

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2006 年 6 月 1 日 (01.06.2006)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2006/057372 A1

(51) 国際特許分類:
C08J 7/06 (2006.01) C08L 77/00 (2006.01)
C23C 18/24 (2006.01)

(74) 代理人: 古谷 聡, 外 (FURUYA, Satoshi et al.); 〒
1030007 東京都中央区日本橋浜町 2 - 17 - 8 浜
町花長ビル 6 階 Tokyo (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/021744

(22) 国際出願日: 2005 年 11 月 21 日 (21.11.2005)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2004-341448
2004 年 11 月 26 日 (26.11.2004) JP

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が
可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR,
BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,
ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR,
LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU,
SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT,
TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可
能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD,
SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY,
KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG,
CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE,
IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される
各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ダイセル
ポリマー株式会社 (DAICEL POLYMER LTD.) [JP/JP];
〒1088230 東京都港区港南 2 丁目 1 8 番 1 号 Tokyo
(JP). ダイセル化学工業株式会社 (DAICEL CHEMI-
CAL INDUSTRIES, LTD.).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 田井 利弘 (TAI,
Toshihiro). 顧 蔚紅 (GU, Weihong). 泉谷 辰雄 (IZU-
MIYA, Tatsuo).

(54) Title: PLATED RESIN MOLDING

(54) 発明の名称: メッキ樹脂成形体

(57) Abstract: A plated resin molding having a high deposit adhesion strength. The plated resin molding comprises: a resin molding which is made of a resin composition comprising (A) a polyamide resin having a quantity of heat of crystal fusion of 10 J/g or larger and (B) a thermoplastic resin other than the polyamide resin (A) (and other than polyphenylene ether resins) and optionally containing (C) a compatibilizing agent and in which the amorphous part of the ingredient (A) has been removed at least partly; and a metal deposit layer formed on the surface of the resin molding. The resin molding has not been etched with an acid containing chromium and/or manganese.

(57) 要約: 本発明は、メッキの密着強度の高いメッキ樹脂成形体を提供する。詳しくは、(A) 結晶融解熱量が 10 J/g 以上のポリアミド系樹脂、(B) 前記 (A) のポリアミド系樹脂を除く熱可塑性樹脂 (ポリフェニレンエーテル樹脂は除く)、及び (C) 必要に応じて相溶化剤を含有する樹脂組成物からなり、少なくとも (A) 成分の非晶質部分の一部が脱落した樹脂成形体の表面に形成された金属メッキ層を有するメッキ樹脂成形体であり、前記樹脂成形体がクロム及び/又はマンガンを含む酸によりエッチング処理されていないものであるメッキ樹脂成形体である。

WO 2006/057372 A1

明細書

メッキ樹脂成形体

技術分野

本発明は、メッキ強度が高いメッキ樹脂成形体に関する。

背景技術

自動車を軽量化する目的から、自動車部品としてABS樹脂やポリアミド樹脂等の樹脂成形体を使用されており、この樹脂成形体に高級感や美感を付与するため、銅、ニッケル等のメッキが施されている。

従来、ABS樹脂等の成形体にメッキを施す場合、樹脂成形体とメッキ層との密着強度を高めるため、脱脂工程の後に樹脂成形体を粗面化するエッチング工程が必須である。例えば、ABS樹脂成形体やポリプロピレン成形体をメッキする場合、脱脂処理の後に、クロム酸浴（三酸化クロム及び硫酸の混液）を用い、65～70℃、10～15分でエッチング処理する必要がある、廃水には有毒な6価のクロム酸イオンが含まれる。このため、6価のクロム酸イオンを3価のイオンに還元した後に中和沈殿させる処理が必須となり、廃水処理時の問題がある。

このように現場での作業時の安全性や廃水による環境への影響を考慮すると、クロム浴を使用したエッチング処理をしないことが望ましいが、その場合には、ABS樹脂等から得られる成形体へのメッキ層の密着強度を高めることができないという問題がある。

JP-A2003-82138、JP-A2003-166067、JP-A2004-2996およびJP-A7-330934の発明は、このような従来技術の問題を解決し、クロム浴を使用したエッチング処理を不要としたにも拘わらず、高い密着強度を有する金属メッキ層を有するメッキ樹脂成形体を得られたものである。

発明の開示

本発明は、樹脂成形体とメッキ層の密着強度が高く、外観も美しいメッキ樹脂成形体を提供することを課題とする。

本発明（第1の発明）は、（A）結晶融解熱量が10J/g以上のポリアミド系樹脂、

（B）前記（A）のポリアミド系樹脂を除く熱可塑性樹脂（ポリフェニレンエーテル樹脂は除く）、及び

（C）必要に応じて相溶化剤を含有する樹脂組成物からなり、少なくとも（A）成分の非晶質部分の一部が脱落した樹脂成形体の表面に形成された金属メッキ層を有するメッキ樹脂成形体であり、

前記樹脂成形体がクロム及び／又はマンガンを含む酸によりエッチング処理されていないものであるメッキ樹脂成形体を提供する。

また、本発明（第5の発明）は、（A）結晶融解熱量が10J/g以上のポリアミド系樹脂、（B）前記（A）のポリアミド系樹脂を除く熱可塑性樹脂（ポリフェニレンエーテル樹脂は除く）、及び（C）必要に応じて相溶化剤を含有する樹脂組成物よりなり、少なくとも（A）成分の非晶質部分の一部が脱落した樹脂成形体の表面に金属メッキ層を形成することを含む、但し前記樹脂成形体がクロム及び／又はマンガンを含む酸によりエッチング処理されていない、メッキ樹脂成形体の製造方法を提供する。

発明の詳細な説明

また第2の発明は、課題の他の解決手段として、樹脂成形体から脱落した（A）成分の非晶質部分が1.5～3規定の塩酸によるエッチング処理により脱落したものである、上記第1の発明のメッキ樹脂成形体を提供する。

また第3の発明は、課題の他の解決手段として、樹脂成形体と金属メッキ層との密着強度（JIS H8630）の最高値が10kPa以上である上記第1または第2の発明のメッキ樹脂成形体を提供する。

また第4の発明は、課題の他の解決手段として、自動車部品用途である上記第1～3のいずれかに記載のメッキ樹脂成形体を提供する。

< (A) 成分 >

(A) 成分のポリアミド系樹脂は、結晶融解熱量が10J/g以上のものであり、好ましくは10～150J/g、より好ましくは15～120J/g、更に好ましくは20～100J/g、特に好ましくは25～90J/gである。結晶融解熱量が前記範囲である(A)成分は、結晶融解熱量で特定される結晶部分と共に残余の非晶質部分を含むものである。

(A) 成分の結晶融解熱量を上記範囲内に設定することにより、樹脂成形体の表面から(A)成分の非晶質部分が脱落され、脱落后に生じた微細孔の作用により、強固なメッキ層が形成される。

結晶融解熱量は、DSC測定により実施する。測定するポリアミド系樹脂ペレットから5～10mgサンプルを取り出し、島津製作所製DSC 600Eを使用し、昇温速度20℃/分、降温速度20℃/分の条件で2回温度スキャンを行い、2ndスキャンでの融解熱量を結晶融解熱量とする。

(A) 成分のポリアミド系樹脂としては、ナイロン66、ポリヘキサメチレンセバカミド(ナイロン6・10)、ポリヘキサメチレンドデカナミド(ナイロン6・12)、ポリドデカメチレンドデカナミド(ナイロン1212)、ポリメタキシリレンアジパミド(ナイロンMXD6)、ポリテトラメチレンアジパミド

(ナイロン46)及びこれらの混合物や共重合体；ナイロン6/66、6T成分が50モル%以下であるナイロン66/6T(6T：ポリヘキサメチレンテレフタルアミド)、6I成分が50モル%以下であるナイロン66/6I(6I：ポリヘキサメチレンイソフタルアミド)、ナイロン6T/6I/66、ナイロン6T/6I/610等の共重合体；ポリヘキサメチレンテレフタルアミド(ナイロン6T)、ポリヘキサメチレンイソフタルアミド(ナイロン6I)、ポリ(2-メチルペンタメチレン)テレフタルアミド(ナイロンM5T)、ポリ(2-メチルペンタメチレン)イソフタルアミド(ナイロンM5I)、ナイロン6T/6I、ナ

イロン 6 T / M 5 T 等の共重合体が挙げられ、そのほかアモルファスナイロンのような共重合ナイロンでもよく、アモルファスナイロンとしてはテレフタル酸とトリメチルヘキサメチレンジアミンの重縮合物等を挙げるができる。

更に、環状ラクタムの開環重合物、アミノカルボン酸の重縮合物及びこれらの成分からなる共重合体、具体的には、ナイロン 6、ポリ- ω -ウンデカナミド（ナイロン 1 1）、ポリ- ω -ドデカナミド（ナイロン 1 2）等の脂肪族ポリアミド樹脂及びこれらの共重合体、ジアミン、ジカルボン酸とからなるポリアミドとの共重合体、具体的にはナイロン 6 T / 6、ナイロン 6 T / 1 1、ナイロン 6 T / 1 2、ナイロン 6 T / 6 I / 1 2、ナイロン 6 T / 6 I / 6 1 0 / 1 2 等及びこれらの混合物を挙げるができる。

ポリアミド系樹脂としては、上記の中でも P A（ナイロン） 6、P A（ナイロン） 6 6、P A（ナイロン） 6 / 6 6 が好ましい。

< (B) 成分 >

(B) 成分の (A) 成分を除く熱可塑性樹脂としては、スチレン系樹脂（ゴム変性スチレン系樹脂を含む）、アクリル酸塩系樹脂、セルロース系樹脂、ビニールアルコール系樹脂、ポリエーテル系樹脂、オレフィン系樹脂、ポリフェニレンスルホン樹脂（P P S）、ポリスルホン樹脂、アクリル系樹脂（但し、アクリル酸塩系樹脂を除く）、又はこれらのアロイを挙げることができ、これらの中でもスチレン系樹脂（ゴム変性スチレン系樹脂を含む）、オレフィン系樹脂が好ましい。なお、(B) 成分の熱可塑性樹脂には、ポリフェニレンエーテル樹脂（P P E）は含まれない。

スチレン系樹脂は、スチレン及び α 置換、核置換スチレン等のスチレン誘導体の重合体を挙げるができる。また、これら単量体を主として、これらとアクリロニトリル、アクリル酸並びにメタクリル酸のようなビニル化合物及び／又はブタジエン、イソプレンのような共役ジエン化合物の単量体から構成される共重合体も含まれる。例えばポリスチレン、耐衝撃性ポリスチレン（H I P S）樹脂、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体（A B S）樹脂、アクリロニ

トリルースチレン共重合体（ＡＳ樹脂）、スチレンーメタクリレート共重合体（ＭＳ樹脂）、スチレンーブタジエン共重合体（ＳＢＳ樹脂）等を挙げることができる。

また、ポリスチレン系樹脂として、ポリアミド系樹脂との相溶性をあげるためのカルボキシル基含有不飽和化合物が共重合されているスチレン系共重合体を含んでもよい。カルボキシル基含有不飽和化合物が共重合されているスチレン系共重合体は、ゴム質重合体の存在下に、カルボキシル基含有不飽和化合物及び必要に応じてこれらと共重合可能な他の単量体を重合してなる共重合体である。成分を具体的に例示すると、

１）カルボキシル基含有不飽和化合物を共重合したゴム質重合体の存在下に、芳香族ビニルモノマーを必須成分とする単量体あるいは芳香族ビニルとカルボキシル基含有不飽和化合物とを必須成分とする単量体を重合して得られたグラフト重合体、

２）ゴム質重合体の存在下に、芳香族ビニルとカルボキシル基含有不飽和化合物とを必須成分とする単量体を共重合して得られたグラフト共重合体、

３）カルボキシル基含有不飽和化合物が共重合されていないゴム強化スチレン系樹脂とカルボキシル基含有不飽和化合物と芳香族ビニルとを必須成分とする単量体の共重合体との混合物、

４）上記１）、２）とカルボキシル基含有不飽和化合物と芳香族ビニルとを必須とする共重合体との混合物、

５）上記１）、２）、３）、４）と芳香族ビニルを必須成分とする共重合体との混合物がある。

上記１）～５）において、芳香族ビニルとしてはスチレンが好ましく、また芳香族ビニルと共重合する単量体としてはアクリロニトリルが好ましい。カルボキシル基含有不飽和化合物は、スチレン系樹脂中、好ましくは０．１～８質量％であり、より好ましくは０．２～７質量％である。

オレフィン系樹脂は、炭素数２～８のモノオレフィンを主たる単量体成分とす

る重合体であり、低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレンランダム共重合体、エチレン-プロピレンブロック共重合体、ポリメチルペンテン、ポリブテン-1、これらの変性物等から選ばれる1種以上を挙げることができ、これらの中でもポリプロピレン、酸変性ポリプロピレンが好ましい。

(A) 成分及び (B) 成分は、乳化重合法、塊状重合法、懸濁重合法又はこれらを組み合わせた公知の重合法を適用して製造したものを用いることができる。

< (C) 成分 >

(C) 成分の相溶化剤は、(A) 及び (B) 成分が互いの相溶性が劣る場合に使用する成分であり、相溶性の劣る (A) 成分及び (B) 成分を均一に分散混合させるように作用する。

(C) 成分の相溶化剤としては、カルボキシル基含有不飽和化合物が共重合されているスチレン系共重合体を挙げることができる。

カルボキシル基含有不飽和化合物が共重合されているスチレン系共重合体は、ゴム質重合体の存在下に、カルボキシル基含有不飽和化合物及び必要に応じてこれらと共重合可能な他の単量体を重合してなる共重合体であり、上記した 1) ~ 5) を相溶化剤として用いることができる。

< 含有割合 >

樹脂組成物中における (A) ~ (C) 成分の含有割合は、次のとおりである。

(A) 成分は、好ましくは 10 ~ 90 質量%、より好ましくは 20 ~ 80 質量%、更に好ましくは 30 ~ 70 質量%、特に好ましくは 30 ~ 60 質量%である。

(B) 成分は、好ましくは 10 ~ 90 質量%、より好ましくは 20 ~ 80 質量%、更に好ましくは 30 ~ 70 質量%、特に好ましくは 40 ~ 70 質量%である。

(C) 成分は、好ましくは 0 ~ 40 質量%、より好ましくは 1 ~ 20 質量%、更に好ましくは 1 ~ 15 質量%、特に好ましくは 1 ~ 10 質量%である。

＜その他の成分＞

本発明においては、樹脂組成物に対して更に（D）成分として、水100gへの溶解度（25℃）が300g以下、好ましくは溶解度が100g以下、より好ましくは10g以下の水可溶性物質を配合することができる。

（D）成分としては、上記溶解度を満たす、デンプン、デキストリン、プルラン、ヒアルロン酸、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、エチルセルロース又はこれらの塩等の多糖類；プロピレングリコール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、ブタンジオール、ペンタンジオール、ポリオキシエチレングリコール、ポリオキシプロピレングリコール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、グリセリン等の多価アルコール；ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸、ポリマレイン酸、ポリアクリルアミド、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンオキシド、アクリル酸－無水マレイン酸コポリマー、無水マレイン酸－ジイソブチレンコポリマー、無水マレイン酸－酢酸ビニルコポリマー、ナフタレンスルホン酸塩ホルマリン縮合物及びこれらの塩等を挙げることができる。これらの中でも、ペンタエリスリトール（溶解度7.2g/100g）、ジペンタエリスリトール（溶解度0.1g以下/100g）が好ましい。

樹脂組成物中の（D）成分の含有割合は、（A）成分及び（B）成分の合計100質量部に対して0.01～50質量部が好ましく、0.01～30質量部がより好ましく、0.01～15質量部が更に好ましい。

本発明においては、樹脂組成物に対して更に（E）成分として、界面活性剤及び／又は凝固剤を配合することができる。界面活性剤は、（A）成分及び（B）成分の製造時に乳化重合を適用した場合に用いる界面活性剤（乳化剤）が樹脂中に残存しているものでもよいし、塊状重合等の乳化剤を使用しない製造法を適用した場合には、別途（A）及び（B）成分中に添加したものでもよい。

界面活性剤、凝固剤は、樹脂の乳化重合で使用するもののほか、乳化重合で使用するもの以外のものでもよく、界面活性剤は、アニオン性界面活性剤、カチオ

ン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤、両性界面活性剤が好ましい。

界面活性剤としては、脂肪酸塩、ロジン酸塩、アルキル硫酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルジフェニルエーテルスルホン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩、スルホコハク酸ジエステル塩、 α -オレフィン硫酸エステル塩、 α -オレフィンスルホン酸塩等のアニオン界面活性剤；モノもしくはジアルキルアミン又はそのポリオキシエチレン付加物、モノ又はジ長鎖アルキル第4級アンモニウム塩等のカチオン界面活性剤；アルキルグルコシド、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、蔗糖脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンプロピレンブロックコポリマー、脂肪酸モノグリセリド、アミノオキシド等のノニオン界面活性剤；カルボベタイン、スルホベタイン、ヒドロキシルホベタイン等の両性界面活性剤を挙げることができる。

樹脂組成物中の（E）成分の含有割合は、（A）成分及び（B）成分の合計100質量部に対して0.01～10質量部が好ましく、0.01～5質量部がより好ましく、0.01～2質量部が更に好ましい。

本発明においては、樹脂組成物に対して更に（F）成分として、リン系化合物を配合することができる。（F）成分としては、下記のものから選ばれる1種又は2種以上用いることができる。

トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリキシレニルホスフェート、トリス（イソプロピルフェニル）ホスフェート、トリス（*o*-又は

p-フェニルフェニル）ホスフェート、トリナフチルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、キシレニルジフェニルホスフェート、ジフェニル（2-エチルヘキシル）ホスフェート、ジ（イソプロピルフェニル）フェニルホスフェート、*o*-フェニルフェニルジクレジルホスフェート、トリス（2,6-ジメチルフェニル）ホスフェート、テトラフェニル-*m*-フェニレンジホスフェート、テトラフェニル-*p*-フェニレンジホスフェート、フェニルレゾルシン・ポリホス

フェート、ビスフェノールA-ビス（ジフェニルホスフェート）、ビスフェノールA・ポリフェニルホスフェート、ジピロカテコールハイポジホスフェート等の縮合系リン酸エステル。

ジフェニル（2-エチルヘキシル）ホスフェート、ジフェニル-2-アクリロイルオキシエチルホスフェート、ジフェニル-2-メタクリロイルオキシエチルホスフェート、ジフェニルネオペンチルホスフェート、ペンタエリスリトールジフェニルジホスフェート、エチルピロカテコールホスフェート等の正リン酸エステル等の脂肪酸・芳香族リン酸エステル。

ポリリン酸メラミン、トリポリリン酸、ピロリン酸、オルソリン酸、ヘキサメタリン酸等のアルカリ金属塩、フィチン酸等のリン酸系化合物又はこれらのアルカリ金属塩もしくはアルカノールアミン塩等。

更に、上記以外のリン系化合物として、公知の樹脂用の難燃剤及び酸化防止剤として使用されているリン系化合物を用いることができる。

樹脂組成物中の（F）成分の含有割合は、（A）成分及び（B）成分の合計100質量部に対して0.1～30質量部が好ましく、0.1～20質量部がより好ましく、0.1～10質量部が更に好ましい。

本発明の樹脂組成物には、樹脂成形体の用途に応じて、公知の無機又は有機繊維状充填剤や無機又は有機粒状充填剤、その他の公知の各種添加剤を配合することができる。

樹脂成形体は、（A）～（F）成分等を含む組成物を用い、射出成形、押出成形等の公知の方法により、用途に適した所望形状に成形して得ることができる。

<メッキ樹脂成形体>

本発明のメッキ樹脂成形体は、樹脂成形体と金属メッキ層との密着強度（JIS H8630）は、好ましくは最高値が10kPa以上、より好ましくは最高値が50kPa以上、更に好ましくは最高値が100kPa以上、特に好ましくは最高値が150kPa以上である。

本発明のメッキ樹脂成形体の形状、メッキ層の種類、厚み等は、用途に応じて

適宜選択することができ、各種用途に適用することができるが、特にバンパー、エンブレム、ホイールキャップ、内装部品、外装部品等の自動車部品用途として適している。

<メッキ樹脂成形体の製造方法>

本発明のメッキ樹脂成形体は、クロム及び／又はマンガン等の重金属を含む酸によりエッチング処理しないで製造されるものであり、先に開示した JP-A 2 0 0 3 - 8 2 1 3 8、JP-A 2 0 0 3 - 1 6 6 0 6 7 または JP-A 2 0 0 4 - 2 9 9 6 に開示された方法に準じて製造することができる。

但し、脱脂処理に代えて、1. 5～3. 5 規定の塩酸でエッチング処理する工程を行う。この塩酸によるエッチング処理により、樹脂成形体を構成する (A) 成分の非晶質部分が脱落して、樹脂成形体表面が多孔質となり、この表面の多孔質構造が強固な金属メッキ層の形成に関与しているものと考えられる。非晶質部分の脱落の有無は、実施例に記載の I R 測定により確認できる。塩酸は 1. 8～3. 5 規定が好ましく、2～3 規定がより好ましい。

製造方法の一実施形態を示すと、1. 5～3. 5 規定の塩酸によるエッチング工程、プリディップ工程、カタリスト工程、アクセレーター工程、ポストアクセレーター工程及びメッキ工程を含む方法を適用できる。

1. 5～3. 5 規定の塩酸によるエッチング工程は、前記濃度範囲の塩酸水溶液に 2 0～6 0℃で、1～1 0 分間浸漬することにより行う。

本発明のメッキ樹脂成形体は、樹脂成形体と金属メッキ層との密着強度が高く、美しい外観を有しており、クロム酸エッチング等の処理を不要とし、簡単な製造工程により得ることができる。

図面の簡単な説明

図 1 は、塩酸エッチング処理前の樹脂成形体の S E M 写真である。

図 2 は、塩酸エッチング処理後の樹脂成形体の S E M 写真である。

図 3 は、図 2 の拡大写真である。

図 4 は、塩酸エッチング処理前の樹脂成形体の IR チャートである。

図 5 は、塩酸エッチング処理後の樹脂成形体の IR チャートである。

実施例

以下に、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。なお、実施例及び比較例で行ったメッキ層の密着性試験と、使用した成分の詳細は下記のとおりである。

(メッキ層の密着性試験)

実施例及び比較例で得られたメッキ樹脂成形体を用い、JIS H8630 附属書 6 に記載された密着試験方法により、樹脂成形体と金属メッキ層との密着強度（最高値）を測定した。

全反射吸収測定：ATR (Attenuated Total Reflection)

装置として、デジラボ・ジャパン製顕微 FT-IR 装置：FTS-135 を使用し、成形品の表面の IR 分析を実施した。試料へのもぐりこみ深さは、測定に使用される屈折率材質、及び波長（波数）に依存するが、今回の測定に使用される材質は Si であり、波数 1000cm^{-1} 付近の試料へのもぐりこみ深さは約 $0.6\text{ }\mu\text{m}$ と考えられる。

成形品表面での (A) 成分と (B) 成分との比率は、(A) 成分であるポリアミドのアミド基に起因する 1201 cm^{-1} の吸収と、(B) 成分である ABS 樹脂のブタジエンに起因する 911 cm^{-1} の吸収の比率で評価した。成形品表面でのポリアミドの結晶成分／非晶成分の比率は、次式： 1201 cm^{-1} の吸収／ 1171 cm^{-1} 、から求められる吸収の値で評価した。この値が大きいほど結晶成分の比率が大きいことを示す。

(ヒートサイクル試験 1)

縦 100 mm 、横 50 mm 、厚み 3 mm のメッキ樹脂成形体を試験片として用い、 -30°C で 60 分間保持、室温 (20°C) で 30 分間保持、 75°C で 60 分間保持、室温 (20°C) で 30 分間保持を 1 サイクルとして、計 3 サイクルのヒートサイクル試験を行う。

(ヒートサイクル試験 2)

縦100mm、横50mm、厚み3mmのメッキ樹脂成形体を試験片として用い、-30℃で60分間保持、室温(20℃)で30分間保持、85℃で60分間保持、室温(20℃)で30分間保持を1サイクルとして、計3サイクルのヒートサイクル試験を行う。

(使用成分)

(A) 成分

A-1: ポリアミド6, 宇部興産株式会社製 UBE ナイロン6 1013B (結晶融解熱量: 60 J/g)

A-2: ポリアミド66, 宇部興産株式会社製 UBE ナイロン66 2020B (結晶融解熱量: 77 J/g)

A-3: 6-66 共重合ポリアミド 宇部興産株式会社製 UBE ナイロン5013B (結晶融解熱量: 44 J/g)

(B) 成分

B-1: ポリプロピレン樹脂, サンアロマー社製 PMB60A

B-2: ABS樹脂 (スチレン量45質量%、アクリロニトリル15質量%、ポリブタジエン系ゴム40質量%)

B-3: AS樹脂 (スチレン量75質量%、アクリロニトリル12.5質量%)

比較用樹脂: ポリフェニレンエーテル樹脂, 固有粘度が0.40 (30℃、クロロホルム中) であるポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレン)エーテル

(C) 成分

C-1: 酸変性ABS樹脂 (スチレン量42質量%、アクリロニトリル16質量%、ポリブタジエン系ゴム40質量%、メタクリル酸2重量%)

C-2: 酸変性ABS樹脂 (スチレン量40質量%、アクリロニトリル14質量%、ポリブタジエン系ゴム40質量%、メタクリル酸6重量%)

C-3: 酸変性SEBS、タフテックM1913, 旭化成ケミカルズ製

C-4: 酸変性ポリプロピレン樹脂、CA100, アトフィナ社製

(D) 成分

ジペンタエリスリトール：以下DPER（広栄化学工業社製）

(E) 成分

α オレフィンスルホン酸ナトリウム PB800（ライオン株式会社製）

(その他の成分)

炭素繊維：東邦テナックス社製，HTA-C6-UEL1

ガラス繊維：エヌエスジー・ヴェトロテックス社製のマイクログラスチョップ
ドストランド RES03-TP27

実施例及び比較例

表1に示す組み合わせと比率の組成物〔(A)及び(B)成分は質量%表示で、他成分は(A)及び(B)成分の合計100質量部に対する質量部表示〕を用い、V型タンブラーで混合後、二軸押出機（日本製鋼製，TEX30，シリンダー温度230℃）にて熔融混練し、ペレットを得た。次に、射出成形機（シリンダー温度240℃、金型温度60℃）により100×50×3mmの成形体を得て、この成形体を試験片として下記の工程順による無電解メッキを行い、メッキ樹脂成形体を得た。試験結果を表1に示す。

(メッキ樹脂成形体の製造法)

化学めっき工程1

1-1脱脂工程

樹脂成形体を、エースクリンA-220（奥野製薬工業（株）製）50g/L水溶液（液温40℃）に5分浸漬した。

1-2エッチング工程

樹脂成形体を、35質量%塩酸200ml/L（2.3規定）水溶液（液温40℃）中に5分間浸漬した。

エッチング処理前における実施例18の樹脂成形体の表面状態図1（SEM写真）に示し、エッチング処理後における実施例18の樹脂成形体の表面状態を図2（SEM写真）に示す。図3は図2の拡大写真である。

図1と図2（図3）との対比から明らかとなっており、塩酸によるエッチング処理により、網目状の結合と共に微細孔が存在していることが確認された（大きめの塊状物はABS樹脂のゴムである）。

更に、IRの測定（図4、図5）により、ポリアミド中の非晶質部分が脱落したことを確認した。図4はエッチング前、図5はエッチング後の測定データである。FT-IRの測定はATR法、Geクリスタル（入射角30°）によって、通常の条件で測定した。FT-IRはバイオラッド社製 FTS-135を用いて測定した。

1-3 触媒付与工程

35質量%塩酸150ml/Lと、キャタリストC（奥野製薬工業（株）製）40ml/L水溶液との混合水溶液（液温25℃）中に3分間浸漬した。

1-4 第1活性化工程

樹脂成形体を、98質量%硫酸100ml/L水溶液（液温40℃）中に3分間浸漬した。

1-5 第2活性化工程

試験片を、水酸化ナトリウム15g/L水溶液（液温40℃）中に2分間浸漬した。

1-6 ニッケルの無電解メッキ工程

樹脂成形体を、化学ニッケルHR-TA（奥野製薬工業（株）製）150ml/Lと、化学ニッケルHR-TB（奥野製薬工業（株）製）150ml/Lの混合水溶液（液温40℃）に3分間浸漬した。

化学めっき工程2

2-1 脱脂工程

樹脂成形体を、エースクリンA-220（奥野製薬工業（株）製）50g/L水溶液（液温40℃）に5分浸漬した。

2-2 エッチング工程

樹脂成形体を、35質量%塩酸250ml/L（2.8規定）水溶液（液温4

0℃) 中に5分間浸漬した。

2-3 触媒付与工程

35質量%塩酸150ml/Lと、キャタリストC(奥野製薬工業(株)製)40ml/L水溶液との混合水溶液(液温25℃)中に3分間浸漬した。

2-4 第1活性化工程

樹脂成形体を、98質量%硫酸100ml/L水溶液(液温40℃)中に3分間浸漬した。

2-5 第2活性化工程

試験片を、水酸化ナトリウム15g/L水溶液(液温40℃)中に2分間浸漬した。

2-6 ニッケルの無電解メッキ工程

樹脂成形体を、化学ニッケルHR-TA(奥野製薬工業(株)製)150ml/Lと、化学ニッケルHR-TB(奥野製薬工業(株)製)150ml/Lの混合水溶液(液温40℃)に3分間浸漬した。

化学めっき工程3

3-1 脱脂工程

樹脂成形体を、エースクリンA-220(奥野製薬工業(株)製)50g/L水溶液(液温40℃)に5分浸漬した。

3-2 エッチング工程

樹脂成形体を、35質量%塩酸300ml/L水溶液(液温40℃)中に5分間浸漬した。

3-3 触媒付与工程

35質量%塩酸150ml/Lと、キャタリストC(奥野製薬工業(株)製)40ml/L水溶液との混合水溶液(液温25℃)中に3分間浸漬した。

3-4 第1活性化工程

樹脂成形体を、98質量%硫酸100ml/L水溶液(液温40℃)中に3分間浸漬した。

3-5 第2活性化工程

試験片を、水酸化ナトリウム 15 g/L 水溶液（液温 40℃）中に 2 分間浸漬した。

3-6 ニッケルの無電解メッキ工程

樹脂成形体を、化学ニッケル HR-TA（奥野製薬工業（株）製）150 ml/L と、化学ニッケル HR-TB（奥野製薬工業（株）製）150 ml/L の混合水溶液（液温 40℃）に 3 分間浸漬した。

上記、化学めっき工程 1～3 を行った後、以下の電気メッキを行った。

（1）酸活性化工程

試験片を、トップサン（奥野製薬工業（株）製）100 g/L 水溶液（液温 25℃）に 1 分間浸漬した。

（2）銅の電気メッキ工程

樹脂成形体を、下記組成のメッキ浴（液温 25℃）に浸漬して、120 分間電気メッキを行った。

（メッキ浴の組成）

硫酸銅（ $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ）200 g/L

硫酸（98%）50 g/L

塩素イオン（ Cl^- ）5 ml/L、

トッフルチナ 2000 MU（奥野製薬工業（株）製）5 ml/L

表 1

		実 施 例																											比 較 例		
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27			
(A)	A-1	80	60	60	40	30	20	10							60	30	60	60	60	60	60	60	60	60	40	30	20	10			
	A-2								70	50	30																				
	A-3										70	50	30																		
(B)	B-1														40	60														100	
	B-2	10	30	30	40	40	40	15	40	40	40	15	40	40			30	30	30	30	30	30	30	30	40	40	40	40			
	B-3				10	20	30	40			20			20											10	20	30	40			
比較用																													100		
(C)	C-1	10	10		10	10	10	10	15	10	10	15	10	10			10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10			
	C-2			10																											
	C-3																														
	C-4														10	10															
(D)	D-1																1	10		10	10	10	10	10	1	1	1	1			
(E)	E-1																		1	1	1	1	1	1							
炭素繊維																															
ガラス繊維																								6	36						
密着強度 kPa	化学めつき工程1	60	85	80	60	50	40	20	50	40	20	50	40	20	50	20	50	100	120	100	120	65	55	55	55	80	55	45	30	メッキむらあり	メッキむらあり
	化学めつき工程2	80	120	100	80	60	40	20	60	40	20	60	40	20	60	20	150	160	150	180	100	85	85	85	100	65	50	30	メッキむらあり	メッキむらあり	
	化学めつき工程3	50	75	70	50	50	40	20	50	40	20	50	40	20	50	20	110	140	110	140	55	45	45	45	70	50	40	30	メッキむらあり	メッキむらあり	

(A)～(C)は合計100質量%、(D)～(E)は(A)～(C)の合計100質量部に対する質量部表示。

請求の範囲

1. (A) 結晶融解熱量が 10 J/g 以上のポリアミド系樹脂、
(B) 前記 (A) のポリアミド系樹脂を除く熱可塑性樹脂（ポリフェニレンエーテル樹脂は除く）、及び
(C) 必要に応じて相溶化剤を含有する樹脂組成物からなり、少なくとも (A) 成分の非晶質部分の一部が脱落した樹脂成形体の表面に形成された金属メッキ層を有するメッキ樹脂成形体であり、前記樹脂成形体がクロム及び／又はマンガンを含む酸によりエッチング処理されていないものであるメッキ樹脂成形体。
2. 樹脂成形体から脱落した (A) 成分の非晶質部分が 1. 5 ～ 3 規定の塩酸によるエッチング処理により脱落したものである、請求項 1 記載のメッキ樹脂成形体。
3. 樹脂成形体と金属メッキ層との密着強度（J I S H 8 6 3 0）の最高値が 10 kPa 以上である請求項 1 又は 2 記載のメッキ樹脂成形体。
4. 自動車部品用途である請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載のメッキ樹脂成形体。
5. (A) 結晶融解熱量が 10 J/g 以上のポリアミド系樹脂、
(B) 前記 (A) のポリアミド系樹脂を除く熱可塑性樹脂（ポリフェニレンエーテル樹脂は除く）、及び
(C) 必要に応じて相溶化剤を含有する樹脂組成物よりなり、少なくとも (A) 成分の非晶質部分の一部が脱落した樹脂成形体の表面に金属メッキ層を形成することを含む、但し前記樹脂成形体がクロム及び／又はマンガンを含む酸によりエッチング処理されていない、メッキ樹脂成形体の製造方法。

図 1

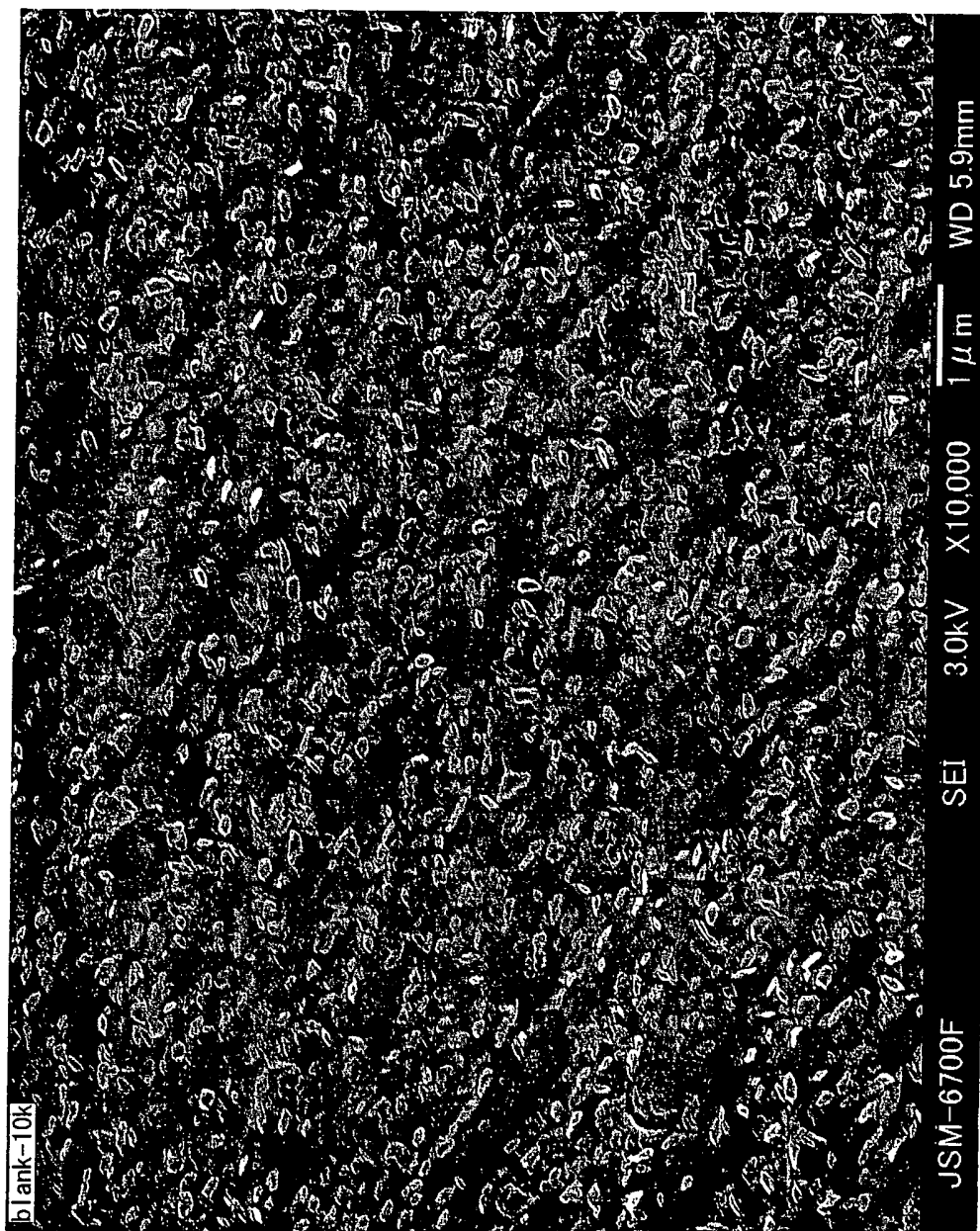


図 2

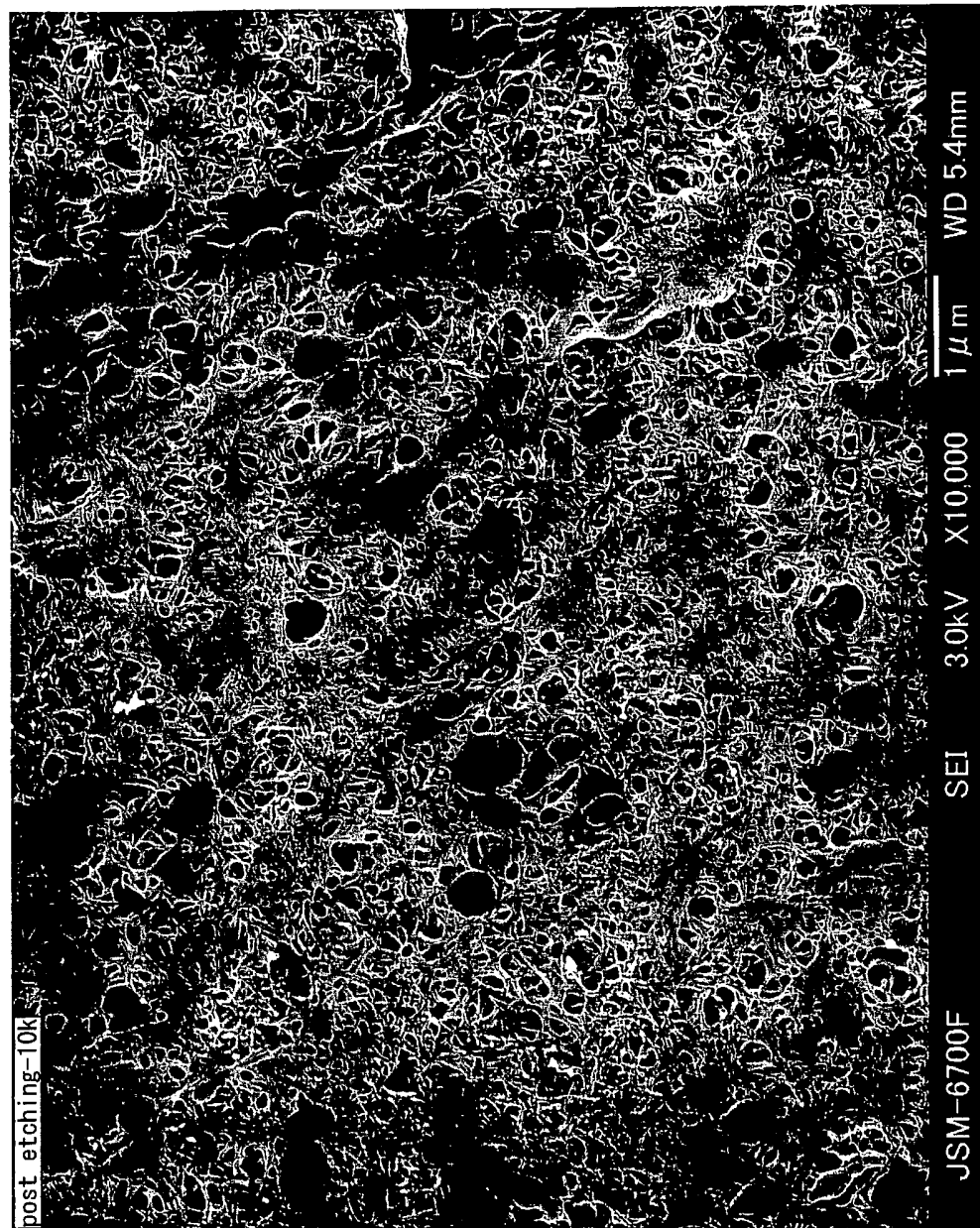


図 3

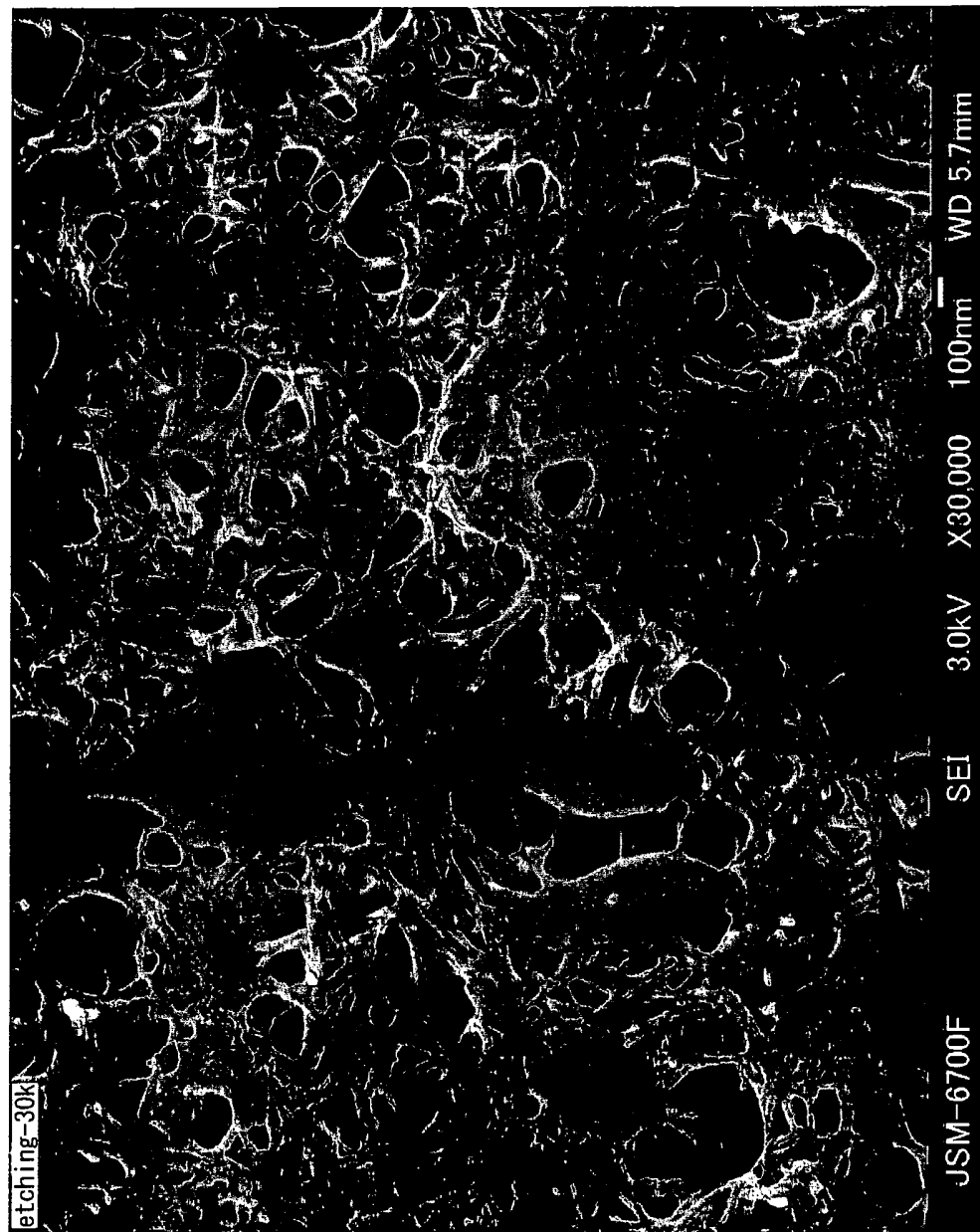
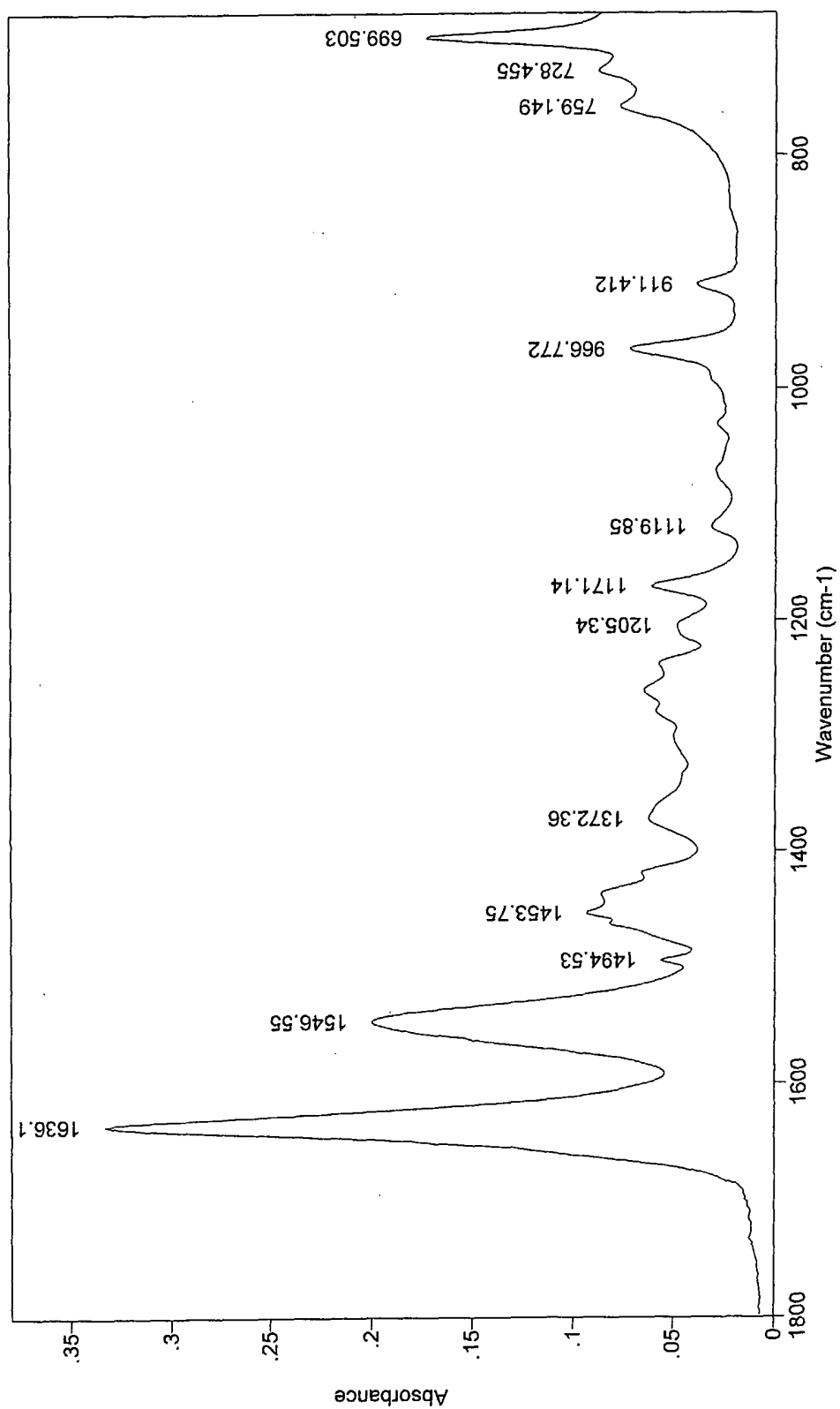
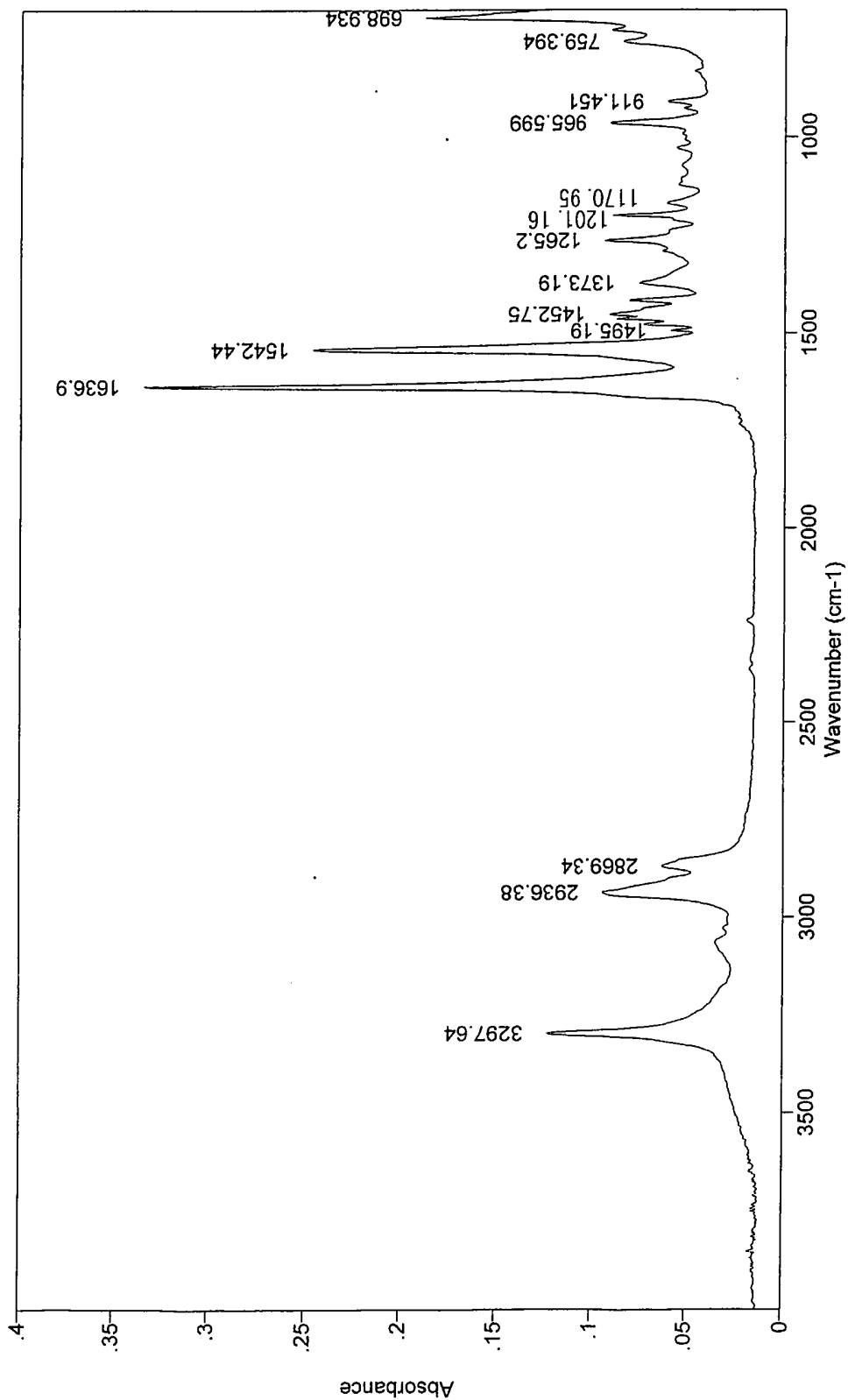


図 4



5



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/021744

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08J7/06 (2006.01), *C23C18/24* (2006.01), *C08L77/00* (2006.01)

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)

C08J7/06 (2006.01), *C23C18/20-26* (2006.01)

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

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.
X	US 2003/59621 A1 (DAICEL POLYMER LTD.), 27 March, 2003 (27.03.03), Claims 1, 12, 18, 19 & WO 03/23087 A1 & EP 1426465 A1 & JP 2004-2996 A & JP 2003-166067 A & JP 2003-82138 A	1-5

☐ 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 application or patent 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
13 December, 2005 (13.12.05)Date of mailing of the international search report
20 December, 2005 (20.12.05)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08J7/06 (2006.01), C23C18/24 (2006.01), C08L77/00 (2006.01)

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. C08J7/06 (2006.01), C23C18/20-26 (2006.01)

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	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005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
X	US 2003/59621 A1 (DAICEL POLYMER LTD.) 2003.03.27、請求項1、請求項12、請求項18、請求項19 & WO 03/23087 A1 & EP 1426465 A1 & JP 2004-2996 A & JP 2003-166067 A & JP 2003-82138 A	1-5

☐ 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」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日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

の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

13.12.2005

国際調査報告の発送日

20.12.2005

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100-8915

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)

森川 聡

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

4 J

9268