



特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類 ⁴ C25D 3/66, 5/26, 5/36	A1	(11) 国際公開番号 WO 89/00616
		(43) 国際公開日 1989年1月26日 (26.01.89)
(21) 国際出願番号 (22) 国際出願日 (31) 優先権主張番号 (32) 優先日 (33) 優先権主張国 (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 日新製鋼株式会社 (NISSHIN STEEL CO., LTD.) (JP/JP) 〒100 東京都千代田区丸の内3丁目4番1号 Tokyo, (JP)	PCT/JP88/00658 1988年6月30日 (30.06.88) 特願昭62-174522 特願昭62-244576 1987年7月13日 (13.07.87) 1987年9月29日 (29.09.87) JP	(74) 代理人 弁理士 進藤 滉 (SHINDO, Mitsuru) 〒103 東京都中央区日本橋堀留町2丁目3番3 グランドメゾン日本橋堀留704号室 Tokyo, (JP)
(72) 発明者: よび (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 高橋節子 (TAKAHASHI Setsuko) (JP/JP) 〒341 埼玉県三郷市彦成4丁目4番20-206 Saitama, (JP) 秋元菊子 (AKIMOTO, Kikuko) (JP/JP) 〒273 千葉県船橋市夏見台1丁目18番13号 第一豊荘203号室 Chiba, (JP) 森久美子 (MORI, Kumiko) (JP/JP) 〒273-01 千葉県鎌ヶ谷市道野辺1028番地 小林荘202号室 Chiba, (JP) 赤間良三 (AKAMA, Ryozo) (JP/JP) 〒125 東京都葛飾区新宿2丁目27番8号 Tokyo, (JP)		(81) 指定国 DE (欧州特許), FR (欧州特許), US 添付公開書類 国際調査報告書

(54) Title: PROCESS FOR ELECTROPLATING METAL PLATE WITH ALUMINUM

(54) 発明の名称 金属板への電気アルミニウムめつき方法

(57) Abstract

A process for electroplating a metal plate with aluminum in a molten salt bath composed of 40 to 80 mol % of an aluminum halide and 20 to 60 mol % of an N-alkylpyridinium halide or a molten salt bath further containing an organic solvent, which comprises conducting electrolysis in an activating bath having the same composition as that of the above-described molten salt bath using the metal plate as the anode to activate the plate before plating, thus improving adhesion of aluminum deposit. Furthermore the purity of aluminum in the deposit is enhanced either by dipping metallic aluminum in the molten salt bath for a time, or by dipping aluminum cathode and anode in the molten salt bath and conducting preliminary electrolysis at a current density of up to 0.5 A/dm² to thereby refine the bath.

(57) 要約

アルミニウムハロゲン化物 40 ~ 80 モル% と N-アルキルビリジニウムハロゲン化物 20 ~ 60 モル% とからなる溶融塩浴またはこの浴に有機溶剤を配合した溶融塩浴により金属板に電気アルミニウムめっきする際、めっき前に前記溶融塩浴と同一組成の活性化浴で金属板を陽極にして電解することにより活性化してめっき密着性を向上させ、また、溶融塩浴に金属アルミニウムを浸漬放置するか、または溶融塩浴に Al 製の陰極、陽極を浸漬して、0.5A/dm² 以下の電流密度で予備電解することにより浴を精製して、めっき層の Al 純度を高くする。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第1頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AT	オーストリア	FR	フランス	MR	モーリタニア
AU	オーストラリア	GA	ガボン	MW	マラウイ
BB	バルバドス	GB	イギリス	NL	オランダ
BE	ベルギー	HU	ハンガリー	NO	ノルウェー
BG	ブルガリア	IT	イタリー	RO	ルーマニア
BJ	ベナン	JP	日本	SD	スーダン
BR	ブラジル	KP	朝鮮民主主義人民共和国	SE	スウェーデン
CF	中央アフリカ共和国	KR	大韓民国	SN	セネガル
CG	コンゴー	LI	リビテンシュタイン	SU	ソビエト連邦
CH	スイス	LK	スリランカ	TD	チャード
CM	カメルーン	LU	ルクセンブルグ	TG	トーゴ
DE	西ドイツ	MC	モナコ	US	米国
DK	デンマーク	MG	マダガスカル		
FI	フィンランド	ML	マリー		

- 1 -
明細書
発明の名称

金属板への電気アルミニウムめっき方法

技術分野

この発明は、溶融塩浴による金属板への電気アルミニウムめっき法において、めっき密着性およびめっき層純度を向上させる方法に関する。

背景技術

アルミニウムの電気めっきは、アルミニウムの酸素に対する親和力が大きく、電位が水素より卑であるので、水溶液系のめっき浴で行なうことが困難である。このため、従来よりアルミニウムの電気めっきは、非水溶液系のめっき浴、特に有機溶媒系のめっき浴で行なわれている。

この有機溶媒系のめっき浴で、作業的に安全なものとして、アルミニウムハロゲン化物とN-アルキルピリジニウムハロゲン化物との溶融塩浴がある。例えば、アルミニウムハロゲン化物とN-エチルピリジニウムハロゲン化物との溶融塩浴またはこの浴に有機溶剤を配合したもの(USP2,446,331、2,446,349、2,446,350)、これらのめっき浴より高電流密度でめっきしても良好な外観の製品が得られるアルミニウムハロゲン化物とN-ブチルピリジニウムハロゲン化物との溶融塩浴またはこの浴に有機溶剤を配合したもの(日本国特開昭62-70592号、同62-70593号、米国特許出願092,517/87)などがある。

この溶融塩浴は、アルミニウムハロゲン化物として、ハロゲン原子がCl、Br、Iのものを、また、N-アルキルピリジニウム

- 2 -

ハロゲン化物として、N-置換アルキル基が炭素数1～5のものを用いて、アルミニウムハロゲン化物40～80モル%、N-アルキルピリジニウムハロゲン化物20～60モル%にすると、一部外観的に問題のあるめっきとなる場合もあるが、常温付近で液体となり、約0～150℃の温度範囲で電気めっきすることができる。

USP2,446,349によれば、上記溶融塩浴は、水分や酸素を嫌い、これらが存在すると、浴が酸化され、めっきの品質が低下するので、雰囲気を乾燥無酸素雰囲気にする必要があるとされている。このため、金属ストリップを連続的にめっきする場合も、めっき前処理でストリップに付着した水分が浴中に持ち込まれないようにする必要がある。

しかし、ストリップに酸化物がある場合、酸化物は、無機酸によらなければ除去できないので、前処理は、水溶液系処理液によらなければならない。この前処理は、通常、脱脂、水洗、無機酸による酸洗、水洗、場合によってはストライクめっきの工程で行うが、めっき浴への水分持ち込み防止のため、めっき前に乾燥する必要がある。この乾燥は、ストリップ表面が活性化されているので、乾燥無酸素雰囲気中で行わないと、良好なめっき密着性が得られない。

乾燥無酸素雰囲気にする一般的方法は、窒素ガスやアルゴンガスを使用する方法である。しかし、この方法は、実験室めっきであれば、ストリップよりの水分蒸発が少ないので、ガス使用量は多くないが、連続めっきの場合、水分蒸発量が多いので、

- 3 -

雰囲気が水分で飽和されないようにするには、ガスを多量に流さなければならず、ガス代が高くなる。このため、連続めっきの場合は、酸洗後の水洗とめっき浴との間に大気中で乾燥する工程を設けていた。しかし、この方法では、乾燥時間を短くしても、ストリップ表面は活性なため、酸化皮膜が形成され、めっき密着性が低下してしまうという問題があった。

また、近年、高純度アルミニウムめっき金属板は、ICリードフレームのような電子部品や磁気ディスクなどの素材として注目を集めているが、このような製品をめっきするには、浴を高純度にする必要がある。しかし、使用するアルミニウムハロゲン化物は、純度の高いものでもFe、Pb、H₂O等の不純物を微量含有するため、不純物の混入が避けられないものであった。このため、めっき層のAl純度を99.9%以上にすることが困難で、しかも、浴温を40℃以上にすると、不純物の影響が大きく現れ、めっき層が緻密にならないものであった。

このため、ICリードフレームに使用した場合、アルミニウム線とのボンディング性が劣り、また、磁気ディスクに加工する場合、アルマイト処理によりボアーアー加工が精密にできないという問題があった。

この発明の第1の目的は、金属ストリップにアルミニウムを連続めっきする際、水溶液系処理液で前処理後大気中で乾燥しても、表面を安価な方法で活性化できる電気アルミニウムめっき方法を提供するものである。

また、この発明の第2の目的は、純度が99.9%以上のアルミ

- 4 -

ニウムめっきを行うことができる電気アルミニウムめっき方法を提供するものである。

さらに、この発明の第3の目的は、浴温を40°C以上にしてめっきしても、純度が99.9%以上で、緻密なアルミニウムめっきを行うことができる電気アルミニウムめっき方法を提供するものである。

発明の開示

この発明は、アルミニウムハロゲン化物(AlX₃、但し、XはCl、Br、I)40～80モル%とN-アルキルビリジニウムハロゲン化物(C₅H₅N-RX、但し、Rは炭素数1～5のアルキル基、Xはハロゲン原子)20～60モル%とからなる溶融塩浴またはこの浴に有機溶剤を配合した溶融塩浴で金属板に電気アルミニウムめっきを施す際、めっき前に前記溶融塩浴と同一組成の活性化浴で金属板を陽極にして電解し、金属板を活性化するようにした。そして、溶融塩浴は、めっき前に浴中に金属アルミニウムを浸漬放置するか、または金属アルミニウムの陽極、陰極を浸漬して、0.5A/dm²以下の電流密度で予備電解することにより精製するようにした。

上記溶融塩浴は、非常に腐食力が大きく、耐えられる材料は、フッ素樹脂やこの樹脂との複合材料程度で、ほとんどの金属を溶解する腐食力を有している。従って、溶融塩浴と同一組成の活性化浴で金属板を陽極にして電解すると、酸洗後大気中での乾燥より生成した程度の薄い酸化皮膜などは容易に除去され、表面が活性化される。

- 5 -

また、溶融塩浴に金属アルミニウムを浸漬すると、電位差により不純物のFe、Pb等がAlと置換され、金属アルミニウム表面に析出して除去される。この置換析出は、両極に金属アルミニウムを用いて電解すると、一層促進される。

発明を実施するための最良の形態

活性化浴組成は、アルミニウムハロゲン化物50～75モル%、N-アルキルビリジニウムハロゲン化物25～50モル%にするのが好ましい。アルミニウムハロゲン化物の濃度が50モル%より低いと、N-アルキルビリジニウムカチオンの濃度が高いため、陰極でこのカチオンの還元が起こりやすいため、浴組成のバランスが崩れ、また、陰極に有機物が付着しやすくなる。一方、アルミニウムハロゲン化物が75モル%を越えると、浴の導電率が低くなる。

活性化浴浴に有機溶媒を25～75vol%添加すると、導電率が向上し、高速で活性化が可能になる。この有機浴温としては、芳香族系のものが好ましい。

活性化浴は、めっき用の溶融塩浴と同室内に配置して、乾燥無酸素雰囲気に保ち、ストリップが活性化浴より溶融塩浴に移動する間に酸化されないようにする。電解は、有機溶媒を添加しない浴の場合、直流またはパルス電流により $1 \times 10^{-3} \sim 1$ A/dm²で行うと効率良く活性化できる。浴温は、0～150℃にするのが好ましい。0℃より低いと、粘度が高いため、均一に活性化することが困難になり、150℃より高くすると、電流密度が高い場合に副反応や有機物の付着が起こりやすくなり、

- 6 -

金属板表面の活性化が困難になる。

有機溶媒を添加した溶融塩浴の場合も前記電流密度で電解すると、効率良く活性化できる。しかし、浴温は、10℃より低くすると、凝固する場合があり、80℃より高くすると、溶媒の蒸発が多くなるので、10~80℃にするのが好ましい。

電解時間は、5秒~1時間の範囲にする。5秒より短いと、活性化が不十分なため、めっき密着性が悪く、粘着テープ接着による剥離で簡単に剥離してしまう。しかし、低電流密度で電解しても、1時間電解すれば、活性化される。

電解の際、陰極をAlにすると、金属板から浴中に溶出した不純物が電位差により陰極に析出して、浴中に蓄積されず、活性化浴を常に清浄に保つことができる。

活性化後は、活性化浴とめっき用の溶融塩浴が同一成分から構成されており、活性化浴の液が溶融塩浴に持ち込まれても問題ないので、活性化液を簡単に除去する程度で溶融塩浴に移すことができる。溶融塩浴の浴組成を変動させたくない場合には、両浴の組成を同一にすればよい。

溶融塩浴精製に使用する金属アルミニウムは、精製後直ちにめっき作業が開始できるようにするため、めっき浴への浸漬、引き上げが容易なもの、例えば、ワイヤーなどが好ましい。

浸漬方法により精製する場合は、浴温を20~150℃にして金属アルミニウムを5時間以上浸漬すればよい。浴温が20℃未満であると、不純物の置換析出反応が起こりにくく、精製に時間を要し、150℃以上であると、N-アルキルビリジニウ

- 7 -

ムハロゲン化物の分解が起ってしまう。

電解法により精製する場合は、電流密度を $0.5\text{A}/\text{dm}^2$ 以下にして、通常1時間以上行えば精製することができる。電流密度を $0.5\text{A}/\text{dm}^2$ 以上にすと、Alの析出が主となり、不純物析出に対するAl析出の割合が多くなり、Alの浪費が多くなる。

なお、この電解法で陽極を金属アルミニウムにするのは、陽極を不溶性極にすると、上記電流密度での予備電解により浴中のAlが析出した場合の浴組成変動を防止するためである。陽極を金属アルミニウムにすれば、通電量に比例して、陽極よりAlが溶解供給され、めっき浴組成は、建浴時の状態に保たれる。

これらの方針により溶融塩浴を精製すると、建浴時のFe分 $0.01\sim 0.1\%$ 、Pb分 $0.005\sim 0.03\%$ 、H₂O分 $0.01\sim 0.1\%$ 含有されていたものを精製後は、Fe分 0.003% 以下、Pb分検出されず、H₂O分 0.005% 以下にすることができ、この浴でアルミニウムめっきした場合、めっき層を99.9%以上の高純度にすることができる。

以上のようにして精製すると、金属板へのめっきの際の浴温を $0\sim 150^\circ\text{C}$ にしても、また、電流密度を $0.1\sim 30\text{A}/\text{dm}^2$ にしても、めっき層は、緻密で、しかも粉末状デンドライト組織にはならない。浴温を 0°C より低くすると、高電流密度でのめっきが困難になる。また、浴温を 150°C より高くし、かつ電流密度を $30\text{A}/\text{dm}^2$ より高くすると、めっき層が灰色になって、外観が劣ってしまい、めっき層の加工性も低下する。

めっきは、従来のように、浴の酸化を防止するため、乾燥無

- 8 -

酸素雰囲気中(たとえば乾燥N₂やAr中)で行なう。また電流は、直流、パルス電流のいずれでもよいが、パルス電流の方が結晶が微細になり、加工性が良好になる。

連續めっきで均一なめっきを行うためには、溶融塩浴にAlイオンを補給して、浴中のAlイオンを一定に管理する必要があるが、この場合、陽極をAl製可溶性陽極にすると、通電量に応じてAlイオンが自動的に補給されるので、好都合である。

陽極にTi-Pt系などの不溶性陽極を使用して連續めっきする場合のAlイオンの補給は、AlCl₃、AlBr₃、AlI₃などのハロゲン化物を補給すればよい。この場合、補給ハロゲン化物の精製を必要とするが、精製は、溶融塩浴のめっき槽外部にハロゲン化物の補給槽を設けて、この補給槽とめっき槽との間に精製槽を設け、この精製槽で先に述べた方法により行えばよい。しかし、不溶性陽極使用による連續めっきの場合、電解時に陽極界面でハロゲンガス発生反応が起こる。

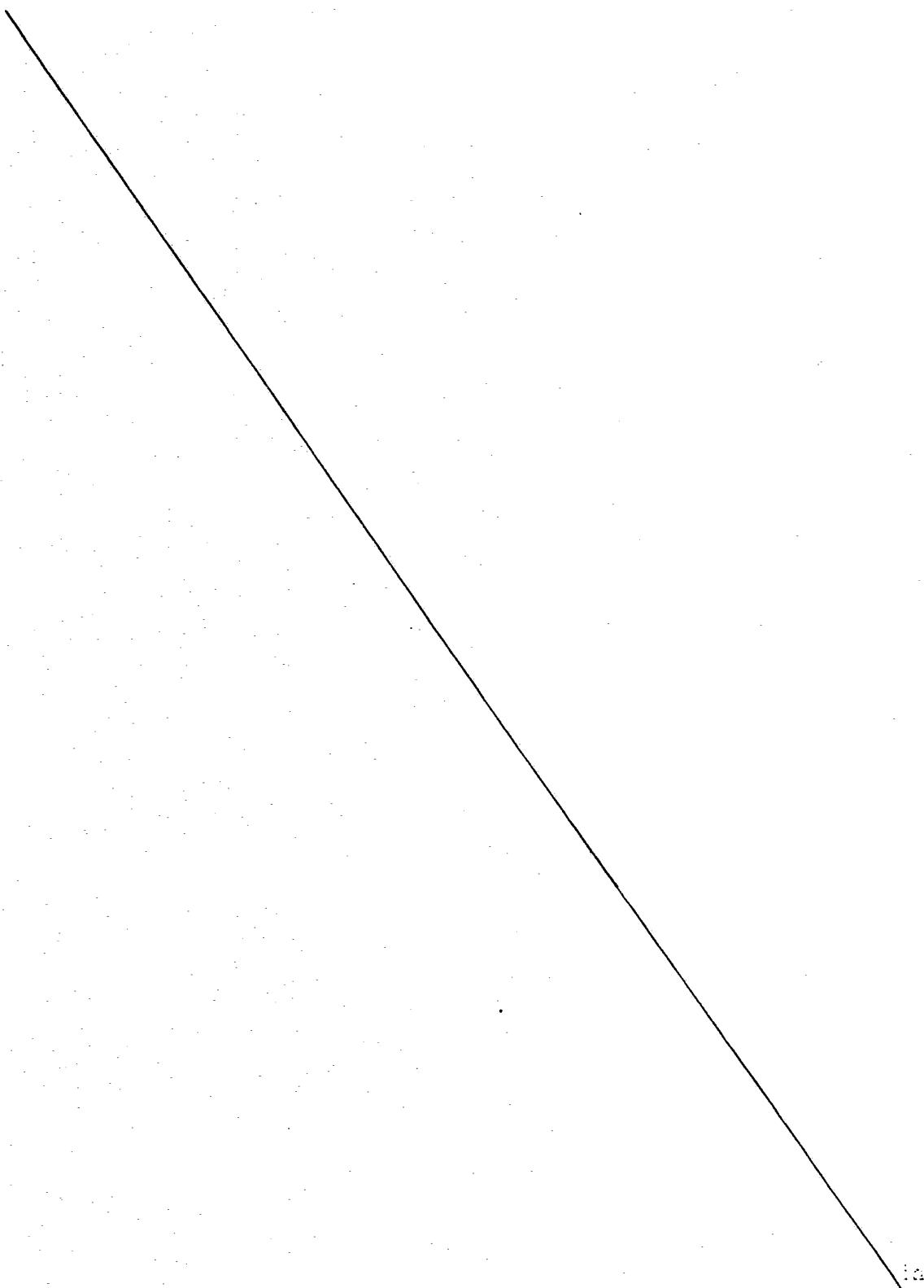
実施例 1

板厚がともに0.1mmである冷延鋼板、SUS430鋼板、SUS316鋼板を水溶液系処理液により電解脱脂、水洗、無機酸による酸洗および水洗の前処理を施した後、大気中で乾燥して、N₂雰囲気の塩化アルミニウム-N-ブチルビリジニウムクロリド(BPC)系活性化浴(混合モル比2:1)に浸漬し、Al板を陰極にして直流により電解した。

その後、前記活性化浴と同一組成の溶融塩浴に移し、鋼板を陰極、Al板(純度99.99%、板厚5mm)を陽極にして、直流によ

- 9 -

り電流密度 1 A/dm^2 で 15 分間電気アルミニウムめっきを施した。第 1 表に活性化条件とめっき密着性との関係を示す。



- 1 0 -

第 1 表

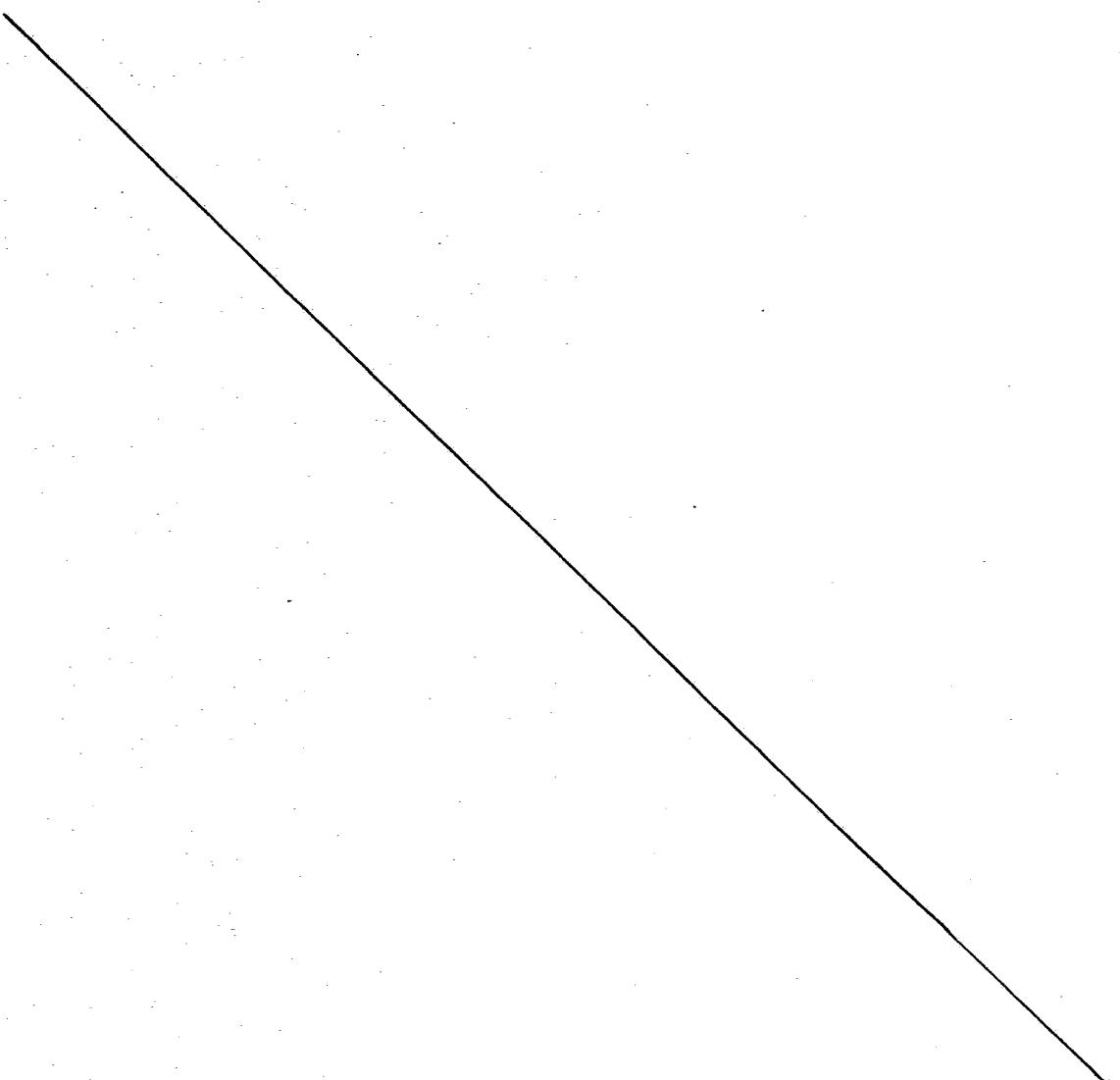
区 分	NO	金属板	電解活性化処理条件					めつき 密着性	
			浴組成			電流密度 (A/dm ²)	時間		
			AlCl ₃	BPC	有機溶媒				
実 施 例	1	冷延鋼板	60	40	-	0.1	3分	良好	
	2	"	"	"	-	0.05	10分	"	
	3	"	67	33	-	0.5	30秒	"	
	4	"	"	"	-	0.01	50分	"	
	5	"	"	"	ベンゼン	0.1	3分	"	
	6	SUS430	55	45	-	1.0	15秒	"	
	7	"	"	"	-	0.1	3分	"	
	8	"	62	38	-	0.5	30秒	"	
	9	"	"	"	-	0.05	10分	"	
	10	"	"	"	トルエン	0.1	3分	"	
	11	SUS316	57	43	-	0.5	30秒	"	
	12	"	"	"	-	0.05	10分	"	
	13	"	65	35	-	0.1	3分	"	
	14	"	"	"	-	0.01	50分	"	
	15	"	"	"	Ben/Tol	0.1	3分	"	
比 較 例	16	冷延鋼板	-	-	-	-	-	剝離	
	17	SUS430	-	-	-	-	-	"	
	18	SUS316	-	-	-	-	-	"	

(注)浴組成で、AlCl₃、BPCはモル%で、有機溶媒はAlCl₃とBPCの合計に対して50vol%添加した。Ben/Tolはベンゼンとトルエンの等量混合溶媒である。

- 1 1 -

実施例 2

アルミニウムハロゲン化物(AlX_3)として、臭化アルミニウムまたはヨウ化アルキルピリジニウムを用い、また、N-アルキルピリジニウムハロゲン化物(RPX)として、N-アルキルピリジニウムプロミドまたはN-アルキルピリジニウムアイオダイドを用いた活性化浴および溶融塩浴浴(いずれの浴も AlX_3 とRPXの混合モル比は2:1)で実施例1と同要領で活性化処理、電気めっきを行った。第2表に活性化条件とめっき密着性との関係を示す。



- 12 -

第 2 表

区 分	NO	金属板	電解活性化処理条件				めっき 密着性	
			浴組成			電流密度 (A/dm ²)		
			AlX ₃	RPX	有機溶媒			
実 施 例	1	冷延鋼板	AlBr ₃ (60)	BPBr(40)	-	0.1	3分 良好	
	2	"	" (67)	" (33)	-	0.05	10分 "	
	3	"	AlI ₃ (60)	EPI (40)	-	0.5	30秒 "	
	4	"	" (67)	" (33)	-	0.01	50分 "	
	5	"	AlBr ₃ (60)	MPBr(40)	ベンゼン	0.1	3分 "	
	6	SUS430	" (55)	BPBr(45)	-	1.0	15秒 "	
	7	"	" (62)	EPBr(38)	-	0.5	30秒 "	
	8	"	AlI ₃ (55)	BPI (45)	-	0.05	10分 "	
	9	"	" (62)	EPI (38)	-	0.1	3分 "	
	10	"	AlBr ₃ (65)	BPBr(35)	トルエン	0.1	3分 "	
	11	SUS316	" (57)	" (43)	-	0.5	30秒 "	
	12	"	" (65)	MPBr(35)	-	0.05	10分 "	
	13	"	AlI ₃ (57)	BPI (43)	-	0.1	3分 "	
	14	"	" (65)	EPI (35)	-	0.01	50分 "	
	15	"	AlBr ₃ (62)	EPBr(38)	Ben/Tol	0.1	3分 "	

(注)浴組成で、AlX₃、RPXはモル%で、有機溶媒はAlX₃とRPXの合計に対して50 vol%添加した。Ben/Tolはベンゼンとトルエンの等量混合溶媒である。また、RPXでMPBrはメチルピリジニウムブロミド、EPBrはエチルピリジニウムブロミド、BPBrはブチルピリジニウムブロミドであり、EPIはエチルピリジニウムアイオダイド、BPIはブチルピリジニウムアイオダイドである。

- 1 3 -

実施例 3

N_2 雰囲気に保った $AlCl_3$ 6.0 モル% と N-ブチルピリジニウムクロリド 4.0 モル% からなる溶融塩浴に Al ウイヤー (純度 99.99% 以上) を浸漬して、100°C で 10 時間放置し、浴を精製した。

次に、このめっき浴を 40°C に下げ、実施例 1 の第 1 表 N01 で前処理した冷延鋼板 (板厚 0.5mm) を浸漬して、実施例 1 と同じ電解条件で電気アルミニウムめっきを行なった。

得られたアルミニウムめっき鋼板のめっき層は、純度が 99.97% で、厚みが均一で、白色を呈し、結晶は緻密であった。また鋼板に繰り返し折り曲げを施してもクラックや剥離は発生せず、加工、密着性とも良好であった。

実施例 4

N_2 雰囲気に保った $AlCl_3$ 6.7 モル% と N-ブチルピリジニウムクロリド 3.3 モル% からなる溶融塩浴の両極をアルミニウム板 (実施例 1 と同じ) にして、 $0.1A/dm^2$ で 3 時間予備電解し、精製した。その後この浴を用いて、実施例 1 の第 1 表 N01 で前処理を施した冷延鋼板にアルミニウム板 (実施例 1 と同じ) を陽極にして、浴温 60°C、直流による電流密度 $1.0A/dm^2$ で 2 分間電気アルミニウムめっきを行なった。

得られたアルミニウムめっき鋼板のめっき層純度は、99.99% で、外観、結晶状態、加工性は、実施例 2 の場合と同一であった。

- 14 -

実施例 5

Ar雰囲気下にあるAlBr₃ 6.0 モル%とN-ブチルピリジニウムプロマイド 4.0 モル%からなる溶融塩浴を実施例 2 と同じAlワイヤー浸漬法により精製した。但し、浴温は 60 °C にし、放置時間は 20 時間とした。

引続いてこのめっき浴の温度を 80 °C に上昇させて、 AlBr₃ 6.0 モル%とN-ブチルピリジニウムプロマイド 4.0 モル%からなる活性化浴で電流密度 0.5 A/dm²、 電解時間 30 秒で活性化した冷延鋼板にアルミニウム板(実施例 1 と同じ)を陽極として、 直流により電流密度 20 A/dm²で 1 分間電気アルミニウムめっきした。

得られたアルミニウムめっき鋼板のめっき層純度は 99.98% で、 外観、 結晶状態、 加工性は良好であった。

実施例 6

実施例 2 ~ 4 において、 電気アルミニウムめっきの際の電流をパルス電流にしてめっきした。 パルス電流は、 いずれの場合もデューティー比 1/10 ~ 1/100、 平均電流密度 0.1 ~ 3.0 A/dm² で行なった。 その結果、 めっき層特性は、 直流によりめっきした場合と同一で、 めっき層純度はいずれも 99.98% 以上であった。

比較例

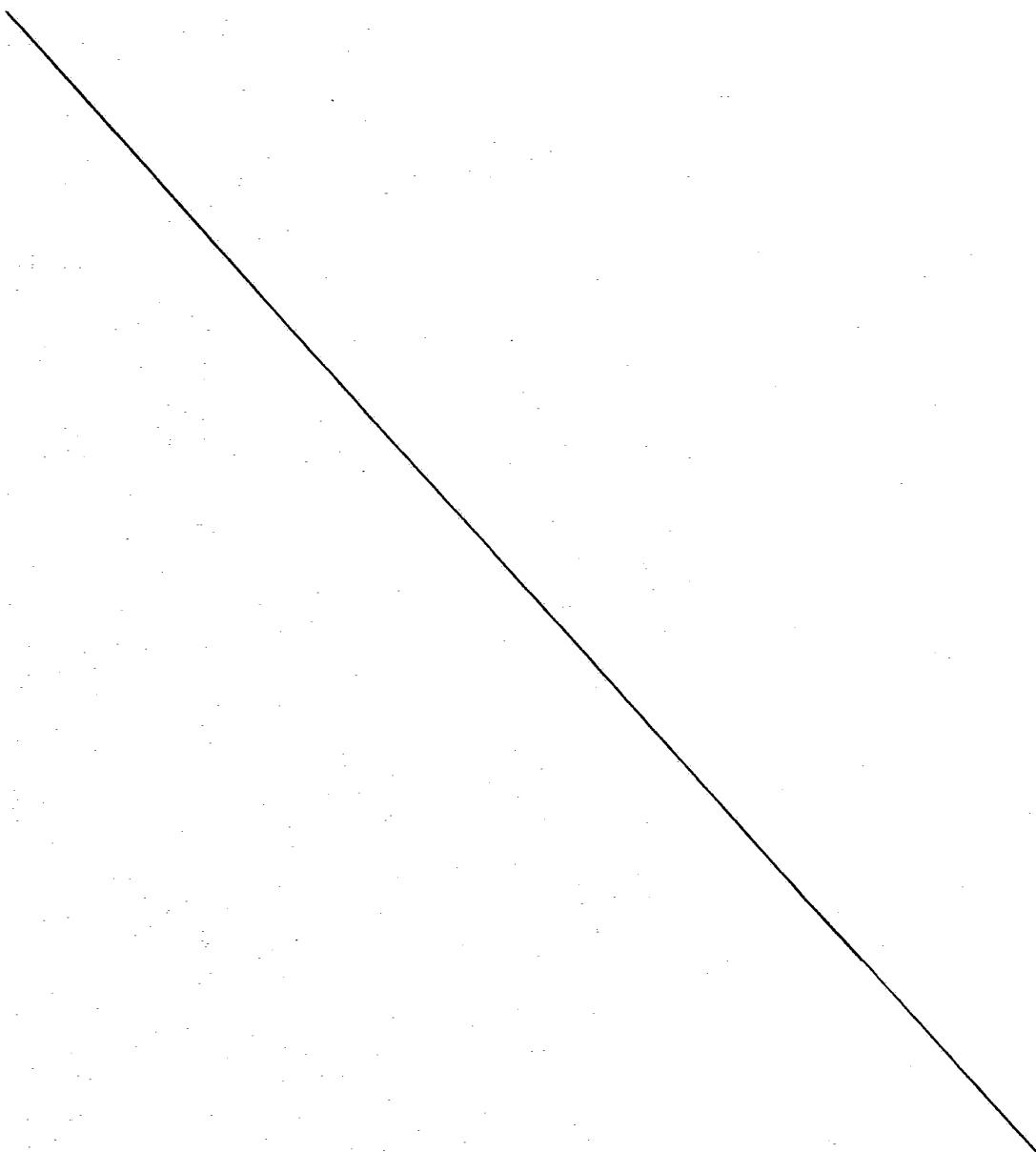
N₂雰囲気に保ったAlCl₃ 6.7 モル%とN-ブチルピリジニウムクロリド 3.3 モル%からなる未精製溶融塩浴を用いて、 実施例 3 と同じ電解条件で実施例 1 の第 1 表 N0 1 で前処理した冷延鋼

- 1 5 -

板にアルミニウムめっきを行った。このめっき鋼板の外観は、灰色を呈し、結晶は粗く、めっき層純度は99.0%であった。

産業上の利用可能性

この発明により得られるアルミニウムめっき金属板は、密着性に優れ、純度も高いので、ICリードフレーム、磁気ディスクの製造に利用できる。



- 1 6 -

請求の範囲

(1) アルミニウムハロゲン化物(AlX_3 、但し、XはCl、Br、I) 40～80モル%とN-アルキルピリジニウムハロゲン化物

(C_5H_5N-RX 、但し、Rは炭素数1～5のアルキル基、Xはハロゲン原子)20～60モル%とからなる溶融塩浴またはこの浴に有機溶剤を配合した溶融塩浴により電気アルミニウムめっきする際、めっき前に前記浴温と同一組成の活性化浴で金属板を陽極にして電解する金属板への電気アルミニウムめっき方法。

(2) 陰極をアルミニウムにする特許請求の範囲第1項に記載の金属板への電気アルミニウムめっき方法。

(3) 電解を電流密度 $1 \times 10^{-3} \sim 1 A/dm^2$ で行う特許請求の範囲第1項に記載の金属板への電気アルミニウムめっき方法。

(4) アルミニウムハロゲン化物(AlX_3 、但し、XはCl、Br、I) 40～80モル%とN-アルキルピリジニウムハロゲン化物

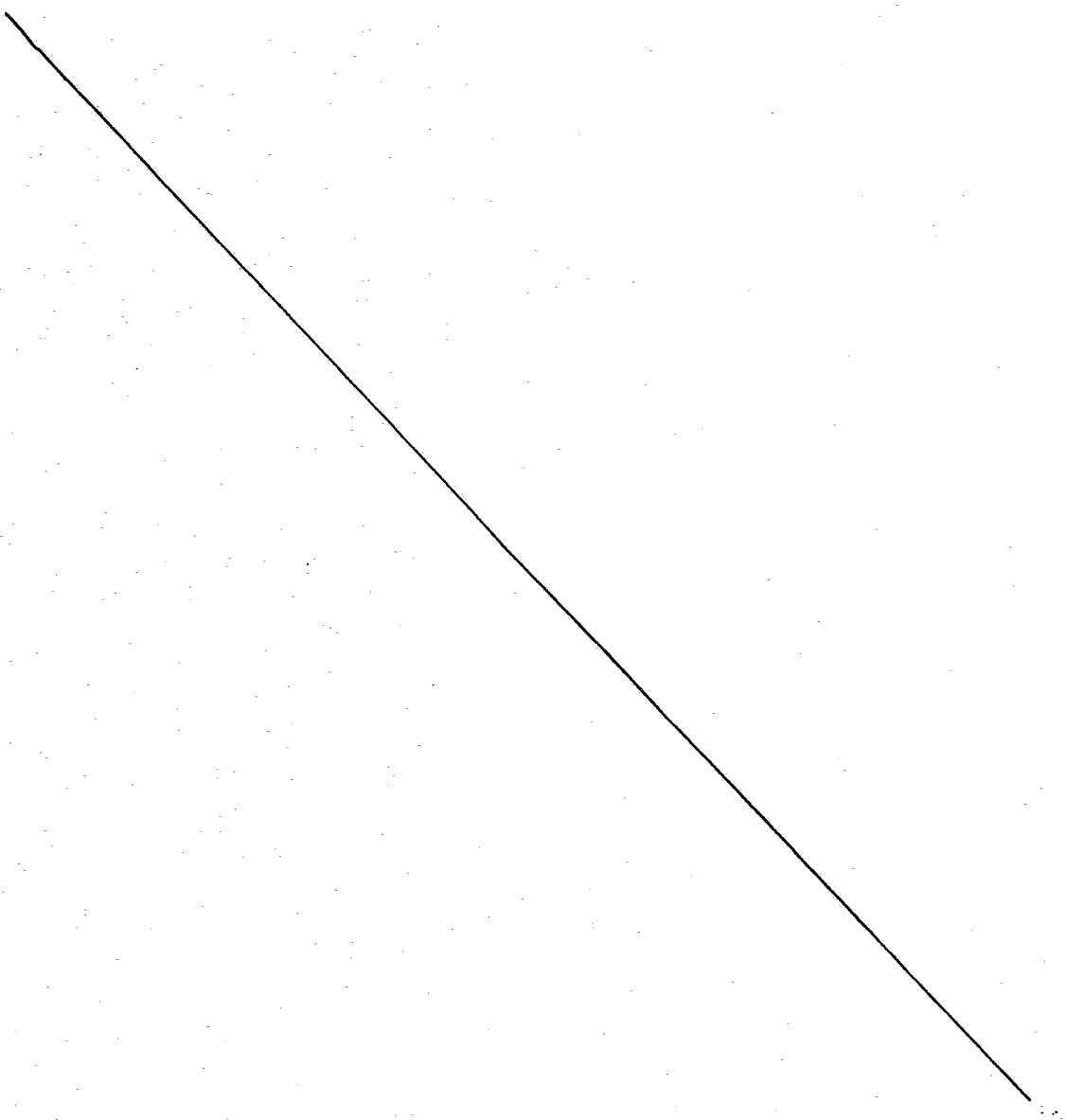
(C_5H_5N-RX 、但し、Rは炭素数1～5のアルキル基、Xはハロゲン原子)20～60モル%とからなる溶融塩浴またはこの浴に有機溶剤を配合した溶融塩浴により金属板に電気アルミニウムめっきする際、めっき前に前記溶融塩浴と同一組成の活性化浴で金属板を陽極にして電解することにより活性化し、また、溶融塩浴に金属アルミニウムを浸漬放置することにより精製する金属板への電気アルミニウムめっき方法。

(5) アルミニウムハロゲン化物(AlX_3 、但し、XはCl、Br、I) 40～80モル%とN-アルキルピリジニウムハロゲン化物

(C_5H_5N-RX 、但し、Rは炭素数1～5のアルキル基、Xはハロ

- 17 -

ゲン原子)20~60モル%とからなる溶融塩浴またはこの浴に有機溶剤を配合した溶融塩浴により金属板に電気アルミニウムめっきする際、めっき前に前記溶融塩浴と同一組成の活性化浴で金属板を陽極にして電解することにより活性化し、また、溶融塩浴に金属アルミニウムの陰極、陽極を浸漬して、 0.5A/dm^2 以下の電流密度で予備電解することにより精製する金属板への電気アルミニウムめっき方法。



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/JP88/00658

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (If several classification symbols apply, Indicate all) ⁶

According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC

Int.Cl⁴ C25D3/66, C25D5/26, C25D5/36

II. FIELDS SEARCHED

Minimum Documentation Searched ⁷

Classification System	Classification Symbols
IPC	C25D3/66, C25D5/26, C25D5/36

Documentation Searched other than Minimum Documentation
to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched ⁸

III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ⁹

Category *	Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³
A	JP, A, 62-70593 (Nisshin Steel Co., Ltd.) 1 April 1987 (01. 04. 87) (Family: none)	1-5
A	JP, A, 62-70592 (Nisshin Steel Co., Ltd.) 1 April 1987 (01. 04. 87) (Family: none)	1-5
A	JP, A, 59-126789 (Sumitomo Metal Industries, Ltd.) 21 July 1984 (21. 07. 84) (Family: none)	1-5
A	US, A, 2,446,350 (The William Marsh Rice Institute for the Advancement of Literature, Science and Art) 3 August 1948 (03. 08. 48) (Family: none)	1-5

* Special categories of cited documents: ¹⁰

- "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
- "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

IV. CERTIFICATION

Date of the Actual Completion of the International Search

July 25, 1988 (25. 07. 88)

Date of Mailing of this International Search Report

August 15, 1988 (15. 08. 88)

International Searching Authority

Japanese Patent Office

Signature of Authorized Officer

国際調査報告

国際出願番号PCT/JP88/00658

I. 発明の属する分野の分類

国際特許分類(IPC) Int. Cl.
C 25 D 3/66, C 25 D 5/26, C 25 D 5/36

II. 国際調査を行った分野

調査を行った最小限資料

分類体系	分類記号
IPC	C 25 D 3/66, C 25 D 5/26, C 25 D 5/36

最小限資料以外の資料で調査を行ったもの

III. 関連する技術に関する文献

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	請求の範囲の番号
A	JP, A, 62-70593 (日新製鋼株式会社) 1. 4月. 1987 (01. 04. 87) (ファミリーなし)	1-5
A	JP, A, 62-70592 (日新製鋼株式会社) 1. 4月. 1987 (01. 04. 87) (ファミリーなし)	1-5
A	JP, A, 59-126789 (住友金属工業株式会社) 21. 7月. 1984 (21. 07. 84) (ファミリーなし)	1-5
A	US, A, 2,446,350 (The William Marsh Rice Institute for the Advancement of Literature, Science and Art) 3. 8月. 1948 (03. 08. 48) (ファミリーなし)	1-5

※引用文献のカタゴリー

「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」先行文献ではあるが、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の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の文献

IV. 認証

国際調査を完了した日 25. 07. 88	国際調査報告の発送日 15.08.88
---------------------------------	-------------------------------

国際調査機関 日本国特許庁 (ISA/JP)	権限のある職員 4 K 6 6 8 6
	特許庁審査官 中嶋 清