

(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 7 月 25 日(25.07.2013)



(10) 国際公開番号

WO 2013/108713 A1

- (51) 国際特許分類:
C25D 5/54 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/050378
- (22) 国際出願日: 2013 年 1 月 11 日(11.01.2013)
- (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 2012-009423 2012 年 1 月 19 日(19.01.2012) JP
- (71) 出願人: サンアロー株式会社(SUNARROW LIMITED) [JP/JP]; 〒1040032 東京都中央区八丁堀 4 丁目 10-4 Tokyo (JP). 長瀬産業株式会社(NAGASE & CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5508668 大阪府大阪市西区新町 1 丁目 1-17 Osaka (JP). ナガセケムテックス株式会社(NAGASE CHEMTEX CORPORATION) [JP/JP]; 〒5508668 大阪府大阪市西区新町 1 丁目 1-17 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 小川 敦(OGAWA Atsushi); 〒9540076 新潟県見附市新幸町 5-1 サンアロー株式会社内 Niigata (JP). 池田 智明(IKEDA Tomoaki); 〒1038355 東京都中央区日本橋小舟町 5-1 長瀬産業株式会社内 Tokyo (JP). 藤田 貴史(FUJITA Takafumi); 〒6794124 兵庫県たつの市龍野町中井 236 番地 ナガセケムテックス株式会社内 Hyogo (JP). 細見 哲也(HOSOMI Tetsuya); 〒6794124 兵庫県たつの市龍野町中井 236 番地 ナガセケムテックス株式会社内 Hyogo (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人 安富国際特許事務所(YASUTOMI & ASSOCIATES); 〒5320003 大阪府大阪市淀川区宮原 3 丁目 5 番 36 号 Osaka (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, 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, 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), ユーロシヤ (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, 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: ELECTROPLATING PRIMER COMPOSITION, MANUFACTURING METHOD FOR PLATED PRODUCT, AND PLATED PRODUCT

(54) 発明の名称: 電解メッキ用プライマー組成物、メッキ物の製造方法及びメッキ物

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide an electroplating primer composition which is to be used for electroplating and which enables the formation of a conductive primer layer on the surface of a substrate, said conductive primer layer exhibiting excellent adhesion with the substrate. The electroplating primer composition is characterized by comprising (a) a conductive polymer, and (b) at least one component selected from the group consisting of acrylic monomers, acrylic oligomers, acrylic resins, epoxy resins, urethane resins, and ester resins.

(57) 要約: 本発明の目的は、電解メッキに使用する電解メッキ用プライマー組成物であって、基体表面に、基体との密着性に優れた導電性プライマー層を形成することができる電解メッキ用プライマー組成物を提供することにある。本発明の電解メッキ用プライマー組成物は、(a) 導電性ポリマーと、(b) アクリル系モノマー、アクリル系オリゴマー、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂及びエステル樹脂からなる群より選択される少なくとも 1 種の成分とを含有することを特徴とする。



WO 2013/108713 A1

明 細 書

発明の名称：

電解メッキ用プライマー組成物、メッキ物の製造方法及びメッキ物

技術分野

[0001] 本発明は、電解メッキ用プライマー組成物、この電解メッキ用プライマー組成物を用いたメッキ物の製造方法、及び、この製造方法により製造されたメッキ物に関する。

背景技術

[0002] 電子部品を構成する回路部品としては、樹脂やセラミック等からなる絶縁性基材の表面に銅等からなる導体層（回路）が形成された回路部品が広く知られており、このような回路部品の製造に際しては、電解メッキ法を利用して導体層が形成されている。

[0003] 一般に、電解メッキ法を利用して導体層を形成する場合、絶縁性基材の表面に直接導体層を形成することができないことから、通常、電解メッキ処理に先立ち、絶縁性基材の表面に無電解メッキ法を用いて薄い導体膜を形成し、その後、電解メッキ法を用いて導体層を形成している。

しかしながら、絶縁性基材の表面に無電解メッキ法を用いて導体膜を形成する場合には、予め粗面化処理された絶縁基材にパラジウムなど金属触媒を絶縁性基材に担持させ、アクセレータ等により絶縁性基材の表面に担持している金属触媒を活性化させた後、無電解メッキを行う必要がある。このため、絶縁基板へ無電解メッキを経て電解メッキにより導電層を形成する方法では、多数の処理工程が必要であり、触媒が担持できる基板に限りがある等の問題があった。

[0004] そこで、この問題を解決する方策として、基材表面に導電性ポリマー層を形成することにより基材表面に導電性を付与し、この導電性ポリマー層上に直接電解メッキ処理を施すことにより、基材表面に電解メッキ層を形成する方法が提案されている（例えば、特許文献 1、2 参照）。

[0005] しかしながら、特許文献 1、2 に開示された方法で製造されたメッキ物は、基材と電解メッキ層との密着性に乏しく、両者の間で容易に剥離が発生するとの問題があった。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開平 1 0－4 6 3 8 9 号公報

特許文献2：特開 2 0 0 3－2 3 1 9 9 1 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明は、基体、及び、電解メッキ層との密着性に優れた導電性プライマー層を形成するための電解メッキ用プライマー組成物を提供すること、並びに、この電解メッキ用プライマー組成物を用いたメッキ物の製造方法及びメッキ物を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、導電性ポリマーと特定の成分とを含有する組成物が、電解メッキ用プライマーとして極めて好適であるとの特性を見出し、本発明を完成した。

より詳細には、上記構成を備えた組成物を用いて基体の表面に導電性プライマー層を形成し、この導電性プライマー層を起点として電解メッキ層を形成した場合、基体、導電性プライマー層及び電解メッキ層の各層の密着性が相互に優れるため、上記組成物が電解メッキ用プライマーとして極めて好適であることを見出し、本発明を完成した。

[0009] 本発明の電解メッキ用プライマー組成物は、

(a) 導電性ポリマーと、

(b) アクリル系モノマー、アクリル系オリゴマー、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂及びエステル樹脂からなる群より選択される少なくとも 1 種の成分と

を含有することを特徴とする。

[0010] 本発明の電解メッキ用プライマー組成物において、上記（b）成分は、分子内にアクリル基又はエポキシ基を2個以上含む化合物が好ましい。また、上記（b）成分の配合量は、上記（a）導電性ポリマー100質量部に対して10～1500質量部であることが好ましい。

[0011] 本発明の電解メッキ用プライマー組成物において、上記（a）導電性ポリマーは、分子内にチオフェン環を少なくとも1つ含む導電性ポリマーであることが好ましく、ポリ（3，4－二置換チオフェン）、又は、ポリ（3，4－二置換チオフェン）とポリ陰イオンとの複合体であることがより好ましい。さらに、ポリ（3，4－二置換チオフェン）は、ポリエチレンジオキシチオフェンであることが特に好ましい。

[0012] また、本発明のメッキ物の製造方法は、

（1）基体（A）の表面の一部又は全部に、本発明の電解メッキ用プライマー組成物を用いて導電性プライマー層（B）を形成する工程、及び、

（2）上記導電性プライマー層（B）上に電解メッキにより電解メッキ層（C）を形成する工程、

を経ることを特徴とする。

[0013] 本発明のメッキ物の製造方法において、上記基体（A）は、樹脂基体、ガラス基体又はセラミック基体であることが好ましい。

ここで、上記樹脂基体の材料樹脂は、エポキシ樹脂、ポリアセタール、ポリアミド、ポリフタルアミド、ポリカーボネート、変性ポリフェニレンエーテル、ポリブチレンテレフタレート、シンジオタクチックポリスチレン、ポリアクリレート、ポリスルホン、ポリエーテルサルフォン、ポリフェニレンスルファイド、ポリエーテルケトン、ポリイミド、ポリエーテルイミド、フッ素樹脂、液晶ポリマー、ポリエチレンテレフタレート、及びABS樹脂からなる群から選択される少なくとも1種であることが好ましい。

[0014] 本発明のメッキ物の製造方法では、上記基体（A）に前処理を施す工程をさらに含むことが好ましい。

[0015] また、本発明のメッキ物は、本発明のメッキ物の製造方法を用いて製造されたことを特徴とし、上記メッキ物は、回路部品、電磁波シールド部材、又は装飾品であることが好ましい。

発明の効果

[0016] 本発明の電解メッキ用プライマー組成物は、少なくとも（a）導電性ポリマーと、（b）特定の成分とを含有するため、基体表面に、基体との密着性に優れた電解メッキ層を形成するための電解メッキ用プライマーとして好適である。

また、本発明のメッキ物の製造方法では、本発明の電解メッキ用プライマー組成物を用いて導電性プライマー層を形成するため、基体表面に密着性に優れた電解メッキ層を備えたメッキ物を製造することができる。

さらに、本発明のメッキ物は、本発明のメッキ物の製造方法を用いて製造されたものであるため、導電性プライマー層、基体及び電解メッキ層の各層の相互の密着性が優れている。

発明を実施するための形態

[0017] まず、本発明の電解メッキ用プライマー組成物について説明する。

本発明の電解メッキ用プライマー組成物は、

（a）導電性ポリマーと、

（b）アクリル系モノマー、アクリル系オリゴマー、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂及びエステル樹脂からなる群より選択される少なくとも1種の成分と

を含有することを特徴とする。

[0018] 本発明の電解メッキ用プライマー組成物は、（a）導電性ポリマーと（b）成分とを必須成分としており、特に、（b）成分として特定の化合物を含有していることが重要である。

そこで、まずは、上記電解メッキ用プライマー組成物の構成成分のうち、（b）成分について説明する。

なお、本発明の電解メッキ用プライマー組成物において、（b）成分は、本

発明の電解メッキ用プライマー組成物を用いて導電性プライマー層を形成した際にバインダーとして機能する成分であり、それ自身がそのままバインダーとして機能するものであってもよいし、重合反応や架橋反応（硬化反応）を経た後、バインダーとして機能するものであってもよい。

[0019] (b) 成分

上記(b)成分は、アクリル系モノマー、アクリル系オリゴマー、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂及びエステル樹脂からなる群より選択される少なくとも1種である。

上記電解メッキ用プライマー組成物は、このような特定の成分を含有するため、電解メッキ用プライマーとした際に優れた特性、即ち、基体及び電解メッキ層との密着性に優れるとの特性を有する。

[0020] (b-1) アクリル系モノマー、アクリル系オリゴマー、アクリル樹脂

上記アクリル系モノマーとは、重合して後述するアクリル樹脂となる単量体成分をいい、重合して後述するアクリル樹脂となるものであれば特に限定されない。

また、上記アクリル系オリゴマーは、上記アクリル系モノマーが重合した重合体であって、さらに重合して後述するアクリル樹脂となるものであれば特に限定されない。なお、上記アクリル系オリゴマーとは、その分子量が比較的分子量のものをいうが、その分子量は限定されるものではない。

[0021] 上記アクリル樹脂としては、例えば、(メタ)アクリル系樹脂、ビニルエステル系樹脂等が挙げられる。これらのアクリル樹脂としては、例えば、カルボキシル基、酸無水物基、スルホン酸基、燐酸基などの酸基を有する重合性単量体を構成モノマーとして含む重合体であればよく、例えば、上記酸基を有する重合性単量体の単独又は共重合体、上記酸基を有する重合性単量体と共重合性単量体との共重合体等が挙げられる。

[0022] 上記(メタ)アクリル系樹脂としては、(メタ)アクリル系単量体を主たる構成モノマー（例えば、50モル%以上）として含んでいればよく、(メタ)アクリル系単量体及び共重合性単量体のうち、少なくとも一方が酸基を有

していればよい。(メタ)アクリル系樹脂としては、例えば、上記酸基を有する(メタ)アクリル系単量体[(メタ)アクリル酸、スルホアルキル(メタ)アクリレート、スルホン酸基含有(メタ)アクリルアミド等]の単独又は共重合体、上記酸基を有していてもよい(メタ)アクリル系単量体と酸基を有する他の重合性単量体[他の重合性カルボン酸、重合性多価カルボン酸又は無水物、ビニル芳香族スルホン酸等]及び／又は上記共重合性単量体[例えば、(メタ)アクリル酸アルキルエステル、グリシジル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリロニトリル、芳香族ビニル単量体等]との共重合体、上記酸基を有する他の重合体単量体と(メタ)アクリル系共重合性単量体[例えば、(メタ)アクリル酸アルキルエステル、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリロニトリル等]との共重合体、ロジン変性ウレタンアクリレート、特殊変性アクリル樹脂、ウレタンアクリレート、エポキシアクリレート、ウレタンアクリレートエマルジョンなどが挙げられる。

[0023] これらの(メタ)アクリル系樹脂のうち、少なくとも(メタ)アクリル酸を含む重合体、例えば、(メタ)アクリル酸－(メタ)アクリル酸エステル重合体(アクリル酸－メタクリル酸メチル共重合体等)、(メタ)アクリル酸－(メタ)アクリル酸エステルースチレン共重合体(アクリル酸－メタクリル酸メチルースチレン共重合体等)等が好ましい。

[0024] (b-2) エポキシ樹脂

上記エポキシ樹脂は、分子中に2個以上のエポキシ基をもつ化合物であればよく、例えば、ビスフェノールA型エポキシ、ビスフェノールF型エポキシ、多官能エポキシ、可塑性エポキシ、臭素化エポキシ、グリシジルエステル型エポキシ、高分子型エポキシ、ビフェニル型エポキシ、ノボラック型エポキシ、環式脂肪族エポキシ、トリグリシジリソシアヌレート等や、これらの(共)重合体等が挙げられる。

この中でも水溶性、アルコールの混合溶媒に可溶なエポキシ樹脂を好適に用いることができ、例えば、ソルビトールグリシジルエーテル、ポリグリセロ

ールグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールグリシジルエーテル、ジグリセロールグリシジルエーテル、トリメチロールプロパングリシジルエーテル、レゾルシノールグリシジルエーテル、ネオペンチルグリシジルエーテル、ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、エチレングリシジルエーテル、プロピレングリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、エチルヘキシルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、フェノールグリシジルエーテル、tert-ブチルグリシジルエーテル、ラウリルアルコールグリシジルエーテル、ポリブタジエングリシジルエーテル、ジグリシジルオルトフタレート、ヒドロキノンジグリシジルエーテル、ジグリシジルテレフタレート、n-グリシジルフタルイミド、又はその類縁体を好適に用いることができる。

[0025] (b-3) ウレタン樹脂

上記ウレタン樹脂は、イソシアネート基を有する化合物とヒドロキシル基を有する化合物を共重合させた高分子化合物であり、例えば、エステル・エーテル系ポリウレタン、エーテル系ポリウレタン、ポリエステル系ポリウレタン、カーボネート系ポリウレタン、アクリル系ポリウレタン等が好ましく使用される。

[0026] (b-4) エステル樹脂

上記エステル系樹脂としては、2つ以上のカルボキシル基を分子内に有する化合物と2つ以上のヒドロキシル基を有する化合物を重縮合した高分子化合物であり、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリトリメチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンナフタレート等が好ましく使用される。

[0027] 本発明の電解メッキ用プライマー組成物は、これらの(b)成分を単独で含有していても良いし、2種以上を含有していてもよい。

上記(b)成分として、分子内にアクリル基又はエポキシ基を2個以上含む化合物が特に好ましい。

上記(b)成分として、分子内にアクリル基又はエポキシ基を2個以上持つ

化合物を電解メッキ用プライマー組成物に配合することにより、この電解メッキ用プライマー組成物からなる層を形成した後、光照射処理及び／又は加熱処理を施すことにより分子内に架橋構造を有する導電性プライマー層を形成することができる。

電解メッキにより、導電性プライマー層上に電解メッキ層を形成する際、導電性プライマー層の中はメッキ金属と電解メッキ用プライマー組成物とが混在する状態にある。

ここで、導電性プライマー層が架橋構造を有さない場合、導電性プライマー層の膜強度が弱く、電解メッキ中に導電性プライマー層の中でメッキ金属が凝集し、導電性プライマー層が破壊されるまで成長してしまうと、導電性プライマー層自体が破壊され、電解メッキ層と基体の密着が取れなくなる。一方、導電性プライマー層が架橋構造を有する場合は、メッキ金属の凝集が抑制され、異常な成長が起こらず、導電性プライマー層にはメッキ金属と電解メッキ用プライマー組成物とが適度に混在することで電解メッキ層と導電性プライマー層の密着が取れ、それゆえ電解メッキ層と基体の密着が取れることになる。

上記分子内にアクリル基又はエポキシ基を2個以上含む化合物は、それ自身が架橋してバインダーとして機能するものであってもよいし、重合した後又は重合とともに、架橋してバインダーとして機能するものであってもよい。

[0028] 上記分子内にアクリル基又はエポキシ基を2個以上含む化合物の具体例としては、例えば、U-4HA（新中村化学工業社製）、U-6HA（新中村化学工業社製）U-6LPA（新中村化学工業社製）、UA-1100（新中村化学工業社製）、UA-53H（新中村化学工業社製）、U-33H（新中村化学工業社製）、U-2000（新中村化学工業社製）、UA-4200（新中村化学工業社製）、U-122P（新中村化学工業社製）、UA-7100（新中村化学工業社製）、UA-7200（新中村化学工業社製）、NK OLIGO UA-W2A（新中村化学工業社製）、NK ESTER 701A（新中村化学工業社製）、NK ESTER A-TMM-

3 L M-N (新中村化学工業社製)、NK E S T E R 2 3 G (新中村化学工業社製)、NK E S T E R B P E-1 3 0 0 N (新中村化学工業社製)、NK E S T E R A-D P H-1 2 E (新中村化学工業社製)、NK E S T E R C B X-1 N (新中村化学工業社製)、E B E C R Y L 1 1 (ダイセルサイテック社製)、E B E C R Y L 1 2 (ダイセルサイテック社製)、E B E C R Y L 2 0 0 0 (ダイセルサイテック社製)、E B E C R Y L 6 0 0 (ダイセルサイテック社製)、E B E C R Y L 6 0 5 (ダイセルサイテック社製)、E B E C R Y L 6 4 5 (ダイセルサイテック社製)、E B E C R Y L 8 6 0 (ダイセルサイテック社製)、E B E C R Y L 1 6 0 6 (ダイセルサイテック社製)、E B E C R Y L 3 5 0 0 (ダイセルサイテック社製)、E B E C R Y L 3 6 0 8 (ダイセルサイテック社製)、E B E C R Y L 3 7 0 0 (ダイセルサイテック社製)、E B E C R Y L 3 7 0 1 (ダイセルサイテック社製)、E B E C R Y L 3 7 0 2 (ダイセルサイテック社製)、E B E C R Y L 3 7 0 3 (ダイセルサイテック社製)、E B E C R Y L 3 7 0 8 (ダイセルサイテック社製)、E B E C R Y L 6 0 4 0 (ダイセルサイテック社製)、U C E C O A T 7 5 7 1 (ダイセルサイテック社製)、U C E C O A T 7 8 4 9 (ダイセルサイテック社製)、U C E C O A T 7 6 5 5 (ダイセルサイテック社製)、ビームセット5 0 2 H (荒川化学社製)、ビームセット5 0 4 H (荒川化学社製)、ビームセット5 0 5 A-6 (荒川化学社製)、ビームセット5 5 0 B (荒川化学社製)、ビームセット5 7 5 (荒川化学社製)、ビームセット5 7 7 (荒川化学社製)、ビームセット3 7 1 (荒川化学社製)、ビームセット9 0 7 (荒川化学社製)、ビームセット1 2 0 0 (荒川化学社製)、ビームセット1 4 0 2 (荒川化学社製)、ビームセット1 4 6 1 (荒川化学社製)、ビームセット1 7 0 0 C P E (荒川化学社製)、ビームセットE L-1 (荒川化学社製)、ビームセットE L-2 (荒川化学社製)、ビームセット1 0 1 (荒川化学社製)、ビームセット2 5 5 (荒川化学社製)、ビームセット2 6 1 (荒川化学社製)、ビームセットA Q-9 (荒川化学社製)

、ビームセットA Q-17（荒川化学社製）、ビームセットE M-90（荒川化学社製）、ビームセットE M-92（荒川化学社製）、ビームセット700（荒川化学社製）、ビームセット710（荒川化学社製）、ビームセット730（荒川化学社製）、ビームセット750（荒川化学社製）、ビームセット770（荒川化学社製）、アロニックスM-101A（東亜合成社製）、アロニックスM-102（東亜合成社製）、アロニックスM-111（東亜合成社製）、アロニックスM-113（東亜合成社製）、アロニックスM-117（東亜合成社製）、アロニックスM-120（東亜合成社製）、アロニックスM-140（東亜合成社製）、アロニックスM-208（東亜合成社製）、ニューフロンティP E T-3（第一工業製薬社製）、A C 5 7 4 8（日本ユピカ社製）、N E O P O L 8 3 1 8（日本ユピカ社製）、N E O P O L 8 3 1 9（日本ユピカ社製）、N E O P O L 8 3 1 6（日本ユピカ社製）、A C 8 3 1 7（日本ユピカ社製）、A C 8 3 3 5（日本ユピカ社製）、N E O P O L 8 3 5 1（日本ユピカ社製）、N E O P O L 8 3 7 1（日本ユピカ社製）、N E O P O L 8 4 7 0（日本ユピカ社製）、N E O P O L 8 4 7 5（日本ユピカ社製）、デナコールE X-314（ナガセケムテックス社製）、デナコールE X-611（ナガセケムテックス社製）、デナコールE X-612（ナガセケムテックス社製）、デナコールE X-614（ナガセケムテックス社製）、デナコールE X-614B（ナガセケムテックス社製）、デナコールE X-622（ナガセケムテックス社製）、デナコールE X-512（ナガセケムテックス社製）、デナコールE X-521（ナガセケムテックス社製）、デナコールE X-411（ナガセケムテックス社製）、デナコールE X-421（ナガセケムテックス社製）、デナコールE X-313（ナガセケムテックス社製）、デナコールE X-321（ナガセケムテックス社製）、デナコールE X-201（ナガセケムテックス社製）、デナコールE X-211（ナガセケムテックス社製）、デナコールE X-212（ナガセケムテックス社製）、デナコールE X-252（ナガセケムテックス社製）、デナコールE X-810（ナガセケムテックス社製）、デナ

コールEX-811（ナガセケムテックス社製）、デナコールEX-850（ナガセケムテックス社製）、デナコールEX-851（ナガセケムテックス社製）、デナコールEX-821（ナガセケムテックス社製）、デナコールEX-830（ナガセケムテックス社製）、デナコールEX-832（ナガセケムテックス社製）、デナコールEX-841（ナガセケムテックス社製）、デナコールEX-861（ナガセケムテックス社製）、デナコールEX-911（ナガセケムテックス社製）、デナコールEX-941（ナガセケムテックス社製）、デナコールEX-920（ナガセケムテックス社製）、デナコールEX-931（ナガセケムテックス社製）、デナコールEX-111（ナガセケムテックス社製）、デナコールEX-121（ナガセケムテックス社製）、デナコールEX-141（ナガセケムテックス社製）、デナコールEX-145（ナガセケムテックス社製）、デナコールEX-146（ナガセケムテックス社製）、デナコールEX-171（ナガセケムテックス社製）、デナコールEX-192（ナガセケムテックス社製）、デナレックスR-45-EPT（ナガセケムテックス社製）、デナコールEX-721（ナガセケムテックス社製）、デナコールEX-203（ナガセケムテックス社製）、デナコールEX-711（ナガセケムテックス社製）、デナコールEX-731（ナガセケムテックス社製）、デナコールEX-147（ナガセケムテックス社製）、デナコールEX-221（ナガセケムテックス社製）、デナコールEM-150（ナガセケムテックス社製）等が挙げられる。

[0029] 上記（b）成分は、アクリル系モノマー、アクリル系オリゴマー、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂及びエステル樹脂のうちの少なくとも１種を含有していれば、本発明の特性を損なわない範囲で、導電性プライマー層と、基体及び／又は電解メッキ層との密着性を向上させる他の成分を更に含有していても良い。

上記他の成分としては、例えば、エポキシ基を１個有する化合物、ポリ酢酸ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリアミド、ポリイミド等のホモポリマー；

スチレン、塩化ビニリデン、塩化ビニル等のモノマーを共重合して得られるコポリマー； 3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン等のアルコキシシラン化合物等が挙げられる。

[0030] 上記(b)成分の含有量は特に限定されないが、固形分換算で、上記(a)導電性ポリマー100質量部に対して、10~1500質量部が好ましい。上記含有量が10質量部未満では、導電性プライマー層(B)の強度が弱くなり、メッキ液に浸漬させたときに導電性ポリマーの脱離の原因になる場合があり、一方、1500質量部を超えると、導電性プライマー層(B)の中の(a)導電性ポリマーの存在割合が少なくなり、メッキによる金属の析出速度が遅くなり工程的に不利になる場合がある。

[0031] (a)導電性ポリマー

上記導電性ポリマーは、電解メッキ用プライマー組成物を用いて形成した層(導電性プライマー層)に、導電性を付与するための配合物である。

上記導電性ポリマーとしては特に限定されず、従来公知の導電性ポリマーを用いることができ、具体例としては、例えば、ポリチオフェン、ポリピロール、ポリアニリン、ポリアセチレン、ポリフェニレンビニレン、ポリナフタレン、これらの誘導体、及び、これらとドーパントとの複合体等が挙げられる。これらは単独で用いても良いし、2種以上を併用してもよい。

[0032] 上記導電性ポリマーとしては、分子内にチオフェン環を少なくとも1つ含む導電性ポリマーが好ましい。

その理由は、チオフェン環を分子内に含むことで導電性が高い分子ができやすいからである。

[0033] 上記導電性ポリマーとしては、ポリ(3,4-二置換チオフェン)、又は、ポリ(3,4-二置換チオフェン)とポリ陰イオンとの複合体がより好ましい。

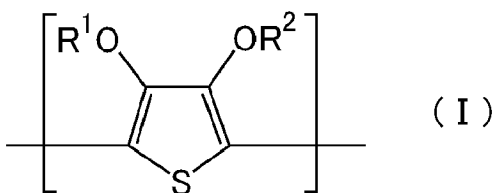
導電性や化学的安定性に極めて優れているからである。また、上記電解メッ

キ用プライマー組成物が、ポリ（３，４－二置換チオフェン）、又は、ポリ（３，４－二置換チオフェン）とポリ陰イオンとの複合体を含有する場合、この電解メッキ用プライマー組成物を用いることで、低温短時間で導電性プライマー層を形成することができ、生産性にも優れることとなる。

[0034] 上記ポリ（３，４－二置換チオフェン）としては、ポリ（３，４－ジアルコキシチオフェン）又はポリ（３，４－アルキレンジオキシチオフェン）が特に好ましい。

上記ポリ（３，４－ジアルコキシチオフェン）又はポリ（３，４－アルキレンジオキシチオフェン）としては、以下の式（Ⅰ）：

[0035] [化1]



[0036] で示される反復構造単位からなる陽イオン形態のポリチオフェンが好ましい。ここで、 R^1 および R^2 は相互に独立して水素原子又は C_{1-4} のアルキル基を表すか、あるいは一緒になって置換されていてもよい C_{1-4} のアルキレン基を表す。

上記 C_{1-4} のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、 sec -ブチル基、 $tert$ -ブチル基等が挙げられる。

また、 R^1 および R^2 が一緒になって形成される、置換されていてもよい C_{1-4} のアルキレン基としては、例えば、メチレン基、１，２－エチレン基、１，３－プロピレン基、１，４－ブチレン基、１－メチルー１，２－エチレン基、１－エチルー１，２－エチレン基、１－メチルー１，３－プロピレン基、２－メチルー１，３－プロピレン基等が挙げられる。好適には、メチレン基、１，２－エチレン基、１，３－プロピレン基であり、１，２－エチレン基が特に好適である。上記アルキレン基を持つポリチオフェンとして、ポリ（３，４－エチレンジオキシチオフェン）が特に好ましい。

[0037] 上記ポリ陰イオンは、ポリチオフェン（誘導体）とイオン対をなすことにより複合体を形成し、ポリチオフェン（誘導体）を水中に安定に分散させることができる。

上記ポリ陰イオンとしては、例えば、カルボン酸ポリマー類（例えば、ポリアクリル酸、ポリマレイン酸、ポリメタクリル酸等）、スルホン酸ポリマー類（例えば、ポリスチレンスルホン酸、ポリビニルスルホン酸、ポリイソブレンスルホン酸等）等が挙げられる。これらのカルボン酸ポリマー類およびスルホン酸ポリマー類はまた、ビニルカルボン酸類およびビニルスルホン酸類と他の重合可能なモノマー類、例えば、アクリレート類、スチレン、ビニルナフタレン等の芳香族ビニル化合物との共重合体であっても良い。中でも、ポリスチレンスルホン酸が特に好ましい。

[0038] 上記ポリスチレンスルホン酸は、重量平均分子量が20000より大きく、500000以下であることが好ましい。より好ましくは40000～200000である。分子量がこの範囲外のポリスチレンスルホン酸を使用すると、ポリチオフェン系導電性ポリマーの水に対する分散安定性が低下する場合がある。尚、上記ポリマーの重量平均分子量はゲル透過クロマトグラフィー（GPC）にて測定した値である。測定にはウォーターズ社製ultrahydrogel 500カラムを使用した。

[0039] 上記電解メッキ用プライマー組成物における上記ポリチオフェン系導電性ポリマーの含有量は特に限定されないが、導電性プライマー層とした際に、0.01～50.0 mg/m²となる量が好ましく、0.1～10.0 mg/m²となる量がより好ましい。0.01 mg/m²未満では、導電性プライマー層中の導電性ポリマーの存在割合が少なくなり、金属の析出速度が遅く、電解メッキ用プライマー層としての機能が不十分となる場合があり、一方、50.0 mg/m²を超えると、導電性プライマー層中の導電性ポリマーの存在割合が多くなり、金属の析出速度が早くなりすぎて形成する電解メッキ層の厚さを制御することが難しくなるからである。

[0040] 上記電解メッキ用プライマー組成物は、ここまで説明した（a）導電性ポリ

マー及び（b）成分以外に、他の成分を含有していてもよく、例えば、（c）水溶性酸化防止剤、（d）架橋剤、（e）界面活性剤やレベリング剤、（f）溶媒、（g）導電性向上剤、（h）触媒等を含有していてもよい。

以下、上記電解メッキ用プライマー組成物の任意成分について説明する。

[0041] （c）水溶性酸化防止剤

上記水溶性酸化防止剤を含有する場合、上記電解メッキ用プライマー組成物を用いて形成した層の耐熱性、耐湿熱性を向上させることができる。

上記水溶性酸化防止剤としては特に限定されず、還元性又は非還元性の水溶性酸化防止剤が挙げられる。

還元性を有する水溶性酸化防止剤としては、例えば、L-アスコルビン酸、L-アスコルビン酸ナトリウム、L-アスコルビン酸カリウム、D（-）-イソアスコルビン酸（エリスルビン酸）、エリスルビン酸ナトリウム、エリスルビン酸カリウム等の2個の水酸基で置換されたラクトン環を有する化合物；マルトース、ラクトース、セロビオース、キシロース、アラビノース、グルコース、フルクトース、ガラクトース、マンノース等の単糖類又は二糖類（但し、スクロースを除く）；カテキン、ルチン、ミリセチン、クエルセチン、ケンフェロール、サンメリン（登録商標）Y-AF等のフラボノイド；クルクミン、ロズマリン酸、クロロゲン酸、ヒドロキノン、3，4，5-トリヒドロキシ安息香酸等のフェノール性水酸基を2個以上有する化合物；システイン、グルタチオン、ペンタエリスリトールテトラキス（3-メルカプトブチレート）等のチオール基を有する化合物等が挙げられる。非還元性の水溶性酸化防止剤としては、例えば、フェニルイミダゾールスルホン酸、フェニルトリアゾールスルホン酸、2-ヒドロキシピリミジン、サリチル酸フェニル、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン-5-スルホン酸ナトリウム等の酸化劣化の原因となる紫外線を吸収する化合物が挙げられる。これらは、単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

[0042] これらのなかでは、2個の水酸基で置換されたラクトン環を有する化合物、及び、フェノール性水酸基を2個以上有する化合物からなる群より選択され

る少なくとも1種の化合物が好ましく、特に、D（－）－イソアスコルビン酸、又は、サンメリン（登録商標）Y－A Fがより好ましい。

[0043] 上記水溶性酸化防止剤の含有量は、上記（a）導電性ポリマー100質量部に対して0.001～500質量部が好ましく、0.01～250質量部がより好ましく、0.05～100質量部が特に好ましい。

上記含有量が0.001質量部未満では、電解メッキ用プライマー組成物を用いて形成した層の耐熱性及び耐湿熱性を十分に向上させることができない場合があり、一方、500質量部を超えると、電解メッキ用プライマー組成物を用いて形成した層中の導電性ポリマーの存在割合が少なくなり、電解メッキによる金属の析出速度が遅くなったり、形成した層の強度が低下したりする場合がある。

[0044] （d）架橋剤

上記架橋剤を含有する場合、上記電解メッキ用プライマー組成物を用いて形成する層の強度をさらに向上させることができる。これは、上記（b）成分と併用することで、（b）成分を架橋させることができるからである。

[0045] 上記架橋剤としては、例えば、メラミン系、ポリカルボジイミド系、ポリオキサゾリン系、ポリエポキシ系、ポリイソシアネート系等の架橋剤が挙げられる。これらの架橋剤は、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0046] 上記架橋剤の含有量は特に限定されないが、固形分換算で、上記（a）導電性ポリマーの固形分100質量部に対して、0.1～17000質量部が好ましく、1～1000質量部がより好ましい。

上記含有量が0.1質量部未満では、導電性プライマー層（B）の強度が不十分である場合があり、一方、17000質量部を超えると、導電性プライマー層（B）中の（a）導電性ポリマーの存在割合が少なくなり、メッキによる金属の析出速度が遅くなり工程的に不利になる場合がある。

[0047] 上記架橋剤を配合し、上記（b）成分を架橋させるための触媒としては、ドーパントが有する酸性基を利用してもよく、新たに、有機酸または無機酸を

添加してもよい。また、感熱性酸発生剤、感放射線性酸発生剤、感電磁波性酸発生剤等を添加してもよい。

[0048] (e) 界面活性剤／レベリング剤

上記界面活性剤やレベリング剤を含有する場合、上記電解メッキ用プライマー組成物を用いて形成した層のレベリング性を向上させ、均一な層とすることができる。

なお、本発明では、同一の化合物について、界面活性剤にもレベリング剤にも相当するものも存在する。

[0049] 上記界面活性剤は、このような機能を発揮することができるものであれば特に限定されず、その具体例としては、例えば、ポリエーテル変性ポリジメチルシロキサン、ポリエーテル変性シロキサン、ポリエーテルエステル変性水酸基含有ポリジメチルシロキサン、ポリエーテル変性アクリル基含有ポリジメチルシロキサン、ポリエステル変性アクリル基含有ポリジメチルシロキサン、パーフルオロポリジメチルシロキサン、パーフルオロポリエーテル変性ポリジメチルシロキサン、パーフルオロポリエステル変性ポリジメチルシロキサン等のシロキサン系化合物；パーフルオロアルキルカルボン酸、パーフルオロアルキルポリオキシエチレンエタノール等のフッ素含有有機化合物；ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、プロピレンオキシド重合体、エチレンオキシド重合体などのポリエーテル系化合物；ヤシ油脂肪酸アミン塩、ガムロジン等のカルボン酸；ヒマシ油硫酸エステル類、リン酸エステル、アルキルエーテル硫酸塩、ソルビタン脂肪酸エステル、スルホン酸エステル、コハク酸エステル等のエステル系化合物；アルキルアリアルスルホン酸アミン塩、スルホコハク酸ジオクチルナトリウム等のスルホン酸塩化合物；ラウリルリン酸ナトリウム等のリン酸塩化合物；ヤシ油脂肪酸エタノールアמיד等のアミド化合物；さらにはアクリル系の共重合体等が挙げられる。これらの中でも、レベリング性の点からはシロキサン系化合物およびフッ素含有有機化合物が好ましく、ポリエーテル変性ポリジメチルシロキサンが特に好ましい。これらは、単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよ

い。

[0050] 上記界面活性剤の具体的な商品名としては、例えば、BYK-301（ビッケミー・ジャパン株式会社製）、BYK-302（ビッケミー・ジャパン株式会社製）、BYK-307（ビッケミー・ジャパン株式会社製）、BYK-331（ビッケミー・ジャパン株式会社製）、BYK-333（ビッケミー・ジャパン株式会社製）、BYK-337（ビッケミー・ジャパン株式会社製）、BYK-341（ビッケミー・ジャパン株式会社製）、BYK-375（ビッケミー・ジャパン株式会社製）、BYK-378（ビッケミー・ジャパン株式会社製）、BYK-380N（ビッケミー・ジャパン株式会社製）、BYK-340（ビッケミー・ジャパン株式会社製）、BYK-DYNWET800（ビッケミー・ジャパン株式会社製）、NIKKOL AM-101（日本サーファクタント工業株式会社製）、NIKKOL AM-301（日本サーファクタント工業株式会社製）、NIKKOL AM-3130N（日本サーファクタント工業株式会社製）、アサヒガードAG-8025（明成化学工業株式会社製）、アサヒガードMA-91（明成化学工業株式会社製）、アミポールAS-8（日華化学株式会社製）、アモーゲンAOL（第一工業製薬株式会社製）、アモーゲンCB-C（第一工業製薬株式会社製）、アモーゲンCB-H（第一工業製薬株式会社製）、アモーゲンLB-C（第一工業製薬株式会社製）、アモーゲンNo. 8（第一工業製薬株式会社製）、アモーゲンS（第一工業製薬株式会社製）、アモーゲンS-H（第一工業製薬株式会社製）、アンヒトールシリーズ（花王株式会社製）、アンホレックス35N（ミヨシ油脂株式会社製）、アンホレックス50（ミヨシ油脂株式会社製）、アンホレックス50-SF（ミヨシ油脂株式会社製）、プラスコートRY-2（互応化学工業株式会社製）、エナジーコールC-30 B（ライオン株式会社製）、オバゾリン662N（東邦化学工業株式会社製）、オフノンD（ユシロ化学工業株式会社製）、カチナールAOC（東邦化学工業株式会社製）、クリンクA-27（吉村油化学株式会社製）、ゲナゲンB 1566（クラリアントジャパ

ン株式会社製）等が挙げられる。

[0051] 上記界面活性剤の含有量は特に限定されないが、固形分換算で、上記（a）導電性ポリマーの固形分100質量部に対して、0.001～2300質量部が好ましく、0.01～500質量部がより好ましい。

上記含有量が0.001質量部未満では、形成する層の膜厚を均一に形成する事が難しくなる場合があり、一方、2300質量部を超えると、形成する層中の（a）導電性ポリマーの存在割合が少なくなり、電解メッキによる金属の析出速度が遅くなったり、形成する層の強度が低下したりする場合がある。

[0052] 上記レベリング剤としては、例えば、ポリエーテル変性ポリジメチルシロキサン、ポリエーテル変性シロキサン、ポリエーテルエステル変性水酸基含有ポリジメチルシロキサン、ポリエーテル変性アクリル基含有ポリジメチルシロキサン、ポリエステル変性アクリル基含有ポリジメチルシロキサン、パーフルオロポリジメチルシロキサン、パーフルオロポリエーテル変性ポリジメチルシロキサン、パーフルオロポリエステル変性ポリジメチルシロキサン等のシロキサン化合物；パーフルオロアルキルカルボン酸、パーフルオロアルキルポリオキシエチレンエタノール等のフッ素含有有機化合物；ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、プロピレンオキシド重合体、エチレンオキシド重合体等のポリエーテル系化合物；ヤシ油脂肪酸アミン塩、ガムロジン等のカルボン酸；ヒマシ油硫酸エステル類、リン酸エステル、アルキルエーテル硫酸塩、ソルビタン脂肪酸エステル、スルホン酸エステル、コハク酸エステル等のエステル系化合物；アルキルアリールスルホン酸アミン塩、スルホコハク酸ジオクチルナトリウム等のスルホン酸塩化合物；ラウリルリン酸ナトリウム等のリン酸塩化合物；ヤシ油脂肪酸エタノールアמיד等のアミド化合物；さらにはアクリル系の共重合体等が挙げられる。これらのレベリング剤は、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0053] 上記レベリング剤の具体的な商品名としては、例えば、BYK-325（ビュッケミー・ジャパン株式会社製）、BYK-345（ビュッケミー・ジャ

パン株式会社製)、BYK-346(ビツケミー・ジャパン株式会社製)、BYK-347(ビツケミー・ジャパン株式会社製)、BYK-348(ビツケミー・ジャパン株式会社製)、BYK-349(ビツケミー・ジャパン株式会社製)、BYK-UV3500(ビツケミー・ジャパン株式会社製)、BYK-381(ビツケミー・ジャパン株式会社製)、BYKETOL-AQ(ビツケミー・ジャパン株式会社製)、BYKETOL-WS(ビツケミー・ジャパン株式会社製)、ポリフローWS(共栄社化学工業株式会社製)、ポリフローWS-30(共栄社化学工業株式会社製)、ポリフローWS-314(共栄社化学工業株式会社製)等が挙げられる。

[0054] 上記レベリング剤の含有量は特に限定されないが、固形分換算で、上記(a)導電性ポリマーの固形分100質量部に対して、0.001~2300質量部が好ましく、0.01~500質量部がより好ましい。

上記含有量が0.001質量部未満では、形成する層の膜厚を均一に形成する事が難しくなる場合があり、一方、2300質量部を超えると、形成する層中の(a)導電性ポリマーの存在割合が少なくなり、電解メッキによる金属の析出速度が遅くなったり、形成する層の強度が低下したりする場合がある。

[0055] (f) 溶媒

上記電解メッキ用プライマー組成物は、溶媒を含有していてもよい。上記溶媒は、上記電解メッキ用プライマー組成物を用いて形成する層中には残留しないことが好ましい。

なお、電解メッキ用プライマー組成物の全ての成分を完全に溶解させるものを「溶媒」、不溶成分を分散させるものを「分散媒」と称するが、本明細書では、特に区別せずに、いずれも「溶媒」と記載する。

[0056] 上記溶媒としては、例えば、水、メタノール、エタノール、2-プロパノール、1-プロパノール等のアルコール類；エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール等のエチレングリコール類；エチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレング

リコールモノメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のグリコールエーテル類；エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート等のグリコールエーテルアセテート類；プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール等のプロピレングリコール類；プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジエチルエーテル、ジプロピレングリコールジエチルエーテル等のプロピレングリコールエーテル類；プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート等のプロピレングリコールエーテルアセテート類；テトラヒドロフラン；アセトン；アセトニトリル等が挙げられる。これらは単独で用いても、2種類以上を併用してもよい。

[0057] これらのなかでは、水、又は、水と有機溶媒との混合物が好ましい。

上記溶媒として水を用いる場合、水の含有量は、上記（a）導電性ポリマーの固形分100質量部に対して、20～100000質量部が好ましく、200～50000質量部がより好ましい。

その理由は、20質量部未満の場合は、粘度が高くなりハンドリングが困難になることがあり、100000質量部を超えると、希薄な溶液になりすぎて形成する層の厚さの調整が難しくなることがあるからである。

[0058] また、水と有機溶媒との混合物を用いる場合、有機溶媒としては、メタノール、エタノール、又は、2-プロパノールが好ましい。

この場合、有機溶媒の含有量は特に限定されず、上記（a）導電性ポリマーの固形分100質量部に対して、20～70000質量部が好ましく、2

00～350000質量部がより好ましい。また、水と有機溶媒とを併用する場合、両者の比率（水と有機溶媒との比率）は、100：0～5：95が好ましく、100：0～30：70がより好ましい。

[0059] (g) 導電性向上剤

導電性向上剤は、電解メッキ用プライマー組成物を塗布して形成した導電性プライマー層の導電性を向上させる目的で添加される。導電性向上剤は、導電性プライマー層を形成する際に加熱により蒸散するが、その際に導電性ポリマーの配向を制御することで導電性プライマー層の導電性を向上させるものと推定される。

[0060] 本発明の電解メッキ用プライマー組成物は、発熱特性向上の観点から、以下からなる群より選択される少なくとも1種の化合物からなる導電性向上剤を含有することが好ましい：

(1) 沸点が60℃以上で分子内に少なくとも1つのケトン基を有する化合物

(2) 沸点が100℃以上で分子内に少なくとも1つのエーテル基を有する化合物

(3) 沸点が100℃以上で分子内に少なくとも1つのスルフィニル基を有する化合物

(4) 沸点が100℃以上で分子内に少なくとも1つのアミド基を有する化合物

(5) 沸点が50℃以上で分子内に少なくとも1つのカルボキシル基を有する化合物

(6) 沸点が100℃以上で分子内に2つ以上のヒドロキシル基を有する化合物、及び

(7) 沸点が100℃以上で分子内に少なくとも1つのラクタム基を有する化合物

[0061] 沸点が60℃以上で分子内に少なくとも1つのケトン基を有する化合物(1)としては、例えば、イソホロン、プロピレンカーボネート、 γ -ブチロラ

クトン、 β -ブチラクトン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等が挙げられる。

[0062] 沸点が100℃以上で分子内に少なくとも1つのエーテル基を有する化合物(2)としては、例えば、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、2-フェノキシエタノール、ジオキサン、モルホリン、4-アクリロイルモルホリン、N-メチルモルホリンN-オキシド、4-エチルモルホリン、オキセタン、THF、THP等が挙げられる。

[0063] 沸点が100℃以上で分子内に少なくとも1つのスルフィニル基を有する化合物(3)としては、例えば、ジメチルスルホキシド等が挙げられる。

[0064] 沸点が100℃以上で分子内に少なくとも1つのアミド基を有する化合物(4)としては、例えば、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチルホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、アセトアミド、N-エチルアセトアミド、N-フェニル-N-プロピルアセトアミド、ベンズアミド等が挙げられる。

[0065] 沸点が50℃以上で分子内に少なくとも1つのカルボキシル基を有する化合物(5)としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、メタン酸、エタン酸、プロパン酸、ブタン酸、ペンタン酸、ヘキサン酸、オクタン酸、デカン酸、ドデカン酸、安息香酸、p-トルイル酸、p-クロロ安息香酸、p-ニトロ安息香酸、1-ナフトエ酸、2-ナフトエ酸、フタル酸、イソフタル酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、アジピン酸、マレイン酸、フマル酸等が挙げられる。

[0066] 沸点が100℃以上で分子内に2つ以上のヒドロキシル基を有する化合物(6)としては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチレングリコール、 β -チオジグリコール、トリエチレングリコール、トリプロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、カテコール、シクロヘキサンジオール

、シクロヘキサンジメタノール、グリセリン、エリトリール、グリセリン、インマトール、ラクチール、マルチール、マンニール、ソルビール、キシリール、スクロース等が挙げられる。

[0067] 沸点が100℃以上で分子内に少なくとも1つのラクタム基を有する化合物(7)としては、例えば、N-メチルピロリドン、 β -ラクタム、 γ -ラクタム、 δ -ラクタム、 ϵ -カプロラクタム、ラウロラクタム等が挙げられる。

[0068] 導電性向上剤の沸点が特定温度以上であると、導電性プライマー層形成時の加熱によって当該導電性向上剤が徐々に揮発していくことになるが、その過程で、導電性ポリマーの配向を導電性にとって有利な配向に制御することになり、その結果、導電性が向上するものと考えられる。一方、導電性向上剤の沸点が特定温度に満たないものであると、急激に導電性向上剤が蒸発してしまうため、導電性ポリマーの配向が十分に制御されず導電性の向上につながらないものと考えられる。

[0069] 上記導電性向上剤の配合量としては、(a)導電性ポリマー100質量部に対して、5～2000質量部が好ましく、10～1500質量部がより好ましい。5質量部未満であると、導電性向上剤添加による発熱特性の改善効果を達成することができない。2000質量部を超えると、電解メッキ用プライマー組成物中の導電性向上剤成分が希薄となり、導電性プライマー層を形成した時に十分な導電性が得られなくなることから、メッキにより必要な膜厚のメッキ層を所定の時間内に得ることが難しくなる。

[0070] 上記電解メッキ用プライマー組成物を用いて形成した導電性プライマー層は、その表面抵抗率が100,000 Ω /□以下であることが好ましい。

上記表面抵抗率が、100,000 Ω /□を超えると、上記導電性プライマー層上にメッキ層を形成する場合には、長時間を要することとなり(特に厚さの厚いメッキ層を成形する場合)、さらに、メッキ処理において高電圧が必要となり、メッキ処理時の危険性や環境負荷が増大することとなる。

上記表面抵抗率は、50,000 Ω /□以下であることがより好ましく、1

0, 000 Ω /□以下であることがさらに好ましく、5, 000 Ω /□以下であることが特に好ましい。なお、上記表面抵抗率は、小さければ小さいほど好ましい。

[0071] (h) 触媒

上記触媒としては、例えば、光重合開始剤や熱重合開始剤等が挙げられ、上記(b)成分として、分子内にアクリル基を2個以上含む化合物を使用する場合には光重合開始剤を用いることが好ましく、分子内にエポキシ基を2個以上含む化合物を使用する場合には熱重合開始剤を用いることが好ましい。

上記光重合開始剤としては、例えば、2, 2-ジメトキシ-1, 2-ジフェニルエタン-1-オン、1-ヒドロキシ-シクロヘキシル-フェニル-ケトン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-プロパン-1-オン、1-ヒドロキシ-シクロヘキシル-フェニル-ケトン、ベンゾフェノン、1-{4-(2-ヒドロキシエトキシ)-フェニル}-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロパン-1-オン、オキシ-フェニル-アセチックアシッド2-{2-オキソ-2-フェニル-アセトキシ-エトキシ}-エチルエステル+オキシ-フェニル-アセチックアシッド2-[2-ヒドロキシ-エトキシ]-エチルエステル、2-メチル1-{4-(エチルチオ)フェニル}-2-モルフォリノプロパン-1-オン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタノン-1、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタノン-1+2、2-ジメトキシ-1, 2-ジフェニルエタン-1-オン、ビス(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)-フェニルフォスフィンオキサイド、ビス(2, 3, 6-トリメチルベンゾイル)-フェニルフォスフィンオキサイド、ビス(2, 6-ジメトキシベンゾイル)-2, 4, 4-トリメチル-ペンチルフォスフィンオキサイド、1-ヒドロキシ-シクロヘキシル-フェニル-ケトン、ビス(2, 6-ジメトキシベンゾイル)-2, 4, 4-トリメチル-ペンチルフォスフィンオキサイド、1-ヒドロキシ-シクロヘキシル-フェニル-ケトン、2, 4, 6-トリメチルベンゾイル-ジフェニル-フ

オスフィンオキサイド、2, 4, 6-トリメチルベンゾイル-ジフェニル-
 フォスフィンオキサイド、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-
 プロパン-1-ケトン、ビス(η⁵-2, 4-シクロペンタジエン-1-イル)
)-ビス', 2, 6-ジフルオロ-3-(1H-ピロール-1-イル)-フェ
 ニル)チタニウム、1, 2-オクタジオン、1-{4-(フェニルチオ)
 -、2-(O-ベンゾイルオキシム)}、ヨードニウム、(4-メチルフェ
 ニル{4-(2メチルプロピル)フェニル}-ヘキサフルオロフォスフェー
 ト(1-)、プロピレンカーボネート、エチル-4-ジメチルアミノオベン
 ゾエート、2-エチルヘキシル-4-ジメチルアミノベンゾエート等が挙げ
 られる。これらは、単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

[0072] 上記熱重合開始剤としては、例えば、2-メチルイミダゾール、2-ウンデ
 シルイミダゾール、-2-ヘプタデシルイミダゾール、1, 2-ジメチルイ
 ミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾ
 ール、2-フェニル-4-メチルイミダゾール、1-ベンジル-2-メチル
 イミダゾール、1-ベンジル-2-フェニルイミダゾール、1-シアノエチ
 ル-2-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-ウンデシルイミダゾ
 ール、1-シアノエチル-2-エチル-4-メチルイミダゾール、1-シア
 ノエチル-2-フェニルイミダゾール、1-シアノエチル-2-ウンデシル
 イミダゾリウムトリメリテイト、1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾ
 リウムトリメリテイト、2, 4-ジアミノ-6-[2'-メチルイミダゾリ
 ル-(1')]]-エチル-s-トリアジン、2, 4-ジアミノ-6-[2'
 -メチルイミダゾリル-(1')]]-エチル-s-トリアジン、2, 4-ジ
 アミノ-6-[2'-ウンデシルイミダゾリル-(1')]]-エチル-s-
 トリアジン、2, 4-ジアミノ-6-[2'-エチル-4'-メチルイミダ
 ザリル-(1')]]-エチル-s-トリアジン、2, 4-ジアミノ-6-[
 2'-メチルイミダゾリル-(1')]]-エチル-s-トリアジンイソシア
 ヌル酸付加物、2, 4-ジアミノ-6-[2'-メチルイミダゾリル-(1
 ')]]-エチル-s-トリアジンイソシアヌル酸付加物、2-フェニルイミ

ダゾールイソシアヌル酸付加物、2-フェニル-4,5-ジヒドロキシメチルイミダゾール、2-フェニル-4-メチル-5-ヒドロキシメチルイミダゾール、2,3-ジヒドロ-1H-ピロロ[1,2-a]ベンズイミダゾール、1-ドデシル-2-メチル-3-ベンジルイミダゾリウムクロライド、2-メチルイミダゾリン、2-フェニルイミダゾリン、2,4-ジアミノ-6-ビニル-s-トリアジン、2,4-ジアミノ-6-ビニル-s-トリアジンイソシアヌル酸付加物、2,4-ジアミノ-6-メタクリロイルオキシエチル-s-トリアジン、エポキシイミダゾールアダクト、エポキシフェノール-ホウ酸エステル、芳香族スルホニウム塩、アセトフェノン、4,4'-ジメトキシベンジル、ジベンゾイル、ベンゾフェノン、ジフェニル(2,4,6-トリメチルベンゾイル)ホスフィンオキシド、2-フェニル-2-(p-トルエンスルホニルオキシ)アセトフェノン、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、p-クメニル(p-トリル)ヨードニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボラート、トリ-p-トリルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、ニフェジピン、2,4-ビス(トリクロロメチル)-6-[2-(フラン-2-イル)ビニル]-1,3,5-トリアジン、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアルセナート等が挙げられる。これらは、単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

[0073] 次に、本発明のメッキ物の製造方法について説明する。

本発明のメッキ物の製造方法は、少なくとも、

(1) 基体(A)の表面の一部又は全部に、本発明の電解メッキ用プライマー組成物を用いて導電性プライマー層(B)を形成する工程、及び、

(2) 上記導電性プライマー層(B)上に電解メッキにより電解メッキ層(C)を形成する工程、
を経ることを特徴とする。

[0074] 本発明のメッキ物の製造方法によれば、本発明の電解メッキ用プライマー組成物を用いて導電性プライマー層を形成するため、基体、導電性プライマー

層及び電解メッキ層の各層の密着性が相互に優れたメッキ物を製造することができる。

以下、上記メッキ物の製造方法を工程順に説明する。

[0075] (1) 本発明の製造方法では、まず、基体 (A) の表面の一部又は全部に、本発明の電解メッキ用プライマー組成物を用いて導電性プライマー層 (B) を形成する工程 (以下、プライマー層形成工程ともいう) を行う。

本工程では、基体 (A) の表面の一部又は全部を上記電解メッキ用プライマー組成物で被覆し、その後、必要に応じて乾燥処理、加熱処理、光照射処理、電子線 (E B) 照射処理等を行うことで導電性プライマー層 (B) を形成する。ここで、導電性プライマー層 (B) を形成する位置は、後の工程 (2) で電解メッキにより電解メッキ層 (C) を形成する位置と一致する。

[0076] 上記基体 (A) は、特に限定されず、例えば、樹脂基体、ガラス基体、セラミック基体等が挙げられる。本発明のメッキ物の製造方法は、基体の材質の選択の幅が広い点で有利である。

上記樹脂基体の材料樹脂としては、例えば、エポキシ樹脂、ポリアセタール、ポリアミド、ポリフタルアミド、ポリカーボネート、変性ポリフェニレンエーテル、ポリブチレンテレフタレート、シンジオタクチックポリスチレン、ポリアクリレート、ポリスルホン、ポリエーテルサルホン、ポリフェニレンスルファイド、ポリエーテルケトン、ポリイミド、ポリエーテルイミド、フッ素樹脂、液晶ポリマー、ポリエチレンテレフタレート、ABS樹脂、これらの樹脂からなる群より選択される少なくとも1種を含む樹脂アロイ等が挙げられる。

これらのなかでは、ポリアミド、ポリカーボネート、シンジオタクチックポリスチレン、液晶ポリマー、ポリエチレンテレフタレート、ABS樹脂、及びこれらの樹脂からなる群より選択される少なくとも1種を含む樹脂アロイが本発明にて好ましく使用される。

[0077] 上記基体 (A) の表面の一部又は全部を、本発明の電解メッキ用プライマー組成物で被覆する方法としては、公知の塗布方法や印刷法等を使用すること

ができる。上記塗布方法としては、例えば、スピンコーティング、グラビアコーティング、バーコーティング、ディップコーティング、カーテンコーティング、ダイコーティング、スプレーコーティング等が挙げられる。さらに、スクリーン印刷、スプレー印刷、インクジェット印刷、凸版印刷、凹版印刷、平版印刷等の印刷法も適用できる。これらの方法の中から、目的に応じて適宜選択すれば良い。

[0078] また、上記電解メッキ用プライマー組成物を塗布等した後は、必要に応じて、乾燥処理や加熱処理を行ってもよい。

電解メッキ用プライマー組成物を乾燥させる場合、その方法は特に限定されないが、例えば、通風乾燥機、熱風乾燥機、赤外線乾燥機等の乾燥機等を用いて行えばよい。また、加熱手段を有する乾燥機（熱風乾燥機、赤外線乾燥機等）を用いると、乾燥および加熱を同時に行うことが可能である。さらに、これらの乾燥機以外に、加熱・加圧機能を具備する加熱・加圧ロール、プレス機等を用いてもよい。

また、乾燥条件も特に限定されないが、 $50 \sim 250^{\circ}\text{C}$ で10秒～2時間程度の条件が好ましく、 $70 \sim 200^{\circ}\text{C}$ で30秒～1時間分程度の条件がより好ましい。

[0079] 上記電解メッキ用プライマー組成物を塗布、乾燥させた後に、必要に応じて、光照射処理や電子線（E B）照射処理を行ってもよい。

光照射処理を行う場合、光源がメタルハライドランプ、低圧水銀ランプ、高圧UVランプ等、UV光を照射できるものを用いて行ってもよい。

光照射量は特に限定されないが、 $10 \sim 10,000 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ が好ましく、 $100 \sim 5,000 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ がより好ましい。

電子線（E B）照射処理を行う場合、装置内で電子を発生させ、電子線を電場で加速させ導電性プライマー層（B）に照射できる装置を用いて行ってもよい。

電子線（E B）照射量は特に限定されないが、 $1 \sim 1,000 \text{ kGy} \cdot \text{m} / \text{min}$ が好ましく、 $5 \sim 500 \text{ kGy} \cdot \text{m} / \text{min}$ が特に好ましい。

[0080] 本工程で形成する導電性プライマー層の厚さは、 $0.01 \sim 10 \mu\text{m}$ であることが好ましい。

$0.01 \mu\text{m}$ 未満では、後工程において電解メッキ層の表面抵抗率が大きくなりすぎ電解メッキにより電解メッキ層を形成することが難しくなる場合があり、一方、 $10 \mu\text{m}$ を超えても電解メッキ層の形成性は向上せず、生産性及びコストの点で不利になることがあるからである。

[0081] 本発明のメッキ物の製造方法では、本プライマー層形成工程を行う前に、基体（A）に前処理を施す工程（以下、前処理工程ともいう）を行うことが好ましい。

本前処理工程を行うことにより、上記電解メッキ用プライマー組成物に対する基体（A）の濡れ性を向上させることができ、その結果、基体（A）と導電性プライマー層（B）との密着性がより優れたものとなるからである。

[0082] 上記前処理工程で行う前処理としては、上記濡れ性を向上させることができる処理であれば特に限定されず、例えば、物理的に表面を荒らす方法；プラズマ処理、オゾン処理、コロナ処理、低圧UV処理、高圧UV処理、イトロ処理等の乾式化学処理法；クロム酸混液、濃硫酸、濃塩酸中に浸漬させる方法；シランカップリング剤やチタネートカップリング剤による湿式化学処理等を挙げることができる。これらの方法は単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

[0083] 本発明のメッキ物の製造方法では、基体（A）と導電性プライマー層（B）の間に易接着層（B'）を設けてもよい。易接着層（B'）を設けることで、基体（A）と導電性プライマー層（B）との間の密着性がより向上し、結果として基体（A）と電解メッキ層（C）との密着性をさらに向上させることが可能である。

易接着層（B'）は、特に限定されるものではないが、有機－無機ハイブリット樹脂又は有機樹脂を含む組成物を用いて形成することが好ましい。例えば、基体（A）がガラス基体又はセラミック基体である場合、シランカップリング剤、シリケートオリゴマー等のシリコン系の化合物を含む組成物を用

いて易接着層（B'）を形成することが好ましい。また、例えば、基体（A）がエポキシ樹脂、ポリアセタール、ポリアミド、ポリフタルアミド、ポリカーボネート、変性ポリフェニレンエーテル、ポリブチレンテレフタレート、シンジオタクチックポリスチレン、ポリアクリレート、ポリスルホン、ポリエーテルサルフォン、ポリフェニレンスルファイド、ポリエーテルケトン、ポリイミド、ポリエーテルイミド、フッ素樹脂、液晶ポリマー、ポリエチレンテレフタレート、及びABS樹脂からなる群から選択される少なくとも1種である場合、アクリル系モノマー、アクリル系オリゴマー、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂及びエステル樹脂からなる群より選択される少なくとも1種を含む組成物を用いて、易接着層（B'）を形成することが好ましい。易接着層（B'）の形成に用いるための組成物は、基体（A）と導電性プライマー層（B）との間の密着性を向上させる機能を阻害しない範囲で他の成分を含んでもよい。接着層（B'）を基体（A）と導電性プライマー層（B）の間に設ける場合、当該組成物で基体（A）を被覆し、その後、必要に応じて乾燥処理、加熱処理、光照射処理、電子線（EB）照射処理等を行い、得られた易接着層（B'）上に導電性プライマー層（B）を形成すればよい。

易接着層（B'）の厚みとしては特に限定されないが、0.01～50 μm が好ましい。易接着層（B'）の厚みが0.01 μm 以下の場合、易接着層としての働きが著しく低下し、50 μm 以上の場合、基体（A）の性能の低下の原因となりうる。

[0084] （2）次に、上記導電性プライマー層（B）上に電解メッキにより電解メッキ層（C）を形成する工程（以下、電解メッキ層形成工程ともいう）を行う。

[0085] 本電解メッキ層形成工程で行う電解メッキの方法は特に限定されず、従来公知の方法を用いることができ、具体的には、例えば、以下に示す電解メッキ法等を用いることができる。

即ち、一般的な電解メッキ法である直流電解メッキ法（DCメッキ法）や、

カソード電流の供給及び中断を交互に繰り返すことにより、電流を矩形波のパルス電流に制御する方法（PCメッキ法）、カソード電流の供給とアノード電流の供給とを交互に反転させて繰り返すことにより、周期的逆転波を用いて電流を制御するパルスリバース電気メッキ法（PRメッキ法）、カソード電流として高密度電流パルスと低密度電流パルスとを交互に印加する方法等を用いることができる。

これらのなかでは、高価な電源装置や制御装置を必要としない点からは、直流電解メッキ法（DCメッキ法）が好ましい。

[0086] 本工程においては、電解メッキは複数回行ってよく、その場合、異種金属が積層された電解メッキ層を形成することができる。

[0087] 本工程で形成する電解メッキ層（C）の厚さは特に限定されず、製造するメッキ物の設計に応じて適宜選択すればよいが、通常、0.1～100 μ m程度が好ましい。

その理由は、回路や配線、電磁波シールド、装飾等の用途において必要な金属層の厚さだからである。

上記電解メッキ層（C）の厚さは、例えば、電解メッキの処理時間等を適宜設定することにより制御することができる。

[0088] このような工程（1）及び（2）を経ることにより、基体（A）の表面の一部又は全部に電解メッキ層（C）が形成されたメッキ物を製造することができる。

[0089] また、本発明のメッキ物の製造方法では、予め所望の範囲よりも広い範囲に電解メッキ層（C）を形成しておき、その後、エッチングにより不要な部分の電解メッキ層（C）を除去してもよい。

この場合、例えば、基体（A）の表面のうち電解メッキ層を形成する部位より広い範囲（例えば、表面全体）に導電性プライマー層（B）及び電解メッキ層（C）を形成した後、電解メッキ層（C）上にエッチングレジストを形成し、さらにエッチング処理を行うことにより、基体（A）上の必要な部分にのみ電解メッキ層（C）を形成してもよい。

[0090] その他、本発明に適用可能なパターニングの方法（基体（A）の表面の一部に電解メッキ層（C）を形成する方法）としては、例えば、以下の方法が挙げられる：

基体（A）上に所定のパターニング像を有する導電性プライマー層（B）を形成し、電解メッキによりパターニング化された電解メッキ層（C）を得る方法；

基体（A）上に導電性プライマー層（B）を一様に形成し、その後所定のパターニング像を有するマスク（メッキレジスト）を導電性プライマー層（B）上に隙間なく張り付け、電解メッキによりパターニング化された電解メッキ層（C）を得る方法；

基体（A）上に導電性プライマー層（B）を一様に形成し、導電性プライマー層（B）をエッチング、リフトオフ法等、公知の技術でパターニング化された導電性プライマー層（B）とし、電解メッキによりパターニング化された金属メッキ層（C）を得る方法；

基体（A）上にネガもしくはポジレジスト化された導電性プライマー層（B）を形成し、所定のパターニング像を有するマスクを介して光を照射し、不要部分を剥離し、パターニング化された導電性プライマー層（B）を得て、電解メッキによりパターニング化された電解メッキ層（C）を得る方法。

[0091] このような本発明のメッキ物の製造方法によれば、基体（A）の表面に電解メッキ層（C）が形成されたメッキ物を好適に製造することができる。また、本発明のメッキ物の製造方法は、無電解メッキ処理を行うことなく、絶縁材料からなる基体の表面に電解メッキ層を形成することができる点で極めて有用である。

本発明のメッキ物の製造方法を用いて製造されたメッキ物もまた本発明の1つである。

[0092] 上記メッキ物としては、例えば、回路部品、電磁波シールド部材、装飾品等が挙げられる。上記回路部品としては、例えば、片面基板、両面基板、多層基板、ビルドアップ基板等のプリント配線板、アンテナ、光ピックアップ、

基板間接続部品等の成形回路部品（M I D）等が挙げられる。特に、本発明の製造方法によれば、成形回路部品（M I D）を好適に製造することができる。

上記電磁波シールド部材としては、例えば、可撓性フィルムの表面に金属層が形成されたものや、箱状の基体の表面に金属層が形成されたもの等が挙げられる。

実施例

[0093] 以下、実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明は以下の実施例に限定されない。以下、「部」又は「%」は特記ない限り、それぞれ「質量部」又は「質量%」を意味する。

[0094] （電解メッキ用プライマー組成物 A ～ W の調製）

ポリ（3，4－エチレンジオキシチオフエン）とポリスチレンスルホン酸との複合体からなる導電性ポリマー（H．C．スタルク社製：C l e v i o s P H 1 0 0 0、固形分 1．0 %）に、下記表 1 に示す（b）成分、導電性向上剤、界面活性剤、レベリング剤、水、エタノール及び触媒を加え、1 時間攪拌した。これを 4 0 0 メッシュの S U S 製の篩にて濾過し、電解メッキ用プライマー組成物 A ～ W を得た。

なお、各成分の配合量は、下記表 1 に示した通りである。

[0095]

[表1]

電解液キ 用フライマー 組成物	(a) 導電性ポリマー			(b) 成分			導電性向上剤		界面活性 剤配合量 (質量部)	シリカ剤 配合量 (質量部)	水配合量 (質量部)	アルコール 配合量 (質量部)	触媒	
	商品名	固形分 (%)	配合量 (質量部)	商品名	種別	固形分 (%)	配合量 (質量部)	種別	配合量 (質量部)				商品名	配合量 (質量部)
A	Clevios PH1000	1.0	100	U-4HA	アクリルオリマー	100	10	ジメチルスルホキシド	4.7	0.011	0.65	11.7	IRGACURE500	0.58
B	Clevios PH1000	1.0	100	デカール EX-314	エポキシ樹脂	100	10	ジメチルスルホキシド	4.7	0.011	0.65	11.7	キュアゾール 2MZ-H	0.58
C	Clevios PH1000	1.0	100	U-4HA	アクリルオリマー	100	58	ジメチルスルホキシド	4.7	0.011	0.65	11.7	IRGACURE500	0.58
D	Clevios PH1000	1.0	100	デカール EX-314	エポキシ樹脂	100	58	ジメチルスルホキシド	4.7	0.011	0.65	11.7	キュアゾール 2MZ-H	0.58
E	Clevios PH1000	1.0	100	EBECRYL 11	アクリルオリマー	100	58	ジメチルスルホキシド	4.7	0.011	0.65	11.7	IRGACURE500	0.58
F	Clevios PH1000	1.0	100	デカール EX-821	エポキシ樹脂	100	58	ジメチルスルホキシド	4.7	0.011	0.65	11.7	キュアゾール 2MZ-H	0.58
G	Clevios PH1000	1.0	100	カブセ ES-210	エポキシ樹脂	100	58	ジメチルスルホキシド	4.7	0.011	0.65	11.7	なし	0
H	Clevios PH1000	1.0	100	コパール RX-7108	アクリル樹脂	100	58	ジメチルスルホキシド	4.7	0.011	0.65	11.7	なし	0
I	Clevios PH1000	1.0	100	ハイトラ WLS-213	アクリル樹脂	100	58	ジメチルスルホキシド	4.7	0.011	0.65	11.7	なし	0
J	Clevios PH1000	1.0	100	U-4HA	アクリルオリマー	100	0.15	ジメチルスルホキシド	4.7	0.011	0.65	11.7	IRGACURE500	0.58
K	Clevios PH1000	1.0	100	デカール EX-314	エポキシ樹脂	100	0.15	ジメチルスルホキシド	4.7	0.011	0.65	11.7	キュアゾール 2MZ-H	0.58
L	Clevios PH1000	1.0	100	EBECRYL 11	アクリルオリマー	100	0.15	ジメチルスルホキシド	4.7	0.011	0.65	11.7	IRGACURE500	0.58
M	Clevios PH1000	1.0	100	デカール EX-821	エポキシ樹脂	100	0.15	ジメチルスルホキシド	4.7	0.011	0.65	11.7	キュアゾール 2MZ-H	0.58
N	Clevios PH1000	1.0	100	カブセ ES-210	エポキシ樹脂	100	0.15	ジメチルスルホキシド	4.7	0.011	0.65	11.7	なし	0
O	Clevios PH1000	1.0	100	コパール RX-7108	アクリル樹脂	100	0.15	ジメチルスルホキシド	4.7	0.011	0.65	11.7	なし	0
P	Clevios PH1000	1.0	100	ハイトラ WLS-213	アクリル樹脂	100	0.15	ジメチルスルホキシド	4.7	0.011	0.65	11.7	なし	0
Q	Clevios PH1000	1.0	100	XC96-B0446	アクリル樹脂	100	0.15	ジメチルスルホキシド	4.7	0.011	0.65	11.7	なし	0
R	Clevios PH1000	1.0	100	エポックス WS-300	オキサリリ	100	0.15	ジメチルスルホキシド	4.7	0.011	0.65	11.7	なし	0
S	Clevios PH1000	1.0	100	加ボシライトV-02	加ボシライト	100	0.15	ジメチルスルホキシド	4.7	0.011	0.65	11.7	なし	0
T	Clevios PH1000	1.0	100	XC96-B0446	アクリル樹脂	100	58	ジメチルスルホキシド	4.7	0.011	0.65	11.7	なし	0
U	Clevios PH1000	1.0	100	エポックス WS-300	オキサリリ	100	58	ジメチルスルホキシド	4.7	0.011	0.65	11.7	なし	0
V	Clevios PH1000	1.0	100	加ボシライトV-02	加ボシライト	100	58	ジメチルスルホキシド	4.7	0.011	0.65	11.7	なし	0
W	Clevios PH1000	1.0	100	ニカック MX-45	メタ樹脂	100	58	ジメチルスルホキシド	4.7	0.011	0.65	11.7	なし	0

[0096] 表 1 に示した (b) 成分は以下の通りである。

U-4HA (新中村化学工業社製、固形分 100%)

EBECRYL 11 (ダイセルサイテック社製、固形分 100%)

ニカゾールRX-7108 (日本カーバイド工業社製、固形分 100%)

デナコールEX-314 (ナガセケムテックス社製、固形分 100%)

デナコールEX-821 (ナガセケムテックス社製、固形分 100%)

ガブセンES-210 (ナガセケムテックス社製、固形分 100%)

ハイドランWLS-213 (DIC社製、固形分 100%)

XC96-B0446 (タナック社製、固形分 100%)

エポクロスWS-300 (日本触媒社製、固形分 100%)

カルボジライト V-02 (日清紡ケミカル社製、固形分 100%)

ニカラック MX-45 (三和ケミカル社製、固形分 100%)

[0097] 表 1 に示した導電性向上剤は以下の通りである。

ジメチルスルホキシド (関東化学社製)

[0098] 表 1 に示した希釈剤は以下の通りである。

エタノール (関東化学社製)

[0099] 表 1 に示した触媒は以下の通りである。

IRGACURE 500 (BASF社製)、(1-ヒドロキシーシクロヘキシルフェニルケトンとベンゾフェノンの混合系)

キュアゾール 2MZ-H (四国化成社製)、(イミダゾール系)

[0100] (実施例 1)

(1) プライマー層形成工程

5×5×5 cmのポリカーボネート／ABS樹脂アロイ製基板 (ダイセルポリマー社製、ノバロイ S) の片面に、電解メッキ用プライマー組成物 A をワイヤーバー No. 8 (ウエット膜厚 18 μm) を用いてバーコート法により塗布し、130℃で30分間乾燥させた後、2500 mJ/cm²の光照射処理を行い、導電性プライマー層を形成し、ポリカーボネート／ABS樹脂アロイ製基板上に導電性プライマー層が形成された積層体を得た。

[0101] (2) 電解メッキ層形成工程

下記の方法で電解メッキを施すことにより、上記積層体の表面に厚さ $20\mu\text{m}$ の電解メッキ層を作製し、さらに水洗、乾燥を行い、メッキ物を製造した。なお、電解メッキ層の厚さは、DIGIMATIC MICROMETER (Mitutoyo社製、MDC-25M) により測定した。

(電解メッキ方法)

メッキ浴 (山本鍍金試験機社製、ハルセル Model 3) に銅メッキ用のメッキ液 (奥野製薬工業社製、エレカップー25) を所定の量入れた。電源として直流電源 (松定プレシジョン社製、P4K-80M) を用いて、アノードに銅板 (山本鍍金試験機社製、ハルセル陽極板含燐銅) を、カソードに基体 (A) 上に導電性プライマー層 (B) の形成された積層体を取り付け、メッキ浴の中で電解銅メッキを行った。直流電源の設定電流は 1A とし、300秒後に積層基板を取りだした。この後、積層体を水洗し、 $100^{\circ}\text{C} \times 60$ 分の乾燥を行う事で、銅がメッキされたメッキ物を得た。

[0102] (実施例2～28、比較例1～7)

基板として下記表2に示した材質からなる基板を使用し、電解メッキ用プライマー組成物として、上記電解メッキ用プライマー組成物A～Wのいずれかを下記表2に示した組み合わせで使用した以外は、実施例1と同様にしてメッキ物を得た。なお、上記電解メッキ用プライマー組成物のうち、アクリルオリゴマーを含む電解メッキ用プライマー組成物C、E、J及びLを用いた場合、実施例1と同様に、基体への塗布、乾燥処理後に光照射処理を行ったが、それ以外の電解メッキ用プライマー組成物を用いた場合には光照射処理を行っていない。

[0103]

[表2]

	基材	電解メッキ用 プライマー組成物
実施例1	ポリカーボネート/ABS樹脂アロイ	A
実施例2	ポリカーボネート/ABS樹脂アロイ	B
実施例3	ポリカーボネート/ABS樹脂アロイ	C
実施例4	ポリカーボネート/ABS樹脂アロイ	D
実施例5	ポリカーボネート/ABS樹脂アロイ	E
実施例6	ポリカーボネート/ABS樹脂アロイ	F
実施例7	ポリカーボネート/ABS樹脂アロイ	G
実施例8	ポリカーボネート/ABS樹脂アロイ	H
実施例9	ポリカーボネート/ABS樹脂アロイ	I
実施例10	ポリカーボネート/ABS樹脂アロイ	J
実施例11	ポリカーボネート/ABS樹脂アロイ	K
実施例12	ポリカーボネート/ABS樹脂アロイ	L
実施例13	ポリカーボネート/ABS樹脂アロイ	M
実施例14	ポリカーボネート/ABS樹脂アロイ	N
実施例15	ポリカーボネート/ABS樹脂アロイ	O
実施例16	ポリカーボネート/ABS樹脂アロイ	P
実施例17	ポリアミド	C
実施例18	ポリアミド	D
実施例19	シジブオクチックポリスチレン	C
実施例20	シジブオクチックポリスチレン	D
実施例21	液晶ポリマー	C
実施例22	液晶ポリマー	D
実施例23	ポリフェニレンスルフィド	C
実施例24	ポリフェニレンスルフィド	D
実施例25	ポリブチレンテレフタレート	C
実施例26	ポリブチレンテレフタレート	D
実施例27	ポリエチレンテレフタレート	C
実施例28	ポリカーボネート	C
比較例1	ポリカーボネート/ABS樹脂アロイ	Q
比較例2	ポリカーボネート/ABS樹脂アロイ	R
比較例3	ポリカーボネート/ABS樹脂アロイ	S
比較例4	ポリカーボネート/ABS樹脂アロイ	T
比較例5	ポリカーボネート/ABS樹脂アロイ	U
比較例6	ポリカーボネート/ABS樹脂アロイ	V
比較例7	ポリカーボネート/ABS樹脂アロイ	W

[0104] 表2中に示した各基板は下記の通りである。

ポリカーボネート／ABS樹脂アロイ製基板（ダイセルポリマー社製、ノバロイ S）

ポリアミド製基板（クラレ社製、PA9T G1300A）

シンジオタクチックポリスチレン製基板（出光興産社製、ザレック S 1 3 1）

液晶ポリマー製基板（東レ社製、シベラス L X 7 0 G 3 5 F）

ポリフェニレンスルフィド製基板（P o l y p l a s t i c s 社製、フォートロン 1 1 4 0 A 6 4）

ポリブチレンテレフタレート製基板（P o l y p l a s t i c s 社製、P B T 3 3 0 0）

ポリエチレンテレフタレート製基板（東レ社製、ルミラー T 6 0）

ポリカーボネート製基板（三菱エンジニアリングプラスチックス社製、ユーピロン H - 4 0 0 0）

[0105] 実施例 1 ～ 2 8 及び比較例 1 ～ 7 で製造したメッキ物について、下記の評価を行った。結果を表 3 に示した。

[0106] （メッキ外観の評価）

電解メッキ層の状態を目視観察し、下記の基準で評価した。

○：電解メッキ層を形成した側の基板表面において、金属で被覆されている部分の面積が基板表面全体の面積の 9 5 % 以上である。

×：金属被膜を形成した側の基板表面において、金属で被覆されている部分の面積が基板表面全体の面積の 9 5 % 未満である。

[0107] （基盤目試験）

J I S K 5 6 0 0 - 5 - 6 のクロスカット法に準拠して測定し、下記の基準で評価した。

○：8 点以上のもの

×：6 点以下のもの

[0108] （引き剥がし強度）

銅がメッキされたメッキ物の銅面に 1 0 m m 幅の切り込みを入れ、幅×長さ = 1 m m × 2 5 m m の銅面の引き剥がし強度（ピール強度）を測定した。引き剥がし強度の測定は、ハンディフォースゲージ（日本計測システム社製、H F - 1 0）を用い、下記の基準で評価した。

○ : 1.0 N / cm 以上

△ : 0.5 N / cm 以上、1.0 N / cm 未満

× : 0.5 N / cm 未満

[0109] (表面抵抗率)

各導電性プライマー層の表面抵抗率は、J I S K 7 1 9 4 に従い、三菱化学（株）製ロレスターGP（MCP-T600）を用いて測定した。

[0110]

[表3]

	メッキ外観	表面抵抗率 ($\Omega/\square$)	密着性試験	
			(1) 基盤目試験	(2) 引き剥がし強度
実施例1	○	1610	○	○
実施例2	○	1460	○	○
実施例3	○	1222	○	○
実施例4	○	1023	○	○
実施例5	○	1190	○	○
実施例6	○	1050	○	○
実施例7	○	1055	○	△
実施例8	○	1200	○	△
実施例9	○	1090	○	△
実施例10	○	65	○	○
実施例11	○	35	○	○
実施例12	○	66	○	○
実施例13	○	49	○	○
実施例14	○	58	○	△
実施例15	○	48	○	△
実施例16	○	71	○	△
実施例17	○	1250	○	○
実施例18	○	1100	○	○
実施例19	○	1290	○	○
実施例20	○	950	○	○
実施例21	○	1213	○	○
実施例22	○	1020	○	○
実施例23	○	1159	○	○
実施例24	○	1003	○	○
実施例25	○	1256	○	○
実施例26	○	989	○	○
実施例27	○	1254	○	○
実施例28	○	998	○	○
比較例1	○	65	×	×
比較例2	○	49	×	×
比較例3	○	58	×	×
比較例4	○	950	×	×
比較例5	○	1030	×	×
比較例6	○	1058	×	×
比較例7	○	1100	×	×

[0111] 実施例1～28、及び、比較例1～7の結果から、(b)成分として、アクリル系モノマー、アクリル系オリゴマー、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂又はエステル樹脂を含有する電解メッキ用プライマー組成物を用いることにより、基体、導電性プライマー層及び電解メッキ層の密着性に優れたメッキ物を製造できることが明らかとなった。

産業上の利用可能性

[0112] 本発明は、回路部品、電磁波シールド部材、装飾品等のメッキ物の製造に用いられる。

請求の範囲

- [請求項1] (a) 導電性ポリマーと、
(b) アクリル系モノマー、アクリル系オリゴマー、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂及びエステル樹脂からなる群より選択される少なくとも1種の成分と
を含有することを特徴とする電解メッキ用プライマー組成物。
- [請求項2] 前記(b)成分は、分子内にアクリル基又はエポキシ基を2個以上含む化合物である請求項1に記載の電解メッキ用プライマー組成物。
- [請求項3] 前記(b)成分の配合量は、前記(a)導電性ポリマー100質量部に対して10～1500質量部である請求項1又は2に記載の電解メッキ用プライマー組成物。
- [請求項4] 前記(a)導電性ポリマーは、分子内にチオフェン環を少なくとも1つ含む導電性ポリマーである、請求項1～3のいずれか1項に記載の電解メッキ用プライマー組成物。
- [請求項5] 前記(a)導電性ポリマーは、ポリ(3,4-二置換チオフェン)、又は、ポリ(3,4-二置換チオフェン)とポリ陰イオンとの複合体である請求項1～4のいずれか1項に記載の電解メッキ用プライマー組成物。
- [請求項6] 前記ポリ(3,4-二置換チオフェン)は、ポリエチレンジオキシチオフェンである請求項5に記載の電解メッキ用プライマー組成物。
- [請求項7] (1) 基体(A)の表面の一部又は全部に、請求項1～6のいずれか1項に記載の電解メッキ用プライマー組成物を用いて導電性プライマー層(B)を形成する工程、及び、
(2) 前記導電性プライマー層(B)上に電解メッキにより電解メッキ層(C)を形成する工程、
を経ることを特徴とするメッキ物の製造方法。
- [請求項8] 前記基体(A)は、樹脂基体、ガラス基体又はセラミック基体である請求項7に記載のメッキ物の製造方法。

- [請求項9] 前記樹脂基体の材料樹脂は、エポキシ樹脂、ポリアセタール、ポリアミド、ポリフタルアミド、ポリカーボネート、変性ポリフェニレンエーテル、ポリブチレンテレフタレート、シンジオタクチックポリスチレン、ポリアクリレート、ポリスルホン、ポリエーテルサルホン、ポリフェニレンスルファイド、ポリエーテルケトン、ポリイミド、ポリエーテルイミド、フッ素樹脂、液晶ポリマー、ポリエチレンテレフタレート、及びABS樹脂からなる群から選択される少なくとも1種である請求項8に記載のメッキ物の製造方法。
- [請求項10] 前記基体（A）に前処理を施す工程をさらに含む請求項7～9のいずれか1項に記載のメッキ物の製造方法。
- [請求項11] 請求項7～10のいずれか1項に記載のメッキ物の製造方法を用いて製造されたことを特徴とするメッキ物。
- [請求項12] 回路部品、電磁波シールド部材、又は装飾品である請求項11に記載のメッキ物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/050378

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C25D5/54 (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)

C25D5/54

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.
X	JP 2011-513567 A (BASF SE), 28 April 2011 (28.04.2011), claims; paragraph [0138] & WO 2009/112573 A2 & KR 10-2010-0126505 A & EP 2265746 A & US 2011/0014492 A1 & CN 101970720 A	1-12
A	JP 11-80991 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 26 March 1999 (26.03.1999), & EP 892089 A2	1-12
A	JP 2011-153372 A (Daiso Co., Ltd.), 11 August 2011 (11.08.2011), (Family: none)	1-12

☒ 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
10 April, 2013 (10.04.13)

Date of mailing of the international search report
23 April, 2013 (23.04.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/050378

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2008-190026 A (Achilles Corp.), 21 August 2008 (21.08.2008), & WO 2008/084619 A1 & TW 200837217 A & CN 101578392 A & HK 1135151 A	1-12
A	JP 8-500616 A (Atotech Deutschland GmbH), 23 January 1996 (23.01.1996), & WO 1994/004591 A1 & CA 2142856 A & DE 4227836 A & EP 656025 A & US 5597471 A & AT 159037 E & AT 159037 T & DE 59307514 D	1-12
A	JP 6-81190 A (Bridgestone Corp.), 22 March 1994 (22.03.1994), (Family: none)	1-12
A	JP 63-125696 A (Seizo MIYATA), 28 May 1988 (28.05.1988), (Family: none)	1-12

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C25D5/54(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 (I P C))

Int.Cl. C25D5/54

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 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
X	JP 2011-513567 A (ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロピア) 2011.04.28, 特許請求の範囲, 段落【0 1 3 8】 & WO 2009/112573 A2 & KR 10-2010-0126505 A & EP 2265746 A & US 2011/0014492 A1 & CN 101970720 A	1-12
A	JP 11-80991 A (富士写真フイルム株式会社) 1999.03.26, & EP 892089 A2	1-12

☒ 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

1 0 . 0 4 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

2 3 . 0 4 . 2 0 1 3

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 2 5

4 E

3 0 3 2

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
A	JP 2011-153372 A (ダイソー株式会社) 2011.08.11, (ファミリーなし)	1-12
A	JP 2008-190026 A (アキレス株式会社) 2008.08.21, & W0 2008/084619 A1 & TW 200837217 A & CN 101578392 A & HK 1135151 A	1-12
A	JP 8-500616 A (アトーテヒ ドイツチュラント ゲゼルシャフト ミット ベシュレンクテル ハフツング) 1996.01.23, & W0 1994/004591 A1 & CA 2142856 A & DE 4227836 A & EP 656025 A & US 5597471 A & AT 159037 E & AT 159037 T & DE 59307514 D	1-12
A	JP 6-81190 A (株式会社ブリヂストン) 1994.03.22, (ファミリーなし)	1-12
A	JP 63-125696 A (宮田清蔵) 1988.05.28, (ファミリーなし)	1-12