(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)特許出願公開番号
特開2017-115183
(P2017-115183A)
(43)公開日　平成29年6月29日(2017.6.29)

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード（参考）
C23C 22/60	(2006.01)	C23C	22/60	4K022
C23C 18/32	(2006.01)	C23C	18/32	4K026

審査請求 未請求　請求項の数 6　ＯＬ　（全 8 頁）

(21)出願番号　特願2015-249797 (P2015-249797)
(22)出願日　平成27年12月22日 (2015.12.22)

(71)出願人　000189327
上村工業株式会社
大阪府大阪市中央区道修町３丁目２番６号
(74)代理人　110001427
特許業務法人前田特許事務所
(72)発明者　大久保　洋樹
大阪府枚方市出口１丁目５番地１号　上村工業株式会社中央研究所内
(72)発明者　黒坂　成吾
大阪府枚方市出口１丁目５番地１号　上村工業株式会社中央研究所内

Ｆターム(参考)　4K022 AA02 BA14 BA16 CA03 DA01 EA04
4K026 AA01 AA11 BA08 BB01 BB10 CA15 CA37 CA38 DA03 EA06

(54)【発明の名称】黒色化処理剤及びそれを用いた黒色皮膜の製造方法

(57)【要約】
【課題】明度が十分に小さい黒色皮膜を製造できるようにする。
【解決手段】黒色化処理剤は、リンを含むニッケル皮膜の処理剤であり、芳香族ニトロ化合物である酸化剤と、含イオウ有機化合物である酸化促進剤とを含有し、ｐＨが１０以上である。
【選択図】なし

【特許請求の範囲】
【請求項１】
芳香族ニトロ化合物である酸化剤と、
含イオウ有機化合物である酸化促進剤とを含有し、
ｐＨが１０以上である、リンを含むニッケル皮膜の黒色化処理剤。
【請求項２】
前記酸化剤は、ニトロベンゼンスルホン酸、ニトロフェノール、ニトロアニリン、ニトロベンジルアルコール、ニトロベンズアミド、ジニトロサリチル酸、及びジニトロベンゼンスルホン酸、並びにこれらの塩の少なくとも１つである、請求項１に記載の黒色化処理剤。
【請求項３】
前記含イオウ有機化合物は、チオール系化合物、スルフィド系化合物、チオ尿素系化合物、及びチオシアン酸の少なくとも１つである、請求項１又は２に記載の黒色化処理剤。
【請求項４】
含ハロゲン化合物である均一化剤をさらに含有する、請求項１～３のいずれか１項に記載の黒色化処理剤。
【請求項５】
リンを含むニッケル皮膜を、請求項１～４のいずれか１項に記載の黒色化処理剤に浸漬処理する黒色皮膜の製造方法。
【請求項６】
前記リンを含むニッケル皮膜として、無電解ニッケルめっきにより形成されたニッケル皮膜を用いる、請求項５に記載の黒色皮膜の製造方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本開示は、黒色化処理剤及びそれを用いた黒色皮膜の製造方法に関する。
【背景技術】
【０００２】
光学部品及び装飾部品等において光反射が生じにくい黒色皮膜が用いられる場合がある。めっきによる黒色皮膜を製造する方法として、電気黒色クロムめっき及び電気黒色ニッケルめっき等により材料表面に直接黒色の皮膜を形成する方法と、材料表面に形成した無電解ニッケル皮膜等を処理して黒色化する方法とが知られている。近年では複雑な形状のものが多く、均一でムラが少ない黒色皮膜を形成できるという点で、電解過程を必要としない無電解ニッケル皮膜を黒色化する方法の方が優れている。
【０００３】
皮膜の形成後に黒色化する方法として、例えば、ニッケル皮膜を酸性の溶液により酸化して、黒色化する方法が知られている（例えば、特許文献１～３を参照。）。
【先行技術文献】
【特許文献】
【０００４】
【特許文献１】特開平１－１８８６８０号公報
【特許文献２】特開平９－７８２５６号公報
【特許文献３】特開２００５－１６３１０７号公報
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００５】
しかしながら、従来の酸性の溶液によりニッケル皮膜を黒色化して黒色皮膜を製造する方法においては、皮膜を十分に黒色化できないという問題がある。光学部品の用途等においては、より黒味が強い黒色皮膜が求められてきているが、従来の方法により製造された黒色皮膜は、黒味が弱く顧客要求を満たすことができないことも多くなってきている。

【０００６】
本開示の課題は、明度が十分に小さい黒色皮膜が得られる黒色化処理剤及びそれを用いた黒色皮膜の製造方法を実現できるようにすることである。
【課題を解決するための手段】
【０００７】
本開示の黒色化処理剤の一態様は、リンを含むニッケル皮膜を黒色化し、芳香族ニトロ化合物である酸化剤と、含イオウ有機化合物である酸化促進剤とを含有し、ｐＨが１０以上である。本開示の黒色化処理剤により、リンを含むニッケル皮膜からＬ値が十分に小さく且つ均一性が高い黒色皮膜が得られる。
【０００８】
黒色化処理剤の一態様において、酸化剤は、ニトロベンゼンスルホン酸、ニトロフェノール、ニトロアニリン、ニトロベンジルアルコール、ニトロベンズアミド、ジニトロサリチル酸、及びジニトロベンゼンスルホン酸、並びにこれらの塩の少なくとも１つとすることができる。
【０００９】
黒色化処理剤の一態様において、含イオウ化合物は、チオール系化合物、スルフィド系化合物、チオ尿素系化合物、及びチオシアン酸の少なくとも１つとすることができる。
【００１０】
黒色化処理剤の一態様は、含ハロゲン化合物である均一化剤を含有していてもよい。
【００１１】
黒色化皮膜の製造方法の一態様は、リンを含むニッケル皮膜を、本開示の黒色化処理剤に浸漬処理する。
【００１２】
黒色化皮膜の製造方法の一態様において、リンを含むニッケル皮膜として、無電解ニッケルめっきにより形成されたニッケル皮膜を用いることができる。
【発明の効果】
【００１３】
本開示の黒色化処理剤及び黒色皮膜の製造方法によれば、明度が十分に小さい黒色皮膜を製造することができる。
【発明を実施するための形態】
【００１４】
本実施形態の黒色化処理剤は、リン（Ｐ）を含むニッケル（Ｎｉ）皮膜の黒色化に用いることができ、芳香族ニトロ化合物である酸化剤と、含イオウ有機化合物である酸化促進剤とを含有し、水素イオン濃度（ｐＨ）が１０以上である。
【００１５】
芳香族ニトロ化合物は、芳香環にニトロ基が導入された化合物であり、ニッケル皮膜を酸化する酸化剤として機能する。水溶液として使用するため、水に対する溶解度が高いものが好ましい。また、取り扱いの観点から、ニトロ基の数が１又は２の化合物が好ましい。例えば、o-，m-，p-ニトロベンゼンスルホン酸、o-，m-，p-ニトロフェノール、o-，m-，p-ニトロアニリン、o-，m-，p-ニトロベンジルアルコール、o-，m-，p-ニトロベンズアミド、ジニトロサリチル酸、及びジニトロベンゼンスルホン酸、これらの誘導体、並びにこれらの塩（Ｎａ，Ｋ，NH_4，Ｌｉ）等のいずれかを用いることができる。また、芳香環は１つに限らず、多環芳香族化合物及びこれらの塩を用いることもできる。これらの化合物は単独で用いることも複数を組み合わせて用いることもできる。また、これらの化合物において、異性体のあるものはいずれを用いてもよい、例えば、二置換体の場合、オルト（o-）、メタ（m-）、及びパラ（p-）のいずれであってもよい。
【００１６】
黒色化処理剤中における芳香族ニトロ化合物の濃度は、黒色化を確実に進める観点から５ｇ／Ｌ以上が好ましく、１０ｇ／Ｌ以上がより好ましい。また、酸化の進行を制御して干渉色の発生を抑える観点から５０ｇ／Ｌ以下が好ましく、３０ｇ／Ｌ以下がより好まし

い。

【００１７】

含イオウ有機化合物は、酸化促進剤として機能する化合物であればよく、チオール系化合物、スルフィド系化合物、チオ尿素系化合物、及びチオシアン酸等のいずれかを用いることができる。チオール系化合物としては例えば、チオリンゴ酸、チオサリチル酸、メルカプトベンゾチアゾール及びシステイン等を挙げることができる。スルフィド系化合物としては例えば、フェニルチオ酢酸、チオジグリコール酸、及びジチオプロピオニトリル等を挙げることができる。チオ尿素系化合物としては、チオ尿素、チオウラシル及びチオバルビツール酸等を挙げることができる。これらの化合物は塩となっていてもよい。これらの化合物は単独で用いることも、複数を組み合わせて用いることもできる。

【００１８】

黒色化処理剤中における含イオウ有機化合物の濃度は、酸化反応を促進する観点から０．１ｇ／Ｌ以上が好ましく、１ｇ／Ｌ以上がより好ましい。また、酸化反応を制御して干渉色の発生を抑える観点から、３０ｇ／Ｌ以下が好ましく、１０ｇ／Ｌ以下がより好ましい。

【００１９】

黒色化処理剤のｐＨは、１０以上とする。ｐＨを１０以上とすることにより、酸化反応を十分に進行させ、黒色化を行うことができる。より短時間で確実に黒色化を行うために、ｐＨを１１以上とすることが好ましく、１１．５以上とすることがより好ましく、１２．０以上とすることがさらに好ましい。ｐＨを１３以上としてもよいが、コストの観点からはｐＨを１３以下とすることが好ましく、１２．５以下とすることがより好ましい。なお、黒色化処理剤のｐＨは、JIS　Z8802に従った測定方法で、２５℃で測定することができる。

【００２０】

黒色化処理剤のｐＨは、ｐＨ調整剤を加えることにより調整することができる。ｐＨ調整剤には、アルカリを用いることができ、取り扱いの観点から水酸化ナトリウム（ＮａＯＨ）、炭酸ナトリウム（Na_2CO_3）及び水酸化カリウム（ＫＯＨ）等が好ましい。黒色化処理剤中のｐＨ調整剤の濃度は、黒色化処理剤が所定のｐＨとなるよう適宜調整すればよい。

【００２１】

黒色化処理剤のｐＨを安定させるために、黒色化処理剤にｐＨ緩衝剤を加えてもよい。ｐＨを安定化させることにより、明度（Ｌ値）を安定化させることができる。ｐＨ緩衝剤は、希望するｐＨにおいて緩衝機能を有する化合物であればよいが、例えばリン酸系の化合物を用いることができる。黒色化処理剤中のｐＨ緩衝剤の濃度は、十分な緩衝機能を発揮させる観点から１０ｇ／Ｌ以上が好ましく、１５ｇ／Ｌ以上がより好ましい。過剰な添加を避ける観点から３０ｇ／Ｌ以下が好ましく、２５ｇ／Ｌ以下がより好ましい。

【００２２】

本実施形態の黒色化処理剤は、黒色化によって遊離したニッケルイオンを錯化させ、浴寿命を長くするために、錯化剤を含んでいてもよい。錯化剤には、有機酸系、アミノ酸系、及びアミン系化合物などが挙げられる。有機酸系化合物としては例えば、乳酸、リンゴ酸、クエン酸、コハク酸、酒石酸およびこれらの塩等を挙げることができる。アミノ酸系化合物としては例えば、エチレンジアミン四酢酸（ＥＤＴＡ）、グリシン、グルタミン酸、アスパラギン酸およびこれら塩等を挙げることができる。アミン系化合物としては例えば、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエタノールアミンおよびこれらの塩等を挙げることができる。これらの化合物は、単独で又は２種類以上を混合して用いることができる。黒色化処理剤中における錯化剤の濃度は適宜設定することができるが、遊離したＮｉを確実に錯化して浴寿命を向上させる観点から１０ｇ／Ｌ以上が好ましい。また、コストの面から５０ｇ／Ｌ以下とすることが好ましい。

【００２３】

本実施形態の黒色化処理剤は、黒色化を均一にするために、均一化剤であるハロゲン化

合物を含んでいてもよい。例えば、塩化ナトリウム（ＮａＣｌ）、塩化カリウム（ＫＣｌ）、ヨウ化ナトリウム（ＮａＩ）、及び臭化カリウム（ＫＢｒ）等のハロゲン元素を含む化合物を用いることができる。黒色化処理剤中における均一化剤の濃度は、黒色化を均一にする観点から０．１ｇ／Ｌ以上が好ましく、１ｇ／Ｌ以上がより好ましく、そして３０ｇ／Ｌ以下が好ましく、１０ｇ／Ｌ以下がより好ましい。

【００２４】

本実施形態の黒色化処理剤を用いた浴に、ニッケル皮膜を浸漬して処理することにより、ニッケル皮膜を黒色化してＬ値が小さい黒色皮膜を安定して製造することができる。

【００２５】

本実施形態の黒色皮膜の製造方法において、処理温度は、効率良く黒色化を行う観点から３０℃以上が好ましく、４０℃以上がより好ましい。酸化の進行を制御し干渉色の発生を抑える観点から７０℃以下が好ましく、６０℃以下がより好ましい。処理温度は、浴中の処理剤の温度を温度計により測定すればよい。

【００２６】

本実施形態の黒色皮膜の製造方法において、処理時間は、黒色化処理剤のｐＨ及び処理温度等に応じて適宜選択すればよいが、例えばｐＨが１２程度で、処理温度が５０℃程度の場合、十分に黒色化を行う観点から５分以上が好ましく、干渉色の発生を抑える観点から２０分以下が好ましい。ｐＨが低い場合及び処理温度が低い場合には、処理時間を長くし、ｐＨが高い場合及び処理温度が高い場合には、処理時間を短くすればよい。また、被処理物の材質及び形状に応じて、処理時間を調整することができる。

【００２７】

本実施形態の黒色皮膜の製造方法において、処理を行うニッケル皮膜は、リンを含むニッケル皮膜であり、無電解ニッケルめっきにより形成したニッケル皮膜が好ましい。特に、皮膜全体に占めるリンの含有量が４ｗｔ％～１０ｗｔ％のニッケル皮膜を用いることにより、干渉色の発生を抑えることができると共に、Ｌ値が小さい優れた黒色皮膜を製造することが可能となる。このようなニッケル皮膜は、既知の方法により製造することができる。

【００２８】

ニッケル皮膜の厚さは特に限定されず、用途に応じて選択すればよいが、つきまわり性、膜硬度及び摺動性等の観点から３μｍ以上が好ましく、５μｍ以上がより好ましく、２０μｍ以下が好ましく、１０μｍ以下がより好ましい。

【実施例】

【００２９】

本開示について実施例を用いてさらに詳細に説明する。以下の実施例は例示であり、本発明を限定するものではない。

【００３０】

－明度（Ｌ値）の測定方法－

黒色皮膜の明度（Ｌ値）は分光測色計（ＣＭ－３７００ｄ　コニカミノルタ製）を使用して、ＳＣＩ方式により測定した。

【００３１】

－干渉色の評価－

黒色皮膜の干渉色の有無は、蛍光灯の光を照射して目視により確認した。

【００３２】

－ニッケル皮膜の形成－

ＳＰＣＣ材（ＪＩＳ　Ｇ３１４１）を、市販の電解脱脂水溶液により電解脱脂した後、１０vol％塩酸により酸洗を行った。酸洗を行ったＳＰＣＣ材を、めっき浴（上村工業製）に浸漬し、無電解ニッケルめっきによりニッケル皮膜を形成した。処理条件を表１に示す。得られたニッケル皮膜のリンの含有量は、６．５ｗｔ％であった。リンの含有量は、蛍光Ｘ線分析法により定量した。

【００３３】

【表１】

工程		温度(℃)	時間(分)
前処理	電解脱脂	50	5
	酸洗	r.t.	1
無電解ニッケルめっき		80	30

【００３４】

（実施例１）

黒色化処理剤を、酸化剤として3,5-ジニトロサリチル酸を１０ｇ／Ｌ、酸化促進剤としてチオ尿素を３ｇ／Ｌ、ｐＨ緩衝剤としてリン酸三ナトリウムを１０ｇ／Ｌ、錯化剤としてＥＤＴＡ・２Ｎａを１０ｇ／Ｌ、均一化剤としてＮａＣｌを１０ｇ／Ｌ含む水溶液とした。ｐＨ調整剤として、ＮａＯＨを加えて、黒色化処理剤のｐＨは１２．２に調整した。黒色化処理剤中にニッケル皮膜を形成したＳＰＣＣ材を浸漬して黒色皮膜を製造した。処理温度は５０℃で、処理時間は１３分とした。得られた黒色皮膜のＬ値は６であり、干渉色は認められなかった。

【００３５】

（実施例２）

酸化促進剤を2-メルカプトベンゾチアゾールとした以外は、実施例１と同様にした。得られた黒色皮膜のＬ値は６であり、干渉色は認められなかった。

【００３６】

（実施例３）

酸化剤をo-ニトロフェノールとした以外は、実施例２と同様にした。得られた黒色皮膜のＬ値は７であり、干渉色は認められなかった。

【００３７】

（実施例４）

酸化剤をm-ニトロベンゼンスルホン酸とした以外は、実施例２と同様にした。得られた黒色皮膜のＬ値は５であり、干渉色は認められなかった。

【００３８】

（比較例１）

黒色化処理剤を、塩化第２鉄を１００ｇ／Ｌ、塩酸を２００ｇ／Ｌ含む水溶液として、実施例１と同様に処理した。得られた黒色皮膜のＬ値は３５であり、干渉色は認められなかった。

【００３９】

（比較例２）

酸化剤である芳香族ニトロ化合物を含まない黒色化処理剤を用いて、実施例１と同様に処理した。ニッケル皮膜を黒色化できなかった。

【００４０】

（比較例３）

酸化促進剤である含イオウ有機化合物を含まない黒色化処理剤を用いて、実施例１と同様に処理した。ニッケル皮膜を黒色化できなかった。

【００４１】

（比較例４）

ｐＨ調整剤によりｐＨを９．０に調整した黒色化処理剤を用いた以外は、実施例１と同様にした。ニッケル皮膜を黒色化できなかった。

【００４２】

（比較例５）

処理温度を２５℃とした以外は、実施例１と同様にした。ニッケル皮膜を黒色化できな

かった。

【００４３】

（比較例６）

処理温度を８０℃とした以外は、実施例１と同様にした。得られた黒色皮膜のＬ値は１３であり、干渉色が認められた。

【００４４】

【表２】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4
酸化剤	3,5-ｼﾞﾆﾄﾛｻﾘﾁﾙ酸	3,5-ｼﾞﾆﾄﾛｻﾘﾁﾙ酸	o-ﾆﾄﾛﾌｪﾉｰﾙ	m-ﾆﾄﾛﾍﾞﾝｾﾞﾝｽﾙﾎﾝ酸
酸化促進剤	チオ尿素	2-ﾒﾙｶﾌﾟﾄﾍﾞﾝｿﾞﾁｱｿﾞｰﾙ	2-ﾒﾙｶﾌﾟﾄﾍﾞﾝｿﾞﾁｱｿﾞｰﾙ	2-ﾒﾙｶﾌﾟﾄﾍﾞﾝｿﾞﾁｱｿﾞｰﾙ
pH	12.2	12.2	12.2	12.2
温度(℃)	50	50	50	50
時間(分)	13	13	13	13
干渉色	無	無	無	無
L値	6	6	7	5

【００４５】

【表３】

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6
酸化剤	塩化第2鉄塩酸	―	3,5-ｼﾞﾆﾄﾛｻﾘﾁﾙ酸	3,5-ｼﾞﾆﾄﾛｻﾘﾁﾙ酸	3,5-ｼﾞﾆﾄﾛｻﾘﾁﾙ酸	3,5-ｼﾞﾆﾄﾛｻﾘﾁﾙ酸
酸化促進剤	―	チオ尿素	―	チオ尿素	チオ尿素	チオ尿素
pH	強酸性	12.2	12.2	9	12.2	12.2
温度(℃)	25	50	50	50	25	80
時間(分)	2	13	13	13	13	13
干渉色	無	黒色化せず	黒色化せず	黒色化せず	黒色化せず	有
L値	35					13

【００４６】

表２及び表３に各実施例及び比較例の条件及び結果をまとめて示す。表２に示すように、実施例１～４で得られた黒色皮膜は、Ｌ値が１０以下の黒味が強い黒色皮膜となっており、干渉色も認められず均一となった。

【００４７】

表３に示すように、従来の強酸性の黒色化処理剤により黒色化した場合には、干渉色は認められなかったがＬ値が３０程度であり、黒味が弱い皮膜となった。また、酸化剤及び酸化促進剤の一方を欠く場合には、黒色化が進行しなかった。また、ｐＨが所定範囲よりも低い場合及び温度が所定範囲よりも低い場合にも黒色化が進行しなかった。温度が所定

範囲よりも高い場合には、黒色化が生じたが、干渉色が認められた。

【産業上の利用可能性】

【００４８】

本開示の黒色化処理剤及び黒色化皮膜の製造方法は、明度が十分に小さい黒色皮膜を製造でき、光学部品及び装飾分部品等の製造において有用である。