

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.



[12] 发明专利申请公开说明书

C08J 5/00 (2006.01)
C08L 55/02 (2006.01)
C08J 7/06 (2006.01)
B29C 45/00 (2006.01)

[21] 申请号 200380110264.2

[43] 公开日 2006年4月26日

[11] 公开号 CN 1764687A

[22] 申请日 2003.11.6

[21] 申请号 200380110264.2

[30] 优先权

[32] 2003.4.22 [33] JP [31] 117599/2003

[86] 国际申请 PCT/JP2003/014140 2003.11.6

[87] 国际公布 WO2004/094508 日 2004.11.4

[85] 进入国家阶段日期 2005.10.19

[71] 申请人 松下电工株式会社

地址 日本大阪府

[72] 发明人 山本广志 大津正明 水岛武文
铃木贵英 服部和生

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

代理人 张平元 赵仁临

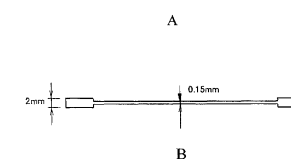
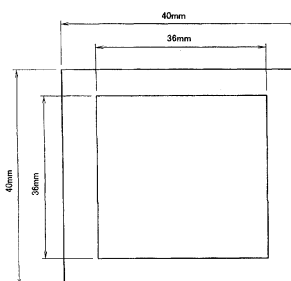
权利要求书 2 页 说明书 18 页 附图 2 页

[54] 发明名称

镀覆用成型品、镀覆用热塑性树脂组合物、镀覆成型品

[57] 摘要

本发明提供用注塑成型法成型且镀覆的密合性优异的镀覆用成型品，该镀覆用成型品通过注塑成型含有以 ABS 类树脂以及氧化剂可溶性无机填充材料为主要成分的热塑性树脂组合物，注塑至模腔内的热塑性树脂组合物，特别是通过薄壁部时，高速移动并受到压缩力，ABS 类树脂的橡胶粒子在表面层由于取向而受到变形，但氧化剂可溶性无机填充材料不受成型时的取向的影响，均匀存在于镀覆用成型品的表面层，在镀覆工序中，该表面层的氧化剂可溶性无机填充材料被酸性蚀刻液溶解，由此在表面形成多个锚定状的孔，镀覆金属咬入锚定状的孔中，可以提高镀膜的密合性。



1.一种镀覆用成型品,其特征在于,该镀覆用成型品是含 ABS 类树脂以及氧化剂可溶性无机填充材料为主要成分的热塑性树脂组合物注塑成型形成的、并具有厚度 0.15~1mm 的薄壁部分。

2.按照权利要求 1 所记载的镀覆用成型品,其特征在于,上述注塑成型是高速注塑成型或注射压缩成型。

3.按照权利要求 1 所记载的镀覆用成型品,其特征在于,上述注塑成型是注塑速度为 300mm/秒或 300mm/秒以上的高速注塑成型。

4.一种镀覆用热塑性树脂组合物,该组合物是为通过注塑成型来成型权利要求 1~3 中任意一项所述的镀覆用成型品而使用的热塑性树脂组合物,其特征在于,该组合物含有 ABS 类树脂以及氧化剂可溶性无机填充材料为主要成分。

5.按照权利要求 4 所记载的镀覆用热塑性树脂组合物,其特征在于,ABS 类树脂是使至少 1 种乙烯基类单体接枝共聚而得的 ABS 类树脂。

6.按照权利要求 4 或 5 所记载的镀覆用热塑性树脂组合物,其特征在于,ABS 类树脂是通过接枝-共混法制造的 ABS 类树脂。

7.按照权利要求 4 至 6 中任意一项所记载的镀覆用热塑性树脂组合物,其特征在于,ABS 类树脂是在热重量分析中,在升温速度 10℃/分、温度 300℃下的重量减少为 3%或 3%以下的 ABS 类树脂。

8.按照权利要求 4 至 7 中任意一项所记载的镀覆用热塑性树脂组合物,其特征在于,ABS 类树脂是测定温度 220℃、负重 10kg 下的 MFR 值为 5g/分或 5g/分以上的 ABS 类树脂。

9.按照权利要求 4 至 8 中任意一项所记载的镀覆用热塑性树脂组合物,其特征在于,ABS 类树脂是在 23℃下的艾佐德冲击强度为 100J/m 或 100J/m 以上的 ABS 类树脂。

10.按照权利要求 4 至 9 中任意一项所记载的镀覆用热塑性树脂组合物,其特征在于,ABS 类树脂是在-40℃下的艾佐德冲击强度为 50J/m 或 50J/m 以上的 ABS 类树脂。

11.按照权利要求 4 至 10 中任意一项所记载的镀覆用热塑性树脂组合物,其特征在于,氧化剂可溶性无机填充材料是平均粒径为 6 μ m 或 6 μ m

以下的填充材料。

12.按照权利要求 4 至 11 中任意一项所记载的镀覆用热塑性树脂组合物，其特征在于，氧化剂可溶性无机填充材料是粒径偏移系数为 0.8 或 0.8 以下的填充材料。

5 13.按照权利要求 4 至 12 中任意一项所记载的镀覆用热塑性树脂组合物，其特征在于，氧化剂可溶性无机填充材料是碳酸钙。

14.按照权利要求 4 至 13 中任意一项所记载的镀覆用热塑性树脂组合物，其特征在于，氧化剂可溶性无机填充材料的碳酸钙是采用氮吸附法测定的 BET 比表面积为 $15\text{m}^2/\text{g}$ 或 $15\text{m}^2/\text{g}$ 以下，纯度为 95 质量%或 95 质量%以上且含水率为 3.0 质量%或 3.0 质量%以下的碳酸钙。

15.按照权利要求 4 至 14 中任意一项所记载的镀覆用热塑性树脂组合物，其特征在于，ABS 类树脂和氧化剂可溶性无机填充材料的总量中，含有 70~99 质量%的 ABS 类树脂、30~1 质量%的氧化剂可溶性无机填充材料。

16.一种镀覆成型品，该成型品是在权利要求 1 至 3 中的任意一项所记载的镀覆用成型品表面实施镀覆的镀覆成型品，其特征在于，将镀覆用成型品在 $60\sim 80^\circ\text{C}$ 下加热处理 1~5 小时后实施镀覆而形成。

镀覆用成型品、镀覆用热塑性树脂组合物、镀覆成型品

5 技术领域

本发明涉及表面实施镀覆的镀覆用成型品、使用于该镀覆用成型品的制造中的镀覆用热塑性树脂组合物、在镀覆用成型品上实施了镀覆的镀覆成型品。

10 背景技术

ABS树脂是含有丙烯腈(成分A)、丁二烯(成分B)以及苯乙烯(成分S)3种成分的共聚物。除该基本成分之外,可以配合 α -甲基苯乙烯或甲基丙烯酸甲酯等,改良耐热性或透明性,或者在硬质聚氯乙烯、聚碳酸酯、聚氨酯等中共混ABS树脂,改良耐冲击性。这样,ABS树脂由于其配合成分不同,可以获得各种性质,是名副其实可以称为聚合物合金的重要的树脂之一。

而且,ABS树脂是在广阔的温度范围具有优异的拉伸强度、弯曲刚性以及耐冲击性方面上具有优点的树脂,除此之外,电绝缘性、耐药品性、耐蠕变性或尺寸稳定性也优异。另外,成型性也良好,适合作为注塑成型材料。

20 这里,关于ABS树脂的制造方法大致有3种,一种是将作为苯乙烯-丙烯腈的共聚物的AS树脂和作为丁二烯-丙烯腈的共聚物的NBR树脂机械混合的共混法,另外一种是在聚丁二烯胶乳中结合丙烯腈-苯乙烯的共聚物的接枝法。另外,其中间是称为接枝-共混法的方法。对于各种成分的作用,已经明确丙烯腈赋予耐热性、苯乙烯赋予加工性、丁二烯赋予耐冲击性。

25 另外,ABS树脂与其自身镀覆的密合性高,镀覆性非常优异。因此,ABS树脂作为赋予镀覆性的成分,可以配合在其他树脂中使用。例如,在特开昭51-62849号公报中公开了在聚苯硫醚树脂中共混ABS树脂的方法。另外,在聚碳酸酯树脂(PC树脂)中分散ABS树脂可以赋予镀覆性。

30 这里,ABS树脂的结构采用在ABS的母体中作为B成分的橡胶成分(聚丁二烯)作为直径 $0.1\sim 1\mu\text{m}$ 左右的球状粒子分散的二相结构,在对ABS树脂成型品实施镀覆的工序中的化学蚀刻处理中,如果将ABS树脂成型品浸

渍在氧化性的蚀刻液中，接近表面的橡胶粒子选择性地氧化溶解，其结果是在成型品的表面上产生无数微小的孔。并且，进行镀覆时，金属镀膜会咬入这些孔中，产生所谓的锚定效果，这被认为是镀膜对于 ABS 树脂成型品的牢固的密合性的原因。因此，分散在 AS 相中的 B 相的橡胶粒子分布状态或

5 粒径、形状等会给镀膜的密合性带来微妙的变化，特别是，在成型品的表面层的橡胶粒子在注塑成型成型品时容易受到变形，镀覆的密合性由于成型条件不同而受到大的影响。另外，厚度 0.15~1mm 的薄壁部极易受到成型时的变形。因此，在 ABS 树脂中，寻求不受成型条件影响的树脂。

另一方面。最近对成型品的薄壁化要求提高，出现具有极薄壁部分的成

10 型品。作为其一个例子，有智能媒体或 SD 存储卡等存储卡。存储卡是通过将半导体存储器安装在基板上，再在作为壳的成型品内安装该基板形成的。并且，由于存储卡用的成型品形成安装基板的半导体存储器的凹部，因此有必要将该部分部分地成型为极薄壁部分。因此，在特开 2002-240112 号公报中提出了适合于成型这样的部分地极薄壁部分的如图 1 的注射压缩成型法。

15 即，在图 1 中，1 是由一对拼合模 1a、1b 构成的成型模，各拼合模 1a、1b 的对面分别凹入设置形成模腔 2 用的半个 2a、2b。3 是压缩成型用的芯，以其前部突出于模腔 2 内的状态设置在一个拼合模 1a 上，并可以自由滑动移动使其更加向另一个拼合模 1b 侧突出。4 是形成于拼合模 1a、1b 之间的浇口（ゲート）。

20 并且，从注塑成型机注塑的熔融状态的热塑性树脂组合物的成型材料 5，首先成为如 (A1) 以及 (B1) 所示那样的均匀的平行流并在模腔 2 内流过，但到达芯 3 突出的部分时，芯 3 的前端面和模腔 2 的内面之间的地方狭窄，流动阻抗加大，因此，在芯 3 两侧流动的成型材料 5b 的流速比在芯 3 的前

25 端面 and 模腔 2 的内面之间流动的成型材料 5a 的流速快，如 (A2) 以及 (B2) 所示，在两成型材料 5a、5b 的前端位置形成差异，在成型的最终阶段在芯 3 的前端面和模腔 2 的内面之间流动的成型材料 5a 受到剧烈的压力流速变快，促进薄壁部 11 的填充，因此，就这样的话，如 (A3) 以及 (B3) 所示，则有可能产生未填充部分，或者成型材料 5a、5a 在模腔 2 的的前端部先行合

30 流，有产生熔接痕的危险。因此，如 (A3) 以及 (B3) 所示，成型材料 5 以不完全的状态填充模腔 2 内后，停止注塑，在通过将芯 3 向拼合模 1b 侧滑动，突出至模腔 2 内，则如 (A4) 及 (B4) 所示用芯 3 进行压缩成型，

可以在芯3的前端面和模腔2的内面之间完全填充成型材料5的同时成型薄壁部11。这样，可以用注塑压缩成型法制作通过薄壁部11的成型形成安装半导体存储器用的凹部12的存储卡用成型品10。

但是，如上所述，制作具有薄壁部11的成型品10时，以例如注射速度50mm/秒或其以上的速度注塑至模腔内的ABS类树脂，特别是通过薄壁部11时，在成型时的最终阶段高速移动，因此，成型品容易发生树脂的取向，在表面层的ABS树脂的橡胶粒子受到大的变形。因此，在使用这样的注塑成型法得到的成型品中存在相同镀覆的密合性降低的问题。

另外，特别是在注塑速度超过300mm/秒的高速注塑成型法中，ABS树脂以极高的速度注塑至模腔内，因此，成型品更容易发生树脂的取向，在表面层的ABS树脂的橡胶粒子受到大的变形。所以，在用这样的高速注塑成型法得到的成型品中同样也存在镀覆的密合性降低的问题。

另外，用注塑压缩成型法成型ABS树脂时，ABS树脂除高速注塑至模腔内以外，在模腔内还受到压缩作用。因此，特别是成型品的薄壁部与通常的注塑成型相比较，容易发生树脂的取向，表面层中的橡胶粒子受到大的变形。其结果是，即使是ABS树脂，用注塑压缩成型法得到的成型品也发生漏镀（メッキスキップ），另外，有时镀膜的密合强度变得不充分，发生镀膜的剥离或气孔，存在难以得到可以实用水平的制品的问题。

另外，取代进行高速注塑成型法或注塑压缩成型法，也考虑了在一个模腔上连接多个浇口，从该多个浇口同时将ABS树脂注塑至模腔内，但此时虽然能够抑制向模腔的注塑速度，但由于从多个地方同时注塑，因此在模腔内移动的ABS树脂的移动速度仍然会变大，并受到大的压缩作用，因此，与上述同样地存在镀覆的密合性降低的问题。

25 发明内容

本发明是鉴于以上各点而进行的，本发明的目的在于，提供即使在注塑成型时在模腔内的ABS类树脂的移动速度变快、ABS类树脂受到压力作用，也可以提供镀覆的密合性也优异的镀覆用成型品，另外，本发明的目的还在于，提供用于制造该镀覆用成型品的镀覆用热塑性树脂组合物、在镀覆用成型品上实施镀覆的镀覆成型品。

本发明涉及的镀覆用成型品的特征在于，该镀覆用成型品是将含有以

ABS 类树脂以及氧化剂可溶性无机填充材料作为主要成分的热塑性树脂组合物注塑成型而形成的、并具有厚度 0.15~1mm 的薄壁部分。

上述注塑成型优选高速注塑成型或注射压缩成型。

另外，上述注塑成型优选注塑速度为 300mm/秒或 300mm/秒以上的高速注塑成型。

本发明涉及的镀覆用热塑性树脂组合物是为通过注塑成型成型上述镀覆用成型品而使用的热塑性树脂组合物，其特征在于，该组合物含有 ABS 类树脂以及氧化剂可溶性无机填充材料为主要成分。

ABS 树脂优选的是，将至少 1 种乙烯基类单体接枝共聚的产物。

另外，ABS 类树脂优选的是，通过接枝-共混法制造的。

再有，ABS 类树脂优选的是，在热重量分析中，在升温 10℃/分、温度 300℃ 下的重量减少为 3% 或 3% 以下的。

此外，ABS 类树脂优选的是，在测定温度 220℃、负重 10kg 下的 MFR 值为 5g/分或 5g/分以上的。

再有，ABS 类树脂优选的是，在 23℃ 下的艾佐德冲击强度为 100J/m 或 100J/m 以上的。

再有，ABS 类树脂优选的是，在 -40℃ 下的艾佐德冲击强度为 50J/m 或 50J/m 以上的。

另外，上述的氧化剂可溶性无机填充材料优选的是，平均粒径为 6 μm 或 6 μm 以下的。

另外，氧化剂可溶性无机填充材料优选的是，粒径偏移系数为 0.8 或 0.8 以下的。

再有，氧化剂可溶性无机填充材料优选的是，碳酸钙。

另外，氧化剂可溶性无机填充材料的碳酸钙优选的是，采用氮吸附法测定的 BET 比表面积为 15m²/g 或 15m²/g 以下、纯度为 95 质量% 或 95 质量% 以上且含水率为 3.0 质量% 或 3.0 质量% 以下的。

另外，ABS 类树脂和氧化剂可溶性无机填充材料的总量中，优选含有 70~99 质量% 的 ABS 类树脂、30~1 质量% 的氧化剂可溶性无机填充材料。

本发明涉及的镀覆成型品是在上述镀覆用成型品的表面实施镀覆的镀覆成型品，其特征在于，将镀覆用成型品在 60~80℃ 下加热处理 1~5 小时后实施镀覆而形成。

附图的简单说明

图 1 是以工序顺序示出本发明中使用的注塑压缩成型法的说明图，图中的 (A1)~(A4) 是概要平面图，(B1)~(B4) 是概要断面图。

5 图 2A 和 2B 是示出本发明的实施例及比较例中成型的薄壁成型品的形成以及尺寸的平面图和断面图。

实施发明的最佳方案

10 本发明涉及的镀覆用热塑性树脂组合物是以 ABS 类树脂和氧化剂可溶性无机填充材料为主要成分的热塑性树脂组合物。

在本发明中使用的 ABS 类树脂是在橡胶状聚合物存在下，使选自以苯乙烯、 α -甲基苯乙烯等为代表的芳香族乙烯类单体、以甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸甲酯等为代表的(甲基)丙烯酸酯类单体、以丙烯腈、甲基丙烯腈等为代表的氰化乙烯基类单体、N-苯基马来酸酐缩亚胺为代表的 α 、 β -不饱
15 和二羧酸酐亚胺类单体等的至少 1 种的乙烯基类单体接枝共聚而得到的，作为其代表例，可以举出 ABS(丙烯腈-丁二烯-苯乙烯)树脂、MBS(甲基丙烯酸甲酯-苯乙烯-丁二烯)树脂、AES(丙烯腈-乙烯-苯乙烯)树脂等。

这里，作为橡胶状聚合物，可以使用聚丁二烯橡胶、丙烯腈-丁二烯共聚物橡胶(NBR)、苯乙烯-丁二烯共聚物橡胶(SBR)等二烯类橡胶、聚丙烯
20 酸丁酯、聚丙烯酸丙酯等丙烯酸类橡胶以及乙烯-丙烯-二烯类橡胶(EPDM)等。

另外，与该橡胶状聚合物接枝共聚的乙烯类单体，优选芳香族乙烯基类单体 0~90 质量%、(甲基)丙烯酸酯类单体 0~100 质量%、氰化乙烯基类单
25 体和/或 α 、 β -不饱和二羧酸酐亚胺类单体 0~40 质量%的比例，在该组成比例之外，则存在损害耐冲击性或其他机械性质的情况。作为与橡胶状聚合物接枝共聚的乙烯基类单体的组合可以举出，苯乙烯/丙烯腈、苯乙烯/甲基丙烯酸甲酯/丙烯腈、甲基丙烯酸甲酯单独、甲基丙烯酸甲酯/丙烯腈、苯乙烯/甲基丙烯酸甲酯、 α -甲基苯乙烯/甲基丙烯酸甲酯/丙烯腈等。但是，在 ABS 类树脂中的橡胶状聚合物和乙烯基类单体的比例是重要的，必须是在橡胶状
30 聚合物 5~80 质量份、特别是 15~70 质量份存在下，聚合乙烯基类单体 95~20 质量份、特别是 85~30 质量份(合计 100 质量份)。橡胶状聚合物的比例在

不足 5 质量份时得到的 ABS 类树脂的耐冲击性不充分，另外，超过 80 质量份时，得到的 ABS 类树脂的机械性质变差，也未表现出耐冲击性改善效果，因此不优选。

这里，作为 ABS 类树脂，优选在热重量分析中，在升温 10℃/分、温度 5 300℃下的重量减少为 3 质量%或 3 质量%以下。如果是重量减少超过 3 质量%的，成型品表面有可能产生模垢，因此不优选。优选重量减少比较小的，重量减少的理想下限是 0%。

另外，作为 ABS 类树脂，优选在测定温度 220℃、负重 10kg 下的 MFR (熔体流动速率) 值为 5g/分或 5g/分以上的。MFR 值不足 5g/分时，流动性 10 不充分，成型性可能恶化。MFR 值的上限值没有特别的限定，但超过 20g/分的 ABS 类树脂机械强度降低在实用上难以使用，因此 MFR 的值优选 20g/分或 20g/分以下。

再有，作为 ABS 类树脂，优选在 23℃的艾佐德冲击强度为 100J/m 或 100J/m 以上的。23℃的艾佐德冲击强度如果不足 100J/m，成型得到的成型 15 品的冲击强度有可能不充分。23℃的艾佐德冲击强度的上限值没有特别的限定，但实用上的上限为 320J/m。另外，ABS 类树脂优选在-40℃的艾佐德冲击强度为 50J/m 或 50J/m 以上的。在-40℃的艾佐德冲击强度不足 50J/m 时，成型得到的成型品的冲击强度有可能不充分。另外，该艾佐德冲击强度的数值是根据 ASTM D256, 对 13mm × 65mm × 6.4mm 的艾佐德试验片(带切口) 20 测定的值。

这里，ABS 类树脂的制造方法已知共混法、接枝法、接枝-共混法。共混法是将 NBR 和 AS 树脂机械混合的方法，成本廉价但品质差。另外，接枝法是由丁二烯、丙烯腈、苯乙烯用乳液聚合法、本体聚合法、本体悬浮聚合法等制造的方法。再有，接枝-共混法是用乳液聚合法制造橡胶成分多的 25 ABS 树脂的基础聚合物，再用乳液聚合法、本体聚合法、本体悬浮聚合法等得到的 AS 树脂稀释制成最终制品的方法。用这些中的任何一种方法制造的 ABS 类树脂都广为人知，但本发明中使用采用接枝-共混法制造的 ABS 类树脂，从可以得到与镀膜的密合性更高这一点上看是优选的。这被认为是由于用接枝-共混法制得的 ABS 类树脂丁二烯成分的尺寸小，锚定效果作用显著。

30 上述的 ABS 类树脂可以使用市售品，可以举出，例如，日本エイアンドエル(株)制造的“クララスチック”或“サンタック”、三菱人造丝(三

菱レイヨン)(株)制造的“ダイヤペット ABS”、东レ(株)制造的“トヨ
ラック”等(任何一个均为商品名)。另外,作为马来酸酐缩亚胺类改性耐
热 ABS 树脂,可以举出三菱人造丝(株)制造的“ダイヤペット ABS”(商
品名)。ABS 类树脂可以单独使用 1 种,此外也可以混合 2 种或 2 种以上使
5 用。

其次,在本发明中,作为氧化剂可溶性无机填充材料可以从可溶于重铬
酸、高锰酸、重铬酸/硫酸混合液、铬酸、铬酸/硫酸混合液等氧化剂的物质
中任意选择使用,可以使用纤维状、粒状、粉状、片状等各种形状的物质。
例如,作为上述纤维状的氧化剂可溶性无机填充材料可以举出,晶须、金属
10 纤维等。另外,作为粒状或片状的氧化剂可溶性无机填充材料,可以举出,
例如,碳酸钙、碱性羟基硫酸镁、碳酸镁、白云石、碳纳铝石、氢氧化镁、
陶土、紫(パイオ)铁素体、沸石、霞岩、水砷锌矿、坡缕石、三氧化铋、
氧化钛、氧化铁、氧化镁、氧化锌、金属粉末等。在这些氧化剂可溶性无机
填充材料中,优选对于氧化剂溶解性高的碳酸钙。氧化剂可溶性无机填充材
15 料可以只使用 1 种,但视需要也可以 2 种或 2 种以上同时使用。

另外,作为氧化剂可溶性无机填充材料,使用碳酸钙时,优选采用氮吸
附法测定的 BET 比表面积为 $15\text{m}^2/\text{g}$ 或 $15\text{m}^2/\text{g}$ 以下、纯度为 95 质量%或 95
质量%以上,且含水率为 3.0 质量%或 3.0 质量%以下的。碳酸钙的 BET 比
表面积超过 $15\text{m}^2/\text{g}$ 时,配合了该碳酸钙的热塑性树脂组合物的熔融粘度上
20 升,成型性有发生恶化的倾向。BET 比表面积的下限没有特别的限定,但碳
酸钙的 BET 比表面积优选为 $1\text{m}^2/\text{g}$ 。另外,碳酸钙的纯度不足 95 质量%时,
镀覆密合性降低,有可能产生漏镀或镀覆剥离等缺陷。碳酸钙的纯度越高越
优选,100%为理想的。再有,碳酸钙的含水率超过 3 质量%时,向 ABS 类
树脂中的分散性变差,镀覆密合性降低,有可能产生漏镀或镀覆剥离等缺陷。
25 碳酸钙的含水率越低越好,0%是理想的。

并且,在本发明的镀覆用热塑性树脂组合物中,上述 ABS 类树脂和氧
化剂可溶性无机填充材料的配合比例优选按照相对于二者的总量,ABS 类树
脂为 70~99 质量%、氧化剂可溶性无机填充材料为 30~1 质量%的范围进行设
定。如果是含有 ABS 类树脂的配合量不足 70 重量%的树脂组合物的成型品,
30 成型时的流动性或注塑压缩成型时的压缩性降低,有时不能发挥 ABS 类树
脂的特性。另外,ABS 类树脂的配合量超过 99 质量%时,氧化剂可溶性无

机填充材料的量变得过少，如后面所述，氧化剂可溶性无机填充材料在酸性蚀刻液中溶解生成的锚定孔不足，有可能发生漏镀，镀膜的密合强度变得不充分。从 ABS 类树脂的特性表现、漏镀的发生抑制、镀膜的密合强度等观点来看，可以合适地使用由 ABS 类树脂和氧化剂可溶性无机填充材料的更为优选的配合比例为 ABS 类树脂为 80~98 质量%、氧化剂可溶性无机填充材料 20~2 质量%的范围，特别是 ABS 类树脂为 90~98 质量%、氧化剂可溶性无机填充材料 10~2 质量%的范围得到的组合物作为镀覆用热塑性树脂组合物。

另外，氧化剂可溶性无机填充材料的平均粒径优选 $6\ \mu\text{m}$ 或 $6\ \mu\text{m}$ 以下，其中，更加优选 $5\ \mu\text{m}$ 或 $5\ \mu\text{m}$ 以下，特别优选 $4\ \mu\text{m}$ 或 $4\ \mu\text{m}$ 以下。氧化剂可溶性无机填充材料的粒径如果过大，1 个 1 个的微区变大，氧化剂可溶性无机填充材料溶出，得到的锚定孔也难以致密，因此有可能不能得到期望的有效的锚定效果。为此，氧化剂可溶性无机填充材料的平均粒径优选上述值。氧化剂可溶性无机填充材料的平均粒径的下限没有特别的限定，但优选 $0.1\ \mu\text{m}$ 或 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上。

另外，氧化剂可溶性无机填充材料的粒径偏移系数优选为 0.8 或 0.8 以下，但其中优选 0.6 或 0.6 以下，更加优选 0.5 或 0.5 以下。氧化剂可溶性无机填充材料的粒径偏移系数大时，即粒径分布广，难以得到均匀大小的锚定孔，因此有可能不能得到期望的良好的镀覆密合强度。为此，氧化剂可溶性无机填充材料的粒径偏移系数优选上述的值，氧化剂可溶性无机填充材料的粒径偏移系数的下限没有特别的限定，但优选 0.1 或 0.1 以上。

另外，本发明中使用的氧化剂可溶性无机填充材料的平均粒径及粒径偏移系数的测定方法示于下面。即，在本发明中，所谓氧化剂可溶性无机填充材料的平均粒径，是采用激光衍射法测定的体积平均粒径，可以通过下述式 (1) 求得。

$$(\text{平均粒径}) = [(\text{粒子的总体积}) / (\text{总粒子数})]^{1/3} \quad (1)$$

另外，所谓粒径位移系数，是表示同样通过激光衍射法测定的体积基准粒径的标准偏差和平均粒径之比的系数，可以通过下述式 (2) 求得。

$$(\text{粒径偏移系数}) = (\text{粒径的标准偏差}) / (\text{平均粒径}) \quad (2)$$

这里使用的粒径的标准偏差可以通过下述式 (3) 求得。

$$(\text{粒径的标准偏差}) = [(\text{各粒子和上述平均粒径之差的平方的总和}) /$$

(总粒子数)]1/2

(3)

另外，作为氧化剂可溶性无机化合物，使用纤维状的物质时，优选使用平均纤维长 10~50 μm 、平均纤维径 0.1~5 μm 的物质。作为这样的纤维状氧化剂可溶性无机化合物，可以使用例如丸尾钙制造的“ウイiscal”等市售的物质。这样的纤维状的氧化剂可溶性无机化合物与氧化剂可溶性无机化合物以外的其他纤维状填充材料（后述）同时使用时，二者均为纤维状，并各自取向，因此适于使用。

在本发明的热塑性树脂组合物中，除 ABS 类树脂和氧化剂可溶性无机填充材料以外，视需要，只要不损害本发明的目的，还可以配合纤维状填充材料、片状填充剂、其他合成树脂、弹性体、抗氧剂、结晶化促进剂、偶合剂、紫外线吸收剂、抗静电剂等。

作为纤维状填充材料，可以举出例如，碳纤维、玻璃纤维、玻璃缩纶（ガラスミルド）纤维、晶须。这些可以单独使用，也可以混合 2 种或 2 种以上使用。使用碳纤维时，作为 ABS 类树脂可以使用含有碳纤维的，此时，作为含有碳纤维的 ABS 类树脂，可以使用例如，三菱人造丝（株）制造的“パイロン”等。

作为片状填充剂，可以使用云母、滑石、玻璃片等。在操作性的观点来看，它们可以使用造粒的。

另外，作为合成树脂或弹性体，可以举出，例如，聚碳酸酯树脂、聚烯烃树脂、聚酯树脂、聚甲醛树脂、聚甲基戊烯树脂、聚偏氯乙烯树脂、聚偏氟乙烯树脂、聚酰胺树脂（尼龙 6 树脂、尼龙 66 树脂、尼龙 610 树脂、共聚尼龙树脂）、聚芳酯（ポリアリレート）树脂、聚砜树脂、聚醚砜树脂、聚苯醚树脂、聚醚醚酮树脂、聚醚酰亚胺树脂、聚酰胺酰亚胺树脂、聚酰亚胺树脂、聚苯乙烯树脂、AS 树脂、石油树脂、煤树脂、苯氧基树脂、聚醚腈树脂、聚四氟乙烯树脂、环氧树脂、酚醛树脂、聚硅氧烷树脂、聚氨酯树脂等合成树脂或聚烯烃橡胶、烯烃类共聚物、加氢橡胶等弹性体。这些，可以混合 2 种或 2 种以上使用。

另外，作为抗氧剂，可以举出，磷类抗氧剂、酚类抗氧剂等。这些可以单独使用，也可以混合 2 种或 2 种以上使用。

另外，作为偶合剂，可以举出硅烷类化合物、钛酸酯类化合物、铝类化合物等，特别优选硅烷类化合物。作为硅烷类，有 γ -氨基丙基三乙氧基硅

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-氨基丙基三甲氧基硅烷等氨基硅烷、γ-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、γ-环氧丙氧基丙基三乙氧基硅烷、β-（3,4环氧环己基）乙基三甲氧基硅烷等环氧硅烷、对苯乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三氯硅烷、乙烯基三（β甲氧基乙氧基）硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、γ-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷等乙烯基硅烷、3-巯基丙基三甲氧基硅烷等巯基硅烷、咪唑硅烷、以及、环氧类、氨基类、乙烯基类的高分子型硅烷等。这些可以单独使用，也可以混合2种或2种以上使用。

10 在调制本发明涉及的镀覆用热塑性树脂组合物时，用亨舍尔混合机等混合机混合·混炼上述各成分，通过将其造粒来进行。

并且，使用如上调制的镀覆用热塑性树脂组合物，通过用例如上述的图1的方法进行注塑压缩成型，可以制作具有厚度为0.15~1mm的薄壁部的镀覆用成型品。这样，用注塑压缩成型法制作镀覆用成型品后，在镀覆用成型品表面实施化学镀覆或电解镀，形成铜等金属镀膜，由此得到镀覆成型品。

15 这里，在用图1的方法注塑压缩成型镀覆用热塑性树脂组合物时，树脂组合物高速注塑至模腔内，另外，在模腔内受到压缩的作用。因此，镀覆用成型品容易发生树脂的取向，特别是强烈受到压缩作用的薄壁部的树脂取向性变高，树脂组合物中的ABS类树脂的橡胶粒子（B成分）在表面层受到巨大的变形。与此相对，树脂组合物中的氧化剂可溶性无机填充材料完全不受这样的成型时的取向的影响，均匀存在于镀覆用成型品的表面层。并且，在对镀覆用成型品实施镀覆的工序中，该表面层的氧化剂可溶性无机填充材料被对镀覆用成型品进行化学蚀刻时的酸性蚀刻液溶解，在镀覆用成型品表面形成多个锚定状的孔。因此，在下面的化学镀工序中，镀覆金属咬入镀覆用成型品的表面的多个锚定状的孔并牢固附着，可以以高密合强度地使镀膜对成型品的表面密合。

25 另外，也可以使用不伴有上述的注塑压缩成型法的压缩的通常的注塑成型法制作镀覆用成型品。此时，如果用镀覆用热塑性树脂组合物填充模腔时的注塑速度为300mm/秒或300mm/秒以上的高速注塑成型法，ABS类树脂可以以极高的速度注塑至模腔内。因此，成型品的容易发生树脂的取向，在表面层的ABS树脂的橡胶粒子（B成分）受到巨大的变形。与此相对，树

脂组合物中的的氧化剂可溶性无机填充材料完全不受这样的成型时的取向的影响，均匀存在于镀覆用成型品的表面层。因此，与上述同样，在对镀覆用成型品实施镀覆的镀覆工序中，该表面层的氧化剂可溶性无机填充材料被对镀覆用成型品进行化学蚀刻处理时的酸性蚀刻液溶解，在镀覆用成型品表面形成多个锚定状的孔，在下面的化学镀工序中，镀覆金属咬入镀覆用成型品的表面的多个锚定状的孔中并牢固附着，可以以高密合强度地使镀膜对成型品的表面密合。

所谓高速注塑成型法是指如上所述，注塑速度为 300mm/秒或 300mm/秒以上的注塑成型法，优选 800~1500mm/秒的注塑速度。注塑速度超过 3000mm/秒时，容易产生飞边，另外，有可能产生树脂焦灼，因此优选注塑速度在 3000mm/秒或 3000mm/秒以下。另外，上述的注塑压缩成型，在注塑之后有压缩的工序，如果注塑速度慢，树脂开始固化，不能压缩，因此，在注塑压缩成型中，注塑速度优选设定为 300mm/秒或 300mm/秒以上的高速。在注塑压缩成型中，注塑速度优选 2000mm/秒或 2000mm/秒以下。

另外，即使不进行上述的高速注塑成型或注塑压缩成型而进行注塑成型（例如，注塑速度 50mm/秒或 50mm/秒以上且不足 300mm/秒）时，注入模腔的镀覆用热塑性树脂组合物，特别是通过薄壁部时，高速移动并受到压缩力，此时，树脂组合物中的的氧化剂可溶性无机填充材料也完全不受成型时的取向的影响，均匀存在于镀覆用成型品的表面层，与上述同样，可以以高密合强度地使镀膜对成型品的表面密合。

再有，即使不进行高速注塑成型或注塑压缩成型时，对 1 个模腔设置多个浇口，镀覆用热塑性树脂组合物从多个地方注塑至模腔内时，只是增加了浇口的个数，模腔内的镀覆用热塑性树脂组合物的移动速度或受到的压缩力增大，但此时，树脂组合物中的的氧化剂可溶性无机填充材料也完全不受成型时的取向的影响，均匀存在于镀覆用成型品的表面层，与上述同样，可以以高密合强度地使镀膜对成型品的表面密合。

另外，在镀覆用成型品的表面进行镀覆处理前，镀覆用成型品也可以在 60~80℃ 下进行 1~5 小时的热处理。通过这样对镀覆用成型品进行热处理，可以得到镀覆用成型品的成型变形，能够提高镀膜对镀覆成型品表面的密合性。

[实施例]

下面，通过实施例具体地说明本发明。

(实施例 1~20、比较例 1~3)

5 作为 ABS 类树脂、氧化剂可溶性无机填充材料以及聚碳酸酯树脂使用
下述物质，并以表 1~表 3 的配合量用亨舍尔混合机均匀混合·混炼各成分，
将其造粒，由此制造热塑性树脂组合物。

树脂

· ABS 类树脂 A: 日本エイアンドエル(株)制造“クララスチック
(产品型号 GA501)”(接枝-共混法、220℃-10kg 的 MFR32g/分、23℃艾佐
10 德冲击强度 294J/m、300℃的质量减少-0.76%)

· ABS 类树脂 B: 日本エイアンドエル(株)制造“サンタック(产品
型号 AT08)”(接枝法、220℃-10kg 的 MFR44g/分、23℃艾佐德冲击强度
137J/m、300℃的质量减少-0.60%)

· ABS 类树脂 C: 三菱人造丝(株)制造“ダイヤペット ABS(产品
15 型号 3001MF)”(接枝-共混法、220℃-10kg 的 MFR25g/分、23℃艾佐德冲击
强度 240J/m、-40℃艾佐德冲击强度 80J/m、300℃的质量减少-1.02%)

· ABS 类树脂 D: 三菱人造丝(株)制造“ダイヤペット ABS バルク
サム(产品型号 TM20)”(接枝-共混法、220℃-10kg 的 MFR6.5g/分、23℃
艾佐德冲击强度 200J/m、300℃的质量减少-0.95%)

20 · ABS 类树脂 E: 三菱人造丝(株)制造“パイロフィルペレット(产
品型号 ABS-C-08)”(接枝-共混法、含有 8 质量%的碳纤维、220℃-10kg 的
MFR5g/分、23℃艾佐德冲击强度 50J/m、300℃的质量减少-1.01%)

· ABS 类树脂 F: 日本エイアンドエル(株)制造“クララスチック
GA-110-G30”含有 30 质量%的玻璃纤维、220℃-10kg 的 MFR8g/分、23℃
25 艾佐德冲击强度 70J/m

· PC 树脂 A: 聚碳酸酯树脂(三菱工程塑料(株)制造的“ユーピロ
ン”(产品型号 H4000))(280℃-2.1kg 的 MFR70g/分)

氧化剂可溶性无机填充材料

· 填充材料 A: 碳酸钙、白石工业(株)制“シルバー(产品型号 W)”
30 (比表面积 5.5m²/g, 水分 0.7%、平均粒径: 3 μm、纯度 99%、粒径偏移系
数 0.75)

·填充材料 B: 碳酸钙、白石工业(株)制“WHITON(产品型号 P30)”
(比表面积 $12\text{m}^2/\text{g}$, 水分 0.2%、平均粒径: $5.5\ \mu\text{m}$ 、纯度 99%、粒径偏移系数 0.8)

·填充材料 C: 碳酸钙、白石工业(株)制“SHIPRON(产品型号 A)”
5 (水分 0.04%、平均粒径: $5\ \mu\text{m}$ 、纯度 99.6%、粒径偏移系数 0.79)

·填充材料 D: 碳酸钙、白石工业(株)制“WHITON(产品型号 P50)”
(比表面积 $7\text{m}^2/\text{g}$, 水分 0.1%、平均粒径: $16.3\ \mu\text{m}$ 、纯度 99%、粒径偏移系数 0.66)

·填充材料 E: 滑石, 林化成(株)制造“ミクロンホワイト(产品型
10 号 5000R)”(平均粒径 $2.8\ \mu\text{m}$)

·填充材料 F: 纤维状碳酸钙, (丸尾钙(株)制造“ウイiscal” (产
品型号 A)) (比表面积 $7\text{m}^2/\text{g}$, 水分 0.3%、平均纤维长 $25\ \mu\text{m}$ 、平均纤维径
 $0.75\ \mu\text{m}$, 纯度 98%或 98%以上)

·填充材料 G: 碳酸钙、白石工业(株)制“ライトン(产品型号 T5)”
15 (水分 0.3%、平均粒径: $0.82\ \mu\text{m}$ 、最大粒径: $5\ \mu\text{m}$)

·填充材料 H: 云母(山口云母工业所(株)制(产品型号 A41(11)),
平均粒径: $40\ \mu\text{m}$ 、粘合剂(バイнда)(含有 0.8%的聚氨酯树脂)的造粒
品)

使用如上述调制的热塑性树脂组合物进行成型。这里, 对于实施例 1~15
20 以及比较例 1、3 进行如图 1 的伴有压缩的注塑压缩成型, 其中, 对于实施
例 1~13、15 以及比较例 1 进行高速注塑成型。另外, 对于实施例 16~18 及
比较例 2 用不伴有压缩的高速注塑成型, 制作图 2 所示的中央部的厚度为
 0.15mm 、外周部分厚度为 2mm 的成型品。另外, 对于实施例 19、20 进行
25 不进行伴有压缩的注塑或高速的注塑的注塑成型, 另外, 在模腔的 3 处地方
设置浇口, 从三点同时进行热塑性树脂组合物的注塑。这里, 注塑压缩成型
或高速压缩成型、注塑成型的条件, 设定为热塑性树脂组合物的加热温度为
 230°C , 注塑速度如表 1~3 所示进行。

接着, 对如上所述制作的成型品的表面进行镀覆。这里, 在实施例 2 中,
在镀覆前将成型品在 80°C 下加热 2 小时。镀覆处理按照以下工序进行。即,
30 首先, 进行脱脂·水洗之后, 用铬酸 400g/L 、硫酸 400g/L 的氧化剂蚀刻液
在 50°C 、4 分钟的条件进行浸渍成型品进行蚀刻处理。然后, 水洗·酸洗之后,

将成型品浸渍在氯化钯 0.2g/L、氯化亚锡 10g/L、浓硫酸 150mL/L 的溶液中 3 分钟，对表面进行催化剂处理，再在硫酸 100g/L 的溶液中在 40℃、5 分钟的条件 5 下进行浸渍进行促进剂处理之后，在硫酸镍 30g/L、次磷酸钠 20g/L、柠檬酸铵 50g/L 的溶液中，在 35℃、10 分钟的条件 15 下进行浸渍成型品进行非电解镀镍。然后，将成型品在镀镍液中浸渍 10 分钟，进行电解镀覆，由此进行镍底层镀覆，接着，通过将成型品在镀铜液中浸渍 10 分钟进行电解镀来镀铜，再通过 15 将成型品在镀镍液中浸渍 10 分钟进行电解镀来进行表面镀镍，最后在镀铬液中浸渍成型品 2 分钟进行电镀，由此进行镀铬。

(评价)

10 (1) 薄壁成型性

注塑成型 10 个图 2 所示的薄壁成型品，观察外观，通过计算确认变形的成型品的个数评价薄壁成型性。结果示于表 1~3。

(2) 剥离强度

15 通过 10mm 宽 30mm 长，以垂直于镀面的方向的 50mm/分的恒定速度牵引剥离镀覆的成型品的镀膜，测定其玻璃强度。结果示于表 1~3。

[表1]

	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
ABS类树脂A	90	90	80	97	0	0	0	90	90	90
ABS类树脂B	0	0	0	0	90	0	0	0	0	0
ABS类树脂C	0	0	0	0	0	90	0	0	0	0
ABS类树脂D	0	0	0	0	0	0	80	0	0	0
ABS类树脂E	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
PC树脂A	0	0	0	0	0	0	10	0	0	0
填充材料A	10	10	20	3	10	10	10	0	0	0
填充材料B	0	0	0	0	0	0	0	10	0	0
填充材料C	0	0	0	0	0	0	0	0	10	0
填充材料D	0	0	0	0	0	0	0	0	0	10
填充材料E	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
填充材料F	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
注塑成型速度 (mm/sec)	800	800	800	800	800	800	800	800	800	800
镀前加热	无	80°C-2h	无	无	无	无	无	无	无	无
剥离强度 (kg/cm)	1.6	1.8	1.3	0.5	1.3	1.4	1.5	1.5	1.5	1.1
艾佐德 冲击强度 (J/m)	120	120	50	180	130	120	190	130	230	230

[表 2]

	实施例 11	实施例 12	实施例 13	实施例 14	实施例 15	实施例 16	实施例 17	实施例 18	实施例 19	实施例 20	实施例 21	实施例 22	实施例 23
ABS类树脂A	90	60	70	90	90	90	90	90	0	0	0	0	0
ABS类树脂B	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
ABS类树脂C	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
ABS类树脂D	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
ABS类树脂E	0	0	0	0	0	0	0	0	90	90	73	0	0
ABS类树脂F	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	85	80
PC树脂A	0	0	20	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
填充材料A	0	40	10	10	10	10	10	10	10	0	0	0	0
填充材料B	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
填充材料C	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
填充材料D	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
填充材料E	10	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
填充材料F	0	0	0	0	0	0	0	0	0	10	0	0	0
填充材料G	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3	10	20
填充材料H	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	24	5	0
注塑成型速度 (mm/sec)	800	800	800	250	2000	仅注塑 300	仅注塑 1500	仅注塑 2500	250	250	200	200	200
镀前加热	无	无	无	无	无	无	无	无	无	无	无	无	无
剥离强度 (kg/cm)	1.1	1.4	0.7	1.7	1.3	1	0.9	0.8	1.2	1.0	1.1	1	1.1
艾佐德 冲击强度 (J/m)	230	100	70	120	120	120	120	120	50	50	90	60	70

[表3]

	比较例1	比较例2	比较例3
ABS类树脂A	100	100	0
ABS类树脂B	0	0	0
ABS类树脂C	0	0	0
ABS类树脂D	0	0	0
ABS类树脂E	0	0	100
PC树脂A	0	0	0
填充材料A	0	0	0
填充材料B	0	0	0
填充材料C	0	0	0
填充材料D	0	0	0
填充材料E	0	0	0
填充材料F	0	0	0
注塑成型速度 (mm/sec)	800	仅注塑 1800	250
镀前加热	无	无	无
剥离强度 (kg/cm)	0	0	0
艾佐德 冲击强度 (J/m)	250	250	60

如上所述，本发明涉及的镀覆用成型品是含以 ABS 类树脂以及氧化剂可溶性无机填充材料为主要成分的热塑性树脂组合物注塑成型形成的、并具有厚度 0.15~1mm 的薄壁部分构成的镀覆用成型品，注塑成型时，注塑至模腔内的热塑性树脂组合物，特别是通过薄壁部时，高速移动并受到压缩力，热塑性树脂组合物中的 ABS 类树脂的橡胶粒子在即使表面层取向而受到变形，但氧化剂可溶性无机填充材料不受成型时的取向的影响，均匀存在于镀覆用成型品的表面层，在镀覆工序中，该表面层的氧化剂可溶性无机填充材料被酸性蚀刻液溶解，由此在表面形成多个锚定状的孔，镀覆金属咬入锚定状的孔，可以提高镀膜的密合性。

另外，本发明涉及的镀覆用热塑性树脂组合物是为通过注塑成型来成型上述镀覆用成型品而使用的热塑性树脂组合物，由于含有 ABS 类树脂以及氧化剂可溶性无机填充材料为主要成分，因此，注塑成型时，注塑至模腔内的热塑性树脂组合物，特别是通过薄壁部时，高速移动并受到压缩力，ABS 类树脂的橡胶粒子即使在表面层取向而受到变形，但氧化剂可溶性无机填充材料不受成型时的取向的影响，均匀存在于镀覆用成型品的表面层，在镀覆工序中，该表面层的氧化剂可溶性无机填充材料被酸性蚀刻液溶解，在表面

形成多个锚定状的孔，镀覆金属咬入锚定状的孔中，由此可以成型提高了镀膜的密合性的成型品。

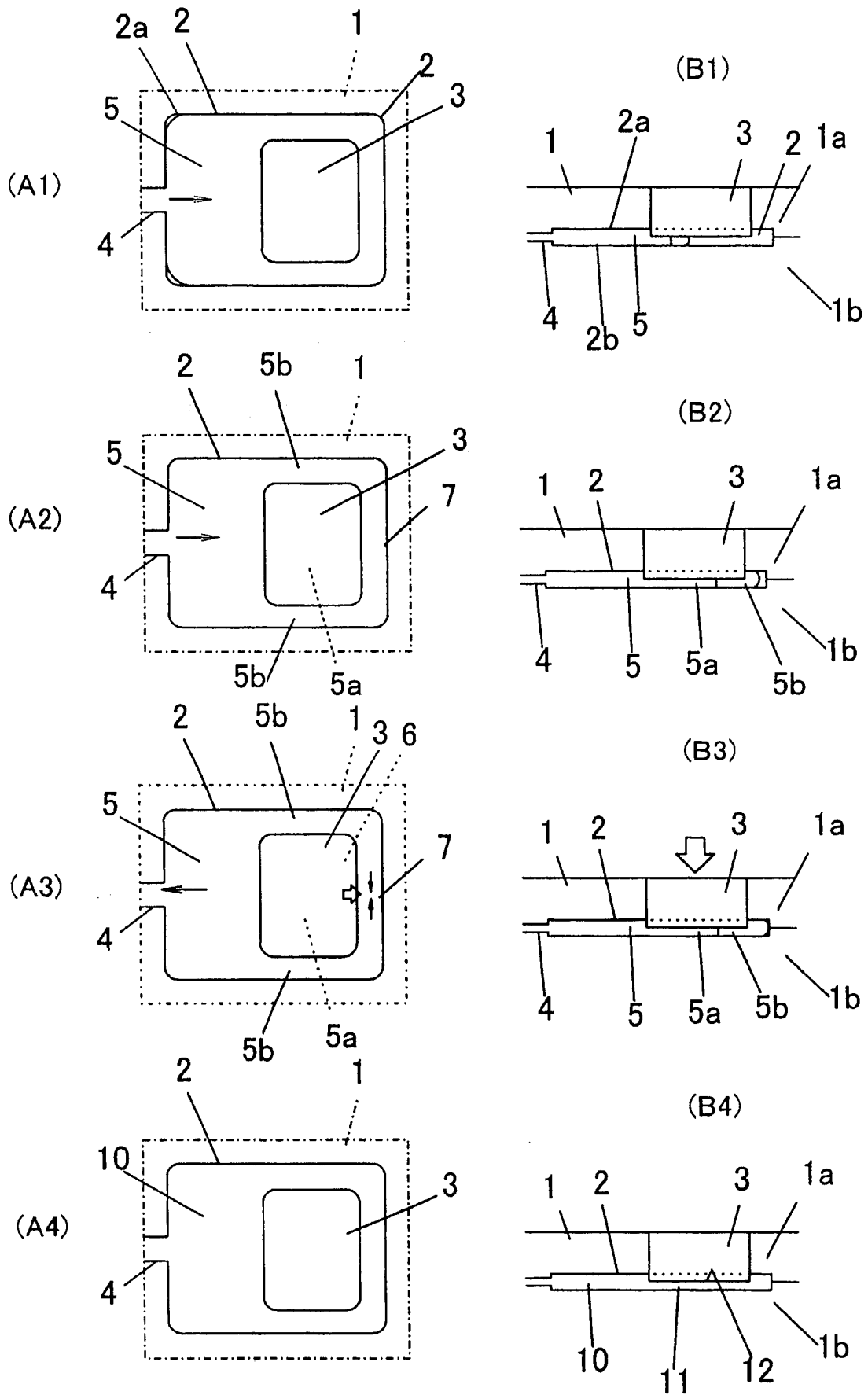


图 1

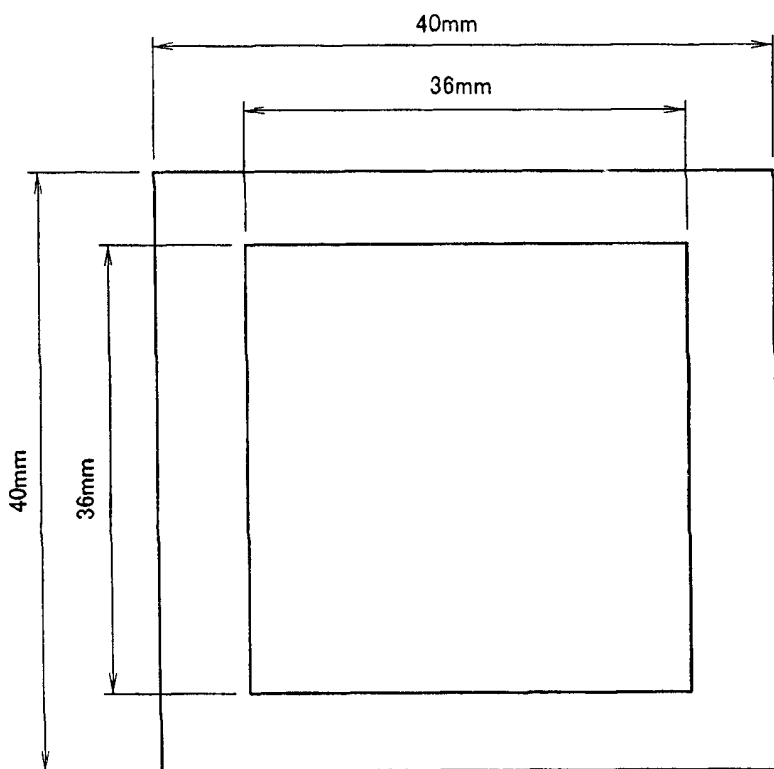


图 2A

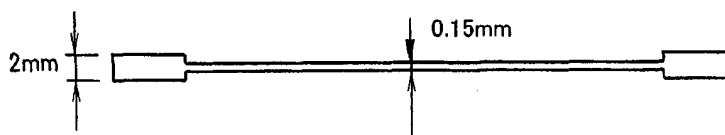


图 2B