されている。

【 0 0 3 7 】

本明細書で論じるように、金属粉末スラリーが使い捨て（犠牲）鑄型に導入される。金属粉末スラリーは低粘度であり、鑄型が変形したり歪んだりしないように低圧下で使い捨て鑄型に導入される。金属粉末スラリーはまた、50未満の温度、例えば室温で導入される。これらの条件、例えば低粘度のスラリー、低圧および低温での導入（または注入）は、金型を使用するMIMなど、金属製品を製造する既知の方法とは異なる。例えば、MIMプロセスに使用される圧力（例えば、5000～8000psi）は、本明細書に記載のプラスチック鑄型の変形または歪みをもたらし得る。また、MIMでは、スラリーは高温（例えば、100～300）で注入され、これにより、使い捨て鑄型として使用される候補プラスチック材料を実質的に弱めるか、歪ませるか、分解する可能性がある。

30

【 0 0 3 8 】

金属粉末スラリーは、金属粉末とバインダーとを含む。金属粉末は、任意の金属または合金、例えば、限定するものではないが、銅、ニッケル、銅ニッケル、コバルト、真鍮、青銅、カドミウム、ニッケルクロムコバルト、ニッケルクロム、銅亜鉛、鉄ニッケル、鉄、アルミニウム、チタン、鉄系合金、ニッケル系合金、コバルト系合金またはアルミニウム系合金などを含む $23\text{ g/cm}^3 \sim 2\text{ g/cm}^3$ の密度を有する金属または合金であってよい。金属合金粉末は、金属超合金粉末、例えば、ニッケル-クロム超合金（例えば、Inconel 625またはInconel 718などのInconel合金粉末）であってよい。金属粉末は、金属粉末スラリーの全体積の50%、60%、65%、70%、75%または80%よりも多くてよい。

40

【 0 0 3 9 】

スラリーは、バインダー材料、例えば、低粘度系を提供するモノマーおよび/またはオリゴマーを含む。例えば、スラリーは、アクリル系モノマー（例えば、1,6-ヘキサジオールジアクリレート）、トリメチロールプロパンリアクリレート（TMPPTA）、ジエチレングリコールジアクリレート、イソボルニルアクリレート（IBOA）、トリエチレングリコールジメタクリレート（TEGDM）、トリメチロールプロパンプロポキシレートリアクリレート（TMPPTA）、ジウレタンジメタクリレート（DUDMA）

50

、アクリロイルモルホリン (ACMO)、エトキシ化(3)トリメチロールプロパントリアクリレート (Sartomer SR454) を含んでもよい。

【0040】

本明細書で論じるように、金属粉末スラリーが使い捨て鑄型に導入された後、液体モノマーおよび/またはオリゴマーを重合および/または架橋させて、堅固で強固なゲルマトリックスまたは「グリーン体」を形成することができる。ゲルマトリックスは、スラリー混合物がゲル化する所望の鑄型形状に、金属粉末を固定化する。得られる「グリーン」生成物は、取扱いに対して十分な強度および靱性を示す(すなわち、脆くなく、引裂き、割れ等に抵抗する)。

【0041】

硬化性スラリーの粘度は、室温で10~100パスカル秒(Pa·s)、30~80 Pa·sまたは50~65 Pa·sの範囲で変化させることができる。

【0042】

存在する任意のモノマーの重合を活性化するために、スラリーに開始剤を加えることができる。開始剤はフリーラジカル開始剤であってよい。好適なフリーラジカル開始剤の例には、過硫酸アンモニウム、過硫酸アンモニウムとテトラメチルエチレンジアミンとの混合物、過硫酸ナトリウム、過硫酸ナトリウムとテトラメチルエチレンジアミンとの混合物、過硫酸カリウム、過硫酸カリウムとテトラメチルエチレンジアミンとの混合物、アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]HCl (AZIP)、およびアゾビス(2-アミジノプロパン)HCl (AZAP)、4,4'-アゾ-ビス-4-シアノペンタン酸、アゾビスイソブチルアミド、アゾビスイソブチロニトリル(AIBNと略記する)、アゾビスイソブチルアミジン塩酸塩(azobisisobutyramidine hydrochloride)、2-2'-アゾ-ビス-2-(メチルカルボキシ)プロパン、2-ヒドロキシ-1-[4-(ヒドロキシエトキシ)フェニル]-2-メチル-1-プロパノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-1-プロパノンなど、または前述のフリーラジカル開始剤のうち少なくとも1つを含む組合せが挙げられる。いくつかの添加剤またはコモノマーも重合を開始することができ、その場合、別個の開始剤が望ましくない場合がある。開始剤は、反応を開始することに加えて反応を制御することができる。開始剤は、鑄造用組成物の重量に基づいて約0.005重量%~約0.5重量%の量で使用される。

【0043】

フリーラジカル開始剤系に加えて、他の開始剤系もまた、鑄造用組成物に使用することができる。これらには、紫外線(UV)、X線、ガンマ線、電子線、または好適な重合開始剤として機能し得る他の形態の放射線が挙げられる。開始剤は、鑄造用組成物の製造中または鑄造する直前に、鑄造用組成物に加えてもよい。

【0044】

分散剤/界面活性剤、凝集剤および懸濁化剤も、場合により鑄造用組成物に加えて、組成物の流動挙動を制御することができる。分散剤/界面活性剤は組成物の流動性をさらに容易にし、凝集剤は組成物の流動性を低下させ、懸濁化剤は組成物から粒子が沈殿するのを防ぐ。

【0045】

いくつかの実施形態では、金属粉末スラリーは、以下のように調製される。金属粉末、バインダーおよび界面活性剤を混合する。1/8インチ球状粉碎媒体ボールを混合補助体として加える。均質なスラリーが得られるまで、例えば、遊星遠心ミキサーを用いて混合物を混合する。次いでスラリーを室温に冷却する。熱開始剤を加え、熱開始剤が均質に分散されるまで、(例えば、遊星遠心ミキサーを用いて)内容物を混合する。ボールを取り除き、得られたスラリーを鑄型に直接注ぐ。必要に応じて、混合プロセス中にミキサー内に真空を適用して空気を除去することができ、これによりグリーン体の熱硬化工程が容易になり得る。

【0046】

10

20

30

40

50

特定の実施形態では、IN625ニッケル合金（例えば70～74体積%）と、1,6ヘキサジオールジアクリレートおよび界面活性剤（Evonik Variquat CC-42NS）とを混合する。6-12 Y安定化ジルコニア（YSZ）、1/8インチ球状ボールを加え、2000rpmで2分間にわたり、デュアル非対称遠心ミキサー（dual asymmetric centrifugal mixer）内で混合物を混合する。均質なスラリーが得られるまで、混合を1回または2回以上繰り返すことができる。スラリーを10～15分間冷却する。AIBNを加え、450rpmで3分間にわたり、ロータリーミキサー内で内容物を混合する。開始剤混合プロセスは、混合物を脱気しながら、もう一度繰り返すことができる。YSZボールを取り除き、得られたスラリーを鋳型に直接注ぐ。

10

【0047】

（例えば3D印刷によって作成された）使い捨て鋳型に金属粉末スラリーを導入した後、硬化、脱バインダーおよび焼結などの1つ以上の加熱工程を実行する。一態様では、窒素下で100 未満、例えば、窒素下で4～24時間もしくは4～18時間にわたり50～70、または窒素下で6～18時間にわたり55の温度を用いて、スラリーを硬化させる。特定の実施形態では、窒素の正の流れの下で45～60に維持されたオープン内で鋳型を4～8時間硬化させて、グリーン体を作成する。

【0048】

別の態様では、生成物は、例えば硬化後に脱バインダーされ、焼結される。これらのプロセスは、鋳型およびバインダーを取り除くか、排除する。当業者であれば、脱バインダーおよび焼結温度が、使用される材料（例えば、金属、バインダー）に応じて決まることを理解するであろう。一態様では、脱バインダー工程は、100～600、300～600または400～500の温度範囲で実行される。別の態様では、焼結工程は、1000～1300の温度で実行される。さらに、脱バインダーは、使用される金属およびバインダーに応じて、水素、アルゴンおよび/または真空などの異なる雰囲気中で実行されてもよい。他の態様では、実施例で使用される条件が使用されてもよい。

20

【0049】

1つ以上の加熱工程の後、得られた生成物に対して後処理工程を実行して、多孔性および空隙などの内部欠陥を最小限に抑えてもよい。後処理は、例えば押出、熱間静水圧処理（HIP）、熱処理などのような好適な技術を用いて実行してもよい。

30

【0050】

金属製品、例えば、本明細書に記載のプロセスを用いて製造された金属製品も提供される。一態様では、金属粉末スラリーを含む使い捨て鋳型が提供される。使い捨て鋳型および金属粉末スラリーは、上記の材料のいずれかを含んでもよい。別の態様では、本明細書に記載の方法によって製造された航空機エンジン部品などの金属物体または部品が提供される。別の態様では、金属物体または部品は、外部視界から見るできない1つ以上の内部形状を有する。例えば、内部形状は、湾曲構造、または鋳型から取り除くのを容易にするための引き出し平面に対して垂直でないように配向された構造であり得る。他の態様では、金属物体は、例えば、多数個取りのための形状解析、多数個取り成形および/または追加のアセンブリおよび接合工程を必要とすることなく、一体型物品として生成された3D形状を有する。

40

【0051】

いくつかの実施形態では、非直線的な内部空洞を含み、等方性および/または等軸の微細構造を有する金属物体が提供される。これらの金属物体はまた、100マイクロインチ未満、80マイクロインチ未満または65マイクロインチ未満の粗さ平均（ R_a ）を有し得る。他の態様では、金属物体は、60～400マイクロインチ、60～300マイクロインチ、60～200マイクロインチ、60～100マイクロインチまたは100～200マイクロインチの R_a を有する。金属物体の粗さは、例えばDMLMを使用して製造された金属物体（400～1000マイクロインチの R_a を有することが多い）よりも著しく低い。金属物体は、本明細書に記載の方法を使用して製造することができ、99%を超

50

える密度を有する金属物体をもたらし得る。

【0052】

当業者は、本発明の範囲を変更することも本発明の範囲から逸脱することもない変更を含む他の実施形態を利用することができることを認識するであろう。これらの実施形態および他の実施形態は、特定の実施例の説明の中でさらに明らかになるであろう。

【実施例】

【0053】

実施例1

熱溶解積層法(FDM)などの3D印刷技術を使用して、航空機エンジン部品用のプラスチック鑄型を作製した。金属粉末スラリー配合物(表1)を鑄型に導入した。

10

【0054】

【表1】

表1: Inconel 625アクリルスラリー配合物

構成要素	質量(g)	密度(g/cm ³)	体積(cm ³)	質量%	体積%
Inconel 625 (16 m)	100.30	8.44	11.88	95.09	69.88
1,6ヘキサンジオールジアクリレート(HDDA)	4.83	1.01	4.78	4.58	28.12
Variquat CC-42NS (分散剤/界面活性剤)	0.25	1.04	0.24	0.24	1.41
AIBN (フリーラジカル開始剤)	0.10	1.00	0.10	0.09	0.59
合計	105.48		17.00	100.00	100.00

20

未硬化スラリーの算出密度は6.205 g/cm³である。スラリーを窒素下、55で12時間硬化させた。硬化した部品を図2(第2および第4の部品)に示す。

【0055】

表2および表3に示す温度プロファイルおよび雰囲気条件を用いて、硬化した部品を脱バインダーした。

30

【0056】

【表2】

表2: 脱バインダープロファイル-温度

初期温度(°C)	設定温度(°C)	温度上昇速度(°C/分)	浸漬時間(時間)
25	200	3	0.5
200	350	1	3
350	500	1	3
500	25	8	1

【0057】

【表3】

表3: 脱バインダー雰囲気条件

気体	流量(標準立方フィート/時)
窒素	25
酸素	2

40

赤外線吸収およびガスクロマトグラフ検出器を用いたLeco CS844(C)およびONH836(O)誘導炉/不活性ガス融解装置を用いて、総炭素および酸素含有量を測定した。表4は、元素分析の結果を示す。表中の値は3つの測定値の平均であり、不確実性は平均の±1標準偏差として表される。

【0058】

50

【表 4】

表 4：LECO装置を用いた元素分析

試料番号	試料概要	C (重量%)	O (重量%)
1	IN625粉末	0.0307+0.0012	0.120+0.001
2	成形部品 (脱バインダー/焼結)	0.0276+0.001	0.476+0.018
3	成形部品 (脱バインダー/焼結)	0.0274+0.001	0.453+0.014

表 5 に示すプロファイルを用いて、脱バインダーした部品を焼結させた。表 4 の試料 1 は、試験に用いた原料 IN 6 2 5 粉末 (バインダーなし) である。試料 2 は、表 1 に記載の配合物を使用して、3 D プラスチック鋳型で製造された脱バインダー/焼結 IN 6 2 5 部品である。試料 3 は、試料 2 と同じ条件に供された複製された脱バインダー/焼結 IN 6 2 5 部品である。

10

【0059】

この結果は、カーボンピックアップを示さず、したがって、金属粉末スラリーに使用されたバインダーは燃焼除去された。酸素含有量は元の粉末よりも高く、この実施例で使用した脱バインダーおよび焼結条件の間の IN 6 2 5 のいくつかの酸化を示している。

【0060】

【表 5】

表 5：真空焼結プロファイル

20

工程	加熱速度 (°C/分)	設定点 (°C)	浸漬時間 (時間)	冷却速度 (°C/分)
1	10	1150	2	非適用
2	10	1250	6	非適用
3	非適用	20	非適用	10

焼結した部品を図 2 (第 1 および第 3 の部品) に示す。

【0061】

部品の粗さを測定し、表 6 に示す。

30

【0062】

【表 6】

表 6：プラスチック鋳型を用いて製造された金属物体の表面粗さ測定

位置	粗さ (マイクロインチ)
1	129.01
2	146.68
3	129.25
4	138.85
平均	135.95

この実施例は、本明細書に記載のプロセスが、使い捨て鋳型を使用して金属物体を製造することができることを実証する。

40

【0063】

実施例 2

パターンとして LEGO (登録商標) 片を使用してシリコン鋳型を作成した。金属粉末スラリー (表 1) を鋳型に導入して、グリーン体を生成した。実施例 1 に記載の条件を用いてグリーン体を硬化させ、脱バインダーし、焼結させた。金属片の粒状構造を示す顕微鏡写真を図 3 に示し、最終製品の写真を図 4 に示す。特に、該プロセスが、成形された部品の非常に細かい細部を再現することができた (幅 185.2 μm の形状) ことを確認することができた。

【0064】

部品の粗さを測定し、表 7 に示す。

50

【 0 0 6 5 】

【 表 7 】

表 7 : シリコン鑄型を用いて製造された金属物体の表面粗さ測定

位置	粗さ (マイクロインチ)
1	6 2 . 0 2
2	5 5 . 8 3
3	7 9 . 3 8
4	5 6 . 4 6
平均	6 3 . 4 2

この実施例では、本明細書に記載されたプロセスが、小さく複雑な形状に対して微細で等軸の粒径をもたらすことができることが確認される。

10

【 図 1 】

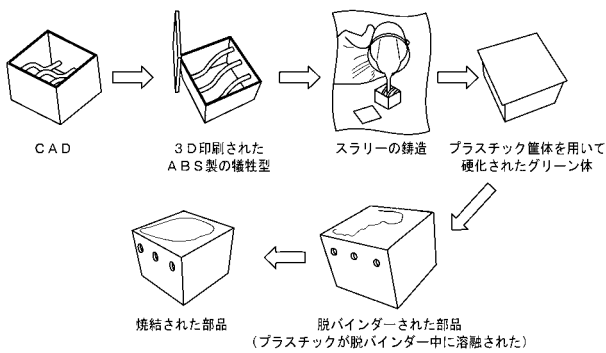


FIG. 1

【 図 2 】

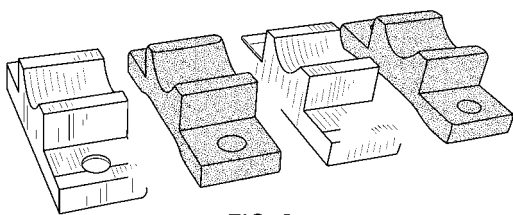


FIG. 2

【 図 3 】

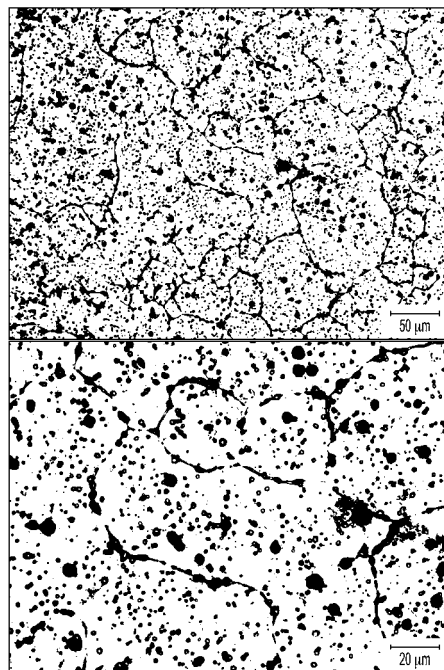


FIG. 3

【 図 4 】

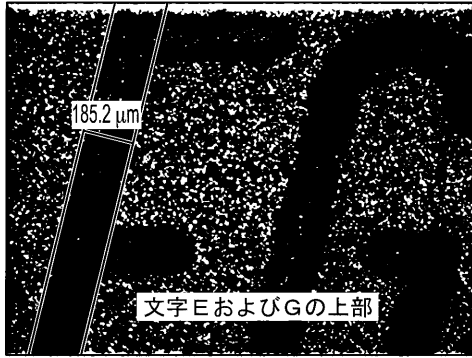


FIG. 4

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2017/040800

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. B22F3/10 B22F3/22 ADD.		
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) B22F		
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 practicable, 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	US 2012/193841 A1 (WANG HSIN-PANG [US] ET AL) 2 August 2012 (2012-08-02) paragraphs [0034] - [0036], [0045] - [0075], [0079] figures 5, 6, 11	1-25
A	----- F Pease Leander ET AL: "Powder Metallurgy Methods for Rapid Prototyping" In: "ASM HANDBOOK. POWDER METAL TECHNOLOGIES AND APPLICATIONS." 1 December 1998 (1998-12-01), MATERIALS PARK, OH : ASM INTERNATIONAL., US 023803, XP055404408, ISBN: 978-0-87170-387-3 pages 426-436, sections Soft Tooling and Low-Pressure Molding ----- -/--	1-24
<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 application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
7 September 2017		19/09/2017
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Järvi, Tommi

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/US2017/040800

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>Anonymous: "Why nitrogen atmosphere is used for the preparation of polymers? Yahoo Answers", ³ 1 January 2013 (2013-01-01), XP055404425, Retrieved from the Internet: URL:https://answers.yahoo.com/question/index?qid=20130730214708AACIcqE [retrieved on 2017-09-06] the whole document -----</p>	9,10,21, 22

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2017/040800

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2012193841	A1	NONE	

フロントページの続き

(81)指定国・地域 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(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), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), 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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, 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

(特許庁注：以下のものは登録商標)

1. T E F L O N

- (72)発明者 ケルカー, ラジェンドラ・マドゥカール
アメリカ合衆国、オハイオ州・45215-1988、シンシナティ、ヌーマンウェイ、1
- (72)発明者 チャン, ポン・クオク
アメリカ合衆国、ニューヨーク州・12309、ニスカユナ、リサーチ・サークル、1
- (72)発明者 ブラビョット・シン
アメリカ合衆国、ニューヨーク州・12084、ギルダerland、ダウニング・スクエア、2イー
- (72)発明者 マカレン, マイケル・ジョン
アメリカ合衆国、オハイオ州・45215、シンシナティ、ピーピーシー、ヌーマンウェイ、1
- (72)発明者 ナタラジャン, アルンクマール
アメリカ合衆国、ニューヨーク州・12309、ニスカユナ、シーイービー2585、リサーチ・サークル、1
- (72)発明者 レマン, ジョン・ティー
アメリカ合衆国、ニューヨーク州・12309、ニスカユナ、ビルディング・ケー-1・4ディー19、リサーチ・サークル、1

Fターム(参考) 4K018 AA03 AA04 AA05 AA06 AA07 AA09 AA10 AA14 AA24 BA02
BA03 BA04 BA08 BA13 BA14 BA20 CA08 CA16 CA34 DA03
DA31 EA11 EA12 FA08 HA01 KA01 KA12 KA63