

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁶

C07D 235/18

(45) 공고일자 2000년 08월 01일

(11) 등록번호 10-0263516

(24) 등록일자 2000년 05월 17일

(21) 출원번호 10-1992-0025495

(22) 출원일자 1992년 12월 24일

(65) 공개번호 특 1993-0016403

(43) 공개일자 1993년 08월 26일

(30) 우선권주장 92-18415 1992년 01월 08일 일본(JP)

(73) 특허권자 엣쿠 가부시키가이샤 마에다 고사쿠

일본국 효고Ken 아마가사키시 히가시하츠시마쵸 1

(72) 발명자 마끼 요시로

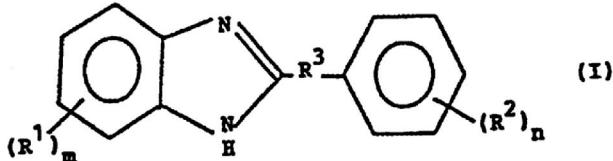
일본국 교또후 교또시 나까교구 미부보쵸 48-3 미부보쵸 다이니 단찌 3-408
후루가와 요시아끼일본국 오사까후 오사까시 니시요도가와구 히메자토 2-5-8-604
야마나미 마끼

일본국 오사까후 오사까시 미꾸리야 995-70

(74) 대리인 신용길

심사관 : 이수형**(54) 벤즈이미다졸 유도체 및 이를 함유하는 동 및 동합금의 표면처리 조성물****요약**

본 발명은 벤즈이미다졸 유도체를 개시한다. 벤즈이미다졸은 다음 일반식(I)로 표시된다.



(식중, R¹은 수소원자, 저급알킬기 또는 할로겐원자를 나타내고, R²는 수소원자, 또는 저급알킬기를 나타내며, R³은 탄소수 1~18개의 알킬렌기를 나타내며, n 및 m은 0내지 3의 정수이다.)

이 화합물은 우수한 방청효과를 가지며, 특히 프린트 배선판의 방청에 유용한 벤즈이미다졸 유도체를 함유하는 동 및 동합금의 표면처리 조성물의 성분으로 사용될 수 있다.

대표도**도1****명세서**

[발명의 명칭]

벤즈이미다졸 유도체 및 이를 함유하는 동 및 동합금의 표면처리 조성물

[도면의 간단한 설명]

제1도는 실시예 1에서 제조한 본 발명 화합물 1의 FT-IR의 스펙트럼을 나타내는 것이다.

제2도는 화합물 1의 UV흡수 스펙트럼을 나타내는 것이다.

제3도는 메니스코그래프법에 의한 납땜 습윤성의 측정 습윤성 곡선을 나타내는 것으로, t₁은 침지개시로부터 표면 장력에 의한 부력의 피크에 도달할 때까지 걸리는 시간으로 침지의 속도와 습윤성의 시간에 의해 결정되며, t₂는 침지개시로부터 표면 장력에 의한 부력이 0, 즉 접촉각 90°으로 될 때까지의 시간을 나타낸다.

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 신규 벤즈이미다졸 유도체 및 이를 함유한 동 및 동합금의 표면처리 조성물에 관한 것이다. 본 발명의 표면 처리 조성물은 특히 프린트 배선판의 방청제로 유용한 벤즈이미다졸 유도체를 함유하는 동 및 동합금 표면의 처리 조성물에 관한 것이다.

프린트 배선판의 통 또는 통합금으로 된 회로를 방청하고 납땜성을 유지하는 방법으로서는 회로를 다른 금속으로 피복하는 방법, 예를 들면 납땜, 금, 팔라듐 등으로 도금하는 방법이나 핫 에어 레벨러 (hot air leveler)법으로 불리우는 납땜코팅에 의한 방법, 유기피막으로 피복하는 방법이 있다.

후자의 방법에서 사용되는 유기피막을 형성하는 재료에는 프린트 배선판 전체를 코팅하는 로진계 프리플럭스(preflux)와 선택적으로 동회로부에 화학반응으로 피막을 형성하는 알킬이미다졸계 프리플럭스가 있다.

로진계 프리플럭스는 천연 로진, 로진에스테르, 로진 변성 말레인산 수지 등을 유기 용제에 용해시킨 것을 프린트 배선판 전체에 도표, 분무 또는 침지시켜 처리한 후, 건조하여 피막을 형성하는 방법이 사용된다. 그러나, 이 방법에서는 유기용제가 휘발하기 때문에 작업환경 및 안정성의 문제가 있다.

알킬이미다졸계 프리플럭스는 수용성이며, 작업 환경이나 안전성의 면에서 우수하나 고온에서 변질되어 납땜시에 사용되는 포스트플럭스의 작용을 저해하고 납땜성을 나쁘게 하는 결점이 있다.

근년 프린트 배선판에 전자 부품을 접합하는 방법은 표면실장법으로 이행하고 있으며, 부품의 임시 장착이나 크림 납땜의 리플로우 등에서 고온으로 되는 기회가 많게 되고 있다. 그 때문에 고온으로 노출된 후에도 납땜성이 저하하지 않는 표면 처리 조성물이 요구되어 왔다.

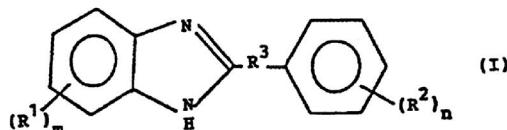
이러한 요구에 부응하기 위해 개발된 것으로서 일본국 특허 공개 124395/1991호에서는 2위치에 수소원자, 알킬기 또는 아릴기를 갖는 벤즈이미다졸계 화합물을 사용한 프리플럭스가 개시되어 있다.

전기 공보에 기재된 바와 같이 알킬이미다졸계 프리플럭스의 내열성을 만족시킬 수 있을지라도, 고온으로 노출된 후의 납땜성의 요구는 더욱 고도한 것으로 되어 있는 것이 현상이다.

본 발명자는 이러한 상황에서 수많은 화합물을 합성하고 프리플럭스와 내열성의 적용성을 예의 연구한 결과, 어떤 벤즈이미다졸 유도체가 통 또는 통합금 표면에 우수한 피복을 생성하고, 또한 고온에 노출된 후에도 휘발성 용매를 사용하지 않고도 우수한 납땜성을 나타냄을 발견하고 본 발명을 완성하게 되었다.

본 발명의 목적은 하기 일반식(I)의 벤즈이미다졸 유도체를 제공하는 것이다.

상기 식중,



R^1 은 수소원자, 저급알킬기 또는 할로겐원자를 나타내고, R^2 는 수소원자, 또 저급알킬기를 나타내며, R^3 는 탄소수 1~18개의 알킬렌기를 나타내며, n 및 m은 0~3의 정수이다.

본 발명의 다른 목적은 유효성분으로 상기 벤즈이미다졸 유도체를 함유하는 통 또는 통합금 표면처리 조성물을 제공하는 것이다.

본 발명의 이들 다른 목적, 태양 및 잇점은 후술하는 구체예 및 첨부도면에 의해 더 명백해질 것이다.

본 발명의 벤즈이미다졸 유도체로 표시되는 일반식(I) 화합물 중 R^1 은 수소원자, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, t-부틸기 등과 같은 탄소수 1 내지 4의 저급알킬기, Cl, Br 등과 같은 할로겐 원자를 나타낸다. R^2 는 수소원자 또는 메틸기, 에틸기, n-프로필기와 같은 탄소수 1~4의 저급알킬기 또는 n-노닐기 등을 나타내고, R^3 는 메틸, 에틸, 프로필, 부틸기, 옥틸, 노닐 또는 운데실기와 같은 탄소수 1~18, 바람직하기로는 2-8의 알킬렌기를 나타낸다. 또한 이들 알킬렌기를 분쇄하여도 좋다. 또한 이들은 불포화 결합 또는 다른 치환기를 가져도 좋다.

일반식(I)에서 R^3 가 없이 이미다졸이 직접 페닐 또는 아르알킬에 결합되어 있는 화합물은 통 또는 통합금 표면에 피막을 형성하기 어려워 목적하는 성능을 얻을 수 없고, 또한 일반식(I)중 R^3 의 탄소수 18을 넘는 알킬렌기를 갖는 화합물은 기술적으로 합성하기 곤란하고, 용해성도 불충분하게 되고 경제적으로 불리하다.

일반식(I) 화합물의 구체례로서 통 및 통합금의 표면처리 조성물의 유효성분으로서 바람직한 것은

2-벤질벤즈이미다졸,

2-(2-페닐에틸)벤즈이미다졸,

2-(3-페닐프로필)벤즈이미다졸,

2-(2-페닐프로필)벤즈이미다졸,

2-(4-페닐부틸)벤즈이미다졸,

2-(3-페닐부틸)벤즈이미다졸,

2-(9-페닐노닐)벤즈이미다졸,

2-(8-페닐옥틸)벤즈이미다졸,

2-(11-페닐운데실)벤즈이미다졸,
 2-(10-페닐운데실)벤즈이미다졸
 등과 같은 2-(페닐알킬)벤즈이미다졸;
 2-벤질-5-메틸벤즈이미다졸,
 2-벤질-5-에틸벤즈이미다졸,
 2-(2-페닐에틸)-5-메틸벤즈이미다졸,
 2-(2-페닐에틸)-5-에틸벤즈이미다졸,
 2-(3-페닐프로필)-4-에틸벤즈이미다졸,
 2-(2-페닐프로필)-5-메틸벤즈이미다졸,
 2-(4-페닐부틸)-5-메틸벤즈이미다졸,
 2-(3-페닐부틸)-4-에틸벤즈이미다졸
 등과 같은 2-(페닐알킬)알킬벤즈이미다졸;
 2-(2-톨릴에틸)-5-메틸벤즈이미다졸,
 2-(3-톨릴프로필)-4-에틸벤즈이미다졸,
 2-(2-톨릴프로필)-5-메틸벤즈이미다졸,
 2-(2-크실릴에틸)-5-메틸벤즈이미다졸,
 2-(3-크실릴프로필)-4-메틸벤즈이미다졸,
 2-(2-크실릴프로필)-5-에틸벤즈이미다졸

등과 같은 2-(알킬페닐알킬)알킬벤즈이미다졸 등을 들 수 있다.

본 발명의 벤즈이미다졸유도체, 예컨대 2-(페닐알킬) 벤즈이미다졸은 이 화합물의 2-위치 치환기로 되는 페닐기를 함유하는 고급지방산과 0-페닐렌디아민을 P-톨루엔 술폰산을 촉매로서 170~200°C에서 가열 반응시키고, 미반응 지방산 등을 제거함으로써 용이하게 제조될 수 있다. 생성 화합물을 FT-IR스펙트럼, UV스펙트럼 등에 의해 확인할 수 있다.

본 발명의 벤즈이미다졸 유도체에 특별히 한정하지 않으나, 예를 들면 다음에 상세히 상술하는 동 및 동합금의 표면처리용 조성물로서의 사용외에 에폭시수지의 경화제, 염색조제, 유기합성 중간체 등에 유용하다.

본 발명의 벤즈이미다졸 유도체를 동 및 동합금의 표면처리 조성물로서 사용되는 경우, 본 발명의 벤즈이미다졸 유도체를 가용화 또는 유화시키기 위하여 통상 포름산, 아세트산, 프로피온산, 글리콜산, n-부티르산, 이소부티르산, 아크릴산, 크로톤산, 이소크로톤산, 옥살산, 말론산, 숙신산, 아디프산, 밀레산, 아세틸렌 디카르복실산, 모노클로로아세트산, 트리클로로아세트산, 젖산, 옥시부티르산 글리세린산, 타르타르산, 말산, 시트르산 등과 같은 유기산; 염산, 황산, 질산, 인산 등과 같은 무기산; 아세트산 아연, 황산아연, 인산아연, 염화아연, 아세트산 납, 산화철, 염화구리, 인산구리, 탄산구리, 아세트산구리 등과 같은 금속화합물을 등을 함유하는 수용액 또는 메탄올, 에탄올, 이소프로필 알코올, 애틸렌 글리콜모노메틸 에테르, 에틸렌글리콜 모노에틸에테르 등의 수용성 용매로 이루어진 군에서 선택된 적어도 1종의 액과 혼합하여 사용된다.

상기 표면처리 조성물에 사용되는 본 발명의 벤즈이미다졸 유도체나 이를 가용화 또는 유화시키기 위해 사용되는 유기산 등은 각각 단독으로 하던가, 임의의 비율로 혼합하여 사용하는 것도 가능하다. 또한 종래부터 표면처리에 사용되고 있는 각종 첨가제를 필요에 따라 첨가하여도 좋다.

표면처리 조성물에 사용되는 본 발명의 벤즈이미다졸 유도체의 양은 0.1~5.0%가 바람직하다.

본 발명의 표면처리 조성물을 동 또는 동합금 표면에 처리하기 위하여는 침지, 분무, 롤러 코터, 페인트 브라쉬로 페인팅 등 어느 방법도 좋다.

이하, 실시예, 비교예로서 본 발명을 더욱 상세히 설명한다.

[실시예 1]

〈 2-(5-페닐펜틸)벤즈이미다졸의 제조〉

0-페닐렌디아민 108gm(1몰), 6-페닐헥사논산 192gm(1몰) 및 p-톨루엔 술폰산 · 1수화물 190gm(1몰)을 충분히 혼합 교반하면서 맨틀히터에서 가열했다. 30~40분 동안 200°C까지 승온하고, 200~220°C에서 수증기가 거의 없게 될 때까지 3~4 시간 가열했다. 160~170°C 부근에서 수증기를 방출하여 용융, 액화했다. 가열종료후에 반응생성물을 암모니아수중에 놓고, 교반, 고화한 것을 여과, 수세, 건조하여 청자색의 분체를 얻었다.

얻어진 분체를 용매로 재결정시켜 백색의 침상결정을 수율 90% 이상으로 얻었다. 얻어진 화합물은 FT-IR 및 UV 흡광도의 측정결과 (제 1도, 제 2도)로부터 목적 화합물임을 확인했다.

[실시예 2~11]

< 각종 벤즈이미다졸 유도체의 제조>

실시예 1과 같은 방법으로 표 1에 나타낸 알킬벤즈이미다졸(본 발명의 화합물 2-11)를 합성했다.

[실시예 12]

< 동 또는 동합금 표면처리 조성물 >

실시예 2-11에서 제조한 각각의 벤즈이미다졸 유도체 (1g)를 아세트산에 녹인 용액을 아세트산에 포화 시켰다. 또 0.04g의 염화 제1동을 25% 암모니아수에 가하고 충분히 교반하여 또다른 용액을 제조했다. 각 용액, 즉 벤즈이미다졸 유도체 용액과 염화 제 1동을 물 100g에 넣고 교반하여 처리 용액을 얻었다.

1cm x 5cm x 0.3mm의 동판을 탈지, 수세, 마이크로 엣칭 [Mec Bright CB-801(황산과 과산화수소를 함유하는 용액, 맥꾸 가부시끼 가이샤의 상표명)에 시험편을 침지하는 공정] 한 후 수행했다. 각 시험편을 상기 용액에 40°C에서 1분간 침지하고, 수세한 후 건조하고, 열풍순환기에 넣고 200°C에서 10분 동안 가열했다. 얻어진 시험편에 포스트플럭스를 걸고 표면 장력법(Meniscograph method)에 의해 납땜 습윤성(wettability)시험을 수행하였다. 그 결과를 표 1에 나타냈다.

[비교예 1]

2-운데실-4-이미다졸 1g을 아세트산 2g에 가하고 균일하게 혼합한다. 별도로 염화 제1동 0.04g을 25% 암모니아수 0.6g에 가하여 충분히 교반한다. 양 용액을 물 100g중에 각각 가하고, 충분히 교반하여 처리액을 조제했다.

1cm x 5cm x 0.3mm의 동판을 탈지하고 수세한 후, 마이크로엣칭(Mec Bright CB-801, Mec Co.)하고 수세 처리하여 표면 청정한 시험편을 준비했다. 이 시험편을 상기 2-운데실-4-이미다졸 용액에서 30°C, 1분의 조건으로 침지처리한 후, 수세하고 건조했다. 이어서 열풍 순환기에 넣고 200°C에서 10분간 가열했다. 이 시험편에 포스트플럭스를 걸고 실시예 12와 동일한 방법으로 습윤성 시험을 수행했다.

그 결과를 실시예 12에서 얻은 결과와 함께 표 1에 나타냈다.

[비교예 2]

2-메틸벤즈이미다졸(비교화합물 2) 1g을 아세트산 2g에 넣고 균일하게 혼합했다. 그런 다음 이 용액에 물 100g을 서서히 가한 후 염화 제1동 0.02g을 가했다. 이 혼합물을 충분히 교반하여 처리액을 만들었다.

1cm x 5cm x 0.3mm의 동판을 탈지하고 수세한 후, 마이크로엣칭(Mec Bright CB-801, Mec Co.)하고 수세 했다. 이 시험편을 2-메틸벤즈이미다졸 용액에 40°C에서 1분간 침지하고, 수세한 후, 열풍 순환기에 넣고 200°C에서 10분간 가열했다. 이 시험편을 포스트플럭스에 걸고 실시예 12와 동일한 방법으로 습윤성 시험을 수행했다.

그 결과를 표 1에 나타냈다.

[비교예 3]

2-페닐-5-메틸벤즈이미다졸 1g을 아세트산 20g과 메탄을 1g을 균일하게 혼합하고 물 100g을 서서히 가했다. 다시 염화제2동 0.02g을 가하고 충분히 교반하여 처리액을 만들었다.

1cm x 5cm x 0.3mm의 동판을 탈지하고 수세한 후, 마이크로 엣칭[Mec Bright CB-801, Mec Co.]하고 수세 했다. 이 시험편을 2-페닐-5-메틸벤즈이미다졸용액에 40°C에서 1분간 침지한 후, 수세하고, 건조한 후 열풍순환기에 넣어 200°C에서 10분간 가열했다. 이 시험편을 포스트플럭스에 걸고 실시예 12와 동일한 방법으로 시험을 수행했다.

그 결과를 표 1에 나타냈다.

[표 1]

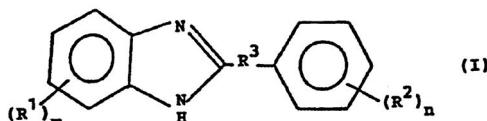
화합물	벤조아미다졸 유도체	납땜습윤성(초)	
		t_1	t_2
1	2-(5-페닐펜틸)벤즈아미다졸	0.49	1.23
2	2-벨질벤즈아미다졸	0.49	1.12
3	2-(2-페닐에틸)벤즈아미다졸	0.43	1.10
4	2-(3-페닐프로필)벤즈아미다졸	0.46	1.27
5	2-(4-페닐부틸)벤즈아미다졸	0.48	1.21
6	2-(9-페닐노닐)벤즈아미다졸	0.51	1.30
7	2-벤질-5-메틸벤즈아미다졸	0.47	1.42
8	2-벤질-5-에틸벤즈아미다졸	0.49	1.38
9	2-(2-페닐에틸)-5-메틸벤즈아미다졸	0.45	1.26
10	2-(4-페닐부틸)-5-메틸벤즈아미다졸	0.47	1.23
11	2-(2-톨릴에틸)-5-메틸벤즈아미다졸	0.53	1.40
비교화합물			
1	2-운데실-4-아미다졸	습윤 없음	
2	2-메틸벤즈아미다졸	습윤 없음	
3	2-페닐-5-메틸벤즈아미다졸	0.73	3.37

본 발명은 신규 벤즈아미다졸 유도체를 제공한다. 이 벤즈아미다졸 유도체는 동 및 동합금의 표면처리 조성물로 적합하다. 본 발명의 표면처리 조성물은 내열성이 우수하며 고온에 노출된 후에도 동 및 동합금 표면에 대단히 양호한 피막을 형성하기 때문에 프린트 배선판에 전자 부품을 표면 실장할 때 특히 현저한 효과를 발휘한다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

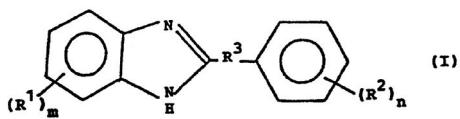
(2회 정정) 다음 일반식(I)로 표시되는 벤즈아미다졸.



상기 식중, R^1 은 수소원자 또는 저급알킬기를 나타내고, R^2 는 수소원자, 또는 저급알킬기를 나타내며, R^3 은 탄소수 1~18개의 알킬렌기를 나타내며, n 및 m은 0 내지 1의 정수이다.

청구항 2

(2회 정정) 하기 일반식(I)로 표시되는 벤즈아미다졸을 유효성분으로 함유하는 것을 특징으로 하는 동 또는 동합금 표면처리 조성물.



상기 식중, R^1 은 수소원자 또는 저급알킬기를 나타내고, R^2 는 수소원자, 또는 저급알킬기를 나타내며, R^3 은 탄소수 1~18개의 알킬렌기를 나타내며, n 및 m은 0 내지 1의 정수이다.

청구항 3

(1회 정정) 제2항에 있어서, 벤즈아미다졸 유도체의 용해성 또는 분산성 개선하기 위하여 포름산, 아세트산, 프로피온산, 글리콜산, n-부티르산, 이소부티르산, 아크릴산, 크로톤산, 이소크로톤산, 옥살산, 말론산, 속신산, 아디핀산, 말레인산, 아세틸렌 디카르복실산, 모노클로로아세트산, 트리클로로아세트산, 젖산, 옥시부티르산, 글리세린산, 타르타르산, 말산, 또는 시트르산과 같은 유기산; 염산, 황산, 질산, 또는 인산과 같은 무기산; 아세트산 아연, 황산아연, 인산아연, 염화아연, 아세트산 납, 산화철, 염

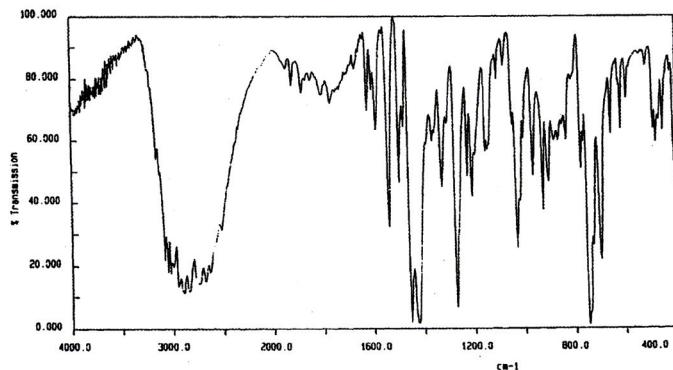
화구리, 인산구리, 탄산구리, 아세트산구리 등과 같은 금속화합물; 및 메탄올, 에탄올, 이소프로필 알코올, 에틸렌글리콜모노메틸 에테르 또는 에틸렌글리콜 모노에틸에테르와 같은 수용성 용매로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 함유하는 조성물.

청구항 4

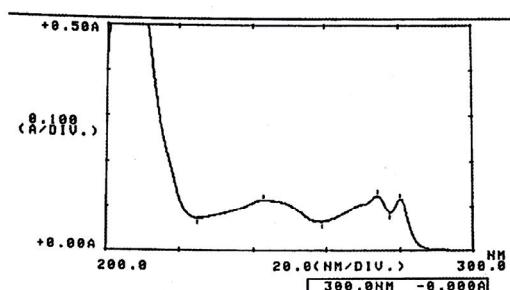
(1회 정정) 제2항에 있어서, 벤즈이미다졸 유도체의 함유량이 0.1~0.5 중량%인 조성물.

도면

도면1



도면2



*** PEAK-PICK ***

-- PEAK --		-- VALLEY --	
λ	ABS	λ	ABS
280.2	0.118	277.5	0.083
274.3	0.125	258.8	0.063
242.8	0.115	224.6	0.071
285.8	0.814		

도면3

