



(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl.

C08L 51/04 (2006.01)
C08L 101/00 (2006.01)
C08K 3/00 (2006.01)

(45) 공고일자 2006년12월18일
(11) 등록번호 10-0658553
(24) 등록일자 2006년12월11일

(21) 출원번호	10-2003-7015475	(65) 공개번호	10-2004-0010659
(22) 출원일자	2003년11월27일	(43) 공개일자	2004년01월31일
심사청구일자	2003년11월27일		
변역문 제출일자	2003년11월27일		
(86) 국제출원번호	PCT/JP2002/005189	(87) 국제공개번호	WO 2002/102894
국제출원일자	2002년05월29일	국제공개일자	2002년12월27일

(30) 우선권주장	JP-P-2001-00165739	2001년05월31일	일본(JP)
	JP-P-2001-00346404	2001년11월12일	일본(JP)

(73) 특허권자 미쯔비시 레이온 가부시끼가이샤
일본 도쿄도 미나토구 고난 1쵸메 6방 41고

(72) 발명자 데쓰카,고이찌
일본214-0014가나가와켄가와사끼시다마꾸노보리쵸3816반쵸유엠지
에이비에쓰가부시끼가이샤내
후지이,세이조
일본461-0008아이찌켄나고야시히가시꾸부헤이쵸5-1유엠지에이비에
쓰가부시끼가이샤내

(74) 대리인 주성민
위혜숙

심사관 : 강영진

전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) 전기도금 부품

(57) 요약

본 발명의 도금 기재용 수지 조성물은 고무질 중합체 (A1)에 방향족 알케닐 화합물 단량체 단위 (a)와 시안화비닐 화합물 단량체 단위 (b)를 포함하는 단량체 성분 (A2)가 그래프트 중합된 그래프트 공중합체 (A) 10 내지 60 중량% 및 그 밖의 중합체 (B) 40 내지 90 중량%로 이루어지는(단, (A) + (B) = 100 중량%) 수지 조성물 (C) 100 중량부에, 분자량이 326 을 초과하는 인산에스테르계 난연제 (D) 5 내지 40 중량부 또는 적린계 난연제 (D') 2 내지 40 중량부가 배합된 것을 특징으로 한다. 본 발명의 도금 기재용 수지 조성물은 성형성 등의 생산 안정성이나 치수 정밀도, 기계적 강도, 도금 성능이 양

호하며, 환경면에서도 배려된 것이다. 따라서, 이 도금 기재용 수지 조성물을 성형 가공하여 얻어진 수지 성형품에 도금 처리로 금속 도금층을 형성함으로써 열전도성이 양호하고 우수한 도금 부품을 제공할 수 있다. 이 도금 부품은 노트북 컴퓨터나 휴대용 기기의 하우징 등으로서 바람직하다.

특허청구의 범위

청구항 1.

고무질 중합체 (A1)에 방향족 알케닐 화합물 단량체 단위 (a)와 시안화비닐 화합물 단량체 단위 (b)를 포함하는 단량체 성분 (A2)가 그래프트 중합된 아세톤 용매에 대한 불용분이 70~99 중량%인 그래프트 공중합체와 그 밖의 중합체를 포함하는 수지 조성물로서, 그래프트 공중합체 (A) 10 내지 60 중량%와, 그 밖의 중합체 (B) 40 내지 90 중량%로 이루어지는 (단, (A) + (B) = 100 중량%) 수지 조성물 (C) 100 중량부에 대하여 분자량이 686 이상인 인산에스테르계 난연제 (D) 5 내지 40 중량부 또는 적린계 난연제 (D') 2 내지 40 중량부가 배합된 도금 기재용 수지 조성물을 성형 가공한 수지 성형품의 표면의 적어도 일부에 전기도금 처리로써 금속 도금층을 형성한 전기도금 부품.

청구항 2.

제1항에 있어서, 그 밖의 중합체 (B)가 방향족 알케닐 화합물 단량체 단위 (a)와 시안화비닐 화합물 단량체 단위 (b)를 포함하는 단량체 성분으로 이루어지는 공중합체 (B-1), 폴리카르보네이트 수지 (B-2), 폴리아미드 수지 (B-3), 폴리에스테르 수지 (B-4)로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 전기도금 부품.

청구항 3.

제1항에 있어서, 수지 조성물 (C) 중의 고무질 중합체 (A1)의 함유량이 5 내지 25 중량%이고, 해당 고무질 중합체 (A1)의 평균 입경이 0.1 내지 0.6 μm 인 것을 특징으로 하는 것인 전기도금 부품.

청구항 4.

제1항에 있어서, 수지 조성물 (C) 100 중량부에 대하여 무기 충전제 (E) 0.1 내지 50 중량부가 추가로 배합된 것을 특징으로 하는 것인 전기도금 부품.

청구항 5.

제4항에 있어서, 무기 충전제 (E)가 탄소 함유인 것을 특징으로 하는 것인 전기도금 부품.

청구항 6.

삭제

청구항 7.

삭제

청구항 8.

삭제

청구항 9.

제1항에 있어서, 금속 도금층의 두께가 5 μm 이상인 것을 특징으로 하는 전기도금 부품.

명세서

기술분야

본 발명은 도금 기재용 난연성 수지 조성물 및 이를 이용한 수지 성형품 및 도금 부품에 관한 것이다.

배경기술

종래부터 노트북 컴퓨터, 휴대용 기기 등의 하우징에는 미강화 형태, 섬유 강화 형태의 난연 ABS, 난연 PC-ABS 등이 주로 사용되어 왔다.

그런데, 최근 기기의 경량화나 박형화에 대한 요구가 높아짐에 따라 가방 등에 넣었을 때 충격이나 하중에 견딜 수 있는 것도 요구되고 있기 때문에 하우징 자체도 박형화·경량화, 고충격화될 필요가 생기게 되었다. 따라서, 하우징에 사용되는 수지에는 높은 강성 및 충격 특성이 요구되었다.

또한, 이들 기기의 하우징에는 전자파 차폐성(이하, "EMI 차폐성"이라고 함)도 요구된다. EMI 차폐성을 갖게 하는 방법으로서, 일반적으로 대략 30 중량% 이상의 탄소 섬유를 함유시킨 수지를 사용하는 방법, 금속박이나 금속판을 인 몰드 또는 제품 조립시에 삽입하는 방법, 비전해 도금이나 도전 도장을 실시하는 방법 등이 있다.

종래 사용되고 있는 재료 중, 예를 들면 미강화 형태의 난연 ABS나 난연 PC-ABS는 강성이 부족하여 최근의 박형화에는 대응할 수 없었다. 또한, 유리 섬유 강화계에서는 강성과 중량의 균형이 불충분하였다. 또한, 탄소 섬유 강화계에서는 대략 30 중량% 이상의 탄소 섬유를 함유시킨 수지를 사용하는 경우에는 EMI 차폐성은 얻을 수 있지만, 탄소 섬유가 고가이거나 탄소 섬유가 30 중량% 미만인 재료에서는 충분한 EMI 차폐성을 갖게 하기 위해 별도의 처리가 필요하다는 등의 문제가 있었다. 또한, 탄소 섬유 함유량이 많으면 그 재료로 이루어지는 수지 성형품의 외관이 불량해지는 등의 문제도 있었다.

또한, 노트북 컴퓨터, 휴대용 기기에는 CPU 등의 발열원이 있는데, 이들이 고밀도화되어 있기 때문에 그 발열량은 증가하는 경향이 있다. 또한, 하우징의 박형화도 진행되고 있기 때문에 제열의 문제가 중요시되었다.

제열에는 하우징에 사용하는 재료의 열전도율이 높은 것이 바람직하지만, 일반적으로 수지 재료의 열전도율이 낮기 때문에 수지제 하우징을 사용하는 데에는 제열을 위한 별도의 수단을 강구할 필요가 있었다.

또한, 최근 환경면에서 독일이나 스웨덴 등의 에코 라벨의 동향에 대응하여 염소나 브롬 등의 할로젠을 포함하지 않는 난연성 재료의 사용이 요구되고 있다.

이상과 같은 상황으로부터 노트북 컴퓨터나 휴대용 기기 등의 하우징에는 경량, 박형화, 고강성, 고충격성, 고열전도성, EMI 차폐성, 양산성 등의 여러가지 특성이 요구되며, 또한 환경에 적응한 재료가 사용될 것도 요구되었다.

경량이면서 강성이 높고 열전도성이 양호하며, 또한 저비용의 기기 하우징을 얻는 방법으로서 일본 특허 공개 제2000-349486호 공보에는 열가소성 수지를 성형 가공하여 얻어진 수지 성형품의 표면에 금속 도금을 실시한 하우징이 제안되어 있다.

그러나, 일본 특허 공개 제2000-349486호 공보에 개시되어 있는 기술은, 상술한 성능 모두를 만족하는 하우징을 얻는 데 있어서 이하의 관점에서 불충분하다고 여겨졌다.

예를 들면, 상기 공보의 실시예 5에서는 난연제로서 할로젠을 포함하지 않는 인산에스테르계 난연제가 사용되고 있지만, 그 분자량은 작다. 따라서, 그 용점이 낮고, 고온 상태에서 휘발(가스화)되기 쉽기 때문에 성형시의 가스 발생량이 많다. 따라서, 발생된 가스가 금형 표면을 오염시키고 금형 분할면 등으로 퇴적(몰딩 퇴적)되어 생산성을 악화시킨다는 문제 및 도금 부품의 도금층 형성 불량이나 외관 불량 등의 문제를 일으켰다.

발명의 상세한 설명

본 발명의 목적은 성형성 등의 생산 안정성이나 치수 정밀도, 기계적 강도, 도금 성능이 양호하고, 환경면으로도 배려하여 도금 부품으로의 사용에 적합한 도금 기재용 난연성 수지 조성물을 제공하는 것이다. 또한, 도금 성능이 양호하다는 것은 도금층의 도금 팽창이 없고, 도금 밀착 강도가 높으며, 또한 주위 환경 온도가 변화해도 이들 성능이 지속되는 것 등을 말한다.

본 발명자들은 특정한 수지 조성물에 분자량이 326을 초과하는 인산에스테르계 난연제 또는 적린계 난연제가 배합된 조성물이 성형성 등의 생산 안정성이나 치수 정밀도, 기계적 강도, 도금 성능이 우수하고, 종래에 없는 우수한 도금 부품을 제조할 수 있다는 것을 발견하고, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

즉, 본 발명의 전기도금 부품은 고무질 중합체 (A1)에 방향족 알케닐 화합물 단량체 단위 (a)와 시안화 비닐 화합물 단량체 단위 (b)를 포함하는 단량체 성분 (A2)가 그래프트 중합된 아세톤 용매에 대한 불용분이 70~99 중량%인 그래프트 공중합체와 그 밖의 중합체를 포함하는 수지 조성물로서, 그래프트 공중합체 (A) 10 내지 60 중량%와 그 밖의 중합체 (B) 40 내지 90 중량%로 이루어지는(단, (A) + (B) = 100 중량%) 수지 조성물 (C) 100 중량부에 분자량이 686을 초과하는 인산에스테르계 난연제 (D) 5 내지 40 중량부 또는 적린계 난연제 (D') 2 내지 40 중량부가 배합된 도금 기재용 수지 조성물을 성형 가공한 수지 성형품의 표면의 적어도 일부에 전기도금 처리로써 금속 도금층을 형성한 것을 특징으로 한다.

<발명을 실시하기 위한 최선의 형태>

이하, 본 발명을 상세하게 설명한다.

본 발명의 전기도금 부품에 사용되는 수지 조성물 (C)(이하, 편의상 "본 발명의 도금 기재용 수지 조성물"이라 한다)은 고무질 중합체 (A1)에 단량체 성분 (A2)가 그래프트 중합된 그래프트 공중합체 (A) 10 내지 60 중량%와 그 밖의 중합체 (B) 40 내지 90 중량%로 구성된 것이다.

고무질 중합체 (A1)로서는 부타디엔 고무, 스티렌-부타디엔 고무, 아크릴로니트릴-부타디엔 고무, 이소프렌 고무, 클로로프렌 고무, 부틸 고무, 에틸렌-프로필렌 고무, 에틸렌-프로필렌-비공액 디엔 고무, 아크릴 고무, 에피크로히드린 고무, 디엔-아크릴 복합 고무, 실리콘-아크릴 복합 고무 등을 들 수 있다. 부타디엔 고무, 스티렌-부타디엔 고무, 아크릴로니트릴-부타디엔 고무, 아크릴 고무, 디엔-아크릴 복합 고무, 실리콘-아크릴 복합 고무는 이들 중에서 얻어지는 조성물의 성형품 도금 성능이 양호하다는 이유에서 바람직하다.

여기서, 상기 디엔-아크릴 복합 고무의 디엔 성분은 부타디엔을 50 중량% 이상 포함하는 것으로서, 구체적으로는 부타디엔 고무, 스티렌-부타디엔 고무, 아크릴로니트릴-부타디엔 고무 등을 들 수 있다. 또한, 아크릴 고무 성분은 알킬(메트)아크릴레이트계 고무이다. 디엔-아크릴 복합 고무의 복합화 구조로서는, 디엔계 고무를 코어층으로 하고, 그 주위가 알킬(메트)아크릴레이트계 고무로 피복된 코어-셸 형태, 알킬(메트)아크릴레이트계 고무를 코어층으로 하고, 그 주위가 디엔계 고무로 피복된 코어-셸 형태, 디엔계 고무와 알킬(메트)아크릴레이트계 고무가 서로 얹혀져 있는 형태, 디엔계 단량체 단위와 알킬(메트)아크릴레이트계 단량체 단위가 무작위로 배열된 공중합 형태 등을 들 수 있다.

상기 실리콘-아크릴 복합 고무의 실리콘 성분은 폴리오르가노실록산을 주성분으로 하는 것으로서, 비닐 중합성 관능기를 함유하는 폴리오르가노실록산이 바람직하다. 아크릴 고무 성분은 알킬(메트)아크릴레이트계 고무이다. 실리콘-아크릴 복합 고무의 복합화 구조로서는 코어층이 폴리오르가노실록산 고무이고, 그 주위가 알킬(메트)아크릴레이트계 고무인 코어-셸 형태, 코어층이 알킬(메트)아크릴레이트계 고무이고, 그 주위가 폴리오르가노실록산 고무인 코어-셸 형태, 폴리오르가노실록산 고무와 알킬(메트)아크릴레이트계 고무가 서로 얹혀 있는 형태, 폴리오르가노실록산의 단편과 폴리알킬(메트)아크릴레이트의 단편이 서로 직선적 및 입체적으로 결합되어 있어 그물 모양의 고무 구조로 되어 있는 형태 등을 들 수 있다.

또한, 이들 디엔-아크릴 복합 고무, 실리콘-아크릴 복합 고무에서의 아크릴 고무 성분은 알킬(메트)아크릴레이트 (g)와 다관능성 단량체 (h)로 구성된 것이다.

여기서, 알킬(메트)아크릴레이트 (g)로서는, 예를 들면 메틸아크릴레이트, 에틸아크릴레이트, n-프로필아크릴레이트, n-부틸아크릴레이트, 2-에틸헥실아크릴레이트 등의 알킬아크릴레이트; 헥실메타크릴레이트, 2-에틸헥실메타크릴레이트, n-라우릴메타크릴레이트 등의 알킬메타크릴레이트를 들 수 있다. 이들은 단독으로 또는 2종 이상 조합하여 사용할 수 있지만, 최종적으로 얻어지는 도금 기재용 수지 조성물의 내충격성 및 성형 광택이 우수하다는 점에서 특히 n-부틸아크릴레이트의 사용이 바람직하다.

다관능성 단량체 (h)로서는, 예를 들면 알릴메타크릴레이트, 에틸렌글리콜디메타크릴레이트, 프로필렌글리콜디메타크릴레이트, 1,3-부틸렌글리콜디메타크릴레이트, 1,4-부틸렌글리콜디메타크릴레이트, 트리알릴시아누레이트, 트리알릴이소시아누레이트 등을 들 수 있으며, 이들을 단독으로 또는 2종 이상 조합하여 사용할 수 있다.

본 발명에서 사용되는 고무질 중합체 (A1)의 제조 방법은 특별히 제한되지 않지만, 고무질 중합체 (A1)의 입경을 쉽게 제어한다는 점에서 통상 라디칼 중합 개시제를 작용시켜 유화 중합함으로써 제조한다. 고무질 중합체 (A1)의 평균 입경은 특별히 제한되지 않지만, 얻어지는 도금 기재용 수지 조성물의 도금 성능이나 내충격성을 우수하게 하기 위해 0.1 내지 0.6 μm 인 것이 바람직하다. 0.1 μm 미만에서는 도금 기재용 수지 조성물의 내충격성이 저하됨과 동시에 도금 팽창이 발생하기 쉽다. 한편, 0.6 μm 를 초과하면 도금 밀착 강도가 저하된다.

또한, 고무질 중합체 (A1)의 함유량이 수지 조성물 (C) 중에서 5 내지 25 중량%인 것이 바람직하다. 이 범위에서는 도금 기재용 수지 조성물로 이루어지는 수지 성형품의 내충격성 및 도금 밀착 강도가 우수해진다.

고무질 중합체 (A1)에 그래프트 중합하는 단량체 성분 (A2)는 방향족 알케닐 화합물 단량체 단위 (a)와 시안화비닐 화합물 단량체 단위 (b)를 포함하며, 필요에 따라 이들과 공중합 가능한 단량체 단위 (c)를 포함할 수도 있다. 이들 조성비는 특별히 제한되지 않지만, 바람직하게는 방향족 알케닐 화합물 단량체 단위 (a)가 50 내지 90 중량%, 시안화비닐 화합물 단량체 단위 (b)가 10 내지 50 중량%이며, 단량체 단위 (c)가 0 내지 40 중량%이다($a + b + c = 100$ 중량%). 이들의 비율 범위를 벗어나면 도금 기재용 수지 조성물의 성형 가공성이나 도금 성능 중 적어도 하나가 떨어지게 된다.

상기 방향족 알케닐 화합물 단량체 단위 (a)로서는, 예를 들면 스티렌, α -메틸스티렌, 비닐톨루엔 등을 들 수 있으며, 그 중 스티렌이 바람직하다. 시안화비닐 화합물 단량체 단위 (b)로서는, 예를 들면 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴 등을 들 수 있으며, 그 중 아크릴로니트릴이 바람직하다.

이들과 공중합 가능한 단량체 단위 (c)로서는 메틸메타크릴레이트, 에틸메타크릴레이트, 2-에틸헥실메타크릴레이트 등의 메타크릴산 에스테르, 메틸아크릴레이트, 에틸아크릴레이트, 부틸아크릴레이트 등의 아크릴산 에스테르, N-페닐말레이미드 등의 말레이미드 화합물 등을 예시할 수 있다.

고무질 중합체 (A1)에 그래프트 성분이 되는 단량체 성분 (A2)를 그래프트 중합함으로써 그래프트 공중합체 (A)를 얻을 수 있는데, 그래프트 중합에는 공지된 방법을 적용할 수 있으며, 특별히 그 방법에 제한은 없다. 또한, 그래프트 중합시에는 그래프트 중합체의 분자량이나 그래프트율을 조정하기 위한 각종 연쇄 이동제를 사용할 수 있다.

또한, 그래프트 공중합체 (A)로서는 아세톤 용매에 대한 불용분을 70 내지 99 중량% 포함하고, 아세톤 가용분의 0.2 g/dl의 N,N-디메틸포름아미드 용액으로서 25℃에서 측정된 환원 점도가 0.30 내지 0.70 dl/g인 것이 바람직하다.

여기서, 아세톤 용매에 대한 가용분이란 고무질 중합체 (A1)에 그래프트 성분이 되는 단량체 성분 (A2)를 그래프트 중합할 때 동시에 생성되는 경우가 많은, 단량체 성분 (A2)만으로 구성되는 그래프트되어 있지 않은 중합체이다. 따라서, 예를 들면 그래프트 공중합체 (A)로서 아세톤 용매에 대한 불용분을 70 중량% 포함하는 것을 사용하는 경우에는, 나머지 30 중량%의 그래프트되어 있지 않은 중합체를 그 밖의 공중합체 (B)로서 계산한다.

수지 조성물 (C) 중의 그래프트 공중합체 (A)의 배합량은 10 내지 60 중량%($(A) + (B) = 100$ 중량% 중)이다. 10 중량% 미만에서는 도금 기재용 수지 조성물의 내충격성이나 도금 밀착 강도가 저하된다. 60 중량%를 초과하면 도금 기재용 수지 조성물의 난연성이 저하된다. 보다 바람직하게는 25 중량% 이하이다. 또한, 그래프트 공중합체 (A)의 배합량이 10 중량% 미만이거나 60 중량%를 초과하면 도금 부품의 열 사이클성이 저하된다. 여기서, 열 사이클성이란, 예를 들면 도금 부품을 저온과 고온의 환경에서 교대로 사용했을 경우에도 도금층의 팽창이 생기지 않는 특성이다.

본 발명에서 사용되는 그 밖의 중합체 (B)로서는 특별히 제한되지 않지만, 방향족 알케닐 화합물 단량체 단위 (a), 시안화비닐 화합물 단량체 단위 (b) 및 필요에 따라 이들과 공중합 가능한 비닐계 단량체 단위 (c)로 구성되는 공중합체 (B-1), 폴리카르보네이트 수지 (B-2), 폴리아미드 수지 (B-3), 폴리에스테르 수지 (B-4)로 이루어지는 군에서 선택되는 것을 사용하며, 특히 도금 기재용 수지 조성물의 성형성이나 기계적 강도 등이 우수하기 때문에 바람직하다. 이들은 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

상기 공중합체 (B-1)의 구체예로서는 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체(SAN 수지), α -메틸스티렌-아크릴로니트릴 공중합체, 스티렌- α -메틸스티렌-아크릴로니트릴 공중합체, 스티렌-아크릴로니트릴-메틸메타크릴레이트 공중합체, 스티렌-아크릴로니트릴-N-페닐말레이미드 공중합체, 스티렌-아크릴로니트릴-말레산 무수물 공중합체 등을 들 수 있다.

공중합체 (B-1)에서의 방향족 알케닐 화합물 단량체 단위 (a)의 함유량은 50 내지 90 중량%의 범위가 바람직하고, 60 내지 80 중량%의 범위가 보다 바람직하다. 또한, 공중합체 (B-1)에서의 시안화비닐 화합물 단량체 단위 (b)의 함유량은 10 내지 50 중량%의 범위가 바람직하고, 20 내지 40 중량%의 범위가 보다 바람직하다. 이러한 범위로 함으로써 얻어지는 도금 기재용 수지 조성물의 성형 가공성이나 도금 성능이 보다 우수해진다.

또한, 비닐계 화합물 단량체 단위 (c)를 사용하는 경우, 그 비율은 40 중량% 이하인 것이 바람직하다. 40 중량%를 초과하면 도금 기재용 수지 조성물의 성형 가공성이나 도금 성능이 불충분해지는 경우가 있다.

공중합체 (B-1)의 분자량은 특별히 제한되지 않지만, 0.2 g/dl의 N,N-디메틸포름아미드 용액으로서 25℃에서 측정한 환원 점도가 0.4 내지 1.4 dl/g인 것이 바람직하다.

폴리카르보네이트 수지 (B-2)는 디히드록시디아릴알칸으로부터 얻어지는 것이며, 임의적으로 분지되어 있을 수도 있다. 이 폴리카르보네이트 수지 (B-2)는 공지된 방법에 의해 제조되는 것으로서, 일반적으로 디히드록시 또는 폴리히드록시 화합물을 포스겐 또는 탄산의 디에스테르와 반응시킴으로써 제조된다.

바람직한 디히드록시디아릴알칸은 히드록시기에 대하여 오르토의 위치에 알킬기를 갖는 것이다. 디히드록시디아릴알칸의 바람직한 구체예로서는 4,4'-디히드록시 2,2'-디페닐프로판(= 비스페놀 A), 테트라메틸 비스페놀 A 및 비스-(4-히드록시페닐)-p-디이소프로필벤젠 등을 들 수 있다.

또한, 분지된 폴리카르보네이트는, 예를 들면 디히드록시 화합물의 일부, 예를 들면 0.2 내지 2 몰%를 폴리히드록시로 치환함으로써 제조한다. 폴리히드록시 화합물의 구체예로서는 플로로글리시놀, 4,6-디메틸-2,4,6-트리-(4-히드록시페닐)-헵텐, 4,6-디메틸-2,4,6-트리-(4-히드록시페닐)-헵탄, 1,3,5-트리-(4-히드록시페닐)-벤젠 등을 들 수 있다.

또한, 폴리카르보네이트 수지 (B-2)의 분자량은 특별히 한정되는 것은 아니지만, 바람직하게는 점도 평균 분자량(Mv)으로 15000 내지 35000이다.

폴리아미드 수지 (B-3)로서는 3 원환 이상의 락탐, 중합 가능한 ω -아미노산 또는 이염기산과 디아민의 중축합 등에 의해 얻어지는 폴리아미드를 사용할 수 있다.

예를 들면, ϵ -카프로락탐, 아미노카프로산, 에난트락탐, 7-아미노헵탄산, 11-아미노운데칸산, 9-아미노난산 등의 중합체, 헥사메틸렌디아민, 노나메틸렌디아민, 운데카메틸렌디아민, 도데카메틸렌디아민, 메타크실렌디아민 등의 디아민과 테레프탈산, 이소프탈산, 아디프산, 세박산, 도데칸이염기산, 글루타르산 등의 디카르복실산을 중축합시켜 얻어지는 중합체 또는 이들의 공중합체를 들 수 있다. 구체적으로는 나일론 6, 나일론 11, 나일론 12, 나일론 4·6, 나일론 6·6, 나일론 6·10, 나일론 6·12 등을 들 수 있다.

폴리에스테르 수지 (B-4)는 주로 탄소수 8 내지 22개의 방향족 디카르복실산과 탄소수 2 내지 22개의 알킬렌글리콜 또는 시클로알킬렌글리콜로 이루어지는 것을 50 중량% 이상 포함하는 것으로서, 목적에 따라 열위량(劣位置)의 지방족 디카르복실산, 예를 들면 아디프산이나 세박산 등을 구성 단위로서 포함할 수도 있다. 또한, 폴리에틸렌글리콜, 폴리테트라메틸렌글리콜 등의 폴리아لك릴렌글리콜을 구성 단위로서 포함할 수도 있다. 특히 바람직한 폴리에스테르 수지로서는 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트, 폴리테트라메틸렌테레프탈레이트, 폴리부틸렌나프탈레이트 등을 들 수 있다. 이들 폴리에스테르 수지는 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용된다.

그 밖의 중합체 (B)에는 상술한 공중합체 (B-1), 폴리카르보네이트 수지 (B-2), 폴리아미드 수지 (B-3), 폴리에스테르 수지 (B-4)를 1종 단독으로 사용할 수도 있고, 2종 이상을 조합하여 사용할 수도 있다. 예를 들면, 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체 (SAN 수지, B-1)과 폴리카르보네이트 수지 (B-2), SAN 수지 (B-1)과 폴리아미드 수지 (B-3), SAN 수지 (B-1)과 폴리에스테르 수지 (B-4), 폴리카르보네이트 수지 (B-2)와 폴리에스테르 수지 (B-4) 등의 2종의 중합체의 조합, SAN 수지 (B-1), 폴리카르보네이트 수지 (B-2) 및 폴리에스테르 수지 (B-4) 등의 3종의 중합체의 조합 등을 들 수 있다.

이들 중에서는 수득한 도금 기재용 수지 조성물의 성형성이나 기계적 강도 등의 균형이 우수하다는 점에서 SAN 수지 (B-1)과 폴리카르보네이트 수지 (B-2)의 조합, SAN 수지 (B-1), 폴리카르보네이트 수지 (B-2) 및 폴리에스테르 수지 (B-4)의 조합이 바람직하다.

수지 조성물 (C) 중 그 밖의 중합체 (B)의 배합량은 40 내지 90 중량%((A) + (B) = 100 중량% 중)이고, 바람직하게는 50 내지 80 중량%이다.

또한, 그 밖의 중합체 (B)로서 2종 이상의 중합체를 조합하여 사용하는 경우에 공중합체 (B-1), 폴리카르보네이트 수지 (B-2), 폴리아미드 수지 (B-3), 폴리에스테르 수지 (B-4)는 이하의 조성비로 그 밖의 중합체 (B)에 함유되는 것이 바람직하다.

그 밖의 중합체 (B)로서 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체 (SAN 수지, B-1)과 폴리카르보네이트 수지 (B-2)를 조합하여 사용하는 경우, 그 밖의 중합체 (B)는 공중합체 (B-1)을 1 내지 65 중량%, 폴리카르보네이트 수지 (B-2)를 35 내지 99 중량%(B-1과 B-2의 합계량 100 중량%) 함유하는 것이 바람직하다.

그 밖의 중합체 (B)로서 SAN 수지 (B-1)과 폴리아미드 수지 (B-3)을 조합하여 사용하는 경우, 그 밖의 중합체 (B)는 공중합체 (B-1)을 10 내지 50 중량%, 폴리아미드 수지 (B-3)을 50 내지 90 중량%(B-1과 B-3의 합계량 100 중량%) 함유하는 것이 바람직하다.

그 밖의 중합체 (B)로서 SAN 수지 (B-1)과 폴리에스테르 수지 (B-4)를 조합하여 사용하는 경우, 그 밖의 중합체 (B)는 공중합체 (B-1)을 15 내지 55 중량%, 폴리에스테르 수지 (B-4)를 45 내지 85 중량%(B-1과 B-4의 합계량 100 중량%) 함유하는 것이 바람직하다.

또한, 중합체 (B)로서 폴리카르보네이트 수지 (B-2)와 폴리에스테르 수지 (B-4)를 조합하여 사용하는 경우, 중합체 (B)는 폴리카르보네이트 수지 (B-2)를 25 내지 85 중량%, 폴리에스테르 수지 (B-4)를 15 내지 75 중량%(B-2와 B-4의 합계량 100 중량%) 함유하는 것이 바람직하다.

또한, 중합체 (B)로서 SAN 수지 (B-1), 폴리카르보네이트 수지 (B-2) 및 폴리에스테르 수지 (B-4)를 조합하여 사용하는 경우, 중합체 (B)는 공중합체 (B-1)을 1 내지 69 중량%, 폴리카르보네이트 수지 (B-2)를 30 내지 98 중량%, 폴리에스테르 수지 (B-4)를 1 내지 69 중량%(B-1, B-2 및 B-4의 합계량 100 중량%) 함유하는 것이 바람직하다.

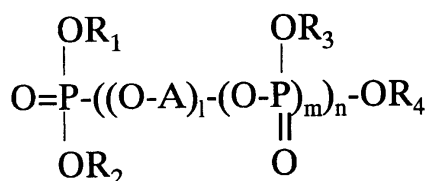
이들 중합체 (B-1) 내지 (B-4)를 각각 상기의 범위로 함으로써, 수득한 도금 기재용 수지 조성물의 성형성이나 기계적 강도, 도금 성능 등의 균형을 보다 우수한 것으로 할 수 있다.

또한, 이와 같이 그 밖의 중합체 (B)로서 2종 이상의 중합체를 조합하여 사용하는 경우에도 수지 조성물 (C) 중의 그 밖의 중합체 (B)의 배합량은 40 내지 90 중량%((A) + (B) = 100 중량% 중)로 한다.

본 발명의 도금 기재용 수지 조성물은 상술한 수지 조성물 (C) 100 중량부에 분자량이 326을 초과하는 인산에스테르계 난연제 (D) 또는 적린계 난연제 (D')가 배합된 것이다.

인산에스테르계 난연제 (D)로서는, 예를 들면 아크조노벨(주) 제품, 아사히텐카 고교(주) 제품, 아지노모토 파인테크노(주) 제품, 알베마레 아사노(주) 제품, 그레이트 레이크스 케미컬 닛본(주) 제품, 다이하찌 가가꾸(주) 제품 등의 인산에스테르계 난연제 중 분자량이 326을 초과하는 것이라면 공지된 것을 사용할 수 있다.

본 발명의 수지 조성물을 구성하는 인산에스테르계 난연제 (D)로서, 하기 화학식으로 표시되는 인산에스테르계 화합물을 들 수 있는데, 분자량이 326을 초과하는 것을 제외하면 특별히 한정되지 않는다.



식 중, R_1 내지 R_4 는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 유기 기를 나타내지만, $R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = H$ 인 경우를 제외하며, A는 2가 이상의 유기 기를 나타내고, l은 0 또는 1이며, m은 1 이상의 정수이고, n은 0 이상의 정수를 나타낸다.

상기 화학식에서 유기 기로서는, 예를 들면 치환될 수도 있고 치환되지 않을 수도 있는 알킬기, 시클로알킬기, 아릴기를 들 수 있다. 또한, 치환되는 경우, 치환기로서는 제한없이 알킬기, 시클로알킬기, 알콕실기, 알킬티오기, 아릴기, 아릴옥시기, 아릴티오기 등을 들 수 있다. 또한, 이들 치환기를 조합한 기(예를 들면 아릴알콕실알킬기) 또는 이들의 치환기를 산소 원자, 질소 원자, 황 원자 등에 의해 결합하여 조합한 기(예를 들면, 아릴술폰닐아릴기 등)을 치환기로 할 수도 있다. 또한, 2가 이상의 유기 기란 상기 유기 기로부터 탄소 원자에 결합되어 있는 수소 원자 중 1개 이상을 제외하고 생긴 2가 이상의 기를 의미한다. 예를 들면, 알킬렌기, 또는 (치환) 페닐렌기, 다핵 페놀류(예를 들면, 비스페놀 A로부터 유도된 것)를 들 수 있으며, 2 이상의 유리 원자가의 상대적 위치는 임의적이다. 특히 바람직한 예로서 그 전구체의 디올체로서 히드로퀴논, 레졸시놀, 디페닐올메탄, 디페닐올디메틸메탄, 디히드록시비페닐, p,p'-디히드록시디페닐술폰, 디히드록시나프탈렌 등을 들 수 있다.

인산에스테르 화합물의 구체예로서는 트리옥틸포스페이트, 트리부톡시에틸포스페이트, 트리카레실포스페이트, 트리크실포스페이트, 크레실디페닐포스페이트, 크실디페닐포스페이트, 옥틸디페닐포스페이트, 디페닐-2-에틸크레실포스페이트, 트리스(이소프로필페닐)포스페이트, 레졸시닐디페닐포스페이트, R_1 내지 R_4 가 알콕시(예를 들면 메톡시, 에톡시 및 프로폭시) 또는 (치환) 페녹시(예를 들면 페녹시, 메틸 (치환) 페녹시)인 비스페놀 A 비스포스페이트, 히드로퀴논 비스포스페이트, 레졸신 비스포스페이트, 트리옥시벤젠트리포스페이트 등인 비스페놀 A-비스(디크레실포스페이트), 페닐렌비스(디페닐포스페이트), 페닐렌비스(디톨릴포스페이트), 페닐렌비스(디크실릴포스페이트) 등의 폴리포스페이트를 들 수 있으며, 이들을 단독으로 또는 2종 이상 병용하여 사용할 수 있다. 바람직하게는 트리카레실포스페이트, 페닐렌비스(디페닐포스페이트), 페닐렌비스(디크실릴포스페이트), 페닐렌비스(디톨릴포스페이트), 비스페놀 A-비스(디크레실포스페이트)를 들 수 있으며, 더욱 바람직하게는 페닐렌비스(디페닐포스페이트), 페닐렌비스(디크실릴포스페이트)를 들 수 있다.

분자량이 326을 초과하는 인산에스테르계 난연제 (D)는 좀처럼 휘발되지 않기 때문에 성형시 가스화되는 경우가 없으므로, 외관이 우수한 수지 성형품을 수득할 수 있다. 보다 바람직한 분자량은 368 이상이며, 더욱 바람직한 분자량은 686 이상이다. 또한, 할로젠계 화합물이 아니라는 점에서 환경 친화적인 난연제이다.

인산에스테르계 난연제 (D)의 배합량은 5 내지 40 중량부이며, 배합량이 5 중량부 미만에서는 도금 기재용 수지 조성물의 난연성이 불충분해지고, 40 중량부를 초과하면 내열성이나 내충격성이 손상된다. 바람직하게는 6 내지 35 중량부의 범위이며, 보다 바람직하게는 7 내지 30 중량부의 범위이다.

인산에스테르계 난연제 (D) 외에 수지 조성물 (C)에 공지된 비할로젠계 난연제를 배합하고, 인산에스테르계 난연제 (D)와 병용할 수도 있다. 비할로젠계 난연제로서는 무기계 난연제를 예시할 수 있으며, 예를 들면 수산화알루미늄 등을 들 수 있다.

또한, 본 발명의 도금 기재용 수지 조성물은 수지 조성물 (C) 100 중량부에, 인산에스테르계 난연제 (D) 대신에 적린계 난연제 (D')가 배합된 것일 수도 있다.

적린계 난연제 (D')로서는, 예를 들면 닛본 가가꾸(주) 제품 및 린가가꾸 고교(주) 제품의 적린계 난연제 등 공지된 것을 사용할 수 있다. 바람직하게는 열경화성 수지 또는 열경화성 수지 및 금속 수산화물로 피복되어 안정화된 것으로서, 예를 들면 닛본 가가꾸(주) 제품 "LP 시리즈", "EP 시리즈", 린가가꾸 고교(주) 제품 "노바 레드 시리즈", "노바 엑셀 시리즈" 등을 들 수 있다. 적린계 난연제 (D')는 좀처럼 휘발되지 않기 때문에 성형시 가스화되는 경우가 없고, 외관이 우수한 수지 성형품을 얻을 수 있다. 또한, 할로젠계 화합물이 아니라는 점에서 환경 친화적인 난연제이다.

적린계 난연제 (D')의 배합량은 2 내지 40 중량부이다. 적린계 난연제 (D')의 배합량이 2 중량부 미만이면 도금 기재용 수지 조성물의 난연성이 저하되고, 40 중량부를 초과하면 내충격성이 손상된다. 바람직하게는 3 내지 30 중량부의 범위이다. 또한, 적린계 난연제 (D')는 단독으로는 발화성이 있기 때문에, 미리 그래프트 공중합체 (A) 및(또는) 그 밖의 중합체 (B) 중의 1종 이상과 혼합하여 마스터 배치해 두는 것이 바람직하다.

적린계 난연제 (D') 외에 수지 조성물 (C)에 공지된 비할로겐계 난연제를 배합하고, 적린계 난연제 (D')와 병용할 수도 있다. 비할로겐계 난연제로서는 인계 난연제를 예시할 수 있으며, 예를 들면 레졸시놀(디페닐)포스페이트, 트리알릴포스페이트, 방향족 인산에스테르 등의 인산에스테르계를 들 수 있다. 그 밖에 수산화알루미늄 등의 무기계 난연제도 사용할 수 있다.

또한, 본 발명의 조성물에는 연소시의 드립(drip) 방지를 위해 난연 보조제로서 폴리테트라플루오로에틸렌이나 테트라플루오로에틸렌을 함유하는 화합물 또는 실리콘계 중합체를 함유시킬 수도 있다. 폴리테트라플루오로에틸렌이나 테트라플루오로에틸렌을 함유하는 화합물을 사용하는 경우, 그 사용량은 수지 조성물 (C) 100 중량부에 대하여 0.5 중량부 이하가 바람직하다.

본 발명의 도금 기재용 수지 조성물에서는, 수지 조성물 (C) 100 중량부에 무기 충전재 (E)를 0.1 내지 50 중량부, 바람직하게는 10 내지 30 중량부를 추가로 배합할 수도 있다. 0.1 중량부 미만에서는 무기 충전재 (E)를 배합함에 따른 강성, 열전도성 등의 특성을 향상시키는 효과를 충분히 얻을 수 없고, 한편 50 중량부를 초과하면 성형성이 불충분해지는 경우가 있다.

여기서 배합되는 무기 충전재 (E)로서는 유리 섬유, 탄소 섬유 등의 무기 섬유, 무기 섬유에 금속 코팅한 것, 규회석, 활석, 운모, 유리 플레이크, 유리 비드, 티탄산칼륨, 탄산칼슘, 탄산마그네슘, 카본 블랙, 케첸 블랙 등의 무기물, 철, 구리, 아연, 알루미늄 등의 금속이나 합금 및 이들 산화물의 섬유, 분말 등을 예시할 수 있다. 이들은 1종을 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있지만, 특히 적은 배합으로 높은 강성을 얻을 수 있다는 점에서 탄소 섬유를 사용하는 것이 바람직하다.

또한, 본 발명의 도금 기재용 수지 조성물에는 필요에 따라 다른 개질제, 이형제, 광 또는 열에 대한 안정제, 난연 보조제, 대전 방지제, 염·안료 등의 여러가지 첨가제를 적절하게 배합할 수 있다.

본 발명의 도금 기재용 수지 조성물은 통상의 공지된 혼련 장치에 의해 혼련, 압출할 수 있으며, 또한 통상의 공지된 성형 가공법으로 성형하여 수지 성형품으로 할 수 있다. 성형 가공법으로서는, 예를 들면 사출 성형법, 사출 압축 성형법, 압출법, 블로우 성형법, 진공 성형법, 압축 공기 성형법, 캘린더 성형법 및 팽창 성형법 등을 들 수 있다. 그 중에서도 양산성이 우수하고, 높은 치수 정밀도의 수지 성형품을 얻을 수 있기 때문에 사출 성형법, 사출 압축 성형법이 바람직하다.

본 발명의 도금 기재용 수지 조성물을 성형 가공하여 얻어진 수지 성형품의 평균 두께는 제품의 용도나 형상 등에 따라 다르지만, 통상 0.5 내지 5.0 mm가 된다. 박형화, 경량화가 요구되는 휴대용 기기 하우징에서는 통상 0.5 내지 1.5 mm이다.

이러한 수지 성형품에는 필요에 따라 표면 조화 처리를 행한 후, 공지된 전도화 처리를 행하고, 이어서 전기 도금 처리를 실시함으로써 표면에 금속 도금층이 형성된 도금 부품을 얻을 수 있다. 얻어지는 도금 부품은 EMI 차폐성, 강성, 내충격성, 열전도성 등이 우수해진다.

표면 조화 처리는 금속 도금층과 수지 성형품의 박리 불량을 막기 위해 행해지며, 공지된 방법을 이용할 수 있다. 예를 들면, 도금 기재용 수지 조성물에 포함되는 그 밖의 중합체 (B)가 공중합체 (B-1)을 포함하는 경우, 즉 공중합체 (B-1)단독인 경우 또는 공중합체 (B-1)과, 폴리카르보네이트 수지 (B-2), 폴리아미드 수지 (B-3), 폴리에스테르 수지 (B-4)의 3종의 수지 중에서 선택된 1종 이상의 수지와 중합체 합금의 경우에는 크롬산-황산 혼합액을 통상적으로 사용할 수 있으며, 폴리아미드 수지 (B-3)을 포함하는 경우에는 염산이나 염화제2주석 용액을 사용할 수 있다.

전도화 처리는 수지 성형품을 전도화하여 전기 도금 처리를 가능하게 하기 위해 행해지는 것으로서, 예를 들면 비전해 도금 처리에 의해 수지 조성물 표면에 도전성 비전해 도금층을 형성하는 방법이 있다.

비전해 도금층을 석출시키기 위해서는 표면 조화된 수지 성형품 또는 표면 조화되어 있지 않은 수지 성형품을 주석-팔라듐 용액에 침지시키거나, 금속 팔라듐을 스퍼터링하는 등의 처리를 행하여 촉매 작용이 있는 팔라듐 등의 금속을 수지 성형품 표면에 제공할 필요가 있다.

주석-팔라듐 용액에 침지시키는 방법에 있어서, 그 밖의 중합체 (B)가 공중합체 (B-1)을 포함하는 경우, 공중합체 (B-1)은 시안화비닐 단량체 단위를 함유하고 있기 때문에 그대로 주석-팔라듐이 흡착되어 비전해 도금을 행할 수 있다. 한편, 그 이외의 경우에는 주석-팔라듐을 흡착시키기 위해 계면 활성제 처리, 다른 극성을 갖는 수지의 혼입 또는 표면 도장 처리 등의 처리가 필요한데, 본 목적을 달성하는 것이라면 그 처리 방법은 특별히 제한되지 않는다.

비전해 도금층을 석출시키는 별도의 방법으로서 니켈 등의 금속 미립자를 포함하는 도장을 실시하고, 이 니켈 입자 등을 촉매핵으로서 비전해 도금층을 석출시키는 방법이 있다. 비전해 도금의 종류로서는 구리, 니켈, 은 등을 그 예로서 들 수 있다.

또한, 별도의 전도화 처리로서는 도금 기재용 수지 조성물 중에 카본 블랙이나 탄소 섬유, 금속 분말, 금속 섬유 또는 탄소 섬유나 그 밖의 섬유·천에 도금 처리를 실시한 것을 이겨넣는 방법이나 도전성 도료를 도포하는 방법, 금속을 스퍼터링 또는 진공 증착하는 방법 등을 들 수 있다.

이어서 행해지는 전기 도금 처리는 공지된 방법으로 행할 수 있으며, 형성되는 금속 도금층으로서 구리, 니켈, 코발트, 크롬, 은, 금 등을 들 수 있다.

본 발명의 도금 부품은 수지 성형품 중 적어도 일부에 도금 처리가 실시되어 금속 도금층이 형성된 것이다. 이 금속 도금층은 필요에 따라 부분적으로 수지 성형품을 피복하는 것일 수도 있지만, 도금 부품의 특성, 즉 우수한 EMI 차폐성, 굽힘 탄성률, 강성, 내충격성, 열전도성 등을 충분히 발휘시키기 위해서는, 금속 도금층이 수지 성형품의 전체 표면(비유효면을 포함함) 또는 전체 표면적(비유효면을 포함함)의 90% 이상을 피복하고 있는 것이 바람직하다.

또한, 도금 처리에 의해 형성된 금속 도금층의 두께는 5 μm 이상인 것이 바람직하다. 5 μm 미만에서는 도금 부품의 강성이 불충분해진다.

또한, 금속 도금층이 수지 성형품의 표면측과 뒷면측에 형성되는 경우, 표면측의 금속 도금층의 두께와 뒷면측의 금속 도금층의 두께와의 차이는 20% 이하로 하는 것이 바람직하다. 20%를 초과하면 금속 도금 층을 수지 성형품 표면에 석출시킬 때 생기는 인장 응력이 수지 성형품의 표면측과 뒷면측에서 크게 상위하여, 그 결과 수지 성형품이 왜곡되거나 응력이 축적되어 문제가 발생하기 쉬워진다.

또한, 금속 도금층은 단층 구조로 한정되지 않으며, 2층 이상의 다층 구조일 수도 있다. 또한, 다층 구조의 금속 도금층에 있어서, 각층의 금속 종류나 조합에 제한은 없으며, 금속 도금층의 두께가 총 5 μm 이상이라면 각 층의 두께에도 제한은 없다.

또한, 도금층 상에 도장을 실시하여 사용할 수도 있다.

본 발명의 도금 부품으로서, 예를 들면 퍼스널 컴퓨터(노트북 컴퓨터도 포함함), 프로젝터(액정 프로젝터를 포함함), TV, 프린터, FAX, 복사기, MD 등의 오디오 기기, 게임기, 카메라(비디오 카메라, 디지털 카메라 등을 포함함), 비디오 등의 영상 기기, 악기, 이동용 기기(전자 수첩, PDA 등), 조명 기기, 전화(휴대 전화를 포함함) 등의 통신 기기 등의 하우징, 낚시 도구, 파칭코 물품 등의 유희 기구, 차량용 제품, 가구용 제품, 위생용 제품, 건재용 제품 등의 각종 부품을 들 수 있는데, 특히, 노트북 컴퓨터나 휴대용 기기의 하우징에 최적이다.

이와 같이 이상 설명한 도금 기재용 수지 조성물은 성형성 등의 생산 안정성이나 치수 정밀도, 기계적 강도, 도금 성능이 양호하며, 환경면에서도 배려된 것이다. 따라서, 이 도금 기재용 수지 조성물을 성형 가공하여 얻어진 수지 성형품에 도금 처리로 금속 도금층을 형성함으로써 열전도성도 우수한 고성능의 도금 부품을 제조할 수 있다.

실시예

이하, 구체적으로 실시예를 나타낸다. 본 발명은 이들 실시예로 한정되는 것은 아니다. 또한, 실시예에서의 "부" 및 "%"는 각각 "중량부" 및 "중량%"를 의미한다.

[그래프트 공중합체 (A-1)의 제조]

고형분 함량 35%, 평균 입경 0.08 μm 의 폴리부타디엔 라텍스 100 부(고형분으로서)에 n-부틸아크릴레이트 단위 85%, 메타크릴산 단위 15%로 이루어지는 평균 입경 0.08 μm 의 공중합체 라텍스 2 부(고형분으로서)를 교반하면서 첨가하였다. 30 분간 교반을 계속하여 평균 입경 0.28 μm 의 비대화 부타디엔계 고무질 중합체 라텍스를 얻었다.

얻어진 비대화 부타디엔계 고무질 중합체 라텍스를 반응 용기에 넣고, 증류수 100 부, 목재 로진 유화제 4 부, 데몰 N(상품명, 카오(주) 제품, 나프탈렌술폰산 포르말린 축합물) 0.4 부, 수산화나트륨 0.04 부, 텍스트로즈 0.7 부를 첨가하였다. 교반하면서 승온시켜 내온이 60℃가 된 시점에서 황산제1철 0.1 부, 피로인산나트륨 0.4 부, 아이티온산나트륨 0.06 부를 첨가하였다. 또한, 하기 혼합물을 90 분에 걸쳐 연속적으로 적하하고, 그 후 1 시간 유지하여 냉각하였다.

아크릴로니트릴 30 부

스티렌 70 부

쿠멘히드로퍼옥시드 0.4 부

tert-도데실머캅탄 1 부

얻어진 그래프트 공중합체 라텍스를 희석 황산으로 응고시킨 후, 세정, 여과, 건조하여 그래프트 공중합체 (A-1)의 건조 분말을 얻었다.

이 그래프트 공중합체 (A-1)의 아세톤 가용분은 27 중량%였다.

[그래프트 공중합체 (A-2)의 제조]

반응기에 하기와 같은 비율로 원료를 넣고, 질소 치환하에 50℃에서 4 시간 교반하면서 중합을 완결시켜 고무 라텍스를 얻었다.

n-부틸아크릴레이트 98 부

1,3-부틸렌글리콜디메타크릴레이트 1 부

알릴메타크릴레이트 1 부

디옥틸술폰숙신산나트륨 2.0 부

탈이온수 300 부

과황산칼륨 0.3 부

인산이나트륨 12수염 0.5 부

인산수소나트륨 12수염 0.3 부

이 고무 라텍스 100 부(고형분)를 반응 장치에 넣고, 이온 교환수 280 부를 첨가하여 희석하고 70℃로 승온시켰다.

한편, 별도의 아크릴로니트릴/스티렌 = 29/71(중량비)로 이루어지는 단량체 혼합물 100 부에 벤조일퍼옥시드 0.7 부를 용해하여 질소 치환한 후, 그 단량체 혼합물을 30 부/시간의 속도로 상기 고무 라텍스가 들어 간 반응 장치에 정량 펌프로 첨가하였다. 전체 단량체의 주입 종료 후, 계내 온도를 80℃로 승온시키고 30 분 교반을 계속하여 그래프트 공중합체 라텍스를 얻었다. 중합률은 99%였다.

상기와 같이 하여 제조한 라텍스를 전체 라텍스의 3배량의 염화알루미늄 ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 0.15% 수용액(90℃) 중에 교반하면서 투입하여 응고시켰다. 전체 라텍스의 첨가 종료 후, 응고조 내의 온도를 93℃로 승온시켜 그대로 5 분간 방치하였다. 이를 냉각한 후, 원심 분리기에 의해 탈액, 세정하고 건조하여 그래프트 공중합체 (A-2)의 건조 분말을 얻었다.

이 그래프트 공중합체 (A-2)의 아세톤 가용분은 21 중량%였다.

[그래프트 공중합체 (A-3)의 제조]

폴리부타디엔/폴리부틸아크릴레이트의 복합 고무를 고무질 중합체로 하는 그래프트 공중합체를 다음과 같이 합성하였다.

고형분 함유량 35%, 평균 입경 $0.08\ \mu\text{m}$ 의 폴리부타디엔 라텍스 20 부(고형분으로서)에 n-부틸아크릴레이트 단위 82%, 메타크릴산 단위 18%로 이루어지는 평균 입경 $0.10\ \mu\text{m}$ 의 공중합 라텍스 0.4 부(고형분으로서)를 교반하면서 첨가하였다. 30 분간 교반을 계속하여 평균 입경 $0.36\ \mu\text{m}$ 의 비대화 디엔계 고무 라텍스를 얻었다.

수득한 비대화 디엔계 고무 라텍스 20 부(고형분)를 반응 장치에 옮기고, 불균일화 로진산칼륨 1 부, 이온 교환수 150 부 및 하기 단량체 혼합물을 첨가하여 질소 치환을 행하고 50°C (내온)로 승온시켰다. 여기에 10 부의 이온 교환수에 황산제1철 0.0002 부, 에틸렌디아민사아세트산 이나트륨염 0.0006 부 및 론칼리트 0.25 부를 용해한 용액을 첨가하였다.

n-부틸아크릴레이트 80 부

알릴메타크릴레이트 0.32 부

에틸렌글리콜디메타크릴레이트 0.16 부

반응 종료시의 내부 온도는 75°C 였지만, 80°C 로 승온시켜 1 시간 반응을 계속했더니 중합률은 98.8%에 달하고, 비대화 디엔계 고무와 폴리알킬아크릴레이트계 고무의 복합 고무를 얻을 수 있었다. 비대화 디엔계 고무와 폴리알킬아크릴레이트계 고무의 복합 고무 라텍스 50 부(고형분)를 반응 장치에 넣고, 이온 교환수 140 부를 첨가하여 희석하고 70°C 로 승온시켰다.

별도의 아크릴로니트릴/스티렌 = 29/71(중량비)로 이루어지는 그래프트 단량체 혼합물을 50 부로 조정하여 벤조일퍼옥시드 0.35 부를 용해한 후, 질소 치환하였다. 이 단량체 혼합물을 15 부/시간의 속도로 정량 펌프를 사용하여 상기 반응계 내에 첨가하였다. 전체 단량체의 주입 종료 후, 계내 온도를 80°C 로 승온시키고, 30 분간 교반을 계속하여 그래프트 공중합체 라텍스를 얻었다. 중합률은 99%였다.

상기한 바와 같이 하여 제조한 라텍스를 전체 라텍스의 3배량의 황산 0.5% 수용액(90°C) 중에 교반하면서 투입하여 응고시켰다. 전체 라텍스의 첨가 종료 후, 응고조 내의 온도를 93°C 로 승온시켜 그대로 5 분간 방치하였다. 이를 냉각한 후, 원심 분리기에 의해 탈액, 세정하고 건조하여 그래프트 공중합체 (A-3)의 건조 분말을 얻었다.

이 그래프트 공중합체 (A-3)의 아세톤 가용분은 20 중량%였다.

[그래프트 공중합체 (A-4)의 제조]

폴리실록산 고무/폴리부틸아크릴레이트의 복합 고무를 고무질 중합체로 하는 그래프트 공중합체를 다음과 같이 합성하였다.

옥타메틸테트라시클로실록산 96 부, γ -메타크릴옥시프로필디메톡시메틸실란 2 부 및 에틸오르토실리케이트 2 부를 혼합하여 실록산계 혼합물 100 부를 얻었다. 여기에 도데실벤젠술폰산나트륨 0.67 부를 용해한 증류수 300 부를 첨가하고, 호모믹서로 10000 회전/2 분간 교반한 후, 균질기에 30 MPa의 압력으로 1회 통과시켜 안정된 예비 혼합 오르가노실록산 라텍스를 얻었다. 한편, 시약 주입 용기, 냉각관, 자켓 가열기 및 교반 장치를 구비한 반응기 내에 도데실벤젠술폰산 2 부와 증류수 98 부를 주입하여 2%의 도데실벤젠술폰산 수용액을 제조하였다. 이 수용액을 85°C 로 가열한 상태로 예비 혼합 오르가노실록산 라텍스 중에 4 시간에 걸쳐 적하하였다. 적하 종료 후 1 시간 온도를 유지하여 냉각하였다. 이 반응액을 실온에서 48 시간 방치한 후, 가성 소다 수용액으로 중화하였다. 이와 같이 하여 얻어진 라텍스 (L-1)의 일부를 170°C 에서 30 분간 건조하여 고형분을 구했더니 17.3%였다.

이어서, 시약 주입 용기, 냉각관, 자켓 가열기 및 교반 장치를 구비한 반응기 내에 폴리오르가노실록산 라텍스 (L-1) 119.5 부, 폴리옥시에틸렌알킬페닐에테르황산나트륨 0.8 부를 넣고, 증류수 203 부를 첨가하여 혼합하였다. 또한, n-부틸아크릴레이트 53.2 부, 알릴메타크릴레이트 0.21 부, 1,3-부틸렌글리콜디메타크릴레이트 0.11 부 및 t-부틸히드로퍼옥시드 0.13 부로 이루어지는 혼합물을 첨가하였다. 이 반응기에 질소 기류를 통과시킴으로써 질소 분위기의 치환을 행하여 60°C 까지 승온시켰다. 내부 온도가 60°C 가 된 시점에서 황산제1철 0.0001 부, 에틸렌디아민사아세트산 이나트륨염

0.0003 부 및 론갈리트 0.24 부를 증류수 10 부에 용해시킨 수용액을 첨가하여 라디칼 중합을 개시하였다. 아크릴레이트 성분의 중합에 의해 액체 온도를 78℃까지 상승시켰다. 1 시간 이 상태를 유지하고, 아크릴레이트 성분의 중합을 완결시켜 폴리오르가노실록산과 부틸아크릴레이트 고무의 복합 고무 라텍스를 얻었다.

반응기 내부의 액체 온도가 60℃로 하강한 후, 론갈리트 0.4 부를 증류수 10 부에 용해한 수용액을 첨가하였다. 이어서, 아크릴로니트릴 11.1 부, 스티렌 33.2 부 및 t-부틸히드로퍼옥시드 0.2 부의 혼합액을 약 1 시간에 걸쳐 적하하여 중합하였다. 적하 종료 후 1 시간 유지한 후, 황산제1철 0.0002 부, 에틸렌디아민사아세트산 이나트륨염 0.0006 부 및 론갈리트 0.25 부를 증류수 10 부에 용해시킨 수용액을 첨가하였다. 이어서, 아크릴로니트릴 7.4 부, 스티렌 22.2 부 및 t-부틸히드로퍼옥시드 0.1 부의 혼합액을 약 40 분에 걸쳐 적하 중합하였다. 적하 종료 후 1 시간 유지한 후 냉각하고, 폴리오르가노실록산과 부틸아크릴레이트 고무로 이루어지는 복합 고무에 아크릴로니트릴-스티렌 공중합체를 그래프트시킨 그래프트 공중합체의 라텍스를 얻었다.

이어서, 아세트산칼슘을 5%의 비율로 용해한 수용액 150 부를 60℃로 가열하여 교반하였다. 그 중 그래프트 공중합체의 라텍스 100 부를 서서히 적하하여 응고하였다. 이어서, 석출물을 분리, 세정한 후, 건조하여 그래프트 공중합체 (A-4)의 건조 분말을 얻었다.

이 그래프트 공중합체 (A-4)의 아세톤 가용분은 26 중량%였다.

[공중합체 (B-1a)의 제조]

아크릴로니트릴 단위 30%, 스티렌 단위 70% 조성의 공중합체를 현탁 중합법에 의해 제조하였다.

[폴리카르보네이트 수지 (B-2a)]

폴리카르보네이트 수지 (B-2a)로서 미쯔비시 엔지니어링 플라스틱스(주) 제품 "7022A"를 사용하였다.

[폴리아미드 수지 (B-3a)]

폴리아미드 수지 (B-3a)로서 우베 고산(주) 제품 "1011FB"를 사용하였다.

[폴리부틸테레프탈레이트 수지 (B-4a)]

폴리부틸테레프탈레이트 수지 (B-4a)로서 미쯔비시 레이온(주) 제품 "타프렛 PBT N1000"을 사용하였다.

[실시예 1 내지 23, 실시예 27 내지 29, 실시예 36 내지 38, 비교예 1 내지 11, 비교예 21 내지 29]

표 1 내지 3에 나타난 비율로 그래프트 공중합체 (A)와 그 밖의 중합체 (B), 인산에스테르계 난연제 (D)와 무기 충전재 (E)를 각각 배합하여 도금 기재용 수지 조성물을 제조하였다. 단, 각 그래프트 공중합체 (A) 중에는 아세톤 가용분이 포함되어 있으며, 이 아세톤 가용분은 그 밖의 중합체 (B)로서 계산되는 것이다. 따라서, 표에는 상기한 그래프트 공중합체 (A)를 실제로 배합한 양과, 그로부터 아세톤 가용분의 양을 제외한 실제량을 나타냄과 동시에 그 밖의 중합체 (B)로서 계산되는 그래프트 공중합체 (A) 중의 아세톤 가용분의 양도 나타내었다. 또한, 인산에스테르계 난연제 (D)로서는 아사히 덴카 고교(주) 제품 "아데카스타브 FP-500" (분자량 686, 표 중 D-1로 나타냄), "아데카스타브 FP-700" (분자량 692, 표 중 D-2로 나타냄), 다이하찌 가가꾸(주) 제품 "CR-733S" (분자량 574, 표 중 D-3으로 나타냄), "PX-200" (분자량 686, 표 중 D-4로 나타냄), 아지노모토 파인테크노(주) 제품 "클로니텍스 TCP" (분자량 368, 표 중 D-5로 나타냄), "클로니텍스 TXP" (분자량 410, 표 중 D-6으로 나타냄), "레오포스 BAPP" (분자량 692, 표 중 D-7로 나타냄)를 사용하였다. 또한, 비교예 1 내지 3에서는 난연제로서 분자량이 326인 트리페닐렌포스페이트(표 중 F-1로 나타냄)를 사용하였다. 무기 충전재 (E)로서는 유리 섬유로서 닛본 덴끼 가라스(주) 제품 "ECS03-T191" (표 중 GF로 나타냄)과 카본 섬유로서 미쯔비시 레이온(주) 제품 "TR06U" (표 중 CF로 나타냄)를 사용하였다.

또한, 얻어진 각 도금 기재용 수지 조성물에 대하여 하기에 나타난 방법으로 난연성, 성형성 및 도금성을 평가하였다. 또한, 각 도금 기재용 수지 조성물을 성형한 후, 여기에 하기 도금 공정에 따라 금속 도금층을 형성하여 각종 물성을 평가하였다.

이들 결과를 표 4 내지 6에 나타내었다.

[난연성]

시험편(12.7 mm × 127 mm × 1.0 mm [두께])을 제조하고, UL94에 준하여 연소 시험을 실시하였다.

표 중, 기호는 하기의 사항을 나타낸다.

◎; V-0 수준

○; V-2 수준

×; V-2 수준 이하

여기서, UL94에 기초한 연소 시험의 내용에 대하여 간단하게 설명한다.

수직으로 지지된 단채상의 시험편 하단에 버너 불꽃을 쪼여 10 초간 유지하고, 그 후 버너 불꽃을 시험편으로부터 이격시킨다. 불꽃이 꺼진 후, 다시 버너 불꽃을 쪼여 동일한 조작을 행한다. 또한, 1회째 접염(接炎) 종료 후의 유염(有炎) 연소 지속 시간, 2회째 유염 연소 지속 시간과 무염 연소 지속 시간의 합계 및 연소 낙하물의 유무에 의해 판정을 행한다. UL94에서의 각 등급 기준은 개략 하기와 같다.

V-0: 1회째 유염 연소 지속 시간이 10 초 이내이고, 2회째 유염 연소 지속 시간과 무염 연소 지속 시간의 합계가 30 초 이내로서, 연소 낙하물이 없음.

V-1: 1회째 유염 연소 지속 시간이 10 초 초과 30 초 이내이고, 2회째 유염 연소 지속 시간과 무염 연소 지속 시간의 합계가 30 초 초과 60 초 이내로서, 연소 낙하물이 없음.

V-2: 1회째 유염 연소 지속 시간이 10 초 초과 30 초 이내이고, 2회째 유염 연소 지속 시간과 무염 연소 지속 시간의 합계가 30 초 초과 60 초 이내로서, 연소 낙하물이 있음.

[성형성]

(1) 버(burr)의 발생

상자 모양 성형품(297 mm × 185 mm × 20 mm [1.25 mm 두께])을 성형하여 버의 발생 유무를 확인하였다.

표 중, 기호는 하기의 사항을 나타낸다.

○; 없음

×; 있음

(2) 휘어짐 발생

상자 모양 성형품(297 mm × 185 mm × 20 mm [1.25 mm 두께])을 성형하여 2 mm 이상의 휘어짐 유무를 확인하였다.

표 중, 기호는 하기의 사항을 나타낸다.

○; 없음

×; 있음

(3) 가스 부착

상자 모양 성형품(297 mm × 185 mm × 20 mm[1.25 mm 두께]) 100 쇼트를 연속 성형하여 금형 표면의 가스 부착 유무를 확인하였다.

표 중, 기호는 하기의 사항을 나타낸다.

◎; 가스 부착물은 확인되지 않음

○; 100 쇼트에서 가스 포그(약간의 가스 부착물)가 발생

△; 80 쇼트에서 가스 포그(약간의 가스 부착물)가 발생

×; 50 쇼트에서 가스 부착물이 발생

[도금성]

하기에 나타내는 [도금 공정]에서 상자 모양 성형품(297 mm × 185 mm × 20 mm[1.25 mm 두께])에 도금 처리를 행하여 도금 미착의 불량 유무를 확인하였다.

표 중, 기호는 하기의 사항을 나타낸다.

◎; 도금 미착 불량은 확인되지 않음

○; 0 내지 1%의 비율로 약간의 도금 미착 불량이 발생

△; 1 내지 5%의 비율로 약간의 도금 미착 불량이 발생

×; 5% 이상의 비율로 도금 미착 불량이 발생

[굽힘 탄성률]

강성률의 지표로서 굽힘 탄성률을 측정하였다. 하기에 나타내는 [도금 공정]에서 시험편(10 mm × 100 mm × 4 mm[두께])에 도금 처리를 행하고, 그 후 ASTM D-790에 준하여 측정하였다.

[아이조드 충격 강도]

하기에 나타내는 [도금 공정]에서 시험편(12.7 mm × 63.5 mm × 3.2 mm[두께])에 도금 처리를 행하고, 그 후 ASTM D-256에 준하여 측정하였다. 본 시험법에서 200 J/m 이상의 값이면 실용상 문제가 없다고 판단하였다.

[열 사이클성]

하기에 나타내는 [도금 공정]에서 평판(100 mm × 100 mm × 3 mm[두께])에 도금 처리를 행하고, 그 후 하기의 열 사이클 조건으로 시험하여 도금층의 팽창 유무를 확인하였다.

(열 사이클 조건)

-30℃ × 1 시간 → 23℃ × 15 분 → 80℃ × 1 시간 → 23℃ × 1 시간을 1 사이클로서 3 사이클 실시하였다.

표 중, 기호는 하기의 사항을 나타낸다.

○; 변화없음

×; 게이트 근방만 팽창함

××; 게이트 근방 부분 이외에도 팽창함

×××; 전면이 팽창함

[열전도율]

하기에 나타내는 [도금 공정]에서 평판(100 mm × 100 mm × 3 mm [두께])에 도금 처리를 행하고, 그 후 쇼텀 (Shotherm) QTM 신속 열전도계(쇼와 덴코(주) 제품)를 사용하여 열전도율을 측정하였다.

[도금 공정]

(1) 탈지(60℃ × 3 분) → (2) 수세 → (3) 에칭(CrO_3 400 g/l, H_2SO_4 200 cc/l 60℃ × 8 분) → (4) 수세 → (5) 산 처리(상온 1 분) → (6) 수세 → (7) 촉매화 처리(25℃ × 3 분) → (8) 수세 → (9) 활성화 처리(40℃ × 5 분) → (10) 수세 → (11) 화학 니켈 도금 → (12) 수세 → (13) 전기 구리 도금(도금층 두께 15 μm 20℃ × 20 분) → (14) 수세 → (15) 전기 니켈 도금(도금층 두께 10 μm 55℃ × 15 분) → (16) 수세 → (17) 건조

단, 실시예 19 및 20에서는 상기 공정 중 (13) 및 (14)의 공정을 생략하고, (15)의 공정 시간을 6 분으로서 도금층 두께 4 μm 의 전기 도금을 실시하였다.

표 4 내지 6으로부터 명확한 바와 같이 본 실시예의 도금 기재용 수지 조성물은 모두 난연성, 성형성 및 도금성이 우수하고, 이를 성형 가공하여 얻어진 수지 성형품에 금속 도금층을 설치한 것은 굽힘 탄성률, 충격 강도, 열전도성이 우수하며, 열 사이클성(도금 성능)도 우수하였다.

[표 1]

실시예	그레프트 중합체 (A)				이세톤 가용분을 제외한 실제량	고무질 중합체		그 밖의 중합체 (B)				난연제 (D)	무기 충전제 (E)			
	실제로 배합한 양					합유량 (중량 %)	평균 입경 (μ m)	(A) 중의 이세톤 가용분	B-1a	B-2a	B-3a			B-4a	D-1	GF
	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	

[표 2]

실시예	그래프트 중합체 (A)		교무질 중합체		그 밖의 중합체 (B)			난연제 (D)							무기 충전제 (E)	
	실제로 배합한 양	아세톤 가용분을 제외한 실제량	함유량 (중량 %)	평균 입경 (μm)	(A) 중의 아세톤 가용분	B-1a	B-2a	D-2	D-3	D-4	D-5	D-6	D-7	GF	CF	
																A-3
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	
비교예 21	20	16	10	0.36	4	10	70		20							
비교예 22	20	16	10	0.36	4	10	70		20					25		
비교예 23	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	
비교예 24	20	16	10	0.36	4	10	70				20					
비교예 25	20	16	10	0.36	4	10	70				20			25		
비교예 26	20	16	10	0.36	4	10	70				20				10	
비교예 27	20	16	10	0.36	4	10	70					20				
비교예 28	20	16	10	0.36	4	10	70					20		25		
비교예 29	20	16	10	0.36	4	10	70					20			10	
36	20	16	10	0.36	4	10	70						20			
37	20	16	10	0.36	4	10	70						20	25		
38	20	16	10	0.36	4	10	70						20		10	

[표 3]

비교예	그래프트 중합체 (A)			교무질 중합체		그 밖의 중합체 (B)			난연제	무기 충전제 (E)	
	실제로 배합한 양	아세톤 가용분을 제외한 실제량	함유량 (중량 %)	평균 입경 (μm)	(A) 중의 아세톤 가용분	B-1a	B-2a	D-1	F-1	GF	CF
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	6.4	40	0.36	16	35	30			
6		8	6.4	4	0.36	1.6	22	70	20		
7		80	6.4	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		

[표 4]

실시예	난연성	성형성			도금성	각종 특성			
		버 발생	휘어짐 발생	가스 부착		굽힘 탄성률 (MPa)	아이조드 충격 강도 (J/m)	열 사이클성	열전도율 (W/m·℃)
1	○	○	○	◎	◎	6800	판단되지 않음	○	0.60
2	○	○	○	◎	◎	6800	판단되지 않음	○	0.60
3	○	○	○	◎	◎	6800	판단되지 않음	○	0.60
4	○	○	○	◎	◎	6800	판단되지 않음	○	0.60
5	○	○	○	◎	◎	13500	410	○	0.80
6	○	○	○	◎	◎	14000	400	○	0.84
7	◎	○	○	◎	◎	7000	판단되지 않음	○	0.60
8	◎	○	○	◎	◎	7000	판단되지 않음	○	0.60
9	◎	○	○	◎	◎	7000	판단되지 않음	○	0.60
10	◎	○	○	◎	◎	7000	판단되지 않음	○	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

[표 5]

실시예	난연성	성형성			도금성	각종 특성			
		버 발생	휘어짐 발생	가스 부착		굽힘 탄성률 (MPa)	아이조드 충격 강도 (J/m)	열 사이클성	열전도율 (W/m·℃)
21	◎	○	○	◎	◎	7000	판단되지 않음	○	0.60
22	◎	○	○	◎	◎	14000	550	○	0.81
23	◎	○	○	◎	◎	15000	440	○	0.85
비교예 21	◎	○	○	○	◎	7000	판단되지 않음	○	0.60
비교예 22	◎	○	○	○	◎	14000	540	○	0.81
비교예 23	◎	○	○	○	◎	15000	430	○	0.85
27	◎	○	○	◎	◎	7000	판단되지 않음	○	0.60
28	◎	○	○	◎	◎	14000	550	○	0.81
29	◎	○	○	◎	◎	15000	440	○	0.85
비교예 24	◎	○	○	△	△	7000	판단되지 않음	○	0.60
비교예 25	◎	○	○	△	△	14000	550	○	0.81
비교예 26	◎	○	○	△	△	15000	440	○	0.85
비교예 27	◎	○	○	○	○	7000	판단되지 않음	○	0.60
비교예 28	◎	○	○	○	○	14000	550	○	0.81
비교예 29	◎	○	○	○	○	15000	440	○	0.85
36	◎	○	○	◎	◎	7000	판단되지 않음	○	0.60
37	◎	○	○	◎	◎	14000	540	○	0.81
38	◎	○	○	◎	◎	15000	430	○	0.85

[표 6]

비교예	난연성	성형성			도금성	각종 특성			
		비 발생	취어짐 발생	가스 부착		굽힘 탄성률 (MPa)	아이조드 충격 강도 (J/m)	열 사이클성	열전도율 (W/m·℃)
1	◎	○	○	×	×	7000	판단되지 않음	○	0.60
2	◎	○	○	×	×	13300	430	○	0.81
3	◎	○	○	×	×	13500	320	○	0.86
4	○	○	○	◎	◎	7000	330	×	0.60
5	×	○	○	◎	◎	6500	판단되지 않음	×	0.60
6	◎	○	○	◎	◎	7200	360	×	0.60
7	×	○	○	◎	◎	6700	판단되지 않음	×	0.60
8	×	○	○	◎	◎	7000	판단되지 않음	○	0.60
9	×	○	○	◎	◎	7200	판단되지 않음	○	0.60
10	○	○	○	◎	◎	6300	100	○	0.60
11	◎	○	○	◎	◎	6500	120	○	0.60

[실시예 39 내지 58, 비교예 12 내지 20]

표 7 및 표 8에 나타난 비율로 그래프트 공중합체 (A)와 그 밖의 중합체 (B), 적린계 난연제 (D')와 무기 충전제 (E)를 각각 배합하여 도금 기재용 수지 조성물을 제조하였다. 단, 각 그래프트 공중합체 (A) 중에는 아세톤 가용분이 포함되어 있으며, 이 아세톤 가용분은 그 밖의 중합체 (B)로서 계산되는 것이다. 따라서, 표에는 그래프트 공중합체 (A)를 실제로 배합한 양과, 그로부터 아세톤 가용분의 양을 제외한 실제량을 나타냄과 동시에 그 밖의 중합체 (B)로서 계산되는 그래프트 공중합체 (A) 중의 아세톤 가용분의 양도 나타내었다. 또한, 적린계 난연제 (D')로서는 린가가꾸 고교(주) 제품 "노바엑셀 140"을 사용하였다. 무기 충전제 (E)로서는 실시예 1 내지 23, 실시예 27 내지 29, 실시예 36 내지 38과 동일한 것을 사용하였다.

또한, 실시예 1 내지 23, 실시예 27 내지 29, 실시예 36 내지 38과 동일하게 얻어진 각 도금 기재용 수지 조성물에 대하여 앞서 나타난 방법으로 난연성, 성형성, 도금성 등을 평가하였다.

이들의 결과를 표 9 및 표 10에 나타내었다.

표 9 및 표 10으로부터 명확한 바와 같이 본 실시예의 도금 기재용 수지 조성물은 모두 난연성, 성형성 및 도금성이 우수하고, 이를 성형 가공하여 얻어진 수지 성형품에 금속 도금층을 설치한 것은 굽힘 탄성률, 충격 강도, 열전도성이 우수하며, 열 사이클성(도금 성능)도 우수하였다.

[표 7]

실시예	그레프트 중합체(A)				고무질 중합체			그 밖의 중합체(B)					난연제(D')		무기 충전제(E)	
	실제로 배합한 양				아세톤 가용분 제외한 실제량	함유량 (중량 %)	평균 입경 (μ m)	(A) 중의 아세톤 가용분	B-1a	B-2a	B-3a	B-4a			GF	CF
39	A-1	A-2	A-3	A-4	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				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

[표 8]

비고에	그레프트 중합체 (A)		고무질 중합체	그 밖의 중합체 (B)			난연제 (D')	무기 충전제 (E)		
	실제로 배합한 양	아세톤 가용분을 제외한 실제량		함유량 (중량 %)	평균 입경 (μ m)	(A) 중의 아세톤 가용분		B-1a	B-2a	B-3a
	A-3									
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	

[표 9]

실시예	단연성	성형성			도금성	각종 특성			
		비발생	취어점발생	가스부착		금형 탄성률(MPa)	아이조드 충격 강도(J/m)	열 사이클	열전도율(W/m·℃)
39	◎	○	○	◎	◎	7000	판단되지 않음	○	0.60
40	◎	○	○	◎	◎	7000	판단되지 않음	○	0.60
41	◎	○	○	◎	◎	7000	판단되지 않음	○	0.60
42	◎	○	○	◎	◎	7000	판단되지 않음	○	0.60
43	◎	○	○	◎	◎	13500	410	○	0.80
44	◎	○	○	◎	◎	14000	400	○	0.84
45	◎	○	○	◎	◎	7000	판단되지 않음	○	0.60
46	◎	○	○	◎	◎	7000	판단되지 않음	○	0.60
47	◎	○	○	◎	◎	7000	판단되지 않음	○	0.60
48	◎	○	○	◎	◎	7000	판단되지 않음	○	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

[표 10]

비교예	난연성	성형성			도금성	각종 특성			
		비 발생	취어점 발생	가스 부착		압입 탄성률 (MPa)	아이조드 충격 강도 (J/m)	열 사이클	열전도율 (W/m·℃)
12	◎	×	×	◎	◎	23000	650	×	0.80
13	◎	○	○	◎	◎	7000	330	×	0.60
14	×	○	○	◎	◎	7000	판단되지 않음	×	0.60
15	◎	○	○	◎	◎	7000	360	×	0.60
16	×	○	○	◎	◎	7000	판단되지 않음	×	0.60
17	×	○	○	◎	◎	7000	판단되지 않음	○	0.60
18	×	○	○	◎	◎	7000	판단되지 않음	○	0.60
19	◎	○	○	◎	◎	7000	120	○	0.60
20	◎	○	○	◎	◎	7000	150	○	0.60

산업상 이용 가능성

이상 설명한 바와 같이 본 발명의 도금 기재용 수지 조성물은 성형성 등의 생산 안정성이나 치수 정밀도, 기계적 강도, 도금 성능이 양호하고, 환경면에서도 배려된 것이다. 따라서, 이 도금 기재용 수지 조성물을 성형 가공하여 얻어진 수지 성형품에 도금 처리로 금속 도금층을 형성함으로써 열전도성이 양호하고, 우수한 도금 부품을 제공할 수 있다. 따라서, 본 발명의 공업적 의의는 매우 크다.

또한, 본 발명은 그 주요한 특징에서 벗어나지 않는 한 다른 여러가지 형태로 실시할 수 있다. 상술한 실시 형태는 단순한 예시에 지나지 않으며, 한정적으로 해석해서는 안된다. 또한, 본 발명의 범위는 특허 청구 범위에 의해 표시되는 것으로서, 명세서 본문에는 전혀 구속되지 않는다. 또한, 특허 청구 범위의 균등 범위에 속하는 변형이나 변경은 모두 본 발명의 범위 내의 것이다.