

(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

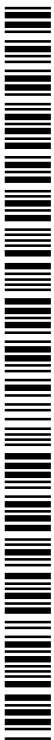
(43) 国際公開日
2013年12月12日(12.12.2013)



(10) 国際公開番号

WO 2013/183644 A1

- (51) 国際特許分類:
C23C 22/53 (2006.01) C23C 22/30 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/065491
- (22) 国際出願日: 2013年6月4日(04.06.2013)
- (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 2012-127123 2012年6月4日(04.06.2012) JP
- (71) 出願人: 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: 山口 慎司 (YAMAGUCHI Shinji); 〒2700121 千葉県流山市西初石5-59-1 ディップソール株式会社 おおたかの森テクニカルセンター内 Chiba (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, BN, 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, KE, KG, 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, PA, 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, 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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第21条(3))



WO 2013/183644 A1

(54) Title: TRIVALENT CHROMIUM-CONVERSION PROCESSING SOLUTION CONTAINING ALUMINUM-MODIFIED COLLOIDAL SILICA

(54) 発明の名称: アルミ変性コロイダルシリカを含有した3価クロム化成処理液

(57) Abstract: The present invention provides a trivalent chromium-conversion processing solution characterized by containing aluminum-modified colloidal silica.

(57) 要約: 本発明は、アルミ変性コロイダルシリカを含有することを特徴とする3価クロム化成処理液を提供する。

明 細 書

発明の名称：

アルミ変性コロイダルシリカを含有した3価クロム化成処理液

技術分野

[0001] 本発明は、金属表面、特に亜鉛又は亜鉛合金めっき上に耐食性の3価クロム化成処理皮膜を形成させるための3価クロム化成処理液、それを用いて亜鉛又は亜鉛合金めっき上に3価クロム化成処理皮膜を形成させる方法及び亜鉛又は亜鉛合金めっき上に形成された3価クロム化成処理皮膜に関する。

背景技術

[0002] 金属表面の防食方法として亜鉛又は亜鉛合金めっきを行う方法などがあるが、めっき単独では耐食性が十分ではなく、めっき後6価クロムを含むクロム酸処理、いわゆるクロメート処理が産業界で広範囲に採用されている。しかしながら、近年、6価クロムが人体や環境に悪い影響を与える事が指摘され、6価クロムの使用が規制されるようになった。その代替技術の1つとして3価クロムを使用した防錆皮膜がある。例えば、特開2000-509434号公報や特開2004-003019号公報では、3価クロム塩と硝酸根、有機酸、コバルト等の金属塩を含む処理液を使用して処理する方法が開示されている。また、特開2001-335958号公報及び特開2005-126797号公報に3価クロム塩と硝酸根、有機酸、コバルト等の金属塩を含む亜鉛合金めっき用3価クロム化成処理剤を使用して処理する方法が開示されている。

発明の概要

[0003] 従来、金属防食表面処理に用いられる3価クロム化成処理剤において、耐食性向上などのためにコロイダルシリカを含有した3価クロム化成処理剤が用いられる場合がある。しかしながら、コロイダルシリカ含有の3価クロム化成処理液を使用して、亜鉛又は亜鉛合金めっき上にコロイダルシリカ含有の3価クロム化成処理皮膜を形成させると、例えばステンレス製のバレルか

ごなどを用いて化成処理を行うなどの場合において、亜鉛めっき又は亜鉛合金めっき上にもやのような白い無光沢外観が不均一に生じる場合があり、改良が望まれていた。本発明は、従来のコロイダルシリカを用いる3価クロム化成処理に見られた、このようなもやのような白い無光沢外観を生じさせないコロイダルシリカを含有した3価クロム化成処理液の提供を目的とする。

[0004] 本発明者らが鋭意検討した結果、アルミ変性コロイダルシリカを含有した3価クロム化成処理液を用いることにより、上記課題を解決することができることを見出した。すなわち、本発明は、アルミ変性コロイダルシリカを含有することを特徴とする3価クロム化成処理液を提供する。

また、本発明は、金属表面、好ましくは亜鉛又は亜鉛合金めっきを前記3価クロム化成処理液に接触させて得られた3価クロム化成処理皮膜を提供する。

[0005] 本発明により、金属表面、好ましくは亜鉛又は亜鉛合金めっき上に、従来のコロイダルシリカ含有の3価クロム化成処理皮膜と比較して、もやのような白い無光沢外観部のない良好な外観の3価クロム化成処理皮膜を得ることができる。

発明を実施するための形態

[0006] 本発明の3価クロム化成処理液は、アルミ変性コロイダルシリカを、好ましくは2～100g/L、より好ましくは3～80g/L、特に好ましくは5～50g/L有することを特徴とする。

本発明の3価クロム化成処理液で処理される金属表面としては、特に制限はなく、亜鉛及び亜鉛合金、鉄合金、アルミニウム及びアルミニウム合金、ニッケル及びニッケル合金などであってもよい。好ましくは、亜鉛又は亜鉛合金であり、このような亜鉛又は亜鉛合金表面としては、鉄、ニッケル、銅などの各種金属、又はこれらの合金、あるいは亜鉛置換処理を施したアルミニウムなどの板状物、直方体、円柱、円筒、球状物など種々の形状の基体上に亜鉛又は亜鉛合金めっきを施したものが挙げられる。基体上に亜鉛又は亜鉛合金めっきを析出させるために用いるめっき浴としては、特に制限は

なく、硫酸浴、アンモン浴、カリ浴などの酸性浴、アルカリノーシアン浴、アルカリシアン浴などのアルカリ浴のいずれを用いても良い。基体上に析出させる亜鉛又は亜鉛合金めっきの厚みは任意とすることができるが、好ましくは $1\mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $5\sim 25\mu\text{m}$ である。亜鉛合金めっきとしては、亜鉛-鉄合金($\text{Zn}-\text{Fe}$)めっき、ニッケル共析率 $5\sim 20\%$ の亜鉛-ニッケル合金($\text{Zn}-\text{Ni}$)めっき、亜鉛-コバルト合金($\text{Zn}-\text{Co}$)めっき、錫-亜鉛合金($\text{Sn}-\text{Zn}$)めっきなどが挙げられる。好ましくは、亜鉛合金めっきは、 $\text{Zn}-\text{Fe}$ めっき(Fe 含量 $0.4\sim 2\text{wt}\%$)、 $\text{Zn}-\text{Ni}$ めっき(Ni 含量 $5\sim 18\text{wt}\%$)及び $\text{Sn}-\text{Zn}$ めっき(Zn 含量 $5\sim 60\text{wt}\%$)である。基体上に亜鉛又は亜鉛合金めっきを析出させた後、例えば水洗し、低濃度3価クロム、シュウ酸、マロン酸などの有機酸、コバルト塩及び無機酸イオン(例えば、塩酸、硫酸、硝酸、リン酸あるいはこれらの塩)を含有する水溶液で浸漬処理を行う。

[0007] アルミ変性コロイダルシリカを含有させる3価クロム化成処理液としては、特に制限はなく、公知の3価クロム化成処理液を用いることができる。本発明の3価クロム化成処理液に含まれる3価クロムイオンの供給源としては、3価クロムイオンを含むいずれのクロム化合物も使用することができるが、好ましくは塩化クロム、硫酸クロム、硝酸クロム、燐酸クロム、酢酸クロムなどの3価クロム塩を使用することができる。上記3価クロムの供給源は、1種あるいは2種以上を組み合わせ使用することができる。処理液中の3価クロムの濃度に性能的な制限はないが、排水処理の観点からは可能な限り低濃度化するのが好ましい。よって、耐食性能等も考慮に入れると、処理液中の3価クロムイオンの濃度は、好ましくは $0.5\sim 20\text{g/L}$ の範囲であり、より好ましくは $0.2\sim 5\text{g/L}$ の範囲であり、さらに好ましくは $1\sim 5\text{g/L}$ の範囲である。本発明においては、このような範囲の3価クロムイオン濃度とすることにより、排水処理の観点で、また経済的にも有利である。なお、本発明の3価クロム化成処理液は、一般に6価クロムフリー3価クロム皮膜と呼ばれる皮膜を形成させるための3価クロム化成処理液である

。

[0008] 本発明の3価クロム化成処理液は、さらに無機酸イオンを含んでいてもよい。無機酸イオンの供給源としては、塩酸、硝酸、硫酸又はそれらの塩などが挙げられる。上記無機酸は、1種又は2種以上を組み合わせ使用することができる。処理液中の無機酸イオンの濃度は、好ましくは1～50 g/Lの範囲であり、より好ましくは1～20 g/Lの範囲である。

本発明の3価クロム化成処理液はキレート剤を含まなくてもよい。しかしながら、キレート剤を含んでいるとより均一な化成皮膜が得られるので好ましい。キレート剤としては、キレート形成能のある有機カルボン酸及びその塩などが挙げられる。また、有機カルボン酸の中でも、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、クエン酸、アジピン酸などのジカルボン酸、クエン酸、酒石酸、リンゴ酸などのオキシカルボン酸及びトリカルバリル酸などの多価カルボン酸が好ましく、これらは塩（例えば、ナトリウム、カリウム、アンモニウム等の塩）の形態であってもよい。上記キレート剤は、1種又は2種以上を組み合わせ使用することができる。処理液中のキレート剤の濃度は、好ましくは1～40 g/Lの範囲であり、より好ましくは2～10 g/Lの範囲である。

[0009] 本発明の3価クロム化成処理液は、さらにCo、V、Ti、W、Zr、Mn、Mo、Ta、Ce、Sr、Fe及びAlからなる群より選ばれる金属イオンを含んでいてもよい。金属イオンの供給源としては、金属イオンの塩化物、硝酸塩、硫酸塩、酢酸塩、酸素酸塩などが挙げられる。上記金属イオンは、1種又は2種以上を組み合わせ使用することができる。処理液中の金属イオンの濃度は、好ましくは0.1～5 g/Lの範囲であり、より好ましくは0.5～3 g/Lの範囲である。

上記の他に、リン酸、亜リン酸などのリンの酸素酸及びそれらのアルカリ塩などから選ばれた1種以上を添加してもよい。この場合、処理液中の濃度は、好ましくは0.1～50 g/Lであり、より好ましくは0.5～20 g/Lである。

本発明の3価クロム化成処理液の好ましい態様は、3価クロムイオン濃度を0.5～20g/L、無機酸イオンを1～50g/L、有機カルボン酸又はその塩を1～40g/L、及びCo、V、Ti、W、Zr、Mn、Mo、Ta、Ce、Sr、Fe及びAlからなる群より選ばれる金属イオンを0.1～5g/Lを含有する。

[0010] 本発明の3価クロム化成処理液が含有するアルミ変性コロイダルシリカとは、コロイダルシリカをアルミン酸塩水溶液（例えば、アルミン酸ナトリウムなどのアルミン酸アルカリ塩を含む水溶液）或いは水酸基含有有機酸アルミニウム水溶液（例えば、乳酸アルミニウムを含む水溶液）で処理して得られたアルミン酸変性コロイダルシリカを意味する。このようなアルミ変性コロイダルシリカは、例えば特開平6-199515号公報、WO2008/111383A1、特開2007-277025号公報などにその製造方法が記載されている。本発明において用いられるアルミ変性コロイダルシリカは、 Al_2O_3/SiO_2 モル比が、好ましくは0.0001～0.05の範囲、より好ましくは0.001～0.04の範囲、特に好ましくは0.002～0.03の範囲である。また、アルミ変性シリカの一次粒径は、好ましくは1～100nmの範囲、より好ましくは2～50nmの範囲、特に好ましくは3～30nmの範囲である。このようなアルミ変性コロイダルシリカは市販品として入手可能である（例えば、米国デュポン社製LUDOX AM、日産化学工業（株）製スノーテックスCXS、スノーテックスC、日本化学工業（株）製シリカドール20ALなど）。

3価クロム化成処理液に添加する際の形態は、好ましくは無定型粒子状のアルミ変性コロイダルシリカを水中に固形分として約10～50重量%の範囲で分散させたアルカリ性のものである。そのpHは、好ましくは2～12の範囲、より好ましくは7～12の範囲、特に好ましくは8～11の範囲である。アルミ変性コロイダルシリカは、酸性の3価クロム化成処理液中において、或いはpH2～12の水溶液中においても凝集沈殿することはない。このようなアルミ変性コロイダルシリカを用いることにより、もやのような

白い無光沢外観が不均一に生じさせない3価クロム化成処理液を得ることができる。詳細な理由は不明であるが、形成された化成処理皮膜中にコロidalシリカが均一に分散析出するためと思われる。

アルミ変性コロidalシリカを3価クロム化成処理液に添加する方法は、特に制限はなく、公知の添加・混合方法を用いることができる。例えば、化成処理液を調製するために常温で各種添加剤を混入・攪拌する際に同時に添加してもよい。

[0011] 本発明のアルミ変性コロidalシリカ含有3価クロム化成処理液のpHは、好ましくは1～5であり、より好ましくは2～4である。pHの調整には、上記無機酸を用いてもよく、また水酸化アルカリ、アンモニア水などのアルカリ剤を用いてもよい。本発明のアルミ変性コロidalシリカ含有3価クロム化成処理液における上記成分の残分は水である。

亜鉛又は亜鉛合金めっきなどの金属表面を前記3価クロム化成処理液に接触させることにより、例えば亜鉛又は亜鉛合金めっき上に6価クロムフリー3価クロム化成処理皮膜を形成することができる。亜鉛又は亜鉛合金めっきなどの金属表面を前記3価クロム化成処理液に接触させる方法としては、上記3価クロム化成処理液に、例えば亜鉛又は亜鉛合金めっきした基体を浸漬するのが一般的である。例えば、10～40℃の液温で5～600秒浸漬するのが好ましく、より好ましくは15～120秒浸漬する。なお、亜鉛めっきでは3価クロム化成処理皮膜の光沢を増すために、通常3価クロム化成処理前に被処理物を稀硝酸溶液に浸漬させることが行われるが、本発明ではこのような前処理を用いてもよいし、用いなくてもよい。上記以外の条件や処理操作は、従来のクロメート処理方法に準じて行うことができる。

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

[0012] (実施例1)

ディップソール(株)製NZ-100浴を使用して厚さ8 μ mのジンケートZnめっきを施したボルトを、次に示す3価クロム化成処理液に浸漬した

(ボルトをステンレス製のカゴに入れて攪拌した)。処理温度は35℃であり、処理時間は40秒である。

3価クロム化成処理液は、70 mL/Lのディップソール(株)製ZT-444CSに、コロイダルシリカとして米国デュポン社製LUDOX AMを30 g/Lの量で添加して調製した。処理液のpHはNaOHを用いてpH 2.7に調整した。

[0013] (実施例2)

ディップソール(株)製NZ-110浴を使用して厚さ8 μmのジンケートZnめっきを施したボルトを、次に示す3価クロム化成処理液に浸漬した(ボルトをステンレス製のカゴに入れて攪拌した)。処理温度は30℃であり、処理時間は25秒である。

3価クロム化成処理液は、100 mL/Lのディップソール(株)製ZT-444Aに、コロイダルシリカとして日産化学工業(株)製スノーテックスCSを20 g/Lの量で添加して調製した。処理液のpHはNaOHを用いてpH 3.0に調整した。

[0014] (実施例3)

ディップソール(株)製NZ-200浴を使用して厚さ8 μmのジンケートZnめっきを施したボルトを、次に示す3価クロム化成処理液に浸漬した(ボルトをステンレス製のカゴに入れて攪拌した)。処理温度は30℃であり、処理時間は40秒である。

3価クロム化成処理液は、75 mL/Lのディップソール(株)製ZT-444DSM1に、コロイダルシリカとして日本化学工業(株)製シリカドール20ALを20 g/Lの量で添加して調製した。処理液のpHはNaOHを用いてpH 2.5に調整した。

[0015] (実施例4)

ディップソール(株)製FZ-272浴を使用して厚さ8 μmのZn-Feめっき(Fe含量0.4 wt%)を施したボルトを、次に示す3価クロム化成処理液に浸漬した(ボルトをステンレス製のカゴに入れて攪拌した)。

処理温度は40℃であり、処理時間は30秒である。

3価クロム化成処理液は、50 mL/Lのディップソール（株）製ZT-444Sに、コロイダルシリカとして日産化学工業（株）製スノーテックスCを10 g/Lの量で添加して調製した。処理液のpHはNaOHを用いてpH2.3に調整した。

[0016]（比較例1）

ディップソール（株）製NZ-100浴を使用して厚さ8 μmのジンケートZnめっきを施したボルトを、次に示す3価クロム化成処理液に浸漬した（ボルトをステンレス製のカゴに入れて攪拌した）。処理温度は35℃であり、処理時間は40秒である。

3価クロム化成処理液は、70 mL/Lのディップソール（株）製ZT-444CSに、コロイダルシリカとして米国デュポン社製LUDOX HS-30を30 g/Lの量で添加して調製した。処理液のpHはNaOHを用いてpH2.7に調整した。

[0017]（比較例2）

ディップソール（株）製NZ-110浴を使用して厚さ8 μmのジンケートZnめっきを施したボルトを、次に示す3価クロム化成処理液に浸漬した（ボルトをステンレス製のカゴに入れて攪拌した）。処理温度は30℃であり、処理時間は25秒である。

3価クロム化成処理液は、100 mL/Lのディップソール（株）製ZT-444Aに、コロイダルシリカとして日産化学工業（株）製スノーテックス20を20 g/Lの量で添加して調製した。処理液のpHはNaOHを用いてpH3.0に調整した。

[0018]（比較例3）

ディップソール（株）製NZ-200浴を使用して厚さ8 μmのジンケートZnめっきを施したボルトを、次に示す3価クロム化成処理液に浸漬した（ボルトをステンレス製のカゴに入れて攪拌した）。処理温度は30℃であり、処理時間は40秒である。

3価クロム化成処理液は、75 mL/Lのディップソール（株）製ZT-444DSM1に、コロイダルシリカとして日本化学工業（株）製シリカドール20を20 g/Lの量で添加して調製した。処理液のpHはNaOHを用いてpH2.5に調整した。

[0019]（比較例4）

ディップソール（株）製FZ-272浴を使用して厚さ8 μmのZn-Feめっき（Fe含量0.4 wt%）を施したボルトを、次に示す3価クロム化成処理液に浸漬した（ボルトをステンレス製のカゴに入れて攪拌した）。処理温度は40℃であり、処理時間は30秒である。

3価クロム化成処理液は、50 mL/Lのディップソール（株）製ZT-444Sに、コロイダルシリカとして日産化学工業（株）製スノーテックスOを10 g/Lの量で添加して調製した。処理液のpHはNaOHでpH2.3に調整した。

[0020]（耐食性塩水噴霧試験）

実施例1～3及び比較例1～3について、耐食性を塩水噴霧試験（JIS-Z-2371）により評価した。結果を表1に示す。

[表1]

表1 耐食性塩水噴霧試験結果（JIS-Z-2371）

	皮膜の外観	耐食性 白錆（5%）発生までの時間 （Hrs）
実施例1	均一な干渉色	168以上
実施例2	均一な干渉色	168以上
実施例3	均一な干渉色	168以上
実施例4	均一な干渉色	168以上
比較例1	もやのような白い無光沢部分のある不均一な干渉色	168以上
比較例2	もやのような白い無光沢部分のある不均一な干渉色	168以上
比較例3	もやのような白い無光沢部分のある不均一な干渉色	168以上
比較例4	やのような白い無光沢部分のある不均一な干渉色	168以上

請求の範囲

- [請求項1] アルミ変性コロイダルシリカを含有することを特徴とする3価クロム化成処理液。
- [請求項2] アルミ変性コロイダルシリカの含有量が2～100g/Lである、請求項1記載の3価クロム化成処理液。
- [請求項3] アルミ変性コロイダルシリカの Al_2O_3/SiO_2 モル比が0.0001～0.05の範囲である、請求項1又は2記載の3価クロム化成処理液。
- [請求項4] 3価クロムイオンを0.5～20g/L含有し、6価クロムイオンを含有せず、pHが1～5の範囲である、請求項1～3のいずれか1項記載の3価クロム化成処理液。
- [請求項5] 亜鉛又は亜鉛合金めっき上に3価クロム化成処理皮膜を形成させるための請求項1～4のいずれか1項記載の3価クロム化成処理液。
- [請求項6] 金属表面を請求項1～4のいずれか1項記載の3価クロム化成処理液に接触させて得られた3価クロム化成処理皮膜。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/065491

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C23C22/53(2006.01)i, C23C22/30(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)

C23C22/00-C23C22/86, C23C24/00-C23C30/00

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	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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 2003-73851 A (Nippon Steel Corp.), 12 March 2003 (12.03.2003), claim 1; paragraphs [0001], [0002], [0007] to [0015] (Family: none)	1-6
Y	JP 63-157878 A (Kansai Paint Co., Ltd.), 30 June 1988 (30.06.1988), claims 1, 8; page 4, upper left column, line 18 to lower left column, line 8 (Family: none)	1-6
Y	JP 6-199515 A (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 19 July 1994 (19.07.1994), claim 1; paragraphs [0001], [0044], [0045] (Family: none)	1-6

 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
27 June, 2013 (27.06.13)Date of mailing of the international search report
09 July, 2013 (09.07.13)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/065491

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 2005-126797 A (Dipsol Chemicals Co., Ltd.), 19 May 2005 (19.05.2005), paragraphs [0001], [0006] to [0011] (Family: none)	1-6

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. C23C22/53(2006.01)i, C23C22/30(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. C23C22/00-C23C22/86, C23C24/00-C23C30/00

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
 日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2013年
 日本国実用新案登録公報 1996-2013年
 日本国登録実用新案公報 1994-2013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 2003-73851 A (新日本製鐵株式会社) 2003.03.12, 請求項 1, 【0001】, 【0002】, 【0007】 - 【0015】 (ファミリーなし)	1-6
Y	JP 63-157878 A (関西ペイント株式会社) 1988.06.30, 特許請求の範囲 1, 8, 第4頁左上欄第18行-左下欄第8行 (ファミリーなし)	1-6

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 27.06.2013	国際調査報告の発送日 09.07.2013
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) 伊藤 寿美 電話番号 03-3581-1101 内線 3425

4E 4143

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 6-199515 A (日産化学工業株式会社) 1994.07.19, 請求項1, 【0001】, 【0044】, 【0045】 (ファミリーなし)	1-6
Y	JP 2005-126797 A (ディップソール株式会社) 2005.05.19, 【0001】, 【0006】 - 【0011】 (ファミリーなし)	1-6