



(51) 国際特許分類6 C08J 7/06, C25D 5/56, C23C 18/16, B32B 15/08	A1	(11) 国際公開番号 WO97/05192 (43) 国際公開日 1997年2月13日 (13.02.97)
(21) 国際出願番号 PCT/JP96/02105 (22) 国際出願日 1996年7月26日 (26.07.96) (30) 優先権データ 特願平7/192803 1995年7月28日 (28.07.95) JP 特願平7/242803 1995年9月21日 (21.09.95) JP 特願平7/318163 1995年12月6日 (06.12.95) JP 特願平7/324176 1995年12月13日 (13.12.95) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 出光石油化学株式会社 (IDEMITSU PETROCHEMICAL CO., LTD.)[JP/JP] 〒108 東京都港区芝五丁目6番1号 Tokyo, (JP) (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 大槻祐介(OTSUKI, Yusuke)[JP/JP] 岡田明彦(OKADA, Akihiko)[JP/JP] 〒299-01 千葉県市原市姉崎海岸1番地1 出光石油化学株式会社内 Chiba, (JP)		(74) 代理人 弁理士 大谷 保(OHTANI, Tamotsu) 〒105 東京都港区虎ノ門5丁目3番2号 神谷町アネックス4階 Tokyo, (JP) (81) 指定国 CN, KR, US, VN, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). 添付公開書類 国際調査報告書
(54)Title: PLATED MOLDING AND PROCESS FOR PREPARING PLATED MOLDINGS (54)発明の名称 メッキ成形体およびメッキ成形体の製造方法 (57) Abstract A plated molding made from a composition comprising (A) a styrene polymer having a syndiotactic structure (SPS) and (B) a component comprising: (a) a rubbery elastomer soluble in an oxidizing agent, (b) a thermoplastic resin soluble in an oxidizing agent, and (c) an inorganic compound soluble in an oxidizing agent in a particular ratio; and a process for preparing the same. The process can prevent plating skip or the like and provides plated SPS-containing moldings having a coating possessing a high adhesion to plating in a stable and efficient manner on a commercial scale.		

(57) 要約

本発明は、(A) シンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体と、(B) (a) 酸化剤可溶性ゴム状弾性体、(b) 酸化剤可溶性熱可塑性樹脂及び(c) 酸化剤可溶性無機化合物などからなる成分とを特定の割合で含有する組成物からなり、表面をメッキ処理してなるメッキ成形体、並びにその製造方法である。

本発明によれば、メッキスキップ等が抑制され、かつ皮膜のメッキ密着強度の高いSPS含有メッキ成形体を、工業的に安定に効率よく製造することができる。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願をパンフレット第一頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AL	アルバニア	DE	ドイツ	LI	リヒテンシュタイン	PL	ポーランド
AM	アルメニア	DK	デンマーク	LC	セントルシア	PT	ポルトガル
AT	オーストリア	EE	エストニア	LK	スリランカ	RO	ルーマニア
AU	オーストラリア	ES	スペイン	LR	リベリア	RU	ロシア連邦
AZ	アゼルバイジャン	FI	フィンランド	LS	レソト	SD	スーダン
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	FR	フランス	LT	リトアニア	SE	スウェーデン
BB	バルバドス	GA	ガボン	LU	ルクセンブルグ	SG	シンガポール
BE	ベルギー	GB	イギリス	LV	ラトヴィア	SI	スロヴェニア
BF	ブルキナ・ファソ	GE	グルジア	MC	モナコ	SK	スロヴァキア
BG	ブルガリア	GN	ギニア	MD	モルドヴァ共和国	SN	セネガル
BJ	ベナン	GR	ギリシャ	MG	マダガスカル	SZ	スワジランド
BR	ブラジル	HU	ハンガリー	MK	マケドニア旧ユーゴスラ	TD	チャド
BY	ベラルーシ	IE	アイルランド		ヴァニア共和国	TG	トーゴ
CA	カナダ	IL	イスラエル	ML	マリ	TJ	タジキスタン
CF	中央アフリカ共和国	IS	アイスランド	MN	モンゴル	TM	トルクメニスタン
CG	コンゴ	IT	イタリア	MR	モーリタニア	TT	トリニダード・トバゴ
CH	スイス	JP	日本	MW	マラウイ	UA	ウクライナ
CI	コート・ジボアール	KE	ケニア	MX	メキシコ	UG	ウガンダ
CM	カメルーン	KG	キルギスタン	NE	ニジェール	US	アメリカ合衆国
CN	中国	KP	朝鮮民主主義人民共和国	NL	オランダ	UZ	ウズベキスタン
CU	キューバ	KR	大韓民国	NO	ノルウェー	VN	ヴェトナム
CZ	チェッコ共和国	KZ	カザフスタン	NZ	ニュージーランド		

明 細 書

メッキ成形体およびメッキ成形体の製造方法

技術分野

本発明は、シンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体を主成分とするメッキ成形体およびその製造方法に関する。更に詳しくは、プリント基板，M I D（射出成形回路基板），電磁波シールド等の電気・電子材料，家庭電化製品等の精密部品などに好適なメッキ成形体およびその製造方法に関する。

背景技術

シンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体（以下、「S P S」と略す場合がある。）は、優れた耐熱性，電気特性，吸水寸法安定性を有しており、エンジニアリングプラスチックとして種々の精密部品に用いられるようになったが、更に、従来のアクリロニトリル―ブタジエンスチレン共重合体（A B S）のメッキ品では利用し得なかった新規な分野への展開が期待されるS P Sの金属メッキ品の開発が望まれていた。

一般にプラスチックへのメッキは、成形体をクロム酸等の酸化剤を用いて表面粗化（エッチング）し、その凹凸（アンカー）を利用して金属を密着させる。広くプラスチックメッキ用材料として用いられているA B Sでは、ブタジエン（B）が酸化剤に易溶であり、この部分が溶出してアンカーになるため、メッキが容易であった。

これに対してS P Sは、耐薬品性に優れる上、A B Sのブタジエン（B）にあたる部分がないため、メッキを行うことは困難であった。

A B Sにメッキ処理を施す場合は、一般に、まずエッチング処理により表面粗化したのち、キャタライジング及びアクセレーション、あ

るいはセンシタイジング及びアクチベーションにより化学メッキ用触媒を付与し、次いで化学メッキを施し、さらに電気メッキを施すという方法が使用されている。

しかしながら、SPS含有成形体のメッキ処理に、このような方法を適用した場合、化学メッキにおいてスキップが多発するとともに、十分な密着強度を有するメッキ皮膜が得られないという問題が生じ、これまで、金属様外観を有するメッキ皮膜が設けられたSPS含有成形体は、得られていなかった。

一方、SPSと同様に、ポリマー構造中に酸化剤に易溶な部分を含まないポリカーボネート（PC）、変性ポリフェニレンエーテル（ノリル）のエンジニアリングプラスチックや汎用プラスチックであるポリプロピレン（PP）などでは、酸化剤に易溶な物質をブレンドすることにより、メッキ性が向上することが知られている（特開昭53-88876号公報，同53-140348号公報，同63-215760号公報，特開平2-59178号公報等）。

しかしながら、SPSは、融点、ガラス転移温度、結晶化速度等の基本物性や成形体の表面状態、成形体を得るための適切な製造条件等が他のPC，ノリルなどのエンジニアリングプラスチックやPPなどの汎用プラスチックとは全く異なるため、単に従来の公知技術を応用するだけでは、十分な密着強度を有するメッキ成形体を得ることは困難であった。

かかる状況下で本発明者らは、上記問題点を解消し、メッキの密着強度が高く、工業的に安定生産できるSPSメッキ成形体を得るべく、鋭意検討を行った。

発明の開示

その結果、本発明者らは、先ず、SPS単独材料ではエッチング条件を厳しくしても良好なアンカーが得られず上記問題は解決されないことを見出した。そこで、本発明者らは、さらに研究を進めた結果、酸化剤可溶性物質をSPSにブレンドすることにより、初めて良好なメッキ密着強度を発現させることを可能にした。

また、本発明者らは、SPSには、結晶部と非晶部とでエッチングのされ易さ（酸化剤への溶出し易さ）に違いがあり、結晶部は非晶部に比べて酸化剤に溶出しづらいことを見出した。そして、この結晶化度、特に表面付近の結晶化度を特定の方法を用いて高めることにより、SPSと酸化剤に溶出しやすい成分との間に、溶出しやすさのコントラストが大きくなり、更に良好なアンカーを形成することが可能であることを見出した。

さらに、本発明者らは、SPSでは、アンカーの形状がメッキ密着強度に大きく影響を及ぼすことを見出した。このアンカーの形状は、酸化剤可溶性物質のドメインの形状によって決定されるため、このドメインの形状を特定範囲内に制御することで、上記問題を解決しうることを見出した。

また、本発明者らは、SPSでは、特定の粒子径を有する粒状弾性体を特定量配合させることで、メッキ性が向上することを見出した。

また、本発明者らは、SPSでは、特定の粒子径を有し、かつ酸化剤可溶性の無機化合物を特定量配合させることで、メッキ性が向上することを見出した。

また、本発明者らは、SPSでは、成形体に含まれる水分量を一定量以下に抑制することにより、メッキ性が向上することを見出した。

更に、本発明者らは、SPSは極めて極性が低いために、エッチング処理後のキャタライジング及びアクセレーション、あるいはセンシ

タイジング及びアクチベーションにおいて化学メッキ用触媒が付着しにくく、結果として、メッキスキップが多発したり、メッキ皮膜の密着強度不良が生じることがあるため、SPSを含有する特定の樹脂組成物からなる成形体を表面粗化（エッチング処理）したのち極性を付与し、次いでメッキ処理を施すことにより、メッキスキップが抑制され、かつメッキ皮膜の密着強度の高いSPS含有メッキ成形体が効率よく得られることを見出した。本発明は、これらの知見に基づいて完成したものである。

すなわち、本発明の

第1の目的は、（A）シンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体20～99重量％と、（B）（a）酸化剤可溶性ゴム状弾性体、（b）酸化剤可溶性熱可塑性樹脂及び（c）酸化剤可溶性無機化合物の中から選ばれた少なくとも一種80～1重量％とからなる樹脂組成物より形成される成形体であって、メッキ処理されていることを特徴とするメッキ成形体を提供すること、

第2の目的は、（A）シンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体20～99重量％、（B）（a）酸化剤可溶性ゴム状弾性体、（b）酸化剤可溶性熱可塑性樹脂及び（c）酸化剤可溶性無機化合物の中から選ばれた少なくとも一種80～1重量％、および（C）（A）成分と（B）成分の合計100重量部に対して1～350重量部のガラス系無機充填剤とからなる樹脂組成物より形成される成形体であって、メッキ処理されていることを特徴とするメッキ成形体を提供すること、

第3の目的は、（A）シンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体20～99重量％、（B）（a）酸化剤可溶性ゴム状弾性体、（b）酸化剤可溶性熱可塑性樹脂及び（c）酸化剤可溶性無機化合物

の中から選ばれた少なくとも一種 80～1 重量%、(C) (A) 成分と (B) 成分の合計 100 重量部に対して 1～350 重量部のガラス系無機充填剤、および (D) (A) 成分との相溶性または親和性を有し、かつ極性基を有する重合体 0.5～10 重量部とからなる樹脂組成物より形成される成形体であって、メッキ処理されていることを特徴とするメッキ成形体を提供すること、

第4の目的は、(A) シンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体 20～99 重量%と、(B) (a) 酸化剤可溶性ゴム状弾性体、(b) 酸化剤可溶性熱可塑性樹脂及び (c) 酸化剤可溶性無機化合物から選ばれる少なくとも一種 80～1 重量%、および必要に応じて (C) (A) 成分と (B) 成分の合計 100 重量部に対して 1～350 重量部のガラス系無機充填剤および／または (D) (A) 成分との相溶性または親和性を有し、かつ極性基を有する重合体 0.5～10 重量部とからなる樹脂組成物より形成される成形体であって、表面から深さ 100 μ m までの表皮 SPS の結晶化度が 15% 以上であり、かつメッキ処理されていることを特徴とするメッキ成形体を提供すること、

第5の目的は、(A) シンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体 20～99 重量%と、(B) (a) 酸化剤可溶性ゴム状弾性体、(b) 酸化剤可溶性熱可塑性樹脂及び (c) 酸化剤可溶性無機化合物から選ばれる少なくとも一種 80～1 重量%、および必要に応じて (C) (A) 成分と (B) 成分の合計 100 重量部に対して 1～350 重量部のガラス系無機充填剤および／または (D) (A) 成分との相溶性または親和性を有し、かつ極性基を有する重合体 0.5～10 重量部とからなる樹脂組成物より形成される成形体であって、表面から深さ 50 μ m までの該 (B) 成分の形成するドメインの長軸長／短

軸長が10以下であり、かつメッキ処理されていることを特徴とするメッキ成形体を提供すること、

第6の目的は、(A) シンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体20～99重量%と、(B) (a) 酸化剤可溶性ゴム状弾性体、(b) 酸化剤可溶性熱可塑性樹脂及び(c) 酸化剤可溶性無機化合物から選ばれる少なくとも1種80～1重量%、および必要に応じて(C) (A) 成分と(B) 成分の合計100重量部に対して1～350重量部のガラス系無機充填剤および/または(D) (A) 成分との相溶性または親和性を有し、かつ極性基を有する重合体0.5～10重量部とからなる樹脂組成物より形成される成形体であって、表面から深さ50 μm までの該(B) 成分の形成するドメインの長軸長/短軸長が10以下であり、かつ該(B) 成分の形成するドメインの長軸長が5 μm 以下であり、かつメッキ処理されていることを特徴とするメッキ成形体を提供すること、

第7の目的は、(A) シンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体100重量部に対して、(B) (a') 平均粒子径0.5 μm 以下の酸化剤可溶性粒子状弾性体1～100重量部を配合してなる樹脂組成物より形成される成形体であって、メッキ処理されていることを特徴とするメッキ成形体を提供すること、

第8の目的は、(A) シンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体100重量部に対して、(B) (c') 平均粒子径6 μm 以下、粒子径変異係数0.8以下である酸化剤可溶性無機化合物3～100重量部からなる樹脂組成物より形成される成形体であって、メッキ処理されていることを特徴とするメッキ成形体を提供すること、

第9の目的は、(A) シンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体20～99重量%と、(B) (a) 酸化剤可溶性ゴム状弾性体、

(b) 酸化剤可溶性熱可塑性樹脂及び (c) 酸化剤可溶性無機化合物から選ばれる少なくとも 1 種 80 ～ 1 重量%、および必要に応じて

(C) (A) 成分と (B) 成分の合計 100 重量部に対して 1 ～ 350 重量部のガラス系無機充填剤および／または (D) (A) 成分との相溶性または親和性を有し、かつ極性基を有する重合体 0.5 ～ 10 重量部とからなるとからなる樹脂組成物より形成される成形体であって、成形体中の水分が 4,000 ppm 以下であり、かつメッキ処理されていることを特徴とするメッキ成形体を提供すること、

第 10 の目的は、(A) シンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体 20 ～ 99 重量%と、(B) (a) 酸化剤可溶性ゴム状弾性体、(b) 酸化剤可溶性熱可塑性樹脂及び (c) 酸化剤可溶性無機化合物の中から選ばれた少なくとも一種 80 ～ 1 重量%とからなる樹脂組成物を成形してなる成形体を、表面粗化したのち、極性を付与し、次いでメッキ処理することを特徴とするメッキ成形体の製造方法を提供すること、

第 11 の目的は、(A) シンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体 20 ～ 99 重量%、(B) (a) 酸化剤可溶性ゴム状弾性体、(b) 酸化剤可溶性熱可塑性樹脂及び (c) 酸化剤可溶性無機化合物の中から選ばれた少なくとも一種 80 ～ 1 重量%、および (C) (A) 成分と (B) 成分の合計 100 重量部に対して 1 ～ 350 重量部のガラス系無機充填剤とからなる樹脂組成物より形成される成形体を、表面粗化したのち、極性を付与し、次いでメッキ処理することを特徴とするメッキ成形体の製造方法を提供すること、

第 12 の目的は、(A) シンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体 20 ～ 99 重量%、(B) (a) 酸化剤可溶性ゴム状弾性体、(b) 酸化剤可溶性熱可塑性樹脂及び (c) 酸化剤可溶性無機化合物

の中から選ばれた少なくとも一種 80～1 重量%、(C) (A) 成分と (B) 成分の合計 100 重量部に対して 1～350 重量部のガラス系無機充填剤、および (D) (A) 成分との相溶性または親和性を有し、かつ極性基を有する重合体 0.5～10 重量部とからなる樹脂組成物より形成される成形体を、表面粗化したのち、極性を付与し、次いでメッキ処理することを特徴とするメッキ成形体の製造方法を提供すること、

第 13 の目的は、(A) シンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体 20～99 重量%と、(B) (a) 酸化剤可溶性ゴム状弾性体、(b) 酸化剤可溶性熱可塑性樹脂及び (c) 酸化剤可溶性無機化合物から選ばれる少なくとも 1 種 80～1 重量%、および必要に応じて (C) (A) 成分と (B) 成分の合計 100 重量部に対して 1～350 重量部のガラス系無機充填剤および／または (D) (A) 成分との相溶性または親和性を有し、かつ極性基を有する重合体 0.5～10 重量部とからなる樹脂組成物より形成される成形体であって、表面から深さ 100 μm までの表皮 SPS の結晶化度が 15% 以上である成形体を、表面粗化したのち、極性を付与し、次いでメッキ処理することを特徴とするメッキ成形体の製造方法を提供すること、

第 14 の目的は、(A) シンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体 20～99 重量%と、(B) (a) 酸化剤可溶性ゴム状弾性体、(b) 酸化剤可溶性熱可塑性樹脂及び (c) 酸化剤可溶性無機化合物から選ばれる少なくとも 1 種 80～1 重量%、および必要に応じて (C) (A) 成分と (B) 成分の合計 100 重量部に対して 1～350 重量部のガラス系無機充填剤および／または (D) (A) 成分との相溶性または親和性を有し、かつ極性基を有する重合体 0.5～10 重量部とからなる樹脂組成物より形成される成形体であって、表面

から深さ $50\ \mu\text{m}$ までの該 (B) 成分の形成するドメインの長軸長／短軸長が 10 以下である成形体を、表面粗化したのち、極性を付与し、次いでメッキ処理することを特徴とするメッキ成形体の製造方法を提供すること、

第 15 の目的は、(A) シンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体 20～99 重量％と、(B) (a) 酸化剤可溶性ゴム状弾性体、(b) 酸化剤可溶性熱可塑性樹脂及び (c) 酸化剤可溶性無機化合物から選ばれる少なくとも 1 種 80～1 重量％、および必要に応じて (C) (A) 成分と (B) 成分の合計 100 重量部に対して 1～350 重量部のガラス系無機充填剤および／または (D) (A) 成分との相溶性または親和性を有し、かつ極性基を有する重合体 0.5～10 重量部とからなる樹脂組成物より形成される成形体であって、表面から深さ $50\ \mu\text{m}$ までの該 (B) 成分の形成するドメインの長軸長／短軸長が 10 以下であり、かつ該 (B) 成分の形成するドメインの長軸長が $5\ \mu\text{m}$ 以下である成形体を、表面粗化したのち、極性を付与し、次いでメッキ処理することを特徴とするメッキ成形体の製造方法を提供すること、

第 16 の目的は、(A) シンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体 100 重量部に対して、(B) (a') 平均粒子径 $0.5\ \mu\text{m}$ 以下の酸化剤可溶性粒子状弾性体 1～100 重量部を配合してなる樹脂組成物より形成される成形体を、表面粗化したのち、極性を付与し、次いでメッキ処理することを特徴とするメッキ成形体の製造方法を提供すること、

第 17 の目的は、(A) シンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体 100 重量部に対し、(B) (c') 平均粒子径 $6\ \mu\text{m}$ 以下、粒子径変異係数 0.8 以下である酸化剤可溶性無機化合物 3～10

0重量部からなる樹脂組成物より形成される成形体を、表面粗化したのち、極性を付与し、次いでメッキ処理することを特徴とするメッキ成形体の製造方法を提供すること、

第18の目的は、(A) シンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体20～99重量%と、(B) (a) 酸化剤可溶性ゴム状弾性体、(b) 酸化剤可溶性熱可塑性樹脂及び(c) 酸化剤可溶性無機化合物から選ばれる少なくとも1種80～1重量%、および必要に応じて(C) (A)成分と(B)成分の合計100重量部に対して1～350重量部のガラス系無機充填剤および/または(D) (A)成分との相溶性または親和性を有し、かつ極性基を有する重合体0.5～10重量部とからなるとからなる樹脂組成物より形成される成形体であって、成形体中の水分が4,000ppm以下である成形体を、表面粗化したのち、極性を付与し、次いでメッキ処理することを特徴とするメッキ成形体の製造方法を提供すること、

第19の目的は、(A) シンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体100重量部に対して、(B) (c') 平均粒子径6 μ m以下、粒子径変異係数0.8以下である酸化剤可溶性無機化合物3～100重量部からなる樹脂組成物を提供することである。

発明を実施するための最良の形態

先ず、本発明のメッキ成形体に用いられる樹脂組成物の配合成分について説明する。

本発明においては、上記第1から第19までのいずれの目的を達成するためにも、(A)成分としてシンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体が用いられる。ここでシンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体におけるシンジオタクチック構造とは、立体構造

がシンジオタクチック構造、すなわち炭素－炭素結合から形成される主鎖に対して側鎖であるフェニル基や置換フェニル基が交互に反対方向に位置する立体構造を有するものであり、そのタクティシティーは同位体炭素による核磁気共鳴法 (^{13}C －NMR法) により定量される。 ^{13}C －NMR法により測定されるタクティシティーは、連続する複数個の構成単位の存在割合、例えば2個の場合はダイアッド、3個の場合はトリアッド、5個の場合はペンタッドによって示すことができるが、本発明に言うシンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体とは、通常はラセミダイアッドで75%以上、好ましくは85%以上、若しくはラセミペンタッドで30%以上、好ましくは50%以上のシンジオタクティシティーを有するポリスチレン、ポリ(アルキルスチレン)、ポリ(ハロゲン化スチレン)、ポリ(ハロゲン化アルキルスチレン)、ポリ(アルコキシスチレン)、ポリ(ビニル安息香酸エステル)、これらの水素化重合体及びこれらの混合物、あるいはこれらを主成分とする共重合体を指称する。なお、ここでポリ(アルキルスチレン)としては、ポリ(メチルスチレン)、ポリ(エチルスチレン)、ポリ(イソプロピルスチレン)、ポリ(ターシャリーブチルスチレン)、ポリ(フェニルスチレン)、ポリ(ビニルナフタレン)、ポリ(ビニルスチレン)などがあり、ポリ(ハロゲン化スチレン)としては、ポリ(クロロスチレン)、ポリ(ブロモスチレン)、ポリ(フルオロスチレン)などがある。また、ポリ(ハロゲン化アルキルスチレン)としては、ポリ(クロロメチルスチレン)など、また、ポリ(アルコキシスチレン)としては、ポリ(メトキシスチレン)、ポリ(エトキシスチレン)などがある。

これらのうち特に好ましいスチレン系重合体としては、ポリスチレン、ポリ(p-メチルスチレン)、ポリ(m-メチルスチレン)、ポ

リ（p-ターシャリーブチルスチレン）、ポリ（p-クロロスチレン）、ポリ（m-クロロスチレン）、ポリ（p-フルオロスチレン）、水素化ポリスチレン及びこれらの構造単位を含む共重合体が挙げられる。

なお、上記スチレン系重合体は、一種のみを単独で、又は二種以上を組み合わせて用いることができる。

上記のようなシンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体は、例えば不活性炭化水素溶媒中、又は溶媒の不存在下に、チタン化合物及び水とトリアルキルアルミニウムの縮合生成物を触媒として、スチレン系単量体（上記スチレン系重合体に対応する単量体）を重合することにより製造することができる（特開昭62-187708号公報）。また、ポリ（ハロゲン化アルキルスチレン）については特開平1-46912号公報、上記水素化重合体は特開平1-178505号公報記載の方法などにより得ることができる。

本発明では、エッチングによりメッキに好適なアンカーを形成させるために、SPSに（B）成分として（a）酸化剤可溶性ゴム状弾性体、（b）酸化剤可溶性熱可塑性樹脂及び（c）酸化剤可溶性無機化合物などの酸化剤可溶性物質をブレンドして、メッキ成形体用の樹脂組成物を得る。

ここで、（B）（a）成分として用いられるゴム状弾性体としては、酸化剤、例えば重クロム酸、過マンガン酸、重クロム酸／硫酸混液、クロム酸、クロム酸／硫酸混液等に可溶なものから任意に選択可能であり、具体的には、例えば天然ゴム、ポリブタジエン、ポリイソプレン、ポリイソブチレン、ネオプレン、ポリスルフィドゴム、チオコールゴム、アクリルゴム、ウレタンゴム、シリコーンゴム、エビクロロヒドリンゴム、スチレン-ブタジエンブロック共重合体（SBR）、

水素添加スチレンーブタジエンブロック共重合体（SEB）、スチレンーブタジエンーすチレンブロック共重合体（SBS）、水素添加スチレンーブタジエンーすチレンブロック共重合体（SEBS）、スチレンーイソプレンブロック共重合体（SIR）、水素添加スチレンーイソプレンブロック共重合体（SEP）、スチレンーイソプレンーすチレンブロック共重合体（SIS）、水素添加スチレンーイソプレンーすチレンブロック共重合体（SEPS）、エチレンプロピレングム（EPR）、エチレンプロピレンジエンゴム（EPDM）、あるいはブタジエンーアクリロニトリルーすチレンーコアシェルゴム（ABS）、メチルメタクリレートーブタジエンーすチレンーコアシェルゴム（MBS）、メチルメタクリレートーブチルアクリレートーすチレンーコアシェルゴム（MAS）、オクチルアクリレートーブタジエンーすチレンーコアシェルゴム（MABS）、アルキルアクリレートーブタジエンーアクリロニトリルーすチレンーコアシェルゴム（AABS）、ブタジエンーすチレンーコアシェルゴム（SBR）、メチルメタクリレートーブチルアクリレートシロキサンをはじめとするシロキサン含有コアシェルゴム等のコアシェルタイプの粒子状弾性体、又はこれらを変性したゴム等が挙げられる。

これらの中で、特に、SBR、SEB、SBS、SEBS、SIR、SEP、SIS、SEPS、コアシェルゴム、EPR、EPDM、またはこれらを変性したゴム等が好ましく用いられる。なお、これら酸化剤可溶性ゴム状弾性体は、一種のみを単独で用いることも、又は二種以上を組み合わせ用いることもできる。

本発明において、（B）（b）成分として用いられる熱可塑性樹脂としては、酸化剤、例えば重クロム酸、過マンガン酸、重クロム酸／硫酸混液、クロム酸、クロム酸／硫酸混液等に可溶なものから任意に

選択可能であり、具体的には、例えば直鎖状高密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、高圧法低密度ポリエチレン、アイソタクチックポリプロピレン、シンジオタクチックポリプロピレン、プロピレン- α -オレフィンブロック共重合体、ブロックポリプロピレン、プロピレン- α -オレフィンランダム共重合体、ランダムポリプロピレン、ポリブテン、1,2-ポリブタジエン、環状ポリオレフィン、ポリ-4-メチルペンテンをはじめとするポリオレフィン系樹脂、ハイインパクトポリスチレン(HIPS)、ABSをはじめとするポリスチレン系樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートをはじめとするポリエステル系樹脂、ポリアミド6、ポリアミド6,6をはじめとするポリアミド系樹脂などが挙げられる。なお、熱可塑性樹脂は、一種のみを単独で用いることも、又は二種以上を組み合わせることもできる。

これらの中で、特にポリプロピレン、ポリエチレン、ABSまたはこれらを変性した樹脂が好ましく用いられる。

本発明で(B)(c)成分として用いられる酸化剤可溶性無機化合物としては、酸化剤、例えば重クロム酸、過マンガン酸、重クロム酸/硫酸混液、クロム酸、クロム酸/硫酸混液等に可溶なものから任意に選択可能であり、繊維状、粒状、粉状、フレーク状等、様々な形状のものが用いられ、例えば、上記繊維状の酸化剤可溶性無機化合物としては、ウィスカー、金属繊維等が挙げられる。

一方、粒状又はフレーク状の酸化剤可溶性無機化合物の材質としては、例えば炭酸カルシウム、塩基性マグネシウムオキシサルフェート、炭酸マグネシウム、ドロマイト、ドーソナイト、水酸化マグネシウム、カオリン、パイオフェライト、ゼオライト、ネフェライト、アダマイン、パリゴルスカイト、三酸化アンチモン、酸化チタン、酸化鉄、

酸化マグネシウム、酸化亜鉛、金属粉末等が挙げられる。このような酸化剤可溶性無機化合物の中でも、特に炭酸カルシウムが好ましい。このような（Ｂ）（ｃ）酸化剤可溶性無機化合物は、一種類のみを用いてもよいが、必要により二種類以上を併用してもよい。

また、（Ｂ）成分としては、（ａ）成分、（ｂ）成分、（ｃ）成分の１種または複数種を任意に組み合わせて使用することができる。

本発明では、上記（Ａ）成分と（Ｂ）成分との配合割合は、（Ａ）成分が２０～９９重量％で、（Ｂ）成分が８０～１重量％の範囲で選ばれる。（Ａ）成分の配合量が２０重量％未満の樹脂組成物からなる成形体では、ＳＰＳの特性が発揮されないことがあり、また９９重量％を超えるとアンカーの不足により、メッキスキップが発生したり、メッキ皮膜の密着強度が不十分となることがある。ＳＰＳの特性発現、メッキスキップの発生の抑制、メッキ皮膜の密着強度などの点から、（Ａ）成分と（Ｂ）成分のより好ましい配合割合は、（Ａ）成分が２５～９８重量％で、（Ｂ）成分が７５～２重量％の範囲であり、特に（Ａ）成分が３０～９５重量％で、（Ｂ）成分が７０～５重量％の範囲より得られるものがメッキ成形体用の樹脂組成物として好適に用いられる。

本発明では、耐熱性、剛性を向上させたＳＰＳを含むメッキ成形体を得るために、（Ｃ）、（Ｄ）成分をブレンドすることが好ましい。

次に、本発明の（Ｃ）成分として用いられるガラス系無機充填材について説明する。

ガラス系無機充填材には、繊維状、粒状、粉状、フレーク状等、様々なものが用いられる。ここで繊維状のガラス系無機充填材の形状としては、クロス状、マット状、集束切断状、短繊維状等の形態があるが、集束切断状の場合には、長さが０．０５～５０ｍｍ、繊維径が５～

20 μ m のものが好ましい。また、(C) ガラス系無機充填材としては、樹脂との接着性を良好にするために、カップリング剤等で表面処理を施したものが好適に用いられる。カップリング剤としては、シラン系カップリング剤、チタン系カップリング剤の他、従来公知のカップリング剤の中から任意に選択して用いることができる。

このシラン系カップリング剤の具体例としては、トリエトキシシラン、ビニルトリス (β -メトキシエトキシ) シラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 β -(1, 1-エポキシシクロヘキシル) エチルトリメトキシシラン、N- β -(アミノエチル)- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N- β -(アミノエチル)- γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -クロロプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピル-トリリス (2-メトキシ-エトキシ) シラン、N-メチル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-ビニルベンジル- γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、トリアミノプロピルトリメトキシシラン、3-ウレイドプロピルトリメトキシシラン、3-4, 5ジヒドロイミダゾールプロピルトリエトキシシラン、ヘキサメチルジシラザン、N, N-ビス (トリメチルシリル) ウレアなどが挙げられる。これらの中で好ましいのは、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N- β -(アミノエチル)- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 β -(3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチルトリメトキシシランなどのアミノシラン、エポキシシランである。

また、チタン系カップリング剤の具体例としては、イソプロピルトリイソステアロイルチタネート、イソプロピルトリドデシルベンゼンスルホニルチタネート、イソプロピルトリス（ジオクチルパイロホスフェート）チタネート、テトライソプロピルビス（ジオクチルホスファイト）チタネート、テトラオクチルビス（ジトリデシルホスファイト）チタネート、テトラ（1，1－ジアリルオキシメチル－1－ブチル）ビス（ジトリデシル）ホスファイトチタネート、ビス（ジオクチルパイロホスフェート）オキシアセテートチタネート、ビス（ジオクチルパイロホスフェート）エチレンチタネート、イソプロピルトリオクタノイルチタネート、イソプロピルジメタクリルイソステアロイルチタネート、イソプロピルイソステアロイルジアクリルチタネート、イソプロピルトリ（ジオクチルホスフェート）チタネート、イソプロピルトリクミルフェニルチタネート、イソプロピルトリ（N－アミドエチル，アミノエチル）チタネート、ジクミルフェニルオキシアセテートチタネート、ジイソステアロイルエチレンチタネートなどがあげられる。これらの中で好ましいのは、イソプロピルトリ（N－アミドエチル，アミノエチル）チタネートである。

このようなカップリング剤を用いて前記（C）ガラス系無機充填材の表面処理を行うには、通常の公知の方法によればよく、特に制限はない。例えば、上記カップリング剤の有機溶媒溶液あるいは懸濁液をいわゆるサイジング剤として充填材に塗布するサイジング処理法、あるいはヘンシェルミキサー，スーパーミキサー，レーディゲミキサー，V型ブレンダーなどを用いての乾燥混合法、スプレー法，インテグラルブレンド法，ドライコンセントレート法などが挙げられる。これらの方法の中で、サイジング処理法，乾式混合法，スプレー法により行うことが望ましい。

該ガラス系無機充填材の配合量は、(A)成分と(B)成分の合計を100重量に対して、通常1～350重量部、好ましくは5～200重量部、さらに好ましくは10～100重量部である。

また、上記のカップリング剤とともにガラス用フィルム形成性物質を併用することができる。このフィルム形成性物質には、特に制限はなく、例えばポリエステル系、ウレタン系、エポキシ系、アクリル系、酢酸ビニル系、ポリエーテル系などの重合体が挙げられる。

次に、本発明の(D)成分として用いられるSPSとの相溶性又は親和性を有し、かつ極性基を有する重合体について説明する。

ここで挙げる(D)成分は、SPSと無機充填材、特にガラス系無機充填材との接着性を向上させるなどの目的で用いられる。

ここで、SPSと相溶性又は親和性を有する重合体とは、SPSとの相溶性又は親和性を示す連鎖をポリマー鎖中に含有するものを示す。このような重合体としては、例えばシンジオタクチックポリスチレン、アタクチックポリスチレン、アイソタクチックポリスチレン、スチレン系共重合体、ポリフェニレンエーテル、ポリビニルメチルエーテルなどを主鎖、ブロック鎖又はグラフト鎖として有するものなどが挙げられる。また、ここでいう極性基は、無機充填材との接着性を向上させる基であればよく、特に制限はない。この極性基の具体例としては、酸無水物基、カルボン酸基、カルボン酸エステル基、カルボニルハライド基、カルボン酸アミド基、カルボン酸塩基、スルホン酸基、スルホン酸エステル基、スルホニルクロリド基、スルホニルアミド基、スルホン酸塩基、エポキシ基、アミノ基、イミド基、オキサゾリン基などが挙げられる。

この(D)成分の具体例としては、スチレンー無水マレイン酸共重合体(SMA)、スチレンーグリシジルメタクリレート共重合体、末

端カルボン酸変性ポリスチレン、末端エポキシ変性ポリスチレン、末端オキサゾリン変性ポリスチレン、末端アミン変性ポリスチレン、スルホン化ポリスチレン、スチレン系アイオノマー、スチレンーメチルメタクリレートグラフトポリマー、（スチレンーグリシジルメタクリレート）ーメチルメタクリレートグラフトポリマー、酸変性アクリルースチレンーグラフトポリマー、（スチレンーグリシジルメタクリレート）ースチレングラフトポリマー、ポリブチレンテレフタレートーポリスチレングラフトポリマー、さらには、無水マレイン酸変性シンジオタクチックポリスチレン、フマル酸変性シンジオタクチックポリスチレン、グリシジルメタクリレート変性シンジオタクチックポリスチレン、アミン変性シンジオタクチックポリスチレンなどの変性スチレン系ポリマー、（スチレンー無水マレイン酸）ーポリフェニレンエーテルグラフトポリマー、無水マレイン酸変性ポリフェニレンエーテル、フマル酸変性ポリフェニレンエーテル、グリシジルメタクリレート変性ポリフェニレンエーテル、アミン変性ポリフェニレンエーテルなどの変性ポリフェニレンエーテル系ポリマーなどが挙げられる。これらの中で、特に変性ポリフェニレンエーテル及び変性シンジオタクチックポリスチレンが好適である。

（D）成分の配合量は、（A）成分と（B）成分の合計100重量部に対して、通常0.5～10重量部、好ましくは1～8重量部、更に好ましくは2～5重量部である。0.5重量部未満の場合、SPSと無機充填材との接着性効果が発現しないことがあり、10重量部より多いと、耐熱性、耐薬品性等が悪くなることがある。

次に、本発明の第7および16の目的において、（B）（a'）成分として用いられる酸化剤可溶性粒子状弾性体について説明する。

（B）（a'）成分として用いられる酸化剤可溶性粒子状弾性体と

しては、酸化剤、例えば重クロム酸、過マンガン酸、重クロム酸／硫酸混液、クロム酸、クロム酸／硫酸混液等に可溶な従来公知のものから任意に選択可能であり、その化学的構造について特に制限を受けるものではなく、例えばブタジエン－アクリロニトリル－スチレン－コアシェルゴム（ABS）、メチルメタクリレート－ブタジエン－スチレン－コアシェルゴム（MBS）、メチルメタクリレート－ブチルアクリレート－スチレン－コアシェルゴム（MAS）、オクチルアクリレート－ブタジエン－スチレン－コアシェルゴム（MABS）、アルキルアクリレート－ブタジエン－アクリロニトリル－スチレンコアシェルゴム（AABS）、ブタジエン－スチレン－コアシェルゴム（SBR）、シロキサン含有コアシェルゴム等、又はこれらを変性した粒子状弾性体が挙げられる。これらの中で、シロキサン含有コアシェルゴムが特に好ましく用いられる。

このような（B）（a'）酸化剤可溶性粒子状弾性体は、その平均粒子径が好ましくは $0.5\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $0.45\mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $0.4\mu\text{m}$ 以下である。平均粒子径が $0.5\mu\text{m}$ を越えると、粒子状弾性体が酸化剤に溶出してできるアンカーが大きく、良好なアンカー効果が発揮されなくなって、メッキ強度の向上が困難となることがある。また、過度に粒径が小さいと凝集による分散不良により逆に均一なアンカー形成が困難となるため、粒径は $0.01\mu\text{m}$ 以上が好ましい。

尚、これらの（B）（a'）粒子状弾性体は、一種のみを単独で用いることもでき、また二種以上を組み合わせ用いることもできる。

次に、本発明の第8、第17および第19の目的において、（B）（c'）成分として用いられる酸化剤可溶性無機化合物について説明する。

上記の酸化剤可溶性無機化合物の平均粒子径は、通常 $6 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、その中でも $5 \mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $4 \mu\text{m}$ 以下が更に好ましい。また、粒子径変異係数は 0.8 以下であることが必要であるが、その中でも 0.6 以下が好ましく、 0.5 以下が更に好ましい。粒径は、大き過ぎると 1 つ 1 つのドメインが大きく、これが溶出してできるアンカーも緻密なものではないにくいため、効果的なアンカー効果が望めないことがある。また、粒子径変異係数が大きい（即ち、粒子径分布が広い）と、均一な大きさのアンカーが得られにくい為、良好なメッキ密着強度が望めないことがある。

また、ここで用いられる酸化剤可溶性無機化合物の平均粒径及び粒子径変異係数の測定方法は、以下のようなものである。

即ち、本発明において酸化剤可溶性無機化合物の平均粒子径とは、レーザー回折法によって測定される体積平均粒子径であり、
下式（１）

$$(\text{平均粒径}) = [(\text{粒子の総体積}) / (\text{総粒子数})]^{1/3} \quad \cdots (1)$$

により求める。

また、粒子径変異係数とは、同様にレーザー回折法によって測定される体積基準の粒径の標準偏差と平均粒子径との比を示し、
下式（２）

$$(\text{粒子径変異係数}) = (\text{粒径の標準偏差}) / (\text{平均粒径}) \quad \cdots (2)$$

により求める。

ここで、用いられる粒子径の標準偏差は、下式（３）

$$(\text{粒子径の標準偏差}) = ((\text{各粒子と上記平均粒径との差の 2 乗の総和}) / (\text{総粒子数}))^{1/2} \quad \cdots (3)$$

により求める。

なお、これらの（Ｂ）（ｃ'）酸化剤可溶性無機化合物は、一種の

みを単独で用いることもできるし、二種以上を組み合わせて用いることもできる。

本発明では、目的を阻害しない範囲内で、各種添加成分、例えば酸化防止剤、核剤、可塑剤、離型剤、難燃剤、難燃助剤、顔料、カーボンブラック、帯電防止剤、(B)(b)及び(D)成分以外の熱可塑性樹脂、(B)(c)及び(C)成分以外の無機充填材などを配合することができる。

核剤としては、アルミニウムジ(p-tert-ブチルベンゾエート)をはじめとするカルボン酸の金属塩、メチレンビス(2,4-ジ-tert-ブチルフェノール)アシッドホスフェートナトリウムをはじめとするリン酸の金属塩、タルク、フタロシアニン誘導体など、公知のものから任意に選択して用いることができる。なお、これらの核剤は一種のみを単独で用いることも、又は二種以上を組み合わせて用いることもできる。

可塑剤としては、ポリエチレングリコール、ポリアミドオリゴマー、エチレンビスステアロアマイド、フタル酸エステル、ポリスチレンオリゴマー、ポリエチレンワックス、ミネラルオイル、シリコンオイルなど、公知のものから任意に選択して用いることができる。なお、これらの可塑剤は一種のみを単独で用いることも、又は二種以上を組み合わせて用いることもできる。

離型剤としては、ポリエチレンワックス、シリコンオイル、長鎖カルボン酸、長鎖カルボン酸塩など、公知のものから任意に選択して用いることができる。なお、これらの離型剤は一種のみを単独で用いることも、又は二種以上を組み合わせて用いることもできる。

酸化防止剤としては、リン系、フェノール系、イオウ系など、公知のものから任意に選択して用いることができる。なお、これら酸化防

止剤は、一種のみを単独で用いることも、又は二種以上を組み合わせで用いることもできる。

難燃剤としては、臭素化ポリスチレン、臭素化シンジオタクチックポリスチレン、臭素化ポリフェニレンエーテルをはじめとする臭素化ポリマー、臭素化ジフェニルアルカン、臭素化ジフェニルエーテルなど臭素化芳香族化合物等の公知のものから任意に選択して用いることができる。また、難燃助剤としては、三酸化アンチモンをはじめとするアンチモン化合物、その他のものから、それぞれ任意に選択して用いることができ、一種のみを単独で用いることも、又は二種以上を組み合わせで用いることもできる。

(B) (b) 成分および (D) 成分以外の熱可塑性樹脂としては、アタクチックポリスチレン、AS、ポリカーボネート、ポリフェニレンエーテル、ポリフェニレンスルフィド等の公知のものから任意に選択して用いることができる。なお、これらは、一種のみを単独で用いることも、又は二種以上を組み合わせで用いることもできる。

(B) (c) 及び (C) 成分以外の無機充填材としては、炭素繊維 (CF)、タルク、カーボンブラック、グラファイト、シリカ、マイカ、硫酸カルシウム、炭酸バリウム、硫酸マグネシウム、硫酸バリウム、酸化スズ、アルミナ、炭化ケイ素等の公知のものから任意に選択して用いることができる。なお、これらは、一種のみを単独で用いることも、又は二種以上を組み合わせで用いることもできる。

本発明のメッキ成形体は、上記各配合成分を混合した組成物から形成されるが、各配合成分の混合方法には特に制限されず、添加順序、混合方式等の条件は任意に設定できる。該組成物には、各配合成分を混合後、溶融混練したものも含まれる。溶融混練の方法も特に制限されず、通常行われている公知の方法を利用できる。例えば前記 (A)

成分、(B)成分、(C)成分、(D)成分及び必要に応じて用いられる各種添加剤を、リボンプレンダー、ヘンシェルミキサー、バンパリーミキサー、ドラムタンブラー、単軸スクリュウ押出機、二軸スクリュウ押出機、コニーダ、多軸スクリュウ押出機などを用いて270～350℃程度の温度で熔融混練することにより、成形材料が得られる。

このようにして得られた成形材料を、例えば射出成形などの公知の方法により成形することにより、所望の形状を有する成形体を得られるが、さらにSPSは、その成形体の状態により、メッキ性が大きく変化する為、成形体を特定の状態に制御することでメッキ性を向上させることが可能となる。

次に、上記組成物より形成される本発明のメッキ成形体の結晶化度及びその制御方法について説明する（本発明の第4及び第13の目的）。

本発明のメッキ成形体は、表面から深さ100μmまでの表皮SPSの結晶化度が好ましくは15%以上、より好ましくは20%以上、さらに好ましくは25%以上である。一般に射出成形では、成形体表面が金型に接触し、急冷されるため、成形体表層にスキン層が発現する。特にSPSではこのスキン層において高度に結晶化しないことがある。

本発明のメッキ成形体は、主成分としてSPSを含む樹脂組成物から形成されるものであるが、このSPSは、結晶部と非晶部とで酸化剤への溶出し易さに差異があり、結晶部は非晶部に比べて溶出速度が遅い。また良好なアンカー効果を発現させるには、酸化剤可溶性物質の形成するドメインとマトリックスの間の溶出しやすさのコントラストを明確にした方が良く、後述する方法等を用いて、マトリックスを

酸化剤により溶出しにくい高結晶化度を有するSPSにすることが好ましい。

また、エッチングは成形体の表面を粗面化するので、本発明で対象とする結晶化度は、具体的には表面から100 μ mまでの深さのみである。このような表面から深さ100 μ mまでのSPSの結晶化度が15%以上、好ましくは20%以上、さらに好ましくは25%以上に制御されると、均一良好なメッキ密着強度を有する成形体を得られる。結晶化度が15%未満の場合には、SPSと酸化剤可溶性物質とのエッチングのされ易さのコントラストが小さいため、高いメッキ密着強度が発現しないことがある。

本発明で用いられる結晶化度は、DSCを用いての昇温試験において、昇温速度20 $^{\circ}$ C/分で測定したときの110 $^{\circ}$ C～170 $^{\circ}$ C付近に現れる発熱ピークの面積と、240 $^{\circ}$ C～270 $^{\circ}$ C付近に現れる吸熱ピークの面積とを用いて、下式より算出することができる。

$$\begin{aligned}
 (\text{結晶化度}(\%)) = & \frac{[(\text{吸熱ピーク 面積}(\text{J/g})) - (\text{発熱ピーク 面積}(\text{J/g}))]}{53 (\text{J/g})} \\
 & \times 100 \div \frac{\text{試料中のSPS の重量}}{\text{試料全体の重量}}
 \end{aligned}$$

式中、53(J/g)とは、結晶部100%のSPSの溶融エンタルピーを示す。

得られる成形体の結晶化度を15%以上に制御する方法は、特に限定されるものではないが、例えば以下の様な方法によって、行うことができる。また、以下の方法は、それぞれ単独で用いてもよいし、2以上の方法を任意に組み合わせて用いることもできる。

(i) 成形時の金型温度を特定する方法

好ましくはSPSのガラス転移点 ($T_g = 100^\circ\text{C}$) 以上の金型温度、より好ましくは $100 \sim 200^\circ\text{C}$ 、さらに好ましくは $100 \sim 180^\circ\text{C}$ の範囲の金型温度で成形することにより、結晶化を促し結晶化度を制御する方法である。但し、金型温度が 200°C を越えると、逆に結晶化速度が低下して結晶化に時間を要し、また、成形体の剛性が著しく低下してエジェクターでの突き出しが困難になることがある。一方、金型温度が 100°C 未満の場合には、下記(ii)及び(iii)に示す方法の内、いずれか一つ若しくは二つを併用して用いることが好ましい。

(ii) 成形後熱処理する方法

金型温度が 100°C 未満で成形した場合、結晶化が不十分となる場合があるので、成形後 $100 \sim 250^\circ\text{C}$ で5秒以上熱処理することにより、結晶化を促し、結晶化度を制御する。

(iii) 核剤及び可塑剤の添加

前記したような核剤及び可塑剤を添加することで、結晶化速度を上昇させ、結晶化を促進し、結晶化度を制御する。

以上のような表面付近の結晶化度を15%以上に制御した成形体は、メッキ用として用いることで、優れたメッキ密着強度を発揮する。次に、本発明のメッキ成形体の表面付近のドメイン形状及びその制御方法について説明する（本発明の第5、第6、第14及び第15の目的）。

SPSの射出成形品は、特にそのスキン層においてドメインが流動方向に配向することがある。SPSメッキ成形体では、(B)成分の形成するドメインが酸化剤に溶出して形成するアンカーの形状が、そのメッキ密着強度に大きく影響を及ぼし、アンカーすなわち(B)成

分の成形体表層のドメインが配向していると、高密着強度が発現しない。従って、何らかの方法を用い、成形体表面付近のドメインの配向を抑制することが好ましい。

本発明で対象とするドメインの形状は、具体的には表面から $50\ \mu\text{m}$ までの深さのみである。このような表面から深さ $50\ \mu\text{m}$ までのドメインの長軸長／短軸長（長軸の長さ／短軸の長さとの比）が 10 以下、好ましくは 5 以下、さらに好ましくは 3 以下に制御されると、均一良好なメッキ密着強度を有する成形体を得られる。長軸長／短軸長が 10 より大きい場合には、効果的なアンカー効果が発現せず、高いメッキ密着強度が発現しないことがある。また、該ドメインの長軸長が好ましくは $5\ \mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $3\ \mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $1\ \mu\text{m}$ 以下に制御することで、メッキ密着強度が更に向上する。即ち、表層ドメインの絶対的な大きさ、具体的にはドメインの長軸長もメッキ密着強度に影響を及ぼす。但し、ドメインの長軸長を $5\ \mu\text{m}$ 以下にしても、ドメインの長軸長／短軸長の比が 10 を越えると、高いメッキ密着強度が発現しないことがある。

以上のような表面付近のドメイン形状を有する成形体は、メッキ用の成形体として用いることで、優れたメッキ密着強度を発揮する。

ここで、ドメインの長軸長／短軸長とは、成形体の流動方向を含む面を面出しし、表面から $50\ \mu\text{m}$ までの任意の箇所を観察して、それぞれのドメインについてドメインの長軸の長さ／短軸の長さ／短軸の長さを測定し、その中で、長軸の長さを短軸の長さで割った値の平均値を、その成形体の表面ドメインの長軸長／短軸長としたものである。またここで測定される長軸長の平均値を、その成形体の長軸長としたものである。

本発明のメッキ成形体において、表面付近のドメイン形状を制御す

る方法は特に限定されないが、例えば以下の(1)～(5)に示す方法が挙げられる。

(1)ドメイン成分として、前記の酸化剤可溶性粒子状弾性体、酸化剤可溶性無機化合物に代表されるような予め形状の定まった酸化剤可溶性物質を用いる。

(2)マトリックス成分であるSPSの粘度とドメイン成分である酸化剤可溶性物質の粘度を、ドメイン成分粘度がマトリックス成分粘度より高くなるようにすることで、ドメイン成分の配向を抑制する。この方法では、分子量の低いSPSを用いればよいが、マトリックス成分であるSPSの分子量を下げると、成形体の一般物性を低下させる可能性があるため、そのバランスを考慮してメッキ成形体中のSPSの分子量が、好ましくは80,000～450,000、さらに好ましくは100,000～400,000、特に好ましくは120,000～350,000の範囲であることが好ましい。他の方法としては、可塑剤を添加しマトリックス成分の粘度を低下させてもよい。

(3)ドメイン成分とマトリックス成分の相溶化剤を加えることで、ドメイン成分を微分散させ、それぞれのドメイン成分にかかる剪断応力を低下させ、ドメイン成分の配向を抑制する。

(4)マトリックス成分であるSPSのT_g（ガラス転移温度）より高い金型温度で成形することで、成形体表面に生じる剪断応力を小さくして、表面付近のドメイン成分の配向を抑制する。ここで、金型温度としては100℃～200℃が好ましく、110℃～180℃がさらに好ましい。金型温度が200℃を越えると、成形体表面のドメイン配向は抑制可能なものの、成形時の離型性が悪化することがある。

(5)成形温度を高くして、全体の樹脂粘度を低下させ、ドメイン成分の配向を抑制する。好ましい成形温度は290～350℃、さらに好

ましい成形温度は300～320℃である。ここで350℃を越えると、成形中に樹脂が熱分解し、発泡，黄変，ブリード，一般物性の低下等の悪影響をもたらすことがあるため、好ましくない。なお、これらの方法は、一種単独で、又は、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

次に、得られる成形体の水分について説明する（本発明の第9及び第18の目的）。

本発明において、得られる成形体は、水分を含有する可能性がある。水分を含有すると、メッキの密着強度に悪影響を及ぼす可能性がある。

本発明では、成形体の含有水分量としては、具体的には4000ppm以下が好ましく、3000ppm以下が更に好ましい。また、成形体の含有水分量を低減させる方法としては、メッキ処理を行う前に成形体を50℃～200℃の範囲で、5秒以上の熱処理・乾燥することが好ましく、60℃～180℃の範囲で、5秒以上の熱処理・乾燥することが更に好ましい。

次に、本発明のメッキ成形体の製造方法について説明する。

本発明のメッキ成形体を得るためには、メッキ処理前の成形体を表面粗化したのち、極性を付与し、次いでメッキ処理を行うことにより、メッキ成形体を得ることが好ましい。

上記メッキ処理は、一般に化学メッキ用触媒付与処理，化学メッキ処理及び電気メッキ処理を包含するものである。したがって、本発明の方法は、一般に（1）表面粗化工程（エッチング工程），（2）極性付与工程，（3）化学メッキ用触媒付与工程，（4）化学メッキ工程，（5）電気メッキ工程および（6）乾燥工程から構成されている。

上記（1）の表面粗化工程、すなわちエッチング工程は、成形体表面にアンカーホールを形成する工程であって、表面粗化（エッチング）

方法については特に制限はなく、従来、プラスチック成形体のメッキ処理において慣用されている方法を用いることができる。エッチング剤としては、例えば、重クロム酸、過マンガン酸、重クロム酸／硫酸混液、クロム酸、クロム酸／硫酸混液などが用いられる。また処理条件については特に制限はないが、好ましくは40～90℃、更に好ましくは50～80℃の範囲の温度において、通常30秒～60分、好ましくは1分～40分程度処理するのが好ましい。使用する成形体が、SPSを99重量%を超えて含有するものである場合、このエッチング工程において、良好なアンカーが得られず、後工程におけるメッキ処理において、メッキスキップが発生しやすく、かつ密着強度の高いメッキ皮膜が得られないことがある。

また、(2)の極性付与工程は、このようにしエッチング処理が施された成形体表面に、電荷を付与するために、極性をもつ化合物で処理する工程である。この処理剤としては、例えばメチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、イソプロピルアミン、ブチルアミンに代表される脂肪族第一アミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミンに代表される脂肪族第二アミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミンに代表される脂肪族第三アミン、アリルアミン、ジアリルアミンに代表される脂肪族不飽和アミン、シクロプロピルアミン、シクロブチルアミン、シクロペンチルアミンに代表される脂環式アミン、アニリンに代表される芳香族アミン、アルキルスルホン酸、 α -オレフィンスルホン酸、アルキルベンゼンスルホン酸、アルキルナフタレンスルホン酸、アルキルエーテルスルホン酸、アルキルフェニルエーテルスルホン酸、アルキルジフェニルエーテルスルホン酸、スルホコハク酸、ジアルキルスルホコハク酸、メチルタウリン酸、 β -ナフタレンスルホン酸、ホルマリン縮合物、ある

いはポリアクリル酸、ポリビニルスルホン酸、ポリメタクリル酸、ポリスチレンスルホン酸、ポリヒドロキシエチルメタクリレート、ポリビニルアルコール、ポリビニルアルコール共重合体、ポリ酢酸ビニルの部分ケン化物、酢酸ビニル共重合体の部分ケン化物、エチレンイミン、ポリエチレンイミン、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリエチレンオキシド-ポリプロピレンオキシド共重合体、ポリビニルメチルエーテル、ポリビニルメチルエーテル共重合体、ピロリドン、ポリN-ビニルピロリドン、ポリビニルオキサゾリン、ポリアクリルアミド、ポリアクリルアミド共重体、ラウリルトリメチルアミン、EDTAなどの水溶液または塩の水溶液が好ましく挙げられる。これらの中で、脂肪族第一アミンやポリエチレンイミン、ラウリルトリメチルアミンおよびの塩のように置換アンモニウム塩を有するものが特に好適である。これらの水溶液は一種用いてもよく、二種以上を組合せて用いてもよい。

処理条件については特に制限はないが、室温～60℃の範囲の温度において、5秒～20分、好ましくは10秒～10分程度処理するのが好ましい。この極性付与工程を省略した場合、次工程において、化学メッキ用触媒が付与されにくいため、化学メッキ皮膜が形成されにくく、所望のメッキ成形体を得られないことがある。

次に、(3)の化学メッキ用触媒付与工程は、次工程の化学メッキを進行させるための工程であって、化学メッキ用触媒を付与する方法については特に制限はなく、従来、プラスチック成形体のメッキ処理において慣用されている方法を用いることができる。例えば触媒粒子として負電荷をもつ塩化第一スズと塩化パラジウムのコロイドを用い、まずキャタライジングにより、上記(2)工程で極性が付与された成形体表面にスズとパラジウムのコロイド物質を析出させ、次いでアク

セレーションにより、スズを離脱させ、パラジウムのみを残すことによって、化学メッキ用触媒（金属触媒）を付与する方法、あるいはセンシタイジング（感応性付与処理）、例えば塩化第一スズ溶液に、上記（２）工程で極性が付与された成形体を浸漬させて、成形体表面に還元力のあるイオン性スズを吸着させる処理を行ったのち、アクチベーション（活性化処理）、例えば塩化パラジウム溶液にこの成形体を浸漬させて、上記スズの作用でパラジウムを析出させる処理により、化学メッキ用触媒（金属触媒）を付与する方法を用いることができる。

さらに（４）の化学メッキ工程は、上記（３）の化学メッキ用触媒付与工程を経た成形体の表面において、金属イオンを還元析出させ、金属膜を形成させる工程である。この化学メッキ方法については特に制限はなく、従来、プラスチック成形体のメッキ処理において慣用されている方法を用いることができる。例えば１０～５０℃程度の還元剤を含有する銅塩又はニッケル塩水溶液に、上記（３）工程で得られた成形体を２～２０分間程度浸漬することにより、その表面に銅メッキ皮膜又はニッケルメッキ皮膜を形成することができる。

さらに用途によっては、（５）の電気メッキ工程を施す場合もある。この工程は、上記（４）の化学メッキ工程で形成された化学メッキ皮膜は薄くて強度などが小さいので、この上に、電気メッキを施してメッキ皮膜を強化させる工程である。この電気メッキ皮膜は、単一の金属皮膜であってもよく、複数の金属皮膜からなる多層皮膜であってもよいが、意匠上の加飾性、強度、寿命などの点から、最上層をクロムメッキ皮膜とする多層皮膜が好ましい。このような多層皮膜としては、例えば銅メッキ皮膜、ニッケルメッキ皮膜及びクロムメッキ皮膜を電気メッキにより順次設けたものを好ましく挙げることができる。

電気メッキの方法については特に制限はなく、従来、プラスチック

成形体のメッキ処理において慣用されている方法を用いることができる。また、用途によっては、化学メッキ処理は施すが、電気めっき処理は施さない場合も有る。SPSでは、メッキを施した成形体を(6)工程において乾燥することで更に密着強度の高いメッキ成形体が得られる。乾燥の方法については特に制限はなく、一般に知られている方法を用いることができ、60～150℃で10秒～60分程度行うのが好ましい。

以上のようにして、メッキスキップが抑制され、かつメッキ密度強度が高いSPS含有メッキ成形体が効率よく得られる。より具体的には、本発明により、メッキの密着強度を示す指標であるピーリング強度が通常、0.5 kg/cm以上、好ましくは0.6 kg/cm以上、さらに好ましくは0.8 kg/cm以上、特に好ましくは1.0 kg/cm以上のメッキ成形体を得られる。

次に、本発明を実施例により、さらに詳しく説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

また、後述の実施例及び比較例で得られた各試験片について、機械的性質を調べるため、下記項目の測定を行った。

(1) ピーリング強度 :

10 mmの幅で60 mmの長さにわたって、メッキ面に対して垂直方向に一定速度(50 mm/分)でメッキ膜を引き剥がし、その平均の剥離強度を測定した。

(2) 基盤目剥離試験 :

JIS H 8630におけるテープ試験方法に準拠し、メッキ表面を基盤目(1 mm 柵目で100個)にカットし、セロハンテープで塗膜の剥離試験を行い、密着強度を100個の柵目に対して剥離が生じた柵目の数で、以下のように評価した。

- ◎ : 0 / 1 0 0
- : 1 ~ 5 / 1 0 0
- △ : 6 ~ 1 0 / 1 0 0
- × : 1 1 ~ 1 0 0 / 1 0 0

(3) ヒートサイクル試験(試料に下記の熱履歴を与える。)

常温→90℃で1時間→常温で30分→-30℃で1時間
→90℃で1時間→常温で30分→-30℃で1時間→
→90℃で1時間→常温で30分→-30℃で1時間→
→常温。

- ◎ : 外観変化なし
- : 粒状(直径3mm未満)膨れあり
- △ : 一部(直径3mm以上)膨れ及び剥がれあり
- × : 全体に膨れ及び剥がれ有り

(4) 表面結晶化度 :

成形体の表面をマイクロトームで100μmの厚みを切り出し、DSC(パーキンエルマー社製、DSC7)にて50~300℃まで昇温速度20℃/分で測定したとき、100℃~170℃付近に観察される発熱ピークの面積と、240℃~270℃付近に観察される吸熱ピークの面積とを測定した。これらの値から前記の方法より、結晶化度を算出した。

(5) 成形体表面から50μmの深さまでのドメイン長軸長/短軸長の決定、および長軸長の測定 :

成形体の流動方向を含む面をガラスナイフで面出し、走査型電子顕微鏡にて表面から50μmまでの任意の20箇所を観察し、それぞれについてドメインの長軸長/短軸長を測定する。その中の平均値をその成形体の表面ドメイン長軸長/短軸長とした。又、同様に20箇所

を観察し、それらの平均値を長軸長とした。

(6) 酸化剤可溶無機物の平均粒子径及び粒子径変異係数 :

Leeds & Northrup社製マイクロトラック粒度分析計7991型を使用して測定した。

測定条件: 計測レンジ 0.12 ~ 704.00 μm

製造例1 (SPSタイプ1の製造)

2リットルの反応容器に、精製スチレン1.0リットル、トリエチルアルミニウム1ミリモルを加え、75℃に加熱したのち、予備混合触媒〔ペンタメチルシクロペンタジエニルチタントリメトキシド90マイクロモル、ジメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート90マイクロモル、トルエン29.1ミリモル、トリイソブチルアルミニウム1.8ミリモル〕16.5ミリリットルを添加し、75℃で4.8時間重合を行った。反応終了後、生成物をメタノールで繰り返し洗浄し、乾燥して重合体380gを得た。

この重合体の重量平均分子量を、1, 2, 4-トリクロロベンゼンを溶媒とし、130℃でゲルパーミエーションクロマトグラフィーにて測定したところ、272000であった。また、重量平均分子量/数平均分子量は2.50であった。さらに、融点及び ^{13}C -NMR測定により、この重合体はSPSであることを確認した(このSPSを「SPS1」とする。)

製造例2 (SPSタイプ2の製造)

先ず、窒素雰囲気下でトルエン38.32ミリリットルに、ペンタメチルシクロペンタジエニルチタントリメトキシド0.12ミリモル、ジメチルアニリニウムテトラ(ペンタフルオロフェニル)ボレート96

ミリグラム及びトリイソブチルアルミニウム 2.4 ミリモルを混合して全量 40 ミリリットルの混合触媒を調製した。

次いで、内容積 3 リットルの窒素置換した反応容器に、精製スチレン 1.0 リットル、トリエチルアルミニウム (TEA) 0.40 ミリモルを加え、85℃に加熱した。そこへ上記混合触媒を 125 ミリリットル添加すると同時に、水素をその分圧が 0.10 MPa となるまで供給し、4 時間重合を行った。その結果、乾燥して 398 グラムの重合体を得た。融点及び¹³C-NMR 測定より SPS である事を確認した。

製造例 1 と同じ方法で、この重合体の重量平均分子量を測定したところ 160,000 であった。また、重量平均分子量/数平均分子量は 2.52 であった。(この SPS を「SPS 2」とする。)

製造例 3 (SPS タイプ 3 の製造)

製造例 2 において、重合設定温度を 70℃としたこと、水素分圧を 0.05 MPa としたこと、TEA を 0.2 ミリモル添加したこと以外は、製造例 2 と同様の操作を実施し、SPS を 426 グラム得た。得られた SPS の重量平均分子量を測定したところ 420,000 であった。また、重合平均分子量/数平均分子量は 2.46 であった(この SPS を「SPS 3」とする。)

製造例 4 (SPS タイプ 4 の製造)

水素分圧が 0.05 MPa である以外は、製造例 2 と同様に重合 SPS である事の確認、及び分子量、重量平均分子量/数平均分子量を測定した。SPS を 357 g 得られ、重量平均分子量は 200,000 重量平均分子量/数平均分子量は 2.52 であった。(この SPS を「SPS 4」とする。)

製造例 5 (SPS タイプ 5 の製造)

水素分圧が 0.05 MPa、設定温度が 70℃である以外は製造例 2 と同様に操作を行い、396 g の SPS を得た。

製造例 1 と同様にして重量平均分子量を測定した結果、31 万であった。(この SPS を「SPS 5」とする。)

製造例 6 (SPS タイプ 6 の製造)

トリエチルアルミニウム (TEA) を 0.30 ミリモル、重合温度を 70℃とした以外は、製造例 2 と同様に行った。

製造例 1 と同様にして重量平均分子量を測定した結果、35 万であった。(この SPS を「SPS 6」とする。)

製造例 7 (フマル酸変性 PPE の製造)

ポリフェニレンエーテル (固有粘度 0.45 デシリットル/g, クロロホルム中, 25℃) 1 kg, フマル酸 80 g, ラジカル発生剤として 2,3-ジメチル-2,3-ジフェニルブタン〔日本油脂(株)製, ノフマー BC, 商品名〕20 g をドライブレンドし、30 mm 二軸押出機を用いてスクリュウ回転数 200 rpm, 設定温度 300℃で熔融混練を行った。この際樹脂温度は約 330℃であった。ストランドを冷却後ペレット化し、フマル酸変性ポリフェニレンエーテル (FAPPE 1) を得た。変性率測定のため、得られた変性ポリフェニレンエーテル 1 g をエチルベンゼンに溶解後、メタノールに再沈し、回収したポリマーをメタノールでソックスレー抽出し、乾燥後 IR スペクトルのカルボニル吸収の強度及び滴定により変性率を求めた。変性率は 1.6 重量%であった。

製造例 8 (フマル酸変性 P P E の製造)

フマル酸を 30 g 使用したこと以外は、製造例 7 と同様の操作で、フマル酸変性ポリフェニレンエーテル (F A P P E 2) を得た。

製造例 7 と同様の操作で変成率を測定したところ、1.5 重量 % であった。

〔注〕 実施例で使用されるポリマー等の略記号。

SEBS1, SEBS2, SEBS3 : 水素添加スチレン-ブタジエン-ジエン-スチレンブロック共重合体

SEBS1(株)クレレ 製セプトンKL8006) , SEBS2(旭化成(株)H-1081)

SEBS3(株)シェル 化学製G-1652)

E P R : エチレン-プロピレン共重合体, 日本合成ゴム (株) 製 E P - 0 7 P

コアシエルゴム 1 : 三菱レーヨン (株) 製メタブレン S - 2 0 0 1

コアシエルゴム 2 : 三菱レーヨン (株) 製メタブレン C - 1 3 2

コアシエルゴム 3 : 三菱レーヨン (株) 製メタブレン E - 9 7 0

M A S E B S : 無水マレイン酸変性SEBS, 旭化成 (株) 製 M - 1 9 6 2

P P : ポリプロピレン, 出光石油化学 (株) 製 E - 1 8 5 G

H D P E : 高密度ポリエチレン, 出光石油化学 (株) 製 4 4 0 U F

P C : ポリカーボネート, 出光石油化学 (株) 製 F N - 2200

P B T : ポリブチレンテレフタレート, ポリプラスチック社製 2 0 0 2

T P X : ポリ4-メチルペンテン-1, 三井石油化学 (株) 製 D X 8 4 5

炭カル1 : 炭酸カルシウム, 白石工業 (株) 製Whiton P - 3 0

炭カル2 : 炭酸カルシウム, 丸尾カルシウム (株) 製スーパーSS

炭カル3 : 炭酸カルシウム, 丸尾カルシウム (株) 製MSK-P0

炭カル4 : 炭酸カルシウム, 丸尾カルシウム (株) 製ナノックス #30

G F : ガラス繊維, 旭ファイバーグラス (株) 製03-JA-FT712

PPE1 : ポリフェニレンエーテル, 固有粘度 $[\eta] = 0.47 \text{ dl/g}$ (25℃クロロホルム中)

PPE2 : ポリフェニレンエーテル, 固有粘度 $[\eta] = 0.45 \text{ dl/g}$ (25℃クロロホルム中)

核剤として、NA-11(旭電化(株)社製), NA-21 (旭電化(株)社製)

PTBBA-A1(大日本インキ化学工業(株)社製)

タルク (FFR:浅田製粉(株)社製)

可塑剤として、ポリエチレングルコール(PEG-1000DM:旭電化(株)社製)

酸化防止剤として、Irganox1010(住友化学工業(株)社製) PEP-36(旭電化社製)

上記用語は以下の表、説明中に、特別の記載がない限り、全て適用される。

実施例 1 ～ 3 6 , 比較例 1 ～ 4 、参考例 1

第 1 表に示す種類と量の各成分を、二軸混練機を用い、300℃にて熔融混練を行い、成形材料を調製し、それぞれを射出成形して、縦80mm, 横80mm、厚さ3mmの平板を作成し、第2, 3表に示す操作によりメッキ処理を行い、ピーリング強度試験、基盤目剥離試験ヒートサイクル試験を行った。その結果を第4表に示す。

第 1 表 - a (1)

成形材料 名 称	(A) SPS1 重量%	(B) 酸化剤可溶性物質			
		(B)(a)成分		(B)(b)成分	
		種 類	重量%	種 類	重量%
実施例 1	8 0	—	—	—	—
実施例 2	8 0	SEBS 1	2 0	—	—
実施例 3	7 0	SEBS 1	2 0	—	—
実施例 4	8 0	コアシェルゴム1	2 0	—	—
実施例 5	7 0	コアシェルゴム1	2 0	—	—
実施例 6	7 6	—	—	—	—
実施例 7	7 6	SEBS 1	2 4	—	—
実施例 8	6 4	SEBS 1	2 4	—	—
実施例 9	7 6	コアシェルゴム1	2 4	—	—
実施例10	6 4	コアシェルゴム1	2 4	—	—
実施例11	7 9	SEBS 1 MASEBS	1 7 4	—	—
実施例12	6 9	SEBS 1 MASEBS	1 7 4	—	—
実施例13	4 5	—	—	HDPE	4 0
実施例14	7 5	—	—	—	—
実施例15	4 5	—	—	P B T	4 0
実施例16	4 5	—	—	T P X	4 0

第 1 表 - a (2)

成形材料 名 称	(B) 酸化剤可溶性物質		(C) 成分 G F	(D) 成分 FAPPE1	その他 の成分
	(B)(c) 成分				
	種 類	重 量 %	重量部	重量部	重量部
実施例 1	炭カル1	2 0	—	—	—
実施例 2	—	—	—	—	—
実施例 3	炭カル1	1 0	—	—	—
実施例 4	—	—	—	—	—
実施例 5	炭カル1	1 0	—	—	—
実施例 6	炭カル1	2 4	1 8	4	—
実施例 7	—	—	1 8	4	—
実施例 8	炭カル1	1 2	1 8	4	—
実施例 9	—	—	1 8	4	—
実施例10	炭カル1	1 2	1 8	4	—
実施例11	—	—	—	—	PPE1 4
実施例12	炭カル1	1 0	—	—	PPE1 4
実施例13	炭カル1	1 5	—	—	—
実施例14	炭カル1	2 5	—	—	PC 67
実施例15	炭カル1	1 5	—	—	—
実施例16	炭カル1	1 5	—	—	—

第 1 表 - b (1)

成形材料 名 称	(A) SPS 7 種類 重量 %	(B) 酸化剤可溶性物質			
		(B)(a)成分		(B)(b)成分	
		種 類	重量 %	種類	重量 %
実施例17	80	EPR SEBS 2	15 5	—	—
実施例18	80	SEBS2	5	PP	15
実施例19	80	—	—	—	—
実施例20	75	EPR SEBS2	10 5	PP	10
実施例21	70	SEBS2	5	PP	15
実施例22	70	EPR SEBS2	15 5	—	—
実施例23	70	EPR SEBS2	10 5	PP	10
実施例24	80	EPR SEBS2	15 5	—	—
実施例25	80	EPR SEBS2	15 5	—	—
実施例26	80	SEBS2	5	PP	15
実施例27	80	—	—	—	—
実施例28	75	EPR SEBS2	10 5	PP	10
実施例29	70	SEBS2	5	PP	15
実施例30	70	EPR SEBS2	15 5	—	—
実施例31	70	EPR SEBS2	10 5	PP	10

第 1 表 - b (2)

成形材料 名 称	(B) 酸化剤可溶性物質		(C) 成分 G F	(D) 成分 FAPPE1
	(B)(c)成分			
	種 類	重量 %	重量部	種 類
実施例17	—	—	—	—
実施例18	—	—	—	—
実施例19	炭カル1	20	—	—
実施例20	—	—	—	—
実施例21	炭カル1	10	—	—
実施例22	炭カル1	10	—	—
実施例23	炭カル1	5	—	—
実施例24	—	—	40	—
実施例25	—	—	40	3
実施例26	—	—	40	3
実施例27	炭カル1	20	40	3
実施例28	—	—	40	3
実施例29	炭カル1	10	40	3
実施例30	炭カル1	10	40	3
実施例31	炭カル1	5	40	3

第 1 表 - c (1)

成形材料 名 称	(A) SPS		(B) 酸化剤可溶性物質			
	種類	重量 %	(B)(a)成分		(B)(b)成分	
			種 類	重量 %	種類	重量 %
実施例32	SPS6	80	SEBS 1 MASEBS	15 5	—	—
実施例33	SPS4	90	SEBS1	10	—	—
実施例34	SPS4	80	SEBS1	20	—	—
実施例35	SPS4	70	SEBS1	20	—	—
実施例36	SPS4	70	コアシェルゴム1	20	—	—
比較例1	SPS4	100	—	—	—	—
比較例2	SPS4	100	—	—	—	—
比較例3	SPS4	100	—	—	—	—
比較例4	SPS4	100	—	—	—	—
参考例1	SPS7	70	コアシェルゴム1	20	—	—

第 1 表 - c (2)

成形材料 名 称	(B) 酸化剤可溶性物質		(C) 成分 G F	(D) 成分 FAPPE1	その他 (PPE1)
	(B)(c)成分				
	種 類	重量%	重量部	重量部	重量部
実施例32	—	—	—	—	5
実施例33	—	—	40	3	—
実施例34	—	—	20	3	—
実施例35	炭カル1	10	20	3	—
実施例36	炭カル1	10	20	3	—
比較例1	—	—	—	—	—
比較例2	—	—	—	—	5
比較例3	—	—	20	—	—
比較例4	—	—	20	3	—
参考例1	炭カル1	10	—	—	—

すべての成形材料の組成物において、(A)，(B)の総和100重量部に対して、酸化防止剤であるIrganox 1010及びPEP-36を各々0.1重量部加えた。また、実施例17～23，25～36，40～45，53～61，68及び70、全ての比較例及び全ての参考例の成形材料の組成物において、(A)，(B)の総和100重量部に対して、核剤であるNA-11を0.5重量部加えた。

(C)，(D)，核剤は、(A)，(B)の総和100重量部とした時の値

第 2 表

工 程	処 理 法		処 理 条 件	
	材 料	使用量	温 度 ($^{\circ}\text{C}$)	時 間 (分)
1 脱脂	—	—	5 0	5
2 水洗	—	—	—	—
3 エッチング	CrO_3 H_2SO_4 97wt%	400g/l 400g/l	7 0	5
4 水洗	—	—	—	—
5 中和還元	HCl 36wt% H_2O_2 30wt%	10ml/l 10ml/l	室温	2
6 極性付与	ポリエチレニミン 水溶液 2wt%	10ml/l	4 0	1
7 キャタライジング	HCl 36wt% エニレックスCT ¹⁾	100ml/l 50ml/l	3 5	3
8 水洗	—	—	—	—
9 アクセレーティング	H_2SO_4 97wt%	100ml/l	3 5	2
10 水洗	—	—	—	—
11 化学ニッケル	オムニシールド 1580 ²⁾	—	4 2	5
12 水洗	—	—	—	—
13 コンディショニング	PDC ³⁾	10ml/l	—	—
14 水洗	—	—	—	—
15 電気銅メッキ	UBAC-EP ⁴⁾	3A/dm ²	3 0	5 5
16 水洗	—	—	—	—
17 電気半光沢 ニッケルメッキ	BT L ⁵⁾	4A/dm ²	5 0	2 2
18 電気光沢 ニッケルメッキ	# 6 6 ⁶⁾	4A/dm ²	5 0	2 0
19 水洗	—	—	—	—
20 電気クロムメッキ	K-40 ⁷⁾	15A/dm ²	4 0	3
21 水洗	—	—	—	—
22 乾燥	—	—	8 0	6 0

1), 3)～7): 荏原ユージライト(株)社製 2): シブレイ・ファースト(株)社製

第 3 表

工 程	処 理 法		処 理 条 件	
	材 料	使用量	温度 (°C)	時間 (分)
1 脱脂	—	—	5 0	5
2 水洗	—	—	—	—
3 エッチング	CrO_3 97wt% H_2SO_4	400g/l 400g/l	7 0	5
4 水洗	—	—	—	—
5 中和還元	HCl 36wt% H_2O_2 30wt%	10ml/l 10ml/l	室温	2
6 キャタライジング	HCl 36wt% エレニックスCT ²⁾	100ml/l 50ml/l	3 5	3
7 水洗	—	—	—	—
8 アクセレーティング	H_2SO_4 97wt%	100ml/l	3 5	2
9 水洗	—	—	—	—
10 化学ニッケル	オムニシールド 1580 ²⁾	—	4 2	5
11 水洗	—	—	—	—
12 コンディショニング	PDC ³⁾	10ml/l	—	—
13 水洗	—	—	—	—
14 電気銅メッキ	UBAC-EP ⁴⁾	3A/dm ²	3 0	5 5
15 水洗	—	—	—	—
16 電気半光沢 ニッケルメッキ	BT L ⁵⁾	4A/dm ²	5 0	2 2
17 電気光沢 ニッケルメッキ	# 6 6 ⁶⁾	4A/dm ²	5 0	2 0
18 水洗	—	—	—	—
19 電気クロムメッキ	K-40 ⁷⁾	15A/dm ²	4 0	3
20 水洗	—	—	—	—
21 乾燥	—	—	8 0	6 0

1), 3)~7): 荏原ユーザライト(株)社製
2): シプレイ・ファーマーイースト(株)社製

第 4 表 - a

		メッキ 方法	ピーリング 強度 (kg/cm)	基 盤 目 剥 離 試 験	ヒートサイク ル
実 施 例	1	第 2 表	1.4	◎	◎
	2	第 2 表	1.4	◎	◎
	3	第 2 表	1.3	◎	◎
	4	第 2 表	1.2	◎	◎
	5	第 2 表	1.5	◎	◎
	6	第 2 表	1.3	◎	◎
	7	第 2 表	1.3	◎	◎
	8	第 2 表	1.3	◎	◎
	9	第 2 表	1.2	◎	◎
	10	第 2 表	1.4	◎	◎
	11	第 2 表	1.3	◎	◎
	12	第 2 表	1.5	◎	◎
	13	第 2 表	1.5	◎	◎
	14	第 2 表	1.2	◎	◎
	15	第 2 表	1.3	◎	◎
	16	第 2 表	1.2	◎	◎
	17	第 2 表	1.4	◎	◎
	18	第 2 表	1.3	◎	◎
	19	第 2 表	1.4	◎	◎
	20	第 2 表	1.2	◎	◎
	21	第 2 表	1.0	◎	◎
	22	第 2 表	1.4	◎	◎
	23	第 2 表	1.3	◎	◎
	24	第 2 表	1.4	◎	◎
	25	第 2 表	1.5	◎	◎
	26	第 2 表	1.3	◎	◎
	27	第 2 表	1.4	◎	◎
	28	第 2 表	1.5	◎	◎
	29	第 2 表	1.5	◎	◎
	30	第 2 表	1.2	◎	◎
	31	第 2 表	1.3	◎	◎
	32	第 2 表	1.0	◎	◎
	33	第 2 表	1.0	◎	◎
	34	第 2 表	1.0	◎	◎
	35	第 2 表	1.0	◎	◎
	36	第 2 表	1.4	◎	◎

第 4 表 - b

		メッキ 方法	ピーリング 強度 (kg/cm)	基 盤 目 剥 離 試 験	ヒートサイク ル
比 較 例	1	第 2 表	0.1	×	×
	2	第 2 表	0.1	×	×
	3	第 2 表	0.1	×	×
	4	第 2 表	0.1	×	×
参	1	第 3 表	0.5	△	△

実施例 37～45

第5表の様に配合した。但し、すべての組成物には酸化防止剤として、Irganox 1010及びPEP-36を、(A)と(B)の総和100重量部に対し、各々0.1重量部ずつ加えた。

得られた組成物を二軸混練機を用いて、300℃で熔融混練を行った。これらを金型温度80℃又は150℃で縦80mm，横80mm，厚み3mmの平板に射出成形した後、150℃，1時間で熱処理を施したものと、施さないものを作成した。次いで、第6表に示す工程のメッキ条件でメッキを行い、メッキ成形体を得た。

得られたメッキ成形体について、碁盤目剥離試験，ピーリング強度試験、ヒートサイクル試験を実施した。得られた結果を第7表に示す。

第5表 - a

	(A) SPS 種類 重量%	(B) 酸化剤可溶性物質			
		(B)(a)成分		(B)(b)成分	
		種類	重量%	種類	重量%
実施例37	SPS1 75	SEBS 1 MASEBS	20 5	—	—
実施例38	SPS1 69	SEBS 2	4	P P	17
実施例39	SPS1 79	コアシェルゴム1	21	—	—
実施例40	SPS5 80	SEBS2 E P R	5 15	—	—
実施例41	SPS5 80	SEBS2 E P R	5 15	—	—
実施例42	SPS5 80	SEBS2 E P R	5 15	—	—
実施例43	SPS5 80	SEBS2 E P R	5 15	—	—
実施例44	SPS5 80	SEBS2 E P R	5 15	—	—
実施例45	SPS5 80	SEBS2 E P R	5 15	—	—

第 5 表 - b

成形材料 名 称	(B) 成分		(C) 成分 G F	(D) 成分 FAPPE2	その他の 成分	
	(B)(c)成分					
	種 類	重量%	重量部	重量部	重量部	
実施例37	—	—	1 9	5	—	
実施例38	炭カル3	1 0	—	—	PPE2	4
実施例39	—	—	4 0	4	PPE2 FFR	4 0.5
実施例40	—	—	4 0	3	NA-11	0.5
実施例41	—	—	4 0	3	—	
実施例42	—	—	4 0	3	NA-11 PEG	0.5 2
実施例43	—	—	4 0	3	NA-11	0.5
実施例44	—	—	4 0	3	NA-11	0.5
実施例45	—	—	4 0	3	—	

(C), (D), 核剤は、(A), (B) の総和を100 重量部とした時の値

第 6 表

工 程	処 理 法		処 理 条 件	
	材 料	使用量	温度 (°C)	時間 (分)
1 脱脂	—	—	5 0	5
2 水洗	—	—	—	—
3 エッチング	CrO_3 H_2SO_4 97wt%	400g/l 400g/l	7 0	5
4 水洗	—	—	—	—
5 中和還元	HCl 36wt% H_2O_2 30wt%	10ml/l 10ml/l	室温	2
6 極性付与	エニックスNW ¹⁾	10ml/l	4 0	1
7 キャタライジング	HCl 36wt% エニックスCT ²⁾	100ml/l 50ml/l	3 5	3
8 水洗	—	—	—	—
9 アクセレーティング	H_2SO_4 97wt%	100ml/l	3 5	2
10 水洗	—	—	—	—
11 化学ニッケル	オムニシールド 1580 ³⁾	—	4 2	5
12 水洗	—	—	—	—
13 コンディショニング	PDC ⁴⁾	10ml/l	—	—
14 水洗	—	—	—	—
15 電気銅メッキ	UBAC-EP ⁵⁾	3A/dm ²	3 0	5 5
16 水洗	—	—	—	—
17 電気半光沢 ニッケルメッキ	BTL ⁶⁾	4A/dm ²	5 0	2 2
18 電気光沢 ニッケルメッキ	# 6 6 ⁷⁾	4A/dm ²	5 0	2 0
19 水洗	—	—	—	—
20 電気クロムメッキ	K-40 ⁸⁾	15A/dm ²	4 0	3
21 水洗	—	—	—	—
22 乾燥	—	—	8 0	6 0

1), 2), 4) ~ 8): 荏原ユージライト(株)社製

3): シブレイ・ファーイースト(株)社製

第 7 表

	金型温度 (°C)	熱処理	結晶化度 (%)	ピーリング 強度 kg/cm	基盤目 剝離	ヒートサイクル
実施例 3 7	1 5 0	無	3 8	1 . 6	◎	◎
実施例 3 8	1 5 0	無	3 5	1 . 7	◎	◎
実施例 3 9	8 0	無	3 1	1 . 7	◎	◎
実施例 4 0	1 5 0	無	4 0	1 . 2	◎	◎
実施例 4 1	1 5 0	無	3 0	0 . 9	△	○
実施例 4 2	1 5 0	無	4 5	1 . 7	◎	◎
実施例 4 3	8 0	無	3 0	0 . 9	△	○
実施例 4 4	8 0	有	4 0	1 . 2	◎	◎
実施例 4 5	8 0	無	8	0 . 6	△	△

実施例 4 6 ～ 5 2

第 8 表の様に配合した。但し全組成物とも、(A) と (B) の総和 1 0 0 重量部に対し、酸化防止剤としてIrganox 1010, PEP-36を各々 0.1重量部、核剤として NA-11を 0.5重量部加えた。

得られた組成物を二軸混練機を用いて、2 9 0 °Cで熔融混練を行った。得られたペレットを成型時の設定バレル温度、金型温度を第 8 表の様にして、縦 8 0 m m, 横 8 0 m m, 厚み 3 m mの平板に射出成形した後、第 9 表に示すメッキ工程でメッキを行い、メッキ成形体を得た。

得られたメッキ成形体について、碁盤目剝離試験、ピーリング強度試験、ヒートサイクル試験を実施した。又、成形体の表面付近のドメイン形状を走査型電子顕微鏡にて断面方向から観察した。得られた結果を第 1 0 表に示す。

実施例 5 3 ～ 6 1

第 8 表の様に配合した。但し全組成物とも、(A) と (B) の総和 1 0 0 重量部に対し、酸化防止剤としてIrganox 1010, PEP-36を各々 0.1重量部、核剤として NA-11を 0.5重量部加えた。

得られた組成物を二軸混練機を用いて、2 9 0 °Cで熔融混練を行った。得られたペレットを成型時の設定バレル温度、金型温度を第 8 表の様にして、縦 8 0 m m, 横 8 0 m m, 厚み 3 m mの平板に射出成形した後、第 9 表に示すメッキ工程でメッキを行い、メッキ成形体を得た。

得られたメッキ成形体について、成形体中の S P S の重量平均分子量を測定した。更に、碁盤目剝離試験、ピーリング強度試験、ヒートサイクル試験を実施した。又、成形体の表面付近のドメイン形状を走査型電子顕微鏡にて断面方向から観察した。得られた結果を第 1 0 表に示す。

第 8 表 - a (1)

	組 成 物						
	(A) S P S		(B)酸化剤可溶性物質				可塑剤 (PEG)
	SPS2	SPS3	(B)-(a)(b)成分		(B)-(c)成分		
	wt%	wt%	種類	wt%	種類	wt%	重量部
実施例46	8 0	—	コアシルゴム1	2 0	—	—	—
実施例47	8 0	—	—	—	炭カル4	2 0	—
実施例48	8 0	—	SEBS3	2 0	—	—	—
実施例49	8 0	—	EPR	2 0	—	—	—
実施例50	8 0	—	P P	2 0	—	—	—
実施例51	7 8	—	EPR	2 0	—	—	2
実施例52	—	7 8	EPR	2 0	—	—	2

第 8 表 - a (2)

	金 型 温 度 ℃	設 定 温 度 ℃
実施例46	80	285
実施例47	80	285
実施例48	80	285
実施例49	80	285
実施例50	80	285
実施例51	80	285
実施例52	80	285

第 8 表 - b (1)

	(A) S P S		(B)酸化剤可溶性物質			
	SPS5 wt%	SPS3 wt%	(B)-(a)成分		(B)-(c)成分	
			種 類	wt%	種 類	wt%
実施例53	80	—	E P R SEBS 2	15 5	—	—
実施例54	80	—	E P R SEBS 2	15 5	—	—
実施例55	80	—	E P R SEBS 2	15 5	—	—
実施例56	80	—	E P R SEBS 2	15 5	—	—
実施例57	—	80	E P R SEBS 2	15 5	—	—
実施例58	80	—	コアシェルゴム1	20	—	—
実施例59	80	—	—	—	炭カル4	20
実施例60	80	—	EPR	20	—	—
実施例61	—	80	EPR	20	—	—

第 8 表 - b (2)

	(C) 成分GF	(D) 成分 FAPPE 1	可塑剤 PEG	金型温度 ℃	設定温度 ℃
	重量部	重量部	重量部		
実施例53	40	3	—	150	300
実施例54	40	3	2	150	300
実施例55	40	3	—	80	300
実施例56	40	3	—	150	270
実施例57	40	3	—	150	300
実施例58	40	3	—	150	300
実施例59	40	3	—	150	300
実施例60	40	3	—	150	300
実施例61	40	3	—	80	270

第 9 表

工 程	処 理 法		処理条件	
	材 料	使用量	温度 (°C)	時間 (分)
1 脱脂	—	—	5 0	5
2 水洗	—	—	—	—
3 エッチング	CrO_3 H_2SO_4 97wt%	400g/l 400g/l	7 0	1 5
4 水洗	—	—	—	—
5 中和還元	HCl 36wt% H_2O_2 30wt%	10ml/l 10ml/l	室温	2
6 極性付与	エニレックスNW ¹⁾	10ml/l	4 0	1
7 キタライジング	HCl 36wt% エニレックスCT ²⁾	100ml/l 50ml/l	3 5	3
8 水洗	—	—	—	—
9 アクセレーティング	H_2SO_4 97wt%	100ml/l	3 5	2
10 水洗	—	—	—	—
11 化学ニッケル	オムニシールド 1580 ³⁾	—	4 2	5
12 水洗	—	—	—	—
13 コンディショニング	PDC ⁴⁾	10ml/l	—	—
14 水洗	—	—	—	—
15 電気銅メッキ	UBAC-EP ⁵⁾	3A/dm ²	3 0	5 5
16 水洗	—	—	—	—
17 電気半光沢 ニッケルメッキ	BTL ⁶⁾	4A/dm ²	5 0	2 2
18 電気光沢 ニッケルメッキ	# 66 ⁷⁾	4A/dm ²	5 0	2 0
19 水洗	—	—	—	—
20 電気クロムメッキ	K-40 ⁸⁾	15A/dm ²	4 0	3
21 水洗	—	—	—	—
22 乾燥	—	—	8 0	6 0

1), 2), 4)~8): 荏原ユーザライト(株)社製

3): シブレイ・ファーマーイースト(株)社製

第 10 表 - a

	ドメイン形状			ピーリング 強度 kg/cm	基盤目 剝離	ヒート サイクル
	長軸長 μm	短軸長 μm	長軸長 ／ 短軸長			
実施例46	0.32	0.30	1.07	1.4	◎	◎
実施例47	1.8	1.5	1.20	1.5	◎	◎
実施例48	1.98	0.43	4.60	1.2	○	○
実施例49	5.80	1.63	3.56	1.1	△	○
実施例50	6.23	1.74	3.58	1.2	△	○
実施例51	2.34	1.08	2.17	1.6	◎	◎
実施例52	2.42	0.97	2.49	1.5	◎	◎

第 10 表 - b

	成形体中の SPSの平均 重量分子量	ドメイン形状		ピーリング 強度 kg/cm	基盤目 剝離	ヒート サイクル
		長軸長 μm	長軸 ／ 短軸			
実施例53	300,000	7	7	1.2	◎	◎
実施例54	300,000	5	3	1.7	◎	◎
実施例55	300,000	20	7	0.8	△	○
実施例56	300,000	18	8	0.8	△	○
実施例57	410,000	18	7	0.8	△	○
実施例58	300,000	1	0.3	1.7	◎	◎
実施例59	300,000	1	4	1.7	◎	◎
実施例60	300,000	20	7	0.8	△	○
実施例61	410,000	25	10	0.6	△	△

実施例 6 2 ～ 6 8, 参考例 2

第 1 1 表の様に配合した。但し、全組成物に、(A) と (B) の総和 1 0 0 重量部に対し、酸化防止剤として、Irganox 1010, PEP36 を各々 0.1 重量部、核剤として、NA-11を 0.5重量部配合した。

但し、用いた酸化剤可溶性粒子状弾性体は、コアシェルゴム1(メタブレン S-2001:平均粒子径 $0.2 \sim 0.3 \mu\text{m}$), コアシェルゴム2(メタブレン C-132 :平均粒子径 $0.08 \mu\text{m}$)、コアシェルゴム3(メタブレン E-970: 平均粒子径 $0.8 \mu\text{m}$) である。

こうして得た組成物を、それぞれ二軸混練機を用いて 300°C で熔融混練を行った。

これらを金型温度 50°C で、縦 80mm , 横 80mm , 厚み 3mm の平板に射出成形した後、第 9 表に示す方法でメッキを行い、メッキ成形体を得た。

得られたメッキ成形体について、碁盤目剥離試験, ピーリング強度試験, ヒートサイクル試験を実施した。得られた物性の結果を第 1 2 表に示す。

第 1 1 表 - a

	(A) SPS1 wt%	(B) - (a) 成分			
		種 類	wt%	種 類	wt%
実施例 62	8 0	コアシェルゴム2	2 0	—	—
実施例 63	8 0	コアシェルゴム1	2 0	—	—
実施例 64	6 4	コアシェルゴム1	2 4	—	—
実施例 65	7 6	コアシェルゴム1	1 2	SEBS 1	1 2
実施例 66	6 4	コアシェルゴム1	1 2	SEBS 1 MASEBS	1 0 2
実施例 67	6 4	コアシェルゴム1	1 2	SEBS 1	1 2
実施例 68	8 0	コアシェルゴム1	2 0	—	—
参考例 2	8 0	コアシェルゴム3	2 0	—	—

第 1 1 表 - 1 b

	(B)-(c) 成分		(C) 成分 GF	(D) 成分
	種 類	重 量 %	重 量 部	種 類 / 重 量 部
実施例 62	—	—	—	—
実施例 63	—	—	—	—
実施例 64	炭カ2	1 2	1 8	FAPPE2 / 2
実施例 65	—	—	1 8	FAPPE2 / 2
実施例 66	炭カ2	1 2	1 8	FAPPE2 / 2
実施例 67	炭カ2	1 2	1 8	FAPPE2 / 2
実施例 68	—	—	4 0	FAPPE2 / 3
参考例 2	—	—	4 0	FAPPE2 / 3

第 1 2 表

	ピーリング 強度 kg/cm	碁盤目剥離	ヒートサイクル
実施例62	1.2	○	○
実施例63	1.4	◎	○
実施例64	1.6	◎	◎
実施例65	1.5	◎	◎
実施例66	1.7	◎	◎
実施例67	1.7	◎	◎
実施例68	1.4	◎	◎
参考例2	0.5	△	△

実施例 69, 参考例 3 ~ 5

第 13 表の様に配合した。但し、全組成物とも、(A) と (B) の総和 100 重量部に対し、酸化防止剤として Irganox 1010、PEP-36 をそれぞれ 0.1 重量部ずつ、核剤として NA-11 を 0.5 重量部添加した。

得られた組成物を、二軸混練機を用い 300℃ で熔融混練を行い金型温度 80℃ にて、縦 80 mm、横 80 mm、厚み 3.0 mm の平板を射出成形した。次いで、前記第 9 表の方法でメッキ処理し、メッキ成形体を得た。

得られたメッキ成形体の基盤目剝離試験、ヒートサイクル試験、ピーリング強度試験を行った。

結果を第 14 表に示す。

但し酸化剤可溶性無機化合物として炭酸カルシウム、

炭カル 5 : スーパー S (丸尾カルシウム 社製: 平均粒子径 8.18 μ m,
粒子系変位係数 0.86)

炭カル 6 : スーパー SSS (丸尾カルシウム 社製: 平均粒子径 5.27 μ m,
粒子系変位係数 0.85)

炭カル 7 : R 重炭 (丸尾カルシウム 社製: 平均粒子径 30.48 μ m
粒子系変位係数 0.375)

炭カル 8 : ナックス #20 (丸尾カルシウム 社製: 平均粒子径 3.13 μ m
粒子系変位係数 0.74)

を用いた。

第 1 3 表

	組 成 物				
	(A) SPS 5	(B)-(c)成分		(C) 成分GF	(D) 成分 FAPPE 1
	重量%	種 類	wt%	重量部	重量部
参考例 3	8 0	炭カル 5	2 0	4 0	3
参考例 4	8 0	炭カル 6	2 0	4 0	3
参考例 5	8 0	炭カル 7	2 0	4 0	3
実施例 6 9	8 0	炭カル 8	2 0	4 0	3

第 1 4 表

	物 性		
	ビ-リング 強度 kg/cm	碁盤目剥離	ヒートサイクル
参考例 3	0 . 5	△	△
参考例 4	0 . 7	△	△
参考例 5	0 . 6	△	△
実施例 6 9	1 . 4	◎	◎

実施例 70, 参考例 6

第 15 表の様に配合した。但し、全組成物とも、(A) と (B) の総和 100 重量部に対し、酸化防止剤として Irganox 1010、PEP-36 をそれぞれ 0.1 重量部ずつ、核剤として NA-11 を 0.5 重量部添加した。

得られた組成物を、二軸混練機を用い 300℃ で熔融混練を行い金型温度 80℃ にて、縦 80 mm、横 80 mm、厚み 3.0 mm の平板を射出成形した。

得られた成形体を、絶乾状態（シリカゲル入りのデシケーター内、25℃）に 7 日間保管した物と、水中（水温 25℃）で 7 日間保管した物を、第 9 表の方法でメッキ処理し、メッキ成形体を得た。

得られたメッキ成形体の基盤目剥離試験、ヒートサイクル試験、ピーリング強度試験を行った。

尚、メッキ処理直前に上記 2 つの成形体の含有水分量を、カールフィッシャー法で測定した。結果を併せて第 16 表に示す。

第 15 表

	(A) SPS 1	(B)-(a) 成分		(C) 成分 GF	(D) 成分 FAPPE 1
	重量 %	種 類	wt %	重量部	重量部
実施例 70	70	コアシェルゴム 1	30	40	3
参考例 6	70	コアシェルゴム 1	30	40	3

第 16 表

	保管 方法	含有 水分 ppm	ピーリング 強度 kg/cm	基盤目剥離	ヒートサイクル
実施例 70	絶乾	1000	1.0	◎	◎
参考例 6	水中	5000	0.6	△	△

産業上の利用可能性

本発明によれば、メッキスキップ等が抑制され、かつ皮膜のメッキ密着強度の高いＳＰＳ含有メッキ成形体を、工業的に安定に効率よく製造することができる。

本発明のＳＰＳ含有メッキ成形体は、例えばプリント基板，ＭＩＤ（射出成形回路基板），電磁波シールド等の電気・電子材料、家庭電化製品等の精密部品などに好適に用いられる。

請求の範囲

1. (A) シンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体 20～99 重量%と、(B) (a) 酸化剤可溶性ゴム状弾性体、(b) 酸化剤可溶性熱可塑性樹脂及び(c) 酸化剤可溶性無機化合物の中から選ばれた少なくとも一種 80～1 重量%とからなる樹脂組成物より形成される成形体であって、メッキ処理されていることを特徴とするメッキ成形体。
2. (A) シンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体 20～99 重量%、(B) (a) 酸化剤可溶性ゴム状弾性体、(b) 酸化剤可溶性熱可塑性樹脂及び(c) 酸化剤可溶性無機化合物の中から選ばれた少なくとも一種 80～1 重量%、および(C) (A) 成分と(B) 成分の合計 100 重量部に対して 1～350 重量部のガラス系無機充填剤とからなる樹脂組成物より形成される成形体であって、メッキ処理されていることを特徴とするメッキ成形体。
3. (A) シンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体 20～99 重量%、(B) (a) 酸化剤可溶性ゴム状弾性体、(b) 酸化剤可溶性熱可塑性樹脂及び(c) 酸化剤可溶性無機化合物の中から選ばれた少なくとも一種 80～1 重量%、(C) (A) 成分と(B) 成分の合計 100 重量部に対して 1～350 重量部のガラス系無機充填剤、および(D) (A) 成分との相溶性または親和性を有し、かつ極性基を有する重合体 0.5～10 重量部とからなる樹脂組成物より形成される成形体であって、メッキ処理されていることを特徴とするメッキ成形体。

4. (A) シンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体 20～99 重量%と、(B) (a) 酸化剤可溶性ゴム状弾性体、(b) 酸化剤可溶性熱可塑性樹脂及び(c) 酸化剤可溶性無機化合物から選ばれる少なくとも1種 80～1 重量%、および必要に応じて(C) (A) 成分と(B) 成分の合計 100 重量部に対して 1～350 重量部のガラス系無機充填剤および/または(D) (A) 成分との相溶性または親和性を有し、かつ極性基を有する重合体 0.5～10 重量部とからなる樹脂組成物より形成される成形体であって、表面から深さ 100 μ m までの表皮 SPS の結晶化度が 15% 以上であり、かつメッキ処理されていることを特徴とするメッキ成形体。

5. (A) シンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体 20～99 重量%と、(B) (a) 酸化剤可溶性ゴム状弾性体、(b) 酸化剤可溶性熱可塑性樹脂及び(c) 酸化剤可溶性無機化合物から選ばれる少なくとも1種 80～1 重量%、および必要に応じて(C) (A) 成分と(B) 成分の合計 100 重量部に対して 1～350 重量部のガラス系無機充填剤および/または(D) (A) 成分との相溶性または親和性を有し、かつ極性基を有する重合体 0.5～10 重量部とからなる樹脂組成物より形成される成形体であって、表面から深さ 50 μ m までの該(B) 成分の形成するドメインの長軸長/短軸長が 10 以下であり、かつメッキ処理されていることを特徴とするメッキ成形体。

6. (A) シンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体 20～99 重量%と、(B) (a) 酸化剤可溶性ゴム状弾性体、(b) 酸化剤可溶性熱可塑性樹脂及び(c) 酸化剤可溶性無機化合物から選ばれ

る少なくとも1種80～1重量%、および必要に応じて(C)(A)成分と(B)成分の合計100重量部に対して1～350重量部のガラス系無機充填剤および/または(D)(A)成分との相溶性または親和性を有し、かつ極性基を有する重合体0.5～10重量部とからなる樹脂組成物より形成される成形体であって、表面から深さ50 μ mまでの該(B)成分の形成するドメインの長軸長/短軸長が10以下であり、かつ該(B)成分の形成するドメインの長軸長が5 μ m以下であり、かつメッキ処理されていることを特徴とするメッキ成形体。

7. (A) シンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体100重量部に対して、(B)(a') 平均粒子径0.5 μ m以下の酸化剤可溶性粒子状弾性体1～100重量部を配合してなる樹脂組成物より形成される成形体であって、メッキ処理されていることを特徴とするメッキ成形体。

8. (A) シンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体100重量部に対して、(B)(c') 平均粒子径6 μ m以下、粒子径変異係数0.8以下である酸化剤可溶性無機化合物3～100重量部からなる樹脂組成物より形成される成形体であって、メッキ処理されていることを特徴とするメッキ成形体。

9. (A) シンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体(SPS)20～99重量%と、(B)(a) 酸化剤可溶性ゴム状弾性体、(b) 酸化剤可溶性熱可塑性樹脂及び(c) 酸化剤可溶性無機充填材から選ばれる少なくとも1種80～1重量%、および必要に応じて(C)(A)成分と(B)成分の合計100重量部に対して1～35

0 重量部のガラス系無機充填剤および／または（D）（A）成分との相溶性または親和性を有し、かつ極性基を有する重合体 0.5～10 重量部とからなる樹脂組成物より形成される成形体であって、成形体中の水分が 4,000 ppm 以下であり、かつメッキ処理されていることを特徴とするメッキ成形体。

10. （A）シンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体 20～99 重量％と、（B）（a）酸化剤可溶性ゴム状弾性体、（b）酸化剤可溶性熱可塑性樹脂及び（c）酸化剤可溶性無機化合物の中から選ばれた少なくとも一種 80～1 重量％とからなる樹脂組成物を成形してなる成形体を、表面粗化したのち、極性を付与し、次いでメッキ処理することを特徴とするメッキ成形体の製造方法。

11. （A）シンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体 20～99 重量％、（B）（a）酸化剤可溶性ゴム状弾性体、（b）酸化剤可溶性熱可塑性樹脂及び（c）酸化剤可溶性無機化合物の中から選ばれた少なくとも一種 80～1 重量％、および（C）（A）成分と（B）成分の合計 100 重量部に対して 1～350 重量部のガラス系無機充填剤とからなる樹脂組成物より形成される成形体を、表面粗化したのち、極性を付与し、次いでメッキ処理することを特徴とするメッキ成形体の製造方法。

12. （A）シンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体 20～99 重量％、（B）（a）酸化剤可溶性ゴム状弾性体、（b）酸化剤可溶性熱可塑性樹脂及び（c）酸化剤可溶性無機化合物の中から選ばれた少なくとも一種 80～1 重量％、（C）（A）成分と（B）成

分の合計 100 重量部に対して 1～350 重量部のガラス系無機充填剤、および (D) (A) 成分との相溶性または親和性を有し、かつ極性基を有する重合体 0.5～10 重量部とからなる樹脂組成物より形成される成形体を、表面粗化したのち、極性を付与し、次いでメッキ処理することを特徴とするメッキ成形体の製造方法。

13. (A) シンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体 20～99 重量%と、(B) (a) 酸化剤可溶性ゴム状弾性体、(b) 酸化剤可溶性熱可塑性樹脂及び (c) 酸化剤可溶性無機化合物から選ばれる少なくとも 1 種 80～1 重量%、および必要に応じて (C) (A) 成分と (B) 成分の合計 100 重量部に対して 1～350 重量部のガラス系無機充填剤および/または (D) (A) 成分との相溶性または親和性を有し、かつ極性基を有する重合体 0.5～10 重量部とからなる樹脂組成物より形成される成形体であって、表面から深さ 10.0 μm までの表皮 SPS の結晶化度が 15% 以上である成形体を、表面粗化したのち、極性を付与し、次いでメッキ処理することを特徴とするメッキ成形体の製造方法。

14. (A) シンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体 20～99 重量%と、(B) (a) 酸化剤可溶性ゴム状弾性体、(b) 酸化剤可溶性熱可塑性樹脂及び (c) 酸化剤可溶性無機化合物から選ばれる少なくとも 1 種 80～1 重量%、および必要に応じて (C) (A) 成分と (B) 成分の合計 100 重量部に対して 1～350 重量部のガラス系無機充填剤および/または (D) (A) 成分との相溶性または親和性を有し、かつ極性基を有する重合体 0.5～10 重量部とからなる樹脂組成物より形成される成形体であって、表面から深さ 50 μm

mまでの該（B）成分の形成するドメインの長軸長／短軸長が10以下である成形体を、表面粗化したのち、極性を付与し、次いでメッキ処理することを特徴とするメッキ成形体の製造方法。

15. （A）シンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体20～99重量％と、（B）（a）酸化剤可溶性ゴム状弾性体，（b）酸化剤可溶性熱可塑性樹脂及び（c）酸化剤可溶性無機化合物から選ばれる少なくとも1種80～1重量％、および必要に応じて（C）（A）成分と（B）成分の合計100重量部に対して1～350重量部のガラス系無機充填剤および／または（D）（A）成分との相溶性または親和性を有し、かつ極性基を有する重合体0.5～10重量部とからなる樹脂組成物より形成される成形体であって、表面から深さ50μmまでの該（B）成分の形成するドメインの長軸長／短軸長が10以下であり、かつ該（B）成分の形成するドメインの長軸長が5μm以下である成形体を、表面粗化したのち、極性を付与し、次いでメッキ処理することを特徴とするメッキ成形体の製造方法。

16. （A）シンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体100重量部に対して、（B）（a'）平均粒子径0.5μm以下の酸化剤可溶性粒子状弾性体1～100重量部を配合してなる樹脂組成物より形成される成形体を、表面粗化したのち、極性を付与し、次いでメッキ処理することを特徴とするメッキ成形体の製造方法。

17. （A）シンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体100重量部に対して、（B）（c'）平均粒子径6μm以下，粒子径変異係数0.8以下である酸化剤可溶性無機化合物3～100重量部から

なる樹脂組成物より形成される成形体を、表面粗化したのち、極性を付与し、次いでメッキ処理することを特徴とするメッキ成形体の製造方法。

18. (A) シンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体 20～99 重量%と、(B) (a) 酸化剤可溶性ゴム状弾性体、(b) 酸化剤可溶性熱可塑性樹脂及び (c) 酸化剤可溶性無機化合物から選ばれる少なくとも 1 種 80～1 重量%、および必要に応じて (C) (A) 成分と (B) 成分の合計 100 重量部に対して 1～350 重量部のガラス系無機充填剤および/または (D) (A) 成分との相溶性または親和性を有し、かつ極性基を有する重合体 0.5～10 重量部とからなる樹脂組成物より形成される成形体であって、成形体中の水分が 4,000 ppm 以下である成形体を、表面粗化したのち、極性を付与し、次いでメッキ処理することを特徴とするメッキ成形体の製造方法。

19. (A) シンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体 100 重量部に対して、(B) (c') 平均粒子径 6 μ m 以下、粒子径変異係数 0.8 以下である酸化剤可溶性無機化合物 3～100 重量部からなる樹脂組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP96/02105

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl⁶ C08J7/06, C25D5/56, C23C18/16, B32B15/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl⁶ C08J7/06, C25D5/56, C23C18/16, B32B15/08

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926 - 1996
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971 - 1996
Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994 - 1996

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, 2-143851, A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), June 1, 1990 (01. 06. 90), Claim; page 4, upper part, right column, lines 7 to 10; page 5, upper part, left column, lines 5 to 12, lower part, left column, lines 3 to 5 & US, 5004649, A	1, 2
A	JP, 49-87763, A (Showa Denko K.K.), August 22, 1974 (22. 08. 74), Claim; page 4, upper part, right column, line 19 to lower part, right column, last line; table 2 (Family: none)	1 - 19
A	JP, 57-123231, A (Toyobo Co., Ltd.), July 31, 1982 (31. 07. 82), Claim; page 3, upper part, right column, line 16 to lower part, right column, 5th line from the bottom; table 2 & US, 4452858, A	1 - 19

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

October 18, 1996 (18. 10. 96)

Date of mailing of the international search report

October 29, 1996 (29. 10. 96)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
INT. Cl. ⁶ C08J 7/06, C25D 5/56, C23C18/16, B32B15/08		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))		
INT. Cl. ⁶ C08J 7/06, C25D 5/56, C23C18/16, B32B15/08		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
日本国実用新案公報 1926-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-1996年 日本国登録実用新案公報 1994-1996年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P, 2-143851, A (出光興産株式会社), 1. 6月. 1990 (01. 06. 90), クレーム, 第4頁上段右欄第7~10行, 第5頁上段左欄第5~12行, 同頁下段左欄第3~5行, &US, 5004649, A	1, 2
A	J P, 49-87763, A (昭和電工株式会社), 22. 8月. 1974 (22. 08. 74), クレーム, 第4頁上段右欄第19行乃至同頁下段右欄末行, 表2 (ファミリーなし)	1-19
A	J P, 57-123231, A (東洋紡績株式会社), 31. 7月. 1982 (31. 07. 82), クレーム, 第3頁上段右欄第16行乃至同頁下段右欄表下 第5行, 表2, &US, 4452858, A	1-19
☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 18. 10. 96	国際調査報告の発送日 29.10.96	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 井出 隆一 印 電話番号 03-3581-1101 内線 3429	