

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2019년 4월 4일 (04.04.2019)



(10) 국제공개번호
WO 2019/066193 A1

(51) 국제특허분류:	MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI
<i>C08L 25/08</i> (2006.01)	<i>C08K 3/32</i> (2006.01)
<i>C08L 51/04</i> (2006.01)	<i>C08K 5/05</i> (2006.01)
<i>C08K 3/22</i> (2006.01)	MR, NE, SN, TD, TG).

(21) 국제출원번호: PCT/KR2018/006675

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

(22) 국제출원일: 2018년 6월 12일 (12.06.2018)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2017-0125962 2017년 9월 28일 (28.09.2017) KR

(71) 출원인: 롯데첨단소재(주) (LOTTE ADVANCED MATERIALS CO., LTD.) [KR/KR]; 59616 전라남도 여수시 여수산단로 334-27, Jeollanam-do (KR).

(72) 발명자: 양천석 (YANG, Cheon Seok); 16073 경기도 의왕시 고산로 56, Gyeonggi-do (KR). 김연경 (KIM, Yoen Kyoung); 16073 경기도 의왕시 고산로 56, Gyeonggi-do (KR). 배승용 (BAE, Seung Yong); 16073 경기도 의왕시 고산로 56, Gyeonggi-do (KR). 김주성 (KIM, Ju Sung); 16073 경기도 의왕시 고산로 56, Gyeonggi-do (KR).

(74) 대리인: 특허법인 아주 (AJU INTERNATIONAL LAW & PATENT GROUP); 06627 서울시 서초구 사임당로 174, 강남미래타워 12-13층, Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK,



WO 2019/066193 A1

(54) Title: IONIZING RADIATION RESISTANT THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION AND MOLDED ARTICLE COMPRISING SAME

(54) 발명의 명칭: 내전리방사선성 열가소성 수지 조성물 및 이를 포함하는 성형품

(57) Abstract: A thermoplastic resin composition of the present invention is characterized by comprising: a thermoplastic resin containing a rubber-modified vinyl-based graft copolymer and an aromatic vinyl-based copolymer resin; a polyalkylene glycol; zinc oxide having an average particle size of about 0.5 to about 3 μm and a specific surface area BET of about 1 to about 10 m^2/g ; and zinc phosphate. The thermoplastic resin composition and a molded article formed therefrom have excellent discoloration resistance, antibacterial properties, and acid resistance, even after exposure to ionizing radiation.

(57) 요약서: 본 발명의 열가소성 수지 조성물은 고무변성 비닐계 그래프트 공중합체 및 방향족 비닐계 공중합체 수지를 포함하는 열가소성 수지; 폴리알킬렌글리콜; 평균 입자 크기가 약 0.5 내지 약 3 μm 이고, 비표면적 BET가 약 1 내지 약 10 m^2/g 인 산화아연; 및 인산아연; 을 포함하는 것을 특징으로 한다. 상기 열가소성 수지 조성물 및 이로부터 형성된 성형품은 전리방사선 조사 후에도 내변색성, 항균성, 내산성 등이 우수하다.

명세서

발명의 명칭: 내전리방사선성 열가소성 수지 조성물 및 이를 포함하는 성형품

기술분야

- [1] 본 발명은 내전리방사선성 열가소성 수지 조성물 및 이를 포함하는 성형품에 관한 것이다. 보다 구체적으로 본 발명은 전리방사선 조사 후에도 내변색성, 항균성, 내산성 등이 우수한 내전리방사선성 열가소성 수지 조성물 및 이를 포함하는 성형품에 관한 것이다.

[2]

배경기술

- [3] 의료용품은 완전 멸균이 요구되며, 이러한 멸균 방법으로는 에틸렌옥사이드 등의 멸균 기체를 이용한 접촉 처리, 오토클레이브(autoclave) 중에서의 가열 처리, 또는 감마선, 전자선, X선 등의 전리방사선(ionizing radiation)을 이용한 조사 처리 등이 있다. 이 중, 에틸렌옥사이드를 이용한 접촉 처리는 에틸렌옥사이드 자체의 독성, 불안정성 및 폐기물 처리에 관한 환경 문제 등이 있어, 바람직하지 않다. 또한, 오토클레이브 중에서의 가열 처리는 고온 처리 시에 수지의 열화가 발생할 우려가 있고, 에너지 비용이 높으며, 처리 후의 부품에 습기가 남아 건조 과정이 필요하다는 결점을 있다. 따라서, 저온에서 처리할 수 있고, 비교적 경제성이 있는 전리방사선 조사에 의한 멸균 처리가 통상적으로 사용된다.
- [4] 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합체(ABS) 수지 등의 열가소성 수지는 기계적 특성 및 열적 특성이 우수하여 광범위한 용도에 사용되며, 위생성, 강성, 내열성 등이 우수하여, 의료용 장치, 외과 용구, 수술 용구 등의 의료용품 소재로도 사용이 가능하다.
- [5] 그러나, 열가소성 수지는 전리방사선 조사 시, 수지 내 라디칼 발생으로 인하여, 황변 현상, 물성 저하 등이 발생할 수 있으므로, 열가소성 수지에 실리콘 화합물, 술폰계 화합물 등의 산화방지제, 열안정제, 자외선 안정제 등 각종 첨가제 등을 첨가하여 안정화시키는 방법이 제안되고 있으나, 첨가제로는 황변 현상 등에 대한 근본적인 해결이 어렵다. 또한, 이러한 수지가 의료 기기, 완구, 식품 용기 등의 신체 접촉이 발생하는 용도에 사용될 경우, 소재 자체에 항균성이 요구된다. 항균성을 향상시키기 위해 항균제를 사용할 수 있으나, 산화아연 등의 기존 항균제는 산성 조건에서 항균성이 저하되어, 제한된 조건에서만 사용 가능하다는 단점이 있다.
- [6] 따라서, 내전리방사선성 의료용품 등으로 사용 가능하도록, 전리방사선 조사 후에도 내변색성, 항균성, 내산성 등이 모두 우수한 ABS계 열가소성 수지 조성물의 개발이 요구되고 있다.

[7] 본 발명의 배경기술은 미국 특허 제6,166,116호 등에 개시되어 있다.

[8]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[9] 본 발명의 목적은 전리방사선 조사 후에도 내변색성, 항균성, 내산성 등이 우수한 내전리방사선성 열가소성 수지 조성물을 제공하기 위한 것이다.

[10] 본 발명의 다른 목적은 상기 열가소성 수지 조성물로부터 형성된 성형품을 제공하기 위한 것이다.

[11] 본 발명의 상기 및 기타의 목적들은 하기 설명되는 본 발명에 의하여 모두 달성될 수 있다.

[12]

과제 해결 수단

[13] 본 발명의 하나의 관점은 열가소성 수지 조성물에 관한 것이다. 상기 열가소성 수지 조성물은 고무변성 비닐계 그라프트 공중합체 및 방향족 비닐계 공중합체 수지를 포함하는 열가소성 수지; 폴리알킬렌글리콜; 평균 입자 크기가 약 0.5 내지 약 3 μm 이고, 비표면적 BET가 약 1 내지 약 10 m^2/g 인 산화아연; 및 인산아연;을 포함한다.

[14] 구체예에서, 상기 열가소성 수지 조성물은 상기 고무변성 비닐계 그라프트 공중합체 약 5 내지 약 60 중량% 및 상기 방향족 비닐계 공중합체 수지 약 40 내지 약 95 중량%를 포함하는 열가소성 수지 약 100 중량부; 상기 폴리알킬렌글리콜 약 0.1 내지 약 5 중량부; 상기 산화아연 약 0.1 내지 약 30 중량부; 및 상기 인산아연 약 0.1 내지 약 30 중량부를 포함할 수 있다.

[15] 구체예에서, 상기 고무변성 비닐계 그라프트 공중합체는 고무질 중합체에 방향족 비닐계 단량체 및 시안화 비닐계 단량체를 포함하는 단량체 혼합물이 그라프트 중합된 것일 수 있다.

[16] 구체예에서, 상기 방향족 비닐계 공중합체 수지는 방향족 비닐계 단량체 및 상기 방향족 비닐계 단량체와 공중합 가능한 단량체의 중합체일 수 있다.

[17] 구체예에서, 상기 산화아연은 광 발광(Photo Luminescence) 측정 시, 370 내지 390 nm 영역의 피크 A와 450 내지 600 nm 영역의 피크 B의 크기비(B/A)가 약 0.01 내지 약 1일 수 있다.

[18] 구체예에서, 상기 산화아연은 X선 회절(X-ray diffraction, XRD) 분석 시, 피크 위치(peak position) 2θ 값이 35 내지 37° 범위이고, 하기 식 1에 의한 미소결정의 크기(crystallite size) 값이 약 1,000 내지 약 2,000 Å일 수 있다:

[19] [식 1]

$$[20] \quad \text{미소결정 크기}(D) = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}$$

[21] 상기 식 1에서, K는 형상 계수(shape factor)이고, λ 는 X선 파장(X-ray

wavelength)이고, β 는 X선 회절 피크(peak)의 FWHM 값(degree)이며, θ 는 피크 위치 값(peak position degree)이다.

- [22] 구체예에서, 상기 폴리알킬렌글리콜 및 상기 산화아연의 중량비(폴리알킬렌글리콜:산화아연)는 약 1 : 약 0.3 내지 약 1 : 약 10일 수 있다.
- [23] 구체예에서, 상기 산화아연 및 인산아연의 중량비(산화아연:인산아연)는 약 1 : 약 0.2 내지 약 1 : 약 5일 수 있다.
- [24] 구체예에서, 상기 열가소성 수지 조성물은 3.2 mm 두께 시편의 하기 식 2에 따른 황색 지수 차이(ΔYI)가 약 0.5 내지 약 5일 수 있다:
- [25] [식 2]
- [26] $\Delta YI = YI_1 - YI_0$
- [27] 상기 식 2에서, YI_0 는 ASTM D1925에 따라 측정된 두께 3.2 mm의 열가소성 수지 조성물 시편의 감마선 조사 전 황색 지수(YI) 값이고, YI_1 은 상기 시편에 40 kGy 감마선을 조사하고 21일 후 ASTM D1925에 따라 측정된 감마선 조사 후 황색 지수(YI) 값이다.
- [28] 구체예에서, 상기 열가소성 수지 조성물은 JIS Z 2801 항균 평가법에 의거하여, 5 cm × 5 cm 크기 시편에 황색포도상구균 및 대장균을 접종하고, 35°C, RH 90% 조건에서 24시간 배양 후, 측정된 항균 활성치가 각각 약 2 내지 약 7 및 약 2 내지 약 7일 수 있다.
- [29] 구체예에서, 상기 열가소성 수지 조성물은 JIS Z 2801 항균 평가법에 의거하여, 3% 아세트산 용액에 16시간 동안 침지시킨 5 cm × 5 cm 크기 시편에 황색포도상구균 및 대장균을 접종하고, 35°C, RH 90% 조건에서 24시간 배양 후, 측정된 항균 활성치가 각각 독립적으로 약 2 내지 약 7일 수 있다.
- [30] 본 발명의 다른 관점은 성형품에 관한 것이다. 상기 성형품은 상기 열가소성 수지 조성물로부터 형성되는 것을 특징으로 한다.
- [31] 구체예에서, 상기 성형품은 내전리방사선성 의료용품일 수 있다.
- [32]

발명의 효과

- [33] 본 발명은 전리방사선 조사 후에도 내변색성, 항균성, 내산성 등이 우수한 내전리방사선성 열가소성 수지 조성물 및 이로부터 형성된 성형품을 제공하는 발명의 효과를 갖는다.
- [34]

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [35] 이하, 본 발명을 상세히 설명하면, 다음과 같다.
- [36] 본 발명에 따른 열가소성 수지 조성물은 내전리방사선성을 갖는 것으로서, (A1) 고무변성 비닐계 그라프트 공중합체 및 (A2) 방향족 비닐계 공중합체 수지를 포함하는 (A) 열가소성 수지; (B) 폴리알킬렌글리콜; (C) 산화아연; 및 (D) 인산아연;을 포함한다.

[37]

[38] (A) 열가소성 수지

[39] 본 발명의 열가소성 수지는 (A1) 고무변성 비닐계 그래프트 공중합체 및 (A2) 방향족 비닐계 공중합체 수지를 포함하는 고무변성 비닐계 공중합체 수지일 수 있다.

[40] (A1) 고무변성 방향족 비닐계 그래프트 공중합체

[41] 본 발명의 일 구체예에 따른 고무변성 비닐계 그래프트 공중합체는 고무질 중합체에 방향족 비닐계 단량체 및 시안화 비닐계 단량체를 포함하는 단량체 혼합물이 그래프트 중합된 것일 수 있다. 예를 들면, 상기 고무변성 비닐계 그래프트 공중합체는 고무질 중합체에 방향족 비닐계 단량체 및 시안화 비닐계 단량체를 포함하는 단량체 혼합물을 그래프트 중합하여 얻을 수 있으며, 필요에 따라, 상기 단량체 혼합물에 가공성 및 내열성을 부여하는 단량체를 더욱 포함시켜 그래프트 중합할 수 있다. 상기 중합은 유화중합, 현탁중합 등의 공지의 중합방법에 의하여 수행될 수 있다. 또한, 상기 고무변성 비닐계 그래프트 공중합체는 코어(고무질 중합체)-셸(단량체 혼합물의 공중합체) 구조를 형성할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

[42] 구체예에서, 상기 고무질 중합체로는 폴리부타디엔, 폴리(스티렌-부타디엔), 폴리(아크릴로니트릴-부타디엔) 등의 디엔계 고무 및 상기 디엔계 고무에 수소 첨가한 포화고무, 이소프렌고무, 탄소수 2 내지 10의 알킬 (메타)아크릴레이트 고무, 탄소수 2 내지 10의 알킬 (메타)아크릴레이트 및 스티렌의 공중합체, 에틸렌-프로필렌-디엔단량체 삼원공중합체(EPDM) 등을 예시할 수 있다. 이들은 단독 또는 2종 이상 혼합하여 적용될 수 있다. 예를 들면, 디엔계 고무, (메타)아크릴레이트 고무 등을 사용할 수 있고, 구체적으로, 부타디엔계 고무, 부틸아크릴레이트 고무 등을 사용할 수 있다. 상기 고무질 중합체(고무 입자)의 평균 입자 크기(Z-평균)는 약 0.05 내지 약 6 μm , 예를 들면 약 0.15 내지 약 4 μm , 구체적으로 약 0.25 내지 약 3.5 μm 일 수 있다. 상기 범위에서 열가소성 수지 조성물의 내충격성, 외관 특성 등이 우수할 수 있다.

[43] 구체예에서, 상기 고무질 중합체의 함량은 고무변성 비닐계 그래프트 공중합체 전체 100 중량% 중 약 20 내지 약 70 중량%, 예를 들면 약 25 내지 약 60 중량%일 수 있고, 상기 단량체 혼합물(방향족 비닐계 단량체 및 시안화 비닐계 단량체 포함)의 함량은 아크릴레이트계 고무변성 비닐계 그래프트 공중합체 전체 100 중량% 중 약 30 내지 약 80 중량%, 예를 들면 약 40 내지 약 75 중량%일 수 있다. 상기 범위에서 열가소성 수지 조성물의 내충격성, 외관 특성 등이 우수할 수 있다.

[44] 구체예에서, 상기 방향족 비닐계 단량체는 상기 고무질 중합체에 그래프트 공중합될 수 있는 것으로서, 스티렌, α -메틸스티렌, β -메틸스티렌, p-메틸스티렌, p-t-부틸스티렌, 에틸스티렌, 비닐크실렌, 모노클로로스티렌, 디클로로스티렌, 디브로모스티렌, 비닐나프탈렌 등을 예시할 수 있다. 이들은 단독으로

사용하거나, 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다. 상기 방향족 비닐계 단량체의 함량은 상기 단량체 혼합물 100 중량% 중 약 10 내지 약 90 중량%, 예를 들면 약 40 내지 약 90 중량%일 수 있다. 상기 범위에서 열가소성 수지 조성물의 가공성, 내충격성 등이 우수할 수 있다.

- [45] 구체예에서, 상기 시안화 비닐계 단량체는 상기 방향족 비닐계와 공중합 가능한 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 단량체의 함량은 상기 단량체 혼합물 100 중량% 중 약 10 내지 약 90 중량%, 예를 들면 약 10 내지 약 60 중량%일 수 있다. 상기 범위에서 열가소성 수지 조성물의 내화학적, 기계적 특성 등이 우수할 수 있다.
- [46] 구체예에서, 상기 가공성 및 내열성을 부여하기 위한 단량체로는 (메타)아크릴산, 무수말레인산, N-치환말레이미드 등을 예시할 수 있으나, 이에 한정되지 않는다. 상기 가공성 및 내열성을 부여하기 위한 단량체 사용 시, 그 함량은 상기 단량체 혼합물 100 중량% 중 약 15 중량% 이하, 예를 들면 약 0.1 내지 약 10 중량%일 수 있다. 상기 범위에서 다른 물성의 저하 없이, 열가소성 수지 조성물에 가공성 및 내열성을 부여할 수 있다.
- [47] 구체예에서, 상기 고무변성 비닐계 그래프트 공중합체로는 부타디엔계 고무질 중합체에 방향족 비닐계 화합물인 스티렌 단량체와 시안화 비닐계 화합물인 아크릴로니트릴 단량체가 그래프트된 공중합체(g-ABS), 부틸 아크릴레이트계 고무질 중합체에 방향족 비닐계 화합물인 스티렌 단량체와 시안화 비닐계 화합물인 아크릴로니트릴 단량체가 그래프트된 공중합체인 아크릴레이트-스티렌-아크릴로니트릴 그래프트 공중합체(g-ASA) 등을 예시할 수 있다.
- [48] 구체예에서, 상기 고무변성 비닐계 그래프트 공중합체는 전체 열가소성 수지(고무변성 비닐계 그래프트 공중합체 및 방향족 비닐계 공중합체 수지) 100 중량% 중 약 5 내지 약 60 중량%, 예를 들면 약 20 내지 약 50 중량%, 구체적으로 약 21 내지 약 45 중량%로 포함될 수 있다. 상기 범위에서 열가소성 수지 조성물의 내충격성, 유동성(성형 가공성), 외관 특성, 이들의 물성 밸런스 등이 우수할 수 있다.
- [49] (A2) 방향족 비닐계 공중합체 수지
- [50] 본 발명의 일 구체예에 따른 방향족 비닐계 공중합체 수지는 통상적인 고무변성 비닐계 공중합체 수지에 사용되는 방향족 비닐계 공중합체 수지일 수 있다. 예를 들면, 상기 방향족 비닐계 공중합체 수지는 방향족 비닐계 단량체 및 시안화 비닐계 단량체 등의 상기 방향족 비닐계 단량체와 공중합 가능한 단량체를 포함하는 단량체 혼합물의 중합체일 수 있다.
- [51] 구체예에서, 상기 방향족 비닐계 공중합체 수지는 방향족 비닐계 단량체 및

방향족 비닐계 단량체와 공중합 가능한 단량체 등을 혼합한 후, 이를 중합하여 얻을 수 있으며, 상기 중합은 유화중합, 현탁중합, 괴상중합 등의 공지의 중합방법에 의하여 수행될 수 있다.

- [52] 구체예에서, 상기 방향족 비닐계 단량체로는 스티렌, α -메틸스티렌, β -메틸스티렌, p-메틸스티렌, p-t-부틸스티렌, 에틸스티렌, 비닐크실렌, 모노클로로스티렌, 디클로로스티렌, 디브로모스티렌, 비닐나프탈렌 등을 사용할 수 있다. 이들은 단독 또는 2종 이상 혼합하여 적용될 수 있다. 상기 방향족 비닐계 단량체의 함량은 방향족 비닐계 공중합체 수지 전체 100 중량% 중, 약 20 내지 약 90 중량%, 예를 들면 약 30 내지 약 85 중량%일 수 있다. 상기 범위에서 열가소성 수지 조성물의 내충격성, 유동성 등이 우수할 수 있다.
- [53] 구체예에서, 상기 방향족 비닐계 단량체와 공중합 가능한 단량체로는 예를 들면, 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 에타크릴로니트릴, 페닐아크릴로니트릴, α -클로로아크릴로니트릴, 푸마로니트릴 등의 시안화 비닐계 단량체 등을 사용할 수 있으며, 단독 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다. 상기 방향족 비닐계 단량체와 공중합 가능한 단량체의 함량은 방향족 비닐계 공중합체 수지 전체 100 중량% 중, 약 10 내지 약 80 중량%, 예를 들면 약 15 내지 약 70 중량%일 수 있다. 상기 범위에서 열가소성 수지 조성물의 내충격성, 유동성 등이 우수할 수 있다.
- [54] 구체예에서, 상기 방향족 비닐계 공중합체 수지는 GPC(gel permeation chromatography)로 측정된 중량평균분자량(Mw)이 약 10,000 내지 약 300,000 g/mol, 예를 들면, 약 15,000 내지 약 150,000 g/mol일 수 있다. 상기 범위에서 열가소성 수지 조성물의 기계적 강도, 성형성 등이 우수할 수 있다.
- [55] 구체예에서, 상기 방향족 비닐계 공중합체 수지는 전체 열가소성 수지 100 중량% 중, 약 40 내지 약 95 중량%, 예를 들면 약 50 내지 약 80 중량%, 구체적으로 약 55 내지 약 79 중량%로 포함될 수 있다. 상기 범위에서 열가소성 수지 조성물의 내충격성, 유동성(성형 가공성) 등이 우수할 수 있다.

[56]

[57] (B) 폴리알킬렌글리콜

- [58] 본 발명의 일 구체예에 따른 폴리알킬렌글리콜은 상기 산화 아연과 함께, 열가소성 수지 조성물의 내전리방사선성 등을 획기적으로 향상시킬 수 있는 것으로서, 폴리알킬렌글리콜, 폴리알킬렌글리콜의 에테르, 및/또는 폴리알킬렌글리콜의 에스테르를 포함할 수 있다. 상기 폴리알킬렌글리콜로는 통상의 내전리방사선성 수지 조성물에 사용되는 폴리올이 제한 없이 사용될 수 있으며, 예를 들면, 폴리에틸렌글리콜, 폴리에틸렌글리콜 메틸에테르, 폴리에틸렌글리콜 디메틸에테르, 폴리에틸렌글리콜 도데실에테르, 폴리에틸렌글리콜 벤질에테르, 폴리에틸렌글리콜 디벤질에테르, 폴리에틸렌글리콜-4-노닐페닐에테르, 폴리프로필렌글리콜, 폴리프로필렌글리콜 메틸에테르, 폴리프로필렌글리콜 디메틸에테르,

폴리프로필렌글리콜 도데실에테르, 폴리프로필렌글리콜 벤질에테르, 폴리프로필렌글리콜 디벤질에테르, 폴리프로필렌글리콜-4-노닐페닐에테르, 폴리테트라메틸렌글리콜, 폴리에틸렌글리콜 디초산에스테르, 폴리에틸렌글리콜 초산 프로피온산 에스테르, 폴리에틸렌글리콜 디부티르산 에스테르, 폴리에틸렌글리콜 디스테아린산 에스테르, 폴리에틸렌글리콜 디벤조산 에스테르, 폴리에틸렌글리콜 디-2,6-디메틸벤조산 에스테르, 폴리에틸렌글리콜 디-p-tert-부틸벤조산 에스테르, 폴리에틸렌글리콜 디카프릴산 에스테르, 폴리프로필렌글리콜 디초산 에스테르, 폴리프로필렌글리콜 초산 프로피온산 에스테르, 폴리프로필렌글리콜 디부티르산 에스테르, 폴리프로필렌글리콜 디스테아린산 에스테르, 폴리프로필렌글리콜 디벤조산 에스테르, 폴리프로필렌글리콜 디-2,6-디메틸벤조산 에스테르, 폴리프로필렌글리콜 디-p-tert-부틸벤조산 에스테르, 폴리프로필렌글리콜 디카프릴산 에스테르 등을 예시할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다. 이들은 단독 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다.

[59] 구체예에서, 상기 폴리알킬렌글리콜은 GPC(gel permeation chromatography)로 측정된 수평균분자량(Mn)이 약 1,000 내지 약 5,000 g/mol, 예를 들면 약 1,500 내지 약 3,000 g/mol일 수 있다.

[60] 구체예에서, 상기 폴리알킬렌글리콜은 상기 열가소성 수지 약 100 중량부에 대하여, 약 0.1 내지 약 5 중량부, 예를 들면 약 0.2 내지 약 5 중량부, 구체적으로 약 0.3 내지 약 3 중량부로 포함될 수 있다. 상기 범위에서 전리방사선 조사 후에도 내변색성 등이 우수한 열가소성 수지 조성물을 얻을 수 있다.

[61]

[62] (C) 산화아연

[63] 본 발명의 산화아연은 상기 폴리알킬렌글리콜과 함께 열가소성 수지 조성물의 항균성 및 내전리방사선성 등을 획기적으로 향상시킬 수 있는 것으로서, 입도분석기(Beckman Coulter社 Laser Diffraction Particle Size Analyzer LS I3 320 장비)를 사용하여 측정된 단일 입자(입자가 뭉쳐서 2차 입자를 형성하지 않음)의 평균 입자 크기(D50)가 약 0.5 내지 약 3 μm , 예를 들면 약 1 내지 약 3 μm 일 수 있고, 비표면적 BET가 약 1 내지 약 10 m^2/g , 예를 들면 약 1 내지 약 7 m^2/g 일 수 있으며, 순도가 약 99% 이상일 수 있다. 상기 범위를 벗어날 경우, 열가소성 수지 조성물의 항균성, 내전리방사선성, 기계적 물성 등이 저하될 우려가 있다. 또한, 상기 산화아연은 다양한 형태를 가질 수 있으며, 예를 들면, 구형, 플레이트형, 막대(rod)형, 이들의 조합 등을 모두 포함할 수 있다.

[64] 구체예에서, 상기 산화 아연은 광 발광(Photo Luminescence) 측정 시, 370 내지 390 nm 영역의 피크 A와 450 내지 600 nm 영역의 피크 B의 크기비(B/A)가 약 0.01 내지 약 1, 예를 들면 약 0.1 내지 약 1일 수 있다. 상기 범위에서 열가소성 수지 조성물의 항균성, 내변색성 등이 더 우수할 수 있다.

[65] 구체예에서, 상기 산화아연은 X선 회절(X-ray diffraction, XRD) 분석 시, 피크

위치(peak position) 2θ 값이 35 내지 37° 범위이고, 측정된 FWHM 값(회절 피크(peak)의 Full width at Half Maximum)을 기준으로 Scherrer's equation(하기 식 1)에 적용하여 얻어진 미소결정의 크기(crystallite size) 값이 약 1,000 내지 약 2,000 Å, 예를 들면 약 1,200 내지 약 1,800 Å일 수 있다. 상기 범위에서, 열가소성 수지 조성물의 초기 색상, 내변색성, 항균성 등이 우수할 수 있다.

[66] [식 1]

$$[67] \quad \text{미소결정 크기}(D) = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}$$

[68] 상기 식 1에서, K는 형상 계수(shape factor)이고, λ 는 X선 파장(X-ray wavelength)이고, β 는 FWHM 값(degree)이며, θ 는 피크 위치 값(peak position degree)이다.

[69] 구체예에서, 상기 산화아연은 금속형태의 아연을 녹인 후, 약 850 내지 약 1,000°C, 예를 들면 약 900 내지 약 950°C로 가열하여 증기화시킨 후, 산소 가스를 주입하고 약 20 내지 약 30°C로 냉각한 다음, 필요 시, 반응기에 질소/수소 가스를 주입하면서, 약 700 내지 약 800°C에서 약 30분 내지 약 150분 동안 열처리를 진행한 후, 상온(약 20 내지 약 30°C)으로 냉각하여 제조할 수 있다.

[70] 구체예에서, 상기 산화아연은 상기 열가소성 수지 약 100 중량부에 대하여, 약 0.1 내지 약 30 중량부, 예를 들면 약 1 내지 약 25 중량부, 구체적으로 약 2 내지 약 10 중량부로 포함될 수 있다. 상기 범위에서 전리방사선 조사 후에도 내변색성, 항균성 등이 우수한 열가소성 수지 조성물을 얻을 수 있다.

[71] 구체예에서, 상기 폴리알킬렌글리콜(B) 및 상기 산화아연(C)의 중량비(B : C)는 약 1 : 약 0.3 내지 약 1 : 약 10, 예를 들면 약 1 : 약 1 내지 약 1 : 약 5일 수 있다. 상기 범위에서 열가소성 수지 조성물의 항균성, 내전리방사선성, 내열성 등이 더 우수할 수 있다.

[72]

[73] (D) 인산아연

[74] 본 발명의 일 구체예에 따른 인산아연(zinc phosphate)은 열가소성 수지 조성물의 내산성 등을 향상시킬 수 있는 것으로서, 통상의 인산아연을 사용할 수 있으며, 예를 들면, 산화아연과 인산을 반응시켜 제조한 인산아연, 제품화된 인산아연 등을 사용할 수 있다.

[75] 구체예에서, 상기 인산아연은 입도분석기로 측정한 평균 입자 크기가 약 0.5 내지 약 3 μm , 예를 들면 약 1 내지 약 3 μm 일 수 있고, 순도가 약 99% 이상일 수 있다. 상기 범위에서, 열가소성 수지 조성물의 내산성 등이 우수할 수 있다.

[76] 구체예에서, 상기 산화아연(C) 및 인산아연(D)의 평균 입자 크기비는 약 1 : 약 0.1 내지 약 1 : 약 5, 예를 들면 약 1 : 약 0.5 내지 약 1 : 약 3일 수 있다. 상기 범위에서 열가소성 수지 조성물의 항균활성 및 내화학적 등이 더 우수할 수 있다.

- [77] 구체예에서, 상기 인산아연은 상기 열가소성 수지 약 100 중량부에 대하여, 약 0.1 내지 약 30 중량부, 예를 들면 약 0.5 내지 약 10 중량부, 구체적으로 약 1 내지 약 5 중량부로 포함될 수 있다. 상기 범위에서 열가소성 수지 조성물의 내산성, 내충격성, 외관 특성 등이 우수할 수 있다.
- [78] 구체예에서, 상기 산화아연(C) 및 인산아연(D)의 중량비(C : D)는 약 1 : 약 0.2 내지 약 1 : 약 5, 예를 들면 약 1 : 약 0.5 내지 약 1 : 약 2일 수 있다. 상기 범위에서 열가소성 수지 조성물의 내산성, 항균성 등이 더 우수할 수 있다.
- [79]
- [80] 본 발명의 일 구체예에 따른 열가소성 수지 조성물은 통상의 열가소성 수지 조성물에 포함되는 첨가제를 더욱 포함할 수 있다. 상기 첨가제로는 충전제, 강화제, 안정화제, 착색제, 산화방지제, 대전방지제, 유동개선제, 이형제, 성핵제, 이들의 혼합물 등을 예시할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다. 상기 첨가제 사용 시, 그 함량은 열가소성 수지 약 100 중량부에 대하여, 약 0.001 내지 약 40 중량부, 예를 들면 약 0.1 내지 약 10 중량부일 수 있다.
- [81]
- [82] 본 발명의 일 구체예에 따른 열가소성 수지 조성물은 상기 구성 성분을 혼합하고, 통상의 이축 압출기를 사용하여, 약 200 내지 약 280°C, 예를 들면 약 220 내지 약 250°C에서 용융 압출한 펠렛 형태일 수 있다.
- [83] 구체예에서, 상기 열가소성 수지 조성물은 3.2 mm 두께 시편의 하기 식 2에 따른 황색 지수 차이(ΔYI)가 약 0.5 내지 약 5, 예를 들면 약 2 내지 약 4일 수 있다. 여기서, 황색 지수 차이(ΔYI) 값이 작을수록 내전리방사선성(전리방사선 조사 후 내변색성)이 더 우수하다고 판단할 수 있다.
- [84] [식 2]
- [85] $\Delta YI = YI_1 - YI_0$
- [86] 상기 식 2에서, YI_0 는 ASTM D1925에 따라 측정된 두께 3.2 mm의 열가소성 수지 조성물 시편의 감마선 조사 전 황색 지수(YI) 값이고, YI_1 은 상기 시편에 40 kGy 감마선을 조사하고 21일 후 ASTM D1925에 따라 측정된 감마선 조사 후 황색 지수(YI) 값이다.
- [87] 구체예에서, 상기 열가소성 수지 조성물은 JIS Z 2801 항균 평가법에 의거하여, 5 cm × 5 cm 크기 시편에 황색포도상구균 및 대장균을 접종하고, 35°C, RH 90% 조건에서 24시간 배양 후, 측정된 항균 활성치가 각각 약 2 내지 약 7 및 약 2 내지 약 7, 예를 들면 약 4 내지 약 7 및 약 2.4 내지 약 7일 수 있다.
- [88] 구체예에서, 상기 열가소성 수지 조성물은 JIS Z 2801 항균 평가법에 의거하여, 3% 아세트산 용액에 16시간 동안 침지시킨 5 cm × 5 cm 크기 시편에 황색포도상구균 및 대장균을 접종하고, 35°C, RH 90% 조건에서 24시간 배양 후, 측정된 항균 활성치가 각각 독립적으로 약 2 내지 약 7, 예를 들면 약 2.1 내지 약 6일 수 있다.
- [89] 구체예에서, 상기 열가소성 수지 조성물은 ASTM D648에 의거하여 두께 1/4"

시편에 대해 하중 1.8 MPa, 승온속도 120°C/hr의 조건에서 측정한 열변형온도(HDT)가 약 90°C 이상, 예를 들면 약 95 내지 약 110°C일 수 있다.

[90]

[91] 본 발명에 따른 성형품은 상기 내전리방사선성 열가소성 수지 조성물로부터 공지의 성형방법을 사용하여 제조(형성)될 수 있다. 상기 성형품은 전리방사선 조사 후에도 내변색성, 항균성, 내충격성 등이 우수하므로, 주사기, 외과용 도구, 정맥 주사기 및 수술용 기구를 수용 또는 포장하기 위한 용기 형태의 포장 부품, 또는 인공 폐, 인공 신장, 마취용 흡입기, 정맥 연결기, 혈액투석기, 혈액 여과기, 안전 주사기 및 이들의 부속품과 같은 의료 장치의 부품 및 혈액 원심 분리기, 외과용 도구, 수술 도구 및 정맥 주사기의 부품 등 내전리방사선성 의료용품으로 유용하다.

[92]

발명의 실시를 위한 형태

[93] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 보다 구체적으로 설명하고자 하나, 이러한 실시예들은 단지 설명의 목적을 위한 것으로, 본 발명을 제한하는 것으로 해석되어서는 안 된다.

[94]

[95] 실시예

[96] 이하, 실시예 및 비교예에서 사용된 각 성분의 사양은 다음과 같다.

[97] (A) 열가소성 수지

[98] (A1) 고무변성 방향족 비닐계 그래프트 공중합체

[99] 45 중량%의 Z-평균이 310 nm인 부타디엔 고무에 55 중량%의 스티렌 및 아크릴로니트릴(중량비: 75/25)가 그래프트 공중합된 g-ABS를 사용하였다.

[100] (A2) 방향족 비닐계 공중합체 수지

[101] 스티렌 82 중량% 및 아크릴로니트릴 18 중량%가 중합된 SAN 수지(중량평균분자량: 130,000 g/mol)를 사용하였다.

[102]

[103] (B) 폴리알킬렌글리콜

[104] 폴리프로필렌글리콜(수평균분자량(Mn): 2,000 g/mol)을 사용하였다.

[105]

[106] (C) 산화아연

[107] 하기 표 1의 평균 입자 크기, BET 표면적, 순도, 광 발광(Photo Luminescence) 측정 시, 370 내지 390 nm 영역의 피크 A와 450 내지 600 nm 영역의 피크 B의 크기비(B/A) 및 미소결정의 크기(crystallite size) 값을 갖는 산화아연 (C1) 및 (C2)를 사용하였다.

[108] [표1]

	(C1)	(C2)
평균 입자 크기 (μm)	1.2	1.1
BET 표면적 (m^2/g)	4	15
순도 (%)	99	97
PL 크기비(B/A)	0.28	9.8
미소결정 크기 (\AA)	1,417	503

[109]

[110] (D) 인산아연

[111] 제품화된 인산아연(zinc phosphate tetrahydrate, 평균 입자 크기: 1~3 μm , 제조사: SBC, 제품명: zinc phosphate)을 사용하였다.

[112]

[113] 물성 측정 방법

[114] (1) 평균 입자 크기(단위: μm): 입도분석기를 사용하여, 평균 입자 크기를 측정하였다.

[115] (2) BET 표면적(단위: m^2/g): 질소가스 흡착법을 사용하여, BET 표면적을 측정하였다.

[116] (3) 순도 (단위: %): TGA 열분석법을 사용하여, 800°C 온도에서 잔류하는 무게를 가지고 순도를 측정하였다.

[117] (4) PL 크기비(B/A): 광 발광(Photo Luminescence) 측정법에 따라, 실온에서 325 nm 파장의 He-Cd laser (KIMMON사, 30mW)를 시편에 입사해서 발광되는 스펙트럼을 CCD detector를 이용하여 검출하였으며, 이때 CCD detector의 온도는 -70°C 를 유지하였다. 370 내지 390 nm 영역의 피크 A와 450 내지 600 nm 영역의 피크 B의 크기비(B/A)를 측정하였다. 여기서, 사출 시편은 별도의 처리 없이 레이저(laser)를 시편에 입사시켜 PL 분석을 진행하였고, 산화아연 파우더는 6 mm 직경의 펠렛타이저(pelletizer)에 넣고 압착하여 편평하게 시편을 제작한 뒤 측정하였다.

[118] (5) 미소결정 크기(crystallite size, 단위: \AA): 고분해능 X-선 회절분석기(High Resolution X-Ray Diffractometer, 제조사: X'pert사, 장치명: PRO-MRD)을 사용하였으며, 피크 위치(peak position) 2 θ 값이 35 내지 37° 범위이고, 측정된 FWHM 값(회절 피크(peak)의 Full width at Half Maximum)을 기준으로 Scherrer's equation(하기 식 1)에 적용하여 연산하였다. 여기서, 파우더 형태 및 사출 시편 모두 측정이 가능하며, 더욱 정확한 분석을 위하여, 사출 시편의 경우, 600°C, 에어(air) 상태에서 2시간 열처리하여 고분자 수지를 제거한 후, XRD 분석을 진행하였다.

[119] [식 1]

[120] 미소결정 크기(D) =
$$\frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}$$

[121] 상기 식 1에서, K는 형상 계수(shape factor)이고, λ 는 X선 파장(X-ray wavelength)이고, β 는 FWHM 값(degree)이며, θ 는 피크 위치 값(peak position degree)이다.

[122]

[123] 실시예 1 내지 5 및 비교예 1 내지 3

[124] 상기 각 구성 성분을 하기 표 2에 기재된 바와 같은 함량으로 첨가한 후, 220°C에서 압출하여 펠렛을 제조하였다. 압출은 L/D=36, 직경 45 mm인 이축 압출기를 사용하였으며, 제조된 펠렛은 80°C에서 2시간 이상 건조 후, 6 oz 사출기(성형 온도 220°C, 금형 온도: 70°C)에서 사출하여 시편을 제조하였다. 제조된 시편에 대하여 하기의 방법으로 물성을 평가하고, 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

[125]

[126] 물성 측정 방법

[127] (1) 내변색성 평가: ASTM D1925에 의거하여, 두께 3.2 mm의 열가소성 수지 조성물 시편의 감마선 조사 전 및 감마선을 조사하고 21일 경과 후 황색 지수(YI)를 측정 후, 조사 전후 황색 지수 차이(ΔYI)를 하기 식 2에 따라 산출하였다.

[128] [식 2]

[129]
$$\Delta YI = YI_1 - YI_0$$

[130] 상기 식 1에서, YI_0 는 ASTM D1925에 따라 측정된 두께 3.2 mm의 열가소성 수지 조성물 시편의 감마선 조사 전 황색 지수(YI) 값이고, YI_1 은 상기 시편에 40 kGy 감마선을 조사하고 12일 및 21일 후 ASTM D1925에 따라 측정된 감마선 조사 후 황색 지수(YI) 값이다.

[131] (2) 열변형온도(HDT, 단위: °C): ASTM D648에 의거하여 두께 1/4" 시편에 대해 하중 1.8 MPa, 승온속도 120°C/hr의 조건에서 측정하였다.

[132] (3) 노치 아이조드 충격강도(단위: kgf·cm/cm): ASTM D256에 의거하여 두께 1/8" 시편의 노치 아이조드 충격강도를 측정하였다.

[133] (4) 항균 활성치: JIS Z 2801 항균 평가법에 의거하여, 5 cm × 5 cm 크기 시편에 황색포도상구균 및 대장균을 접종하고, 35°C, RH 90% 조건에서 24시간 배양 후, 측정하였다.

[134] (5) 내산성 평가: JIS Z 2801 항균 평가법에 의거하여, 3% 아세트산 용액에 16시간 동안 침지시킨 5 cm × 5 cm 크기 시편에 황색포도상구균 및 대장균을 접종하고, 35°C, RH 90% 조건에서 24시간 배양 후, 산 처리 후의 항균 활성치를 측정하였다.

[135]

[136] [표2]

		실시예					비교예		
		1	2	3	4	5	1	2	3
(A)(중량%)	(A1)	22	22	22	22	22	22	22	22
	(A2)	78	78	78	78	78	78	78	78
(B) (중량부)		0.5	0.5	0.5	0.5	1	0.5	0.5	10
(C)(중량부)	(C1)	2	2	2	0.5	10	-	2	2
	(C2)	-	-	-	-	-	2	-	-
(D) (중량부)		0.4	2	10	2	2	2	-	2
황색 지수 차이 (ΔYI)		2	2	2	2	2	13	2	1
열변형 온도		97	97	96	97	95	97	97	88
노치 아이조드 충격강도		13	13	11	13	11	13	13	10
항균활성치	포도상구 균	4.6	4.6	4.6	2.4	4.6	2.6	4.6	4.6
	대장균	6.3	6.3	6.3	3.6	6.3	3.1	6.3	6.3
산 처리 후 항균 활성치	포도상구 균	2.1	3.1	4.6	2.1	3.9	1.7	0.3	3.3
	대장균	2.9	4.0	6.3	2.8	5.2	0.9	0.6	4.1

[137] * 중량부: (A) 100 중량부에 대한 중량부

[138]

[139] 상기 결과로부터, 본 발명의 열가소성 수지 조성물은 내전리방사선성, 항균성, 내산성 등이 모두 우수함을 알 수 있다.

[140] 반면, 본 발명의 산화아연 (C1) 대신 산화아연 (C2)를 사용한 비교예 1의 경우, 항균성이 상대적으로 저하되고, 내전리방사선성(전리방사선 조사 후 내변색성) 등이 저하되었음을 알 수 있으며, 인산아연 (D)를 사용하지 않은 비교예 2의 경우, 내산성(산 처리 후 항균 활성치) 등이 저하되었음을 알 수 있으며, 폴리알킬렌글리콜 (B)를 과량 적용한 비교예 3의 경우, 열변형온도 등이 저하되어, 수지의 물성에 영향을 주는 것을 알 수 있다.

[141]

[142] 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.

청구범위

- [청구항 1] 고무변성 비닐계 그래프트 공중합체 및 방향족 비닐계 공중합체 수지를 포함하는 열가소성 수지;
폴리아킬렌글리콜;
평균 입자 크기가 약 0.5 내지 약 3 μm 이고, 비표면적 BET가 약 1 내지 약 10 m^2/g 인 산화아연; 및 인산아연;을 포함하는 것을 특징으로 하는 열가소성 수지 조성물.
- [청구항 2] 제1항에 있어서, 상기 열가소성 수지 조성물은 상기 고무변성 비닐계 그래프트 공중합체 약 5 내지 약 60 중량% 및 상기 방향족 비닐계 공중합체 수지 약 40 내지 약 95 중량%를 포함하는 열가소성 수지 약 100 중량부; 상기 폴리아킬렌글리콜 약 0.1 내지 약 5 중량부; 상기 산화아연 약 0.1 내지 약 30 중량부; 및 상기 인산아연 약 0.1 내지 약 30 중량부를 포함하는 것을 특징으로 하는 열가소성 수지 조성물.
- [청구항 3] 제1항에 있어서, 상기 고무변성 비닐계 그래프트 공중합체는 고무질 중합체에 방향족 비닐계 단량체 및 시안화 비닐계 단량체를 포함하는 단량체 혼합물이 그래프트 중합된 것을 특징으로 하는 열가소성 수지 조성물.
- [청구항 4] 제1항에 있어서, 상기 방향족 비닐계 공중합체 수지는 방향족 비닐계 단량체 및 상기 방향족 비닐계 단량체와 공중합 가능한 단량체의 중합체인 것을 특징으로 하는 열가소성 수지 조성물.
- [청구항 5] 제1항에 있어서, 상기 산화아연은 광 발광(Photo Luminescence) 측정 시, 370 내지 390 nm 영역의 피크 A와 450 내지 600 nm 영역의 피크 B의 크기비(B/A)가 약 0.01 내지 약 1인 것을 특징으로 하는 열가소성 수지 조성물.
- [청구항 6] 제1항에 있어서, 상기 산화아연은 X선 회절(X-ray diffraction, XRD) 분석 시, 피크 위치(peak position) 2θ 값이 35 내지 37° 범위이고, 하기 식 1에 의한 미소결정의 크기(crystallite size) 값이 약 1,000 내지 약 2,000 Å인 것을 특징으로 하는 열가소성 수지 조성물:
- [식 1]
- $$\text{미소결정 크기}(D) = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}$$
- 상기 식 1에서, K는 형상 계수(shape factor)이고, λ 는 X선 파장(X-ray wavelength)이고, β 는 X선 회절 피크(peak)의 FWHM 값(degree)이며, θ 는 피크 위치 값(peak position degree)이다.
- [청구항 7] 제1항에 있어서, 상기 폴리아킬렌글리콜 및 상기 산화아연의 중량비(폴리아킬렌글리콜:산화아연)는 약 1 : 약 0.3 내지 약 1 : 약 10인 것을 특징으로 하는 열가소성 수지 조성물.

- [청구항 8] 제1항에 있어서, 상기 산화아연 및 인산아연의 중량비(산화아연:인산아연)는 약 1 : 약 0.2 내지 약 1 : 약 5인 것을 특징으로 하는 열가소성 수지 조성물.
- [청구항 9] 제1항에 있어서, 상기 열가소성 수지 조성물은 3.2 mm 두께 시편의 하기 식 1에 따른 황색 지수 차이(ΔYI)가 약 0.5 내지 약 5인 것을 특징으로 하는 열가소성 수지 조성물:
[식 2]
$$\Delta YI = YI_1 - YI_0$$
상기 식 2에서, YI_0 는 ASTM D1925에 따라 측정된 두께 3.2 mm의 열가소성 수지 조성물 시편의 감마선 조사 전 황색 지수(YI) 값이고, YI_1 은 상기 시편에 40 kGy 감마선을 조사하고 21일 후 ASTM D1925에 따라 측정된 감마선 조사 후 황색 지수(YI) 값이다.
- [청구항 10] 제1항에 있어서, 상기 열가소성 수지 조성물은 JIS Z 2801 항균 평가법에 의거하여, 5 cm × 5 cm 크기 시편에 황색포도상구균 및 대장균을 접종하고, 35°C, RH 90% 조건에서 24시간 배양 후, 측정된 항균 활성치가 각각 약 2 내지 약 7 및 약 2 내지 약 7인 것을 특징으로 하는 열가소성 수지 조성물.
- [청구항 11] 제1항에 있어서, 상기 열가소성 수지 조성물은 JIS Z 2801 항균 평가법에 의거하여, 3% 아세트산 용액에 16시간 동안 침지시킨 5 cm × 5 cm 크기 시편에 황색포도상구균 및 대장균을 접종하고, 35°C, RH 90% 조건에서 24시간 배양 후, 측정된 항균 활성치가 각각 독립적으로 약 2 내지 약 7인 것을 특징으로 하는 열가소성 수지 조성물.
- [청구항 12] 제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 따른 열가소성 수지 조성물로부터 형성된 성형품.
- [청구항 13] 제12항에 있어서, 상기 성형품은 내전리방사선성 의료용품인 것을 특징으로 하는 성형품.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2018/006675

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L 25/08(2006.01)i, C08L 51/04(2006.01)i, C08K 3/22(2006.01)i, C08K 3/32(2006.01)i, C08K 5/05(2006.01)i

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)

C08L 25/08; A01N 25/10; A01N 55/02; A01N 59/16; C01B 39/02; C08K 5/42; C08L 101/00; C08L 53/02; C08L 69/00; C08L 51/04; C08K 3/22; C08K 3/32; C08K 5/05

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

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above
Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

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

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: thermoplastic resin, polyalkylene glycol, zinc oxide, zinc phosphate

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 2015-0237866 A1 (SABIC INNOVATIVE PLASTICS IP B.V.) 27 August 2015 See paragraphs [0076], [0079], [0081], [0114], [0121], [0128], [0130], [0140], [0141], [0152], [0154].	1-13
Y	JP 11-263705 A (NISSHIN STEEL CO., LTD. et al.) 28 September 1999 See paragraphs [0009], [0017], [0031], [0033], [0034]; and claim 3.	1-13
A	JP 2009-513776 A (GENERAL ELECTRIC COMPANY) 02 April 2009 See paragraphs [0002], [0093], [0177]; and claims 10, 13.	1-13
A	KR 10-0890796 B1 (SINANEN ZEOMIC CO., LTD.) 31 March 2009 See paragraphs [0017], [0046], [0048]; and table 3.	1-13
A	JP 2017-132913 A (TEIJIN LTD.) 03 August 2017 See paragraphs [0002], [0063], [0088], [0114].	1-13

 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

27 SEPTEMBER 2018 (27.09.2018)

Date of mailing of the international search report

27 SEPTEMBER 2018 (27.09.2018)

Name and mailing address of the ISA/KR


 Korean Intellectual Property Office
 Government Complex Daejeon Building 4, 189, Cheongsa-ro, Seo-gu,
 Daejeon, 35208, Republic of Korea
 Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2018/006675

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
US 2015-0237866 A1	27/08/2015	NONE	
JP 11-263705 A	28/09/1999	NONE	
JP 2009-513776 A	02/04/2009	EP 1951801 A2	06/08/2008
		EP 1951801 B1	02/01/2013
		JP 5405830 B2	05/02/2014
		KR 10-2008-0081906 A	10/09/2008
		US 2007-0100038 A1	03/05/2007
		US 7812078 B2	12/10/2010
		WO 2007-053311 A2	10/05/2007
		WO 2007-053311 A3	05/07/2007
KR 10-0890796 B1	31/03/2009	AU 2007-200738 A1	06/09/2007
		AU 2007-200738 B2	12/04/2012
		AU 2007-200738 B8	19/04/2012
		CA 2578282 A1	22/08/2007
		CA 2578282 C	20/03/2012
		CN 101023751 A	29/08/2007
		CN 101023751 B	27/04/2011
		CN 101023751 C	29/08/2007
		EP 1832169 A2	12/09/2007
		EP 1832169 A3	22/02/2012
		EP 1832169 B1	13/03/2013
		ES 2410134 T3	01/07/2013
		JP 2007-223925 A	06/09/2007
		JP 5089055 B2	05/12/2012
		KR 10-2007-0085171 A	27/08/2007
		US 2007-0197372 A1	23/08/2007
		US 2011-0027386 A1	03/02/2011
JP 2017-132913 A	03/08/2017	NONE	

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) C08L 25/08(2006.01)i, C08L 51/04(2006.01)i, C08K 3/22(2006.01)i, C08K 3/32(2006.01)i, C08K 5/05(2006.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) C08L 25/08; A01N 25/10; A01N 55/02; A01N 16/16; C01B 39/02; C08K 5/42; C08L 101/00; C08L 53/02; C08L 69/00; C08L 51/04; C08K 3/22; C08K 3/32; C08K 5/05 조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌 한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우)) eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 열가소성 수지, 폴리알킬렌글리콜, 산화아연, 인산아연		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	US 2015-0237866 A1 (SABIC INNOVATIVE PLASTICS IP B.V.) 2015.08.27 단락 [0076], [0079], [0081], [0114], [0121], [0128], [0130], [0140], [0141], [0152], [0154] 참조.	1-13
Y	JP 11-263705 A (NISSHIN STEEL CO., LTD. 등) 1999.09.28 단락 [0009], [0017], [0031], [0033], [0034]; 및 청구항 3 참조.	1-13
A	JP 2009-513776 A (GENERAL ELECTRIC COMPANY) 2009.04.02 단락 [0002], [0093], [0177]; 및 청구항 10, 13 참조.	1-13
A	KR 10-0890796 B1 (시나넨 제오믹 가부시키가이샤) 2009.03.31 단락 [0017], [0046], [0048]; 및 표 3 참조.	1-13
A	JP 2017-132913 A (TEIJIN LTD.) 2017.08.03 단락 [0002], [0063], [0088], [0114] 참조.	1-13
<input type="checkbox"/> 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. <input checked="" type="checkbox"/> 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.		
* 인용된 문헌의 특별 카테고리: “A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 “E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 “L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 “O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 “P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 “T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 “X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. “Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. “&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌		
국제조사의 실제 완료일 2018년 09월 27일 (27.09.2018)	국제조사보고서 발송일 2018년 09월 27일 (27.09.2018)	
ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578	심사관 권용경 전화번호 +82-42-481-3371	

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
US 2015-0237866 A1	2015/08/27	없음	
JP 11-263705 A	1999/09/28	없음	
JP 2009-513776 A	2009/04/02	EP 1951801 A2 EP 1951801 B1 JP 5405830 B2 KR 10-2008-0081906 A US 2007-0100038 A1 US 7812078 B2 WO 2007-053311 A2 WO 2007-053311 A3	2008/08/06 2013/01/02 2014/02/05 2008/09/10 2007/05/03 2010/10/12 2007/05/10 2007/07/05
KR 10-0890796 B1	2009/03/31	AU 2007-200738 A1 AU 2007-200738 B2 AU 2007-200738 B8 CA 2578282 A1 CA 2578282 C CN 101023751 A CN 101023751 B CN 101023751 C EP 1832169 A2 EP 1832169 A3 EP 1832169 B1 ES 2410134 T3 JP 2007-223925 A JP 5089055 B2 KR 10-2007-0085171 A US 2007-0197372 A1 US 2011-0027386 A1	2007/09/06 2012/04/12 2012/04/19 2007/08/22 2012/03/20 2007/08/29 2011/04/27 2007/08/29 2007/09/12 2012/02/22 2013/03/13 2013/07/01 2007/09/06 2012/12/05 2007/08/27 2007/08/23 2011/02/03
JP 2017-132913 A	2017/08/03	없음	