

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2012年7月12日(12.07.2012)



(10) 国際公開番号
WO 2012/093668 A1

- (51) 国際特許分類:
C25D 3/66 (2006.01) C25D 5/18 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/050017
- (22) 国際出願日: 2012年1月4日(04.01.2012)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2011-000581 2011年1月5日(05.01.2011) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について):
ディップソール株式会社 (DIPSOL CHEMICALS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1040028 東京都中央区八重洲二丁目7番12号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 井上 学 (INOUE Manabu) [JP/JP]; 〒1240025 東京都葛飾区西新小岩3-8-10 ディップソール株式会社 テクニカルセンター内 Tokyo (JP). 橋本章 (HASHIMOTO Akira) [JP/JP]; 〒1240025 東京都葛飾区西新小岩3-8-10 ディップソール株式会社 テクニカルセンター内 Tokyo (JP). 大沼忠寛 (ONUMA Tadahiro) [JP/JP]; 〒1240025 東京都葛飾区西新小岩3-8-10 ディップソール株式会社 テクニカルセンター内 Tokyo (JP). 猪股俊樹 (INOMATA Toshiki) [JP/JP]; 〒1240025 東京都葛飾区西新小岩3-8-10 ディップソール株式会社 テクニカルセンター内 Tokyo (JP). 野々村 啓輔 (NONOMURA Keisuke) [JP/JP]; 〒1240025 東京都葛飾区西新小岩3-8-10 ディップソール株式会社 テクニカルセンター内 Tokyo (JP). 金野 完昭 (KONNO Naruaki) [JP/JP]; 〒1240025 東京都葛飾区西新小岩3-8-10 ディップソール株式会社 テクニカルセンター内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 辻居 幸一, 外 (TSUJII Koichi et al.); 〒1008355 東京都千代田区丸の内3丁目3番1号 新東京ビル 中村合同特許法律事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, 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, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (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), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: ELECTRICAL ALUMINIUM OR ALUMINIUM ALLOY FUSED SALT PLATING BATH HAVING GOOD THROWING POWER, AND ELECTROPLATING METHOD AND PRETREATMENT METHOD USING SAME

(54) 発明の名称: つき回り性良好な電気アルミニウム又はアルミニウム合金溶融塩めっき浴、並びにそれを用いた電気めっき方法及びその前処理方法

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide an electrical Al plating bath that poses little danger of exploding or igniting as a result of contacting air or water, and contains no benzene, toluene, xylene, naphthalene, or 1,3,5-trimethylbenzene, which have detrimental effects to humans. The present invention provides an electrical aluminum or aluminum alloy fused salt plating bath that is obtained by heat treatment of an electrical aluminum or aluminum alloy fused salt plating bath containing (A) a halogenated aluminum as the primary component and (B) at least one other type of halide after adding (C) one, two or more reducible compounds selected from the group consisting of hydrides of elements in Group 1 Periods 2 through 6 of the Periodic Table of Elements and/or hydrides of Group 13 Periods 2 through 6 of the Periodic Table of Elements and amine borane compounds.

(57) 要約: 本発明は、空気や水と接触した場合にも爆発、発火の危険性が少なく、かつ人体に悪影響を及ぼすベンゼン、トルエン、キシレン、ナフタレン、1,3,5-トリメチルベンゼンを使用しない電気Al系めっき浴を提供することを目的とする。本発明は、(A)ハロゲン化アルミニウムを主成分とし、(B)少なくとも1種の他のハロゲン化物を含んでなる電気アルミニウム又はアルミニウム合金溶融塩めっき浴、(C)周期律表第1族第2~第6周期元素の水素化物及び/又は第13族第2~第6周期元素の水素化物、及びアミンボラン化合物からなる群より選ばれた1種又は2種以上の還元性化合物を添加した後加熱処理してなる電気アルミニウム又はアルミニウム合金溶融塩めっき浴を提供する。



WO 2012/093668 A1

明 細 書

発明の名称：

つき回り性良好な電気アルミニウム又はアルミニウム合金溶融塩めっき浴、並びにそれを用いた電気めっき方法及びその前処理方法

技術分野

[0001] 本発明は、常温で使用できる電気アルミニウム又はアルミニウム合金溶融塩めっき浴に関するものである。

背景技術

[0002] アルミニウム金属材が優れた耐食性を有していることはよく知られているが、アルミニウムは酸素に対する親和力が大きく、また還元電位が水素より卑であるため、水溶液からの電析は困難である。そのため従来からアルミニウム電気めっきは有機溶媒系めっき浴や高温溶融塩浴にて行われている。ここで、有機溶媒系めっき浴としては、 $AlCl_3$ と $LiAlH_4$ 又は LiH とをエーテルに溶解したものや、テトラヒドロフランに溶解したもの、 $NaF \cdot 2Al(CH_2H_5)_3$ のトルエン溶液が代表的である。しかしながら、これらの浴は、空気や水と接触した場合に爆発する危険性が有り、取り扱いにくいという問題がある。

そこで、爆発の危険性がない浴として、アルミニウムハロゲン化物とアルキルピリジニウムハロゲン化物の混合溶融塩浴が提案されている（特開昭62-70592号公報）。しかしながら、このめっき浴からのめっきは電析が不均一で、平滑性に乏しく、特に膜厚を増加した場合や、電流密度を高くした場合には高電流密度部分がデンドライド状析出や黒色析出物となり、析出物が簡単に脱落してしまうという問題がある。また、めっきのつき回り性も乏しく得られためっき皮膜は、6価クロムを用いたクロメート処理なしでは、塩水噴霧試験などを実施した場合、期待される防錆力が得られなかった。そこで、溶融塩浴の問題を解決するための一つの方法として、ベンゼン、トルエン、キシレンなどで希釈する方法も提案されている。しかし、ベンゼ

ン、トルエン、キシレンは、人体に悪影響を及ぼすことと、引火点が低く発火の危険性があることから、大量に使用するの好ましくなく A 1 めっきの工業化の壁となっている。

発明の概要

[0003] 本発明は、空気や水と接触した場合にも爆発、発火の危険性が少なく、かつ人体に悪影響を及ぼすベンゼン、トルエン、キシレン、ナフタレン、1, 3, 5-トリメチルベンゼンを使用しない電気 A 1 系めっき浴を提供することを目的とする。また、高電流密度部分においてもアルミニウムと競争して析出する黒色のカチオン性窒素化合物の析出が抑制され、かつデンドライト析出もない均一でつき回り性に優れためっき皮膜を得ることによって、高耐食性のめっき皮膜を得ることができる電気 A 1 系めっき浴を提供することを目的とする。さらに本発明は、クロムフリーでの高耐食性防錆皮膜を提供することを目的とする。

[0004] 本発明は、(A) ハロゲン化アルミニウムを主成分とし、(B) 少なくとも 1 種の他のハロゲン化物を含んでなる電気アルミニウム又はアルミニウム合金熔融塩めっき浴に、(C) 周期律表第 1 族第 2 ~ 第 6 周期元素の水素化物及び / 又は第 1 3 族第 2 ~ 第 6 周期元素の水素化物、及びアミンボラン化合物からなる群より選ばれた 1 種又は 2 種以上の還元性化合物を添加した後加熱処理してなる電気アルミニウム又はアルミニウム合金熔融塩めっき浴を提供する。

本発明は、又、(A) ハロゲン化アルミニウムを主成分とし、(B) 少なくとも 1 種の他のハロゲン化物を含む電気アルミニウム又はアルミニウム合金熔融塩めっき浴の前処理方法であって、該めっき浴に、(C) 周期律表第 1 族第 2 ~ 第 6 周期元素の水素化物及び / 又は第 1 3 族第 2 ~ 第 6 周期元素の水素化物、及びアミンボラン化合物からなる群より選ばれた 1 種又は 2 種以上の還元性化合物を添加した後加熱処理することを特徴とする電気アルミニウム又はアルミニウム合金めっき浴の前処理方法を提供する。

本発明は、又、前記電気アルミニウム又はアルミニウム合金熔融塩めっき

浴を用いる電気めっき方法を提供する。

- [0005] 本発明のめっき浴は、爆発や発火の危険性がなく、平滑で緻密なAlめっき又はAl合金めっき皮膜を得ることができる。また、その皮膜は、クロムフリーでも高耐食性を有しているため、環境対応用として自動車部品、家電部品等、幅広い用途が期待される。

発明を実施するための形態

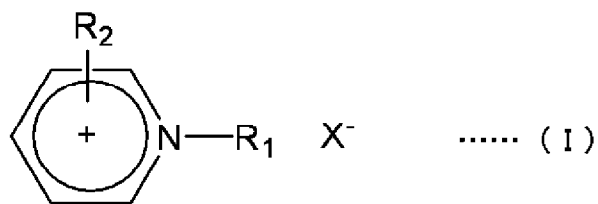
- [0006] 本発明の電気アルミニウム又はアルミニウム合金溶融塩めっき浴は、(A) ハロゲン化アルミニウムを主成分とし、(B) 少なくとも1種の他のハロゲン化物を含んでなる電気アルミニウム又はアルミニウム合金溶融塩めっき浴に、(C) 周期律表第1族第2～第6周期元素の水素化物、周期律表第1族第2～第6周期元素と第13族第2～第6周期元素の水素化物及びアミンボラン化合物からなる群より選ばれた1種又は2種以上の還元性化合物を添加した後加熱処理してなる。

本発明で用いるハロゲン化アルミニウム(A)は、 AlX_3 で表され、Xはフッ素、塩素、臭素、ヨウ素などのハロゲンであり、塩素もしくは臭素が好ましい。経済性を考慮すると塩素が最も好ましい。

- [0007] 本発明で用いる少なくとも1種の他のハロゲン化物(B)は、好ましくは、含窒素ヘテロ単環式4級アンモニウムハライドであり、より好ましくはN-アルキルピリジニウムハライド、N-アルキルイミダゾリウムハライド、N, N'-ジアルキルイミダゾリウムハライド、N-アルキルピラゾリウムハライド、N, N'-ジアルキルピラゾリウムハライド、N-アルキルピロリジニウムハライド及びN, N-ジアルキルピロリジニウムハライドである。これらのハロゲン化物は単独で用いてもよく、又は2種以上を組み合わせ用いてもよい。また、2種以上を組み合わせ用いる場合には、ハロゲン原子が異なる2種以上の組み合わせであってもよい。

N-アルキルピリジニウムハライドは、ピリジウム骨格にアルキル基が置換していてもよく、例えば下記一般式(1)で表される。

[化1]

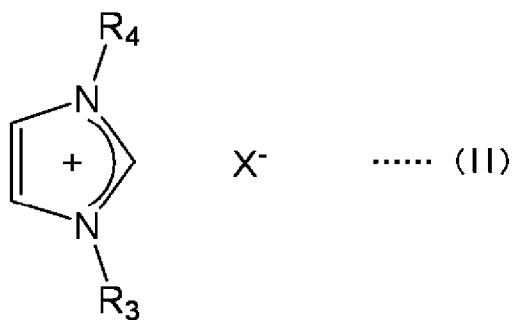


(式中、 R_1 は炭素原子数1～12の直鎖状、分岐鎖状又は環状のアルキル基であり、好ましくは炭素原子数1～5の直鎖又は分岐鎖状のアルキル基であり、 R_2 は水素原子又は炭素原子数1～6の直鎖状、分岐鎖状又は環状のアルキル基であり、好ましくは炭素原子数1～3の直鎖又は分岐鎖状のアルキル基であり、 X はハロゲン原子であり、ハロゲン原子としては反応性を考慮すると臭素原子が最も好ましい。)

具体的なN-アルキルピリジニウムハライドとしては、例えばN-メチルピリジニウムクロライド、N-エチルピリジニウムクロライド、N-ブチルピリジニウムクロライド、N-ヘキシルピリジニウムクロライド、2-メチル-N-プロピルピリジニウムクロライド、3-メチル-N-エチルピリジニウムクロライド、及びこれらの塩素を臭素やヨウ素に代えたものなどが挙げられる。

[0008] N-アルキルイミダゾリウムハライド及びN, N'-ジアルキルイミダゾリウムハライド類は、例えば下記一般式(II)で表される。

[化2]



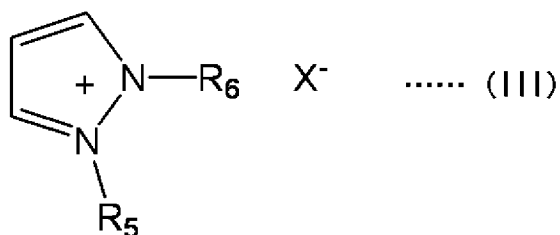
(式中、 R_3 は炭素原子数1～12の直鎖状、分岐鎖状又は環状のアルキル基であり、好ましくは炭素原子数1～5の直鎖又は分岐鎖状のアルキル基であり、 R_4 は水素原子又は炭素原子数1～6の直鎖状、分岐鎖状又は環状のアル

キル基であり、好ましくは水素原子又は炭素原子数 1～3 の直鎖又は分岐鎖状のアルキル基であり、X はハロゲン原子であり、ハロゲン原子としては反応性を考慮すると臭素原子が最も好ましい。))

具体的なN-アルキルイミダゾリウムハライド及びN, N'-アルキルイミダゾリウムハライドとしては、例えば1-メチルイミダゾリウムクロライド、1-エチルイミダゾリウムクロライド、1-プロピルイミダゾリウムクロライド、1-オクチルイミダゾリウムクロライド、1-メチル-3-エチルイミダゾリウムクロライド、1, 3-ジメチルイミダゾリウムクロライド、1, 3-ジエチルイミダゾリウムクロライド、1-メチル-3-プロピルイミダゾリウムクロライド、1-ブチル-3-ブチルイミダゾリウムクロライド、及びこれらの塩素を臭素やヨウ素に代えたものなどが挙げられる。

[0009] N-アルキルピラゾリウムハライド及びN, N'-ジアルキルピラゾリウムハライドは、例えば下記一般式 (III) で表される。

[化3]



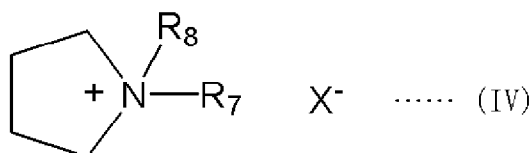
(式中、R₅は炭素原子数 1～12 の直鎖状、分岐鎖状又は環状のアルキル基であり、好ましくは炭素原子数 1～5 の直鎖又は分岐鎖状のアルキル基であり、R₆は水素原子又は炭素原子数 1～6 の直鎖状、分岐鎖状又は環状のアルキル基であり、好ましくは水素原子又は炭素原子数 1～3 の直鎖又は分岐鎖状のアルキル基であり、X はハロゲン原子であり、ハロゲン原子としては反応性を考慮すると臭素原子が最も好ましい。))

具体的なN-アルキルピラゾリウムハライド及びN, N'-アルキルピラゾリウムハライドとしては、例えば1-メチルピラゾリウムクロライド、2-メチルピラゾリウムクロライド、1-プロピルピラゾリウムクロライド、2-プロピルピラゾリウムクロライド、1-ブチルピラゾリウムクロライド

、2-ブチルピラゾリウムクロライド、1-ヘキシルピラゾリウムクロライド、2-ベンジルピラゾリウムクロライド、1-メチル-2-エチルピラゾリウムクロライド、1-メチル-2-プロピルピラゾリウムクロライド、1-メチル-2-ブチルピラゾリウムクロライド、1-メチル-2-ヘキシルピラゾリウムクロライド、1-メチル-2-ベンジルピラゾリウムクロライド、1-プロピル-2-メチルピラゾリウムクロライド、1-ブチル-2-メチルピラゾリウムクロライド、1-ヘキシル-2-メチルピラゾリウムクロライド、1,2-ジメチルピラゾリウムクロライド、1,2-ジエチルピラゾリウムクロライド、及びこれらの塩素を臭素やヨウ素に代えたものなどが挙げられる。

[0010] N-アルキルピロリジニウムハライド及びN, N'-ジアルキルピロリジニウムハライドは、ピロリジニウム骨格にアルキル基が置換していてもよく、例えば下記一般式 (IV) で表される。

[化4]



(式中、 R_7 は水素原子又は炭素原子数1～12の直鎖状、分岐鎖状又は環状のアルキル基であり、好ましくは水素原子又は炭素原子数1～5の直鎖又は分岐鎖状のアルキル基であり、 R_8 は水素原子又は炭素原子数1～6の直鎖状、分岐鎖状又は環状のアルキル基であり、好ましくは水素原子又は炭素原子数1～3の直鎖又は分岐鎖状のアルキル基であるが、ただし R_7 及び R_8 がともに水素原子である場合は除かれ、 X はハロゲン原子であり、ハロゲン原子としては反応性を考慮すると臭素原子が最も好ましい。)

具体的なN-アルキルピロリジニウムハライドとしては、例えばN-メチルピロリジニウムクロライド、N-エチルピロリジニウムクロライド、N-ブチルピロリジニウムクロライド、N-ヘキシルピロリジニウムクロライド、2-メチル-N-プロピルピロリジニウムクロライド、3-メチル-N-

エチルピロリジニウムクロライド、N-メチル-N-エチルピロリジニウムクロライド、N-メチル-N-プロピルピロリジニウムクロライド、N-メチル-N-ブチルピロリジニウムクロライド、N-ジエチルピロリジニウムクロライド、N-エチル-N-プロピルピロリジニウムクロライド、N-エチル-N-ブチルピロリジニウムクロライド、及びこれらの塩素を臭素やヨウ素に代えたものなどが挙げられる。

[0011] 本発明において、ハロゲン化アルミニウム (A) のモル数と、他のハロゲン化合物 (B) のモル数との比率は、1 : 1 ~ 3 : 1 の範囲が好ましい。より好ましくは、2 : 1 である。前記モル比をこのような範囲とすることにより、ピロリジニウム、イミダゾリウム、ピラゾリウム及びピロリジニウムカチオンの分解と思われる反応を抑制することができ、まためっき浴の粘度の上昇を抑制することができるために、めっき浴の劣化及びめっき不良を防止することができる。

[0012] 本発明で使用する還元性化合物 (C) は、周期律表第 1 族第 2 ~ 第 6 周期元素の水素化物及び／又は第 1 3 族第 2 ~ 第 6 周期元素の水素化物、及びアミンボラン化合物である。これらの還元性化合物は単独で使用してもよく、又は 2 種以上を組み合わせて用いてもよい。周期律表第 1 族第 2 ~ 第 6 周期元素とは、Li、Na、K、Rb 及び Cs を意味し、これらの元素の中で、好ましくは第 2 ~ 第 3 周期元素 (すなわち、Li 及び Na) である。また、第 1 3 族第 2 ~ 第 6 周期元素とは、B、Al、Ca、In 及び Tl を意味し、これらの元素の中で、好ましくは第 2 ~ 第 3 周期元素 (すなわち、B 及び Al) である。アミンボラン化合物とは、水素化ホウ素 Na とアミン類の反応生成物である。還元性化合物 (C) としては、好ましくはリチウムアルミニウムヒドライド、リチウムヒドライド、リチウムナトリウムヒドライド、ナトリウムヒドライド、水素化ホウ素ナトリウム、ジメチルアミンボラン、ジエチルアミンボラン及びトリメチルアミンボランである。より好ましくは、リチウムアルミニウムヒド及びジメチルアミンボランである。還元性化合物の添加量は、好ましくは 0.01 g/L ~ 100 g/L であり

、より好ましくは0.05 g/L～30 g/Lであり、さらに好ましくは0.1 g/L～10 g/Lである。

[0013] 本発明の電気アルミニウム又はアルミニウム合金熔融塩めっき浴は、還元性化合物(C)を添加した後加熱処理される。加熱処理は、好ましくは50～100℃の範囲、より好ましくは60～80℃の範囲で加温することを含む。前記加温により、還元性化合物(C)が分解される。分解に際し、H₂ガスが生成する。H₂ガスは液中から排出してもよいし、また排出しなくてもよい。好ましくは、生成するH₂ガスをめっき液中から排出する。H₂ガスをめっき液中から排出する方法としては、前記加温を維持して自然排出する方法、超音波をかける方法、乾燥不活性ガスをバブリングする方法などが挙げられる。これらの方法は併用して用いてもよい。不活性ガスとしては、窒素、アルゴンなどが挙げられる。

加温を維持して自然排出する方法において、加温を維持する時間は、好ましくは0.5～24時間であり、より好ましくは1～8時間である。

超音波をかける方法において、超音波の周波数は、好ましくは20～60 KHzであり、より好ましくは30～40 KHzである。超音波をかける時間は、好ましくは10～60分間であり、より好ましくは20～40分間である。

乾燥不活性ガスをバブリングする方法において、バブリング温度は、好ましくは10～120℃であり、より好ましくは80～100℃である。バブリングする時間は、好ましくは10～60分間であり、より好ましくは20～40分間である。

本発明の電気アルミニウム又はアルミニウム合金熔融塩めっき浴により、(1)浴の導電性が向上し、かつ、(2)アルミニウムの還元電位が貴な方向にシフトして析出し易くなり、つき回り性の向上も達成される。

[0014] 本発明の電気アルミニウム又はアルミニウム合金熔融塩めっき浴においては、さらにめっき浴中のハロゲン化アルミニウム(A)に由来する不純物金属を除去することが好ましい。不純物金属として、鉄、銅などが含まれてい

る。めっき浴中の不純物金属を除去する方法としては、めっき液中にA I線又はA I粉末を浸漬して不純物金属を除去する方法、めっき液中に陰極アルミ板若しくは陽極アルミ板を設置してこれに電流を通電することによって不純物金属を除去する方法などが挙げられる。これにより、鉄、銅などの不純物金属が除去される。これにより、さらにつき回り性が改善され、かつ、緻密なめっき皮膜が得られる。

めっき液中にA I線又はA I粉末を浸漬して不純物金属を除去する場合、好ましくは10～120℃の温度で、より好ましくは80～100℃の温度で加温する。加温時間は、好ましくは2～96時間であり、より好ましくは24～72時間である。

めっき液中に陰極アルミ板若しくは陽極アルミ板を設置してこれに電流を通電することによって不純物金属を除去する場合、浴温は、好ましくは50～120℃の温度であり、より好ましくは80～100℃の温度である。陰極電流密度は、好ましくは0.1～10A/dm²であり、より好ましくは1～5A/dm²である。めっき浴への通電量は、好ましくは10AH/L～20AH/Lであり、より好ましくは15～20AH/Lである。不純物金属の除去は、アルミニウム合金熔融塩めっき浴の建浴後、還元性化合物(C)の添加前に行ってもよく、また添加後に行ってもよい。好ましくは、添加前である。

[0015] 本発明の電気アルミニウム又はアルミニウム合金熔融塩めっき浴には、さらにZr、Ti、Mo、W、Mn、Ni、Co、Sn、Zn、Si、Nd及びDyなどの金属の化合物(D)を含有させてもよい。化合物(D)としては、例えばハロゲン化物であり、具体的には四塩化ジルコニウム、四塩化チタン、塩化マンガン、塩化モリブデン、塩化タングステンなどが挙げられる。これらの化合物は、単独で使用してもよく、又は2種以上を組み合わせ用いてもよい。化合物(D)の含有量は、好ましくは0.1～100g/Lであり、より好ましくは0.1～10g/Lである。化合物(D)の含有量をこのような範囲とすることにより、アルミニウム合金めっきを形成する

金属の効果が発揮され、また黒色の粉末析出となることもない。例えば、 $ZrCl_4$ を添加すれば、 $Al-Zr$ 合金めっきとなり、耐食性が向上する。これに、さらに $MnCl_2$ を添加すると、 $Al-Zr-Mn$ 合金めっきとなり光沢性と外観均一性が増す。

[0016] 本発明の電気アルミニウム又はアルミニウム合金熔融塩めっき浴には、さらに有機重合体（E）を含有させてもよい。有機重合体（E）としては、スチレン系ポリマー、脂肪族ジエン系ポリマーなどが挙げられる。これらの有機重合体は、単独で使用してもよく、又は2種以上を組み合わせ用いてもよい。

スチレン系ポリマーとしては、例えばスチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、 m -メチルスチレンなどのスチレン系ホモポリマー、これらのコポリマー、あるいはスチレン系モノマーと他の重合性のビニル系モノマーとのコポリマーが挙げられる。前記ビニル系モノマーの例としては、無水マレイン酸、マレイン酸、アクリル酸、メタクリル酸、メチルメタクリレート、グリシジルメタクリレート、イタコン酸、アクリルアミド、アクリルニトリル、マレイミド、ビニルピリジン、ビニルカルバゾール、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、フマル酸エステル、ビニルエチルエーテル、塩化ビニルなどが挙げられる。これらのうち、炭素数が3~10の α 、 β -不飽和カルボン酸又はそのアルキル（炭素数1~3）エステルが好ましい。

脂肪族ジエン系ポリマーとしては、ブタジエン、イソプレン、ペンタジエンなどの重合体などが挙げられる。好ましくは、1, 2又は3, 4構造の分枝鎖を有する重合体、又はこれらと他の重合性のビニル系モノマーとのコポリマーである。前記ビニル系モノマーとしては、上記スチレン系ポリマーについて記載したものと同様のものが挙げられる。

有機重合体（E）の重量平均分子量は、好ましくは200~80000の範囲であり、より好ましくは300~5000の範囲である。特に、重量平均分子量が300~5000程度の低中分子量のポリスチレン及びポリ- α

ーメチルスチレンは、溶融塩溶解性が良く最も好ましい。有機重合体（E）の含有量は、好ましくは0.1～50g/lの範囲であり、より好ましくは1～10g/lの範囲である。有機重合体をこのような範囲で用いると、デンドライド析出を防止し、表面平滑効果を発揮し、めっきやけが発生するのを防止できる。

[0017] 本発明の電気アルミニウム又はアルミニウム合金溶融塩めっき浴には、さらに光沢剤（F）を含有させてもよい。光沢剤（F）としては、脂肪族アルデヒド、芳香族アルデヒド、芳香族ケトン、含窒素不飽和複素環化合物、ヒドラジド化合物、S含有複素環化合物、S含有置換基を有する芳香族炭化水素、芳香族カルボン酸及びその誘導体、二重結合を有する脂肪族カルボン酸及びその誘導体、アセチレンアルコール化合物及び三フッ化塩化エチレン樹脂などが挙げられる。これらの光沢剤は、単独で使用してもよく、又は2種以上を組み合わせて用いてもよい。

脂肪族アルデヒドとしては、例えば炭素数2～12の脂肪族アルデヒドであり、具体的にはトリブromoアセトアルデヒド、メタアルデヒド、2-エチルヘキシルアルデヒド、ラウリルアルデヒドなどが挙げられる。

芳香族アルデヒドとしては、例えば炭素数7～10の芳香族アルデヒドであり、具体的には0-カルボキシベンズアルデヒド、ベンズアルデヒド、0-クロルベンズアルデヒド、p-トルアルデヒド、アニスアルデヒド、p-ジメチルアミノベンズアルデヒド、テレフタルアルデヒドなどが挙げられる。

芳香族ケトンとしては、例えば炭素数8～14の芳香族ケトンであり、具体的にはベンザルアセトン、ベンゾフェノン、アセトフェノン、塩化テレフタロイルベンジルなどが挙げられる。

[0018] 含窒素不飽和複素環化合物としては、例えば炭素数3～14の窒素複素環化合物であり、具体的にはピリミジン、ピラジン、ピリダジン、s-トリアジン、キノキサリン、フタラジン、1,10-フェナントロリン、1,2,3-ベンゾトリアゾール、アセトグアナミン、塩化シアヌル、イミダゾール

− 4 − アクリル酸などが挙げられる。

ヒドラジド化合物としては、例えばマレイン酸ヒドラジド、イソニコチン酸ヒドラジド、フタル酸ヒドラジドなどが挙げられる。

S含有複素環化合物としては、例えば炭素数3～14のS含有複素環化合物であり、具体的にはチオウラシル、チオニコチン酸アミド、s-トリチアン、2-メルカプト-4,6-ジメチルピリミジンなどが挙げられる。

S含有置換基を有する芳香族炭化水素としては、例えば炭素数7～20のS含有置換基を有する芳香族炭化水素であり、具体的にはチオ安息香酸、チオイソジンゴ、チオインドキシル、チオキサントニン、チオキサントン、2-チオクマリン、チオクレゾール、チオジフェニルアミン、チオナフトール、チオフェノール、チオベンズアミド、チオベンズアニリド、チオベンズアルデヒド、チオナフテンキノン、チオナフテン、チオアセトアニリドなどが挙げられる。

[0019] 芳香族カルボン酸及びその誘導体としては、例えば炭素数7～15の芳香族カルボン酸及びその誘導体であり、具体的には安息香酸、テレフタル酸、安息香酸エチルなどが挙げられる。

二重結合を有する脂肪族カルボン酸及びその誘導体は、例えば炭素数3～12の二重結合を有する脂肪族カルボン酸及びその誘導体であり、具体的にはアクリル酸、クロトン酸、メタクリル酸、アクリル酸-2-エチルヘキシル、メタクリル酸-2-エチルヘキシルなどが挙げられる。

アセチレンアルコール化合物としては、例えばプロパギルアルコールなどが挙げられる。

三フッ化塩化エチレン樹脂としては、例えば平均分子量が500～1300の三フッ化塩化エチレン樹脂などが挙げられる。

光沢剤の含有量は、好ましくは0.001～0.1モル/lの範囲であり、より好ましくは0.002～0.02モル/lの範囲である。光沢剤をこのような範囲で用いると、平滑効果が得られ、高電流密度でめっきを施した場合でも、黒色スマット状の析出を生じることはない。

[0020] 本発明の電気めっき方法は、前記電気アルミニウム又はアルミニウム合金溶融塩めっき浴を用いて行われる。電気めっきは、直流もしくはパルス電流により行うことができるが、特にパルス電流が好ましい。パルス電流を用いる場合、デューティー比（ON/OFF比）は、好ましくは1：2～2：1であり、最も好ましくは1：1である。ON時間を5～20ms及びOFF時間を5～20msとする条件のパルス電流を用いると、電析する粒子が緻密化し、平滑になるので好ましい。浴温は、通常25～120℃の範囲であり、好ましくは50～100℃の範囲である。電流密度は、通常0.1～1.5A/dm²の範囲であり、好ましくは0.5～5A/dm²の範囲である。尚、本発明の溶融塩めっき浴は、酸素や水分に触れても安全であるが、めっき浴の安定性維持及びめっき性状などの点から、電気めっきは乾燥無酸素雰囲気中（乾燥窒素、乾燥アルゴン、乾燥空気中）で行うのが望ましい。また、電気めっきを実施する場合は、浴を攪拌するか又は/及び被めっき物を揺動することが望ましい。例えば、ジェット噴流や超音波攪拌などを使用すれば、電流密度をさらに高くすることができる。また、本発明の電気めっき方法は、好ましくはバレルめっき装置を用いて行われる。

次に、実施例および比較例を示して本発明を説明する。

実施例

[0021]（実施例1）

AlCl₃と1-メチル-3-プロピルイミダゾリウムブロマイドとを2：1のモル比で混合溶融してなる浴に、99.9%のAl線を浸漬して48時間80℃で加温した。その後濾過を行い、ジメチルアミンボランを3g/L添加し、80℃にて1時間加温してめっき浴を調製した。次に、陰極として用いるハルセル銅板（板厚0.5mm）に対し、前処理として、アルカリ脱脂、アルカリ電解洗浄及び酸洗し、水洗後エチルアルコール洗浄し乾燥を行った。前記前処理した銅板を陰極、アルミニウム板（純度99.9%）を陽極として、乾燥窒素ガス雰囲気中、浴温50℃、パルス（デューティー比1：1、ON、OFF時間10ms）にて1Aで20分のAlめっきを行った。

。尚、めっき浴はスターラーで攪拌した。第1表に、めっき液の導電率、A1めっきの還元電位とハルセル外観からの得られたつき回り性を示す。

[0022] (実施例2)

A1Cl₃と1-メチル-3-プロピルイミダゾリウムブロマイドとを2:1のモル比で混合溶融してなる浴に、99.9%のA1線を浸漬して48時間80℃で加温した。その後濾過を行い、リチウムアルミニウムヒドライドを0.5g/L添加、80℃にて1時間加温しめっき浴を調製した。次に陰極として用いるハルセル銅板(板厚0.5mm)に対し、前処理として、アルカリ脱脂、アルカリ電解洗浄及び酸洗し、水洗後エチルアルコール洗浄し乾燥を行った。前記前処理した銅板を陰極、アルミニウム板(純度99.9%)を陽極として、乾燥窒素ガス雰囲気中、浴温50℃、パルス(デューティー比1:1、ON、OFF時間10ms)にて1Aで20分のA1めっきを行った。尚、めっき浴はスターラーで攪拌した。第1表に、めっき液の導電率、A1めっきの還元電位とハルセル外観からの得られたつき回り性を示す。

[0023] (実施例3)

A1Cl₃と1-メチル-3-プロピルイミダゾリウムブロマイドとを2:1のモル比で混合溶融してなる浴に、99.9%のA1線を浸漬して48時間80℃で加温した。この浴に、無水塩化ジルコニウム3g/L、無水塩化マンガン3g/L添加溶解させた。その後濾過を行い、ジメチルアミンボランを3g/L添加、80℃にて1時間加温しめっき浴を調製した。次に陰極として用いるハルセル銅板(板厚0.5mm)に対し、前処理として、アルカリ脱脂、アルカリ電解洗浄及び酸洗し、水洗後エチルアルコール洗浄し乾燥を行った。前記前処理した銅板を陰極、アルミニウム板(純度99.9%)を陽極として、乾燥窒素ガス雰囲気中、浴温50℃、パルス(デューティー比1:1、ON、OFF時間10ms)にて1Aで20分のA1めっきを行った。尚、めっき浴はスターラーで攪拌した。第1表に、めっき液の導電率、ハルセル外観からの得られたつき回り性を示す。

[0024] (実施例4)

AlCl₃と1-メチル-3-プロピルイミダゾリウムブロマイドとを2 : 1のモル比で混合溶融してなる浴に、99.9%のAl線を浸漬して48時間80℃で加温した。この浴に、無水塩化ジルコニウム3g/L、無水塩化マンガン3g/L添加溶解させた。その後濾過を行い、リチウムアルミニウムハイドライドを0.5g/L添加、80℃にて1時間加温しめっき浴を調製した。次に陰極として用いるハルセル銅板(板厚0.5mm)に対し、前処理として、アルカリ脱脂、アルカリ電解洗浄及び酸洗し、水洗後エチルアルコール洗浄し乾燥を行った。前記前処理した銅板を陰極、アルミニウム板(純度99.9%)を陽極として、乾燥窒素ガス雰囲気中、浴温50℃、パルス(デューティー比1 : 1、ON、OFF時間10ms)にて1Aで20分のAlめっきを行った。尚、めっき浴はスターラーで攪拌した。第1表に、めっき液の導電率、ハルセル外観からの得られたつき回り性を示す。

[0025] (比較例1)

AlCl₃と1-メチル-3-プロピルイミダゾリウムブロマイドとを2 : 1のモル比で混合溶融してなる浴に、99.9%のAl線を浸漬して48時間80℃で加温した。その後濾過を行い、めっき浴を調製した。次に陰極として用いるハルセル銅板に対し、前処理として、アルカリ脱脂、アルカリ電解洗浄及び酸洗し、水洗後エチルアルコール洗浄し乾燥を行った。前記前処理した銅板を陰極、アルミニウム板(純度99.9%)を陽極として、乾燥窒素ガス雰囲気中、浴温50℃、パルス(デューティー比1 : 1、ON、OFF時間10ms)にてAlめっきを行った。尚、めっき浴はスターラーで攪拌した。第1表に、めっき液の導電率、Alめっきの還元電位とハルセル外観からの得られたつき回り性を示す。

[0026] (比較例2)

AlCl₃と1-メチル-3-プロピルイミダゾリウムブロマイドとを2 : 1のモル比で混合溶融してなる浴に、99.9%のAl線を浸漬して48時間80℃で加温した。この浴に、無水塩化ジルコニウム3g/L、無水塩化

マンガン 3 g / L 添加溶解させた。その後濾過を行い、めっき浴を調製した。次に陰極として用いるハルセル銅板に対し、前処理として、アルカリ脱脂、アルカリ電解洗浄及び酸洗し、水洗後エチルアルコール洗浄し乾燥を行った。前記前処理した銅板を陰極、アルミニウム板（純度 99.9%）を陽極として、乾燥窒素ガス雰囲気中、浴温 50℃、パルス（デューティー比 1 : 1、ON、OFF 時間 10 ms）にて Al めっきを行った。尚、めっき浴はスターラーで攪拌した。第 1 表に、めっき液の導電率、ハルセル外観からの得られたつき回り性を示す。

[0027]（実施例 5）

AlCl₃ と 1-メチル-3-プロピルイミダゾリウムブロマイドとを 2 : 1 のモル比で混合溶融してなる浴に、99.9% の Al 線を浸漬して 48 時間 80℃ で加温した。その後濾過を行い、ジメチルアミンボランを 3 g / L 添加し、80℃ にて 1 時間加温した。さらに、フェナントロリンを 0.5 g / L 添加混合しめっき浴を調製した。次に、陰極として用いるハルセル銅板（板厚 0.5 mm）に対し、前処理として、アルカリ脱脂、アルカリ電解洗浄及び酸洗し、水洗後エチルアルコール洗浄し乾燥を行った。前記前処理した銅板を陰極、アルミニウム板（純度 99.9%）を陽極として、乾燥窒素ガス雰囲気中、浴温 50℃、パルス（デューティー比 1 : 1、ON、OFF 時間 10 ms）にて 1 A で 20 分の Al めっきを行った。尚、めっき浴はスターラーで攪拌した。第 1 表に、めっき液の導電率、Al めっきの還元電位とハルセル外観からの得られたつき回り性を示す。

[0028]（実施例 6）

AlCl₃ と 1-メチル-3-プロピルイミダゾリウムブロマイドとを 2 : 1 のモル比で混合溶融してなる浴に、99.9% の Al 線を浸漬して 48 時間 80℃ で加温した。その後濾過を行い、リチウムアルミニウムヒドライドを 0.5 g / L 添加、80℃ にて 1 時間加温した。さらに、ポリスチレン（ピコラスティック A-75）を 2.5 g / L 添加混合しめっき浴を調製した。次に陰極として用いるハルセル銅板（板厚 0.5 mm）に対し、前処理

として、アルカリ脱脂、アルカリ電解洗浄及び酸洗し、水洗後エチルアルコール洗浄し乾燥を行った。前記前処理した銅板を陰極、アルミニウム板（純度99.9%）を陽極として、乾燥窒素ガス雰囲気中、浴温50℃、パルス（デューティー比1:1、ON、OFF時間10ms）にて1Aで20分のAlめっきを行った。尚、めっき浴はスターラーで攪拌した。第1表に、めっき液の導電率、Alめっきの還元電位とハルセル外観からの得られたつき回り性を示す。

[0029] 第1表

	還元電位 (V)	25℃導電率 (mS/cm)	つき回り性(高電流側からの めっきの着いている距離(cm))
実施例 1	-0.55	28	10
実施例 2	-0.30	26	9
実施例 3	—	29	10
実施例 4	—	27	9
比較例 1	-0.65	20	6
比較例 2	—	19	7
実施例 5	-0.57	28	9
実施例 6	-0.32	26	9

請求の範囲

- [請求項1] (A) ハロゲン化アルミニウムを主成分とし、
(B) 少なくとも1種の他のハロゲン化物を含んでなる電気アルミニウム又はアルミニウム合金溶融塩めっき浴に、
(C) 周期律表第1族第2～第6周期元素の水素化物及び／又は第13族第2～第6周期元素の水素化物、及びアミンボラン化合物からなる群より選ばれた1種又は2種以上の還元性化合物を添加した後加熱処理してなる電気アルミニウム又はアルミニウム合金溶融塩めっき浴。
- [請求項2] 還元性化合物(C) がリチウムアルミニウムヒドライド、リチウムヒドライド、リチウムナトリウムヒドライド、ナトリウムヒドライド、水素化ホウ素ナトリウム、ジメチルアミンボラン、ジエチルアミンボラン及びトリメチルアミンボランからなる群より選ばれた1種又は2種以上の化合物である、請求項1に記載の電気アルミニウム又はアルミニウム合金溶融塩めっき浴。
- [請求項3] 還元性化合物(C) がリチウムアルミニウムヒド及び／又はジメチルアミンボランである、請求項2に記載の電気アルミニウム又はアルミニウム合金溶融塩めっき浴。
- [請求項4] 他のハロゲン化物(B) がN-アルキルピリジニウムハライド、N-アルキルイミダゾリウムハライド、N, N'-ジアルキルイミダゾリウムハライド、N-アルキルピラゾリウムハライド、N, N'-ジアルキルピラゾリウムハライド、N-アルキルピロリジニウムハライド及びN, N'-ジアルキルピロリジニウムハライドからなる群より選ばれる1種又は2種以上の化合物である、請求項1～3のいずれか1項に記載の電気アルミニウム又はアルミニウム合金溶融塩めっき浴。
- [請求項5] ハロゲン化アルミニウム(A) と他のハロゲン化物(B) とを1:1～3:1のモル比で含む請求項1～4のいずれか1項に記載の電気アルミニウム又はアルミニウム合金溶融塩めっき浴。

- [請求項6] 加熱処理が、該めっき浴を温度50～100℃に加温して還元性化合物(C)を分解することを含み、請求項1～5のいずれか1項に記載の電気アルミニウム又はアルミニウム合金溶融塩めっき浴。
- [請求項7] 加熱処理が、還元性化合物(C)を分解し、生成するH₂ガスをめっき液中から排出することを含み、請求項6記載の電気アルミニウム又はアルミニウム合金溶融塩めっき浴。
- [請求項8] 電気アルミニウム又はアルミニウム合金溶融塩めっき液が該めっき液中のハロゲン化アルミニウム(A)に由来する不純物金属を除去したものである、請求項1～7のいずれか1項に記載の電気アルミニウム又はアルミニウム合金溶融塩めっき浴。
- [請求項9] 不純物金属を除去する方法が、該めっき液中にA1線又はA1粉末を浸漬して不純物金属を除去する方法、又は該めっき液中に陰極アルミ板若しくは陽極アルミ板を設置してこれに電流を通電することによって不純物金属を除去する方法である、請求項8記載の電気アルミニウム又はアルミニウム合金溶融塩めっき浴。
- [請求項10] 不純物金属が鉄及び／又は銅である、請求項8又は9記載の電気アルミニウム又はアルミニウム合金溶融塩めっき浴。
- [請求項11] さらに、Zr、Ti、Mo、W、Mn、Ni、Co、Sn、Zn、Si、Nd及びDyからなる群より選ばれる1種又は2種以上の金属の化合物(D)を0.1～100g/l含有する請求項1～10のいずれか1項に記載の電気アルミニウム又はアルミニウム合金溶融塩めっき浴。
- [請求項12] さらに、有機重合体を0.1～50g/l含有する請求項1～11のいずれか1項に記載の電気アルミニウム又はアルミニウム合金溶融塩めっき浴。
- [請求項13] さらに、光沢剤を0.001～0.1mol/l含有する請求項1～12のいずれか1項に記載の電気アルミニウム又はアルミニウム合金溶融塩めっき浴。

- [請求項14] (A) ハロゲン化アルミニウムを主成分とし、
 (B) 少なくとも1種の他のハロゲン化物を含む電気アルミニウム
又はアルミニウム合金熔融塩めっき浴の前処理方法であって、
 該めっき浴に、
 (C) 周期律表第1族第2～第6周期元素の水素化物及び／又は第
13族第2～第6周期元素の水素化物、及びアミンボラン化合物から
なる群より選ばれた1種又は2種以上の還元性化合物を添加した後加
熱処理することを特徴とする電気アルミニウム又はアルミニウム合金
めっき浴の前処理方法。
- [請求項15] 請求項1～13のいずれか1項に記載の電気アルミニウム又はアル
ミニウム合金熔融塩めっき浴を用いることを特徴とする電気めっき方
法。
- [請求項16] パルス電流を用いる請求項15に記載の電気めっき方法。
- [請求項17] バレルめっき装置を用いる請求項15又は16に記載の電気めっき
方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/050017

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C25D3/66(2006.01) i, C25D5/18(2006.01) i

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)

C25D3/66, C25D5/18

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2012

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2012 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2012

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 7-157891 A (Nippon Steel Corp.), 20 June 1995 (20.06.1995), claims; paragraph [0007] (Family: none)	1-17
Y	JP 6-88282 A (Nippon Steel Corp.), 29 March 1994 (29.03.1994), claims; paragraph [0007] (Family: none)	1-17
Y	JP 2006-161154 A (Hitachi Metals, Ltd.), 22 June 2006 (22.06.2006), paragraph [0005] (Family: none)	1-17

 Further documents are listed in the continuation of Box C. 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
05 April, 2012 (05.04.12)Date of mailing of the international search report
17 April, 2012 (17.04.12)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/050017

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2008-195990 A (Dipsol Chemicals Co., Ltd.), 28 August 2008 (28.08.2008), paragraphs [0019] to [0022] (Family: none)	8-13,16
Y	JP 2008-195989 A (Dipsol Chemicals Co., Ltd.), 28 August 2008 (28.08.2008), paragraphs [0020] to [0024] (Family: none)	8-13,16
Y	JP 2009-173977 A (Dipsol Chemicals Co., Ltd.), 06 August 2009 (06.08.2009), claims (Family: none)	11-13,16
A	JP 5-148680 A (Dipsol Chemicals Co., Ltd.), 15 June 1993 (15.06.1993), (Family: none)	1-17
A	JP 61-213389 A (Sumitomo Metal Industries, Ltd.), 22 September 1986 (22.09.1986), (Family: none)	1-17
A	JP 48-32266 B1 (Nisshin Steel Co., Ltd.), 04 October 1973 (04.10.1973), & BE 758730 A & BE 758730 A1 & NL 7016760 A & DE 2063599 A & FR 2072071 A & AU 2328870 A	1-17

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C25D3/66(2006.01)i, C25D5/18(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C25D3/66, C25D5/18

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国实用新案公報	1922-1996年
日本国公開实用新案公報	1971-2012年
日本国实用新案登録公報	1996-2012年
日本国登録实用新案公報	1994-2012年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 7-157891 A (新日本製鐵株式会社) 1995.06.20, 【特許請求の範囲】, 【0007】 (ファミリーなし)	1-17
Y	JP 6-88282 A (新日本製鐵株式会社) 1994.03.29, 【特許請求の範囲】, 【0007】 (ファミリーなし)	1-17
Y	JP 2006-161154 A (日立金属株式会社) 2006.06.22, 【0005】 (ファミリーなし)	1-17

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

05.04.2012

国際調査報告の発送日

17.04.2012

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

瀧口 博史

電話番号 03-3581-1101 内線 3425

4E

3032

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2008-195990 A (ディップソール株式会社) 2008.08.28, 【0019】 - 【0022】 (ファミリーなし)	8-13, 16
Y	JP 2008-195989 A (ディップソール株式会社) 2008.08.28, 【0020】 - 【0024】 (ファミリーなし)	8-13, 16
Y	JP 2009-173977 A (ディップソール株式会社) 2009.08.06, 【特許請求の範囲】 (ファミリーなし)	11-13, 16
A	JP 5-148680 A (ディップソール株式会社) 1993.06.15, (ファミリーなし)	1-17
A	JP 61-213389 A (住友金属工業株式会社) 1986.09.22, (ファミリーなし)	1-17
A	JP 48-32266 B1 (日新製鋼株式会社) 1973.10.04, & BE 758730 A & BE 758730 A1 & NL 7016760 A & DE 2063599 A & FR 2072071 A & AU 2328870 A	1-17