

(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2004-506094

(P2004-506094A)

(43) 公表日 平成16年2月26日(2004.2.26)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C 2 2 C 1/05	C 2 2 C 1/05	G 4 K O 1 8
B 2 2 F 3/10	B 2 2 F 3/10	H
C 2 2 C 29/02	C 2 2 C 29/02	A

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 25 頁)

(21) 出願番号	特願2002-517858 (P2002-517858)	(71) 出願人	502450457 エレメント シックス (プロプライエタ リイ) リミテッド 南アフリカ国、スプリングス、ナッフィー ールド、デビッド ロード
(86) (22) 出願日	平成13年8月3日 (2001.8.3)	(74) 代理人	100066692 弁理士 浅村 皓
(85) 翻訳文提出日	平成15年2月7日 (2003.2.7)	(74) 代理人	100072040 弁理士 浅村 肇
(86) 国際出願番号	PCT/IB2001/001385	(74) 代理人	100102897 弁理士 池田 幸弘
(87) 国際公開番号	W02002/012578	(74) 代理人	100088926 弁理士 長沼 暉夫
(87) 国際公開日	平成14年2月14日 (2002.2.14)		
(31) 優先権主張番号	2000/4045		
(32) 優先日	平成12年8月8日 (2000.8.8)		
(33) 優先権主張国	南アフリカ (ZA)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 立方晶窒化ホウ素含有研磨用製品の製法

(57) 【要約】

研磨用製品の製法において、分離した炭化物粒子の集合体と立方晶窒化ホウ素粒子の集合体との混合物を与える工程であって、それら立方晶窒化ホウ素粒子は、前記研磨用製品の立方晶窒化ホウ素含有量が25重量%以下となるような量で該混合物中に存在させる該工程と；前記研磨用製品を造るために、前記混合物を結合させて凝集性の焼結済み製品にすることができる結合用金属又は合金の存在下、前記混合物を、前記立方晶窒化ホウ素が結晶学的に安定であり且つ六方晶窒化ホウ素が実質的に形成されない高温高压条件に付す工程と；を包含する、上記製法。前記の結合用金属又は合金は、遷移金属又は遷移金属合金と；前記結合用金属又は合金の40体積%以下の量の、前記遷移金属若しくは前記遷移金属合金よりも一層強固な窒化物又はホウ化物を形成する成分である第2の金属と；の組合せを含有する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

研磨用製品の製造方法において、

(1) 分離した炭化物粒子の集合体と立方晶窒化ホウ素粒子の集合体との混合物を与える工程であって、それら立方晶窒化ホウ素粒子は、前記研磨用製品の立方晶窒化ホウ素含有量が 25 重量% 以下となるような量で該混合物中に存在させる該工程と；

(2) 前記研磨用製品を造るために、前記混合物を結合させて凝集性の焼結済み製品にすることができる結合用の金属又は合金の存在下、前記混合物を、前記立方晶窒化ホウ素が結晶学的に安定であり且つ六方晶窒化ホウ素が実質的に形成されない高温高压条件に付す工程であって、該結合用金属又は合金が、

10

(a) 遷移金属又は遷移金属合金と、

(b) 該結合用金属又は合金の 0 体積% より大きく 40 体積% 以下の量の、前記の遷移金属若しくは遷移金属合金よりも一層強固な窒化物若しくはホウ化物を形成する成分である第 2 の金属又は該第 2 の金属の合金と

の組合せを含有する該工程と；

を包含する、上記製造方法。

【請求項 2】

遷移金属は、コバルト、鉄及びニッケルから成る群から選定する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

20

(b) の第 2 の金属は、アルミニウム、ケイ素、チタン、ジルコニウム、モリブデン、ニオブ、タングステン、バナジウム、ハフニウム、タンタル、クロム、マンガン、カルシウム、バリウム、イットリウム、ベリリウム、セリウム、ストロンチウム、トリウム、ランタン及びリチウムから成る群から選定する、請求項 1 又は 2 に記載の方法。

【請求項 4】

(b) の第 2 の金属は、ケイ素、アルミニウム及びチタンから成る群から選定する、請求項 3 に記載の方法。

【請求項 5】

結合用金属又は合金が、(a) の金属 60 体積% ~ 99.5 体積% と、(b) の金属 0.5 体積% ~ 40 体積% とを含有する、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の方法。

30

【請求項 6】

(a) の金属は、粉末の形態；又は、後で熱分解され、結果として微細に分散された金属となる有機前駆体若しくは塩前駆体の形態；で与える、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 7】

(b) の金属は、粉末の形態；又は、有機前駆体若しくは塩前駆体の形態；又は、非化学量論的な炭化物、窒化物若しくはホウ化物の形態；又は、化学量論的な炭化物、窒化物若しくはホウ化物の形態であって、(b) の金属が (a) の金属に十分に溶解し得る該形態；で与える、請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 8】

40

(a) の金属及び (b) の金属は、(a) の金属と (b) の金属との合金の形態で与える、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 9】

工程 (1) において、結合用金属又は合金は、炭化物粒子及び立方晶窒化ホウ素粒子と混合し；工程 (2) において、その混合物を高温高压条件に付す、請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 10】

工程 (1) において、結合用金属又は合金は、炭化物粒子及び立方晶窒化ホウ素粒子と混合し、その後、その混合物を常温圧縮して脆弱な凝集性物体を造り；工程 (2) において、その脆弱な凝集性物体を高温高压条件に付す、請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の方

50

法。

【請求項 1 1】

工程 (1) において、結合用金属又は合金は、炭化物粒子集合体と立方晶窒化ホウ素粒子集合体の混合物に隣接する分離層の形態で与え；工程 (2) において、前記混合物を高温高压条件に付す時、前記結合用金属又は合金を浸透させる、請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 1 2】

立方晶窒化ホウ素粒子は、研磨用製品の立方晶窒化ホウ素含有量が 1 0 重量 % ~ 1 8 重量 % となるような量で混合物中に存在させる、請求項 1 ~ 1 1 のいずれか 1 項に記載の方法。

10

【請求項 1 3】

立方晶窒化ホウ素粒子が、 $0.2 \mu\text{m} \sim 70 \mu\text{m}$ の範囲の粒径を有する、請求項 1 ~ 1 2 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 1 4】

結合用金属又は合金は、研磨用製品の 2 重量 % ~ 2 0 重量 % の量で使用する、請求項 1 ~ 1 3 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 1 5】

炭化物粒子は、炭化タングステン粒子、炭化タンタル粒子、炭化チタン粒子、及びそれらの 2 種以上の混合物から成る群から選ばれる、請求項 1 ~ 1 4 のいずれか 1 項に記載の方法。

20

【請求項 1 6】

炭化物粒子が、 $0.1 \mu\text{m} \sim 10 \mu\text{m}$ の範囲の粒径を有する、請求項 1 ~ 1 5 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 1 7】

工程 (2) の高温高压条件は、 $1200 \sim 1600$ の範囲の温度、及び、30 キロバール ~ 70 キロバールの圧力である、請求項 1 ~ 1 6 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 1 8】

工程 (2) は、制御された非酸化性条件下で行う、請求項 1 ~ 1 7 のいずれか 1 項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

30

【0001】

(発明の背景)

本発明は、立方晶窒化ホウ素及び接合炭化物 (cemented carbide) を含有する研磨用製品の製法に関する。

【0002】

接合炭化物は、研磨材としてだけでなく耐摩耗性材料としても、種々の用途のために工業的に広範囲に渡って使用されている材料である。接合炭化物は通常、コバルト、鉄、若しくはニッケル、又はそれらの合金のような結合用金属 (bonding metal) を用いて一緒に結合された、適切な炭化物、例えば、炭化タングステン、炭化タンタル又は炭化チタンの粒子から成る。接合炭化物の金属含有量は典型的には、約 3 ~ 35 重量 % である。それらは、炭化物粒子と結合用金属とを 1400 程度の温度で焼結することによって造られる。

40

【0003】

それとは対照的に、超硬研磨用製品及び耐摩耗性製品が見出されている。ダイヤモンド及び立方晶窒化ホウ素の圧縮粉 (compacts) は、ダイヤモンド又は立方晶窒化ホウ素の粒子の多結晶質集合体であって、その結合は、超硬成分、即ち、ダイヤモンド又は立方晶窒化ホウ素が結晶学的に安定である、高温高压の条件下で創り出されている。多結晶質ダイヤモンド (PCD) 及び多結晶質立方晶窒化ホウ素 (PCBN) は、第 2 の相若しくは結合用マトリックスを使用するか又は使用しないで造ることができる。ダイヤモンドの場合、第 2 の相が与えられるならば、第 2 の相は、コバルト等の触媒 / 溶媒であっても

50

よいし、又はケイ素等の、炭化物を形成する成分であってもよい。類似の焼結機構は、種々の炭化物、窒化物及びホウ化物が一般的な第2の相であるPCBN合成において利用されている。

【0004】

PCD及びPCBNは、耐磨耗性が接合炭化物よりも遥かに大きい、幾分脆弱である傾向がある。この脆弱性は、磨耗面 (working surface; 使用面) のエッジ・チップング (edge chipping; 縁削り取り) を引き起こすことがあり、これは仕上げが要求される用途において問題となる場合がある。更に、PCD、PCBN等の超硬製品は通常、金属支持体に直接ろう付けすることはできない。従って、それらはしばしば、接合炭化物の基体と組み合わせて焼結される。そのような超硬製品の二層構造の特質は、2種類の材料の間の熱的・機械的応力の点で問題となる場合がある：基体と超硬製品とが非常に異なっていると、熱膨張係数及び弾性係数が異なるために、加熱時及び冷却時の膨張及び収縮が異なり、それによって、クラックが形成するか又は好ましくない残留応力が生じることがある。そのような二層構造の材料に関するもう1つの潜在的問題は、アンダーカットの問題、即ち、耐磨耗性の小さい炭化物基体が優先して磨耗する問題である。更に、超硬製品を機械加工することは困難でありコストがかかるのに対して、炭化物製品は、比較的容易に研磨して最終構造にすることが可能である。

10

【0005】

これらの問題の幾つかを解決するために、努力がなされてきた。

【0006】

特開昭57-116742号公報には、ホットプレス条件下、即ち、圧力をほとんど加えないか又は全く加えないで、1400 ~ 1500 程度の温度で、変性済み接合炭化物を調製することが記述されている。これらは、立方晶窒化ホウ素が結晶学的に安定である条件ではない。

20

【0007】

欧州特許第0,256,829号明細書は、結合されて凝集性の焼結済み形態になっている、炭化物粒子の集合体と、立方晶窒化ホウ素粒子の集合体と、結合用の金属又は合金とを含有する研磨性且つ耐磨耗性の材料であって、該材料の立方晶窒化ホウ素粒子含有量が20重量%を超えず、且つ、六方晶窒化ホウ素を実質的に含有しない該材料の製法において、適切な量の炭化物粒子の集合体と立方晶窒化ホウ素粒子の集合体とを、結合用金属又は合金と接触させる工程と、立方晶窒化ホウ素が結晶学的に安定である、温度と圧力の条件下で、それら粒子と金属又は合金とを焼結させる工程とを包含する上記製法を記載する。

30

【0008】

(発明の概要)

本発明によると、研磨用製品の製造方法において、

(1) 分離した (discrete) 炭化物粒子の集合体と立方晶窒化ホウ素粒子の集合体との混合物を与える工程であって、それら立方晶窒化ホウ素粒子は、前記研磨用製品の立方晶窒化ホウ素含有量が25重量%以下となるような量で該混合物中に存在させる該工程と；

40

(2) 前記研磨用製品を造るために、前記混合物を結合させて凝集性の焼結済み製品にすることができる結合用の金属又は合金の存在下、前記混合物を、前記立方晶窒化ホウ素が結晶学的に安定であり且つ六方晶窒化ホウ素が実質的に形成されない高温高压条件に付す工程であって、該結合用金属又は合金が、

(a) 遷移金属又は遷移金属合金、好ましくはコバルト、鉄若しくはニッケル、又はそれらの合金と；

(b) 前記の結合用金属又は合金 (即ち、(a)の金属に(b)の金属を加えたもの) の0体積%より大きく40体積%以下の量の、前記遷移金属若しくは前記遷移金属合金よりも一層強固な窒化物及び/又はホウ化物を形成する成分である第2の金属又は第2の金属の合金と；

50

の組合せを含有する該工程と；
を包含する、上記製造方法が提供される。

【0009】

(b)の金属は、アルミニウム、ケイ素、チタン、ジルコニウム、モリブデン、ニオブ、タングステン、バナジウム、ハフニウム、タンタル、クロム、マグネシウム、カルシウム、バリウム、イットリウム、ベリリウム、セリウム、ストロンチウム、トリウム、ランタン及びリチウムから成る群から選ぶのが好ましい。

好ましい(b)の金属は、ケイ素、アルミニウム及びチタンから成る群から選ばれる。

【0010】

結合用金属又は合金は、(a)の金属60体積%~99.5体積%と、(b)の金属0.5体積%~40体積%とを含有するのが好ましい。

(a)の金属は、粉末の形態で与えるのが好ましいものの、後に熱分解され結果として微細に分散された金属となる有機前駆体又は塩前駆体の形態で加えてもよい。

【0011】

(b)の金属は、粉末の形態で与えることができるが、有機前駆体又は塩前駆体の形態で加えてもよい。更に、(b)の金属は、非化学量論的な炭化物、窒化物若しくはホウ化物の形態；又は、化学量論的な炭化物、窒化物若しくはホウ化物の形態であって、(b)の金属が(a)の金属を通過して移動することのできるように、(b)の金属が(a)の金属に十分に溶解し得る該形態；で与えることができる。

【0012】

(a)及び(b)の金属は、(a)及び(b)の金属の合金の形態で与えることもできる。

結合用金属又は合金、例えば、(a)及び(b)の金属は、炭化物粒子及び立方晶窒化ホウ素粒子と混合することが可能であり；次いで、その混合物はその混合物だけで焼結するか、又は、該混合物は、焼結する前に先ず常温圧縮して、脆弱ではあるが凝集性の物体を造ることが可能である。

【0013】

もう1つの方法として、結合用金属又は合金、例えば、(a)及び(b)の金属は、立方晶窒化ホウ素-炭化物の混合物に隣接する分離層の形態で与え、高温/高圧処理工程の間、浸透させることができる。

立方晶窒化ホウ素粒子は、研磨用製品の立方晶窒化ホウ素含有量が10重量%~18重量%となるような量で混合物中に存在させるのが好ましい。

【0014】

それら立方晶窒化ホウ素粒子は、微細であっても粗大であってもよい。それら立方晶窒化ホウ素粒子は、粒径が0.2 μ m~70 μ mの範囲、好ましくは20 μ m未満、より好ましくは10 μ m未満であることが好ましい。

結合用金属又は合金は、好ましくは研磨用製品の2重量%~20重量%、より好ましくは研磨用製品の5重量%~20重量%、最も好ましくは研磨用製品の15重量%未満の量で使用する。

【0015】

炭化物粒子は、従来の接合炭化物を造るのに使用される炭化物粒子であれば如何なる物でもよい。適切な炭化物の例は、炭化タングステン、炭化タンタル、炭化チタン、及びそれらの2種以上の混合物である。

炭化物粒子は、粒径が0.1 μ m~10 μ mの範囲であるのが好ましい。

【0016】

炭化物粒子と立方晶窒化ホウ素粒子と結合用金属又は合金との混合物の焼結は、1200~1600の範囲の温度、及び、30~70キロパールの圧力で行うのが好ましい。

この工程は、制御された非酸化性条件下で行うのが好ましい。

炭化物粒子と立方晶窒化ホウ素粒子と結合用金属又は合金との混合物の焼結は、従来の高温/高圧装置で実施することができる。その混合物は、そのような装置の反応カプセルの

中に直接装填することができる。もう1つの方法として、その混合物は、接合炭化物の支持体、又は炭化物支持体に形成された窪み (r e c e s s) の上に置き、この形態で反応カプセルの中に装填することができる。

【0017】

本発明の好ましい方法において、炭化物粒子、立方晶窒化ホウ素粒子、及び結合用金属又は合金は、焼結する前に、例えば、真空中でそれらを加熱することによって、それらから揮発性物質を除去する。次いで、これら諸成分は、焼結前に、例えば電子ビーム溶接によって真空シールを行うのが好ましい。この真空は、例えば1ミリバール以下の真空であり、また、加熱は、500 ~ 1200 の範囲の温度である場合がある。

本発明の方法によって造られる研磨用製品は、とりわけ、接合炭化物の支持体に結合された研磨圧縮粉から成る工具構成材又はインサート (i n s e r t s) の中の、研磨材のための研磨用製品として又は耐磨耗性材料として使用することができる。典型的な用途には、種々の金属製被加工物、例えば、ステンレス鋼、球状黒鉛鋳鉄及び超合金を機械加工することの他に、木材及び構成材料を切断することが包含される。

【0018】

(諸態様の記載)

本発明の最も重要な点は、分離した炭化物粒子の集合体と立方晶窒化ホウ素粒子の集合体の混合物を与え；前記混合物を結合させて凝集性の焼結済み製品にすることのできる結合用金属又は合金の存在下、前記混合物を、前記立方晶窒化ホウ素が結晶学的に安定であり且つ六方晶窒化ホウ素が実質的に形成されない高温高压条件に付す；ことによって研磨用製品を製造する方法である。それら立方晶窒化ホウ素粒子は、前記研磨用製品の立方晶窒化ホウ素含有量が25重量%以下、好ましくは10重量% ~ 18重量%の範囲となるような量で該混合物中に存在させる。

その結合用金属又は合金は、

(a) 遷移金属又は遷移金属合金、好ましくはコバルト、鉄若しくはニッケル、又はそれらの合金と、

(b) 該結合用金属又は合金の0体積%より大きく40体積%以下の量の、前記の遷移金属若しくは遷移金属合金よりも一層強固な窒化物若しくはホウ化物を形成する成分である第2の金属又は該第2の金属の合金と

の組合せを含有する。

【0019】

製造される研磨用製品は、事実上、立方晶窒化ホウ素粒子を添加することによって変性された接合炭化物である。これら粒子を添加することによって、研磨性及び耐磨耗性の一層大きい接合炭化物が与えられる。

製造される研磨用製品は、六方晶窒化ホウ素を実質的に含有してはいけない。有意な量の六方晶窒化ホウ素が存在すると、製品の研磨性及び耐磨耗性は低下する。製品を造る場合、これを達成する条件を選定することが重要である。

【0020】

焼結工程は、結合用の金属又は合金の存在下で行う。この結合用金属又は合金は、(a) 遷移金属又は遷移金属合金と；(b) 前記の結合用金属又は合金の0体積%より大きく40体積%以下の量の、前記の遷移金属若しくは遷移金属合金よりも一層強固な窒化物若しくはホウ化物を形成する成分である第2の金属、又はこの第2の金属の合金と；の組合せを含有する。

窒化物若しくはホウ化物を形成する金属は、それら立方晶窒化ホウ素粒子と反応する傾向にあるので、そのような金属が多量にあると、立方晶窒化ホウ素相が多量に損失し、且つ、望ましくない脆弱な相が高い割合で形成する結果となることがある。従って、(b) の金属は、結合用金属又は合金、即ち、金属の全含有量の40体積%以下の量で使用される。また、これは、耐磨耗性の高い製品を得るのに十分であることが分かった。

【0021】

(b) の金属が存在することによって、炭化物マトリックスに対する立方晶窒化ホウ素粒

子の結合性が改善され、従って、製造される研磨用製品の諸特性が改善されることとなる。

次に、下記の諸例を参照しながら、本発明を一層詳しく記述する。

【0022】

例1 (比較例)

立方晶窒化ホウ素10.6重量%と炭化タングステン79.6重量%とコバルト9.8重量%の粉末混合物であって、全て1~2 μ mの寸法範囲にあるものを、遊星形ボールミル中で十分に混合して、それら材料の均一な混合物を得た。その混合物は、一軸圧縮して、凝集性ペレットを形成した。このペレットは、金属容器の中に装填し、続いて、真空下、1100 で気体を除去し、電子ビーム溶接で密封した。この密封済み容器は、標準的な高圧/高温装置の反応カプセルの中に装填し、装填されたカプセルは、この装置の反応中心に置いた。そのカプセルの内容物は、約1450 の温度且つ50キロバールの圧力に曝した。これらの条件を10分間維持した。処理完了後、十分に焼結された硬質の耐磨耗性材料を、その金属容器から取り出した。

10

【0023】

下記条件：

試料の形態 : 3.2mm厚さの、90 四分円の形をしたもの

ツールホルダー : ニュートラル

レート角 (Rate angle) : 0

クリアランス角 : 6

20

切削速度 : 10m/分

切込み深さ : 1.0mm

送り速度 : 0.3mm/回転

試験持続時間 : 60秒

を用いて、ケイ砂粉末を充填したエポキシ樹脂を機械加工する旋回試験を使用して、この材料の耐磨耗性を試験した。

その材料は、その所定条件下で、0.17mmの最大逃げ面磨耗幅を示した。

【0024】

例2

窒化物及びホウ化物を形成する添加物の利点を評価するために、例1の方法を用いて、下記混合物：

30

立方晶窒化ホウ素 10.6重量%

炭化タングステン 79.6重量%

コバルト 9.2重量%

アルミニウム 0.6重量%

を調製した。

例1と同様の旋回試験を使用したところ、この材料は、0.14mmの最大逃げ面磨耗幅を示した。

【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau(43) International Publication Date
14 February 2002 (14.02.2002)

PCT

(10) International Publication Number
WO 02/12578 A2

- (51) International Patent Classification: C22C 29/00 (81) Designated States (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, 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, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TH, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (21) International Application Number: PCT/IB01/01385 (84) Designated States (regional): ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (22) International Filing Date: 3 August 2001 (03.08.2001)
- (25) Filing Language: English
- (26) Publication Language: English
- (30) Priority Data: 2000/4645 8 August 2000 (08.08.2000) ZA
- (71) Applicant (for all designated States except US): DE BEERS INDUSTRIAL DIAMONDS (PROPRIETARY) LIMITED [ZA/ZA]; SEO Building, Cnr Crownwood & Beoyens Reserve Roads, Theta, 2001 Johannesburg (ZA).
- (72) Inventors; and (75) Inventors/Applicants (for US only): FRIES, Robert [DE/ZA]; 4 Birnam Road, Forest Town, 2001 Johannesburg (ZA); HARDEN, Peter, Michael [ZA/ZA]; Dulcie Close, Lonehill, Sandton, 2001 Johannesburg (ZA).
- (74) Agents: GILSON, David, Grant et al.; Spoor and Fisher, PO Box 41312, 2024 Craighall (ZA).
- Published:
— without international search report and to be republished upon receipt of that report
- For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.



WO 02/12578 A2

(54) Title: METHOD OF PRODUCING AN ABRASIVE PRODUCT CONTAINING CUBIC BORON NITRIDE

(57) Abstract: A method of producing an abrasive product consists of providing a mixture of a mass of discrete carbide particles and a mass of cubic boron nitride particles, the cubic boron nitride particles being present in the mixture in an amount such that the cubic boron nitride content of the abrasive product is 25% or less by weight, and subjecting the mixture to elevated temperature and pressure conditions at which the cubic boron nitride is crystallographically stable and at which substantially no hexagonal boron nitride is formed, in the presence of a bonding metal or alloy capable of bonding the mixture into a coherent, sintered product, to form the abrasive product. The bonding metal or alloy comprises a combination of a transition metal or a transition alloy and up to 40% by volume of the bonding metal or alloy of a second metal which is a stronger nitride or boride former than the transition metal or the transition metal alloy.

WO 02/12578

PCT/IB01/01385

METHOD OF PRODUCING AN ABRASIVE PRODUCT
CONTAINING CUBIC BORON NITRIDE

BACKGROUND TO THE INVENTION

THIS invention relates to a method of producing an abrasive product containing cubic boron nitride and cemented carbide.

Cemented carbide is a material which is used extensively in industry for a variety of applications, both as an abrading material and as a wear resistant material. Cemented carbides generally consist of suitable carbide particles such as tungsten carbide, tantalum carbide or titanium carbide, bonded together by means of a bonding metal such as cobalt, iron or nickel, or an alloy thereof. Typically, the metal content of cemented carbides is about 3 to 35% by weight. They are produced by sintering the carbide particles and the bonding metal at temperatures of the order of 1400°C.

At the other end of the spectrum, ultrahard abrasive and wear resistant products are found. Diamond and cubic boron nitride compacts are

CONFIRMATION COPY

WO 02/12578

PCT/IB01/01385

-2-

polycrystalline masses of diamond or cubic boron nitride particles, the bonding being created under conditions of elevated temperature and pressure at which the ultrahard component, i.e. the diamond or cubic boron nitride, is crystallographically stable. Polycrystalline diamond (PCD) and polycrystalline cubic boron nitride (PCBN) can be produced with or without a second phase or bonding matrix. The second phase, when provided, may be, in the case of diamond, a catalyst/solvent such as cobalt, or may be a carbide forming element such as silicon. Similar sintering mechanisms are utilised in PCBN synthesis with various carbides, nitrides and borides being common second phases.

PCD and PCBN have a far higher wear resistance than cemented carbides, but tend to be somewhat brittle. This brittleness can lead to edge chipping of the working surface which can present a problem in applications where fine finishes are required. Furthermore, ultrahard products such as PCD and PCBN can generally not be directly brazed onto a metallic support. They are therefore often sintered in combination with a cemented carbide substrate. The bi-layered nature of such ultrahard products can be problematic in terms of thermo-mechanical stresses between the two materials: differential expansion and shrinkage on heating and cooling due to different thermal expansion coefficients and elastic moduli can lead to crack formation or unfavourable residual stresses if the substrate and the ultrahard products are too dissimilar. Another potential problem of such bi-layered materials is that of undercutting, i.e. preferential wear of the less abrasion resistant carbide support. Further, machining of ultrahard products is difficult and costly, where carbide products can be relatively easily ground to the final geometry.

Efforts have been made to solve some of these problems.

JP-A-57 116 742 discloses the preparation of a modified cemented carbide under hot pressing conditions, i.e. temperatures of the order of 1400°C to

WO 02/12578

PCT/IB01/01385

-3-

1500°C with little or no pressure being applied. These are not conditions at which cubic boron nitride is crystallographically stable.

European Patent No 0 256 829 describes a method of producing an abrasive and wear resistant material comprising a mass of carbide particles, a mass of cubic boron nitride particles and a bonding metal or alloy bonded into a coherent, sintered form, the cubic boron nitride particle content of the material not exceeding 20% by weight and the material being substantially free of hexagonal boron nitride, which comprises contacting appropriate amounts of a mass of carbide particles and a mass of cubic boron nitride particles with a bonding metal or alloy and sintering the particles and metal or alloy under temperature and pressure conditions at which the cubic boron nitride is crystallographically stable.

SUMMARY OF THE INVENTION

According to the invention there is provided a method of producing an abrasive product comprising:

- (1) providing a mixture of a mass of discrete carbide particles and a mass of cubic boron nitride particles, the cubic boron nitride particles being present in the mixture in an amount such that the cubic boron nitride content of the abrasive product is 25% or less by weight; and
- (2) subjecting the mixture to elevated temperature and pressure conditions at which the cubic boron nitride is crystallographically stable and at which substantially no hexagonal boron nitride is formed, in the presence of a bonding metal or alloy capable of bonding the mixture into a coherent, sintered product, wherein the bonding metal or alloy comprises a combination of:
 - (a) a transition metal or a transition metal alloy, preferably cobalt, iron or nickel, or alloys thereof; and

WO 02/12578

PCT/IB01/01385

-4-

(b) from greater than 0% up to 40% by volume of the bonding metal or alloy (i.e. metal (a) plus metal (b)) of a second metal which is a stronger nitride and/or boride former than the transition metal or the transition metal alloy, or an alloy of the second metal; to produce the abrasive product.

The metal (b) is preferably selected from the group consisting of aluminium, silicon, titanium, zirconium, molybdenum, niobium, tungsten, vanadium, hafnium, tantalum, chromium, magnesium, calcium, barium, yttrium, beryllium, cerium, strontium, thorium, lanthanum and lithium.

The preferred metal (b) is selected from the group consisting of silicon, aluminium and titanium.

Preferably, the bonding metal or alloy comprises from 60% to 99.5% by volume of the metal (a) and from 0.5% to 40% inclusive by volume of the metal (b).

The metal (a) is preferably provided in powdered form, but may also be added in the form of an organic precursor or salt precursor that is subsequently pyrolysed to result in finely dispersed metal.

The metal (b) may be provided in powdered form but may also be added in the form of an organic precursor or salt precursor. Additionally, the metal (b) may be provided in the form of a non-stoichiometric carbide, nitride or boride or in the form of a stoichiometric carbide, nitride or boride where this is sufficiently soluble in the metal (a) such that metal (b) can migrate through metal (a).

The metals (a) and (b) may also be provided in the form of an alloy of the metals (a) and (b).

WO 02/12578

PCT/IB01/01385

-5-

The bonding metal or alloy, e.g. the metals (a) and (b) may be mixed with the carbide particles and with the cubic boron nitride particles and the mixture may then be sintered as such, or the mixture may first be cold-pressed to produce a weak but coherent body prior to sintering.

Alternatively, the bonding metal or alloy, e.g. the metals (a) and (b) may be supplied in the form of a separate layer adjacent to the cubic boron nitride-carbide mixture and infiltrated during the high temperature/high pressure treatment step.

The cubic boron nitride particles are preferably present in the mixture in an amount such that the cubic boron nitride content of the abrasive product is from 10% to 18% inclusive by weight.

The cubic boron nitride particles may be fine or coarse. The cubic boron nitride particles preferably have a particle size in the range of from 0,2 μm to 70 μm inclusive, preferably less than 20 μm , more preferably less than 10 μm .

The bonding metal or alloy is preferably used in an amount of from 2% to 20% inclusive by weight of the abrasive product, more preferably from 5% to 20% inclusive by weight of the abrasive product, most preferably less than 15% by weight of the abrasive product.

The carbide particles may be any carbide particles used in the manufacture of conventional cemented carbides. Examples of suitable carbides are tungsten carbide, tantalum carbide, titanium carbide and mixtures of two or more thereof.

The carbide particles preferably have a particle size in the range of from 0,1 μm to 10 μm inclusive.

WO 02/12578

PCT/IB01/01385

-6-

The sintering of the mixture of carbide and cubic boron nitride particles and the bonding metal or alloy preferably takes place at a temperature in the range of from 1200°C to 1600°C inclusive, and at a pressure from 30 to 70 kbar inclusive.

This step is preferably carried out under controlled non-oxidising conditions.

The sintering of the mixture of carbide and cubic boron nitride particles and the bonding metal or alloy may be carried out in a conventional high temperature/high pressure apparatus. The mixture may be loaded directly into the reaction capsule of such an apparatus. Alternatively, the mixture may be placed on a cemented carbide support or a recess formed in a carbide support, and loaded in this form into the capsule.

In a preferred method of the invention, the carbide particles, the cubic boron nitride particles and the bonding metal or alloy have volatiles removed from them prior to sintering, e.g by heating them in a vacuum. These components are preferably then vacuum sealed by, for example, electron beam welding prior to sintering. The vacuum may, for example, be a vacuum of 1 mbar or less and the heating may be a temperature in the range of 500°C to 1200°C inclusive.

The abrasive product produced by the method of the invention may be used as an abrasive product for abrading materials, or as a wear resistant material, particularly in tool components or inserts which consist of an abrasive compact bonded to a cemented carbide support. Typical applications include the cutting of wood and construction materials as well as the machining of various metallic work pieces such as stainless steel, nodular cast irons and superalloys.

-7-

DESCRIPTION OF EMBODIMENTS

The crux of the invention is a method of producing an abrasive product by providing a mixture of a mass of discrete carbide particles and a mass of cubic boron nitride particles, and subjecting the mixture to elevated temperature and pressure conditions at which the cubic boron nitride is crystallographically stable and at which substantially no hexagonal boron nitride is formed, in the presence of a bonding metal or alloy capable of bonding the mixture into a coherent, sintered product. The cubic boron nitride particles are present in the mixture in an amount such that the cubic boron nitride content of the abrasive product is 25% or less by weight, preferably in the range of from 10% to 18% inclusive by weight.

The bonding metal or alloy comprises a combination of:

- (a) a transition metal or a transition metal alloy, preferably cobalt, iron or nickel, or alloys thereof;
- (b) from greater than 0% up to 40% by volume of the bonding metal or alloy of a second metal which is a stronger nitride or boride former than the transition metal or transition metal alloy, or an alloy of the second metal.

The abrasive product produced is, in effect, a cemented carbide which has been modified by the addition of cubic boron nitride particles. The addition of these particles provides the cemented carbide with greater abrasive and wear resistant properties.

The abrasive product produced must be substantially free of hexagonal boron nitride. The presence of any significant quantity of hexagonal boron nitride reduces the abrasive wear resistant properties of the product. In producing the product, it is important that conditions are chosen which achieve this.

WO 02/12578

PCT/IB01/01385

-8-

The sintering step is carried out in the presence of a bonding metal or alloy which comprises a combination of (a) a transition metal or transition metal alloy and (b) from greater than 0% up to 40% by volume of the bonding metal or alloy of a second metal which is a stronger nitride or boride former than the transition metal or transition metal alloy, or an alloy of this second metal.

As the boride or nitride forming metals tend to react with the cubic boron nitride particles, high amounts of such metals can result in excessive loss of the cubic boron nitride phase and the formation of a high proportion of undesirable brittle phases. Thus, metal (b) is used in an amount up to 40% by volume of the bonding metal or alloy, i.e. the total metal content, and this has been found sufficient to achieve a highly wear resistant product.

The presence of the metal (b) leads to improved bonding of the cubic boron nitride grains to the carbide matrix and thus to an improvement in the properties of the abrasive product produced.

The invention will now be described in more detail with reference to the following examples.

Example 1 (Comparative Example)

A powder mixture of 10,6 wt % cubic boron nitride, 79,6 wt % tungsten carbide and 9,8 wt % cobalt, all in the size range 1 to 2 micron, was thoroughly mixed in a planetary ball mill to achieve a homogeneous blend of the materials. The blend was uniaxially compacted to form a coherent pellet. The pellet was loaded into a metal canister and subsequently outgassed under vacuum at 1100°C and sealed by electron beam welding. The sealed containers were loaded into the reaction capsule of a standard high pressure/high temperature apparatus and the loaded capsules placed into the reaction centre of this apparatus. The contents of the capsule were exposed to a temperature of approximately 1450°C and a pressure of 50 kbar. These conditions were

WO 02/12578

PCT/IB01/01385

-9-

maintained for 10 minutes. After completion of the treatment a well-sintered, hard and wear resistant material was recovered from the canister.

The abrasion resistance of the material was tested using a turning test where silica flour filled epoxy resin was machined using the following conditions:

Sample format:	90° quadrant 3,2 mm thick
Tool holder:	neutral
Rate angle:	0°
Clearance angle:	6°
Cutting speed:	10 m/min
Depth of cut:	1,0 mm
Feed rate:	0,3 mm/rev
Test duration:	60 s

Under the given conditions the material exhibited a maximum flank wear width of 0,17 mm.

Example 2

In order to assess the benefit of a nitride and boride forming additive the following mix was prepared using the method of Example 1:

10,6 wt % cubic boron nitride
79,6 wt % tungsten carbide
9,2 wt % cobalt
0,6 wt % aluminium

Using the same turning test as in Example 1 the material showed a maximum flank wear width of 0,14 mm.

CLAIMS

- 1 A method of producing an abrasive product comprising:
 - (1) providing a mixture of a mass of discrete carbide particles and a mass of cubic boron nitride particles, the cubic boron nitride particles being present in the mixture in an amount such that the cubic boron nitride content of the abrasive product is 25% or less by weight; and
 - (2) subjecting the mixture to elevated temperature and pressure conditions at which the cubic boron nitride is crystallographically stable and at which substantially no hexagonal boron nitride is formed, in the presence of a bonding metal or alloy capable of bonding the mixture into a coherent, sintered product, wherein the bonding metal or alloy comprises a combination of:
 - (a) a transition metal or a transition metal alloy; and
 - (b) from greater than 0% up to 40% by volume of the bonding metal or alloy of a second metal which is a stronger nitride or boride former than the transition metal or the transition metal alloy, or an alloy of the second metal;to produce the abrasive product.
- 2 A method according to claim 1 wherein the transition metal is selected from the group consisting of cobalt, iron and nickel.
- 3 A method according to either of claims 1 or 2 wherein the second metal (b) is selected from the group consisting of aluminium, silicon, titanium, zirconium, molybdenum, niobium, tungsten, vanadium, hafnium, tantalum, chromium, magnesium, calcium, barium, yttrium, beryllium, cerium, strontium, thorium, lanthanum and lithium.

WO 02/12578

PCT/IB01/01385

-11-

- 4 A method according to claim 3 wherein the second metal (b) is selected from the group consisting of silicon, aluminium and titanium.
- 5 A method according to any one of claims 1 to 4 wherein the bonding metal or alloy comprises from 60% to 99.5% inclusive by volume of the metal (a) and from 0.5% to 40% inclusive by volume of the metal (b).
- 6 A method according to any one of claims 1 to 5 wherein the metal (a) is provided either in powdered form or in the form of an organic precursor or salt precursor that is subsequent pyrolised to result in finely dispersed metal.
- 7 A method according to any one of claims 1 to 6 wherein the metal (b) is provided either in powder form; or in the form of an organic precursor or salt precursor; or in the form of a non-stoichiometric carbide, nitride or boride; or in the form of a stoichiometric carbide, nitride or boride where this is sufficiently soluble in the metal (a).
- 8 A method according to any one of claims 1 to 5 wherein the metal (a) and the metal (b) are provided in the form of an alloy of the metal (a) with the metal (b).
- 9 A method according to any one of claims 1 to 8 wherein in step (1) the bonding metal or alloy is mixed with the carbide particles and with the cubic boron nitride particles, and in step (2) the mixture is subjected to the elevated temperature and pressure conditions.
- 10 A method according to any one of claims 1 to 8 wherein in step (1) the bonding metal or alloy is mixed with the carbide particles and with the cubic boron nitride particles, whereafter the mixture is cold-pressed to

WO 02/12578

PCT/IB01/01385

-12-

produce a weak coherent body, and in step (2) the weak coherent body is subjected to the elevated temperature and pressure conditions.

- 11 A method according to any one of claims 1 to 8 wherein in step (1) the bonding metal or alloy is supplied in the form of a separate layer adjacent to the mixture of the mass of carbide particles and the mass of cubic boron nitride particles, and in step (2) the bonding metal or alloy is infiltrated when the mixture is subjected to the elevated temperature and pressure conditions.
- 12 A method according to any one of claims 1 to 11 wherein the cubic boron nitride particles are present in the mixture in an amount such that the cubic boron nitride content of the abrasive product is from 10% to 18% inclusive by weight.
- 13 A method according to any one of claims 1 to 12 wherein the cubic boron nitride particles have a particle size in the range of from 0,2 μm to 70 μm inclusive.
- 14 A method according to any one of claims 1 to 13 wherein the bonding metal or alloy is used in an amount of from 2% to 20% inclusive by weight of the abrasive product.
- 15 A method according to any one of claims 1 to 14 wherein the carbide particles are selected from the group consisting of tungsten carbide particles, tantalum carbide particles, titanium carbide particles, and mixtures of two or more thereof.
- 16 A method according to any one of claims 1 to 15 wherein the carbide particles have a particle size in the range of from 0,1 μm to 10 μm inclusive.

WO 02/12578

PCT/IB01/01385

-13-

- 17 A method according to any one of claims 1 to 16 wherein in step (2) the elevated temperature and pressure conditions are a temperature in the range of from 1200°C to 1600°C inclusive and a pressure of from 30 kbar to 70 kbar inclusive.
- 18 A method according to any one of claims 1 to 17 wherein step (2) is carried out under controlled non-oxidising conditions.

【国際公開パンフレット(コレクション)】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau(43) International Publication Date
14 February 2002 (14.02.2002)

PCT

(10) International Publication Number
WO 02/012578 A3

- (51) International Patent Classification: C22C 29/02
- (21) International Application Number: PCT/IB01/01385
- (22) International Filing Date: 3 August 2001 (03.08.2001)
- (25) Filing Language: English
- (26) Publication Language: English
- (30) Priority Data:
2000/4045 8 August 2000 (08.08.2000) ZA
- (71) Applicant (for all designated States except US): DE BEERS INDUSTRIAL DIAMONDS (PROPRIETARY) LIMITED [ZA/ZA]; SFO Building, Cnr Crownwood & Booyens Reserve Roads, Theta, 2001 Johannesburg (ZA).
- (72) Inventors; and
(75) Inventors/Applicants (for US only): FRIES, Robert [DE/ZA]; 4 Birnam Road, Forest Town, 2001 Johannesburg (ZA); HARDEN, Peter, Michael [ZA/ZA]; Dulcie Close, Lonsdale, Sandton, 2001 Johannesburg (ZA).
- (74) Agents: GILSON, David, Grant et al.; Spoor and Fisher, PO Box 41312, 2024 Craighall (ZA).
- (81) Designated States (national): AF, AG, AI, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (84) Designated States (regional): ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Published:
— with international search report
- (88) Date of publication of the international search report: 15 August 2002
- For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.



WO 02/012578 A3

(54) Title: METHOD OF PRODUCING AN ABRASIVE PRODUCT CONTAINING CUBIC BORON NITRIDE

(57) Abstract: A method of producing an abrasive product consists of providing a mixture of a mass of discrete carbide particles and a mass of cubic boron nitride particles, the cubic boron nitride particles being present in the mixture in an amount such that the cubic boron nitride content of the abrasive product is 25% or less by weight, and subjecting the mixture to elevated temperature and pressure conditions at which the cubic boron nitride is crystallographically stable and at which substantially no hexagonal boron nitride is formed, in the presence of a bonding metal or alloy capable of bonding the mixture into a coherent, sintered product, to form the abrasive product. The bonding metal or alloy comprises a combination of a transition metal or a transition alloy and up to 40% by volume of the bonding metal or alloy of a second metal which is a stronger nitride or boride former than the transition metal or the transition metal alloy.

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No. PCT/IB 01/01385
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C22C29/02 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 C22C 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.
Y	US 3 918 931 A (DE VRIES ROBERT C ET AL) 11 November 1975 (1975-11-11) claims 1-3,9 -----	1-18
Y	EP 0 256 829 A (DE BEERS IND DIAMOND) 24 February 1988 (1988-02-24) cited in the application claims 1-12 -----	1-18
<input 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 *Z* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
17 May 2002		28/05/2002
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.O. 5818 Patentlaan 2 NL - 2200 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3010		Authorized officer Schruers, H

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/18 01/01385

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date			
US 3918931	A	11-11-1975	AT 346201 B 25-10-1978			
			AT 1007874 A 15-02-1978			
			BE 823434 A1 16-04-1975			
			CA 1066512 A1 20-11-1979			
			CH 612115 A5 13-07-1979			
			DE 2456888 A1 19-06-1975			
			FR 2254402 A1 11-07-1975			
			GB 1500709 A 09-02-1978			
			IT 1027699 B 20-12-1978			
			JP 1033832 C 20-02-1981			
			JP 50092310 A 23-07-1975			
			JP 55026695 B 15-07-1980			
			NL 7415736 A 19-06-1975			
			SE 7415704 A 18-06-1975			
			ZA 7407256 A 26-11-1975			
			EP 0256829	A	24-02-1988	AT 103013 T 15-04-1994
						DE 3789335 D1 21-04-1994
DE 3789335 T2 14-07-1994						
EP 0256829 A2 24-02-1988						
JP 63045346 A 26-02-1988						
US 4944913 A 31-07-1990						
ZA 8705726 A 27-04-1988						

フロントページの続き

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,CH,CY,DE,DK,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,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,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,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,NO,NZ,PL,PT,RO,RU,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VN,YU,ZA,ZW

(72)発明者 フリース、ローベルト

南アフリカ国 ヨハネスブルク、フォレスト タウン、バーナム ロード 4

(72)発明者 ハーデン、ピーター、マイケル

南アフリカ国 ヨハネスブルク、サンドトン、ローンヒル、ダルシー クローズ 2

Fターム(参考) 4K018 AD01 BA03 BA04 BA08 BA09 BA11 BA13 BA20 BB04 BC12

CA11 DA11 DA19 DA33 KA14