



## (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 104583317 B

(45) 授权公告日 2016. 02. 10

(21) 申请号 201380043357. 1

(22) 申请日 2013. 09. 12

(30) 优先权数据

2012-203365 2012. 09. 14 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2015. 02. 13

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2013/075386 2013. 09. 12

(87) PCT国际申请的公布数据

W02014/042283 EN 2014. 03. 20

(73) 专利权人 三菱工程塑料株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 茂木笃志 丸山博义

(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事

务所(普通合伙) 11277

代理人 刘新宇 李茂家

(51) Int. Cl.

C08L 69/00(2006. 01)

(56) 对比文件

WO 2009/141799 A1, 2009. 11. 26, 权利要求  
1-20.

JP 特开 2002-309076 A, 2002. 10. 23, 说明  
书表 2.

审查员 王正伟

权利要求书1页 说明书20页 附图1页

(54) 发明名称

激光直接成型用树脂组合物、树脂成型品及  
具有镀层的树脂成型品的制造方法

(57) 摘要

提供能够实现较高镀覆性的树脂组合物。所述树脂组合物,相对于 100 重量份的包含 30 至 100 重量%的聚碳酸酯树脂和 70 重量%以下的苯乙烯系树脂的树脂组分,包含 10 至 100 重量份的经施胶剂覆盖的玻璃纤维和 2 至 20 重量份的激光直接成型添加剂,其中所述施胶剂包含选自聚烯烃树脂和硅酮树脂的至少一种。

1. 一种激光直接成型用树脂组合物,其相对于 100 重量份的包含 30 至 100 重量%的聚碳酸酯树脂和 70 重量%以下的苯乙烯系树脂的树脂组分,包含 10 至 100 重量份的经施胶剂覆盖的玻璃纤维和 2 至 20 重量份的激光直接成型添加剂,

其中所述施胶剂包含选自聚烯烃树脂和硅酮树脂的至少一种,且

其中所述激光直接成型添加剂为 (1) 作为金属组分的含量包含 90 重量%以上的锡和 2 至 7 重量%的锑、并进一步包含 0.0005 重量%以上的铅和 / 或铜金属氧化物,或 (2) 包含用含有锡作为主组分并含有锑的组合物覆盖的、含有氧化钛的金属氧化物颗粒。

2. 根据权利要求 1 所述的激光直接成型用树脂组合物,其以玻璃纤维的 0.1 至 5.0 重量%的百分比包含所述施胶剂。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的激光直接成型用树脂组合物,其中所述聚烯烃树脂为聚乙烯树脂。

4. 根据权利要求 1 或 2 所述的激光直接成型用树脂组合物,其以 10 重量%以上的量包含苯乙烯系树脂作为所述树脂组分。

5. 根据权利要求 1 或 2 所述的激光直接成型用树脂组合物,其进一步包含弹性体和 / 或磷系稳定剂。

6. 根据权利要求 5 所述的激光直接成型用树脂组合物,其中所述磷系稳定剂为选自双(2,6-二叔丁基-4-甲基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯、单硬脂酸磷酸酯和 / 或二硬脂酸磷酸酯、环状新戊烷四基双(十八烷基亚磷酸酯)、和三(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯的至少一种。

7. 根据权利要求 1 或 2 所述的激光直接成型用树脂组合物,其以全部激光直接成型用树脂组合物的 60 重量%以上的量包含所述树脂组分。

8. 根据权利要求 1 或 2 所述的激光直接成型用树脂组合物,其中全部树脂组分中除所述聚碳酸酯树脂和所述苯乙烯系树脂以外的树脂的量为 5 重量%以下。

9. 一种树脂成型品,该树脂成型品通过将根据权利要求 1 至 8 中任一项所述的激光直接成型用树脂组合物成型而获得。

10. 根据权利要求 9 所述的树脂成型品,其进一步包含在所述树脂成型品的表面上的镀层。

11. 根据权利要求 10 所述的树脂成型品,其中所述镀层具有作为天线的性能。

12. 根据权利要求 9 至 11 中任一项所述的树脂成型品,该树脂成型品为移动电子装置部件。

13. 一种具有镀层的树脂成型品的制造方法,其包括使用激光照射通过将根据权利要求 1 至 8 中任一项所述的激光直接成型用树脂组合物成型而获得的树脂成型品的表面,然后施加金属以形成镀层。

14. 根据权利要求 13 所述的具有镀层的树脂成型品的制造方法,其中所述镀层为铜镀层。

15. 一种具有天线的移动电子装置部件的制造方法,其包括根据权利要求 13 或 14 所述的具有镀层的树脂成型品的制造方法。

## 激光直接成型用树脂组合物、树脂成型品及具有镀层的树脂成型品的制造方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及激光直接成型用树脂组合物（以下可简称为“树脂组合物”）。此外，本发明涉及由所述树脂组合物成型生产的树脂成型品，和其中在树脂成型品表面形成镀层的具有镀层的树脂成型品的制造方法。

### 背景技术

[0002] 近来，随着手机（包括智能手机）的发展，对手机内置天线的各种制造方法展开了研究。特别地，对三维设计手机内置天线的制造方法存在需求。激光直接成型（下文中可称为“LDS”）技术作为三维天线成型技术之一受到了关注。LDS 技术是，例如，使用激光照射包含 LDS 添加剂的树脂成型品的表面，仅使激光照射部分活化，然后将金属施加于活化部分引起镀层的形成的技术。这种技术的特征在于，能够直接在树脂基体的表面上制造金属结构例如天线而不使用粘结剂等。例如，W02011/095632 A、W02011/076729 A 和 W02011/076730 A 中公开了这种 LDS 技术。

### 发明内容

#### [0003] 发明要解决的问题

[0004] 此处，伴着 LDS 技术的进步，需要能够实现较高镀覆性（plating property）的树脂组合物。本发明的目的是解决常规技术的问题，并提供能够实现较高镀覆性的树脂组合物。

#### [0005] 用于解决问题的方案

[0006] 在这种情况下，作为本发明者们广泛研究的结果，已发现当使用经特定的施胶剂进行表面覆盖的玻璃纤维时，可提供具有优良镀覆性的 LDS 用树脂组合物，从而完成了本发明。具体地，上述问题已通过以下方法<1>，优选通过方法<2>至<14>得到解决。

[0007] <1> 一种激光直接成型用树脂组合物，其相对于 100 重量份的包含 30 至 100 重量%的聚碳酸酯树脂和 70 重量%以下的苯乙烯系树脂的树脂组分，包含 10 至 100 重量份的经施胶剂覆盖的玻璃纤维和 2 至 20 重量份的激光直接成型添加剂，其中所述施胶剂包含选自聚烯烃树脂和硅酮树脂的至少一种。

[0008] <2> 根据<1>的激光直接成型用树脂组合物，其以玻璃填料的 0.1 至 5.0 重量%的百分比包含所述施胶剂。

[0009] <3> 根据<1>或<2>的激光直接成型用树脂组合物，其中所述聚烯烃树脂为聚乙烯树脂。

[0010] <4> 根据<1>至<3>中任一项的激光直接成型用树脂组合物，其中所述激光直接成型添加剂包含含有锡和锑的金属氧化物。

[0011] <5> 根据<1>至<4>中任一项的激光直接成型用树脂组合物，其中所述激光直接成型添加剂为（1）包含 90 重量%以上的锡和 2 至 7 重量%的锑、并进一步包含 0.0005 重

量%以上的铅和 / 或铜作为金属组分的金属氧化物,或包含 (2) 用含有锡作为主组分并包含铈的组合物覆盖的、含有氧化钛的金属氧化物颗粒。

[0012] <6> 根据 <1> 至 <5> 中任一项的激光直接成型用树脂组合物,其以 10 重量%以上的量包含苯乙烯树脂作为所述树脂组分。

[0013] <7> 根据 <1> 至 <6> 中任一项的激光直接成型用树脂组合物,其进一步包含弹性体和 / 或磷系稳定剂。

[0014] <8> 一种树脂成型品,该树脂成型品通过将根据 <1> 至 <7> 中任一项的激光直接成型组合物成型而获得。

[0015] <9> 根据 <8> 的树脂成型品,其进一步包含在所述树脂成型品的表面上的镀层。

[0016] <10> 根据 <8> 或 <9> 的树脂成型品,该树脂成型品为移动电子装置部件。

[0017] <11> 根据 <9> 或 <10> 的树脂成型品,其中所述镀层具有作为天线的性能。

[0018] <12> 一种具有镀层的树脂成型品的制造方法,其包含使用激光照射通过将根据 <1> 至 <7> 中任一项的热塑性树脂组合物成型而获得的树脂成型品的表面,然后施加金属以形成镀层。

[0019] <13> 根据 <12> 的具有镀层的树脂成型品的制造方法,其中所述镀层为铜镀层。

[0020] <14> 一种具有天线的移动电子装置部件的制造方法,其包含根据 <12> 或 <13> 的具有镀层的树脂成型品的制造方法。

[0021] 发明的效果

[0022] 根据本发明,可提供具有优良镀覆性的树脂组合物。

## 附图说明

[0023] [图 1] 图 1 为示出在树脂成型品表面上提供镀层的工艺的示意图。在图 1 中,附图标记 1 表示树脂成型品,2 表示激光,3 表示用激光进行照射的部分,4 表示镀覆溶液,5 表示镀层。

[0024] [图 2] 示出本发明的树脂组合物中树脂组分和玻璃纤维之间的关系的实例之一的部分截面图。图 2 中,10 表示树脂组分,11 表示玻璃填料,12 表示施胶剂,13 表示间隙。

[0025] [图 3] 示出常规的树脂组合物中树脂组分和玻璃纤维之间的关系的实例之一的部分截面图。图 3 中,10A 表示树脂组分,11A 表示玻璃填料,12A 表示施胶剂。

## 具体实施方式

[0026] 下文中,将对本发明的内容进行具体说明。同时,在本发明中,表述“至”用于表示在前的数值和在后的数值包括在内分别作为上限值和下限值。

[0027] 根据本发明的树脂组合物,其特征在于相对于 100 重量份的包含 30 至 100 重量%的聚碳酸酯树脂和 70 重量%以下的苯乙烯系树脂的树脂组分,包含 10 至 100 重量份的经施胶剂覆盖的玻璃纤维和 2 至 20 重量份的激光直接成型添加剂,其中所述施胶剂包含选自聚烯烃树脂和硅酮树脂的至少一种。根据该配方,可实现较高的镀覆性。此外,可提供具有优良的机械性、低介电常数、优良的色调和难以分解的树脂组合物。

[0028] 下文中,将详细说明根据本发明的树脂组合物。

[0029] < 聚碳酸酯树脂组分 >

[0030] 对本发明所使用的聚碳酸酯树脂没有特殊限定,可使用任意的芳族聚碳酸酯、脂族聚碳酸酯、芳族-脂族聚碳酸酯。其中,优选芳族聚碳酸酯,更优选通过芳族二羟基化合物与碳酰氯(phosgene)或碳酸二酯反应得到的热塑性芳族聚碳酸酯聚合物或共聚物。

[0031] 所述芳族二羟基化合物包括 2,2-双(4-羟苯基)丙烷(=双酚 A)、四甲基双酚 A、双(4-羟苯基)-对二异丙基苯、氢醌、间苯二酚、4,4'-二羟基二苯基,等等,并优选双酚 A。此外,为了制备具有高不燃性的组合物,可使用其中一个以上的四烷基磺酸磷(tetraalkylphosphonium sulfonate)与上述芳族二羟基化合物键合的化合物,或者包含硅氧烷结构并在两端具有酚 OH 基的聚合物或低聚物等。

[0032] 本发明所使用的优选聚碳酸酯树脂包括源于 2,2-双(4-羟苯基)丙烷的聚碳酸酯树脂;和源于 2,2-双(4-羟苯基)丙烷及其他芳族二羟基化合物的聚碳酸酯共聚物。

[0033] 聚碳酸酯树脂的分子量是在使用二氯甲烷作为溶剂的情况下根据 25℃ 温度下的溶液粘度换算得到的粘度平均分子量,优选为 14,000 至 30,000,更优选为 15,000 至 28,000,进一步优选为 16,000 至 26,000。当粘度平均分子量在上述范围内时,机械强度良好且可成型性同样良好,因而是优选的。

[0034] 对聚碳酸酯树脂的制备方法没有特殊限定,在本发明中,可使用通过任意方法例如碳酰氯法(界面聚合法)和熔融法(酯交换法)制造的聚碳酸酯树脂。另外,在本发明中,可使用通过在通常熔融法进行制造工艺之后对端 OH 的量进行控制的工艺制造的聚碳酸酯树脂。

[0035] 此外,本发明所使用的聚碳酸酯树脂不仅可以是作为未加工原材料(virgin material)的聚碳酸酯树脂,而且可以是由用过的产品再生得到的聚碳酸酯树脂,所谓的再生聚碳酸酯树脂。

[0036] 关于本发明所使用的其他聚碳酸酯树脂,可参考例如 JP 2012-072338A 第 0018 至 0066 段的描述,在此将其引入本文。

[0037] 本发明的树脂组合物可仅包含一种聚碳酸酯树脂,或可包含两种以上的聚碳酸酯树脂。

[0038] 本发明的树脂组合物中,聚碳酸酯树脂在全树脂组分中的比例优选 30 至 100 重量%,更优选 45 至 75 重量%,进一步优选 52 至 70 重量%。

[0039] < 苯乙烯系树脂 >

[0040] 本发明的树脂组合物除聚碳酸酯树脂以外可包含苯乙烯系树脂作为树脂组分。

[0041] 所述苯乙烯系树脂指选自下列聚合物组成的组中的至少一种聚合物:包含苯乙烯系单体的苯乙烯系聚合物;苯乙烯系单体和其它可共聚乙烯基系单体的共聚物;在橡胶质聚合物的存在下,通过苯乙烯系单体共聚或通过苯乙烯系单体和能够与苯乙烯系单体共聚的聚合性乙烯基系单体共聚而获得的聚合物。其中,优选使用在橡胶质聚合物的存在下,通过苯乙烯系单体共聚而得到的共聚物,或苯乙烯系单体和其它可共聚乙烯基系单体的共聚物。

[0042] 苯乙烯系单体的具体实例包括苯乙烯、苯乙烯衍生物如  $\alpha$ -甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯、二乙烯基苯、乙基乙烯基苯、二甲基苯乙烯、对叔丁基苯乙烯、溴代苯乙烯或二溴代苯乙烯,且其中,优选苯乙烯。同时,可单独使用这些或以其两种以上的混合物使用。

[0043] 能够与上述苯乙烯系单体共聚的乙烯基系单体的实例包括:乙烯基氰基化合物,

如丙烯腈或甲基丙烯腈；丙烯酸烷基酯，如丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸戊酯、丙烯酸己酯、丙烯酸 2-乙基己酯、丙烯酸辛酯或丙烯酸环己酯；甲基丙烯酸烷基酯，如甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸戊酯、甲基丙烯酸己酯、甲基丙烯酸 2-乙基己酯、甲基丙烯酸辛酯或甲基丙烯酸环己酯；丙烯酸芳基酯，如丙烯酸苯酯或丙烯酸苯甲酯；甲基丙烯酸芳基酯，如甲基丙烯酸苯酯或甲基丙烯酸苯甲酯；含环氧基的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯，如丙烯酸缩水甘油酯或甲基丙烯酸缩水甘油酯；马来酰亚胺类单体，如马来酰亚胺、N,N-甲基马来酰亚胺或 N-苯基马来酰亚胺；和  $\alpha$  ,  $\beta$  - 不饱和羧酸或其酸酐，如丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸、马来酸酐、富马酸或衣康酸等。

[0044] 另外，能够与苯乙烯系单体共聚的橡胶质聚合物的实例包括：聚丁二烯；聚异戊二烯；苯乙烯-丁二烯无规共聚物和嵌段共聚物；丙烯腈-丁二烯无规共聚物和嵌段共聚物；丙烯腈-丁二烯共聚物；丁二烯与丙烯酸烷基酯或甲基丙烯酸烷基酯的共聚物；聚丁二烯-聚异戊二烯类共聚物；乙烯和  $\alpha$  - 烯烃的共聚物，如乙烯-异戊二烯无规共聚物和嵌段共聚物、或乙烯-丁二烯无规共聚物和嵌段共聚物；乙烯和  $\alpha$  ,  $\beta$  - 不饱和羧酸酯的共聚物，如乙烯-甲基丙烯酸酯共聚物或乙烯-丙烯酸丁酯共聚物；乙烯-醋酸乙烯酯共聚物；乙烯-丙烯-非共轭二烯三聚物，如乙烯-丙烯-己二烯共聚物；丙烯酸类橡胶；和由聚有机硅氧烷橡胶和聚丙烯酸烷基酯或聚甲基丙烯酸烷基酯橡胶组成的复合橡胶等。

[0045] 这种苯乙烯系树脂的实例包括，例如，聚苯乙烯树脂、高抗冲聚苯乙烯树脂 (HIPS)、丙烯腈-苯乙烯共聚物 (AS 树脂)、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物 (ABS 树脂)、甲基丙烯酸甲酯-丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物 (MABS 树脂)、丙烯腈-苯乙烯-丙烯酸类橡胶共聚物 (ASA 树脂)、丙烯腈-乙烯丙烯类橡胶-苯乙烯共聚物 (AES 树脂)、苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯共聚物 (MS 树脂)、和苯乙烯-马来酸酐共聚物等。

[0046] 其中，优选丙烯腈-苯乙烯共聚物 (AS 树脂)、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物 (ABS 树脂)、丙烯腈-苯乙烯-丙烯酸类橡胶共聚物 (ASA 树脂) 或丙烯腈-乙烯丙烯类橡胶-苯乙烯共聚物 (AES 树脂)，更优选丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物 (ABS 树脂)、丙烯腈-苯乙烯-丙烯酸类橡胶共聚物 (ASA 树脂) 或丙烯腈-乙烯丙烯类橡胶-苯乙烯共聚物 (AES 树脂)，特别优选丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物 (ABS 树脂)。

[0047] 上述苯乙烯系树脂可通过如乳化聚合、溶液聚合、块状聚合、悬浮聚合或块状-悬浮聚合的方法来制备，但在本发明中，在所谓苯乙烯系聚合物或苯乙烯系无规共聚物或嵌段共聚物的情况下，通过块状聚合、悬浮聚合或块状-悬浮聚合而制备的苯乙烯系树脂是适合的，且在苯乙烯系接枝共聚物的情况下，通过块状聚合、块状-悬浮聚合或乳化聚合而制备的苯乙烯系树脂是适合的。

[0048] 在本发明中，特别适合使用的丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物 (ABS 树脂) 是通过将丙烯腈和苯乙烯接枝至丁二烯橡胶组分而制备的热塑性接枝共聚物、与丙烯腈和苯乙烯的共聚物的混合物。所述丁二烯橡胶组分优选为在 100 重量%的 ABS 树脂组分中的 5 至 40 重量%，更优选为 10 至 35 重量%，特别优选为 13 至 25 重量%。另外，橡胶粒径优选为 0.1 至 5  $\mu\text{m}$ ，更优选为 0.2 至 3  $\mu\text{m}$ ，进一步优选为 0.3 至 1.5  $\mu\text{m}$ ，特别优选为 0.4 至 0.9  $\mu\text{m}$ 。所述橡胶粒径的分布可为单峰分布或具有两个以上的峰的多峰分布的任意一种。

[0049] 本发明的树脂组合物可仅包含一种苯乙烯系树脂，或可包含两种以上的苯乙烯系

树脂。

[0050] 在本发明的树脂组合物中,苯乙烯系树脂在全树脂组分中的比例优选为 70 重量%以下,更优选为 55 重量%以下,进一步优选为 45 重量%以下。另外,苯乙烯系树脂在全树脂组分中的比例优选为 10 重量%以上,更优选为 30 重量%以上。

[0051] 此外,本发明的树脂组合物可在不偏离本发明的主旨的范围内包含其它树脂组分。然而,其它树脂在全树脂组分中优选 5 重量%以下。

[0052] 在本发明的树脂组合物中,树脂组分优选为总组合物的 60 重量%以上,更优选为 70 重量%以上。

[0053] < 玻璃填料 >

[0054] 本发明的树脂组合物包含玻璃填料。所述玻璃填料包含玻璃纤维、板状玻璃、玻璃珠、玻璃鳞片,优选玻璃纤维。

[0055] 所述玻璃填料由玻璃组合物如 A 玻璃、C 玻璃、E 玻璃和 S 玻璃制成,且特别地,优选 E 玻璃(无碱玻璃),这是因为其对聚碳酸酯树脂没有不利影响。

[0056] 所述玻璃纤维指沿长度方向以直角切割具有完整圆形或多边形截面形状并且具有纤维状外观的材料。

[0057] 本发明的树脂组合物所使用的玻璃纤维可为单丝或多根单丝捻线。

[0058] 所述玻璃纤维的形状可为通过连续卷绕单丝或多根单丝捻线而得到的“玻璃粗纱”、切成 1 至 10mm 长的“短切丝(chopped strand)”、或研磨成具有长度为约 10 至 500  $\mu\text{m}$  的粉末的“研磨纤维”中的任意一种。这种玻璃纤维可以商品名“Glasslon Chopped Strand”或“Glasslon Milled Fiber”由 ASAHI FIBER GLASS Co.,Ltd. 商业制造,并且可容易获得。不同形状的玻璃纤维还可一同使用。

[0059] 另外,根据本发明,还优选具有异形截面形状的玻璃纤维。该异形截面形状意味着,当垂直于纤维长度方向的截面的长径和短径分别假定为 D2 和 D1 时,由长径/短径(D2/D1)表示的扁平率,例如,优选为 1.5 至 10,更优选为 2.5 至 10,进一步优选为 2.5 至 8,特别优选为 2.5 至 5。这种扁平玻璃纤维可参照 JP 2011-195820A 的第 0065 至 0072 段的描述,在此将其引入本文。

[0060] 所述玻璃珠为具有 10 至 100  $\mu\text{m}$  的外径的球形珠,且例如,易于以“EGB731”的商品名从 Potters-Ballotini Co.,Ltd. 处商购。另外,所述玻璃鳞片为具有 1 至 20  $\mu\text{m}$  的厚度和 0.05 至 1mm 的一边长度的鳞片状的那些,且例如,易于以“FLEKA”的商品名从 Nippon Sheet Glass Co.,Ltd. 处商购。

[0061] 作为本发明的树脂组合物的进一步提高镀覆性的第一实施方案,实施方案示例为使用具有 200  $\mu\text{m}$  以下的平均纤维长度的玻璃纤维。从镀覆性提高的观点,该实施方案所使用的玻璃纤维的平均纤维长度优选为 200  $\mu\text{m}$  以下,更优选为 150  $\mu\text{m}$  以下,进一步优选为 120  $\mu\text{m}$  以下。另外,下限优选为 5  $\mu\text{m}$  以上,更优选为 7  $\mu\text{m}$  以上,进一步优选为 15  $\mu\text{m}$  以上。另外,所述玻璃纤维的平均纤维直径优选为 5 至 15  $\mu\text{m}$ ,更优选为 7 至 15  $\mu\text{m}$ ,特别优选为 9 至 15  $\mu\text{m}$ 。当平均纤维直径小于 5  $\mu\text{m}$  时,存在损害聚碳酸酯树脂组合物的可成型性的情况,而且当平均纤维直径超过 15  $\mu\text{m}$  时,存在损害树脂成型品的外观且补强效果不充分的情况。同时,在本发明中,平均纤维直径为重量平均纤维直径。

[0062] 在本发明的树脂组合物中的玻璃填料的共混量相对于 100 重量份的树脂组分为

10 至 100 重量份,优选为 10 至 85 重量份,更优选为 20 至 70 重量份,进一步优选为 30 至 65 重量份,特别优选为 40 至 60 重量份。通过共混所述玻璃填料,可提高机械强度还趋于提高镀覆性。

[0063] 本发明的树脂组合物可仅包含一种玻璃填料,或可包含两种以上的玻璃填料。当包含其两种以上时,优选总量在上述范围内。

[0064] < 施胶剂 >

[0065] 在本发明的树脂组合物中,所述玻璃填料由引起玻璃填料附着至树脂组分的施胶剂覆盖。所述施胶剂为选自聚烯烃树脂和硅酮树脂的至少一种。

[0066] 作为图 3 中所示的实施方案之一,在常规的树脂组合物中,因为所用的施胶剂 12A 对聚碳酸酯树脂的附着比对聚烯烃树脂或硅酮树脂的强烈,在覆盖玻璃填料 11A 的施胶剂 12A 和树脂组分 10A 之间难以生成间隙。与之相对,作为图 2 中所示的实例之一,因为聚烯烃树脂和 / 或硅酮树脂具有对聚碳酸酯弱的附着性,在覆盖玻璃填料 11 的施胶剂 12 和树脂组分 10 之间可生成间隙 13。当将由本发明的树脂组合物制成的成型品施加至镀覆溶液时,所述镀覆溶液进入间隙 13,其可能改进镀覆性。

[0067] 用作施胶剂的聚烯烃树脂的实例包括聚乙烯树脂、聚丙烯树脂、和日本专利 No. 4880823 中描述的包含聚烯烃的覆盖剂等。其中,从附着性的观点,优选聚乙烯。硅酮树脂的实例包括丙烯酸硅烷树脂 (acrylsilane resin)、和日本专利 No. 4880823 中描述的包含聚有机硅氧烷的覆盖剂等。聚烯烃树脂和 / 或硅酮树脂可由单个单体形成,或可为由多个不同的单体形成的共聚物。

[0068] 可仅使用一种施胶剂,或可使用两种以上的施胶剂的组合。

[0069] 所述施胶剂优选包含聚烯烃树脂和硅酮树脂的 85 重量%以上,更优选包含 90 重量%以上,特别优选为 95 重量%以上。

[0070] 在本发明的树脂组合物中施胶剂的量优选为玻璃填料的 0.1 至 5.0 重量%,更优选为 0.2 至 2.0 重量%。

[0071] < 激光直接成型添加剂 >

[0072] 本发明的树脂组合物包含 LDS 添加剂。

[0073] 本发明所使用的 LDS 添加剂指可形成镀层的化合物,当相对于 100 重量份的聚碳酸酯树脂 (Mitsubishi Engineering Plastics Co., Ltd. 制造的 Iupilon(注册商标) S-3000F) 添加 4 重量份视为 LDS 添加剂的添加剂时,使用具有波长为 1064nm 的 YAG 激光在输出功率为 10W、频率为 80kHz 和速率为 3m/s 的条件下进行照射,然后将激光照射表面作为金属在 MacDermid Co., Ltd. 制造的 M-Copper85 的无电解镀覆浴中进行镀覆工艺。本发明所使用的 LDS 添加剂可为合成产物或商购产品。此外,商购产品可以是作为 LDS 添加剂销售的商购产品的产品,或可为以其他用途出售的物质,只要满足根据本发明的 LDS 的要求即可。

[0074] 其中,从改进的镀覆性的观点, LDS 添加剂优选包含锡和铈。

[0075] LDS 添加剂的粒径优选为 0.01 至 50  $\mu\text{m}$ ,更优选为 0.05 至 30  $\mu\text{m}$ 。在具有这种结构的情况下,当施加镀覆时,镀覆表面状态的均一性趋于优良。

[0076] 下文中,说明本发明所使用的 LDS 添加剂的优选实施方案。通过利用实施方案,本发明的效果趋于较为有效。然而,毫无疑问本发明不限制于所述实施方案。

[0077] 本发明的 LDS 添加剂的第一实施方案为包含 90 重量%以上的锡、2 至 7 重量%的锑、和以 0.0005 重量%以上的量的铅和 / 或铜的金属氧化物。通过共混少量的铅和 / 或铜,改进镀覆性。

[0078] LDS 添加剂的第一实施方案具体为包含含有铅、氧化铅、铜和氧化铜的至少任意一种的掺杂锑的氧化锡或掺杂氧化锑的氧化锡的 LDS 添加剂。

[0079] 第一实施方案的 LDS 添加剂优选包含含有 90 重量%以上的锡的金属组分,更优选为 93 至 97 重量%的锡。金属组分中锑的量优选为 3 至 7 重量%,更优选为 3 至 5 重量%。在 LDS 添加剂中的金属组分中,铅和铜的总量优选为 0.0005 重量%以上,更优选为 0.001 重量%以上,仍更优选为 0.01 重量%以上。上限优选为 0.1 重量%。

[0080] 当 LDS 添加剂中的氧化物为氧化锡时,氧化锡的量优选为 90 至 97 重量%,更优选为 92 至 96 重量%。当 LDS 添加剂中的氧化物为氧化锑时,氧化锑的量优选为 2 至 7 重量%,更优选为 3 至 6 重量%。当 LDS 添加剂中的氧化物为氧化铅时,氧化铅的量优选为 0.01 至 0.1 重量%。当 LDS 添加剂中的氧化物为氧化铜时,氧化铜的量优选为 0.001 至 0.01 重量%,更优选为 0.003 至 0.008 重量%。

[0081] 本发明所使用的 LDS 添加剂可包含除铅和 / 或铜以外的少量的其它金属。其它金属的实例包括铟、铁、钴、镍、锌、镉、银、铋、砷、锰、铬、镁和钙等。这些金属可以氧化物的形式存在。所述金属的含量优选为 LDS 添加剂所包含的金属组分为 0.001 重量%以下。

[0082] 本发明所使用的 LDS 添加剂的第二实施方案为包含用含有锡作为主组分并包含锑的组合物(下文可称作覆盖组合物(coating composition))覆盖的、含有氧化钛的金属氧化物颗粒的 LDS 添加剂。通过用覆盖组合物来覆盖金属氧化物颗粒,可提高镀覆性。

[0083] 所述金属氧化物颗粒包含氧化钛,且氧化钛的量优选为 90 重量%以上,更优选为 95 重量%以上,进一步优选为 99 重量%以上。

[0084] 所述金属氧化物颗粒可包含除氧化钛以外的金属。除氧化钛以外的金属的实例包括铟、铁、钴、镍、锌、镉、银、铋、砷、锰、铬、镁和钙等。这些金属可以氧化物的形式存在。这些金属的含量优选为 0.01 重量%以下。

[0085] 覆盖组合物为包含作为主成分的锡和锑的金属氧化物组合物,且其实例包含掺杂锑的氧化锡和掺杂氧化锑的氧化锡。覆盖组合物可为上述第一实施方案中所示的 LDS 添加剂。

[0086] LDS 添加剂可用覆盖组合物覆盖金属氧化物颗粒的部分表面,或可用覆盖组合物覆盖全部表面。

[0087] 金属氧化物颗粒和覆盖组合物的重量比(金属氧化物颗粒:覆盖组合物)优选为 90:10 至 60:40,更优选为 85:15 至 75:25。

[0088] LDS 添加剂的第三实施方案为包含氧化铜的 LDS 添加剂。第三实施方案中的 LDS 添加剂优选包含含有铜和铬的氧化物,进一步优选包含仅含有铜和铬作为金属组分的氧化物。LDS 添加剂中铜的量优选为 20 至 95 重量%。

[0089] 本发明的树脂组合物中 LDS 添加剂的共混量相对于 100 重量份的树脂组分为 2 至 20 重量份,优选为 3 至 15 重量份,更优选为 5 至 12 重量份。

[0090] 另外,通过共混滑石,即使 LDS 添加剂的共混量调整至少量(例如,相对于 100 重量份的树脂组分的 3 至 7 重量份),也可实现充分的镀覆性。

[0091] 本发明的树脂组合物可仅包含一种 LDS 添加剂,或可包含两种以上的 LDS 添加剂。当包含其两种以上时,优选总量落于上述范围内。

[0092] < 滑石 >

[0093] 本发明的树脂组合物可包含滑石。在本发明中,通过共混滑石,采用激光照射的部分的镀覆性能 (plating performance) 趋于增加。

[0094] 另外,本发明所使用的滑石优选为经选自聚有机氢硅氧烷类和有机聚硅氧烷类中的化合物中的至少一种进行表面处理的滑石。在这种情况下,硅氧烷化合物的附着量优选为滑石的 0.1 至 5 重量%。随后将对硅氧烷化合物进行具体说明。

[0095] 当本发明的树脂组合物包含滑石时,滑石的共混量相对于 100 重量份的树脂组分优选为 1 至 30 重量份,优选为 2 至 10 重量份。当滑石经表面处理时,优选经表面处理的滑石的总量落于上述范围内。

[0096] < 弹性体 >

[0097] 还优选本发明的树脂组合物包含弹性体。通过共混弹性体,可提高树脂组合物的耐冲击性。

[0098] 本发明所使用的弹性体优选接枝共聚物,所述接枝共聚物通过橡胶组分和可共聚单体组分的接枝共聚来制备。所述接枝共聚物的制备方法可为块状聚合、溶液聚合、悬浮聚合和乳化聚合等的任意一种,且共聚系统可为单阶段接枝或多阶段接枝。

[0099] 橡胶组分的玻璃化转变温度一般为 0℃ 以下,更优选为 -20℃ 以下,进一步优选为 -30℃ 以下。橡胶组分的具体实例包含:聚丁二烯橡胶;聚异戊二烯橡胶;聚丙烯酸烷基酯橡胶,如聚丙烯酸丁酯、聚(丙烯酸 2-乙基己酯)、或丙烯酸丁酯和丙烯酸 2-乙基己酯的共聚物;硅酮类橡胶,如聚有机硅氧烷橡胶;丁二烯-丙烯酸类复合橡胶;由聚有机硅氧烷橡胶和聚丙烯酸烷基酯橡胶组成的 IPN(互穿聚合物网络)型复合橡胶;苯乙烯-丁二烯橡胶;乙烯- $\alpha$ -烯烃类橡胶,如乙烯-丙烯橡胶、乙烯-丁烯橡胶或乙烯-辛烯橡胶;乙烯-丙烯酸类橡胶;和氟橡胶等。这些可单独使用或以其两种以上的组合使用。其中,从机械性和表面外观的观点,优选聚丁二烯橡胶、聚丙烯酸烷基酯橡胶、聚有机硅氧烷橡胶、由聚有机硅氧烷橡胶和聚丙烯酸烷基酯橡胶组成的 IPN 型复合橡胶、苯乙烯-丁二烯橡胶。

[0100] 能够与橡胶组分进行接枝共聚的单体组分的具体实例包括:芳族乙烯基化合物,乙烯基氰化合物,(甲基)丙烯酸酯化合物,(甲基)丙烯酸化合物,和含环氧基的(甲基)丙烯酸的酯化合物,如(甲基)丙烯酸缩水甘油酯;马来酰亚胺化合物,如马来酰亚胺、N-甲基马来酰亚胺、或 N-苯基马来酰亚胺;和  $\alpha$ ,  $\beta$ -不饱和羧酸化合物,如马来酸、邻苯二甲酸、或衣康酸,及其酸酐(例如马来酸酐等);等等。这些单体可单独使用或以其两种以上的组合使用。其中,从机械性和表面外观的观点,优选芳族乙烯基化合物、乙烯基氰化合物、(甲基)丙烯酸的酯化合物、(甲基)丙烯酸化合物,更优选(甲基)丙烯酸的酯化合物。(甲基)丙烯酸的酯化合物的具体实例包括(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸环己酯、和(甲基)丙烯酸辛酯等。

[0101] 考虑到耐冲击性和表面外观,与橡胶组分共聚的接枝共聚物优选芯/壳型接枝共聚物。其中,特别优选的是由选自含聚丁二烯橡胶、含聚丙烯酸丁酯橡胶、聚有机硅氧烷橡胶、和由聚有机硅氧烷橡胶和聚丙烯酸烷基酯橡胶组成的 IPN 型复合橡胶的至少一种橡胶组分的芯层,和通过(甲基)丙烯酸酯的共聚形成在芯周围的壳层组成的芯/壳型接枝共

聚物。上述芯/壳型接枝共聚物中,橡胶组分的含量优选为 40 质量%以上,更优选为 60 质量%以上。(甲基)丙烯酸的含量优选为 10 质量%以上。在本发明中,芯/壳类型不要求明确区分芯和壳,且具有包含通过芯部周围的橡胶组分的接枝聚合而得到的化合物的概念。

[0102] 芯/壳型接枝共聚物的优选实例包括甲基丙烯酸甲酯-丁二烯-苯乙烯共聚物(MBS)、甲基丙烯酸甲酯-丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物(MABS)、甲基丙烯酸甲酯-丁二烯共聚物(MB)、甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸类橡胶共聚物(MA)、甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸类橡胶-苯乙烯共聚物(MAS)、甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸类丁二烯橡胶共聚物、甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸类丁二烯橡胶-苯乙烯共聚物、和甲基丙烯酸甲酯-(丙烯酸类硅酮 IPN 橡胶)共聚物等。这些橡胶质共聚物可单独使用或以其两种以上的组合使用。

[0103] 弹性体的实例包括,例如,Rohm and Haas Japan Company 制造的“PARALOID(注册商标,下同)EXL2602”、“PARALOID EXL2603”、“PARALOID EXL2655”、“PARALOID EXL2311”、“PARALOID EXL2313”、“PARALOID EXL2315”、“PARALOID KM330”、“PARALOID KM336P”、“PARALOID KCZ201”,MITSUBISHI RAYON Co.,Ltd. 制造的“METABLEN(注册商标,下同)C-223A”、“METABLEN E-901”、“METABLEN S-2001”、“METABLEN SRK-200”,KANEKA CORPORATION 制造的“KANEACE(注册商标,下同)M-511”、“KANEACE M-600”、“KANEACE M-400”、“KANEACE M-580”、“KANEACE M-711”、“KANEACE MR-01”,和 UBE INDUSTRIES LTD 制造的“UBESTA XPA”等。

[0104] 当本发明的树脂组合物包含弹性体时,弹性体的共混量相对于 100 重量份的树脂组分为 1 至 20 重量份,优选为 1 至 15 重量份,更优选为 3 至 10 重量份。

[0105] 本发明的树脂组合物可仅包含一种弹性体,或可包含两种以上的弹性体。当包含其两种以上时,优选总量落于上述范围内。

[0106] <白色颜料>

[0107] 本发明的树脂组合物可包含白色颜料。在本发明中,通过添加白色颜料,可实现树脂成型品的着色。所述白色颜料的实例包含 ZnS、ZnO、氧化钛、且优选硫化锌和氧化钛。

[0108] 考虑到白度和遮盖性(covering property),氧化钛优选商购的那些中,以 80 重量%以上的量包含氧化钛的那些。本发明所使用的氧化钛的实例包含一氧化钛(TiO)、三氧化二钛(Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、和二氧化钛(TiO<sub>2</sub>)等,且可使用其任意一种,优选二氧化钛。作为二氧化钛,可使用具有金红石型晶体结构的那些。

[0109] 白色颜料的平均一次粒径优选为 1 μm 以下,更优选在 0.001 至 0.5 μm 的范围内,进一步优选在 0.002 至 0.1 μm 的范围内。通过控制白色颜料的平均一次粒径在这些范围内并控制其量在下述范围内,可得到生产出具有高白度和高表面反射率的成型品的树脂组合物。

[0110] 当使用无机颜料作为白色颜料时,可使用经表面处理的颜料。本发明所使用的白色颜料优选经硅氧烷化合物的至少一种进行表面处理的白色颜料。在这种情况下,硅氧烷化合物的附着量优选为白色颜料的 0.1 至 5 重量%。关于硅氧烷化合物,可参考上述聚有机氢硅氧烷类和有机聚硅氧烷类的说明,且优选范围也相同。

[0111] 作为本发明的优选实施方案,示例为使用经选自聚有机氢硅氧烷类和有机聚硅氧烷类的至少一种进行表面处理的氧化钛的配方。

[0112] 作为白色颜料,可使用商购颜料。此外,可使用通过适当磨削块状颜料或具有平均

粒径大的颜料,且如果必要的话使用筛等分级颜料以使在上述平均粒径内而得到的那些。

[0113] 当本发明的树脂组合物包含白色颜料时,白色颜料的共混量相对于 100 重量份的树脂组分优选为 0.1 至 10 重量份,更优选为 1 至 8 重量份,进一步优选为 2 至 5 重量份。

[0114] 本发明的聚碳酸酯树脂组合物可仅包含一种白色颜料,或可包含两种以上的白色颜料。当包含其两种以上时,优选总量落于上述范围内。

[0115] < 磷系稳定剂 >

[0116] 本发明的树脂组合物优选包含磷系稳定剂。

[0117] 作为磷系稳定剂,优选磷酸酯和亚磷酸酯。

[0118] 作为磷酸酯,优选由以下通式 (3) 表示的化合物。

[0119] 通式 (3)

[0120]  $O = P(OH)_m(OR)_{3-m}$  (3)

[0121] 在通式 (3) 中,R 为烷基或芳基,且可相同或不同。m 为 0 至 2 的整数。

[0122] R 优选为具有 1 至 30 个碳原子的烷基或具有 6 至 30 个碳原子的芳基,更优选为具有 2 至 25 个碳原子的烷基、苯基、壬基苯基、十八烷基苯基、2,4-二叔丁基苯基、2,4-二叔丁基甲基苯基、甲苯基。

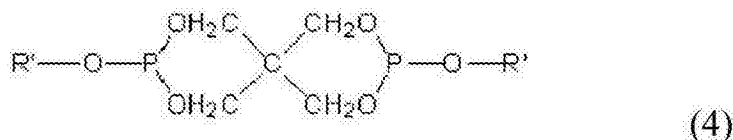
[0123] 所述磷酸酯的实例包括磷酸三甲酯、磷酸三乙酯、磷酸三丁酯、磷酸三辛酯、磷酸三苯酯、磷酸三甲苯酯、磷酸三(壬基苯基)、磷酸 2-乙基苯基二苯酯、和四(2,4-二叔丁基苯基)-4,4-二亚苯基亚磷酸酯等。

[0124] 作为亚磷酸酯,优选由以下通式 (4) 表示的化合物。

[0125] 通式 (4)

[0126] [化合物 1]

[0127]



[0128] 在通式 (4) 中,R' 为烷基或芳基,且可各自相同或不同。

[0129] R' 优选为具有 1 至 25 个碳原子的烷基、或具有 6 至 12 个碳原子的芳基。当 R' 为烷基时,优选具有 1 至 30 个碳原子的烷基,且当 R' 为芳基时,优选具有 6 至 30 个碳原子的芳基。

[0130] 所述亚磷酸酯的实例包括:亚磷酸的三酯、二酯或单酯,如亚磷酸三苯酯、亚磷酸三壬基苯酯、三(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯、亚磷酸三壬酯、亚磷酸三癸酯、亚磷酸三辛酯、亚磷酸三-十八烷酯、二硬脂基季戊四醇二亚磷酸酯、亚磷酸三环己酯、亚磷酸一丁基二苯酯、亚磷酸一辛基二苯酯、双(2,4-二叔丁基苯基)季戊四醇亚磷酸酯、双(2,6-二叔丁基-4-甲基苯基)季戊四醇亚磷酸酯、和 2,2-亚甲基双(4,6-二叔丁基苯基)辛基亚磷酸酯等。

[0131] 当本发明的树脂组合物包含磷系稳定剂时,磷系稳定剂的共混量相对于 100 重量份的树脂组分为 0.01 至 5 重量份,更优选为 0.02 至 2 重量份。

[0132] 本发明的树脂组合物可仅包含一种磷系稳定剂,或可包含两种以上的磷系稳定剂。当包含其两种以上时,优选总量落于上述范围内。

[0133] < 抗氧化剂 >

[0134] 本发明的树脂组合物可包含抗氧化剂。所述抗氧化剂优选为酚系抗氧化剂,并更具体地包括:2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚、正十八烷基-3-(3',5'-二叔丁基-4'-羟苯基)丙酸酯、四[亚甲基-3-(3,5-二叔丁基-4-羟苯基)丙酸酯]甲烷、三(3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲基)异氰脲酸酯、4,4'-丁叉基双(3-甲基-6-叔丁基苯酚)、三甘醇-双[3-(3-叔丁基-羟基-5-甲基苯基)]丙酸酯、和3,9-双{2-[3-(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苯基)丙酰氧基]-1,1-二甲基乙基}-2,4,8,10-四氧杂螺[5.5]十一烷等。其中,优选四[亚甲基-3-(3,5-二叔丁基-4-羟苯基)丙酸酯]甲烷。

[0135] 当本发明的树脂组合物包含抗氧化剂时,抗氧化剂的共混量相对于100重量份的树脂组分为0.01至5重量份,更优选0.05至3重量份。

[0136] 本发明的树脂组合物可仅包含一种抗氧化剂,或可包含两种以上的抗氧化剂。当包含其两种以上时,优选总量落于上述范围内。

[0137] < 脱模剂 >

[0138] 本发明的树脂组合物可包含脱模剂。所述脱模剂优选为选自具有数均分子量为200至15000的脂族羧酸、脂族羧酸酯和脂族烃化合物中的至少一种化合物。其中,更优选使用选自脂族羧酸和脂族羧酸酯中的至少一种化合物。

[0139] 脂族羧酸的具体实例包括饱和或不饱和的脂族一元羧酸、二元羧酸或三元羧酸。在本说明书中,所用术语脂族羧酸涵盖脂环族羧酸。在所述脂族羧酸中,优选具有6至36个碳原子的一元羧酸或二元羧酸,更优选具有6至36个碳原子的脂族饱和一元羧酸。这种脂族羧酸的具体实例包括:十六烷酸、十八烷酸、戊酸、己酸、癸酸、十二烷酸、二十烷酸、二十二烷酸、二十四烷酸、二十六烷酸、三十烷酸、三十四烷酸、褐煤酸、戊二酸、己二酸、和壬二酸等。

[0140] 作为构成脂族羧酸酯的脂族羧酸组分,可使用与以上所述相同的脂族羧酸。与之相对,作为构成脂族羧酸酯的醇组分,可使用饱和或不饱和一元醇、和饱和或不饱和多元醇等。这些醇可具有取代基如氟原子或芳基。在这些醇中,优选具有30个以下的碳原子的饱和一元醇或多元醇,更优选具有30个以下的碳原子的饱和脂族一元醇或多元醇。此处,所述脂族醇还包括脂环族醇。所述醇类的具体实例包括:辛醇、癸醇、十二烷醇、十八烷醇、二十二烷醇、乙二醇、二甘醇、丙三醇、季戊四醇、2,2-二羟基-全氟丙醇、新戊二醇、双三羟甲基丙烷、和二季戊四醇等。这些脂族羧酸酯可包含作为杂质的脂族羧酸和/或醇,且可为多种化合物的混合物。所述脂族羧酸酯的具体实例包括:蜂蜡(包含作为主要成分的十六酸蜂花酯的混合物)、硬脂酸十八醇酯、二十二烷醇山嵛酸酯、辛基十二醇山嵛酸酯、甘油单棕榈酸酯、甘油单硬脂酸酯、甘油二硬脂酸酯、甘油三硬脂酸酯、季戊四醇单棕榈酸酯、季戊四醇单硬脂酸酯、季戊四醇二硬脂酸酯、季戊四醇三硬脂酸酯、和季戊四醇四硬脂酸酯等。

[0141] 当本发明的树脂组合物包含脱模剂时,所述脱模剂的共混量相对于100重量份的树脂组分为0.01至5重量份,更优选为0.05至3重量份。

[0142] 本发明的树脂组合物可仅包含一种脱模剂,或可包含两种以上的脱模剂。当包含其两种以上时,优选总量落于上述范围内。

[0143] 在不偏离本发明主旨的范围内,本发明的树脂组合物可包含其他组分。所述其他组分的实例包含:除磷系稳定剂以外的稳定剂、紫外吸收剂、阻燃剂、除滑石以外的玻璃填

料和无机填料、荧光增白剂、抗滴落剂、抗静电剂、防晕剂 (anticludging agent)、润滑剂、防结块剂、流动性改进剂、增塑剂、分散剂、和抗菌剂等。可一同使用这些的两种以上。

[0144] 关于这些组分,可参考例如 JP-A-2007-314766、JP-A-2008-127485、JP-A-2009-51989 和 JP-A-2012-72338 等的描述,在此引入本文。

[0145] 对本发明的聚碳酸酯树脂组合物的制备方法没有特殊限定,且可广泛采用已知的热塑性树脂组合物的制备方法。具体地,所述树脂组合物可如下制备:预先通过使用各种混合机如转鼓混合机、亨舍尔混合机来混合各组分,然后使用班伯里密炼机、辊、布拉班德 (Brabender)、单轴混炼挤出机、双螺杆混炼挤出机、和混炼机等进行熔融成型。

[0146] 可选地,例如,本发明的树脂组合物可如下制备:在不预先混合各组分或预先混合部分组分的情况下,经由送料机供给挤出机,并熔融混炼。

[0147] 此外,例如,本发明的树脂组合物还可如下制备:预先混合部分组分并供给挤出机,进行熔融混炼从而获得作为母料的树脂组合物,再混合母料与剩余组分,然后进行熔融混炼。

[0148] 对本发明的树脂组合物制造树脂成型品的方法没有特殊限定,可采用通常用于热塑性树脂的成型方法,如,即一般的注射成型、超高速注射成型、注射压缩成型、双色成型、包括气辅的吹塑成型、使用绝热模具成型、使用快速加热模具成型、发泡成型(包括超临界流体)、嵌入成型、IMC(模内涂布成型)成型、挤出成型、片料成型、热成型、回转成型、层压成型和加压成型。另外,可选择使用热浇道系统的成型方法。

[0149] 接下来,将根据图 1 对在通过将本发明的树脂组合物成型得到的树脂成型品的表面上提供镀层的工艺进行说明。图 1 示出通过激光直接成型技术在树脂成型品 1 的表面上形成镀层的工艺的示意图。在图 1 中,尽管树脂成型品 1 为平坦的基板,但树脂成型品并非必须为这种平坦的基板,且可局部或整体弯曲。所述树脂成型品不仅包含最终产品还包含各种部件。本发明的树脂成型品优选为移动电子装置部件。所述移动电子装置部件具有高的耐冲击性和刚性以及优良的耐热性,并具有低各向异性和低弯曲的特征,因而极其适合用于 PDA(例如电子记事簿或便携式计算机)、呼机、手机、和 PHS 等的内部组件和壳体。特别适合具有不包含拱起部分的平均厚度为 1.2mm 以下(对下限不特别限定,例如 0.4mm 以上)的平板形移动电子装置部件,且其中,最适合的是壳体。

[0150] 再次参照图 1,使用激光 2 照射树脂成型品 1。此处对激光没有特殊限定,可适当地从已知激光中选择,例如 YAG 激光、受激准分子激光、电磁辐射,且优选 YAG 激光。此外,对激光的波长没有特殊限定。优选的波长范围为 200nm 至 1200nm。特别优选为 800nm 至 1200nm。

[0151] 当使用激光照射时,树脂成型品 1 仅在受激光照射的部分 3 活化。在这种活化状态下,将镀覆溶液 4 施加于树脂成型品 1。对镀覆溶液 4 没有特殊限定,且可广泛使用已知的镀覆溶液,作为金属组分,优选混有铜、镍、金、银或钯的组分,更优选混有铜的组分。

[0152] 对镀覆溶液 4 施加于树脂成型品 1 的方法没有特殊限定,且例如存在将树脂成型品 1 投入共混有镀覆溶液 4 的液体之中的方法。对于施加镀覆溶液之后的树脂成型品,仅在受激光照射的部分上形成镀层 5。

[0153] 根据本发明的方法,可形成具有间距宽度为 1mm 以下,进一步为 150  $\mu\text{m}$  以下(对下限没有特殊限定,例如 30  $\mu\text{m}$  以上)的电路线。这种电路优选用作移动电子装置部件的

天线。即,本发明的树脂成型品的优选实施方案之一是其中设置在移动电子装置部件表面上的镀层具有作为天线的性能的树脂成型品。

[0154] [ 实施例 ]

[0155] 下文中,将参照实施例对本发明进行更具体地说明。在不偏离本发明主旨的范围内,可适当地改变以下实施例中所述的材料、用量、比例、处理的内容、和处理方法等。因而,本发明的范围不受限于以下具体实施例。

[0156] < 树脂组分 >

[0157] S-3000F :Mitsubishi Engineering-Plastics Corporation 制造的聚碳酸酯树脂

[0158] AT-08 :NIPPON A&L Inc. 制造的 ABS 树脂

[0159] < 玻璃填料 >

[0160] T-595 :具有 13  $\mu\text{m}$  的平均纤维直径、3mm 的平均纤维长度、并使用硅酮树脂作为施胶剂的短切丝,Nippon Electric Glass Co.,Ltd. 制造

[0161] 3PE-936 :具有 13  $\mu\text{m}$  的平均纤维直径、3mm 的平均纤维长度、并使用聚乙烯树脂作为施胶剂的短切丝,Nitto Boseki Co.,Ltd. 制造

[0162] ECS307NA :具有 13  $\mu\text{m}$  的平均纤维直径、3mm 的平均纤维长度、并使用聚乙烯树脂作为施胶剂的短切丝,CPIC Company 制造

[0163] T-571 :具有 13  $\mu\text{m}$  直径的使用聚氨酯树脂作为施胶剂的短切丝,Nippon Electric Glass Co.,Ltd. 制造

[0164] < LDS 添加剂 >

[0165] CP5C :Keeling&Walker 制造的包含掺铈的氧化锡 (95 重量%的氧化锡,5 重量%的氧化铈,0.02 重量%的氧化铅,0.004 重量%的氧化铜)

[0166] W-1 :Mitsubishi Materials Corporation 制造的掺铈氧化锡及氧化钛 (79 重量%的氧化钛,18 重量%的氧化锡,3 重量%的氧化铈)

[0167] STOX-M :NIHON SEIKO CO.,LTD. 制造的包含三氧化铈的混合物 (99.1 重量%的氧化铈,0.5 重量%的有机硅氧烷,0.05 重量%的氧化铅,0.05 重量%的氧化钨)

[0168] T-1 :MITSUBISHI Material Corporation 制造的包含掺铈的氧化锡 (90.1 重量%的氧化锡,9.9 重量%的氧化铈)

[0169] < 滑石 >

[0170] 5000S :Hayashi-kasei co., 日本

[0171] < 弹性体 >

[0172] KANEACE M-711 :KANEKA CORPORATION 制造的包括丁二烯类芯和丙烯酸类壳的芯/壳型弹性体

[0173] < 白色颜料 >

[0174] RESINO COLOR INDUSTRIES CO.,LTD. 制造的经甲基氢硅氧烷处理的氧化钛

[0175] < 磷系稳定剂 >

[0176] ADEKA Stub PEP-36 :ADEKA CORPORATION 制造的双 (2,6-二叔丁基-4-甲基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯

[0177] ADEKA Stub AX71 :ADEKA CORPORATION 制造的 (单硬酯酸磷酸酯和二硬酯酸磷酸酯) 的约为等摩尔的混合物

[0178] ADEKA Stub PEP-8 :ADEKA CORPORATION 制造的(环状新戊烷四基双(十八烷基亚磷酸酯))(Cyclic neopentantetrayl bis(octadecyl phosphite))

[0179] ADEKA Stub ADK2112 :ADEKA CORPORATION 制造的三(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯

[0180] <抗氧化剂>

[0181] Irganox 1076 :BASF 制造的十八烷基-3-(3,5-二叔丁基-4-羟苯基)丙酸酯

[0182] <脱模剂>

[0183] VPG861 :Cognis Oleo Chemicals Japan 制造的季戊四醇四硬脂酸酯

[0184] <化合物>

[0185] 称重根据下表所示的所述配方的各组分之后,用转鼓机混合 20 分钟,将混合物供给 Japan Steel Works, LTD. 制造的具有一个通风口的 (TEX30HSST),在螺杆转速为 200rpm、卸料速度为 20kg/hr 及料筒温度为 300℃的条件下混炼,将熔融树脂以线料的形式挤出,在水池中急冷,然后通过使用造粒机造粒,从而得到树脂组合物的粒料。

[0186] <试验片的制备——ISO 哑铃形试验片>

[0187] 将通过上述制备方法得到的粒料在 120℃下干燥 5 小时之后,在圆筒温度为 300℃、模具温度为 100℃、成型周期为 50 秒的条件下,通过使用 Nissei Plastic Industrial Co., Ltd. 制造的 SG75-MII 进行注射成型,以形成 4mmt 和 3mmt 的哑铃形试验片。

[0188] <试验片的制备——2mmt/3mmt 的两段式板>

[0189] 将通过上述制备方法得到的粒料在 120℃下干燥 5 小时之后,在圆筒温度为 300℃、模具温度为 100℃、成型周期为 30 秒的条件下,通过使用 Nissei Plastic Industrial Co., Ltd. 制造的 J-50 进行注射成型,以形成 2mmt/3mmt 的两段式板。

[0190] <卡毕冲击强度>

[0191] 根据 ISO179,通过使用由上述方法得到的 3mmt 的 ISO 哑铃形试验片,在 23℃下测量有缺口的卡毕冲击强度。结果如下表所示。

[0192] <镀覆性 (LDS 活性)——镀覆指数>

[0193] 使用具有波长为 1064nm 的 YAG 激光,在输出功率为 10W、频率为 80kHz 及速率为 3m/s 的条件下,对 2mmt/3mmt 的两段式板的表面进行激光照射,然后在 MacDermid Co., Ltd. 制造的 M-Copper85 的镀覆浴中对所述表面进行化学镀覆。当标准材料的化学镀覆的厚度为 1.0 时,依据铜镀层的厚度来评价 LDS 活性。

[0194] <色调——灰亮度 (gray lightness)>

[0195] 使用 Mansell 制造的灰度色标无光板,使用 W(白色)至 BK(黑色)色标测量亮度。以白色指数示意灰亮度。

[0196] <分解——MVR>

[0197] 将上述所得的树脂组合物粒料在 100℃下干燥 4 至 8 小时之后,在测量温度为 270℃、负荷为 5kgf 的条件下使用 TOYO SEIKI KOGYO CO., LTD. 制造的 MELTINDEXER RF-F01 测量熔融体积率 (MVR)。可以说 MVR 值越高,分解进行得越多。

[0198] <分解——热老化后 MVR>

[0199] 将上述所得的树脂组合物粒料在 100℃下储存一周之后,在测量温度为 270℃、负

荷为 5kgf 的条件下使用 TOYO SEIKI KOGYO CO., LTD. 制造的 MELTINDEXERF-F01 测量熔融体积率 (MVR)。可以说 MVR 值越高, 分解进行得越多。

[0200] < 分解——湿热试验 MVR>

[0201] 将上述所得的树脂组合物粒料在 80℃、95% 相对温度 (RH) 的环境下储存一周之后, 在测量温度为 270℃、负荷为 5kgf 的条件下使用 TOYO SEIKI KOGYO CO., LTD. 制造的 MELTINDEXERF-F01 测量熔融体积率 (MVR)。可以说 MVR 值越高, 分解进行得越多。

[0202] 结果如下表所示。表中, 共混量用重量份表示。

[0203] 表 1

[0204]

| 种类     | 名称            | 实施例1 | 实施例2 | 实施例3 | 实施例4 | 实施例5 | 实施例6 | 实施例7 | 实施例8 | 实施例9 | 实施例10 |
|--------|---------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|-------|
| PC     | S-3003F       | 100  | 100  | 100  | 60   | 60   | 60   | 60   | 80   | 60   | 60    |
|        | AT-08         |      |      |      | 40   | 40   | 40   | 40   | 40   | 40   | 40    |
| ABS    | T-59S         | 11   | 25   | 43   | 11   | 25   | 43   |      |      | 43   | 43    |
|        | 3PE-936       |      |      |      |      |      |      | 43   |      |      |       |
| 玻璃填料   | ECS307NA      |      |      |      |      |      |      |      | 43   |      |       |
|        | T-571         |      |      |      |      |      |      |      |      |      |       |
| LDS添加剂 | CP5C          | 4    | 4    | 4    | 4    | 4    | 4    | 4    | 4    | 4    | 8     |
|        | W-1           |      |      |      |      |      |      |      |      |      |       |
|        | STOX-M        |      |      |      |      |      |      |      |      |      |       |
|        | T-1           |      |      |      |      |      |      |      |      |      |       |
| 滑石     | 5000s         |      |      |      |      |      |      |      |      |      |       |
|        | M711          | 5    | 5    | 5    | 5    | 5    | 5    | 5    | 5    | 5    | 5     |
| 弹性体    | 经甲基氢硅氧烷处理的氧化钛 | 3    | 3    | 3    | 3    | 3    | 3    | 3    | 3    | 3    | 3     |
|        | PEP-36        | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.05  |
| 磷系稳定剂  | AX71          |      |      |      |      |      |      |      |      |      |       |
|        | PEP-6         |      |      |      |      |      |      |      |      |      |       |
|        | ADK2112       |      |      |      |      |      |      |      |      |      |       |
|        | Irganox1078   | 0.1  | 0.1  | 0.1  | 0.1  | 0.1  | 0.1  | 0.1  | 0.1  | 0.1  | 0.1   |
| 抗氧剂    | VPG861        | 0.3  | 0.3  | 0.3  | 0.3  | 0.3  | 0.3  | 0.3  | 0.3  | 0.3  | 0.3   |
|        | 卡毕冲击强度        | 35   | 30   | 20   | 29   | 20   | 13   | 13   | 13   | 9    | 10    |
| 机械性    | 镀覆指数          | 0.7  | 0.8  | 0.85 | 0.8  | 0.85 | 0.9  | 0.9  | 0.9  | 1    | 1     |
|        | 灰亮度           | 8    | 8    | 8    | 8    | 8    | 8    | 8    | 8    | 8    | 7     |
| 分解     | MVR           | 16   | 14   | 12   | 28   | 18   | 13   | 13   | 13   | 15   | 15    |
|        | 热老化后MVR       | 18   | 16   | 14   | 28   | 20   | 15   | 15   | 15   | 18   | 17    |
|        | 湿热试验MVR       | 19   | 17   | 15   | 29   | 21   | 16   | 16   | 16   | 20   | 20    |

[0205] 表 2

[0206]

| 种类     | 名称                | 实施例<br>1 1 | 实施例<br>1 2 | 实施例<br>1 3 | 实施例<br>1 4 | 实施例<br>1 5 | 比较例<br>1 | 比较例<br>2 | 比较例<br>3 | 比较例<br>4 |
|--------|-------------------|------------|------------|------------|------------|------------|----------|----------|----------|----------|
| PC     | S-3000F           | 60         | 60         | 60         | 60         | 60         | 100      | 100      | 2        | 3        |
|        | AT-08             | 40         | 40         | 40         | 40         | 40         | 100      | 100      | 60       | 60       |
| ABS    | T-595             | 43         | 43         | 43         | 43         | 43         |          |          | 40       | 40       |
|        | 3PE-836           |            |            |            |            |            |          |          |          |          |
| 玻璃填料   | ECS307NA          |            |            |            |            |            |          |          |          |          |
|        | T-571             |            |            |            |            |            | 25       | 25       | 25       | 25       |
| LDS添加剂 | CP5C              | 4          | 4          | 4          | 4          | 4          |          |          |          |          |
|        | W-1               |            |            |            |            |            |          |          |          |          |
|        | STOX-M            |            |            |            |            |            | 4        |          | 4        |          |
|        | T-1               |            |            |            |            |            |          | 4        |          | 4        |
| 滑石     | 5000s             |            |            |            |            |            |          |          |          |          |
|        | M711              | 5          | 5          | 5          | 5          | 5          | 5        | 5        | 5        | 5        |
| 白色颜料   | 经甲基氢硅氧烷<br>处理的氧化钛 | 3          | 3          | 3          | 3          | 3          | 3        | 3        | 3        | 3        |
|        | PEP-36            |            |            |            |            |            | 0.05     | 0.05     | 0.05     | 0.05     |
| 磷系稳定剂  | AX71              | 0.05       |            |            |            |            |          |          |          |          |
|        | PEP-8             |            | 0.05       |            |            |            |          |          |          |          |
|        | ADK2112           |            |            |            |            | 0.05       |          |          |          |          |
|        | Irganox1076       | 0.1        | 0.1        |            |            | 0.1        | 0.1      | 0.1      | 0.1      | 0.1      |
| 抗氧化剂   | VP3861            | 0.3        | 0.3        | 0.3        | 0.3        | 0.3        | 0.3      | 0.3      | 0.3      | 0.3      |
| 脱模剂    | 卡毕油击强度            | 11         | 13         | 13         | 13         | 13         | 10       | 10       | 8        | 8        |
| 机械性    | 镀膜指数              | 0.9        | 0.9        | 0.9        | 0.9        | 0.9        | 0.1      | 0.1      | 0.1      | 0.1      |
| 色调     | 灰亮度               | 8          | 8          | 8          | 8          | 8          | 5        | 4        | 5        | 4        |
| 分解     | MVR               | 13         | 13         | 15         | 14         | 14         | 15       | 15       | 23       | 24       |
|        | 热老化后MVR           | 14         | 15         | 25         | 23         | 28         | 17       | 17       | 25       | 25       |
|        | 湿热试验MVR           | 15         | 16         | 35         | 35         | 30         | 18       | 16       | 26       | 26       |

[0207] 表 3  
[0208]

| 种类     | 名称               | 实施例<br>16 | 实施例<br>17 | 实施例<br>18 | 实施例<br>19 | 实施例<br>20 | 实施例<br>21 | 实施例<br>22 | 实施例<br>23 |
|--------|------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| PC     | S-3000F          | 100       | 100       | 100       | 60        | 60        | 60        | 60        | 60        |
|        | AT-08            |           |           |           | 40        | 40        | 40        | 40        | 40        |
| ABS    | T-595            | 11        | 25        | 43        | 11        | 25        | 43        |           |           |
|        | 3PE-936          |           |           |           |           |           |           | 43        |           |
| 玻璃填料   | ECS307NA         |           |           |           |           |           |           |           | 43        |
|        | T-571            |           |           |           |           |           |           |           |           |
| LDS添加剂 | CP5C             |           |           |           |           |           |           |           |           |
|        | W-1              | 4         | 4         | 4         | 4         | 4         | 4         | 4         | 4         |
|        | STOX-M           |           |           |           |           |           |           |           |           |
|        | T-1              |           |           |           |           |           |           |           |           |
| 滑石     | 5502s            |           |           |           |           |           |           |           |           |
| 弹性体    | M711             | 5         | 5         | 5         | 5         | 5         | 5         | 5         | 5         |
| 白色颜料   | 经甲基氢硅烷<br>处理的氧化钛 | 2         | 2         | 2         | 2         | 2         | 2         | 2         | 2         |
| 磷系稳定剂  | PEP-38           | 0.05      | 0.05      | 0.05      | 0.05      | 0.05      | 0.05      | 0.05      | 0.05      |
|        | AX71             |           |           |           |           |           |           |           |           |
|        | PEP-8            |           |           |           |           |           |           |           |           |
|        | ADM2112          |           |           |           |           |           |           |           |           |
| 抗氧化剂   | Irganox1076      | 0.1       | 0.1       | 0.1       | 0.1       | 0.1       | 0.1       | 0.1       | 0.1       |
| 脱模剂    | VP6861           | 0.3       | 0.3       | 0.3       | 0.3       | 0.3       | 0.3       | 0.3       | 0.3       |
| 机械性    | 卡毕冲击强度           | 35        | 30        | 20        | 29        | 20        | 13        | 13        | 13        |
| 镀覆性    | 镀覆指数             | 0.7       | 0.8       | 0.85      | 0.8       | 0.85      | 0.9       | 0.9       | 0.9       |
| 色调     | 灰亮度              | 8         | 8         | 8         | 8         | 8         | 8         | 8         | 8         |
| 分解     | MVR              | 16        | 14        | 12        | 26        | 18        | 13        | 13        | 13        |
|        | 热老化后MVR          | 18        | 16        | 13        | 28        | 20        | 15        | 14        | 15        |
|        | 运动试验MVR          | 19        | 17        | 15        | 29        | 22        | 16        | 16        | 16        |

[0209] 表 4  
[0210]

| 种类     | 名称               | 实施例24 | 实施例25 | 实施例26 | 实施例27 | 实施例28 | 实施例29 | 实施例30 |
|--------|------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| PC     | S-3000F          | 80    | 60    | 60    | 60    | 60    | 60    | 60    |
|        | AT-08            | 40    | 40    | 40    | 40    | 40    | 40    | 40    |
| ABS    | T-595            | 43    | 43    | 43    | 43    | 43    | 43    | 43    |
|        | 3PE-936          |       |       |       |       |       |       |       |
| 玻璃填料   | ECS307NA         |       |       |       |       |       |       |       |
|        | T-571            |       |       |       |       |       |       |       |
| LDS添加剂 | CP5C             |       |       |       |       |       |       |       |
|        | W-1              | 4     | 8     | 4     | 4     | 4     | 4     | 4     |
|        | STOX-M           |       |       |       |       |       |       |       |
|        | T-1              |       |       |       |       |       |       |       |
| 滑石     | 5000s            | 5     |       |       |       |       |       |       |
|        | M711             | 5     | 5     | 5     | 5     | 5     | 5     | 5     |
| 白色颜料   | 经甲基氧硅烷<br>处理的氧化钛 | 2     | 2     | 2     | 2     | 2     | 2     | 2     |
|        | PEP-36           | 0.05  | 0.05  |       |       |       |       |       |
| 磷系稳定剂  | AX71             |       |       | 0.05  |       |       |       |       |
|        | PEP-8            |       |       |       | 0.05  |       |       |       |
|        | ADK2112          |       |       |       |       |       |       | 0.05  |
|        | Irganox1076      | 0.1   | 0.1   | 0.1   | 0.1   |       | 0.1   | 0.1   |
| 抗氧化剂   | VPG861           | 0.3   | 0.3   | 0.3   | 0.3   | 0.3   | 0.3   | 0.3   |
| 润滑剂    | 华冲齿强度            | 9     | 10    | 11    | 13    | 13    | 13    | 13    |
| 机械性    | 镀覆指数             | 1     | 1     | 0.9   | 0.8   | 0.9   | 0.9   | 0.8   |
| 镀覆性    | 灰亮度              | 8     | 7     | 8     | 8     | 8     | 8     | 8     |
| 色调     | MVR              | 15    | 15    | 13    | 13    | 16    | 16    | 14    |
|        | 热老化后MVR          | 18    | 18    | 14    | 15    | 29    | 24    | 24    |
|        | 通热试验MVR          | 20    | 20    | 15    | 16    | 35    | 34    | 38    |

[0211] 从上表中明确所示,已发现本发明的树脂组合物镀覆性优良。与之相对,比较例的组合物不能够显示出充分的镀覆性。此外,已发现本发明的树脂组合物机械性优良、色调优良、并难以分解。即,根据本发明的树脂组合物,已发现可在维持各种性能时提高镀覆性。

[0212] 本公开涉及 2012 年 9 月 14 日提交的日本专利申请 No. 203365/2012 所包含的主题,在此清楚地引入其全部内容作为参考。本说明书中所参考的全部文献也在此全文引入作为参考。

[0213] 以上对本发明优选实施方案的说明出于示例和描述的目的,并不意图穷举或将本发明限制于所披露的确定形式。选择上述说明以最佳地解释本发明的原理及其实际应用,

以使本领域技术人员能够最佳地以适合预期具体用途的各种实施方式和各种变体应用本发明。本发明的范围不限于本说明书而由权利要求书限定。

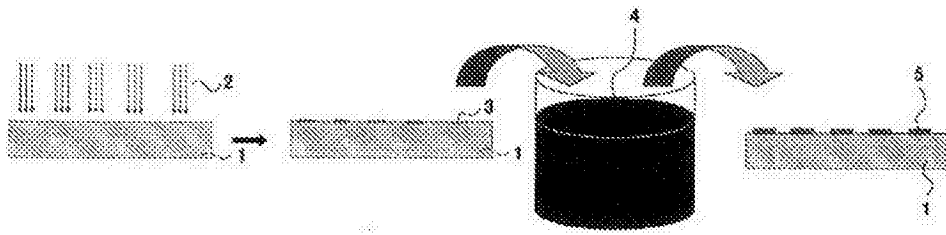


图 1

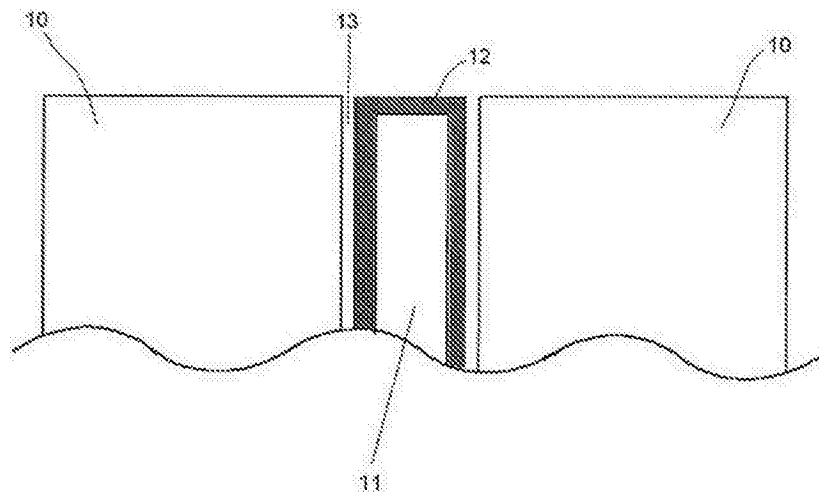


图 2

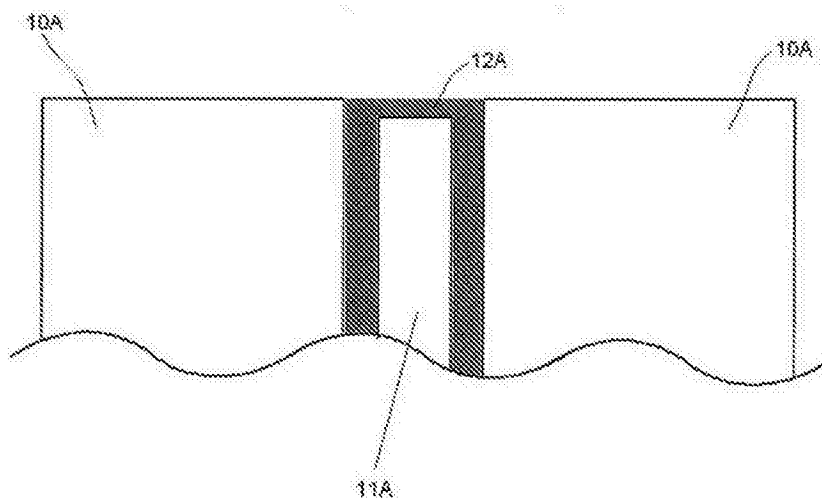


图 3