(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2022 년 4 월 21 일 (21.04.2022)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호
WO 2022/080640 A1

(51) 국제특허분류:
C08L 25/12 (2006.01) *C08K 9/12* (2006.01)
C08L 55/02 (2006.01) *C08K 3/08* (2006.01)
C08L 101/00 (2006.01) *C08K 3/22* (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2021/010856

(22) 국제출원일: 2021 년 8 월 17 일 (17.08.2021)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2020-0132479 2020 년 10 월 14 일 (14.10.2020) KR

(71) 출원인: (주) 엘지화학 (**LG CHEM, LTD.**) [KR/KR]; 07336 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).

(72) 발명자: **김성균 (KIM, Seongkyun)**; 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). **김서화 (KIM, Seo Hwa)**; 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). **강병일 (KANG, Byoung Il)**; 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). **한세진 (HAN, Sejin)**; 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). **김영민 (KIM, Yeongmin)**; 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR).

(74) 대리인: 특허법인 뉴코리아 (**NEWKOREA PATENT & LAW FIRM**); 06236 서울시 강남구 논현로 87길 15-6, 7 층, 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, IT, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 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, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:
— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

(54) Title: THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION, PREPARATION METHOD THEREFOR, AND MOLDED PRODUCT COMPRISING SAME

(54) 발명의 명칭: 열가소성 수지 조성물, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 성형품

(57) Abstract: The present invention relates to a thermoplastic resin composition, a preparation method therefor, and a molded product comprising same, and, more specifically, to a thermoplastic resin composition, a preparation method therefor, and a molded product comprising same, the composition comprising: A) 100 parts by weight of a base resin comprising (A-1) a vinyl cyanide compound-conjugated diene compound-aromatic vinyl compound graft copolymer, and (A-2) an aromatic vinyl compound-vinyl cyanide compound copolymer; B) 0.1-32 parts by weight of a polymer having a weight average molecular weight of more than 500,000 g/mol, and comprising unshared electron pairs; C) 0.1-5 parts by weight of an inorganic antibiotic agent comprising at least one support selected from the group consisting of phosphate glass, silica gel, calcium phosphate and zirconium sodium phosphate; and D) 0.2-10 parts by weight of zinc oxide having a BET surface area of 28 m^2/g or more. According to the present invention, provided are a thermoplastic resin composition, a preparation method therefor, and a molded product comprising same, the composition having no human toxicity, having excellent thermal stability, having excellent antibiotic persistence and an excellent initial antibiotic property, and causing neither gas defects nor delamination during injection.

(57) 요약서: 본 발명은 열가소성 수지 조성물, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 성형품에 관한 것으로, 보다 상세하게는 A) 비닐시안 화합물-공액디엔 화합물-방향족 비닐 화합물 그라프트 공중합체(A-1) 및 방향족 비닐 화합물-비닐시안 화합물 공중합체(A-2)를 포함하는 베이스 수지 100 중량부; B) 중량평균 분자량 500,000 g/mol 초과의 비공유 전자쌍을 포함하는 중합체 0.1 내지 32 중량부; C) 인산 유리, 실리카겔, 인산 칼슘 및 인산 소듐 지르코늄으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 담지체를 포함하는 무기 항균제 0.1 내지 5 중량부; 및 D) BET 표면적 28 m^2/g 이상의 산화아연 0.2 내지 10 중량부를 포함하는 열가소성 수지 조성물이의 제조방법 및 이를 포함하는 성형품에 관한 것이다. 본 발명에 따르면, 인체독성이 없고 열안정성이 우수하면서도 초기 항균성뿐만 아니라 항균지속성이 뛰어나고, 사출 시 가스 불량이나 박리 현상이 없는 열가소성 수지 조성물, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 성형품을 제공하는 효과가 있다.

WO 2022/080640 A1

명세서

발명의 명칭: 열가소성 수지 조성물, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 성형품

기술분야

[1] 〔출원(들)과의 상호 인용〕

[2] 본 출원은 2020.10.14일자 한국특허출원 제 10-2020-0132479호를 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.

[3] 본 발명은 열가소성 수지 조성물, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 성형품에 관한 것으로, 보다 상세하게는 인체독성이 없고 열안정성이 우수하면서도 초기 항균성뿐만 아니라 항균지속성이 뛰어나고, 사출 시 가스 불량이나 박리 현상이 없는 열가소성 수지 조성물, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 성형품에 관한 것이다.

배경기술

[4] 최근 개인의 건강과 위생에 대한 관심의 증가와 소득 수준의 향상에 따라, 가격은 다소 비싸지만 항균 위생 기능이 포함된 열가소성 수지 제품에 대한 수요가 증가하고 있는 추세이다. 이에 따라, 생활 용품 및 가전 제품 등의 표면에서 균을 제거하거나 억제할 수 있는 항균 열가소성 수지 제품들이 늘어나고 있으며, 더불어 더욱 안정적이며 신뢰성을 가진 기능성 항균 소재의 개발이 매우 중요해지고 있다.

[5] 항균성 ABS 수지를 제조하기 위해서는 항균제의 첨가가 반드시 필요하다. 상기 항균제는 유기 항균제와 무기 항균제로 나눌 수 있다.

[6] 상기 유기 항균제는 초기 항균성은 우수하나 인체 독성의 위험이 있고, 고온에서 가공 시 분해되어 항균 효과가 상실될 우려가 있다. 또한 항균지속성이 짧아 사용 범위가 극히 제한적이다.

[7] 상기 무기 항균제는 열안정성이 우수하나 가공 시 분산 문제 및 변색 등의 단점이 있다. 또한 항균성 금속 이온의 빠른 용출로 인해 항균지속성이 낮아 사용에 많은 제약이 따른다.

[8] 따라서, 열가소성 수지 본연의 기능이 잘 발현되면서도 초기 항균성과 항균지속성이 모두 우수한 열가소성 수지의 개발이 시급한 실정이다.

[9]

[10] [선행기술문헌]

[11] [특허문헌]

[12] KR 10-2004-0054985 A

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[13] 상기와 같은 종래기술의 문제점을 해결하고자, 본 발명은 인체독성이 없고 열안정성이 우수하면서도 초기 항균성뿐만 아니라 항균지속성이 뛰어나고, 사출 시 가스 불량이나 박리 현상이 없는 열가소성 수지 조성물, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 성형품을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[14] 본 발명의 상기 목적 및 기타 목적들은 하기 설명된 본 발명에 의하여 모두 달성될 수 있다.

과제 해결 수단

[15] 상기의 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 A) 비닐시안 화합물-공액디엔 화합물-방향족 비닐 화합물 그라프트 공중합체(A-1) 및 방향족 비닐 화합물-비닐시안 화합물 공중합체(A-2)를 포함하는 베이스 수지 100 중량부; B) 중량평균 분자량 500,000 g/mol 초과의 비공유 전자쌍을 포함하는 중합체 0.1 내지 32 중량부; C) 인산 유리, 실리카겔, 인산 칼슘 및 인산 소듐 지르코늄으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 담지체를 포함하는 무기 항균제 0.1 내지 5 중량부; 및 D) BET 표면적 28 m^2/g 이상의 산화아연 0.2 내지 10 중량부를 포함하는 것을 특징으로 하는 열가소성 수지 조성물을 제공한다.

[16] 또한, 본 발명은 A) 비닐시안 화합물-공액디엔 화합물-방향족 비닐 화합물 그라프트 공중합체(A-1) 및 방향족 비닐 화합물-비닐시안 화합물 공중합체(A-2)를 포함하는 베이스 수지 100 중량부; B) 중량평균 분자량 500,000 g/mol 초과의 비공유 전자쌍을 포함하는 중합체 0.1 내지 32 중량부; C) 인산 유리, 실리카겔, 인산 칼슘 및 인산 소듐 지르코늄으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 담지체를 포함하는 무기 항균제 0.1 내지 5 중량부; 및 D) BET 표면적 28 m^2/g 이상의 산화아연 0.2 내지 10 중량부를 혼련 및 압출하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 열가소성 수지 조성물의 제조방법을 제공한다.

[17] 또한, 본 발명은 본 기재의 열가소성 수지 조성물을 포함하는 것을 특징으로 하는 성형품을 제공한다.

발명의 효과

[18] 본 발명에 따르면 인체독성이 없고 열안정성이 우수하면서도 초기 항균성뿐만 아니라 항균지속성이 뛰어나고, 사출 시 가스 불량이나 박리 현상이 없는 열가소성 수지 조성물, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 성형품을 제공하는 효과가 있다.

발명의 실시를 위한 형태

[19] 이하 본 기재의 열가소성 수지 조성물, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 성형품을 상세하게 설명한다.

[20] 본 발명자들은 비닐시안 화합물-공액디엔 화합물-방향족 비닐 화합물 그라프트 공중합체와 방향족 비닐 화합물-비닐시안 화합물 공중합체를 포함하는 베이스 수지에, 개별적으로는 항균지속성이 열악한 중량평균 분자량 500,000 g/mol 초과의 비공유 전자쌍을 포함하는 중합체; 인산 유리, 실리카겔,

인산 칼슘 및 인산 소듐 지르코늄으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 담지체를 포함하는 무기 항균제; 및 소정 BET 표면적을 갖는 산화아연 전부를 소정 함량으로 포함시키는 경우, 물에 용해되는 무기 항균제와 물에 용해되지 않는 산화아연의 유기적 결합에 따른 시너지 효과에 더하여 폴리(에테르 에스테르 아마이드) 수지의 비공유 전자쌍에 의한 금속 이온과의 배위 결합에 따른, 금속 이온의 용출 속도를 낮추는 효과로 인해 초기 항균성 및 항균지속성이 모두 크게 증가하는 것을 확인하고, 이를 토대로 더욱 연구에 매진하여 본 발명을 완성하게 되었다.

[21]

[22] 본 발명의 열가소성 수지 조성물은 A) 비닐시안 화합물-공액디엔 화합물-방향족 비닐 화합물 그라프트 공중합체(A-1) 및 방향족 비닐 화합물-비닐시안 화합물 공중합체(A-2)를 포함하는 베이스 수지 100 중량부; B) 중량평균 분자량 500,000 g/mol 초과의 비공유 전자쌍을 포함하는 중합체 0.1 내지 32 중량부; C) 인산 유리, 실리카겔, 인산 칼슘 및 인산 소듐 지르코늄으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 담지체를 포함하는 무기 항균제 0.1 내지 5 중량부; 및 D) BET 표면적 28 m^2/g 이상의 산화아연 0.2 내지 10 중량부를 포함하는 것을 특징으로 하고, 이러한 경우 인체독성이 없고 열안정성이 우수하면서도 초기 항균성뿐만 아니라 항균지속성이 뛰어나고, 사출 시 가스 불량이나 박리 현상이 없는 효과가 있다.

[23]

[24] 이하, 본 기재의 열가소성 수지 조성물을 구성하는 각 성분을 상세히 살펴보면 다음과 같다.

[25]

[26] **(A-1) 비닐시안 화합물-공액디엔 화합물-방향족 비닐 화합물 그라프트 공중합체**

[27] 본 기재의 (A-1) 비닐시안 화합물-공액디엔 화합물-방향족 비닐 화합물 그라프트 공중합체는 베이스 수지 총 중량에 대하여 바람직하게는 20 내지 40 중량%일 수 있고, 보다 바람직하게는 20 내지 35 중량%, 더욱 바람직하게는 25 내지 35 중량%, 보다 더 바람직하게는 25 내지 30 중량%이다.

[28] 상기 (A-1) 비닐시안 화합물-공액디엔 화합물-방향족 비닐 화합물 그라프트 공중합체는 바람직하게는 공액디엔 화합물을 포함하여 이루어진 공액디엔 고무에 비닐시안 화합물 및 방향족 비닐 화합물을 포함하여 그라프트 중합된 공중합체이다.

[29] 상기 공액디엔 고무는 바람직하게는 평균입경이 0.05 내지 0.5 ㎛일 수 있고, 보다 바람직하게는 0.2 내지 0.5 ㎛, 더욱 바람직하게는 0.25 내지 0.45 ㎛, 보다 더 바람직하게는 0.3 ㎛ 내지 0.4 ㎛이다.

[30] 본 기재에서 평균입경은 동적 광산란법(Dynamic Light Scattering)을 이용하여 측정할 수 있고, 상세하게는 Nicomp 380 장비(제품명, 제조사: PSS)를 이용하여

인텐시티 가우시안 분포(Intensity Gaussian Distribution)로 측정할 수 있다.

[31] 또한, 본 기재에서 평균입경은 동적 광산란법에 의해 측정되는 입도분포에 있어서의 산술 평균입경, 구체적으로는 산란강도 평균입경을 의미할 수 있다.

[32]

[33] 상기 비닐시안 화합물은 일례로 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 에타크릴로니트릴 및 이들의 유도체로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있고, 바람직하게는 아크릴로니트릴일 수 있다.

[34] 본 기재에서 어떤 화합물의 유도체란 해당 화합물 내의 하나 이상의 수소가 알킬기 또는 할로겐기 등과 같은 다른 치환기로 치환된 화합물을 의미할 수 있다.

[35] 상기 비닐시안 화합물은 바람직하게는 (A-1) 그라프트 공중합체의 총 중량에 대하여 3 내지 25 중량%, 보다 바람직하게는 5 내지 20 중량%로 포함될 수 있다.

[36]

[37] 상기 공액디엔 화합물은 일례로 1,3-부타디엔, 이소프렌, 클로로프렌 및 피페릴렌(piperylene)으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있고, 바람직하게는 1,3-부타디엔이다.

[38]

[39] 상기 공액디엔 화합물은 바람직하게는 (A-1) 그라프트 공중합체의 총 중량에 대하여 50 내지 80 중량%, 보다 바람직하게는 55 내지 70 중량%로 포함될 수 있다.

[40] 상기 공액디엔 고무는 이중 결합과 단일 결합이 하나 건너 배열하고 있는 구조인 공액디엔(conjugated diene) 화합물을 포함하여 중합된 중합체 또는 공중합체를 의미하고, 바람직하게는 부타디엔 중합체, 부타디엔-스티렌 공중합체 및 부타디엔-아크릴로니트릴 공중합체로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.

[41]

[42] 상기 방향족 비닐 화합물은 일례로 스티렌, α-메틸스티렌, ρ-메틸스티렌, o-에틸스티렌, ρ-에틸스티렌, 비닐톨루엔 및 이들의 유도체로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.

[43] 상기 방향족 비닐 화합물은 바람직하게는 (A-1) 그라프트 공중합체의 총 중량에 대하여 25 내지 50 중량%, 보다 바람직하게는 25 내지 40 중량%로 포함될 수 있다.

[44]

[45] 상기 (A-1) 그라프트 공중합체의 제조방법은 이 기술분야에서 통상적으로 사용가능한 제조방법인 경우 제한되지 않으며, 바람직하게는 유화 중합으로 제조될 수 있고, 이 경우 그라프트 효율이 우수하여 기계적 물성 및 가공성 등이 우수한 효과가 있다.

[46]

[47] **(A-2) 방향족 비닐 화합물-비닐시안 화합물 공중합체**

[48] 본 기재의 (A-2) 방향족 비닐 화합물-비닐시안 화합물 공중합체는 바람직하게는 60 내지 80 중량%를 포함될 수 있고, 보다 바람직하게는 65 내지 80 중량%, 더욱 바람직하게는 65 내지 75 중량%, 보다 더 바람직하게는 70 내지 75 중량%이다.

[49]

[50] 상기 (A-2) 방향족 비닐 화합물-비닐시안 화합물 공중합체는 바람직하게는 방향족 비닐 화합물 55 내지 85 중량% 및 비닐시안 화합물은 15 내지 45 중량%를 포함하여 이루어진 공중합체일 수 있고, 보다 바람직하게는 방향족 비닐 화합물 55 내지 75 중량% 및 비닐시안 화합물 25 내지 45 중량%를 포함하여 이루어진 공중합체이며, 더욱 바람직하게는 방향족 비닐 화합물 60 내지 70 중량% 및 비닐시안 화합물 30 내지 40 중량%를 포함하여 이루어진 공중합체이다.

[51]

[52] 상기 방향족 비닐 화합물은 일례로 스티렌, α-메틸스티렌, p-메틸스티렌, o-에틸스티렌, p-에틸스티렌, 비닐톨루엔 및 이들의 유도체로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있고, 바람직하게는 스티렌이다.

[53] 상기 비닐시안 화합물은 일례로 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 에타크릴로니트릴 및 이들의 유도체로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있고, 바람직하게는 아크릴로니트릴이다.

[54]

[55] 상기 (A-2) 방향족 비닐 화합물-비닐시안 화합물 공중합체는 바람직하게는 중량평균분자량이 50,000 내지 200,000 g/mol일 수 있고, 보다 바람직하게는 60,000 내지 180,000 g/mol, 더욱 바람직하게는 70,000 내지 150,000 g/mol이다.

[56] 본 기재에서 중량평균분자량은 일례로 수지를 테트라하이드로퓨란(THF)에 1 mg/ml 농도로 녹여 제조한 뒤, 이를 0.45 ㎛ 시린지 필터(syringe filer)로 여과하고, 겔 크로마토그래피(GPC)를 사용하여 측정할 수 있다.

[57]

[58] 상기 상기 (A-2) 방향족 비닐 화합물-비닐시안 화합물 공중합체의 제조방법은 특별히 제한되지 않고, 이 기술분야에서 통상적으로 사용되는 제조방법일 수 있으며, 바람직하게는 연속 괴상 중합방법일 수 있고, 이 경우 제조 비용이 절감될 뿐만 아니라 기계적 물성이 우수한 효과가 있다.

[59]

[60] **B) 비공유 전자쌍을 포함하는 중합체**

[61] 본 기재의 B) 비공유 전자쌍을 포함하는 중합체는 베이스 수지 100 중량부를 기준으로 일례로 0.1 내지 32 중량부일 수 있으며, 바람직하게는 0.1 내지 30 중량부일 수 있고, 이 범위 내에서 무기 항균제와 산화아연의 금속 이온의 용출 속도를 크게 낮추어 항균지속성을 크게 증가시키는 효과가 있다. 이때 폴리(에테르 에스테르 아마이드) 수지의 비공유 전자쌍이 무기 항균제와

산화아연의 금속 이온과 배위 결합함으로써 상기 금속 이온의 열가소성 수지 조성물 외부로의 용출 속도를 크게 낮추어 항균지속성을 향상시킨다.

[62]

[63] 상기 B) 비공유 전자쌍을 포함하는 중합체는 바람직하게는 겔 투과 크로마토그라피(gel permeation chromatography, GPC)로 측정한 중량평균 분자량이 500,000 g/mol 초과일 수 있고, 보다 바람직하게는 510,000 g/mol 이상, 더욱 바람직하게는 600,000 g/mol 이상, 보다 더 바람직하게는 660,000 g/mol 이상, 특히 바람직하게는 700,000 g/mol 이상이며, 구체적인 예로 500,000 g/mol 초과 내지 1,000,000 g/mol 이하, 바람직한 예로 510,000 내지 1,000,000 g/mol, 보다 바람직한 예로 600,000 내지 1,000,000 g/mol, 더욱 바람직한 예로 660,000 내지 1,000,000 g/mol이고, 이 범위 내에서 무기 항균제와 산화아연의 금속 이온의 용출 속도를 크게 낮추어 항균지속성을 크게 증가시키는 효과가 있다.

[64]

[65] 상기 B) 비공유 전자쌍을 포함하는 중합체는 바람직하게는 ^{13}C NMR 측정 시 CH_2 피크의 적분 값의 합 A와 하이드록시기, 에테르기, 에스테르기 및 아마이드기의 피크의 적분 값의 합 B의 비율 B/A가 0.01 내지 1.0일 수 있고, 보다 바람직하게는 0.1 내지 1.0, 더욱 바람직하게는 0.2 내지 0.9, 보다 더 바람직하게는 0.3 내지 0.9, 특히 바람직하게는 0.3 내지 0.6이며, 이 범위 내에서 무기 항균제와 산화아연으로부터 금속 이온의 용출 속도를 크게 낮추어 항균지속성을 크게 증가시키는 이점이 있다.

[66]

[67] 상기 B) 비공유 전자쌍을 포함하는 중합체는 에테르, 에스테르, 아마이드, 아민 및 히드록시기 작용기 중 하나 이상을 가진 중합체를 총칭하는 것으로, 일례로 폴리(에테르 에스테르 아마이드) 수지, 폴리(에테르 아마이드) 블록 공중합체, 폴리(에스테르 아마이드) 블록 공중합체, 폴리(에테르 에스테르) 블록 공중합체, 폴리에테르 수지, 폴리에스테르 수지 및 폴리아마이드 수지로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있으며, 이 범위 내에서 무기 항균제와 산화아연의 금속 이온의 용출 속도를 크게 낮추어 항균지속성을 크게 증가시키는 효과가 있다.

[68] 상기 폴리(에테르 에스테르 아마이드) 수지, 폴리(에테르 아마이드) 블록 공중합체, 폴리(에스테르 아마이드) 블록 공중합체, 폴리(에테르 에스테르) 블록 공중합체, 폴리에테르 수지, 폴리에스테르 수지 및 폴리아마이드 수지는 본 발명의 정의를 따르는 한 본 발명이 속한 기술분야에서 통상적으로 사용되는 수지나 공중합체인 경우 특별히 제한되지 않는다.

[69] 상기 폴리아마이드 수지는 바람직하게는 나일론6, 나일론66 또는 이들의 혼합일 수 있다.

[70]

[71] 상기 폴리(에테르 에스테르 아마이드) 수지는 일례로 폴리(에테르 에스테르

아마이드) 블록 공중합체일 수 있으며, 바람직하게는 탄소수 6 이상의 아미노 카르복실산, 락탐 또는 디아민-디카르복실산염; 및 폴리알킬렌글리콜과, 필요에 따라 탄소수 4 내지 20의 디카르복실산을 포함하는 반응 혼합물의 블록 공중합체일 수 있다.

[72] 상기 탄소수 6 이상의 아미노 카르복실산, 락탐 또는 디아민-디카르복실산염은 일례로 ω-아미노카프론산, ω-아미노에난트산, ω-아미노카프릴산, ω-아미노펠콘산, ω-아미노카프린산, 1,1-아미노운데칸산, 1,2-아미노도데칸산 등과 같은 아미노카르복실산류; 카프로락탐, 에난트락탐, 카프릴락탐, 라우릴락탐등과 같은 락탐류; 및 헥사메틸렌디아민-아디핀산염, 헥사메틸렌디아민-이소프탈산염 등과 같은 디아민-디카르복실산염 등으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있고, 바람직하게는, 1,2-아미노도데칸산, 카프로락탐 및 헥사메틸렌디아민-아디핀산염으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.

[73]

[74] 상기 폴리알킬렌글리콜은 일례로 폴리에틸렌글리콜, 폴리(1,2- 및 1,3-프로필렌글리콜), 폴리테트라메틸렌글리콜, 폴리헥사메틸렌글리콜, 에틸렌글리콜과 프로필렌글리콜의 블록 또는 랜덤 공중합체, 및 에틸렌글리콜과 테트라히드로퓨란의 공중합체 등으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있고, 바람직하게는 폴리에틸렌글리콜, 에틸렌글리콜과 프로필렌글리콜의 공중합체 또는 이들의 혼합일 수 있다.

[75]

[76] 상기 탄소수 4 내지 20의 디카르복실산은 일례로 테레프탈산, 1,4-시클로헥사카르복실산, 세바신산, 아디핀산 및 도데카노카르복실산 등으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.

[77]

[78] 또 다른 예로, 상기 탄소수 6 이상의 아미노 카르복실산, 락탐 또는 디아민-디카르복실산염과 상기 폴리알킬렌글리콜의 결합은 에스테르 결합이고, 상기 탄소수 6 이상의 아미노 카르복실산, 락탐 또는 디아민-디카르복실산염과 상기 탄소수 4 내지 20의 디카르복실산의 결합은 아마이드 결합이며, 상기 폴리알킬렌글리콜과 상기 탄소수 4 내지 20의 디카르복실산의 결합은 에스테르 결합이다.

[79]

[80] 상기 폴리(에테르 에스테르 아마이드) 수지는 일례로 탄소수 6 이상의 아미노 카르복실산, 락탐 또는 디아민-디카르복실산염 5 내지 95 중량% 및 폴리알킬렌글리콜 5 내지 95 중량%를 포함하여 이루어진 블록 공중합체일 수 있다.

[81] 또 다른 예로, 상기 폴리(에테르 에스테르 아마이드) 수지는 탄소수 6 이상의 아미노 카르복실산, 락탐 또는 디아민-디카르복실산염 5 내지 65 중량% 및

폴리알킬렌글리콜 35 내지 65 중량%를 포함하여 이루어진 블록 공중합체일 수 있다.

[82]

[83] 상기 폴리(에테르 에스테르 아마이드) 수지는 일례로 탄소수 4 내지 20의 디카르복실산을, 상기 탄소수 6 이상의 아미노 카르복실산, 락탐 또는 디아민-디카르복실산염과 상기 폴리알킬렌글리콜을 합한 총 100 중량부에 대하여, 70 중량부 이하, 보다 바람직하게는 5 내지 65 중량부로 포함할 수 있다.

[84]

[85] 상기 B) 비공유 전자쌍을 포함하는 중합체는 본 발명이 속한 기술분야에서 통상적으로 이용하는 공지된 합성방법에 의해 제조될 수 있고, 본 발명의 정의를 따르는 한 특별히 제한되지 않는다.

[86]

[87] C) 무기 항균제

[88] 본 기재의 C) 무기 항균제는 베이스 수지 100 중량부를 기준으로 바람직하게는 0.1 내지 5 중량부로 포함될 수 있고, 보다 바람직하게는 0.1 내지 3 중량부, 더욱 바람직하게는 0.1 내지 1 중량부, 보다 더 바람직하게는 0.1 내지 0.9 중량부, 특히 바람직하게는 0.1 내지 0.5 중량부, 특히 더 바람직하게는 0.2 내지 0.5 중량부, 가장 바람직하게는 0.2 내지 0.4 중량부이다.

[89]

[90] 본 기재에서 무기 항균제는 바람직하게는 인산 유리, 실리카겔, 인산 칼슘 및 인산 소듐 지르코늄으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 담지체를 포함하는 무기 항균제이고, 상기 담지체에서 이온 교환 가능한 이온을 부분적 또는 전체적으로 항균성 금속 이온(활성 성분)인 은, 아연, 구리, 수은 또는 주석 이온 등으로 치환한 것이다.

[91]

[92] 상기 C) 무기 항균제는 바람직하게는 은(Ag)계 무기 항균제; 아연(Zn)계 무기 항균제; 및 은과 아연 혼합계 무기 항균제로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상이다.

[93] 상기 은(Ag)계 무기 항균제는 은 성분을 포함하는 무기 항균제인 경우 특별히 제한되지 않으나, 바람직하게는 은 성분을 함유한 담지체이다.

[94] 상기 아연(Zn)계 무기 항균제는 아연 성분을 포함하는 무기 항균제인 경우 특별히 제한되지 않으나, 바람직하게는 아연 성분을 함유한 담지체이다.

[95] 상기 은과 아연 혼합계 무기 항균제는 은 성분과 아연 성분을 포함하는 무기 항균제인 경우 특별히 제한되지 않으나, 바람직하게는 은 성분과 아연 성분을 함유한 담지체이다.

[96]

[97] 상기 은 성분 및 아연 성분은 무기 항균제의 활성 성분으로, 이러한 활성 성분은 무기 항균제 총 중량에 대하여 바람직하게는 0.1 내지 5 중량%, 보다

바람직하게는 1 내지 5 중량%, 더욱 바람직하게는 2 내지 5 중량%로 포함될 수 있다.

[98] 상기 활성 성분은 바람직하게는 담지체 내에서 이온화될 수 있다.

[99]

[100] 상기 담지체는 바람직하게는 제올라이트, 인산 유리, 실리카겔, 인산 칼슘, 인산 지르코늄 및 인산 소듐 지르코늄으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있고, 보다 바람직하게는 인산 유리, 실리카겔 또는 이들의 혼합일 수 있다.

[101]

[102] D) BET 표면적 28 m^2/g 이상의 산화아연

[103] 본 기재의 D) BET 표면적 28 m^2/g 이상의 산화아연은 베이스 수지 총 100 중량부를 기준으로 일례로 0.2 내지 10 중량부로 포함될 수 있으며, 바람직하게는 0.4 내지 10 중량부로 포함될 수 있고, 보다 바람직하게는 0.4 내지 5 중량부, 더욱 바람직하게는 0.4 내지 4.5 중량부, 보다 더 바람직하게는 0.5 내지 4 중량부이다.

[104]

[105] 상기 D) 산화아연은 바람직하게는 BET 표면적이 28 내지 50 m^2/g일 수 있고, 보다 바람직하게는 30 내지 50 m^2/g, 더욱 바람직하게는 30 내지 45 m^2/g, 보다 더 바람직하게는 35 내지 45 m^2/g이다,

[106] 본 기재에서 BET 표면적은 질소가스 흡착법을 사용하여, BET 분석 장비(Micromeritics社 Surface Area and Porosity Analyzer ASAP 2020 장비)로 측정할 수 있다.

[107]

[108] 상기 D) BET 표면적 28 m^2/g 이상의 산화아연은 본 발명의 정의를 따르는 한 본 발명이 속한 기술분야에서 통상적으로 사용되는 산화아연인 경우 특별히 제한되지 않는다.

[109]

[110] <u>열가소성 수지 조성물</u>

[111] 본 기재의 열가소성 수지 조성물은 JIS Z 2801 항균 평가법에 의한 전처리 후 항균지속성이 일례로 2.0 이상일 수 있으며, 바람직하게는 2.5 이상일 수 있고, 보다 바람직하게는 2.8 이상이며, 구체적인 예로 2.5 내지 7, 바람직한 예로 2.8 내지 7이다.

[112]

[113] 상기 열가소성 수지 조성물은 JIS Z 2801 항균 평가법에 의한 산 처리 후 항균지속성이 일례로 2.0 이상일 수 있고, 바람직하게는 2.4 이상이며, 바람직한 예로는 2.4 내지 7이다.

[114]

[115] 상기 열가소성 수지 조성물은 JIS Z 2801 항균 평가법에 의한 알칼리 처리 후 항균지속성이 일례로 2.0 이상일 수 있으며, 바람직하게는 2.2 이상일 수 있고,

보다 바람직하게는 2.3 이상이며, 바람직한 예로는 2.2 내지 7, 보다 바람직한 예로는 2.3 내지 7이다.

[116]

[117] 상기 열가소성 수지 조성물은 바람직하게는 가전 또는 생활용품 소재로 사용될 수 있고, 보다 바람직하게는 가전 소재로 될 수 있다.

[118] 상기 열가소성 수지 조성물은 필요에 따라 선택적으로 열안정제, 광안정제, 염료, 착색제, 이형제, 대전방지제, 가공조제, 금속 불활성화제, 난연제, 억연제, 적하방지제, 내마찰제 및 내마모제로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 0.01 내지 5 중량부, 0.05 내지 3 중량부, 0.1 내지 2 중량부 또는 0.5 내지 1 중량부로 더 포함할 수 있고, 이 범위 내에서 본 기재의 열가소성 수지 조성물 본연의 물성을 저하시키지 않으면서도 필요한 물성이 잘 구현되는 이점이 있다.

[119]

[120] **열가소성 수지 조성물의 제조방법**

[121] 본 기재의 열가소성 수지 조성물의 제조방법은 바람직하게는 A) 비닐시안 화합물-공액디엔 화합물-방향족 비닐 화합물 그라프트 공중합체(A-1) 및 방향족 비닐 화합물-비닐시안 화합물 공중합체(A-2)를 포함하는 베이스 수지 100 중량부; B) 중량평균 분자량 500,000 g/mol 초과의 비공유 전자쌍을 포함하는 중합체 0.1 내지 32 중량부; C) 인산 유리, 실리카겔, 인산 칼슘 및 인산 소듐 지르코늄으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 담지체를 포함하는 무기 항균제 0.1 내지 5 중량부; 및 D) BET 표면적 28 m^2/g 이상의 산화아연 0.4 내지 10 중량부를 포함하여 혼련 및 압출하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하고, 이러한 경우에 인체독성이 없고 열안정성이 우수하면서도 초기 항균성뿐만 아니라 항균지속성이 뛰어나며, 사출 시 가스 불량이나 박리 현상이 없는 열가소성 수지 조성물을 제공하는 이점이 있다.

[122] 상기 혼련 및 압출하는 단계는 바람직하게는 210 내지 280 ℃ 하에서, 보다 바람직하게는 220 내지 250 ℃ 하에서 실시하는 것일 수 있고, 이때 온도는 실리더에 설정된 온도를 의미한다.

[123] 상기 혼련 및 압출에 사용되는 압출기는 본 발명이 속한 기술분야에서 통상적으로 사용되는 압출기인 경우 특별히 제한되지 않으며, 바람직하게는 2축 압출기일 수 있다.

[124] 상기 혼련 및 압출하는 단계를 거친 압출물은 바람직하게는 펠렛 형태일 있다.

[125] 상기 열가소성 수지 조성물의 제조방법은 전술한 열가소성 수지 조성물의 모든 기술적인 특징을 공유한다. 따라서 중첩되는 부분에 대한 설명은 생략한다.

[126]

[127] **성형품**

[128] 본 기재의 성형품은 바람직하게는 본 기재의 열가소성 수지 조성물을 포함하는 것을 특징으로 하고, 이러한 경우 인체독성이 없고 열안정성이 우수하면서도 초기 항균성뿐만 아니라 항균지속성이 뛰어나고, 사출 시 가스 불량이나 박리

현상이 없는 성형품을 제공하는 이점이 있다.

[129] 상기 성형품은 일례로 압출성형품 또는 사출성형품일 수 있고, 바람직하게는 사출성형품이며, 보다 바람직하게는 생활용품, 가전 케이스 또는 가전 하우징이다.

[130]

[131] 상기 성형품은 바람직하게는 본 기재의 열가소성 수지 조성물을 성형온도 200 내지 260 ℃ 하, 바람직하게는 210 내지 250 ℃ 하에 사출하는 단계를 포함하여 제조될 수 있고, 이 범위 내에서 사출 시 가스 불량이나 박리 현상이 없는 성형품을 제공하는 이점이 있다.

[132] 상기 사출에 사용되는 열가소성 수지 조성물은 바람직하게는 펠렛 형태일 수 있다.

[133]

[134] 본 기재의 열가소성 수지 조성물, 이의 제조방법 및 외장재를 설명함에 있어서, 명시적으로 기재하지 않은 다른 조건이나 장비 등은 당업계에서 통상적으로 실시되는 범위 내에서 적절히 선택할 수 있고, 특별히 제한되지 않음을 명시한다.

[135]

[136] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시하나, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 본 발명의 범주 및 기술사상 범위 내에서 다양한 변경 및 수정이 가능함은 당업자에게 있어서 명백한 것이며, 이러한 변형 및 수정이 첨부된 특허청구범위에 속하는 것도 당연한 것이다.

[137]

[138] [실시예]

[139] 하기 실시예 1 내지 6 및 비교예 1 내지 14에서 사용된 재료는 다음과 같다.

[140] (A-1) ABS 그라프트 공중합체로 고무 입경이 0.3㎛인 ABS 수지(LG 화학의 DP270M)를 사용하였다.

[141] (A-2) SAN 공중합체로(LG 화학의 81HF)를 사용하였다.

[142] (B-1) 중량 평균 분자량이 800,000g/mol이고, ^{13}C NMR 측정시 CH_2 피크 적분 값의 합 A와 하이드록실(hydroxyl), 에테르(ether), 에스테르(ester) 및 amide(아미드) 기(group)의 피크 적분 값의 합 B의 비(B/A)가 0.4인 폴리(에테르 에스테르 아미드) 수지를 사용하였다.

[143] (B-2) 중량 평균 분자량이 4,500g/mol이고, B/A가 0.3인 폴리(에테르 아미드) 수지를 사용하였다.

[144] (B-3) 중량 평균 분자량이 500,000g/mol이고, B/A가 1인 폴리비닐 알코올(PVA) 수지를 사용하였다.

[145] (C-1) 무기 항균제로 인산 유리 담지체에 Ag 성분이 3 중량%로 담지된 은(Ag)계 무기 항균제를 사용하였다.

[146] (C-2) 무기 항균제로 지르코니움 포스페이트 담지체에 Ag 성분이 2 중량%로

담지된 은(Ag)계 무기 항균제(Toagosei사, AGZ330 제품)를 사용하였다.

[147] (C-3) 무기 항균제로 제올라이트 담지체에 Ag 성분이 5 중량%로 담지된 은(Ag)계 무기 항균제(SHINANEN사, DAW502 제품)를 사용하였다.

[148] (D-1) BET 표면적 40m^2/g의 산화아연을 사용하였다.

[149] (D-2) BET 표면적 15m^2/g의 산화아연(태경SBC사 제조, KS-1 제품)을 사용하였다.

[150] 여기에서 (B-1), (B-2) 및 (B-3)의 ^{13}C NMR 측정 시 CH_2 피크의 적분 값의 합 A와 하이드록시기, 에테르기, 에스테르기 및 아마이드기의 피크의 적분 값의 합 B의 비율 B/A는 ^{13}C NMR을 이용하여 측정하였다.

[151]

[152] 실시예 1 내지 6 및 비교예 1 내지 14

[153] 각각 하기 표 1에 기재된 조성과 함량을 갖도록 각 성분을 이축 압출기에 투입하고 230 ℃에서 용융 및 혼련하여 펠렛 형태의 수지 조성물을 제조하였으며, 제조된 펠렛 형태의 수지 조성물을 230 ℃에서 사출하여 물성을 측정하기 위한 시편을 제작하였다.

[154]

[155] [시험예]

[156] 상기 실시예 1 내지 6 및 비교예 1 내지 14에서 제조된 시편의 특성을 하기의 방법으로 측정하였고, 그 결과를 하기의 표 2에 나타내었다.

[157] * 항균 활성치: JIS Z 2801 항균 평가법에 의거하여, 5 cm × 5 cm 크기 시편에 대장균 및 황색포도상구균을 각각 접종하고, 35℃, RH 90% 조건에서 24시간 배양 후, 항균 활성치를 측정하였다.

[158] * 전처리 후 항균지속성: JIS Z 2801 항균 평가법에 의거하여, 50℃ 물에 32시간 동안 침지시킨 5 cm × 5 cm 크기 시편에 대장균을 접종하고, 35℃, RH 90% 조건에서 24시간 배양 후, 전처리 후의 항균 활성치를 측정하였다.

[159] * 산처리 후 항균지속성: JIS Z 2801 항균 평가법에 의거하여, 5% 구연산 용액에 16시간 동안 침지시킨 5 cm × 5 cm 크기 시편에 대장균을 접종하고, 35℃, RH 90% 조건에서 24시간 배양 후, 산 처리 후의 항균 활성치를 측정하였다.

[160] * 알칼리처리 후 항균지속성: JIS Z 2801 항균 평가법에 의거하여, 5% 가성소다 용액에 16시간 동안 침지시킨 5 cm × 5 cm 크기 시편에 대장균을 접종하고, 35℃, RH 90% 조건에서 24시간 배양 후, 알칼리 처리 후의 항균 활성치를 측정하였다.

[161] * 사출특성: 박리현상 및 가스불량이 없는 경우 양호로 평가하였다.

[162]

[163] [표1]

(중량부)	실시예					
	1	2	3	4	5	6
(A-1)	27	27	27	27	27	27
(A-2)	73	73	73	73	73	73
(B-1)	5	20	30	20	20	20
(B-2)	-	-	-	-	-	-
(B-3)	-	-	-	-	-	-
(C-1)	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.2
(C-2)	-	-	-	-	-	-
(C-3)	-	-	-	-	-	-
(D-1)	1	1	1	0.5	4	1
(D-2)	-	-	-	-	-	-

[164] [표2]

(중량부)	비교예													
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
(A-1)	27	27	27	27	27	27	27	27	27	27	27	27	27	27
(A-2)	73	73	73	73	73	73	73	73	73	73	73	73	73	73
(B-1)	1	35	20	-	20	20	-	-	-	-	20	5	5	5
(B-2)	-	-	-	-	-	-	-	-	20	-	-	-	-	-
(B-3)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	20	-	-	-	-
(C-1)	0.4	0.4	0.4	0.4	-	1	1	-	0.4	0.4	0.4	0.4		-
(C-2)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.4	-
(C-3)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.4
(D-1)	1	1	0.3	1	2	-	-	2	1	1	-	10	1	1
(D-2)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1	-	-	-

[165] [표3]

구분	실시예					
	1	2	3	4	5	6
항균활성치 (대장균)	3.8	6.1	6.4	5.6	6.4	5.8
항균활성치(포도상구균)	4.2	6	6.1	5.3	6.4	5.2
항균지속성(전처리후)-대장균	2.8	3.7	4.9	4.1	6.4	3.8
항균지속성(산처리후)-대장균	2.4	3.8	4.9	4.3	6.4	3.6
항균지속성(알칼리처리후)-대장균	2.3	3.9	4.6	3.9	6.4	3.5
사출특성	양호	양호	양호	양호	양호	양호
충격강도	20	17	15	17	10	15

[166] [표4]

구분	비교예													
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
항균활성치(대장균)	4.1	X	2.8	4.5	2.8	3.3	3.1	2.9	3.5	X	3.1	6.1	1.8	1.5
항균활성치(포도상구균)	4.5	X	2.6	4.1	2.4	3.1	3.0	3.2	3.8	X	2.3	6.1	1.6	1.3
항균지속성(전처리후)-대장균	2.1	X	2.1	1.8	1.2	1.9	0.8	0.9	1.8	X	1.5	6.1	0.8	0.5
항균지속성(산처리후)-대장균	1.5	X	1.4	1.6	1.1	2.3	0.6	1.2	1.5	X	1.2	6.1	0.4	0.2
항균지속성(알칼리처리후)-대장균	1.2	X	1.5	1.5	1.3	2.1	0.6	1.1	1.6	X	0.8	6.1	0.5	0.6

사출 특성	양호	박리	양호	양호	양호	양호	양호	양호	양호	가스 불량 및 박리	양호	양호	양호	양호
충격 강도	22	12	16	22	16	17	18	17	17	10	17	5	19	19

[167] 상기 표 3, 4에 나타낸 바와 같이, 본 발명에 따른 열가소성 수지 조성물(실시예 1 내지 6 참조)은 사출 시 가스 불량이나 박리 현상이 전혀 없으면서도 충격강도가 우수하며, 초기 항균성, 전처리 후 항균지속성, 산처리 후 항균지속성 및 알칼리처리 후 항균지속성이 모두 뛰어남을 확인할 수 있었다.그러나, 본 발명에 따른 폴리(에테르 에스테르 아미드) 수지의 함량 범위 미만인 비교예 1은 항균지속성이 열악하였고, 본 발명에 따른 폴리(에테르 에스테르 아미드) 수지의 함량 범위를 초과하는 비교예 2는 상용성 저하로 인해 박리현상이 일어났으며, 항균 활성치는 측정이 불가하였다.

[168] 또한, 본 발명에 따른 산화아연의 함량 범위 미만인 비교예 3은 초기 항균성 및 항균지속성이 모두 열악하였고, 본 발명에 따른 폴리(에테르 에스테르 아미드) 수지, 무기 항균제 또는 산화아연을 포함하지 않는 비교예 4 내지 8은 초기 항균성 및 항균지속성이 모두 열악하였다.

[169] 나아가, 본 발명에 따른 폴리(에테르 에스테르 아미드) 수지 대신에 폴리(에테르 아미드) 수지를 사용한 비교예 9는 초기 항균성 및 항균지속성이 모두 열악하였고, 본 발명에 따른 폴리(에테르 에스테르 아미드) 수지 대신에 폴리비닐 알코올 수지를 사용한 비교예 10은 많은 하이드록실기로 인해 사출품 외관의 가스불량 및 박리현상 나타나는 것을 확인하였다.

[170] 또한, 본 발명에 따른 산화아연 대신 BET 표면적이 15 m^2/g인 산화아연을 사용한 비교예 11은 초기 항균성 및 항균지속성이 모두 열악한 것을 확인할 수 있었다.

[171] 또한, 산화아연을 과량 사용한 비교예 12는 충격강도가 크게 떨어져 제품으로의 사용이 적합하지 않았고, 담지체로 지르코니움 포스페이트 또는 제올라이트가 적용된 은계 무기 항균제를 포함하는 비교예 13 및 14는 초기 항균성, 전처리 후 항균지속성, 산처리 후 항균지속성 및 알칼리처리 후 항균지속성이 모두 열악하였다.

청구범위

[청구항 1] A) 비닐시안 화합물-공액디엔 화합물-방향족 비닐 화합물 그라프트 공중합체(A-1) 및 방향족 비닐 화합물-비닐시안 화합물 공중합체(A-2)를 포함하는 베이스 수지 100 중량부; B) 중량평균 분자량 500,000 g/mol 초과의 비공유 전자쌍을 포함하는 중합체 0.1 내지 32 중량부; C) 인산 유리, 실리카겔, 인산 칼슘 및 인산 소듐 지르코늄으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 담지체를 포함하는 무기 항균제 0.1 내지 5 중량부; 및 D) BET 표면적 28 m^2/g 이상의 산화아연 0.2 내지 10 중량부를 포함하는 것을 특징으로 하는
열가소성 수지 조성물.

[청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 베이스 수지는 (A-1) 비닐시안 화합물-공액디엔 화합물-방향족 비닐 화합물 그라프트 공중합체 20 내지 40 중량% 및 (A-2) 방향족 비닐 화합물-비닐시안 화합물 공중합체 60 내지 80 중량%를 포함하는 것을 특징으로 하는
열가소성 수지 조성물.

[청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 (A-1) 비닐시안 화합물-공액디엔 화합물-방향족 비닐 화합물 그라프트 공중합체는 공액디엔 화합물을 포함하여 이루어진 공액디엔 고무의 평균입경이 0.05 내지 0.5 ㎛인 것을 특징으로 하는
열가소성 수지 조성물.

[청구항 4] 제1항에 있어서,
상기 (A-2) 방향족 비닐 화합물-비닐시안 화합물 공중합체는 방향족 비닐 화합물 65 내지 80 중량% 및 비닐시안 화합물 20 내지 35 중량%를 포함하여 이루어진 것을 특징으로 하는
열가소성 수지 조성물.

[청구항 5] 제1항에 있어서,
상기 B) 비공유 전자쌍을 포함하는 중합체는 폴리(에테르 에스테르 아마이드) 수지, 폴리(에테르 아마이드) 블록 공중합체, 폴리(에스테르 아마이드) 블록 공중합체, 폴리(에테르 에스테르) 블록 공중합체, 폴리에테르 수지, 폴리에스테르 수지 및 폴리아마이드 수지로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는
열가소성 수지 조성물.

[청구항 6] 제1항에 있어서,
상기 B) 비공유 전자쌍을 포함하는 중합체는 ^{13}C NMR 측정 시 CH_2 피크의 적분 값의 합 A와 하이드록시기, 에테르기, 에스테르기 및 아마이드기의 피크의 적분 값의 합 B의 비율 B/A가 0.01 내지 1.0인 것을

특징으로 하는
열가소성 수지 조성물.

[청구항 7] 제1항에 있어서,
상기 C) 무기 항균제는 은(Ag)계 무기 항균제; 아연(Zn)계 무기 항균제; 및 은과 아연 혼합계 무기 항균제로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는
열가소성 수지 조성물.

[청구항 8] 제7항에 있어서,
상기 C) 무기 항균제는 활성 성분인 은과 아연이 무기 항균제 총 중량에 대하여 0.1 내지 5 중량%로 포함되는 것을 특징으로 하는
열가소성 수지 조성물.

[청구항 9] 제1항에 있어서,
상기 D) 산화아연은 BET 표면적이 28 내지 50 m^2/g인 것을 특징으로 하는
열가소성 수지 조성물.

[청구항 10] 제1항에 있어서,
상기 열가소성 수지 조성물은 JIS Z 2801 항균 평가법에 의한 전처리 후 항균지속성이 2.5 이상인 것을 특징으로 하는
열가소성 수지 조성물.

[청구항 11] 제1항에 있어서,
상기 열가소성 수지 조성물은 JIS Z 2801 항균 평가법에 의한 산 처리 후 항균지속성이 2.4 이상인 것을 특징으로 하는
열가소성 수지 조성물.

[청구항 12] 제1항에 있어서,
상기 열가소성 수지 조성물은 JIS Z 2801 항균 평가법에 의한 알칼리 처리 후 항균지속성이 2.2 이상인 것을 특징으로 하는
열가소성 수지 조성물.

[청구항 13] A) 비닐시안 화합물-공액디엔 화합물-방향족 비닐 화합물 그라프트 공중합체(A-1) 및 방향족 비닐 화합물-비닐시안 화합물 공중합체(A-2)를 포함하는 베이스 수지 100 중량부; B) 중량평균 분자량 500,000 g/mol 초과의 비공유 전자쌍을 포함하는 중합체 0.1 내지 32 중량부; C) 인산 유리, 실리카겔, 인산 칼슘 및 인산 소듐 지르코늄으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 담지체를 포함하는 무기 항균제 0.1 내지 5 중량부; 및 D) BET 표면적 28 m^2/g 이상의 산화아연 0.2 내지 10 중량부를 포함하여 혼련 및 압출하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는
열가소성 수지 조성물의 제조방법.

[청구항 14] 제1항 내지 제12항 중 어느 한 항의 열가소성 수지 조성물을 포함하는 것을 특징으로 하는
성형품.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2021/010856

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L 25/12(2006.01)i; **C08L 55/02**(2006.01)i; **C08L 101/00**(2006.01)i; **C08K 9/12**(2006.01)i; **C08K 3/08**(2006.01)i; **C08K 3/22**(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 25/12(2006.01); A01N 59/14(2006.01); B29D 12/02(2006.01); C08F 279/04(2006.01); C08G 69/44(2006.01); C08K 11/00(2006.01); C08K 3/16(2006.01); C08K 3/22(2006.01); C08L 25/04(2006.01); C08L 33/08(2006.01); C08L 51/04(2006.01)

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: 열가소성수지(thermoplastic resin), 비닐시안 화합물-공액 디엔화합물-방향족 비닐화합물 그라프트 공중합체(vinyl cyanide compound-conjugated diene compound-aromatic vinyl compound graft copolymer), 방향족 비닐화합물-비닐시안화합물 공중합체(aromatic vinyl compound-vinyl cyanide compound copolymer), 항균제(antibacterial agent), 담지체(carrier), 산화아연(zinc oxide)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-2018-0077044 A (LOTTE ADVANCED MATERIALS CO., LTD.) 06 July 2018 (2018-07-06) See claims 1-5; and paragraph [0084].	1-14
A	KR 10-2012-0113860 A (NS TECH CO., LTD.) 16 October 2012 (2012-10-16) See entire document.	1-14
A	KR 10-1967961 B1 (LOTTE ADVANCED MATERIALS CO., LTD.) 10 April 2019 (2019-04-10) See entire document.	1-14
A	JP 11-199667 A (ARAKAWA CHEM IND. CO., LTD. et al.) 27 July 1999 (1999-07-27) See entire document.	1-14

☑ 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
"D" document cited by the applicant in the international application
"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	Date of mailing of the international search report
22 November 2021	**22 November 2021**

Name and mailing address of the ISA/KR	Authorized officer
Korean Intellectual Property Office **Government Complex-Daejeon Building 4, 189 Cheongsa-ro, Seo-gu, Daejeon 35208**	
Facsimile No. **+82-42-481-8578**	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2021/010856

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 08-217936 A (JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO., LTD.) 27 August 1996 (1996-08-27) See entire document.	1-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/KR2021/010856

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
KR 10-2018-0077044 A	06 July 2018	CN 110114405 A	09 August 2019
		JP 2020-503402 A	30 January 2020
		KR 10-2005162 B1	01 August 2019
		US 10829628 B2	10 November 2020
		US 2019-0322854 A1	24 October 2019
		WO 2018-124657 A1	05 July 2018
KR 10-2012-0113860 A	16 October 2012	None	
KR 10-1967961 B1	10 April 2019	EP 3339370 A1	27 June 2018
		EP 3339370 B1	24 July 2019
		JP 2018-104686 A	05 July 2018
		US 10787532 B2	29 September 2020
		US 2018-0179314 A1	28 June 2018
JP 11-199667 A	27 July 1999	None	
JP 08-217936 A	27 August 1996	None	

국 제 조 사 보 고 서

국제출원번호
PCT/KR2021/010856

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C08L 25/12(2006.01)i; **C08L 55/02**(2006.01)i; **C08L 101/00**(2006.01)i; **C08K 9/12**(2006.01)i; **C08K 3/08**(2006.01)i; **C08K 3/22**(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C08L 25/12(2006.01); A01N 59/14(2006.01); B29D 12/02(2006.01); C08F 279/04(2006.01); C08G 69/44(2006.01); C08K 11/00(2006.01); C08K 3/16(2006.01); C08K 3/22(2006.01); C08L 25/04(2006.01); C08L 33/08(2006.01); C08L 51/04(2006.01)

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: 열가소성수지(thermoplastic resin),비닐시안 화합물-공액 디엔화합물-방향족 비닐화합물 그라프트 공중합체(vinyl cyanide compound-conjugated diene compound-aromatic vinyl compound graft copolymer), 방향족 비닐화합물-비닐시안화합물 공중합체(aromatic vinyl compound-vinyl cyanide compound copolymer), 항균제(antibacterial agent), 담지체(carrier), 산화아연(zinc oxide)

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	KR 10-2018-0077044 A (롯데첨단소재(주)) 2018.07.06 청구항 1-5; 단락 [0084]	1-14
A	KR 10-2012-0113860 A ((주)엔에스텍) 2012.10.16 전문	1-14
A	KR 10-1967961 B1 (롯데첨단소재(주)) 2019.04.10 전문	1-14
A	JP 11-199667 A (ARAKAWA CHEM IND. CO., LTD. 등) 1999.07.27 전문	1-14
A	JP 08-217936 A (JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO., LTD.) 1996.08.27 전문	1-14

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☑ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

"A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌
"D" 본 국제출원에서 출원인이 인용한 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	국제조사보고서 발송일
2021년11월22일(22.11.2021)	**2021년11월22일(22.11.2021)**

ISA/KR의 명칭 및 우편주소	심사관
대한민국 특허청 **(35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사)**	정다원
팩스 번호 **+82-42-481-8578**	전화번호 **+82-42-481-5373**

국 제 조 사 보 고 서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2021/010856

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2018-0077044 A	2018/07/06	CN 110114405 A	2019/08/09
		JP 2020-503402 A	2020/01/30
		KR 10-2005162 B1	2019/08/01
		US 10829628 B2	2020/11/10
		US 2019-0322854 A1	2019/10/24
		WO 2018-124657 A1	2018/07/05
KR 10-2012-0113860 A	2012/10/16	없음	
KR 10-1967961 B1	2019/04/10	EP 3339370 A1	2018/06/27
		EP 3339370 B1	2019/07/24
		JP 2018-104686 A	2018/07/05
		US 10787532 B2	2020/09/29
		US 2018-0179314 A1	2018/06/28
JP 11-199667 A	1999/07/27	없음	
JP 08-217936 A	1996/08/27	없음	