



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0022205  
(43) 공개일자 2025년02월14일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C25D 3/38 (2006.01) C25D 3/66 (2006.01)  
(52) CPC특허분류  
C25D 3/38 (2013.01)  
C25D 3/665 (2020.05)  
(21) 출원번호 10-2025-7001322  
(22) 출원일자(국제) 2023년06월26일  
심사청구일자 2025년01월14일  
(85) 번역문제출일자 2025년01월14일  
(86) 국제출원번호 PCT/JP2023/023544  
(87) 국제공개번호 WO 2024/048039  
국제공개일자 2024년03월07일  
(30) 우선권주장  
JP-P-2022-138480 2022년08월31일 일본(JP)

(71) 출원인  
가부시끼가이샤 제이씨유  
일본국 도쿄도 다이토쿠 히가시우에노 4-8-1  
(72) 발명자  
다니모토 유미  
일본국 가나가와켄 가와사키시 아사오쿠 구리기  
2-4-3 가부시끼가이샤 제이씨유 소고젠큐쇼 내  
츠지노 슌  
일본국 가나가와켄 가와사키시 아사오쿠 구리기  
2-4-3 가부시끼가이샤 제이씨유 소고젠큐쇼 내  
(뒷면에 계속)  
(74) 대리인  
특허법인태평양

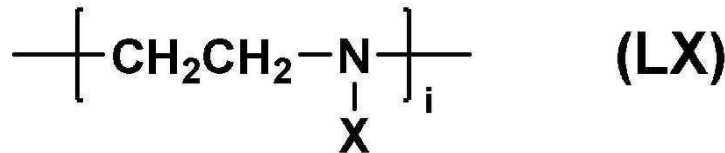
전체 청구항 수 : 총 3 항

(54) 발명의 명칭 도금액

(57) 요약

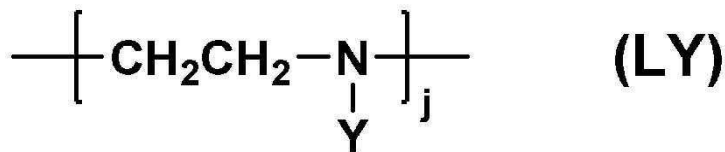
광택도가 높은 도금이 가능한 도금액을 제공한다. 금속 이온과, 폴리에틸렌이민 주골격을 갖고, 하기 식(LX)로 나타내는 구조 부분 LX, 하기 식(LY)로 나타내는 구조 부분 LY 및 하기 식(LH)로 나타내는 구조 부분 LH를 가지는 PEI 화합물(L)과,

[화 1]



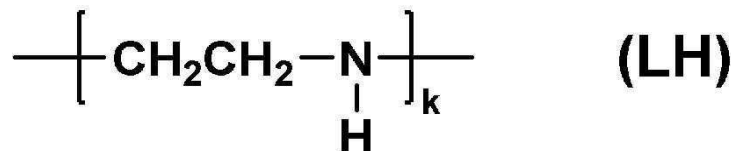
(식(LX) 중, X는 하기 식(X1)로 나타내는 구조 부분 X1, i는 1 이상의 정수이다.)

[화 2]



(식(LY) 중, Y는 하기 식(Y1)로 나타내는 구조 부분 Y1, j는 1 이상의 정수이다.)

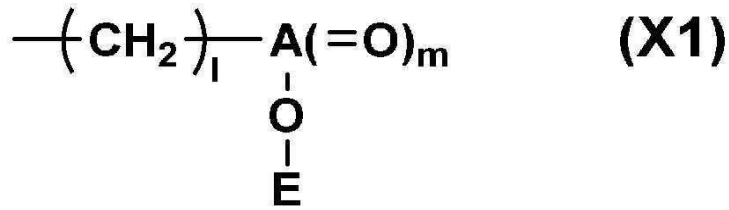
[화 3]



(식(LH) 중, k는 0 또는 1 이상의 정수이다.)

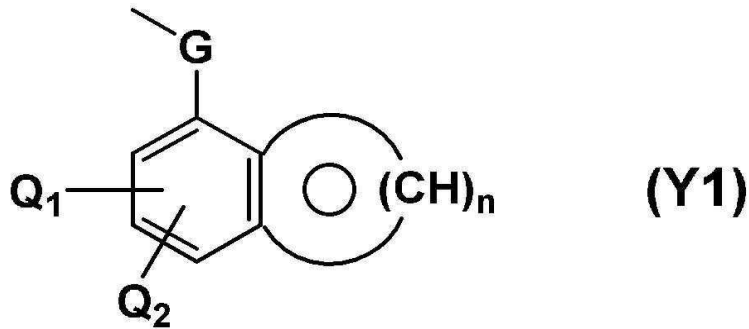
(뒷면에 계속)

[화 4]



(식(X1) 중, A는 C 또는 S, E는 1가의 금속 이온, H, 메틸기, 에틸기 또는 알릴기, l은 1~6의 정수, m는 1 또는 2이다.)

[화 5]



(식(Y1) 중, G는 CH<sub>2</sub> 또는 CH(OH), n은 0 또는 4, Q<sub>1</sub> 및 Q<sub>2</sub>는 각각 H, 전자 구인성기 또는 전자 공여성기이다.)

를 포함하는 도금액.

(72) 발명자

**이바타 가즈오**

일본국 가나가와켄 가와사키시 아사오쿠 구리기  
2-4-3 가부시끼가이샤 제이씨유 소고겐큐쇼 내

**요코야마 치카코**

일본국 가나가와켄 가와사키시 아사오쿠 구리기  
2-4-3 가부시끼가이샤 제이씨유 소고겐큐쇼 내

명세서

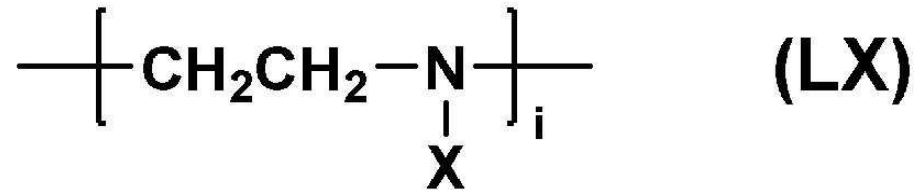
청구범위

청구항 1

금속 이온과,

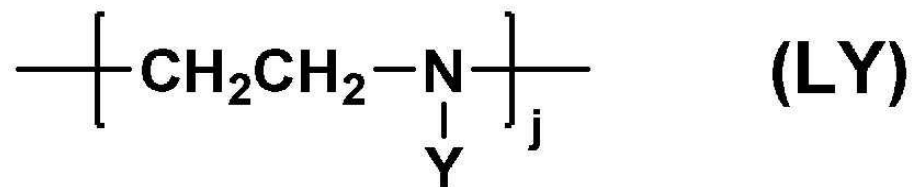
폴리에틸렌이민 주골격을 갖고, 하기 식(LX)로 나타내는 구조 부분 LX, 하기 식(LY)로 나타내는 구조 부분 LY 및 하기 식(LH)로 나타내는 구조 부분 LH를 가지는 PEI 화합물(L)과,

[화 1]



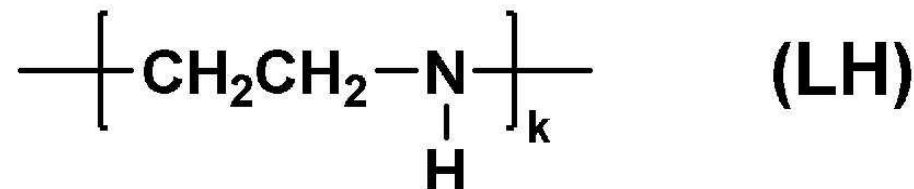
(식(LX) 중, X는 하기 식(X1)로 나타내는 구조 부분 X1, i는 1 이상의 정수이다.)

[화 2]



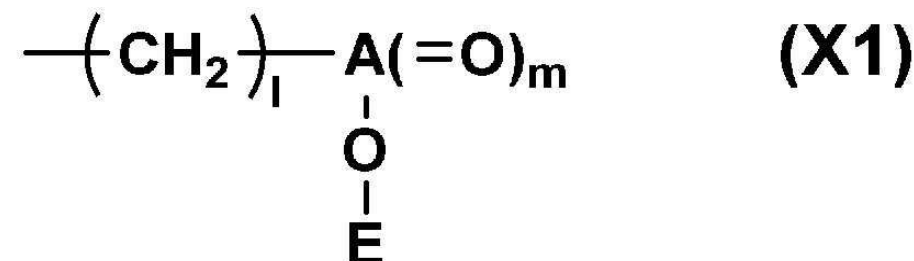
(식(LY) 중, Y는 하기 식(Y1)로 나타내는 구조 부분 Y1, j는 1 이상의 정수이다.)

[화 3]



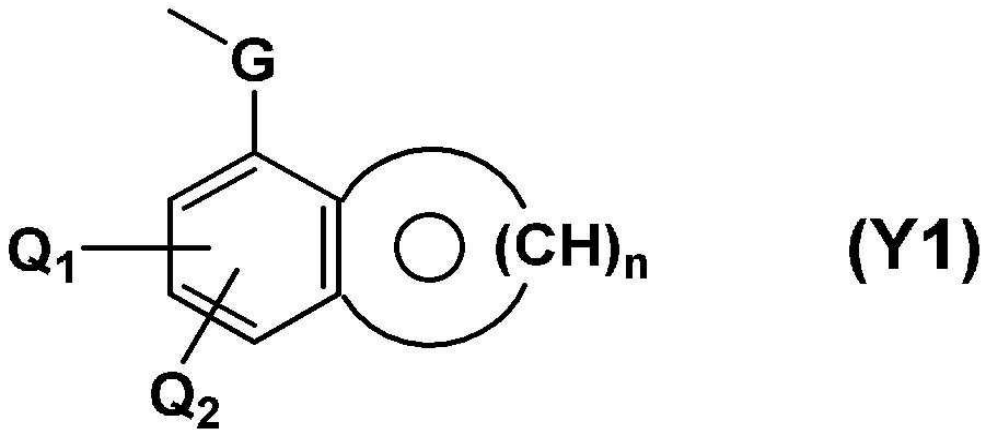
(식(LH) 중, k는 0 또는 1 이상의 정수이다.)

[화 4]



(식(X1) 중, A는 C 또는 S, E는 1가의 금속 이온, H, 메틸기, 에틸기 또는 알릴기, l은 1~6의 정수, m는 1 또는 2이다.)

[화 5]



(식(Y1) 중, G는 CH<sub>2</sub> 또는 CH(OH), n은 0 또는 4, Q<sub>1</sub> 및 Q<sub>2</sub>는 각각 H, 전자 구인성기 또는 전자 공여성기이다.)

를 포함하는 도금액.

**청구항 2**

청구항 1에 있어서,

상기 구조 부분 LX의 i와 상기 구조 부분 LY의 j와 상기 구조 부분 LH의 k에 근거하여 산출한  $\{i/(i+j+k)\} \times 100$  이 20~90%인, 도금액.

**청구항 3**

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서,

상기 금속 이온이 구리 이온을 포함하는, 도금액.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은, 도금액에 관한 것이다. 보다 구체적으로는, 광택도가 높은 도금이 가능한 도금액에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 일반적으로, 수지, 금속, 유리, 세라믹스 등의 기재에 장식성 등의 외관 특성이나 내식성 등의 기능성을 부여하기 위해서, 표면 처리 기술의 하나로써 도금 처리가 수행되고 있다. 그 중에서도 전기 구리 도금은 고연성으로, 온도 변화에 수반하는 소재의 신축에 의한 크랙 발생을 방지할 수 있기 때문에, 하지(下地) 도금으로서 이용된다. 장식 용도에서는, 예칭으로 조화(粗化)된 기재 표면이나 소재 유래의 요철을 평활하게 하는 것이나, 높은 광택성이 요구된다.

[0003] 예를 들면, 특허문헌 1에는, 충분한 광택 외관을 얻기 위해서, 평활제로서 야누스 그린 B 등의 염기성 염료를 이용하는 전기 구리 도금액이 개시되어 있다. 또한, 특허문헌 2와 같은, 평활제로서 염기성 염료를 이용하지 않는 전기 구리 도금액도 개시되어 있다. 특허문헌 2에는, 염화 벤질과 적어도 1종의 폴리에틸렌이민의 적어도 1종의 방향족 반응 생성물을 이용하는 전기 구리 도금액이 개시되어 있다.

**선행기술문헌**

**특허문헌**

[0004] (특허문헌 0001) 특허문헌 1: 일본 특표 2020-536168호 공보

(특허문헌 0002) 특허문헌 2: 일본 특표 2020-523481호 공보

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

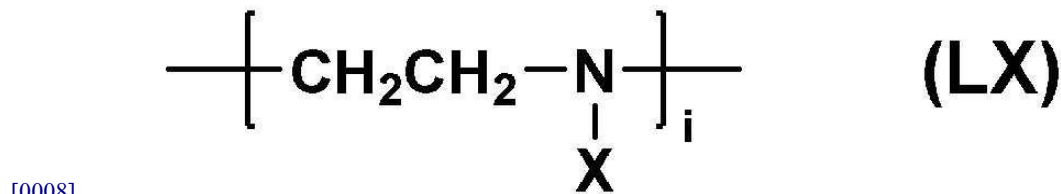
[0005] 그러나, 장식용 도금 제품에서는, 보다 광택도가 높은 도금이 요망되고 있다. 본 발명은 이러한 실상을 감안하여 이루어진 것으로, 종래부터 이용되는 염기성 염료를 이용하지 않고, 보다 광택도가 높은 도금이 가능한 도금액을 제공하는 것을 목적으로 한다.

**과제의 해결 수단**

[0006] 본 발명자들은, 열심히 연구를 수행한 결과, 평활제로서 특정의 화합물을 포함하는 것에 의해, 광택도가 높은 도금이 가능한 것을 알아내어, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

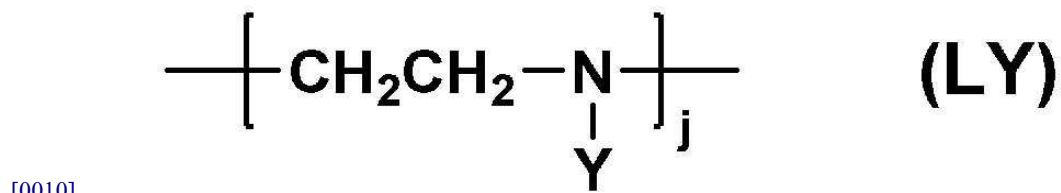
[0007] (1) 본 발명에 따른 도금액은, 금속 이온과, 폴리에틸렌이민 주골격을 갖고, 하기 식(LX)로 나타내는 구조 부분 LX, 하기 식(LY)로 나타내는 구조 부분 LY 및 하기 식(LH)로 나타내는 구조 부분 LH를 가지는 PEI 화합물(L)과,

**화학식 1**



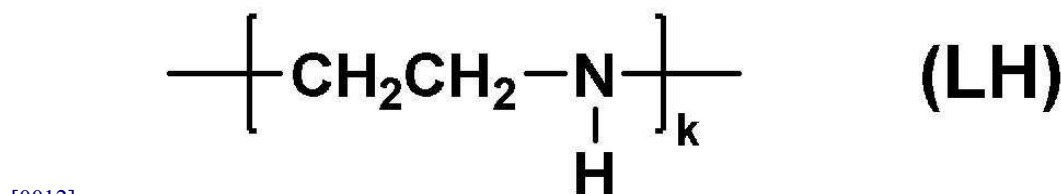
[0009] (식(LX) 중, X는 하기 식(X1)로 나타내는 구조 부분 X1, i는 1 이상의 정수이다.)

**화학식 2**



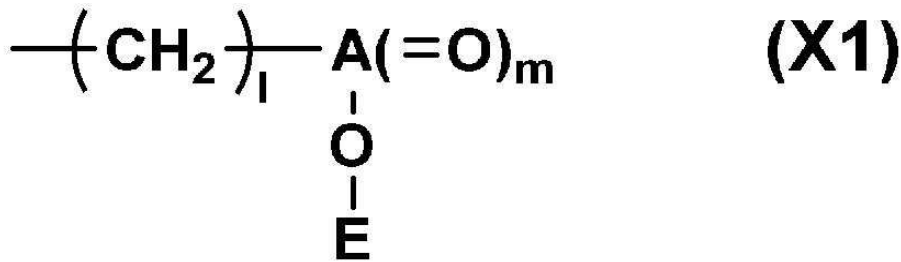
[0011] (식(LY) 중, Y는 하기 식(Y1)로 나타내는 구조 부분 Y1, j는 1 이상의 정수이다.)

**화학식 3**



[0013] (식(LH) 중, k는 0 또는 1 이상의 정수이다.)

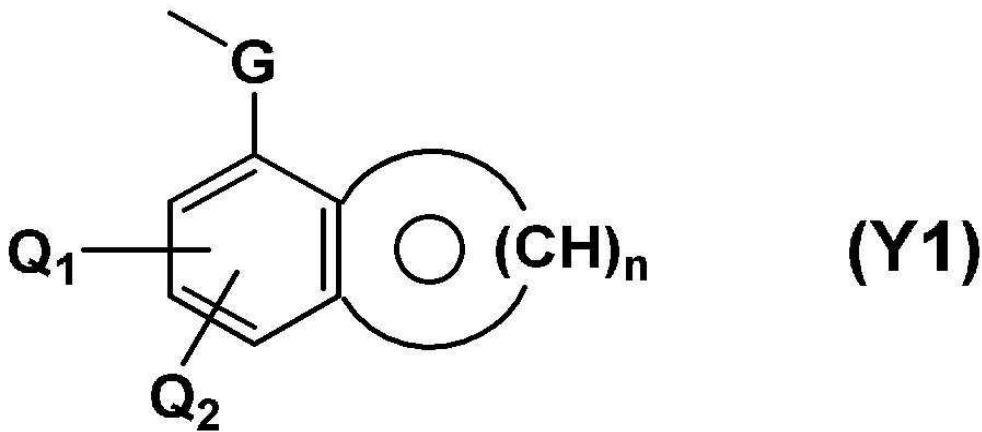
**화학식 4**



[0014]

[0015] (식(X1) 중, A는 C 또는 S, E는 1가의 금속 이온, H, 메틸기, 에틸기 또는 알틸기, 1은 1~6의 정수, m는 1 또는 2이다.)

**화학식 5**



[0016]

[0017] (식(Y1) 중, G는 CH<sub>2</sub> 또는 CH(OH), n은 0 또는 4, Q<sub>1</sub> 및 Q<sub>2</sub>는 각각 H, 전자 구인성기 또는 전자 공여성기이다.)

[0018] 를 포함하는 도금액이다.

[0019] (2) (1)의 도금액은, 상기 구조 부분 LX의 i와 상기 구조 부분 LY의 j와 상기 구조 부분 LH의 k에 근거하여 산출한  $\{i/(i+j+k)\} \times 100$ 이 20~90%인 것이 바람직하다.

[0020] (3) (1) 또는 (2)의 도금액은, 상기 금속 이온이 구리 이온을 포함하는 것이 바람직하다.

**발명의 효과**

[0021] 본 발명에 의하면, 광택도가 높은 도금이 가능한 도금액을 제공할 수 있다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0022] 이하, 본 발명의 실시 형태에 대하여 설명한다.

[0023] [도금액]

[0024] 본 발명에 따른 도금액은, 적어도 금속 이온과 PEI 화합물(L)을 포함한다. 본 발명에 따른 도금액은, 산, 할로겐화물 이온, 광택제, 계면활성제 등을 추가로 포함할 수 있다.

[0025] (금속 이온)

[0026] 본 발명의 도금액을 구성하는 금속 이온으로서는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면, 구리, 주석, 티탄, 크롬, 망간, 철, 니켈, 코발트, 아연, 은, 금, 백금, 팔라듐, 인듐, 몰리브덴, 텅스텐, 납, 레늄, 로듐, 루테튬, 오스

륨, 이리듐, 비스무트, 알루미늄 등의 이온을 들 수 있다. 본 발명에 따른 도금액에서는, 금속 이온이 구리 이온을 포함하면 바람직하다.

[0027] 본 발명에 따른 도금액의 금속 이온은, 통상, 금속염을 물 등의 용매에 용해하여 얻을 수 있다. 본 발명에 따른 도금액은, 구리를 포함하는 금속염을 물에 용해하여 얻어지는 것이 바람직하다. 구리를 포함하는 금속염으로서 는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면, 황산 구리, 피로인산 구리, 아세트산 구리 등을 들 수 있다. 이들 중에서도 황산 구리가 바람직하다.

[0028] 황산 구리를 이용하는 경우는 황산 구리 5수화물인 경우가 바람직하고, 본 발명에 따른 도금액에 있어서의 황산 구리 5수화물의 함유량은 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면 50~300 g/L, 바람직하게는 100~280 g/L이다.

[0029] (평활제)

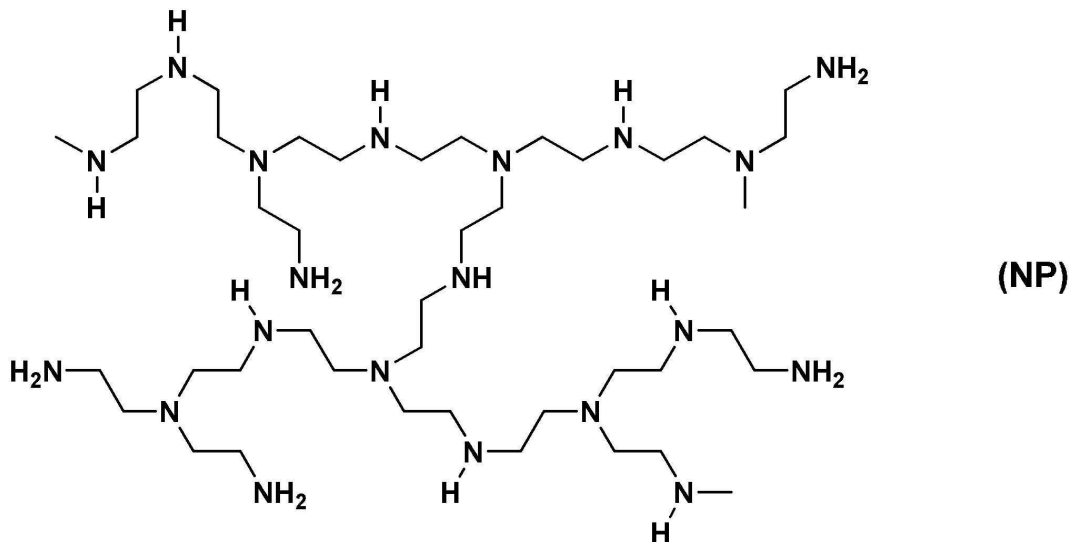
[0030] 본 발명에서는, 평활제로서 적어도 PEI 화합물(L)을 이용한다. 본 발명은, PEI 화합물(L)에 더하여 공지의 평활 제를 1종 이상 더해도 된다.

[0031] <PEI 화합물>

[0032] PEI 화합물(L)은, 폴리에틸렌이민 주골격을 갖고, 특정의 구조 부분을 가진다. 구체적으로는, PEI 화합물(L)은, 폴리에틸렌이민 주골격을 갖고, 후술의, 하기 식(LX)로 나타내는 구조 부분 LX, 하기 식(LY)로 나타내는 구조 부분 LY 및 하기 식(LH)로 나타내는 구조 부분 LH를 가진다. 구조 부분 LX, 구조 부분 LY 및 구조 부분 LH에 대해서는 후술하지만, 각각이, 적어도  $[-(\text{CH}_2)_2\text{-N-}]$ 의 골격을 가지는 구조 부분이다.

[0033] 여기서, 폴리에틸렌이민 주골격이란, 폴리에틸렌이민(PEI)의 주골격을 의미한다. PEI 화합물(L)은, 폴리에틸렌 이민 주골격에 결합하는 수소 원자(H)가 후술의 X 및 Y로 치환된 구조를 가진다. 폴리에틸렌이민 주골격은, 예 를 들면, 망목상, 분기상 또는 직쇄상의 폴리에틸렌이민의 주골격이다. 여기서, 망목상의 폴리에틸렌이민이란, 분기상의 폴리에틸렌이민에 있어서, 분기한 부분의 일부 또는 전부가, 다른 분기한 부분 또는 주골격과 결합하 는 것에 의해, 망목상이 되어 있는 폴리에틸렌이민을 의미한다. 망목상의 폴리에틸렌이민의 일례를 하기 식(NP)로 나타낸다.

**화학식 6**



[0034]

[0035] PEI 화합물(L)은, 폴리에틸렌이민 주골격이 망목상 또는 분기상의 폴리에틸렌이민의 주골격이면 바람직하다.

[0036] PEI 화합물(L)은, 폴리에틸렌이민 주골격을 가지는 폴리에틸렌이민의 수평균 분자량이, 예를 들면 300~70000, 바람직하게는 1100~10000, 보다 바람직하게는 1100~1800이 되는 화합물이다. 폴리에틸렌이민의 수평균 분자량이 상기 범위 내에 있으면, 광택도가 높은 금속 도금 피막을 얻기 쉽기 때문에 바람직하다. 여기서, 폴리에틸렌이 민 주골격을 가지는 폴리에틸렌이민이란, 폴리에틸렌이민 주골격에 결합하는 원자가 수소 원자(H)뿐인 경우의 폴리에틸렌이민을 의미한다.

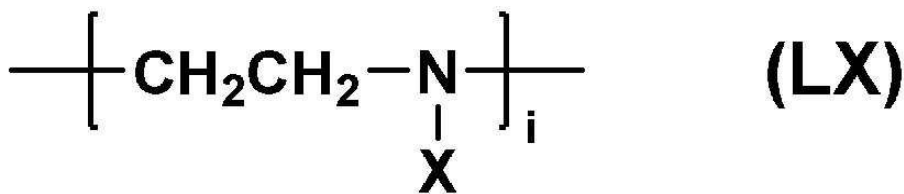
[0037] PEI 화합물(L)은, 폴리에틸렌이민 주골격을 가지는 폴리에틸렌이민과, 구조 부분 LX의 X의 원료와, 구조 부분 LY의 Y의 원료를 반응시키는 것에 의해 얻어지는 것이 많다. 이 경우, 원료인 폴리에틸렌이민에 대해서, 구조 부분 LX의 X의 원료와, 구조 부분 LY의 Y의 원료를 부가했을 때에, 원료인 폴리에틸렌이민이 중합하지 않고, PEI 화합물(L)의 분자량은, 구조 부분 LX의 X의 원료와, 구조 부분 LY의 Y의 원료를 부가한 만큼 증가한다.

[0038] 본 발명에서는, PEI 화합물(L) 가운데, 폴리에틸렌이민 주골격에 결합하는 수소 원자(H)가 X로 치환된 부분을 구조 부분 LX라고 한다. 또한, PEI 화합물(L) 가운데, 폴리에틸렌이민 주골격에 결합하는 수소 원자(H)가 Y로 치환된 부분을 구조 부분 LY라고 한다. 추가로, PEI 화합물(L) 가운데 폴리에틸렌이민 주골격에 결합하는 수소 원자(H)가 그대로 존재하는 부분을 구조 부분 LH라고 한다. 덧붙여, PEI 화합물(L)은, 적어도 구조 부분 LX 및 구조 부분 LY를 포함하고, 필요에 의해 구조 부분 LH를 포함한다.

[0039] [구조 부분 LX]

[0040] 구조 부분 LX는, 하기 식(LX)로 나타내는 구조 부분이다.

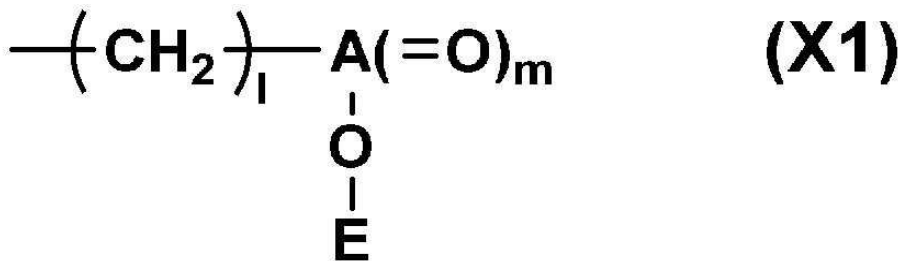
**화학식 7**



[0041]

[0042] 식(LX) 중, X는 하기 식(X1)로 나타내는 구조 부분 X1, i는 1 이상의 정수이다.

**화학식 8**

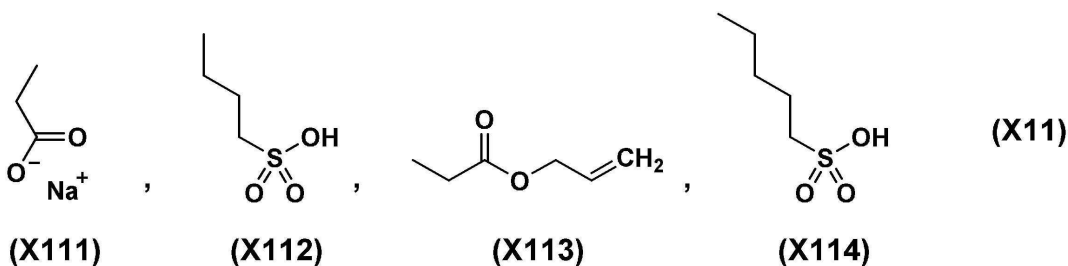


[0043]

[0044] 식(X1) 중, A는 C 또는 S, E는 1가의 금속 이온, H, 메틸기, 에틸기 또는 알릴기, l은 1~6의 정수, m는 1 또는 2이다. E는 바람직하게는 1가의 금속 이온, H, 또는 알릴기이다. l은 바람직하게는 3~4의 정수이다. 1가의 금속 이온으로서, 예를 들면 Li, Na, K, Rb, Cs, Fr 등을 들 수 있다.

[0045] 구조 부분 X1로 나타내는 구조 부분의 바람직한 실시 형태로서는, 예를 들면, 하기 식(X11)로 나타내는 구조 부분 X111, X112, X113 및 X114로 나타내는 구조 부분을 들 수 있다.

**화학식 9**



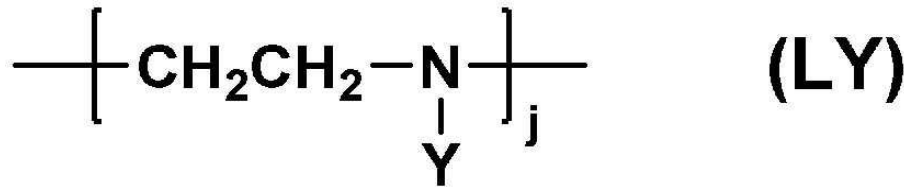
[0046]

[0047] 구조 부분 X111, X112 및 X114의 상단 부분이, 구조 부분 X1의 좌단 부분에 대응한다. 구조 부분 X113의 좌단 부분이, 구조 부분 X1의 좌단 부분에 대응한다.

[0048] [구조 부분 LY]

[0049] 구조 부분 LY는, 하기 식(LY)로 나타내는 구조 부분이다.

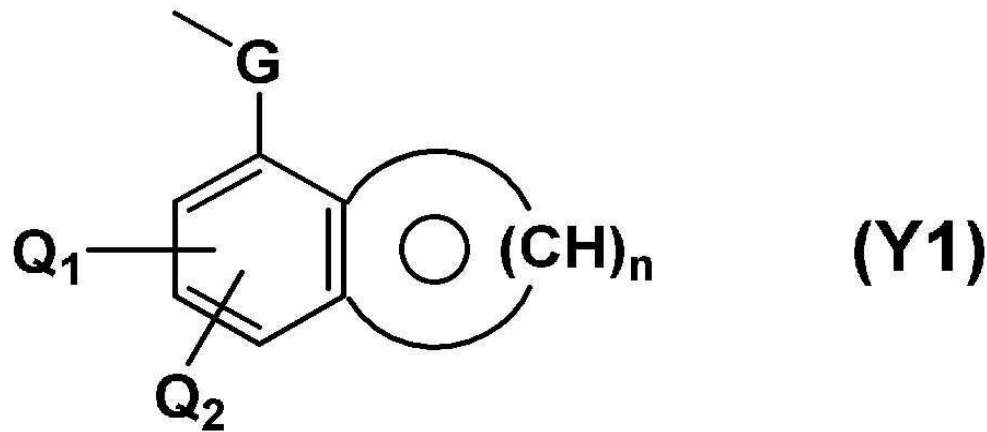
**화학식 10**



[0050]

[0051] 식(LY) 중, Y는 하기 식(Y1)로 나타내는 구조 부분 Y1, j는 1 이상의 정수이다.

**화학식 11**



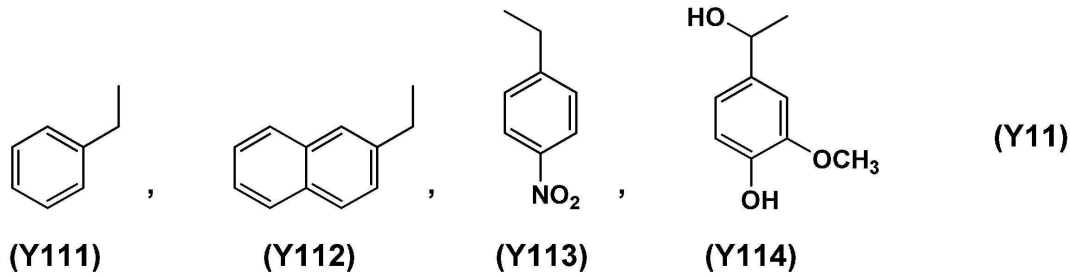
[0052]

[0053] 식(Y1) 중, G는 CH<sub>2</sub> 또는 CH(OH), n은 0 또는 4, Q<sub>1</sub> 및 Q<sub>2</sub>는 각각 H, 전자 구인성기 또는 전자 공여성기이다. n이 0인 경우, 구조 부분 Y1의 아릴기는, 벤젠환 1개를 포함하는 구조가 된다. n이 4인 경우, 구조 부분 Y1의 아릴기는, 나프탈렌환 1개를 포함하는 구조가 된다.

[0054] 덧붙여, 식(Y1) 중, 구조 부분 Y1의 아릴기의 Q<sub>1</sub> 및 Q<sub>2</sub>는, 각각 H, 전자 구인성기 또는 전자 공여성기이며, 특별히 한정되는 것은 아니다. 전자 구인성기로서는, 예를 들면, 클로로기(-Cl), 플루오로기(-F), 니트로기(-NO<sub>2</sub>), 히드록시기(-OH) 등을 들 수 있다. 전자 공여성기로서는, 예를 들면, 메틸기(-CH<sub>3</sub>), 메톡시기(-OCH<sub>3</sub>) 등을 들 수 있다. Q<sub>1</sub> 및 Q<sub>2</sub>가 수소 원자(H) 이외의 치환기인 경우, 폴리에틸렌이민 주골격에 결합하는 부분에서 본 치환기의 치환 위치로서는, 예를 들면, 오르토위(位), 메타위, 파라위 등을 들 수 있다.

[0055] 구조 부분 Y1로 나타내는 구조 부분의 바람직한 실시 형태로서는, 예를 들면, 하기 식(Y11)로 나타내는 구조 부분 Y111, Y112, Y113 및 Y114로 나타내는 구조 부분을 들 수 있다.

화학식 12



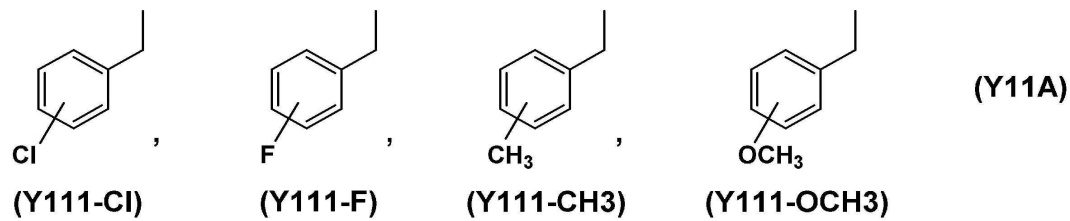
[0056]

[0057] 구조 부분 Y111, Y112 및 Y113의 상단 부분이, 구조 부분 Y1의 상단 부분에 대응한다. 구조 부분 Y114의 우측 상단 부분이, 구조 부분 Y1의 상단 부분에 대응한다.

[0058] 식(Y1) 중의 Q<sub>1</sub> 및 Q<sub>2</sub>는, 각각, H, 전자 구인성기 또는 전자 공여성기이기 때문에, 식(Y11)로 나타내는 구조 부분 Y111, Y112, Y113 및 Y114의 아릴기에는 수소 원자(H) 이외의 치환기가 결합하고 있어도 된다. 구조 부분 Y111, Y112, Y113 및 Y114의 아릴기의 Q<sub>1</sub> 및 Q<sub>2</sub>가 수소 원자(H) 이외의 치환기인 경우, 치환기의 종류, 수, 및 위치에 특별히 제한은 없고, 예를 들면, 클로로기(-Cl), 플루오로기(-F), 메틸기(-CH<sub>3</sub>), 메톡시기(-OCH<sub>3</sub>) 등을 들 수 있다.

[0059] 식(Y1) 중의 Q<sub>1</sub> 및 Q<sub>2</sub>가 수소 원자(H) 이외의 치환기인 구조 부분의 바람직한 실시 형태로서는, 예를 들면, 하기 식(Y11A)로 나타내는 각 구조 부분을 들 수 있다.

화학식 13

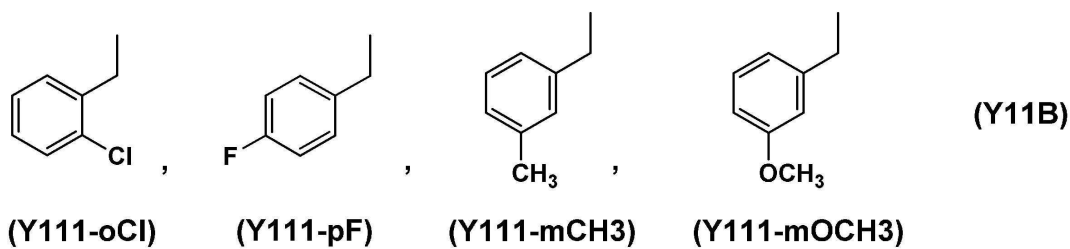


[0060]

[0061] 구조 부분 Y111-Cl, Y111-F, Y111-CH<sub>3</sub> 및 Y111-OCH<sub>3</sub>의 상단 부분이, 구조 부분 Y1의 상단 부분에 대응한다.

[0062] 식(Y1) 중의 Q<sub>1</sub> 및 Q<sub>2</sub>가 수소 원자(H) 이외의 치환기인 구조 부분의 특히 바람직한 실시 형태로서는, 예를 들면, 하기 식(Y11B)로 나타내는 각 구조 부분을 들 수 있다.

화학식 14



[0063]

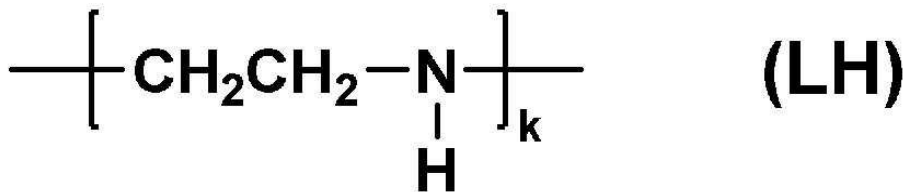
[0064] 구조 부분 Y111-oCl, Y111-pF, Y111-mCH<sub>3</sub> 및 Y111-mOCH<sub>3</sub>의 상단 부분이, 구조 부분 Y1의 상단 부분에 대응한다.

[0065] 구조 부분 Y111-oCl(-CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl), 구조 부분 Y111-pF(-CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>F), 구조 부분 Y111-mCH<sub>3</sub>(-CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>), 및 구조 부분 Y111-mOCH<sub>3</sub>(-CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OCH<sub>3</sub>)는, 각각, 구조 부분 Y111의 아릴기(벤질기)에 있어서 식(Y1) 중의 Q<sub>1</sub> 및 Q<sub>2</sub>의 한쪽이 H로 다른 쪽이 오르토위(位)의 Cl, 파라위의 F, 메타위의 CH<sub>3</sub>, 메타위의 OCH<sub>3</sub>이 되어 있다.

[0066] [구조 부분 LH]

[0067] 구조 부분 LH는, 하기 식(LH)로 나타내는 구조 부분이다.

**화학식 15**



[0068]

[0069] 식(LH) 중, k는 0 또는 1 이상의 정수이다. 덧붙여, k가 0의 경우, PEI 화합물(L)은 구조 부분 LH를 포함하지 않는 화합물이 된다.

[0070] PEI 화합물(L)은, 상기 구조 부분 LX의 i와 상기 구조 부분 LY의 j와 상기 구조 부분 LH의 k에 근거하여 산출한  $\{i/(i+j+k)\} \times 100$ 이 20~90%, 바람직하게는 30~80%이다.  $\{i/(i+j+k)\} \times 100$ 이 상기 범위 내에 있으면, 광택도가 높은 금속 도금 피막을 얻기 쉽기 때문에 바람직하다. 덧붙여, 상기  $\{i/(i+j+k)\} \times 100$ 은, 예를 들면 NMR 등에 의해 측정할 수 있다.

[0071] 본 발명에 따른 도금액은, PEI 화합물(L)을, 예를 들면 0.5~50 mg/L, 바람직하게는 1~30 mg/L 포함한다. 도금액 중의 PEI 화합물(L)의 농도가 상기 범위 내에 있으면, 광택도가 높은 금속 도금 피막을 얻기 쉽기 때문에 바람직하다.

[0072] (산)

[0073] 본 발명에 따른 도금액은, 산을 포함하고 있어도 된다. 산으로서는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면, 무기산 및/또는 유기산 내의 소량의 것을, 도금액의 조성이나 도금 대상에 맞추어 사용할 수 있다. 무기산으로서는, 예를 들면, 황산, 질산, 염산을 시작으로 하는 할로겐화 수소산, 인산, 염소산을 시작으로 하는 옥소산 등을 들 수 있다. 유기산으로서는, 예를 들면, 메탄 설펡산, 프로판 설펡산 등의 알칸 설펡산류, 이세티온산, 프로판올 설펡산 등의 알칸올 설펡산류, 구연산, 주석산, 포름산 등의 지방족 또는 방향족 카르복시산 등을 들 수 있다. 이 가운데, 도금액의 금속 이온의 원료가 황산 구리인 경우는, 산으로서 황산을 포함하는 것이 바람직하다.

[0074] 산이 황산인 경우, 황산의 함유량은 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면 20~200 g/L, 바람직하게는 30~150 g/L이다.

[0075] (할로겐화물 이온)

[0076] 본 발명에 따른 도금액은, 광택 금속 도금이나 레벨링을 수행하는 목적으로부터 할로겐화물 이온을 포함하고 있어도 된다. 할로겐화물 이온으로서는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면, 염소, 브롬, 요오드 등을 들 수 있다. 이 가운데, 염화물 이온이 바람직하다.

[0077] 할로겐화물 이온이 염화물 이온인 경우, 염화물 이온의 함유량은 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면 10~120 mg/L, 바람직하게는 20~100 mg/L이다.

[0078] (광택제)

[0079] 본 발명에 따른 도금액은, 광택제를 포함하고 있어도 된다. 광택제로서는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면, 벤즈알데히드, o-클로로벤즈알데히드, 2,4,6-트리클로로벤즈알데히드, m-클로로벤즈알데히드, p-니트로벤즈알데히드, p-히드록시벤즈알데히드, 푸르푸랄, 1-나프토알데히드, 2-나프토알데히드, 2-히드록시-1-나프토알데히드, 3-아세나프토알데히드, 벤질리덴 아세톤, 피리딜리덴 아세톤, 푸르푸릴리덴 아세톤, 신남알데히드, 아니스알데히드, 살리실알데히드, 크로톤알데히드, 아크로레인, 글루타르알데히드, 파라알데히드, 바닐린 등의 각종 알데

히드, 트리아진, 이미다졸, 인돌, 퀴놀린, 2-비닐피리딘, 아닐린, 페난트롤린, 네오크프로인, 피콜인산, 티오우레아류, N-(3-히드록시부틸리덴)-p-설파닐산, N-부틸리덴 설파닐산, N-신나모일리덴 설파닐산, 2,4-디아미노-6-(2'-메틸이미다졸일(1')) 에틸-1,3,5-트리아진, 2,4-디아미노-6-(2'-에틸-4-메틸이미다졸일(1')) 에틸-1,3,5-트리아진, 2,4-디아미노-6-(2'-운데실이미다졸일(1')) 에틸-1,3,5-트리아진, 살리실산 페닐, 혹은, 벤조티아졸, 2-머캅토벤조티아졸, 2-메틸벤조티아졸, 2-아미노벤조티아졸, 2-아미노-6-메톡시벤조티아졸, 2-메틸-5-클로로벤조티아졸, 2-히드록시벤조티아졸, 2-아미노-6-메틸벤조티아졸, 2-클로로벤조티아졸, 2,5-디메틸벤조티아졸, 5-히드록시-2-메틸벤조티아졸 등의 벤조티아졸류, 비스(3-나트륨 설프로필) 디설피드(SPS) 및 그의 염 등의 설피드류 등을 들 수 있다.

[0080] 광택제의 함유량은 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면 1~50 mg/L, 바람직하게는 3~30 mg/L이다.

[0081] (계면활성제)

[0082] 본 발명에 따른 도금액은, 계면활성제를 포함하고 있어도 된다. 계면활성제로서는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면, 비이온성 계면활성제나 양성 계면활성제 등을 들 수 있다. 비이온성 계면활성제로서는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면, 폴리에테르 화합물 등을 들 수 있다. 폴리에테르 화합물로서는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면, 폴리알킬렌글리콜, 알킬기를 가지는 폴리에테르 화합물, 친수성의 에틸렌옥시드 유닛과 소수성의 프로필렌옥시드 유닛과 에틸렌옥시드 유닛의 트리블록 공중합체로 이루어지는 계면활성제 등을 들 수 있다.

[0083] 계면활성제의 함유량은 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면 1~300 mg/L, 바람직하게는 5~200 mg/L이다.

[0084] (제조 방법)

[0085] 본 발명에 따른 도금액에 포함되는 PEI 화합물(L)은, 예를 들면, 폴리에틸렌이민 주골격을 가지는 폴리에틸렌이민과, 구조 부분 LX의 X의 원료와, 구조 부분 LY의 Y의 원료를 구핵(求核) 부가 반응시키는 것에 의해 얻을 수 있다.

[0086] 본 발명에 따른 도금액은, 평활제로서 상기 PEI 화합물(L)을 이용하고, 공지의 방법으로 제조할 수 있다.

[0087] [도금 방법]

[0088] 이하, 본 발명에 따른 도금액을 이용한 도금 방법에 대하여 설명한다. 본 도금 방법에서는, 본 발명에 따른 도금액을 이용하여, 소지(素地) 상에 전기 도금을 수행한다.

[0089] (소지)

[0090] 소지로서는, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면, 황동, 구리, 니켈, 철, 아연, 아연 합금, 철강, 수지 등의 기재에 금속 등의 도전층을 형성한 것 등을 들 수 있다.

[0091] (온도)

[0092] 본 발명에 따른 도금액은, 전기 도금시의 액체의 온도를, 예를 들면 15~45℃, 바람직하게는 20~35℃ 정도로 하면 된다.

[0093] (전류 밀도)

[0094] 본 발명에 따른 도금액은, 전기 도금시의 전류 밀도를, 예를 들면 0.5~15 A/dm<sup>2</sup>, 바람직하게는 1~10 A/dm<sup>2</sup> 정도로 하면 된다.

[0095] (도금 시간)

[0096] 본 발명에 따른 도금액은, 전기 도금시의 도금 시간을, 예를 들면 5분 이상, 바람직하게는 15분 이상으로 하면 된다.

[0097] 본 발명에 의하면, 광택도가 높은 도금이 가능한 도금액을 얻을 수 있다.

[0098] 실시예

[0099] 이하에, 실시예에 의해 본 발명을 추가로 자세하게 설명하지만, 본 발명은 이들 실시예로 한정되는 것은 아니다.

[0100] [실시예 1]

- [0101] (PEI 화합물)
- [0102] <중간체(Int. 1)의 제조>
- [0103] 폴리에틸렌이민(수평균 분자량 300) 수용액(0.90 M)을 70~90℃로 가열하고, 아민가에 대하여, 0.6 당량의 클로로아세트산 나트륨을 조금씩 더하고, 2시간 반응시켰다. 실온으로 되돌려, 폴리에틸렌이민-클로로아세트산 나트륨 부가물의 40 중량% 수용액(Int. 1)을 얻었다. 덧붙여, 반응의 진행은 <sup>1</sup>HNMR에 의해, 4.1 ppm 부근의 시그널의 소실로 확인했다.
- [0104] <PEI 화합물(시료 No. A1)의 제조>
- [0105] 상기 폴리에틸렌이민-클로로아세트산 나트륨 부가물의 수용액(Int. 1) 100 중량부 및 가성 소다 수용액(8.5 M) 76 중량부를 90℃로 가열하고, 염화 벤질 20 중량부를 조금씩 더하고, 2시간 반응시켰다. 실온으로 되돌렸는데 PEI 화합물(시료 No. A1)의 수용액이 얻어졌다. 표 1에 PEI 화합물(시료 No. A1)의 상세를 나타낸다. 덧붙여, 반응의 진행은 <sup>1</sup>HNMR에 의해, 4.5 ppm 부근의 시그널의 소실로 확인했다.

표 1

실시예 No.	시료 No.	원료 폴리 에틸렌이민인 수평균 분자량(Mn)	구조 부분 IX		구조 부분 Y		도금액 No.	평가 샘플		
			구조 부분 명칭	구조	구조 부분 명칭	구조			Y의 아릴기의 치환기	
									종류	정수
실시예 1	A1	300	X111	-CH <sub>2</sub> COONa	Y111	-CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-	E1	704	
실시예 2	A2	300	X111	-CH <sub>2</sub> COONa	Y111-oCl	-CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl	-Cl	E2	715	
실시예 3	A3	1100	X111	-CH <sub>2</sub> COONa	Y111	-CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-	E3	1126	
실시예 4	A4	1800	X111	-CH <sub>2</sub> COONa	Y111	-CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-	E4	1065	
실시예 5	A5	1800	X111	-CH <sub>2</sub> COONa	Y111-pF	-CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> F	-F	E5	893	
실시예 6	A6	1800	X111	-CH <sub>2</sub> COONa	Y111-mCH3	-CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	E6	1133	
실시예 7	A7	1800	X111	-CH <sub>2</sub> COONa	Y111-mOCH3	-CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OCH <sub>3</sub>	-OCH <sub>3</sub>	E7	967	
실시예 8	A8	1800	X111	-CH <sub>2</sub> COONa	Y112	-CH <sub>2</sub> C <sub>10</sub> H <sub>7</sub>	-	E8	951	
실시예 9	A9	1800	X111	-CH <sub>2</sub> COONa	Y113	-CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>2</sub>	-NO <sub>2</sub>	E9	654	
실시예 10	A10	1800	X111	-CH <sub>2</sub> COONa	Y114	-CHOHC <sub>6</sub> H <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub> OH	-OCH <sub>3</sub> / -OH	E10	494	
실시예 11	A11	10000	X111	-CH <sub>2</sub> COONa	Y111	-CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-	E11	593	
실시예 12	A12	70000	X111	-CH <sub>2</sub> COONa	Y111-oCl	-CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl	-Cl	E12	562	
실시예 13	A13	1800	X112	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H	Y111-pF	-CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> F	-F	E13	490	
실시예 14	A14	1800	X112	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H	Y111-mOCH3	-CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OCH <sub>3</sub>	-OCH <sub>3</sub>	E14	692	
실시예 15	A15	1800	X112	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H	Y113	-CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>2</sub>	-NO <sub>2</sub>	E15	564	
실시예 16	A16	10000	X112	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H	Y111	-CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-	E16	978	

[0106]

[0107] (도금액의 조제)

[0108] 황산 구리 5수화물 220 g/L와, 황산 70 g/L와, 염화물 이온(Cl<sup>-</sup>) 60mg/L와, 계면활성제로서의 후지필름 와코준 야쿠 가부시카기샤 제 폴리에틸렌글리콜 20000의 100 mg/L와, 광택제로서의 비스(3-나트륨 설포프로필) 디설파이드(SPS)의 8.3mg/L와, 평활제로서의 PEI 화합물(시료 No. A1)의 3.0mg/L를 포함하는 구리 도금액(시료 No. E1)를 조제했다.

[0109] (전기 도금 시험)

[0110] <전처리>

[0111] 우선, 혈셀 황동판을, 가부시카기샤 JCU제 EBAPREP SK-144(탈지)를 이용하고 55℃에서 5분간 침지한 후, 가부

시키가이샤 JCU제 EBAVATE V-345(산 활성화)를 이용하고 상온에서 0.5분간 침지했다.

- [0112] <전기 도금>
- [0113] 전처리 후의 혈셀 황동판과, 구리 도금액(시료 No. E1)를 이용하고, 혈셀 시험에서 상온에서 음극 전해(전(全)전류 2 A)를 10분간 수행했다. 그 후, 가부시키가이샤 JCU제 EBAFIN G-800에서 상온에서 0.5분간 방수 처리했는데, 황동판 표면에 구리 도금 피막이 형성된 평가 샘플(시료 No. S1)가 얻어졌다.
- [0114] (평가)
- [0115] BYK-가드너 가부시키가이샤 제 마이크로 트리글로스 광택계에 평가 샘플(시료 No. S1)를 세트했다. 평가 샘플의 전류 밀도  $3 \text{ A/dm}^2$ 의 부분에 입사각  $20^\circ$  로 광을 조사하고 광택도를 측정했다. 표 1에 광택도를 나타낸다.
- [0116] [실시에 2]
- [0117] (PEI 화합물)
- [0118] <PEI 화합물(시료 No. A2)의 제조>
- [0119] 실시예 1에서 제조한 폴리에틸렌이민-클로로아세트산 나트륨 부가물의 수용액(Int. 1) 100 중량부 및 가성 소다 수용액(7.5 M) 83 중량부를  $90^\circ\text{C}$ 로 가열하고, 2-클로로벤질 클로라이드 25 중량부를 조금씩 더하고, 2시간 반응시켰다. 실온으로 되돌렸는데 PEI 화합물(시료 No. A2)의 수용액이 얻어졌다. 표 1에 PEI 화합물(시료 No. A2)의 상세를 나타낸다. 덧붙여, 반응의 진행은  $^1\text{HNMR}$ 에 의해, 4.5 ppm 부근의 시그널의 소실로 확인했다.
- [0120] (도금액의 조제)
- [0121] PEI 화합물(시료 No. A1)에 대신하여 PEI 화합물(시료 No. A2)를 이용한 이외는 실시예 1과 같게 하여 구리 도금액(시료 No. E2)를 조제했다.
- [0122] (전기 도금 시험)
- [0123] 구리 도금액(시료 No. E1)에 대신하여 구리 도금액(시료 No. E2)를 이용한 이외는 실시예 1과 같게 하여 음극 전해했는데, 황동판 표면에 구리 도금 피막이 형성된 평가 샘플(시료 No. S2)이 얻어졌다.
- [0124] (평가)
- [0125] 실시예 1과 같게 하여 광택도를 측정했다. 표 1에 광택도를 나타낸다.
- [0126] [실시에 3]
- [0127] (PEI 화합물)
- [0128] <중간체(Int. 2)의 제조>
- [0129] 폴리에틸렌이민(수평균 분자량 1100) 수용액(0.22 M)을  $70\sim 90^\circ\text{C}$ 로 가열하고, 아민가에 대하여, 0.6 당량의 클로로아세트산 나트륨을 조금씩 더하고, 2시간 반응시켰다. 실온으로 되돌려, 폴리에틸렌이민-클로로아세트산 나트륨 부가물의 32.9 중량% 수용액(Int. 2)을 얻었다. 덧붙여, 반응의 진행은  $^1\text{HNMR}$ 에 의해, 4.1 ppm 부근의 시그널의 소실로 확인했다.
- [0130] <PEI 화합물(시료 No. A3)의 제조>
- [0131] 상기 폴리에틸렌이민-클로로아세트산 나트륨 부가물의 수용액(Int. 2) 100 중량부 및 가성 소다 수용액(7.8 M) 29 중량부를  $90^\circ\text{C}$ 로 가열하고, 염화 벤질 6 중량부를 조금씩 더하고, 2시간 반응시켰다. 실온으로 되돌렸는데 PEI 화합물(시료 No. A3)의 수용액이 얻어졌다. 표 1에 PEI 화합물(시료 No. A3)의 상세를 나타낸다. 덧붙여, 반응의 진행은  $^1\text{HNMR}$ 에 의해, 4.5 ppm 부근의 시그널의 소실로 확인했다.
- [0132] (도금액의 조제)
- [0133] PEI 화합물(시료 No. A1)에 대신하여 PEI 화합물(시료 No. A3)를 이용한 이외는 실시예 1과 같게 하여 구리 도금액(시료 No. E3)을 조제했다.
- [0134] (전기 도금 시험)

- [0135] 구리 도금액(시료 No. E1)에 대신하여 구리 도금액(시료 No. E3)를 이용한 이외는 실시예 1과 같게 하여 음극 전해했는데, 황동판 표면에 구리 도금 피막이 형성된 평가 샘플(시료 No. S3)이 얻어졌다.
- [0136] (평가)
- [0137] 실시예 1과 같게 하여 광택도를 측정했다. 표 1에 광택도를 나타낸다.
- [0138] [실시예 4]
- [0139] (PEI 화합물)
- [0140] <중간체(Int. 3)의 제조>
- [0141] 폴리에틸렌이민(수평균 분자량 1800) 수용액(0.30 M)을 70~90℃로 가열하고, 아민가에 대하여, 0.6 당량의 클로로아세트산 나트륨(7.0 M)를 조금씩 더하고, 2시간 반응시켰다. 실온으로 되돌려, 폴리에틸렌이민-클로로아세트산 나트륨 부가물의 40 중량% 수용액(Int. 3)을 얻었다. 덧붙여, 반응의 진행은 <sup>1</sup>HNMR에 의해, 4.1 ppm 부근의 시그널의 소실로 확인했다.
- [0142] <PEI 화합물(시료 No. A4)의 제조>
- [0143] 상기 폴리에틸렌이민-클로로아세트산 나트륨 부가물의 수용액(Int. 3) 100 중량부 및 가성 소다 수용액(6.6 M) 90 중량부를 90℃로 가열하고, 염화 벤질 70 중량부를 조금씩 더하고, 2시간 반응시켰다. 실온으로 되돌렸는데 PEI 화합물(시료 No. A4)의 수용액이 얻어졌다. 표 1에 PEI 화합물(시료 No. A4)의 상세를 나타낸다. 덧붙여, 반응의 진행은 <sup>1</sup>HNMR에 의해, 4.5 ppm 부근의 시그널의 소실로 확인했다.
- [0144] (도금액의 조제)
- [0145] PEI 화합물(시료 No. A1)에 대신하여 PEI 화합물(시료 No. A4)를 이용한 이외는 실시예 1과 같게 하여 구리 도금액(시료 No. E4)을 조제했다.
- [0146] (전기 도금 시험)
- [0147] 구리 도금액(시료 No. E1)에 대신하여 구리 도금액(시료 No. E4)를 이용한 이외는 실시예 1과 같게 하여 음극 전해했는데, 황동판 표면에 구리 도금 피막이 형성된 평가 샘플(시료 No. S4)이 얻어졌다.
- [0148] (평가)
- [0149] 실시예 1과 같게 하여 광택도를 측정했다. 표 1에 광택도를 나타낸다.
- [0150] [실시예 5]
- [0151] (PEI 화합물)
- [0152] <PEI 화합물(시료 No. A5)의 제조>
- [0153] 실시예 4에서 제조한 폴리에틸렌이민-클로로아세트산 나트륨 부가물의 수용액(Int. 3) 100 중량부 및 가성 소다 수용액(9.6 M) 68 중량부를 90℃로 가열하고, 4-플루오로벤질 클로라이드 23 중량부를 조금씩 더하고, 2시간 반응시켰다. 실온으로 되돌렸는데 PEI 화합물(시료 No. A5)의 수용액이 얻어졌다. 표 1에 PEI 화합물(시료 No. A5)의 상세를 나타낸다. 덧붙여, 반응의 진행은 <sup>1</sup>HNMR에 의해, 4.5 ppm 부근의 시그널의 소실로 확인했다.
- [0154] (도금액의 조제)
- [0155] PEI 화합물(시료 No. A1)에 대신하여 PEI 화합물(시료 No. A5)를 이용한 이외는 실시예 1과 같게 하여 구리 도금액(시료 No. E5)을 조제했다.
- [0156] (전기 도금 시험)
- [0157] 구리 도금액(시료 No. E1)에 대신하여 구리 도금액(시료 No. E5)를 이용한 이외는 실시예 1과 같게 하여 음극 전해했는데, 황동판 표면에 구리 도금 피막이 형성된 평가 샘플(시료 No. S5)가 얻어졌다.
- [0158] (평가)
- [0159] 실시예 1과 같게 하여 광택도를 측정했다. 표 1에 광택도를 나타낸다.

- [0160] [실시예 6]
- [0161] (PEI 화합물)
- [0162] <PEI 화합물(시료 No. A6)의 제조>
- [0163] 실시예 4에서 제조한 폴리에틸렌이민-클로로아세트산 나트륨 부가물의 수용액(Int. 3) 100 중량부 및 가성 소다 수용액(9.6 M) 68 중량부를 90℃로 가열하고, 3-메틸벤질 클로라이드 22 중량부를 조금씩 더하고, 2시간 반응시켰다. 실온으로 되돌렸는데 PEI 화합물(시료 No. A6)의 수용액이 얻어졌다. 표 1에 PEI 화합물(시료 No. A6)의 상세를 나타낸다. 덧붙여, 반응의 진행은 <sup>1</sup>HNMR에 의해, 4.5 ppm 부근의 시그널의 소실로 확인했다.
- [0164] (도금액의 조제)
- [0165] PEI 화합물(시료 No. A1)에 대신하여 PEI 화합물(시료 No. A6)를 이용한 이외는 실시예 1과 같게 하여 구리 도금액(시료 No. E6)을 조제했다.
- [0166] (전기 도금 시험)
- [0167] 구리 도금액(시료 No. E1)에 대신하여 구리 도금액(시료 No. E6)을 이용한 이외는 실시예 1과 같게 하여 음극 전해했는데, 황동판 표면에 구리 도금 피막이 형성된 평가 샘플(시료 No. S6)이 얻어졌다.
- [0168] (평가)
- [0169] 실시예 1과 같게 하여 광택도를 측정했다. 표 1에 광택도를 나타낸다.
- [0170] [실시예 7]
- [0171] (PEI 화합물)
- [0172] <PEI 화합물(시료 No. A7)의 제조>
- [0173] 실시예 4에서 제조한 폴리에틸렌이민-클로로아세트산 나트륨 부가물의 수용액(Int. 3) 100 중량부 및 가성 소다 수용액(9.6 M) 69 중량부를 90℃로 가열하고, 3-메톡시벤질 클로라이드 25 중량부를 조금씩 더하고, 2시간 반응시켰다. 실온으로 되돌렸는데 PEI 화합물(시료 No. A7)의 수용액이 얻어졌다. 표 1에 PEI 화합물(시료 No. A7)의 상세를 나타낸다. 덧붙여, 반응의 진행은 <sup>1</sup>HNMR에 의해, 4.5 ppm 부근의 시그널의 소실로 확인했다.
- [0174] (도금액의 조제)
- [0175] PEI 화합물(시료 No. A1)에 대신하여 PEI 화합물(시료 No. A7)를 이용한 이외는 실시예 1과 같게 하여 구리 도금액(시료 No. E7)을 조제했다.
- [0176] (전기 도금 시험)
- [0177] 구리 도금액(시료 No. E1)에 대신하여 구리 도금액(시료 No. E7)을 이용한 이외는 실시예 1과 같게 하여 음극 전해했는데, 황동판 표면에 구리 도금 피막이 형성된 평가 샘플(시료 No. S7)이 얻어졌다.
- [0178] (평가)
- [0179] 실시예 1과 같게 하여 광택도를 측정했다. 표 1에 광택도를 나타낸다.
- [0180] [실시예 8]
- [0181] (PEI 화합물)
- [0182] <PEI 화합물(시료 No. A8)의 제조>
- [0183] 실시예 4에서 제조한 폴리에틸렌이민-클로로아세트산 나트륨 부가물의 수용액(Int. 3) 100 중량부 및 가성 소다 수용액(13.3 M) 54 중량부를 90℃로 가열하고, 2-(클로로메틸) 나프탈렌 28 중량부를 더하고, 2시간 반응시켰다. 실온으로 되돌려, 순수 168 중량부를 더했는데 PEI 화합물(시료 No. A8)의 수용액이 얻어졌다. 표 1에 PEI 화합물(시료 No. A8)의 상세를 나타낸다. 덧붙여, 반응의 진행은 <sup>1</sup>HNMR에 의해, 4.5 ppm 부근의 시그널의 소실로 확인했다.
- [0184] (도금액의 조제)

- [0185] PEI 화합물(시료 No. A1)에 대신하여 PEI 화합물(시료 No. A8)를 이용한 이외는 실시예 1과 같게 하여 구리 도금액(시료 No. E8)을 조제했다.
- [0186] (전기 도금 시험)
- [0187] 구리 도금액(시료 No. E1)에 대신하여 구리 도금액(시료 No. E8)을 이용한 이외는 실시예 1과 같게 하여 음극 전해했는데, 황동판 표면에 구리 도금 피막이 형성된 평가 샘플(시료 No. S8)이 얻어졌다.
- [0188] (평가)
- [0189] 실시예 1과 같게 하여 광택도를 측정했다. 표 1에 광택도를 나타낸다.
- [0190] [실시예 9]
- [0191] (PEI 화합물)
- [0192] <PEI 화합물(시료 No. A9)의 제조>
- [0193] 실시예 4에서 제조한 폴리에틸렌이민-클로로아세트산 나트륨 부가물의 수용액(Int. 3) 100 중량부 및 가성 소다 수용액(8.4 M) 75 중량부를 90℃로 가열하고, 4-니트로벤질 클로라이드 27 중량부를 더하고, 2시간 반응시켰다. 실온으로 되돌려, 순수 169 중량부를 더했는데 PEI 화합물(시료 No. A9)의 수용액이 얻어졌다. 표 1에 PEI 화합물(시료 No. A9)의 상세를 나타낸다. 덧붙여, 반응의 진행은 <sup>1</sup>HNMR에 의해, 4.5 ppm 부근의 시그널의 소실로 확인했다.
- [0194] (도금액의 조제)
- [0195] PEI 화합물(시료 No. A1)에 대신하여 PEI 화합물(시료 No. A9)을 이용한 이외는 실시예 1과 같게 하여 구리 도금액(시료 No. E9)을 조제했다.
- [0196] (전기 도금 시험)
- [0197] 구리 도금액(시료 No. E1)에 대신하여 구리 도금액(시료 No. E9)을 이용한 이외는 실시예 1과 같게 하여 음극 전해했는데, 황동판 표면에 구리 도금 피막이 형성된 평가 샘플(시료 No. S9)이 얻어졌다
- [0198] (평가)
- [0199] 실시예 1과 같게 하여 광택도를 측정했다. 표 1에 광택도를 나타낸다.
- [0200] [실시예 10]
- [0201] (PEI 화합물)
- [0202] <PEI 화합물(시료 No. A10)의 제조>
- [0203] 실시예 4에서 제조한 폴리에틸렌이민-클로로아세트산 나트륨 부가물의 수용액(Int. 3) 100 중량부 및 바닐린 5 중량부를 80~90℃로 가열하고, 2시간 반응시켰다. 실온으로 되돌렸는데 PEI 화합물(시료 No. A10)의 수용액이 얻어졌다. 표 1에 PEI 화합물(시료 No. A10)의 상세를 나타낸다. 덧붙여, 반응의 진행은 <sup>13</sup>CNMR에 의해, 191 ppm 부근의 시그널의 소실로 확인했다.
- [0204] (도금액의 조제)
- [0205] PEI 화합물(시료 No. A1)에 대신하여 PEI 화합물(시료 No. A10)을 이용한 이외는 실시예 1과 같게 하여 구리 도금액(시료 No. E10)을 조제했다.
- [0206] (전기 도금 시험)
- [0207] 구리 도금액(시료 No. E1)에 대신하여 구리 도금액(시료 No. E10)을 이용한 이외는 실시예 1과 같게 하여 음극 전해했는데, 황동판 표면에 구리 도금 피막이 형성된 평가 샘플(시료 No. S10)이 얻어졌다.
- [0208] (평가)
- [0209] 실시예 1과 같게 하여 광택도를 측정했다. 표 1에 광택도를 나타낸다.
- [0210] [실시예 11]

- [0211] (PEI 화합물)
- [0212] <중간체(Int. 4)의 제조>
- [0213] 폴리에틸렌이민(수평균 분자량 10000) 수용액(0.017 M)을 70~90℃로 가열하고, 아민가에 대하여, 0.6 당량의 클로로아세트산 나트륨을 조금씩 더하고, 2시간 반응시켰다. 실온으로 되돌려, 폴리에틸렌이민-클로로아세트산 나트륨 부가물의 40 중량% 수용액(Int. 4)을 얻었다. 덧붙여, 반응의 진행은 <sup>1</sup>HNMR에 의해, 4.1 ppm 부근의 시그널의 소실로 확인했다.
- [0214] <PEI 화합물(시료 No. A11)의 제조>
- [0215] 상기 폴리에틸렌이민-클로로아세트산 나트륨 부가물의 수용액(Int. 4) 100 중량부 및 가성 소다 수용액(10.2 M) 66 중량부를 90℃로 가열하고, 염화벤질 20 중량부를 조금씩 더하고, 2시간 반응시켰다. 실온으로 되돌렸는데 PEI 화합물(시료 No. A11)의 수용액이 얻어졌다. 표 1에 PEI 화합물(시료 No. A11)의 상세를 나타낸다. 덧붙여, 반응의 진행은 <sup>1</sup>HNMR에 의해, 4.5 ppm 부근의 시그널의 소실로 확인했다.
- [0216] (도금액의 조제)
- [0217] PEI 화합물(시료 No. A1)에 대신하여 PEI 화합물(시료 No. A11)을 이용한 이외는 실시예 1과 같게 하여 구리 도금액(시료 No. E11)을 조제했다.
- [0218] (전기 도금 시험)
- [0219] 구리 도금액(시료 No. E1)에 대신하여 구리 도금액(시료 No. E11)을 이용한 이외는 실시예 1과 같게 하여 음극 전해했는데, 황동판 표면에 구리 도금 피막이 형성된 평가 샘플(시료 No. S11)이 얻어졌다.
- [0220] (평가)
- [0221] 실시예 1과 같게 하여 광택도를 측정했다. 표 1에 광택도를 나타낸다.
- [0222] [실시예 12]
- [0223] (PEI 화합물)
- [0224] <중간체(Int.5)의 제조>
- [0225] 폴리에틸렌이민(수평균 분자량 70000) 수용액(0.004 M)을 70~90℃로 가열하고, 아민가에 대하여, 0.6 당량의 클로로아세트산 나트륨을 조금씩 더하고, 2시간 반응시켰다. 실온으로 되돌려, 폴리에틸렌이민-클로로아세트산 나트륨 부가물의 17 중량% 수용액(Int.5)을 얻었다. 덧붙여, 반응의 진행은 <sup>1</sup>HNMR에 의해, 4.1 ppm 부근의 시그널의 소실로 확인했다.
- [0226] <PEI 화합물(시료 No. A12)의 제조>
- [0227] 상기 폴리에틸렌이민-클로로아세트산 나트륨 부가물의 수용액(Int.5) 100 중량부 및 가성 소다 수용액(2.8 M) 130 중량부를 90℃로 가열하고, 2-클로로벤질 클로라이드 5 중량부를 조금씩 더하고, 2시간 반응시켰다. 실온으로 되돌렸는데 PEI 화합물(시료 No. A12)의 수용액이 얻어졌다. 표 1에 PEI 화합물(시료 No. A12)의 상세를 나타낸다. 덧붙여, 반응의 진행은 <sup>1</sup>HNMR에 의해, 4.5 ppm 부근의 시그널의 소실로 확인했다.
- [0228] (도금액의 조제)
- [0229] PEI 화합물(시료 No. A1)에 대신하여 PEI 화합물(시료 No. A12)을 이용한 이외는 실시예 1과 같게 하여 구리 도금액(시료 No. E12)을 조제했다.
- [0230] (전기 도금 시험)
- [0231] 구리 도금액(시료 No. E1)에 대신하여 구리 도금액(시료 No. E12)을 이용한 이외는 실시예 1과 같게 하여 음극 전해했는데, 황동판 표면에 구리 도금 피막이 형성된 평가 샘플(시료 No. S12)이 얻어졌다.
- [0232] (평가)
- [0233] 실시예 1과 같게 하여 광택도를 측정했다. 표 1에 광택도를 나타낸다.

- [0234] [실시예 13]
- [0235] (PEI 화합물)
- [0236] <중간체(Int. 6)의 제조>
- [0237] 폴리에틸렌이민(수평균 분자량 1800) 수용액(0.17 M)을 70~90℃로 가열하고, 아민가에 대하여, 0.3 당량의 1,3-프로판설통을 2시간 반응시켰다. 실온으로 되돌려, 폴리에틸렌이민-1,3-프로판설통 부가물의 34 질량% 수용액(Int. 6)을 얻었다. 덧붙여, 반응의 진행은 <sup>1</sup>HNMR에 의해, 4.49 ppm 부근의 시그널의 소실로 확인했다.
- [0238] <PEI 화합물(시료 No. A13)의 제조>
- [0239] 상기 폴리에틸렌이민-1,3-프로판설통 부가물의 수용액(Int. 6) 100 중량부, 순수 150 중량부, 및 4-플루오로벤질 클로라이드 20 중량부를 90℃로 가열하고, 2시간 반응시켰다. 실온으로 되돌렸는데 PEI 화합물(시료 No. A13)의 수용액이 얻어졌다. 표 1에 PEI 화합물(시료 No. A13)의 상세를 나타낸다. 덧붙여, 반응의 진행은 <sup>1</sup>HNMR에 의해, 4.5 ppm 부근의 시그널의 소실로 확인했다.
- [0240] (도금액의 조제)
- [0241] PEI 화합물(시료 No. A1)에 대신하여 PEI 화합물(시료 No. A13)을 이용한 이외는 실시예 1과 같게 하여 구리 도금액(시료 No. E13)을 조제했다.
- [0242] (전기 도금 시험)
- [0243] 구리 도금액(시료 No. E1)에 대신하여 구리 도금액(시료 No. E13)을 이용한 이외는 실시예 1과 같게 하여 음극 전해했는데, 황동판 표면에 구리 도금 피막이 형성된 평가 샘플(시료 No. S13)이 얻어졌다.
- [0244] (평가)
- [0245] 실시예 1과 같게 하여 광택도를 측정했다. 표 1에 광택도를 나타낸다.
- [0246] [실시예 14]
- [0247] (PEI 화합물)
- [0248] <PEI 화합물(시료 No. A14)의 제조>
- [0249] 실시예 13에서 제조한 폴리에틸렌이민-1,3-프로판설통 부가물의 수용액(Int. 6) 100 중량부, 순수 150 중량부, 및 3-메톡시벤질 클로라이드 22 중량부를 90℃로 가열하고, 2시간 반응시켰다. 실온으로 되돌렸는데 PEI 화합물(시료 No. A14)의 수용액이 얻어졌다. 표 1에 PEI 화합물(시료 No. A14)의 상세를 나타낸다. 덧붙여, 반응의 진행은 <sup>1</sup>HNMR에 의해, 4.5 ppm 부근의 시그널의 소실로 확인했다.
- [0250] (도금액의 조제)
- [0251] PEI 화합물(시료 No. A1)에 대신하여 PEI 화합물(시료 No. A14)을 이용한 이외는 실시예 1과 같게 하여 구리 도금액(시료 No. E14)을 조제했다.
- [0252] (전기 도금 시험)
- [0253] 구리 도금액(시료 No. E1)에 대신하여 구리 도금액(시료 No. E14)을 이용한 이외는 실시예 1과 같게 하여 음극 전해했는데, 황동판 표면에 구리 도금 피막이 형성된 평가 샘플(시료 No. S14)이 얻어졌다.
- [0254] (평가)
- [0255] 실시예 1과 같게 하여 광택도를 측정했다. 표 1에 광택도를 나타낸다.
- [0256] [실시예 15]
- [0257] (PEI 화합물)
- [0258] <PEI 화합물(시료 No. A15)의 제조>
- [0259] 실시예 13에서 제조한 폴리에틸렌이민-1,3-프로판설통 부가물의 수용액(Int. 6) 100 중량부, 순수 200 중량부, 및 4-니트로벤질 클로라이드 23 중량부를 90℃로 가열하고, 2시간 반응시켰다. 실온으로 되돌렸는데 PEI 화합물

(시료 No. A15)의 수용액이 얻어졌다. 표 1에 PEI 화합물(시료 No. A15)의 상세를 나타낸다. 덧붙여, 반응의 진행은 <sup>1</sup>HNMR에 의해, 4.5 ppm 부근의 시그널의 소실로 확인했다.

- [0260] (도금액의 조제)
- [0261] PEI 화합물(시료 No. A1)에 대신하여 PEI 화합물(시료 No. A15)을 이용한 이외는 실시예 1과 같게 하여 구리 도금액(시료 No. E15)을 조제했다.
- [0262] (전기 도금 시험)
- [0263] 구리 도금액(시료 No. E1)에 대신하여 구리 도금액(시료 No. E15)을 이용한 이외는 실시예 1과 같게 하여 음극 전해했는데, 황동판 표면에 구리 도금 피막이 형성된 평가 샘플(시료 No. S15)이 얻어졌다.
- [0264] (평가)
- [0265] 실시예 1과 같게 하여 광택도를 측정했다. 표 1에 광택도를 나타낸다.
- [0266] [실시예 16]
- [0267] (PEI 화합물)
- [0268] <중간체(Int. 7)의 제조>
- [0269] 폴리에틸렌이민(수평균 분자량 10000) 수용액(0.015 M)을 70~90℃로 가열하고, 아민가에 대하여, 0.3 당량의 1,3-프로판설통을 2시간 반응시켰다. 실온으로 되돌려, 폴리에틸렌이민-1,3-프로판설통 부가물의 23 중량% 수용액(Int. 7)을 얻었다. 덧붙여, 반응의 진행은 <sup>1</sup>HNMR에 의해, 4.49 ppm 부근의 시그널의 소실로 확인했다.
- [0270] <PEI 화합물(시료 No. A16)의 제조>
- [0271] 상기 폴리에틸렌이민-1,3-프로판설통 부가물의 수용액(Int. 7) 100 중량부 및 염화벤질 6 중량부를 80~90℃로 가열하고, 3시간 반응시켰다. 실온으로 되돌렸는데 PEI 화합물(시료 No. A16)의 수용액이 얻어졌다. 표 1에 PEI 화합물(시료 No. A16)의 상세를 나타낸다. 덧붙여, 반응의 진행은 <sup>1</sup>HNMR에 의해, 4.5 ppm 부근의 시그널의 소실로 확인했다.
- [0272] (도금액의 조제)
- [0273] PEI 화합물(시료 No. A1)에 대신하여 PEI 화합물(시료 No. A16)을 이용한 이외는 실시예 1과 같게 하여 구리 도금액(시료 No. E16)을 조제했다.
- [0274] (전기 도금 시험)
- [0275] 구리 도금액(시료 No. E1)에 대신하여 구리 도금액(시료 No. E16)을 이용한 이외는 실시예 1과 같게 하여 음극 전해했는데, 황동판 표면에 구리 도금 피막이 형성된 평가 샘플(시료 No. S16)이 얻어졌다.
- [0276] (평가)
- [0277] 실시예 1과 같게 하여 광택도를 측정했다. 표 1에 광택도를 나타낸다.
- [0278] [실시예 17]
- [0279] (PEI 화합물)
- [0280] <중간체(Int. 8)의 제조>
- [0281] 폴리에틸렌이민(수평균 분자량 1100) 수용액(0.12 M)을 70~90℃로 가열하고, 아민가에 대하여, 0.2 당량의 클로로아세트산 알릴을 2시간 반응시켰다. 실온으로 되돌려, 폴리에틸렌이민-클로로아세트산 알릴 부가물의 17 중량% 수용액(Int. 8)을 얻었다. 덧붙여, 반응의 진행은 <sup>1</sup>HNMR에 의해, 4.1 ppm 부근의 시그널의 소실로 확인했다.
- [0282] <PEI 화합물(시료 No. A17)의 제조>
- [0283] 상기 폴리에틸렌이민-클로로아세트산 알릴 부가물의 수용액(Int. 8) 100 중량부, 가성 소다 수용액(1.9 M) 23 중량부를 90℃로 가열하고, 염화벤질 6 중량부를 조금씩 더하고, 2시간 반응시켰다. 실온으로 되돌렸는데 PEI 화합물(시료 No. A17)의 수용액이 얻어졌다. 표 2에 PEI 화합물(시료 No. A17)의 상세를 나타낸다. 덧붙여, 반

응의 진행은 <sup>1</sup>HNMR에 의해, 4.5 ppm 부근의 시그널의 소실로 확인했다.

표 2

실험예 No.	시료 No.	원료 폴리 에틸렌이민의 수평균 분자량(Mn)	구조 부분 LX		PEI 화합물		구조 부분 LY		도금액 시료 No.	평가 샘플
			구조 부분 명칭	구조	구조 부분 명칭	구조	Y의 아틸기의 치환기 종류	정소		
실험예 17	A17	1100	X113	-CH <sub>2</sub> COOCH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	Y111	-CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-	-	E17	595
실험예 18	A18	1800	X113	-CH <sub>2</sub> COOCH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	Y111	-CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-	-	E18	1125
실험예 19	A19	1800	X113	-CH <sub>2</sub> COOCH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	Y111 -oCl	-CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl	-Cl	-	E19	610
실험예 20	A20	1800	X113	-CH <sub>2</sub> COOCH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	Y111 -pF	-CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> F	-F	-	E20	645
실험예 21	A21	1800	X113	-CH <sub>2</sub> COOCH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	Y111 -mCH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-	E21	528
실험예 22	A22	1800	X113	-CH <sub>2</sub> COOCH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	Y111 -mOCH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OCH <sub>3</sub>	-OCH <sub>3</sub>	-	E22	864
실험예 23	A23	1800	X113	-CH <sub>2</sub> COOCH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	Y113	-CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>2</sub>	-NO <sub>2</sub>	-	E23	536
실험예 24	A24	10000	X113	-CH <sub>2</sub> COOCH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	Y111	-CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-	-	E24	756
실험예 25	A25	1800	X114	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> SO <sub>3</sub> H	Y111	-CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-	-	E25	526
실험예 26	A4	1800	X111	-CH <sub>2</sub> COONa	Y111	-CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-	-	E26	1249
실험예 27	A4	1800	X111	-CH <sub>2</sub> COONa	Y111	-CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-	-	E27	1215
비교예 1	-	-	-	-	-	-	-	-	E28	468
비교예 2	-	-	-	-	-	-	-	-	E29	389

[0284]

[0285] (도금액의 조제)

[0286] PEI 화합물(시료 No. A1)에 대신하여 PEI 화합물(시료 No. A17)을 이용한 이외는 실시예 1과 같게 하여 구리 도금액(시료 No. E17)을 조제했다.

[0287] (전기 도금 시험)

[0288] 구리 도금액(시료 No. E1)에 대신하여 구리 도금액(시료 No. E17)을 이용한 이외는 실시예 1과 같게 하여 음극 전해했는데, 황동판 표면에 구리 도금 피막이 형성된 평가 샘플(시료 No. S17)이 얻어졌다.

- [0289] (평가)
- [0290] 실시예 1과 함께 하여 광택도를 측정했다. 표 2에 광택도를 나타낸다.
- [0291] [실시예 18]
- [0292] (PEI 화합물)
- [0293] <중간체(Int. 9)의 제조>
- [0294] 폴리에틸렌이민(수평균 분자량 1800) 수용액(0.10 M)을 70~90℃로 가열하고, 아민가에 대하여, 0.4 당량의 클로로아세트산 알릴을 2시간 반응시켰다. 실온으로 되돌려, 폴리에틸렌이민-클로로아세트산 알릴 부가물의 19 중량 % 수용액(Int. 9)을 얻었다. 덧붙여, 반응의 진행은 <sup>1</sup>HNMR에 의해, 4.1 ppm 부근의 시그널의 소실로 확인했다.
- [0295] <PEI 화합물(시료 No. A18)의 제조>
- [0296] 상기 폴리에틸렌이민-클로로아세트산 알릴 부가물의 수용액(Int. 9) 100 중량부, 가성 소다 수용액(4.4 M) 19 중량부를 90℃로 가열하고, 염화벤질 5 중량부를 조금씩 더하고, 2시간 반응시켰다. 실온으로 되돌려, 순수 107 중량부를 더했는데 PEI 화합물(시료 No. A18)의 수용액이 얻어졌다. 표 2에 PEI 화합물(시료 No. A18)의 상세를 나타낸다. 덧붙여, 반응의 진행은 <sup>1</sup>HNMR에 의해, 4.5 ppm 부근의 시그널의 소실로 확인했다.
- [0297] (도금액의 조제)
- [0298] PEI 화합물(시료 No. A1)에 대신하여 PEI 화합물(시료 No. A18)을 이용한 이외는 실시예 1과 함께 하여 구리 도금액(시료 No. E18)을 조제했다.
- [0299] (전기 도금 시험)
- [0300] 구리 도금액(시료 No. E1)에 대신하여 구리 도금액(시료 No. E18)을 이용한 이외는 실시예 1과 함께 하여 음극 전해했는데, 황동판 표면에 구리 도금 피막이 형성된 평가 샘플(시료 No. S18)이 얻어졌다.
- [0301] (평가)
- [0302] 실시예 1과 함께 하여 광택도를 측정했다. 표 2에 광택도를 나타낸다.
- [0303] [실시예 19]
- [0304] (PEI 화합물)
- [0305] <중간체(Int. 10)의 제조>
- [0306] 폴리에틸렌이민(수평균 분자량 1800) 수용액(0.10 M)을 70~90℃로 가열하고, 아민가에 대하여, 0.2 당량의 클로로아세트산 알릴을 2시간 반응시켰다. 실온으로 되돌려, 폴리에틸렌이민-클로로아세트산 알릴 부가물의 15 중량 % 수용액(Int. 10)을 얻었다. 덧붙여, 반응의 진행은 <sup>1</sup>HNMR에 의해, 4.1 ppm 부근의 시그널의 소실로 확인했다.
- [0307] <PEI 화합물(시료 No. A19)의 제조>
- [0308] 상기 폴리에틸렌이민-클로로아세트산 알릴 부가물의 수용액(Int. 10) 100 중량부 및 가성 소다 수용액(0.8 M) 80 중량부를 90℃로 가열하고, 2-클로로벤질 클로라이드 10 중량부를 조금씩 더하고, 2시간 반응시켰다. 실온으로 되돌렸는데 PEI 화합물(시료 No. A19)의 수용액이 얻어졌다. 표 2에 PEI 화합물(시료 No. A19)의 상세를 나타낸다. 덧붙여, 반응의 진행은 <sup>1</sup>HNMR에 의해, 4.5 ppm 부근의 시그널의 소실로 확인했다.
- [0309] (도금액의 조제)
- [0310] PEI 화합물(시료 No. A1)에 대신하여 PEI 화합물(시료 No. A19)을 이용한 이외는 실시예 1과 함께 하여 구리 도금액(시료 No. E19)을 조제했다.
- [0311] (전기 도금 시험)
- [0312] 구리 도금액(시료 No. E1)에 대신하여 구리 도금액(시료 No. E19)을 이용한 이외는 실시예 1과 함께 하여 음극 전해했는데, 황동판 표면에 구리 도금 피막이 형성된 평가 샘플(시료 No. S19)이 얻어졌다.
- [0313] (평가)

- [0314] 실시예 1과 함께 하여 광택도를 측정했다. 표 2에 광택도를 나타낸다.
- [0315] [실시예 20]
- [0316] (PEI 화합물)
- [0317] <PEI 화합물(시료 No. A20)의 제조>
- [0318] 실시예 19에서 제조한 폴리에틸렌이민-클로로아세트산 알릴 부가물의 수용액(Int. 10) 100 중량부, 가성 소다 수용액(1.7 M) 76 중량부를 90℃로 가열하고, 4-플루오로벤질 클로라이드 9 중량부를 2시간 반응시켰다. 실온으로 되돌렸는데 PEI 화합물(시료 No. A20)의 수용액이 얻어졌다. 표 2에 PEI 화합물(시료 No. A20)의 상세를 나타낸다. 덧붙여, 반응의 진행은 <sup>1</sup>HNMR에 의해, 4.5 ppm 부근의 시그널의 소실로 확인했다.
- [0319] (도금액의 조제)
- [0320] PEI 화합물(시료 No. A1)에 대신하여 PEI 화합물(시료 No. A20)을 이용한 이외는 실시예 1과 함께 하여 구리 도금액(시료 No. E20)을 조제했다.
- [0321] (전기 도금 시험)
- [0322] 구리 도금액(시료 No. E1)에 대신하여 구리 도금액(시료 No. E20)을 이용한 이외는 실시예 1과 함께 하여 음극 전해했는데, 황동판 표면에 구리 도금 피막이 형성된 평가 샘플(시료 No. S20)이 얻어졌다.
- [0323] (평가)
- [0324] 실시예 1과 함께 하여 광택도를 측정했다. 표 2에 광택도를 나타낸다.
- [0325] [실시예 21]
- [0326] (PEI 화합물)
- [0327] <PEI 화합물(시료 No. A21)의 제조>
- [0328] 실시예 19에서 제조한 폴리에틸렌이민-클로로아세트산 알릴 부가물의 수용액(Int. 10) 100 중량부, 가성 소다 수용액(1.4 M) 86 중량부를 90℃로 가열하고, 3-메틸벤질 클로라이드 8 중량부를 2시간 반응시켰다. 실온으로 되돌렸는데 PEI 화합물(시료 No. A21)의 수용액이 얻어졌다. 표 2에 PEI 화합물(시료 No. A21)의 상세를 나타낸다. 덧붙여, 반응의 진행은 <sup>1</sup>HNMR에 의해, 4.5 ppm 부근의 시그널의 소실로 확인했다.
- [0329] (도금액의 조제)
- [0330] PEI 화합물(시료 No. A1)에 대신하여 PEI 화합물(시료 No. A21)을 이용한 이외는 실시예 1과 함께 하여 구리 도금액(시료 No. E21)을 조제했다.
- [0331] (전기 도금 시험)
- [0332] 구리 도금액(시료 No. E1)에 대신하여 구리 도금액(시료 No. E21)을 이용한 이외는 실시예 1과 함께 하여 음극 전해했는데, 황동판 표면에 구리 도금 피막이 형성된 평가 샘플(시료 No. S21)이 얻어졌다.
- [0333] (평가)
- [0334] 실시예 1과 함께 하여 광택도를 측정했다. 표 2에 광택도를 나타낸다.
- [0335] [실시예 22]
- [0336] (PEI 화합물)
- [0337] <PEI 화합물(시료 No. A22)의 제조>
- [0338] 실시예 19에서 제조한 폴리에틸렌이민-클로로아세트산 알릴 부가물의 수용액(Int. 10) 100 중량부, 가성 소다 수용액(2 M) 63 중량부를 90℃로 가열하고, 3-메톡시벤질 클로라이드 10 중량부를 2시간 반응시켰다. 실온으로 되돌렸는데 PEI 화합물(시료 No. A22)의 수용액이 얻어졌다. 표 2에 PEI 화합물(시료 No. A22)의 상세를 나타낸다. 덧붙여, 반응의 진행은 <sup>1</sup>HNMR에 의해, 4.5 ppm 부근의 시그널의 소실로 확인했다.
- [0339] (도금액의 조제)

- [0340] PEI 화합물(시료 No. A1)에 대신하여 PEI 화합물(시료 No. A22)을 이용한 이외는 실시예 1과 같게 하여 구리 도금액(시료 No. E22)을 조제했다.
- [0341] (전기 도금 시험)
- [0342] 구리 도금액(시료 No. E1)에 대신하여 구리 도금액(시료 No. E22)을 이용한 이외는 실시예 1과 같게 하여 음극 전해했는데, 황동판 표면에 구리 도금 피막이 형성된 평가 샘플(시료 No. S22)이 얻어졌다.
- [0343] (평가)
- [0344] 실시예 1과 같게 하여 광택도를 측정했다. 표 2에 광택도를 나타낸다.
- [0345] [실시예 23]
- [0346] (PEI 화합물)
- [0347] <PEI 화합물(시료 No. A23)의 제조>
- [0348] 실시예 19에서 제조한 폴리에틸렌이민-클로로아세트산 알릴 부가물의 수용액(Int. 10) 100 중량부, 가성 소다 수용액(1.5 M) 42 중량부를 90℃로 가열하고, 4-니트로벤질 클로라이드 10 중량부를 2시간 반응시켰다. 실온으로 되돌렸는데 PEI 화합물(시료 No. A23)의 수용액이 얻어졌다. 표 2에 PEI 화합물(시료 No. A23)의 상세를 나타낸다. 덧붙여, 반응의 진행은 <sup>1</sup>HNMR에 의해, 4.5 ppm 부근의 시그널의 소실로 확인했다.
- [0349] (도금액의 조제)
- [0350] PEI 화합물(시료 No. A1)에 대신하여 PEI 화합물(시료 No. A23)을 이용한 이외는 실시예 1과 같게 하여 구리 도금액(시료 No. E23)을 조제했다.
- [0351] (전기 도금 시험)
- [0352] 구리 도금액(시료 No. E1)에 대신하여 구리 도금액(시료 No. E23)을 이용한 이외는 실시예 1과 같게 하여 음극 전해했는데, 황동판 표면에 구리 도금 피막이 형성된 평가 샘플(시료 No. S23)이 얻어졌다.
- [0353] (평가)
- [0354] 실시예 1과 같게 하여 광택도를 측정했다. 표 2에 광택도를 나타낸다.
- [0355] [실시예 24]
- [0356] (PEI 화합물)
- [0357] <중간체(Int. 11)의 제조>
- [0358] 폴리에틸렌이민(수평균 분자량 10000) 수용액(0.11 M)을 70~90℃로 가열하고, 아민가에 대하여, 0.2 당량의 클로로아세트산 알릴을 2시간 반응시켰다. 실온으로 되돌려, 폴리에틸렌이민-클로로아세트산 알릴 부가물의 12 중량% 수용액(Int. 11)을 얻었다. 덧붙여, 반응의 진행은 <sup>1</sup>HNMR에 의해, 4.1 ppm 부근의 시그널의 소실로 확인했다.
- [0359] <PEI 화합물(시료 No. A24)의 제조>
- [0360] 상기 폴리에틸렌이민-클로로아세트산 알릴 부가물의 수용액(Int. 11) 100 중량부를 90℃로 가열하고, 염화벤질 5 중량부를 2시간 반응시켰다. 실온으로 되돌렸는데 PEI 화합물(시료 No. A24)의 수용액이 얻어졌다. 표 2에 PEI 화합물(시료 No. A24)의 상세를 나타낸다. 덧붙여, 반응의 진행은 <sup>1</sup>HNMR에 의해, 4.5 ppm 부근의 시그널의 소실로 확인했다.
- [0361] (도금액의 조제)
- [0362] PEI 화합물(시료 No. A1)에 대신하여 PEI 화합물(시료 No. A24)을 이용한 이외는 실시예 1과 같게 하여 구리 도금액(시료 No. E24)을 조제했다.
- [0363] (전기 도금 시험)
- [0364] 구리 도금액(시료 No. E1)에 대신하여 구리 도금액(시료 No. E24)을 이용한 이외는 실시예 1과 같게 하여 음극

전해했는데, 황동판 표면에 구리 도금 피막이 형성된 평가 샘플(시료 No. S24)이 얻어졌다.

- [0365] (평가)
- [0366] 실시예 1과 같게 하여 광택도를 측정했다. 표 2에 광택도를 나타낸다.
- [0367] [실시예 25]
- [0368] (PEI 화합물)
- [0369] <중간체(Int. 12)의 제조>
- [0370] 폴리에틸렌이민(수평균 분자량 1800) 수용액(0.13 M)을 70~90℃로 가열하고, 아민가에 대하여, 0.6 당량의 1,4-부탄설통을 2시간 반응시켰다. 실온으로 되돌려, 폴리에틸렌이민-1,4-부탄설통 부가물의 38 중량% 수용액(Int. 12)을 얻었다. 덧붙여, 반응의 진행은 <sup>1</sup>HNMR에 의해, 4.49 ppm 부근의 시그널의 소실로 확인했다.
- [0371] <PEI 화합물(시료 No. A25)의 제조>
- [0372] 상기 폴리에틸렌이민-1,4-부탄설통 부가물의 수용액(Int. 12) 100 중량부 및 염화벤질 7 중량부를 80~90℃로 가열하고, 3시간 반응시켰다. 실온으로 되돌렸는데 PEI 화합물(시료 No. A25)의 수용액이 얻어졌다. 표 2에 PEI 화합물(시료 No. A25)의 상세를 나타낸다. 덧붙여, 반응의 진행은 <sup>1</sup>HNMR에 의해, 4.5 ppm 부근의 시그널의 소실로 확인했다.
- [0373] (도금액의 조제)
- [0374] PEI 화합물(시료 No. A1)에 대신하여 PEI 화합물(시료 No. A25)을 이용한 이외는 실시예 1과 같게 하여 구리 도금액(시료 No. E25)을 조제했다.
- [0375] (전기 도금 시험)
- [0376] 구리 도금액(시료 No. E1)에 대신하여 구리 도금액(시료 No. E25)을 이용한 이외는 실시예 1과 같게 하여 음극 전해했는데, 황동판 표면에 구리 도금 피막이 형성된 평가 샘플(시료 No. S25)이 얻어졌다.
- [0377] (평가)
- [0378] 실시예 1과 같게 하여 광택도를 측정했다. 표 2에 광택도를 나타낸다.
- [0379] [실시예 26]
- [0380] (도금액의 조제)
- [0381] 후지필름 와코준야쿠 가부시키가이샤 제 폴리에틸렌글리콜 20000에 대신하여 후지필름 와코준야쿠 가부시키가이샤 제 폴리에틸렌글리콜 4000을 이용한 이외는 실시예 1과 같게 하여 구리 도금액(시료 No. E26)을 조제했다.
- [0382] 구리 도금액(시료 No. E26)은, 실시예 4에서 조제한 구리 도금액(시료 No. E4)에 있어서 계면활성제만을 변경한 것이다.
- [0383] (전기 도금 시험)
- [0384] 구리 도금액(시료 No. E1)에 대신하여 구리 도금액(시료 No. E26)을 이용한 이외는 실시예 1과 같게 하여 음극 전해했는데, 황동판 표면에 구리 도금 피막이 형성된 평가 샘플(시료 No. S26)이 얻어졌다.
- [0385] (평가)
- [0386] 실시예 1과 같게 하여 광택도를 측정했다. 표 2에 광택도를 나타낸다.
- [0387] [실시예 27]
- [0388] (도금액의 조제)
- [0389] 후지필름 와코준야쿠 가부시키가이샤 제 폴리에틸렌글리콜 20000에 대신하여 가부시키가이샤 아테카 제 비이온성 계면활성제 아테카 플로닉(등록상표) L-64를 이용한 이외는 실시예 1과 같게 하여 구리 도금액(시료 No. E27)을 조제했다.
- [0390] 구리 도금액(시료 No. E27)은, 실시예 4에서 조제한 구리 도금액(시료 No. E4)에 있어서 계면활성제만을 변경한

것이다.

- [0391] (전기 도금 시험)
- [0392] 구리 도금액(시료 No. E1)에 대신하여 구리 도금액(시료 No. E27)을 이용한 이외는 실시예 1과 같게 하여 음극 전해했는데, 황동판 표면에 구리 도금 피막이 형성된 평가 샘플(시료 No. S27)이 얻어졌다.
- [0393] (평가)
- [0394] 실시예 1과 같게 하여 광택도를 측정했다. 표 2에 광택도를 나타낸다.
- [0395] [비교예 1]
- [0396] (도금액의 조제)
- [0397] 황산 구리 5 수화물 220 g/L와, 황산 70 g/L와, 염화물 이온( $Cl^-$ ) 60mg/L와, 계면활성제로서의 후지필름 와코준 야쿠 가부시키가이샤 제 폴리에틸렌글리콜 20000의 100 mg/L와, 광택제로서의 비스(3-나트륨 설포프로필) 디설파이드(SPS)의 8.3mg/L와, 평활제로서의 야누스 그린 B의 3.0mg/L를 포함하는 구리 도금액(시료 No. E28)을 조제했다.
- [0398] (전기 도금 시험)
- [0399] 구리 도금액(시료 No. E1)에 대신하여 구리 도금액(시료 No. E28)을 이용한 이외는 실시예 1과 같게 하여 음극 전해했는데, 황동판 표면에 구리 도금 피막이 형성된 평가 샘플(시료 No. S28)이 얻어졌다.
- [0400] (평가)
- [0401] 실시예 1과 같게 하여 광택도를 측정했다. 표 2에 광택도를 나타낸다.
- [0402] [비교예 2]
- [0403] (도금액의 조제)
- [0404] 황산 구리 5 수화물 220 g/L와, 황산 70 g/L와, 염화물 이온( $Cl^-$ ) 60mg/L와, 계면활성제로서의 후지필름 와코준 야쿠 가부시키가이샤 제 폴리에틸렌글리콜 20000의 100 mg/L와, 광택제로서의 비스(3-나트륨 설포프로필) 디설파이드(SPS)의 8.3mg/L와, 평활제로서의 염화 벤질과 폴리알킬렌이민의 방향족 반응 생성물의 3.0mg/L를 포함하는 구리 도금액(시료 No. E29)을 조제했다.
- [0405] (전기 도금 시험)
- [0406] 구리 도금액(시료 No. E1)에 대신하여 구리 도금액(시료 No. E29)을 이용한 이외는 실시예 1과 같게 하여 음극 전해했는데, 황동판 표면에 구리 도금 피막이 형성된 평가 샘플(시료 No. S29)이 얻어졌다.
- [0407] (평가)
- [0408] 실시예 1과 같게 하여 광택도를 측정했다. 표 2에 광택도를 나타낸다.
- [0409] 표 1 및 표 2로부터, 실시예(시료 No. E1-E27)에서 제작한 평가 샘플은, 비교예(시료 No. E28 및 E29)와 비교하여 광택도가 높아지는 것을 알 수 있었다.