(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7553747号
(P7553747)

(45)発行日　令和6年9月18日(2024.9.18)

(24)登録日　令和6年9月9日(2024.9.9)

(51)国際特許分類
Ｃ２５Ｄ　3/38 (2006.01)

ＦＩ
Ｃ２５Ｄ　3/38　１０１

請求項の数　2　（全28頁）

(21)出願番号　特願2024-502553(P2024-502553)
(86)(22)出願日　令和5年6月26日(2023.6.26)
(86)国際出願番号　PCT/JP2023/023544
(87)国際公開番号　WO2024/048039
(87)国際公開日　令和6年3月7日(2024.3.7)
審査請求日　令和6年1月16日(2024.1.16)
(31)優先権主張番号　特願2022-138480(P2022-138480)
(32)優先日　令和4年8月31日(2022.8.31)
(33)優先権主張国・地域又は機関
日本国(JP)
早期審査対象出願

(73)特許権者　000120386
株式会社ＪＣＵ
東京都台東区東上野四丁目８番１号
(74)代理人　100120891
弁理士　林　一好
(74)代理人　100150898
弁理士　祐成　篤哉
(72)発明者　谷本　由実
神奈川県川崎市麻生区栗木２丁目４番３号　株式会社ＪＣＵ　総合研究所内
(72)発明者　辻野　峻
神奈川県川崎市麻生区栗木２丁目４番３号　株式会社ＪＣＵ　総合研究所内
(72)発明者　衣幡　和男
神奈川県川崎市麻生区栗木２丁目４番３
最終頁に続く

(54)【発明の名称】　めっき液

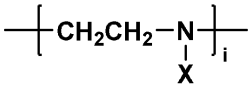
(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

銅イオンを含む金属イオンと、

ポリエチレンイミン主骨格を有し、下記式（ＬＸ）に示す構造部分ＬＸ、下記式（ＬＹ）に示す構造部分ＬＹ及び下記式（ＬＨ）に示す構造部分ＬＨを有するＰＥＩ化合物（Ｌ）と、

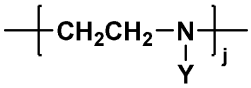
【化１】



(LX)

（式（ＬＸ）中、Ｘは下記式（Ｘ１）に示す構造部分Ｘ１、ｉは１以上の整数である。）

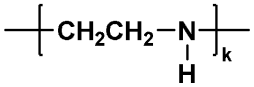
【化２】



(LY)

（式（ＬＹ）中、Ｙは下記式（Ｙ１）に示す構造部分Ｙ１、ｊは１以上の整数である。）

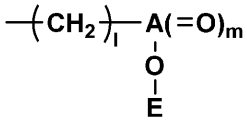
【化３】



(LH)

（式（ＬＨ）中、ｋは０又は１以上の整数である。）

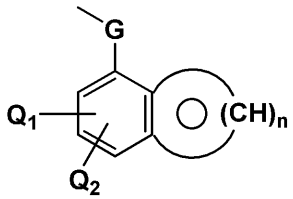
【化４】



(X1)

（式（Ｘ１）中、ＡはＣ又はＳ、Ｅは一価の金属イオン、Ｈ、メチル基、エチル基又はアリル基、ｌは１～６の整数、ｍは１又は２である。）

【化５】



(Y1)

（式（Ｙ１）中、ＧはＣＨ$_2$又はＣＨ（ＯＨ）、ｎは０又は４、Ｑ$_1$及びＱ$_2$はそれぞれＨ、電子求引性基又は電子供与性基である。）

を含む電気めっき液。

【請求項２】

前記構造部分ＬＸのｉと前記構造部分ＬＹのｊと前記構造部分ＬＨのｋとに基づき算出した｛ｉ／（ｉ＋ｊ＋ｋ）｝×１００が２０～９０％である、請求項１に記載の電気めっき液。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明は、めっき液に関する。より具体的には、光沢度の高いめっきが可能なめっき液に関する。

【背景技術】

【０００２】

一般的に、樹脂、金属、ガラス、セラミックス等の基材に装飾性等の外観特性や耐食性等の機能性を付与するために、表面処理技術の一つとしてめっき処理が行われている。その中でも電気銅めっきは高延性で、温度変化に伴う素材の伸縮によるクラック発生を防止することができるため、下地めっきとして用いられる。装飾用途では、エッチングで粗化された基材表面や素材由来の凹凸を平滑にすることや、高い光沢性が求められる。

【０００３】

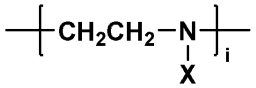
例えば、特許文献１には、十分な光沢外観を得るために、平滑剤としてヤヌスグリーンＢ等の塩基性染料を用いる電気銅めっき液が開示されている。また、特許文献２のような、平滑剤として塩基性染料を用いない電気銅めっき液も開示されている。特許文献２には、塩化ベンジルと少なくとも１種のポリエチレンイミンとの少なくとも１種の芳香族反応生成物を用いる電気銅めっき液が開示されている。

【先行技術文献】

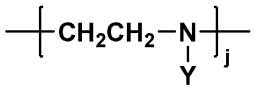
【特許文献】

【０００４】

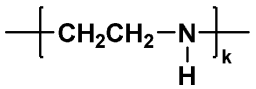
【文献】特表２０２０－５３６１６８号公報
【文献】特表２０２０－５２３４８１号公報
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００５】
　しかし、装飾用めっき製品では、より光沢度の高いめっきが望まれている。本発明はこのような実状に鑑みてなされたものであり、従来から用いられる塩基性染料を用いずに、より光沢度の高いめっきが可能なめっき液を提供することを目的とする。
【課題を解決するための手段】
【０００６】
　本発明者等は、鋭意研究を行った結果、平滑剤として特定の化合物を含むことにより、光沢度の高いめっきが可能であることを見出し、本発明を完成するに至った。
【０００７】
　（１）　本発明に係るめっき液は、金属イオンと、ポリエチレンイミン主骨格を有し、下記式（ＬＸ）に示す構造部分ＬＸ、下記式（ＬＹ）に示す構造部分ＬＹ及び下記式（ＬＨ）に示す構造部分ＬＨを有するＰＥＩ化合物（Ｌ）と、
【化１】


(LX)

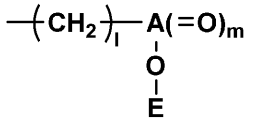
（式（ＬＸ）中、Ｘは下記式（Ｘ１）に示す構造部分Ｘ１、ｉは１以上の整数である。）
【化２】


(LY)

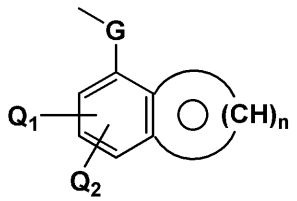
（式（ＬＹ）中、Ｙは下記式（Ｙ１）に示す構造部分Ｙ１、ｊは１以上の整数である。）
【化３】


(LH)

（式（ＬＨ）中、ｋは０又は１以上の整数である。）
【化４】


(X1)

（式（Ｘ１）中、ＡはＣ又はＳ、Ｅは一価の金属イオン、Ｈ、メチル基、エチル基又はアリル基、ｌは１～６の整数、ｍは１又は２である。）
【化５】

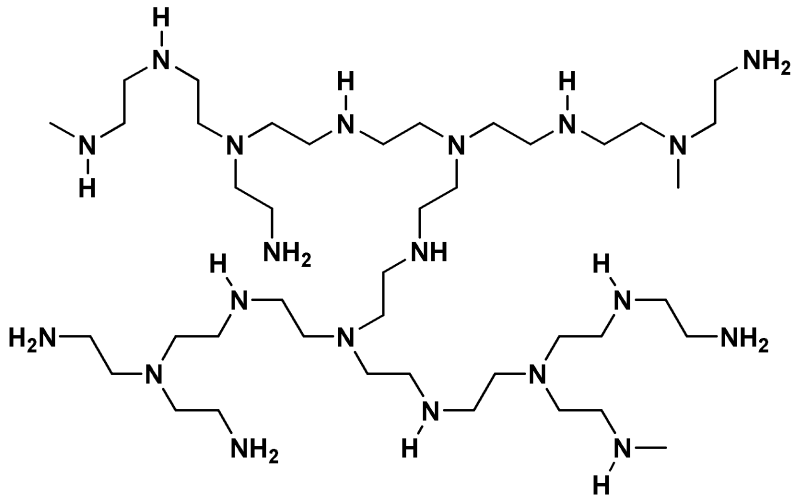

(Y1)

（式（Ｙ１）中、ＧはＣＨ$_2$又はＣＨ（ＯＨ）、ｎは０又は４、Ｑ$_1$及びＱ$_2$はそれぞれＨ、電子求引性基又は電子供与性基である。）
を含むめっき液である。
【０００８】
（２）　（１）のめっき液は、前記構造部分ＬＸのｉと前記構造部分ＬＹのｊと前記構造部分ＬＨのｋとに基づき算出した｛ｉ／（ｉ＋ｊ＋ｋ）｝×１００が２０～９０％であることが好ましい。
【０００９】
（３）　（１）又は（２）のめっき液は、前記金属イオンが銅イオンを含むことが好ましい。
【発明の効果】
【００１０】
本発明によれば、光沢度の高いめっきが可能なめっき液を提供することができる。
【発明を実施するための形態】
【００１１】
以下、本発明の実施形態について説明する。
【００１２】
［めっき液］
本発明に係るめっき液は、少なくとも金属イオンとＰＥＩ化合物（Ｌ）とを含む。本発明に係るめっき液は、酸、ハロゲン化物イオン、光沢剤、界面活性剤等をさらに含むことができる。
【００１３】
（金属イオン）
本発明のめっき液を構成する金属イオンとしては特に限定されないが、例えば、銅、錫、チタン、クロム、マンガン、鉄、ニッケル、コバルト、亜鉛、銀、金、白金、パラジウム、インジウム、モリブデン、タングステン、鉛、レニウム、ロジウム、ルテニウム、オスミウム、イリジウム、ビスマス、アルミニウム等のイオンが挙げられる。本発明に係るめっき液では、金属イオンが銅イオンを含むと好ましい。
【００１４】
本発明に係るめっき液の金属イオンは、通常、金属塩を水等の溶媒に溶解して得られる。本発明に係るめっき液は、銅を含む金属塩を水に溶解して得られるものが好ましい。銅を含む金属塩としては特に限定されないが、例えば、硫酸銅、ピロリン酸銅、酢酸銅等が挙げられる。これらの中でも硫酸銅が好ましい。
【００１５】
硫酸銅を用いる場合は硫酸銅五水和物である場合が好ましく、本発明に係るめっき液における硫酸銅五水和物の含有量は特に限定されないが、例えば５０～３００ｇ／Ｌ、好ましくは１００～２８０ｇ／Ｌである。
【００１６】
（平滑剤）
本発明では、平滑剤として少なくともＰＥＩ化合物（Ｌ）を用いる。本発明は、ＰＥＩ化合物（Ｌ）に加えて公知の平滑剤を１種以上加えてもよい。
【００１７】
＜ＰＥＩ化合物＞
ＰＥＩ化合物（Ｌ）は、ポリエチレンイミン主骨格を有し、特定の構造部分を有する。具体的には、ＰＥＩ化合物（Ｌ）は、ポリエチレンイミン主骨格を有し、後述の、下記式（ＬＸ）に示す構造部分ＬＸ、下記式（ＬＹ）に示す構造部分ＬＹ及び下記式（ＬＨ）に示す構造部分ＬＨを有する。構造部分ＬＸ、構造部分ＬＹ及び構造部分ＬＨについては後述するが、それぞれが、少なくとも［－（ＣＨ$_2$）$_2$－Ｎ－］の骨格を有する構造部分である。
【００１８】

ここで、ポリエチレンイミン主骨格とは、ポリエチレンイミン（ＰＥＩ）の主骨格を意味する。ＰＥＩ化合物（Ｌ）は、ポリエチレンイミン主骨格に結合する水素原子Ｈが後述のＸ及びＹで置換された構造を有する。ポリエチレンイミン主骨格は、例えば、網目状、分岐状又は直鎖状のポリエチレンイミンの主骨格である。ここで、網目状のポリエチレンイミンとは、分岐状のポリエチレンイミンにおいて、分岐した部分の一部又は全部が、他の分岐した部分又は主骨格と結合することにより、網目状になっているポリエチレンイミンを意味する。網目状のポリエチレンイミンの一例を下記式（ＮＰ）に示す。

【００１９】

【化６】



(NP)

【００２０】

ＰＥＩ化合物（Ｌ）は、ポリエチレンイミン主骨格が網目状又は分岐状のポリエチレンイミンの主骨格であると好ましい。

【００２１】

ＰＥＩ化合物（Ｌ）は、ポリエチレンイミン主骨格を有するポリエチレンイミンの数平均分子量が、例えば３００～７００００、好ましくは１１００～１００００、より好ましくは１１００～１８００となる化合物である。ポリエチレンイミンの数平均分子量が上記範囲内にあると、光沢度の高い金属めっき皮膜を得やすいため好ましい。ここで、ポリエチレンイミン主骨格を有するポリエチレンイミンとは、ポリエチレンイミン主骨格に結合する原子が水素原子Ｈのみである場合のポリエチレンイミンを意味する。

【００２２】

ＰＥＩ化合物（Ｌ）は、ポリエチレンイミン主骨格を有するポリエチレンイミンと、構造部分ＬＸのＸの原料と、構造部分ＬＹのＹの原料と、を反応させることにより得られることが多い。この場合、原料であるポリエチレンイミンに対して、構造部分ＬＸのＸの原料と、構造部分ＬＹのＹの原料を付加した際に、原料であるポリエチレンイミンが重合することなく、ＰＥＩ化合物（Ｌ）の分子量は、構造部分ＬＸのＸの原料と、構造部分ＬＹのＹの原料を付加した分増加する。

【００２３】

本発明では、ＰＥＩ化合物（Ｌ）のうち、ポリエチレンイミン主骨格に結合する水素原子ＨがＸで置換された部分を構造部分ＬＸという。また、ＰＥＩ化合物（Ｌ）のうち、ポリエチレンイミン主骨格に結合する水素原子ＨがＹで置換された部分を構造部分ＬＹという。さらに、ＰＥＩ化合物（Ｌ）のうちポリエチレンイミン主骨格に結合する水素原子Ｈがそのまま存在する部分を構造部分ＬＨという。なお、ＰＥＩ化合物（Ｌ）は、少なくとも構造部分ＬＸ及び構造部分ＬＹを含み、必要により構造部分ＬＨを含む。

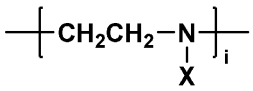
【００２４】

［構造部分ＬＸ］

構造部分ＬＸは、下記式（ＬＸ）に示す構造部分である。

【００２５】

【化７】



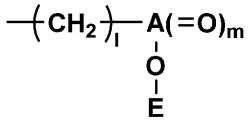
(LX)

【００２６】

式（ＬＸ）中、Ｘは下記式（Ｘ１）に示す構造部分Ｘ１、ｉは１以上の整数である。

【００２７】

【化８】



(X1)

【００２８】

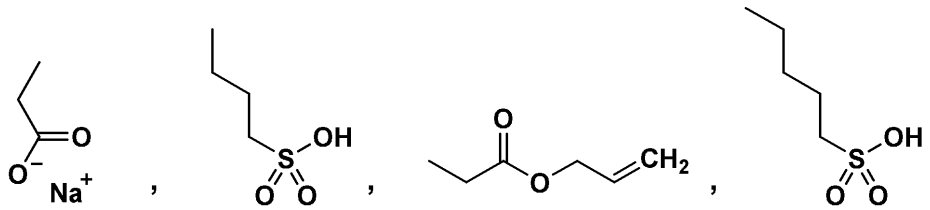
式（Ｘ１）中、ＡはＣ又はＳ、Ｅは一価の金属イオン、Ｈ、メチル基、エチル基又はアリル基、ｌは１～６の整数、ｍは１又は２である。Ｅは好ましくは一価の金属イオン、Ｈ、又はアリル基である。ｌは好ましくは３～４の整数である。一価の金属イオンとしては、例えばＬｉ、Ｎａ、Ｋ、Ｒｂ、Ｃｓ、Ｆｒ等が挙げられる。

【００２９】

構造部分Ｘ１で表される構造部分の好ましい実施形態としては、例えば、下記式（Ｘ１１）に示す構造部分Ｘ１１１、Ｘ１１２、Ｘ１１３及びＸ１１４で表される構造部分が挙げられる。

【００３０】

【化９】



(X11)

(X111) (X112) (X113) (X114)

【００３１】

構造部分Ｘ１１１、Ｘ１１２及びＸ１１４の上端部分が、構造部分Ｘ１の左端部分に対応する。構造部分Ｘ１１３の左端部分が、構造部分Ｘ１の左端部分に対応する。

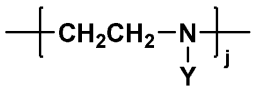
【００３２】

［構造部分ＬＹ］

構造部分ＬＹは、下記式（ＬＹ）に示す構造部分である。

【００３３】

【化１０】

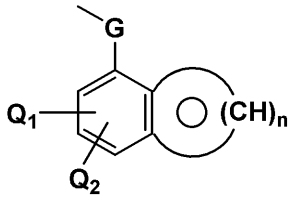


(LY)

【００３４】

式（ＬＹ）中、Ｙは下記式（Ｙ１）に示す構造部分Ｙ１、ｊは１以上の整数である。

【００３５】
【化１１】



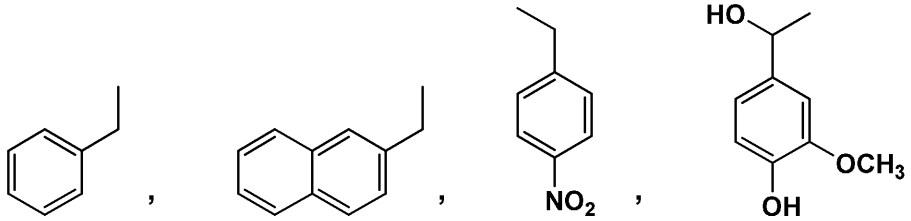
(Y1)

式（Ｙ１）中、ＧはＣＨ$_2$又はＣＨ（ＯＨ）、ｎは０又は４、Ｑ$_1$及びＱ$_2$はそれぞれＨ、電子求引性基又は電子供与性基である。ｎが０の場合、構造部分Ｙ１のアリール基は、ベンゼン環１個を含む構造となる。ｎが４の場合、構造部分Ｙ１のアリール基は、ナフタレン環１個を含む構造となる。

【００３６】
なお、式（Ｙ１）中、構造部分Ｙ１のアリール基のＱ$_1$及びＱ$_2$は、それぞれＨ、電子求引性基又は電子供与性基であり、特に限定されるものではない。電子求引性基としては、例えば、クロロ基－Ｃｌ、フルオロ基－Ｆ、ニトロ基－ＮＯ$_2$、ヒドロキシ基－ＯＨ等が挙げられる。電子供与性基としては、例えば、メチル基－ＣＨ$_3$、メトキシ基－ＯＣＨ$_3$等が挙げられる。Ｑ$_1$及びＱ$_2$が水素原子Ｈ以外の置換基である場合、ポリエチレンイミン主骨格に結合する部分から見た置換基の置換位置としては、例えば、オルト位、メタ位、パラ位等が挙げられる。

【００３７】
構造部分Ｙ１で表される構造部分の好ましい実施形態としては、例えば、下記式（Ｙ１１）に示す構造部分Ｙ１１１、Ｙ１１２、Ｙ１１３及びＹ１１４で表される構造部分が挙げられる。

【００３８】
【化１２】



(Y111) (Y112) (Y113) (Y114) (Y11)

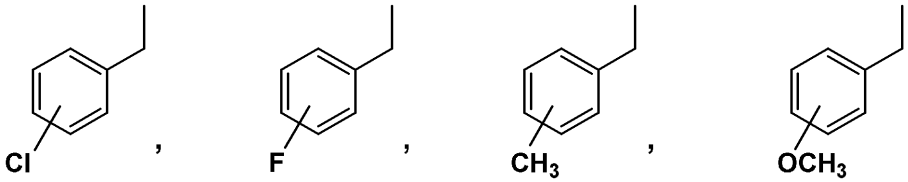
【００３９】
構造部分Ｙ１１１、Ｙ１１２及びＹ１１３の上端部分が、構造部分Ｙ１の上端部分に対応する。構造部分Ｙ１１４の右側上端部分が、構造部分Ｙ１の上端部分に対応する。

【００４０】
式（Ｙ１）中のＱ$_1$及びＱ$_2$は、それぞれ、Ｈ、電子求引性基又は電子供与性基であるから、式（Ｙ１１）に示す構造部分Ｙ１１１、Ｙ１１２、Ｙ１１３及びＹ１１４のアリール基には水素原子Ｈ以外の置換基が結合していてもよい。構造部分Ｙ１１１、Ｙ１１２、Ｙ１１３及びＹ１１４のアリール基のＱ$_1$及びＱ$_2$が水素原子Ｈ以外の置換基である場合、置換基の種類、数、及び位置に特に制限はなく、例えば、クロロ基－Ｃｌ、フルオロ基－Ｆ、メチル基－ＣＨ$_3$、メトキシ基－ＯＣＨ$_3$等が挙げられる。

【００４１】
式（Ｙ１）中のＱ$_1$及びＱ$_2$が水素原子Ｈ以外の置換基である構造部分の好ましい実施形態としては、例えば、下記式（Ｙ１１Ａ）に示す各構造部分が挙げられる。

【００４２】

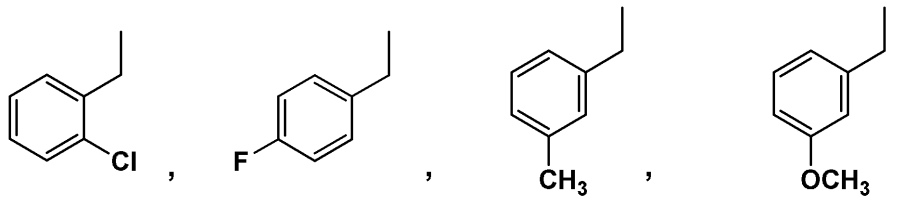
【化１３】



(Y11A)

(Y111-Cl)　(Y111-F)　(Y111-CH3)　(Y111-OCH3)

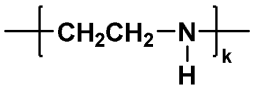
【００４３】
構造部分Ｙ１１１－Ｃｌ、Ｙ１１１－Ｆ、Ｙ１１１－ＣＨ３及びＹ１１１－ＯＣＨ３の上端部分が、構造部分Ｙ１の上端部分に対応する。
【００４４】
式（Ｙ１）中のQ_1及びQ_2が水素原子Ｈ以外の置換基である構造部分の特に好ましい実施形態としては、例えば、下記式（Ｙ１１Ｂ）に示す各構造部分が挙げられる。
【００４５】
【化１４】



(Y11B)

(Y111-oCl)　(Y111-pF)　(Y111-mCH3)　(Y111-mOCH3)

【００４６】
構造部分Ｙ１１１－ｏＣｌ、Ｙ１１１－ｐＦ、Ｙ１１１－ｍＣＨ３及びＹ１１１－ｍＯＣＨ３の上端部分が、構造部分Ｙ１の上端部分に対応する。
【００４７】
構造部分Ｙ１１１－ｏＣｌ（－$CH_2C_6H_4Cl$）、構造部分Ｙ１１１－ｐＦ（－$CH_2C_6H_4F$）、構造部分Ｙ１１１－ｍＣＨ３（－$CH_2C_6H_4CH_3$）、及び構造部分Ｙ１１１－ｍＯＣＨ３（－$CH_2C_6H_4OCH_3$）は、それぞれ、構造部分Ｙ１１１のアリール基（ベンジル基）において式（Ｙ１）中のQ_1及びQ_2の一方がＨで他方がオルト位のＣｌ、パラ位のＦ、メタ位のCH_3、メタ位のOCH_3になっている。
【００４８】
［構造部分ＬＨ］
構造部分ＬＨは、下記式（ＬＨ）に示す構造部分である。
【００４９】
【化１５】



(LH)

【００５０】
式（ＬＨ）中、ｋは０又は１以上の整数である。なお、ｋが０の場合、ＰＥＩ化合物（Ｌ）は構造部分ＬＨを含まない化合物になる。
【００５１】
ＰＥＩ化合物（Ｌ）は、前記構造部分ＬＸのｉと前記構造部分ＬＹのｊと前記構造部分ＬＨのｋとに基づき算出した｛ｉ／（ｉ＋ｊ＋ｋ）｝×１００が２０～９０％、好ましく

は３０～８０％である。｛ｉ／（ｉ＋ｊ＋ｋ）｝×１００が上記範囲内にあると、光沢度の高い金属めっき皮膜を得やすいため好ましい。なお、前記｛ｉ／（ｉ＋ｊ＋ｋ）｝×１００は、例えばＮＭＲ等により測定することができる。

【００５２】

本発明に係るめっき液は、ＰＥＩ化合物（Ｌ）を、例えば０．５～５０ｍｇ／Ｌ、好ましくは１～３０ｍｇ／Ｌ含む。めっき液中のＰＥＩ化合物（Ｌ）の濃度が上記範囲内にあると、光沢度の高い金属めっき皮膜を得やすいため好ましい。

【００５３】

（酸）

本発明に係るめっき液は、酸を含んでいてもよい。酸としては特に限定されないが、例えば、無機酸及び／又は有機酸の内の所望のものを、めっき液の組成やめっき対象に合わせて使用することができる。無機酸としては、例えば、硫酸、硝酸、塩酸を始めとするハロゲン化水素酸、リン酸、塩素酸を始めとするオキソ酸等が挙げられる。有機酸としては、例えば、メタンスルホン酸、プロパンスルホン酸等のアルカンスルホン酸類、イセチオン酸、プロパノールスルホン酸等のアルカノールスルホン酸類、クエン酸、酒石酸、ギ酸等の脂肪族又は芳香族カルボン酸等が挙げられる。このうち、めっき液の金属イオンの原料が硫酸銅である場合は、酸として硫酸を含むことが好ましい。

【００５４】

酸が硫酸である場合、硫酸の含有量は特に限定されないが、例えば２０～２００ｇ／Ｌ、好ましくは３０～１５０ｇ／Ｌである。

【００５５】

（ハロゲン化物イオン）

本発明に係るめっき液は、光沢金属めっきやレベリングを行う目的からハロゲン化物イオンを含んでいてもよい。ハロゲン化物イオンとしては特に限定されないが、例えば、塩素、臭素、ヨウ素等が挙げられる。このうち、塩化物イオンが好ましい。

【００５６】

ハロゲン化物イオンが塩化物イオンである場合、塩化物イオンの含有量は特に限定されないが、例えば１０～１２０ｍｇ／Ｌ、好ましくは２０～１００ｍｇ／Ｌである。

【００５７】

（光沢剤）

本発明に係るめっき液は、光沢剤を含んでいてもよい。光沢剤としては特に限定されないが、例えば、ベンズアルデヒド、ｏ－クロロベンズアルデヒド、２,４,６－トリクロロベンズアルデヒド、ｍ－クロロベンズアルデヒド、ｐ－ニトロベンズアルデヒド、ｐ－ヒドロキシベンズアルデヒド、フルフラール、１－ナフトアルデヒド、２－ナフトアルデヒド、２－ヒドロキシ－１－ナフトアルデヒド、３－アセナフトアルデヒド、ベンジリデンアセトン、ピリジデンアセトン、フルフリルデンアセトン、シンナムアルデヒド、アニスアルデヒド、サリチルアルデヒド、クロトンアルデヒド、アクロレイン、グルタルアルデヒド、パラアルデヒド、バニリン等の各種アルデヒド、トリアジン、イミダゾール、インドール、キノリン、２－ビニルピリジン、アニリン、フェナントロリン、ネオクプロイン、ピコリン酸、チオ尿素類、Ｎ－（３－ヒドロキシブチリデン）－ｐ－スルファニル酸、Ｎ－ブチリデンスルファニル酸、Ｎ－シンナモイリデンスルファニル酸、２，４－ジアミノ－６－（２’－メチルイミダゾリル（１’））エチル－１，３，５－トリアジン、２，４－ジアミノ－６－（２’－エチル－４－メチルイミダゾリル（１’））エチル－１，３，５－トリアジン、２，４－ジアミノ－６－（２’－ウンデシルイミダゾリル（１’））エチル－１，３，５－トリアジン、サリチル酸フェニル、あるいは、ベンゾチアゾール、２－メルカトプトベンゾチアゾール、２－メチルベンゾチアゾール、２－アミノベンゾチアゾール、２－アミノ－６－メトキシベンゾチアゾール、２－メチル－５－クロロベンゾチアゾール、２－ヒドロキシベンゾチアゾール、２－アミノ－６－メチルベンゾチアゾール、２－クロロベンゾチアゾール、２，５－ジメチルベンゾチアゾール、５－ヒドロキシ－２－メチルベンゾチアゾール等のベンゾチアゾール類、ビス（３－ナトリウムスルホプロピル

）ジスルフィド（ＳＰＳ）及びその塩等のスルフィド類等が挙げられる。

【００５８】

光沢剤の含有量は特に限定されないが、例えば１～５０ｍｇ／Ｌ、好ましくは３～３０ｍｇ／Ｌである。

【００５９】

（界面活性剤）

本発明に係るめっき液は、界面活性剤を含んでいてもよい。界面活性剤としては特に限定されないが、例えば、非イオン性界面活性剤や両性界面活性剤等が挙げられる。非イオン性界面活性剤としては特に限定されないが、例えば、ポリエーテル化合物等が挙げられる。ポリエーテル化合物としては特に限定されないが、例えば、ポリアルキレングリコール、アルキル基を有するポリエーテル化合物、親水性のエチレンオキシドユニットと疎水性のプロピレンオキシドユニットとエチレンオキシドユニットとのトリブロック共重合体からなる界面活性剤等が挙げられる。

【００６０】

界面活性剤の含有量は特に限定されないが、例えば１～３００ｍｇ／Ｌ、好ましくは５～２００ｍｇ／Ｌである。

【００６１】

（製造方法）

本発明に係るめっき液に含まれるＰＥＩ化合物（Ｌ）は、例えば、ポリエチレンイミン主骨格を有するポリエチレンイミンと、構造部分ＬＸのＸの原料と、構造部分ＬＹのＹの原料と、を求核付加反応させることにより得られる。

【００６２】

本発明に係るめっき液は、平滑剤として上記ＰＥＩ化合物（Ｌ）を用い、公知の方法で製造することができる。

【００６３】

［めっき方法］

以下、本発明に係るめっき液を用いためっき方法について説明する。本めっき方法では、本発明に係るめっき液を用いて、素地の上に電気めっきを行う。

【００６４】

（素地）

素地としては、特に限定されないが、例えば、真鍮、銅、ニッケル、鉄、亜鉛、亜鉛合金、鉄鋼、樹脂等の基材に金属等の導電層を形成したもの等が挙げられる。

【００６５】

（温度）

本発明に係るめっき液は、電気めっき時の液温を、例えば１５～４５℃、好ましくは２０～３５℃程度とすればよい。

【００６６】

（電流密度）

本発明に係るめっき液は、電気めっき時の電流密度を、例えば０．５～１５Ａ／ｄｍ^2、好ましくは１～１０Ａ／ｄｍ^{2}程度とすればよい。

【００６７】

（めっき時間）

本発明に係るめっき液は、電気めっき時のめっき時間を、例えば５分以上、好ましくは１５分以上とすればよい。

【００６８】

本発明によれば、光沢度の高いめっきが可能なめっき液が得られる。

【実施例】

【００６９】

以下に、実施例により本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【００７０】
［実施例１］
（ＰＥＩ化合物）
＜中間体（Ｉｎｔ．１）の製造＞
ポリエチレンイミン（数平均分子量３００）水溶液（０．９０Ｍ）を７０～９０℃に加熱し、アミン価に対し、０．６当量のクロロ酢酸ナトリウムを少しずつ加え、２時間反応させた。室温に戻し、ポリエチレンイミン－クロロ酢酸ナトリウム付加物の４０重量％水溶液（Ｉｎｔ．１）を得た。なお、反応の進行は^{1}ＨＮＭＲにより、４．１ｐｐｍ付近のシグナルの消失で確認した。
【００７１】
＜ＰＥＩ化合物（試料Ｎｏ．Ａ１）の製造＞
上記ポリエチレンイミン－クロロ酢酸ナトリウム付加物の水溶液（Ｉｎｔ．１）１００重量部及び苛性ソーダ水溶液（８．５Ｍ）７６重量部を９０℃に加熱し、塩化ベンジル２０重量部を少しずつ加え、２時間反応させた。室温に戻したところＰＥＩ化合物（試料Ｎｏ．Ａ１）の水溶液が得られた。表１にＰＥＩ化合物（試料Ｎｏ．Ａ１）の詳細を示す。なお、反応の進行は^{1}ＨＮＭＲにより、４．５ｐｐｍ付近のシグナルの消失で確認した。
【００７２】

【表１】

実験例No.	PEI化合物								めっき液	評価サンプル
	試料No.	原料ポリエチレンイミンの数平均分子量Mn	構造部分LX		構造部分LY				試料No.	光沢度
			X		Y					
			構造部分名称	構造	構造部分名称	構造	Yのアリール基の置換基			
							種類	場所		
実施例1	A1	300	X111	$-CH_2COONa$	Y111	$-CH_2C_6H_5$	–	–	E1	704
実施例2	A2	300	X111	$-CH_2COONa$	Y111－oCl	$-CH_2C_6H_4Cl$	－Cl	オルト位	E2	715
実施例3	A3	1100	X111	$-CH_2COONa$	Y111	$-CH_2C_6H_5$	–	–	E3	1126
実施例4	A4	1800	X111	$-CH_2COONa$	Y111	$-CH_2C_6H_5$	–	–	E4	1065
実施例5	A5	1800	X111	$-CH_2COONa$	Y111－pF	$-CH_2C_6H_4F$	－F	パラ位	E5	893
実施例6	A6	1800	X111	$-CH_2COONa$	Y111－mCH3	$-CH_2C_6H_4CH_3$	$-CH_3$	メタ位	E6	1133
実施例7	A7	1800	X111	$-CH_2COONa$	Y111－mOCH3	$-CH_2C_6H_4OCH_3$	$-OCH_3$	メタ位	E7	967
実施例8	A8	1800	X111	$-CH_2COONa$	Y112	$-CH_2C_{10}H_7$	–	–	E8	951
実施例9	A9	1800	X111	$-CH_2COONa$	Y113	$-CH_2C_6H_4NO_2$	$-NO_2$	パラ位	E9	654
実施例10	A10	1800	X111	$-CH_2COONa$	Y114	$-CHOHC_6H_3OCH_3OH$	$-OCH_3$／－OH	メタ位／パラ位	E10	494
実施例11	A11	10000	X111	$-CH_2COONa$	Y111	$-CH_2C_6H_5$	–	–	E11	593
実施例12	A12	70000	X111	$-CH_2COONa$	Y111－oCl	$-CH_2C_6H_4Cl$	－Cl	オルト位	E12	562
実施例13	A13	1800	X112	$-(CH_2)_3SO_3H$	Y111－pF	$-CH_2C_6H_4F$	－F	パラ位	E13	490
実施例14	A14	1800	X112	$-(CH_2)_3SO_3H$	Y111－mOCH3	$-CH_2C_6H_4OCH_3$	$-OCH_3$	メタ位	E14	692
実施例15	A15	1800	X112	$-(CH_2)_3SO_3H$	Y113	$-CH_2C_6H_4NO_2$	$-NO_2$	パラ位	E15	564
実施例16	A16	10000	X112	$-(CH_2)_3SO_3H$	Y111	$-CH_2C_6H_5$	–	–	E16	978

【００７３】

（めっき液の調製）

硫酸銅五水和物２２０ｇ／Ｌと、硫酸７０ｇ／Ｌと、塩化物イオンＣｌ⁻６０ｍｇ／Ｌと、界面活性剤としての富士フイルム和光純薬株式会社製ポリエチレングリコール２００００の１００ｍｇ／Ｌと、光沢剤としてのビス（３－ナトリウムスルホプロピル）ジスルフィド（ＳＰＳ）の８．３ｍｇ／Ｌと、平滑剤としてのＰＥＩ化合物（試料Ｎｏ．Ａ１）の３．０ｍｇ／Ｌと、を含む銅めっき液（試料Ｎｏ．Ｅ１）を調製した。

【００７４】

（電気めっき試験）

＜前処理＞

はじめに、ハルセル真鍮板を、株式会社ＪＣＵ製ＥＢＡＰＲＥＰ　ＳＫ－１４４（脱脂）を用いて５５℃で５分間浸漬した後、株式会社ＪＣＵ製ＥＢＡＶＡＴＥ　Ｖ－３４５（酸活性）を用いて常温で０．５分間浸漬した。

【００７５】

＜電気めっき＞

前処理後のハルセル真鍮板と、銅めっき液（試料Ｎｏ．Ｅ１）とを用い、ハルセル試験にて常温で陰極電解（全電流２Ａ）を１０分間行った。その後、株式会社ＪＣＵ製ＥＢＡＦＩＮ　Ｇ－８００にて常温で０．５分間防錆処理したところ、真鍮板表面に銅めっき皮膜が形成された評価サンプル（試料Ｎｏ．Ｓ１）が得られた。

【００７６】

（評価）

ＢＹＫ－ガードナー株式会社製マイクロトリグロス光沢計に評価サンプル（試料Ｎｏ．Ｓ１）をセットした。評価サンプルの電流密度３Ａ／ｄｍ^{2}の部分に入射角２０°で光を照射して光沢度を測定した。表１に光沢度を示す。

【００７７】

［実施例２］

（ＰＥＩ化合物）

＜ＰＥＩ化合物（試料Ｎｏ．Ａ２）の製造＞

実施例１で製造したポリエチレンイミン－クロロ酢酸ナトリウム付加物の水溶液（Ｉｎｔ．１）１００重量部及び苛性ソーダ水溶液（７．５Ｍ）８３重量部を９０℃に加熱し、２－クロロベンジルクロリド２５重量部を少しずつ加え、２時間反応させた。室温に戻したところＰＥＩ化合物（試料Ｎｏ．Ａ２）の水溶液が得られた。表１にＰＥＩ化合物（試料Ｎｏ．Ａ２）の詳細を示す。なお、反応の進行は^{1}ＨＮＭＲにより、４．５ｐｐｍ付近のシグナルの消失で確認した。

【００７８】

（めっき液の調製）

ＰＥＩ化合物（試料Ｎｏ．Ａ１）に代えてＰＥＩ化合物（試料Ｎｏ．Ａ２）を用いた以外は実施例１と同様にして銅めっき液（試料Ｎｏ．Ｅ２）を調製した。

【００７９】

（電気めっき試験）

銅めっき液（試料Ｎｏ．Ｅ１）に代えて銅めっき液（試料Ｎｏ．Ｅ２）を用いた以外は実施例１と同様にして陰極電解したところ、真鍮板表面に銅めっき皮膜が形成された評価サンプル（試料Ｎｏ．Ｓ２）が得られた。

【００８０】

（評価）

実施例１と同様にして光沢度を測定した。表１に光沢度を示す。

【００８１】

［実施例３］

（ＰＥＩ化合物）

＜中間体（Ｉｎｔ．２）の製造＞

ポリエチレンイミン（数平均分子量１１００）水溶液（０．２２Ｍ）を７０～９０℃に加熱し、アミン価に対し、０．６当量のクロロ酢酸ナトリウムを少しずつ加え、２時間反応させた。室温に戻し、ポリエチレンイミン－クロロ酢酸ナトリウム付加物の３２．９重量％水溶液（Ｉｎｔ．２）を得た。なお、反応の進行は^{1}ＨＮＭＲにより、４．１ｐｐｍ付近のシグナルの消失で確認した。

【００８２】

＜ＰＥＩ化合物（試料Ｎｏ．Ａ３）の製造＞

上記ポリエチレンイミン－クロロ酢酸ナトリウム付加物の水溶液（Ｉｎｔ．２）１００重量部及び苛性ソーダ水溶液（７.８Ｍ）２９重量部を９０℃に加熱し、塩化ベンジル６重

量部を少しずつ加え、２時間反応させた。室温に戻したところＰＥＩ化合物（試料Ｎｏ．Ａ３）の水溶液が得られた。表１にＰＥＩ化合物（試料Ｎｏ．Ａ３）の詳細を示す。なお、反応の進行は^{1}ＨＮＭＲにより、４．５ｐｐｍ付近のシグナルの消失で確認した。

【００８３】

（めっき液の調製）

ＰＥＩ化合物（試料Ｎｏ．Ａ１）に代えてＰＥＩ化合物（試料Ｎｏ．Ａ３）を用いた以外は実施例１と同様にして銅めっき液（試料Ｎｏ．Ｅ３）を調製した。

【００８４】

（電気めっき試験）

銅めっき液（試料Ｎｏ．Ｅ１）に代えて銅めっき液（試料Ｎｏ．Ｅ３）を用いた以外は実施例１と同様にして陰極電解したところ、真鍮板表面に銅めっき皮膜が形成された評価サンプル（試料Ｎｏ．Ｓ３）が得られた。

【００８５】

（評価）

実施例１と同様にして光沢度を測定した。表１に光沢度を示す。

【００８６】

［実施例４］

（ＰＥＩ化合物）

＜中間体（Ｉｎｔ．３）の製造＞

ポリエチレンイミン（数平均分子量１８００）水溶液（０．３０Ｍ）を７０～９０℃に加熱し、アミン価に対し、０．６当量のクロロ酢酸ナトリウム（７．０Ｍ）を少しずつ加え、２時間反応させた。室温に戻し、ポリエチレンイミン－クロロ酢酸ナトリウム付加物の４０重量％水溶液（Ｉｎｔ．３）を得た。なお、反応の進行は^{1}ＨＮＭＲにより、４．１ｐｐｍ付近のシグナルの消失で確認した。

【００８７】

＜ＰＥＩ化合物（試料Ｎｏ．Ａ４）の製造＞

上記ポリエチレンイミン－クロロ酢酸ナトリウム付加物の水溶液（Ｉｎｔ．３）１００重量部及び苛性ソーダ水溶液（６.６Ｍ）９０重量部を９０℃に加熱し、塩化ベンジル７０重量部を少しずつ加え、２時間反応させた。室温に戻したところＰＥＩ化合物（試料Ｎｏ．Ａ４）の水溶液が得られた。表１にＰＥＩ化合物（試料Ｎｏ．Ａ４）の詳細を示す。なお、反応の進行は^{1}ＨＮＭＲにより、４．５ｐｐｍ付近のシグナルの消失で確認した。

【００８８】

（めっき液の調製）

ＰＥＩ化合物（試料Ｎｏ．Ａ１）に代えてＰＥＩ化合物（試料Ｎｏ．Ａ４）を用いた以外は実施例１と同様にして銅めっき液（試料Ｎｏ．Ｅ４）を調製した。

【００８９】

（電気めっき試験）

銅めっき液（試料Ｎｏ．Ｅ１）に代えて銅めっき液（試料Ｎｏ．Ｅ４）を用いた以外は実施例１と同様にして陰極電解したところ、真鍮板表面に銅めっき皮膜が形成された評価サンプル（試料Ｎｏ．Ｓ４）が得られた。

【００９０】

（評価）

実施例１と同様にして光沢度を測定した。表１に光沢度を示す。

【００９１】

［実施例５］

（ＰＥＩ化合物）

＜ＰＥＩ化合物（試料Ｎｏ．Ａ５）の製造＞

実施例４で製造したポリエチレンイミン－クロロ酢酸ナトリウム付加物の水溶液（Ｉｎｔ．３）１００重量部及び苛性ソーダ水溶液（９．６Ｍ）６８重量部を９０℃に加熱し、４－フルオロベンジルクロリド２３重量部を少しずつ加え、２時間反応させた。室温に戻

したところＰＥＩ化合物（試料Ｎｏ．Ａ５）の水溶液が得られた。表１にＰＥＩ化合物（試料Ｎｏ．Ａ５）の詳細を示す。なお、反応の進行は^{1}ＨＮＭＲにより、４．５ｐｐｍ付近のシグナルの消失で確認した。

【００９２】

（めっき液の調製）

ＰＥＩ化合物（試料Ｎｏ．Ａ１）に代えてＰＥＩ化合物（試料Ｎｏ．Ａ５）を用いた以外は実施例１と同様にして銅めっき液（試料Ｎｏ．Ｅ５）を調製した。

【００９３】

（電気めっき試験）

銅めっき液（試料Ｎｏ．Ｅ１）に代えて銅めっき液（試料Ｎｏ．Ｅ５）を用いた以外は実施例１と同様にして陰極電解したところ、真鍮板表面に銅めっき皮膜が形成された評価サンプル（試料Ｎｏ．Ｓ５）が得られた。

【００９４】

（評価）

実施例１と同様にして光沢度を測定した。表１に光沢度を示す。

【００９５】

［実施例６］

（ＰＥＩ化合物）

＜ＰＥＩ化合物（試料Ｎｏ．Ａ６）の製造＞

実施例４で製造したポリエチレンイミン－クロロ酢酸ナトリウム付加物の水溶液（Ｉｎｔ．３）１００重量部及び苛性ソーダ水溶液（９．６Ｍ）６８重量部を９０℃に加熱し、３－メチルベンジルクロリド２２重量部を少しずつ加え、２時間反応させた。室温に戻したところＰＥＩ化合物（試料Ｎｏ．Ａ６）の水溶液が得られた。表１にＰＥＩ化合物（試料Ｎｏ．Ａ６）の詳細を示す。なお、反応の進行は^{1}ＨＮＭＲにより、４．５ｐｐｍ付近のシグナルの消失で確認した。

【００９６】

（めっき液の調製）

ＰＥＩ化合物（試料Ｎｏ．Ａ１）に代えてＰＥＩ化合物（試料Ｎｏ．Ａ６）を用いた以外は実施例１と同様にして銅めっき液（試料Ｎｏ．Ｅ６）を調製した。

【００９７】

（電気めっき試験）

銅めっき液（試料Ｎｏ．Ｅ１）に代えて銅めっき液（試料Ｎｏ．Ｅ６）を用いた以外は実施例１と同様にして陰極電解したところ、真鍮板表面に銅めっき皮膜が形成された評価サンプル（試料Ｎｏ．Ｓ６）が得られた。

【００９８】

（評価）

実施例１と同様にして光沢度を測定した。表１に光沢度を示す。

【００９９】

［実施例７］

（ＰＥＩ化合物）

＜ＰＥＩ化合物（試料Ｎｏ．Ａ７）の製造＞

実施例４で製造したポリエチレンイミン－クロロ酢酸ナトリウム付加物の水溶液（Ｉｎｔ．３）１００重量部及び苛性ソーダ水溶液（９．６Ｍ）６９重量部を９０℃に加熱し、３－メトキシベンジルクロリド２５重量部を少しずつ加え、２時間反応させた。室温に戻したところＰＥＩ化合物（試料Ｎｏ．Ａ７）の水溶液が得られた。表１にＰＥＩ化合物（試料Ｎｏ．Ａ７）の詳細を示す。なお、反応の進行は^{1}ＨＮＭＲにより、４．５ｐｐｍ付近のシグナルの消失で確認した。

【０１００】

（めっき液の調製）

ＰＥＩ化合物（試料Ｎｏ．Ａ１）に代えてＰＥＩ化合物（試料Ｎｏ．Ａ７）を用いた以

外は実施例１と同様にして銅めっき液（試料Ｎｏ．Ｅ７）を調製した。

【０１０１】

（電気めっき試験）

銅めっき液（試料Ｎｏ．Ｅ１）に代えて銅めっき液（試料Ｎｏ．Ｅ７）を用いた以外は実施例１と同様にして陰極電解したところ、真鍮板表面に銅めっき皮膜が形成された評価サンプル（試料Ｎｏ．Ｓ７）が得られた。

【０１０２】

（評価）

実施例１と同様にして光沢度を測定した。表１に光沢度を示す。

【０１０３】

［実施例８］

（ＰＥＩ化合物）

＜ＰＥＩ化合物（試料Ｎｏ．Ａ８）の製造＞

実施例４で製造したポリエチレンイミン－クロロ酢酸ナトリウム付加物の水溶液（Ｉｎｔ．３）１００重量部及び苛性ソーダ水溶液（１３．３Ｍ）５４重量部を９０℃に加熱し、２－（クロロメチル）ナフタレン２８重量部を加え、２時間反応させた。室温に戻し、純水１６８重量部を加えたところＰＥＩ化合物（試料Ｎｏ．Ａ８）の水溶液が得られた。表１にＰＥＩ化合物（試料Ｎｏ．Ａ８）の詳細を示す。なお、反応の進行は^{1}ＨＮＭＲにより、４．５ｐｐｍ付近のシグナルの消失で確認した。

【０１０４】

（めっき液の調製）

ＰＥＩ化合物（試料Ｎｏ．Ａ１）に代えてＰＥＩ化合物（試料Ｎｏ．Ａ８）を用いた以外は実施例１と同様にして銅めっき液（試料Ｎｏ．Ｅ８）を調製した。

【０１０５】

（電気めっき試験）

銅めっき液（試料Ｎｏ．Ｅ１）に代えて銅めっき液（試料Ｎｏ．Ｅ８）を用いた以外は実施例１と同様にして陰極電解したところ、真鍮板表面に銅めっき皮膜が形成された評価サンプル（試料Ｎｏ．Ｓ８）が得られた。

【０１０６】

（評価）

実施例１と同様にして光沢度を測定した。表１に光沢度を示す。

【０１０７】

［実施例９］

（ＰＥＩ化合物）

＜ＰＥＩ化合物（試料Ｎｏ．Ａ９）の製造＞

実施例４で製造したポリエチレンイミン－クロロ酢酸ナトリウム付加物の水溶液（Ｉｎｔ．３）１００重量部及び苛性ソーダ水溶液（８．４Ｍ）７５重量部を９０℃に加熱し、４－ニトロベンジルクロリド２７重量部を加え、２時間反応させた。室温に戻し、純水１６９重量部を加えたところＰＥＩ化合物（試料Ｎｏ．Ａ９）の水溶液が得られた。表１にＰＥＩ化合物（試料Ｎｏ．Ａ９）の詳細を示す。なお、反応の進行は^{1}ＨＮＭＲにより、４．５ｐｐｍ付近のシグナルの消失で確認した。

【０１０８】

（めっき液の調製）

ＰＥＩ化合物（試料Ｎｏ．Ａ１）に代えてＰＥＩ化合物（試料Ｎｏ．Ａ９）を用いた以外は実施例１と同様にして銅めっき液（試料Ｎｏ．Ｅ９）を調製した。

【０１０９】

（電気めっき試験）

銅めっき液（試料Ｎｏ．Ｅ１）に代えて銅めっき液（試料Ｎｏ．Ｅ９）を用いた以外は実施例１と同様にして陰極電解したところ、真鍮板表面に銅めっき皮膜が形成された評価サンプル（試料Ｎｏ．Ｓ９）が得られた。

【０１１０】
（評価）
実施例１と同様にして光沢度を測定した。表１に光沢度を示す。
【０１１１】
［実施例１０］
（ＰＥＩ化合物）
＜ＰＥＩ化合物（試料Ｎｏ．Ａ１０）の製造＞
実施例４で製造したポリエチレンイミン－クロロ酢酸ナトリウム付加物の水溶液（Ｉｎｔ．３）１００重量部及びバニリン５重量部を８０～９０℃に加熱し、２時間反応させた。室温に戻したところＰＥＩ化合物（試料Ｎｏ．Ａ１０）の水溶液が得られた。表１にＰＥＩ化合物（試料Ｎｏ．Ａ１０）の詳細を示す。なお、反応の進行は^{13}ＣＮＭＲにより、１９１ｐｐｍ付近のシグナルの消失で確認した。
【０１１２】
（めっき液の調製）
ＰＥＩ化合物（試料Ｎｏ．Ａ１）に代えてＰＥＩ化合物（試料Ｎｏ．Ａ１０）を用いた以外は実施例１と同様にして銅めっき液（試料Ｎｏ．Ｅ１０）を調製した。
【０１１３】
（電気めっき試験）
銅めっき液（試料Ｎｏ．Ｅ１）に代えて銅めっき液（試料Ｎｏ．Ｅ１０）を用いた以外は実施例１と同様にして陰極電解したところ、真鍮板表面に銅めっき皮膜が形成された評価サンプル（試料Ｎｏ．Ｓ１０）が得られた。
【０１１４】
（評価）
実施例１と同様にして光沢度を測定した。表１に光沢度を示す。
【０１１５】
［実施例１１］
（ＰＥＩ化合物）
＜中間体（Ｉｎｔ．４）の製造＞
ポリエチレンイミン（数平均分子量１００００）水溶液（０．０１７Ｍ）を７０～９０℃に加熱し、アミン価に対し、０．６当量のクロロ酢酸ナトリウムを少しずつ加え、２時間反応させた。室温に戻し、ポリエチレンイミン－クロロ酢酸ナトリウム付加物の４０重量％水溶液（Ｉｎｔ．４）を得た。なお、反応の進行は^{1}ＨＮＭＲにより、４．１ｐｐｍ付近のシグナルの消失で確認した。
【０１１６】
＜ＰＥＩ化合物（試料Ｎｏ．Ａ１１）の製造＞
上記ポリエチレンイミン－クロロ酢酸ナトリウム付加物の水溶液（Ｉｎｔ．４）１００重量部及び苛性ソーダ水溶液（１０.２Ｍ）６６重量部を９０℃に加熱し、塩化ベンジル２０重量部を少しずつ加え、２時間反応させた。室温に戻したところＰＥＩ化合物（試料Ｎｏ．Ａ１１）の水溶液が得られた。表１にＰＥＩ化合物（試料Ｎｏ．Ａ１１）の詳細を示す。なお、反応の進行は^{1}ＨＮＭＲにより、４．５ｐｐｍ付近のシグナルの消失で確認した。
【０１１７】
（めっき液の調製）
ＰＥＩ化合物（試料Ｎｏ．Ａ１）に代えてＰＥＩ化合物（試料Ｎｏ．Ａ１１）を用いた以外は実施例１と同様にして銅めっき液（試料Ｎｏ．Ｅ１１）を調製した。
【０１１８】
（電気めっき試験）
銅めっき液（試料Ｎｏ．Ｅ１）に代えて銅めっき液（試料Ｎｏ．Ｅ１１）を用いた以外は実施例１と同様にして陰極電解したところ、真鍮板表面に銅めっき皮膜が形成された評価サンプル（試料Ｎｏ．Ｓ１１）が得られた。

【０１１９】
（評価）
実施例１と同様にして光沢度を測定した。表１に光沢度を示す。
【０１２０】
［実施例１２］
（ＰＥＩ化合物）
＜中間体（Ｉｎｔ．５）の製造＞
ポリエチレンイミン（数平均分子量７００００）水溶液（０．００４Ｍ）を７０～９０℃に加熱し、アミン価に対し、０．６当量のクロロ酢酸ナトリウムを少しずつ加え、２時間反応させた。室温に戻し、ポリエチレンイミン－クロロ酢酸ナトリウム付加物の１７重量％水溶液（Ｉｎｔ．５）を得た。なお、反応の進行は^{1}ＨＮＭＲにより、４．１ｐｐｍ付近のシグナルの消失で確認した。
【０１２１】
＜ＰＥＩ化合物（試料Ｎｏ．Ａ１２）の製造＞
上記ポリエチレンイミン－クロロ酢酸ナトリウム付加物の水溶液（Ｉｎｔ．５）１００重量部及び苛性ソーダ水溶液（２．８Ｍ）１３０重量部を９０℃に加熱し、２－クロロベンジルクロリド５重量部を少しずつ加え、２時間反応させた。室温に戻したところＰＥＩ化合物（試料Ｎｏ．Ａ１２）の水溶液が得られた。表１にＰＥＩ化合物（試料Ｎｏ．Ａ１２）の詳細を示す。なお、反応の進行は^{1}ＨＮＭＲにより、４．５ｐｐｍ付近のシグナルの消失で確認した。
【０１２２】
（めっき液の調製）
ＰＥＩ化合物（試料Ｎｏ．Ａ１）に代えてＰＥＩ化合物（試料Ｎｏ．Ａ１２）を用いた以外は実施例１と同様にして銅めっき液（試料Ｎｏ．Ｅ１２）を調製した。
【０１２３】
（電気めっき試験）
銅めっき液（試料Ｎｏ．Ｅ１）に代えて銅めっき液（試料Ｎｏ．Ｅ１２）を用いた以外は実施例１と同様にして陰極電解したところ、真鍮板表面に銅めっき皮膜が形成された評価サンプル（試料Ｎｏ．Ｓ１２）が得られた。
【０１２４】
（評価）
実施例１と同様にして光沢度を測定した。表１に光沢度を示す。
【０１２５】
［実施例１３］
（ＰＥＩ化合物）
＜中間体（Ｉｎｔ．６）の製造＞
ポリエチレンイミン（数平均分子量１８００）水溶液（０．１７Ｍ）を７０～９０℃に加熱し、アミン価に対し、０．３当量の１，３－プロパンスルトンを２時間反応させた。室温に戻し、ポリエチレンイミン－１，３－プロパンスルトン付加物の３４質量％水溶液（Ｉｎｔ．６）を得た。なお、反応の進行は^{1}ＨＮＭＲにより、４．４９ｐｐｍ付近のシグナルの消失で確認した。
【０１２６】
＜ＰＥＩ化合物（試料Ｎｏ．Ａ１３）の製造＞
上記ポリエチレンイミン－１，３－プロパンスルトン付加物の水溶液（Ｉｎｔ．６）１００重量部、純水１５０重量部、及び４－フルオロベンジルクロリド２０重量部を９０℃に加熱し、２時間反応させた。室温に戻したところＰＥＩ化合物（試料Ｎｏ．Ａ１３）の水溶液が得られた。表１にＰＥＩ化合物（試料Ｎｏ．Ａ１３）の詳細を示す。なお、反応の進行は^{1}ＨＮＭＲにより、４．５ｐｐｍ付近のシグナルの消失で確認した。
【０１２７】
（めっき液の調製）

ＰＥＩ化合物（試料Ｎｏ．Ａ１）に代えてＰＥＩ化合物（試料Ｎｏ．Ａ１３）を用いた以外は実施例１と同様にして銅めっき液（試料Ｎｏ．Ｅ１３）を調製した。

【０１２８】

（電気めっき試験）

銅めっき液（試料Ｎｏ．Ｅ１）に代えて銅めっき液（試料Ｎｏ．Ｅ１３）を用いた以外は実施例１と同様にして陰極電解したところ、真鍮板表面に銅めっき皮膜が形成された評価サンプル（試料Ｎｏ．Ｓ１３）が得られた。

【０１２９】

（評価）

実施例１と同様にして光沢度を測定した。表１に光沢度を示す。

【０１３０】

［実施例１４］

（ＰＥＩ化合物）

＜ＰＥＩ化合物（試料Ｎｏ．Ａ１４）の製造＞

実施例１３で製造したポリエチレンイミン－１，３－プロパンスルトン付加物の水溶液（Ｉｎｔ．６）１００重量部、純水１５０重量部、及び３－メトキシベンジルクロリド２２重量部を９０℃に加熱し、２時間反応させた。室温に戻したところＰＥＩ化合物（試料Ｎｏ．Ａ１４）の水溶液が得られた。表１にＰＥＩ化合物（試料Ｎｏ．Ａ１４）の詳細を示す。なお、反応の進行は^{1}ＨＮＭＲにより、４．５ｐｐｍ付近のシグナルの消失で確認した。

【０１３１】

（めっき液の調製）

ＰＥＩ化合物（試料Ｎｏ．Ａ１）に代えてＰＥＩ化合物（試料Ｎｏ．Ａ１４）を用いた以外は実施例１と同様にして銅めっき液（試料Ｎｏ．Ｅ１４）を調製した。

【０１３２】

（電気めっき試験）

銅めっき液（試料Ｎｏ．Ｅ１）に代えて銅めっき液（試料Ｎｏ．Ｅ１４）を用いた以外は実施例１と同様にして陰極電解したところ、真鍮板表面に銅めっき皮膜が形成された評価サンプル（試料Ｎｏ．Ｓ１４）が得られた。

【０１３３】

（評価）

実施例１と同様にして光沢度を測定した。表１に光沢度を示す。

【０１３４】

［実施例１５］

（ＰＥＩ化合物）

＜ＰＥＩ化合物（試料Ｎｏ．Ａ１５）の製造＞

実施例１３で製造したポリエチレンイミン－１，３－プロパンスルトン付加物の水溶液（Ｉｎｔ．６）１００重量部、純水２００重量部、及び４－ニトロベンジルクロリド２３重量部を９０℃に加熱し、２時間反応させた。室温に戻したところＰＥＩ化合物（試料Ｎｏ．Ａ１５）の水溶液が得られた。表１にＰＥＩ化合物（試料Ｎｏ．Ａ１５）の詳細を示す。なお、反応の進行は^{1}ＨＮＭＲにより、４．５ｐｐｍ付近のシグナルの消失で確認した。

【０１３５】

（めっき液の調製）

ＰＥＩ化合物（試料Ｎｏ．Ａ１）に代えてＰＥＩ化合物（試料Ｎｏ．Ａ１５）を用いた以外は実施例１と同様にして銅めっき液（試料Ｎｏ．Ｅ１５）を調製した。

【０１３６】

（電気めっき試験）

銅めっき液（試料Ｎｏ．Ｅ１）に代えて銅めっき液（試料Ｎｏ．Ｅ１５）を用いた以外は実施例１と同様にして陰極電解したところ、真鍮板表面に銅めっき皮膜が形成された評

価サンプル（試料Ｎｏ．Ｓ１５）が得られた。
【０１３７】
（評価）
実施例１と同様にして光沢度を測定した。表１に光沢度を示す。
【０１３８】
［実施例１６］
（ＰＥＩ化合物）
＜中間体（Ｉｎｔ．７）の製造＞
ポリエチレンイミン（数平均分子量１００００）水溶液（０．０１５Ｍ）を７０～９０℃に加熱し、アミン価に対し、０．３当量の１，３－プロパンスルトンを２時間反応させた。室温に戻し、ポリエチレンイミン－１，３－プロパンスルトン付加物の２３重量％水溶液（Ｉｎｔ．７）を得た。なお、反応の進行は^{1}ＨＮＭＲにより、４．４９ｐｐｍ付近のシグナルの消失で確認した。
【０１３９】
＜ＰＥＩ化合物（試料Ｎｏ．Ａ１６）の製造＞
上記ポリエチレンイミン－１，３－プロパンスルトン付加物の水溶液（Ｉｎｔ．７）１００重量部及び塩化ベンジル６重量部を８０～９０℃に加熱し、３時間反応させた。室温に戻したところＰＥＩ化合物（試料Ｎｏ．Ａ１６）の水溶液が得られた。表１にＰＥＩ化合物（試料Ｎｏ．Ａ１６）の詳細を示す。なお、反応の進行は^{1}ＨＮＭＲにより、４．５ｐｐｍ付近のシグナルの消失で確認した。
【０１４０】
（めっき液の調製）
ＰＥＩ化合物（試料Ｎｏ．Ａ１）に代えてＰＥＩ化合物（試料Ｎｏ．Ａ１６）を用いた以外は実施例１と同様にして銅めっき液（試料Ｎｏ．Ｅ１６）を調製した。
【０１４１】
（電気めっき試験）
銅めっき液（試料Ｎｏ．Ｅ１）に代えて銅めっき液（試料Ｎｏ．Ｅ１６）を用いた以外は実施例１と同様にして陰極電解したところ、真鍮板表面に銅めっき皮膜が形成された評価サンプル（試料Ｎｏ．Ｓ１６）が得られた。
【０１４２】
（評価）
実施例１と同様にして光沢度を測定した。表１に光沢度を示す。
【０１４３】
［実施例１７］
（ＰＥＩ化合物）
＜中間体（Ｉｎｔ．８）の製造＞
ポリエチレンイミン（数平均分子量１１００）水溶液（０．１２Ｍ）を７０～９０℃に加熱し、アミン価に対し、０．２当量のクロロ酢酸アリルを２時間反応させた。室温に戻し、ポリエチレンイミン－クロロ酢酸アリル付加物の１７重量％水溶液（Ｉｎｔ．８）を得た。なお、反応の進行は^{1}ＨＮＭＲにより、４．１ｐｐｍ付近のシグナルの消失で確認した。
【０１４４】
＜ＰＥＩ化合物（試料Ｎｏ．Ａ１７）の製造＞
上記ポリエチレンイミン－クロロ酢酸アリル付加物の水溶液（Ｉｎｔ．８）１００重量部、苛性ソーダ水溶液（１．９Ｍ）２３重量部を９０℃に加熱し、塩化ベンジル６重量部を少しずつ加え、２時間反応させた。室温に戻したところＰＥＩ化合物（試料Ｎｏ．Ａ１７）の水溶液が得られた。表２にＰＥＩ化合物（試料Ｎｏ．Ａ１７）の詳細を示す。なお、反応の進行は^{1}ＨＮＭＲにより、４．５ｐｐｍ付近のシグナルの消失で確認した。
【０１４５】

【表２】

実験例No.	PEI化合物										めっき液	評価サンプル
	試料No.	原料ポリエチレンイミンの数平均分子量Mn	構造部分LX			構造部分LY					試料No.	光沢度
				X			Y					
			構造部分名称	構造	構造部分名称	構造	Yのアリール基の置換基					
							種類	場所				
実施例17	A17	1100	X113	$-CH_2COOCH_2CH=CH_2$	Y111	$-CH_2C_6H_5$	-	-			E17	595
実施例18	A18	1800	X113	$-CH_2COOCH_2CH=CH_2$	Y111	$-CH_2C_6H_5$	-	-			E18	1126
実施例19	A19	1800	X113	$-CH_2COOCH_2CH=CH_2$	Y111－oCl	$-CH_2C_6H_4Cl$	$-Cl$	オルト位			E19	610
実施例20	A20	1800	X113	$-CH_2COOCH_2CH=CH_2$	Y111－pF	$-CH_2C_6H_4F$	$-F$	パラ位			E20	645
実施例21	A21	1800	X113	$-CH_2COOCH_2CH=CH_2$	Y111－mCH3	$-CH_2C_6H_4CH_3$	$-CH_3$	メタ位			E21	528
実施例22	A22	1800	X113	$-CH_2COOCH_2CH=CH_2$	Y111－mOCH3	$-CH_2C_6H_4OCH_3$	$-OCH_3$	メタ位			E22	864
実施例23	A23	1800	X113	$-CH_2COOCH_2CH=CH_2$	Y113	$-CH_2C_6H_4NO_2$	$-NO_2$	パラ位			E23	536
実施例24	A24	10000	X113	$-CH_2COOCH_2CH=CH_2$	Y111	$-CH_2C_6H_5$	-	-			E24	756
実施例25	A25	1800	X114	$-(CH_2)_4SO_3H$	Y111	$-CH_2C_6H_5$	-	-			E25	526
実施例26	A4	1800	X111	$-CH_2COONa$	Y111	$-CH_2C_6H_5$	-	-			E26	1249
実施例27	A4	1800	X111	$-CH_2COONa$	Y111	$-CH_2C_6H_5$	-	-			E27	1215
比較例1	-	-	-	-	-	-	-	-			E28	468
比較例2	-	-	-	-	-	-	-	-			E29	389

【０１４６】

（めっき液の調製）

ＰＥＩ化合物（試料Ｎｏ．Ａ１）に代えてＰＥＩ化合物（試料Ｎｏ．Ａ１７）を用いた以外は実施例１と同様にして銅めっき液（試料Ｎｏ．Ｅ１７）を調製した。

【０１４７】

（電気めっき試験）

銅めっき液（試料Ｎｏ．Ｅ１）に代えて銅めっき液（試料Ｎｏ．Ｅ１７）を用いた以外は実施例１と同様にして陰極電解したところ、真鍮板表面に銅めっき皮膜が形成された評価サンプル（試料Ｎｏ．Ｓ１７）が得られた。

【０１４８】
（評価）
実施例１と同様にして光沢度を測定した。表２に光沢度を示す。
【０１４９】
［実施例１８］
（ＰＥＩ化合物）
＜中間体（Ｉｎｔ．９）の製造＞
ポリエチレンイミン（数平均分子量１８００）水溶液（０．１０Ｍ）を７０～９０℃に加熱し、アミン価に対し、０．４当量のクロロ酢酸アリルを２時間反応させた。室温に戻し、ポリエチレンイミン－クロロ酢酸アリル付加物の１９重量％水溶液（Ｉｎｔ．９）を得た。なお、反応の進行は^{1}ＨＮＭＲにより、４．１ｐｐｍ付近のシグナルの消失で確認した。
【０１５０】
＜ＰＥＩ化合物（試料Ｎｏ．Ａ１８）の製造＞
上記ポリエチレンイミン－クロロ酢酸アリル付加物の水溶液（Ｉｎｔ．９）１００重量部、苛性ソーダ水溶液（４．４Ｍ）１９重量部を９０℃に加熱し、塩化ベンジル５重量部を少しずつ加え、２時間反応させた。室温に戻し、純水１０７重量部を加えたところＰＥＩ化合物（試料Ｎｏ．Ａ１８）の水溶液が得られた。表２にＰＥＩ化合物（試料Ｎｏ．Ａ１８）の詳細を示す。なお、反応の進行は^{1}ＨＮＭＲにより、４．５ｐｐｍ付近のシグナルの消失で確認した。
【０１５１】
（めっき液の調製）
ＰＥＩ化合物（試料Ｎｏ．Ａ１）に代えてＰＥＩ化合物（試料Ｎｏ．Ａ１８）を用いた以外は実施例１と同様にして銅めっき液（試料Ｎｏ．Ｅ１８）を調製した。
【０１５２】
（電気めっき試験）
銅めっき液（試料Ｎｏ．Ｅ１）に代えて銅めっき液（試料Ｎｏ．Ｅ１８）を用いた以外は実施例１と同様にして陰極電解したところ、真鍮板表面に銅めっき皮膜が形成された評価サンプル（試料Ｎｏ．Ｓ１８）が得られた。
【０１５３】
（評価）
実施例１と同様にして光沢度を測定した。表２に光沢度を示す。
【０１５４】
［実施例１９］
（ＰＥＩ化合物）
＜中間体（Ｉｎｔ．１０）の製造＞
ポリエチレンイミン（数平均分子量１８００）水溶液（０．１０Ｍ）を７０～９０℃に加熱し、アミン価に対し、０．２当量のクロロ酢酸アリルを２時間反応させた。室温に戻し、ポリエチレンイミン－クロロ酢酸アリル付加物の１５重量％水溶液（Ｉｎｔ．１０）を得た。なお、反応の進行は^{1}ＨＮＭＲにより、４．１ｐｐｍ付近のシグナルの消失で確認した。
【０１５５】
＜ＰＥＩ化合物（試料Ｎｏ．Ａ１９）の製造＞
上記ポリエチレンイミン－クロロ酢酸アリル付加物の水溶液（Ｉｎｔ．１０）１００重量部及び苛性ソーダ水溶液（０．８Ｍ）８０重量部を９０℃に加熱し、２－クロロベンジルクロリド１０重量部を少しずつ加え、２時間反応させた。室温に戻したところＰＥＩ化合物（試料Ｎｏ．Ａ１９）の水溶液が得られた。表２にＰＥＩ化合物（試料Ｎｏ．Ａ１９）の詳細を示す。なお、反応の進行は^{1}ＨＮＭＲにより、４．５ｐｐｍ付近のシグナルの消失で確認した。
【０１５６】

（めっき液の調製）
ＰＥＩ化合物（試料Ｎｏ．Ａ１）に代えてＰＥＩ化合物（試料Ｎｏ．Ａ１９）を用いた以外は実施例１と同様にして銅めっき液（試料Ｎｏ．Ｅ１９）を調製した。
【０１５７】
（電気めっき試験）
銅めっき液（試料Ｎｏ．Ｅ１）に代えて銅めっき液（試料Ｎｏ．Ｅ１９）を用いた以外は実施例１と同様にして陰極電解したところ、真鍮板表面に銅めっき皮膜が形成された評価サンプル（試料Ｎｏ．Ｓ１９）が得られた。
【０１５８】
（評価）
実施例１と同様にして光沢度を測定した。表２に光沢度を示す。
【０１５９】
［実施例２０］
（ＰＥＩ化合物）
＜ＰＥＩ化合物（試料Ｎｏ．Ａ２０）の製造＞
実施例１９で製造したポリエチレンイミン－クロロ酢酸アリル付加物の水溶液（Ｉｎｔ．１０）１００重量部、苛性ソーダ水溶液（１．７Ｍ）７６重量部を９０℃に加熱し、４－フルオロベンジルクロリド９重量部を２時間反応させた。室温に戻したところＰＥＩ化合物（試料Ｎｏ．Ａ２０）の水溶液が得られた。表２にＰＥＩ化合物（試料Ｎｏ．Ａ２０）の詳細を示す。なお、反応の進行は^{1}ＨＮＭＲにより、４．５ｐｐｍ付近のシグナルの消失で確認した。
【０１６０】
（めっき液の調製）
ＰＥＩ化合物（試料Ｎｏ．Ａ１）に代えてＰＥＩ化合物（試料Ｎｏ．Ａ２０）を用いた以外は実施例１と同様にして銅めっき液（試料Ｎｏ．Ｅ２０）を調製した。
【０１６１】
（電気めっき試験）
銅めっき液（試料Ｎｏ．Ｅ１）に代えて銅めっき液（試料Ｎｏ．Ｅ２０）を用いた以外は実施例１と同様にして陰極電解したところ、真鍮板表面に銅めっき皮膜が形成された評価サンプル（試料Ｎｏ．Ｓ２０）が得られた。
【０１６２】
（評価）
実施例１と同様にして光沢度を測定した。表２に光沢度を示す。
【０１６３】
［実施例２１］
（ＰＥＩ化合物）
＜ＰＥＩ化合物（試料Ｎｏ．Ａ２１）の製造＞
実施例１９で製造したポリエチレンイミン－クロロ酢酸アリル付加物の水溶液（Ｉｎｔ．１０）１００重量部、苛性ソーダ水溶液（１．４Ｍ）８６重量部を９０℃に加熱し、３－メチルベンジルクロリド８重量部を２時間反応させた。室温に戻したところＰＥＩ化合物（試料Ｎｏ．Ａ２１）の水溶液が得られた。表２にＰＥＩ化合物（試料Ｎｏ．Ａ２１）の詳細を示す。なお、反応の進行は^{1}ＨＮＭＲにより、４．５ｐｐｍ付近のシグナルの消失で確認した。
【０１６４】
（めっき液の調製）
ＰＥＩ化合物（試料Ｎｏ．Ａ１）に代えてＰＥＩ化合物（試料Ｎｏ．Ａ２１）を用いた以外は実施例１と同様にして銅めっき液（試料Ｎｏ．Ｅ２１）を調製した。
【０１６５】
（電気めっき試験）
銅めっき液（試料Ｎｏ．Ｅ１）に代えて銅めっき液（試料Ｎｏ．Ｅ２１）を用いた以外

は実施例１と同様にして陰極電解したところ、真鍮板表面に銅めっき皮膜が形成された評価サンプル（試料Ｎｏ．Ｓ２１）が得られた。

【０１６６】

（評価）

実施例１と同様にして光沢度を測定した。表２に光沢度を示す。

【０１６７】

［実施例２２］

（ＰＥＩ化合物）

＜ＰＥＩ化合物（試料Ｎｏ．Ａ２２）の製造＞

実施例１９で製造したポリエチレンイミン－クロロ酢酸アリル付加物の水溶液（Ｉｎｔ．１０）１００重量部、苛性ソーダ水溶液（２Ｍ）６３重量部を９０℃に加熱し、３－メトキシベンジルクロリド１０重量部を２時間反応させた。室温に戻したところＰＥＩ化合物（試料Ｎｏ．Ａ２２）の水溶液が得られた。表２にＰＥＩ化合物（試料Ｎｏ．Ａ２２）の詳細を示す。なお、反応の進行は^{1}ＨＮＭＲにより、４．５ｐｐｍ付近のシグナルの消失で確認した。

【０１６８】

（めっき液の調製）

ＰＥＩ化合物（試料Ｎｏ．Ａ１）に代えてＰＥＩ化合物（試料Ｎｏ．Ａ２２）を用いた以外は実施例１と同様にして銅めっき液（試料Ｎｏ．Ｅ２２）を調製した。

【０１６９】

（電気めっき試験）

銅めっき液（試料Ｎｏ．Ｅ１）に代えて銅めっき液（試料Ｎｏ．Ｅ２２）を用いた以外は実施例１と同様にして陰極電解したところ、真鍮板表面に銅めっき皮膜が形成された評価サンプル（試料Ｎｏ．Ｓ２２）が得られた。

【０１７０】

（評価）

実施例１と同様にして光沢度を測定した。表２に光沢度を示す。

【０１７１】

［実施例２３］

（ＰＥＩ化合物）

＜ＰＥＩ化合物（試料Ｎｏ．Ａ２３）の製造＞

実施例１９で製造したポリエチレンイミン－クロロ酢酸アリル付加物の水溶液（Ｉｎｔ．１０）１００重量部、苛性ソーダ水溶液（１．５Ｍ）４２重量部を９０℃に加熱し、４－ニトロベンジルクロリド１０重量部を２時間反応させた。室温に戻したところＰＥＩ化合物（試料Ｎｏ．Ａ２３）の水溶液が得られた。表２にＰＥＩ化合物（試料Ｎｏ．Ａ２３）の詳細を示す。なお、反応の進行は^{1}ＨＮＭＲにより、４．５ｐｐｍ付近のシグナルの消失で確認した。

【０１７２】

（めっき液の調製）

ＰＥＩ化合物（試料Ｎｏ．Ａ１）に代えてＰＥＩ化合物（試料Ｎｏ．Ａ２３）を用いた以外は実施例１と同様にして銅めっき液（試料Ｎｏ．Ｅ２３）を調製した。

【０１７３】

（電気めっき試験）

銅めっき液（試料Ｎｏ．Ｅ１）に代えて銅めっき液（試料Ｎｏ．Ｅ２３）を用いた以外は実施例１と同様にして陰極電解したところ、真鍮板表面に銅めっき皮膜が形成された評価サンプル（試料Ｎｏ．Ｓ２３）が得られた。

【０１７４】

（評価）

実施例１と同様にして光沢度を測定した。表２に光沢度を示す。

【０１７５】

［実施例２４］
（ＰＥＩ化合物）
＜中間体（Ｉｎｔ．１１）の製造＞
ポリエチレンイミン（数平均分子量１００００）水溶液（０．１１Ｍ）を７０～９０℃に加熱し、アミン価に対し、０．２当量のクロロ酢酸アリルを２時間反応させた。室温に戻し、ポリエチレンイミン－クロロ酢酸アリル付加物の１２重量％水溶液（Ｉｎｔ．１１）を得た。なお、反応の進行は^{1}ＨＮＭＲにより、４．１ｐｐｍ付近のシグナルの消失で確認した。
【０１７６】
＜ＰＥＩ化合物（試料Ｎｏ．Ａ２４）の製造＞
上記ポリエチレンイミン－クロロ酢酸アリル付加物の水溶液（Ｉｎｔ．１１）１００重量部を９０℃に加熱し、塩化ベンジル５重量部を２時間反応させた。室温に戻したところＰＥＩ化合物（試料Ｎｏ．Ａ２４）の水溶液が得られた。表２にＰＥＩ化合物（試料Ｎｏ．Ａ２４）の詳細を示す。なお、反応の進行は^{1}ＨＮＭＲにより、４．５ｐｐｍ付近のシグナルの消失で確認した。
【０１７７】
（めっき液の調製）
ＰＥＩ化合物（試料Ｎｏ．Ａ１）に代えてＰＥＩ化合物（試料Ｎｏ．Ａ２４）を用いた以外は実施例１と同様にして銅めっき液（試料Ｎｏ．Ｅ２４）を調製した。
【０１７８】
（電気めっき試験）
銅めっき液（試料Ｎｏ．Ｅ１）に代えて銅めっき液（試料Ｎｏ．Ｅ２４）を用いた以外は実施例１と同様にして陰極電解したところ、真鍮板表面に銅めっき皮膜が形成された評価サンプル（試料Ｎｏ．Ｓ２４）が得られた。
【０１７９】
（評価）
実施例１と同様にして光沢度を測定した。表２に光沢度を示す。
【０１８０】
［実施例２５］
（ＰＥＩ化合物）
＜中間体（Ｉｎｔ．１２）の製造＞
ポリエチレンイミン（数平均分子量１８００）水溶液（０．１３Ｍ）を７０～９０℃に加熱し、アミン価に対し、０．６当量の１，４－ブタンスルトンを２時間反応させた。室温に戻し、ポリエチレンイミン－１，４－ブタンスルトン付加物の３８重量％水溶液（Ｉｎｔ．１２）を得た。なお、反応の進行は^{1}ＨＮＭＲにより、４．４９ｐｐｍ付近のシグナルの消失で確認した。
【０１８１】
＜ＰＥＩ化合物（試料Ｎｏ．Ａ２５）の製造＞
上記ポリエチレンイミン－１，４－ブタンスルトン付加物の水溶液（Ｉｎｔ．１２）１００重量部及び塩化ベンジル７重量部を８０～９０℃に加熱し、３時間反応させた。室温に戻したところＰＥＩ化合物（試料Ｎｏ．Ａ２５）の水溶液が得られた。表２にＰＥＩ化合物（試料Ｎｏ．Ａ２５）の詳細を示す。なお、反応の進行は^{1}ＨＮＭＲにより、４．５ｐｐｍ付近のシグナルの消失で確認した。
【０１８２】
（めっき液の調製）
ＰＥＩ化合物（試料Ｎｏ．Ａ１）に代えてＰＥＩ化合物（試料Ｎｏ．Ａ２５）を用いた以外は実施例１と同様にして銅めっき液（試料Ｎｏ．Ｅ２５）を調製した。
【０１８３】
（電気めっき試験）
銅めっき液（試料Ｎｏ．Ｅ１）に代えて銅めっき液（試料Ｎｏ．Ｅ２５）を用いた以外

は実施例１と同様にして陰極電解したところ、真鍮板表面に銅めっき皮膜が形成された評価サンプル（試料Ｎｏ．Ｓ２５）が得られた。

【０１８４】

（評価）

実施例１と同様にして光沢度を測定した。表２に光沢度を示す。

【０１８５】

［実施例２６］

（めっき液の調製）

富士フイルム和光純薬株式会社製ポリエチレングリコール２００００に代えて富士フイルム和光純薬株式会社製ポリエチレングリコール４０００を用いた以外は実施例１と同様にして銅めっき液（試料Ｎｏ．Ｅ２６）を調製した。

銅めっき液（試料Ｎｏ．Ｅ２６）は、実施例４で調製した銅めっき液（試料Ｎｏ．Ｅ４）において界面活性剤のみを変更したものである。

【０１８６】

（電気めっき試験）

銅めっき液（試料Ｎｏ．Ｅ１）に代えて銅めっき液（試料Ｎｏ．Ｅ２６）を用いた以外は実施例１と同様にして陰極電解したところ、真鍮板表面に銅めっき皮膜が形成された評価サンプル（試料Ｎｏ．Ｓ２６）が得られた。

【０１８７】

（評価）

実施例１と同様にして光沢度を測定した。表２に光沢度を示す。

【０１８８】

［実施例２７］

（めっき液の調製）

富士フイルム和光純薬株式会社製ポリエチレングリコール２００００に代えて株式会社アデカ製非イオン性界面活性剤アデカプルロニック（登録商標）Ｌ－６４を用いた以外は実施例１と同様にして銅めっき液（試料Ｎｏ．Ｅ２７）を調製した。

銅めっき液（試料Ｎｏ．Ｅ２７）は、実施例４で調製した銅めっき液（試料Ｎｏ．Ｅ４）において界面活性剤のみを変更したものである。

【０１８９】

（電気めっき試験）

銅めっき液（試料Ｎｏ．Ｅ１）に代えて銅めっき液（試料Ｎｏ．Ｅ２７）を用いた以外は実施例１と同様にして陰極電解したところ、真鍮板表面に銅めっき皮膜が形成された評価サンプル（試料Ｎｏ．Ｓ２７）が得られた。

【０１９０】

（評価）

実施例１と同様にして光沢度を測定した。表２に光沢度を示す。

【０１９１】

［比較例１］

（めっき液の調製）

硫酸銅５水和物２２０ｇ／Ｌと、硫酸７０ｇ／Ｌと、塩化物イオンＣｌ$^{-}$６０ｍｇ／Ｌと、界面活性剤としての富士フイルム和光純薬株式会社製ポリエチレングリコール２０００００の１００ｍｇ／Ｌと、光沢剤としてのビス（３－ナトリウムスルホプロピル）ジスルフィド（ＳＰＳ）の８．３ｍｇ／Ｌと、平滑剤としてのヤヌスグリーンＢの３．０ｍｇ／Ｌと、を含む銅めっき液（試料Ｎｏ．Ｅ２８）を調製した。

【０１９２】

（電気めっき試験）

銅めっき液（試料Ｎｏ．Ｅ１）に代えて銅めっき液（試料Ｎｏ．Ｅ２８）を用いた以外は実施例１と同様にして陰極電解したところ、真鍮板表面に銅めっき皮膜が形成された評価サンプル（試料Ｎｏ．Ｓ２８）が得られた。

【０１９３】
（評価）
実施例１と同様にして光沢度を測定した。表２に光沢度を示す。
【０１９４】
［比較例２］
（めっき液の調製）
硫酸銅５水和物２２０ｇ／Ｌと、硫酸７０ｇ／Ｌと、塩化物イオンＣｌ⁻６０ｍｇ／Ｌと、界面活性剤としての富士フイルム和光純薬株式会社製ポリエチレングリコール２０００００の１００ｍｇ／Ｌと、光沢剤としてのビス（３－ナトリウムスルホプロピル）ジスルフィド（ＳＰＳ）の８．３ｍｇ／Ｌと、平滑剤としての塩化ベンジルとポリアルキレンイミンの芳香族反応生成物の３．０ｍｇ／Ｌと、を含む銅めっき液（試料Ｎｏ．Ｅ２９）を調製した。
【０１９５】
（電気めっき試験）
銅めっき液（試料Ｎｏ．Ｅ１）に代えて銅めっき液（試料Ｎｏ．Ｅ２９）を用いた以外は実施例１と同様にして陰極電解したところ、真鍮板表面に銅めっき皮膜が形成された評価サンプル（試料Ｎｏ．Ｓ２９）が得られた。
【０１９６】
（評価）
実施例１と同様にして光沢度を測定した。表２に光沢度を示す。
【０１９７】
表１及び表２より、実施例（試料Ｎｏ．Ｅ１～Ｅ２７）で作製した評価サンプルは、比較例（試料Ｎｏ．Ｅ２８及びＥ２９）と比較して光沢度が高くなることが分かった。

フロントページの続き

号 株式会社ＪＣＵ 総合研究所内
(72)発明者 横山 千香子
神奈川県川崎市麻生区栗木２丁目４番３号 株式会社ＪＣＵ 総合研究所内
審査官 萩原 周治
(56)参考文献 特開２００１－２７９２２８（ＪＰ，Ａ）
特開２００４－０４３９５７（ＪＰ，Ａ）
中国特許出願公開第１１０１１７８０１（ＣＮ，Ａ）
特表２００５－５３６５７９（ＪＰ，Ａ）
(58)調査した分野 (Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｃ２５Ｄ ３／００－７／１２