

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4995392号  
(P4995392)

(45) 発行日 平成24年8月8日(2012.8.8)

(24) 登録日 平成24年5月18日(2012.5.18)

(51) Int. Cl.	F I		
<b>C 2 5 C</b> 5/04 (2006.01)	C 2 5 C	5/04	
<b>B 2 2 F</b> 3/10 (2006.01)	B 2 2 F	3/10	G
<b>B 2 2 F</b> 3/11 (2006.01)	B 2 2 F	3/11	B
<b>C 2 2 C</b> 1/05 (2006.01)	C 2 2 C	1/05	B
<b>C 2 5 C</b> 3/28 (2006.01)	C 2 5 C	3/28	

請求項の数 9 (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2001-561804 (P2001-561804)	(73) 特許権者	507070548
(86) (22) 出願日	平成13年2月20日 (2001.2.20)		メタリシス・リミテッド
(65) 公表番号	特表2003-524073 (P2003-524073A)		イギリス国、ケンブリッジ・シー・ビー・
(43) 公表日	平成15年8月12日 (2003.8.12)		2・1・ピー・エイチ、ヒルズ・ロード・
(86) 国際出願番号	PCT/GB2001/000683		1 1 2
(87) 国際公開番号	W02001/062996	(74) 代理人	100062007
(87) 国際公開日	平成13年8月30日 (2001.8.30)		弁理士 川口 義雄
審査請求日	平成20年2月19日 (2008.2.19)	(74) 代理人	100114188
(31) 優先権主張番号	0003971.9		弁理士 小野 誠
(32) 優先日	平成12年2月22日 (2000.2.22)	(74) 代理人	100140523
(33) 優先権主張国	英国 (GB)		弁理士 渡邊 千尋
(31) 優先権主張番号	0010873.8	(74) 代理人	100119253
(32) 優先日	平成12年5月8日 (2000.5.8)		弁理士 金山 賢教
(33) 優先権主張国	英国 (GB)	(74) 代理人	100103920
			弁理士 大崎 勝真

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 二酸化チタンなどの金属酸化物の電解還元およびその方法の応用

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

溶融塩  $M_2 Y$  または塩混合物中での電気分解によって固体の金属酸化物、または固体の半金属酸化物  $M_1 O$  から酸素を除去する方法であって、電極表面において塩のカチオン  $M_2$  の付着よりもむしろ酸素の反応が起こり、酸素が溶融塩電解質  $M_2 Y$  中に溶解するような条件下で電気分解を行うことを含み、前記金属酸化物または半金属酸化物が微粒または粉末の形態であり、前記微粒または粉末が金属に還元されるときに微粒または粉末を動かし続けることによって一緒に焼結されることが防止される方法。

【請求項 2】

前記微粒または粉末が攪拌される請求項 1 に記載の方法。

10

【請求項 3】

前記微粒または粉末は、流動床設備、機械的振動又はガス注入により動かし続けられる請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

前記微粒または粉末が前記溶融塩に連続的に供給される請求項 1 から 3 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 5】

前記電気分解が定電流で行われる請求項 4 に記載の方法。

【請求項 6】

前記微粒は焼結されている請求項 1 から 4 のいずれか 1 項に記載の方法。

20

## 【請求項7】

$M_1$ が、Ti、Zr、Hf、Al、Mg、U、Nd、Mo、Cr、Nb、Ge、P、As、Si、Sb、Sm、またはそれらの任意の合金を含む群から選択される請求項1から6のいずれか1項に記載の方法。

## 【請求項8】

$M_2$ が、Ca、Ba、Li、CsまたはSrである請求項1から7のいずれか1項に記載の方法。

## 【請求項9】

YがClである請求項1から8のいずれか1項に記載の方法。

## 【発明の詳細な説明】

10

## 【0001】

本発明は、金属化合物の電解還元の改良に関し、特に、金属チタンを生成するための二酸化チタンの還元に関する改良に関する。

## 【0002】

国際特許明細書PCT/GB99/01781号には、電解還元によって金属および金属酸化物から酸素を除去する方法が記載されている。この文献では後に「電解還元法」と呼んでいる。この方法は熔融塩中の酸化物の電気分解を含み、この電気分解は、電極表面において塩の陽イオンの付着よりもむしろ酸素の反応が起こり、さらに酸素が電解質中に溶解するような条件下で実施される。還元される金属酸化物または半金属酸化物は、固体の焼結したカソードの形態である。

20

## 【0003】

本発明者らは、この方法の改良を開発し、一般的方法の効率および有用性を大きく向上させた。

## 【0004】

一般的方法は以下のように説明される。熔融塩 $M_2$ Yまたは塩の混合物中の電気分解によって固体の金属、金属化合物、または半金属 $M_1O$ から酸素を除去する方法であって、この方法は、電極表面において $M_2$ の付着よりもむしろ酸素の反応が起こり、酸素電解質 $M_2Y$ 中に溶解するような条件下で電気分解を実施することを含む。

## 【0005】

$M_1$ は、Ti、Zr、Hf、Al、Mg、U、Nd、Mo、Cr、Nb、Ge、P、As、Si、Sb、Sm、またはそれらの任意の合金を含む群から選択することができる。 $M_2$ は、Ca、Ba、Li、Cs、Srの任意のものであってよい。YはClである。

30

## 【0006】

これより本発明を単なる例として説明し、図面を参照しながら説明する。

## 【0007】

図1は、還元される金属酸化物が微粒または粉末の形態である実施形態の1つを示している。

## 【0008】

図2は、金属を樹枝状形態に精製するために別のカソードが設けられる実施形態の1つを示している。

40

## 【0009】

図3は、連続的な粉末または微粒供給原料の使用を示す実施形態の1つを示す。

## 【0010】

焼結金属酸化物微粒の還元による粉末の製造

本発明者らは、適切な条件が存在する限りは金属酸化物（特に二酸化チタン）または半金属酸化物の焼結微粒または粉末を先に引用した方法で使用される電気分解の供給材料として使用可能であることを発見した。これは、現在非常に高価であるチタン金属粉末の非常に効率的で直接的な製造が可能になるという利点を有する。この方法では、微粒または粉末の形態である粉末二酸化チタンは、好ましくは直径が10 $\mu$ mから500 $\mu$ mの範囲であり、より好ましくは直径が約200 $\mu$ mである。

50

## 【 0 0 1 1 】

半金属は、金属と関連する特性の一部を有する元素であり、例としてホウ素が挙げられ、その他の半金属は当業者には明らかであろう。

## 【 0 0 1 2 】

図 1 に示される実施例では、カソードを構成する二酸化チタン微粒 1 は、バスケット 2 内に保持され、これは炭素アノード 3 の下にあり、熔融塩 5 が入れられたるつぼ 4 内に配置される。酸化物微粒または粉末粒子を金属に還元するときは、流動床設備などの任意の適切な方法によって粒子を動かし続けることで互いに焼結するのが防止される。機械的振動またはバスケットの下からのガスの注入のいずれかによって攪拌が行われる。機械的振動は例えば、るつぼの外側または制御棒に取り付けられた超音波変換器の形態などであってよい。調整すべき基本変数は、還元されるためには十分長い粒子が固体塊状物に拡散接合するのを防止するには十分短い平均粒子接触時間を得るための振動の振動数と振幅である。ガスによる攪拌の場合も、ガスの流速および気泡の寸法が粒子接触時間を制御するための変数となることを除けば同様の原理が適用される。この方法を使用することのさらなる利点は、バッチの粉末が均一に還元され、粒径が小さいために迅速に還元されることである。また、電解質を攪拌することは反応速度の増加に役立つ。

10

## 【 0 0 1 3 】

上記実施例では、本発明の方法によって二酸化チタンからチタンが得られる。しかしながら本発明の方法は、ほとんどの種類の金属酸化物が金属粉末を製造するために使用することができる。

20

## 【 0 0 1 4 】

カソード上に Ti を付着させることによる粉末の製造

本発明者は、より正電位の高い別のチタン源からチタンをカソード（前述の電気分解法に基づく）に付着させると、付着して得られるチタンが樹枝状構造になることを発見した。この形態のチタンは、チタンの個々の粒子が小さな領域でのみ互いに結合しているため、粉碎して容易に粉末にすることができる。

## 【 0 0 1 5 】

この作用は、チタニアからチタン粉末を製造するために使用することができる。前述の精製方法の図 2 に示されるこの精製方法では、第 1 のカソード 7 よりも陰性の電位に維持された第 2 のカソード 6 が設けられている。第 1 のカソードへのチタンの付着が十分進行すると、第 2 の電極のスイッチが入れられ、それによって第 1 のカソードからチタンが溶解して樹枝状形態 8 で第 2 のカソード中に付着する。その他の参照番号は図 1 と同じものを示している。

30

## 【 0 0 1 6 】

この方法の利点は、樹枝状に付着したチタンの粉末化が容易であることである。この方法は、チタニアの還元のさらなる精製工程となり、これによって生成物の純度がより高くなる。

## 【 0 0 1 7 】

連続的粉末供給の利用

本発明者らが開発した電気分解方法の改良点の 1 つは、金属酸化物または半金属酸化物の粉末または微粒を連続的に供給することである。これによって、電流を一定にすることと、より反応速度を高めることが可能となる。この目的のためには炭素電極が好ましい。さらに、焼結段階および/または成形段階を省略することができるので、より安価な供給材料を使用することができる。酸化物粉末または微粒の供給材料はるつぼ底部に落とされ、電気分解法によって金属、半金属、または合金の半固形塊状体に段階的に還元される。

40

## 【 0 0 1 8 】

この方法は図 3 に示され、この図は熔融塩 2 を含有するカソードを構成する導電性るつぼ 1 を示しており、その中にはアノード 3 が挿入される。二酸化チタン粉末または微粒 4 がるつぼに供給され、るつぼ底部でこれらの還元が進行する。太い矢印は、還元された供給材料 5 が厚さを増すことを示している。

50

## 【 0 0 1 9 】

金属酸化物の電解還元のための改良された供給材料

W O 9 9 / 6 4 6 3 8 号に記載されている方法の問題は、酸化物を還元するために、酸素の拡散が容易となる温度である時間のあいだ電氣的接触を維持する必要があることである。これらの条件下では、チタンが自身と拡散接合し、そのため易流動性粉末ではなく材料が互いに固着した凝集塊が得られる。

## 【 0 0 2 0 】

本発明者らは、粒径が一般に 2 0  $\mu$  を超え、より微細な粒子は 7  $\mu$  m 未満である粒子を実質的に含む金属酸化物混合物の焼結塊状体について電気分解を実施する場合には、拡散接合の問題が緩和されることを発見した。

10

## 【 0 0 2 1 】

好ましくは、より微細な粒子は焼結ブロックの 5 から 7 0 重量 % を構成する。より好ましくは、より微細な粒子は焼結ブロックの 1 0 から 5 5 重量 % を構成する。

## 【 0 0 2 2 】

粉体に要求されるサイズにほぼ匹敵する高密度微粒を製造し、次に適切な比率の非常に微細な未焼結二酸化チタン、バインダー、および水と混合し、供給材料に必要な形状に成形する。次に還元工程に要求される強度が得られるまでこの供給材料を焼結する。焼結後還元前に得られる供給材料は、低密度（多孔質）母材中の高密度の微粒からなる。

## 【 0 0 2 3 】

焼結段階のために、供給材料に 2 つのピークを有する分布の粉末を使用すると、焼結中の供給材料の収縮量が減少するので好都合である。これによって、成形供給材料の亀裂や崩壊の危険性が減少し、電気分解前に不合格となる製品の数が増加する。還元工程のための焼結供給材料に要求される強度すなわち有用な強度は、焼結供給材料が十分に取扱いえるような強度である。2 つのピークを有する分布の供給材料が使用されると、焼結供給材料の亀裂および崩壊が軽減されるため、必要な強度を有する焼結供給材料の比率が増大する。

20

## 【 0 0 2 4 】

従来方法を使用してブロックとして供給材料を還元することができ、それによって容易に粉末に粉砕可能な脆いブロックが得られる。この理由は、還元中に母材は大きく収縮しスポンジ状構造となるが、微粒は収縮してもある程度中実の構造を形成するからである。母材は微粒に電気を伝導することができるが、還元後には容易に破壊される。

30

## 【 0 0 2 5 】

粗鉬（砂鉬のイレマイト（ i l l e m i t e ））からルチルまたはアナターゼのいずれかの二酸化チタン供給材料を硫酸塩経路によって製造する方法は多数の工程を含む。

## 【 0 0 2 6 】

これらの工程の中の 1 つでは、非晶質スラリーの形態の二酸化チタンの焼成が行われる。本発明者らは、電解還元法によるチタン製造の主供給材料として二酸化チタンの非晶質スラリーを使用することができ、結晶質焼成二酸化チタンよりも安価に製造できるという利点を有することを発見した。本発明の電気分解方法では酸化物の粉末供給材料を固体のカソードに焼結する必要がある。しかしながら、非晶質二酸化チタンはうまく焼結せず、事前に有機バインダーと混合した場合でさえも亀裂や崩壊が生じやすいことが分かった。これは、焼結前に粉末の最密充填を妨げる非晶質材料の粒径が小さいために起こる。この結果、焼結工程中に大きな収縮が発生し、それによって焼結後には脆い生成物が得られる。しかしながら、少量のより高価な焼成材料を非晶質材料および有機バインダーと混合すれば、焼結後に満足できる結果が得られることが分かった。この焼成材料の量は少なくとも 5 % である。

40

## 【 0 0 2 7 】

実施例

リチャード・ベイ・ミネラルズ（ R i c h a r d B a y M i n e r a l s ）（南アフリカ）製で平均粒径が 1 0 0  $\mu$  m のルチルサンド（二酸化チタン含有率 9 5 % ）約 1 k g

50

を、粒子凝集体径を細かくするために乳鉢と乳棒で粉碎しておいたTiO<sub>x</sub>ide社製のルチルか焼炉排出物(硫酸塩法で製造)10重量%と混合した。これにさらに2重量%のバインダー(メチルセルロース)を加え、均一な供給材料を得るために全体の混合物を機械的振盪機で30分間振盪した。次に、ペーストの粘稠性がほぼパテと同様になるまで、得られた材料を蒸留水と混合した。続いて、この材料を厚さ約5mmのアルミニウム箔シート上に手で平らにして、小刀の刃を使用して一辺30mmの正方形に刻み目を入れた。次に、この材料を70の乾燥オーブン中で終夜乾燥させた。オーブンから取り出すときには、箔から剥がして小刀の刃で印を付けた正方形にルチルを割ることができた。バインダーによって供給材料は大きな強度が得られ、そのため後の段階で電極を取り付けるための直径5mmの穴を各正方形の中央にあけることができた。焼結段階で収縮の心配はなかった。収縮のためのゆとりを穴の大きさの計算で考慮する必要はなかった。

10

## 【0028】

室温の空气中で約50個のルチルの正方形を加熱炉に入れ、加熱炉のスイッチを入れ、通常で1300まで加熱した(この温度に加熱されるまでの時間は約30分間)。この温度で2時間維持した後、加熱炉のスイッチを切り、自然な速度(初期には約20/分)で冷却した。ルチルが100より低温に下がってから、加熱から取り出し、電流を流すために使用するM5のねじ山付きステンレス鋼棒上に積み重ねた。装入したルチルの総量は387gであった。この形態の供給材料のかさ密度を測定すると、 $2.33 \pm 0.07 \text{ kg/l}$ (すなわち稠密性は55%)であり、取り扱いのために十分な強度があることが分かった。

20

## 【0029】

次に、前述の引用特許出願に記載される方法を使用し、最大3Vで51時間、電解質温度1000で供給材料の電気分解を行った。洗浄し電極棒を取り外した後得られた材料の重量は214gであった。酸素と窒素の分析から、これらの介在物質の量はそれぞれ800ppmと5ppmであることが分かった。生成物の形態は供給材料と非常によく似ていたが、色が変化し、わずかな収縮が起こった。供給材料の製造に使用した工程のため、生成物は脆く、指とペンチを使用してかなり細かい粉末に粉碎することができた。粒子の一部は大きかったため、材料を250 $\mu\text{m}$ のふるいに通した。この単純な粉碎法を使用した後、材料の約65重量%は十分小さく、250 $\mu\text{m}$ のふるいを通過した。

30

## 【0030】

塩と非常に微細な粒子を除去するために、得られた粉末を熱水で洗浄し、続いてCaOを除去するために氷酢酸で洗浄し、最後に酸を除去するために再び水で洗浄した。次に粉末を70の乾燥オーブンで終夜乾燥させた。

## 【0031】

結果は、焼成後に使用可能な強度の供給材料を得るために必要な焼炉排出物の濃縮度として表現することができる。1300では約10%が必要であり、1200では約25%が必要であり、1000では少なくとも50%が必要であるが、これでも非常に弱い供給材料が得られる。

## 【0032】

使用されるか焼炉排出物はより安価な非晶質TiO<sub>2</sub>で代用することができる。この「母材」材料の重要な必要条件は、焼結工程中に大きく収縮しながら容易に焼結することである。この基準を満たすあらゆる酸化物または酸化物の混合物を使用することができる。TiO<sub>2</sub>の場合、これは粒径が約1 $\mu\text{m}$ 未満であることを意味する。焼結生成物に有意な強度を付与するためには少なくとも5%の焼成材料が必要であると推定される。

40

## 【0033】

出発微粒はルチルサンドである必要はないが、焼結および粉碎工程で製造可能であり、原則的には、この経路で合金粉末を製造できないと思われる理由はない。その他の金属粉末もこの経路で製造可能であると思われる。

## 【0034】

金属フォームの製造

50

本発明者らは、先に引用した方法を使用した電気分解によって金属または半金属フォームを製造可能であることを発見した。最初に、フォーム様金属酸化物または半金属酸化物の予備成形品を作製し、続いて溶融塩 $M_2Y$ または塩混合物中での電気分解によってこのフォーム構造金属酸化物予備成形品から酸素を除去し、この電気分解は、電極表面において $M_2$ の付着よりもむしろ酸素の反応が起こり、酸素が電解質 $M_2Y$ 中に溶解するような条件下で電気分解を実施することを含む。

【0035】

チタンフォームは、フィルター、医療用インプラント、および構造用充填剤などの多数の用途において関心が持たれている。しかしながら現在まで、それらの製造のための確実な方法は見いだされていなかった。部分的に焼成した合金粉末はフォームと同様になるが、チタン合金粉末のコストが高いために高価となり、到達可能な多孔度は約40%に制限される。

10

【0036】

本発明者らは、フォーム様焼結二酸化チタン予備成形品を製造する場合、上記の電気分解法を使用してこれを固体金属フォームに還元することができることを発見した。種々の確立された方法を、二酸化チタン粉末からのフォーム様二酸化チタン材料の製造に使用することができる。フォーム予備成形品は開放気泡を有する必要があり、すなわち相互連絡して外部に対して開放している必要がある。

【0037】

好ましい実施形態では、天然または合成ポリマーフォームに金属（例えばチタン）または半金属酸化物スリップを浸透させ、乾燥させ焼成して有機フォームを除去すると、元の有機フォームが反転した開放「フォーム」が残る。次に、この焼結予備成形品を電解還元することによってチタンまたはチタン合金フォームに変化させる。続いてこれを洗浄または減圧蒸留することによって塩を除去する。

20

【0038】

別の方法では、金属酸化物または半金属酸化物の粉末を有機フォーム形成剤と混合する。これらの材料は通常2種類の液体であり、混合すると反応してフォームを形成するガスを発生し、硬化させると開放または独立構造の固化フォームを形成する。フォーム製造前に、前駆液体の一方または両方と金属または半金属の粉末を混合する。次に、フォームを焼成して有機材料を除去すると、セラミックフォームが残る。次に、これを電解還元すると金属、半金属、または合金のフォームが得られる。

30

【0039】

合金基複合材料(MMC)の製造

ホウ化物、炭化物、または窒化物などのセラミック繊維または粒子で強化した金属、半金属、または合金のMMCの製造は、困難で費用がかかることが知られている。SiC繊維強化チタン合金MMCの場合、既存の方法のすべては固体状態の拡散接合を使用して稠密度100%の複合体を製造しており、高温圧縮前の金属と繊維の混合方法が異なるのみである。現在の方法では、金属を箔、ワイヤ、または粉末の形態で導入するか、配列した繊維上にプラズマ溶射の溶滴を導入するか、あるいは個々の繊維に金属、半金属、または合金を蒸着させて導入する。

40

【0040】

粒子強化チタン合金MMCの場合、好ましい従来の製造経路は、粉末を混合し高温圧縮することである。液相加工は、液相から形成される相の大きさおよび分布の問題があるため、通常は好ましくない。しかしながら、特にチタン粉末では常にそうであるように粉末の粒径範囲が異なる場合には、金属粉末とセラミック粉末を混合することによって、セラミック粒子の分布を均一にすることも困難である。提案する方法では、焼結および電解還元の前に、二ホウ化チタンなどの微細セラミック粒子を二酸化チタン粉末と混合することによって均一混合物を得る。還元後、生成物の洗浄または真空焼きなましを行って塩を除去し、次に高温圧縮して稠密度100%の複合材料が得られる。反応の化学的性質によって、セラミック粒子は、電気分解および高温圧縮で変化せずに残るか、あるいは別のセラミ

50

ック材料に変化するかのいずれかとなり、次にこれの強化が行われる。例えば、二酸化チタンの場合、セラミックはチタンと反応して一酸化チタンを生成する。この新規方法の変法では、チタンまたは1種類以上の合金形成性元素との反応によって硬質セラミック相または金属間相の微細な分布が形成されることを意図して、セラミック強化粒子の代わりに微細金属粉末を二酸化チタン粉末と混合する。例えば、ホウ素粉末を加えることができ、これが反応してチタン合金中に一酸化チタンを生成する。

【0041】

本発明者らは、繊維強化MMCを製造するために、個々のSiC繊維を適切な厚さの酸化物/バインダースラリー（または合金の場合は混合酸化物スラリー）でコーティングするか、あるいは繊維を酸化物相またはスラリーと混合して、酸化物粉末とバインダーの母材中に平行に並んだ繊維からなる予備成形シートを作製したり、あるいは酸化物スラリーまたはペーストを注型またはプレスすることによって正確な位置にケイ素繊維を含有する複雑な三次元形状を作製することができることを発見した。コーティングした繊維、予備成形シート、または三次元成形品は、次に電気分解セルのカソードにすることができ（予備焼結段階を使用する場合もしない場合もある）、二酸化チタンを電気分解法で還元して、繊維状に金属または合金のコーティングが形成される。次に、生成物の洗浄または真空焼きなましを行って塩を除去した後、高温等方加工プレスによって稠密度100%の繊維強化複合材料を得ることができる。

10

【0042】

金属、半金属、または合金部品の製造

20

本発明者らは、先に引用した方法を使用して電気分解することによって金属または半金属または合金部品を製造可能であることを発見した。

【0043】

ニアネットシェイプのチタンまたはチタン合金部品は、二酸化チタン混合物または二酸化チタンと適切な合金形成元素の酸化物の混合物から製造される部品のセラミック複製品を電解還元することによって製造される。セラミック複製品は、プレス、射出成形、押出成形、およびスリップ注型などのセラミック物品の公知の製造方法のいずれかを使用し、続いて前述のように焼成（焼結）することによって製造することができる。金属成分の最高密度は、圧力を加えるまたは加えない焼結、および電気分解セルまたは後の操作のいずれかにおいて達成される。金属または合金への転化中の収縮は、所望の部品よりも比例的に大きなセラミック複製品を作製することで許容される。

30

【0044】

この方法は、ほぼ最終所望形状の金属または合金部品の製造に好都合であり、機械加工や鍛造など他の成形方法に関連するコストが回避される。この方法は小さく複雑な形状の部品に特に適用可能である。

【図面の簡単な説明】

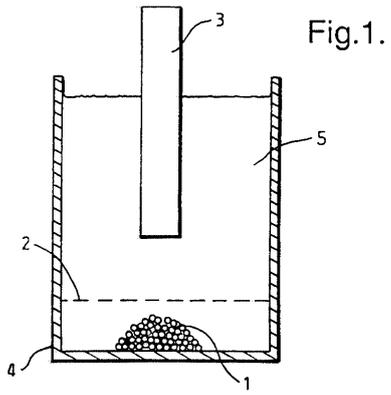
【図1】 還元される金属酸化物が微粒または粉末の形態である実施形態の1つを示している。

【図2】 金属を樹枝状形態に精製するために別のカソードが設けられる実施形態の1つを示している。

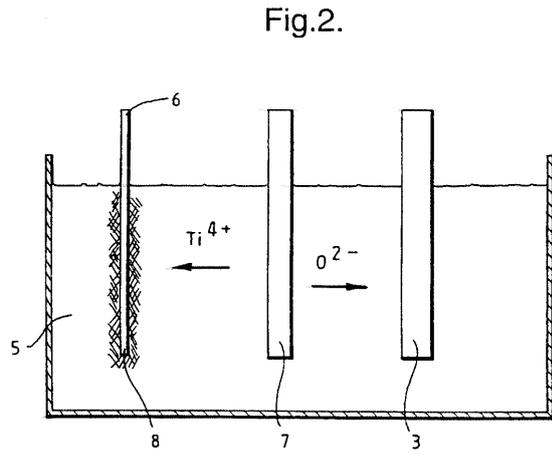
40

【図3】 連続的な粉末または微粒供給原料の使用を示す実施形態の1つを示す。

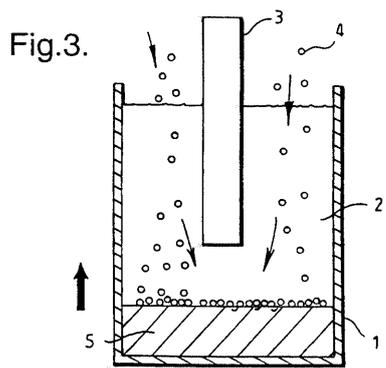
【 図 1 】



【 図 2 】



【 図 3 】



## フロントページの続き

(74)代理人 100124855

弁理士 坪倉 道明

(72)発明者 ウオード・クロース, チャールズ・マルコム

イギリス国、ハンプシャー・ジー・ユー・14・0・エル・エツクス、アイベリー・ロード、デ  
ー・イー・アール・エイ・ファーンボロ、ビルディング・エイ・7

(72)発明者 ゴドフリー, アリステア・ブライアン

イギリス国、ハンプシャー・ジー・ユー・14・0・エル・エツクス、アイベリー・ロード、デ  
ー・イー・アール・エイ・ファーンボロ、ビルディング・エイ・7

審査官 瀧口 博史

(56)参考文献 国際公開第99/064638(WO, A1)

国際公開第01/041152(WO, A1)

特公昭31-002153(JP, B1)

特開昭59-200783(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C25C 3/00

C25C 5/00

C25C 7/00

B22F 3/00