

公告本

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：97112626

※申請日期：97.4.8

※IPC 分類：C01G 37/02 (2006.01)

C25D 3/06 (2006.01)

21/14 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

氫氧化鉻，其製造方法，使用此氫氧化鉻之三價鉻含有液及鉻電鍍法

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

1. 日本化學工業股份有限公司 /

NIPPON CHEMICAL INDUSTRIAL CO., LTD.

2. 星野重夫 / SHIGEO HOSHINO

3. 真保良吉 / RYOKICHI SHIMPO

代表人：(中文/英文)

1. 佐藤源一 / GENICHI SATO

住居所或營業所地址：(中文/英文)

1. 日本國東京都江東區龜戶 9 丁目 11 番 1 號

2. 日本國神奈川縣川崎市宮前區菅生 6-6-52

3. 日本國埼玉縣越谷市大間野町 3-204-5

國籍：(中文/英文)

1.~3. 日本 / JAPAN

三、發明人：(共 3 人)

姓名：(中文/英文)

1. 星野重夫 / SHIGEO HOSHINO

2. 真保良吉 / RYOKICHI SHIMPO

3. 田中保之 / YASUYUKI TANAKA

國籍：(中文/英文)

1.~3. 日本 / JAPAN

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 日本、2007/04/27、2007-119907

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種氫氧化鉻及其製造方法。此外，本發明係關於一種使用該氫氧化鉻之三價鉻含有液及鉻電鍍法。

【先前技術】

鉻電鍍係使用在作為裝飾用及工業用之許多產業領域。鉻電鍍係不腐蝕於大氣中，不失去光澤，因此，廣泛地使用作為裝飾電鍍。此外，具有高硬度和低摩擦係數，因此，廣泛地使用在需要耐摩耗性之機械零件等。在使用於該電鍍之電鍍液，使用多量之六價鉻。擔心六價鉻對於人體之影響，因此，在電鍍廢液之處理時，在不釋出至環境中之非常嚴重之條件下，必須還原成為三價鉻。因此，希望開發使用成為毒性小之鉻之三價鉻來取代六價鉻的電鍍液。

作為使用三價鉻之電鍍液係例如在專利文獻 1，記載使用氯化鉻、硫酸鉻、胺基磺酸鉻等之三價鉻化合物來作為裝飾用電鍍之電鍍液的鉻電鍍液。但是，在使用氯化鉻或硫酸鉻等之無機鹽之三價鉻來作為鉻源之狀態下，鉻消耗於電鍍，相對地，成為鉻鹽之陰離子對之氯離子或硫酸離子係殘留於電鍍液中。接著，電鍍液係由於保持其液組成呈一定之必要性，因此，適度地追加相當於消耗之鉻之量之鉻源而進行使用，所以，氯離子或硫酸根係儲存於電

鍍液中。因此，在最後無法保持液組成呈一定，全量交換新電鍍液，使用結束之電鍍液係成為廢液而進行處理。

作為解決此問題之方法係在專利文獻 2，提議：藉由在使用包含氯化鉻及氯化銨之電鍍液來進行三價鉻電鍍之際，於冷卻裝置，循環電鍍液之一部分，在該冷卻裝置，結晶析出及除去氯化銨之一部分，而控制電鍍液中之氯化銨濃度，同時，進行電鍍的三價鉻電鍍法。

此外，作為三價鉻源係也提議在其含水凝膠之狀態，來使用成為不儲存陰離子對之化合物之氫氧化鉻而解決此問題(參考專利文獻 3)。但是，氫氧化鉻係一般對於水之溶解性變低，即使是對於使用作為一般電鍍液之酸性水溶液，也溶解性變低。因此，在電鍍液之調製，於加溫下，需要長時間之攪拌。此外，也在補充消耗之鉻之際，為了溶解補充之氫氧化鉻而需要長時間。由於這些理由而中斷其間之電鍍作業，在電鍍液之調製及電鍍作業，發生問題。

作為習知之氫氧化鉻之製造方法係知道以下之(1)~(3)之方法(參考專利文獻 1~3)。

方法(1)：

在由鉻電鍍製程等而排出且含有鉻酸離子之水性液體，預先添加還原劑而將該液體中之鉻酸離子，還原成為三價鉻離子，在此添加氫氧化鈉，得到氫氧化鉻之沉澱之方法(專利文獻 4)。但是，像這樣得到之氫氧化鉻係大多是附著硫酸離子等之不純物離子，為了適用於各種用途，因此，必須進行精製。在專利文獻 4，記載在 pH 值 9.5 以

上之條件下，進行水洗。

方法(2)：

在含有三價鉻之硫酸鹽水溶液，添加尿素，在大約 90 °C 至該水溶液之沸點範圍之溫度，加熱該溶液，藉由尿素之分解而提高液體之 pH 值，並且，在其間，藉由該水溶液中之硫酸離子濃度，保持在大約 1 莫爾/公升以下，而析出及/或分離鹼性硫酸鉻。接著，在前述之溫度範圍，一起加熱生成之鹼性硫酸鉻和尿素，或者是藉由鹼金屬、鹼土類金屬或銨之氫氧化物或碳酸鹽而進行中和，來製造氫氧化鉻(專利文獻 5)。在專利文獻 5，記載：在藉由中和而製造氫氧化鉻之狀態下，由鉻之氯化物水溶液來進行起始之方法變得容易之要旨。但是，並無記載關於得到之氫氧化鉻之溶解性以及在中和時之添加順序。

方法(3)：

藉由氫氧化鈉或氨水而中和三價鉻鹽水溶液。由得到之氫氧化鉻之漿體液，來過濾及分離沉澱物。分離之沉澱物，懸濁於水而成為漿體液。該漿體液通液於離子交換樹脂而吸附分離水可溶性之不純物(專利文獻 6)。在專利文獻 6，記載：藉由氫氧化鈉或氨水而中和生成之硫酸鉻或氯化鉻之水溶液，在由得到之氫氧化鉻之漿體液來過濾及分離沉澱物之後，進行洗淨而除去不純物離子之方法。但是，在實際之製造，採用在硫酸鉻水溶液來添加氫氧化鈉之方法。此外，並無記載關於得到之氫氧化鉻之溶解性。

不同於以上之製造方法，在專利文獻 7，揭示關於各

種無機酸之鉻(Ⅲ)鹽，並無記載關於氫氧化鉻。

專利文獻 1：JP9-95793A

專利文獻 2：JP2002-322599A

專利文獻 3：JP2006-249518A

專利文獻 4：JP52-35794A

專利文獻 5：JP53-132499A

專利文獻 6：JP2-92828A

專利文獻 7：US2007/0086938A1

【發明內容】

因此，本發明之目的係提供一種高溶解性之氫氧化鉻及其製造方法。

本發明人們係全心地進行檢討，結果認為藉由氫氧化鉻之粒徑及凝集度，成為特定之範圍，而提高對於酸性水溶液之溶解性。

本發明係根據前述之意見而完成的；提供一種氫氧化鉻，其特徵在於：藉由以粒度分布測定裝置所測定之體積平均粒徑 D50 和以掃描型電子顯微鏡圖像所測定之平均粒徑 D 之比值 $D50/D$ 來表示之凝集度係 10 以上、未滿 70，平均粒徑 D 係 40~200nm。

此外，本發明係一種氫氧化鉻之製造方法，係在反應液溫 0℃ 以上、未滿 50℃ 之條件下，於無機鹼水溶液，添加包含三價鉻之水溶液而生成氫氧化鉻。

提供一種氫氧化鉻之製造方法，其特徵在於：進行包

含三價鉻之水溶液之添加而使得三價鉻量，相對於鹼量不局部地過剩。

此外，本發明係提供一種三價鉻含有液，係使用於鉻電鍍或金屬之表面處理或鉻酸鹽處理的三價鉻含有液，其特徵在於：作為三價鉻源係使用前述之氫氧化鉻；並且，提供一種鉻電鍍法，其特徵在於：使用該三價鉻含有液。

此外，本發明係提供一種三價鉻含有液之補充液，係使用於鉻電鍍或金屬之表面處理或鉻酸鹽處理的三價鉻含有液之補充液，該補充液係由前述之氫氧化鉻之漿體所組成。

此外，本發明係提供一種鉻電鍍法，其特徵在於：作為使用三價鉻之鉻電鍍用電鍍液係使用以下組成之電鍍液，作為補充液係使用前述之氫氧化鉻之漿體。

氯化鉻 6 水合物 $[\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 100~300g/L

硼酸 $[\text{H}_3\text{BO}_3]$ 20~30g/L

甘胺酸 $[\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}]$ 30~50g/L

氯化銨 $[\text{NH}_4\text{Cl}]$ 70~150g/L

氯化鋁 6 水合物 $[\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 20~50g/L

【實施方式】

在以下，根據其理想之實施形態而說明本發明。本發明之氫氧化鉻，其特徵在於：對於純水成為非溶性或難溶性，但是，對於酸性水溶液（例如 pH 值 3 以下之酸性水溶液）成為高溶解性。具有此種特徵之氫氧化鉻係藉由其凝集

40~200nm、最好是 50~100nm 之微粒。具有此種粒徑之氫氧化鉻係藉由滿足前述之凝集度而提高對於酸性水溶液之溶解性。在一次粒子之平均粒徑 D 未滿 40nm，靜電引力變強，容易凝集，溶解性變低。在一次粒子之平均粒徑 D 超過 200nm，比表面積變小，和酸之反應部位變少，因此，降低溶解性。

在本發明之氫氧化鉻之粒子形狀，並無特別限制，例如可以成為塊狀等之形狀。正如後面敘述之圖 1 及圖 2 所示，一般係球狀。

本發明之氫氧化鉻係一般為乾燥之粉末狀態，或者是懸濁於水之漿體之狀態。由提高對於酸性水溶液之溶解性之觀點來看的話，則最好是在氫氧化鉻之調製之即刻後，接著成為漿體之狀態。可以在漿體中，包含氫氧化鉻以外之成分，或者是也可以不包含氫氧化鉻以外之成分。在漿體中包含氫氧化鉻以外之成分之狀態下，作為該成分係列舉 Na、K、Cl、 SO_4 、 NH_4 等。在使用該漿體來作為使用於鉻電鍍或金屬之表面處理或鉻酸鹽處理之電鍍液等之補充液之狀態下，該漿體係最好是實質不包含不純物離子。因為防止起因於補充所造成之不必要之離子之累積之緣故。在本說明書提到之所謂「不純物離子」係表示 H^+ 及 OH^- 離子以外之離子。所謂「實質不包含」係表示在氫氧化鉻之調製以及使用該氫氧化鉻之漿體之調製之間，故意不添加不純物離子，成為容許不可避免地混入之微量之不純物離子之趣旨。

正如已經敘述的，本發明之氫氧化鉻係對於酸性水溶液（例如 pH 值 3 以下之酸性水溶液）之溶解性變高。並且，即使是在長期保存之後，也維持其溶解性。相對於此，向來得到之氫氧化鉻係在長期保存中，引起經時變化，容易轉移至對於酸或鹼之水溶液呈難溶性之氫氧化物。不太清楚地知道該原因，但是，認為由於鉻之羥聚作用或羰基化而轉移至難溶性之形態之緣故。因此，在調製鉻電鍍液之時，必須進行長時間之攪拌而一直到完全地溶解氫氧化鉻為止。

在本說明書之所謂高溶解性係表示在溫度 25°C、pH 值 0.2 之鹽酸水溶液 1 公升來加入相當於含有 1g 之氫氧化鉻來作為 Cr 之時，於 30 分鐘以內，完全地溶解其氫氧化鉻。藉由目視而判斷氫氧化鉻之有無溶解。氫氧化鉻之溶解時間係一直到液體成為透明為止之時間。

接著，就本發明之氫氧化鉻之理想之製造方法而進行說明。在本製造方法，於反應液溫 0°C 以上、未滿 50°C 之條件下，在無機鹼水溶液，添加包含三價鉻之水溶液，生成氫氧化鉻。本發明人們係認為：可以藉由作為無機鹼水溶液和包含三價鉻之水溶液之添加順序，採用所謂在無機鹼水溶液中添加包含三價鉻之水溶液之順序，而也意外地得到具有前述凝集度及平均粒徑且對於酸性水溶液之溶解性高的氫氧化鉻。相對於此，在習知之氫氧化鉻之製造方法、例如專利文獻 4 及 6 所述之製造方法，在包含三價鉻之水溶液，添加氫氧化鈉等之鹼，生成氫氧化鉻。藉由該

方法所得到之氫氧化鉻係對於酸性水溶液之溶解性變差。

生成之氫氧化鉻之溶解性係除了無機鹼水溶液和包含三價鉻之水溶液之添加順序以外，也影響到反應溫度。詳細地說，在反應液溫高於 50°C 時，生成之氫氧化鉻容易成為凝集體或塊狀，因此，無法得到高溶解性之氫氧化鉻。在反應液溫未滿 0°C 時，恐怕會析出三價鉻鹽及/或無機鹼。在反應液溫成為 $10\sim 50^{\circ}\text{C}$ 、特別是 $10\sim 40^{\circ}\text{C}$ 之時，更加容易地得到高溶解性之氫氧化鉻，因此，變得理想。

反應係中和反應，因此，藉由混合原料而得到具有要求特性之氫氧化鉻。在反應中，最好是攪拌反應系，均勻地進行反應，並且，促進反應。在攪拌不充分之狀態下，於反應系，三價鉻量相對於鹼量呈局部地過剩之狀態。在此種狀態下生成之氫氧化鉻係對於酸性水溶液之溶解性變差。因此，進行包含三價鉻之水溶液之添加而使得三價鉻量相對於鹼量不局部地過剩係變得重要。由該觀點來看的話，則最好是調整攪拌條件而避免局部之停滯部分之發生，能夠均勻地進行混合。所謂三價鉻量相對於鹼量呈局部地過剩之狀態係指相反於本發明之方法，在包含三價鉻之水溶液來添加無機鹼水溶液之狀態。

包含三價鉻之水溶液係最好是逐漸地添加於無機鹼水溶液中。在該狀態下，於添加速度，並無特別限制，但是，由得到高溶解性之氫氧化鉻之方面來看的話，則最好是配合於攪拌機之能力或製造比率，調整添加速度，而在反應中，不引起非均勻之混合。

此外，添加包含三價鉻之水溶液至無機鹼水溶液之添加比率係最好是在反應溫度，進行調整而使得反應系之 pH 值成為 7.0~13。

作為包含三價鉻之水溶液之鉻源係無特別限制地使用三價鉻之水溶性鹽。作為此種鹽係列舉例如氯化鉻、硫酸鉻、硫酸鉻銨、硫酸鉻鉀、甲酸鉻、氟化鉻、過氯酸鉻、氨基磺酸鉻、硝酸鉻、乙酸鉻等。這些鹽係可以使用 1 種或者是組合 2 種以上而使用。這些鹽係可以使用於水溶液之狀態，或者是也可以使用於粉末之狀態。可以使用例如日本化學工業公司製「35%液體氯化鉻」、「40%液體硫酸鉻」（製品名稱）或者是市面販賣之氯化鉻（結晶品）。由不殘留有機物之方面以及經濟性之方面來看的話，則最好是在這些鹽中，使用氯化鉻、硫酸鉻。

作為包含三價鉻之水溶液係也可以使用將包含六價鉻之水溶液之六價鉻來還原成為三價者。可以使用例如在重鉻酸鹽之水溶液通過亞硫酸氣體而六價鉻還原成為三價鉻的水溶液。或者是也可以使用在重鉻酸之水溶液加入硫酸而藉由有機物來還原六價鉻成為三價鉻的水溶液。

包含三價鉻之水溶液之鉻濃度係最好是 0~15 重量%、特別是 0.5~6 重量%。

作為使用於添加包含三價鉻之水溶液之無機鹼水溶液之無機鹼係可以使用氫氧化鈉或氫氧化鉀等之鹼金屬之氫氧化物、氫等。在使用有機鹼來取代無機鹼之時，恐怕會起因於有機鹼形成鉻和水溶性之配鹽而在氫氧化鉻生成後

之過濾廢液中，殘留鉻。因此，應該避免使用有機鹼。在前述之無機鹼中，在特別使用有機鹼之氫氧化物時，經過長時間而維持氫氧化鉻對於酸性水溶液之良好之溶解性，因此，變得理想。

無機鹼水溶液之無機鹼之濃度係最好是 5~50 重量%、特別是 10~40 重量%。

在包含三價鉻之水溶液添加於無機鹼水溶液而生成氫氧化鉻之後，過濾漿體而分離作為固態物之氫氧化鉻，洗淨該氫氧化鉻。可以在過濾，使用通常之方法。可以進行例如使用布氏瓷漏斗之吸引過濾。使用水而進行過濾後之洗淨。例如可以在布氏瓷漏斗上之濾渣，加入水而進行再漿體化，並且，進行吸引過濾等而進行洗淨。洗淨係最好是進行至濾液之導電率成為例如 5mS/cm 以下為止。濾液之高導電率係表示在洗淨後之氫氧化鉻，殘留許多之成為反應副產物之氫氧化鹼鹽。此種副產物係在使用氫氧化鉻來作為三價鉻電鍍液之鉻源之狀態下，累積於電鍍液中，因此，必須極力地除去。所以，最好是進行洗淨而一直到濾液之導電率成為前述值以下為止。此外，過濾及洗淨係最好是進行於最好 0~50°C、更加理想是 20~40°C 之低溫。因為能夠防止鉻之羥聚作用或羰基化以及起因於該鉻之羥聚作用或羰基化之所造成之難溶性物之生成之緣故。

在洗淨後，乾燥氫氧化鉻而成為粉末狀態，或者是加入水而成為既定濃度之漿體。

像這樣得到之氫氧化鉻係對於酸性水溶液，成為高溶

解性，因此，正如後面之敘述，例如有用地成為使用三價鉻之鉻電鍍或金屬之表面處理液或者是鉻酸鹽處理液之三價鉻源。可以藉由使用本發明之氫氧化鉻，來作為三價鉻源，而縮短電鍍液或處理液之調製時間。此外，在電鍍液或處理液中，不存在未溶解之氫氧化鉻，因此，能夠形成良質之電鍍被覆膜或鉻酸鹽皮膜。

如果藉由本發明的話，則也提供使用前述之高溶解性之氫氧化鉻來作為鉻源之三價鉻含有液。本發明之三價鉻含有液係使用在裝飾用之最終精加工及工業用之三價鉻電鍍。此外，使用在施行於鎳電鍍上層之電鍍等之各種金屬之表面處理。此外，使用在鋅電鍍鋼板或錫電鍍鋼板等之鉻酸鹽處理。也就是說，本發明之三價鉻含有液係可以是三價鉻電鍍液或三價鉻之鉻酸鹽處理液。在以下之說明，並無特別限定，總稱這些液體而稱為「電鍍液等」。

在使用本發明之三價鉻含有液來作為三價鉻電鍍液之狀態下，該三價鉻電鍍液係包含以來自前述氫氧化鉻所造成之三價鉻及有機酸等為首之其他成分。此外，在使用本發明之三價鉻含有液來作為三價鉻之三價鉻酸鹽處理用之處理液之狀態下，該處理液係可以使用前述之氫氧化鉻，來作為鉻源，並且，能夠包含鈷化合物、矽化合物、鋅化合物、各種之有機酸等。

作為使用於前述鉻酸鹽處理液之鈷化合物係列舉氯化鈷、硝酸鈷、硫酸鈷、磷酸鈷、乙酸鈷等。這些係也可以使用 1 種或者是混合 2 種以上而使用。作為矽化合物係列

舉膠體二氧化矽、矽酸蘇打、矽酸鉀、矽酸鋰。這些矽化合物係也可以使用 1 種或者是混合 2 種以上而使用。作為鋅化合物係列舉氯化鋅、硫酸鋅、硝酸鋅、氧化鋅、碳酸鋅、磷酸鋅、乙酸鋅等。這些鋅化合物係也可以使用 1 種或者是混合 2 種以上而使用。作為有機酸係列舉草酸、丙二酸、琥珀酸、檸檬酸、己二酸、酒石酸、蘋果酸、甘胺酸等。這些係顯示螯合作用，因此，認為可以在電鍍液中，使得三價鉻保持在穩定之形狀。

前述之鉻酸鹽處理液係最好是包含鉻、例如 0.005～1.0 莫爾/公升。鉻和有機酸之莫爾數比係最好是相對於鉻 1 莫爾而成為 1～5 莫爾。

如果藉由本發明的話，則也提供使用在鉻電鍍或金屬之表面處理或鉻酸鹽處理之電鍍液等之補充液。該補充液係由前述之包含氫氧化鉻之漿體所組成。最好是在該漿體，正如前面之敘述，不包含不純物離子。在金屬之表面處理或鉻酸鹽處理等，無機陰離子、例如硫酸離子、硝酸離子、氯化物離子等係無取入至皮膜中而仍然殘留於液體中。因此，在電鍍液等而注足鉻源之時，成為其鉻源之陰離子對之無機陰離子係逐漸地累積於電鍍液等之中，改變電鍍液等之組成。相對於此，由包含前述氫氧化鉻之漿體所組成之補充液係不包含這些陰離子，因此，即使是注足該補充液至電鍍液等來作為鉻供應源，也並無改變電鍍液等之組成。結果，並無頻繁地更新電鍍液等，可以經過長期間而使用電鍍液等。

在藉由前述之補充液而補充鉻源之電鍍液等之種類，並無特別限制，可以使用向來採用之含有三價鉻之電鍍液等。在進行三價鉻電鍍之狀態下，由得到良好之電鍍表面之觀點來看的話，則最好是使用具有以下之組成者，來作為電鍍液。

氯化鉻 6 水合物 $[\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 100～300g/L

硼酸 $[\text{H}_3\text{BO}_3]$ 20～30g/L

甘胺酸 $[\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}]$ 30～50g/L

氯化銨 $[\text{NH}_4\text{Cl}]$ 70～150g/L

氯化鋁 6 水合物 $[\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 20～50g/L

在使用該組成之電鍍液之狀態下，作為電鍍條件係最好是使用以下之電流密度、浴溫及陽極。

電流密度 20～80A/dm²

浴溫 35～65℃

陽極 碳板或鈦－白金板

本發明之補充液係在進行電鍍或鉻酸鹽處理之間，配合於電鍍液等中之鉻離子之消耗程度而適量地添加於該電鍍液等之中。添加係可以是連續，也可以是間歇的。

在以上，根據其理想之實施形態而說明本發明，但是，本發明係並非限定在前述之實施形態，可以在具有屬於該技術領域之通常知識者之常識範圍內，進行各種之改變。此外，此種變化係在本發明之範圍內。

實施例

在以下，列舉實施例而具體地說明本發明。並無特別

限制，「%」係表示「重量%」。

[實施例 1～6]

分別將 10%氫氧化鈉水溶液 140g 和在 35%氯化鉻水溶液(日本化學工業股份有限公司製)52g 加入水 208g 所稀釋之 7%氯化鉻水溶液，放入至容器而進行準備。接著，調整氫氧化鈉水溶液和氯化鉻水溶液而成為表 1 所示之反應溫度。以表 1 所示之速度，來攪拌氫氧化鈉水溶液，同時，在這裡，以表 1 所示之速度，來添加氯化鉻水溶液。進行添加而一直到反應系之 pH 值成為該表 1 所示之值為止。在 30℃，對於生成之沉澱，進行過濾水洗而一直到過濾液之導電率成為 1mS/cm 為止，得到氫氧化鉻大約 12g。該氫氧化鉻懸濁於純水而得到濃度 8%之漿體。測定得到之氫氧化鉻之溶解性及凝集度。將其結果併記於表 1。此外，將在實施例 3 所得到之氫氧化鉻之 SEM 圖像，顯示於圖 1(2 萬倍)及圖 2(5 千倍)。氫氧化鉻之溶解性係正如前面之敘述，以在溫度 25℃、pH 值 0.2 之鹽酸水溶液 1 公升加入相當於含有 1g 之氫氧化鉻來作為 Cr 時之溶解時間而進行評價。此外，溶解性係在氫氧化鉻之生成即刻後以及保存 9 日後，進行測定。

[表 1]

實施例	添加速度 ml/分鐘	反應溫度 ℃	攪拌速度 rpm	反應結束 pH 值	D50 μm	藉由 SEM 圖像所造成之 平均粒徑 D nm	凝集度	溶解性(分鐘)	
								生成後	90 日後
1	30	10	700	10	3.7	93	40	9	45
2	100	10	700	10	3.0	88	34	8	125
3	30	20	700	10	4.3	95	45	13	28
4	100	20	700	10	3.5	90	39	11	36
5	30	30	700	10	4.9	90	54	15	—
6	30	40	700	10	5.6	86	65	18	—

[比較例 1～9]

分別將 20%氫氧化鈉水溶液 70g 和在 35%氯化鉻水溶液 (日本化學工業股份有限公司製) 52g 加入水 208g 所稀釋之 7%氯化鉻水溶液，放入至容器而進行準備。接著，調整氫氧化鈉水溶液和氯化鉻水溶液而成為表 2 所示之反應溫度。相反於實施例 1～6，攪拌氯化鉻水溶液，同時，以表 2 所示之速度，來添加氫氧化鈉水溶液至這裡。藉由水而對於生成之沉澱，進行過濾洗淨，得到氫氧化鉻大約 12g。這個以外係進行相同於實施例 1～6 之操作，得到氫氧化鉻之漿體。相同於實施例 1～6，測定得到之氫氧化鉻之溶解性 (僅生成之即刻後)、平均粒徑及凝集度。將其結果顯示於表 2。此外，將在比較例 2 所得到之氫氧化鉻之 SEM 圖像，顯示於圖 3 (2 萬倍) 及圖 4 (5 千倍)。

[表 2]

比較例	添加速度 ml/分鐘	反應溫度 ℃	D50 μm	藉由 SEM 圖像所造成之 平均粒徑 D nm	凝集度	溶解性 (分鐘)
1	10	20	7.5	59	127	>120
2	30	20	6.1	57	107	>120
3	100	20	5.2	56	93	53
4	10	50	5.3	57	93	45
5	30	50	4.8	55	87	43
6	100	50	4.0	54	74	>120
7	10	90	4.9	55	89	>120
8	30	90	4.5	53	85	>120
9	100	90	3.5	49	71	>120

[比較例 10～13]

除了氯化鉻水溶液之添加速度以及氫氧化鈉水溶液和

氯化鉻水溶液之溫度成為表 3 所示之條件以外，其餘係進行相同於實施例 1~6 之操作，得到氫氧化鉻和包含該氫氧化鉻之漿體。相同於實施例 1~6，測定得到之氫氧化鉻之溶解性、平均粒徑及凝集度。將其結果顯示於表 3。此外，將在比較例 10 所得到之氫氧化鉻之 SEM 圖像，顯示於圖 5(2 萬倍)及圖 6(5 千倍)。

[表 3]

比較例	添加速度 ml/分鐘	反應溫度 ℃	D50 μm	藉由 SEM 圖像所造成之 平均粒徑 D nm	凝集度	溶解性(分鐘)	
						生成後	90 日後
10	30	50	6.1	80	75	49	—
11	100	50	5.1	73	70	83	—
12	30	90	7.1	80	89	>120	—
13	100	90	6.0	75	80	>120	—

[實施例 7~9 及比較例 14~17]

除了在添加氯化鉻水溶液時之攪拌速度成為表 4 所示之條件以外，其餘係進行相同於實施例 1~6 之操作，得到氫氧化鉻和包含該氫氧化鉻之漿體。相同於實施例 1~6，測定得到之氫氧化鉻之溶解性、平均粒徑及凝集度。但是，溶解性係測定於氫氧化鉻之生成即刻後以及保存 7 日後。將其結果顯示於表 4。在這些比較例，比起實施例，還起因於低攪拌速度，相對於鹼量，三價鉻量呈局部地過剩，得到之氫氧化鉻係對於酸性溶液之溶解性變差。

[表 4]

	添加速度 ml/分鐘	反應溫度 ℃	攪拌速度 rpm	反應結束 pH 值	D50 μm	藉由 SEM 圖像所造成之 平均粒徑 D nm	凝集度	溶解性(分鐘)	
								生成後	7 日後
實施例 7	30	20	700	7	1.1	42	26	15	15
實施例 8	30	20	700	10	4.0	85	47	8	8
實施例 9	30	40	700	10	5.4	80	68	19	35
比較例 14	30	20	300	7	5.8	37	157	9	85
比較例 15	30	20	300	10	6.1	50	122	11	60
比較例 16	30	40	300	7	4.3	31	139	390	670
比較例 17	30	40	300	10	5.0	40	125	160	420

[實施例 10]

除了使用 10% 氫氧化鉀水溶液 195g 來取代氫氧化鈉水溶液以外，其餘係進行相同於實施例 3 之操作，得到氫氧化鉻和包含該氫氧化鉻之漿體。相同於實施例 1~6，測定得到之氫氧化鉻之溶解性、平均粒徑及凝集度。將其結果顯示於表 5。

[表 5]

實施例	添加速度 ml/分鐘	反應溫度 ℃	D50 μm	藉由 SEM 圖像所造成之 平均粒徑 D nm	凝集度	溶解性(分鐘)	
						生成後	90 日後
10	30	20	4.4	90	49	7	28

[實施例 11]

分別將 10% 氨水溶液 59g 和在 35% 氯化鉻水溶液(日本化學工業股份有限公司製)52g 加入水 208g 所稀釋之 7% 氯化鉻水溶液，放入至容器而進行準備。接著，調整氨水溶液和氯化鉻水溶液而成為表 5 所示之反應溫度。除了這些以外係進行相同於實施例 1~6 之操作，得到大約 12g 之氫氧化鉻以及包含該氫氧化鉻之漿體。相同於實施例 1~6，測定得到之氫氧化鉻之溶解性、平均粒徑及凝集度。將其結果顯示於表 6。但是，溶解性係測定於氫氧化鉻之生成

即刻後以及保存 14 日後。

[表 6]

實施例	添加速度 ml/分鐘	反應溫度 ℃	D50 μm	藉由 SEM 圖像所造成之 平均粒徑 D nm	凝集度	溶解性(分鐘)	
						生成後	14 日後
11	30	20	4.3	70	61	6	>120

由以上之實施例及比較例之結果而得知：在實施例所得到之氫氧化鉻係溶解性變高。特別是由表 1 和表 6 之對比而明確地得知：在使用鹼金屬之氫氧化物來作為使用於氫氧化鉻之調製時之無機鹼之際，即使是在長期保存後，維持氫氧化鉻之良好之溶解性。

相對於此，在包含三價鉻之水溶液來添加無機鹼水溶液所調製之比較例 1 至 9 之氫氧化鉻係一次粒子之平均粒徑變小，凝集該一次粒子，溶解性變低。此外，得知即使是在無機鹼水溶液添加包含三價鉻之水溶液而調製氫氧化鉻之時，也在反應溫度變高之狀態(比較例 10 至 13)，凝集一次粒子，溶解性變低。

[實施例 12]

使用內容積 8 公升之角型電鍍槽，調製及使用具有以下組成之三價鉻電鍍用電鍍液。作為被電鍍物係使用軟鋼圓棒，此外，作為陽極係使用碳板，以浴溫 50℃、電流密度 40A/dm² 之條件，來進行鉻電鍍。由圓棒之電鍍前後之重量測定，來算出消耗之鉻量及浴之鉻濃度，如果電鍍液中之鉻濃度降低 1~2g/公升的話，則將在實施例 3 所得到之氫氧化鉻之漿體，僅以相當於電析之金屬鉻之部分，來添加於電鍍液，充分地進行攪拌，同時，持續地進行鉻電

鍍。結果，得到良好之鉻電鍍。

[電鍍液之組成]

氯化鉻 6 水合物	300g/L
硼酸	30g/L
甘胺酸	50g/L
氯化銨	130g/L
氯化鋁 6 水合物	50g/L

[比較例 18]

除了在實施例 12，使用由在比較例 2 所得到之氫氧化鉻之漿體來組成之補充液以外，其餘係相同於實施例 12，進行鉻電鍍。結果，未溶解之氫氧化鉻係殘留於電鍍浴，電鍍表面成為不良。

[實施例 13]

除了使用在實施例 11 所得到之氫氧化鉻來取代在實施例 12 所使用之氫氧化鉻以外，其餘係相同於實施例 12，進行鉻電鍍。結果，在軟鋼圓棒之表面，首尾良好地形成電鍍皮膜。

[比較例 19]

除了使用在比較例 10 所得到之氫氧化鉻來取代在實施例 13 所使用之氫氧化鉻以外，其餘係相同於實施例 13，進行鉻電鍍。結果，電鍍表面成為不良。

【產業上之可利用性】

正如以上詳細說明的，如果藉由本發明的話，則能夠

比起藉由向來之製造方法所得到之氫氧化鉻，還得到對於酸性水溶液之溶解性高之氫氧化鉻。可以藉由使用本發明之氫氧化鉻，來作為三價鉻源，而縮短三價鉻電鍍液之調製時間，並且，可以防止起因於未溶解之氫氧化鉻所造成之對於電鍍被覆膜之不良影響。此外，在使用此種氫氧化鉻之三價鉻含有液來採用於鉻電鍍或金屬之表面處理或鉻酸鹽處理之時，三價鉻源之陰離子對累積於電鍍液等之中，因此，容易一定地保持電鍍液等之組成。此外，大幅度地縮短電鍍液等之調製時間，因此，對於相關產業所造成之效果變大。

【圖式簡單說明】

圖 1 係藉由實施例 3 所得到之氫氧化鉻之掃描型電子顯微鏡照片圖像(2 萬倍)。

圖 2 係藉由實施例 3 所得到之氫氧化鉻之掃描型電子顯微鏡照片圖像(5 千倍)。

圖 3 係藉由比較例 2 所得到之氫氧化鉻之掃描型電子顯微鏡照片圖像(2 萬倍)。

圖 4 係藉由比較例 2 所得到之氫氧化鉻之掃描型電子顯微鏡照片圖像(5 千倍)。

圖 5 係藉由比較例 10 所得到之氫氧化鉻之掃描型電子顯微鏡照片圖像(2 萬倍)。

圖 6 係藉由比較例 10 所得到之氫氧化鉻之掃描型電子顯微鏡照片圖像(5 千倍)。

【主要元件符號說明】

無。

五、中文發明摘要：

本發明之氫氧化鉻，其特徵在於：藉由以粒度分布測定裝置所測定之體積平均粒徑 D50 和以掃描型電子顯微鏡圖像所測定之平均粒徑 D 之比值 $D50/D$ 來表示之凝集度成為 10 以上、未滿 70，平均粒徑 D 成為 40~200nm。該氫氧化鉻係藉由在反應液溫 0℃ 以上、未滿 50℃ 之條件下，於無機鹼水溶液，添加包含三價鉻之水溶液，而適當地得到氫氧化鉻。作為無機鹼係最好是使用鹼金屬之氫氧化物。

六、英文發明摘要：

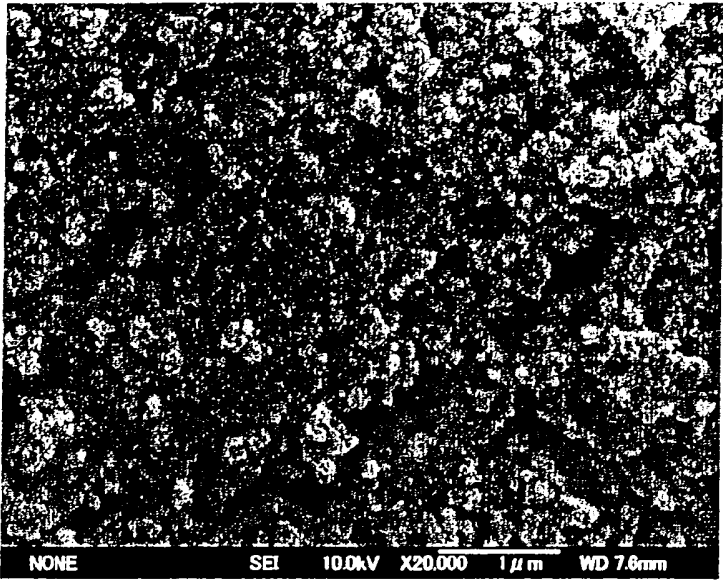


圖 1

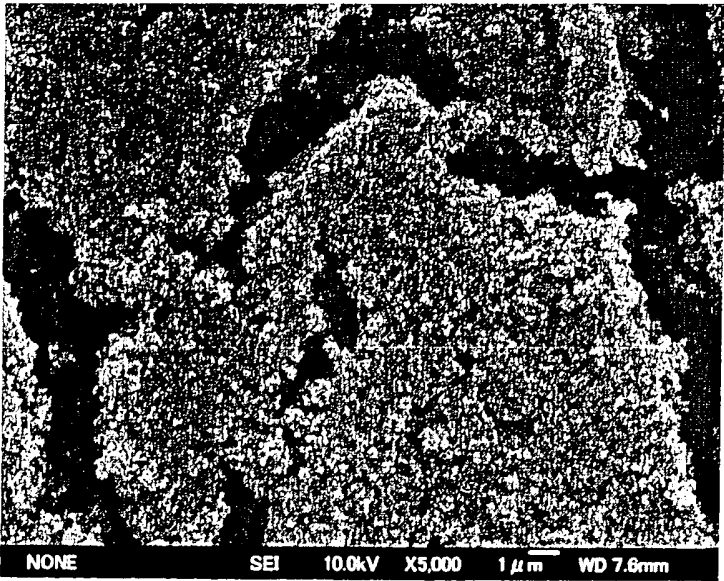


圖 2

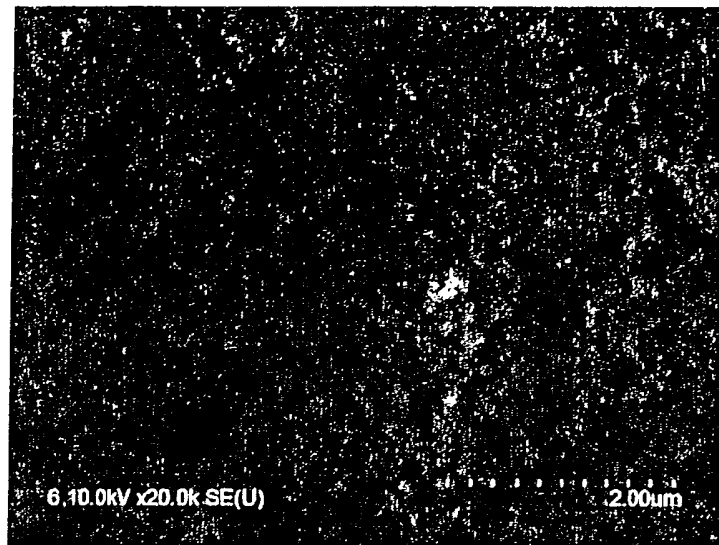


圖 3

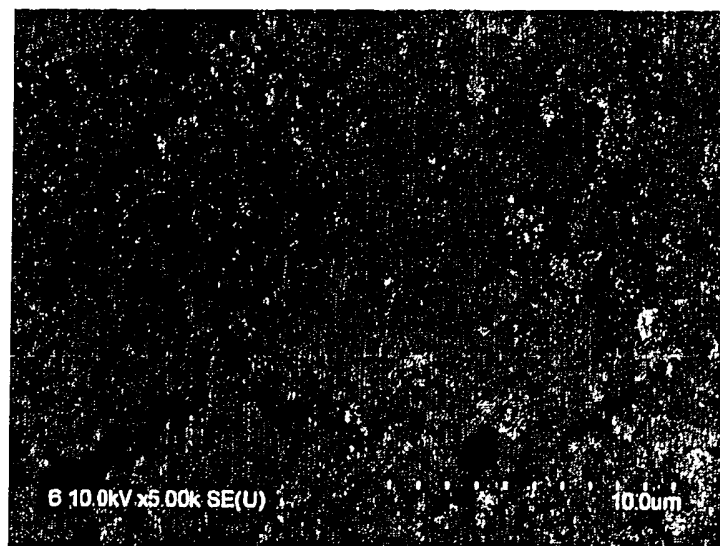


圖 4

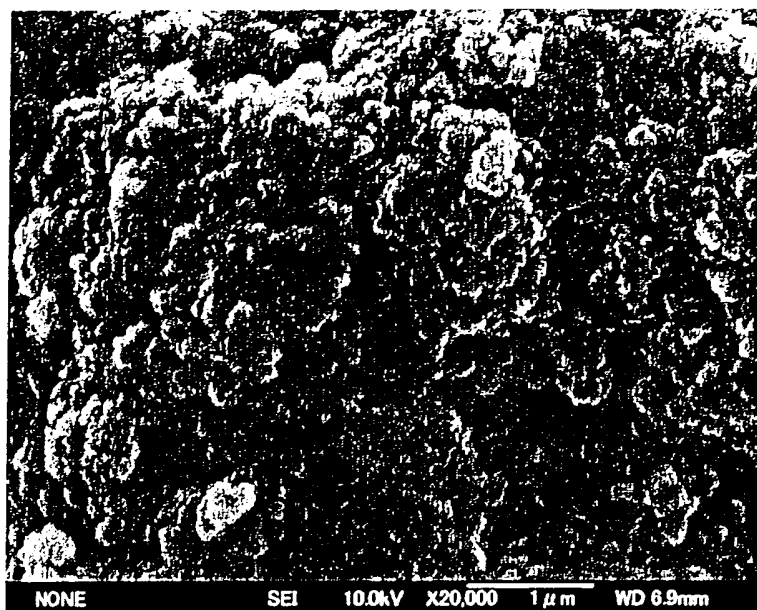


圖 5

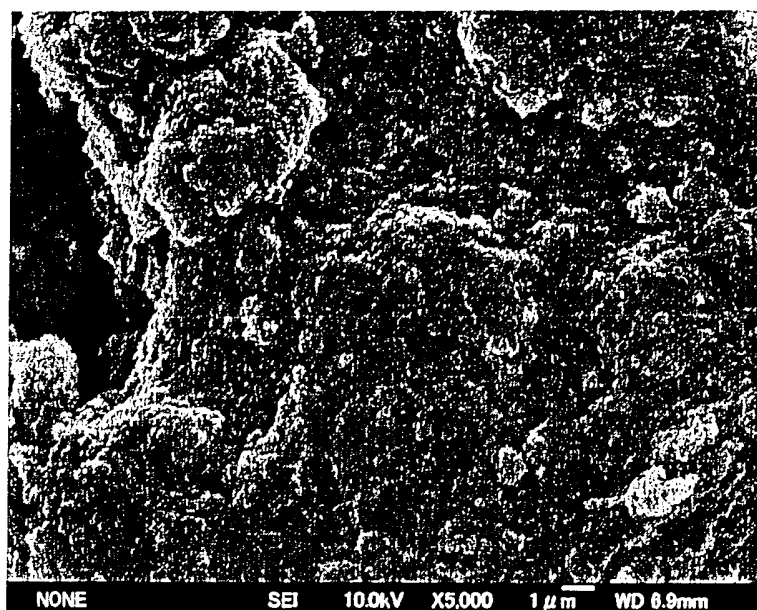


圖 6

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(1)圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：無。

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無。

度和粒徑而進行特定。具體地說，本發明之氫氧化鉻係微粒，其凝集度變低。在本發明，凝集度係藉由 $D50/D$ 而進行定義。 $D50$ 係表示藉由粒度分布測定裝置所測定之體積平均粒徑， D 係表示由掃描型電子顯微鏡 (SEM) 圖像所測定之平均粒徑。如果藉由該定義的話，則表示凝集度值越大而凝集性越高 (也就是凝集粒子)。

凝集度之具體之測定法係正如以下。在藉由家庭用混合器等而將生成之氫氧化鉻充分地分散於水中之後，藉由雷射繞射散亂法式之粒度分布測定裝置而測定體積平均粒徑 ($D50$)。此外，藉由 SEM 圖像而測定氫氧化鉻之一次粒子 200 個之粒徑，其平均值成為藉由 SEM 圖像所造成之平均粒徑 D 。在一次粒子並非球形之狀態下，以橫切粒子之最大長度，來作為粒徑。以像這樣測定之 $D50$ 除以 D 之值，來作為凝集度。

根據前述定義所造成之本發明之氫氧化鉻之凝集度係 10 以上、未滿 70。在氫氧化鉻之凝集度超過 70 時，降低對於酸性水溶液之溶解性。本發明之氫氧化鉻係其凝集度越低而對於酸性水溶液之溶解性越高。由該觀點來看的話，則最好是氫氧化鉻之凝集度之值越小越好。在目前技術能夠達到之凝集度之下限值，有限度存在，因此，在本發明，將氫氧化鉻之凝集度之下限值，規定成為 10。特別是在凝集度成為 10~60 之時，經時變化少，保持更加良好之溶解性，因此，變得理想。

本發明之氫氧化鉻係所謂一次粒子之平均粒徑 D 成為

年 月 日修正

十、申請專利範圍：

1. 一種氫氧化鉻，其特徵在於：該氫氧化鉻係在反應液溫 0°C 以上、未滿 50°C 之條件下，於無機鹼水溶液添加包含三價鉻之水溶液所得，該氫氧化鉻具有以粒度分布測定裝置所測定之體積平均粒徑 D_{50} 和以掃描型電子顯微鏡圖像所測定之平均粒徑 D 之比值 D_{50}/D 來表示之凝集度係 10 以上、未滿 70，平均粒徑 D 係 $40\sim 200\text{nm}$ 。

2. 如申請專利範圍第 1 項之氫氧化鉻，其中，成為懸濁於純水之漿體之狀態，該漿體係實質不包含不純物離子，該不純物離子表示 H^{+} 及 OH^{-} 離子以外的離子，實質上不包含表示在氫氧化鉻之調製以及使用該氫氧化鉻之漿體之調製之間，故意不添加不純物離子，成為容許不可避免地混入之微量之不純物離子之趣旨。

3. 一種氫氧化鉻之製造方法，在反應液溫 0°C 以上、未滿 50°C 之條件下，於無機鹼水溶液，添加包含三價鉻之水溶液而生成氫氧化鉻的氫氧化鉻，

其特徵在於：

進行包含三價鉻之水溶液之添加而使得三價鉻量，相對於鹼量不局部地過剩。

4. 如申請專利範圍第 3 項之氫氧化鉻之製造方法，其中，作為前述無機鹼係使用鹼金屬之氫氧化物。

5. 如申請專利範圍第 3 項之氫氧化鉻之製造方法，其中，在氫氧化鉻之生成後，進行過濾，進行水洗而一直到濾液之導電率成為 $5\text{mS}/\text{cm}$ 以下為止。

6. 一種三價鉻含有液，使用於鉻電鍍或金屬之表面處理或鉻酸鹽處理，

其特徵在於：

作為三價鉻源係使用申請專利範圍第 1 項所述之氫氧化鉻。

7. 一種鉻電鍍法，其特徵在於：使用如申請專利範圍第 6 項所述之三價鉻含有液。

8. 一種三價鉻含有液之補充液，使用於鉻電鍍或金屬之表面處理或鉻酸鹽處理，

其特徵在於：

該補充液係由如申請專利範圍第 1 項所述之氫氧化鉻之漿體所組成。

9. 一種鉻電鍍法，其特徵在於：作為使用三價鉻之鉻電鍍用電鍍液係使用以下組成之電鍍液，作為補充液係使用如申請專利範圍第 1 項所述之氫氧化鉻之漿體：

氯化鉻 6 水合物 $[\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 100～300g/L

硼酸 $[\text{H}_3\text{BO}_3]$ 20～30g/L

甘胺酸 $[\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}]$ 30～50g/L

氯化銨 $[\text{NH}_4\text{Cl}]$ 70～150g/L

氯化鋁 6 水合物 $[\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 20～50g/L。

10. 如申請專利範圍第 9 項之鉻電鍍法，其中，藉由以下之條件而進行電鍍：

電流密度 20～80A/dm²

浴溫 35～65℃

陽 極 碳 板 或 鈦 - 白 金 板 。

·
·
·
·

·

·

·

·

·