

(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2005-113236

(P2005-113236A)

(43) 公開日 平成17年4月28日(2005.4.28)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C 2 3 C 18/30	C 2 3 C 18/30	4 K O 2 2
C 2 3 C 18/20	C 2 3 C 18/20	A 4 K O 2 4
C 2 5 D 5/56	C 2 3 C 18/20	Z
	C 2 5 D 5/56	A

審査請求 未請求 請求項の数 14 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2003-350875 (P2003-350875)	(71) 出願人	000003207 トヨタ自動車株式会社 愛知県豊田市トヨタ町1番地
(22) 出願日	平成15年10月9日(2003.10.9)	(71) 出願人	000157049 関東化成工業株式会社 神奈川県横須賀市池田町4丁目4番1号
		(71) 出願人	000003322 大日本塗料株式会社 大阪府大阪市此花区西九条6丁目1番12号
		(74) 代理人	100081776 弁理士 大川 宏
		(72) 発明者	平岡 基記 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 めっき素材とめっき被覆部材及びそれらの製造方法

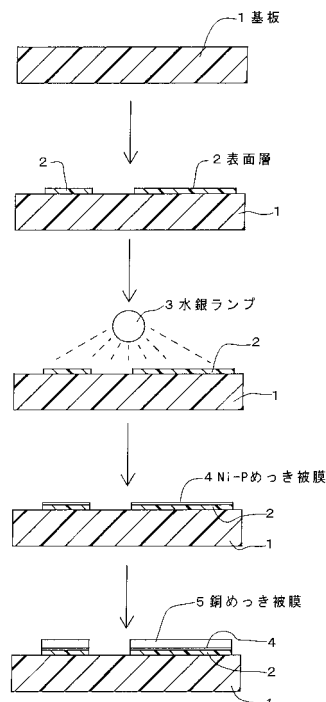
(57) 【要約】

【課題】 ポリオレフィン樹脂のような樹脂素材に対してもエッチング処理を施すことなく無電解めっき被膜の付着性を向上させ、めっき被膜の表面平滑性を向上させる。

【解決手段】 素材本体より活性不飽和基が多い表面層をもつめっき素材を用い、少なくとも表面層に紫外線処理、オゾン溶液処理などを行った後に無電解めっきする。

紫外線処理などにより表面層に含まれる活性不飽和基が活性化されて C=O基、COO⁻基などの極性基が生成し、その極性基に触媒が吸着し付着性に優れた無電解めっき被膜が析出する。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

無電解めっきによりめっきされるめっき素材であって、素材本体と、該素材本体のめっきされる表面の少なくとも一部に接合され該素材本体より活性不飽和基が多い表面層と、からなることを特徴とするめっき素材。

【請求項 2】

前記表面層はポリオレフィン樹脂をベースにアクリレート系樹脂を含む材料からなる請求項 1 に記載のめっき素材。

【請求項 3】

前記表面層はアクリレート系樹脂を含み A B S 樹脂を含まない材料からなる請求項 1 又は請求項 2 に記載のめっき素材。 10

【請求項 4】

素材本体と該素材本体のめっきされる表面の少なくとも一部に接合され該素材本体より活性不飽和基が多い表面層とからなる請求項 1 ~ 請求項 3 のいずれかに記載のめっき素材と、該表面層の表面に形成された少なくとも無電解めっき被膜と、よりなることを特徴とするめっき被覆部材。

【請求項 5】

素材本体と該素材本体のめっきされる表面の少なくとも一部に接合され該素材本体より活性不飽和基が多い表面層とからなる請求項 1 ~ 請求項 3 のいずれかに記載のめっき素材を製造する方法であって、該素材本体のめっきされる表面の少なくとも一部に該素材本体より活性不飽和基が多い樹脂をマトリックスとして含む塗料を塗布して該表面層を形成することを特徴とするめっき素材の製造方法。 20

【請求項 6】

素材本体と該素材本体のめっきされる表面の少なくとも一部に接合され該素材本体より活性不飽和基が多い表面層とからなる請求項 1 ~ 請求項 3 のいずれかに記載のめっき素材の、少なくとも該表面層に紫外線を照射する紫外線照射工程と、該紫外線照射工程後の該めっき素材に無電解めっきを施す無電解めっき工程と、を含むことを特徴とするめっき被覆部材の製造方法。

【請求項 7】

前記紫外線照射工程では紫外線を 20 分以上照射する請求項 6 に記載のめっき被覆部材の製造方法。 30

【請求項 8】

素材本体と該素材本体のめっきされる表面の少なくとも一部に接合され該素材本体より活性不飽和基が多い表面層とからなる請求項 1 ~ 請求項 3 のいずれかに記載のめっき素材の、少なくとも該表面層に半導体光触媒が接触した状態で紫外線を照射する光触媒処理工程と、該光触媒処理工程後の該めっき素材に無電解めっきを施す無電解めっき工程と、を含むことを特徴とするめっき被覆部材の製造方法。

【請求項 9】

前記光触媒処理工程では紫外線を 15 分以上照射する請求項 8 に記載のめっき被覆部材の製造方法。 40

【請求項 10】

素材本体と該素材本体のめっきされる表面の少なくとも一部に接合され該素材本体より活性不飽和基が多い表面層とからなる請求項 1 ~ 請求項 3 のいずれかに記載のめっき素材の、少なくとも該表面層とオゾンを含む第 1 溶液を接触させるオゾン溶液処理工程と、該オゾン溶液処理工程後の該めっき素材に無電解めっきを施す無電解めっき工程と、を含むことを特徴とするめっき被覆部材の製造方法。

【請求項 11】

前記オゾン溶液処理工程において、前記めっき素材の少なくとも前記表面層と前記第 1 溶液とを接触させた状態でさらに少なくとも前記表面層に紫外線を照射する請求項 10 に記載のめっき被覆部材の製造方法。 50

【請求項 1 2】

前記オゾン溶液処理工程と前記無電解めっき工程の間に、前記めっき素材の少なくとも前記表面層に少なくともアルカリ成分を含む第2溶液を接触させるアルカリ処理工程をさらに行う請求項10又は請求項11に記載のめっき被覆部材の製造方法。

【請求項 1 3】

前記第2溶液は陰イオン性界面活性剤及び非イオン性界面活性剤の少なくとも一方をさらに含む請求項12に記載のめっき被覆部材の製造方法。

【請求項 1 4】

前記無電解めっき工程後に電解めっきを施す電解めっき工程をさらに行う請求項6～13のいずれかに記載のめっき被覆部材の製造方法。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、無電解めっき処理に用いられるめっき素材と、そのめっき素材を用いためっき被覆部材、及びそれらの製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

樹脂素材に導電性や金属光沢を付与する方法として、無電解めっき処理が知られている。この無電解めっきとは、溶液中の金属イオンを化学的に還元析出させ、素材表面に金属被膜を形成する方法をいい、電力によって電解析出させる電解めっきと異なり樹脂などの絶縁体にも金属被膜を形成することができる。また金属被膜が形成された樹脂素材には電解めっきすることもでき、用途が拡大される。そのため、自動車部品、家電製品などの分野に用いられる樹脂素材に金属光沢を付与したり、導電性を付与したりする方法として、無電解めっき処理は広く用いられている。

20

【0003】

ところが、無電解めっき処理によって形成されためっき被膜は、被膜形成までに時間がかかったり、被膜の樹脂素材に対する付着性が十分でないという問題がある。そのため、先ず樹脂素材に対して化学的エッチング処理を行って表面を粗面化し、その後無電解めっき処理する工程が一般に行われている。

【0004】

例えば特開平01-092377号公報には、樹脂素材をオゾンガスで前処理し、その後無電解めっき処理する方法が開示されている。同公報によれば、オゾンガスによって樹脂素材の不飽和結合が開裂して低分子化し、表面に化学組成の異なる分子が混在することになって平滑性が失われ粗面化する。したがって、無電解めっきによって形成された被膜が粗面にしっかり入りこみ容易に剥離しなくなる、と記載されている。

30

【0005】

また特開平08-092752号公報には、ポリオレフィンをめっき素材とし、エッチングによる粗面化後にオゾン水に接触させ、その後カチオン系界面活性剤含有溶液で処理する方法が記載されている。しかしエッチングによって粗面化する方法では、クロム酸、硫酸などの毒劇物を用いる必要があり、廃液処理などに問題がある。まためっき素材の表面平滑度が低くなるという問題も解決することができない。

40

【0006】

そこで特開2002-309377号公報には、めっき素材を高濃度オゾン溶液と接触させた後に、陰イオン性界面活性剤及び非イオン性界面活性剤の少なくとも一方とアルカリ成分とを含む溶液と接触させる無電解めっき材の前処理方法が開示されている。この前処理方法で処理されためっき素材によれば、粗面化が防止されているため表面平滑性に優れ、かつ付着性に優れためっき被膜を形成することができる。

【0007】

また、電磁波シールドや意匠性の向上を目的として、樹脂素材に部分めっきをすることが行われている。このようにする方法としては、めっきを析出させたくない部分にめっき

50

レジストを塗布する方法、形状を複雑にしてめっきが析出しない部分を形成する方法、導電性塗料を塗布した部分にめっきを析出させる方法、などが知られている。

【0008】

しかしめっきレジストを塗布する方法では、めっきレジスト膜を剥離する必要があり、工数が多大であるとともに、剥離の際にめっき被膜が損傷する場合がある。また導電性塗料を塗布する方法では、導電性塗料中に存在する導電性物質の粒子が塗面に凹凸となって表出するために、光沢のあるめっき被膜を形成するとその凹凸がより強調されて見映えが悪いという問題がある。

【0009】

そこで特開平05-140755号公報には、ポリカーボネート樹脂などの低密着性不導体材料のめっきを必要とする部分にABS樹脂などを含む塗料を塗布し、次いで無電解めっきを施す方法が開示されている。しかしこの方法では、導電性塗料を塗布する場合に比べてめっき被膜の意匠性が向上するものの、塗膜に対するエッチング処理を必要としているため粗面化による不具合がある。また廃液処理などの問題もある。

10

【0010】

さらに特開2002-309377号公報に開示された処理方法では、ABS樹脂などから形成されためっき素材に対しては有効であるものの、ポリオレフィン樹脂などから形成されためっき素材を処理しても無電解めっき被膜の付着性が低いという問題があった。そのためポリオレフィン樹脂などから形成されためっき素材を用いる場合には、クロム酸-硫酸混液や過マンガン酸などによるエッチング処理を行う必要があり、廃液処理などに問題がある。

20

【特許文献1】特開平01-092377号

【特許文献2】特開平08-092752号

【特許文献3】特開平05-140755号

【特許文献4】特開2002-309377号

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

本発明はこのような事情に鑑みてなされたものであり、ポリオレフィン樹脂のような樹脂素材に対してもエッチング処理を施すことなく無電解めっき被膜の付着性を向上させ、めっき被膜の表面平滑性を向上させることを目的とする。

30

【課題を解決するための手段】

【0012】

上記課題を解決する本発明のめっき素材の特徴は、無電解めっきによりめっきされるめっき素材であって、素材本体と、素材本体のめっきされる表面の少なくとも一部に接合され素材本体より活性不飽和基が多い表面層と、からなることにある。

【0013】

この表面層は、ポリオレフィン樹脂をベースにアクリレート系樹脂を含む材料からなることが好ましく、アクリレート系樹脂を含みABS樹脂を含まない材料からなることが望ましい。

40

【0014】

また本発明のめっき被覆部材の特徴は、素材本体と素材本体のめっきされる表面の少なくとも一部に接合され素材本体より活性不飽和基が多い表面層とからなる本発明のめっき素材と、表面層の表面に形成された少なくとも無電解めっき被膜と、よりなることにある。

【0015】

そして本発明のめっき素材の製造方法の特徴は、素材本体のめっきされる表面の少なくとも一部に素材本体より活性不飽和基が多い樹脂をマトリックスとする塗料を塗布して表面層を形成することにある。

【0016】

50

さらに本発明の一つのめっき被覆部材の製造方法の特徴は、めっき素材の少なくとも表面層に紫外線を照射する紫外線照射工程と、紫外線照射工程後のめっき素材に無電解めっきを施す無電解めっき工程と、を含むことにある。

【0017】

本発明のもう一つのめっき被覆部材の製造方法の特徴は、めっき素材の少なくとも表面層に半導体光触媒が接触した状態で紫外線を照射する光触媒処理工程と、光触媒処理工程後のめっき素材に無電解めっきを施す無電解めっき工程と、を含むことにある。

【0018】

また本発明のもう一つのめっき被覆部材の製造方法の特徴は、めっき素材の少なくとも表面層とオゾンを含む第1溶液を接触させるオゾン溶液処理工程と、オゾン溶液処理工程後のめっき素材に無電解めっきを施す無電解めっき工程と、を含むことにある。このオゾン溶液処理工程において、めっき素材の少なくとも表面層と第1溶液とを接触させた状態でさらに少なくとも表面層に紫外線を照射することが望ましい。

10

【0019】

そしてオゾン溶液処理工程と無電解めっき工程の間に、めっき素材の少なくとも表面層に少なくともアルカリ成分を含む第2溶液を接触させるアルカリ処理工程をさらに行うことが好ましく、第2溶液は陰イオン性界面活性剤及び非イオン性界面活性剤の少なくとも一方をさらに含むことが好ましい。

【0020】

さらに、無電解めっき工程後に電解めっきを施す電解めっき工程を行うことが好ましい。

20

【発明の効果】

【0021】

すなわち本発明のめっき素材によれば、ポリオレフィン樹脂などを用いても、紫外線照射処理あるいはオゾン溶液処理などによって高い付着強度でめっき被膜を形成することができる。そして本発明のめっき被覆部材によれば、ポリオレフィン樹脂などから形成されためっき素材であってもめっき被膜の付着強度に優れ、表面平滑性にも優れている。したがってポリオレフィン樹脂などへの部分めっきあるいは全体めっきが可能となり、ポリオレフィン樹脂などの利用分野が飛躍的に高まると期待される。

【0022】

そして本発明の製造方法によれば、本発明のめっき素材及びめっき被覆部材を容易にかつ安定して安価に製造することができる。

30

【発明を実施するための最良の形態】

【0023】

本発明のめっき素材は、素材本体と、素材本体のめっきされる表面の少なくとも一部に接合された表面層と、から構成される。素材本体は種々の樹脂から形成することができるが、PE、PP、変性PP、PPSなどの不活性なポリオレフィン樹脂を用いた場合に本発明の効果が絶大である。また素材本体の形状は特に制限されず、プレス成形、射出成形、ブロー成形などで所定形状に形成された素材本体を用いることができる。

【0024】

表面層は、素材本体より活性不飽和基が多い樹脂から形成することができ、素材本体のめっきされる表面の少なくとも一部に、化学的蒸着法、塗布、溶着などによって接合することができる。めっきされる表面の全体に形成することもできるし、一部に部分的に形成することもできる。表面層を部分的に形成する場合には、素材本体より活性不飽和基が多い樹脂をマトリックスとして含む塗料を塗布することで形成するのが好ましい。マスキング法、スクリーン印刷法などを用いて、表面層を部分的に容易に形成することができるからである。

40

【0025】

素材本体より活性不飽和基が多い樹脂としては、素材本体の樹脂種に応じて選択されるが、素材本体がポリオレフィン樹脂から形成されている場合には、アクリレート系樹脂の

50

ように活性不飽和基として C=C基を有する樹脂を用いることができる。例えばエポキシ系アクリレート、ウレタン系アクリレートなどは、ポリオレフィン樹脂より活性不飽和基が多く、またポリオレフィン樹脂との付着性も比較的高いため好適である。なお表面層は、ポリオレフィン樹脂をベースとすることが望ましい。素材本体がポリオレフィン樹脂からなる場合に、素材本体との付着性がより向上するからである。

【0026】

表面層は、アクリレート系樹脂をマトリックスとする塗料を用いることが好ましいが、そのみではポリオレフィン樹脂よりなる素材本体への付着性が十分でない場合がある。そこで、塩素化PPプライマー塗料などポリオレフィン樹脂との付着性に優れた塗料中にアクリレート系樹脂を混合して用いることが望ましい。これにより素材本体に対する付着性に優れた表面層を形成することができる。なお、この場合のアクリレート系樹脂の混合量は、塩素化PP塗料 100重量部中に固形分で1~30重量部の範囲とすることが好ましい。アクリレート系樹脂の量が1重量部より少ないと無電解めっき被膜の付着性が低下し、30重量部より多くなると塩素化PP樹脂量が相対的に減少するため、表面層の素材本体への付着性が低下する。

10

【0027】

また表面層の厚さは特に制限されないが、30 μ m以下とすることが好ましい。表面層の厚さが30 μ mより厚くなると、めっき被膜が形成されている部分と形成されていない部分との段差が大きくなり、意匠面で不具合が生じる場合がある。

【0028】

本発明のめっき素材の表面層の表面には、少なくとも無電解めっき被膜が形成され、本発明のめっき被覆部材が形成される。無電解めっき被膜の表面にさらに電解めっき被膜を形成することが好ましい。

20

【0029】

しかし本発明のめっき素材の表面に直接無電解めっきすると、表面層が形成されていない表面は言うに及ばず、表面層の表面においても無電解めっき被膜の付着性が十分でない。そこで本発明の一つの製造方法では、めっき素材の少なくとも表面層に紫外線を照射する紫外線照射工程を行い、その後無電解めっきを施す無電解めっき工程を行っている。

【0030】

めっき素材の少なくとも表面層に紫外線を照射すると、表面層に含まれる活性不飽和基が活性化されてC=O基、COO⁻基などの極性基が生成する。このような極性基を含む表面層をもつめっき素材に無電解めっき処理を施すと、その極性基に触媒が吸着し付着性に優れた無電解めっき被膜の析出が可能となる。表面層が形成されてなく素材本体が表出しているめっき素材表面では、紫外線を照射しても極性基がほとんど生成しないために無電解めっき被膜の析出がほとんど生じない。したがって無電解めっき被膜は表面層の表面のみに形成できるので、表面層を一部に形成しておくことで無電解めっき被膜をめっき素材の表面に部分的に容易に形成することができる。

30

【0031】

照射される紫外線は、310nm以下の波長のものが好ましく、260nm以下、さらには150~200nm程度のものが望ましい。また紫外線照射量は、50mJ/cm²以上とすることが望ましい。このような紫外線を照射できる光源としては、低圧水銀ランプ、高圧水銀ランプ、エキシマレーザー、パリア放電ランプ、マイクロ波無電極放電ランプなどを用いることができる。

40

【0032】

紫外線照射工程では、紫外線を20分以上照射することが望ましい。照射時間が20分に満たないと、無電解めっき被膜の付着性が低く実用的でない。なお紫外線と共に照射される熱線によってめっき素材が変形する場合があるので、冷却しながら照射することが好ましい。また室温雰囲気中で照射するなら、照射時間を30分未満とすることが望ましい。

【0033】

紫外線処理工程に代えて、少なくとも表面層に半導体光触媒が接触した状態で紫外線を

50

照射する光触媒処理工程を行うことも好ましい。このようにすれば、紫外線による光触媒の触媒作用によって表面層の活性化がさらに進行するため、無電解めっき被膜の付着性がより向上する。

【0034】

光触媒処理工程において、少なくとも表面層に半導体光触媒が接触した状態で紫外線を照射するには、少なくとも表面層に光触媒粉末を載せた状態で紫外線を照射してもよいが、光触媒粉末が水中に懸濁した懸濁液中にめっき素材を浸漬した状態で紫外線を照射することが好ましい。このようにすれば、照射時の熱の影響を回避できるので、紫外線の照射時間を長くすることができる。また光触媒によって水が活性化されてOHラジカルが生成し、そのOHラジカルによって表面層がさらに活性化される作用も奏されるので、無電解めっき被膜の付着性がより向上する。

10

【0035】

半導体光触媒としては、二酸化チタン、酸化亜鉛、硫化カドミウム、リン化ガリウム、炭化ケイ素、酸化インジウム、酸化タングステン、チタン酸ストロンチウムなどから選択して用いることができる。また水中に光触媒粉末を懸濁させる場合には、水1リットルに対して光触媒粉末を0.01g以上懸濁させることが望ましい。0.01g未満では紫外線照射時の光触媒の触媒作用による表面層の活性化の促進作用の発現が困難となる。

【0036】

なお半導体光触媒を併用する場合には、15分以上という紫外線処理のみの場合より短い時間で紫外線を照射することで、付着性に優れた無電解めっき被膜を形成することができる。

20

【0037】

また紫外線処理工程又は光触媒処理工程に代えて、少なくとも表面層とオゾンを含む第1溶液を接触させるオゾン溶液処理工程を行うこともできる。オゾン溶液処理工程では、第1溶液中のオゾンによる酸化によって少なくとも表面層に存在する活性不飽和基が部分的に切断され、C-OH結合又はC=O結合などの極性基が生成して活性化すると考えられる。そして無電解めっき工程で、オゾン溶液で処理されためっき素材が触媒と接触されると、表面層に形成された極性基に触媒が吸着し、無電解めっき被膜の付着性が向上する。

【0038】

オゾン溶液処理工程では、めっき素材の少なくとも表面層を第1溶液に接触させる。接触の方法としては、少なくとも表面層に第1溶液をスプレーしてもよいし、めっき素材を第1溶液中に浸漬してもよい。浸漬によるめっき素材の第1溶液への接触は、スプレーによるめっき素材の第1溶液への接触に比べて第1溶液からオゾンが離脱し難いため好ましい。

30

【0039】

第1溶液中のオゾン濃度は少なくとも表面層の活性化に大きく影響を及ぼし、10ppm程度から活性化の効果が見られるが、100ppm以上とすればその活性化の効果が飛躍的に高まる。また濃度が低いと劣化の方が先行するので、オゾン濃度は高い方が好ましい。

【0040】

なお第1処理工程における処理温度は、原理的には高いほど反応速度が大きくなるが、温度が高くなるほど第1溶液中のオゾンの溶解度が低くなり、40℃を超える温度において第1溶液中のオゾン濃度を100ppm以上とするには、処理雰囲気は大気圧以上に加圧する必要があり、装置が大がかりなものとなる。したがって処理温度は、装置を大掛かりにしない場合には、室温程度で十分である。

40

【0041】

少なくとも表面層をオゾンを含む第1溶液に接触させる時間は、4～20分とするのが好ましい。4分未満では、オゾン濃度を100ppmとしてもオゾン処理した効果の発現が困難となり、20分を超えるとめっき素材の劣化が生じるようになる。

【0042】

第1溶液は極性溶媒を含むことが望ましい。極性溶媒を含むことで第1溶液中のオゾン

50

の活性を高めることができ、第1処理工程における処理時間を短縮することが可能となる。この極性溶媒としては水が特に好ましいが、アルコール系溶媒、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、ヘキサメチルホスホルアミドなどを単独であるいは水やアルコール系溶媒と混合して用いることもできる。

【0043】

オゾン溶液処理工程と同時に、紫外線を照射することが特に好ましい。少なくとも表面層とオゾンを含む第1溶液とを接触させた状態で、少なくとも表面層に紫外線を照射することによって、第1溶液中のオゾンのみならず第1溶液から発生する酸素に紫外線が照射されることで生成する酸素ラジカルにより、表面層の表面が活性化される作用と、第1溶液中の溶媒が活性化した表面層の活性基と結合して極性基を生成する作用と、紫外線照射によりめっき素材に与えられる過剰な熱を第1溶液へ逃がすことにより熱ダメージを抑制する作用と、が相乗的に作用して、短時間の処理であっても表面層はきわめて活性が高くなり、付着性に優れた無電解めっき被膜を形成することができる。

10

【0044】

したがって紫外線を照射するには、めっき素材をオゾンを含む第1溶液中に浸漬した状態で照射することが望ましい。このようにすれば、紫外線光源からの熱による樹脂素材の変形や劣化を抑制することができる。

【0045】

めっき素材を第1溶液中に浸漬した状態で紫外線を照射するには、紫外線光源を第1溶液の中に入れて照射してもよいし、第1溶液の液面上方から照射してもよい。また第1溶液の容器を透明石英など紫外線透過性の材料から形成したものとすれば、第1溶液の容器外部から照射することもできる。

20

【0046】

また、少なくとも表面層を第1溶液と接触させた後に紫外線を照射することもできる。この場合には、第1溶液との接触後1分間以内の短時間の間に紫外線を照射することが望ましい。この時間が長時間になると、オゾンと紫外線による相乗作用の発現が困難となり、短時間の処理では無電解めっき被膜の付着性が低下する場合がある。

【0047】

オゾン溶液 - 紫外線照射処理工程における第1溶液と少なくとも表面層との接触時間は、樹脂種によって異なるが、4~20分とするのが好ましい。4分未満では、オゾン濃度を100ppmとしてもオゾン溶液処理による効果の発現が困難となり、20分を超えるとめっき素材の劣化が生じるようになる。

30

【0048】

またオゾン溶液 - 紫外線照射処理工程における紫外線の照射時間は、樹脂種によって異なるが4~15分とするのが好ましい。4分未満では紫外線照射による効果の発現が困難となり、15分を超えると熱によってめっき素材の劣化が生じたり、無電解めっき被膜の付着強度が低下する場合がある。

【0049】

オゾン溶液処理工程と無電解めっき工程の間に、オゾン溶液で処理された少なくとも表面層に少なくともアルカリ成分を含む第2溶液を接触させるアルカリ処理工程をさらに行うことが望ましい。アルカリ成分は、表面層の表面を分子レベルで水に可溶化する機能を持ち、表面層表面の脆化層を除去して上記極性基をより多く表出させるため、無電解めっき被膜の付着性がさらに向上する。このアルカリ成分としては、表面層の表面を分子レベルで溶解して脆化層を除去できるものを用いることができ、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウムなどを用いることができる。

40

【0050】

また第2溶液には、陰イオン性界面活性剤及び非イオン性界面活性剤の少なくとも一方をさらにも含むことが望ましい。この界面活性剤は、表面層に表出する極性基にその疎水基が吸着しやすいと考えられ、極性基の大部分に吸着させることができる。そして無電解め

50

つき工程では、界面活性剤が吸着した処理素材が触媒と接触されると、触媒が上記極性基に吸着している界面活性剤の親水基に吸着すると考えられる。そして触媒が十分に吸着しているめっき素材に対して無電解めっき処理を施すことにより、界面活性剤が極性基から外れるとともにめっき金属が極性基と結合すると考えられ、より付着性に優れた無電解めっき被膜を形成することができる。

【0051】

この界面活性剤としては、C=O及びC-OHからなる少なくとも一方の極性基に対して疎水基が吸着しやすいものが用いられ、陰イオン性界面活性剤及び非イオン性界面活性剤の少なくとも一方が用いられる。陽イオン性界面活性剤及び中性界面活性剤では、無電解めっき被膜が形成できなかつたり、効果の発現が困難となる。陰イオン性界面活性剤としては、ラウリル硫酸ナトリウム、ラウリル硫酸カリウム、ステアリル硫酸ナトリウム、ステアリル硫酸カリウムなどが例示される。また非イオン性界面活性剤としては、ポリオキシエチレンドデシルエーテルなどが例示される。

10

【0052】

界面活性剤とアルカリ成分とを含む第2溶液の溶媒としては、極性溶媒を用いることが望ましく、水を代表的に用いることができるが、場合によってはアルコール系溶媒あるいは水-アルコール混合溶媒を用いてもよい。また第2溶液を少なくとも表面層と接触させるには、めっき素材を第2溶液中に浸漬する方法、少なくとも表面層に第2溶液を塗布する方法、少なくとも表面層に第2溶液をスプレーする方法などで行うことができる。

【0053】

第2溶液中の界面活性剤の濃度は、0.01~10g/Lの範囲とすることが好ましい。界面活性剤の濃度が0.01g/Lより低いと無電解めっき被膜の付着性が低下し、10g/Lより高くなると、少なくとも表面層に界面活性剤が会合状態となって余分な界面活性剤が不純物として残留するため、無電解めっき被膜の付着性が低下するようになる。この場合には、めっき素材を水洗して余分な界面活性剤を除去すればよい。

20

【0054】

また第2溶液中のアルカリ成分の濃度は、pH値で12以上が望ましい。pH値が12未満であっても効果は得られるが、表出する上記極性基が少ないために、所定膜厚だけ無電解めっき被膜を形成するための時間が長大となってしまう。

【0055】

第2溶液と処理素材との接触時間は特に制限されないが、室温で1分以上とするのが好ましい。接触時間が短すぎると、極性基に吸着する界面活性剤量が不足して無電解めっき被膜の付着性が低下する場合がある。しかし接触時間が長くなり過ぎると、極性基が表出した層まで溶解して無電解めっきが困難となる場合がある。1~5分間程度で十分である。また温度は高い方が望ましく、温度が高いほど接触時間を短縮することが可能であるが、室温~60程度で十分である。

30

【0056】

アルカリ処理工程では、アルカリ成分のみを含む水溶液で処理した後に界面活性剤を吸着させてもよいが、界面活性剤を吸着させるまでの間に再び脆化層が形成されてしまう場合があるので、陰イオン性界面活性剤及び非イオン性界面活性剤の少なくとも一方とアルカリ成分とが共存する状態で行うことが望ましい。

40

【0057】

またオゾン溶液処理工程の後にアルカリ処理工程を行うのが好ましいが、場合によってはオゾン溶液処理工程とアルカリ処理工程を同時に行うことも可能である。この場合には、第1溶液と第2溶液の混合溶液を調製し、その混合溶液中にめっき素材を浸漬する、又は混合溶液を少なくとも表面層にスプレーすることで行う。この場合にはオゾンと表面層との反応が律速となるので、処理時間は混合溶液中のオゾン濃度に応じて決められる。

【0058】

なおアルカリ処理工程後、水洗してアルカリ成分を除去する工程を行ってもよい。界面活性剤は極性基に強固に吸着しているため、水洗する程度では除去されず吸着した状態が

50

維持されることがわかっている。したがって、無電解めっき工程までに時間が経過してもその効力が失われることがない。

【0059】

無電解めっき工程で用いられる触媒としては、 Pd^{2+} など、従来の無電解めっき処理に用いられる触媒を用いることができる。触媒をめっき素材の表面層表面に吸着させるには、触媒イオンが溶解している溶液を少なくとも表面層に接触させればよい。また接触時間、温度などの条件も、従来と同様でよい。無電解めっき処理の条件、析出させる金属種なども制限されず、従来の無電解めっき処理と同様に行うことができる。

【0060】

無電解めっき処理工程後のめっき素材に、さらに電解めっきを施す電解めっき処理工程を行うことが望ましい。これにより金属光沢を付与することができ、意匠性が格段に向上する。

【実施例】

【0061】

以下、実施例及び比較例により本発明を具体的に説明する。

【0062】

(実施例1)

塩素化PPプライマー塗料 100重量部にエポキシ系アクリレートを固形分で15重量部混合した塗料(「プラニット#543」大日本塗料製)を用意し、図1に示すように、ブタジエン変性PP(トヨタスーパーオレフィンポリマー)から形成されマスキングされた基板1の表面にスプレー塗布し乾燥して、膜厚 $15\mu\text{m}$ の表面層2を形成した。

【0063】

マスキングを除去し、放射照度 $170\text{mW}/\text{cm}^2$ の水銀ランプ3を用いて、基板1の表面層2が形成された表面に紫外線を照射した。ここで、紫外線の照射時間を0分、5分、10分、15分、20分、25分、30分の7水準とし、それぞれの処理基板を得た。

【0064】

次いで、 NaOH (アルカリ成分) $50\text{g}/\text{L}$ と、ラウリル硫酸ナトリウム(陰イオン性界面活性剤) $1\text{g}/\text{L}$ と、を溶解した混合水溶液を60 に加熱し、そこへオゾン溶液処理後の各基板1をそれぞれ2分間浸漬した。

【0065】

これらを水洗・乾燥後、3N塩酸水溶液に塩化パラジウムを0.1重量%溶解し塩化錫を5重量%溶解して50 に加熱された触媒溶液中に3分間浸漬し、次いでパラジウムを活性化するために、1N塩酸水溶液に3分間浸漬した。これにより触媒が吸着した基板1を得た。

【0066】

その後、40 に保温されたNi-P化学めっき浴中に触媒が吸着した基板1を浸漬し、10分間Ni-Pめっき被膜4を析出させた。析出したNi-Pめっき被膜4の厚さは $0.5\mu\text{m}$ である。続いて硫酸銅系Cu電解めっき浴にて、Ni-Pめっき被膜4の表面に銅めっき被膜5を $100\mu\text{m}$ 析出させた。なお基板1の表面層2を除く表面には、Ni-Pめっき被膜4が析出しなかったため、銅めっき被膜5も形成されなかった。

【0067】

銅めっき被膜5の形成後、70 で2時間乾燥した。その後、得られた銅めっき被膜5に基板1に達する切り込みを1cm幅で入れ、引張り試験機にてめっき被膜の付着強度をそれぞれ測定した。結果を表1に示す。

【0068】

(比較例1)

表面層2を形成しない基板1を用いたこと以外は実施例1と同様にして、各時間の紫外線照射を行い、同様にNi-P化学めっき処理と硫酸銅系Cu電解めっき処理を行った。そして同様に付着強度を測定し、結果を表1に示す。

【0069】

10

20

30

40

50

< 評価 >

【 0 0 7 0 】

【 表 1 】

紫外線照射時間 (min)	付着強度 (g/cm)	
	実施例 1	比較例 1
0	未析出	未析出
5	半析出	未析出
10	150	僅かに析出
15	220	僅かに析出
20	1500	僅かに析出
25	1450	半析出
30	1350	半析出

10

* 「半析出」とはめっきの析出が試料面に対して 1 / 2 以上 1 以下を意味し、「僅かに析出」とはめっきの析出が試料面に対して 1 / 2 未満を意味する。

【 0 0 7 1 】

表 1 より、実施例 1 では 10 分間以上の紫外線処理によってめっき被膜が形成されたのに対し、比較例 1 ではめっき被膜がほとんど析出していないことがわかる。すなわち表面層 2 を形成して紫外線を照射することで、無電解めっき被膜を形成することができ、しかも紫外線照射時間を 20 分以上とすることでめっき被膜の高い付着性が発現することが明らかである。

20

【 0 0 7 2 】

(実施例 2)

実施例 1 と同様の表面層 2 が形成された基材 1 を用意し、水 1 リットル中にアナターゼ型 TiO₂ (半導体光触媒) 粉末 0.05 g を懸濁させた懸濁液 6 中に浸漬した。そして放射照度 170mW / cm² の水銀ランプ 3 を用い、図 2 に示すように、懸濁液 6 の液面上から基板 1 の表面層 2 が形成された表面に紫外線を照射した。ここで、紫外線の照射時間を 0 分、5 分、10 分、15 分、20 分、25 分、30 分の 7 水準とし、それぞれの処理基板を得た。

【 0 0 7 3 】

その後、実施例 1 と同様にしてアルカリ処理と触媒吸着処理を行い、同様にして Ni - P めっき被膜 4 と銅めっき被膜 5 を形成した後、同様にしてめっき被膜の付着強度をそれぞれ測定した。結果を表 2 及び図 3 に示す。

30

【 0 0 7 4 】

(比較例 2)

表面層 2 を形成しない基板 1 を用いたこと以外は実施例 2 と同様にして、各時間の光触媒 - 紫外線照射処理を行い、同様に Ni - P 化学めっき処理と硫酸銅系 Cu 電解めっき処理を行った後、同様にしてめっき被膜の付着強度をそれぞれ測定した。結果を表 2 及び図 3 に示す。

【 0 0 7 5 】

< 評価 >

【 0 0 7 6 】

40

【表 2】

紫外線照射時間 (min)	付着強度 (g/cm)	
	実施例 2	比較例 2
0	未析出	未析出
5	150	僅かに析出
10	500	半析出
15	1300	半析出
20	1500	100
25	1450	210
30	1450	200

10

【0077】

表 2 及び図 3 から、比較例 2 においても光触媒 - 紫外線照射処理時間が長くなれば無電解めっき被膜が析出しているものの、その付着強度は低い。しかし実施例 2 では、光触媒 - 紫外線照射処理時間が短くても無電解めっき被膜が析出し、処理時間が 15 分以上あれば十分な付着強度が発現されていることがわかり、これは表面層 2 を形成した効果であることが明らかである。また実施例 1 より短時間の処理で高い付着強度が発現していることから、光触媒の存在下で紫外線照射するのがより効果的であることが明らかである。

【0078】

(実施例 3)

実施例 1 と同様の表面層 2 が形成された基材 1 を用意し、図 4 に示すように、150PPM のオゾン含有するオゾン水溶液 7 に室温で 20 分間浸漬するオゾン溶液処理を行った。その後、実施例 1 と同様にしてアルカリ処理と触媒吸着処理を行い、同様にして Ni - P めっき被膜 4 と銅めっき被膜 5 を形成した後、同様にしてめっき被膜の付着強度をそれぞれ測定した。付着強度の測定は、銅めっき被膜 5 の形成直後、銅めっき被膜 5 の形成から 60 分後、銅めっき被膜 5 の形成から 120 分後にそれぞれ行った。結果を表 3 に示す。

20

【0079】

(実施例 4)

実施例 1 と同様の表面層 2 が形成された基材 1 を用意し、放射照度 $100\text{mW}/\text{cm}^2$ の水銀ランプを用いて、基板 1 の表面層 2 が形成された表面に紫外線を 20 分間照射した。その後、実施例 1 と同様にしてアルカリ処理と触媒吸着処理を行い、同様にして Ni - P めっき被膜 4 と銅めっき被膜 5 を形成した後、実施例 3 と同様にしてめっき被膜の付着強度をそれぞれ測定した。結果を表 3 に示す。

30

【0080】

(実施例 5)

実施例 1 と同様の表面層 2 が形成された基材 1 を用意し、図 5 に示すように、150PPM のオゾン含有するオゾン水溶液 7 に浸漬した状態で、放射照度 $100\text{mW}/\text{cm}^2$ の水銀ランプ 8 を用いて、オゾン水溶液 7 の液面上から基板 1 の表面層 2 が形成された表面に紫外線を 10 分間照射した。その後、実施例 1 と同様にしてアルカリ処理と触媒吸着処理を行い、同様にして Ni - P めっき被膜 4 と銅めっき被膜 5 を形成した後、実施例 3 と同様にしてめっき被膜の付着強度をそれぞれ測定した。結果を表 3 に示す。

40

【0081】

(実施例 6)

実施例 1 と同様の表面層 2 が形成された基材 1 を用意し、水 1 リットル中にアナターゼ型 TiO_2 (半導体光触媒) 粉末 0.01 g を懸濁させた懸濁液中に浸漬した。そして放射照度 $100\text{mW}/\text{cm}^2$ の水銀ランプを用い、実施例 2 と同様に懸濁液の液面上から基板 1 の表面層 2 が形成された表面に紫外線を 10 分間照射した。

【0082】

その後、実施例 1 と同様にしてアルカリ処理と触媒吸着処理を行い、同様にして Ni - P めっき被膜 4 と銅めっき被膜 5 を形成した後、実施例 3 と同様にしてめっき被膜の付着強

50

度をそれぞれ測定した。結果を表 3 に示す。

【 0 0 8 3 】

< 評価 >

【 0 0 8 4 】

【 表 3 】

	処理内容	経過時間と付着強度 (g/cm)		
		0分	60分	120分
実施例 3	オゾン水	1000	1300	1400
実施例 4	紫外線	1000	1300	1400
実施例 5	オゾン水+紫外線	1100	1400	1600
実施例 6	光触媒+紫外線	1050	1300	1500

10

【 0 0 8 5 】

表 3 より、実施例 3 ~ 6 のいずれも高い付着強度でめっき被膜を形成できていることがわかる。そしていずれの実施例でも銅めっき被膜 5 の形成後の放置時間が長いほど付着強度が増大しているが、オゾン溶液中で紫外線照射した実施例 5、及び光触媒の共存下で紫外線照射した実施例 6 では、実施例 3、4 に比べて銅めっき被膜 5 の形成直後から高い付着強度が発現され、その効果はオゾン溶液中で紫外線照射した実施例 5 が特に高いことが明らかである。

【 図面の簡単な説明 】

20

【 0 0 8 6 】

【 図 1 】 本発明の一実施例のめっき被覆部材の製造方法の説明図である。

【 図 2 】 本発明の第 2 の実施例において紫外線を照射している状態を示す説明図である。

【 図 3 】 実施例 2 及び比較例 2 で形成されためっき被膜の付着強度を示すグラフである。

【 図 4 】 本発明の第 3 の実施例において紫外線を照射している状態を示す説明図である。

【 図 5 】 本発明の第 5 の実施例において紫外線を照射している状態を示す説明図である。

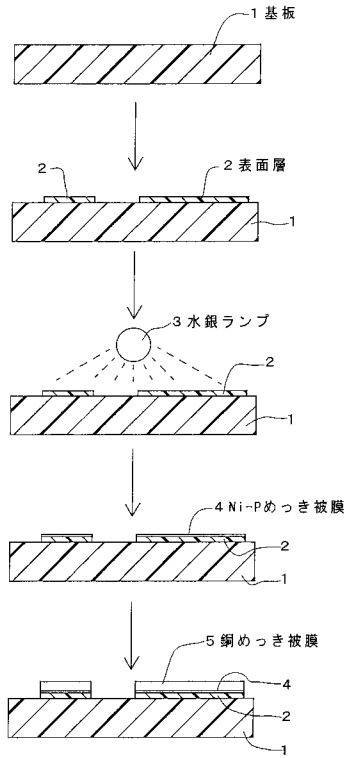
【 符号の説明 】

【 0 0 8 7 】

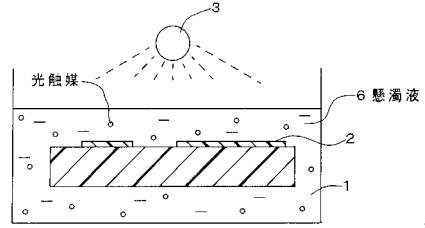
- | | | |
|-----------------|-----------|--------------|
| 1 : 基板 (素材本体) | 2 : 表面層 | 3 : 無電解めっき被膜 |
| 4 : 銅めっき被膜 | 5 : 懸濁液 | 6 : 水銀ランプ |
| 7 : オゾン水溶液 | 8 : 水銀ランプ | |

30

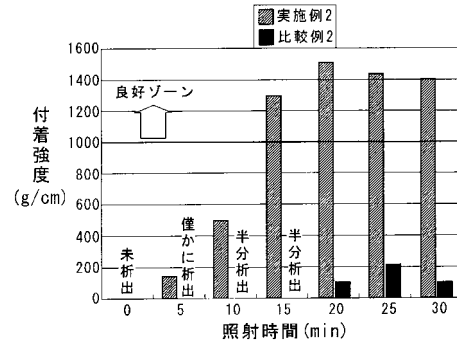
【図1】



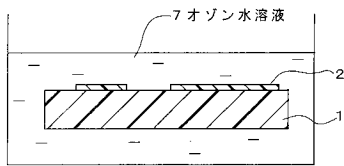
【図2】



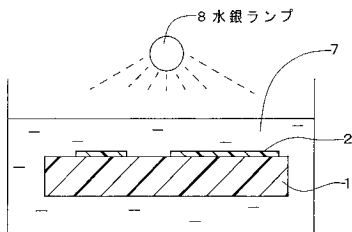
【図3】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

- (72)発明者 別所 毅
愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内
- (72)発明者 台座 撰人
愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内
- (72)発明者 鈴木 滋
神奈川県横須賀市池田町4丁目4番1号 関東化成工業株式会社内
- (72)発明者 鈴木 浩二
神奈川県横須賀市池田町4丁目4番1号 関東化成工業株式会社内
- (72)発明者 斎藤 聡
愛知県小牧市三ツ淵字西ノ門878 大日本塗料株式会社小牧工場内
- Fターム(参考) 4K022 AA13 AA18 AA19 AA41 BA14 BA16 BA35 CA04 CA12 CA14
CA22 DA01
4K024 AA09 AB08 AB17 BA12 BB02 BB18 FA07 FA08 GA01