

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6282385号
(P6282385)

(45) 発行日 平成30年2月21日 (2018. 2. 21)

(24) 登録日 平成30年2月2日 (2018. 2. 2)

(51) Int. Cl.	F I	
C 2 5 D 9/02 (2006. 01)	C 2 5 D 9/02	
C 0 8 L 71/00 (2006. 01)	C 0 8 L 71/00	Z
C 0 8 K 5/5317 (2006. 01)	C 0 8 K 5/5317	
C 0 8 K 5/52 (2006. 01)	C 0 8 K 5/52	
C 2 3 C 28/00 (2006. 01)	C 2 3 C 28/00	A
請求項の数 14 (全 15 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2017-526103 (P2017-526103)	(73) 特許権者	300081877
(86) (22) 出願日	平成28年1月5日 (2016. 1. 5)		アトテック・ドイツユラント・ゲゼルシヤ
(65) 公表番号	特表2017-535672 (P2017-535672A)		フト・ミット・ベシユレンクテル・ハフツ
(43) 公表日	平成29年11月30日 (2017. 11. 30)		ング
(86) 国際出願番号	PCT/EP2016/050069		A t o t e c h D e u t s c h l a n d
(87) 国際公開番号	W02016/113148		G m b H
(87) 国際公開日	平成28年7月21日 (2016. 7. 21)		ドイツ連邦共和国 ベルリン・エラスムス
審査請求日	平成29年5月15日 (2017. 5. 15)		シュトラッセ 20
(31) 優先権主張番号	15150950.2		E r a s m u s s t r a s s e 2 0 ,
(32) 優先日	平成27年1月13日 (2015. 1. 13)		D - 1 0 5 5 3 B e r l i n , G e r
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		m a n y
早期審査対象出願		(74) 代理人	100114890
			弁理士 アインゼル・フェリックス＝ライ
			ンハルト
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 クロム表面とラッカーとの接着性を増加させるための方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

クロム表面とラッカーとの接着性を増加させるための方法であって、以下の順序で工程 (i) ~ (iii) :

(i) クロム表面を有する基材を用意すること、

(ii) 前記基材を、式 1 及び / 又は 2 :

$$R^1 - P(=O) \frac{(OR^2)(OR^3)}{(OR^2)(OR^3)} \quad 1$$

$$R^1 - O - P(=O) \frac{(OR^2)(OR^3)}{(OR^2)(OR^3)} \quad 2$$

(上記式中、 R^1 は直鎖状、分枝鎖状、又は環状の $C_1 \sim C_{12}$ アルキル基であり、かつホスホネート、ホスフェート、カルボキシレート、カルボキシル、ヒドロキシル、アミノ、アミド、チオール、ニトリル、イソニトリル、シアネート、イソシアネート、エポキシ、ハロゲン化物、アルケニル、ウレイド、及びチオウレイドから成る群より選択される少なくとも 1 種の残基を有し、 R^2 及び R^3 は独立して、水素、リチウム、ナトリウム、カリウム、アンモニウム、及び $C_1 \sim C_4$ アルキルから成る群より選択され、ここで R^1 における $C_1 \sim C_{12}$ アルキル基は、 $-O-$ 及び / 又は $-N(R^4)-$ (ただし、 R^4 は水素及び $C_1 \sim C_4$ アルキルから選択される) によって中断されていてよい)

による少なくとも 1 種のリン化合物、及び式 1 及び 2 による少なくとも 1 種のリン化合物の溶解度を上げる少なくとも 1 種の添加剤を含有する水溶液と接触させ、

その間に、電流を、前記基材、少なくとも 1 つのアノード、及び前記水溶液に通し、ここで前記基材をカソードとして用いること、及びその後、

10

20

(i i i) ラッカーを前記基材上に堆積させること、
を含み、それによって前記基材と前記ラッカーとの接着性を増加させる前記方法。

【請求項 2】

請求項 1 に記載の、クロム表面とラッカーとの接着性を増加させるための方法であって、ここで、式 1 及び / 又は 2 による少なくとも 1 種のリン化合物における R^1 が直鎖状、分枝鎖状、又は環状の $C_{1 \sim 12}$ アルキル基であり、 R^1 がホスホネート、ホスフェート、カルボキシレート、カルボキシル、ヒドロキシル、及びアミノから成る群より選択される少なくとも 1 種の残基を有し、 R^2 及び R^3 が独立して、水素、リチウム、ナトリウム、カリウム、アンモニウム、及び $C_{1 \sim 4}$ アルキルから成る群より選択される前記方法。

10

【請求項 3】

請求項 1 又は 2 に記載の、クロム表面とラッカーとの接着性を増加させるための方法であって、ここで前記水溶液における式 1 及び / 又は 2 による少なくとも 1 種のリン化合物の濃度が、 $0.0001 \sim 0.5 \text{ mol/l}$ の範囲にある前記方法。

【請求項 4】

請求項 1 から 3 までのいずれか一項に記載の、クロム表面とラッカーとの接着性を増加させるための方法であって、ここで基材に通す電流が、 $0.005 \sim 5 \text{ A/dm}^2$ の範囲にある前記方法。

【請求項 5】

請求項 1 から 4 までのいずれか一項に記載の、クロム表面とラッカーとの接着性を増加させるための方法であって、ここで工程 (i i) の間、前記水溶液を $20 \sim 80$ の範囲にある温度に維持する前記方法。

20

【請求項 6】

請求項 1 から 5 までのいずれか一項に記載の、クロム表面とラッカーとの接着性を増加させるための方法であって、ここで工程 (i i) にて、 $10 \sim 900$ 秒間、前記基材を前記水溶液と接触させる前記方法。

【請求項 7】

請求項 1 から 6 までのいずれか一項に記載の、クロム表面とラッカーとの接着性を増加させるための方法であって、ここで少なくとも 1 つのアノードが、ステンレス鋼、白金、及び白金めっきチタンから成る群より選択される材料で作製されている前記方法。

30

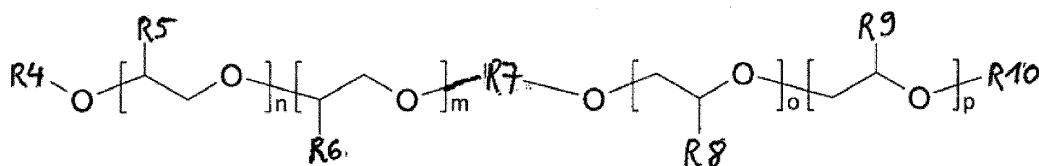
【請求項 8】

請求項 1 から 7 までのいずれか一項に記載の、クロム表面とラッカーとの接着性を増加させるための方法であって、ここで式 1 及び 2 による少なくとも 1 種のリン化合物の溶解度を上げる少なくとも 1 種の添加剤が、ポリエーテル化合物である前記方法。

【請求項 9】

請求項 1 から 8 までのいずれか一項に記載の、クロム表面とラッカーとの接着性を増加させるための方法であって、ここで式 1 及び 2 による少なくとも 1 種のリン化合物の溶解度を上げる少なくとも 1 種の添加剤を、式 3：

【化 1】



40

3

(上記式中、 m 、 n 、 o 、及び p は $0 \sim 200$ の範囲にある整数であり、かつ同一であるか、又は異なっており、 $m + n + o + p$ は少なくとも 2 であり、

$R4$ 及び $R10$ は同一であるか、又は異なっており、かつ H 、 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 N

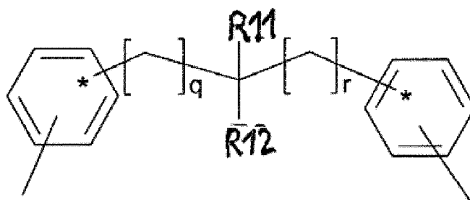
50

H₄⁺、置換若しくは非置換、直鎖状若しくは分枝鎖状のC₁～C₂₀アルキル；直鎖状若しくは分枝鎖状のC₁～C₆アルカール；アリル、アリアル、スルフェート、ホスフェート、ハロゲン化物、及びスルホネートから成る群より選択され、

基R₅、R₆、R₈、及びR₉はそれぞれ同一であっても、又は異なってもよく、かつH、直鎖状若しくは分枝鎖状、置換若しくは非置換のC₁～C₆アルキルから成る群より選択され、

R₇は、直鎖状若しくは分枝鎖状、置換若しくは非置換のC₁～C₁₂アルキレン；1, 2-、1, 3-、及び1, 4-置換のアリーレン；1, 3-、1, 4-、1, 5-、1, 6-、及び1, 8-置換のナフチレン；高度に環化されたアリーレン、シクロアルキレン、-CH₂-CH(CH₂(OCH₂CH₂)_nOR₄)-及び式4：

【化2】



4

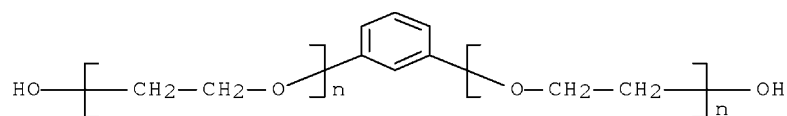
(上記式中、置換は独立して、各環に対して1, 2-、1, 3-、又は1, 4-であり、q及びrは同一であるか、又は異なっており、かつ独立して0～10の範囲にあり、R₁₁及びR₁₂は独立して、H及び直鎖状若しくは分枝鎖状のC₁～C₆アルキルから成る群より選択される)で表される部分から成る群より選択され、ここでR₄及びnは、先に規定した意味を有する)

で表される化合物から選択する前記方法。

【請求項10】

請求項1から9までのいずれか一項に記載の、クロム表面とラッカーとの接着性を増加させるための方法であって、ここで式1及び2による少なくとも1種のリン化合物の溶解度を上げる少なくとも1種の添加剤が、以下の式7～9：

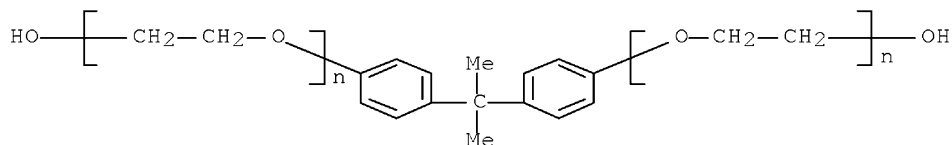
【化3】



7

(上記式中、nは1～20の範囲にある)、

【化4】



8

(上記式中、nは1～20の範囲にある)、

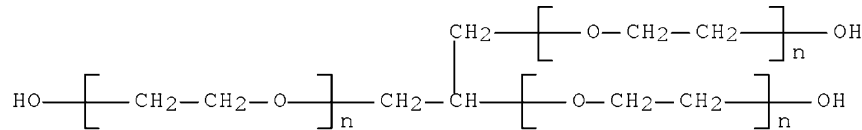
10

20

30

40

【化 5】



9

(上記式中、 n は 1 ~ 20 の範囲にある)
 による化合物から選択される前記方法。

【請求項 11】

10

請求項 1 から 10 までのいずれか一項に記載の、クロム表面とラッカーとの接着性を増加させるための方法であって、ここで式 1 及び 2 による少なくとも 1 種のリン化合物の溶解度を上げる少なくとも 1 種の添加剤の濃度が、0.0001 ~ 0.1 mol/l の範囲にある前記方法。

【請求項 12】

請求項 1 から 11 までのいずれか一項に記載の、クロム表面とラッカーとの接着性を増加させるための方法であって、ここで前記水溶液が、アルコール、グリコールのアルキルエーテル、ケトン、エステル、及びエーテルから成る群より選択される補助溶媒をさらに含有する前記方法。

【請求項 13】

20

請求項 12 に記載の、クロム表面とラッカーとの接着性を増加させるための方法であって、ここで前記補助溶媒の濃度が、0.0001 ~ 40 質量% の範囲にある前記方法。

【請求項 14】

請求項 1 から 13 までのいずれか一項に記載の、クロム表面とラッカーとの接着性を増加させるための方法であって、ここで前記ラッカーが、アクリル系、ポリウレタン系、エポキシ樹脂系、及びポリエステル樹脂系のラッカーを含む群より選択される前記方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、クロム表面、特に電気めっきされたクロム表面とラッカーとの接着性を改善するための湿式化学的方法に関する。

30

【0002】

背景技術

クロム表面は、自動車産業及び衛生設備におけるプラスチック部品のための装飾金属仕上げなどの様々な適用で使用されている。クロム表面は通常、基材の外部表面であり、クロム層は、Cr(III)イオン、Cr(VI)イオン、又はこれら両方を含有するめっき浴組成物から電気めっきすることによって獲得される。

【0003】

幾つかの適用では、少なくとも 1 つのその他の金属層又は金属合金層が、前記クロム層と基材の間に位置している。少なくとも 1 つの金属層又は金属合金層は、1 つ以上のニッケル層、ニッケル合金層、銅層、及び銅合金層から選択される。

40

【0004】

クロム層は通常、めっき又は(熱)アニール後にマイクロクラックを有するか、又はその下にあるマイクロポーラスニッケル層により作製される細孔を有する。したがって、クロム層と基材の間にある層材料も環境にさらされる。クロム層の外部表面上に形成した酸化クロム層により、クロム層の前記外部表面は腐食から保護されるが、その下にある層は保護されない。クロム層を最外部層として有する多層アセンブリは例えば、米国特許出願公開第 2012/0052319 号明細書(US 2012/0052319 A1)で開示されている。

【0005】

50

出来上がるクロム表面は通常、非常に光沢があり、美的要求を満たす。しかしながら、幾つかの適用では、1つ以上の層及び/又は1種以上のラッカーが前記クロム表面に適用される。

【0006】

クロム表面に適用される一般的なラッカーには例えば、ポリウレタン系ラッカー及びエポキシ系ラッカーが含まれる。

【0007】

未処理のクロム表面とラッカーとの接着性は十分ではない。

【0008】

これに関して、クロム表面とラッカーとの接着性を増加させるための異なる方法が従来技術において公知である。

10

【0009】

金属表面用接着促進剤としての官能性有機ホスホン酸エステルは、米国特許第4048374号明細書(US4,048,374A)に開示されている。金属表面に外部電流を印加することなく、有機ホスホン酸エステル含有溶液中に金属表面を浸漬する。金属表面とラッカーとの接着性は、処理される金属表面がクロム表面である場合、十分には改善されない(この発明による例2)。

【0010】

また金属表面におけるラッカー用の接着促進剤は、独国特許出願公開第10051486号明細書(DE10051486A1)に開示されている。前記接着促進剤は少なくとも2種の化合物を含有しており、これらはそれぞれ、 COOH 、 HSO_3 、 HSO_4 、 $(\text{OH})_2\text{PO}$ 、 $(\text{OH})_2\text{PO}_2$ 、 $(\text{OH})(\text{OR}^2)\text{PO}$ 、及び $(\text{OH})(\text{OR}^2)\text{PO}_2$ の群から選択される官能基を有し、ここで R^2 は、直鎖状及び分枝鎖状の $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ アルキルから選択される。このような処理の間に外部電流を金属表面に印加することは開示されていない。クロム表面とラッカーとの接着性は、前記方法によっては十分に改善されない(この発明による例2)。

20

【0011】

親水性のアニオン性官能基とともに疎水性炭素鎖を有する化合物を含有する水溶液で金属表面をアノード処理することは、欧州特許出願公開第2186928号明細書(E P 2186928 A1)に開示されている。アノード処理後のクロム表面上には、水で濯いだ後も、曇った外観を呈する残留物が残る(この発明による例3)。したがって前記方法は、処理済みのクロム表面上に光学的に透明なラッカーを堆積させる場合には、クロム表面の接着性を増加することに、また前記クロム表面の光学特性(つまり、光沢及び装飾性のある光学的外観)を維持することに適していない。

30

【0012】

発明が解決しようとする課題

本発明の課題は、クロム表面の光学的外観を接着促進剤の堆積後も維持しながら、クロム表面とラッカーとの接着性を増加させる湿式化学的方法を提供することである。

【0013】

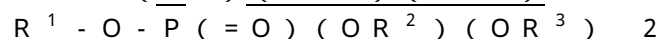
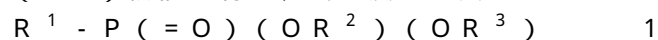
発明の概要

40

この課題は、クロム表面とラッカーとの接着性を増加させる方法によって解決され、この方法は、以下の順序で工程(i)~(iii)：

(i) クロム表面を有する基材を用意すること、

(ii) 前記基材を、式1及び/又は2：



(上記式中、 R^1 は直鎖状、分枝鎖状、又は環状の $\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$ アルキル基であり、かつホスホネート、ホスフェート、カルボキシレート、カルボキシル、ヒドロキシル、アミノ、アミド、チオール、ニトリル、イソニトリル、シアネート、イソシアネート、エポキシ、ハロゲン化物、アルケニル、ウレイド、及びチオウレイドから成る群より選択される少

50

なくとも1種の残基を有し、 R^2 及び R^3 は独立して、水素、リチウム、ナトリウム、カリウム、アンモニウム、及び $C_1 \sim C_4$ アルキルから成る群より選択され、ここで R^1 における $C_1 \sim C_{12}$ アルキル基は、 $-O-$ 及び/又は $-N(R^4)-$ (ただし、 R^4 は水素及び $C_1 \sim C_4$ アルキルから選択される)によって中断されていてよい)

による少なくとも1種のリン化合物を含有する水溶液と接触させ、

その間に、電流を、前記基材、少なくとも1つのアノード、及び前記水溶液に通し、ここで前記基材をカソードとして用いること、及びその後、

(iii) ラッカーを前記基材上に堆積させること、

を含み、それによって前記基材と前記ラッカーとの接着性を増加させる。

【0014】

10

クロム表面を有する基材とラッカーとの接着性の増加は、水への浸漬(ASTM D 870-09)を利用したコーティングの耐水性試験、引き続くクロスカット試験/テープ試験(ISO 2409:2013)から明らかである。さらに、クロム表面における光沢のある所望の外観及び色は、工程(ii)で接着促進剤を堆積させた後も維持される。

【0015】

発明の詳細な説明

クロム表面とラッカーとの接着性を増加させるための本発明による方法が適用可能なクロム表面には、化学蒸着法及び/又は物理蒸着法によって堆積したクロム層、又は湿式化学堆積法(例えば $Cr(III)$ イオン、 $Cr(VI)$ イオン、若しくはこれら両方を含有するめっき浴組成物からの電気めっき)によって堆積したクロム層が含まれる。

20

【0016】

好ましくは、クロム表面とラッカーとの接着性を増加させるための本発明による方法は、電気めっきにより獲得されるクロム表面に適用する。

【0017】

本発明の一実施形態によると、ニッケル、ニッケル合金、銅、及び銅合金から成る群より選択される少なくとも1つの中間層が、基材とクロム層(このクロム層の表面は露出している)との間に位置している。少なくとも1つの中間層はしばしば、平滑で、光沢のあるクロム表面を獲得するために必要となる。なぜなら、クロム層自体は非常に薄く、基材の表面によりもたらされる粗さを平らにすることができないからである。

【0018】

30

クロム表面層は通常、電気めっきの間に、かつ/又は(熱)アニールによって生じ得るマイクロクラックを有する。マイクロ多孔性を有する別タイプのクロム層は、ニッケル又はニッケル合金の上にクロム層を電氣的に析出させること(電気めっき)によって形成される(シリカ及び/又はアルミナなどの非導電性物質の小粒子を含有する複合材層)。

【0019】

このようなクロム表面とラッカーとの接着性は低く、不十分である。よって、ラッカーがクロム表面から剥離する、及び/又はラッカーが不所望なプリスター傾向を示す。

【0020】

クロム表面を有する基材を工程(i)で用意し、その後工程(ii)で水溶液と接触させる。

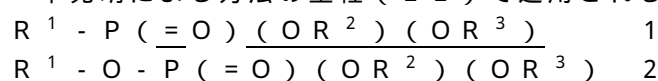
40

【0021】

クロム表面を有する基材は、工程(ii)の前に、任意で脱脂及び/又は洗浄する。基材、特にクロム表面は例えば、有機溶媒、アルカリ洗浄剤における処理、及び洗浄剤溶液におけるアノード処理若しくはカソード処理などの方法を1つ以上用いて脱脂及び/又は洗浄することができる。これらの洗浄法及び脱脂法は全て、当技術分野において公知である。

【0022】

本発明による方法の工程(ii)で適用される水溶液は、式1及び/又は2:



50

(上記式中、 R^1 は直鎖状、分枝鎖状、又は環状の $C_1 \sim C_{12}$ アルキル基であり、かつホスホネート、ホスフェート、カルボキシレート、カルボキシル、ヒドロキシル、アミノ、アミド、チオール、ニトリル、イソニトリル、シアネート、イソシアネート、エポキシ、ハロゲン化物、アルケニル、ウレイド、及びチオウレイドから成る群より選択される少なくとも1種の残基を有し、 R^2 及び R^3 は独立して、水素、リチウム、ナトリウム、カリウム、アンモニウム、及び $C_1 \sim C_4$ アルキルから成る群より選択され、ここで R^1 における $C_1 \sim C_{12}$ アルキル基は、 $-O-$ 及び $/$ 又は $-N(R^4)-$ (ただし、 R^4 は水素及び $C_1 \sim C_4$ アルキルから選択される) によって中断されていてよい) による少なくとも1種のリン化合物を含有する。

【0023】

10

式1及び2によるリン化合物は、例えば Dequest (登録商標) (Italmatch Chemicals 社)、並びに Rhodafac (登録商標) 及び Albritect (登録商標) (Rhodia 社) という商標名にて市販で入手可能である。

【0024】

アルキルエポキシ残基を有するホスホン酸エステル (例えば、3-グリシジルオキシプロパンホスホン酸) の合成は、例えば米国特許第 4048374 号明細書 (US 4, 048, 374 A) に開示されている。

【0025】

好ましくは、式1及び/又は2による少なくとも1種のリン化合物における R^1 は直鎖状、分枝鎖状、又は環状の $C_1 \sim C_{12}$ アルキル基であり、 R^1 はホスホネート、ホスフェート、カルボキシレート、カルボキシル、ヒドロキシル、アミノから成る群より選択される少なくとも1種の残基を有し、 R^2 及び R^3 は独立して、水素、リチウム、ナトリウム、カリウム、アンモニウム、及び $C_1 \sim C_4$ アルキルから成る群より選択される。

20

【0026】

水溶液における式1及び/又は2による少なくとも1種のリン化合物の濃度は、好ましくは $0.0001 \sim 0.5 \text{ mol/l}$ 、より好ましくは $0.0005 \sim 0.05 \text{ mol/l}$ 、最も好ましくは $0.001 \sim 0.025 \text{ mol/l}$ の範囲にある。

【0027】

この水溶液は、式1及び/又は2による少なくとも1種のリン化合物の溶解度を上げる少なくとも1種の添加剤を任意でさらに含有する。この添加剤は好ましくは、ポリエーテル化合物 (例えば、アルコキシ化ビスフェノール、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド)、及びエチレンオキシド-プロピレンオキシドのブロック共重合体、交互共重合体、及び/又はランダム共重合体である。

30

【0028】

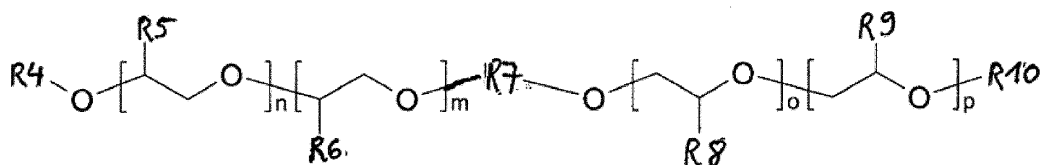
適したポリエーテル化合物及びこのような添加剤の濃度範囲は、一般的な実験によって特定できる：式1及び/又は2によるリン化合物及び前記添加剤を水中で混合し、出来上がる混合物の濁りを目視検査で特定する。澄んだ混合物又は少ししか濁っていない混合物が本発明による方法に適している。濁った混合物は望ましくない。

【0029】

より好ましくは、式1及び/又は2による少なくとも1種のリン化合物の溶解度を上げる少なくとも1種の任意の添加剤を、式3：

40

【化1】



(上記式中、 m 、 n 、 o 、及び p は0～200の範囲にある整数であり、かつ同一であるか、又は異なっており、 $m+n+o+p$ は少なくとも2である。 $m+n+o+p$ は、好ましくは4～100、より好ましくは10～50の範囲にある)で表される化合物から選択する。

【0030】

R_4 及び R_{10} は同一であるか、又は異なっており、かつH、適した対イオン(例えば、 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 NH_4^+)、置換若しくは非置換、直鎖状若しくは分枝鎖状の $C_1 \sim C_{20}$ アルキル；直鎖状若しくは分枝鎖状の $C_1 \sim C_6$ アルカリール；アリル、アリール、スルフェート、ホスフェート、ハロゲン化物、及びスルホネートから成る群より選択される。

10

【0031】

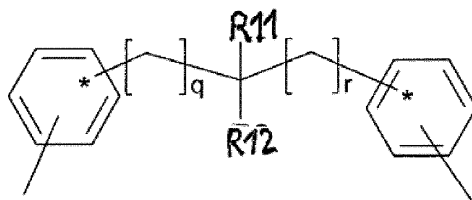
基 R_5 、 R_6 、 R_8 、及び R_9 は同一であっても、又は異なっているとしてもよく、かつH、直鎖状若しくは分枝鎖状、置換若しくは非置換の $C_1 \sim C_6$ アルキルから成る群より選択される。

【0032】

R_7 は、直鎖状若しくは分枝鎖状、置換若しくは非置換の $C_1 \sim C_{12}$ アルキレン；1, 2-、1, 3-、及び1, 4-置換のアリーレン；1, 3-、1, 4-、1, 5-、1, 6-、及び1, 8-置換のナフチレン；高度に環化されたアリーレン、シクロアルキレン、 $-CH_2-CH(CH_2(OCH_2CH_2)_nOR_4)-$ から成る群より選択され、ここで R_4 及び n は、先に規定した意味、及び式4：

20

【化2】



4

30

(上記式中、置換は独立して、各環に対して1, 2-、1, 3-、又は1, 4-であり、 q 及び r は同一であるか、又は異なっており、かつ独立して0～10の範囲にあり、 R_{11} 及び R_{12} は独立して、H及び直鎖状若しくは分枝鎖状の $C_1 \sim C_6$ アルキルから成る群より選択される)

で表される部分を有する。

【0033】

本願に記載の置換されたアルキル基、アルカリール基、及びアリール基は、炭素及び水素以外の少なくとも1種の原子で置換されているヒドロカルビル部分であり、これには、炭素鎖原子がヘテロ原子、例えば、窒素原子、酸素原子、ケイ素原子、リン原子、ホウ素原子、硫黄原子、又はハロゲン原子で置換されている部分が含まれる。ヒドロカルビル部分は、以下の置換基のうち1つ以上の置換基で置換されていてもよい：ハロゲン、ヘテロシクロ、アルコキシ、アルケノキシ、アルキノキシ、アリールオキシ、ヒドロキシ、保護されたヒドロキシ、ヒドロキシカルボニル、ケト、アシル、アシロキシ、ニトロ、アミノ、アミド、ニトロ、ホスホノ、シアノ、チオール、ケタール、アセタール、エステル、及びエーテル。

40

【0034】

式3による添加剤の R_4 及び R_{10} が独立して、H、メチル、ナトリウム、カリウム、ハロゲン化物、スルフェート、ホスフェート、及びスルホネートから成る群より選択される添加剤が好ましい。

50

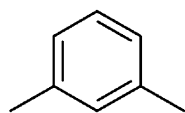
【 0 0 3 5 】

式 3 による添加剤の R 5、R 6、R 8、及び R 9 が独立して、H、メチル、エチル、n - プロピル、及びイソプロピルから成る群より選択される添加剤が好ましい。

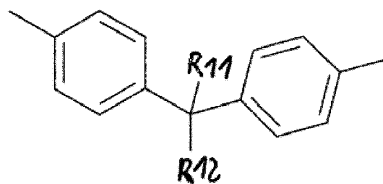
【 0 0 3 6 】

式 3 による添加剤の R 7 が、式 5 及び 6：

【 化 3 】



5



6

10

(上記式中、R 1 1 及び R 1 2 は、H、メチル、エチル、n - プロピル、及びイソプロピルから成る群より選択される)

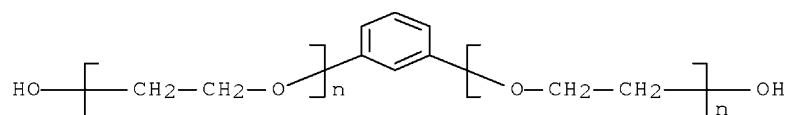
で表される群より選択される添加剤が好ましい。

【 0 0 3 7 】

式 1 及び / 又は 2 による少なくとも 1 種のリン化合物の溶解度を上げる特に好ましい任意の添加剤は、以下の式 7 ~ 9：

20

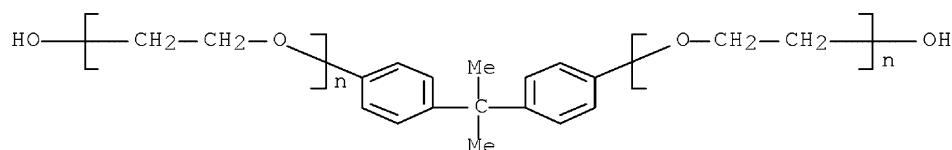
【 化 4 】



7

(上記式中、n は 1 ~ 2 0、好ましくは 3 ~ 8 の範囲にある)、

【 化 5 】

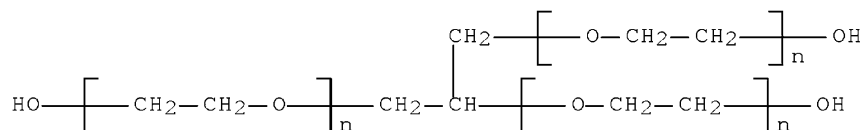


8

30

(上記式中、n は 1 ~ 2 0、好ましくは 2 ~ 1 0 の範囲にある)、

【 化 6 】



9

40

(上記式中、n は 1 ~ 2 0、好ましくは 2 ~ 7 の範囲にある)を有する。

【 0 0 3 8 】

式 1 及び / 又は 2 による少なくとも 1 種のリン化合物の溶解度を上げる少なくとも 1 種の任意の添加剤の濃度は、好ましくは 0 . 0 0 0 1 ~ 0 . 1 m o l / l、より好ましくは 0 . 0 0 0 5 ~ 0 . 0 5 m o l / l、最も好ましくは 0 . 0 0 1 ~ 0 . 0 0 5 m o l / l の範囲にある。

50

【0039】

式1及び/又は2による少なくとも1種のリン化合物を含有する水溶液は、任意でさらに補助溶媒を含有し、これによって、主溶媒である水における前記少なくとも1種のリン化合物の溶解度を改善することができる。任意の補助溶媒は好ましくは、アルコール（例えば、エタノール、イソプロパノール、ブタノール）、グリコールのアルキルエーテル（例えば、1-メトキシ-2-プロパノール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ブチルグリコールのモノアルキルエーテル）、ケトン（例えば、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、イソホロン）、エステル及びエーテル（例えば、酢酸2-エトキシエチル及び2-エトキシエタノール）から成る群より選択される極性有機溶媒である。

10

【0040】

存在する全ての溶媒（水及び補助溶媒）の合計量から計算される任意の補助溶媒の濃度は、好ましくは0.0001~40質量%、より好ましくは0.01~20質量%、最も好ましくは0.1~10質量%の範囲にある。

【0041】

本発明の好ましい実施形態では、水溶液は、式1及び/又は2による少なくとも1種のリン化合物、前記少なくとも1種のリン化合物の溶解度を上げる少なくとも1種の添加剤、及び少なくとも1種の補助溶媒を含有する。

【0042】

この水溶液はさらに、当技術分野で公知の消泡添加剤、及び支持塩（例えば、酢酸ナトリウム及び/若しくは酢酸アンモニウム、又はリン酸ナトリウム及び/若しくはリン酸アンモニウム）、及びアニオン性界面活性剤（例えば、ドデシル硫酸ナトリウム）を含有することができる。

20

【0043】

式1及び/又は2による少なくとも1種のリン化合物を含有する水溶液のpH値は、好ましくは1~10、より好ましくは1.5~8、最も好ましくは2~7の範囲にある。

【0044】

クロム表面を有する基材は、前記基材を前記水溶液に浸すことによって、前記水溶液を前記基材上に吹き付けることによって、又は前記水溶液を前記基材上に刷毛塗りすることによって前記水溶液と接触させる。

30

【0045】

さらに、外部電流を、クロム表面を有する基材、式1及び/又は2による少なくとも1種のリン化合物を含有する水溶液、及び少なくとも1つのアノードに通す。クロム表面を有する基材は、クロム表面とラッカーとの接着性を増加させるための本発明による方法においてカソードとして用いる。そうすることによってのみ、クロム表面の所望の光学特性（例えば、光沢及び色）を接着促進剤堆積（工程ii）後も維持しながら、クロム表面を有する基材とラッカーとの必要とされる接着性が達成される。

【0046】

クロム表面を有する基材（カソード）に印加される電流密度は、好ましくは0.005~5 A/dm²、より好ましくは0.01~2 A/dm²、最も好ましくは0.02~1 A/dm²の範囲にある。

40

【0047】

式1及び/又は2による少なくとも1種のリン化合物を含有する水溶液の存在下でクロム表面を有する基材とアノードに外部電流を印加しない場合（例2）、又はクロム表面をアノードとして有する基材とカソードに付加的に外部電流を印加する場合（例3）、クロム表面を有する基材とラッカーとの接着性の十分な増加は得られない。

【0048】

アノードは例えば、ステンレス鋼、白金、又は白金めっきチタンより選択される材料で作製されていてよい。

【0049】

50

外部電流は、１０～９００秒間、好ましくは１５～６００秒間、より好ましくは３０～３００秒間、クロム表面を有する基材に印加する。

【００５０】

式１及び／又は２による少なくとも１種のリン化合物を含有する水溶液の温度は、クロム表面を有する基材を前記水溶液と接触させる場合、好ましくは２０～８０、より好ましくは３０～７０、最も好ましくは４０～６０の範囲で維持する。

【００５１】

本発明の一実施形態では、クロム表面を有する基材を、式１及び／又は２による少なくとも１種のリン化合物を含有する水溶液に浸漬し、その中で１～９００秒間、好ましくは１５～６００秒間、より好ましくは３０～３００秒間そのままにして、その後、外部電流を、先の段落で開示したように、前記基材（カソードとして）、前記水溶液、及び少なくとも１つのアノードに通す。

10

【００５２】

本発明のこの実施形態における、外部電流を用いた第二工程についての時間及び温度は、第一実施形態の場合と同様であり、ここで外部電流は、クロム表面を有する基材を、式１及び／又は２による少なくとも１種のリン化合物を含有する水溶液と接触させたらすぐにスイッチを入れる。

【００５３】

本発明の実施形態全てについて任意で、水及び任意の補助溶媒を除去するために、工程（ｉｉ）と（ｉｉｉ）の間で基材を乾燥させる。乾燥は例えば、空気雰囲気又は窒素雰囲気において、例えば２０～１２０の温度範囲で、かつ／又は圧縮空気を使用して実施することができる。

20

【００５４】

次に、式１及び／又は２による少なくとも１種のリン化合物を含有する水溶液中での処理後に、クロム表面を有する基材上にラッカーを堆積させる。

【００５５】

本発明による方法について、「塗料（paint）」及び「ワニス（varnish）」という用語、及びそれら用語の各意味は、「ラッカー（lacquer）」という用語と同義である。

【００５６】

30

本発明による方法の工程（ｉｉｉ）で堆積させるラッカーは、腐食媒体に対するさらなる障壁として用いられることによって、その下にある基材の腐食防止を強化し、かつ／又はクロム表面を有する基材の光学的外観を望ましく（例えば、色の変化という点で）変化させる。

【００５７】

工程（ｉｉｉ）において基材上に堆積させることに適したラッカーには、アクリル系、ポリウレタン系、エポキシ樹脂系、及びポリエステル樹脂系のラッカーが含まれる。

【００５８】

ラッカーは、工程（ｉｉｉ）において、あらゆる従来の方法によって堆積させることができ、例えば、クロム表面を有する処理済みの基材をラッカーに浸すこと、吹き付け、及び刷毛塗りがある。

40

【００５９】

その後、標準的な方法、及び各ラッカーのメーカーにより提供された情報によってラッカーを乾燥及び硬化させる。

【００６０】

１つ以上のさらなるラッカー層を、クロム表面を有する処理済みの基材上に堆積したラッカー上に堆積させることができる。

【００６１】

クロム表面を有する基材とその上に堆積したラッカーとの接着性は、本発明による方法によって改善される。さらに、クロム表面の光学的外観は、工程（ｉｉ）の後で変化しな

50

い。このことは、光学的に透明なラッカーをクロム表面上に堆積させる場合、及びクロム表面の外観を維持すべき場合に特に重要である。

【0062】

実施例

これより、以下の非限定的な例を参照することによって本発明を説明する。

【0063】

ラッカーの堆積（工程（iii））及び相応する接着試験をMaier Technology Center (CTM)、Poligono Industrial Arambieta S/N、38320 Ajangiz、Bizkaia、スペイン国で実施した。

10

【0064】

銅と、半光沢ニッケルと、光沢ニッケルと、ニッケル（「マイクロポーラスニッケル」）含有非導電性粒子と、クロム層から成る最上部被覆との多層コーティングを有する、同じ大きさのABS基材を全ての例において一貫して使用した。クロム層は、三価の光沢クロムをベースとする電解液から堆積させた。

【0065】

例1では、クロム表面を有する基材を、式1及び/又は2による少なくとも1種のリン化合物を含有する水溶液で処理しなかった。

【0066】

例2では、工程（ii）の間に外部電流を印加せず、例3では、アノード外部電流（クロム表面を有する基材をアノードとして用いる）を印加した。

20

【0067】

例4～8は、クロム表面とラッカーとの接着性を増加させるための本発明による方法により実施した。

【0068】

例4～8では、ステンレス鋼製アノードを使用した。同材料を例3でカソードとして用いた。

【0069】

工程（ii）の後に、圧縮空気を使用して基材を室温（20～23）で乾燥させた。

【0070】

次に、第一ポリウレタン系ラッカー（乾燥及び被覆した第一ラッカー層の厚さ：10～12μm）、引き続きその上に、第二ポリウレタン系ラッカー（乾燥及び硬化した第二ラッカー層の厚さ：20μm）を吹き付け（手作業）によって堆積させ、引き続き、前記二つのラッカー層を、45分間、80℃で強制空気循環式の炉において乾燥及び硬化させる。

30

【0071】

そして工程（iii）の後に、ASTM D870-09に準拠して、45±2℃で、7日間にわたり水への浸漬を利用して、全ての基材をコーティング耐水試験にかけた。

【0072】

そして次に、擦ることなく柔らかいティッシュを用いて室温で拭くことによって全ての基材を乾燥させ、ISO2409：2013に準拠したクロスカット試験（ブレード間に1mmの間隔を有するマルチブレード式切断工具）/テープ試験（接着テープ）にかけた。それに応じて、クロスカット試験/テープ試験の結果を、「0」（非常に良好な接着性）から「5」（接着性なし）で等級付けした。

40

【0073】

例1（比較用）

工程（ii）を適用することなく、光沢クロム表面を調査した。

【0074】

クロスカット試験/テープ試験から得られた接着性の値は「5」であった。つまり、この部分は試験に合格しなかった。したがって、クロム表面を有する基材とラッカーとの接

50

着性は不十分である。

【 0 0 7 5 】

例 2 (比較用)

クロム表面を有する基材とアノードに外部電流を印加することなく、1, 10 - デシルジホスホン酸 (式 1 によるリン化合物、 $R^1 = - (CH_2)_{10}P(O)(OH)_2$ 、 R^2 及び $R^3 = H$) 0.093 質量%、式 9 による添加剤 0.75 質量%、及びイソプロピルグリコール 0.6 質量%を含有する水溶液によって光沢クロム表面を 120 秒間、50 で処理した。

【 0 0 7 6 】

クロスカット試験 / テープ試験から得られた接着性の値は「2」であった。つまり、この部分は試験に合格しなかった。したがって、クロム表面を有する基材とラッカーとの接着性は不十分である。

10

【 0 0 7 7 】

例 3 (比較用)

1, 10 - デシルジホスホン酸 (式 1 によるリン化合物、 $R^1 = - (CH_2)_{10}P(O)(OH)_2$ 、 R^2 及び $R^3 = H$) 0.093 質量%、式 9 による添加剤 0.75 質量%、及びイソプロピルグリコール 0.6 質量%を含有する水溶液によって光沢クロム表面を 15 秒間、50 で処理し、前記 15 秒の間、クロム表面を有する基材 (アノード) とカソードに $0.1 A / dm^2$ の外部電流を印加した。

【 0 0 7 8 】

前記処理 (工程 (i i)) の間に、クロム表面上で白い変色物が形成され、これは水で濯ぐことによっては除去できなかった。したがって、クロム表面をアノード処理することによって、接着促進剤堆積後のクロム表面における光学的外観に不所望な変化をもたらされる。

20

【 0 0 7 9 】

例 4 (本発明)

1, 10 - デシルジホスホン酸 (式 1 によるリン化合物、 $R^1 = - (CH_2)_{10}P(O)(OH)_2$ 、 R^2 及び $R^3 = H$) 0.093 質量%、式 9 による添加剤 0.75 質量%、及びイソプロピルグリコール 0.6 質量%を含有する水溶液によって光沢クロム表面を 15 秒間、50 で処理し、前記 15 秒の間、クロム表面を有する基材 (カソード) とアノードに $0.1 A / dm^2$ の外部電流を印加した。

30

【 0 0 8 0 】

工程 (i i) の後に、クロム表面における光学的外観の不所望な変化は観察されなかった。

【 0 0 8 1 】

クロスカット試験 / テープ試験から得られた接着性の値は「0」であった。つまり、この部分は試験に合格した。したがって、クロム表面を有する基材とラッカーとの接着性は十分である。

【 0 0 8 2 】

例 5 (本発明)

6 - ホスホノヘキサン酸 (式 1 によるリン化合物、ただし、 $R^1 = - (CH_2)_5COOH$ 、 R^2 及び $R^3 = H$) 0.06 質量%、式 9 による添加剤 0.56 質量%、及びイソプロピルグリコール 0.45 質量%を含有する水溶液によって光沢クロム表面を 15 秒間、50 で処理し、前記 15 秒の間、クロム表面を有する基材 (カソード) とアノードに $0.4 A / dm^2$ の外部電流を印加した。

40

【 0 0 8 3 】

工程 (i i) の後に、クロム表面における光学的外観の不所望な変化は観察されなかった。

【 0 0 8 4 】

クロスカット試験 / テープ試験から得られた接着性の値は「0」であった。つまり、こ

50

の部分は試験に合格した。したがって、クロム表面を有する基材とラッカーとの接着性は十分である。

【 0 0 8 5 】

例 6 (本発明)

2 - カルボキシエチルホスホン酸 (式 1 によるリン化合物、ただし、 $R^1 = - (CH_2)_2 COOH$ 、 R^2 及び $R^3 = H$ 、Rhodafac (登録商標) ASI HW (Rhodia 社) として用意) 0.06 質量%、式 9 による添加剤 0.75 質量%、及びイソプロパノール 0.6 質量%を含有する水溶液によって光沢クロム表面を 30 秒間、50 で処理し、前記 30 秒の間、クロム表面を有する基材 (カソード) とアノードに $0.1 A / dm^2$ の外部電流を印加した。

10

【 0 0 8 6 】

工程 (ii) の後に、クロム表面における光学的外観の不所望な変化は観察されなかった。

【 0 0 8 7 】

クロスカット試験 / テープ試験から得られた接着性の値は「0」であった。つまり、この部分は試験に合格した。したがって、クロム表面を有する基材とラッカーとの接着性は十分である。

【 0 0 8 8 】

例 7 (本発明)

2 - ホスホブタン - 1, 2, 4 - トリカルボン酸 (式 1 によるリン化合物、ただし、 $R^1 = - C (CH_2 COOH) (CH_2 CH_2 COOH) (COOH)$ 、 R^2 及び $R^3 = H$ 、Dequest (登録商標) 7000 (Italmatch Chemicals 社) として用意) 0.47 質量%、式 9 による添加剤 0.75 質量%、及びイソプロパノール 0.6 質量%を含有する水溶液によって光沢クロム表面を、まず 120 秒間、50 で、外部電流を印加せずに処理し、その後 30 秒間、50 で処理し、その 30 秒の間に、クロム表面を有する基材 (カソード) とアノードに $0.1 A / dm^2$ の外部電流を印加した。

20

【 0 0 8 9 】

工程 (ii) の後に、クロム表面における光学的外観の不所望な変化は観察されなかった。

30

【 0 0 9 0 】

クロスカット試験 / テープ試験から得られた接着性の値は「0」であった。つまり、この部分は試験に合格した。したがって、クロム表面を有する基材とラッカーとの接着性は十分である。

【 0 0 9 1 】

例 8 (本発明)

o - ホスホ - D, L - セリン (式 2 によるリン化合物、ただし、 $R^1 = - CH_2 CH (NH_2) COOH$ 、 R^2 及び $R^3 = H$) 0.093 質量%、式 9 による添加剤 0.75 質量%、及びイソプロパノール 0.6 質量%を含有する水溶液によって光沢クロム表面を、まず 120 秒間、50 で、外部電流を印加せずに処理し、その後 15 秒間、50 で処理し、その 15 秒の間に、クロム表面を有する基材 (カソード) とアノードに $0.2 A / dm^2$ の外部電流を印加した。

40

【 0 0 9 2 】

工程 (ii) の後に、クロム表面における光学的外観の不所望な変化は観察されなかった。

【 0 0 9 3 】

クロスカット試験 / テープ試験から得られた接着性の値は「0」であった。つまり、この部分は試験に合格した。したがって、クロム表面を有する基材とラッカーとの接着性は十分である。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 2 3 C 28/00 D

(74)代理人 100156812

弁理士 篠 良一

(74)代理人 100098501

弁理士 森田 拓

(74)代理人 100116403

弁理士 前川 純一

(74)代理人 100135633

弁理士 二宮 浩康

(74)代理人 100162880

弁理士 上島 類

(72)発明者 クリスティーナ プフィルマン

ドイツ連邦共和国 ベルリン エラスムスシュトラッセ 20 ケア・オブ アトテック ドイツ
ユラント ゲゼルシャフト ミット ベシュレンクテル ハフツング パテント マネジメント

(72)発明者 フィリップ ヴァハター

ドイツ連邦共和国 ベルリン エラスムスシュトラッセ 20 ケア・オブ アトテック ドイツ
ユラント ゲゼルシャフト ミット ベシュレンクテル ハフツング パテント マネジメント

(72)発明者 フィリップ ハートマン

ドイツ連邦共和国 ベルリン エラスムスシュトラッセ 20 ケア・オブ アトテック ドイツ
ユラント ゲゼルシャフト ミット ベシュレンクテル ハフツング パテント マネジメント

(72)発明者 ナンシー ボアン

ドイツ連邦共和国 ベルリン エラスムスシュトラッセ 20 ケア・オブ アトテック ドイツ
ユラント ゲゼルシャフト ミット ベシュレンクテル ハフツング パテント マネジメント

(72)発明者 フアン - カルロス ウマラン

ドイツ連邦共和国 ベルリン エラスムスシュトラッセ 20 ケア・オブ アトテック ドイツ
ユラント ゲゼルシャフト ミット ベシュレンクテル ハフツング パテント マネジメント

審査官 宮本 靖史

(56)参考文献 特表2012-508821(JP,A)

特表2003-534395(JP,A)

特開昭50-051435(JP,A)

特開昭49-011925(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 2 3 C 24/00 - 30/00

C 2 5 D 1/00 - 3/66

C 2 5 D 5/00 - 7/12

C 2 5 D 9/00 - 9/12

C 2 5 D 13/00 - 21/22

C 0 8 K 3/00 - 13/08

C 0 8 L 1/00 - 101/14