(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第4257623号
(P4257623)
(45)発行日　平成21年4月22日(2009.4.22)　(24)登録日　平成21年2月13日(2009.2.13)

(51)Int.Cl.　　F I
C23G 1/00 (2006.01)　　C23G 1/00
C09K 3/00 (2006.01)　　C09K 3/00　R

請求項の数 3　(全 7 頁)

(21)出願番号　特願平10-280432
(22)出願日　平成10年8月25日(1998.8.25)
(65)公開番号　特開2000-73191(P2000-73191A)
(43)公開日　平成12年3月7日(2000.3.7)
審査請求日　平成17年8月22日(2005.8.22)

(73)特許権者　593002540
株式会社大和化成研究所
兵庫県明石市二見町南二見２１－８
(72)発明者　奥濱　良明
兵庫県明石市二見町南二見２１番地の８株式会社大和化成研究所内
(72)発明者　武内　孝夫
兵庫県明石市二見町南二見２１番地の８株式会社大和化成研究所内
(72)発明者　吉本　雅一
兵庫県明石市二見町南二見２１番地の８株式会社大和化成研究所内
(72)発明者　小幡　憲吾
兵庫県明石市二見町南二見２１番地の８株式会社大和化成研究所内
最終頁に続く

(54)【発明の名称】酸化皮膜除去用の溶液

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
一般式（１）
【化１】



（１）

［ここで、X_1、X_2、X_3は同一又は異なっていてよく、置換のＣ１～Ｃ３のアルキル基を表し、該置換アルキル基の置換基は、水酸基、カルボキシル基、スルホン酸基又はアミノ基から選ばれた１種又は２種以上である。］で表されるホスフィンの一種又は二種以上を含有することを特徴とする酸化皮膜除去用の溶液。
【請求項２】
用いられるホスフィンが、トリス（ヒドロキシメチル）ホスフィン、トリス（２－ヒドロキシエチル）ホスフィン又はトリス（３－ヒドロキシプロピル）ホスフィンであることを特徴とする請求項１に記載の酸化皮膜除去用の溶液。
【請求項３】

さらに界面活性剤、酸又はアルカリ、電導塩、ｐＨ調節剤、ｐＨ緩衝剤、ｐＨ指示薬、変色防止剤、隠蔽錯化剤の１種又は２種以上を含有してなることを特徴とする請求項１又は２に記載の酸化皮膜除去用の溶液。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】

本発明は、金属又は合金の表面処理、特に酸化皮膜及び変色皮膜の除去に関する。

【０００２】

【従来の技術】

金属（合金を含む）の表面に生成した酸化皮膜或いは変色皮膜を除去し、本来の金属母材の特性を取り戻す必要がある製造工程或いは保管工程等は数多い。例えば、めっき等の金属表面処理工程においては、母材金属とめっき皮膜の密着を確実にし、均一でむらのない良好な皮膜を得るために、めっき直前に酸洗や活性化と称される工程を必ず含んでいる。また、例えば、電気回路においては多くの接点が必要であるが、銅或いはさらに銅上に銀めっきや金めっき等が施されたものなどがあるが、それらの表面に生成した酸化皮膜は電気抵抗を増大させるため、時に応じてそれらの酸化皮膜を除去する必要がある。また、例えば、金や銀及びそれらの合金製の宝飾品は、製造工程において酸化皮膜を除去する工程が必要なばかりでなく、製品となった後にもショーケース等の中で保管されている間に変色を生じ、商品価値が低下するため、酸化皮膜を除去するいわゆるリフレッシュが必要とされる。

【０００３】

本出願に言う酸化皮膜の除去とは、母材金属表面が酸素と結合した狭義の酸化皮膜の除去を意味するだけでなく、例えば硫黄等の元素や有機物等が母材表面に結合し或いは吸着する等によって変色したり本来の母材金属表面の特性が変化した母材表面を、清浄な金属の状態にすることを包含した意味で用いている。

【０００４】

これら酸化皮膜或いは変色皮膜は、一般には例えば硫酸、塩酸、硝酸等の無機酸や、例えばスルホン酸やカルボン酸等の有機酸等或いはそれらの混合物によって溶解除去されている。また、金（合金）や銀（合金）等においては、王水或いはシアンやチオ尿素を含む溶液が使用されていることも多い。

【０００５】

【発明が解決しようとする課題】

上記のような酸化皮膜除去用の溶液は、有毒或いは発癌性を疑われている薬剤を含んでいたり、強酸或いは強アルカリであったりして危険であるという問題点があったり、強固な酸化皮膜を除去するため或いは除去速度を高めるために酸濃度の高い溶液を用いると、酸化皮膜ばかりでなく母材そのものをも溶解してしまうという問題点があった。母材の溶解を抑制するためにインヒビターが用いられことがあるが、該問題を本質的に解決しているものではない。安全、迅速で、かつ母剤の溶解が実質的にないような処理が可能な酸化皮膜除去用の溶液を開発することを本願発明の研究課題とした。

【０００６】

【課題を解決するための手段】

本願の発明者らは、このような酸化皮膜或いは変色皮膜の除去における上述の問題を解決すべく鋭意検討の結果、置換又は非置換の肪族及び（又は）芳香族のホスフィンを含有させた溶液を用いることによって、実質的に母材を侵すことなく、きわめて迅速かつ容易に酸化皮膜が除去できることを見い出し、上記課題を解決した。さらに該溶液は、強酸性から強アルカリ性に至る広範囲な領域で効果を発揮するため、目的に応じて適宜ｐＨを変更して使用できるという利点をも有している。

【０００７】

【発明の実施の形態】

即ち、本発明は、置換の脂肪族のホスフィンの一種又は二種以上を含有することを特徴

とする酸化皮膜除去用の溶液を提供するものである。

【０００８】

本発明の酸化皮膜除去用の溶液において用いられるホスフィンとして、一般式（１）

【化２】

$$X_2-P(-X_1)-X_3 \qquad (1)$$

［ここで、X_1、X_2、X_3は同一又は異なっていてよく、置換のＣ１～Ｃ３のアルキル基を表し、該置換アルキル基の置換基は、水酸基、カルボキシル基、スルホン酸基又はアミノ基から選ばれた１種又は２種以上である。］

で表されるホスフィンが挙げられる。

【０００９】

好適に用いられるホスフィンを具体的に例示すれば、例えば、アルキル基がメチル基、エチル基又はプロピル基である置換アルキルホスフィンであって、それらアルキル基の水素が水酸基、カルボキシル基、スルホン酸基又はアミノ基で置換された、ヒドロキシメチル基、ヒドロキシエチル基、ヒドロキシプロピル基、カルボキシメチル基、カルボキシエチル基、カルボキシプロピル基、スルホメチル基、スルホエチル基又はスルホプロピル基、アミノメチル基、アミノエチル基又はアミノプロピル基を有するヒドロキシ低級アルキルホスフィン、カルボキシ低級アルキルホスフィン、スルホ低級アルキルホスフィン又はアミノ低級アルキルホスフィン等が挙げられる。

【００１０】

さらに、その中でもアルキル基の一つの水素が水酸基で置換されたヒドロキシメチル基、ヒドロキシエチル基又はヒドロキシプロピル基のみで構成されるトリスヒドロキシ低級アルキルホスフィンが、価格、安定性の面から一層好適に用いられ、更にトリス（３－ヒドロキシプロピル）ホスフィンが最も好適に用いられる。

【００１１】

本発明の酸化皮膜除去用の溶液は、最も一般的には水溶液の形態で用いられ、このときにはヒドロキシアルキルホスフィン、カルボキシアルキルホスフィン、アミノアルキルホスフィン、スルホアルキルホスフィンが好適に用いられる。本発明の酸化皮膜除去用の溶液はさらにアルコール類、ケトン類、トルエン等の有機溶剤の溶液の形態でも用いられる。もちろん、例えばアルコールやケトン等と水との混合溶液等の形態であってもよい。

【００１１】

本発明の酸化皮膜除去用の溶液における該ホスフィンの使用量は、特に明瞭な上下限はなく、０．１％～５０％が好適に用いられるが、濃度の低下とともに処理速度が低下し、また、特別に濃度が高い場合には溶液の安定性が低下するので、一層好適には２％～３０％が一般に用いられる。ただし、処理に時間を要してもかまわないというような場合、例えば一晩浸漬放置して処理するような場合には、処理速度が遅いことは問題とはならないので、前記の濃度に限定されず、さらに希薄な溶液を用いることも差し支えない。

【００１２】

本発明の酸化皮膜除去用の溶液は、多種多様な金属及び合金に対して良好な酸化皮膜或いは変色皮膜除去効果を示すが、これまで安全な溶液では処理が困難であった、例えば金、ロジウム、パラジウム、ルテニウム、白金、銀、銅及びそれらの合金等の比較的貴な金属やそれらの合金に対して非常に有効な効果を示すことは特筆すべきことである。

【００１３】

また、本発明の酸化皮膜除去用の溶液は強酸性から強アルカリ性まであらゆる領域で良好な作用を有するので、母材の種類や状況、使用目的に応じて溶液の酸性、アルカリ性を

適宜変更して用いることができる。

【００１４】

即ち、例えば、鉄材と銅材が接合されているような製品の場合に、鉄材上の錆の除去を主目的にするような場合には酸性領域で使用するのが合理的であり、銅材の変色の除去を主目的とする場合には、中性の領域で用いることが合理的である。

【００１５】

また、宝石等が埋め込まれた貴金属宝飾品の変色や曇りを除去したい場合には、宝石に対して影響の少ない中性領域の該溶液を用いることが合理的である。

【００１６】

このようにｐＨを調整する場合には、当然のこととして、酸或いはアルカリを添加するが、このためには、例えば硫酸、塩酸、硝酸等の無機酸、スルホン酸、カルボン酸などの有機酸等、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニア、有機アミン等、公知の酸やアルカリを用いることができる。

【００１７】

また、設定したｐＨを一定に保つために、例えば、リン酸、硼酸、塩酸、酢酸、クエン酸、酒石酸等のナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩或いは多塩基酸の場合には、水素イオンを含むそれらの酸性塩等公知のｐＨ緩衝剤がいずれも単独或いは適宜混合して用いられる。また、該溶液のｐＨの変化をモニターするためにｐＨ指示薬を添加しておくこともできる。所望するｐＨ領域に応じて、公知のｐＨ指示薬を通常の用法に従って用いればよい。

【００１８】

本発明の酸化皮膜除去用の溶液には、さらに界面活性剤や溶剤を添加して用いることができる。界面活性剤や溶剤の添加は、処理対象物表面に油脂類等で汚染されている場合にそれらを除去して該ホスフィンが処理対象金属表面と均一に接触することを助け、処理の均一性を高めるとともに処理時間を短縮する。また、細かい隙間等への該溶液の浸透を助け、処理ムラを防ぐことができる。

【００１９】

本発明の酸化皮膜除去用の溶液に用いる界面活性剤としては、公知の界面活性剤がいずれも利用でき、その使用量は、界面活性剤の一般的な使用量に準じて用いて問題はない。

【００２０】

また、本発明の酸化皮膜除去用の溶液は、該溶液に処理対象物を浸漬して使用するのが一般的であるが、該溶液を処理対象物表面に例えば刷毛やスプレーで塗布するなどの方法を採用してもよく、また、布やスポンジ等吸水性のあるものに含ませて処理対象物表面を拭う等の方法を採用してもよい。

【００２１】

また、本発明の酸化皮膜除去用の溶液は、界面活性剤、酸或いはアルカリ若しくは電導塩、等と併用されて電解脱脂、浸漬脱脂溶液としても用いられ、油分や汚れの除去と酸化皮膜除去を同時に行うこともできる。

【００２２】

さらに、本発明の酸化皮膜除去用の溶液には、酸化皮膜或いは変色皮膜を除去して得られた清澄な表面が再度の酸化や変色を受けにくいように、さらに公知の変色防止剤、例えばベンゾトリアゾール類、ベンゾチアゾール類等を添加して用いることができる。

【００２３】

また、除去された酸化皮膜からの金属成分が蓄積して除去速度が低下するのを防止するために、例えばＥＤＴＡ、ＤＴＰＡ等の公知の錯化剤を隠蔽錯化剤としてさらに添加して用いることができる。

【００２４】

本発明の酸化皮膜除去用の溶液は、既述のとおり、例えば、めっき等の金属表面処理工程における酸洗や活性化と称される工程、例えば、電気回路の接点の機能修復、例えば、宝飾品の変色除去等、製造工程や機能特性修復工程等の工業的用途から、宝飾品の修復等

の商業上の用途、さらに錆取りなどの一般家庭用の用途まで、幅広い用途に利用できる。

【００２５】

【実施例】

次に実施例によって、この発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によって限定されるものではなく、前述した目的に沿って本発明の酸化皮膜除去用の溶液の濃度、組成、使用方法等は適宜、任意に変更することができる。

【００２６】

実施例１

７％のトリス（３－ヒドロキシプロピル）ホスフィンを含む水溶液に、長期間の放置によって曇りの生じた１８Ｋの金製の宝飾品を浸漬した。約１０秒間の浸漬で曇りが完全に除去され、金製品本来の輝きを回復した。母材が侵された形跡は認められなかった。

【００２７】

実施例２

７％のトリス（３－ヒドロキシプロピル）ホスフィンを含み、硫酸でｐＨを７に調整した水溶液に、鑞付けによって変色した１８Ｋの金製の宝飾品を浸漬した。約３０秒の浸漬で鑞付け部分の変色が除去された。母材が侵された形跡は認められなかった。

【００２８】

実施例３

７％のトリス（３－ヒドロキシプロピル）ホスフィンと０．２％の非イオン系界面活性剤（ポリオキシエチレンアルキルエーテル）を含み、硫酸でｐＨを１に調整した水溶液に鑞付けによって変色した１８Ｋの金製の宝飾品を浸漬した。約２０秒の浸漬で変色が除去された。母材が侵された形跡は認められなかった。

【００２９】

実施例４

５％のトリス（ヒドロキシメチル）ホスフィンと０．１％の非イオン系界面活性剤（ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル）を含み、リン酸２水素カリウムでｐＨを７に調整した水溶液に、長期間の放置によって変色の生じた銀製の宝飾品を浸漬した。約１０秒間の浸漬で曇りが完全に除去され、銀製品本来の輝きを回復した。母材が侵された形跡は認められなかった。

【００３０】

実施例５

５％のトリス（２－ヒドロキシエチル）ホスフィンと０．１％の非イオン系界面活性剤（ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル）を含み、リン酸２水素カリウムでｐＨを７に調整した水溶液に、長期間の放置によって変色の生じたロジウムめっきを施した銀製の宝飾品を浸漬した。約１０秒間の浸漬で曇りが完全に除去され、銀製品本来の輝きを回復した。母材が侵された形跡は認められなかった。

【００３１】

実施例６

１０％のトリス（３－ヒドロキシプロピル）ホスフィンと０．２％の陰イオン系界面活性剤（アルキルスルホン酸塩系）を含み、リン酸２水素ナトリウムでｐＨを９に調整した水溶液を、長期間の使用によって変色の生じた重電用のブスバーにブラシで塗布した。約３０秒間で変色は完全に除去され、銅本来の色調を回復し、接触抵抗が著しく改善された。母材が侵された形跡は認められなかった。

【００３２】

実施例７

１０％のトリス（３－ヒドロキシプロピル）ホスフィンと１０ｇ／ｌの塩化アンモニウムを含み、水酸化ナトリウムでｐＨを１１に調整した水溶液に、長期間放置して変色の生じた銅板を浸漬した。約３０秒間で変色は完全に除去され、銅本来の色調を回復した。母材が侵された形跡は認められなかった。

【００３３】

実施例８

７％のトリス（３－ヒドロキシプロピル）ホスフィンと０．２％の非イオン系界面活性剤（ポリオキシエチレンアルキルエステル系）を含み、リン酸２水素ナトリウムでｐＨを７に調整した水溶液に、鉄材と銅材を半田づけして硫化ガス雰囲気中に放置し銅材上に変色が生じた試料を浸漬した。銅材上の変色は４０秒以内に除去され、鉄材の溶解は認められなかった。

【００３４】

実施例９

５％のトリス（３－ヒドロキシプロピル）ホスフィンと５％のトリエチルホスフィンを含んだイソプロピルアルコール溶液を、長期にわたって使用されたプリント基板の金めっきされた端子部分にスプレー塗布し、１分間放置した後、布でふき取った。接触抵抗が著しく改善された。母材が侵された形跡は認められなかった。

【００３５】

実施例１０

５％のトリス（３－ヒドロキシプロピル）ホスフィンと０．１％の非イオン系界面活性剤（ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル）並びに変色防止剤として０，０５％の２－メルカプトベンゾチアゾールを含み、リン酸２水素カリウムでｐＨを７に調整した水溶液に、硫化ガスによって変色を生じさせた黄銅板を浸漬した。約２０秒間の浸漬で変色が完全に除去され、黄銅本来の輝きを回復した。母材が侵された形跡は認められなかった。

【００３６】

実施例１１

硫化ガスによって変色を生じさせた後、サラダオイルを塗布した銀製のスプーンを陰極として、５％のトリス（３－ヒドロキシプロピル）ホスフィン、０．２％の非イオン系界面活性剤（ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル）及び３０ｇ／ｌのリン酸２水素カリウムを含んだ水溶液（ｐＨ７）中で、２Ａ／ｄｍ^{2}で電解した。約２０秒間の電解で変色が完全に除去され銀製品本来の輝きを回復するとともに、オイル分も完全に除去され水を撥かなくなった。

【００３７】

【発明の効果】

本発明の酸化皮膜除去用の溶液は、強酸やシアンなどの危険な薬剤や有毒な薬剤を必要とせず、きわめて迅速かつ容易に、しかも実質的に母材を侵さず、酸化皮膜や変色皮膜が除去できる。さらに該溶液は、広範囲なｐＨ領域で該効果を発揮するため、目的に応じて適宜ｐＨを変更して使用できるという利点をも有している。

フロントページの続き

審査官　馳平　憲一

(56)参考文献　特表平１０－５０１０２８（ＪＰ，Ａ）
特開平０７－１７９８９３（ＪＰ，Ａ）
特開昭５３－１４６２７９（ＪＰ，Ａ）
特開平０７－２０７５７７（ＪＰ，Ａ）
特開平０５－００９８６９（ＪＰ，Ａ）
特開平０５－２７２０５７（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
C23G 1/00-5/06
C09K 3/00