

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02810960.0

[51] Int. Cl.

C08K 5/521 (2006.01)

C08L 51/04 (2006.01)

C08L 101/00 (2006.01)

[45] 授权公告日 2009 年 7 月 1 日

[11] 授权公告号 CN 100506896C

[22] 申请日 2002.5.29 [21] 申请号 02810960.0

[30] 优先权

[32] 2001.5.31 [33] JP [31] 165739/2001

[32] 2001.11.21 [33] JP [31] 346404/2001

[86] 国际申请 PCT/JP2002/005189 2002.5.29

[87] 国际公布 WO2002/102894 日 2002.12.27

[85] 进入国家阶段日期 2003.11.28

[73] 专利权人 三菱丽阳株式会社

地址 日本东京

[72] 发明人 手塚康一 藤井诚三

[56] 参考文献

JP10-130485 1998.5.19

CN1174858 1998.3.4

JP8-193157 1996.7.30

CN1172130A 1998.2.4

审查员 寿建宏

[74] 专利代理机构 北京银龙知识产权代理有限公司

代理人 钟 晶

权利要求书 1 页 说明书 35 页

[54] 发明名称

镀覆基材用树脂组合物及使用该组合物的树脂成型品及镀成零件

[57] 摘要

本发明涉及一种镀覆基材用树脂组合物，其特征在于，该树脂组合物是在 100 质量份的树脂组合物(C)中，混合 5~40 质量份的分子量超过 326 的磷酸酯系阻燃剂(D)或 2~40 质量份的红磷系阻燃剂(D')形成的物质，其中树脂组合物(C)由 10~60 质量%的接枝共聚物(A)和 40~90 质量%的其它聚合物(B)组成((A)+(B)=100 重量%)，接枝共聚物(A)通过在橡胶质聚合物(A1)上接枝聚合含有芳香族烯烃化合物单体单元(a)和氰化乙烯基化合物单体单元(b)的单体成分(A2)得到。本发明的镀覆基材用树脂组合物具有良好的成型性等生产稳定性、尺寸精确度、机械强度、镀覆性能，另外也考虑到了环境保护。另外，对该镀覆基材用的树脂组合物进行成型加工得到的树脂成型品，通过镀覆

处理形成金属镀层，从而可以提供热传导性良好的优良镀成零件。该镀成零件适合做笔记本电脑或便携仪器的外壳等。

1. 镀成零件, 该镀成零件是在树脂成型品的表面至少一部分形成金属镀层而得到, 该树脂成型品是加工成型镀覆基材用树脂组合物而得到, 该镀覆基材用树脂组合物的特征在于, 相对于 100 质量份的树脂组合物 (C), 混合 5~40 质量份的分子量为 574 以上的磷酸酯系阻燃剂 (D), 其中树脂组合物 (C) 由 10~60 质量%的接枝共聚物 (A) 和 40~90 质量%的其它聚合物 (B) 组成, 其中 (A)、(B) 合计 100 质量%, 所述接枝共聚物 (A) 通过在平均粒径为 0.1~0.6 微米的橡胶质聚合物 (A1) 上接枝聚合含有芳香族烯烃化合物单体和氰化乙烯基化合物单体的单体成分 (A2) 得到, 且该接枝共聚物 (A) 含有 70~99 质量%的丙酮溶媒不溶成分; 其中聚合物 (B) 是由含有芳香族烯烃化合物单体单元 (a) 与氰化乙烯基化合物单体单元 (b) 的共聚物 (B-1)、聚碳酸酯树脂 (B-2)、聚酰胺树脂 (B-3) 和聚酯树脂 (B-4) 组成的组中选出的至少一种化合物。

2. 权利要求 1 所述的镀成零件, 其特征在于, 所述树脂组合物 (C) 中的所述橡胶质聚合物 (A1) 的含量为 5~25 质量%。

3. 权利要求 1 所述的镀成零件, 其特征在于, 相对于 100 质量份的所述树脂组合物 (C), 混合 0.1~50 质量份的无机填充材料 (E)。

4. 权利要求 3 所述的镀成零件, 其特征在于, 所述无机填充材料 (E) 为碳纤维。

5. 权利要求 1 所述的镀成零件, 其特征在于, 所述金属镀层是通过电镀处理形成的。

6. 权利要求 1 所述的镀成零件, 其特征在于, 所述金属镀层的厚度大于等于 5 微米。

镀覆基材用树脂组合物及使用该组合物的树脂成型品及镀成零件技术领域

本发明涉及镀覆基材用阻燃性树脂组合物及使用该组合物的树脂成型品及镀成零件。

背景技术

目前，笔记本电脑、便携仪器等的外壳(housing)主要使用未强化型、纤维强化型的阻燃性 ABS 树脂(丙烯腈-丁二烯-苯乙烯树脂)、阻燃性 PC-ABS 树脂(聚碳酸酯-ABS 树脂)等材料。

然而，近年来除了严格要求仪器变轻、变薄之外，同时也要求能够耐受装入箱子等内时的冲击或负荷重量，因此必需使外壳本身的厚度变薄、重量变轻并且能够耐强冲击。于是，就必须要求外壳所使用的树脂材料具有较高的刚性与耐冲击特性。

另外，这种机器的外壳也必须具有电磁波干扰屏蔽性(以下称为 EMI 屏蔽性)。一般说来，使外壳具有 EMI 屏蔽性的方法有：使用含有约 30 质量%或 30 质量%以上的碳纤维树脂的方法、在成型或产品组装时嵌入金属箔或金属板的方法、进行非电解电镀或导电喷漆的方法等。

在以前使用的材料中，例如未强化型的阻燃性 ABS 树脂或阻燃性 PC-ABS 树脂，由于刚性不足，而无法适应近年来对外壳厚度变薄的要求。另外，玻璃纤维强化系具有不十分平衡的刚性与重量。对于碳纤维强化系，在使用含有约 30 质量%或 30 质量%以上的碳纤维树脂的情况下，虽然可以得到具有 EMI 屏蔽性的材料，但是碳纤维的价格很高，而且在使用低于 30 质量%的碳纤维材料的情况下，为保持充分的 EMI 屏蔽性，产生需要另外处理等问题。但是，若树脂中碳纤维的含量太高，会产生由该材料构成的树脂成型品的外观不良等问题。

另外，笔记本电脑、便携仪器内中有中央处理器(CPU)等的发热源，并且随着笔记本电脑、便携仪器的高密度化，中央处理器等的发热量有增加的倾向。而且，随着外壳厚度的变薄，散热问题就更为重要。

对于散热希望外壳使用材料的热传导率越高越好，但是，树脂材料热传导率一般都较低，因此在使用树脂制外壳时，就必须探讨散热的其他方法。

此外，最近几年从环境方面来考虑，对应德国或瑞士等国家的环境标签（Ecolabeling）的动向，希望使用不含有氯或溴等卤素的阻燃性材料。

鉴于上述状况，笔记本电脑或便携仪器等的外壳要求使用具备轻质量、薄厚度、高刚性、强冲击性、高热传导性、EMI 屏蔽性和可以大量生产等各种特性的材料，另外也要求使用环保型材料。

作为可以得到轻质量而且具有高刚性、良好的热传导性和低成本的机器外壳的方法，在日本专利特开 2000-349486 号公报中公开了一种获得外壳的方法，该方法是将热可塑性树脂进行成型加工后得到的树脂成型品的表面上进行金属镀覆。

然而，日本专利特开 2000-349486 号公报中公开的技术，虽然可以得到满足上述性能的外壳，但是从下述的观点来看，还是达不到要求。

例如在上述公报的实施例 5 中，作为阻燃剂使用不含卤素的磷酸酯系阻燃剂。由于这种阻燃剂的分子量小，融点就较低，因此在高温状态下，这种阻燃剂就容易挥发（气化），导致在成型时气体的产生量增多。于是产生的气体会污染模具表面并且堆积（铸模沉积，Mold Deposit）在模具分割面等上，产生生产率降低或者镀成零件的镀层不能良好地形成或外观不良等问题。

发明内容

本发明的目的在于提供一种具有良好的成型性等的生产稳定性、尺寸精确度、机械强度、镀覆性能，并且考虑到了环境保护、适用于镀成零件的镀覆基材用的阻燃性树脂组合物。另外，所谓镀覆性能良好指镀层不会产生镀覆膨胀、高镀覆粘着强度、而且即使周围环境温度发生变化，也可以保持这种性能等。

为达到本发明的上述目的，本发明人发现按照相对于特定树脂组合物混合分子量超过 326 的磷酸酯系阻燃剂或红磷系阻燃剂得到的组合

物，其成型性等生产稳定性、尺寸精确度、机械强度、镀覆性能等良好，而且能够制造出以前没有的优良的镀成零件。

即本发明的镀成零件，该镀成零件是在树脂成型品的表面至少一部分形成金属镀层而得到，该树脂成型品是加工成型镀覆基材用树脂组合物而得到，该镀覆基材用树脂组合物的特征在于，相对于 100 质量份的树脂组合物 (C)，将 5~40 质量份的分子量为 574 以上的磷酸酯系阻燃剂 (D) 混合。该树脂组合物 (C) 由 10~60 质量%的接枝共聚物 (A) 和 40~90 质量%的其它聚合物 (B) 组成 ((A)+(B)=100 质量%)，接枝共聚物 (A) 通过在平均粒子径为 0.1~0.6 微米的橡胶质聚合物 (A1) 上接枝聚合含有芳香族烯烃化合物单体单元 (a) 与氰化乙烯基化合物单体单元 (b) 的单体成分 (A2) 得到，且该接枝共聚物 (A) 含有 70~99 质量%的丙酮溶媒不溶成分。

具体实施方式

以下详细说明本发明。

本发明的镀覆基材用树脂组合物所使用的树脂组合物 (C) 是由 10~60 质量%的在橡胶质聚合物 (A1) 上接枝聚合单体成分 (A2) 得到的接枝共聚物 (A) 和 40~90 质量%的其它聚合物 (B) 形成的组合物。

橡胶质聚合物 (A1) 可以列举出丁二烯橡胶、苯乙烯-丁二烯橡胶、丙烯腈-丁二烯橡胶、异戊二烯橡胶、氯丁二烯橡胶、丁基橡胶、乙烯-丙烯橡胶、乙烯-丙烯-非共轭二烯橡胶、丙烯酸酯橡胶、表氯醇橡胶、二烯-丙烯酸酯合成橡胶、硅氧烷-丙烯酸酯合成橡胶等。其中以得到的组合物成型品的镀覆性能良好的观点来看，橡胶质聚合物 (A1) 优选为丁二烯橡胶、苯乙烯-丁二烯橡胶、丙烯腈-丁二烯橡胶、丙烯酸酯橡胶、二烯-丙烯酸酯合成橡胶、硅氧烷-丙烯酸酯合成橡胶。

此处，上述二烯-丙烯酸酯合成橡胶的二烯成分含有大于等于 50 质量%的丁二烯，具体的有丁二烯橡胶、苯乙烯-丁二烯橡胶、丙烯腈-丁二烯橡胶等。另外，丙烯酸酯橡胶成分是 (甲基) 丙烯酸烷基酯系橡胶。二烯-丙烯酸酯合成橡胶的复合化结构可以举出，以二烯系橡胶作为核心层，在核心层周围覆盖 (甲基) 丙烯酸烷基酯系橡胶的核心外壳 (Core Shell) 形式、以 (甲基) 丙烯酸烷基酯系橡胶作为核心层，在核心层周围覆盖二烯系橡胶的核心外壳形式、二烯系橡胶和 (甲基) 丙烯酸烷基酯系橡胶互相缠绕的形式、二烯系单体单元与 (甲基) 丙烯酸烷基酯系

单体单元随机排列的共聚合形式等。

由于上述硅氧烷-丙烯酸酯合成橡胶的硅氧烷成份是以聚有机硅氧烷为主成分，因此优选含有乙烯基聚合性官能团的聚有机硅氧烷。丙烯酸酯橡胶成分是（甲基）丙烯酸烷基酯系橡胶。硅氧烷-丙烯酸酯合成橡胶的复合化结构，可以举出具有以聚有机硅氧烷橡胶作为核心层，在核心层周围覆盖（甲基）丙烯酸烷基酯系橡胶的核心外壳形式、以（甲基）丙烯酸烷基酯系橡胶作为核心层，在核心层周围覆盖聚有机硅氧烷橡胶的核心外壳形式、聚有机硅氧烷橡胶与（甲基）丙烯酸烷基酯系橡胶互相缠绕的形式、聚有机硅氧烷的链段（Segment）与聚（甲基）丙烯酸烷基酯的链段彼此以直线和立体方式结合而呈网状橡胶结构的形式等。

另外，上述二烯-丙烯酸酯合成橡胶、硅氧烷-丙烯酸酯合成橡胶中的丙烯酸酯橡胶的成分由（甲基）丙烯酸烷基酯（g）和多官能性单体（h）构成。

此处，（甲基）丙烯酸烷基酯（g）可以举出丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸 2-乙基己酯等的丙烯酸烷基酯；甲基丙烯酸己酯、甲基丙烯酸 2-乙基己酯、甲基丙烯酸正十二烷基酯等的甲基丙烯酸烷基酯。上述物质可单独使用或两种或两种以上组合使用，从最后得到的镀覆基材用树脂组合物具有良好的耐冲击性和成型光泽的观点来看，优选使用丙烯酸正丁酯。

多官能性单体（h），可以列举出例如甲基丙烯酸烯丙酯、二甲基丙烯酸乙二醇酯、二甲基丙烯酸丙二醇酯、二甲基丙烯酸-1,3-丁二醇酯、二甲基丙烯酸-1,4-丁二醇酯、氰尿酸三烯丙酯与异氰尿酸三烯丙酯等，上述物质可单独使用或两种或两种以上组合使用。

本发明所使用的橡胶质聚合物（A1）的制造方法没有特别的限制，从容易控制橡胶质聚合物（A1）粒径的观点出发，通常可以使用自由基聚合引发剂通过乳化聚合而制备。橡胶质聚合物（A1）的平均粒径也没有特别的限制，为了使得到的镀覆基材用树脂组合物的镀覆性能和耐冲击性良好，平均粒径优选 0.1~0.6 微米。如果平均粒径低于 0.1 微米，镀覆基材用树脂组合物的耐冲击性就会降低，同时也会容易产生镀覆膨胀

的现象。另一方面，如果平均粒径超过 0.6 微米，镀覆粘着强度就会降低。

另外，橡胶质聚合物(A1)的含有量优选占树脂组合物(C)的 5~25 质量%。在此范围中，由镀覆基材用树脂组合物构成的树脂成型品的耐冲击性和镀覆粘着强度优良。

在橡胶质聚合物(A1)上接枝聚合的单体成分(A2)含有芳香族烯烃化合物单体单元(a)和氰化乙烯基化合物单体单元(b)，另外根据需要也可以含有能与它们共聚合的单体单元(c)。本发明并没有特别限制单体成分(A2)的组成比，但是单体成分(A2)的组成比优选芳香族烯烃化合物单体单元(a)为 50~90 质量%，氰化乙烯基化合物单体单元(b)为 10~50 质量%，共聚合可能的单体单元(c)为 0~40 质量% (a+b+c=100 质量%)。单体成分(A2)的组成比如果不在上述比例范围内，镀覆基材用树脂组合物的成型加工性或镀覆性能至少有一方会变差。

芳香族烯烃化合物单体单元(a)可以列举出例如苯乙烯、 α -甲基苯乙烯和乙烯基甲苯等，其中优选苯乙烯。氰化乙烯基化合物单体单元(b)可以列举出例如丙烯腈、甲基丙烯腈等，其中优选丙烯腈。

与它们共聚合可能的单体单元(c)可以列举出甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸 2-乙基己酯等甲基丙烯酸酯；丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯等丙烯酸酯；N-苯基马来酰亚胺等马来酰亚胺化合物等。

在橡胶质聚合物(A1)上接枝聚合作为接枝成分的单体成分(A2)，得到接枝共聚物(A)，接枝聚合可以采用公知的方法，对这些方法没有特别的限定。另外，在接枝聚合时，为了调整接枝聚合物的分子量或接枝率，可以使用各种链转移剂。

另外，接枝共聚物(A)优选含有 70~99 质量%的丙酮溶媒不溶成分，另外用丙酮可溶成分的 0.2 g/dl N,N-二甲基甲酰胺溶液在 25℃的温度下测定的还原黏度为 0.30~0.70 dl/g。

此处，丙酮溶媒可溶成分大多是在橡胶质聚合物(A1)上接枝聚合作为接枝成分的单体成分(A2)时一起生成的，它是只由单体成分(A2)

构成的无接枝聚合物。因此，例如作为接枝共聚物(A)使用含有70质量%的丙酮溶媒不溶成分时，就可计算出剩余的30质量%的无接枝聚合物是其它共聚物(B)。

在树脂组合物(C)中的接枝共聚物(A)的混合量为10~60质量%(在(A)+(B)=100质量%中)。接枝共聚物(A)的混合量低于10质量%时，镀覆基材用树脂组合物的耐冲击性或镀覆粘着强度会降低。接枝共聚物(A)的混合量超过60质量%时，镀覆基材用树脂组合物的阻燃性会降低。因此，接枝共聚物(A)的混合量优选小于等于25质量%。另外，接枝共聚物(A)的混合量低于10质量%或超过60质量%，镀成零件的热循环性(Thermal Cycle)会降低。此处，热循环性指例如在低温和高温的环境交互使用镀成零件的情况下，镀层不会产生膨胀的特性。

对于本发明使用的其它聚合物(B)，没有特别的限定，但是为了增强镀覆基材用树脂组合物的成型性或机械强度等，优选使用由芳香族烯烃化合物单体单元(a)、氰化乙烯基化合物单体单元(b)、以及根据需要可以与它们共聚合可能的单体单元(c)构成的共聚物(B-1)、聚碳酸酯树脂(B-2)、聚酰胺树脂(B-3)、聚酯树脂(B-4)所构成的组中选择的化合物。其中上述化合物可单独使用或两种或两种以上组合使用。

上述共聚物(B-1)的具体例子有苯乙烯-丙烯腈共聚物(SAN树脂)、 α -甲基苯乙烯-丙烯腈共聚物、苯乙烯- α -甲基苯乙烯-丙烯腈共聚物、苯乙烯-丙烯腈-甲基丙烯酸甲酯共聚物、苯乙烯-丙烯腈-N-苯基马来酰亚胺共聚物、苯乙烯-丙烯腈-马来酸酐共聚物等。

在共聚物(B-1)中芳香族烯烃化合物单体单元(a)的含有量优选在50~90质量%范围，更优选在60~80质量%范围。另外，在共聚物(B-1)中氰化乙烯基化合物单体单元(b)的含有量优选在10~50质量%范围，更优选在20~40质量%范围。如果在上述的范围中，那么得到的镀覆基材用树脂组合物的成型加工性与镀覆性能会更好。

另外，在使用共聚合可能的单体单元(c)的情况下，优选比例为小于等于40质量%。如果比例超过40质量%，就会有镀覆基材用树脂组

合物的成型加工性或镀覆性能变得达不到要求的情况。

对于共聚物(B-1)的分子量没有特别的限制,优选以 0.2 g/dl 的 N,N-二甲基甲酰胺溶液在 25℃测定的还原黏度为 0.4~1.4 dl/g。

聚碳酸酯树脂(B-2)可以由二羟基二芳基烷烃得到,当然也可以有任意支链。该聚碳酸酯树脂(B-2)可以根据公知的方法制造,一般将二羟基或多羟基化合物与光气或碳酸二酯反应而制造。

适宜的二羟基二芳基烷烃是羟基的邻位具有烷基的化合物。二羟基二芳基烷烃较佳的具体例子可以列举出 4,4'-二羟基-2,2'-二苯基丙烷(=双酚 A)、四甲基双酚 A 以及双-(4-羟基苯基)-对二异丙基苯等。

另外,分枝聚碳酸酯例如可以由多羟基取代二羟基化合物的一部份例如 0.2~2 摩尔%而制造。多羟基化合物的具体例子可以列举出间苯三酚、4,6-二甲基-2,4,6-三(4-羟基苯基)庚烯、4,6-二甲基-2,4,6-三(4-羟基苯基)庚烷、1,3,5-三(4-羟基苯基)苯等。

另外,聚碳酸酯树脂(B-2)的分子量没有特别的限制,优选粘度平均分子量(M_v)为 15000~35000。

聚酰胺树脂(B-3)可以使用具有三元环或三元环以上的内酰胺、能聚合的 ω-氨基酸或二元酸和二胺经由缩聚等得到的聚酰胺。

例如可以列举出 ε-己内酰胺、氨基己酸、庚内酰胺、7-氨基庚酸、11-氨基十一烷酸、9-氨基壬酸等聚合物,1,6-己二胺、壬二胺、十一亚甲基二胺、十二亚甲基二胺、间二甲苯二胺等二胺和对苯二甲酸、异苯二甲酸、己二酸、癸二酸、十二烷二元酸、戊二酸等二羧酸缩聚而得到的聚合物或其共聚物。具体地可列举出尼龙 6、尼龙 11、尼龙 12、尼龙 4·6、尼龙 6·6、尼龙 6·10、尼龙 6·12 等。

聚酯树脂(B-4)含有大于等于 50 质量%的主要由碳数为 8~22 的芳香族二羧酸和碳数为 2~22 的烷撑乙二醇或环烷撑乙二醇形成的聚合物,根据要求聚酯树脂也可以含有例如己二酸或癸二酸等作为构成单元的低级脂肪族二羧酸。另外,聚酯树脂还可以含有聚乙二醇、聚四甲撑二醇等聚烯烃二元醇作为构成单元。特别优选的聚酯树脂可列举出聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚对苯二甲酸四亚甲基二

醇酯、聚萘二甲酸丁二醇酯等。其中这些聚酯树脂可单独使用或两种或两种以上混合使用。

在其它的聚合物(B)中,可以单独使用一种上述共聚物(B-1)、聚碳酸酯树脂(B-2)、聚酰胺树脂(B-3)、聚酯树脂(B-4),也可以两种或两种以上组合使用。可以列举出例如苯乙烯-丙烯腈共聚物(SAN树脂、B-1)和聚碳酸酯树脂(B-2)、SAN树脂(B-1)和聚酰胺树脂(B-3)、SAN树脂(B-1)和聚酯树脂(B-4)、聚碳酸酯树脂(B-2)和聚酯树脂(B-4)等的两种聚合物的组合;SAN树脂(B-1)和聚碳酸酯树脂(B-2)和聚酯树脂(B-4)等的三种聚合物的组合等。其中从得到的镀覆基材用树脂组合物的成型性或机械强度等的平衡性优良的角度出发,优选SAN树脂(B-1)和聚碳酸酯树脂(B-2)的组合、SAN树脂(B-1)和聚碳酸酯树脂(B-2)和聚酯树脂(B-4)的组合。

在树脂组合物(C)中其它聚合物(B)的混合量为40~90质量%(在(A)+(B)=100质量%),优选50~80质量%。

另外,作为其它聚合物(B),在组合使用两种或两种以上聚合物的情况下,共聚物(B-1)、聚碳酸酯树脂(B-2)、聚酰胺树脂(B-3)、聚酯树脂(B-4)优选按照下述组成比包含在其它聚合物(B)中。

作为其它聚合物(B),在组合使用苯乙烯-丙烯腈共聚物(SAN树脂、B-1)和聚碳酸酯树脂(B-2)的情况下,其它聚合物(B)优选含共聚物(B-1)1~65质量%,聚碳酸酯树脂(B-2)35~99质量%((B-1)和(B-2)的总量为100质量%)。

作为其它聚合物(B),在组合使用SAN树脂(B-1)和聚酰胺树脂(B-3)的情况下,其它聚合物(B)优选含共聚物(B-1)10~50质量%,聚酰胺树脂(B-3)50~90质量%((B-1)和(B-3)的总量为100质量%)。

另外作为其它聚合物(B),在组合使用SAN树脂(B-1)和聚酯树脂(B-4)的情况下,其它聚合物(B)优选含共聚物(B-1)15~55质量%,聚酯树脂(B-4)45~85质量%((B-1)和(B-4)的总量为100质量%)。

另外作为其它聚合物(B)，在组合使用聚碳酸酯树脂(B-2)和聚酯树脂(B-4)的情况下，其它聚合物(B)优选含聚碳酸酯树脂(B-2) 25~85 质量%，聚酯树脂(B-4) 15~75 质量% ((B-2) 和 (B-4) 的总量为 100 质量%)。

另外作为其它聚合物(B)，在组合使用 SAN 树脂(B-1) 和聚碳酸酯树脂(B-2) 和聚酯树脂(B-4) 的情况下，其它聚合物(B) 优选含共聚物(B-1) 1~69 质量%，聚碳酸酯树脂(B-2) 30~98 质量% 聚酯树脂(B-4) 1~69 质量% ((B-1) 和 (B-2) 和 (B-4) 的总量为 100 质量%)。

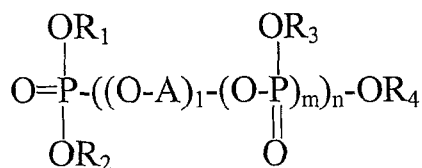
这些聚合物(B-1) ~ (B-4) 分别在上述范围时，能得到较佳的镀覆基材用树脂组合物的成型性或机械强度、镀覆特性等的平衡性。

另外，作为其它聚合物(B)，即使在组合使用两种或两种以上聚合物的情况下，在树脂组合物(C) 中的其它聚合物(B) 的混合量仍为 40~90 质量% ((A) + (B) = 100 质量%)。

本发明的镀覆基材用树脂组合物是相对于 100 质量份的上述树脂组合物(C)，将分子量超过 326 的磷酸酯系阻燃剂(D) 或红磷系阻燃剂(D') 混合而得到的。

磷酸酯系阻燃剂(D) 例如可以使用公知的阿克苏诺贝尔(アクゾノーベル)(株) 制、旭电化工业(株) 制、味的素杰出技术(味の素フラインテクノ)(株) 制、亚尔贝玛尔(アルベマール) 浅野(株) 制、大湖化学(グレートレイクスケミカル) 日本(株) 制、大八化学(株) 制等的分子量超过 326 的磷酸酯系阻燃剂。

构成本发明的树脂组合物的磷酸酯系阻燃剂(D) 可以举出用下式表示的磷酸酯系化合物，除了限定分子量需超过 326 以外，没有其他特别的限定。



(其中, $\text{R}_1 \sim \text{R}_4$ 分别表示独立的氢原子或有机基团, $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{R}_3 = \text{R}_4 = \text{H}$ 的情况除外。A 表示两价或两价以上的有机基, l 表示 0 或 1, m 表示大于等于 1 的整数, n 表示大于等于 0 的整数。)

在上述式中, 有机基团例如可以是取代的或未取代的烷基、环烷基、芳基等。另外, 如果是有取代的情况, 不对取代基做限定, 可以列举出烷基、环烷基、烷氧基、烷硫基、芳基、芳氧基、芳硫基等。另外, 这些取代基组合形成的基团 (例如: 芳基烷氧基烷基) 或者这些取代基通过氧原子、氮原子、硫原子等连接而组合形成的基团 (例如: 芳基磺酰基芳基等) 也可以作为取代基。另外, 2 价以上的有机基指从上述有机基中, 除去 1 个或 1 个以上的与碳原子结合的氢原子而得到的 2 价或 2 价以上的基团。可以列举出例如亚烷基、(取代) 亚苯基、多核酚类 (例如, 从双酚 A 衍生的基团), 另外, 2 个或 2 个以上的游离原子价的相对位置是任意的。特别优选的例子, 作为前体的二醇类可以列举出氢醌、间苯二酚、二酚基甲烷、二酚基二甲基甲烷、二羟基联苯、*p,p'*-二羟基二苯砜、二羟基萘等。

磷酸酯化合物可列举出磷酸三辛酯、磷酸三丁氧基乙酯、磷酸三甲苯酯、磷酸三二甲苯酯、磷酸甲苯二苯酯、磷酸二甲苯二苯酯、磷酸辛基二苯酯、磷酸二苯基-2-乙基甲苯酯、磷酸三(异丙基苯)酯、磷酸间苯二酚基二苯酯, $\text{R}_1 \sim \text{R}_4$ 为烷氧基 (例如: 甲氧基、乙氧基以及丙氧基) 或 (取代) 苯氧基 (例如: 苯氧基、甲基 (取代) 苯氧基) 的二磷酸双酚 A 酯、二磷酸氢醌酯、二磷酸间苯二酚酯、三磷酸三羟基苯酯等熟知的双酚 A-双 (磷酸二甲苯基酯)、亚苯基双 (磷酸二苯基酯)、亚苯基双 (磷酸联甲苯基酯)、亚苯基双 (磷酸联二甲苯基酯) 等的聚磷酸酯。上述化合物可单独使用或两种或两种以上合用。优选磷酸三二甲苯酯、亚

苯基双(磷酸二苯基酯)、亚苯基双(磷酸联二甲苯基酯)、亚苯基双(磷酸联甲苯基酯)、双酚 A-双(磷酸二甲苯基酯),更优选亚苯基双(磷酸二苯基酯)、亚苯基双(磷酸联二甲苯基酯)。

由于分子量超过 326 的磷酸酯系阻燃剂(D)不容易挥发,在成型时不会气化,因此可以得到外观良好的树脂成型品。磷酸酯系阻燃剂(D)的分子量优选大于等于 368,分子量更优选大于等于 686。另外,从不是卤素系化合物这一点来看,是一种环保型阻燃剂。

磷酸酯系阻燃剂(D)的混合量为 5~40 质量份,当混合量小于 5 质量份时,镀覆基材用树脂组合物的阻燃性达不到要求,当混合量超过 40 质量份时,镀覆基材用树脂组合物的耐热性或耐冲击性会变差。优选混合量范围为 6~35 质量份,更优选范围为 7~30 质量份。

除了磷酸酯系阻燃剂(D)以外,还可以将公知的非卤素系阻燃剂与树脂组合物(C)混合,也可以与磷酸酯系阻燃剂(D)合用。作为非卤素系阻燃剂,可以举出无机阻燃剂,例如氢氧化铝等。

另外,本发明的镀覆基材用树脂组合物,也可以将红磷系阻燃剂(D')代替磷酸酯系阻燃剂(D),按照相对于树脂组合物(C)100 质量份混合。

红磷系阻燃剂(D'),例如可以使用日本化学(株)制和磷化学工业(株)制的红磷系阻燃剂等公知的化合物。红磷系阻燃剂优选热硬化性树脂或者热硬化性树脂和金属氢氧化物覆盖而被稳定化的化合物,例如日本化学(株)制「LP 系列」、「EP 系列」、磷化学工业(株)制「诺巴红(ノーバレット)系列」、「诺巴伊塞尔(ノーバエクセル)系列」等。由于红磷系阻燃剂(D')不容易挥发,在成型时不会气化,因此可以得到外观良好的树脂成型品。另外从不是卤素系化合物这一点来看是一种环保型阻燃剂。

红磷系阻燃剂(D')的混合量为 2~40 质量份。当红磷系阻燃剂(D')的混合量小于 2 质量份时,镀覆基材用树脂组合物的阻燃性降低,当混合量超过 40 质量份时,镀覆基材用树脂组合物耐冲击性变差。优选混合量范围为 3~30 质量份。另外,由于红磷系阻燃剂(D')单独存在具有

起火性，因此优选预先和接枝共聚物（A）和/或其它聚合物（B）中的一种或一种以上混合，使其母体胶（Master Batch）化。

除了红磷系阻燃剂（D'）以外，还可以将公知的非卤素系阻燃剂与树脂组合物（C）混合，也可以与红磷系阻燃剂（D'）合用。作为非卤素系阻燃剂，可以举出磷系阻燃剂，例如间苯二酚（二苯基）磷酸酯、磷酸三烯丙酯、芳香族磷酸酯等磷酸酯系。除此之外，也可以使用氢氧化铝等无机阻燃剂。

另外，在本发明的组合物中，为了防止燃烧时滴落，也可以含有作为阻燃辅助剂的含有聚四氟乙烯或四氟乙烯的化合物或硅氧烷系聚合物。在使用含有聚四氟乙烯或四氟乙烯的化合物的情况下，使用量相对于树脂组合物（C）的100质量份优选0.5质量份或0.5质量份以下。

在本发明的镀覆基材用树脂组合物中，相对于上述树脂组合物（C）的100质量份，也可以混合0.1~50质量份，优选10~30质量份的无机填充材料（E）。当无机填充材料（E）的混合量小于0.1质量份时，达不到充分增加刚性、热传导性等特性增加的效果，另一方面当混合量超过50质量份时，有成型性达不到要求的情况。

此处混合的无机填充材料（E）可举出玻璃纤维、碳纤维等的无机纤维；在无机纤维上覆盖一层金属的物质；硅灰石、滑石、云母、玻璃薄片、玻璃珠、钛酸钾、碳酸钙、碳酸镁、碳黑、高导电性碳黑（Ketjen Black）等的无机物；铁、铜、锌、铝等金属或合金及其氧化物的纤维、粉末等。上述物质可单独使用或两种或两种以上组合使用。特别从用少量混合就能获得刚性强的观点出发，优选使用碳纤维。

另外在本发明的镀覆基材用树脂组合物中，根据需要可以适当的混合其他改性剂、脱膜剂、对于光或热的稳定剂、阻燃辅助剂、防静电剂、颜料等各种添加剂。

本发明的镀覆基材用树脂组合物可以使用通常公知的混炼装置混炼并挤出，然后以通常公知的成型加工法成型，制成树脂成型品。加工成型法可以列举出例如射出成型法、射出压缩成型机法、挤出法、吹气成型法、真空成型法、压空成型法、研光机成型法及充气成型法等。其中

为了得到适于大量生成、尺寸精确度高的树脂成型品，以射出成型法、射出压缩成型法为佳。

本发明的镀覆基材用树脂组合物加工成型得到的树脂成型品的平均厚度，根据产品的用途或形状等不同而各异，通常为 0.5~5.0mm。要求厚度薄、重量轻的便携仪器的外壳通常为 0.5~1.5mm。

上述的树脂成型品，根据需要在进行表面粗糙化处理后，进行公知的导电处理，接着进行电镀处理，从而得到在表面形成金属镀层的镀成零件。得到的镀成零件具有良好的 EMI 屏蔽性、刚性、耐冲击性、热传导性等。

表面粗糙化处理是为了防止金属镀层与树脂成型品剥离不好而进行的，可以使用公知的方法。例如，镀覆基材用树脂组合物含有的其它聚合物 (B) 中，在含有共聚物 (B-1) 的情况下，即共聚物 (B-1) 单独存在的情况下，或者共聚物 (B-1) 和从聚碳酸酯树脂 (B-2)、聚酰胺树脂 (B-3)、聚酯树脂 (B-4) 三种树脂中选出的一种或一种以上树脂的聚合物合金的情况下，通常可以使用铬酸-硫酸混合溶液，在含有聚酰胺树脂 (B-3) 的情况下，通常可以使用盐酸或氯化锡溶液。

导电处理是为了使树脂成型品能够导电进行电镀处理而做的处理，例如有通过非电解电镀处理，从而在树脂组合物的表面形成导电性非电解镀层的方法。

为了析出非电解镀层，将表面经粗糙化处理的树脂成型品或表面未进行粗糙化处理的树脂成型品浸渍在锡-钯溶液中，或者进行金属钯阴极真空喷镀等的处理，必须使具有催化作用的钯等金属附着于树脂成型品的表面。

在浸渍在锡-钯溶液的方法中，其它聚合物 (B) 在包括共聚物 (B-1) 的情况下，由于共聚物 (B-1) 含有氰化乙烯基单体单元，因此可以直接吸附锡-钯而进行非电解电镀。另一方面在除上述以外的情况下，为了吸附锡-钯，必须用表面活性剂处理，或者与其他具有极性的树脂混炼或在表面进行涂饰处理等处理，另外只要能够达到该目的，处理方法没有特别的限定。

析出非电解镀层的方法有，进行含有镍等的金属微粒的涂饰，然后以镍粒子等作为催化剂析出非电解镀层的方法。非电解电镀的金属种类可列举出铜、镍、银等例子。

另外，作为其他导电处理的方法，可列举出在镀覆基材用树脂组合物中将碳黑或碳素纤维、金属粉末、金属纤维、或者碳纤维或其他纤维布上进行了镀覆处理的物质进行混炼的方法、涂布导电性涂料的方法、溅镀或真空蒸镀金属的方法等。

接着进行的电镀处理可以利用公知的方法进行，所形成的金属镀层例如是铜、镍、钴、铬、银、金等。

本发明的镀成零件是至少对树脂成型品的一部分施行镀覆处理而形成金属镀层的物品。该金属镀层可以根据需要覆盖树脂成型品的一部分，但是为了充分发挥镀成零件的特性，即良好的 EMI 屏蔽性、弯曲弹性率、刚性、耐冲击性、热传导性等，金属镀层优选覆盖树脂成型品的整个表面（包括非有效面）或覆盖整个表面积（包括非有效面）的 90% 或 90% 以上。

另外镀覆处理所形成的金属镀层的厚度优选大于等于 5 微米。在厚度不足 5 微米的情况下，镀成零件的刚性达不到要求。

另外在树脂成型品的表面与里面都形成金属镀层的情况下，表面金属镀层厚度与里面金属镀层厚度的差优选小于等于 20%。如果大于 20%，金属镀层在树脂成型品表面析出时所产生的抗拉应力在树脂成型品的表面与里面有大的差异，结果导致树脂成型品蓄积了许多歪曲应力，而容易产生不适合要求的情况。

另外金属镀层并不限定为单层结构，也可以是两层或两层以上的多层结构。另外，在多层结构的金属镀层中，并没有限制各层金属种类或组合情况，只要金属镀层的厚度总和大于等于 5 微米，就可以不限定各层的厚度。

另外也可以在镀层上施行涂处理后再使用。

本发明的镀成零件可列举出例如电脑（也包括笔记型电脑）、投影仪（包括液晶投影仪）、电视、打印机、传真机、复印机、MD 等的音响仪

器、游戏机、照相机（包括摄影机、数码相机等）、荧幕等影像仪器、乐器、移动办公仪器（电子记事簿、PDA 等）、照明仪器、电话（包括移动电话）等通信器材的外壳、钓具、扒金库物品等的娱乐器具、车辆用制品、家具用制品、卫浴制品、建材用制品等的各种零件，特别适合于笔记本电脑或便携仪器的外壳。

以上所述的镀覆基材用树脂组合物的成型性等的生产稳定性、尺寸精确度、机械强度、镀覆性能均良好，并且也考虑到环境保护的问题。另外，对该镀覆基材用的树脂组合物进行成型加工而得到的树脂成型品，通过镀覆处理形成金属镀层，从而可以制造热传导性优良的高性能镀成零件。

实施例

以下是具体的实施例。但本发明并不限于这些实施例。另外，实施例中的「部」和「%」分别表示「质量份」和「质量%」。

[接枝共聚物 (A-I) 的制造]

在固体成分含量为 35%、平均粒径为 0.08 微米的 100 份聚丁二烯胶乳（固体成分）中，一边搅拌一边添加由 85% 丙烯酸正丁酯单元与 15% 甲基丙烯酸单元组成的平均粒径为 0.08 微米的 2 份共聚物胶乳（固体成分）。持续搅拌 30 分钟后，可以得到平均粒径为 0.28 微米的增大的（肥大化）丁二烯系橡胶质聚合物胶乳。

将得到的增大的丁二烯系橡胶质聚合物胶乳放入反应容器中，然后加入 100 份蒸馏水、4 份木松香乳化剂、0.4 份デモール N（商品名，花王（株）制，萘磺酸甲醛缩合物）、0.04 份氢氧化钠、0.7 份右旋糖。一边搅拌一边升温，当内部温度达到 60℃ 时，加入 0.1 份硫酸亚铁、0.4 份焦磷酸钠、0.06 份连二亚硫酸钠。接着，用 90 分钟连续滴入下述混合物，再放置 1 小时使之冷却。

丙烯腈	30 份
苯乙烯	70 份
氢过氧化枯烯	0.45 份
叔十二烷硫醇	1 份

将得到的接枝共聚物胶乳用稀硫酸凝固后，经洗净、过滤、干燥得到接枝共聚物（A-1）的干燥粉末。

接枝共聚物（A-1）的丙酮可溶成分为 27 质量%。

[接枝共聚物（A-2）的制造]

在反应器中装入下述比例的原料，然后在氮气置换下，持续搅拌 4 小时后结束聚合，得到橡胶胶乳。

丙烯酸正丁酯	98 份
二甲基丙烯酸-1,3-丁二醇酯	1 份
甲基丙烯酸烯丙酯	1 份
琥珀酸二辛酯磺酸钠	2.0 份
去离子水	300 份
过硫酸钾	0.3 份
十二水磷酸氢二钠	0.5 份
十二水磷酸二氢钠	0.3 份

取出 100 份上述橡胶胶乳（固体成分）放在反应釜中，加入 280 份离子交换水稀释，并升温至 70℃。

另一方面，在丙烯腈 / 苯乙烯 = 29 / 71（质量比）组成的 100 份单体混合物中溶解 0.7 份苯甲酰过氧化物，用氮气置换后，利用定量泵将该单体混合物以 30 份/小时的速度加入上述橡胶胶乳的反应器中。在加入全部单体后，将系统内温度升至 80℃，持续搅拌 30 分钟，得到接枝共聚物胶乳。聚合率为 99%。

将以上述方法制造的胶乳，一边搅拌一边加入 0.15% 氯化铝（ $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ）水溶液（90℃）中，该氯化铝水溶液的量全部乳胶量的 3 倍，然后使之凝固。在加入全部胶乳后，将凝固槽内的温度升至 93℃，放置 5 分钟。将其冷却、利用离心机脱去液体，然后进行洗涤、干燥，得到接枝共聚物（A-2）的干燥粉末。

接枝共聚物（A-2）的丙酮可溶成分为 21 质量%。

[接枝共聚物（A-3）的制造]

以聚丁二烯 / 聚丙烯酸丁酯的合成橡胶作为橡胶质聚合物的接枝共

聚物，其合成方法如下。

在固体成分含量为 35%、平均粒径为 0.08 微米的聚丁二烯胶乳 20 份（固体成分）中，一边搅拌一边添加由 82%丙烯酸正丁酯单元和 18%甲基丙烯酸单元组成的 0.4 份平均粒径为 0.10 微米的共聚物胶乳（固体成分）。持续搅拌 30 分钟后，得到平均粒径为 0.36 微米的增大的二烯系橡胶胶乳。

将 20 份得到的增大的二烯系橡胶胶乳（固体成分）移至反应容器中后，加入 1 份歧化松香酸钾、150 份离子交换水以及下述的单体混合物，进行氮置换并升温至 50℃（内部温度）。然后加入下述溶液，该溶液是将 0.0002 份硫酸亚铁、0.0006 份乙二胺四乙酸二钠盐和 0.25 份雕白粉溶解在 10 份的离子交换水中形成的溶液。

丙烯酸正丁酯	80 份
甲基丙烯酸烯丙酯	0.32 份
二甲基丙烯酸乙二醇酯	0.16 份

反应结束时的内部温度为 75℃，然后升温至 80℃，持续反应 1 小时，聚合率到达 98.8%，得到增大的二烯系橡胶和聚丙烯酸烷基酯系橡胶的合成橡胶。取出 50 份由增大的二烯系橡胶和聚丙烯酸烷基酯系橡胶组成的合成橡胶（固体成分）放在反应釜中，加入 140 份离子交换水稀释，升温至 70℃。

另一方面，制备 50 份丙烯腈 / 苯乙烯 = 29/71（质量比）组成的接枝单体混合物，在其中溶解 0.35 份苯甲酰过氧化物后，进行氮置换。利用定量泵将该单体混合物以 15 份/小时的速度加入上述反应系统中。在加入全部单体后，将系统内温度升至 80℃，持续搅拌 30 分钟，得到接枝共聚物胶乳。其聚合率为 99%。

将以上述方法制造的胶乳一边搅拌一边加入乳胶总量 3 倍的 0.5%硫酸水溶液，然后使之凝固。在加入全部胶乳后，将凝固槽内的温度升至 93℃，放置 5 分钟。将其冷却、利用离心机脱去液体，然后进行洗涤、干燥，得到接枝共聚物（A-3）的干燥粉末。

接枝共聚物（A-3）的丙酮可溶成分为 20 质量%。

[接枝共聚物 (A-4) 的制造]

以聚硅氧烷橡胶 / 聚丙烯酸丁酯的合成橡胶作为橡胶质聚合物的接枝共聚物, 其合成方法如下。

将 96 份八甲基四环硅氧烷、2 份 γ -甲基丙烯酸丙基二甲氧基甲基硅烷和 2 份正硅酸乙酯混合, 得到 100 份硅氧烷系混合物。然后, 加入 300 份溶有 0.67 份十二烷基苯磺酸钠的蒸馏水, 在均相混合器中以 10000 转 / 2 分钟搅拌后, 向均化器中通一次 30MPa 的压力, 得到稳定的预混合有机硅氧烷胶乳。另一方面, 在带有试剂注入容器、冷却管、套管加热器以及搅拌装置的反应器中加入 2 份十二烷基苯磺酸和 98 份蒸馏水制备成 2% 的十二烷基苯磺酸水溶液。加热该水溶液至 85℃, 在 85℃ 条件下, 用 4 个小时的时间持续滴入预混合有机硅氧烷胶乳。在滴入结束后, 维持该温度 1 小时, 再冷却。该反应溶液在室温下放置 48 小时后, 用氢氧化钠水溶液中和。将用这样的方法得到的胶乳 (L-1) 的一部分, 在 170℃ 干燥 30 分钟, 求出固体成分为 17.3%。

其次在带有试剂注入容器、冷却管、套管加热器及搅拌装置的反应器中加入 119.5 份聚有机硅氧烷胶乳 (L-1)、0.8 份聚氧乙烯烷基苯基醚硫酸钠, 并加入 203 份蒸馏水混合。然后, 加入由 53.2 份丙烯酸正丁酯、0.21 份甲基丙烯酸烯丙酯、0.11 份二甲基丙烯酸-1,3-丁二醇酯和 0.13 份过氧化氢叔丁基组成的混合物。通过在反应器中通入氮气流, 进行周围气体的氮气置换, 再升温至 60℃。当内部的温度到达 60℃ 时, 加入 0.0001 份硫酸亚铁、0.0003 份乙二胺四乙酸二钠盐和 0.24 份雕白粉溶解在 10 份蒸馏水中形成的水溶液, 开始自由基聚合。由于丙烯酸酯成分的聚合, 液体温度上升至 78℃。维持此状态 1 小时, 完成丙烯酸酯成分的聚合, 得到聚有机硅氧烷和丙烯酸丁酯橡胶的合成橡胶胶乳。

当反应器内的液体温度低于 60℃ 后, 加入水溶液, 该水溶液是将 0.4 份雕白粉溶解在 10 份蒸馏水中配制而成。然后, 用大约 1 小时的时间, 滴入 11.1 份丙烯腈、33.2 份苯乙烯以及 0.2 份过氧化氢叔丁基组成的混合液, 进行聚合。滴加结束后, 维持 1 小时, 然后再加入 0.0002 份硫酸亚铁、0.0006 份乙二胺四乙酸二钠盐以及 0.25 份雕白粉溶解在 10 份蒸

馏水中形成的水溶液。然后，用大约 40 分钟的时间，滴入 7.4 份丙烯腈、22.2 份苯乙烯以及 0.1 份过氧化氢叔丁基组成的混合液，进行聚合。滴加结束后，维持 1 小时，再进行冷却，可以得到在聚有机硅氧烷和丙烯酸丁酯橡胶构成的合成橡胶中接枝丙烯腈-苯乙烯共聚物的接枝共聚物胶乳。

然后，将醋酸钙以 5% 的比例溶解在 150 份水溶液中，并且在 60℃ 加热搅拌。在上述溶液中缓慢地滴入 100 份接枝共聚物胶乳，使上述溶液凝固。然后，分离、洗净析出物后，干燥，得到接枝共聚物 (A-4) 的干燥粉末。

接枝共聚物 (A-4) 的丙酮可溶成分为 26 质量%。

[共聚物 (B-1a) 的制造]

组成为 30% 丙烯腈单元、70% 苯乙烯单元的共聚物通过悬浮聚合法制造。

[聚碳酸酯树脂 (B-2a)]

聚碳酸酯树脂 (B-2a) 使用三菱工程塑料 (株) 制的「7022A」。

[聚酰胺树脂 (B-3a)]

聚酰胺树脂 (B-3a) 使用宇部兴产 (株) 制的「1011FB」。

[聚对苯二甲酸丁酯树脂 (B-4a)]

聚对苯二甲酸丁酯树脂 (B-4a) 使用三菱丽阳 (株) 制的「坚韧物 (Tough Pet) PBT N1000」。

[实验例 1~38、比较例 1~11]

以表 1~3 所示的比例，混合接枝共聚物 (A)、其它聚合物 (B)、磷酸酯系阻燃剂 (D) 和无机填充材料 (E)，制备镀覆基材用树脂组合物。但是，各接枝共聚物 (A) 中含有作为其它聚合物 (B) 计算出的丙酮可溶成分。因此在表中即表示出上述接枝共聚物 (A) 的实际混合量和从中除去丙酮可溶成分的净量，同时也表示出作为其它聚合物 (B) 计算出的接枝共聚物 (A) 中丙酮可溶成分量。另外，磷酸酯系阻燃剂 (D) 使用旭电化工业 (株) 制「雅迪卡司达辅 (アデカスタブ) FP-500」(分子量 686，表中表示为 D-1)、「雅迪卡司达辅 (アデカスタブ) FP-700」

(分子量 692, 表中表示为 D-2)、大八化学(株)制「CR-733S」(分子量 574, 表中表示为 D-3)、「PX-200」(分子量 686, 表中表示为 D-4)、味的素杰出技术(味の素ファインテクノ)(株)制「克罗尼德司(クロニテックス)TCP」(分子量 368, 表中表示为 D-5)、「克罗尼德司(クロニテックス)TXP」(分子量 410, 表中表示为 D-6)、「雷欧佛斯(レオフォス)BAPP」(分子量 692, 表中表示为 D-7)。另外, 在比较例 1~3 中, 阻燃剂使用分子量为 326 的磷酸三亚苯酯(表中表示为 F-1)。无机填充材料(E)使用日本电气玻璃(株)制「ECS03-T191」(表中表示为 GF)玻璃纤维、三菱丽阳(株)制的「TR06U」(表中表示为 CF)碳纤维。

然后, 对所得到的各镀覆基材用树脂组合物, 用下述的方法评价其阻燃性、成型性及镀覆性。另外, 使各镀覆基材用树脂组合物成型后, 依照下述的镀覆工序在上面形成金属镀层, 评价各种物理性质。

其结果如表 4~6 所示。

[阻燃性]

制作试验片(12.7mm×127mm×1.0mm [厚度]), 依照 UL94 进行燃烧试验。

表中的符号意义如下:

◎: V-0 等级

○: V-2 等级

×: 小于等于 V-2 等级

此处简单地说明基于 UL94 燃烧试验的内容。

将垂直支撑的长方形状的试验片下端接触燃烧器火焰 10 秒钟, 然后将燃烧器火焰从试验片移开。当火焰消失后, 再接触燃烧器火焰进行同样的操作。然后记录第一次接触火焰结束后的火焰燃烧持续时间, 第二次火焰燃烧持续时间与无火焰燃烧持续时间的总和, 并根据是否有燃烧落下物进行判断。在 UL94 中各等级的基准如下述。

V-0: 第一次火焰燃烧持续时间在 10 秒以内, 第二次火焰燃烧持续时间与无火焰燃烧持续时间的总和在 30 秒以内, 另外无燃烧落下物。

V-1: 第一次有火焰燃烧持续时间在 10 秒和 30 秒之间, 第二次火焰燃烧持续时间与无火焰燃烧持续时间的总和在 30 秒和 60 秒之间, 另外无燃烧落下物。

V-2: 第一次有火焰燃烧持续时间在 10 秒和 30 秒之间, 第二次有火焰燃烧持续时间与无火焰燃烧持续时间的总和在 30 秒和 60 秒之间, 另外有燃烧落下物。

[成型性]

(1) 产生裂痕

使箱状成型品 (297mm×185mm×20mm [1.25mm 厚]) 成型, 确认是否有裂痕产生。

表中符号的意义如下:

○: 无

×: 有

(2) 产生弯曲

使箱状成型品 (297mm×185mm×20mm [1.25mm 厚]) 成型, 确认是否产生大于等于 2mm 的弯曲。

表中符号的意义如下:

○: 无

×: 有

(3) 气体附着

经过 100 次喷射连续成型箱状成型品 (297mm×185mm×20mm [1.25mm 厚]), 确认模具上是否有气体附着。

表中符号的意义如下:

◎: 确认无气体附着物

○: 经过 100 次喷射产生气体污点 (部分气体附着物)

△: 经过 80 次喷射产生气体污点 (部分气体附着物)

×: 经过 50 次喷射产生气体附着物

[镀覆性]

通过下述 [镀覆工序], 对箱状成型品 (297mm×185mm×20mm

[1.25mm 厚]) 进行镀覆处理, 确认有无不良镀覆。

表中符号的意义如下:

◎: 确认无不良的镀覆

○: 产生 0~1% 比例的部分不良镀覆

△: 产生 1~5% 比例的部分不良镀覆

×: 产生 5% 或 5% 以上比例的不良镀覆

[弯曲弹性率]

以测定的弯曲弹性率作为刚性率的指标。以如下所示的[镀覆工序], 对试验片(10mm×100mm×4mm [厚度])进行镀覆处理, 然后根据 ASTM D-790 测定。

[摆锤式冲击强度]

以如下所示的[镀覆工序], 对试验片(12.7mm×63.5mm×3.2mm [厚度])进行镀覆处理, 然后根据 ASTM D-256 测定。采用本试验方法, 只要数值大于等于 200 J/m, 实际应用就没有问题。

[热循环性]

用如下所示的[镀覆工序], 对平板(100mm×100mm×3mm [厚度])进行镀覆处理, 然后在下述热循环条件下进行试验, 确认镀层有无膨胀。

(热循环条件)

以-30℃×1 小时→23℃×15 分钟→80℃×1 小时→23℃×1 小时作为一个循环, 进行三个循环。

表中符号的意义如下:

○: 无变化

×: 只在出入口附近膨胀

××: 出入口附折以外的部分也膨胀

×××: 全都膨胀

[热传导率]

用如下所示的[镀覆工序], 对平板(100mm×100mm×3mm [厚度])进行镀覆处理, 然后使用 ShothermQ™ 快速热传导计(昭和电工(株)制)测定热传导率。

[镀覆工序]

(1) 脱脂 (60℃×3 分钟) → (2) 水洗 → (3) 蚀刻 (CrO₃400 g/l、H₂SO₄200cc/l、60℃×8 分钟) → (4) 水洗 → (5) 酸处理 (常温 1 分钟) → (6) 水洗 → (7) 催化处理 (25℃×3 分钟) → (8) 水洗 → (9) 活化处理 (40℃×5 分钟) → (10) 水洗 → (11) 化学镍镀覆 → (12) 水洗 → (13) 电解铜电镀 (镀层厚度为 15 微米, 20℃×20 分钟) → (14) 水洗 → (15) 电解镍电镀 (镀层厚度为 10 微米, 55℃×15 分钟) → (16) 水洗 → (17) 干燥。

但是, 实验例 19 和实验例 20 进行的镀覆, 省略了上述步骤 (13) 和步骤 (14) 的工序, 而且在步骤 (15) 的工作时间为 6 分钟, 镀层厚度为 4 微米。

由表 4~6 可以清楚地看出, 本实施例的任一个镀覆基材用树脂组合物, 都具有良好的阻燃性、成型性和镀覆性。另外, 将树脂组合物成型加工得到的树脂成型品上设置金属镀层, 使树脂成行品不仅具有良好的弯曲弹性率、冲击强度、热传导性, 而且具有良好的热循环性 (镀覆性能)。

表 1

实 施 例	接枝聚合物 (A)				橡胶质聚合物		其它聚合物 (B)					阻燃剂		无机填充材料(E)	
	实际混合量			除去丙酮可溶成分的净量	含有量 (质量%)	平均粒径 (μm)	(A) 中丙酮可 溶成分	B-1a	B-2a	B-3a	B-4a	D-1	GF	CF	
	A-1	A-2	A-3	A-4											
1	40				29.2	20	0.28	10.8	60			30			
2		40			31.6	20	0.25	8.4	60			30			
3			40		32	20	0.36	8	60			30			
4				40	29.6	20	0.14	10.4	60			30			
5			40		32	20	0.36	8	60			30	25		
6			40		32	20	0.36	8	60			30			10
7	20				14.6	10	0.28	5.4	10	70		20			
8		20			15.8	10	0.25	4.2	10	70		20			
9			20		16	10	0.36	4	10	70		20			
10				20	14.8	10	0.14	5.2	10	70		20			
11			20		16	10	0.36	4	10	70		20	25		
12			20		16	10	0.36	4	10	70		20			10
13			20		16	10	0.36	4	10	70		20			20
14			20		16	10	0.36	4	10	70		20			30
15			25		20	12.5	0.36	5	25		50	30			10
16			25		20	12.5	0.36	5	25		50	30			10
17			15		12	7.5	0.36	3		70	15	20			10
18				15	11.1	7.5	0.14	3.9	10	70	5	20			10
19			40		32	20	0.36	8	60			30			10
20			20		16	10	0.36	4	10	70		20			10

表 2

实 施 例	接枝聚合物 (A)		橡胶质聚合物		其它聚合物 (B)			阻 燃 剂						无机填充材料(E)	
	实际混含量 A-3	除去丙酮 可溶成分的净量	含有量 (质量%)	平均粒径 (μm)	(A) 中丙酮 可溶成分	B-1a	B-2a	D-2	D-3	D-4	D-5	D-6	D-7	GF	CF
21	20	16	10	0.36	4	10	70	20							
22	20	16	10	0.36	4	10	70	20						25	
23	20	16	10	0.36	4	10	70	20							10
24	20	16	10	0.36	4	10	70		20						
25	20	16	10	0.36	4	10	70		20					25	
26	20	16	10	0.36	4	10	70		20						10
27	20	16	10	0.36	4	10	70			20					
28	20	16	10	0.36	4	10	70			20				25	
29	20	16	10	0.36	4	10	70			20					10
30	20	16	10	0.36	4	10	70				20				
31	20	16	10	0.36	4	10	70				20			25	
32	20	16	10	0.36	4	10	70				20				10
33	20	16	10	0.36	4	10	70					20			
34	20	16	10	0.36	4	10	70					20		25	10
35	20	16	10	0.36	4	10	70						20		
36	20	16	10	0.36	4	10	70						20		
37	20	16	10	0.36	4	10	70							25	
38	20	16	10	0.36	4	10	70						20		10

表 3

比较 例	接枝聚合物 (A)			橡胶质聚合物		其它聚合物 (B)			阻 燃 剂		无机填充材料(E)	
	实际混含量		除去丙酮 可溶成分的净量	含有量 (质量%)	平均粒径 (μm)	(A)中丙酮 可溶成分	B-1a	B-2a	D-1	F-1	GF	CF
	A-2	A-3										
1	20		15.8	10	0.25	4.2	5	75		15		
2	20		15.8	10	0.25	4.2	5	75		15	25	
3	20		15.8	10	0.25	4.2	5	75		15		10
4		8	6.4	4	0.36	1.6	92		30			
5		80	64	40	0.36	16	35		30			
6		8	6.4	4	0.36	1.6	22	70	20			
7		80	64	40	0.36	16		35	20			
8		40	32	20	0.36	8	60		4	-		
9		25	20	12.5	0.36	5	10	70	4			
10		40	32	20	0.36	8	60		50			
11		25	20	12.5	0.36	5	10	70	50			

表 4

实施例	阻燃性	成型性			镀覆性	各种特性			
		产生 裂痕	产生 弯曲	气体 附着		弯曲弹性率 (Mpa)	摆锤式冲击强度 (J/m)	热循环性	热传导率 (W/m·℃)
1	○	○	○	◎	◎	6800	无断裂	○	0.60
2	○	○	○	◎	◎	6800	无断裂	○	0.60
3	○	○	○	◎	◎	6800	无断裂	○	0.60
4	○	○	○	◎	◎	6800	无断裂	○	0.60
5	○	○	○	◎	◎	13500	410	○	0.80
6	○	○	○	◎	◎	14000	400	○	0.84
7	◎	○	○	◎	◎	7000	无断裂	○	0.60
8	◎	○	○	◎	◎	7000	无断裂	○	0.60
9	◎	○	○	◎	◎	7000	无断裂	○	0.60
10	◎	○	○	◎	◎	7000	无断裂	○	0.61
11	◎	○	○	◎	◎	14000	550	○	0.81
12	◎	○	○	◎	◎	15000	440	○	0.85
13	◎	○	○	◎	◎	21000	490	○	0.90
14	◎	○	○	◎	◎	25000	460	○	0.92
15	○	○	○	◎	◎	15000	580	○	0.84
16	○	○	○	◎	◎	14000	430	○	0.85
17	◎	○	○	◎	◎	14000	560	○	0.82
18	◎	○	○	◎	◎	15000	440	○	0.85
19	○	○	○	◎	◎	7200	240	○	0.70
20	◎	○	○	◎	◎	8000	240	○	0.72

表 5

实施例	阻燃性	成型性			镀覆性	各种特性			
		产生 裂痕	产生 弯曲	气体 附着		弯曲弹性率 (Mpa)	摆锤式冲击强度 (J/m)	热循环性	热传导率 (W/m·℃)
21	◎	○	○	◎	◎	7000	无断裂	○	0.60
22	◎	○	○	◎	◎	14000	550	○	0.81
23	◎	○	○	◎	◎	15000	440	○	0.85
24	◎	○	○	○	◎	7000	无断裂	○	0.60
25	◎	○	○	○	◎	14000	540	○	0.81
26	◎	○	○	○	◎	15000	430	○	0.85
27	◎	○	○	◎	◎	7000	无断裂	○	0.60
28	◎	○	○	◎	◎	14000	550	○	0.81
29	◎	○	○	◎	◎	15000	440	○	0.85
30	◎	○	○	△	△	7000	无断裂	○	0.60
31	◎	○	○	△	△	14000	550	○	0.81
32	◎	○	○	△	△	15000	440	○	0.85
33	◎	○	○	○	○	7000	无断裂	○	0.60
34	◎	○	○	○	○	14000	550	○	0.81
35	◎	○	○	○	○	15000	440	○	0.85
36	◎	○	○	◎	◎	7000	无断裂	○	0.60
37	◎	○	○	◎	◎	14000	540	○	0.81
38	◎	○	○	◎	◎	15000	430	○	0.85

表 6

比较例	阻燃性	成型性			镀覆性	各种特性			
		产生 裂痕	产生 弯曲	气体 附着		弯曲弹性率 (Mpa)	摆锤式冲击强度 (J/m)	热循环性	热传导率 (W/m·℃)
1	◎	○	○	×	×	7000	无断裂	○	0.60
2	◎	○	○	×	×	13300	430	○	0.81
3	◎	○	○	×	×	13500	320	○	0.86
4	○	○	○	◎	◎	7000	330	××	0.60
5	×	○	○	◎	◎	6500	无断裂	××	0.60
6	◎	○	○	◎	◎	7200	360	××	0.60
7	×	○	○	◎	◎	6700	无断裂	××	0.60
8	×	○	○	◎	◎	7000	无断裂	○	0.60
9	×	○	○	◎	◎	7200	无断裂	○	0.60
10	○	○	○	◎	◎	6300	100	○	0.60
11	◎	○	○	◎	◎	6500	120	○	0.60

[实施例 39~58, 比较例 12~20]

分别以表 7 和表 8 所示的比例, 混合接枝共聚物 (A)、其它聚合物 (B)、红磷系阻燃剂 (D') 和无机填充材 (E), 制备成镀覆基材用树脂组合物。各接枝共聚物 (A) 含有作为其它聚合物 (B) 计算得到的丙酮可溶成分。因此, 表中即表示出上述接枝共聚物 (A) 的实际混合量和从中除去丙酮可溶成分净量, 也表示出作为其它聚合物 (B) 计算得到的接枝共聚物 (A) 中丙酮可溶成分的量。另外, 红磷系阻燃剂 (D') 使用磷化学工业 (株) 制「诺巴伊塞尔 (ノーバエクセル) 140」。无机填充材料 (E) 使用与实验例 1~38 相同的材料。

然后, 与实验例 1~38 一样, 对于得到的各镀覆基材用树脂组合物, 以前述方法评价其阻燃性、成型性及镀覆性。

其结果如表 9 和表 10 所示。

由表 9 和表 10 可以清楚地看出, 本实施例的任一个镀覆基材用树脂组合物都具有良好的阻燃性、成型性与镀覆性, 而且将其成型加工而得到的树脂成型品上设置一层金属镀层, 使其不但具有良好的弯曲弹性率、冲击强度、热传导性, 其热循环性 (镀覆性能) 也很优良。

表 7

比较例	接枝聚合物 (A)				橡胶质聚合物		其它聚合物 (B)					阻燃剂 (D')	无机填充材料(E)		
	实际混合量			除去丙酮可溶成分的净量	含有量 (质量%)	平均粒径 (μm)	(A) 中丙酮可 溶成分	B-1a	B-2a	B-3a	B-4a		GF	CF	
	A-1	A-2	A-3												A-4
39	40				29.2	20	0.28	10.8	60				30		
40		40			31.6	20	0.25	8.4	60				30		
41			40		32.0	20	0.36	8.0	60				30		
42				40	29.6	20	0.14	10.4	60				30		
43			40		32.0	20	0.36	8.0	60				30	25	
44			40		32.0	20	0.36	8.0	60				30		10
45	25				18.3	12.5	0.28	6.7	25	50			3		
46		25			19.8	12.5	0.25	5.2	25	50			3		
47			25		20.0	12.5	0.36	5.0	25	50			3		
48				25	18.5	12.5	0.14	6.5	25	50			3		
49			25		20.0	12.5	0.36	5.0	25	50			3	25	
50			25		20.0	12.5	0.36	5.0	25	50			3		10
51			25		20.0	12.5	0.36	5.0	25	50			3		20
52			25		20.0	12.5	0.36	5.0	25	50			3		30
53			25		20.0	12.5	0.36	5.0	25		50		30		10
54			25		20.0	12.5	0.36	5.0	25			50	30		10
55			25		20.0	12.5	0.36	5.0		50		25	3		10
56				20	14.8	10	0.14	5.2	20	50		10	3		10
57			40		32.0	20	0.36	8.0	60				30		10
58			25		20.0	12.5	0.36	5.0	25	50			3		10

表 8

实 施 例	接枝聚合物 (A)		橡胶质聚合物 含有量 (质量%)	平均粒径 (μm)	其它聚合物 (B)				阻 燃 剂 (D')	无机填充材料(E)
	实际混合量 A-3	除去丙酮 可溶成分的净量			(A) 中丙酮 可溶成分	B-1a	B-2a	B-3a		
12			0					100	30	20
13	8	6.4	4	0.36	1.6	92			30	
14	65	64.0	32.5	0.36	16.0	35			30	
15	8	6.4	4	0.36	1.6	42	50		3	
16	65	64.0	32.5	0.36	16.0		35		3	
17	40	32.0	20	0.36	8.0	60			1	
18	25	20.0	12.5	0.36	5.0	25	50		1	
19	40	32.0	20	0.36	8.0	60			50	
20	25	20.0	12.5	0.36	5.0	25	50		50	

表 9

实施例	阻燃性	成型性			镀覆性	各种特性			
		产生 裂痕	产生 弯曲	气体 附着		弯曲弹性率 (Mpa)	摆锤式冲击强度 (J/m)	热循环性	热传导率 (W/m•℃)
39	◎	○	○	◎	◎	7000	无断裂	○	0.60
40	◎	○	○	◎	◎	7000	无断裂	○	0.60
41	◎	○	○	◎	◎	7000	无断裂	○	0.60
42	◎	○	○	◎	◎	7000	无断裂	○	0.60
43	◎	○	○	◎	◎	13500	410	○	0.80
44	◎	○	○	◎	◎	14000	400	○	0.84
45	◎	○	○	◎	◎	7000	无断裂	○	0.60
46	◎	○	○	◎	◎	7000	无断裂	○	0.60
47	◎	○	○	◎	◎	7000	无断裂	○	0.60
48	◎	○	○	◎	◎	7000	无断裂	○	0.61
49	◎	○	○	◎	◎	14000	550	○	0.81
50	◎	○	○	◎	◎	15000	440	○	0.85
51	◎	○	○	◎	◎	21000	490	○	0.90
52	◎	○	○	◎	◎	25000	460	○	0.92
53	◎	○	○	◎	◎	15000	580	○	0.84
54	◎	○	○	◎	◎	14000	430	○	0.85
55	◎	○	○	◎	◎	14000	560	○	0.82
56	◎	○	○	◎	◎	15000	440	○	0.85
57	◎	○	○	◎	◎	7200	240	○	0.70
58	◎	○	○	◎	◎	8000	240	○	0.72

表 10

比较例	阻燃性	成型性			镀覆性	各种特性			
		产生 裂痕	产生 弯曲	气体 附着		弯曲弹性率 (Mpa)	摆锤式冲击强度 (J/m)	热循环性	热传导率 (W/m•℃)
12	◎	×	×	◎	◎	23000	650	×	0.80
13	◎	○	○	◎	◎	7000	330	×	0.60
14	×	○	○	◎	◎	7000	无断裂	×	0.60
15	◎	○	○	◎	◎	7000	360	×	0.60
16	×	○	○	◎	◎	7000	无断裂	×	0.60
17	×	○	○	◎	◎	7000	无断裂	○	0.60
18	×	○	○	◎	◎	7000	无断裂	○	0.60
19	◎	○	○	◎	◎	7000	120	○	0.60
20	◎	○	○	◎	◎	7000	150	○	0.60

产业上应用的可能性

如上所述本发明的镀覆基材用树脂组合物具有良好的成型性等的生产稳定性、尺寸精确度、机械强度、镀覆性能，并且也考虑到了环境保护。另外对该镀覆基材用的树脂组合物进行成型加工而得到的树脂成型品，进行镀覆处理形成金属镀层，从而可以制造良好热传导性的优良镀成零件。因此，本发明的工业意义极大。

另外在不脱离本发明的主要特征的情况下，当然能够以其他各种形式实施。上述实施形式只是些例子，不能作限定的解释。另外本发明的范围由权利要求的范围进行限定，不局限于说明书的内容。因此，属于该权利要求书的均等范围的各种变形或变换，均包括在本发明的申请范围内。