



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0082425
(43) 공개일자 2019년07월10일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 69/00 (2006.01) C08L 25/12 (2006.01)
C08L 51/04 (2006.01) C08L 55/02 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08L 69/00 (2013.01)
C08L 25/12 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-0185028
(22) 출원일자 2017년12월31일
심사청구일자 2019년01월02일

(71) 출원인
롯데첨단소재(주)
전라남도 여수시 여수산단로 334-27 (평여동)
(72) 발명자
김경주
경기도 의왕시 고산로 56 (고천동)
권기혜
경기도 의왕시 고산로 56 (고천동)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인아주

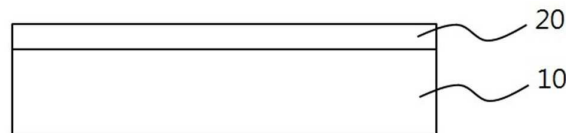
전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) 발명의 명칭 도금용 열가소성 수지 조성물

(57) 요약

본 발명의 도금용 열가소성 수지 조성물은 폴리카보네이트 수지 35 내지 60 중량%; 제1 고무변성 비닐계 그래프트 공중합체 1 내지 20 중량%; 제2 고무변성 비닐계 그래프트 공중합체 5 내지 30 중량%; 및 방향족 비닐계 공중합체 수지 25 내지 50 중량%를 포함하며, 상기 제1 고무변성 비닐계 그래프트 공중합체는 고무질 중합체에 알킬(메타)아크릴레이트, 방향족 비닐계 단량체 및 공중합성 단량체가 그래프트 공중합된 4원 그래프트 공중합체이고, 상기 제2 고무변성 비닐계 그래프트 공중합체는 고무질 중합체에 -, 방향족 비닐계 단량체 및 공중합성 단량체가 그래프트 공중합된 3원 그래프트 공중합체이며, 상기 제1 고무변성 방향족 비닐계 공중합체 및 제2 고무변성 방향족 비닐계 공중합체의 중량비는 1 : 1 내지 1 : 10인 것을 특징으로 한다. 상기 도금용 열가소성 수지 조성물 및 이를 포함하는 도금 성형품은 에칭성, 도금 밀착성, 내충격성, 내열성 등이 우수하다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C08L 51/04 (2013.01)

C08L 55/02 (2013.01)

(72) 발명자

김명훈

경기도 의왕시 고산로 56 (고천동)

박정우

경기도 의왕시 고산로 56 (고천동)

명세서

청구범위

청구항 1

폴리카보네이트 수지 35 내지 60 중량%;

제1 고무변성 비닐계 그래프트 공중합체 1 내지 20 중량%;

제2 고무변성 비닐계 그래프트 공중합체 5 내지 30 중량%; 및

방향족 비닐계 공중합체 수지 25 내지 50 중량%를 포함하며,

상기 제1 고무변성 비닐계 그래프트 공중합체는 고무질 중합체에 알킬(메타)아크릴레이트, 방향족 비닐계 단량체 및 공중합성 단량체가 그래프트 공중합된 4원 그래프트 공중합체이고,

상기 제2 고무변성 비닐계 그래프트 공중합체는 고무질 중합체에, 방향족 비닐계 단량체 및 공중합성 단량체가 그래프트 공중합된 3원 그래프트 공중합체이며,

상기 제1 고무변성 방향족 비닐계 공중합체 및 제2 고무변성 방향족 비닐계 공중합체의 중량비는 1 : 1 내지 1 : 10인 것을 특징으로 하는 도금용 열가소성 수지 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 방향족 비닐계 공중합체 수지는 방향족 비닐계 단량체 및 시안화 비닐계 단량체를 포함하는 단량체 혼합물의 중합체인 것을 특징으로 하는 도금용 열가소성 수지 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 도금용 열가소성 수지 조성물은 10 cm × 10 cm × 0.3 cm 크기의 사출성형 시편을 30 μm 두께로 크롭 도금한 후, 인장 시험기를 이용하여 50 mm/min의 박리 속도로 측정한 도금층의 밀착 강도(adhesion strength)가 500 내지 700 gf/cm인 것을 특징으로 하는 도금용 열가소성 수지 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 도금용 열가소성 수지 조성물은 ASTM D256에 의거하여 두께 1/4" 시편으로 측정한 노치 아이조드 충격강도가 35 내지 65 kgf · cm/cm인 것을 특징으로 하는 도금용 열가소성 수지 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 도금용 열가소성 수지 조성물은 ASTM D648에 의거하여, 하중 1.8 MPa, 승온속도 120℃/hr의 조건에서 측정한 열변형온도(HDT)가 90 내지 120℃인 것을 특징으로 하는 도금용 열가소성 수지 조성물.

청구항 6

기재층; 및

상기 기재층의 최소한 일면에 형성되는 도금층을 포함하며,

상기 기재층은 제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 따른 도금용 열가소성 수지 조성물로부터 형성되는 것을 특징으로 하는 도금 성형품.

발명의 설명

기술 분야

- [0001] 본 발명은 도금용 열가소성 수지 조성물에 관한 것이다. 보다 구체적으로 본 발명은 에칭성, 도금 밀착성, 내충격성, 내열성 등이 우수한 도금용 열가소성 수지 조성물 및 이를 포함하는 도금 성형품에 관한 것이다.

배경 기술

- [0003] 자동차, 전기전자 및 사무자동화 기기 등에 있어서, 재료의 경량화를 통해 원가절감 효과를 얻고, 금속의 질감을 유지하면서 외관을 미려하게 하기 위한 목적으로, 도금 플라스틱 제품의 수요가 증대되고 있으며, 이에 따라, 새로운 도금용 열가소성 수지 조성물(플라스틱 재료)에 대한 요구가 증가하고 있다.
- [0004] 열가소성 수지 조성물 중, 폴리카보네이트(PC) 수지와 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합체(ABS) 수지 등의 고무변성 방향족 비닐계 공중합체 수지를 포함하는 열가소성 수지 조성물(PC/ABS 블렌드 등)은 폴리카보네이트 수지의 내충격성, 내열성 등의 저하 없이, 가공성, 내화학성 등을 개선할 수 있고, 원가절감(cost down)이 가능하므로, 다양한 용도로 활용되고 있다.
- [0005] 그러나, 상기 PC/ABS 블렌드 등은 기존 도금용 열가소성 수지 조성물에 비해 에칭이 잘 되지 않아, 도금 시 미도금 부분이 발생할 수 있으며, 도금 밀착성이 크게 떨어질 우려가 있다.
- [0006] 따라서, 에칭성, 도금 밀착성, 내충격성, 내열성 등을 향상시킬 수 있는 도금용 열가소성 수지 조성물의 개발이 요구되고 있다.
- [0007] 본 발명의 배경기술은 대한민국 등록특허 10-0292878호 등에 개시되어 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0009] 본 발명의 목적은 에칭성, 도금 밀착성, 내충격성, 내열성 등이 우수한 도금용 열가소성 수지 조성물을 제공하는 것이다.
- [0010] 본 발명의 다른 목적은 상기 도금용 열가소성 수지 조성물을 포함하는 도금 성형품을 제공하기 위한 것이다.
- [0011] 본 발명의 상기 및 기타의 목적들은 하기 설명되는 본 발명에 의하여 모두 달성될 수 있다.

과제의 해결 수단

- [0013] 본 발명의 하나의 관점은 도금용 열가소성 수지 조성물에 관한 것이다. 상기 도금용 열가소성 수지 조성물은 폴리카보네이트 수지 35 내지 60 중량%; 제1 고무변성 비닐계 그래프트 공중합체 1 내지 20 중량%; 제2 고무변성 비닐계 그래프트 공중합체 5 내지 30 중량%; 및 방향족 비닐계 공중합체 수지 25 내지 50 중량%를 포함하며, 상기 제1 고무변성 비닐계 그래프트 공중합체는 고무질 중합체에 알킬(메타)아크릴레이트, 방향족 비닐계 단량체 및 공중합성 단량체가 그래프트 공중합된 4원 그래프트 공중합체이고, 상기 제2 고무변성 비닐계 그래프트 공중합체는 고무질 중합체에 방향족 비닐계 단량체 및 공중합성 단량체가 그래프트 공중합된 3원 그래프트 공중합체이며, 상기 제1 고무변성 방향족 비닐계 공중합체 및 제2 고무변성 방향족 비닐계 공중합체의 중량비는 1 : 1 내지 1 : 10인 것을 특징으로 한다.
- [0014] 구체예에서, 상기 방향족 비닐계 공중합체 수지는 방향족 비닐계 단량체 및 시안화 비닐계 단량체를 포함하는 단량체 혼합물의 중합체일 수 있다.
- [0015] 구체예에서, 상기 도금용 열가소성 수지 조성물은 10 cm × 10 cm × 0.3 cm 크기의 사출성형 시편을 30 μm 두께로 크롬 도금한 후, 인장 시험기를 이용하여 50 mm/min의 박리 속도로 측정된 도금층의 밀착 강도(adhesion strength)가 500 내지 700 gf/cm일 수 있다.

- [0016] 구체예에서, 상기 도금용 열가소성 수지 조성물은 ASTM D256에 의거하여 두께 1/4" 시편으로 측정된 노치 아이조드 충격강도가 35 내지 65 kgf · cm/cm일 수 있다.
- [0017] 구체예에서, 상기 도금용 열가소성 수지 조성물은 ASTM D648에 의거하여, 하중 1.8 MPa, 승온속도 120℃/hr의 조건에서 측정된 열변형온도(HDT)가 90 내지 120℃일 수 있다.
- [0018] 본 발명의 다른 관점은 도금 성형품에 관한 것이다. 상기 도금 성형품은 기재층; 및 상기 기재층의 최소한 일면에 형성되는 도금층을 포함하며, 상기 기재층은 상기 도금용 열가소성 수지 조성물로부터 형성되는 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

- [0020] 본 발명은 에칭성, 도금 밀착성, 내충격성, 내열성 등이 우수한 도금용 열가소성 수지 조성물 및 이를 포함하는 도금 성형품을 제공하는 발명의 효과를 갖는다.

도면의 간단한 설명

- [0022] 도 1은 본 발명의 일 구체예에 따른 도금 성형품의 단면을 개략적으로 도시한 것이다.
- 도 2는 실시예 3에 따른 시편을 에칭한 후 전자주사현미경 사진이다.
- 도 3은 비교예 2에 따른 시편을 에칭한 후 전자주사현미경 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0023] 이하, 본 발명을 상세히 설명하면, 다음과 같다.
- [0024] 본 발명에 따른 도금용 열가소성 수지 조성물은 (A) 폴리카보네이트 수지; (B) 제1 고무변성 방향족 비닐계 그라프트 공중합체; 및 (C) 제2 고무변성 방향족 비닐계 그라프트 공중합체; 및 (D) 방향족 비닐계 공중합체 수지를 포함한다.
- [0026] (A) 폴리카보네이트 수지
- [0027] 본 발명의 일 구체예에 따른 폴리카보네이트 수지로는 통상의 열가소성 수지 조성물에 사용되는 방향족 폴리카보네이트 수지 등을 제한 없이 사용할 수 있다. 예를 들면, 디페놀류(방향족 디올 화합물)를 포스겐, 할로겐 포름레이트, 탄산 디에스테르 등의 카보네이트 전구체와 반응시킴으로써 제조되는 방향족 폴리카보네이트 수지를 사용할 수 있다.
- [0028] 구체예에서, 상기 디페놀류로는 4,4'-비페놀, 2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판, 2,4-비스(4-히드록시페닐)-2-메틸부탄, 1,1-비스(4-히드록시페닐)시클로헥산, 2,2-비스(3-클로로-4-히드록시페닐)프로판, 2,2-비스(3,5-디클로로-4-히드록시페닐)프로판, 2,2-비스(3-메틸-4-히드록시페닐)프로판, 2,2-비스(3,5-디메틸-4-히드록시페닐)프로판 등을 예시할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다. 예를 들면, 2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판, 2,2-비스(3,5-디클로로-4-히드록시페닐)프로판, 2,2-비스(3,5-디메틸-4-히드록시페닐)프로판, 2,2-비스(3-메틸-4-히드록시페닐)프로판 또는 1,1-비스(4-히드록시페닐)시클로헥산을 사용할 수 있고, 구체적으로, 비스페놀-A 라고 불리는 2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판을 사용할 수 있다.
- [0029] 구체예에서, 상기 폴리카보네이트 수지는 분지쇄가 있는 것이 사용될 수 있으며, 예를 들면 중합에 사용되는 디페놀류 전체 100 몰부에 대하여, 0.05 내지 2 몰부의 3가 또는 그 이상의 다관능 화합물, 구체적으로, 3가 또는 그 이상의 페놀기를 가진 화합물을 첨가하여 제조할 수도 있다.
- [0030] 구체예에서, 상기 폴리카보네이트 수지는 호모 폴리카보네이트 수지, 코폴리카보네이트 수지 또는 이들의 블렌드 형태로 사용할 수 있다. 또한, 상기 폴리카보네이트 수지는 에스테르 전구체(precursor), 예컨대 2관능 카르복실산의 존재 하에서 중합 반응시켜 얻어진 방향족 폴리에스테르-카보네이트 수지로 일부 또는 전량 대체하는 것도 가능하다.

- [0031] 구체예에서, 상기 폴리카보네이트 수지는 겔 투과 크로마토그래피(gel permeation chromatography: GPC)로 측정 한 중량평균분자량(Mw)이 15,000 내지 35,000 g/mol, 예를 들면, 20,000 내지 32,000 g/mol일 수 있다. 상기 범위에서 도금용 열가소성 수지 조성물의 유동성(성형 가공성), 내충격성, 내열성 등이 우수할 수 있다.
- [0032] 구체예에서, 상기 폴리카보네이트 수지는 도금용 열가소성 수지 조성물 전체 100 중량% 중 35 내지 60 중량%, 예를 들면 35 내지 50 중량%로 포함될 수 있다. 상기 폴리카보네이트 수지의 함량이 35 중량% 미만일 경우, 도금용 열가소성 수지 조성물(성형품)의 내충격성, 내열성 등이 저하될 우려가 있고, 60 중량%를 초과할 경우, 도금용 열가소성 수지 조성물(성형품)의 예칭성, 유동성 등이 저하될 우려가 있다.
- [0034] (B) 제1 고무변성 방향족 비닐계 그래프트 공중합체
- [0035] 본 발명의 일 구체예에 따른 제1 고무변성 방향족 비닐계 그래프트 공중합체는 도금용 열가소성 수지 조성물(성형품)의 예칭성, 도금 밀착성, 내충격성 등을 향상시킬 수 있는 것으로서, 고무질 중합체에 알킬(메타)아크릴레이트, 방향족 비닐계 단량체 및 공중합성 단량체가 그래프트 공중합된 4원 그래프트 공중합체이다. 예를 들면, 고무질 중합체에 알킬(메타)아크릴레이트, 방향족 비닐계 단량체 및 공중합성 단량체를 포함하는 단량체 혼합물을 그래프트 공중합하여 얻을 수 있으며, 상기 중합은 유화중합, 현탁중합, 괴상중합 등의 공지의 중합방법에 의하여 수행될 수 있다.
- [0036] 구체예에서, 상기 고무질 중합체로는 폴리부타디엔, 폴리(스티렌-부타디엔), 폴리(아크릴로니트릴-부타디엔) 등의 디엔계 고무 및 상기 디엔계 고무에 수소 첨가한 포화고무, 이소프렌 고무, 폴리부틸아크릴레이트 등의 아크릴계 고무 및 에틸렌-프로필렌-디엔단량체 삼원공중합체(EPDM) 등을 예시할 수 있다. 이들은 단독 또는 2종 이상 혼합하여 적용될 수 있다. 예를 들면, 디엔계 고무를 사용할 수 있고, 구체적으로, 폴리부타디엔 고무를 사용할 수 있다. 또한, 상기 고무질 중합체(고무 입자)는 평균 입경이 100 내지 400 nm, 예를 들면 150 내지 350 nm일 수 있다. 상기 범위에서 도금용 열가소성 수지 조성물(성형품)의 도금 밀착성, 성형 가공성, 기계적 물성 등이 우수할 수 있다. 여기서, 평균 입경은 동적 광산란(Dynamic light scattering) 분석장비를 이용하여 측정 한 Z-평균을 의미한다.
- [0037] 구체예에서, 상기 고무질 중합체의 함량은 제1 고무변성 방향족 비닐계 그래프트 공중합체 전체 100 중량% 중 35 내지 70 중량%, 예를 들면 40 내지 65 중량%일 수 있다. 상기 범위에서 도금용 열가소성 수지 조성물(성형품)의 예칭성, 도금 밀착성, 성형 가공성, 기계적 물성 등이 안정적일 수 있다.
- [0038] 구체예에서, 상기 알킬(메타)아크릴레이트는 상기 고무질 공중합체에 그래프트 공중합되거나 방향족 비닐계 단량체 등과 공중합될 수 있는 것으로서, 예를 들면, 메틸(메타)아크릴레이트, 에틸(메타)아크릴레이트, 프로필(메타)아크릴레이트, 부틸(메타)아크릴레이트 등 탄소수 1 내지 10의 알킬기를 갖는 알킬(메타)아크릴레이트를 사용할 수 있다. 구체적으로, 메틸메타크릴레이트, 메틸아크릴레이트 등을 사용할 수 있다. 상기 알킬(메타)아크릴레이트의 함량은 제1 고무변성 방향족 비닐계 그래프트 공중합체 전체 100 중량% 중 15 내지 50 중량%, 예를 들면 20 내지 40 중량%일 수 있다. 상기 범위에서 도금용 열가소성 수지 조성물(성형품)의 예칭성, 도금 밀착성, 성형 가공성, 기계적 물성 등이 안정적일 수 있다.
- [0039] 구체예에서, 상기 방향족 비닐계 단량체는 상기 고무질 중합체에 그래프트 공중합될 수 있는 것으로서, 예를 들면, 스티렌, α -메틸스티렌, β -메틸스티렌, p-메틸스티렌, p-t-부틸스티렌, 에틸스티렌, 비닐크실렌, 모노클로로스티렌, 디클로로스티렌, 디브로모스티렌, 비닐나프탈렌, 이들의 조합 등을 사용할 수 있다. 구체적으로, 스티렌 등을 사용할 수 있다. 상기 방향족 비닐계 단량체의 함량은 제1 고무변성 방향족 비닐계 그래프트 공중합체 전체 100 중량% 중 2 내지 30 중량%, 예를 들면 5 내지 20 중량%일 수 있다. 상기 범위에서 도금용 열가소성 수지 조성물(성형품)의 예칭성, 도금 밀착성, 성형 가공성, 기계적 물성 등이 안정적일 수 있다.
- [0040] 구체예에서, 상기 공중합성 단량체로는 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 에타크릴로니트릴, 페닐아크릴로니트릴, α -클로로아크릴로니트릴, 푸마로니트릴 등의 시안화 비닐계 단량체; 아크릴산, 메타크릴산, 무수말레인산, N-치환 말레이미드 등의 가공성 및 내열성을 부여하기 위한 단량체; 등을 예시할 수 있다. 예를 들면, 시안화 비닐계 단량체를 사용할 수 있으며, 구체적으로, 아크릴로니트릴 등을 사용할 수 있다. 상기 공중합성 단량체의 함량은 제1 고무변성 방향족 비닐계 그래프트 공중합체 전체 100 중량% 중 1 내지 20 중량%, 예를 들면 1 내지 15 중량%일 수 있다. 상기 범위에서 도금용 열가소성 수지 조성물(성형품)의 예칭성, 도금 밀착성, 성형 가공성, 기계적 물성 등이 안정적일 수 있다.

- [0041] 구체예에서, 제1 고무변성 방향족 비닐계 그래프트 공중합체는 도금용 열가소성 수지 조성물 전체 100 중량% 중 1 내지 20 중량%, 예를 들면 2.5 내지 12.5 중량%로 포함될 수 있다. 상기 제1 고무변성 방향족 비닐계 그래프트 공중합체의 함량이 1 중량% 미만일 경우, 도금용 열가소성 수지 조성물(성형품)의 에칭성, 도금 밀착성, 내충격성 등이 저하될 우려가 있고, 20 중량%를 초과할 경우, 도금용 열가소성 수지 조성물(성형품)의 도금 밀착력 등이 저하될 우려가 있다.
- [0043] (C) 제2 고무변성 방향족 비닐계 그래프트 공중합체
- [0044] 본 발명의 일 구체예에 따른 제2 고무변성 방향족 비닐계 그래프트 공중합체는 제1 고무변성 방향족 비닐계 그래프트 공중합체와 함께 도금용 열가소성 수지 조성물(성형품)의 에칭성, 도금 밀착성, 내충격성 등을 향상시킬 수 있는 것으로서, 고무질 중합체에 방향족 비닐계 단량체 및 공중합성 단량체가 그래프트 공중합된 3원 그래프트 공중합체이다. 예를 들면, 고무질 중합체에 방향족 비닐계 단량체 및 공중합성 단량체를 포함하는 단량체 혼합물을 그래프트 공중합하여 얻을 수 있으며, 상기 중합은 유화중합, 현탁중합, 피상중합 등의 공지의 중합방법에 의하여 수행될 수 있다.
- [0045] 구체예에서, 상기 고무질 중합체로는 폴리부타디엔, 폴리(스티렌-부타디엔), 폴리(아크릴로니트릴-부타디엔) 등의 디엔계 고무 및 상기 디엔계 고무에 수소 첨가한 포화고무, 이소프렌 고무, 폴리부틸아크릴레이트 등의 아크릴계 고무 및 에틸렌-프로필렌-디엔단량체 삼원공중합체(EPDM) 등을 예시할 수 있다. 이들은 단독 또는 2종 이상 혼합하여 적용될 수 있다. 예를 들면, 디엔계 고무를 사용할 수 있고, 구체적으로, 폴리부타디엔 고무를 사용할 수 있다. 또한, 상기 고무질 중합체(고무 입자)는 Z-평균 입경이 100 내지 400 nm, 예를 들면 150 내지 350 nm일 수 있다. 상기 범위에서 도금용 열가소성 수지 조성물(성형품)의 도금 밀착성, 성형 가공성, 기계적 물성 등이 우수할 수 있다.
- [0046] 구체예에서, 상기 고무질 중합체의 함량은 제2 고무변성 방향족 비닐계 그래프트 공중합체 전체 100 중량% 중 35 내지 70 중량%, 예를 들면 40 내지 65 중량%일 수 있다. 상기 범위에서 도금용 열가소성 수지 조성물(성형품)의 도금 밀착성, 성형 가공성, 기계적 물성 등이 안정적일 수 있다.
- [0047] 구체예에서, 상기 방향족 비닐계 단량체는 상기 고무질 중합체에 그래프트 공중합될 수 있는 것으로서, 예를 들면, 스티렌, α -메틸스티렌, β -메틸스티렌, p-메틸스티렌, p-t-부틸스티렌, 에틸스티렌, 비닐크릴렌, 모노클로로스티렌, 디클로로스티렌, 디브로모스티렌, 비닐나프탈렌, 이들의 조합 등을 사용할 수 있다. 구체적으로, 스티렌 등을 사용할 수 있다. 상기 방향족 비닐계 단량체의 함량은 제2 고무변성 방향족 비닐계 그래프트 공중합체 전체 100 중량% 중 15 내지 50 중량%, 예를 들면 20 내지 45 중량%일 수 있다. 상기 범위에서 도금용 열가소성 수지 조성물(성형품)의 도금 밀착성, 성형 가공성, 기계적 물성 등이 안정적일 수 있다.
- [0048] 구체예에서, 상기 공중합성 단량체로는 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 에타크릴로니트릴, 페닐아크릴로니트릴, α -클로로아크릴로니트릴, 푸마로니트릴 등의 시안화 비닐계 단량체; 아크릴산, 메타크릴산, 무수말레인산, N-치환 말레이미드 등의 가공성 및 내열성을 부여하기 위한 단량체; 등을 예시할 수 있다. 예를 들면, 시안화 비닐계 단량체를 사용할 수 있으며, 구체적으로, 아크릴로니트릴 등을 사용할 수 있다. 상기 공중합성 단량체의 함량은 제2 고무변성 방향족 비닐계 그래프트 공중합체 전체 100 중량% 중 2 내지 25 중량%, 예를 들면 5 내지 20 중량%일 수 있다. 상기 범위에서 도금용 열가소성 수지 조성물(성형품)의 도금 밀착성, 성형 가공성, 기계적 물성 등이 안정적일 수 있다.
- [0049] 구체예에서, 제2 고무변성 방향족 비닐계 그래프트 공중합체는 도금용 열가소성 수지 조성물 전체 100 중량% 중 5 내지 30 중량%, 예를 들면 10 내지 25 중량%로 포함될 수 있다. 상기 제2 고무변성 방향족 비닐계 그래프트 공중합체의 함량이 5 중량% 미만일 경우, 도금용 열가소성 수지 조성물(성형품)의 도금 밀착성, 에칭성, 내충격성 등이 저하될 우려가 있고, 30 중량%를 초과할 경우, 도금용 열가소성 수지 조성물(성형품)의 내열성, 유동성 등이 저하될 우려가 있다.
- [0050] 구체예에서, 상기 제1 고무변성 방향족 비닐계 공중합체(B) 및 제2 고무변성 방향족 비닐계 공중합체(C)의 중량비((B):(C))는 1 : 1 내지 1 : 10, 예를 들면 1 : 1 내지 1 : 4일 수 있다. 상기 중량비((B):(C))가 1 : 1 미만일 경우, 도금용 열가소성 수지 조성물(성형품)의 밀착력 등이 저하될 우려가 있고, 1 : 10을 초과할 경우, 도금용 열가소성 수지 조성물(성형품)의 에칭성 등이 저하될 우려가 있다.

- [0052] (D) 방향족 비닐계 공중합체 수지
- [0053] 본 발명의 일 구체예에 따른 방향족 비닐계 공중합체 수지는 도금용 열가소성 수지 조성물(성형품)의 성형 가공성, 도금 밀착성 등을 향상시킬 수 있는 것으로서, 방향족 비닐계 단량체 및 시안화 비닐계 단량체를 포함하는 단량체 혼합물의 중합체이다. 예를 들면, 상기 방향족 비닐계 공중합체 수지는 방향족 비닐계 단량체로부터 유도된 반복단위 및 시안화 비닐계 단량체로부터 유도된 반복단위를 포함하는 공중합체로서, 상기 단량체 혼합물을 공지의 중합 방법에 따라 반응시켜 얻을 수 있다. 또한, 필요에 따라, 상기 단량체 혼합물에 가공성 및 내열성을 부여하는 단량체를 더욱 포함시켜, 가공성 및 내열성을 부여하는 단량체로부터 유도된 반복단위를 더 포함하는 방향족 비닐계 공중합체 수지를 얻을 수 있다.
- [0054] 구체예에서, 상기 방향족 비닐계 단량체는 시안화 비닐계 단량체 등과 중합되어 방향족 비닐계 단량체로부터 유도된 반복단위를 형성할 수 있는 것으로서, 스티렌, α -메틸스티렌, β -메틸스티렌, p-메틸스티렌, p-t-부틸스티렌, 에틸스티렌, 비닐크실렌, 모노클로로스티렌, 디클로로스티렌, 디브로모스티렌, 비닐나프탈렌 등을 예시할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다. 이들은 단독으로 사용하거나, 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다. 상기 방향족 비닐계 단량체(방향족 비닐계 단량체로부터 유도된 반복단위)의 함량은 상기 단량체 혼합물(방향족 비닐계 공중합체) 100 중량% 중 40 내지 90 중량%, 예를 들면 55 내지 80 중량%일 수 있다. 상기 범위에서 도금용 열가소성 수지 조성물(성형품)의 유동성(성형 가공성) 등이 우수할 수 있다.
- [0055] 구체예에서, 상기 시안화 비닐계 단량체는 방향족 비닐계 단량체 등과 중합되어 시안화 비닐계 단량체로부터 유도된 반복단위를 형성할 수 있는 것으로서, 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 에타크릴로니트릴, 페닐아크릴로니트릴, α -클로로아크릴로니트릴, 푸마로니트릴 등을 예시할 수 있다. 이들은 단독으로 사용하거나, 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다. 예를 들면, 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴 등을 사용할 수 있다. 상기 시안화 비닐계 단량체(시안화 비닐계 단량체로부터 유도된 반복단위)의 함량은 상기 단량체 혼합물(방향족 비닐계 공중합체 수지) 100 중량% 중 10 내지 60 중량%, 예를 들면 15 내지 45 중량%일 수 있다. 상기 범위에서 도금용 열가소성 수지 조성물(성형품)의 상용성, 도금 밀착성 등이 우수할 수 있다.
- [0056] 구체예에서, 상기 가공성 및 내열성을 부여하기 위한 단량체로는 (메타)아크릴산, 무수말레인산, N-치환 말레이미드 등을 예시할 수 있으나, 이에 한정되지 않는다. 상기 가공성 및 내열성을 부여하기 위한 단량체 사용 시, 그 함량은 상기 단량체 혼합물 100 중량부 중 30 중량부 이하, 예를 들면 1 내지 25 중량부일 수 있다. 상기 범위에서 다른 물성의 저하 없이, 도금용 열가소성 수지 조성물에 가공성 및 내열성을 부여할 수 있다.
- [0057] 구체예에서, 상기 방향족 비닐계 공중합체 수지는 스티렌 및 아크릴로니트릴의 공중합체 등을 포함할 수 있다.
- [0058] 구체예에서, 상기 방향족 비닐계 공중합체 수지는 겔 투과 크로마토그래피(gel permeation chromatography: GPC)로 측정한 중량평균분자량이 50,000 내지 300,000 g/mol, 예를 들면 90,000 내지 250,000 g/mol일 수 있다. 상기 범위에서 도금용 열가소성 수지 조성물(성형품)의 유동성(성형 가공성) 등이 우수할 수 있다.
- [0059] 구체예에서, 상기 방향족 비닐계 공중합체 수지는 도금용 열가소성 수지 조성물 전체 100 중량% 중 25 내지 50 중량%, 예를 들면 30 내지 45 중량%로 포함될 수 있다. 상기 방향족 비닐계 공중합체 수지의 함량이 25 중량% 미만일 경우, 도금용 열가소성 수지 조성물(성형품)의 성형 가공성, 예칭성 등이 저하될 우려가 있고, 50 중량%를 초과할 경우, 도금용 열가소성 수지 조성물(성형품)의 기계적 물성, 도금 밀착성 등이 저하될 우려가 있다.
- [0061] 본 발명의 일 구체예에 따른 도금용 열가소성 수지 조성물은 필요에 따라, 무기 충전제, 난연제, 난연보조제, 상용화제, 이형제, 활제, 가소제, 열안정제, 광안정제, 적하방지제, 산화방지제, 안료, 염료, 이들의 혼합물 등의 첨가제를 더 포함할 수 있다. 상기 첨가제는 상기 폴리카보네이트 수지, 제1 및 제2 고무변성 방향족 비닐계 공중합체 및 방향족 비닐계 공중합체 수지 100 중량부에 대하여, 0.01 내지 40 중량부로 포함될 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.
- [0063] 본 발명의 일 구체예에 따른 도금용 열가소성 수지 조성물은 상기 구성 성분을 혼합하고, 통상의 이축 압출기를 사용하여, 200 내지 280℃, 예를 들면 250 내지 260℃에서 용융 압출한 펠렛 형태일 수 있다.
- [0064] 구체예에서, 상기 도금용 열가소성 수지 조성물은 10 cm × 10 cm × 0.3 cm 크기의 사출성형 시편을 30 μ m 두께로 크롭 도금한 후, 인장 시험기를 이용하여 50 mm/min의 박리 속도로 측정한 도금층의 밀착 강도(adhesion

strength)가 500 내지 700 gf/cm, 예를 들면 500 내지 600 gf/cm일 수 있다.

- [0065] 구체예에서, 상기 도금용 열가소성 수지 조성물은 ASTM D256에 의거하여 두께 1/4" 시편으로 측정된 노치 아이즈드 충격강도가 35 내지 65 kgf · cm/cm, 예를 들면 40 내지 55 kgf · cm/cm일 수 있다.
- [0066] 구체예에서, 상기 도금용 열가소성 수지 조성물은 ASTM D648에 의거하여, 하중 1.8 MPa, 승온속도 120℃/hr의 조건에서 측정된 열변형온도(HDT)가 90 내지 120℃, 예를 들면 95 내지 115℃일 수 있다.
- [0068] 도 1은 본 발명의 일 구체예에 따른 도금 성형품의 단면을 개략적으로 도시한 것이다. 도면에서 발명을 구성하는 구성요소들의 크기는 명세서의 명확성을 위하여 과장되어 기술된 것일 뿐, 그에 제한되는 것은 아니다. 또한, 각 구성요소의 형태는 도면에 한정되지 않으며, 다양한 형태를 가질 수 있다. 도 1에 도시된 바와 같이, 본 발명의 도금 성형품은 기재층(10); 및 상기 기재층(10)의 최소한 일면에 형성되는 도금층(20)을 포함하며, 상기 기재층(10)은 상기 도금용 열가소성 수지 조성물로부터 형성되는 것을 특징으로 한다.
- [0069] 구체예에서, 상기 기재층(10)은 상기 도금용 열가소성 수지 조성물로부터 사출성형, 압출성형, 진공성형, 캐스팅성형 등의 다양한 성형방법을 통해 다양한 형태로 형성될 수 있다. 이러한 성형방법은 본 발명이 속하는 분야의 통상의 지식을 가진 자에 의해 잘 알려져 있다.
- [0070] 구체예에서, 상기 도금층(20)은 ABS 수지 도금 등의 통상적인 도금 플라스틱 제품 제조방법에 따라 형성될 수 있으며, 예를 들면, 상기 기재층(10)을 에칭(etching)하고, 에칭된 부분에 앵커(anchor)를 형성한 후, 도금, 예를 들면 무전해 도금 및 전기 도금을 수행하여 형성할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.
- [0071] 구체예에서, 상기 도금은 무전해 도금 및 전기 도금 외에, 통상적인 습식 도금 또는 CVD(chemical vapor deposition), PVD(physical vapor deposition), 플라즈마 CVD, 용사 코팅 등의 건식 도금 방식일 수도 있다.
- [0072] 구체예에서, 상기 도금층(20)은 크롬, 니켈, 구리 중 1종 이상을 포함할 수 있으며, 상기 도금층(20)의 두께는 0.1 내지 100 μ m일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.
- [0073] 본 발명의 도금 성형품은 기재층의 에칭성이 우수하고, 기재층 및 도금층의 도금 밀착성이 우수하며, 내충격성, 내열성 등이 우수하여, 자동차, 전기전자 및 사무자동화 기기 등의 금속성 외관의 내외장재로 사용이 가능하며, 특히, 라디에이터 그릴 등 자동차 외장재 등으로 유용하다.
- [0075] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 보다 구체적으로 설명하고자 하나, 이러한 실시예들은 단지 설명의 목적을 위한 것으로, 본 발명을 제한하는 것으로 해석되어서는 안 된다.
- [0077] **실시예**
- [0078] 이하, 실시예 및 비교예에서 사용된 각 성분의 사양은 다음과 같다.
- [0079] (A) 폴리카보네이트 수지
- [0080] 중량평균분자량(Mw)이 약 22,000 g/mol인 비스페놀-A계 폴리카보네이트 수지를 사용하였다. (제조사: 롯데첨단소재)
- [0081] (B) 제1 고무변성 방향족 비닐계 그래프트 공중합체
- [0082] 고무질 중합체로서, 평균입경이 250 nm인 폴리부타디엔 고무 60 중량%에 메틸메타크릴레이트 28 중량%, 스티렌 8 중량% 및 아크릴로니트릴 4 중량%가 그래프트 공중합된 메틸메타크릴레이트-아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 그래프트 공중합체(g-MABS)를 사용하였다. (제조사: 롯데첨단소재)
- [0083] (C) 제2 고무변성 방향족 비닐계 그래프트 공중합체
- [0084] 고무질 중합체로서, 평균입경이 250 nm인 폴리부타디엔 고무 60 중량%에 스티렌 30 중량% 및 아크릴로니트릴 10 중량%가 그래프트 공중합된 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 그래프트 공중합체(g-ABS)를 사용하였다.
- [0085] (D) 방향족 비닐계 공중합체 수지
- [0086] 중량평균분자량(Mw)이 약 160,000 g/mol이고, 스티렌과 아크릴로니트릴의 중량비가 70 : 30인 스티렌-아크릴로

니트릴 공중합체(SAN) 수지를 사용하였다.

실시예 1 내지 6 및 비교예 1 내지 7

상기 각 구성 성분을 하기 표 1 및 2에 기재된 바와 같은 함량으로 첨가한 후, 250℃에서 압출하여 펠렛을 제조하였다. 압출은 L/D=36, 직경 45 mm인 이축 압출기를 사용하였으며, 제조된 펠렛은 80 내지 100℃에서 4시간 이상 건조 후, 6 oz 사출성형기(성형 온도 250℃, 금형 온도: 60℃)에서 사출성형하여 시편을 제조하였다. 제조된 시편에 대하여 하기의 방법으로 물성을 평가하고, 그 결과를 하기 표 1 및 2에 나타내었다.

물성 측정 방법

(1) 도금층 밀착 강도(단위: gf/cm): 10 cm × 10 cm × 0.3 cm 크기의 사출성형 시편을 약 30 μm 두께로 크롬 도금한 후, 인장 시험기를 이용하여 크롬 도금층의 중심 부분을 절개하여 인장 시험기의 치구에 물린 후, 도금층 표면의 90° 방향으로 50 mm/min의 박리 속도로 인장하며 기재층과 도금층의 밀착 강도를 측정하였다.

(2) 노치 아이조드 충격 강도(단위: kgf · cm/cm): ASTM D256에 규정된 평가방법에 의거하여, 두께 1/4" 아이조드(IZOD) 시편에 노치(Notch)를 만들어 평가하였다.

(3) 열변형온도(HDT, 단위: ℃): ASTM D648에 의거하여 하중 1.8 MPa, 승온속도 120℃/hr의 조건에서 측정하였다.

(4) 에칭성 평가: 주사전자현미경을 이용하여 에칭 후 모폴로지를 관찰하여 에칭홀이 차지하는 면적 비율을 토대로 판단하였다.

(○: 50 % 이상, △: 40% 이상 내지 50% 미만, ×: 40% 미만)

표 1

	실시예					
	1	2	3	4	5	6
(A) (중량%)	40	40	40	40	40	45
(B) (중량%)	2.5	5	12.5	8	11	5
(C) (중량%)	25	20	12.5	17	14	20
(D) (중량%)	35	35	35	35	35	30
(B):(C) (중량비)	1:10	1:4	1:1	1:2.1	1:1.3	1:4
도금층 밀착 강도	570	550	500	530	510	570
노치 아이조드 충격강도	43	43	43	43	43	43
열변형온도	100	100	100	100	100	102
에칭성	○	○	○	○	○	○

표 2

	비교예						
	1	2	3	4	5	6	7
(A) (중량%)	40	40	40	40	60	25	45
(B) (중량%)	-	0.5	21	25	5	5	20
(C) (중량%)	25	24.5	4	-	20	20	5
(D) (중량%)	35	35	35	35	15	50	30
(B):(C) (중량비)	-	1:49	1:0.19	-	1:4	1:4	1:0.25
도금층 밀착 강도	590	580	440	420	680	400	460
노치 아이조드 충격강도	43	43	43	43	45	15	43
열변형온도	100	100	100	100	110	95	102
에칭성	△	△	○	○	×	○	○

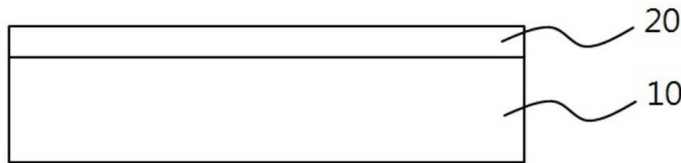
[0102] 상기 결과로부터, 본 발명의 도금용 열가소성 수지 조성물은 에칭성, 도금 밀착성, 내충격성, 내열성 등이 모두 우수함을 알 수 있다.

[0103] 반면, 제1 고무변성 방향족 비닐계 그래프트 공중합체를 포함하지 않거나 소량 사용된 비교예 1과 비교예 2의 경우, 에칭성 등이 저하됨을 알 수 있고, 제1 고무변성 방향족 비닐계 그래프트 공중합체가 과량 사용되고, 제2 고무변성 방향족 비닐계 그래프트 공중합체가 소량 사용된 비교예 3의 경우, 도금 밀착성 등이 저하됨을 알 수 있고, 제2 고무변성 방향족 비닐계 그래프트 공중합체를 포함하지 않는 비교예 4의 경우, 도금 밀착성 등이 저하됨을 알 수 있다. 또한, 폴리카보네이트 수지가 과량 사용되고, 방향족 비닐계 공중합체 수지가 소량 사용된 비교예 5의 경우, 에칭성 등이 저하됨을 알 수 있고, 폴리카보네이트 수지가 소량 사용되고, 방향족 비닐계 공중합체 수지가 과량 사용된 비교예 6의 경우, 도금 밀착성, 내충격성, 내열성 등이 저하됨을 알 수 있다. 또한, 구성 성분 함량이 본 발명의 범위에 포함되나, 제1 고무변성 방향족 비닐계 공중합체 및 제2 고무변성 방향족 비닐계 공중합체의 중량비가 본 발명의 범위를 벗어나는 비교예 7의 경우도 도금 밀착성 등이 저하됨을 알 수 있다.

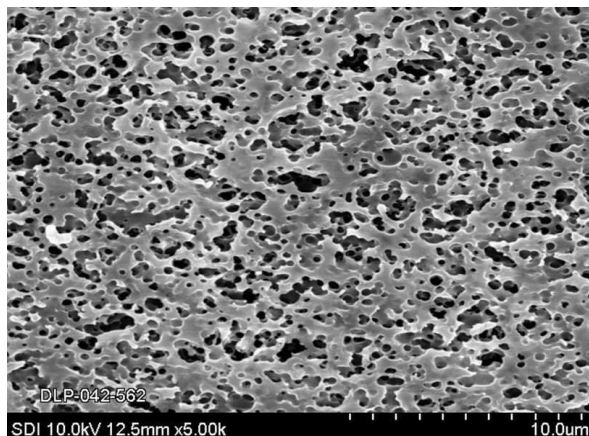
[0105] 본 발명의 단순한 변형 내지 변경은 이 분야의 통상의 지식을 가진 자에 의하여 용이하게 실시될 수 있으며, 이러한 변형이나 변경은 모두 본 발명의 영역에 포함되는 것으로 볼 수 있다.

도면

도면1



도면2



도면3

