

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B1)

(11) 特許番号

特許第6477832号
(P6477832)

(45) 発行日 平成31年3月6日(2019.3.6)

(24) 登録日 平成31年2月15日(2019.2.15)

(51) Int.Cl.	F 1
C 2 3 C 18/24 (2006.01)	C 2 3 C 18/24
C 2 5 B 1/30 (2006.01)	C 2 5 B 1/30
C 0 9 K 13/04 (2006.01)	C 0 9 K 13/04 1 0 2

請求項の数 4 (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2017-210280 (P2017-210280)	(73) 特許権者	000001063
(22) 出願日	平成29年10月31日(2017.10.31)		栗田工業株式会社
審査請求日	平成30年9月14日(2018.9.14)		東京都中野区中野四丁目10番1号
		(74) 代理人	100108833
			弁理士 早川 裕司
		(74) 代理人	100162156
			弁理士 村雨 圭介
		(72) 発明者	永井 達夫
			東京都中野区中野四丁目10番1号 栗田工業株式会社内
		(72) 発明者	山本 裕都喜
			東京都中野区中野四丁目10番1号 栗田工業株式会社内
		審査官	祢屋 健太郎

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリプロピレン樹脂の親水化処理方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

硫酸を電気分解した溶液でポリプロピレン樹脂の表面を処理する、クロム及びマンガンフリーの、ポリプロピレン樹脂のめっき前処理としての親水化処理方法。

【請求項 2】

前記溶液の硫酸濃度が 8 5 ~ 9 8 重量 % である、請求項 1 に記載のポリプロピレン樹脂の親水化処理方法。

【請求項 3】

前記親水化処理における前記溶液の温度が 1 0 0 ~ 1 3 0 である、請求項 1 又は 2 に記載のポリプロピレン樹脂の親水化処理方法。

【請求項 4】

前記溶液の過硫酸濃度が 3 g / L 以上である、請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のポリプロピレン樹脂の親水化処理方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、ポリプロピレン樹脂のめっき前処理として好適なポリプロピレン樹脂の親水化処理方法に関する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

構造材料や部品材料として金属が用いられている部材において、軽量化、低コスト化、形状の自由さ、大量生産の容易さ等のメリットを生かし、プラスチックが代替されており、現在では、装飾用のみならず、自動車の外装や内装部品、家電製品等に広く使用されている。その際、剛性、耐摩耗性、耐候性、耐熱性等を向上させるため、プラスチック表面にめっきを施すことが多い。

【 0 0 0 3 】

プラスチックは非導電性のため、めっきを施すにはまず導体となる金属皮膜をプラスチック上に形成する必要がある。その方法を大きく分類すると、CVD（化学気相蒸着）、PVD（物理気相蒸着）といった乾式法、無電解ニッケルめっきの湿式法がある。乾式法は真空状態で成膜がほとんどで、大量生産や大型部品への適用に向かないことから、湿式法がこれまで採用されてきた。

10

【 0 0 0 4 】

ポリプロピレン樹脂は、比重が $0.93 \sim 0.96 \text{ g/cm}^3$ と軽量であり、熱可塑性で成形性が良く、汎用樹脂の中では機械的強度に優れており、リサイクルも可能であることから、食品トレー、カーペット、テレビの筐体等の家電部品、バンパー等の自動車部品に用いられている。

【 0 0 0 5 】

このようなポリプロピレン樹脂からなるプラスチック成形品のめっき前の親水化処理として、クロム酸処理があるが、クロム酸では酸化力が弱いため、ポリプロピレン樹脂表面を親水化することが困難である。また、クロム酸に代わる環境調和型技術として、特許文献1には、過マンガン酸塩及び無機塩の混合液でエッチングすることが記載されている。さらには、特許文献2及び特許文献3には、オゾン溶解水を用いてプラスチック成形品の表面を粗化する無電解めっきの前処理方法が開示されている。

20

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 0 6 】

【 特許文献 1 】 特開 2 0 0 8 - 3 1 5 1 3 号 公 報

【 特許文献 2 】 特開 2 0 0 2 - 1 2 1 6 7 8 号 公 報

【 特許文献 3 】 特開 2 0 1 2 - 5 2 2 1 4 号 公 報

【 発明の概要 】

30

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 7 】

しかしながら、特許文献1に記載の過マンガン酸塩及び無機塩の混合液でエッチングする方法では、ポリプロピレン樹脂の親水化は難しく、金属との密着性が良くない、という問題点がある。また、特許文献2及び特許文献3に記載されたプラスチック表面のめっき前処理方法でもポリプロピレン樹脂の親水化が困難だけでなく、オゾンは分解速度が速いので、高濃度のオゾン水を製造し、かつ高濃度を維持しなければならないため、大掛かりな設備が必要となるだけでなく、局所的なオゾン濃度の差により処理にムラが生じやすい、という問題点がある。このため、ポリプロピレン樹脂にクロムやニッケルといった金属めっきを施すことは非常に困難であった。

40

【 0 0 0 8 】

本発明は上記課題に鑑みてなされたものであり、クロム及びマンガンフリーのポリプロピレン樹脂表面のめっき前処理などとしての親水化処理方法であって、ポリプロピレン樹脂表面に十分に密着しためっきを形成することができるポリプロピレン樹脂の親水化処理方法を提供することを目的とする。

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 0 9 】

上記目的を達成するために本発明は、硫酸を電気分解した溶液でポリプロピレン樹脂の表面を処理する、ポリプロピレン樹脂の親水化処理方法を提供する（発明1）。

【 0 0 1 0 】

50

かかる発明（発明１）によれば、硫酸を電気分解して生じる過硫酸の強い酸化作用によりポリプロピレン樹脂表面がわずかに溶解して粗面化するとともに、ヒドロキシ基やカルボキシ基などの親水性の官能基が露出するので、この処理後にめっき処理を施すことにより十分に密着しためっきを得ることができる。なお、本明細書中において、ポリプロピレン樹脂とは、プロピレンの単独重合体だけでなく、ポリプロピレン樹脂に、ポリエチレン、ポリブタジエンなど他の樹脂成分を両者の合計１００重量％に対して、２０重量％以下程度ブレンドしたポリプロピレン樹脂組成物、あるいはプロピレンにエチレン、ブタジエンなどの他のオレフィンを両者の合計１００重量％に対して、２０重量％以下程度、ブロックあるいはランダム共重合したプロピレンを主成分とする共重合体をも含むものとする。

10

【００１１】

上記発明（発明１）においては、前記溶液の硫酸濃度が８５～９８重量％であることが好ましい（発明２）。

【００１２】

かかる発明（発明２）によれば、硫酸濃度を調整することでポリプロピレン樹脂表面の処理の度合いを調整することができる。

【００１３】

上記発明（発明１，２）においては、前記親水化処理の温度が１００～１３０℃であることが好ましい（発明３）。

【００１４】

かかる発明（発明３）によれば、過硫酸の分解を抑制しつつポリプロピレン樹脂表面を好適に親水化することができる。

20

【００１５】

上記発明（発明１～３）においては、前記溶液の過硫酸濃度が３ｇ／Ｌ以上である、ことが好ましい（発明４）。

【００１６】

かかる発明（発明４）によれば、過硫酸の強い酸化作用によりポリプロピレン樹脂表面を好適に粗面化して親水性の官能基を露出することができ、この処理後にめっき処理を施すことにより特に密着しためっきを得ることができる。

【発明の効果】

30

【００１７】

本発明のポリプロピレン樹脂の親水化処理方法によれば、過硫酸の強い酸化作用によりポリプロピレン樹脂表面を溶解させ表面を粗面化するとともに、ヒドロキシ基やカルボキシ基などの親水性の官能基が露出するので、この処理後にめっき処理を施すことにより十分に密着しためっきを得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【００１８】

【図１】本発明の一実施形態によるポリプロピレン樹脂の親水化処理方法を適用可能な処理装置を示す概略図である。

【発明を実施するための形態】

40

【００１９】

図１は本発明の一実施形態によるポリプロピレン樹脂の親水化処理方法を行うのに好適な処理装置を示している。図１において処理装置１は、外周に恒温ヒータ３が設けられた処理槽２と、循環ポンプ５を備えた配管４から連続する電解セル６と、この電解セル６から処理槽２に供給する配管７とを有する。この電解セル６内には、ダイヤモンド電極よりなる陽極６Ａ及び陰極６Ｂと、両者間に配置されたバイポーラ電極６Ｃとが設けられている。なお、配管４において循環ポンプ５の前に循環する溶液の温度を下げるための熱交換器５Ａを設置するのが好ましい。また、処理槽２内には、液を攪拌するための液循環機能等攪拌手段を設置しても良い。

【００２０】

50

このような処理装置 1 において、処理槽 2 及び電解セル 6 には、初期状態において所定の濃度の硫酸が充填されていて、陽極 6 A 及び陰極 6 B に直流電源ユニットから所定の電流を通電して、硫酸を電気分解することにより、ペルオキシ二硫酸等の過硫酸（酸化剤）を含む硫酸溶液（以下、本明細書中では過硫酸溶液とする）S を生成して、この過硫酸溶液 S を配管 7 を経由して処理槽 2 に供給可能となっている。この過硫酸溶液 S は処理槽 2 から配管 4 を経由して循環ポンプ 5 により電解セル 6 に還流することで、過硫酸溶液 S が循環するように構成されている。そして、処理槽 2 内には、被処理対象であるポリプロピレン樹脂板 8 が治具 8 A に固定された状態で上下方向に吊設されている。

【 0 0 2 1 】

この過硫酸溶液 S は、硫酸濃度が 8 5 ~ 9 8 重量%、特に 9 0 ~ 9 5 重量%であることが好ましい。硫酸濃度が 8 5 重量%未満では、得られる過硫酸溶液 S の硫酸濃度が薄すぎて、ポリプロピレン樹脂板 8 の表面にヒドロキシル基やカルボキシル基などの親水性の官能基を十分に露出させることができず、もってめっきの密着性を向上効果が十分に得られない一方、9 8 重量%を超えても、それ以上の効果の向上が得られないばかりか、取扱い性が悪くなるため好ましくない。

【 0 0 2 2 】

次に上述したような処理装置 1 を用いたポリプロピレン樹脂の親水化処理方法について説明する。まず、処理槽 2 に硫酸を入れて恒温ヒータ 3 により加熱したら、循環ポンプ 5 により電解セル 6 に供給し、直流電源ユニットから所定の電流を通電して、硫酸を電気分解することにより、ペルオキシ二硫酸等の過硫酸溶液 S を生成し、この過硫酸溶液 S を配管 7 を経由して処理槽 2 に供給して循環する。

【 0 0 2 3 】

このとき過硫酸溶液 S の温度が 1 0 0 ~ 1 3 0 、特に 1 1 0 ~ 1 2 0 となるように必要に応じて恒温ヒータ 3 により加熱する。過硫酸溶液 S の温度が 1 0 0 未満では、ポリプロピレン樹脂板 8 の表面に親水基を十分に露出させることができず、もってめっきの密着性の向上効果が十分に得られない一方、1 2 0 を超えると、過硫酸の分解が促進して処理効率が低下する。

【 0 0 2 4 】

また、電解セル 6 における硫酸の電気分解は、電気分解により生成するペルオキシ二硫酸等の過硫酸の濃度が 3 g / L 以上、特に 5 g / L となる条件とすればよい。過硫酸濃度が 3 g / L 未満では、ポリプロピレン樹脂板 8 の表面にヒドロキシル基やカルボキシル基などの親水性の官能基を十分に露出させることができず、十分なめっきの密着性の向上効果が得られない。なお、過硫酸の濃度の上限については特に制限はないが 2 0 g / L を超えても上記効果の向上が得られないばかりか経済的でないことから、2 0 g / L 以下程度とすればよい。

【 0 0 2 5 】

そして、処理槽 2 内の過硫酸溶液 S が上述した温度及び過硫酸濃度になったら、脱脂したポリプロピレン樹脂板 8 を処理槽 2 に浸漬することによりポリプロピレン樹脂板 8 の表面を処理する。このとき過硫酸溶液 S に浸漬する際に付着する気泡を抑えるため、ポリプロピレン樹脂板 8 にはあらかじめ湿潤処理を施しておくのが好ましい。

【 0 0 2 6 】

このポリプロピレン樹脂板 8 を処理槽 2 内の過硫酸溶液 S に 3 0 ~ 1 2 0 分間浸漬することにより、ポリプロピレン樹脂板 8 の表面を溶解させ表面を粗面化するとともにヒドロキシル基やカルボキシル基などの親水性の官能基が露出する。これらにより、その後のめっき処理においてめっきの密着性を向上させることができる。なお、処理槽 2 内の過硫酸溶液 S の過硫酸濃度は次第に低下するが、過硫酸溶液 S を電解セル 6 と処理槽 2 の間で循環して、電解セル 6 で過硫酸を生成し過硫酸溶液 S の過硫酸濃度を回復することで、連続的に処理を行うことができる。このとき、処理槽 2 内の過硫酸溶液 S は、温度が高く電解セル 6 での過硫酸の生成効率が悪いので、熱交換器 5 A によりその温度を低下させるのが好ましい。

10

20

30

40

50

【 0 0 2 7 】

上記工程でポリプロピレン樹脂板 8 樹脂表面に発現した官能基を活性化させた後には、必要により中和・還元処理、コンディショニング処理等を行ってもよい。さらに、水洗後、めっき処理される。めっき処理方法としては、最初に自己触媒性のある無電解ニッケルめっきを析出させ、その後電解ニッケル、電解クロム等のめっきを施すが、無電解めっきする金属は、ニッケル、銅などいずれでも良く、また電解めっきする金属も、ニッケル、クロム、銅、コバルト、及びそれらの合金などのいずれでも良い。これによりポリプロピレン樹脂板 8 の表面に密着性の良いニッケル等のめっきが施されたポリプロピレン樹脂めっき製品を得ることができる。

【 0 0 2 8 】

10

以上、本発明のポリプロピレン樹脂の親水化処理方法について、前記実施形態に基づいて説明してきたが、本発明は前記実施例に限定されず種々の変形実施が可能である。例えば、本実施形態のようなバッチ処理でなく連続処理にも適用可能である。また、ポリプロピレン樹脂は、本実施形態のように板に限らず種々の形状の成形体に適用可能であることはいうまでもない。

【実施例】

【 0 0 2 9 】

以下の実施例及び比較例により本発明をより具体的に説明する。ただし、本発明はこれらの記載により何ら限定されるものではない。なお、以下の実施例及び比較例においては、過硫酸濃度測定及び密着性試験は次のようにして行った。

20

【 0 0 3 0 】

< 過硫酸濃度測定方法 >

まず、ヨウ素滴定により処理液（過硫酸溶液 S）中に含まれる全酸化剤濃度を測定する。このヨウ素滴定とは、過硫酸溶液 S にヨウ化カリウム（KI）を加えてヨウ素（ I_2 ）を遊離させ、その I_2 をチオ硫酸ナトリウム標準溶液で滴定して I_2 の量を求め、その I_2 の量から酸化剤濃度を求めるものである。次に、過硫酸溶液 S の過酸化水素濃度のみを過マンガン酸カリウム滴定により求め、ヨウ素滴定値から過マンガン酸カリウム滴定値を差し引くことにより過硫酸濃度を算出した。

【 0 0 3 1 】

< めっき密着性試験 >

30

過硫酸溶液 S により親水化処理されたポリプロピレン樹脂板 8 に対し、下記表 1 に示す流れでめっき処理を施し、密着性試験用サンプルとした。

【 0 0 3 2 】

【表 1】

工 程 名	組 成	濃 度	処理温度	処理時間
アルカリ処理	NaOH	50g/L	45℃	3 分
コンディショナー	CC231*1	10%	45℃	2 分
触媒化	PdCl ₂	0.3 g/L	45℃	2 分
促進化	NaH ₂ PO ₂ ・H ₂ O	35g/L	45℃	1 分
無電解 Ni-P めっき	SA-98-LF*2	150mL/L	45℃	5 分
熱処理	—	—	150℃	30 分
硫酸銅めっき*3	Cu ₂ SO ₄ ・5H ₂ O	250g/L	25℃	40 分
熱処理	—	—	150℃	30 分

* 1 C C 2 3 1 : ローム・アンド・ハース電子材料 (株) 製 商品名

* 2 S A - 9 8 - L F : 奥野製薬 (株) 製 商品名

* 3 厚さ約 2 0 μ m に形成した。

【 0 0 3 3 】

得られた密着性試験用サンプルに対し、J I S H 8 6 3 0 「プラスチック上への装飾用電気めっき」に規定されている密着性試験方法に準拠して、ピール試験としてめっき皮膜の密着強度を測定した。

【 0 0 3 4 】

[実施例 1]

図 1 に示す装置を用いて、ポリプロピレン樹脂板 8 の表面処理を行った。処理槽の仕様及び条件は次の通りである。

【 0 0 3 5 】

< 処理槽 >

処理槽 2 の容積 : 4 0 L

ポリプロピレン樹脂板 8 の大きさ : 5 0 0 m m × 5 0 0 m m × 厚さ 5 m m

< 過硫酸生成用電解セル 6 及び電解条件 >

セル容積 : 0 . 5 L

陽極及び陰極 : ダイヤモンド電極 (直径 1 5 0 m m)

バイポーラ電極材質 : 陽極、陰極と同じ

電流密度 : 5 0 A / d m ²

液循環量 : 5 2 L / h r

< 親水化処理条件 >

硫酸濃度 : 9 2 重量 %

過硫酸濃度 : 1 0 g / L

処理温度 : 1 2 0

処理時間 : 6 0 分

【 0 0 3 6 】

界面活性剤の入った湿潤処理槽に 1 0 分間ポリプロピレン樹脂板 8 を浸漬し、次に過硫酸溶液 S を満たした処理槽 2 内に 6 0 分間浸漬して親水化したら処理槽 2 から取り出し、水道水で洗浄した後、表 1 に示す工程で無電解ニッケルめっきを施した。その後最終的に硫酸銅めっきを施した。そして、硫酸銅めっきしたポリプロピレン樹脂板 8 のめっき皮膜の密着強度を測定した。結果を親水化処理条件とともに表 2 に示す。

【 0 0 3 7 】

[実施例 2 ~ 7]

電解硫酸処理条件を表 2 に示すように種々設定を変更した以外は実施例 1 と同様にしてクロムめっきを施し、めっきの密着性を評価した。結果を親水化処理条件とともに表 2 にあわせて示す。

【 0 0 3 8 】

[比較例 1]

過硫酸溶液の代わりに、硫酸濃度 9 2 重量 % の硫酸溶液を用いた以外は実施例 1 と同様にしてクロムめっきを施し、めっきの密着性を評価した。結果を処理条件とともに表 2 にあわせて示す。

【 0 0 3 9 】

【表 2】

例 No.	硫酸濃度 (重量%)	処理温度 (℃)	過硫酸濃度 (g / L)	処理時間 (分)	密着強度 (kN/m)
実施例 1	9 2	1 2 0	1 0	6 0	0.9
実施例 2	8 5	1 2 0	5	1 2 0	0.8
実施例 3	9 5	1 0 0	3	1 2 0	0.9
実施例 4	9 2	8 0	5	1 2 0	0.6
実施例 5	7 5	1 2 0	1 0	6 0	0.4
実施例 6	9 0	1 1 0	1 0	2 0	0.5
実施例 7	8 5	1 2 0	2	6 0	0.5
比較例 1	9 2	1 2 0	0	1 2 0	0.3

【 0 0 4 0 】

表 2 から明らかなとおり、実施例 1 ～ 7 のポリプロピレン樹脂の親水化処理方法によると、処理後のポリプロピレン樹脂板 8 にめっきを施すことにより、0 . 4 k N / m 以上の密着強度が得られた。特に 1 0 0 以上の処理温度及び 3 g / L 以上の過硫酸濃度で、例えば 6 0 分以上の十分な時間処理した実施例 1 ～ 3 では、0 . 8 k N / m 以上の密着強度が得られた。一方、過硫酸を含まない 9 2 重量 % の濃度の硫酸で処理した比較例 1 では、処理後のポリプロピレン樹脂板 8 にめっきを施しても密着強度が 0 . 3 k N / m と低かった。

【符号の説明】

【 0 0 4 1 】

- 1 処理装置
- 2 処理槽
- 3 恒温ヒータ
- 4 配管
- 5 循環ポンプ
- 5 A 熱交換器
- 6 電解セル
- 6 A 陽極
- 6 B 陰極
- 6 C バイポーラ電極
- 7 配管
- 8 ポリプロピレン樹脂板
- S 過硫酸溶液

【要約】 (修正有)

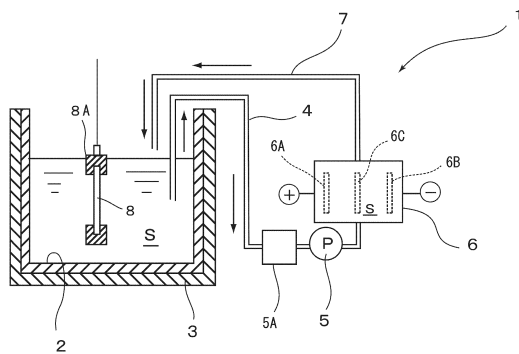
【課題】ポリプロピレン樹脂表面に十分に密着しためっきを形成することができるポリプロピレン樹脂の親水化処理方法の提供。

【解決手段】処理装置 1 が、処理槽 2 と、循環ポンプ 5 を備えた配管 4 から連続するダイヤモンド電極を備えた電解セル 6 と、この電解セル 6 から処理槽 2 に供給する配管 7 とを有し、処理槽 2 及び電解セル 6 には 85 ～ 98 重量%の濃度の硫酸が充填されていて、電解セル 6 に電流を通电して、硫酸を電気分解することにより過硫酸溶液 S を生成して、この過硫酸溶液 S を配管 7 を経由して処理槽 2 に供給し、そして、処理槽 2 内には、被処理対象であるポリプロピレン樹脂板 8 が治具 8 A に固定された状態で上下方向に吊設されていて、濃度が 3 g / L 以上である過硫酸溶液 S によりポリプロピレン樹脂板 8 を 100 ～ 130 で処理するポリプロピレン樹脂の親水化処理方法。

【選択図】図 1

10

【図 1】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開昭57-055933(JP,A)
特表2015-518083(JP,A)
特開2012-215462(JP,A)
特開2007-332441(JP,A)
特開2010-159457(JP,A)
特開2018-070969(JP,A)
特開2014-212319(JP,A)
特開2010-189748(JP,A)
特開2011-058010(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C23C 18/00 - 20/08