

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号
特許第4150160号
(P4150160)

(45) 発行日 平成20年9月17日(2008.9.17)

(24) 登録日 平成20年7月4日(2008.7.4)

(51) Int.Cl.

F I

H O 1 B 1/12 (2006.01)

H O 1 B 1/12 G

C O 8 G 73/02 (2006.01)

C O 8 G 73/02

請求項の数 13 (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2000-504583 (P2000-504583)	(73) 特許権者	500035535
(86) (22) 出願日	平成10年7月24日 (1998.7.24)		ツイッパーリンク ケスラー ウント コー. (ゲーエムベーハー ウント コー.)
(65) 公表番号	特表2001-511581 (P2001-511581A)		ドイツ連邦共和国 D-22949 アンメルスベク フェルディナント-ハルテン-シュトラッセ 7
(43) 公表日	平成13年8月14日 (2001.8.14)		
(86) 国際出願番号	PCT/EP1998/004660	(74) 代理人	100080816
(87) 国際公開番号	W01999/005687		弁理士 加藤 朝道
(87) 国際公開日	平成11年2月4日 (1999.2.4)	(74) 代理人	100098648
審査請求日	平成17年6月23日 (2005.6.23)		弁理士 内田 潔人
(31) 優先権主張番号	197 32 383.9	(74) 代理人	100080229
(32) 優先日	平成9年7月25日 (1997.7.25)		弁理士 石田 康昌
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)		

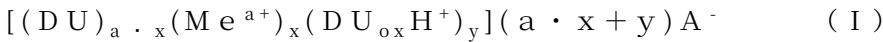
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 固有導電性ポリマーと金属との化合物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式 I の化合物：



ここに、

DU = ポリアニリンの二量体単位；

DU_{ox} = 前記二量体単位の酸化形態；

Me^{a+} = 鉄、銅、マグネシウム、カドミウム及び錫からなる群から選択される、イオン価 a の金属イオン；

a = 前記金属イオンのイオン価；

x = 1 から 10, 000 までの整数；

y = 0 から 10, 000 までの整数；及び

A⁻ = アニオン。

【請求項 2】

下記の方法により得られる請求項 1 に記載の化合物：

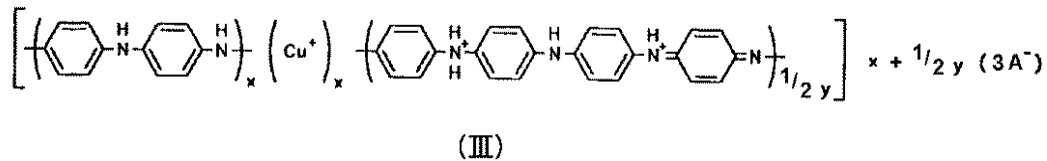
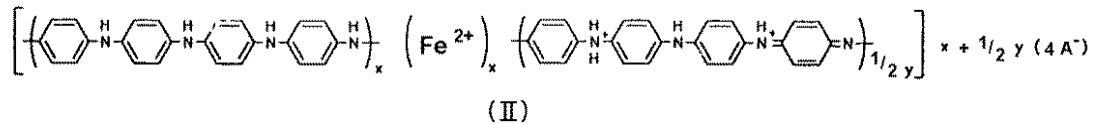
(a) ポリアニリンの分散体を選択された元素の形の金属と接触させ、その際

(b) 分散媒が、金属と分散体との界面において物質交換を確保するために攪拌され；及び

(c) 該分散体が、金属-ポリアニリン化合物が生成するまで該金属と接触する。

【請求項 3】

下記の一般式II又はIIIで示される請求項1又は2に記載の化合物。



10

【請求項4】

水性もしくは有機分散剤中の分散体の形又は塗料もしくはポリマーブレンドに含有された形で存在する請求項1～3の何れか一項に記載の化合物。

【請求項5】

前記金属は銅又は鉄であり、N-メチルピロリドン及びイソプロパノールの混合物中の分散体として、UV-VIS-NIR領域における分光学的分析において、

銅-ポリアニリン化合物：285±5nm、

鉄-ポリアニリン化合物：280±5nm、

の波長帯において最大吸収を示す請求項1～4の何れか一項に記載の化合物。

20

【請求項6】

(a) ポリアニリンの分散体を選択された元素の形の金属と接触させ、
その際

(b) 金属と該分散体との界面において物質交換を確実にするために、分散媒を運動させ；及び

(c) 金属-ポリアニリン化合物が生成されるまで該分散体を金属と接触させることを特徴とする請求項1～5の何れか一項に記載の化合物の製造方法。

【請求項7】

前記(b)において、分散媒を攪拌するか又は金属に接するように流動させる請求項6に記載の製造方法。

30

【請求項8】

前記(c)において、該分散体を0.1分から10,000分までの間金属と接触させる請求項6又7に記載の製造方法。

【請求項9】

請求項1～5の何れか一項に記載の化合物を含むことを特徴とする金属化用前処理剤。

【請求項10】

請求項1～5の何れか一項に記載の化合物を含むことを特徴とする電気プリント回路板の金属化用前処理剤。

【請求項11】

金属化が錫による金属化であることを特徴とする請求項9又は10に記載の金属化用前処理剤。

40

【請求項12】

請求項1～5の何れか一項に記載の化合物を含むことを特徴とする金属製品の防食保護用組成物。

【請求項13】

塗料であることを特徴とする請求項12に記載の金属製品の防食保護用組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は、本質的に（固有）導電性のポリマー、特にポリアニリンと金属との化合物、これらの製造方法及びこれら化合物の用途に関する。

50

【0002】

共役系の本質的に（固有）導電性のポリマー、例えばポリアニリン（ポリフェニレンアミン類）と金属との化合物は、これまでに知られていない。

【0003】

本発明による化合物の一成分（component）である「共役系の本質的に（固有）導電性のポリマー ”Conjugated and intrinsically conductive polymers”」とは、多共役結合系（例えば、二重結合、芳香環ないしヘテロ芳香環又は三重結合）を備えた有機ポリマー及びその誘導体を意味するものとする。これらのポリマーの例としては、ポリジアセチレン、ポリアセチレン（PAC）、ポリピロール（PPy）、ポリアニリン（PAni）、ポリチオフェン（PTh）、ポリイソチアナフテン（PITN）、ポリフェニレンビニレン、ポリヘテロアリーレンビニレン（PArV）、（ここでヘテロアリーレン基は例えばチオフェンもしくはピロールでもよい）、ポリ-p-フェニレン（PpP）、ポリフェニレンスルフィド（PPS）、ポリペリナフタレン（PPN）及びそれらの誘導体（例えば、置換基を含む単量体（モノマー）から成る）、他のモノマーとのそれらの共重合体（コポリマー）並びにそれらの物理的混合物がある。これらのポリマーは、個々に種々の相異なる加算式によって記載され、且つ（電気）化学的反応（例えば酸化、還元、酸/塩基反応又は錯体形成によって多くは基本的に可逆的に相互に変換可能な、種々の状態において存在することができる。これらの反応は時折、文献上に「ドーピング（doping）」又は「補償（compensation）」と記載されたり、電池の電気化学的工工程に類似する「充電（charging）」及び「放電（discharging）」とみなしうるができる。これらの可能な形態の少くとも1つが、導電性が非常に良く、例えば1 S/cmより高く（純物質として）このため、本質的に導電性のポリマー（固有導電性ポリマー）と称することができる。

【0004】

これまでに合成されており、本発明に従って適切な、本質的に導電性のポリマーの良い概観は、Synthetic Metals, 発行（issues）第17-19（1987年）及び vol. 84-86（1997年）に見られる。

【0005】

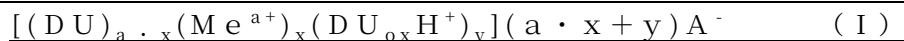
これらの導電性ポリマーは、プリント基板（回路板；printed circuit boards）の金属被覆に既に用いられている（WO-A-97/20084号参照。）と共に、腐食防止（防食）用にも用いられている（WO-A-95/00678号参照。）。

【0006】

本発明の目的は、pH値の変動（changes）に対し従来の導電性ポリマーに比べて導電性が影響されず（感応性が低い；less sensitive）、回路板の製造もしくは防食に用いた場合に、従来の導電性ポリマーに比べて利点の多い電氣的導電性化合物を提供することにある。

【0007】

上記の目的を達成するために、本発明の一視点により、式 I の化合物：



ここに、

DU = ポリアニリンの二量体単位；

DU_{ox} = 前記二量体単位の酸化形態；

Me^{a+} = 鉄、銅、マグネシウム、カドミウム及び錫からなる群から選択される、イオン価 a の金属イオン；

a = 前記金属イオンのイオン価；

$x = 1$ から 10 、 000 までの整数；

$y = 0$ から 10 、 000 までの整数；及び

A^- = アニオン

を提供する（形態1・基本構成1）。

更に、上記の化合物は、下記の方法により得る：

（a）ポリアニリンの分散体を選択された元素の形の金属と接触させ、その際

10

20

30

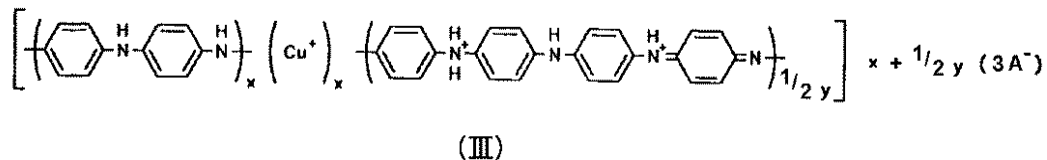
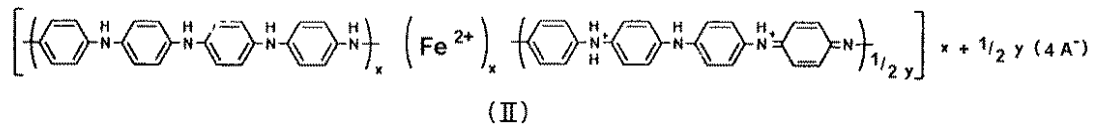
40

50

(b) 分散媒が、金属と分散体との界面において物質交換を確保するために攪拌され；及び

(c) 該分散体が、金属－ポリアニリン化合物が生成するまで該金属と接触することが好ましい（形態2）。

更に、上記の化合物は、下記の一般式II又はIIIで示される



10

ことが好ましい（形態3）。

更に、上記の化合物は、水性もしくは有機分散剤中の分散体の形又は塗料もしくはポリマブレンドに含有された形で存在することが好ましい（形態4）。

更に、上記の化合物は、前記金属は銅又は鉄であり、N－メチルピロリドン及びイソプロパノールの混合物中の分散体として、UV－VIS－NIR領域における分光学的分析において、

20

銅－ポリアニリン化合物：285±5nm、

鉄－ポリアニリン化合物：280±5nm、

の波長帯において最大吸収を示すことが好ましい（形態5）。

上記の目的を達成するために、本発明の更なる一視点により、

(a) ポリアニリンの分散体を選択された元素の形の金属と接触させ、
その際

(b) 金属と該分散体との界面において物質交換を確実にするために、分散媒を運動させ；及び

(c) 金属－ポリアニリン化合物が生成されるまで該分散体を金属と接触させることを特徴とする上記の化合物の製造方法を提供する（形態6・基本構成2）。

30

更に、上記の製造方法は、前記(b)において、分散媒を攪拌するか又は金属に接するように流動させることが好ましい（形態7）。

更に、上記の方法は、前記(c)において、該分散体を0.1分から10,000分までの間金属と接触させることが好ましい（形態8）。

更に、上記の化合物を含む金属化用前処理剤を提供する（形態9）。

更に、上記の化合物を含む電気プリント回路板の金属化用前処理剤を提供する（形態10）。

更に、上記金属化用前処理剤において、金属化が錫による金属化であることが好ましい（形態11）。

40

更に、上記の化合物を含む金属製品の防食保護用組成物を提供する（形態12）。

上記の金属製品の防食保護用組成物は、塗料であることが好ましい（形態13）。

【0008】

本発明による化合物は、本質的に導電性の（固有導電性）ポリマーと金属との化合物である。このタイプの化合物はこれまでに知られていない。

【0009】

本質的に導電性のポリマーが、驚くべきことに、金属との純化合物を生成することができ、製造されたポリマー－金属化合物が同様に導電性を示すことが見出された。

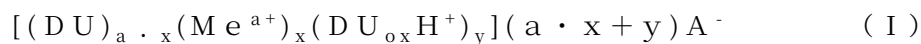
【0010】

本研究の結果、本化合物は下記の一般式(I)に示す形の共重合体（コポリマー）のよ

50

うに構成されているものと考え (assume) られた。

【0011】



ここに

DU = ポリマーの二量体単位 (ダイマーユニット) ;

DU_{ox} = 二量体単位の酸化形態 ;

Me^{a+} = イオン価 a の金属イオン ;

a = 金属イオンのイオン価 ;

x = 1 から 10, 000 までの整数 ;

y = 0 ないし 10000 の整数 ; 及び

A⁻ = アニオン。

10

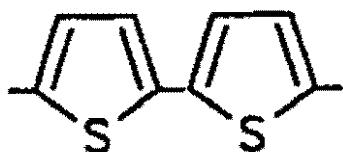
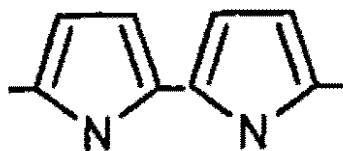
【0012】

更に、金属が化学的に二量体に結合していて、各々の二量体単位が1価の金属イオンと結合しうることが考えられた。一方、2価の金属イオンと結合するには、少なくとも2つの二量体単位が必要とされる。また、二量体単位は、ドーピングされた形で存在し得る。二量体単位DUの例は、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリアセタレン及びポリアニリンについて示すと、

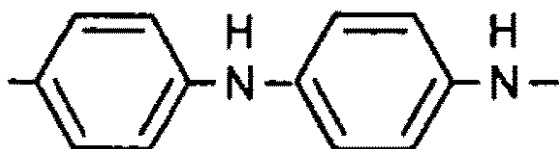
【0013】

【化1】

20



30



40

【0014】

アニオンとしては、特に1価のアニオン例えば塩化物、トルエンスルフォネート、ドデシルベンゼンスルフォネートがある。多価のアニオンも同様に可能であるが、これらはそれ相応に少数において存在する。

【0015】

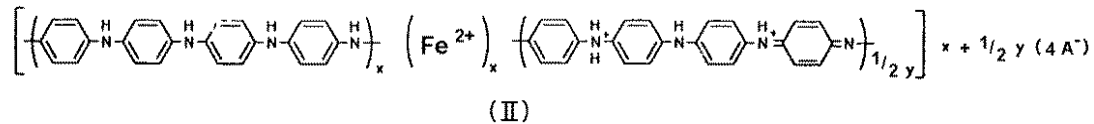
従って、ポリアニリンと鉄及び銅との好ましい化合物は、次式 (II)、(III) におそ

50

らく対応している。

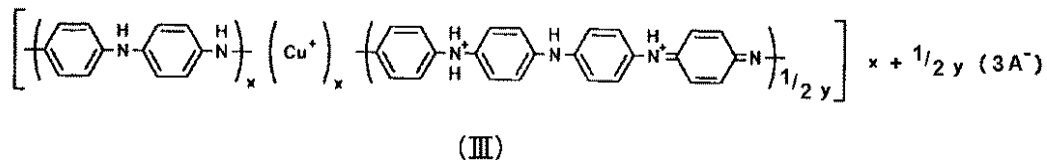
【0016】

【化2】



【0017】

【化3】



10

【0018】

本発明による化合物において、金属は、通常は、1価もしくは多価の正イオンとして存在するが、正確な酸化度（程度）は、本発明にとって重要ではなく、周囲の環境、条件に依存する。金属は、例えばポリマーとの内部レドックス（酸化還元）反応のため、酸化度0を有していてもよい。

20

【0019】

シシカバブ“shish-kebab”原理に従って生成されたそのポリマー、即ち電子リッチな単量体単位が例えばポリフタロシアニン類の場合のように相互に積層されたポリマーは、本発明によるポリマーとしては不適當である。

【0020】

金属とポリマーとが化合物中において化学的に結合している形態は、これまでに解明できなかった。おそらくは、複合体の結合（complex bond）であると思われる。いずれにせよ、ポリマー中の単量体のモル数を基準にして、0を超えて50モル%までの量の1価イオン及び25モル%までの量の2価のイオンを有する化学量論的に規定された化合物が可能である。

30

【0021】

先行技術では、本質的に導電性のポリマーとしては、電子リッチな構造の要素、例えば二重結合又は芳香環もしくはヘテロ芳香環系が重畳（overlap）されたものと、ブレンステッド（Broenstedt acids）酸によるプロトン化又はルイス酸による酸化即ちいわゆるドーピングによって導電性とされたものしか知られていなかった。従来は、本発明による化合物の場合のようにポリマーと金属との間の化学結合が存在するものは知られていなかった。

【0022】

本発明による化合物は、好ましくは金属として、鉄、銅、亜鉛、マグネシウム、カドミウム又は錫を含有する。ここでは、鉄及び銅が特に好ましい。

40

【0023】

本質的に導電性のポリマーとしては、ポリアセチレン、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリフェニレンビニレン、及び特にポリアニリンが好ましい。

【0024】

本発明による化合物は、好ましくは水性又は有機分散剤（dispersing agents）中の分散体の形で、又はそれらを含有する塗料（paints）もしくはポリマーブレンドの形で存在する。ポリマーブレンドは、本発明による化合物の他に、他のポリマー、コポリマー又はポリマー混合物、例えばポリアミド、ポリエステル、ポリエーテル、例えばポリエチレンオキサイド、水性のコポリマーラテックス、例えばビニルアセテート/ブチルアクリレート、又は他のコポリマーラテックス、及び／又はポリビニルアルコールも含有する。特に

50

好ましい他のポリマーは、ポリアミドである。

【0025】

その他に、N-メチルピロリドン及びイソプロパノール中の分散体として、UV-VIS-NIR領域（紫外-近赤外領域）の分光学的分析に際して、

銅-ポリアニリン化合物： $285 \pm 5 \text{ nm}$ 、

鉄-ポリアニリン化合物： $280 \pm 5 \text{ nm}$ 、及び

亜鉛-ポリアニリン化合物： $332 \pm 5 \text{ nm}$

の波長において最大吸収を示す、ポリアニリンと銅、鉄もしくは亜鉛との化合物が好ましい。

【0026】

10

本発明による金属-ポリマー化合物は、

(a) 本質的に導電性のポリマーの分散体を選択された元素の形の金属と接触させ、その際

(b) 金属と該分散体との界面において物質交換が確実に行われるようにするために、分散媒を運動（攪拌等）させ、及び

(c) 金属-ポリマー化合物が生成されるまで該分散体を金属と接触させることにより製造可能である。

【0027】

(a) について

分散体は、水、水性溶剤もしくは有機溶剤中の分散体である。適切な分散体は、例えば WO-A-97/20084 号及び DE-C-3834526 号公報等に記載されている。金属は、元素の形 (elemental form)、例えばホイル（箔）状、シート（板）状又は粒状物の形で用いられる。

20

【0028】

(b) について

分散媒が動く（移動、攪拌等）ことが必須である。それは、分散媒を動かさない場合、導電性ポリマーの層が金属上に付着するのみとなり、本発明による化合物は生成されないからである。分散媒の運動は、慣用の攪拌機もしくは分散媒を金属に接するように流すことによって行い得る。

【0029】

30

(c) について

本発明による化合物を生成させる上では、選択されたポリマーの分散体に短時間金属を浸漬させるだけでは不十分であることが見出されている。寧ろ、比較的長時間の接触が必要とされる。個々の場合に必要となる接触時間は、例えば UV-VIS-NIR 分光法によって反応過程をモニターすることによって決めることができる。その場合、金属-ポリマー化合物の形成は、スペクトルの一定の (constant) 変化によってここでは示される。選択された条件の下での完全な反応は、スペクトルにおいて更なる変化が検出できなくなる時に達成される。

【0030】

通常は、金属とポリマー分散体との接触は 0.1 分から 10,000 分、好ましくは 1 分から 1,000 分までの間行われる。

40

【0031】

工程 (c) の次に、任意的に生成した金属-ポリマー化合物を分散体から分離する更なる別の工程を行うことができる。このためには、分散体を、例えば濾過し、濾去された金属-ポリマー化合物を洗浄し乾燥することができる。

【0032】

この反応の過程は、同様に例えば分光分析（分光法）によってモニターすることができ、反応の終了後に、生成した金属-ポリマー化合物を前記のようにして分離することができる。

【0033】

50

金属-ポリマー化合物を生成させる上で更に研究を行った結果、反応条件を変更しても常に、導電性ポリマーと金属との間の電子の移動が起こり、それによってこれらの出発物質の間に酸化還元（レドックス）反応が生ずるものと推定された。反応条件の変更によって、個々の場合に、例えば結合金属の含量の相違によって特徴付けられる化合物が得られる。即ち、金属の含量は、分散体との接触時間とか、分散媒の運動（攪拌）の度合とかによって影響され得る。反応時間を長くしたりより激しく攪拌したりすることによって、製造された化合物中の金属含量をより高くすることができる。

【0034】

以下の説明及び実施例に示される製造形態は、ポリアニリンに関するものであるが、他の本質的に導電性のポリマーにも容易に適用することができる。

10

【0035】

例えば、DE-C-3834526号公報に開示されたようなN-メチルピロリドン（NMP）とイソプロパノールの混合物中のポリアニリン分散体に、銅、鉄及び亜鉛の金属片を添加し、この混合物を絶えず攪拌しながら定期的に分光学的に分析するにより検査する（実施例1）ことによって、本発明による金属-ポリマー化合物の製造時の反応過程を更に詳細に検討した。図1-3に示したように、出発混合物のスペクトル並びに反応の過程において記録された変化したスペクトルが得られた。縦軸は吸光度（Extinction）、横軸は波長（Wavelength）nmである。

【0036】

図4には、生じた変化を図示できるように、出発時のスペクトルと最終時のスペクトルとが重ね描き（superimpose）されている。

20

【0037】

ここで、各々の金属-ポリアニリン化合物が別々のスペクトルを生ずることが注目される。これは、各々の化合物が別の1つの構造をもち、ポリアニリンと金属との電子の間に別の相互作用を生じさせるとする推定を示唆する。スペクトルの連続的な変化は、反応の過程（推）、即ち新しい化合物の生成を示している。

【0038】

スペクトルの変化は、全ての反応において単一のパターンに従っている。ポリアニリンのバンドの強度は、約800nmにおいて、全ての場合に減少している。鉄（Fe）化合物の場合には、バンドの最大値は、より高波長側に移行し、銅の場合には、より低い波長側に移行し、亜鉛の場合には、バンドは完全に消失し、約640nmのバンドのみが見られる。

30

【0039】

約430nmにおけるバンドについては、強度が全ての場合に減少し、鉄（Fe）の場合には、銅（Cu）、亜鉛（Zn）の場合に比べて、その程度がより弱く（lesser extent）なる。

【0040】

全ての場合に、約325nmのバンド及び280nmの肩（shoulder）は強められている。全ての場合に明確なアイソベスチック（isobestic）な点が見られた。鉄の場合には、320nmの肩部を有する280nmのところに新しい最大吸収が形成され、銅の場合、約282nmにおいて（鉄の場合よりも強い）非常に強い最大値があり（微細構造なし）、亜鉛の場合、332nmに最大値（鉄化合物の肩部とほぼ同じ強さ）があり、一方、亜鉛化合物は、280nm（鉄化合物がある強い最大値を示す波長）において、只1つの弱い肩部を示す。

40

【0041】

比較のために検討された純粋な導電性ポリマーの分散体と対応する金属のイオンとの混合物は、純粋ポリマーのものに対応したスペクトルを与えた、故に本発明による化合物のスペクトルとは有意に異なるものである。これは金属-ポリマー化合物の生成の別の証左である。

【0042】

50

別の実験（実施例 2）において、ポリアニリンの水性分散体中で金属の反応を行った。反応の終了後に、各々の金属について、実施例 2 の表 1 に示した分散体中の濃度が見出された。分散したポリアニリンの凝集後に、溶液中の金属イオンの量が有意に少なくなっていることが見出されたが、これは、その大部分がポリアニリン中に結合して存在していることを示すものである。

【0043】

実施例 2 の表 2 は、未だ完全には理解されていない際立った挙動を示している。（A）、（B）及び（C）の各欄は、水性ポリアニリン分散体の pH 値（（A）反応後、（B）希釈後（分光分析検査の目的から 1：20）、及び（C）1 か月放置後）を示している（初期値：3.2）。一見して際立つこととして、ある金属即ち錫及び鉄については、（A）での測定下では、初期値に対する pH 値の変化（変動）は無い、殆ど無いことである。他の金属、例えば銅又は亜鉛においては、pH 値の上昇が見られ、カドミウム及びマグネシウムについては、7 より大な pH 値の明確な変動が見られた。

10

【0044】

水に希釈した場合には、期待された効果（B）が見られたが、1 か月放置した（C）はそれ程認められなかった。いくつかの分散体は pH 安定であったが、ある他のものでは、pH 値が増大し、また別の他のものでは pH 値は減少した。

【0045】

よく知られているように、pH 値 3.5－4 において、純ポリアニリンは、緑色から青色への色の变化を示し、従って、より高い pH 値においては青色を有する。それに反し、取得された化合物は、全く驚くべき色を示す。銅化合物は、pH 値 5－6 で、またマグネシウム化合物は pH 値 7－10 で既に青色となるのに対し、亜鉛化合物は、pH 値 5－6 で緑色である。カドミウム化合物は、部分的に 7 より高い pH 値を実現するのに、同様に緑色である。

20

【0046】

一般により高い pH 値に向う pH の変動は、水素の発生を副反応として生じるマグネシウムを除いては、今のところ、同様に理解されていない。ポリマーとの結合において金属が対応するプロトンを代替するとすると仮定すれば、プロトンは放出にされ、pH 値を減少させることになる。しかし、これは明らかなように事実ではない。その代りに、pH 値の増大によって示されるように、明らかに、プロトンは消費される。この挙動は、本発明による化合物の生成に際して金属とポリアニリンとの間の純粋な電子の交換が生ずることによって、ポリアニリンがロイコエメラルデインに還元されるとする想定によって説明され得るであろう。従って、この過程は、新しい分類の反応の生成を特徴付けるものであり得る。

30

【0047】

また、本発明による化合物の別の特徴は、これらの化合物から金属を抽出できないことである。故に、例えば鉄－ポリアニリン化合物を水中に懸濁させ、その化合物を分離した後、水中には鉄は実質的に検出されない。

【0048】

特に実施例 3 に示した本発明による金属－ポリマー化合物の製造が工業的製造法には好適である。結合し得る金属の最大の結合量を有する化合物を全ての場合について必ずしも必要としないことも示されている。多くの場合において、より少量のものを含有する化合物で十分である。

40

【0049】

更なる検討の結果によれば、本発明に従って製造された化合物は、測定精度内において、比較可能な金属を含まないポリアニリンと同様に導電性であり、また比較可能な程度に分散性であることも示された（実施例 3 の表 3 参照。）。

【0050】

その上この金属化合物は、特に興味深く、実用上有意義な特性を有している。金属化合物は、例えば、電気導体として、また静電防止もしくは導電性の被覆の成分として使用で

50

きる。また、金属化合物は、電磁波の遮へい（EMI 遮へい）又は静電防止剤として、例えばフィルムとして使用することができる。また、金属化合物から、電気的な要素（components）及びセンサを製造することができる。これらの全ての用途において、金属－ポリマー化合物は、対応する導電ポリマーと同様に、慣用される方法、態様で用いることができる。従って、通常は金属－ポリマー化合物は、何らかの形でポリマーブレンドに移行させた後適当な形体に形成して、フィルム、導電材もしくは導電要素のような好ましい製品に加工するか、又は適宜好ましい組成物中に組み込み、例えば被覆物を取得し、このものを慣用的手段で更に加工する。

【0051】

本発明は、特に、基体の金属化、被覆、電気的プリント回路板の製造及び金属製品の防食保護に、本発明による化合物を使用することに関する。ここで、金属化、被覆（metallization）の場合、化合物は、選択された基体（基板）上に塗布された後、被覆された基体は、次いで金属化（被覆）溶液と接触され、金属被覆を実現する。電気的プリント回路板（printed circuit boards）の製造に当り、本発明による化合物は同様に前処理として当該回路板に塗布され、この回路板は次いで慣用的手段で金属被覆化、特に錫めっきされる。これに関連して、製造されたプリント回路板において際立った半田付け性をもたらす銅－ポリアニリン化合物の使用が適切である。防食保護において、本発明による化合物を含有する組成物、例えば塗料（paints）を、保護すべき金属製品に適用（塗布）する。これに続いて、他の慣用される防食保護のための処理を取ることができる（特に、WO-A-95/00678号公報参照。）。 10 20

【0052】

これら全ての場合において、本発明による懸濁体（suspensions）が好ましくは使用される。

【0053】

更に、例えば対応する錫浴からの錫の化学的沈着の前に行われる、本発明による銅－ポリアニリン化合物の水性分散体によるプリント回路板の前処理により、例えば、実施例4の図6が示すように非常に広い錫濃度範囲に亘るプリント回路板の半田付け性（solderability）がもたらされる。これに対して、銅非含有の慣用のポリアニリン分散体は、一般に、不整で再現性のない半田付けの結果をもたらし、0.02モルCu/1リットルの錫浴の濃度から先は半田付け不能の錫の末端表面（tin end surfaces）をもたらす。 30

【0054】

化学的な錫の沈着の前処理としての、WO97/20084号公報による慣用的なポリアニリン分散体を用いた場合には、導電性のポリマーによる前処理を行わない慣用の化学的な錫沈着法に比べて確かに改善が見られるが、20g錫/1リットル錫浴以下では半田付け性は認められなくなる。100%半田付け性については、錫及び銅の濃度の全範囲に亘って2.0:1以上の銅、錫の比率が必要となるのに反し、銅対錫（Cu:Sn）の比率は、せいぜいほんの1.6:1である。

【0055】

慣用の金属非含有のポリアニリンの代りに、本発明による化合物、好ましくは鉄－ポリアニリン化合物を含有する組成物を使用した場合、腐食防止法は明らかに、より高速に、かつより高い再現性をもって実施できる。この目的のためには、0.05-0.4重量%の鉄を含有するポリアニリン（これは、1次粒子1個当りFeイオン約15個に対応する）で足りる。好ましい防食法は、WO95/00678号公報に記載されており、この公報の記載全体が参考により本願明細書中に組込まれる。 40

【0056】

これらの利点は、特に水性のポリアニリン含有塗料について見られる。従来は、水性ペイントには、寧ろ塗布され乾燥される間に、腐食過程を阻止するのではなく開始させるという難点があった。これは、鉄を含有する素材上に塗布されたペイントの乾燥過程の間に錆が発生することによって観察することができる。これに対して、特に本発明による鉄－ポリアニリン化合物を使用した場合、この錆の生成は観察されない。 50

【0057】

最後に、本質的に導電性のポリマー、例えばポリアニリンによる軽金属、例えばMg及びその合金 (alloys) の防食は、不可能であるか、可能であっても困難である。その反対に、例えばマグネシウム-ポリアニリン化合物を使用すると、腐食性媒体に対する優れた不動態化 (passivity) が実現される。これは、DIN 50021による塩スプレー試験を実施したときに、酸化マグネシウム及び水酸化マグネシウムのような白色マグネシウム腐食物の生成量の明確な減少をもたらすことによって示される通りである。

【0058】

ポリアニリンは、更に周囲の媒体のpH値と共に導電性が変化することについて知られている。ポリアニリンは、例えばpH7においては、薄膜を測定すると、完全にその導電性を失い、例えばわずか 10^{-9} S/cm の値を示す。本発明による金属-ポリマー化合物はpH値の変化に対してかなりよりゆっくり反応する特性を示す。故に、鉄-ポリアニリン化合物の粉末 (プレス加工物として) は、初期導電度が、例えば 5 S/cm である。pH値3、7及び9の水性媒体中において懸濁させ、次いで乾燥させた後の導電度は、それぞれ0.034、0.032及び0.004 S/cm である。それに反し、ポリアニリン粉末は、例えばpH値7において導電度がわずか0.0004 S/cm である。即ち、この場合の導電度は、約1/100程度低くなる。

【0059】

【実施例】

次に、本発明を実施例により一層詳細に説明する。

実施例1

ドイツ国Ormecon Chemie社からORMECON (登録商標) 900132として入手可能な有機溶剤中ポリアニリンのコロイド状分散体を、イソプロパノールで先ず1:10の比に希釈し、石英ガラスセル (分光分析用のもの) 中においてUV-VIS-NIR (紫外から近赤外) 域において分光分析を行った。得られた吸収スペクトルは、図4において、ORMECON (登録商標) 900132として示されている。

【0060】

次に、対応する分散体を調製し、片材の形のFe、Cu及びZn金属が絶えず攪拌しながら添加された。定期的にサンプルを採取し、分光分析を行った。図1には銅のために、図2には鉄のために、図3には亜鉛のために得られたスペクトルを示し、各図において、oは出発スペクトル、xは終了スペクトルを、それぞれ示している。5分間毎にスペクトルを記録し、1時間を超えてしばらくした後に更なる変化が検出されなくなり、それにより反応の終了とし終了スペクトルを取得した。図4には、生じた変化を図示するために、ORMECON (登録商標) 900132の出発スペクトルと、種々の金属-ポリアニリン化合物のために得られた終了スペクトルとが示されている。「Pani」はポリアニリンを表わしている。

【0061】

実施例2

ドイツ国Ormecon Chemie社よりORMECON (登録商標) PCB7000として入手できる、p-トルエンスルホン酸0.013モルを含有するポリアニリンの水性分散体を、水と1:20の割合で希釈し、種々の金属の板状物もしくは粒状物が12時間添加、反応された。得られた分散体について、金属含有量を分析し、ある場合にはプラズマ原子放出スペクトル分析 (plasma atomic emission spectral analysis) によって分析した。生成した化合物の金属含有量についてより良い結果を描くために、得られた濃度値から、個別の金属について測定された表1による基本値が控除された。表2において、このようにして得た、修正された値が、「AE」として示されている。

【0062】

これらの値を湿化学法 (wet chemistry) によって取得したデータと比較するために、Cu及びFeの場合反応の終了後に、相互に別々に、次の工程を実施した。

(a) 分散体をNaClで凝集させ、濾過し、濾液中の金属含有量を、ジナトリウムエ

10

20

30

40

50

チレンジアミン四酢酸溶液（ドイツ国、Merck社、Titriplex(III)）による滴定によって定量的に測定した。使用された指示薬（indicators）として鉄のためには5-スルホサリチル酸、銅のためには4-（2-ピリジル-アゾ）-レゾルシノール、錫のためにはキシレノールオレンジが採用され、また鉄のためのインジケーター-バッファー錠剤（ドイツ国、Merck社）を使用した。

（b）比較のため、分散体全体を HNO_3 で酸化処理し、得られた混合物中の金属含量を（a）に記載したように定量的に測定した。

【0063】

最後に、反応の終了後に、「基本値」、即ち分散体中に存在するp-トルエンスルホン酸との接触のみによって起こる金属の溶解（dissolution）の程度を測定した。このため

に、（c）p-トルエンスルホン酸の0.013モル水溶液に金属が添加され、得られた溶液中の金属含量を（a）のようにして原子放出スペクトル分析によって測定した。

【0064】

（a）、（b）及び（c）によって測定した金属濃度は、表1に示されている。（b）により湿化学法（wet chemistry）により測定した濃度は、基本値と、ポリアニリン中に結合している金属から成っている。基本値に比べて明確に高い値は、存在する酸による金属の溶解に比べて、ポリアニリンと金属との間の化学的反応がより優勢に行われたことを更に示している。同様に（a）によって湿化学法により測定した値は、基本値の測定によるよりも実質的に多くの金属が溶解したのではないことを実証している。

【0065】

【表1】

金属	NaCl(mg/l) (湿化学法) による凝集後の濃度	酸化処理後の濃度 (mg/l) (湿化学法)	基本値(mg/l)	
			A E	湿化学法
C u	38.13 (±3.81)	50.9 (±5)	24.34	28.8
F e	9.05 (±0.3)	61.3 (±2.15)	14.71	27.8
Z n	-	-	11.24	11.6
M g	-	-	32.6	25.4

【0066】

下掲の表2においては、総（gross）濃度から基本値を引くことによって得た正味値がそれぞれ、「A E」及び「湿化学法」に記載されている。

【0067】

原子放出スペクトル分析の結果「A E」は、湿化学法により測定された結果との良好な合致を表わしている。

【0068】

表2において、湿化学的方法によるか又はプラズマ原子放出スペクトル分析「A E」によって測定した金属の重量%による含量、金属イオン当たりの二量体の計算量、反応終了後及び1か月後の金属-ポリマー化合物の取得された分散体の色、並びに、（A）、（B）、（C）として（初期値3.2）の水性ポリアニリン分散体のpH値で、反応後のpH値（A）、（分光分析測定のため1:20による）分散体の希釈後のpH値（B）及び1か月後のpH値（c）とが示されている。

【0069】

【表2】

（a）

試料	A E (mg/l)	湿化学式 (mg/l)	ポリアニリン中金属% A E 湿化学式	金属イオン 当たり二量体
銅	22.73	22.1	42/41	0.25
鉄	46.15	33.5	85/62	0.1
亜鉛	18.32	24.6	34/45	0.36
マグネシウム	12.76	12.1	24/22	0.22
亜鉛	—	—	—	—
カドミウム	—	—	—	—
Ormecon PCB7000	—	—	—	—

10

【0070】

(b)

試料	反応後の色	(A) pH	(B) pH (1:20)	(c) 1ヶ月後	1ヶ月後の 色
銅	青	5.3	5.7	6.0	青
鉄	緑	3.1	5.1	5.8	緑
亜鉛	緑	6.4	7.5- > 5.7*	5.7	緑
マグネシウム	青紫	9.7	8.7	6.8	緑
亜鉛	黄緑	3.2	4.9	4.9	黄緑
カドミウム	黄緑	7.3	7.2	6.4	黄緑
Ormecon PCB7000	—	3.2	5.0	5.4	—

20

30

*：希釈後は非常に速やかに低下

【0071】

実施例 3

WO 89/02155 号公報に記載された方法に従って、ポリアニリンを製造した。反応が終了した懸濁体を加熱後に濾過されず、複数の試料に小分けした。これらの試料中に、銅、鉄、亜鉛及びマグネシウムの板片を、それぞれ吊下げた。12 時間絶えず攪拌したところ、金属板の重量は、下掲の表 3 に見られることができるように減少した。得られた懸濁体は、次に、濾過し、WO-A-89/02155 及び US-A-5,281,363 号明細補に示されるようにして調製した。この際に、水及び p-トルエンスルホン酸溶液で数回洗浄した後に乾燥した。濾液及び全部で 4 回の洗浄の後に得られた、合体させた洗浄水を、湿化学法により、金属含量について分析した。得られた含量は、表 3 に示されている。得られた乾燥粉末を、元素分析によって特性化し、その導電度について検討した（表 3 参照）。金属の絶対 (absolute) 重量損失と、単離された乾燥粉末に結合している金属の絶対量及び濾液／洗浄水中に溶解するが結合しない金属部分の絶対量との比較によって、表 3 に示す「偏差」が得られた。

40

【0072】

50

【表 3】

金属	重量 損失 (g)	溶液中 の金属 (g)	乾燥重 量PAni (g)	結合した 金属(% , g) 元素分析	偏差 (%)	結合し た金属* (g)	金属イオ ン 当り二 量体数*	導電性 (S/cm)
銅	10.6	7.6	217	1.24/2.7	2.55	3	12	5
鉄	32.2	14.6	210	0.05/0.1	54.3	17.6	2	5
亜鉛	19.7	10.4	119	0.15/0.3	0.6	9.3	2.4	8
マグネシウム	39.8	37.7	116	0.24/0.09	7	2.2	3.6	3

10

*：溶液中に存在しない金属はポリアニリン中に結合しているとする想定の下での仮想的な値

乾燥重量 P A n i：ポリアニリンの使用量

【0073】

この表により、鉄を除く全ての金属について良好な結果が得られた。即ち、（洗浄及び濾過工程中での多くの潜在的な損失を考慮して）容認可能な誤差の範囲内で、反応後の金属量が、溶液中又は粉末中に結合した形で見出された。反復回数を多くしたにも拘らず、鉄についての結果には不同（食い違い）が見られた。溶液中の鉄の分析には問題がないので、ポリアニリンとの結合が強すぎるため、揮発性のオリゴマー化合物が生成し、それにより鉄の一部が試料の熱分解による調製において分析から除かれたものと思われる。この点に関し、これに対応した観察が得られている。

20

【0074】

実施例 4

試験構造を有し、硬化された半田付けレジスト（resist）の段階まで調製されたプリント回路板を次の3つの異なった形態で処理した。

1. エッチング、洗浄、並びに錫塩、メタンスルホン酸及びチオ尿素に基づく錫浴（ドイツ国、Cimatech社、UNIKRON OA8として入手可能）による化学的な錫めっき

30

2. エッチング、洗浄、ドイツ国Ormecon Chemie社、ORMECON（登録商標）PCB7000として入手可能なポリアニリンの水性分散体による1分間の前（予）処理、及びUNIKRON OA8による錫めっき。

3. エッチング、洗浄、ORMECON（登録商標）PCB7000水性分散体とCuとの実施例2による16時間の反応によって製造された銅-ポリアニリン化合物の水性分散体による前処理、洗浄、UNIKRON OA8による錫めっき。

【0075】

3つの全ての試験手順（test series）において、 $1\text{ m}^2\text{ Cu} / 1\text{ UNIKRON OA8}$ が処理されるまで、基板（板片）を加工（処理）した。Cu及びSn濃度を測定し、錫めっき浴1（1 of tin-plating bath）当り錫めっき銅表面（tin-plated copper surface）に対してグラフにプロットした。

40

【0076】

試験手順1及び2について得た曲線は、実質的に同一であり、図5に示されている。Cu及びSnの濃度については非直線形の推移が示された（4時間／155℃による経過後、リフローオープンに3回の溶解、半田付け棒による半田付け試験並びにIPC-A600C-Dによる評価）半田付け性は、實際上、 $0.25\text{ m}^2\text{ Cu} / 1\text{ 浴}$ （＝ 0.03 モル Cu 又は $0.015\text{ モル Sn} / 1$ ）以降は見られなくなった。Cu：Snモル比は、最初は1：1であり、その後変化し2.5：1以上まで非直線形となった。

【0077】

50

それに反し、本発明によるCu-ポリアニリン化合物による試験手順3においては、図6に示すように、全く別の挙動が観察された。この挙動において、Cu:Sn = 2:1の比において全範囲について、Cu-濃度及びSn濃度の直線形 (linear) の変化が見られた。この比は、實際上、2:1の理想的な比率に、従って、全体反応 $2\text{Cu}^0 + \text{Sn}^{2+} \rightarrow \text{Sn}^0 + 2\text{Cu}^+$ に対応している。1 m²/立 (1) 錫浴及びそれ以上 (従って0.2モルCu又は0.09モル錫/立 (1) 及びそれ以上) の錫めっきまで確実な半田付け可能性が存在する。即ち、基板 (板片) の穴 (holes) の100%が適正に湿潤され、浸透 (wetted and penetrated) される。

【図面の簡単な説明】

【図1】 実施例1における分光分析の結果 (銅) を図示したものである。

10

【図2】 実施例1における分光分析の結果 (鉄) を図示したものである。

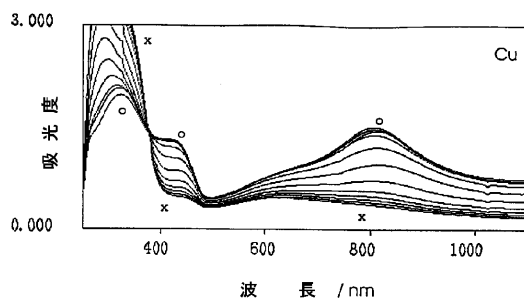
【図3】 実施例1における分光分析の結果 (亜鉛) を図示したものである。

【図4】 実施例1においてORMECON (登録商標) 900132の出発スペクトルと、種々の金属-ポリアニリン化合物のために得られた終了スペクトルを図示したものである。Pani: はポリアニリン。

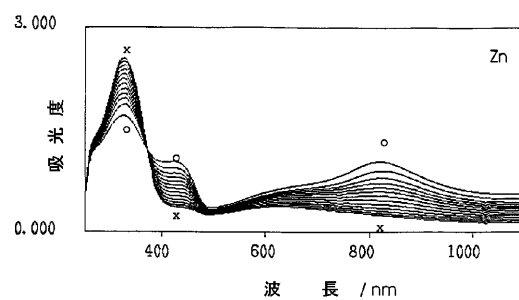
【図5】 実施例4の結果を、試験手順1及び2について図示したものである。

【図6】 実施例4の結果を、試験手順3について図示したものである。

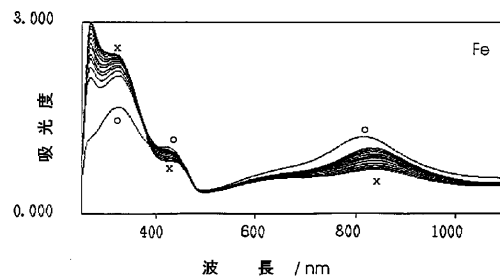
【図1】



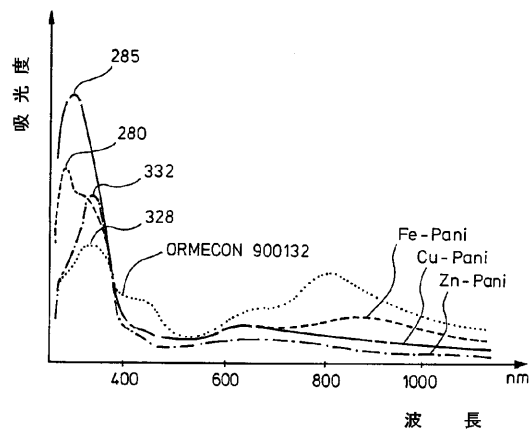
【図3】



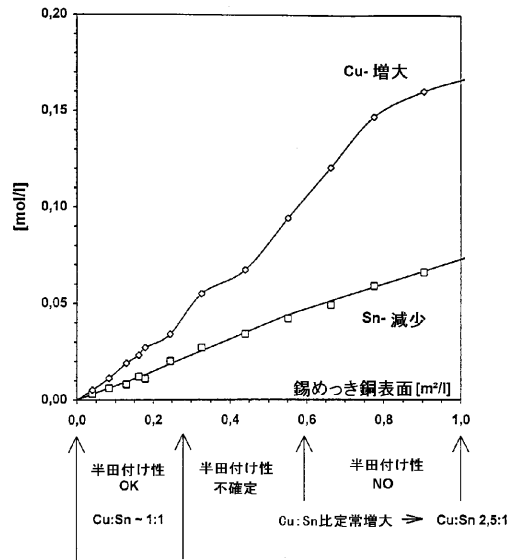
【図2】



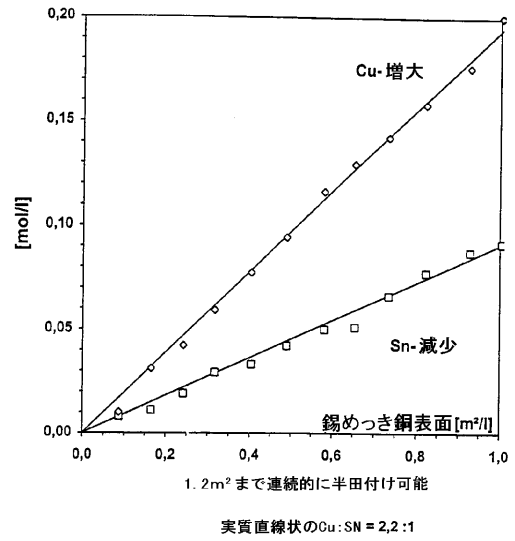
【図4】



【図 5】



【図 6】



フロントページの続き

(72)発明者 ヴェスリンク、ベルンハルト

ドイツ連邦共和国 D-22941 パルクテハイデ ヴィーゼンヴェーク 38

審査官 松岡 徹

(56)参考文献 特開昭62-246926 (JP, A)

特開昭60-133027 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01B 1/00- 1/24