

明 細 書

発明の名称： めっき組成物の再生方法および再生装置

技術分野

[0001] 本発明は、めっき組成物の再生方法および再生装置に関する。

背景技術

[0002] 金属めっきに用いられるめっき組成物に関連して、特表2004-534151号公報では、電解析出させたスズを用いてスズ（Ⅱ）イオンからスズ（Ⅰ）イオンへ還元するめっき溶液の再生方法が提案されている。また特表2015-518923号公報には、作用極室、対向電極室およびそれらを隔てるイオン交換膜を備えた装置を用い、めっき組成物中の2種類の金属成分を酸化・還元することによりめっき組成物を再生する方法が提案されている。

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0003] 本発明の一態様は、めっき組成物中の高酸化状態の金属イオンを低酸化状態の金属イオンに効率的に還元することができるめっき組成物の再生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

[0004] 第1態様は、スズ（Ⅱ）イオンと界面活性剤とを含むめっき組成物から前記界面活性剤の少なくとも一部を除去することと、対向電極を備える対向電極室とイオン交換膜、逆浸透膜及びナノろ過膜からなる群から選択される1種の膜で隔離され、作用電極を備える作用電極室に、前記界面活性剤の少なくとも一部が除去されためっき組成物を導入し、前記導入されためっき組成物中の前記スズ（Ⅱ）イオンの少なくとも一部を、前記作用電極をカソードとして金属スズに還元することと、前記還元された金属スズの少なくとも一部を、前記作用電極をアノードとしてスズ（Ⅰ）イオンに酸化することと、を含むめっき組成物の再生方法である。

[0005] 第2態様は、界面活性剤除去手段と、作用電極を備える作用電極室と、対向電極を備える対向電極室と、前記作用電極室と対向電極室とを隔離するイオン交換膜、逆浸透膜及びナノろ過膜からなる群から選択される1種の膜とを備えるめっき組成物の再生装置である。

発明の効果

[0006] 本発明の一態様によれば、めっき組成物中の高酸化状態の金属イオンを低酸化状態の金属イオンに効率的に還元することができるめっき組成物の再生方法を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0007] 本明細書において「工程」との語は、独立した工程だけではなく、他の工程と明確に区別できない場合であってもその工程の所期の目的が達成されれば、本用語に含まれる。また組成物中の各成分の含有量は、組成物中に各成分に該当する物質が複数存在する場合、特に断らない限り、組成物中に存在する当該複数の物質の合計量を意味する。さらに本明細書に記載される数値範囲の上限及び下限は、数値範囲として例示された数値をそれぞれ任意に選択して組み合わせることが可能である。以下、本発明の実施形態を詳細に説明する。ただし、以下に示す実施形態は、本発明の技術思想を具体化するための、めっき組成物の再生方法および再生装置を例示するものであって、本発明は、以下に示すめっき組成物の再生方法および再生装置に限定されない。

[0008] めっき組成物の再生方法

めっき組成物の再生方法は、スズ（I V）イオンと界面活性剤とを含むめっき組成物から界面活性剤の少なくとも一部を除去する第1工程と、対向電極を備える対向電極室とイオン交換膜、逆浸透膜及びナノろ過膜からなる群から選択される1種の膜で隔離され、作用電極を備える作用電極室に、界面活性剤の少なくとも一部が除去されためっき組成物を導入し、導入されためっき組成物中の前記スズ（I V）イオンの少なくとも一部を、作用電極をカソードとして金属スズに還元する第2工程と、還元された金属スズの少なく

とも一部を、作用電極をアノードとしてスズ（ⅠⅠ）イオンに酸化する第3工程と、を含む。

[0009] めっき組成物から界面活性剤の少なくとも一部を除去してから、イオン交換膜等のスズイオンを透過し難い膜で隔離された対向電極室と作用電極室とを備える電気化学装置を用いて、スズ（ⅠⅤ）イオンを電気化学的に還元することで、スズ（ⅠⅤ）イオンを金属スズに効率的に還元することができる。これは例えば以下のように考えることができる。めっき組成物に含まれる界面活性剤の少なくとも一部が除去されることで、界面活性剤とカソードとの相互作用によるスズ（ⅠⅤ）イオンの還元阻害が抑制され、カソードにおけるスズ（ⅠⅤ）イオンの還元効率が向上すると考えられる。

[0010] 第1工程では、スズ（ⅠⅤ）イオンと界面活性剤とを含むめっき組成物から界面活性剤の少なくとも一部を除去する。めっき組成物は、電解めっき液であっても、無電解めっき液であってもよい。めっき組成物は、好ましくは電解めっき液、または電解スズめっき液であってよく、より好ましくは使用済みの電解スズめっき液であってよい。めっき組成物は、液媒体に少なくともスズ（ⅠⅤ）イオンと界面活性剤とが溶解したものであってよい。めっき組成物を構成する液媒体は、少なくとも水を含んでいればよく、水に加えて必要に応じて水溶性有機溶剤等を更に含んでいてよい。

[0011] めっき組成物に含まれる界面活性剤は、ノニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤、両性界面活性剤等のいずれであってもよい。また界面活性剤は、めっき組成物において、いわゆる光沢剤、レベラー等として機能するものであってよい。界面活性剤は、スズ（ⅠⅤ）イオンの還元効率の観点から、ノニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤及び両性界面活性剤からなる群から選択される少なくとも1種を含んでいてよい。めっき組成物に含まれる界面活性剤は1種のみであってもよく、2種以上の組み合わせであってもよい。

[0012] ノニオン系界面活性剤としては、例えばグリセリン、ソルビトール、ショ糖などの多価アルコールと脂肪酸がエステル結合したエステル型界面活性剤

；高級アルコール、アルキルフェノールなど水酸基を有する化合物に、エチレンオキシド、プロピレンオキシド等を付加して形成されるエーテル型界面活性剤；エステル型界面活性剤にエチレンオキシド、プロピレンオキシド等を付加して形成されるエステル・エーテル型界面活性剤などが挙げられる。ノニオン系界面活性剤として具体的には、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリオキシエチレンオクチルフェノール、ポリオキシエチレンβナフチルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテル、グリセリン脂肪酸エステルおよびそのエチレンオキシド付加物、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、脂肪酸モノエタノールアミドおよびそのエチレンオキシド付加物、脂肪酸-N-メチルモノエタノールアミドおよびそのエチレンオキシド付加物、脂肪酸ジエタノールアミドおよびそのエチレンオキシド付加物、ショ糖脂肪酸エステル、アルキル（ポリ）グリセリンエーテル、ポリグリセリン脂肪酸エステル、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル、脂肪酸メチルエステルエトキシレート、N-長鎖アルキルジメチルアミンオキシドなどが挙げられる。ノニオン系界面活性剤は、これらの構造中にフッ素原子が置換していてもよい。

[0013] カチオン系界面活性剤としては、例えばアミン塩型、第4級アンモニウム塩型等が挙げられる。カチオン性界面活性剤として具体的には、例えば、アルキル（またはアルケニル）トリメチルアンモニウム塩、アルキル（またはアルケニル）トリエチルアンモニウム塩、ジアルキル（またはアルケニル）ジメチルアンモニウム塩、アルキル（またはアルケニル）4級アンモニウム塩、エーテル基もしくはエステル基もしくはアミド基を含有するモノもしくはジアルキル（またはアルケニル）四級アンモニウム塩、アルキル（またはアルケニル）ピリジニウム塩、アルキル（またはアルケニル）ジメチルベンジルアンモニウム塩、アルキル（またはアルケニル）イソキノリニウム塩、ジアルキル（またはアルケニル）モルホニウム塩、ポリオキシエチレンアル

キル（またはアルケニル）アミン、アルキル（またはアルケニル）アミン塩、ポリアミン脂肪酸誘導体、アミルアルコール脂肪酸誘導体、塩化ベンザルコニウム、塩化ベンゼトニウム等が挙げられる。カチオン系界面活性剤は、これらの構造中にフッ素原子が置換していてもよい。

- [0014] 両性界面活性剤は、アルカリ性領域ではアニオン界面活性剤の性質を、酸性領域ではカチオン界面活性剤の性質を示す。両性界面活性剤としては、カルボン酸塩、スルホン酸塩等が挙げられ、アミノ酸型、ベタイン型等のいずれであってもよい。両性界面活性剤として具体的には、アルキルジメチルアミノ酢酸ベタイン、アルキルジメチル酢酸ベタイン、アルキルジメチルカルボキシベタイン、アルキルジメチルカルボキシメチレンアンモニウムベタイン、アルキルジメチルアンモニオアセタート、脂肪酸アミドプロピルジメチルアミノ酸ベタイン、アルキロイルアミドプロピルジメチルグリシン、2-アルキル-1-(2-ヒドロキシエチル)イミダゾリウム-1-アセタート、アルキルジアミノエチルグリシン、ジアルキルジアミノエチルグリシン、アルキルジメチルアミノオキンド等が挙げられる。
- [0015] アニオン系界面活性剤としては、カルボン酸塩、スルホン酸塩、硫酸エステル塩、リン酸エステル塩等が挙げられる。
- [0016] めっき組成物における界面活性剤の含有率は、例えば0.01 g/L以上10 g/L以下であってよく、好ましくは0.1 g/L以上、又は5 g/L以下であってよい。第1工程で除去された後のめっき組成物における界面活性剤の含有率は、例えば0.005 g/L以上であってよい。なお、界面活性剤の含有率は、表面張力を指標として測定することができる。具体的には滴数計を用いて測定することができる。
- [0017] めっき組成物に含まれるスズ(IV)イオンは、例えば水溶性スズ(IV)塩に由来してもよく、使用前のめっき組成物を構成するスズ(II)イオンが酸化されて生成したものであってよい。また、めっき組成物に含まれるスズ(IV)イオンは、単純な金属イオンであっても、錯イオンであってもよい。錯イオンを形成する錯化剤としては、例えばグルコン酸（グルコノラ

クトンを含む)、クエン酸、グルタル酸、コハク酸、リンゴ酸、酒石酸、乳酸及びこれらの塩または誘導体等を含むカルボン酸類;トリポリリン酸、ヒドロキシエタンジホスホン酸及びこれらの塩を含むリン酸類;ソルビトール、マンニトール及びこれらの塩等を含む糖類;フェニルアラニン、グルタミン酸、アスパラギン酸、アラニン、グリシン及びこれらの塩等を含むアミノ酸類;HEDTA、EDTA等が挙げられる。錯化剤は、これらからなる群から選択される少なくとも1種を含んでいてよく、少なくともグルコン酸を含んでいてよい。錯化剤は1種単独でも2種以上の組み合わせで用いてもよい。スズ(IV)イオンが錯イオンであることで、めっき組成物のpHを弱酸性から弱アルカリ性に設定することが可能となり、強酸又は強アルカリに弱い被めっき物(例えば、セラミックコンデンサなど、部材として酸化物を用いている物等)に対する浸食を抑制できる。

[0018] めっき組成物に含まれるスズ(IV)イオンの含有率は、例えば0.1g/L以上100g/L以下であってよく、好ましくは1g/L以上であってよい。また、めっき組成物に含まれる錯化剤の含有率は、例えばスズイオンと等モル以上20倍モル以下であってよく、好ましくは10倍モル以下であってよい。なお、めっき組成物に含まれるスズ(IV)イオンの含有率は、例えば高周波誘導結合プラズマ発光分光分析法(ICP-AES)、又は鉄粉による還元の後ヨウ素酸カリウムによる酸化還元滴定を用いて測定される。

[0019] めっき組成物は、スズ(IV)イオンに加えてスズ(II)イオンを含んでいてもよい。スズ(II)イオンは、単純な金属イオンであっても、錯イオンであってもよい。錯イオンを形成する錯化剤は、スズ(IV)イオンと同様である。めっき組成物がスズ(II)イオンを含む場合、めっき組成物に含まれるスズ(II)イオンの含有率は、例えば100g/L以下であってよく、好ましくは20g/L以下であってよい。なお、めっき組成物に含まれるスズ(II)イオンの含有率は、スズ(IV)イオンと同様にして測定される。

- [0020] スズ(Ⅱ)イオンの由来は、水溶性スズ(Ⅱ)塩であればよい。水溶性スズ(Ⅱ)塩として具体的には、例えば、硫酸第一スズ、塩化第一スズ、ホウフッ化スズ、アルカンスルホン酸スズ(Ⅱ)、アルカノールスルホン酸スズ(Ⅱ)、芳香族スルホン酸スズ(Ⅱ)等が挙げられ、これらからなる群から選択される少なくとも1種を含んでいてよく、少なくともアルカンスルホン酸スズ(Ⅱ)を含んでいてよい。アルカンスルホン酸スズ(Ⅱ)におけるアルカンスルホン酸としては、例えば炭素数1から3のアルカンスルホン酸が挙げられ、具体的にはメタンスルホン酸、エタンスルホン酸、プロパンスルホン酸、2-プロパンスルホン酸等が挙げられる。
- [0021] めっき組成物は、スズイオンに加えてスズ以外の他の金属イオンを更に含んでいてもよい。他の金属イオンとしては鉛イオン、銅イオン、銀イオン、ビスマスイオン、コバルトイオン、ニッケルイオン等の塩を挙げることができる。
- [0022] めっき組成物は、アルカリ金属イオン、アンモニウムイオン等を更に含んでいてもよい。アルカリ金属イオン、アンモニウムイオン等を含むことで、導電率が高くなり、電解めっき時に液抵抗による発熱が抑えられるとともに均一電着性が向上する傾向がある。アルカリ金属イオンとしては、リチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、ルビジウム、セシウム等が挙げられる。アルカリ金属イオン、アンモニウムイオン等は、例えば酸成分との塩としてめっき組成物に添加されてもよい。めっき組成物が、酸成分を含むことで、例えばめっき組成物の安定性がより向上する。酸成分としては、例えば硫酸、塩酸、アルカンスルホン酸、アルカノールスルホン酸、芳香族スルホン酸、リン酸、アルキルカルボン酸、アリールカルボン酸等を挙げることができ、これらからなる群から選択される少なくとも1種を含んでいてよい。これらの酸は1種単独でも2種以上の組み合わせで用いてもよい。
- [0023] めっき組成物のpHは、例えば1以上13以下であってよく、好ましくは3以上、又は4以上であってよく、また好ましくは11以下、又は9以下であってよい。めっき組成物のpHが前記範囲内であると、より効率的にスズ

(I V) イオンを還元できる傾向がある。めっき組成物の pH は、例えば pH 調整剤で所望の範囲に調整されてよい。pH 調整剤としては、例えば上述した酸成分に加えて、アルカリ金属水酸化物、アンモニア等が挙げられる。

[0024] めっき組成物は、酸化防止剤を更に含んでいてもよい。酸化防止剤を含むことで、例えば、めっき組成物の安定性が向上し、浴寿命を延長できる。酸化防止剤としては、例えばヒドロキノン、アスコルビン酸、カテコール、次亜リン酸、エリソルビン酸等が挙げられる。めっき組成物が酸化防止剤を含む場合、めっき組成物に含まれる酸化防止剤の含有率は、例えば 0.01 g/L 以上 20 g/L 以下であってよく、好ましくは 0.1 g/L 以上、又は 5 g/L 以下であってよい。

[0025] めっき組成物が酸化防止剤を含む場合、第 1 工程は酸化防止剤の少なくとも一部を除去することを含んでいてもよい。酸化防止剤の除去は、活性炭処理で行われてもよい。

[0026] 第 1 工程における界面活性剤の除去方法としては、例えば活性炭処理、ゲル濾過処理等を挙げることができる。第 1 工程における界面活性剤の除去方法は、好ましくは活性炭処理を含んでいてよい。活性炭処理による界面活性剤の除去方法は、例えばめっき組成物と活性炭とを接触させることを含んでいてよい。活性炭を用いることで、めっき組成物から界面活性剤の少なくとも一部をより効率的に除去することができる。第 1 工程では、界面活性剤を静電的に吸着させる方法（例えば、イオン交換樹脂と接触させる方法）と活性炭処理とを組み合わせてもよい。

[0027] 活性炭は、炭素を主な成分とし、化学的または物理的な賦活化処理が施された多孔質の物質である。活性炭処理に用いられる活性炭は、薬品賦活されたものであっても、ガス賦活されたものであってもよい。また、活性炭は粉末活性炭であっても、粒状活性炭であってもよく、これらの組み合わせであってもよい。

[0028] 活性炭の比表面積は、例えば $200 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $1500 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であってよく、好ましくは $300 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、または $700 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であっ

てよい。なお、比表面積はBET (Brunauer Emmett Teller) 理論に基づき、前処理として200℃で6時間熱処理した後、窒素ガスを用いて測定される。また、活性炭の平均細孔径は、例えば1.5 nm以上3.5 nm以下であってよく、好ましくは2.0 nm以上3.0 nm以下であってよい。活性炭のメソ孔形状は、INNES法による吸着側の平均細孔幅が、例えば2 nm以上30 nm以下であってよく、好ましくは4 nm以上10 nm以下であってよい。また、INNES法による脱着側の平均細孔幅が例えば2 nm以上5 nm以下であってよく、好ましくは2 nm以上3.5 nm以下であってよい。

[0029] めっき組成物との接触に用いられる活性炭の量は、活性炭の種類に応じて適宜選択すればよい。活性炭の使用量は、めっき組成物に含まれる界面活性剤の少なくとも一部を除去できる量であればよく、好ましくは界面活性剤の50質量%以上、70質量%以上、又は90質量%以上を除去するのに十分な量とすればよい。活性炭の使用量は、めっき組成物との接触方法に応じて選択してもよい。例えば、1パスで接触させる場合には、めっき組成物を循環させて接触させる場合に比べて、必要となる活性炭の量が多くなってよい。

[0030] めっき組成物と活性炭との接触は、例えばめっき組成物と活性炭とを混合した後に固液分離することで接触させてもよく、ろ過器、カートリッジ等に保持した活性炭にめっき組成物を通液して接触させてもよい。めっき組成物と活性炭の接触温度は、例えば0℃以上、又は70℃以下であってよい。

[0031] 第2工程では、作用電極を備える作用電極室と対向電極を備える対向電極室とを備え、作用電極室と対向電極室とがイオン交換膜、逆浸透膜及びナノろ過膜からなる群から選択される1種の膜で隔離された電気化学装置の作用電極室に、界面活性剤の少なくとも一部が除去されためっき組成物を導入し、導入されためっき組成物中のスズ(IV)イオンの少なくとも一部を、作用電極をカソードとして金属スズに還元する。電気化学装置の対向電極室には、導電性イオン含有水溶液が配置されてもよい。対向電極室に導電性イオ

ン含有水溶液が配置されていることで、より効率的にスズ（ⅠⅤ）イオンを還元することができる。

[0032] 作用電極室に備えられる作用電極の材質としては、例えば金、白金、白金被覆チタン、銀、ニッケル、グラファイト、スズ、チタン、酸化イリジウム等が挙げられる。対向電極の材質としては、白金、白金被覆チタン、金、ニッケル、酸化イリジウム、チタン、グラファイト、パラジウム等が挙げられる。作用電極室と対向電極室とはイオン交換膜で隔離される。これにより、より効率的にスズ（ⅠⅤ）イオンを還元することができる。イオン交換膜は、陽イオン交換膜であっても、陰イオン交換膜であっても、両者を組み合わせて用いてもよい。イオン交換膜は、購入可能なイオン交換膜から適宜選択して用いることができる。イオン交換膜は、スズ（ⅠⅤ）イオンの還元効率の観点から、少なくとも陽イオン交換膜を含んでいてよい。例えば、陽イオン交換膜は、スルホン化されたテトラフルオロエチレンを基にしたフッ素樹脂の共重合体を含んでいてよい。また、イオン交換膜に代えて、例えば、逆浸透膜（RO膜）、ナノろ過膜（NF膜、ルーズRO膜）等のスズイオンを通しにくい膜を用いてよい。

[0033] 対向電極室に導電性イオン含有水溶液が配置される場合、導電性イオン含有水溶液は、少なくとも水と水溶性金属塩とを含んでいてよい。水溶性金属塩は、金属イオンとして、例えばアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン等を含んでいてよい。また水溶性金属塩は、陰イオンとして、例えば硫酸イオン、硝酸イオン、リン酸イオン等を含んでいてよい。

[0034] 第2工程では、作用電極室に導入されためっき組成物中の前記スズ（ⅠⅤ）イオンの少なくとも一部を、作用電極をカソードとして第1の電気分解処理することで、金属スズに還元する。還元されて生成した金属スズは、例えば作用電極上に堆積してよい。スズ（ⅠⅤ）イオンの電気分解における電流密度は、例えば 0.05 A/dm^2 以上 1 A/dm^2 以下であってよく、好ましくは 0.1 A/dm^2 以上、または 0.5 A/dm^2 以下であってよい。電気分解における温度は、例えば 30°C 以上 80°C 以下であってよく、好まし

くは35℃以上、または75℃以下であってよい。電気分解に要する時間は、例えば10分間以上200時間以下であってよい。

[0035] 第3工程では、第2工程で還元されて生成した金属スズの少なくとも一部を、作用電極をアノードとして第2の電気分解処理することで、スズ(II)イオンに酸化する。第3工程では、第2工程で作用電極上に堆積した金属スズを、作用電極をアノードとして電気分解してスズ(II)イオンに酸化してよい。すなわち、第3工程は、第2工程のスズ(IV)イオンの還元を引き続いて、同一の電気化学装置を用いて実施されてよい。

[0036] 金属スズの電気分解における電流密度は、例えば0.5A/dm²以上100A/dm²以下であってよい。また金属スズの電気分解における温度は、例えば10℃以上80℃以下であってよく、好ましくは15℃以上、または75℃以下であってよい。電気分解に要する時間は、例えば0.2時間以上10時間以下であってよい。

[0037] めっき組成物の再生方法は、第3工程後のめっき組成物に界面活性剤を添加する工程をさらに含んでもよい。界面活性剤が添加されためっき組成物を用いることで、より良好な表面を有するめっきが形成される。添加される界面活性剤は、第1工程で除去される界面活性剤と同種であってよい。また、界面活性剤の添加量は、第1工程における除去量と同程度であってよい。

[0038] めっき組成物の再生装置

めっき組成物の再生装置は、界面活性剤除去手段と、作用電極を備える作用電極室と、対向電極を備える対向電極室と、作用電極室と対向電極室とを隔離する、イオン交換膜、逆浸透膜及びナノろ過膜からなる群から選択される1種の膜とを備える。めっき組成物の再生装置は、上述しためっき組成物の再生方法に用いることができる。

[0039] 再生装置が備える界面活性剤除去手段としては、例えば活性炭処理、ゲル濾過処理等を挙げることができる。界面活性剤除去手段は、好ましくは活性炭処理を含んでいてよい。活性炭処理による界面活性剤の除去は、例えばめ

つき組成物と活性炭とを接触させることを含んでよい。活性炭を用いることで、めっき組成物から界面活性剤をより効率的に除去することができる。めっき組成物と活性炭とを接触は、例えばカートリッジ等に保持した活性炭にめっき組成物を通液して接触させてよい。すなわち、再生装置は、活性炭が充填され、めっき組成物が通液可能に構成されたカートリッジを備えていてもよい。

[0040] 再生装置は、作用電極室と、対向電極室と、作用電極室と対向電極室とを隔離する、イオン交換膜、逆浸透膜及びナノろ過膜からなる群から選択される１種の膜とを備え、電気分解処理が可能に構成された電気化学装置を備えていてよい。再生装置は、電気分解処理を可能にする電源装置、制御装置、温度制御装置等をさらに備えていてよい。

[0041] 本発明は、以下の態様を包含してもよい。

< 1 > スズ（ⅠⅤ）イオンと界面活性剤とを含むめっき組成物から前記界面活性剤の少なくとも一部を除去することと、対向電極を備える対向電極室とイオン交換膜、逆浸透膜及びナノろ過膜からなる群から選択される１種の膜で隔離され、作用電極を備える作用電極室に、前記界面活性剤の少なくとも一部が除去されためっき組成物を導入し、前記導入されためっき組成物中の前記スズ（ⅠⅤ）イオンの少なくとも一部を、前記作用電極をカソードとして金属スズに還元することと、前記還元された金属スズの少なくとも一部を、前記作用電極をアノードとしてスズ（ⅠⅠ）イオンに酸化することと、を含むめっき組成物の再生方法。

[0042] < 2 > 前記スズ（ⅠⅤ）イオンの少なくとも一部は、スズ（ⅠⅤ）グルコン酸錯体を形成している< 1 >に記載の再生方法。

[0043] < 3 > 前記イオン交換膜は、陽イオン交換膜である< 1 >または< 2 >に記載の再生方法。

[0044] < 4 > 前記作用電極室のpHが、１以上１３以下である< 1 >から< 3 >のいずれかに記載の再生方法。

[0045] < 5 > 前記対向電極室は、導電性イオン含有水溶液を備える< 1 >から<

4>のいずれかに記載の再生方法。

[0046] <6> 前記めっき組成物から前記界面活性剤の少なくとも一部を除去することは、前記めっき組成物と活性炭とを接触させることを含む<1>から<5>のいずれかに記載の再生方法。

[0047] <7> 前記界面活性剤は、ノニオン系界面活性剤及びカチオン系界面活性剤からなる群から選択される少なくとも1種を含む<1>から<6>のいずれかに記載の再生方法。

[0048] <8> 前記めっき組成物は、酸化防止剤を含む<1>から<7>のいずれかに記載の再生方法。

[0049] <9> 界面活性剤除去手段と、作用電極を備える作用電極室と、対向電極を備える対向電極室と、前記作用電極室と対向電極室とを隔離する、イオン交換膜、逆浸透膜及びナノろ過膜からなる群から選択される1種の膜とを備えるめっき組成物の再生装置。

[0050] <10> <1>から<8>のいずれに記載のめっき組成物の再生方法におけるめっき組成物の再生装置の使用であって、前記めっき組成物の再生装置は、界面活性剤除去手段と、作用電極を備える作用電極室と、対向電極を備える対向電極室と、前記作用電極室と対向電極室とを隔離する、イオン交換膜、逆浸透膜及びナノろ過膜からなる群から選択される1種の膜とを備える、めっき組成物の再生装置の使用。

実施例

[0051] 以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0052] 参考例

めっき組成物の調製

精製水、スズ(Ⅳ)イオン源としてスズ(Ⅳ)酸カリウム、スズ(Ⅱ)イオン源としてメタンスルホン酸スズ(Ⅱ)、グルコン酸、デシルトリメチルアンモニウムクロリドを含むカチオン系界面活性剤、ヒドロキノン、メタンスルホン酸ナトリウムを用いて、以下に示す組成を有するめっき組

成物を調製した。

- [0053] スズ（IV）イオン： 0.16 mol/L
スズ（II）イオン： 0.04 mol/L
グルコン酸： 0.8 mol/L
メタンスルホン酸： 1.2 mol/L
界面活性剤： 1 g/L
ヒドロキノン： 1 g/L
ナトリウムイオン： 1.4 mol/L

[0054] 実施例 1

上記で調製しためっき組成物 2 L について、ろ過器に取り付けた活性炭カートリッジ（環境テクノス株式会社製；MX）を、室温（ 25°C ）下で通過させて、電気化学装置の作用電極室に導入した。電気化学装置は、作用電極として白金コートチタン電極、対向電極として白金コートチタン電極を備え、作用電極室と対向電極室が陽イオン交換膜（NoafionTM 424）で隔離されている。電気分解装置の対向電極室に 10 g/L の硫酸ナトリウム水溶液をいれ、作用電極をカソードとして、 40°C から 70°C の液温で、 0.1 A/dm^2 から 0.5 A/dm^2 の電流密度で、電流値 36.1 A 、1 時間の電気分解処理を行った。次いで、作用電極をアノードとして、 20°C から 70°C の液温で、 1 A/dm^2 から 80 A/dm^2 の電流密度で、電流値 34.3 A 、0.5 時間の電気分解処理を行って、処理気のめっき組成物として、再生されためっき組成物を得た。

- [0055] 再生されためっき組成物について、酸化還元滴定と高周波誘導結合プラズマ発光分光分析法（ICP-AES）を組み合わせ、スズ（IV）イオンとスズ（II）イオンの濃度を評価した。酸化還元滴定として具体的には、でんぷんを指示薬として 2 M 塩酸中、ヨウ素標準液を用いて滴定することで、スズ（II）イオンの濃度を算出した。また ICP-AES を用いてスズイオンの総濃度を算出し、スズ（II）イオンの濃度を差し引くことでスズ（IV）イオンの濃度を算出した。

[0056] その結果、再生されためっき組成物では、スズ（ⅠⅤ）イオンの濃度は0.04 mol/Lであり、スズ（ⅠⅠ）イオンの濃度は0.16 mol/Lであった。この結果から、スズ（ⅠⅤ）イオンの還元効率は95%と評価される。なお還元効率は、第3工程における積算電流値を、第2工程における積算電流値の1/2の値で除することで算出される。

[0057] ここで、活性炭カートリッジ（MX）に含まれる活性炭は、BET法による比表面積が437 m²/gであり、平均細孔径2.4 nmであった。またメソ孔形状は、INNES法による吸着側の平均細孔幅が6.0 nmであり、脱着側の平均細孔幅は2.1 nmであった。

[0058] なお、活性炭カートリッジを日本フィルター株式会社製のYCC-Rに変更した場合でも同様の結果が得られた。

[0059] ここで、活性炭カートリッジ（YCC-R）に含まれる活性炭は、BET法による活性炭の比表面積が1237 m²/gであり、平均細孔径が1.8 nmであった。またメソ孔形状は、INNES法による吸着側の平均細孔幅が2.5 nmであり、脱着側の平均細孔幅は4.0 nmであった。

[0060] 比較例 1

めっき組成物を、活性炭カートリッジを通過させずに直接、作用電極室に導入したこと以外は実施例1と同様にして2回の電気分解処理を行って、処理後のめっき組成物を得た。

[0061] 得られた処理後のめっき組成物について、同様にしてスズ（ⅠⅤ）イオンとスズ（ⅠⅠ）イオンの濃度を評価したところ、スズ（ⅠⅤ）イオンの濃度は0.19 mol/Lであり、スズ（ⅠⅠ）イオンの濃度は0.01 mol/Lであった。この結果から、スズ（ⅠⅤ）イオンの還元効率は0%と評価される。

[0062] 比較例 2

電気分解装置として、作用電極室と対向電極室が陽イオン交換膜で隔離されておらず、互いに通液可能な状態の電気分解装置を用いたこと以外は、実施例1と同様にして2回の電気分解処理を行って、処理後のめっき組成物を

得た。

[0063] 得られた処理後のめっき組成物について、同様にしてスズ（Ⅱ）イオンとスズ（Ⅳ）イオンの濃度を評価したところ、スズ（Ⅱ）イオンの濃度は0.20mol/Lであり、スズ（Ⅳ）イオンの濃度は0.0mol/Lであった。この結果から、スズ（Ⅱ）イオンの還元効率は0%と評価される。

[0064] 日本国特許出願2022-189216号（出願日：2022年11月28日）の開示はその全体が参照により本明細書に取り込まれる。本明細書に記載された全ての文献、特許出願、及び技術規格は、個々の文献、特許出願、及び技術規格が参照により取り込まれることが具体的かつ個々に記された場合と同程度に、本明細書に参照により取り込まれる。

請求の範囲

- [請求項1] スズ（ⅠⅤ）イオンと界面活性剤とを含むめっき組成物から前記界面活性剤の少なくとも一部を除去することと、
- 対向電極を備える対向電極室とイオン交換膜、逆浸透膜及びナノろ過膜からなる群から選択される１種の膜で隔離され、作用電極を備える作用電極室に、前記界面活性剤の少なくとも一部が除去されためっき組成物を導入し、前記導入されためっき組成物中の前記スズ（ⅠⅤ）イオンの少なくとも一部を、前記作用電極をカソードとして金属スズに還元することと、
- 前記還元された金属スズの少なくとも一部を、前記作用電極をアノードとしてスズ（ⅠⅠ）イオンに酸化することと、を含むめっき組成物の再生方法。
- [請求項2] 前記スズ（ⅠⅤ）イオンの少なくとも一部は、スズ（ⅠⅤ）グルコン酸錯体を形成している請求項１に記載の再生方法。
- [請求項3] 前記イオン交換膜は、陽イオン交換膜である請求項１または２に記載の再生方法。
- [請求項4] 前記作用電極室のｐＨが、１以上１３以下である請求項１から３のいずれかに記載の再生方法。
- [請求項5] 前記対向電極室に導電性イオン含有水溶液が配置される請求項１から４のいずれかに記載の再生方法。
- [請求項6] 前記めっき組成物から前記界面活性剤の少なくとも一部を除去することは、前記めっき組成物と活性炭とを接触させることを含む請求項１から５のいずれかに記載の再生方法。
- [請求項7] 前記界面活性剤は、ノニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤及び両性界面活性剤からなる群から選択される少なくとも１種を含む請求項１から６のいずれかに記載の再生方法。
- [請求項8] 前記めっき組成物は、酸化防止剤を含む請求項１から７のいずれかに記載の再生方法。

[請求項9] 界面活性剤除去手段と、作用電極を備える作用電極室と、対向電極を備える対向電極室と、前記作用電極室と対向電極室とを隔離する、イオン交換膜、逆浸透膜及びナノろ過膜からなる群から選択される1種の膜とを備えるめっき組成物の再生装置。