

[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl⁶



[12] 发明专利申请公开说明书

C08J 7/06
C25D 5/56 C23C 18/16
B32B 15/08

[21] 申请号 96190834.3

[43]公开日 1997年9月10日

[11] 公开号 CN 1159201A

[22]申请日 96.7.26

[30]优先权

[32]95.7.28 [33]JP[31]192803/95

[32]95.9.21 [33]JP[31]242803/95

[32]95.12.6 [33]JP[31]318163/95

[32]95.12.13[33]JP[31]324176/95

[86]国际申请 PCT/JP96/02105 96.7.26

[87]国际公布 WO97/05192 日 97.2.13

[85]进入国家阶段日期 97.3.28

[71]申请人 出光石油化学株式会社

地址 日本东京都

[72]发明人 大槻祐介

冈田明彦

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标
事务所

代理人 全 菁

权利要求书 5 页 说明书 53 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 镀敷模塑制品和制备镀敷模塑制品的方法

[57]摘要

一种镀敷模塑制品，它包括用一种树脂组合物制成的模塑制品并已镀敷，该树脂组合物包括特定相对量的(A)具有间同构型的苯乙烯类聚合物和(B)至少一种选自以下物质组的组分：(a)可溶于氧化剂的橡胶状弹性体，(b)可溶于氧化剂的热塑性树脂，和(c)可溶于氧化剂的无机化合物；以及一种生产该镀敷模塑制品的方法。在工业方法中能够稳定有效地获得含有间同构型苯乙烯类聚合物的、抑制了跳跃镀敷并且其镀敷膜有高粘合强度的镀敷模塑制品。

权 利 要 求 书

1.一种镀敷模塑制品,该模塑制品包括用一种树脂组合物制成的模塑制品并已镀敷,该树脂组合物包括(A) 20 - 99wt%的具有间同构型的苯乙烯类聚合物, (B)80 - 1wt%的至少一种选自以下物质组的组分: (a)可溶于氧化剂的橡胶状弹性体, (b)可溶于氧化剂的热塑性树脂, 和(c)可溶于氧化剂的无机化合物。

2.一种镀敷模塑制品,该模塑制品包括用一种树脂组合物制成的模塑制品并已镀敷,该树脂组合物包括(A) 20 - 99wt%的具有间同构型的苯乙烯类聚合物, (B)80 - 1wt%的至少一种选自以下物质组的组分: (a)可溶于氧化剂的橡胶状弹性体, (b)可溶于氧化剂的热塑性树脂, 和(c)可溶于氧化剂的无机化合物, 和(C) 1 - 350 重量份的玻璃无机填料, 基于 100 重量份的组分(A)和组分(B)的总量。

3.一种镀敷模塑制品,该模塑制品包括用一种树脂组合物制成的模塑制品并已镀敷,该树脂组合物包括(A) 20 - 99wt%的具有间同构型的苯乙烯类聚合物, (B)80 - 1wt%的至少一种选自以下物质组的组分: (a)可溶于氧化剂的橡胶状弹性体, (b)可溶于氧化剂的热塑性树脂, 和(c)可溶于氧化剂的无机化合物, (C) 1 - 350 重量份的玻璃无机填料, 基于 100 重量份的组分(A)和组分(B)的总量, 和(D) 0.5-10 重量份的与组分(A)有相容性或亲和性并具有极性基团的聚合物, 基于 100 重量份的组分(A)和组分(B)的总量。

4.一种镀敷模塑制品,该模塑制品包括用一种树脂组合物制成的模塑制品并已镀敷,该树脂组合物包括(A) 20 - 99wt%的具有间同构型的苯乙烯类聚合物, (B)80 - 1wt%的至少一种选自以下物质组的组分: (a)可溶于氧化剂的橡胶状弹性体, (b)可溶于氧化剂的热塑性树脂, 和(c)可溶于氧化剂的无机化合物, 和任意性可有可无的(C) 1 - 350 重量份的玻璃无机填料, 基于 100 重量份的组分(A)和组分(B)的总量, 和/或(D) 0.5-10 重量份的与组分(A)有相容性或亲和性并具有极性基团的聚合物, 基于 100 重量份的组分(A)和组分(B)的总量; 其中在距离表面 100 μ m 的深度范围内的模塑制品表面部分具有间同构型的苯乙烯聚合物具有 15%或更高的结晶度。

5.一种镀敷模塑制品,该模塑制品包括用一种树脂组合物制成的模塑制品并已镀敷,该树脂组合物包括(A) 20 - 99wt%的具有间同构型的苯乙烯类聚合物,(B)80 - 1wt%的至少一种选自以下物质组的组分:(a)可溶于氧化剂的橡胶状弹性体,(b)可溶于氧化剂的热塑性树脂,和(c)可溶于氧化剂的无机化合物,和任意性可有可无的(C) 1 - 350 重量份的玻璃无机填料,基于 100 重量份的组分(A)和组分(B)的总量,和/或(D) 0.5-10 重量份的与组分(A)有相容性或亲和性并具有极性基团的聚合物,基于 100 重量份的组分(A)和组分(B)的总量;其中在距离表面 50 μ m 的深度范围内的模塑制品表面部分中由组分(B)形成的畴具有长轴长度与短轴长度之比为 10 或更低。

6.一种镀敷模塑制品,该模塑制品包括用一种树脂组合物制成的模塑制品并已镀敷,该树脂组合物包括(A) 20 - 99wt%的具有间同构型的苯乙烯类聚合物,(B)80 - 1wt%的至少一种选自以下物质组的组分:(a)可溶于氧化剂的橡胶状弹性体,(b)可溶于氧化剂的热塑性树脂,和(c)可溶于氧化剂的无机化合物,和任意性可有可无的(C) 1 - 350 重量份的玻璃无机填料,基于 100 重量份的组分(A)和组分(B)的总量,和/或(D) 0.5-10 重量份的与组分(A)有相容性或亲和性并具有极性基团的聚合物,基于 100 重量份的组分(A)和组分(B)的总量;其中在距离表面 50 μ m 的深度范围内的模塑制品表面部分中由组分(B)形成的畴具有长轴长度与短轴长度之比为 10 或更低和长轴长度为 5 μ m 或 5 μ m 以下。

7.一种镀敷模塑制品,该模塑制品包括用一种树脂组合物制成的模塑制品并已镀敷,该树脂组合物包括(A) 100 重量份的具有间同构型的苯乙烯类聚合物和(B) (a') 1 - 100 重量份的平均粒径为 0.5 μ m 或 0.5 μ m 以下并可溶于氧化剂的颗粒状弹性体。

8.一种镀敷模塑制品,该模塑制品包括用一种树脂组合物制成的模塑制品并已镀敷,该树脂组合物包括(A) 100 重量份的具有间同构型的苯乙烯类聚合物和(B) (c') 3 - 100 重量份的平均粒径为 6 μ m 或 6 μ m 以下和粒径变化系数为 0.8 或 0.8 以下并可溶于氧化剂的无机化合物。

9.一种镀敷模塑制品,该模塑制品包括用一种树脂组合物制成的模塑制品并已镀敷,该树脂组合物包括(A) 20 - 99wt%的具有间同构型的苯乙烯类聚合物,(B)80 - 1wt%的至少一种选自以下物质组的组分:(a)可溶于氧

化剂的橡胶状弹性体, (b)可溶于氧化剂的热塑性树脂, 和(c)可溶于氧化剂的无机化合物, 和任意性可有可无的(C) 1 - 350 重量份的玻璃无机填料, 基于 100 重量份的组分(A)和组分(B)的总量, 和/或(D) 0.5-10 重量份的与组分(A)有相容性或亲和性并具有极性基团的聚合物, 基于 100 重量份的组分(A)和组分(B)的总量; 其中在模塑制品中水含量是 4,000ppm 或更低。

10.一种制备一种镀敷模塑制品的方法, 该方法包括依次在用一种树脂组合物制成的模塑制品表面上形成粗糙度, 为表面提供极性和镀敷该表面, 该树脂组合物包括(A) 20 - 99wt%的具有间同构型的苯乙烯类聚合物和(B)80 - 1wt%的至少一种选自以下物质组的组分: (a)可溶于氧化剂的橡胶状弹性体, (b)可溶于氧化剂的热塑性树脂, 和(c)可溶于氧化剂的无机化合物。

11.一种制备一种镀敷模塑制品的方法, 该方法包括依次在用一种树脂组合物制成的模塑制品表面上形成粗糙度, 为表面提供极性和镀敷该表面, 该树脂组合物包括(A) 20 - 99wt%的具有间同构型的苯乙烯类聚合物, (B)80 - 1wt%的至少一种选自以下物质组的组分: (a)可溶于氧化剂的橡胶状弹性体, (b)可溶于氧化剂的热塑性树脂, 和(c)可溶于氧化剂的无机化合物, 和(C) 1 - 350 重量份的玻璃无机填料, 基于 100 重量份的组分(A)和组分(B)的总量。

12.一种制备一种镀敷模塑制品的方法, 该方法包括依次在用一种树脂组合物制成的模塑制品表面上形成粗糙度, 为表面提供极性和镀敷该表面, 该树脂组合物包括(A) 20 - 99wt%的具有间同构型的苯乙烯类聚合物, (B)80 - 1wt%的至少一种选自以下物质组的组分: (a)可溶于氧化剂的橡胶状弹性体, (b)可溶于氧化剂的热塑性树脂, 和(c)可溶于氧化剂的无机化合物, (C) 1 - 350 重量份的玻璃无机填料, 基于 100 重量份的组分(A)和组分(B)的总量, 和(D) 0.5-10 重量份的与组分(A)有相容性或亲和性并具有极性基团的聚合物, 基于 100 重量份的组分(A)和组分(B)的总量。

13.一种制备一种镀敷模塑制品的方法, 该方法包括依次在用一种树脂组合物制成的模塑制品表面上形成粗糙度, 为表面提供极性和镀敷该表面, 该树脂组合物包括(A) 20 - 99wt%的具有间同构型的苯乙烯类聚合物, (B)80 - 1wt%的至少一种选自以下物质组的组分: (a)可溶于氧化剂的

橡胶状弹性体, (b)可溶于氧化剂的热塑性树脂, 和(c)可溶于氧化剂的无机化合物, 和任意性可有可无的(C) 1 - 350 重量份的玻璃无机填料, 基于 100 重量份的组分(A)和组分(B)的总量, 和/或(D) 0.5-10 重量份的与组分(A)有相容性或亲和性并具有极性基团的聚合物, 基于 100 重量份的组分(A)和组分(B)的总量; 其中在距离表面 100 μ m 的深度范围内的模塑制品表面部分具有间同构型的苯乙烯聚合物具有 15%或更高的结晶度。

14.一种制备一种镀敷模塑制品的方法, 该方法包括依次在用一种树脂组合物制成的模塑制品表面上形成粗糙度, 为表面提供极性和镀敷该表面, 该树脂组合物包括(A) 20 - 99wt%的具有间同构型的苯乙烯类聚合物, (B)80 - 1wt%的至少一种选自以下物质组的组分: (a)可溶于氧化剂的橡胶状弹性体, (b)可溶于氧化剂的热塑性树脂, 和(c)可溶于氧化剂的无机化合物, 和任意性可有可无的(C) 1 - 350 重量份的玻璃无机填料, 基于 100 重量份的组分(A)和组分(B)的总量, 和/或(D) 0.5-10 重量份的与组分(A)有相容性或亲和性并具有极性基团的聚合物, 基于 100 重量份的组分(A)和组分(B)的总量; 其中在距离表面 50 μ m 的深度范围内的模塑制品表面部分中由组分(B)形成的畴具有长轴长度与短轴长度之比为 10 或更低。

15.一种制备一种镀敷模塑制品的方法, 该方法包括依次在用一种树脂组合物制成的模塑制品表面上形成粗糙度, 为表面提供极性和镀敷该表面, 该树脂组合物包括(A) 20 - 99wt%的具有间同构型的苯乙烯类聚合物, (B)80 - 1wt%的至少一种选自以下物质组的组分: (a)可溶于氧化剂的橡胶状弹性体, (b)可溶于氧化剂的热塑性树脂, 和(c)可溶于氧化剂的无机化合物, 和任意性可有可无的(C) 1 - 350 重量份的玻璃无机填料, 基于 100 重量份的组分(A)和组分(B)的总量, 和/或(D) 0.5-10 重量份的与组分(A)有相容性或亲和性并具有极性基团的聚合物, 基于 100 重量份的组分(A)和组分(B)的总量; 其中在距离表面 50 μ m 的深度范围内的模塑制品表面部分中由组分(B)形成的畴具有长轴长度与短轴长度之比为 10 或更低和长轴长度为 5 μ m 或 5 μ m 以下。

16.一种制备一种镀敷模塑制品的方法, 该方法包括依次在用一种树脂组合物制成的模塑制品表面上形成粗糙度, 为表面提供极性和镀敷该表面, 该树脂组合物包括(A) 100 重量份的具有间同构型的苯乙烯类聚合物和

(B) (a') 1 - 100 重量份的平均粒径为 $0.5\mu\text{m}$ 或 $0.5\mu\text{m}$ 以下并可溶于氧化剂的颗粒状弹性体。

17. 一种制备一种镀敷模塑制品的方法，该方法包括依次在用一种树脂组合物制成的模塑制品表面上形成粗糙度，为表面提供极性和镀敷该表面，该树脂组合物包括(A) 100 重量份的具有间同构型的苯乙烯类聚合物和(B) (c') 3 - 100 重量份的平均粒径为 $6\mu\text{m}$ 或 $6\mu\text{m}$ 以下和粒径变化系数为 0.8 或 0.8 以下并可溶于氧化剂的无机化合物。

18. 一种制备一种镀敷模塑制品的方法，该方法包括依次在用一种树脂组合物制成的模塑制品表面上形成粗糙度，为表面提供极性和镀敷该表面，该树脂组合物包括(A) 20 - 99wt%的具有间同构型的苯乙烯类聚合物，(B) 80 - 1wt%的至少一种选自以下物质组的组分：(a)可溶于氧化剂的橡胶状弹性体，(b)可溶于氧化剂的热塑性树脂，和(c)可溶于氧化剂的无机化合物，和任意性可有可无的(C) 1 - 350 重量份的玻璃无机填料，基于 100 重量份的组分(A)和组分(B)的总量，和/或(D) 0.5-10 重量份的与组分(A)有相容性或亲和性并具有极性基团的聚合物，基于 100 重量份的组分(A)和组分(B)的总量；其中在模塑制品中水含量是 4,000ppm 或更低。

19. 一种树脂组合物，它包括(A) 100 重量份的具有间同构型的苯乙烯类聚合物和(B) (c') 3 - 100 重量份的平均粒径为 $6\mu\text{m}$ 或 $6\mu\text{m}$ 以下和粒径变化系数为 0.8 或 0.8 以下并可溶于氧化剂的无机化合物。

镀敷模塑制品和制备镀敷模塑制品的方法

技术领域

本发明涉及含有间同构型的苯乙烯聚合物作为其主要组分的镀敷模塑制品, 和制备该制品的方法。更具体地说, 本发明涉及可有利地用于电气和电子部件, 如印刷电路板、MID(模制互联装置)和电磁波屏蔽体和在家用电器中使用的高精度部件的镀敷模塑制品和制备该制品的方法。

背景技术

有间同构型的苯乙烯聚合物(下文通常称作 SPS)具有优异的热稳定性, 电性能, 和抵抗吸湿的尺寸稳定性并能够用于各种类型的高精度部件如工程塑料。此外, 一直希望开发出 SPS 的金属镀敷制品并能够广泛地在不能使用普通丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物(ABS)的新领域中使用。

一般对于镀敷塑料模塑制品来说, 通过使用氧化剂如铬酸(蚀刻)在制品表面上形成粗糙度, 金属利用粗糙结构(锚固点(anchor))紧密地固定在所得表面上。在广泛用作带镀层的塑料的 ABS 中, 丁二烯部分溶于氧化剂形成锚固点, 因为丁二烯(B)易溶于氧化剂。所以, ABS 的镀敷是容易进行的。

相反, SPS 的镀敷很困难, 因为 SPS 在耐化学性上表现优异并且没有对应于 ABS 中丁二烯(B)的任何部分。

一般当 ABS 镀敷时, 制品表面进行处理以形成粗糙度, 和在兼用催化和加速或兼用敏化和活化方法将化学镀敷用催化剂提供在所得表面上之后, 该表面进行化学镀敷, 和化学镀敷后的表面然后进行电镀。

然而, 当上述方法用于含有 SPS 的模塑制品时, 问题在于在化学镀敷方法中常常发生跳跃式镀敷, 和在于无法获得具有足够粘合强度的镀敷膜。由于这些原因, 迄今还没有从含有 SPS 的模塑制品获得具有金属外观的镀敷膜的模塑制品。

另一方面, 不含有任何易溶于氧化剂的部分的塑料如工程塑料如聚碳酸酯(PC)和改性聚苯醚(Noryl)和通用塑料如聚丙烯(PP)的镀敷性能能够通过掺入易溶于氧化剂的物质加以改进(日本专利申请公开昭和 53(1978)-

88876, 日本专利申请公开昭和 53(1978)-140348, 日本专利申请公开昭和 63(1988)-215760, 和日本专利申请公开平成 2(1990)-59178)。

然而, SPS 的基本物理性能, 如熔点、玻璃化转变温度和结晶速率, 含有 SPS 的模塑制品的表面条件, 和适合于获得含有 SPS 的模塑制品条件完全不同于其它工程塑料如 PC 和 Noryl 和通用塑料如 PP 或含有这类塑料的模塑制品的那些。所以, 很难通过普通技术的简单应用获得具有镀敷膜的足够粘合强度的镀敷模塑制品。

在上述条件下, 本发明人经过深入的研究解决了上述问题并获得了含有 SPS 的镀敷模塑制品, 该制品具有镀敷膜的高粘合强度并能够在工业方法中稳定地生产。

本发明公开

上述研究的结果, 本发明人发现当 SPS 单独用作该材料时甚至在苛刻条件下无法获得良好的锚固作用, 因而不能解决这些问题。本发明人进一步研究并通过将可溶于氧化剂的物质与 SPS 掺混首次能够获得镀敷膜的良好粘合强度。

本发明人还发现, 蚀刻 SPS 的容易程度(将 SPS 溶于氧化剂中的容易程度)在 SPS 的结晶部分和无定形部分是不同的, 而且结晶部分溶于氧化剂比无定形部分更困难。这一发现导致另一发现, 即通过提高结晶度, 尤其通过提高接近表面的部分的结晶度, 将 SPS 溶于氧化剂的困难与将在氧化剂中可溶的组分溶解的容易形成强烈的对比, 而且有可能形成更好的锚固作用。

本发明人还发现, 当使用 SPS 时, 锚固点的形状对镀敷膜的粘合强度有很大的影响。这一发现导致另一发现, 即, 因为锚固点的形状决定于可溶于氧化剂的物质的畴(domain)的形状, 通过将可溶于氧化剂的物质的畴的形状控制在特定范围内就能够解决上述问题。

本发明人还发现, 当使用 SPS 时, 通过混合特定量的具有特定粒径的颗粒状弹性体能够改进镀敷性能。

本发明人还发现, 当使用 SPS 时, 通过混合特定量的具有特定粒径的可溶于氧化剂的无机化合物能够改进镀敷性能。

本发明人还发现, 当使用 SPS 时, 通过限制模塑制品中水的含量至特

定的值或更低能够改进镀敷性能。

本发明人还发现，因为 SPS 具有极低的极性，在用蚀刻方法处理表面之后以催化和加速方法或以敏化和活化方法使化学镀敷用催化剂粘合到表面上是困难的，而且这一困难引起常常发生跳跃镀敷和镀敷膜通常显示出差的粘合强度。与上述问题有关，本发明人发现，当用依次在表面上形成粗糙度(蚀刻处理)、为表面提供极性和在表面上镀敷的方法来处理用含有 SPS 的特定树脂组合物所制备的模塑制品时，能够防止跳跃镀敷和能够有效地获得其中镀敷膜有高粘合强度的含 SPS 的镀敷模塑制品。基于以上发现完成了本发明。

所以，本发明具有

(1)一个目标是提供一种镀敷模塑制品，该模塑制品包括用一种树脂组合物制成的模塑制品并已镀敷，该树脂组合物包括(A) 20 - 99wt%的具有间同构型的苯乙烯类聚合物和(B)80 - 1wt%的至少一种选自以下物质组的组分：(a)可溶于氧化剂的橡胶状弹性体，(b)可溶于氧化剂的热塑性树脂，和(c)可溶于氧化剂的无机化合物；

(2)另一个目的是提供一种镀敷模塑制品，该模塑制品包括用一种树脂组合物制成的模塑制品并已镀敷，该树脂组合物包括(A) 20 - 99wt%的具有间同构型的苯乙烯类聚合物，(B)80 - 1wt%的至少一种选自以下物质组的组分：(a)可溶于氧化剂的橡胶状弹性体，(b)可溶于氧化剂的热塑性树脂，和(c)可溶于氧化剂的无机化合物，和(C) 1 - 350 重量份的玻璃无机填料，基于 100 重量份的组分(A)和组分(B)的总量；

(3)再一个目的是提供一种镀敷模塑制品，该模塑制品包括用一种树脂组合物制成的模塑制品并已镀敷，该树脂组合物包括(A) 20 - 99wt%的具有间同构型的苯乙烯类聚合物，(B)80 - 1wt%的至少一种选自以下物质组的组分：(a)可溶于氧化剂的橡胶状弹性体，(b)可溶于氧化剂的热塑性树脂，和(c)可溶于氧化剂的无机化合物，(C) 1 - 350 重量份的玻璃无机填料，基于 100 重量份的组分(A)和组分(B)的总量，和(D) 0.5-10 重量份的与组分(A)有相容性或亲和性并具有极性基团的聚合物，基于 100 重量份的组分(A)和组分(B)的总量；

(4)再一个目的是提供一种镀敷模塑制品，该模塑制品包括用一种树脂

组合物制成的模塑制品并已镀敷，该树脂组合物包括(A) 20 - 99wt%的具有间同构型的苯乙烯类聚合物，(B)80 - 1wt%的至少一种选自以下物质组的组分：(a)可溶于氧化剂的橡胶状弹性体，(b)可溶于氧化剂的热塑性树脂，和(c)可溶于氧化剂的无机化合物，和任意性可有可无的(C) 1 - 350 重量份的玻璃无机填料，基于 100 重量份的组分(A)和组分(B)的总量，和/或(D) 0.5-10 重量份的与组分(A)有相容性或亲和性并具有极性基团的聚合物，基于 100 重量份的组分(A)和组分(B)的总量；其中在距离表面 100 μ m 的深度范围内的模塑制品表面部分具有间同构型的苯乙烯聚合物具有 15% 或更高的结晶度；

(5)又一个目的是提供一种镀敷模塑制品，该模塑制品包括用一种树脂组合物制成的模塑制品并已镀敷，该树脂组合物包括(A) 20 - 99wt%的具有间同构型的苯乙烯类聚合物，(B)80 - 1wt%的至少一种选自以下物质组的组分：(a)可溶于氧化剂的橡胶状弹性体，(b)可溶于氧化剂的热塑性树脂，和(c)可溶于氧化剂的无机化合物，和任意性可有可无的(C) 1 - 350 重量份的玻璃无机填料，基于 100 重量份的组分(A)和组分(B)的总量，和/或(D) 0.5-10 重量份的与组分(A)有相容性或亲和性并具有极性基团的聚合物，基于 100 重量份的组分(A)和组分(B)的总量；其中在距离表面 50 μ m 的深度范围内的模塑制品表面部分中由组分(B)形成的畴具有长轴长度与短轴长度之比为 10 或更低；

(6) 又一个目的是提供一种镀敷模塑制品，该模塑制品包括用一种树脂组合物制成的模塑制品并已镀敷，该树脂组合物包括(A) 20 - 99wt%的具有间同构型的苯乙烯类聚合物，(B)80 - 1wt%的至少一种选自以下物质组的组分：(a)可溶于氧化剂的橡胶状弹性体，(b)可溶于氧化剂的热塑性树脂，和(c)可溶于氧化剂的无机化合物，和任意性可有可无的(C) 1 - 350 重量份的玻璃无机填料，基于 100 重量份的组分(A)和组分(B)的总量，和/或(D) 0.5-10 重量份的与组分(A)有相容性或亲和性并具有极性基团的聚合物，基于 100 重量份的组分(A)和组分(B)的总量；其中在距离表面 50 μ m 的深度范围内的模塑制品表面部分中由组分(B)形成的畴具有长轴长度与短轴长度之比为 10 或更低和长轴长度为 5 μ m 或 5 μ m 以下；

(7) 又一个目的是提供一种镀敷模塑制品，该模塑制品包括用一种树脂

组合物制成的模塑制品并已镀敷，该树脂组合物包括(A) 100 重量份的具有间同构型的苯乙烯类聚合物和(B) (a') 1 - 100 重量份的平均粒径为 $0.5\mu\text{m}$ 或 $0.5\mu\text{m}$ 以下并可溶于氧化剂的颗粒状弹性体；

(8) 又一个目的是提供一种镀敷模塑制品，该模塑制品包括用一种树脂组合物制成的模塑制品并已镀敷，该树脂组合物包括(A) 100 重量份的具有间同构型的苯乙烯类聚合物和(B) (c') 3 - 100 重量份的平均粒径为 $6\mu\text{m}$ 或 $6\mu\text{m}$ 以下和粒径变化系数为 0.8 或 0.8 以下并可溶于氧化剂的无机化合物；

(9) 又一个目的是提供一种镀敷模塑制品，该模塑制品包括用一种树脂组合物制成的模塑制品并已镀敷，该树脂组合物包括(A) 20 - 99wt% 的具有间同构型的苯乙烯类聚合物，(B) 80 - 1wt% 的至少一种选自以下物质组的组分：(a) 可溶于氧化剂的橡胶状弹性体，(b) 可溶于氧化剂的热塑性树脂，和(c) 可溶于氧化剂的无机化合物，和任意性可有可无的(C) 1 - 350 重量份的玻璃无机填料，基于 100 重量份的组分(A)和组分(B)的总量，和/或(D) 0.5-10 重量份的与组分(A)有相容性或亲和性并具有极性基团的聚合物，基于 100 重量份的组分(A)和组分(B)的总量；其中在模塑制品中水含量是 4,000ppm 或更低；

(10) 另一个目的是提供一种制备一种镀敷模塑制品的方法，该方法包括依次在用一种树脂组合物制成的模塑制品表面上形成粗糙度，为表面提供极性和镀敷该表面，该树脂组合物包括(A) 20 - 99wt% 的具有间同构型的苯乙烯类聚合物和(B) 80 - 1wt% 的至少一种选自以下物质组的组分：(a) 可溶于氧化剂的橡胶状弹性体，(b) 可溶于氧化剂的热塑性树脂，和(c) 可溶于氧化剂的无机化合物；

(11) 另一个目的是提供一种制备一种镀敷模塑制品的方法，该方法包括依次在用一种树脂组合物制成的模塑制品表面上形成粗糙度，为表面提供极性和镀敷该表面，该树脂组合物包括(A) 20 - 99wt% 的具有间同构型的苯乙烯类聚合物，(B) 80 - 1wt% 的至少一种选自以下物质组的组分：(a) 可溶于氧化剂的橡胶状弹性体，(b) 可溶于氧化剂的热塑性树脂，和(c) 可溶于氧化剂的无机化合物，和(C) 1 - 350 重量份的玻璃无机填料，基于 100 重量份的组分(A)和组分(B)的总量；

(12) 另一个目的是提供一种制备一种镀敷模塑制品的方法，该方法包

括依次在用一种树脂组合物制成的模塑制品表面上形成粗糙度，为表面提供极性和镀敷该表面，该树脂组合物包括(A) 20 - 99wt%的具有间同构型的苯乙烯类聚合物，(B)80 - 1wt%的至少一种选自以下物质组的组分：(a)可溶于氧化剂的橡胶状弹性体，(b)可溶于氧化剂的热塑性树脂，和(c)可溶于氧化剂的无机化合物，(C) 1 - 350 重量份的玻璃无机填料，基于 100 重量份的组分(A)和组分(B)的总量，和(D) 0.5-10 重量份的与组分(A)有相容性或亲和性并具有极性基团的聚合物，基于 100 重量份的组分(A)和组分(B)的总量；

(13) 另一个目的是提供一种制备一种镀敷模塑制品的方法，该方法包括连续地在用一种树脂组合物制成的模塑制品表面上形成粗糙度，为表面提供极性和镀敷该表面，该树脂组合物包括(A) 20 - 99wt%的具有间同构型的苯乙烯类聚合物，(B)80 - 1wt%的至少一种选自以下物质组的组分：(a)可溶于氧化剂的橡胶状弹性体，(b)可溶于氧化剂的热塑性树脂，和(c)可溶于氧化剂的无机化合物，和任意性可有可无的(C) 1 - 350 重量份的玻璃无机填料，基于 100 重量份的组分(A)和组分(B)的总量，和/或(D) 0.5-10 重量份的与组分(A)有相容性或亲和性并具有极性基团的聚合物，基于 100 重量份的组分(A)和组分(B)的总量；其中在距离表面 100 μ m 的深度范围内的模塑制品表面部分具有间同构型的苯乙烯聚合物具有 15%或更高的结晶度；

(14) 另一个目的是提供一种制备一种镀敷模塑制品的方法，该方法包括依次在用一种树脂组合物制成的模塑制品表面上形成粗糙度，为表面提供极性和镀敷该表面，该树脂组合物包括(A) 20 - 99wt%的具有间同构型的苯乙烯类聚合物，(B)80 - 1wt%的至少一种选自以下物质组的组分：(a)可溶于氧化剂的橡胶状弹性体，(b)可溶于氧化剂的热塑性树脂，和(c)可溶于氧化剂的无机化合物，和任意性可有可无的(C) 1 - 350 重量份的玻璃无机填料，基于 100 重量份的组分(A)和组分(B)的总量，和/或(D) 0.5-10 重量份的与组分(A)有相容性或亲和性并具有极性基团的聚合物，基于 100 重量份的组分(A)和组分(B)的总量；其中在距离表面 50 μ m 的深度范围内的模塑制品表面部分中由组分(B)形成的畴具有长轴长度与短轴长度之比为 10 或更低；

(15) 另一个目的是提供一种制备一种镀敷模塑制品的方法，该方法包括依次在用一种树脂组合物制成的模塑制品表面上形成粗糙度，为表面提供极性和镀敷该表面，该树脂组合物包括(A) 20 - 99wt%的具有间同构型的苯乙烯类聚合物，(B)80 - 1wt%的至少一种选自以下物质组的组分：(a)可溶于氧化剂的橡胶状弹性体，(b)可溶于氧化剂的热塑性树脂，和(c)可溶于氧化剂的无机化合物，和任意性可有可无的(C) 1 - 350 重量份的玻璃无机填料，基于 100 重量份的组分(A)和组分(B)的总量，和/或(D) 0.5-10 重量份的与组分(A)有相容性或亲和性并具有极性基团的聚合物，基于 100 重量份的组分(A)和组分(B)的总量；其中在距离表面 50 μ m 的深度范围内的模塑制品表面部分中由组分(B)形成的畴具有长轴长度与短轴长度之比为 10 或更低和长轴长度为 5 μ m 或 5 μ m 以下；

(16) 另一个目的是提供一种制备一种镀敷模塑制品的方法，该方法包括依次在用一种树脂组合物制成的模塑制品表面上形成粗糙度，为表面提供极性和镀敷该表面，该树脂组合物包括(A) 100 重量份的具有间同构型的苯乙烯类聚合物和(B) (a') 1 - 100 重量份的平均粒径为 0.5 μ m 或 0.5 μ m 以下并可溶于氧化剂的颗粒状弹性体；

(17) 另一个目的是提供一种制备一种镀敷模塑制品的方法，该方法包括依次在用一种树脂组合物制成的模塑制品表面上形成粗糙度，为表面提供极性和镀敷该表面，该树脂组合物包括(A) 100 重量份的具有间同构型的苯乙烯类聚合物和(B) (c') 3 - 100 重量份的平均粒径为 6 μ m 或 6 μ m 以下和粒径变化系数为 0.8 或 0.8 以下并可溶于氧化剂的无机化合物；

(18) 另一个目的是提供一种制备一种镀敷模塑制品的方法，该方法包括依次在用一种树脂组合物制成的模塑制品表面上形成粗糙度，为表面提供极性和镀敷该表面，该树脂组合物包括(A) 20 - 99wt%的具有间同构型的苯乙烯类聚合物，(B)80 - 1wt%的至少一种选自以下物质组的组分：(a)可溶于氧化剂的橡胶状弹性体，(b)可溶于氧化剂的热塑性树脂，和(c)可溶于氧化剂的无机化合物，和任意性可有可无的(C) 1 - 350 重量份的玻璃无机填料，基于 100 重量份的组分(A)和组分(B)的总量，和/或(D) 0.5-10 重量份的与组分(A)有相容性或亲和性并具有极性基团的聚合物，基于 100 重量份的组分(A)和组分(B)的总量；其中在模塑制品中水含量是 4,000ppm 或更

低;

(19) 又一目的是提供一种树脂组合物, 它包括(A) 100 重量份的具有间同构型的苯乙烯类聚合物和(B) $(c')^3$ - 100 重量份的平均粒径为 $6\mu\text{m}$ 或 $6\mu\text{m}$ 以下和粒径变化系数为 0.8 或 0.8 以下并可溶于氧化剂的无机化合物。

实施本发明的最优选实施方案

下面描述用于制备本发明的镀敷模塑制品的树脂组合物中的组分。

在本发明中, 为了实现(1)-(19)中任何一个目的, 具有间同构型的苯乙烯类聚合物用作组分(A)。在具有间同构型的苯乙烯类聚合物中的间同构型是指立体化学结构具有间同构型。换句话说, 侧基苯基和取代苯基在相对于由碳-碳键形成的主链的对位交替排列。立体化学结构中的立构规整度可通过使用碳同位素的核磁共振谱测量值(^{13}C -NMR)来定量地测定。由 ^{13}C -NMR方法测量的立构规整度能够显示其中特定数目的组成单元顺序键接的某一序列的含量, 例如其中两个组成单元按顺键接的二单元组, 其中三个组成单元顺序键接的三单元组, 和其中五个组成单元顺序键接的五单元组。在本发明中, 具有间同构型的苯乙烯类聚合物指聚苯乙烯, 聚(烷基苯乙烯), 聚(卤代苯乙烯), 聚(卤代烷基苯乙烯), 聚(烷氧基苯乙烯), 聚(乙烯基苯甲酸酯), 这些聚合物的氢化产物, 这些聚合物的混合物, 或含有这些聚合物的组成单元作为主要组分的共聚物, 这类聚合物一般所具有的间同规整度按照外消旋二单元组的含量表达为 75%或更高, 优选 85%或更高, 按照外消旋五单元组的含量表达为 30%或更高, 优选 50%或更高。聚(烷基苯乙烯)的例子包括聚(甲基苯乙烯), 聚(乙基苯乙烯), 聚(异丙基苯乙烯), 聚(叔丁基苯乙烯), 聚(苯基苯乙烯), 聚(乙烯基萘), 和聚(乙烯基苯乙烯)。聚(卤代苯乙烯)的例子包括聚(氯代苯乙烯), 聚(溴代苯乙烯), 和聚(氟代苯乙烯)。聚(卤代烷基苯乙烯)的例子包括聚(氯甲基苯乙烯)。聚(烷氧基苯乙烯)的例子包括聚(甲氧基苯乙烯)和聚(乙氧基苯乙烯)。

在上述聚合物当中苯乙烯类聚合物的优选例子是聚苯乙烯, 聚(对-甲基苯乙烯), 聚(间-甲基苯乙烯), 聚(对-叔丁基苯乙烯), 聚(对-氯苯乙烯), 聚(间-氯苯乙烯), 聚(对-氟苯乙烯), 氢化聚苯乙烯, 和含有这些聚合物的组成单元的共聚物。

上述苯乙烯类聚合物可单独使用或以两种或多种组合使用。

上述具有间同构型的苯乙烯类聚合物例如能够通过惰性溶剂中或在不存在溶剂下用钛化合物及水和三烷基铝的缩合产物作为催化剂使苯乙烯类单体(该单体对应于上述苯乙烯类聚合物)进行聚合反应来制备(日本专利申请公开 昭和 62(1987)-187708)。上述聚(卤代烷基苯乙烯)例如能够根据日本专利申请公开 平成 1(1989)-46912 中描述的方法来制备,和上述氢化聚合物能够根据日本专利申请公开 平成 1(1989)-178505 中描述的方法来制备。

在本发明中,用于制造电镀模塑制品的树脂组合物能够如下获得:让SPS与作为组分(B)的可溶于氧化剂的物质,如(a)可溶于氧化剂的橡胶状弹性体,(b)可溶于氧化剂的热塑性树脂和(c)可溶于氧化剂的无机化合物,进行掺混,以形成适合于由蚀刻方法电镀的锚固点。

用作组分(B)的组分(a)的橡胶状弹性体适当地选自可溶于氧化剂如重铬酸、高锰酸、重铬酸/硫酸混合液、铬酸以及铬酸/硫酸混合液的弹性体。橡胶状弹性体的具体实例包括天然橡胶,聚丁二烯,聚异戊二烯,聚异丁烯,氯丁胶,聚硫橡胶,乙硫橡胶,丙烯酸系橡胶,聚氨酯橡胶,硅橡胶,表氯醇橡胶,苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物(SBR),氢化苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物(SEB),苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SBS),氢化苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SEBS),苯乙烯-异戊二烯嵌段共聚物(SIR),氢化苯乙烯-异戊二烯嵌段共聚物(SEP),苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SIS),氢化苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SEPS),乙烯-丙烯橡胶(EPR),乙烯-丙烯-二烯烃橡胶(EPDM),以及核-壳型颗粒状弹性体,如丁二烯-丙烯腈-苯乙烯核-壳橡胶(ABS),甲基丙烯酸甲酯-丁二烯-苯乙烯核-壳橡胶(MBS),甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸丁酯-苯乙烯核-壳橡胶(MAS),丙烯酸辛酯-丁二烯-苯乙烯核-壳橡胶(MABS),丙烯酸烷基酯-丁二烯-丙烯腈-苯乙烯核-壳橡胶(AABS),丁二烯-苯乙烯核-壳橡胶(SBR),含有硅氧烷的核-壳橡胶如甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸丁酯硅氧烷。

在以上这些橡胶状弹性体当中, SBR, SEB, SBS, SEBS, SIR, SEP, SIS, SEPS, 核-壳橡胶, EPR, EPDM, 和由这些橡胶改性获得的橡胶是特别优选的。可溶于氧化剂的橡胶状弹性体可以单独使用或以两种或多种的混合物形式使用。

用作本发明组分(B)的组分(b)的热塑性树脂可适当地选自可溶于氧化剂如重铬酸、高锰酸、重铬酸/硫酸混合液、铬酸以及铬酸/硫酸混合液的热塑性树脂。热塑性树脂的具体实例包括聚烯烃树脂类，如线性高密度聚乙烯，线性低密度聚乙烯，由高压方法生产的低密度聚乙烯，全同聚丙烯，间同聚丙烯，丙烯- α -烯烃嵌段共聚物，嵌段聚丙烯，丙烯- α -烯烃无规共聚物，无规聚丙烯，聚丁烯，1,2-聚丁二烯，环状聚烯烃和聚4-甲基戊烯；聚苯乙烯类树脂，如高抗冲聚苯乙烯(HIPS)，和ABS；聚酯树脂类，如聚对苯二甲酸乙二醇酯和聚对苯二甲酸丁二醇酯；和聚酰胺树脂类，如聚酰胺-6和聚酰胺-66。热塑性树脂可以单独使用或以两种或多种的混合物使用。

在这些热塑性树脂中，聚丙烯，聚乙烯，ABS，和通过改性这些树脂所获得的树脂是特别优选的。

用作本发明的组分(B)的组分(c)的无机化合物可适当地选自可溶于氧化剂如重铬酸、高锰酸、重铬酸/硫酸混合液、铬酸以及铬酸/硫酸混合液的无机化合物。该无机化合物可以有各种形状，如纤维形状，颗粒形状，粉末形式，和片状。可溶于氧化剂并具有纤维形状无机化合物包括须晶和金属丝。

可溶于氧化剂并为粒状或片状的无机化合物的例子包括碳酸钙，碱式硫酸氧化镁，碳酸镁，白云石，片钠铝石，氢氧化镁，高岭土，片状铁酸盐（*pioferrite*），沸石，霞石，水砷锌矿，蒙脱土，三氧化铋，氧化钛，氧化铁，氧化镁，氧化锌，和金属粉末。在这些可溶于氧化剂的无机化合物当中，碳酸钙是特别优选的。组分(B)的组分(c)的无机化合物可以单独使用或如果需要，以两种或多种的混合物使用。

作为组分(B)，可以使用从组分(a)、组分(b)和组分(d)中选择的一种组分或两种或多种组分的混合物。

在本发明中，选择组分(A)和组分(B)的量，对于组分(A)来说在20 - 99wt%范围内，和对于组分(B)来说在80 - 1wt%范围内。当用包括低于20wt%的组分(A)的树脂组合物制造模塑制品时，则有可能不显示SPS的合适特性。当用包括高于99wt%的组分(A)的树脂组合物制造模塑制品时，有时候会发生跳跃式镀敷和镀敷膜的粘合强度不够，因为没有形成足够的锚

固点。为了显示出 SPS 的合适特性，抑制跳跃式镀敷和使镀敷膜具有足够的粘合强度，组分(A)和组分(B)的优选用量是对于组分(A)来说是在 25 - 98wt%范围内和对于组分(B)来说是在 75 - 2wt%范围内。当组分(A)的量在 30 - 95wt%范围内和组分(B)的量在 70 - 5wt%范围内时，能够获得特别优选用来制造镀敷模塑制品的树脂组合物。

在本发明中，为了获得含有 SPS 并具有改进的耐热性和刚性的镀敷模塑制品，优选的是组分(C)和组分(D)包括在本发明的树脂组合物中。

用作本发明组分(C)的玻璃无机填料描述如下。

作为玻璃无机填料，可以使用具有纤维形状、颗粒形状、粉末形状或片状形式的玻璃无机填料。具有纤维形状的无机填料能够以各种形式使用，如玻璃布、玻璃毡、玻璃短切纤维 (cut bundle) 和玻璃短纤维。当使用短切纤维形式的无机填料时，长度优选是 0.05-50mm，和纤维的直径优选是 5 - 20 μ m。作为组分(C)的玻璃无机填料，优选使用那些表面用偶联剂处理改进了与树脂的粘合性的玻璃无机填料。作为偶联剂，合适的偶联剂选自常规的偶联剂，如硅烷偶联剂和钛偶联剂。

硅烷偶联剂的具体实例包括三乙氧基硅烷，乙烯基三(β -甲氧基乙氧基)硅烷， γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷， γ -缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷， β -(1,1-环氧基环己基)乙基三甲氧基硅烷，N- β -(氨基乙基)- γ -氨基丙基-三甲氧基硅烷，N- β -(氨基乙基)- γ -氨基丙基甲基二甲氧基硅烷， γ -氨基丙基三乙氧基硅烷，N-苯基- γ -氨基丙基三甲氧基硅烷， γ -巯基丙基三甲氧基硅烷， γ -氯丙基三甲氧基硅烷， γ -氨基丙基三甲氧基硅烷， γ -氨基丙基三(2-甲氧基乙氧基)硅烷，N-甲基- γ -氨基丙基三甲氧基硅烷，N-乙烯基苄基- γ -氨基丙基三乙氧基硅烷，三氨基丙基三甲氧基硅烷，3-脲基丙基三甲氧基硅烷，3-4,5-二氢咪唑-丙基三乙氧基硅烷，六甲基二硅氮烷，和 N,N-双(三甲基甲硅烷基)脲。这些化合物当中，氨基硅烷和环氧基硅烷，如 γ -氨基丙基三甲氧基硅烷，N- β -(氨基乙基)- γ -氨基丙基三甲氧基硅烷， γ -缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷和 β -(3,4-环氧基环己基)乙基三甲氧基硅烷是优选的。

钛偶联剂的具体实例包括三异硬脂酰基钛酸异丙基酯，三(十二烷基苯磺酰基)钛酸异丙基酯，三(焦磷酸二辛酯)钛酸异丙基酯，双(亚磷酸二辛酯)

钛酸四异丙基酯，双(亚磷酸二(十三烷基)酯)钛酸四辛基酯，双(亚磷酸二(十三烷基)酯)钛酸四(1,1-二烯丙氧基甲基-1-丁基)酯，双(焦磷酸二辛酯)氧基乙酸酯钛酸酯，双(焦磷酸二辛酯)亚乙基钛酸酯，三辛酰基钛酸异丙基酯，二甲基丙烯酰基异硬脂酰基钛酸异丙基酯，异硬脂酰基二丙烯酰基钛酸异丙基酯，三(磷酸二辛基酯)钛酸异丙基酯，钛酸异丙基三枯基苯基酯，三(N-酰氨基乙基，氨基乙基)钛酸异丙基酯，二枯基苯氧基乙酸酯钛酸酯，和二异硬脂酰基亚乙基钛酸酯。这些化合物当中，三(N-酰氨基乙基，氨基乙基)钛酸异丙基酯是优选的。

以上组分(C)的玻璃无机填料用偶联剂的表面处理可以由普通方法进行，该方法并不是特意限定的。这些方法的例子包括：包括用施胶剂(它是上述偶联剂在有机溶剂中的溶液或悬浮液)涂敷无机填料的施胶处理；用 Henschel 混炼机、超混合机、Redige 混合机或 V-掺混机的干混方法；喷雾方法；整体掺混方法和干燥浓缩方法。在这些方法当中，施胶处理，干混方法和喷雾方法是优选的。

包含在本发明树脂组合物中的玻璃无机填料的量是 1 - 350 重量份，优选 5 - 200 重量份，更优选 10 - 100 重量份，基于 100 重量份的组分(A)和组分(B)的总量。

玻璃的成膜物质另外可与上述偶联剂结合使用。玻璃的成膜物质没有特别的限制，例如可以使用聚酯，氨基甲酸酯聚合物，环氧聚合物，丙烯酸系聚合物，乙酸乙烯酯聚合物或聚醚。

与 SPS 具有相容性或亲和性、其中具有极性基团并可用作本发明组分(D)的聚合物说明如下。

使用上述组分(D)是为了提高 SPS 和无机填料(尤其玻璃无机填料)之间的粘合性。

与 SPS 具有相容性或亲和性的聚合物是指在聚合物链中具有与 SPS 显示相容性或亲和性的单元的序列的聚合物。这类聚合物的例子包括含有间同聚苯乙烯、无规聚苯乙烯、等规聚苯乙烯、苯乙烯类共聚物、聚苯醚或聚乙烯基甲醚作为主链、嵌段链或接枝链的聚合物。对极性基团没有特别的限定，只要该极性基团能够提高 SPS 与上述无机填料之间的粘合性。极性基团的具体实例包括酸酐基，羧酸基，羧酸酯基，碳酰卤基团，羧酰胺

基团，羧酸盐基团，磺酸基团，磺酸酯基团，磺酰氯基团，磺酰胺基团，磺酸盐基团，环氧基，氨基，酰亚胺基和噁唑啉基团。

组分(D)的具体实例包括改性苯乙烯类聚合物，如苯乙烯-马来酸酐共聚物(SMA)，苯乙烯-甲基丙烯酸缩水甘油基酯共聚物，在链端用羧酸改性的聚苯乙烯，在链段用环氧基改性的聚苯乙烯，在链段用噁唑啉基改性的聚苯乙烯，在链段用氨基改性的聚苯乙烯，磺化聚苯乙烯，苯乙烯离聚物，苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯接枝聚合物，(苯乙烯-甲基丙烯酸缩水甘油基酯)-甲基丙烯酸甲酯接枝聚合物，用酸改性的丙烯酸酯-苯乙烯接枝聚合物，(苯乙烯-甲基丙烯酸缩水甘油基酯)-苯乙烯接枝聚合物，聚对苯二甲酸丁二醇酯-聚苯乙烯接枝聚合物，用马来酸酐改性的间同聚苯乙烯，用富马酸改性的间同聚苯乙烯，用甲基丙烯酸缩水甘油基酯改性的间同聚苯乙烯，和用胺类改性的间同聚苯乙烯；和改性聚苯醚类，如(苯乙烯-马来酸酐)-聚苯醚接枝共聚物，用马来酸酐改性的聚苯醚，用富马酸改性的聚苯醚，用甲基丙烯酸缩水甘油基酯改性的聚苯醚，用胺类改性的聚苯醚。这些聚合物当中，改性聚苯醚和改性间同聚苯乙烯是特别优选的。

包含在树脂组合物中的组分(D)的量一般是 0.5 - 10 重量份，优选 1 - 8 重量份，更优选 2 - 5 重量份，基于 100 重量份的组分(A)和组分(B)的总量。当该量低于 0.5 重量份时，有时候使组分(D)促进 SPS 和无机填料之间粘合性的作用无法发挥出来。当该量高于 10 重量份时，有时候树脂组合物的耐热性和耐化学性变差。

对于本发明目的(7)和(16)而言用作组分(B)的组分(a')的可溶于氧化剂的颗粒状弹性体在下面加以描述。

可用作本发明组分(B)的组分(a')的可溶于氧化剂的颗粒状弹性体可适当地选自可溶于氧化剂如重铬酸、高锰酸、重铬酸/硫酸混合液、铬酸以及铬酸/硫酸混合液的普通颗粒状弹性体，对其化学结构没有特别的限制。可溶于氧化剂的颗粒状弹性体的具体实例包括丁二烯-丙烯腈-苯乙烯核-壳橡胶(ABS)，甲基丙烯酸甲酯-丁二烯-苯乙烯核-壳橡胶(MBS)，甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸丁酯-苯乙烯核-壳橡胶(MAS)，丙烯酸辛酯-丁二烯-苯乙烯核-壳橡胶(MABS)，丙烯酸烷基酯-丁二烯-丙烯腈-苯乙烯核-壳橡胶(AABS)，丁二烯-苯乙烯核-壳橡胶(SBR)，含有硅氧烷的核-壳橡胶，通过

改性这些弹性体而获得的颗粒状弹性体。在这些弹性体当中，含有硅氧烷的核-壳弹性体是特别优选使用的。

可溶于氧化剂的、用作组分(B)的组分(a')的颗粒状弹性体优选具有平均粒径 $0.5\mu\text{m}$ 或 $0.5\mu\text{m}$ 以下，更优选 $0.45\mu\text{m}$ 或 $0.45\mu\text{m}$ 以下，和最优选 $0.4\mu\text{m}$ 或 $0.4\mu\text{m}$ 以下。当平均粒径大于 $0.5\mu\text{m}$ 时，有时候使得提高镀敷膜的粘合强度变得很困难，因为通过将颗粒状弹性体溶于氧化剂所形成的锚固点具有太大的尺寸，因而不能获得良好的锚固作用。另一方面，当颗粒直径太小时，形成均匀的锚固点将变得相当困难，因为颗粒的聚集使得颗粒状弹性体的分散不好。所以，粒径优选是 $0.01\mu\text{m}$ 或更高。组分(B)的组分(a')的颗粒状弹性体可以单独使用或以两种或多种的混合物使用。

对于本发明目的(8)、(17)和(19)而言可用作组分(B)的组分(c')的可溶于氧化剂的无机化合物在下面进行描述。

可溶于上述氧化剂的无机化合物优选具有平均粒径 $6\mu\text{m}$ 或 $6\mu\text{m}$ 以下，更优选 $5\mu\text{m}$ 或 $5\mu\text{m}$ 以下，最优选 $4\mu\text{m}$ 或 $4\mu\text{m}$ 以下。要求无机化合物的粒径的变化系数为 0.8 或 0.8 以下。粒径的变化系数优选是 0.6 或 0.6 以下，更优选 0.5 或 0.5 以下。当粒径太大是，畴的尺寸变得太大，通过溶解畴形成小的锚固点变得很困难。所以，有时不能获得有效的锚固作用。当粒径的变化系数较大时(即粒径分布太宽)，很难获得具有均匀尺寸分布的锚固点，有时候不能获得足够的镀敷膜粘合强度。

可溶于在本发明中使用的氧化剂的无机化合物的平均粒径和粒径变化系数的测量方法在下面进行描述。

在本发明中，可溶于氧化剂的无机化合物的平均粒径是由激光衍射方法测得的体积平均粒径并能够根据以下等式(1)获得：

$$\begin{aligned} (\text{平均粒径}) = & \\ & [(\text{颗粒的总体积})/(\text{颗粒的总数目})]^{1/3} \quad \text{--(1)} \end{aligned}$$

粒径的变化系数是体积粒径的标准偏差与平均粒径的比率。粒径分布也可由激光衍射方法测定。根据以下等式(2)可获得该系数：

$$\begin{aligned} (\text{粒径变化系数}) = & \\ & (\text{粒径的标准偏差})/(\text{平均粒径}) \quad \text{--(2)} \end{aligned}$$

在以上等式中使用的粒径的标准偏差能够根据以下等式(3)获得：

(粒径的标准偏差) =

$$[(\text{各颗粒的直径与上述平均粒径的差值的平方之总和})/(\text{总颗粒数目})]^{1/2} \quad \text{--(3)}$$

可溶于氧化剂的、组分(B)的组分(c')的无机化合物可以单独使用或以两种或多种的混合物使用。

在本发明中,各种类型的附加成分,如抗氧化剂、成核剂、增塑剂、脱模剂、阻燃剂、辅助性阻燃剂,颜料,炭黑,抗静电剂,组分(B)的组分(b)和组分(D)以外的热塑性树脂,以及组分(B)的组分(c)和组分(C)以外的无机填料可在本发明的目的不受不利影响的范围内加入。

作为成核剂,成核剂适当地选自普通成核剂,如羧酸金属盐,如二(对-叔丁基苯甲酸)铝,磷酸金属盐如亚甲基二(2,4-二叔丁基苯酚)酸式磷酸钠,滑石和酞菁衍生物。成核剂可以单独使用或以两种或多种的混合物使用。

作为增塑剂,增塑剂可适当地选自普通的塑料,如聚乙二醇,聚酰胺齐聚物,亚乙基双硬脂酰胺,苯二甲酸酯,聚苯乙烯齐聚物,聚乙烯蜡,矿物油,和硅油。增塑剂可以单独使用或以两种或多种的混合物使用。

作为脱模剂,脱模剂可适当地选自普通脱模剂,如聚乙烯蜡,硅油,长链羧酸,和长链羧酸的盐类。脱模剂可以单独使用或以两种或多种的混合物使用。

作为抗氧化剂,可适当地选自普通抗氧化剂,如磷抗氧化剂,酚类抗氧化剂,硫抗氧化剂。该抗氧化剂可以单独使用或以两种或多种的混合物使用。

作为阻燃剂,该阻燃剂可适当地选自普通的阻燃剂,例如溴化聚合物类如溴化聚苯乙烯,溴化间同聚苯乙烯,溴化聚苯醚,和溴化芳族化合物如溴化二苯基链烷和溴化二苯基醚。作为辅助性阻燃剂,该辅助性阻燃剂可适当地选自普通的辅助性阻燃剂如锑化合物,如三氧化锑。阻燃剂和辅助性阻燃剂各自可以单独使用或以两种或多种的混合物使用。

作为组分(B)的组分(b)和组分(D)以外的热塑性树脂,热塑性树脂可适当地选自组分(B)的组分(b)和组分(D)以外的普通热塑性树脂,如无规聚苯乙烯,AS,聚碳酸酯,聚苯醚,和聚苯硫醚。该热塑性树脂可以单独使用或以两种或多种的混合物使用。

作为组分(B)的组分(c)和组分(C)以外的无机填料, 无机填料可适当地选自组分(B)的组分(c)和组分(C)以外的普通无机填料, 如碳纤维(CF), 滑石, 炭黑, 石墨, 硅石, 云母, 硫酸钙, 碳酸钡, 硫酸镁, 硫酸钡, 氧化锡, 氧化铝, 和碳化硅。该无机填料可以单独使用或以两种或多种的混合物使用。

用通过混合上述各种组分制备的树脂组合物来制造本发明的镀敷模塑制品。对混合各组分的方法没有特别的限制, 混合条件如组分添加顺序和混合所用方法都可按需要选择。树脂组合物包括通过混合各组分然后熔融捏合所获得的混合物而制备的组合物。对熔融捏合的方法没有特别的限制, 能够使用普通方法。例如, 模塑用材料可通过使用螺条掺混机, 汉歇尔混合机, 班伯里混炼机, 鼓式拌和机, 单螺杆挤出机, 双螺杆挤出机, 共捏合机或多螺杆挤出机, 在约 270 - 350 °C 的温度下将组分(A)、组分(B)、组分(C)、组分(D)和各种添加剂(如果有必要使用的话)熔融捏合来获得。

具有所需形状 of 模塑制品能够根据普通方法如注塑方法将以上获得的模塑用材料进行模塑加工来获得。SPS 镀层性能在很大程度上根据模塑制品的形态来变化, 所以, 通过控制模塑制品的形态在特定范围内可以改进镀层性能。

从以上树脂组合物制备的本发明镀敷模塑制品的结晶度和控制结晶度的方法在下面进行描述(本发明的目的(4)和(13))。

在本发明的镀敷模塑制品中, 在距离表面 100 μ m 的深度范围内的模塑制品表面部分具有间同构型的苯乙烯聚合物优选具有 15% 或更高的结晶度, 更优选 20% 或更高, 最优选 25% 或更高。一般在注塑过程中, 模塑制品因与模具接触而快速冷却, 并在模塑制品的表面上形成表层。当使用 SPS 时, 有时候在表层中没有获得高结晶度。

本发明的镀敷模塑制品是用包含 SPS 作为其主要组分的树脂组合物制成的。SPS 溶于氧化剂中的速度在 SPS 的结晶部分和无定形部分中有差异, 在结晶部分中的速度低于无定形部分中的速度。为了显示出优异的锚固效果, 更理想的是, 当畴由可溶于氧化剂的物质形成时, 畴溶于氧化剂的容易性与基质溶于氧化剂的困难形成强烈的对比。所以, 优选的是基质是通过使用下面描述的那些方法由具有较高结晶度和不易溶于氧化剂的

SPS 形成。

因为蚀刻方法在模塑制品表面上提供粗糙度，本发明所涉及的结晶度具体而言是在距离表面 100 μm 的深度范围内的模塑制品表面部分中的结晶度。当在距离表面 100 μm 的深度范围内的表面部分中 SPS 的结晶度被控制在 15%或更高，优选 20%或更高，更优选 25%或更高时，能够获得镀敷膜有均匀而高的粘合强度的模塑制品。当结晶度低于 15%时，镀敷膜的高粘合强度没有显示出来，因为蚀刻 SPS 的困难与蚀刻可溶于氧化剂的物质的容易性没有形成明显的对比。

通过使用在 20 $^{\circ}\text{C}$ /分钟的升温速度下的 DSC 测量中的在 110 - 170 $^{\circ}\text{C}$ 附近出现的放热峰的面积和在 240 - 270 $^{\circ}\text{C}$ 附近出现的吸热峰的面积，根据以下等式能够获得本发明所用结晶度：

$$\begin{aligned} (\text{结晶度}(\%)) = & \frac{[(\text{吸热峰面积}(\text{J/g})) - (\text{放热峰面积}(\text{J/g}))]}{53(\text{J/g})} \\ & \times 100 \div (\text{样品中 SPS 的重量/样品的总重}) \end{aligned}$$

在以上等式中，53(J/g)代表含有 100%结晶部分的 SPS 的熔融热函。

对控制模塑制品的结晶度至 15%或更高的方法没有特别的限制，能够使用在下面作为例子描述的那些方法。在下面描述的方法可以单独使用或使用两种或多种方法的混合方法。

(i) 在模塑过程中规定模具温度

在该方法中，通过在高于 SPS 的玻璃化转变温度($T_g = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$)，优选在 100 - 200 $^{\circ}\text{C}$ 范围内，更优选在 100 - 180 $^{\circ}\text{C}$ 范围内的模具温度下模塑加工可促进结晶并控制结晶度。然而，当模具温度高于 200 $^{\circ}\text{C}$ 时，有时候结晶速度下降，导致结晶需要更长的时间，和模塑制品的刚性显著下降使得由顶杆推出模塑制品的操作变得困难。另一方面，当模具温度高于 100 $^{\circ}\text{C}$ 时，优选的是使用以下方法(ii)和(iii)中的一种或两种方法结合使用。

(ii) 模塑后热处理

当在模具温度低于 100 $^{\circ}\text{C}$ 的情况下进行模塑时，有时候结晶不充分。通过在模塑后在 100 - 250 $^{\circ}\text{C}$ 下热处理 5 秒或更长时间，可促进结晶并控制结晶度。

(iii) 添加成核剂或增塑剂

通过添加上述成核剂或增塑剂可促进结晶并控制结晶度。

当模塑制品的表面附近部分的结晶度被控制到 15% 或更高和这一模塑制品用于镀敷时，镀敷模塑制品显示了镀敷膜的优异粘合强度。

在本发明镀敷模塑制品的表面附近的部分中畴的形状和控制形状的方法在下面进行描述(本发明的目的(5)，(6)，(14)和(15))

在由注塑方法制得的 SPS 的制品中，畴有时候在树脂的流动方向，尤其在表层取向。在 SPS 的镀敷模塑制品中，由组分(B)的畴溶于氧化剂所形成的锚固孔的形状对镀敷膜的粘合强度有很大的影响。当锚固孔取向时，换句话说，当在模塑制品的表层中组分(B)的畴取向时，镀敷膜没有显示出高粘合强度。所以，优选的是由一些方法来抑制模塑制品表面附近畴的取向。

本发明所涉及的畴的形状具体而言是在距离表面 $50\mu\text{m}$ 的深度范围内的模塑制品表面部分中畴的形状。当在距离表面 $50\mu\text{m}$ 的深度范围内的模塑制品表面部分中的畴具有长轴长度与短轴长度之比为 10 或更低，优选 5 或更低，更优选 3 或更低时，能够获得镀敷膜有优异的均匀粘合强度的模塑制品。当长轴长度与短轴长度之比高于 10 时，有时候锚固效果没有有效地显示出来，因而没有获得镀敷膜的高粘合强度。当长轴长度优选被控制至 $5\mu\text{m}$ 或更低，更优选 $3\mu\text{m}$ 或更低，最优选 $1\mu\text{m}$ 或更低时，镀敷膜的粘合强度进一步提高。换句话说，在表面层中畴的绝对尺寸，更具体地说，畴的长轴长度，影响镀敷膜的粘合强度。然而，即使畴的长轴长度低于 $5\mu\text{m}$ ，当长轴长度与短轴长度之比高于 10 时有时候镀敷膜的高粘合强度无法显示出来。

当表面附近部分中模塑制品的畴具有上述形状和这一模塑制品用于镀敷时，镀敷模塑制品显示出了镀敷膜的优异粘合强度。

按以下方法能够获得模塑制品的畴的长轴长度与短轴长度之比。在材料的流动方向上暴露模塑制品表面。观察在距离表面 $50\mu\text{m}$ 范围内的部分中随意选择的制品部分。对于所选择部分中的每一畴，测量畴的长轴长度和短轴长度。长轴长度除以短轴长度。对于所选择部分中畴的所测值的平均值被认为是在模塑制品表面处畴的长轴长度与短轴长度之比。以上获得

的长轴长度的平均值被认为是在模塑制品表面处疳的长轴长度。

在本发明中，对控制疳的形状的方法没有特别的限制，例如可以使用以下方法(1) - (5)。

(1)作为疳的组分，可以使用早已具有固定形状的可溶于氧化剂的物质，如上述可溶于氧化剂的颗粒状弹性体和可溶于氧化剂的无机化合物。

(2) 通过调节作为构成基质的组分的 SPS 和作为构成疳的组分可溶于氧化剂的物质两者的粘度使得构成疳的组分的粘度高于构成基质的组分的粘度来抑制构成疳的组分的取向。具有较低分子量的 SPS 可用于该方法。然而，有可能的是用作构成基质的组分的低分子量 SPS 会引起模塑制品一般物理性能的下降。当考虑到上述因素的平衡时，镀敷模塑制品中 SPS 的分子量优选是 80,000 - 450,000，更优选 100,000 - 400,000，最优选 120,000 - 350,000。作为调节粘度的另一方法，可以添加增塑剂来降低基质的粘度。

(3) 添加构成疳的组分和构成基质的组分的相容剂来精细地分散构成疳的组分。减少对构成疳的组分的剪切应力，并能够抑制构成疳的组分的取向。

(4) 通过在高于用作构成疳的组分的 SPS 的 Tg(玻璃化转变温度)的模具温度下模塑树脂组合物，在模塑制品表面处的剪切应力下降，和抑制了表面附近处的构成疳的组分的取向。模具温度优选为 100 - 200 °C，更优选 110 - 180 °C。当模具温度高于 200 °C 时，有时候模塑制品脱模性能差，尽管能够抑制在模塑制品表面处疳的取向。

(5) 通过升高模塑加工的机筒温度来降低树脂的总粘度，从而抑制了疳的取向。模塑加工的机筒温度优选是 290 - 350 °C，更优选 300 - 320 °C。当模塑加工的机筒温度高于 350 °C 时，在模塑过程中树脂发生热分解，并产生负面影响，如起泡、变黄、渗移和一般物理性能的下降。所以，这一温度不是优选的。上述方法可以单独使用或两种或多种方法结合使用。

所获得模塑制品中水的含量在下面进行描述(本发明的目的(9)和(18))。

在本发明中，所获得的模塑制品可能含有水。当模塑制品含水时，所含的水有可能不利地影响镀敷膜的粘合强度。

在本发明中，模塑制品中水含量优选是 4,000ppm 或更低，更优选 3,000ppm。对于降低模塑制品中水含量，优选的是在模塑制品镀敷之前，模塑制品进行热处理并在 50 - 200 °C 范围内的温度下，更优选在 60 - 180 °C 范围内的温度下干燥 5 秒或 5 秒以上。

生产本发明的镀敷模塑制品的方法在下面进行描述。

为了获得本发明的镀敷模塑制品，优选的是在制品镀敷之前在模塑制品的表面上形成粗糙度，然后为具有粗糙度的表面提供极性。随后，具有极性的表面通过镀敷处理获得镀敷模塑制品。

上述镀敷方法通常包括：为表面提供化学镀敷用催化剂的步骤，化学镀敷步骤，和电镀敷的步骤。所以，本发明的方法一般由以下步骤组成：(1) 形成粗糙表面的步骤(蚀刻步骤)，(2) 为表面提供极性的步骤，(3) 为表面提供化学镀敷用催化剂的步骤，(4) 化学镀敷步骤，(5) 电镀敷的步骤，(6) 干燥步骤。

步骤(1)的形成粗糙表面的步骤，即蚀刻步骤，是在模塑制品表面上形成锚固孔的步骤。对形成粗糙表面的方法(蚀刻方法)没有特别的限制，能够使用通常在塑料模塑制品的镀敷中所使用的方法。作为蚀刻剂，例如可以使用重铬酸、高锰酸、重铬酸/硫酸混合液、铬酸以及铬酸/硫酸混合液。对于处理条件没有特别的限制，优选的是该处理是在 40 - 90 °C，更优选 50 - 80 °C 的温度下，一般进行 30 秒 - 60 分钟，优选 1 - 40 分钟。当模塑制品含有 99 % 以上的 SPS 时，因为由这一蚀刻方法无法获得良好的锚固作用，会有跳跃镀敷的趋势而且有时候不能获得具有高粘合强度的镀敷膜。

在步骤(2)的为表面提供极性的步骤中，已用蚀刻步骤处理过的模塑制品的表面用具有极性的化合物处理，为表面提供电荷。用于处理为表面提供极性的试剂的优选实例包括下面化合物和及其盐的水溶液：脂族伯胺类，如甲基胺，乙基胺，丙基胺，异丙基胺，和丁基胺；脂族仲胺类，如二甲基胺，二乙基胺，和二丙基胺；脂族叔胺类，如三甲基胺，三乙基胺，和三丙基胺；脂族不饱和胺类，如烯丙基胺和二烯丙基胺；脂环族胺类，如环丙基胺，环丁基胺，和环戊基胺；芳族胺类，如苯胺；烷基磺酸类； α -烯烃磺酸类；烷基苯磺酸类；烷基萘磺酸类；烷基醚磺酸类；烷基苯基醚磺酸类；烷基二苯基醚磺酸类；磺基琥珀酸；二烷基磺基琥珀酸；甲基

牛磺酸; β -萘磺酸; 甲醛缩合物; 聚丙烯酸; 聚乙烯基磺酸; 聚甲基丙烯酸; 聚苯乙烯磺酸; 聚甲基丙烯酸羟乙基酯; 聚乙烯醇; 聚乙烯醇共聚物; 聚乙酸乙烯酯的部分皂化产物; 乙酸乙烯酯共聚物的部分皂化产物; 吡啶; 聚乙烯亚胺; 聚氧化乙烯; 聚氧化丙烯; 聚氧化乙烯-聚氧化丙烯共聚物; 聚乙烯基甲基醚; 聚乙烯基甲基醚共聚物; 吡咯烷酮; 聚 N-乙烯基吡咯烷酮; 聚乙烯基噁唑啉; 聚丙烯酰胺; 聚丙烯酰胺共聚物; 月桂基三甲基胺; 和 EDTA。在这些化合物当中, 脂族伯胺, 聚乙烯亚胺, 月桂基三甲基胺, 和具有取代铵盐的化合物是特别优选的。上述水溶液可以单独使用或以两种或多种的混合物使用。

对步骤(2)的条件没有特别的限制。优选的是该步骤在室温 - 60 °C 范围内的温度下进行 5 秒 - 20 分钟, 更优选 10 秒 - 10 分钟。当不进行提供极性的步骤时, 则表面不易为下一步骤中的化学镀敷提供催化剂, 而且也不易由化学镀敷形成镀敷膜。所以, 有时候不能获得所需镀敷模塑制品。

步骤(3)的提供化学镀敷用催化剂的步骤是为促进下一步骤中的化学镀敷而进行的。对于提供化学镀敷用催化剂的方法没有特别的限制, 并能够使用通常在镀敷塑料模塑制品时所使用的方法。例如, 能够使用下面几种方法。在其中一个方法中, 二氯化锡和氯化钯的带负电荷的胶体用作催化剂颗粒。含有锡和钯的胶体物质通过催化处理在已由以上步骤(2)提供极性的模塑制品的表面上沉积, 然后, 通过加速处理从沉淀物质中除去锡, 而钯保留下来为表面提供化学镀敷用催化剂(金属催化剂)。在这些方法当中的另一种方法中, 例如通过如下步骤进行敏化处理(提供敏感度的处理): 将已在步骤(2)中提供极性的模塑制品浸入二氯化锡的溶液中, 在这一处理中具有还原性的锡离子被吸附在模塑制品的表面上。然后, 敏化模塑制品通过活化处理来加以处理, 在活化处理中, 敏化模塑制品被浸入氯化钯的溶液中借助吸附在表面上的锡的作用使钯沉积。如此, 表面提供了化学镀敷用催化剂(金属催化剂)。

在步骤(4)的化学镀敷步骤中, 金属离子通过还原沉积在已用步骤(3)的提供化学镀敷用催化剂的步骤进行处理的模塑制品的表面上, 形成金属膜。对化学镀敷方法没有特别的限制, 能够使用通常在镀敷塑料模塑制品时所使用的方法。例如, 通过将已用步骤(3)中的化学镀敷处理过的模塑制

品在含还原剂的铜盐或镍盐的水溶液中的约 10 - 50 °C 下浸没 2 - 20 分钟，能够在模塑制品表面上形成铜的镀敷膜或镍的镀敷膜。

此外，步骤(5)的电镀敷步骤有时候可根据应用来进行。因为由步骤(4)的化学镀敷所形成镀敷膜薄和强度相当小，可由本步骤中的电镀敷来增强由化学镀敷所形成的膜。由电镀敷形成的镀敷膜可以使用单层金属膜或由几层金属膜组成的多层膜。鉴于设计装饰效果、强度和寿命方面的原因，有铬镀敷膜作为最外层的多层膜是优选的。作为多层膜，例如通过电镀敷依次形成铜镀敷膜、镍镀敷膜和铬镀敷膜所制备的多层膜是优选的。对电镀敷方法没有特别的限制，能够使用通常在镀敷塑料模塑制品时所使用的方法。该模塑制品可以仅仅使用化学镀层而不使用电镀层，这取决于应用。

当使用 SPS 时，通过在步骤(6)中干燥镀敷模塑制品能够获得具有更高粘合强度的镀敷膜的镀敷模塑制品。对于干燥方法没有特别的限制，能够使用普通方法。该干燥步骤优选在 60 - 150 °C 下进行约 10 秒 - 60 分钟。

根据上述方法，能够有效地获得抑制了跳跃镀敷并且镀敷膜具有高粘合强度的一种含 SPS 的镀敷模塑制品。更具体地说，由本发明可获得一般具有剥离强度 - 表示镀敷膜的粘合强度的指数 - 为 0.5kg/cm 或更高，优选 0.6kg/cm 或更高，更优选 0.8kg/cm 或更高，最优选 1.0kg/cm 的镀敷模塑制品。

下面参照实施例更加详细地说明本发明。然而，本发明并不限于这些实施例。

为了评价机械性能，使用在实施例和对比实施例中获得的试验样品测量以下性能。

(1)剥离强度

宽 10mm 和长 60mm 的镀敷膜在垂直于镀敷表面的方向上以恒定速度 (50mm/min) 剥离以测量平均剥离强度。

(2)十字 (cross-cut) 剥离试验

根据日本工业标准 H8630 的胶带试验方法，将镀敷膜表面切成格栅结构(100 个 1mm² 的格栅基元)，通过使用赛璐珞胶带进行镀敷膜的剥离试验。根据以下标准，由原 100 个格栅基元中被剥离的格栅基元的数目来评价粘合强度：

◎: 0/100

○: 1~5/100

△: 6~10/100

×: 11-100/100

(3)热循环试验

样品进行以下热处理: 室温→90℃, 1小时→室温, 30分钟→-30℃, 1小时→90℃, 1小时→室温, 30分钟→-30℃, 1小时→90℃, 1小时→室温, 30分钟→-30℃, 1小时→室温

◎: 外观没有变化

○: 分离颗粒(直径低于3mm)的形状发生膨胀

△: 部分膨胀和剥离(直径大于3mm)

×: 膨胀和剥离延伸到整个表面

(4)表面部分的结晶度

用切片机切下100μm厚度的模塑制品表面部分。通过使用DSC(Perkin Elmer Corporation的产品, DSC7), 以20℃/min的速度将温度从50℃升至300℃来测试样品。测量在约100 - 170℃下观察到的放热峰的面积和在约240 - 270℃下观察到的吸热峰的面积。根据上述方法从这些值获得结晶度。

(5) 测定长轴长度与短轴长度之比和测量在距离表面50μm的深度范围内的模塑制品表面处的畴的长轴长度

通过使用玻璃刀暴露模塑制品在材料流动方向上的表面。由扫描电子显微镜观察在距离表面50μm范围内的部分中随意选择的模塑制品的20个部分。对于所选择部分的每一畴, 测量长轴长度与短轴长度之比。所选择部分中畴的测量值的平均值被认为是在模塑制品表面处畴的长轴长度与短轴长度之比。按照类似的方式, 在模塑制品的20个部分测量长轴长度, 所获得的长轴长度的平均值被认为是在模塑制品表面处的畴的长轴长度。

(6)可溶于氧化剂的无机化合物的平均粒径和粒径变化系数

使用Microtrack Particle Size Analyzer(Microtrack粒度分析仪), 型号7991, Leeds & Northrup Corporation的产品, 测量平均粒径和粒径变化系数。

测量条件: 0.12 - 704.00 μ m 的测量范围

制备实施例 1(SPS 类型 1 的制备)

在 2 升反应器中, 加入 1.0 升提纯的苯乙烯和 1mmol 三乙基铝。在所得到的混合物升温至 75 $^{\circ}$ C 后, 将 16.5ml 的预先混合的催化剂[90 微摩尔的五甲基环戊二烯基合钛三甲醇盐, 90 微摩尔的四(五氟苯基)硼酸二甲基苯胺, 29.1 毫摩尔甲苯和 1.8 毫摩尔三异丁基铝]加入到混合物中, 让聚合反应在 75 $^{\circ}$ C 下进行 4.8 小时。在反应结束后, 反应产物反复用甲醇洗涤并干燥获得 380g 聚合物。

由凝胶渗透色谱法, 使用 1,2,4-三氯苯作为溶剂在 130 $^{\circ}$ C 下测量所获得的聚合物的分子量并测得为 272,000。重均分子量与数均分子量之比是 2.50。通过测量熔点和 13 C-NMR, 所获得聚合物被证实是 SPS(这一 SPS 在后面被称作“SPS 1”)。

制备实施例 2(SPS 类型 2 的制备)

在第一步中, 在氮气气氛下, 将 38.32ml 甲苯与 0.12mmol 五甲基环戊二烯基合钛三甲醇盐, 96mg 四(五氟苯基)硼酸二甲基苯胺和 2.4mmol 三异丁基铝混合制备总体积 40ml 的混合催化剂。

在下一步中, 向内部容积为 3 升和用氮气吹扫过的反应器中加入 1.0 升提纯的苯乙烯和 0.40mmol 三乙基铝(TEA), 所得到的混合物被加热至 85 $^{\circ}$ C。向加热的混合物中, 加入 125ml 在第一步中制备的混合催化剂, 同时提供氢气一直到分压达到 0.10MPa。让所获得的混合物进行聚合反应 4 小时。作为聚合反应的结果, 干燥后获得 398g 聚合物。通过测量熔点和 13 C-NMR, 所获得聚合物被证实是 SPS。

由与制备实施例 1 中所使用的同样方法测量所获得的聚合物的重均分子量并测得为 160,000。重均分子量与数均分子量之比是 2.52(这一 SPS 在后面被称作“SPS 2”)。

制备实施例 3(SPS 类型 3 的制备)

通过使用与制备实施例 2 中相同的操作程序, 不同的是设定聚合反应温度为 70 $^{\circ}$ C, 氢气分压是 0.05MPa, 和加入 0.2mmol 的 TEA, 从而获得 426gSPS。所获得的 SPS 的重均分子量被测得为 420,000。重均分子量与

数均分子量之比为 2.46。(这一 SPS 在后面被称作“SPS 3”)

制备实施例 4(SPS 类型 4 的制备)

通过使用与制备实施例 2 中相同的操作程序,不同的是氢气分压是 0.05MPa,获得 357g SPS,所获得的聚合物被证实是 SPS。通过使用与制备实施例 2 中相同的方法测量分子量和重均分子量与数均分子量之比。所获得的 SPS 的重均分子量为 200,000,重均分子量与数均分子量之比为 2.52。(这一 SPS 在后面被称作“SPS 4”)

制备实施例 5(SPS 类型 5 的制备)

通过使用与制备实施例 2 中相同的操作程序,不同的是氢气分压是 0.05MPa 和试验温度是 70℃,从而获得 396g SPS。

通过使用与制备实施例 1 中相同的方法测量所获得的聚合物的重均分子量,并测得为 310,000。(这一 SPS 在后面被称作“SPS5”)

制备实施例 6(SPS 类型 6 的制备)

进行与制备实施例 2 中相同的操作程序,不同的是使用 0.30mmol 的三乙基铝(TEA)和聚合反应温度是 70℃。

通过使用与制备实施例 1 中相同的方法测量所获得的聚合物的重均分子量并测得为 350,000。(这一 SPS 在后面被称作“SPS 6”)

制备实施例 7(用富马酸改性的 PPE 的制备)

1kg 的聚苯醚(在 25℃,在氯仿中的特性粘度为 0.45dl/g), 80g 富马酸,和 20g 作为自由基产生剂的 2,3-二甲基-2,3-二苯基丁烷(Nippon Oils & Fats Co., Ltd.的产品;商品名 Nofmer BC)进行干混,混合物由 30mm 双螺杆挤出机在 200rpm 的螺杆旋转速度和在 300℃的设定温度下进行熔融捏合。在熔融捏合过程中,树脂的温度是约 330℃。所获得的混合物的线材被冷却和切粒,获得用富马酸改性的聚苯醚(这一聚合物下面被称作“FAPPE1”)。为了获得改性程度,将 1g 以上获得的改性聚苯醚溶于乙基苯,然后用甲醇再沉淀。回收的聚合物借助于索氏提取器用甲醇提取并加以干燥。从所获得的聚合物的红外光谱中羧基的吸收以及通过滴定所获得的聚合物都可以获得改性程度,并测得为 1.6wt%。

制备实施例 8(用富马酸改性的 PPE 的制备)

通过使用与制备实施例 7 中相同的操作程序,不同的是使用 30g 的富

马酸，获得用富马酸改性的聚苯醚。(这一聚合物在后面被称作“FAPPE 2”)

由与制备实施例 7 中所使用的同样方法测量改性程度并测得为 1.5wt%。

在实施例中使用的聚合物和其它成分与所使用聚合物和其它成分的缩写一道列在下面。

SEBS 1, SEBS 2 和 SEBS 3: 氢化苯乙烯-丁二烯-二烯烃-苯乙烯二嵌段共聚物

SEBS 1: Kuraray Co., Ltd 的产品; Septon KL8006

SEBS 2: 旭化成化学工业株式会社的产品; H-1081

SEBS 3: 壳牌化学有限公司的产品; G-1652

EPR: 乙烯-丙烯橡胶, 日本合成橡胶株式会社的产品; EP-07P

核-壳橡胶 1: Mitsubishi Rayon Co., Ltd.(三菱人造丝株式会社)的产品; Metablen S-2001

核-壳橡胶 2: Mitsubishi Rayon Co., Ltd.(三菱人造丝株式会社)的产品; Metablen C-132

核-壳橡胶 3: Mitsubishi Rayon Co., Ltd.(三菱人造丝株式会社)的产品; Metablen E-970

MASEBS: 用马来酸酐改性的 SEBS; 旭化成化学工业株式会社的产品; M-1962

PP: 聚丙烯; Idemitsu Petrochemical Co., Ltd.(出光石油化学株式会社)的产品; E-185G

HDPE: 高密度聚乙烯; Idemitsu Petrochemical Co., Ltd.(出光石油化学株式会社)的产品; 440UF

PC: 聚碳酸酯; Idemitsu Petrochemical Co., Ltd.(出光石油化学株式会社)的产品; FN-2200

PBT: 聚对苯二甲酸丁二醇酯; Polyplastics Co., Ltd.; 2002

TPX: 聚(4-甲基戊烯-1); 三井石油化学工业株式会社的产品; DX-845

CaCO₃ 1: 碳酸钙; Shiraishi Kogyo Co., Ltd.的产品; Whiton P-

CaCO₃ 2: 碳酸钙; Maruo Calcium Co., Ltd.的产品; Super SS
CaCO₃ 3: 碳酸钙; Maruo Calcium Co., Ltd.的产品; MSK-PO
CaCO₃ 4: 碳酸钙; Maruo Calcium Co., Ltd.的产品; Nanox #30
GF: 玻璃纤维; 旭化成玻璃纤维株式会社的产品; 03-JA-FT712
PPE 1: 聚苯醚; 比浓对数粘度 $[\eta] = 0.47\text{dl/g}$ (25 ℃, 在氯仿中)
PPE2: 聚苯醚; 比浓对数粘度 $[\eta] = 0.45\text{dl/g}$ (25 ℃, 在氯仿中)
成核剂:

NA-11; Asahi Denka Co., Ltd 的产品。

NA-21; Asahi Denka Co., Ltd 的产品。

PTBBA-A1; Dainippon Ink & Chemical Industry Co., Ltd.
的产品

滑石; FFR; Asada Flour Milling Co., Ltd.的产品

增塑剂: 聚乙二醇, PEG-1000DM; Asahi Denka Co., Ltd 的产品
抗氧化剂:

Irganox 1010; 汽巴-嘉基公司的产品

PEP-36; Asahi Denka Co., Ltd 的产品

以上缩写用于下面各表中, 除非另有说明。

实施例 1 - 36, 对比实施例 1 - 4, 和参考实施例 1

表 1 中所示量的表 1 中所示类型的各组分通过使用双螺杆挤出机在 300 ℃下进行熔融捏合来制备模塑用材料。所制备的材料通过注塑加工制备宽度为 80mm, 长度为 80mm 和厚度为 3mm 的平板。所获得的平板通过表 2 和 3 中给出的步骤进行镀敷。镀敷产品进行剥离强度试验, 十字剥离试验和热循环试验。结果示于表 4。

表 1 - a (1)

模塑用树脂	(A)	(B) 可溶于氧化剂中的物质			
组合物的组分	SPS 1	(B)的组分(a)		(B)的组分(b)	
	wt%	类型	wt%	类型	wt%
实施例 1	80	—	—	—	—
实施例 2	80	SEBS 1	20	—	—
实施例 3	70	SEBS 1	20	—	—
实施例 4	80	核—壳 橡胶 1	20	—	—
实施例 5	70	核—壳 橡胶 1	20	—	—
实施例 6	76	—	—	—	—
实施例 7	76	SEBS 1	24	—	—
实施例 8	64	SEBS 1	24	—	—
实施例 9	76	核—壳 橡胶 1	24	—	—
实施例 10	64	核—壳 橡胶 1	24	—	—
实施例 11	79	SEBS 1 MASEBS	17 4	—	—
实施例 12	69	SEBS 1 MASEBS	17 4	—	—
实施例 13	45	—	—	HDPE	40
实施例 14	75	—	—	—	—
实施例 15	45	—	—	PBT	40
实施例 16	45	—	—	TPX	40

表 1-a (2)

模塑用树脂组	(B)可溶于氧化剂的物质		组分 (C)	组分 (D)	其它组分
合物的组分	(B)的组分(c)		GF	FAPPE 1	
	类型	wt%	重量份	重量份	重量份
实施例 1	CaCO ₃ 1	20	-	-	-
实施例 2	-	-	-	-	-
实施例 3	CaCO ₃ 1	10	-	-	-
实施例 4	-	-	-	-	-
实施例 5	CaCO ₃ 1	10	-	-	-
实施例 6	CaCO ₃ 1	24	18	4	-
实施例 7	-	-	18	4	-
实施例 8	CaCO ₃ 1	12	18	4	-
实施例 9	-	-	18	4	-
实施例 10	CaCO ₃ 1	12	18	4	-
实施例 11	-	-	-	-	PPE1 4
实施例 12	CaCO ₃ 1	10	-	-	PPE1 4
实施例 13	CaCO ₃ 1	15	-	-	-
实施例 14	CaCO ₃ 1	25	-	-	PC 67
实施例 15	CaCO ₃ 1	15	-	-	-
实施例 16	CaCO ₃ 1	15	-	-	-

表 1-b(1)

模塑用树脂	(A)	(B) 可溶于氧化剂中的物质			
组合物的组分	SPS 7	(B)的组分(a)		(B)的组分(b)	
		类型	wt%	类型	wt%
实施例 17	—	EPR	15	—	—
	80	SEBS 2	5		
实施例 18	—	—	—	PP	15
	80	SEBS 2	5		
实施例 19	—	—	—	—	—
	80				
实施例 20	—	EPR	10	PP	10
	75	SEBS 2	5		
实施例 21	—	—	—	PP	15
	70	SEBS 2	5		
实施例 22	—	EPR	15	—	—
	70	SEBS 2	5		
实施例 23	—	EPR	10	PP	10
	70	SEBS 2	5		
实施例 24	—	EPR	15	—	—
	80	SEBS 2	5		
实施例 25	—	EPR	15	—	—
	80	SEBS 2	5		
实施例 26	—	—	—	PP	15
	80	SEBS 2	5		
实施例 27	—	—	—	—	—
	80				
实施例 28	—	EPR	10	PP	10
	75	SEBS 2	5		
实施例 29	—	—	—	PP	15
	70	SEBS 2	5		
实施例 30	—	EPR	15	—	—
	70	SEBS 2	5		
实施例 31	—	EPR	10	PP	10
	70	SEBS 2	5		

表 1-b(2)

模塑用树脂	(B)可溶于氧化剂的物质		组分 (C)	组分 (D)
组合物的组分	(B)的组分(c)		GF	FAPPE 1
	类型	wt%	重量份	重量份
实施例 17	-	-	-	-
实施例 18	-	-	-	-
实施例 19	CaCO ₃ 1	20	-	-
实施例 20	-	-	-	-
实施例 21	CaCO ₃ 1	10	-	-
实施例 22	CaCO ₃ 1	10	-	-
实施例 23	CaCO ₃ 1	5	-	-
实施例 24	-	-	40	-
实施例 25	-	-	40	3
实施例 26	-	-	40	3
实施例 27	CaCO ₃ 1	20	40	3
实施例 28	-	-	40	3
实施例 29	CaCO ₃ 1	10	40	3
实施例 30	CaCO ₃ 1	10	40	3
实施例 31	CaCO ₃ 1	5	40	3

表 1 - c(1)

模塑用树脂	(A)		(B) 可溶于氧化剂中的物质			
组合物的组分	SPS		(B)的组分(a)		(B)的组分(b)	
	类型	wt%	类型	wt%	类型	wt%
实施例 32	SPS 6	80	SEBS 1 MASEBS	15 5	—	—
实施例 33	SPS 4	90	SEBS 1	10	—	—
实施例 34	SPS 4	80	SEBS 1	20	—	—
实施例 35	SPS 4	70	SEBS 1	20	—	—
实施例 36	SPS 4	70	核 - 壳 橡胶 1	20	—	—
对比实施例 1	SPS 4	100	—	—	—	—
对比实施例 2	SPS 4	100	—	—	—	—
对比实施例 3	SPS 4	100	—	—	—	—
对比实施例 4	SPS 4	100	—	—	—	—
参考实施例 1	SPS 7	70	核 - 壳 橡胶 1	20	—	—

表 1 - c (2)

模型用树脂	(B)可溶于氧化剂的物质		组分 (C)	组分 (D)	其它组分
组合物的组分	(B)的组分(c)		GF	FAPPE 1	(PPE 1)
	类型	wt%	重量份	重量份	重量份
实施例 32	—	—	—	—	5
实施例 33	—	—	40	3	—
实施例 34	—	—	20	3	—
实施例 35	CaCO ₃ 1	10	20	3	—
实施例 36	CaCO ₃ 1	10	20	3	—
对比实施例 1	—	—	—	—	—
对比实施例 2	—	—	—	—	5
对比实施例 3	—	—	20	—	—
对比实施例 4	—	—	20	3	—
参考实施例 1	CaCO ₃ 1	10	—	—	—

组分 (C) 和 (D) 和成核剂的量是以 100 重量份的组分 (A) 和 (B) 总量为基础的重量份数表示的。

在所有这些组合物中，另外还包括抗氧化剂 Irganox 1010 和 PEP-36，各自的量以 100 重量份的组分(A)和组分(B)总量为基础计是 0.1 重量份。在实施例 17 - 23， 25 - 36， 40 - 45， 53 - 61， 68 和 70 中，在所有的对比实施例中，和在所有的参考实施例中，另外还包括成核剂 NA-11，它的量以 100 重量份的组分(A)和组分(B)总量为基础计是 0.5 重量份。

表 2

步骤	处理		处理条件	
	试剂	用量	温度 (°C)	时间 (min)
1. 脱脂			50	5
2. 用水洗涤				
3. 蚀刻	CrO ₃ H ₂ SO ₄ 97 wt%	400 g/l 400 g/l	70	5
4. 用水洗涤				
5. 中和和还原	HCl 36 wt% H ₂ O ₂ 30 wt%	10 ml/l 10 ml/l	室温	2
6. 提供极性	2 wt% 聚乙烯亚胺的水溶液	10 ml/l	40	1
7. 催化	HCl 36 wt% ENILEX CT ¹⁾	100 ml/l 50 ml/l	35	3
8. 用水洗涤				
9. 加速	H ₂ SO ₄ 97 wt%	100 ml/l	35	2
10. 用水洗涤				
11. 化学镀镍	Omnishield 1580 ²⁾		42	5
12. 用水洗涤				
13. 调理	PDC ³⁾	10 ml/l		
14. 用水洗涤				
15. 电镀铜	UBAC-EP ⁴⁾	3 A/dm ²	30	55
16. 用水洗涤				
17. 电镀半光泽镍层	BTL ⁵⁾	4 A/dm ²	50	22
18. 电镀光泽镍层	#66 ⁶⁾	4 A/dm ²	50	20
19. 用水洗涤				
20. 电镀铬	K-40 ⁷⁾	15 A/dm ²	40	3
21. 用水洗涤				
22. 干燥			80	60

1), 3)-7)为 Ebara Ugilight Co., Ltd.的产品

2) Shiplay Far East Co., Ltd. 的产品

表 3

步骤	处理		处理条件	
	试剂	用量	温度 (°C)	时间 (min)
1. 脱脂			50	5
2. 用水洗涤				
3. 蚀刻	CrO ₃ H ₂ SO ₄ 97 wt%	400 g/l 400 g/l	70	5
4. 用水洗涤				
5. 中和和还原	HCl 36 wt% H ₂ O ₂ 30 wt%	10 ml/l 10 ml/l	室温	2
6. 催化	HCl 36 wt% ENILEX CT ¹⁾	100 ml/l 50 ml/l	35	3
7. 用水洗涤				
8. 加速	H ₂ SO ₄ 97 wt%	100 ml/l	35	2
9. 用水洗涤				
10. 化学镀镍	Omnishield 1580 ²⁾		42	5
11. 用水洗涤				
12. 调理	PDC ³⁾	10 ml/l		
13. 用水洗涤				
14. 电镀铜	UBAC-EP ⁴⁾	3 A/dm ²	30	55
15. 用水洗涤				
16. 电镀半光泽镍层	BTL ⁵⁾	4 A/dm ²	50	22
17. 电镀光泽镍层	#66 ⁶⁾	4 A/dm ²	50	20
18. 用水洗涤				
19. 电镀铬	K-40 ⁷⁾	15 A/dm ²	40	3
20. 用水洗涤				
21. 干燥			80	60

1), 3)-7)为 Ebara Ugilight Co., Ltd.的产品

2) Shiplay Far East Co., Ltd. 的产品

表 4-a

	镀敷方法	剥离强度 (kg/cm)	十字剥离试验	热循环
实施例 1	表 2	1.4	◎	○
实施例 2	表 2	1.4	◎	○
实施例 3	表 2	1.3	◎	○
实施例 4	表 2	1.2	◎	○
实施例 5	表 2	1.5	◎	◎
实施例 6	表 2	1.3	◎	◎
实施例 7	表 2	1.3	◎	◎
实施例 8	表 2	1.3	○	○
实施例 9	表 2	1.2	○	○
实施例 10	表 2	1.4	○	◎
实施例 11	表 2	1.3	○	◎
实施例 12	表 2	1.5	○	◎
实施例 13	表 2	1.5	○	◎
实施例 14	表 2	1.2	○	◎
实施例 15	表 2	1.3	○	◎
实施例 16	表 2	1.2	○	◎
实施例 17	表 2	1.4	◎	◎
实施例 18	表 2	1.3	◎	◎
实施例 19	表 2	1.4	◎	◎
实施例 20	表 2	1.2	◎	◎
实施例 21	表 2	1.0	◎	◎
实施例 22	表 2	1.4	◎	◎
实施例 23	表 2	1.3	◎	◎
实施例 24	表 2	1.4	◎	◎
实施例 25	表 2	1.5	◎	◎
实施例 26	表 2	1.3	◎	◎
实施例 27	表 2	1.4	◎	◎
实施例 28	表 2	1.5	◎	◎
实施例 29	表 2	1.5	◎	◎
实施例 30	表 2	1.2	◎	◎
实施例 31	表 2	1.3	◎	◎
实施例 32	表 2	1.0	◎	◎
实施例 33	表 2	1.0	◎	◎
实施例 34	表 2	1.0	◎	◎
实施例 35	表 2	1.0	◎	◎
实施例 36	表 2	1.4	◎	◎

表 4-b

	镀敷方法	剥离强度 (kg/cm)	十字剥离试验	热循环
对比实施例 1	表 2	0.1	×	×
对比实施例 2	表 2	0.1	×	×
对比实施例 3	表 2	0.1	×	×
对比实施例 4	表 2	0.1	×	×
参考实施例 1	表 3	0.5	△	△

实施例 37 - 45

根据表 5 中的配方制备树脂组合物。在所有这些组合物中，另外还包括抗氧化剂 Irganox 1010 和 PEP-36，各自的量以 100 重量份的组分(A)和组分(B)总量为基础计是 0.1 重量份。

所获得的树脂组合物通过使用双螺杆挤出机在 300 ℃ 下进行熔融捏合，熔融捏合的树脂组合物在 80 ℃ 或 150 ℃ 的模具温度下注塑加工，获得宽 80mm，长 80mm 和厚度 3mm 的平板。其中一些平板在 150 ℃ 下热处理 1 小时，剩余的平板没有热处理。然后按照表 6 中所示条件由表 6 中所示步骤进行镀敷，获得镀敷模塑制品。

镀敷模塑制品进行十字剥离试验，剥离试验和热循环试验。结果示于表 7。

表 5-a

模塑用树脂	(A)	(B) 可溶于氧化剂中的物质			
组合物的组分	SPS	(B)的组分(a)		(B)的组分(b)	
	类型 wt%	类型	wt%	类型	wt%
实施例 37	SPS 1 75	SEBS 1 MASEBS	20 5	—	—
实施例 38	SPS 1 69	SEBS 2	4	PP	17
实施例 39	SPS 1 79	核-壳橡胶 1	21	—	—
实施例 40	SPS 5 80	SEBS 2 EPR	5 15	—	—
实施例 41	SPS 5 80	SEBS 2 EPR	5 15	—	—
实施例 42	SPS 5 80	SEBS 2 EPR	5 15	—	—
实施例 43	SPS 5 80	SEBS 2 EPR	5 15	—	—
实施例 44	SPS 5 80	SEBS 2 EPR	5 15	—	—
实施例 45	SPS 5 80	SEBS 2 EPR	5 15	—	—

表 5-b

模塑用树脂	组分 (B)		组分 (C)	组分 (D)	其它组分
组合物的组分	(B)的组分(c)		GF	FAPPE 2	
	类型	wt%	重量份	重量份	重量份
实施例 37	-	-	19	5	-
实施例 38	CaCO ₃	3	-	-	PPE 2 4
实施例 39	-	-	40	4	PPE 2 4 FFR 0.5
实施例 40	-	-	40	3	NA-11 0.5
实施例 41	-	-	40	3	-
实施例 42	-	-	40	3	NA-11 0.5 PEG 2
实施例 43	-	-	40	3	NA-11 0.5
实施例 44	-	-	40	3	NA-11 0.5
实施例 45	-	-	40	3	-

表 6

步骤	处理		处理条件	
	试剂	用量	温度 (°C)	时间 (min)
1. 脱脂			50	5
2. 用水洗涤				
3. 蚀刻	CrO ₃ H ₂ SO ₄ 97 wt%	400 g/l 400 g/l	70	5
4. 用水洗涤				
5. 中和和还原	HCl 36 wt% H ₂ O ₂ 30 wt%	10 ml/l 10 ml/l	室温	2
6. 提供极性	ENILEX NW ¹⁾	10 ml/l	40	1
7. 催化	HCl 36 wt% ENILEX CT ²⁾	100 ml/l 50 ml/l	35	3
8. 用水洗涤				
9. 加速	H ₂ SO ₄ 97 wt%	100 ml/l	35	2
10. 用水洗涤				
11. 化学镀镍	Omnishield 1580 ³⁾		42	5
12. 用水洗涤				
13. 调理	PDC ⁴⁾	10 ml/l		
14. 用水洗涤				
15. 电镀铜	UBAC-EP ⁵⁾	3 A/dm ²	30	55
16. 用水洗涤				
17. 电镀半光泽镍层	BTL ⁶⁾	4 A/dm ²	50	22
18. 电镀光泽镍层	#66 ⁷⁾	4 A/dm ²	50	20
19. 用水洗涤				
20. 电镀铬	K-40 ⁸⁾	15 A/dm ²	40	3
21. 用水洗涤				
22. 干燥			80	60

1), 2), 4)-8)为 Ebara Ugilight Co., Ltd. 的产品

3)为 Shiplay Far East Co., Ltd. 的产品

表 7

	模具温度 (°C)	热处理	结晶度 (%)	剥离强度十字剥离试验 (kg/cm)	热循环
实施例 37	150	无	38	1.6	◎
实施例 38	150	无	35	1.7	◎
实施例 39	80	无	31	1.7	◎
实施例 40	150	无	40	1.2	◎
实施例 41	150	无	30	0.9	△
实施例 42	150	无	45	1.7	◎
实施例 43	80	无	30	0.9	△
实施例 44	80	处理	40	1.2	◎
实施例 45	80	无	8	0.6	△

实施例 46 - 52

根据表 8 中的配方制备树脂组合物。在所有这些组合物中，另外还包括 0.1 重量份的抗氧化剂 Irganox 1010 和 0.1 重量份的抗氧化剂 PEP-36 和 0.5 重量份的成核剂 NA-11，以 100 重量份的组分(A)和组分(B)总量为基础计。

所获得的树脂组合物通过使用双螺杆挤出机在 290 °C 下进行熔融捏合制备粒料，所制备的粒料在表 8 中给出的模塑加工时的设定机筒温度和模具温度下注塑加工，获得宽 80mm，长 80mm 和厚度 3mm 的平板。所获得的平板由表 9 中的步骤镀敷，获得镀敷模塑制品。

镀敷模塑制品进行十字剥离试验，剥离试验和热循环试验。在切面方向用扫描电子显微镜观察在模塑制品表面附近的畴的形状。结果示于表 10。

实施例 53 - 61

根据表 8 中的配方制备树脂组合物。在所有这些组合物中，另外还包括 0.1 重量份的抗氧化剂 Irganox 1010 和 0.1 重量份的抗氧化剂 PEP-36 和 0.5 重量份的成核剂 NA-11，以 100 重量份的组分(A)和组分(B)总量为基础计。

所获得的树脂组合物通过使用双螺杆挤出机在 290 °C 下进行熔融捏合制备粒料，所制备的粒料在表 8 中给出的模塑加工时的设定机筒温度和模

具温度下注塑加工，获得宽 80mm，长 80mm 和厚度 3mm 的平板。所获得的平板由表 9 中的步骤镀敷，获得镀敷模塑制品。

测量在所获得的模塑制品中 SPS 的重均分子量。镀敷模塑制品进行十字剥离试验，剥离试验和热循环试验。在切面方向用扫描电子显微镜观察在模塑制品表面附近的畴的形状。结果示于表 10。

表 8-a(1)

	组成						
	(A) SPS		(B)可溶于氧化剂中的物质			增塑剂	
	SPS 2	SPS 3	(B)的组分(a), (b)		(B)的组分(c)		(PEG)
	wt%	wt%	类型	wt%	类型	wt%	重量份
实施例 46	80	—	核-壳橡胶 1	20	—	—	—
实施例 47	80	—	—	—	CaCO ₃ 4	20	—
实施例 48	80	—	SEBS 3	20	—	—	—
实施例 49	80	—	EPR	20	—	—	—
实施例 50	80	—	PP	20	—	—	—
实施例 51	78	—	EPR	20	—	—	2
实施例 52	—	78	EPR	20	—	—	2

表 8-a(2)

	模具温度 (°C)	设定的机筒温度 (°C)
实施例 46	80	285
实施例 47	80	285
实施例 48	80	285
实施例 49	80	285
实施例 50	80	285
实施例 51	80	285
实施例 52	80	285

表 8-b(1)

	(A) SPS		(B) 可溶于氧化剂的物质			
	SPS 5	SPS 3	(B)的组分(a)		(B)的组分(c)	
	wt%	wt%	类型	wt%	类型	wt%
实施例 53	80	—	EPR SEBS 2	15 5	—	—
实施例 54	80	—	EPR SEBS 2	15 5	—	—
实施例 55	80	—	EPR SEBS 2	15 5	—	—
实施例 56	80	—	EPR SEBS 2	15 5	—	—
实施例 57	—	80	EPR SEBS 2	15 5	—	—
实施例 58	80	—	核—壳橡胶 1	20	—	—
实施例 59	80	—	—	—	CaCO ₃ 4	20
实施例 60	80	—	EPR	20	—	—
实施例 61	—	80	EPR	20	—	—

表 8-b(2)

	组分 (C) GF 重量份	组分 (D) FAPPE 1 重量份	增塑剂 PEG 重量份	模具温度 °C	机筒温度 °C
实施例 53	40	3	—	150	300
实施例 54	40	3	2	150	300
实施例 55	40	3	—	80	300
实施例 56	40	3	—	150	270
实施例 57	40	3	—	150	300
实施例 58	40	3	—	150	300
实施例 59	40	3	—	150	300
实施例 60	40	3	—	150	300
实施例 61	40	3	—	80	270

表 9

步骤	处理		处理条件	
	试剂	用量	温度 (°C)	时间 (min)
1. 脱脂			50	5
2. 用水洗涤				
3. 蚀刻	CrO ₃ H ₂ SO ₄ 97 wt%	400 g/l 400 g/l	70	15
4. 用水洗涤				
5. 中和和还原	HCl 36 wt% H ₂ O ₂ 30 wt%	10 ml/l 10 ml/l	室温	2
6. 提供极性	ENILEX NW ¹⁾	10 ml/l	40	1
7. 催化	HCl 36 wt% ENILEX CT ²⁾	100 ml/l 50 ml/l	35	3
8. 用水洗涤				
9. 加速	H ₂ SO ₄ 97 wt%	100 ml/l	35	2
10. 用水洗涤				
11. 化学镀镍	Omnishield 1580 ³⁾		42	5
12. 用水洗涤				
13. 调理	PDC ⁴⁾	10 ml/l		
14. 用水洗涤				
15. 电镀铜	UBAC-EP ⁵⁾	3 A/dm ²	30	55
16. 用水洗涤				
17. 电镀半光泽镍层	BTL ⁶⁾	4 A/dm ²	50	22
18. 电镀光泽镍层	#66 ⁷⁾	4 A/dm ²	50	20
19. 用水洗涤				
20. 电镀铬	K-40 ⁸⁾	15 A/dm ²	40	3
21. 用水洗涤				
22. 干燥			80	60

1), 2), 4)-8)为 Ebara Ugilight Co., Ltd. 的产品
 3)为 Shiplay Far East Co., Ltd.的产品

表 10-a

	畸形状			十字剥离试验		
	长轴长度 μm	短轴长度 μm	长轴/短轴比	剥离强度 kg/cm		热循环
实施例 46	0.32	0.30	1.07	1.4	◎	◎
实施例 47	1.8	1.5	1.20	1.5	◎	◎
实施例 48	1.98	0.43	4.60	1.2	○	○
实施例 49	5.80	1.63	3.56	1.1	△	○
实施例 50	6.23	1.74	3.58	1.2	△	○
实施例 51	2.34	1.08	2.17	1.6	◎	◎
实施例 52	2.42	0.97	2.49	1.5	◎	◎

注：长轴/短轴比：长轴长度与短轴长度之比

表 10-b

	模塑 制品中 SPS 的重均分子量	畸形状		剥离强度 kg/cm	十字剥离试验		热循环
		长轴长度 μm	长轴/短轴比				
实施例 53	300,000	7	7	1.2	◎	◎	
实施例 54	300,000	5	3	1.7	◎	◎	
实施例 55	300,000	20	7	0.8	△	○	
实施例 56	300,000	18	8	0.8	△	○	
实施例 57	410,000	18	7	0.8	△	○	
实施例 58	300,000	1	0.3	1.7	◎	◎	
实施例 59	300,000	1	4	1.7	◎	◎	
实施例 60	300,000	20	7	0.8	△	○	
实施例 61	410,000	25	10	0.6	△	△	

注：长轴/短轴比：长轴长度与短轴长度之比

实施例 62 - 68 和参考实施例 2

根据表 11 中的配方制备树脂组合物。在所有这些组合物中，另外还包括 0.1 重量份的抗氧化剂 Irganox 1010 和 0.1 重量份的抗氧化剂 PEP-36 和 0.5 重量份的成核剂 NA-11，以 100 重量份的组分(A)和组分(B)总量为基础计。

在以上树脂组合物中使用的可溶于氧化剂的颗粒状弹性体是核-壳橡胶 1(Metablen S-2001；平均粒径 0.2-0.3 μm)，核-壳橡胶 2(Metablen C-132；平均粒径 0.08 μm)，和核-壳橡胶 3(Metablen E-970；平均粒径 0.8 μm)。

所获得的树脂组合物通过使用双螺杆挤出机在 300 $^{\circ}\text{C}$ 下熔融捏合。

捏合的树脂组合物通过在 50 $^{\circ}\text{C}$ 的模具温度下注塑加工制备宽 80mm，长 80mm 和厚度 3mm 的平板。模塑制品由表 9 中所示步骤进行镀敷获得镀敷模塑制品。

镀敷模塑制品进行十字剥离试验，剥离试验和热循环试验。结果示于表 12。

表 11-a

	(A) SPS 1	(B)的组分(a)			
	wt%	类型	wt%	类型	wt%
实施例 62	80	核-壳 橡胶 2	20	-	-
实施例 63	80	核-壳 橡胶 1	20	-	-
实施例 64	64	核-壳 橡胶 1	24	-	-
实施例 65	76	核-壳 橡胶 1	12	SEBS 1	12
实施例 66	64	核-壳 橡胶 1	12	SEBS 1 MASEBS	10 2
实施例 67	64	核-壳 橡胶 1	12	SEBS 1	12
实施例 68	80	核-壳 橡胶 1	20	-	-
参考实施例 2	80	核-壳 橡胶 3	20	-	-

表 11-b

	(B)的组分(c)		组分 (C) GF	组分 (D)
	类型	wt%	重量份	类型/重量份
实施例 62	—	—	—	—
实施例 63	—	—	—	—
实施例 64	CaCO ₃ 2	12	18	FAPPE 2 / 2
实施例 65	—	—	18	FAPPE 2 / 2
实施例 66	CaCO ₃ 2	12	18	FAPPE 2 / 2
实施例 67	CaCO ₃ 2	12	18	FAPPE 2 / 2
实施例 68	—	—	40	FAPPE 2 / 3
参考实施例 2	—	—	40	FAPPE 2 / 3

表 12

	剥离强度 kg/cm	十字剥离	热循环
实施例 62	1.2	○	○
实施例 63	1.4	◎	○
实施例 64	1.6	◎	◎
实施例 65	1.5	◎	◎
实施例 66	1.7	◎	◎
实施例 67	1.7	◎	◎
实施例 68	1.4	◎	◎
参考实施例 2	0.5	△	△

实施例 69 和参考实施例 3 - 5

根据表 13 中的配方制备树脂组合物。在所有这些组合物中，另外还包括 0.1 重量份的抗氧化剂 Irganox 1010 和 0.1 重量份的抗氧化剂 PEP-36 和 0.5 重量份的成核剂 NA-11，以 100 重量份的组分(A)和组分(B)总量为基础计。

所获得的树脂组合物通过使用双螺杆挤出机在 300 °C 下进行熔融捏合，然后在模具温度 80 °C 下注塑加工获得宽 80mm，长 80mm 和厚度 3.0mm 的平板。所获得的平板由表 9 中的步骤镀敷，获得镀敷模塑制品。

镀敷模塑制品进行十字剥离试验，剥离试验和热循环试验。结果示于表 14。

作为可溶于氧化剂的无机化合物，可使用下面这些化合物：

CaCO₃ 5： Super S(Maruo Calcium Co., Ltd.的产品；平均粒径 8.18μm；粒径变化系数 0.86)

CaCO₃ 6： Super SSS(Maruo Calcium Co., Ltd.的产品；平均粒径 5.27μm；粒径变化系数 0.85)

CaCO₃ 7： R Jutan(Maruo Calcium Co., Ltd.的产品；平均粒径 30.48μm；粒径变化系数 0.375)

CaCO₃ 8： Nanox #20(Maruo Calcium Co., Ltd.的产品；平均粒径 3.13μm；粒径变化系数 0.74)。

表 13

	组成				
	(A) SPS 5	(B)的组分(c)		组分 (C) GF	组分 (D) FAPPE 1
	wt%	类型	wt%	重量份	重量份
参考实施例 3	80	CaCO ₃ 5	20	40	3
参考实施例 4	80	CaCO ₃ 6	20	40	3
参考实施例 5	80	CaCO ₃ 7	20	40	3
实施例 69	80	CaCO ₃ 8	20	40	3

表 14

	物理性能		
	剥离强度 kg/cm	十字剥离	热循环
参考实施例 3	0.5	Δ	Δ
参考实施例 4	0.7	Δ	Δ
参考实施例 5	0.6	Δ	Δ
实施例 69	1.4	⊙	⊙

实施例 70 和参考实施例 6

根据表 15 中的配方制备树脂组合物。在这些组合物中,另外还包括 0.1 重量份的抗氧化剂 Irganox 1010 和 0.1 重量份的抗氧化剂 PEP-36 和 0.5 重量份的成核剂 NA-11,以 100 重量份的组分(A)和组分(B)总量为基础计。

所获得的树脂组合物通过使用双螺杆挤出机在 300 ℃ 下进行熔融捏合,然后在模具温度 80 ℃ 下注塑加工获得宽 80mm,长 80mm 和厚度 3.0mm 的平板。

其中一个平板在绝对干燥条件(在含有硅胶并保持在 25 ℃ 的干燥器)下保持 7 天,另一平板在水(水温 25 ℃)中保持 7 天。然后,两种平板由表 9 中列出的步骤镀敷,获得镀敷模塑制品。

镀敷模塑制品进行十字剥离试验,剥离试验和热循环试验。

刚好在两种平板被镀敷之前由 Karl Fischer(卡尔-费歇尔)方法测量两种平板的水含量。结果一起示于表 10。

表 15

	(A) SPS 1	(B)的组分(a)		组分(C) GF	组分(D) FAPPE 1
	wt%	类型	wt%	重量份	重量份
实施例 70	70	核-壳 橡胶 1	30	40	3
参考实施例 6	70	核-壳 橡胶 1	30	40	3

表 16

	镀层保持 条件	水含量 ppm	剥离强度 kg/cm	十字剥离	热循环
实施例 70	绝对干燥	1000	1.0	◎	◎
参考实施例 6	在水中	5000	0.6	△	△

工业应用

在工业方法中能够稳定有效地获得含有 SPS 的、抑制了跳跃镀敷并且其镀敷膜有高粘合强度的镀敷模塑制品。

本发明的含有 SPS 的镀敷模塑制品可十分理想地用于，例如，电子和电气部件，如印刷电路板，MID(模塑的互联装置)和电磁波屏蔽器，和在家用电器中使用的高精度部件中。