



(19)대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl. C08L 67/02 (2006.01)	(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2007년03월09일 10-0691538 2007년02월28일
---	-------------------------------------	--

(21) 출원번호	10-2000-0077395	(65) 공개번호	10-2001-0070305
(22) 출원일자	2000년12월16일	(43) 공개일자	2001년07월25일
심사청구일자	2005년12월14일		

(30) 우선권주장      09/467809      1999년12월20일      미국(US)

(73) 특허권자      시바 스페셜티 케미칼스 홀딩 인코포레이티드  
스위스연방 4057 바슬 클리벡스트라세 141

(72) 발명자      스태들러얼스레오  
미국뉴저지07940매디슨노스오코코트3

(74) 대리인      백덕열  
이태희

(56) 선행기술조사문헌  
WO 92/07031 A      GB 2262468 A  
JP 62-544 A  
\* 심사관에 의하여 인용된 문헌

심사관 : 고영수

전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 살생물제-폴리에스테르 농축물 및 그로부터 제조된살생물성 조성물

(57) 요약

폴리에스테르 담체 수지 내에 존재하는 종래의 다양한 살생물제 농축물이 기질 수지, 바람직하게는 폴리프로필렌 또는 폴리에틸렌과 같은 폴리올레핀에 혼입되었을 때, 살생물제가 동일한 농도로 분말 형태로 중합체 기질에 직접 혼입되었을 때 보다 내변색성(황색화)이 우수한 살생물 활성을 중합체 기질에 제공한다.

특허청구의 범위

청구항 1.

하기의 물질로 구성된 살생물제-폴리에스테르 농축물:

(A)1-75중량%의 살생물제;

(B)99-25중량%의 폴리에스테르 담체 수지.

## 청구항 2.

제 1항에 있어서, 성분(A)가 10-50중량%의 살생물제, 성분(B)가 90-50중량%의 폴리에스테르 담체 수지인 농축물.

## 청구항 3.

제 1항에 있어서, 성분(A)의 살생물제가 2,4,4'-트리클로로-2'-히드록시디페닐 에테르인 농축물.

## 청구항 4.

제 1항에 있어서, 폴리에스테르 담체 수지(B)가 지방족, 시클로지방족 또는 방향족 디카르복시산 및 디올 또는 히드록시카르복시산으로부터 제조된 호모폴리에스테르 또는 코폴리에스테르인 농축물.

## 청구항 5.

제 4항에 있어서, 디카르복시산이 테레프탈산, 이소프탈산 또는 2,6-나프탈렌디카르복시산인 농축물.

## 청구항 6.

제 4항에 있어서, 디올이 1,4-디히드록시시클로헥산, 1,4-시클로헥산디메탄올, 에틸렌 글리콜, 1,4-부탄디올, 1,2-프로필렌글리콜 또는 1,3-트리메틸렌 글리콜인 농축물.

## 청구항 7.

하기의 물질을 포함하는 내변색성을 갖는 살생물 활성 중합체 조성물:

(I)중합체 기질;

(II)제 1항에 따른 유효 살생물 양의 살생물제-폴리에스테르 농축물.

## 청구항 8.

제 7항에 있어서, 활성 성분의 유효 살생물 양이 전체 조성물을 기준으로 0.01 내지 5중량%인 조성물.

## 청구항 9.

제 7항에 있어서, 성분(I)의 중합체 기질이 폴리올레핀, 폴리스티렌, 폴리아미드, 폴리카르보네이트, 폴리스티렌, 폴리우레탄, 아크릴레이트, 폴리아크릴로니트릴, 고무 개질된 스티렌, 폴리(비닐 클로라이드), 폴리(비닐 부티랄) 또는 폴리아세탈(폴리옥시메틸렌)인 조성물.

**청구항 10.**

제 7항에 있어서, 중합체 기질이 폴리올레핀 또는 폴리스티렌인 조성물.

**청구항 11.**

상기 중합체 기질에 제 1항에 따른 유효 살생물 양의 살생물제-폴리에스테르 농축물을 혼입하는 것을 포함하는, 내변색성을 갖는 살생물 활성 중합체 조성물의 제조방법.

**청구항 12.**

상기 중합체 기질에 제 1항에 따른 유효 살생물 양의 살생물제-폴리에스테르 농축물을 혼입하는 것을 포함하는, 살생물 활성 중합체의 변색을 안정화시키는 방법.

**명세서**

**발명의 상세한 설명**

**발명의 목적**

**발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술**

본 발명은 살생물성 화합물 및 폴리에스테르 담체 수지를 포함하는 농축물에 관한 것이다. 중합체 기질에 그러한 농축물을 첨가하면 기질의 변색을 방지하면서 상기 중합체 기질에 살생물 활성을 제공한다.

WO-A-92/07031호는 중합체 수지에 가용되기 어려운 살생물제를 혼입하기 위해, 액체 담체를 갖는 팽창가능한 비닐 중합체를 포함하는 고체 살생물제에 대한 안정한 가용성 분산액의 제조 방법을 교시하고 있다.

GB-A-2 262 468호는 제조 공정 중에 플라스틱 제품에 살생물 활성을 제공하기 위해 폴리(비닐 알코올) 담체 매질에 살생물제를 포함하는 조성물을 주형 또는 권형의 표면에 도포하는 것을 개시하고 있다.

JP-A-62 000 544호는 향생 물질을 폴리(에틸렌글리콜) 또는 실리콘 오일과 예비 혼합하고, 예비 혼합물을 폴리에스테르 수지에 용융 배합하거나 또는 향생 물질을 고농도를 함유하는 마스터 배치 형태로 제조하여 마스터 배치를 폴리에스테르에 용융 배합함으로써 향생 물질을 혼입하는 방법을 교시하고 있다.

가공 또는 제조 공정 중에, 순수한 살생물 활성 화합물을 중합체 기질에 부가하여 살생물제를 플라스틱에 혼입하는 방법이 공지되었지만, 상기 공정은 최종 살생물 활성 기질에 변색을 일으킨다. 본 발명은 우선, 살생물제-폴리에스테르 농축물을 제조한 후, 중합체 기질에 부가하는 방법을 포함한다. 상기 방법은 살생물 활성과 내변색성을 모두 갖는 최종 생성물을 수득하게 한다.

**발명이 이루고자 하는 기술적 과제**

본 발명의 목적은 중합체 기질에 후 공정에서 혼입하기에 유용한 살생물제-폴리에스테르 농축물을 제공하는 것이다. 본 발명의 다른 목적은 상기 살생물제-폴리에스테르 농축물을 중합체에 혼입하여 제조한 살생물 활성 중합체 조성물에 내변색성을 제공하는 것이다.

**발명의 구성**

본 발명은 하기의 물질로 구성된 살생물제-폴리에스테르 농축물에 관한 것이다;

(A)1-75중량%의 살생물제; 및

(B)99-25중량%의 폴리에스테르 담체 수지.

바람직하게는, 성분(A)는 10-50중량%의 살생물제, 성분(B)는 90-50중량%의 폴리에스테르 담체 수지이다.

살생물제(A)는 하기 물질로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 화합물이다:

(a)할로젠화 유기 화합물, 예컨대 2,4,4'-트리클로로-2'-히드록시디페닐 에테르(Irgasan<sup>R</sup> 또는 Irgaguard<sup>R</sup>, 시바 스페셜티 케미칼스사 제조);

(b)유기황 화합물, 예컨대 메틸렌-디티오시아네이트, 2-N-옥틸-4-이소티아졸린-3-온, 3,5-디메틸-테트라히드로-1,3,5-2H-티오디아진-2-티온;

(c)s-티아진 화합물, 예컨대 2-메틸티오-4-삼차부틸아미노-6-시클로프로필아미노-s-트리아진(Irgarol<sup>R</sup> 1051, 시바 스페셜티 케미칼스사 제조);

(d)구리 또는 구리 화합물, 예컨대 황산구리, 질산구리, 구리-비스(8-히드록시퀴놀린);

(e)유기주석 화합물, 예컨대 트리부틸주석 산화물 및 그의 유도체; 및

(f)살균제, 예컨대 은 및 아연 화합물, 옥시-비스-페녹시아르신.

특히 바람직한 살생물제(A)는 2,4,4'-트리클로로-2'-히드록시디페닐 에테르이다.

폴리에스테르 담체 수지(B)는 지방족, 시클로지방족 또는 방향족 디카르복시산 및 디올 또는 히드록시카르복시산으로부터 제조된 호모폴리에스테르 또는 코폴리에스테르이다.

바람직하게는, 성분(B)의 폴리에스테르는 8 내지 14개의 탄소 원자를 갖는 방향족 디카르복시산, 2 내지 40개의 탄소 원자를 갖는 지방족 디카르복시산, 6 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 시클로지방족 디카르복시산, 2 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 지방족 히드록시카르복시산, 7 내지 14개의 탄소 원자를 갖는 지방족 및 시클로지방족 히드록시카르복시산으로 이루어진 군으로부터 선택된 디카르복시산 반복 단위 및 그의 혼합물을 갖는다.

바람직하게는 그러한 방향족 이산(diacid)은 테레프탈산, 이소프탈산, o-프탈산, 1,3-, 1,4-, 2,6- 및 2,7-나프탈렌디카르복시산, 4,4'-비페닐디카르복시산, 디(4-카르복시페닐)술폰, 4,4'-벤조페논디카르복시산, 1,1,3-트리메틸-5-카르복시-3-(p-카르복시페닐)인단, 디(4-카르복시페닐)에테르, 비스(p-카르복시페닐)메탄 및 비스(p-카르복시페닐)에탄이다.

더욱 바람직하게는, 방향족 이산은 테레프탈산, 이소프탈산 및 2,6-나프탈렌디카르복시산이다.

적당한 지방족 디카르복시산은 직쇄 또는 측쇄이다. 바람직하게는, 그러한 지방족 디카르복시산은 옥살산, 말론산, 숙신산, 글루타르산, 아디프산, 피멜산, 트리메틸아디프산, 세바스산, 아젤라산 및 이량체산(올레산과 같은 불포화 지방족산의 이량체 생성물), 알킬화 말론산, 알킬화 숙신산 및 그의 혼합물이다.

적당한 시클로지방족 디카르복시산은 1,3-시클로부탄디카르복시산, 1,3-시클로펜탄디카르복시산, 1,3- 및 1,4-시클로헥산디카르복시산, 1,3- 및 1,4-(디카르복시메틸)시클로헥산 및 4,4'-디시클로헥실디카르복시산이다.

성분(B)의 폴리에스테르의 디올 또는 글리콜부는 일반식 HO-R-OH로부터 유도되며, 상기식에서 R은 2 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 지방족, 시클로지방족 또는 방향족 잔기이다.

바람직하게는, 그러한 디올 또는 글리콜은 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 1,2- 및 1,3-프로판-디올, 1,2-, 1,3-, 2,3- 및 1,4-부탄-디올, 펜탄-1,5-디올, 네오펜탄 글리콜, 헥산-1,6-디올, 도데칸-1,12-디올, 1,4-시클로헥산디메탄올, 3-메틸펜탄-2,4-디올, 2-메틸펜탄-1,4-디올, 2,2-디에틸프로판-1,3-디올, 1,4-디-(히드록시에톡시)

벤젠, 2,2-비스(4-히드록시시클로헥실)-프로판, 2,4-디히드록시-1,1,3,3-테트라메틸시클로부탄, 2,2-비스(3-히드록시 에톡시페닐)프로판, 2,2-비스(4-히드록시프로폭시페닐)에탄, 1,4-디히드록시시클로헥산, p-크실렌 글리콜, 폴리(에틸렌 글리콜), 폴리(프로필렌 글리콜) 및 그의 혼합물이다.

바람직하게는, 디올은 1,4-디히드로시시클로헥산, 1,4-시클로헥산디메탄올, 에틸렌 글리콜, 1,4-부탄디올, 1,2-프로필렌 글리콜 및 1,3-트리메틸렌 글리콜이다. 가장 바람직하게는, 디올은 에틸렌 글리콜이다.

또한, 폴리에스테르는 소량, 예컨대 존재하는 디카르복시산을 기준으로 0.1 내지 3몰%의 2 이상의 관능성을 가진 단량체, 예컨대 펜타에리트리톨, 트리멜리트산, 1,3,5-트리(히드록시페닐)벤젠, 2,4-디히드록시벤조산 또는 2-(4-히드록시페닐)-2-(2,4-디히드록시페닐)프로판으로 축색화될 수 있다.

2 이상의 단량체를 포함하는 폴리에스테르에서, 중합체는 임의로 분산된 단위 또는 블록 형태로 배열된 단위를 가질 수 있다.

성분 (B)의 폴리에스테르는 바람직하게는, 폴리(에틸렌 테레프탈레이트), PET, 폴리(에틸렌 2,6-나프탈렌-2,6-디카르복실레이트) PEN 또는 폴리(에틸렌/1,4-시클로헥실렌디메틸렌테레프탈레이트) PETG 코폴리에스테르, EASTAR<sup>R</sup> 6763 (Eastman Chemical); 가장 바람직하게는, 폴리(에틸렌 테레프탈레이트) 또는 폴리(에틸렌/1,4-시클로헥실렌디메틸렌 테레프탈레이트)코폴리에스테르이다.

또한, 성분(B)의 폴리에스테르는 상술한 성분을 포함하는 폴리에스테르 또는 코폴리에스테르의 배합물일 수 있다.

또한, 본 발명은 하기의 물질을 포함하는, 내변색성을 갖는 살생물 활성 중합체 조성물에 관한 것이다:

(I) 중합체 기질; 및

(II) 상술한 유효 살생물 양의 농축물.

활성 성분의 유효 살생물 양은 예컨대, 전체 조성물을 기준으로 0.01 내지 5중량%이다.

성분(I)의 중합체 기질은 예컨대, 폴리올레핀, 폴리스티렌, 폴리아미드(나일론), 폴리카르보네이트, ABS, SAN 또는 ASA 와 같은 폴리스티렌; 폴리우레탄, 아크릴레이트, 폴리아크릴로니트릴, 고무 개질된 스티렌, 폴리(비닐 클로라이드), 폴리(비닐 부티랄) 또는 폴리아세탈(폴리옥시메틸렌)이다.

바람직하게는, 중합체 기질은 폴리올레핀 또는 폴리스티렌, 특히 폴리프로필렌 또는 폴리에틸렌, 가장 특별하게는 직쇄 저밀도 폴리에틸렌(LLDPE), 저밀도 폴리에틸렌(LDPE) 또는 고밀도 폴리에틸렌(HDPE)이다.

또한, 본 발명은 상기 중합체에 상술한 유효 살생물 양의 살생물제-폴리에스테르 농축물을 혼입하는 것을 포함하는, 내변색성을 갖는 살생물 활성 중합체 조성물의 제조 방법에 관한 것이다.

본 발명의 살생물제-폴리에스테르 농축물을 중합체 기질에 혼입하면, 동일한 목적으로 순수한 살생물제를 사용하는 것보다 더 많은 실질적인 이득을 얻을 수 있다. 이러한 효과는 용이한 취급성, 향상된 산업 위생 및 환경 오염 방지와 중합체 기질에 살생물제를 정확하게 투입할 수 있는 향상된 조절성을 들 수 있다.

무엇보다 가장 놀라운 장점은 살생물제-폴리에스테르 농축물을 다양한 중합체 기질에 첨가하였을 때, 중합체 기질에 순수한 살생물제를 혼입하는 것에 비해 살생물 활성 중합체 기질에 내변색성을 제공하는 것이다.

또한, 본 발명은 상술한 유효 살생물양의 살생물제-폴리에스테르 농축물을 상기 중합체에 혼입하는 것을 포함하는, 살생물 활성 중합체의 변색을 안정화시키는 방법에 관한 것이다.

본 발명의 바람직한 구체예는 중합체 기질의 변색을 안정화시키기 위해 상술한 바와 같은 살생물제-폴리에스테르 농축물을 사용한다.

하기의 실시예는 본 발명의 목적을 설명하기 위한 것이며, 본 발명의 범위를 한정하고자 하는 것은 아니다.

**실시예 1: 살생물제-폴리에스테르 농축물의 제조**

상업적으로 구입가능한 폴리(에틸렌/1,4-시클로헥실렌디메틸렌 테레프탈레이트)PETG 코폴리에스테르(Eastar<sup>R</sup> 6763, Eastman Chemical)를 약 70℃ 오븐에서 질소하의 액포에서 예비건조하여 미쯔비시 VA-O6 습도계로 측정하였을 때 약 30ppm의 습도를 갖게 하였다. 75중량부의 상기 건조된 수지를 25중량부의 2,4,4'-트리클로로-2'-히드록시디페닐에테르(Irgasan<sup>R</sup> 또는 Irgaguard<sup>R</sup>, 시바 스페셜티 케미칼스사 제조)와 건조 배합하였다. 이어, 배합된 수지를 100rpm에서 한 쌍의 스크류가 서로 맞물려 회전하는 Leistritz 압출기를 사용하여 180℃에서 질소 하에 용융 합성하여 펠렛으로 만들었다.

**실시예 2: 살생물제-폴리에스테르 농축물을 이용한 살생물 활성 조성물의 제조**

0.05부의 네오펜탄테트라일 테트라키스(3,5-디-삼차부틸-4-히드록시히드로신나메이트), 0.10부의 트리스(2,4-디-삼차부틸페닐)포스파이트 및 0.05부의 칼슘 스테아레이트로 안정화된 100부의 폴리프로필렌 동중 중합체(Profax<sup>R</sup> 6501, Montell Polyolefins)을 살생물제 없이 건조 배합하거나; 순수한 분말로서 또는 실시예 1에서 제조된 농축물로서 0.25부 또는 0.50부의 2,4,4'-트리클로로-2'-히드록시디페닐 에테르(Irgasan<sup>R</sup> 또는 Irgaguard<sup>R</sup>, 시바 스페셜티 케미칼스사 제조)와 건조 배합하였다. 상기 성분의 부는 중량부이다.

이러한 다양한 혼합물을 80rpm에서 Maddock 혼합 헤드를 갖는 24:1 L/D 스크류를 사용하여 Superior/MPM 압출기에서 두 온도(260℃ 및 288℃)에서 1번, 2번 및 3번 통과시켜 용융 합성하였다. 압출된 펠렛을 232℃에서 9분 동안(낮은 압력에서 3분; 높은 압력에서 3분; 냉각시키면서 3분) 압축 성형하여 125mil의 플라크(5.08cm × 5.08cm)로 만들었다. DCI SF600 분광기 상에서 ASTM D1925에 따라 플라크의 황색도(YI) 값을 측정하였다. 낮은 황색도 값은 샘플의 변색이 적은 것을 나타내고, 높은 황색도 값은 샘플의 변색이 심한 것을 나타낸다. 결과를 하기의 표 1 및 2에 요약하였다:

**표 1**

실시예	살생물제(중량%)	260℃에서 복수회 압출시킨 후 황색도(YI)		
		1	2	3
2a <sup>a)</sup>	—	7.8	9.4	14.5
2b <sup>a)</sup>	0.25 % 분말	8.4	8.8	9.7
2c <sup>a)</sup>	0.50 % 분말	8.8	9.7	9.2
2d <sup>b)</sup>	0.25 % 농축물	-0.4	-2.0	-0.6
2e <sup>b)</sup>	0.50 % 농축물	-0.1	-0.2	0.0

**표 2**

실시예	살생물제(중량%)	288℃에서 복수회 압출시킨 후 황색도(YI)		
		1	2	3
2f <sup>a)</sup>	—	10.4	11.9	10.4
2g <sup>a)</sup>	0.25 % 분말	6.4	6.3	6.6
2h <sup>a)</sup>	0.50 % 분말	7.1	7.2	7.4
2i <sup>b)</sup>	0.25 % 농축물	0.3	-2.3	-0.7
2k <sup>b)</sup>	0.50 % 농축물	-1.8	-1.1	0.5

a)비교예

b)본 발명에 따른 실시예

이러한 결과는 농축물을 혼입한 살생물제를 함유하는 플라크가 순수한 분말 형태로 상기와 동일한 농도의 살생물제를 함유하는 플라크 보다 색 성능이 더욱 우수하다(YI 값이 더 낮음)는 것을 분명히 나타낸다.

**실시에 3: 살생물제-폴리에스테르 농축물과 살생물-폴리에틸렌 농축물을 비교한 살생물 활성 조성물의 제조**

실시에 1의 일반 제조 방법에 따라, 10중량%의 2,4,4'-트리클로로-2'-히드록시디페닐 에테르(Irgasan<sup>R</sup> 또는 Irgaguard<sup>R</sup>, 시바 스페셜티 케미칼스사 제조)의 농축물을 저밀도 폴리에틸렌에서 제조하였다.

실시에 2의 일반 제조 방법에 따라, 살생물제가 없는; 상기에서 제조된 0.25 내지 0.50부의 살생물-폴리에틸렌 농축물을 갖는; 실시예 1에서 제조된 0.25 내지 0.50부의 살생물제-폴리에스테르 농축물을 갖는 폴리프로필렌 동종 중합체(100부) 혼합물을 제조하였다. 상기 성분의 부는 중량부이다. 이러한 혼합물을 실시예 2에 나타낸 바와 같이 288°C에서 3번 통과 시켜 용융 합성하였다. 압출된 펠렛을 압축 성형하고, 황색도(YI) 값을 DCI SF600 분광계상의 ASTM D 1925에 따라 측정하였다. 낮은 황색도 값은 샘플의 변색이 작은 것을 나타내고, 높은 황색도 값은 샘플의 변색이 심한 것을 나타낸다. 결과를 하기 표 3에 요약하였다:

**표 3:**

실시예	살생물제(중량%)	288°C에서 복수회 압출시킨 후 황색도(YI)		
		1	2	3
3a <sup>a)</sup>	—	8.9	8.8	12.5
3b <sup>a)</sup>	0.25 % 폴리에틸렌 농축물	5.6	측정되지 않음	5.0
3c <sup>a)</sup>	0.50 % 폴리에틸렌 농축물	9.3	11.8	10.6
3d <sup>b)</sup>	0.25 % 폴리에스테르 농축물	0.3	측정되지 않음	1.3
3e <sup>b)</sup>	0.50 % 폴리에스테르 농축물	1.2	1.0	1.5

a) 비교예

b) 본 발명에 따른 실시예

c) 측정되지 않음

표 3에 개시된 결과는 살생물-폴리에틸렌 농축물로 제조된 플라크에 비해 살생물제-폴리에스테르 농축물로 제조된 플라크의 색 안정성이 더 우수하다는 것을 나타낸다.

**발명의 효과**

본 발명에 따른 살생물제-폴리에스테르 농축물은 중합체 기질에 우수한 살생물 활성 및 내변색성을 제공한다.