



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201738412 A

(43)公開日：中華民國 106 (2017) 年 11 月 01 日

(21)申請案號：106113202

(22)申請日：中華民國 106 (2017) 年 04 月 20 日

(51)Int. Cl. : C25D3/06 (2006.01) C25D3/10 (2006.01)

(30)優先權：2016/04/21 美國 15/134,469

(71)申請人：麥克達米德尖端股份有限公司 (美國) MACDERMID ACUMEN, INC. (US)  
美國

(72)發明人：原昌宏 HARA, MASAHIRO (JP)；西山達也 NISHIYAMA, TATSUYA (JP)

(74)代理人：王彥評；賴碧宏

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：24 項 圖式數：1 共 17 頁

(54)名稱

基於深色鉻之電沈積物

DARK COLORED CHROMIUM BASED ELECTRODEPOSITS

(57)摘要

一種包含三價鉻離子及胺基酸的水性三價鉻電解質，其允許在電鍍於基材上的三價鉻塗層中產生深色色澤。於本文中所描述的胺基酸包含一陽離子側鏈且係至少基本上無硫。該胺基酸的陽離子側鏈進一步包含氮。當使用在三價鉻電解質中時，這些胺基酸允許製造出明顯較深色的三價鉻沈積物。該三價鉻電解質係使用在一使用電沈積於基材上製造出具有想要的深色色澤之三價鉻塗層的方法中。

An aqueous trivalent chromium electrolyte comprising trivalent chromium ions and amino acids that allow for producing a dark colored hue in the trivalent chromium coating which is plated on a substrate. The amino acids described herein comprise a cationic side chain and are at least essentially free of sulfur. The cationic side chain of the amino acid further comprises nitrogen. When used in the trivalent chromium electrolyte, these amino acids allow for producing significantly darker trivalent chromium deposits. The trivalent chromium electrolyte is used in a method for producing the desired dark colored hue in the trivalent chromium coating that is produced on a substrate using electrodeposition.

## 發明摘要

※ 申請案號：106113202

※ 申請日：106/04/20

※IPC 分類：*C25D 3/06* (2006.01)  
*C25D 3/10* (2006.01)

## 【發明名稱】(中文/英文)

基於深色鉻之電沈積物

DARK COLORED CHROMIUM BASED ELECTRODEPOSITS

## 【中文】

一種包含三價鉻離子及胺基酸的水性三價鉻電解質，其允許在電鍍於基材上的三價鉻塗層中產生深色色澤。於本文中所描述的胺基酸包含一陽離子側鏈且係至少基本上無硫。該胺基酸的陽離子側鏈進一步包含氮。當使用在三價鉻電解質中時，這些胺基酸允許製造出明顯較深色的三價鉻沈積物。該三價鉻電解質係使用在一使用電沈積於基材上製造出具有想要的深色色澤之三價鉻塗層的方法中。

**【英文】**

An aqueous trivalent chromium electrolyte comprising trivalent chromium ions and amino acids that allow for producing a dark colored hue in the trivalent chromium coating which is plated on a substrate. The amino acids described herein comprise a cationic side chain and are at least essentially free of sulfur. The cationic side chain of the amino acid further comprises nitrogen. When used in the trivalent chromium electrolyte, these amino acids allow for producing significantly darker trivalent chromium deposits. The trivalent chromium electrolyte is used in a method for producing the desired dark colored hue in the trivalent chromium coating that is produced on a substrate using electrodeposition.

**【代表圖】**

**【本案指定代表圖】：**無。

**【本代表圖之符號簡單說明】：**

無。

**【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：**

無。

# 發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

## 【發明名稱】(中文/英文)

基於深色鉻之電沈積物

DARK COLORED CHROMIUM BASED ELECTRODEPOSITS

## 【技術領域】

【0001】本發明普遍關於一種藉由電沈積製造深色鉻塗層之組成物及方法。

## 【先前技術】

【0002】鉻已經使用作為裝飾塗層有許多年且具有許多應用。為了裝飾的目的，鉻通常以厚度典型少於 1 微米的薄塗層施加在鍍塗層上。鉻提供一硬的耐磨耗層，且由於鉻層相關於下層鍍沈積物係陰極，其亦獲得優良的腐蝕性能。因此，下層鍍在腐蝕電池中變成陽極會優先受腐蝕而留下鉻層未被腐蝕。

【0003】典型來說，這些薄裝飾鉻層係藉由從典型包含鉻酸之以六價鉻為主的電解質進行電沈積而施加。從這些電解質所獲得的鉻沈積物基本上係純鉻且具有均勻及不變的顏色。在該塗層頂端形成薄氧化物層提供非常熟知的藍/白色外觀。除了由於與鉻酸相關的嚴重健康及環境危害要使用替代的電解質之動機外，市場亦對具有較深色澤的塗層有需求。

【0004】藉由從以三價鉻為主的電解質，進行電沉積鉻塗層，可獲得一初始溶液，其提供來自鉻電解質之較深色澤的沈積物。由於這些電解質的沈積機制本質，所

產生的鉻塗層比從六價電解質所產生者較不純。此係由於會在該塗層內共沈積其它元素。這些共沈積的元素最常見為鐵、硫及碳或其組合。藉由調整基於三價鉻方法的電解質調配物來最大化因併入這些共沈積元素所產生之沈積物的暗度，可獲得一相當深色澤的塗層。

【0005】雖然由三價鉻電解質所提供之塗層典型會產生比六價鉻電解質沈積物更深色澤的沈積物，從先述技藝所產生的塗層仍然不夠深色而無法滿足市場需求及對製造出較深色的鉻基塗層存在有需求。本發明之目標為提供一種製造這些塗層的方法。

### 【發明內容】

【0006】本發明的目的之一為提供一種能在基材上提供深色鉻沈積物的三價鉻電鍍電解質。

【0007】本發明的目的之一為在該三價鉻電解質中提供一種胺基酸，其能於所產生的三價鉻沈積物中產生深色澤。

【0008】本發明的另一個目標為在該三價鉻電解質中提供一種具有含氮側鏈之胺基酸。

【0009】本發明的另一個目標為在該三價鉻電解質中提供一種不含硫的胺基酸以於基材上提供較深色澤的鉻沈積物。

【0010】本發明的更另一個目標為在基材上提供一具有比先述技藝三價鉻電鍍電解質深色澤的沈積物，此可使用含有所選擇的胺基酸之三價鉻電解質達成。

【0011】本發明的又另一個目標為提供一種在鍬沈積物上電鍍具有深色澤的三價鉻沈積物之方法。

【0012】在一個具體實例中，提供一種用於三價鉻電解質的組成物，其包含：

- i) 三價鉻離子；
- ii) 一或多種能將該三價鉻離子維持在溶液中之錯合劑；及
- iii) 一或多種胺基酸，其中該胺基酸包括一含氮的陽離子側鏈及其中該陽離子側鏈係至少基本上無硫；及其中該電解質係實質上無六價鉻鹽。

【0013】在另一個具體實例中，提供一種用以在基材上製造深色鉻沈積物的方法，其步驟包括：

- i) 提供一基於三價鉻的電解質，其包含：
  - a) 三價鉻離子；
  - b) 一或多種能將該三價鉻離子維持在溶液中之錯合劑；及
  - c) 一或多種胺基酸，

其中該胺基酸包括一含氮的陽離子側鏈及其中該陽離子側鏈係至少基本上無硫；及

其中該電解質係實質上無六價鉻鹽；及

- ii) 使用該基於三價鉻的電解質在該基材上電沈積一深色鉻沈積物。

## 【圖式簡單說明】

【0014】

圖 1 描出多種胺基酸種類。

## 【實施方式】

【0015】本案發明人已驚人地發現將經選擇之包括含氮側鏈的胺基酸併入三價鉻電解質中會產生一實質上比從缺乏這些化合物的相同電解質所獲得之那些還深色的塗層。額外的是，在本發明中有用的胺基酸係至少基本上無硫。基本上無硫意謂著除了可以污染物型式發生在此化合物中之微量外，不存在有任何濃度的硫。當將經選擇的胺基酸加入已經藉由併入諸如硫、鐵、碳或其組合的其它元素來最佳化以製造出深色塗層之電解質時，可獲得最深色的塗層。

【0016】已經由 Ward 等人在美國專利案號 4,107,004 中及由 Barnes 等人在美國專利案號 4,157,945 中描述出於三價鉻電鍍浴中使用胺基酸作為錯合劑，其描述出使用甘胺酸作為錯合劑。Barclay 等人之美國專利案號 4,161,432 描述出使用甘胺酸、天冬胺酸、精胺酸及組胺酸作為錯合劑。Barclay 等人的美國專利案號 4,448,648 及美國專利案號 4,448,649 二者描述出使用天冬胺酸作為錯合劑。這些專利每篇的標的其全文於此以參考方式併入本文。這些專利全部聚焦在製造出淡顏色之塗層及未提供改變所製造的沈積物之顏色或與不同胺基酸相關之沈積物顏色變化。

【0017】胺基酸分成數個群組，如顯示在圖 1 中。甲硫胺酸及半胱胺酸(及胱胺酸)胺基酸在其側鏈中包括二價硫。先前已經由 Schulz 等人在 WO 2012/150198A1 之實施例中揭示出於三價鉻浴中使用這些含硫化合物作為

深色劑，其全文藉此以參考之方式併入本文。此經了解係存在於該化合物中的硫之作用，因為如與從六價鉻電解質製造之更純的沈積物比較，已知硫會在三價鉻沈積物中造成較深的色澤。

【0018】本發明之發明人已驚人地發現包括選自於具有含氮陽離子側鏈群的那些無硫胺基酸能具有想要的以均勻方式深色化該沈積物之效應。由於在側鏈中存在有含氮(胺)官能基，該側鏈於大部分可商業購得的三價鉻電鍍浴之正常 pH 條件下(pH 2.5-4.0)係陽離子。

【0019】在本發明中有用的胺基酸包括例如精胺酸、組胺酸、離胺酸及其組合。已發現這些胺基酸將產生明顯加深的三價鉻沈積物。額外的是，色胺酸雖然未列在圖 1 中之包含正電荷群的胺基酸下，其具有含氮側鏈且亦發現其具有提高的加深效應。雖然不意欲由理論界限，從此結果亦相信色胺酸的側鏈在三價鉻電鍍浴之正常 pH 條件下係陽離子。

【0020】在該三價鉻電解質中的較佳胺基酸之有效濃度範圍較佳為在約 1 克/升至約 50 克/升間，及更佳為在約 2 克/升至約 20 克/升間。在該三價鉻電解質中之胺基酸濃度最佳為在約 5 克/升至約 10 克/升間。

【0021】當使用本文所描述的電解質溶液進行電鍍時，典型使用惰性陽極，諸如碳陽極。亦可使用其它惰性陽極，諸如鉑化的鈦、鉑、塗佈氧化鈦的鈦或塗佈氧化鋇的鈦。

【0022】該基於三價鉻的電解質之溫度範圍在 40℃ 至 60℃，最佳為約 50℃。該電解質的 pH 範圍係約 2 至約 5，最佳為約 3.5。在電鍍期間所使用的電流範圍係約 1 安培至約 10 安培，最佳為約 4 安培。在基材電鍍期間不需要攪動該三價鉻電解質。

【0023】如於本文中所使用，用語”約”指為可測量的值，諸如參數、或濃度、或其類似值，且意謂著包括特別敘述的值之  $\pm 15\%$  或較少的變化，較佳為  $\pm 10\%$  或較少的變化，更佳為  $\pm 5\%$  或較少的變化及最佳為  $\pm 0.1\%$  或較少的變化，如於本文中所描述的發明係合適於在此變化的範圍內進行。再者，亦要了解的是，修飾字”約”所指示出之值其自身係於本文中特別揭示出。

【0024】在較佳具體實例中，該基材包含沈積於下層基材上的鎳及電鍍在該鎳沈積物上之鉻。

【0025】為了闡明本發明的範圍，使用 Konica Minolta CM2600d 分光光度計，根據  $L^*a^*b^*$  色空間系統，藉由測量  $L^*$  值來決定多種沈積物之”明度”值。該色空間系統提供一定量值 ( $L^*$ )，其可使用來比較由多種胺基酸添加劑組合所獲得的深色化程度。 $L^*$  值愈高，沈積物愈淡色；及  $L^*$  值愈低，沈積物愈深色。 $L^*$  值 0 係黑色及  $L^*$  100 係白色。本發明想要較低的  $L^*$  值。

【0026】使用於本文中所描述之電解質來電沈積三價鉻所製造的深色澤塗層較佳為其根據  $L^*a^*b^*$  色空間系統進行測量，具有  $L^*$  值係小於典型產生淡色塗層的三價鉻沈積物及已經最大化所產生的沈積物之暗度的那些。

【0027】該基於三價鉻的電解質可包括硫氰酸鹽離子。該硫氰酸鹽離子隨處可顯現的濃度係約 0.2 克/升至最高約 5.0 克/升。

【0028】於本文中顯現之基於三價鉻的電解質係至少實質上無六價鉻鹽，其中在該電解質中藉由普通測量技術無可偵測到的 Cr(VI)離子。

【0029】該三價鉻電解質包含三價鉻離子來源、一或多種能將該三價鉻離子維持在溶液中之錯合劑(錯合試劑)、及經選擇如於本文中所描述的胺基酸。與使用相同電解質但沒有此胺基酸者比較，該胺基酸已在電鍍沈積物中提供較深的色澤。

【0030】使用作為標準的三價鉻電解質係一種經設計用以製造出淡色鉻沈積物之電解質。該電解質及電鍍方法係基於 Deeman 的美國專利案號 4,473,448。此專利其全文藉此以參考方式併入本文。

【0031】額外的是，亦基於 Barclay 等人的美國專利案號 4,161,432，以一經調配能製造出深色沈積物之三價鉻電解質溶液為主來提供發明實施例。在該電解質組成物中所使用的胺基酸係天冬胺酸。此參考其全文藉此以參考方式併入本文。

【0032】下列非為限制的實施例闡明本發之有效性。全部實施例係藉由將三價鉻沈積物電鍍到 Hull 電池面板上進行製備。該 Hull 電池面板先前已經電鍍上 10 微米的明亮鎳沈積物，然後將其放置在含有欲測試的三價鉻電解質之 Hull 電池中。對該三價鉻電鍍步驟來說，其條

件係如在表 1 中所顯示。不管欲測試的組成物，用於三價鉻電鍍的條件皆保持一致。

【0033】在全部情況中，於該 Hull 電池面板之與電流密度係每平方公寸 8 安培相應的位置處測量該三價鉻沈積物之明度或 L\*值，其中該電流密度係鉻電鍍的典型正常工作範圍。

表 1。三價鉻電鍍 Hull 電池條件

| 參數   | 值              |
|------|----------------|
| 溫度   | 50°C           |
| pH   | 3.5            |
| 電鍍時間 | 5 分鐘           |
| 電鍍電流 | 4 安培           |
| 攪動   | 無              |
| 陽極   | 塗佈導電混合金屬氧化物膜的鈦 |

## 比較例 1

【0034】表 2 提供使用基於 Deeman 的美國專利案號 4,473,448 之電解質作為標準(1)，與多種經加入係非有效深色劑的胺基酸所測量之 L\*值。

表 2。

| 電解質組成物            | L*值   |
|-------------------|-------|
| 標準(1)，不含額外的胺基酸    | 82.84 |
| 標準(1)加上 5 克/升甘胺酸  | 81.15 |
| 標準(1)加上 5 克/升丙胺酸  | 81.9  |
| 標準(1)加上 5 克/升纈胺酸  | 82.83 |
| 標準(1)加上 5 克/升異白胺酸 | 82.47 |
| 標準(1)加上 5 克/升脯胺酸  | 82.23 |
| 標準(1)加上 5 克/升苯丙胺酸 | 82.25 |
| 標準(1)加上 5 克/升絲胺酸  | 80.7  |
| 標準(1)加上 5 克/升蘇胺酸  | 82.78 |
| 標準(1)加上 5 克/升酪胺酸  | 83.72 |
| 標準(1)加上 5 克/升麩醯胺酸 | 80.51 |
| 標準(1)加上 5 克/升天冬胺酸 | 80.05 |

【0035】如可從表 2 提出的結果看見，當與沒有加入胺基酸的三價鉻電解質比較時，所測試的胺基酸並無在 L\*值上產生任何明顯減低。L\*值的平均減低係 1.17%。

### 實施例 1

【0036】表 3 提供當將本文所描述的胺基酸加入基於 Deeman 的美國專利案號 4,473,448 之電解質時所獲得的 L\*值。使用與上述比較例相同的標準(1)電解質。如先前提到，此電解質典型產生淡色三價鉻沈積物。

表 3。

| 電解質組成物          | L*值                 |
|-----------------|---------------------|
| 標準(1)，不含額外的胺基酸  | 82.84               |
| 標準(1)與 5 克/升精胺酸 | 75.26               |
| 標準(1)與 5 克/升組胺酸 | 69.33               |
| 標準(1)與 5 克/升離胺酸 | 78.47               |
| 標準(1)與 5 克/升色胺酸 | 46.31(但是沈積物美觀上不能接受) |

【0037】於此情況中，使用本發明的精胺酸及組胺酸實施例之 L\*值的平均減低係 12.7%。此係可容易地由眼睛看見的顯著差異。加入精胺酸、組胺酸或離胺酸遍及整體沈積物提供均勻顏色。加入色胺酸提供戲劇般效應，但是會產生非常不平坦及有條紋的沈積物，其雖然明顯較深但商業上無法接受。

### 實施例 2

【0038】表 4 提供當將本發明之胺基酸加入基於 Barclay 等人的美國專利案號 4,161,432 之電解質時所獲得的 L\*值。將此電解質使用作為標準(2)，與在加入胺基酸後之 L\*值比較。如先前提到，使用此電解質方法所產生的沈積物係先前已調配能提供深色的三價鉻沈積物。

表 4

| 電解質組成物                        | L*值   |
|-------------------------------|-------|
| 標準(2)，不含額外的胺基酸                | 69.33 |
| 標準(2)與 5 克/升精胺酸               | 60.32 |
| 標準(2)與 5 克/升組胺酸               | 58.71 |
| 標準(2)與 2.5 克/升組胺酸及 2.5 克/升精胺酸 | 59.41 |
| 標準(2)與 5 克/升組胺酸及 5 克/升精胺酸     | 57.21 |

【0039】於此情況中，L\*值的平均減低係 15.02%。此係非常值得注意的顏色差異。雖然基於 Barclay 等人的美國專利案號 4,161,432 之電解質自然產生一深色沈積物，可藉由加入如於本文中所描述的胺基酸來增加該沈積物暗度。

【0040】如已由於本文顯現出的實施例顯示出，本發明人已驚人地發現可從包含如於本文所描述之胺基酸的三價鉻電解質獲得較深色澤之沈積物。當該有效胺基酸不包括硫，但是存在有含陽離子氮側鏈時，結果出乎意料，其允許在使用本發明的三價鉻電解質獲得之沈積物中具有較深的色澤。

【0041】亦應該了解的是，下列申請專利範圍意欲涵蓋本發明如於本文中所描述的全部上位及特定特徵，及文字上落於此之間之本發明的範圍之全部陳述。

#### 【符號說明】

無。

# 申請專利範圍

1.一種三價鉻電解質，其包含：

- i) 三價鉻離子；
- ii) 一種以上能將該三價鉻離子維持在溶液中之錯合劑；及
- iii) 一種以上胺基酸，其中該胺基酸包括含氮的陽離子側鏈，且其中該陽離子側鏈係至少基本上無硫；及

其中該電解質係實質上無六價鉻鹽。

2.如請求項 1 之三價鉻電解質，其中該一種以上胺基酸係選自於由下列所組成之群：精胺酸、組胺酸、離胺酸、色胺酸及其組合。

3.如請求項 1 之三價鉻電解質，其中該胺基酸的總濃度係在約 1 克/升至約 50 克/升間。

4.如請求項 3 之三價鉻電解質，其中該胺基酸的總濃度係在約 2 克/升至約 20 克/升間。

5.如請求項 4 之三價鉻電解質，其中該胺基酸的總濃度係在約 5 克/升至約 10 克/升間。

6.如請求項 1 之三價鉻電解質，其中該三價鉻電鍍電解質包括硫氰酸鹽離子。

7.如請求項 6 之三價鉻電解質，其中該硫氰酸鹽離子所存在的濃度係在約 0.2 克/升至約 5 克/升間。

8.如請求項 2 之三價鉻電解質，其中該胺基酸包含組胺酸。

- 9.如請求項 2 之三價鉻電解質，其中該胺基酸包含精胺酸。
- 10.如請求項 2 之三價鉻電解質，其中該胺基酸包含組胺酸與精胺酸的混合物。
- 11.一種在基材上製造深色鉻沈積物的方法，其步驟包括：
  - i) 提供一種基於三價鉻的電解質，其包含：
    - a) 三價鉻離子；
    - b) 一種以上能將該三價鉻離子維持在溶液中的錯合劑；及
    - c) 一種以上胺基酸，  
其中該胺基酸包括含氮的陽離子側鏈，且其中該陽離子側鏈係至少基本上無硫；及  
其中該電解質係實質上無六價鉻鹽；及
  - ii) 使用該基於三價鉻的電解質在基材上電沈積深色鉻沈積物。
- 12.如請求項 11 之方法，其中該一種以上胺基酸係選自於由下列所組成之群：精胺酸、組胺酸、離胺酸、色胺酸及其組合。
- 13.如請求項 11 之方法，其中該胺基酸的總濃度係在約 1 克/升至約 50 克/升間。
- 14.如請求項 13 之方法，其中該胺基酸的總濃度係在約 2 克/升至約 20 克/升間。
- 15.如請求項 14 之方法，其中該胺基酸的總濃度係在約 5 克/升至約 10 克/升間。

- 16.如請求項 11 之方法，其中該基於三價鉻的電解質進一步包含硫氰酸鹽離子。
- 17.如請求項 16 之方法，其中該硫氰酸鹽離子所存在的濃度係在約 0.2 克/升至約 5 克/升間。
- 18.如請求項 12 之方法，其中該一種以上胺基酸包含組胺酸。
- 19.如請求項 12 之方法，其中該一種以上胺基酸包含精胺酸。
- 20.如請求項 12 之方法，其中該一種以上胺基酸包含組胺酸與精胺酸的混合物。
- 21.如請求項 11 之方法，其中該在基材上製造的鉻塗層係根據  $L^*a^*b^*$  色空間系統測量，而具有  $L^*$  值係低於由不包含該一種以上胺基酸的相同三價鉻電解質所製造之三價鉻沈積物。
- 22.如請求項 11 之方法，其中該基材包含在該基材上的鎳沈積物及鍍在該鎳沈積物上的三價鉻。
- 23.如請求項 11 之方法，其中該三價鉻電解質的 pH 係在約 2.0 至約 5.0 間。
- 24.如請求項 23 之方法，其中該三價鉻電解質的 pH 係約 3.5。

圖式

