



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년02월26일
 (11) 등록번호 10-1496501
 (24) 등록일자 2015년02월17일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C23C 18/18 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2010-7026475
 (22) 출원일자(국제) 2009년04월03일
 심사청구일자 2013년06월20일
 (85) 번역문제출일자 2010년11월25일
 (65) 공개번호 10-2010-0134792
 (43) 공개일자 2010년12월23일
 (86) 국제출원번호 PCT/JP2009/056975
 (87) 국제공개번호 WO 2009/133751
 국제공개일자 2009년11월05일
 (30) 우선권주장
 JP-P-2008-119025 2008년04월30일 일본(JP)
 (56) 선행기술조사문헌
 JP2007270190 A
 JP2004131906 A
 JP03208735 B

(73) 특허권자
아키레스 가부시카가이사
 일본국 도쿄도 신주쿠구 다이쿄쵸 22반지노 5
 (72) 발명자
아시자와, 히로키
 일본, 3260817 토치기, 아시카가-시, 니시노미야-초, 3003-1
스즈키, 타카시
 일본, 3760034 군마, 키류-시, 히가시, 2-6-30
나카무라, 마유미
 일본, 3260836 토치기, 아시카가-시, 미나미오오마치, 278-13
 (74) 대리인
청운특허법인

전체 청구항 수 : 총 3 항

심사관 : 이옥주

(54) 발명의 명칭 **성형품의 도금물 및 이의 제조 방법**

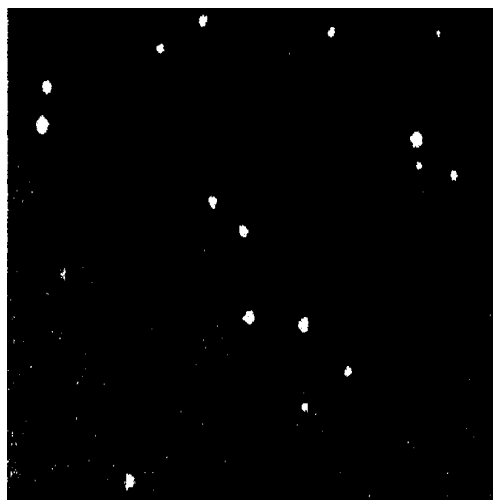
(57) 요약

성형품의 도금물 및 그 제조 방법을 제공한다.

성형품의 표면에 도전성 고분자 미립자와 바인더를 포함한 도막층이 형성되고, 상기 도막층상에 무전해 도금법에 의해 촉매 금속의 흡착을 통해 금속 도금막이 형성된 도금물에 있어서,

상기 바인더는, 상기 도전성 고분자 미립자 1 중량부에 대해서 0.1 내지 10 중량부에서 존재하고, 상기 도막층의 두께는 0.5 내지 100 μ m이고, 상기 도막층상에 흡착되는 상기 촉매 금속의 덩어리의 크기는 150nm이하이며, 또한 상기 도막층상에 흡착되는 상기 촉매 금속의 단위 면적당의 양이 0.1 μ g/cm² 내지 3.0 μ g/cm²인 도금물을 제공한다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

성형품의 표면상에 도전성 고분자 미립자와 바인더를 포함한 도막층이 형성되고, 상기 도막층상에 무전해 도금법에 의해 촉매 금속의 흡착을 통해 금속 도금막이 형성된 도금물에 있어서,

상기 바인더는 상기 도전성 고분자 미립자 1 중량부에 대해 0.1 내지 10 중량부로 존재하고, 상기 도막층의 두께는 0.5 내지 100 μm 이며, 상기 도막층상에 흡착되는 상기 촉매 금속 덩어리의 크기는, 150nm 이하이며, 또한, 상기 도막층상에 흡착되는 상기 촉매 금속의 단위 면적당 양이 0.1 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 내지 3.0 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 인 것을 특징으로 하는 도금물.

청구항 2

삭제

청구항 3

무전해 도금액에서 금속막을 화학 도금하는 것에 의한 도금물의 제조방법에 있어서,

A) 성형품상에 환원성 고분자 미립자와 상기 환원성 고분자 미립자 1 중량부에 대해 0.1 내지 10 중량부의 바인더를 포함한 도료를 도포하여 두께가 0.5 내지 100 μm 인 도막층을 형성하는 공정,

B) 상기 도막층상에 촉매 금속의 흡착을 통해 무전해 도금법에 의해 금속 도금막을 형성하는 공정에 있어서, 상기 도막층상에 흡착되는 촉매 금속의 덩어리의 크기를 150nm 이하로 하고, 상기 도막층상에 흡착되는 상기 촉매 금속의 단위 면적당의 양을 0.1 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 내지 3.0 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 로 하는 공정

으로 이루어지는 것을 특징으로 하는 도금물의 제조방법.

청구항 4

청구항 3에 있어서,

상기 환원성 고분자 미립자로서 도전성 고분자 미립자를 탈도프 처리하여 환원성으로 한 미립자를 이용하는 것을 특징으로 하는 방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은, 무전해 도금법에 의해 제조되는 성형품의 도금물 및 이의 제조 방법에 관한 것으로, 상세하게는, 생산성이 뛰어나 기재와의 밀착성이 뛰어나며, 금속 도금막을 가지며, 상기 막의 표면에는 노출부(얼룩)가 없이 균일한 무전해 도금법에 의해 제조되는 성형품의 도금물 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.

[0002] 특히, 케이스로의 전자파 실드(shield)용 도금, 자동차 부품 등의 장식용 도금에 관해 매우 적합하게 이용된다.

배경기술

[0003] 일본국 특허공개공보 제2007-100174호 공보(특허 문헌 1)에는, 수지 성형체(폴리스티렌계 수지 또는 폴리스티렌계 아로이(alloy) 수지로 이루어짐)를 이용하여 무전해 도금 처리에 의해 뛰어난 밀착성을 갖는 도금 피막을 형성하는 방법이 개시되어 있다.

[0004] 그러나, 이 방법에서는 무전해 도금 처리에 의해 상기 수지 성형체상에 도금 피막을 형성시키기 전에, 여러 공정 처리를 필요로 한다.

[0005] 즉, 전 처리 방법으로서, (1) 에칭 처리에서 적당한 거칠기를 얻기 위해, 친수성을 향상(도금 피막의 양호한 밀착성, 외관이 얻어짐)시키기 위한 팽윤 공정, 수지 성형체 표면의 적당한 거칠기 및 친수성의 향상을 달성하기

위한 (2) 과망간산염을 함유하는 수용액으로 처리하는 제1 에칭 처리, 및 (3) 무기산, 과염소산류 및 펠옥소산류로 이루어지는 군에서부터 선택된 적어도 하나의 성분을 함유하는 수용액으로 처리하는 제2 에칭 처리를 필요로 한다.

[0006] 또한, 특허 문헌 1에는, 수지 성형체의 표면의 오염이 심한 경우에는, 팽윤 공정에 앞서, 탈지 처리를 실시하는 것, 및 제2 에칭 공정 후에 잔존하는 과망간산염을 제거하기 위해서 필요에 따라서, 환원제를 함유하는 수용액에서 처리를 실시한다는 내용이 기재되어 있다.

[0007] 또한, 특허 문헌 1의 실시예에서, 상술한 번잡한 에칭 처리 등을 실시하지 않는 경우에는, 뛰어난 밀착성을 갖는 도금 피막은 형성되지 않는다는 것이 명시되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0008] (특허문헌 0001) JP 2007-100174 A

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명은, 생산성이 뛰어나며, 즉, 특허 문헌 1에 기재된 번잡한 에칭 처리 등이 불필요하고, 기재와의 밀착성이 뛰어난 금속 도금막을 갖고, 상기 막의 표면에는 노출부(얼룩)가 없이 균일한 무전해 도금법에 의해 제조되는 성형품의 도금물 및 그 제조 방법의 제공을 과제로 한다.

과제의 해결 수단

[0010] 본 발명자들은 무전해 도금 처리를 실시하기 전에, 2축연신 PET 필름, PI 필름 등의 수지 필름상에, 환원성 고분자 미립자를 포함한 도료를 도포하여 도막층을 형성하거나, 또는 도전성 고분자 미립자를 포함한 도료를 도포하여 도막층을 형성한 후에, 알칼리 처리 등에 의해, 탈도프하여 도막층 안의 고분자 미립자를 환원성으로 하면, 번잡한 에칭 처리 등을 실시하지 않아도, 기재와의 밀착성이 뛰어난 금속 도금막을 가지며, 상기 막의 표면에는 노출부(얼룩)가 없이 균일한 도금물이 얻어진다는 것을 발견하였다.

[0011] 그러나 상기 방법을 이용하여, 예를 들면, 요철의 형상을 갖는 성형품에 도금을 실시해 본 바, 도막층의 형성은 요철 형상이기 때문에 스프레이나 디핑으로 실시하는 것으로 되어 있으나, 그렇게 하면 수지 필름상에 도막층을 형성하는 경우와 비교하여 막 두께를 두껍게 하지 않으면 도막층을 균일하게 형성하는 것이 곤란해지고, 이 때문에 어느 정도 두꺼운 도막층(예를 들면, 0.5 μ m 이상)을 형성하여 무전해 도금을 실시하게 되나, 그렇게 되면 기재와의 밀착성이 뛰어난 금속 도금막을 가지며, 상기 막의 표면에는 노출부(얼룩)가 없고 균일한 도금물을 얻기가 어렵다는 것을 알았다.

[0012] 이 때문에, 본 발명자들은, 어느 정도 두꺼운 도막층이 형성된 성형품에 있어서도, 기재와의 밀착성이 뛰어난 금속 도금막을 가지며, 상기 막의 표면에는 노출부(얼룩)가 없고 균일한 도금물이 얻어지는 방법에 대해 예의 연구한 결과, 도막층을 구성하는 고분자 미립자와 바인더와의 중량비를 일정 범위로 하여 무전해 도금을 실시할 때에, 도막층상에 흡착시키는 촉매 금속 덩어리의 크기를 일정 이하로 하고, 또한 도막층의 표면에 흡착되는 촉매 금속의 단위 면적당의 양을 특정의 범위로 한다면, 어느 정도 두꺼운 도막층(0.5 내지 100 μ m)이 형성된 성형품에 있어서도, 기재와의 밀착성이 뛰어난 금속 도금막을 가지며, 상기 막의 표면에는 노출부(얼룩)가 없고 균일한 도금물을 얻을 수 있다는 것을 발견하여 본 발명을 완성시켰다.

[0013] 즉, 본 발명은,

[0014] (1) 성형품의 표면에 도전성 고분자 미립자와 바인더를 포함한 도막층이 형성되고, 상기 도막층상에 무전해 도금법에 의해 촉매 금속의 흡착을 통해 금속 도금막이 형성된 도금물에 있어서,

[0015] 상기 바인더는 상기 도전성 고분자 미립자 1 중량부에 대해 0.1 내지 10 중량부로 존재하고, 상기 도막층의 두께는 0.5 내지 100 μ m이며, 상기 도막층상에 흡착되는 상기 촉매 금속 덩어리의 크기는, 150nm 이하이며, 상기 도막층상에 흡착되는 상기 촉매 금속의 단위 면적당 양이 0.1 μ g/cm² 내지 3.0 μ g/cm²인 것을 특징으로 하는

도금물,

- [0016] (2) 상기 1에 있어서,
- [0017] 상기 도막층의 위쪽 반 가운데에 상기 도전성 고분자 미립자중 60% 이상의 입자가 존재하며, 상기 도전성 고분자 미립자의 평균 입자 지름이 10 내지 100nm인 것을 특징으로 하는 도금물,
- [0018] (3) 무전해 도금액에서 금속막을 화학 도금하는 것에 의한 도금물의 제조방법에 있어서,
- [0019] A) 성형품상에 환원성 고분자 미립자와 상기 환원성 고분자 미립자 1 중량부에 대해 0.1 내지 10 중량부의 바인더를 포함한 도료를 도포하여 두께가 0.5 내지 100 μ m인 도막층을 형성하는 공정,
- [0020] B) 상기 도막층상에 촉매 금속의 흡착을 통해 무전해 도금법에 의해 금속 도금막을 형성하는 공정에 있어서, 상기 도막층상에 흡착되는 촉매 금속의 덩어리의 크기를 150nm 이하로 하고, 또한, 상기 도막층상에 흡착되는 상기 촉매 금속의 단위 면적당의 양을 0.1 μ g/cm² 내지 3.0 μ g/cm²로 하는 공정
- [0021] 으로 이루어지는 것을 특징으로 하는 도금물의 제조방법,
- [0022] (4) 상기 3에 있어서,
- [0023] 상기 환원성 고분자 미립자로서 도전성 고분자 미립자를 탈도프 처리하여 환원성으로 한 미립자를 이용하는 것을 특징으로 하는 방법,
- [0024] 에 관한 것이다.
- [0025] 여기서, 상기에서 사용된 용어 「촉매 금속 덩어리의 크기」란, 도막층 표면에 석출한 촉매 금속이 응집한 덩어리이며, 도막층 표면의 주사형 현미경 사진 20 μ m \times 20 μ m의 범위에 찍히고 있는, 촉매 금속 덩어리를 큰 것에서부터 10개까지 선택하여 그 덩어리의 크기를 실측하여 평균한 값을 의미한다.
- [0026] 또한, 덩어리의 크기란, 각 덩어리의 가장 길어지는 변의 길이와 가장 짧아지는 변의 길이를 실측하여 평균한 값을 의미한다.
- [0027] 또, 상기에서 사용한 용어 「도막층의 두께」란, 성형품상의 도막층의 가장 두꺼워지는 점 및 가장 얇아지는 점을 포함한 5점을 선택하여, 그 두께를 마이크로 미터로 측정하여 평균한 값을 의미한다.

발명의 효과

- [0028] 본 발명에 의해, 요철의 형상을 가지며, 이 때문에 어느 정도 두꺼운 도막층의 형성을 필요로 하는 성형품에 있어서도, 생산성이 뛰어나고, 즉, 번잡한 에칭 처리 등을 불필요하며, 기재와의 밀착성이 뛰어난 금속 도금막을 갖고, 상기 막의 표면에는 노출부(얼룩)가 없고 균일한 도금물을 무전해 도금법에 의해 제조할 수 있다.
- [0029] 본 발명의 도금물에 있어서의 상기 효과는, 도막층을 구성하는 고분자 미립자와 바인더와의 중량비를 일정 범위로 하는 것, 및, 무전해 도금을 실시할 때에, 도막층상에 흡착시키는 촉매 금속 덩어리의 크기를 일정 이하로 하고, 또한, 도막층의 표면에 흡착되는 촉매 금속의 단위 면적당의 양을 특정의 범위로 함으로써 달성되나, 그 이유에 대해서는 이하와 같이 생각할 수가 있다.
- [0030] 특히 문헌 1에 기재의 도금 방법에 있어서는, 예를 들면, 에칭 처리 후에 기재 표면을 염화 제1 주석을 이용하여 처리하고, 이 주석으로 처리된 표면으로의 흡착 작용을 이용하여 촉매 금속인 팔라듐을 흡착시킨다.
- [0031] 이 때, 흡착되는 팔라듐은 기재에 대한 화학적인 작용을 갖지 않기 때문에, 기재와 팔라듐간의 밀착성은 낮은 것이고, 이 때문에 형성된 도금막은 밀착성이 나쁜 투박한 것이 되기 쉽지만, 기재와 팔라듐간의 밀착성이 낮기 때문에 팔라듐은 기재 전면에 고르게 흡착되기 쉽고, 이 때문에 팔라듐의 크기가 10nm 이상이 되는 것은 보기 드물다.
- [0032] 이것에 대해, 본 발명에 있어서는, 도막층의 표면에 존재하는 고분자 미립자의 환원성에 의해 촉매 금속인 팔라듐을 부착시키는 것이지만, 팔라듐은 상기 고분자 미립자에 화학적으로 결합하기 때문에(결합했을 때, 상기 고분자 미립자는 도전성이 된다), 기재와 팔라듐간의 밀착성은 높은 것이 되며, 이 때문에 밀착성이 뛰어난 도금막을 형성하기 쉽지만, 팔라듐은, 도막층의 표면에 존재하는 환원성 고분자 미립자에만 모여 높은 밀착성으로 흡착하기 때문에, 표면에 존재하는 환원성 고분자 미립자의 존재 비율이 작아지면, 촉매 금속, 예를 들면, 팔라듐 등이 응집해 커지기 쉽고, 또한, 예를 들면, 도 1의 주사형 현미경 사진으로 나타낸 바와 같이, 팔라듐의 덩어리가 커져서 150nm를 넘으면, 상기 팔라듐은 기재 표면에서부터 벗겨지기 쉬워지거나 응집 파괴를 일으키기

쉬워져서 결과적으로, 도금막의 밀착성의 저하를 일으키게 된다.

[0033] 이 때문에, 도막층을 구성하는 고분자 미립자와 바인더와의 중량비를 일정 범위로 하여 도막층 표면에 존재하는 환원성 고분자 미립자의 비율을 일정 범위 내에 유지하는 것, 및, 도막층상에 흡착하는 촉매 금속 덩어리의 크기를 특정의 크기 이하(150nm 이하 : 예를 들면, 도 2의 주사형 현미경 사진 참조)로 제어함으로써 상기에 의한 밀착성의 저하가 회피되어 뛰어난 밀착성이 나타나는 것이라고 생각된다.

[0034] 상기에 덧붙여, 도막층상에 흡착하는 촉매 금속의 크기를 특정의 범위로 제어했다고 해도, 도막층상에 흡착하는 촉매 금속의 단위 면적당의 양이 많아지면, 보조적으로 밀착성에 기여하고 있다고 생각되는 바인더와 금속 도금막간의 밀착성이 감소하고, 이것에 의해 도막층과 금속 도금막간의 종합적인 밀착성의 저하가 일어난다.

[0035] 이 때문에, 도막층의 표면에 흡착되는 촉매 금속의 단위 면적당의 양을 특정 범위로 함으로써 상기 밀착성의 저하가 회피되어 뛰어난 밀착성의 발현에 기여하는 것이라고 생각된다.

[0036] 또한, 도막층상에 흡착시키는 촉매 금속의 덩어리의 크기를 특정의 범위로 하고, 또한, 도막층의 표면에 흡착되는 촉매 금속의 단위 면적당의 양을 특정 범위로 하는 것은, 처리에 사용하는 촉매액의 촉매 금속의 농도, 처리 온도, 처리 시간을 조정함으로써 용이하게 제어할 수 있다.

[0037] 본 발명의 도금물에 있어서의 도막층은, 또한, 위쪽 반 가운데에 환원성 고분자 미립자의 존재비가 높아지도록, 예를 들면, 상기 미립자중 60% 이상의 입자가 위쪽 반 가운데에 존재하도록 형성하는 것이 바람직하고, 그것에 의해 도막층의 하측 절반에는 유기 폴리머(바인더)의 존재비가 높아져서 기재와 도막층의 밀착성이 향상되기 때문에, 결과적으로, 금속 도금막과 기재와의 밀착성이 향상하게 된다.

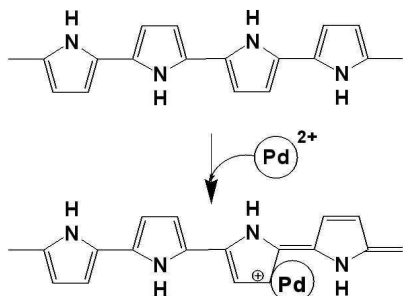
[0038] 또, 도막층의 표면 근처에 있어서는 환원성 고분자 미립자의 존재비가 높아지기 때문에, 표면에 있어서의 촉매 금속의 흡착량이 증가하게 되지만, 이것에 의해, 형성하는 금속 도금막은, 비교적 얇은 도막층에 있어서도 노출부(얼룩)가 없는 균일한 것으로 할 수가 있다.

[0039] 본 발명의 도금물은, 환원성 고분자 미립자뿐만이 아니라, 도전성 고분자 미립자를 이용하여도 동일하게 제조할 수가 있다. 이 경우, 무전해 도금을 실시하기 전에, 도전성 고분자 미립자를 탈도프하여 환원성으로 해 둘 필요가 있지만, 본 발명의 도금물에 대해서는, 0.5 내지 100 μ m의 막 두께의 도막층에 있어서도 뛰어난 밀착성 및 균일성을 유지할 수 있다.

[0040] 또, 도막층의 위쪽 반 가운데에 고분자 미립자의 존재비가 높아진다, 예를 들면, 60% 이상의 입자가 위쪽 반 가운데에 존재하는 구조는, 환원성 고분자 미립자 또는 도전성 고분자 미립자와 유기 폴리머(바인더)를 포함한 도료를 기재상에 도포한 후의 건조 온도와 시간을 공부하는 것만으로 용이하게 달성할 수가 있다.

[0041] 또, 본 발명의 도금물은, 예를 들면, 기재상에 형성된 환원성 고분자 미립자를 포함한 도막층상에, 팔라듐 등의 촉매 금속을 환원·흡착시키고, 상기 팔라듐 등의 촉매 금속이 흡착된 도막층상에 금속 도금막을 형성함으로써 제조되지만, 이 때의 팔라듐 등의 촉매 금속의 환원 및 고분자 미립자로의 흡착은, 예를 들면, 폴리피롤의 경우, 하기 반응식에서 나타내는 상태가 된다고 생각된다.

[0042] (반응식 1)



[0043] 즉, 환원성의 고분자 미립자(폴리피롤)가 팔라듐 이온을 환원시킴으로써, 고분자 미립자상에 팔라듐(금속)이 흡착되지만, 이것에 의해, 고분자 미립자(폴리피롤)는 이온화된다. 즉, 팔라듐에 의해 도핑된 상태가 되어, 결과적으로 도전성을 발현한다.

도면의 간단한 설명

- [0045] 도 1은 촉매 금속의 크기가 150nm를 넘는 경우에 있어서의, 도막 표면의 주사형 현미경 사진이다.
 도 2는 촉매 금속의 크기가 150nm 이하가 되는 경우에 있어서의, 도막 표면의 주사형 현미경 사진이다.
- 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**
- [0046] 더욱 상세하게 본 발명을 설명한다.
- [0047] 본 발명의 도금물은, 무전해 도금액으로부터 금속막을 화학 도금하는 것에 의한 도금물의 제조 방법에 있어서,
- [0048] A) 성형품상에 환원성 고분자 미립자와 상기 환원성 고분자 미립자 1 중량부에 대해서 0.1 내지 10 중량부의 바인더를 포함한 도료를 도포하여 두께가 0.5 내지 100 μ m인 도막층을 형성하는 공정,
- [0049] B) 상기 도막층상에 촉매 금속의 흡착을 통해 무전해 도금법에 의해 금속 도금막을 형성하는 공정에 있어서, 상기 도막층상에 흡착되는 촉매 금속의 덩어리의 크기를, 150nm 이하로 하고, 또한, 상기 도막층상에 흡착되는 상기 촉매 금속의 단위 면적당의 양을 0.1 μ g/cm² 내지 3.0 μ g/cm²로 하는 공정
- [0050] 으로 이루어지는 방법에 의해 제조할 수가 있다.
- [0051] 본 발명은, 성형품을 기재로서 사용하는 것이지만, 구체적으로는, PET 수지, LCP 수지, PPS 수지, PI수지, PEI 수지, PEEK 수지, 올레핀계 수지(예를 들면, PP수지, COC 수지, COP 수지 등), PC수지, ABS 수지, ABS/PC수지, AS수지, HIPS 수지, PS수지, MS수지, PA수지, PC/ASA 수지, PPA 수지, 유리나 알루미늄 등의 세라믹, 마그네슘 합금 등의 금속 등을 들 수 있다.
- [0052] 성형품의 도금물로서는, 예를 들면, 케이스로의 전자파 쉴드용의 도금, 자동차 부품 등의 장식용 도금 및 옥내 장식 도금 등을 들 수 있다.
- [0053] 본 발명에 사용하는 환원성 고분자 미립자는, 0.01S/cm 미만의 도전율을 갖는 π -공역 이중 결합을 갖는 고분자라면 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면, 폴리아세틸렌, 폴리아센, 폴리파라페닐렌, 폴리파라페닐렌비닐렌, 폴리피롤, 폴리아닐린, 폴리티오펜 및 이들의 각종 유도체를 들 수 있으며, 바람직하게는 폴리피롤을 들 수 있다.
- [0054] 또, 환원성 고분자 미립자로서는, 0.005S/cm 이하의 도전율을 갖는 고분자 미립자가 바람직하다.
- [0055] 환원성 고분자 미립자는 π -공역 이중 결합을 갖는 모노머로부터 합성하여 사용할 수가 있지만, 시판에서 입수할 수 있는 환원성 고분자 미립자를 사용할 수도 있다.
- [0056] 상기 환원성 고분자 미립자의 평균 입자 지름은 10 내지 100nm인 것이 바람직하다.
- [0057] 본 발명에 사용하는 바인더로서는, 예를 들면, 폴리염화비닐, 폴리카보네이트, 폴리스티렌, 폴리메틸 메타크릴레이트, 폴리에스테르, 폴리설폰, 폴리페닐렌 옥사이드, 폴리 부타디엔, 폴리(N-비닐카르바졸), 탄화수소 수지, 케톤 수지, 페녹시 수지, 폴리아미드, 에틸 셀룰로오스, 초산비닐, ABS 수지, 폴리우레탄 수지, 멜라민 수지, 불포화 폴리에스테르 수지, 알키드 수지, 에폭시 수지, 실리콘 수지 등을 들 수 있다.
- [0058] 본 발명에 사용하는 바인더로서 카르본산기를 갖는 유기 폴리머를 사용할 수도 있으며, 특히, 기재로서 스티렌계 수지를 사용한 것에 대해서 매우 적합하지만, 이 경우, 분자중에 카르본산기를 갖는 화합물이라면 특별히 한정되지 않고, 예를 들면, 분자중에 카르본산기를 갖는, 아크릴계 수지, 염화 비닐계 수지, 우레탄계 수지, 스티렌계 수지 및 이들의 혼합물 등을 들 수 있다.
- [0059] 상기 수지의 Tg는 통상 60 $^{\circ}$ C 이상이고, 바람직하게는 70 $^{\circ}$ C 이상이다.
- [0060] 또한, 수지의 혼합물을 사용하는 경우, 상기 카르본산기를 갖는 유기 폴리머는 상기 수지중 적어도 1 종류가 카르본산기를 갖고 있으면 되고, 모든 수지가 카르본산기를 가질 필요는 없다.
- [0061] 또, 상기 카르본산기를 갖는 유기 폴리머를 사용할 때의, 카르본산기의 존재량은, 도막층을 형성하기 위한 도료에 있어서의 고형분중의 카르본산기의 존재량으로서 0.01 내지 4.0mmol/g의 범위로 하는 것이 바람직하다.
- [0062] 상기의 존재량은 바람직하게는 0.1 내지 2.4mmol/g의 범위이다.
- [0063] 사용하는 바인더량은, 환원성 고분자 미립자 1 중량부에 대해서 0.1 중량부내지 10 중량부이다. 바인더가 10 중량부를 넘으면 금속 도금이 석출하지 않고, 바인더가 0.1 중량부 미만이면 기재로의 밀착성이 약해진다.
- [0064] 도막층을 형성하기 위한 도료에는, 환원성 고분자 미립자 및 바인더에 더하여 용매를 포함할 수 있다.

- [0065] 상기 용매로서는, 환원성 고분자 미립자에 손상을 주지 않고, 환원성 고분자 미립자를 분산할 수 있으며, 상기 바인더를 용해시키는 것이라면 특별히 한정되지 않지만, 기재가 되는 성형품을 크게 용해하는 것은 바람직하지 않다. 단, 성형품을 크게 용해시키는 용매라도, 다른 저용해성의 용매와 혼합함으로써 용해성을 저하시켜서 사용하는 것이 가능하다.
- [0066] 사용하는 유기용매는, 예를 들면, 초산 부틸 등의 지방족 에스테르류, 톨루엔 등의 방향족 용매, 메틸 에틸 케톤 등의 케톤류, 시클로 헥산 등의 환상 포화 탄화 수소류, n-옥탄 등의 사슬 형태 포화 탄화 수소류, 메타놀, 에탄올, n-옥탄올 등의 사슬형태 포화 알코올류, 안식향산메틸 등의 방향족 에스테르류, 디에틸 에테르 등의 지방족 에테르류 및 이들의 혼합물 등을 들 수 있다.
- [0067] 또한, 환원성 고분자 미립자로서 미리 유기용매에 분산된 분산액을 사용하는 경우는, 분산액에 사용되고 있는 유기용매를 도료의 용매의 일부 또는 전부로서 사용할 수가 있다.
- [0068] 또한, 상기 도료는 용도나 도포 대상물 등의 필요에 따라서, 분산 안정제, 증점제, 잉크 바인더 등의 수지, 안료를 더하는 것도 가능하다.
- [0069] 상기에서 조제된 도료를 기재인 성형품 상에 도포하여 필요에 따라서 가열 등을 실시하여 건조시킴으로써 도막층을 형성할 수가 있다.
- [0070] 상기 도료의 도포 방법은, 도막층을 균일하게 형성할 수 있는 방법이라면 특별히 한정되지 않고, 예를 들면, 스프레이, 스크린 인쇄기, 그라비아 인쇄기, 플렉소 인쇄기, 잉크젯 인쇄기, 오프셋 인쇄기, 디핑, 스핀 코터, 롤 코터 등을 이용하여, 인쇄 또는 코팅할 수 있지만, 요철을 갖는 성형품에 도포하는 경우는, 스프레이 및 디핑이 바람직하다.
- [0071] 건조 조건도 특별히 한정되지 않고, 실온, 또는 가열 조건하에서 실시할 수가 있다.
- [0072] 기재로서 Tg가 낮은 수지 기재를 이용하는 경우의 건조 온도는, 사용하는 수지 기재의 Tg보다 5 내지 15℃ 낮은 온도에서 실시하는 것이 바람직하다.
- [0073] 도막층의 위쪽 반 가운데에 환원성 고분자 미립자의 존재비가 높아지도록, 예를 들면, 상기 미립자중 60% 이상의 입자가 위쪽 반 가운데에 존재하도록 형성하는 것이 바람직하지만, 이러한 구성은, 도료의 도포 후, 완화된 조건으로 시간을 들여건조함으로써 달성할 수가 있다.
- [0074] 구체적인 방법으로서, 예를 들면, 30 내지 60℃의 낮은 온도에서 장시간 걸쳐 건조하거나 30 내지 60℃의 낮은 온도에서부터 서서히 온도를 올려 건조함으로써 달성할 수가 있다.
- [0075] 2 단계 이상의 다른 온도에서 건조하는 경우는, 예를 들면, 유기용매로서 톨루엔을 사용한 경우, 40℃에서 10분간 건조 후, 60℃에서 10분간 건조하고, 그 후 80℃에서 10분간 건조함으로써 도막층의 위쪽 반 가운데에 미립자중 60% 이상의 입자가 존재하는 구성으로 할 수가 있다.
- [0076] 형성되는 도막층의 두께는 0.5 μ m 내지 100 μ m의 범위이다.
- [0077] 도막층의 두께를 너무 얇게 하면, 도막층을 균일하게 형성하는 것이 곤란해지는 경우가 있기 때문에, 도막층의 두께는 0.5 μ m 이상으로 하는 것이 바람직하다. 또, 도막층의 막 두께를 두껍게 해도, 예를 들면, 100 μ m를 넘어 도막 강도를 유지하는 것은 가능하지만, 도막층을 너무 두껍게 하면, 바인더의 종류나 배합 비율 등에 따라서는, 도막 강도가 저하하는 경우가 있기 때문에, 도막층의 두께는 100 μ m 이하로 하는 것이 바람직하다.
- [0078] 상기와 같이 하여 제조된, 환원성 고분자 미립자를 포함한 도막층이 형성된 기재를 무전해 도금법에 의해 도금물로 하나, 상기 무전해 도금법은, 통상 알려진 방법에 따라 실시할 수가 있다.
- [0079] 즉, 상기 기재를 염화 팔라듐 등의 촉매 금속을 부착시키기 위한 촉매액에 침지한 후, 세면 등을 실시하고, 무전해 도금욕에 침지함으로써 도금물을 얻을 수 있다.
- [0080] 촉매액은 무전해 도금에 대한 촉매 활성을 갖는 귀금속(촉매 금속)을 포함한 용액이고, 촉매 금속으로서, 팔라듐, 금, 백금, 로듐 등을 들 수 있으며, 이들 금속은 단체나 화합물일 수 있으며, 촉매 금속을 포함한 안정성의 점에서 팔라듐 화합물이 바람직하고, 그 중에서도 염화 팔라듐이 특히 바람직하다.
- [0081] 바람직한 구체적인 촉매액으로서, 0.05% 염화 팔라듐-0.005%염산 수용액(pH 3)을 들 수 있다.
- [0082] 처리 온도는 20 내지 50℃, 바람직하게는 30 내지 40℃이고, 처리 시간은, 0.1 내지 20분, 바람직하게는 1 내지

10분이다.

- [0083] 상기의 조작에 의해, 도막층의 환원성 고분자 미립자는 결과적으로, 도전성 고분자 미립자가 된다.
- [0084] 또한, 상기의 염화 팔라듐 등의 촉매 금속을 도막층상에 흡착시키는 공정에 있어서, 흡착되는 촉매 금속의 덩어리의 크기는 150nm 이하가 되도록 제어되며, 또한, 흡착되는 상기 촉매 금속의 단위 면적당의 양은 $0.1\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 내지 $3.0\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 가 되도록 제어된다.
- [0085] 흡착되는 촉매 금속의 덩어리의 크기가 150nm를 넘는 경우, 촉매 금속이 기재 표면에서부터 벗겨지기 쉬워지거나 응집 파괴를 일으키기 쉬워져서, 결과적으로, 도금막의 밀착성의 저하를 일으킨다.
- [0086] 또, 흡착되는 촉매 금속 단위 면적당의 양이 $0.1\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 미만에서는, 얼룩이 없는 균일한 금속 도금막이 형성되지 않고, $3.0\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 를 넘는 경우는, 금속 도금막과 도막층간에 있어서의 밀착성의 저하를 일으킨다.
- [0087] 또한, 흡착되는 촉매 금속의 덩어리의 크기를 150nm이하로 하고, 또한, 흡착되는 촉매 금속의 단위 면적당의 양을 $0.1\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 내지 $3.0\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 로 하는 것은, 촉매액의 농도, 처리 온도, 처리 시간을 조정함으로써 용이하게 제어할 수가 있다.
- [0088] 즉, 흡착되는 촉매 금속의 크기는, 주로 상기 촉매액 중의 촉매 금속의 농도에 의해 제어할 수가 있으며, 농도를 낮게 하면, 촉매 금속은 작아지고, 농도를 높게 하면 촉매 금속은 커지는 경향이 있다.
- [0089] 흡착되는 촉매 금속의 양은, 주로, 상기 용액과의 처리 시간에 의해 제어할 수가 있으며, 처리 시간을 짧게 하면 흡착되는 촉매 금속의 양이 적어지고, 처리 시간을 길게 하면 흡착되는 촉매 금속의 양이 많아지는 경향이 있다.
- [0090] 또한, 처리 온도는 주로, 상기 흡착의 속도를 제어하는 것이며, 처리 온도를 낮게 하면 촉매 금속의 흡착의 속도가 내려가고, 처리 온도를 높게 하면 흡착의 속도가 오르는 경향이 있으며, 따라서, 처리 온도의 상승은 흡착되는 촉매 금속을 크게 하는 것보다는 흡착되는 촉매 금속의 양을 많게 하는 것에 기여하는 경향이 있다.
- [0091] 상기 처리에 의해 도막층상에 촉매 금속이 흡착된 기재는, 금속을 석출시키기 위한 도금액에 담겨져서, 이것에 의해 무전해 도금막이 형성된다.
- [0092] 도금액으로서, 통상, 무전해 도금에 사용되는 도금액이라면, 특별히 한정되지 않는다.
- [0093] 즉, 무전해 도금에 사용할 수 있는 금속, 구리, 금, 은, 니켈 등, 모두 적용할 수가 있지만, 구리가 바람직하다.
- [0094] 무전해 구리 도금액의 구체적인 예로서는, 예를 들면, ATS 아드캡과 IW욕(오쿠노 세이야쿠고교 가부시킴이샤 제조) 등을 들 수 있다.
- [0095] 처리 온도는 20 내지 50℃, 바람직하게는 30 내지 40℃이고, 처리 시간은 1 내지 30분, 바람직하게는 5 내지 15분이다.
- [0096] 얻어지는 도금물은, 실온 또는 가열 조건에서, 수시간 이상, 예를 들면, 2시간 이상 양생하는 것이 바람직하지만, 사용한 기재가 스티렌계 수지 기재와 같이 낮은 Tg를 갖는 것의 경우는, 상기 Tg보다 5 내지 15℃ 낮은 온도 범위에서 양생하는 것이 바람직하다.
- [0097] 상기의 방법에 의해, 생산성이 뛰어나고, 즉, 번잡한 에칭 처리 등을 불필요로 하고, 기재와의 밀착성이 뛰어난 금속 도금막을 갖고, 상기 막의 표면에는 노출부(얼룩)가 없고 균일한 무전해 도금법에 의해 제조되는 성형품의 도금물을 제조할 수가 있다.
- [0098] 본 발명은, 상기 환원성 고분자 미립자로서 도전성 고분자 미립자를 탈도프 처리하여 환원성으로 한 미립자를 이용하는 제조 방법에도 관한 것이다.
- [0099] 이 제조 방법은, 환원성 고분자 미립자에 대신하여 도전성 고분자 미립자를 이용하여 도막층을 형성한 후, 상기 도막층에 포함되는 도전성 고분자 미립자를 탈도프 처리하여 환원성 고분자 미립자로 하고, 그 후, 촉매 금속의 흡착을 통해 무전해 도금법에 의해 금속 도금막을 형성함으로써 달성된다.
- [0100] 구체적으로는, 이하의 C) 내지 E) 공정으로 이루어진다.
- [0101] C) 성형품상에 도전성 고분자 미립자와 상기 도전성 고분자 미립자 1 중량부에 대해서 0.1 내지 10 중량부의 바인더를 포함한 도료를 도포하여 두께가 0.5 내지 100 μm 인 도막층을 형성하는 공정,

- [0102] D) 상기 도막층에 포함되는 도전성 고분자 미립자를 탈도프 처리하여 환원성 고분자 미립자로 하는 공정,
- [0103] E) 상기 도막층상에 촉매 금속의 흡착을 통해 무전해 도금법에 의해 금속 도금막을 형성하는 공정에 있어서, 상기 도막층상에 흡착되는 촉매 금속 덩어리의 크기를 150nm 이하로 하고, 또한, 상기 도막층상에 흡착되는 상기 촉매 금속의 단위 면적당의 양을 0.1 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 내지 3.0 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 로 하는 공정
- [0104] 상기 C) 공정은, 환원성 고분자 미립자를 도전성 고분자 미립자에 대신한 것 이외는, 상술한 A) 공정과 동일한 조건으로 실시할 수가 있다.
- [0105] 상기 제조 방법에 사용하는 도전성 고분자 미립자로서는, 도전성을 갖는 π -공역 이중 결합을 갖는 고분자라면 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면, 폴리아세틸렌, 폴리아센, 폴리파라페닐렌, 폴리파라페닐렌비닐렌, 폴리피롤, 폴리아닐린, 폴리 티오펜 및 이들의 각종 유도체를 들 수 있으며, 바람직하게는, 폴리피롤을 들 수 있다.
- [0106] 도전성 고분자 미립자는 π -공역 이중 결합을 갖는 모노머로부터 합성하여 사용할 수 있지만, 시판에서 입수할 수 있는 도전성 고분자 미립자를 사용할 수도 있다.
- [0107] 상기 환원성 고분자 미립자의 평균 입자 지름은 10 내지 100nm인 것이 바람직하다.
- [0108] 형성되는 도막층의 두께는 0.5 μm 내지 100 μm 의 범위이다.
- [0109] 도막층의 두께를 너무 얇게 하면, 도막층을 균일하게 형성하는 것이 곤란해지는 경우가 있기 때문에, 도막층의 두께는 0.5 μm 이상으로 하는 것이 바람직하다. 또, 도막층의 막 두께를 두껍게 하여도, 예를 들면, 100 μm 를 넘어도 도막 강도를 유지하는 것은 가능하지만, 도막층을 너무 두껍게 하면, 바인더의 종류나 배합 비율 등에 따라서는, 도막 강도가 저하하는 경우가 있기 때문에, 도막층의 두께는 100 μm 이하로 하는 것이 바람직하다.
- [0110] 상기 D) 공정에 있어서의 탈도프 처리로서는, 환원제, 예를 들면, 수소화 붕소 나트륨, 수소화 붕소 칼륨 등의 수소화 붕소 화합물, 디메틸아민보란, 디에틸아민보란, 트리메틸아민보란, 트리에틸아민보란 등의 알킬아민보란, 및, 히드라진 등을 포함한 용액으로 처리하여 환원하는 방법, 또는, 알칼리성 용액으로 처리하는 방법을 들 수 있다.
- [0111] 조작성 및 경제성의 관점에서 알칼리성 용액으로 처리하는 것이 바람직하다.
- [0112] 특히, 도전성 고분자 미립자를 이용하여 형성된 층은, 단시간의 알칼리 처리에 의해 탈도프를 달성하는 것이 가능하다.
- [0113] 예를 들면, 1M 수산화 나트륨 수용액 중에서, 20 내지 50 $^{\circ}\text{C}$, 바람직하게는 30 내지 40 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도에서 1 내지 30분간, 바람직하게는 3내지 10분간 처리된다.
- [0114] 상기 E) 공정은, 상술한 B) 공정과 동일한 조건으로 실시할 수가 있다.
- [0115] 본 발명은 또, 상기 제조법에 의해 제조할 수가 있는, 성형품의 표면에 도전성 고분자 미립자와 바인더를 포함한 도막층이 형성되어 상기 도막층상에 무전해 도금법에 의해 촉매 금속의 흡착을 통해 금속 도금막이 형성된 도금물에 있어서,
- [0116] 상기 바인더는, 상기 도전성 고분자 미립자 1 중량부에 대해서 0.1 내지 10 중량부에서 존재하고, 상기 도막층의 두께는 0.5 내지 100 μm 이며, 상기 도막층상에 흡착되는 상기 촉매 금속의 덩어리의 크기는 150nm 이하이며, 또한, 상기 도막층상에 흡착되는 상기 촉매 금속 단위 면적당의 양이 0.1 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 내지 3.0 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 인 도금물에 관한 것이다.
- [0117] 또, 바람직한 것은, 상기 도막층의 위쪽 반안에 상기 도전성 고분자 미립자중 60% 이상의 입자가 존재하고, 또한 상기 도전성 고분자 미립자의 평균 입자 지름이 10 내지 100nm인 도금물이다.
- [0118] 본 발명에 있어서의 「촉매 금속 덩어리의 크기」란, 도막층 표면에 석출한 촉매 금속이 응집한 덩어리이며, 도막층 표면의 주사형 현미경 사진 20 $\mu\text{m}\times 20\mu\text{m}$ 의 범위에 찍히고 있는, 촉매 금속의 덩어리를 큰 것에서부터 10개까지 선택하여, 그 덩어리의 크기를 실측하여 평균한 값을 의미한다.
- [0119] 또한, 덩어리의 크기란, 각 덩어리의 가장 길어지는 옆의 길이와 가장 짧아지는 옆의 길이를 실측하여 평균한 값을 의미한다. 또, 본 발명에 있어서의 「도막층의 두께」란, 성형품상의 도막층의 가장 두꺼워지는 점 및 가장 얇아지는 점을 포함한 5점을 선택하여, 그 두께를 마이크로 미터로 측정하여 평균한 값을 의미한다.
- [0120] 또, 본 발명의 도금물에 대해서는, 성형품의 표면과 도막층의 밀착성을 향상시키기 위해서, 성형품의 표면에 프

라이머층을 설치해도 된다.

- [0121] 상기 프라이머층의 형성은, 성형품의 표면에 프라이머 도료를 도공하여 매끄러운 도공막을 형성시키는 방법이나 사전에 프라이머 도료로 형성된 수지 필름을 성형품의 표면에 라미네이트시키는 방법 등을 들 수 있다.
- [0122] 프라이머 도료는, 성형품과 밀착성이 좋거나 또는 프라이머층상에 형성되는 도막층과 밀착성이 좋은 것이라면 특별히 한정되는 것은 아니다.
- [0123] 상기 프라이머 도료로서 도막층의 형성에 사용되는 바인더와 동일한 화합물을 사용할 수가 있다.
- [0124] 상기와 같이, 도막층의 형성에 사용되는 바인더와 동일한 화합물을 프라이머 도료로서 사용하면, 프라이머층은 도막층과 일체화되어 결과적으로 높은 밀착성을 나타내기 때문에 바람직하다.
- [0125] 상기의 화합물로서는, 예를 들면, 폴리 염화 비닐, 폴리카보네이트, 폴리스티렌, 폴리 메틸 메타크릴레이트, 폴리에스테르, 폴리설폰, 폴리페닐렌옥사이드, 폴리 부타디엔, 폴리(N-비닐카르바졸), 탄화수소 수지, 케톤 수지, 페녹시 수지, 폴리아미드, 에틸 셀룰로오스, 초산 비닐, ABS 수지, 폴리우레탄 수지, 멜라민 수지, 불포화 폴리에스테르 수지, 알키드 수지, 에폭시 수지, 실리콘 수지 등을 들 수 있다.
- [0126] 이하에, 본 발명의 도금물에 사용될 수 있는 도전성 또는 환원성의 고분자 미립자를 제조하기 위한 구체적인 방법을 기재한다.
- [0127] (1) 환원성 고분자 미립자의 제조 방법
- [0128] 환원성 고분자 미립자는, 유기용매와 물과 음이온계 계면활성제 및 비이온계 계면활성제를 혼합 교반하여 이루어지는 O/W형의 유화액중에, π -공역 이중 결합을 갖는 모노머를 첨가하여 상기 모노머를 산화 중합함으로써 제조할 수가 있다.
- [0129] π -공역 이중 결합을 갖는 모노머로서는, 환원성 고분자를 제조하기 위해서 사용되는 모노머라면 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면, 피롤, N-메틸피롤, N-에틸피롤, N-페닐피롤, N-나프틸피롤, N-메틸-3-메틸피롤, N-메틸-3-에틸피롤, N-페닐-3-메틸피롤, N-페닐-3-에틸피롤, 3-메틸피롤, 3-에틸피롤, 3-n-부틸피롤, 3-메톡시피롤, 3-에톡시피롤, 3-n-프로폭시피롤, 3-n-브톡시피롤, 3-페닐피롤, 3-톨일피롤, 3-나프틸피롤, 3-페녹시피롤, 3-메틸페녹시피롤, 3-아미노피롤, 3-디메틸아미노피롤, 3-디에틸아미노피롤, 3-디페닐아미노피롤, 3-메틸페닐아미노피롤 및 3-페닐나프틸아미노피롤 등의 피롤 유도체, 아닐린, o-클로로아닐린, m-클로로 아닐린, p-클로로 아닐린, o-메톡시 아닐린, m-메톡시 아닐린, p-메톡시 아닐린, o-에톡시 아닐린, m-에톡시 아닐린, p-에톡시 아닐린, o-메틸 아닐린, m-메틸 아닐린 및 p-메틸 아닐린 등의 아닐린 유도체, 티오펜, 3-메틸티오펜, 3-n-부틸 티오펜, 3-n-펜틸 티오펜, 3-n-헥실 티오펜, 3-n-헵틸 티오펜, 3-n-옥틸 티오펜, 3-n-노닐 티오펜, 3-n-디실 티오펜, 3-n-운데실 티오펜, 3-n-도데실 티오펜, 3-메톡시 티오펜, 3-나프톡시티오펜 및 3, 4-에틸렌디옥시티오펜 등의 티오펜 유도체를 들 수 있으며, 바람직하게는 피롤, 아닐린, 티오펜 및 3, 4-에틸렌디옥시티오펜 등을 들 수 있으며, 보다 바람직하게는 피롤을 들 수 있다.
- [0130] 또 상기 제조에 이용하는 음이온계 계면활성제로서는, 여러 가지의 것을 사용할 수 있지만, 소수성 말단을 복수개 갖는 것(예를 들면, 소수기에 분기 구조를 갖는 것이나, 소수기를 복수개 갖는 것)이 바람직하다. 이러한 소수성 말단을 복수 개 갖는 음이온계 계면활성제를 사용함으로써, 안정된 미셀(micelle)을 형성시킬 수가 있어 중합 후에 있어 수상과 유기용매상과의 분리가 순조롭고, 유기용매상에 분산한 환원성 고분자 미립자가 입수하기 쉽다.
- [0131] 소수성 말단을 복수 갖는 음이온계 계면활성제 중에서도, 설포호박산디-에틸 헥실 나트륨(소수성 말단 4개), 설포호박산디-에틸 옥틸 나트륨(소수성 말단 4개) 및 분기쇄형 알킬 벤젠 설포산염(소수성 말단 2개)이 매우 적합하게 사용할 수 있다.
- [0132] 반응계 중에서의 음이온계 계면활성제의 양은, π -공역 이중 결합을 갖는 모노머 1mol에 대해 0.05mol 미만인 것이 바람직하고, 한층 더 바람직하게는 0.005mol~0.03 mol이다. 0.05mol 이상에서는 첨가한 음이온성 계면활성제가 불순물로서 작용하여, 얻어지는 미립자는 도전성을 발현하기 때문에, 이를 이용하여 무전해도금을 실시하기 위해서는 탈도프의 공정이 필요하다.
- [0133] 비이온계 계면활성제로서는, 예를 들면 폴리옥시에틸렌알킬에테르류, 알킬글루코시드류, 글리세린 지방산 에스테르류, 솔비탄 지방산 에스테르류, 폴리옥시에틸렌 솔비탄 지방산 에스테르, 폴리옥시 에틸렌 지방산 에스테르

류, 지방산 알칸올 아마이드, 폴리옥시 에틸렌 알킬페닐 에테르류를 들 수 있다. 이들을 1종류 또는 복수 혼합하여 사용할 수 있다. 특히 안정적으로 O/W형 에멀션을 형성하는 것이 바람직하다.

[0134] 반응계 중에서의 비이온계 계면활성제의 양은, π -공역 이중 결합을 갖는 모노머 1 mol에 대해, 음이온계 계면활성제와 더하여 0.2mol 이하인 것이 바람직하고, 한층 더 바람직하게는 0.05~0.15mol이다. 0.05mol 미만에서는 수율이나 분산 안정성이 저하되고, 또한, 0.2mol 이상에서는 중합 후에 있어서, 수상과 유기용매상과의 분리가 곤란해져서 유기용매상에 있는 환원성 고분자 미립자를 얻을 수 없기 때문에 바람직하지 않다.

[0135] 상기 제조에서 유화액의 유기상을 형성하는 유기용매는 소수성인 것이 바람직하다. 그 중에서도, 방향족계의 유기용매인 톨루엔이나 크실렌은, O/W형 에멀션의 안정성 및 π -공역 이중 결합을 갖는 모노머와의 친화성의 관점에서 바람직하다. 양성 용매에서도 π -공역 이중 결합을 갖는 모노머의 중합을 실시할 수 있지만, 생성한 환원성 고분자 미립자를 회수할 때의 유기상과 수상과의 분리가 곤란해진다.

[0136] 유화액에 있어서의 유기상과 수상과의 비율은, 수상이 75체적% 이상인 것이 바람직하다. 수상이 20체적% 이하에서는 π -공역 이중 결합을 갖는 모노머의 용해량이 적어져서 생산 효율이 나빠진다.

[0137] 상기 제조에서 사용하는 산화제로서는, 예를 들면, 황산, 염산, 초산 및 클로로 설펡산과 같은 무기산, 알킬 벤젠 설펡산 및 알킬 나프탈렌 설펡산과 같은 유기산, 과황산칼륨, 과황산암모늄 및 과산화 수소와 같은 과산화물을 사용할 수 있다. 이들은 단독으로 사용해도, 2종류 이상을 병용해도 된다. 염화 제2철 등의 루이스산에서도 π -공역 이중 결합을 갖는 모노머를 중합할 수 있지만, 생성한 입자가 응집하여 미분산할 수 없는 경우가 있다. 특히 바람직한 산화제는, 과황산암모늄 등의 과황산염이다.

[0138] 반응계 중에서의 산화제의 양은, π -공역 이중 결합을 갖는 모노머 1mol에 대해서 0.1mol 이상, 0.8mol 이하인 것이 바람직하고, 한층 더 바람직하게는 0.2~0.6mol이다. 0.1mol 미만에서는 모노머의 중합도가 저하되어, 폴리머 미립자를 분액 회수하는 것이 곤란해지고, 또한, 0.8mol 이상에서는 응집하여 폴리머 미립자의 입자 지름이 커져서 분산 안정성이 악화된다.

[0139] 상기 폴리머 미립자의 제조 방법은 예를 들면 이하와 같은 공정으로 실시된다:

[0140] (a) 음이온계 계면활성제, 비이온계 계면활성제, 유기용매 및 물을 혼합 교반하여 유화액을 조제하는 공정,

[0141] (b) π -공역 이중 결합을 갖는 모노머를 유화액 중에 분산시키는 공정,

[0142] (c) 모노머를 산화 중합시키는 공정,

[0143] (d) 유기상을 분액하여 폴리머 미립자를 회수하는 공정.

[0144] 상기 각 공정은, 당업자에게 기존 수단을 이용하여 실시할 수가 있다. 예를 들면, 유화액의 조제시에 실시하는 혼합 교반은, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면 마그넛 스티러, 교반기, 호모지나이저(homogenizer) 등을 적당히 선택하여 실시할 수 있다. 또 중합 온도는 0~25℃로 바람직하게는 20℃ 이하이다. 중합 온도가 25℃를 넘으면 부반응이 일어나므로 바람직하지 않다.

[0145] 산화 중합 반응이 정지되면, 반응계는 유기상과 수상의 2상으로 나누어 지지만, 이 때에 미반응의 모노머, 산화제 및 염은 수상중에 용해되어 잔존한다. 여기서 유기상을 분액 회수하여, 이온 교환수로 몇 차례 세정하면 유기용매에 분산한 환원성 고분자 미립자를 입수할 수가 있다.

[0146] 상기의 제조법에 의해 얻어지는 폴리머 미립자는, 주로 π -공역 이중 결합을 갖는 모노머 유도체의 폴리머로 이루어지며, 또한 음이온계 계면활성제 및 비이온계 계면활성제를 포함한 미립자이다. 그리고 그 특징은, 미세한 입자 지름을 가지며, 유기용매중에서 분산 가능한 것이다.

[0147] 폴리머 미립자는 구형의 미립자로 이루어지지만, 그 평균 입자 지름은, 10~100nm로 하는 것이 바람직하다.

[0148] 상기와 같이 평균 입자 지름의 작은 미립자로 하는 것으로, 미립자의 표면적이 매우 커져서, 동일 중량의 미립자에서도, 보다 많은 촉매 금속을 흡착할 수 있게 되고, 그것에 의해 도막층의 박막화가 가능해진다.

[0149] 얻어지는 폴리머 미립자의 도전율은 0.01S/cm 미만이며, 바람직하게는 0.005S/cm 이하이다.

[0150] 이렇게 하여 얻어진 유기용매에 분산한 환원성 고분자 미립자는, 그대로 농축하여 또는 건조시켜서 도료의 환원성 고분자 미립자 성분으로서 사용할 수가 있다.

[0151] (2) 도전성 고분자 미립자의 제조 방법

- [0152] 사용하는 도전성 고분자 미립자는, 예를 들면, 유기용매와 물과 음이온계 계면활성제를 혼합 교반하여 이루어지는 O/W형의 유화액중에 π -공역 이중 결합을 갖는 모노머를 첨가하여, 상기 모노머를 산화 중합함으로써 제조할 수가 있다.
- [0153] π -공역 이중 결합을 갖는 모노머 및 음이온계 계면활성제로서는 환원성 미립자의 제조 시에 예시한 것과 동일한 것을 들 수 있지만, 바람직하게는, 피롤, 아닐린, 티오펜 및 3, 4-에틸렌 디옥시 티오펜 등을 들 수 있으며, 보다 바람직하게는 피롤을 들 수 있다.
- [0154] 반응계 중에서의 음이온계 계면활성제의 양은 π -공역 이중 결합을 갖는 모노머 1 mol에 대해 0.2mol 미만인 것이 바람직하고, 한층 더 바람직하게는 0.05mol~0.15mol이다. 0.05mol 미만에서는 수율이나 분산 안정성이 저하되고, 또한, 0.2mol 이상에서는 얻어진 도전성 고분자 미립자에 도전성의 습도 의존성이 생겨 버리는 경우가 있다.
- [0155] 상기 제조에서 유화액의 유기상을 형성하는 유기용매는 소수성인 것이 바람직하다. 그 중에서도, 방향족계의 유기용매인 톨루엔이나 크실렌은, O/W형 에멀전의 안정성 및 모노머와의 친화성의 관점에서 바람직하다. 양성 용매에서도 π -공역 이중 결합을 갖는 모노머의 중합을 실시할 수 있지만, 생성한 도전성 고분자 미립자를 회수할 때의 유기상과 수상과의 분리가 곤란해진다.
- [0156] 유화액에 있어서의 유기상과 수상과의 비율은, 수상이 75체적% 이상인 것이 바람직하다. 수상이 20체적% 이하에서는 π -공역 이중 결합을 갖는 모노머의 용해량이 적어져서 생산 효율이 나빠진다.
- [0157] 상기 제조에서 사용하는 산화제로서는, 환원성 미립자의 제조시에 예시한 것과 같은 것을 들 수 있지만, 특별히 바람직한 산화제는, 과황산암모늄 등의 과황산염이다.
- [0158] 반응계중에서의 산화제의 양은 π -공역 이중 결합을 갖는 모노머 1mol에 대해서 0.1mol 이상, 0.8mol 이하인 것이 바람직하고, 한층 더 바람직하게는 0.2~0.6mol이다. 0.1mol 미만에서는 모노머의 중합도가 저하되고, 도전성 고분자 미립자를 분액회수하는 것이 곤란해지며, 또한, 0.8mol 이상에서는 응집하여 도전성 고분자 미립자의 입자 지름이 커져서 분산 안정성이 악화된다.
- [0159] 상기 도전성 고분자 미립자의 제조 방법은, 예를 들면 이하와 같은 공정으로 실시된다 :
- [0160] (a) 음이온계 계면활성제, 유기용매 및 물을 혼합 교반하여 유화액을 조제하는 공정,
- [0161] (b) π -공역 이중 결합을 갖는 모노머를 유화액중에 분산시키는 공정,
- [0162] (c) 모노머를 산화 중합하여 음이온계 계면활성제에 폴리머 미립자를 접촉 흡착시키는 공정,
- [0163] (d) 유기상을 분액하여 도전성 고분자 미립자를 회수하는 공정.
- [0164] 상기 각 공정은, 당업자에게 기존 수단을 이용하여 실시할 수가 있다. 예를 들면, 유화액의 조제시에 실시하는 혼합 교반은, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면 마그네틱 스테러, 교반기, 호모지나이저 등을 적당히 선택하여 실시할 수가 있다. 또 중합 온도는 0~25℃로 바람직하게는 20℃이하이다. 중합 온도가 25℃를 넘으면 부반응이 일어나므로 바람직하지 않다.
- [0165] 산화 중합 반응이 정지되면, 반응계는 유기상과 수상의 2상으로 나누어 지지만, 이 때에 미반응의 모노머, 산화제 및 염은 수상중에 용해되어 잔존한다. 여기서 유기상을 분액 회수하여, 이온 교환수로 몇 차례 세정하면, 유기용매에 분산한 도전성 고분자 미립자를 입수할 수가 있다.
- [0166] 상기의 제조법에 의해 얻을 수 있는 도전성 고분자 미립자는, 주로 π -공역 이중 결합을 갖는 모노머 유도체로 이루어지며, 또한, 음이온계 계면활성제를 포함한 미립자이다. 그리고 그 특징은, 미세한 입자 지름과 유기용매 중에서 분산 가능한 것이다.
- [0167] 폴리머 미립자는 구형의 미립자가 되지만, 그 평균 입자 지름은, 10~100nm로 하는 것이 바람직하다.
- [0168] 상기와 같이 평균 입자 지름의 작은 미립자로 하는 것으로, 미립자의 표면적이 지극히 커져서 동일 중량의 미립자에서도, 탈도프 처리하여 환원성으로 했을 때에, 보다 많은 촉매 금속을 흡착할 수 있게 되며, 그것에 의해 도막층의 박막화가 가능해진다.
- [0169] 이렇게 하여 얻어진 유기용매에 분산한 도전성 고분자 미립자는, 그대로, 농축하여 또는 건조시켜 도료의 도전성 고분자 미립자 성분으로서 사용할 수가 있다.
- [0170] (실시예)

- [0171] 이어서, 본 발명을 실시예에 의해 더욱 상세하게 설명하지만, 본 발명은 실시예로 한정되는 것은 아니다.
- [0172] 실시예 1: 도금물의 제조
- [0173] 음이온성 계면활성제 페렉스 OT-P(카오 가부시킴이이샤 제조) 1.5mmol, 톨루엔 50ml, 이온 교환수 100ml를 첨가하여 20℃로 유지하면서 유회할 때까지 교반 하였다. 얻어진 유회액에 피롤모노머 21.2mmol를 첨가하여 1시간 교반하고, 이어서 과황산암모늄 6mmol를 첨가하여 2시간 중합 반응을 실시하였다. 반응 종료후, 유기상을 회수하여, 이온 교환수로 몇 차례 세정하고, 톨루엔에 분산한 평균 입자 지름 50nm의 도전성 고분자 미립자를 얻었다. 여기서 얻어진 톨루엔 분산액 중의 도전성 폴리피롤 미립자의 고형분은, 약 1.2%였지만, 여기에, 바인더로서 아라스타 700(아라카와 카가쿠고교 가부시킴이이샤 제조, 스티렌말레인산)을 도전성 폴리피롤 미립자 1중량부에 대해서 0.5 중량부의 배합비로 더하여 도전성 폴리피롤 도료를 얻었다.
- [0174] 얻어진 도료를 소형 분무기 W-101-102 P(아네스트 이와타 가부시킴이이샤 제조, 입구 지름: 1.0mm)를 이용하여 분사 공기압력 0.3MPa로 10 cm × 10 cm의 폴리카보네이트 수지(칼리 바(등록상표) 301-22m 스피토모 다우 가부시킴이이샤 제조)에 5 μ m의 두께로 도공하였다.
- [0175] 얻어진 막을 40℃에서 10분간 건조한 후에, 70℃에서 30분간 건조하여 도막이 형성된 폴리카보네이트 수지를 얻었다.
- [0176] 형성된 폴리피롤 도막의 막 두께는, 일렉트로닉 마이크로미터 K402B(안리츠 가부시킴이이샤 제조)를 이용하여 측정하였다.
- [0177] 상기에서 작성한 도막이 형성된 폴리카보네이트 수지를 1M수산화 나트륨 수용액중에 35℃에서 5분간 침지하여 표면 처리를 실시하였다. 이어서, 100ppm 염화 팔라듐-0.01M염산 수용액중에 35℃에서 5분간 침지 후, 이온 교환수로 세면하였다. 이어서, 폴리카보네이트 수지를 무전해 도금액 ATS 아드캡과 IW욕(오쿠노 세이야쿠고교 가부시킴이이샤 제조)에 침지하여, 35℃에서 10분간 침지하고, 구리 도금을 실시하였다. 그 후, 황산구리 도금으로 구리막 두께 40 μ m까지 두껍게 하였다.
- [0178] 실시예 2
- [0179] 촉매 처리 조건으로서 200ppm 염화 팔라듐-0.01M염산 수용액을 이용하고, 상기 용액중에 45℃에서 5분간 침지하고, 도막층상에 흡착된 촉매 금속의 크기를 150nm로 하며, 도막층상에 흡착된 촉매 금속의 양을 3.0 μ g/cm²로 한 것 이외는, 실시예 1과 같은 조작을 실시하여 도금물을 얻었다.
- [0180] 실시예 3
- [0181] 바인더인 아라스타 700(아라카와 카가쿠고교 가부시킴이이샤 제조, 스티렌말레인산)을 도전성 폴리피롤 1중량부에 대해서 0.1 중량부의 배합비로 더하여 도전성 폴리피롤 도료를 얻은 것 이외는, 실시예 1과 동일한 조작을 실시하여 도금물을 얻었다.
- [0182] 실시예 4
- [0183] 바인더인 아라스타 700(아라카와 카가쿠고교 가부시킴이이샤 제조, 스티렌말레인산)을 도전성 폴리피롤 1중량부에 대해서 10중량부의 배합비로 더하여 도전성 폴리피롤 도료를 얻은 것 이외는, 실시예 1과 동일한 조작을 실시하여 도금물을 얻었다.
- [0184] 실시예 5
- [0185] 도막층의 두께를 0.5 μ m로 한 것 이외는, 실시예 1과 동일한 조작을 실시하여 도금물을 얻었다.
- [0186] 실시예 6
- [0187] 도막층의 두께를 100 μ m로 한 것 이외는, 실시예 1과 동일한 조작을 실시하여 도금물을 얻었다.
- [0188] 실시예 7
- [0189] 도료의 도포를 스프레이 도포에서 디핑 도공으로 대신한 것 이외는, 실시예 1과 동일한 조작을 실시하여 도금물을 얻었다.
- [0190] 실시예 8
- [0191] 기재의 재질을 ABS로 하고, 바인더로서 폴리먼트(등록상표)(가부시킴이이샤 니혼쇼쿠바이제, 아크릴아민)를 사

용한 것 이외는, 실시예 1과 동일한 조작을 실시하여 도금물을 얻었다.

[0192] 실시예 9

[0193] 기재의 재질을 PC/ABS로 하고, 바인더로서 소르바인 MFK(닛신카가쿠고교 가부시킴이샤 제조, 염화 비닐 초산 비닐)를 사용한 것 이외는, 실시예 1과 동일한 조작을 실시하여 도금물을 얻었다.

[0194] 비교예 1

[0195] 촉매 처리 조건으로서 20ppm 염화 팔라듐-0.01M염산 수용액을 이용하고, 상기 용액중에 35℃에서 5분간 침지하고, 도막층상에 흡착된 촉매 금속의 크기를 20 nm로 하고, 도막층상에 흡착된 촉매 금속의 양을 0.05 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 로 한 것 이외는, 실시예 1과 동일한 조작을 실시하여 도금물을 얻었다.

[0196] 비교예 2

[0197] 촉매 처리 조건으로서 500ppm 염화 팔라듐-0.1 M염산 수용액을 이용하여 상기 용액중에 50℃에서 5분간 침지하여, 도막층상에 흡착된 촉매 금속의 크기를 200 nm로 한 것 이외는, 실시예 1과 동일한 조작을 실시하여 도금물을 얻었다.

[0198] 비교예 3

[0199] 촉매 처리 조건으로서 50ppm 염화 팔라듐-0.01M염산 수용액을 이용하고, 상기 용액중에 35℃에서 20분간 침지하고, 도막층상에 흡착된 촉매 금속의 양을 4 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 로 한 것 이외는, 실시예 1과 동일한 조작을 실시하여 도금물을 얻었다.

[0200] 비교예 4

[0201] 바인더인 아라스타 700(아라카와 카가쿠고교 가부시킴이샤 제조, 스티렌말레인산)을 도전성 폴리피롤 1 중량부에 대해서 0.05 중량부의 배합비로 더하여 도전성 폴리피롤 도료를 얻은 것 이외는, 실시예 1과 동일한 조작을 실시하여 도금물을 얻었다.

[0202] 비교예 5

[0203] 바인더인 아라스타 700(아라카와 카가쿠고교 가부시킴이샤 제조, 스티렌말레인산)을 도전성 폴리피롤 1 중량부에 대해서 15 중량부의 배합비로 더하여 도전성 폴리피롤 도료를 얻은 것 이외는, 실시예 1과 동일한 조작을 실시하여 도금물을 얻었다.

[0204] 비교예 6

[0205] 도막층의 두께를 0.3 μm 로 한 것 이외는 실시예 1과 동일한 조작을 실시하여 도금물을 얻었다.

[0206] 비교예 7

[0207] 도막층의 두께를 110 μm 로 한 것 이외는, 실시예 1과 동일한 조작을 실시하여 도금물을 얻었다.

[0208] 시험예 1

[0209] 상기에서 제조한 실시예 1 내지 9 및 비교예 1 내지 7의 도금물에서 각종의 평가 시험을 실시하여 그 결과를 표 1에 정리하였다.

[0210] 또한, 평가 시험 항목 및 그 평가방법·평가기준은 이하와 같다.

[0211] · Pd(팔라듐) 량

[0212] 촉매 처리 후의 시료를 약 3 cm × 4 cm로 커트하여, 초산(1+9)으로 팔라듐을 추출한 후, 프레임레스 원자 흡광 광도법으로 정량하였다.

[0213] · Pd(팔라듐) 지름

[0214] 촉매 처리 후의 자료를, 주사형 현미경 JSM-6700 F(니혼덴시 가부시킴이샤 제조)로 관찰하여, 팔라듐덩어리 10개의 평균 입자 지름을 팔라듐 지름으로 하였다.

[0215] · 도막 균일성

[0216] 도료를 도포한 후의 도막층을 눈으로 평가하였다. 또한, 평가 기준은 하기와 같다.

- [0217] ○ : 얼룩 없이 도공되고 있으며 기재가 노출되고 있는 부분이 없다.
- [0218] × : 미 도공부가 있으며, 일부 기재가 노출하고 있다.
- [0219] · 도금 외관
- [0220] 도금 피막의 상태를 눈으로 관찰하여, 기재 노출 면적을 측정하였다.
- [0221] 또한, 평가 기준은 이하와 같다.
- [0222] ○ : 완전하게 피복되어 얼룩 없이 석출.
- [0223] △ : 완전하게 피복되지만, 일부 얼룩이 발생.
- [0224] × : 기재 노출부가 있어, 완전하게는 피복되지 않는다.
- [0225] · 테이프 시험
- [0226] JIS H8504 테이프 시험 방법에 준하여, 커터로 2mm각의 조흔(streak)을 100개 한 후에 테이프에 의한 뜯어내기 시험을 실시하였다.
- [0227] 또한, 평가 기준은 이하와 같다.
- [0228] ○ : 박리 없음
- [0229] × : 박리 있음
- [0230] · 필 강도
- [0231] JIS C6471에 준하여 측정을 실시하였다.
- [0232] · 박리부
- [0233] 박리면을 눈으로 관찰하고, 박리가 어느 층 사이에 일어났는지를 분류하였다.
- [0234] A : 기재-도막층 사이
- [0235] B : 도막층-구리도금막 사이
- [0236] C : 도막 강도의 저하에 의해, 도막층안에서 파괴가 생기고 박리하였다.
- [0237] 또한, 표 1중에 있어서, ABS는 아크릴로니트릴 부타디엔 스티렌 공중합체를 의미하고, PC는 폴리카보네이트 수지를 의미하며, 폴리피롤 : 바인더비는, 폴리피롤와 바인더의 중량비를 나타낸다.

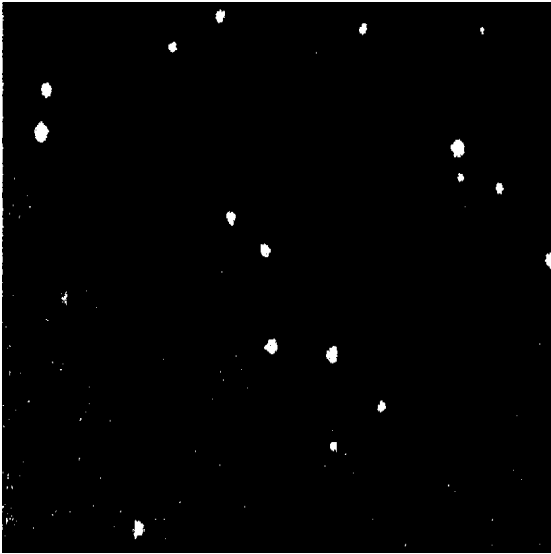
표 1

	기재	바인더 종류	도공 방법	플리퍼블: 바인더비	도막층 두께(μm)	지름 (mm)	PD 양 (μg/cm ²)	도막 균일성	도금 외관	테이프 박리	필 강도	바리부
실시에 1	PC	아라스타 700	스프레이	1:0.5	5	50	1	○	○	○	1.5	A
실시에 2	PC	아라스타 700	스프레이	1:0.5	5	150	3	○	○	○	0.6	B
실시에 3	PC	아라스타 700	스프레이	1:0.1	5	50	1	○	○	○	0.4	A
실시에 4	PC	아라스타 700	스프레이	1:10	5	50	1	○	△	○	1.7	B
실시에 5	PC	아라스타 700	스프레이	1:0.5	0.5	50	1	○	△	○	0.9	A
실시에 6	PC	아라스타 700	스프레이	1:0.5	100	50	1	○	○	○	0.3	B
실시에 7	PC	아라스타 700	딥	1:0.5	5	50	1	○	○	○	1.5	A
실시에 8	ABS	폴리멘트	스프레이	1:0.5	5	50	1	○	○	○	1.5	A
실시에 9	ABS/PC	솔바인 MFK	스프레이	1:0.5	5	50	1	○	○	○	1.3	A
비교예 1	PC	아라스타 700	스프레이	1:0.5	5	20	0.05	○	X	-	-	-
비교예 2	PC	아라스타 700	스프레이	1:0.5	5	200	1	○	○	X	-	B
비교예 3	PC	아라스타 700	스프레이	1:0.5	5	50	4	○	○	X	-	B
비교예 4	PC	아라스타 700	스프레이	1:0.05	5	50	1	○	○	X	-	A
비교예 5	PC	아라스타 700	스프레이	1:15	5	50	1	○	X	-	-	-
비교예 6	PC	아라스타 700	스프레이	1:0.5	0.3	50	1	X	X	-	-	-
비교예 7	PC	아라스타 700	스프레이	1:0.5	110	50	1	○	○	X	0.1	C

[0238]

도면

도면1



도면2

