

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2018년 7월 5일 (05.07.2018)



(10) 국제공개번호
WO 2018/124657 A1

(51) 국제특허분류: 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).
C08L 51/04 (2006.01) C08K 3/22 (2006.01)
C08L 25/08 (2006.01) C08K 5/00 (2006.01)
C08F 279/04 (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2017/015364

공개:

(22) 국제출원일: 2017년 12월 22일 (22.12.2017)

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2016-0181359 2016년 12월 28일 (28.12.2016) KR
10-2017-0177878 2017년 12월 22일 (22.12.2017) 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, Yoeng 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 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,



WO 2018/124657 A1

(54) Title: THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION AND MOLDED ARTICLE MANUFACTURED THEREFROM

(54) 발명의 명칭: 열가소성 수지 조성물 및 이로부터 제조된 성형품

(57) Abstract: A thermoplastic resin composition of the present invention is characterized by comprising: about 100 parts by weight of a thermoplastic resin containing a rubber-modified vinyl-based graft copolymer and an aromatic vinyl-based copolymer resin; about 10 to about 30 parts by weight of an antistatic agent; and about 0.01 to about 2 parts by weight of zinc oxide, wherein the antistatic agent comprises at least one of a polyether ester amide block copolymer, a polyalkylene glycol, and a polyamide. The thermoplastic resin composition is excellent in antibacterial properties, antistatic properties, impact resistance, and the like.

(57) 요약서: 본 발명의 열가소성 수지 조성물은 고무변성 비닐계 그래프트 공중합체 및 방향족 비닐계 공중합체 수지를 포함하는 열가소성 수지 약 100 중량부; 대전방지제 약 10 내지 약 30 중량부; 및 산화아연 약 0.01 내지 약 2 중량부를 포함하며, 상기 대전방지제는 폴리에테르에스테르아미드 블록 공중합체, 폴리알킬렌글리콜 및 폴리아미드 중 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 한다. 상기 열가소성 수지 조성물은 항균성, 대전방지성, 내충격성 등이 우수하다.

명세서

발명의 명칭: 열가소성 수지 조성물 및 이로부터 제조된 성형품 기술분야

[1] 본 발명은 열가소성 수지 조성물 및 이로부터 제조된 성형품에 관한 것이다. 보다 구체적으로 본 발명은 항균성, 대전방지성, 내충격성 등이 우수한 열가소성 수지 조성물 및 이로부터 제조된 성형품에 관한 것이다.

[2]

배경기술

[3] 열가소성 수지로서, 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합체 수지(ABS 수지) 등의 고무변성 방향족 비닐계 공중합체 수지는 기계적 물성, 가공성, 외관 특성 등이 우수하여, 전기/전자 제품의 내/외장재, 자동차 내/외장재, 건축용 외장재 등으로 널리 사용되고 있다.

[4] 이러한 수지가 의료 기기, 완구, 식품 용기 등의 신체 접촉이 발생하는 용도에 사용될 경우, 소재 자체에 균을 제거하거나 억제할 수 있는 항균성이 요구되고, 정전기 발생을 방지하는 대전방지성, 내충격성 등의 기계적 물성 등이 요구된다. 항균성 열가소성 수지 조성물을 얻기 위해서는 무기 또는 유기 항균제가 사용될 수 있으나, 무기 항균제의 경우, 열가소성 수지의 변색, 투명성 저하 등의 문제가 있고, 유기 항균제의 경우, 고온 가공 시 분해, 용출 등의 우려가 있어 적용이 쉽지 않다.

[5] 따라서, 항균성뿐만 아니라, 대전방지성, 내충격성 등이 우수한 열가소성 수지 조성물의 개발이 필요한 실정이다.

[6] 본 발명의 배경기술은 일본 공개특허 2005-239904호 등에 개시되어 있다.

[7]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[8] 본 발명의 목적은 항균성, 대전방지성, 내충격성 등이 우수한 열가소성 수지 조성물을 제공하기 위한 것이다.

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

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

[11]

과제 해결 수단

[12] 본 발명의 하나의 관점은 열가소성 수지 조성물에 관한 것이다. 상기 열가소성 수지 조성물은 고무변성 비닐계 그래프트 공중합체 및 방향족 비닐계 공중합체 수지를 포함하는 열가소성 수지 약 100 중량부; 대전방지제 약 10 내지 약 30

중량부; 및 산화아연 약 0.01 내지 약 2 중량부를 포함하며, 상기 대전방지제는 폴리에테르에스테르아미드 블록 공중합체, 폴리알킬렌글리콜 및 폴리아미드 중 1종 이상을 포함한다.

- [13] 구체예에서, 상기 고무변성 비닐계 그래프트 공중합체는 고무질 중합체에 방향족 비닐계 단량체 및 시안화 비닐계 단량체를 포함하는 단량체 혼합물이 그래프트 중합된 것일 수 있다.
- [14] 구체예에서, 상기 방향족 비닐계 공중합체 수지는 방향족 비닐계 단량체 및 상기 방향족 비닐계 단량체와 공중합 가능한 단량체의 중합체일 수 있다.
- [15] 구체예에서, 상기 고무변성 비닐계 그래프트 공중합체는 상기 열가소성 수지 100 중량% 중 약 20 내지 약 50 중량%로 포함되고, 상기 방향족 비닐계 공중합체 수지는 상기 열가소성 수지 100 중량% 중 약 50 내지 약 80 중량%로 포함될 수 있다.
- [16] 구체예에서, 상기 산화아연은 평균 입자 크기가 약 0.2 내지 약 3 μm 이고, 비표면적 BET가 약 1 내지 약 10 m^2/g 일 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 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] 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 열가소성 수지 조성물은 JIS Z 2801 항균 평가법에 의거하여, 5 cm \times 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 6.5 일 수 있다.
- [23] 구체예에서, 상기 열가소성 수지 조성물은 ASTM D257에 의거하여 측정된 표면저항 값이 약 1×10^6 내지 약 1×10^{10} $\Omega \cdot \text{cm}$ 일 수 있다.
- [24] 구체예에서, 상기 열가소성 수지 조성물은 ASTM D256에 의거하여 측정된 1/4" 두께 시편의 노치 아이조드 충격강도가 약 15 내지 약 25 $\text{kgf} \cdot \text{cm}/\text{cm}$ 일 수 있다.
- [25] 본 발명의 다른 관점은 성형품에 관한 것이다. 상기 성형품은 상기 열가소성 수지 조성물로부터 형성되는 것을 특징으로 한다.
- [26]

발명의 효과

[27] 본 발명은 항균성, 대전방지성, 내충격성 등이 우수한 열가소성 수지 조성물 및 이로부터 형성된 성형품을 제공하는 발명의 효과를 갖는다.

[28]

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[29] 이하, 본 발명을 상세히 설명하면, 다음과 같다.

[30] 본 발명에 따른 열가소성 수지 조성물은 (A1) 고무변성 비닐계 그래프트 공중합체 및 (A2) 방향족 비닐계 공중합체 수지를 포함하는 (A) 열가소성 수지; (B) 대전방지제; 및 (C) 산화아연을 포함한다.

[31]

[32] (A) 열가소성 수지

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

[34] (A1) 고무변성 방향족 비닐계 그래프트 공중합체

[35] 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.

[36] 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.

[37] 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 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.

[38] 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.

[39] 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 내화학성, 기계적 특성 등이 우수할 수 있다.

[40] 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.

[41] 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.

[42] 구체예에서, 상기 고무변성 비닐계 그래프트 공중합체는 전체 열가소성 수지(고무변성 비닐계 그래프트 공중합체 및 방향족 비닐계 공중합체 수지) 100 중량% 중 약 20 내지 약 50 중량%, 예를 들면 약 25 내지 약 45 중량%로 포함될 수 있다. 상기 범위에서 열가소성 수지 조성물의 내충격성, 유동성(성형 가공성),

외관 특성, 이들의 물성 발란스 등이 우수할 수 있다.

- [43] (A2) 방향족 비닐계 공중합체 수지
- [44] 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 상기 방향족 비닐계 단량체와 공중합 가능한 단량체를 포함하는 단량체 혼합물의 중합체일 수 있다.
- [45] 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.
- [46] 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 80 중량%일 수 있다. 상기 범위에서 열가소성 수지 조성물의 내충격성, 유동성 등이 우수할 수 있다.
- [47] 구체예에서, 상기 방향족 비닐계 단량체와 공중합 가능한 단량체는 시안화 비닐계 단량체 및 알킬(메타)아크릴계 단량체 중 1종 이상을 포함할 수 있다. 예를 들면, 시안화 비닐계 단량체 또는 시안화 비닐계 단량체 및 알킬(메타)아크릴계 단량체, 구체적으로 시안화 비닐계 단량체 및 알킬(메타)아크릴계 단량체일 수 있다.
- [48] 구체예에서, 상기 시안화 비닐계 단량체로는 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 에타크릴로니트릴, 페닐아크릴로니트릴, α -클로로아크릴로니트릴, 푸마로니트릴 등을 예시할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다. 이들은 단독으로 사용하거나, 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다. 예를 들면, 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴 등을 사용할 수 있다.
- [49] 구체예에서, 상기 알킬(메타)아크릴계 단량체로는 (메타)아크릴산 및/또는 탄소수 1 내지 10의 알킬(메타)아크릴레이트 등을 예시할 수 있다. 이들은 단독으로 사용하거나, 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다. 예를 들면, 메틸메타크릴레이트, 메틸아크릴레이트 등을 사용할 수 있다.
- [50] 구체예에서, 상기 방향족 비닐계 단량체와 공중합 가능한 단량체가 시안화 비닐계 단량체 및 알킬(메타)아크릴계 단량체의 혼합물일 경우, 상기 시안화 비닐계 단량체의 함량은 상기 방향족 비닐계 단량체와 공중합 가능한 단량체 100 중량% 중 약 1 내지 약 40 중량%, 예를 들면 약 2 내지 약 35 중량%일 수 있고, 상기 알킬(메타)아크릴계 단량체의 함량은 상기 방향족 비닐계 단량체와 공중합 가능한 단량체 100 중량% 중 약 60 내지 약 99 중량%, 예를 들면 약 65

내지 약 98 중량%일 수 있다. 상기 범위에서 열가소성 수지 조성물의 투명성, 내열성, 가공성 등이 우수할 수 있다.

[51] 구체예에서, 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 20 내지 약 70 중량%일 수 있다. 상기 범위에서 열가소성 수지 조성물의 내충격성, 유동성 등이 우수할 수 있다.

[52] 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.

[53] 구체예에서, 상기 방향족 비닐계 공중합체 수지는 전체 열가소성 수지 100 중량% 중, 약 50 내지 약 80 중량%, 예를 들면 약 55 내지 약 75 중량%로 포함될 수 있다. 상기 범위에서 열가소성 수지 조성물의 내충격성, 유동성(성형 가공성) 등이 우수할 수 있다.

[54]

[55] (B) 대전방지제

[56] 본 발명의 일 구체예에 따른 대전방지제는 적은 함량의 산화아연과 함께 열가소성 수지 조성물(시편)의 항균성, 대전방지성 등을 향상시킬 수 있는 것으로서, 폴리에테르에스테르아미드 블록 공중합체, 폴리알킬렌글리콜 및 폴리아미드, 이들의 조합 등을 포함할 수 있다. 바람직하게는 폴리에테르에스테르아미드 블록 공중합체를 포함할 수 있으며, 상용화된 폴리에테르에스테르아미드계 공중합체로 이루어진 대전방지제를 사용할 수도 있다.

[57] 구체예에서, 상기 폴리에테르에스테르아미드 블록 공중합체는 탄소수 6 이상의 아미노 카르복실산, 락탐 또는 디아민-디카르복실산염; 폴리알킬렌글리콜; 및 탄소수 4 내지 20의 디카르복실산;을 포함하는 반응 혼합물의 블록 공중합체일 수 있다.

[58] 상기 탄소수 6 이상의 아미노 카르복실산, 락탐 또는 디아민-디카르복실산의 염으로는, 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-아디핀산의 염, 헥사메틸렌디아민-이소프탈산의 염등과 같은 디아민과 디카르복실산의 염 등을 예시할 수 있다. 예를 들면, 1,2-아미노도데칸산, 카프로락탐, 헥사메틸렌디아민-아디핀산의 염 등이 사용될 수 있다.

[59] 상기 폴리알킬렌글리콜로는, 폴리에틸렌글리콜, 폴리(1,2- 및 1,3-프로필렌글리콜), 폴리테트라메틸렌글리콜, 폴리헥사메틸렌글리콜, 에틸렌글리콜과 프로필렌글리콜의 블록 또는 랜덤 공중합체, 에틸렌글리콜과

테트라히드로퓨란의 공중합체 등을 예시할 수 있다. 예를 들면, 폴리에틸렌글리콜, 에틸렌글리콜과 프로필렌글리콜의 공중합체 등을 사용할 수 있다.

- [60] 상기 탄소수 4 내지 20의 디카르복실산으로는, 테레프탈산, 1,4-시클로헥사카르복실산, 세바신산, 아디핀산, 도데카노카르복실산 등을 예시할 수 있다.
- [61] 구체예에서, 상기 탄소수 6 이상의 아미노 카르복실산, 락탐 또는 디아민-디카르복실산 염;과 상기 폴리알킬렌글리콜;의 결합은 에스테르 결합일 수 있고, 상기 탄소수 6 이상의 아미노 카르복실산, 락탐 또는 디아민-디카르복실산 염;과 상기 탄소수 4 내지 20의 디카르복실산;의 결합은 아마이드 결합일 수 있고, 상기 폴리알킬렌글리콜;과 상기 탄소수 4 내지 20의 디카르복실산;의 결합은 에스테르 결합일 수 있다.
- [62] 구체예에서, 상기 폴리에테르에스테르아미드 블록 공중합체는 공지된 합성방법에 의해 제조될 수 있으며, 예를 들면, 일본 특허공보 소56-045419 및 일본 특허공개 소55-133424에 개시된 합성방법에 따라 제조될 수 있다.
- [63] 구체예에서, 상기 폴리에테르에스테르아미드 블록 공중합체는 폴리에테르-에스테르 블록을 약 10 내지 약 95 중량% 포함할 수 있다. 상기 범위에서 열가소성 수지 조성물의 기계적 물성, 대전방지성 등이 우수할 수 있다.
- [64] 구체예에서, 상기 대전방지제는 상기 열가소성 수지 약 100 중량부에 대하여, 약 10 내지 약 30 중량부, 예를 들면 약 12 내지 약 25 중량부, 구체적으로 약 14 내지 약 20 중량부로 포함될 수 있다. 상기 대전방지제가 약 10 중량부 미만 사용될 경우, 열가소성 수지 조성물의 항균성 및 대전방지성이 저하될 우려가 있고, 약 30 중량부를 초과할 경우, 열가소성 수지 조성물의 내충격성, 외관 특성 등이 저하될 우려가 있다.
- [65]
- [66] (C) 산화아연
- [67] 본 발명의 산화아연은 상기 열안정제와 함께 열가소성 수지 조성물의 항균성 등을 향상시킬 수 있는 것으로서, 통상의 항균 조성물에 사용되는 산화아연을 사용할 수 있다.
- [68] 구체예에서 상기 산화아연은 입도분석기로 측정한 평균 입자 크기가 약 0.2 내지 약 3 μm , 예를 들면 약 0.3 내지 약 2 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 범위에서, 열가소성 수지 조성물의 항균성, 내후성 등이 우수할 수 있다.
- [69] 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 내지 약 1, 예를 들면 약 0.01 내지 약 0.09 또는 약 0.1 내지 약 1일 수 있다. 상기

범위에서 열가소성 수지 조성물의 항균성, 저취성 또는 내후성 등이 우수할 수 있다.

- [70] 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 연산된 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, 내후성, 항균성 등이 우수할 수 있다.

[71] [식 1]

$$[72] \quad \text{미소결정 크기}(D) = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}$$

- [73] 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.

- [74] 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(20 내지 30°C)으로 냉각하여 제조할 수 있다.

- [75] 구체예에서, 상기 산화아연은 상기 열가소성 수지 약 100 중량부에 대하여, 약 0.01 내지 약 2 중량부, 예를 들면 약 0.02 내지 약 0.5 중량부, 구체적으로 약 0.03 내지 약 0.2 중량부로 포함될 수 있다. 상기 산화아연이 약 0.01 중량부 미만 사용될 경우, 열가소성 수지 조성물의 항균성이 저하될 우려가 있고, 약 0.2 중량부를 초과할 경우, 열가소성 수지 조성물의 외관 특성(투명성) 등이 저하될 우려가 있다.

[76]

- [77] 본 발명의 일 구체예에 따른 열가소성 수지 조성물은 통상의 열가소성 수지 조성물에 포함되는 첨가제를 더욱 포함할 수 있다. 상기 첨가제로는 난연제, 충전제, 산화 방지제, 적하 방지제, 활제, 이형제, 핵제, 대전방지제, 안정제, 안료, 염료, 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.

[78]

- [79] 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.

- [80] 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 6.5일 수 있다.

[81] 구체예에서, 상기 열가소성 수지 조성물은 ASTM D257에 의거하여 측정된 표면저항 값이 약 1×10^6 내지 약 $1 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$, 예를 들면 약 1×10^8 내지 약 $1 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 일 수 있다.

[82] 구체예에서, 상기 열가소성 수지 조성물은 ASTM D256에 의거하여 측정된 1/4" 두께 시편의 노치 아이조드 충격강도가 약 15 내지 약 25 kgf·cm/cm, 예를 들면 약 18 내지 약 23 kgf·cm/cm일 수 있다.

[83]

[84] 본 발명에 따른 성형품은 상기 열가소성 수지 조성물로부터 형성된다. 상기 열가소성 수지 조성물은 펠렛 형태로 제조될 수 있으며, 제조된 펠렛은 사출성형, 압출성형, 진공성형, 캐스팅성형 등의 다양한 성형방법을 통해 다양한 성형품(제품)으로 제조될 수 있다. 이러한 성형방법은 본 발명이 속하는 분야의 통상의 지식을 가진 자에 의해 잘 알려져 있다. 상기 성형품은 항균성, 대전방지성, 내충격성, 투명성, 유동성(성형 가공성), 이들의 물성 발란스 등이 우수하므로, 신체 접촉이 잦은 의료 용품 소재, 전기/전자 제품의 내/외장재 등으로 유용하다.

[85]

발명의 실시를 위한 형태

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

[87]

[88] 실시예

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

[90] (A) 열가소성 수지

[91] (A1) 고무변성 방향족 비닐계 그래프트 공중합체

[92] 45 중량%의 Z-평균이 310 nm인 부타디엔 고무에 55 중량%의 스티렌 및 아크릴로니트릴(중량비: 75/25)가 그래프트 공중합된 g-ABS를 사용하였다.

[93] (A2) 방향족 비닐계 공중합체 수지

[94] (A2-1) 스티렌 71 중량% 및 아크릴로니트릴 29 중량%가 중합된 SAN 수지(중량평균분자량: 130,000 g/mol)를 사용하였다.

[95] (A2-2) 메틸메타크릴레이트 74 중량%, 스티렌 22 중량% 및 아크릴로니트릴 4 중량%가 중합된 메틸메타크릴레이트-스티렌-아크릴로니트릴 공중합체(MSAN, 중량평균분자량: 90,000 g/mol)를 사용하였다.

[96] (B) 대전방지제

- [97] (B1) 폴리에테르에스테르아미드 블록 공중합체를 포함하는 대전방지제(제조사: Sanyo, 제품명: PELECTRON AS)를 사용하였다.
- [98] (B2) BASF사의 Ultramide 8270HS를 사용하였다.
- [99] (C) 산화아연
- [100] 평균 입자 크기 1.2 μm , BET 표면적 5.5 m^2/g , 순도 99.9%, 광 발광(Photo Luminescence) 측정 시, 370 내지 390 nm 영역의 피크 A와 450 내지 600 nm 영역의 피크 B의 크기비(B/A) 0.28 및 미소결정의 크기(crystallite size) 값 1,750 Å을 갖는 산화아연을 사용하였다.
- [101] (D) 산화티타늄(제조사: Kemira Specialty Corp, 제품명: WH-01)를 사용하였다.
- [102]
- [103] 물성 측정 방법
- [104] (1) 평균 입자 크기(단위: μm): 입도분석기(Beckman Coulter社 Laser Diffraction Particle Size Analyzer LS I3 320 장비)를 사용하여, 평균 입자 크기를 측정하였다.
- [105] (2) BET 표면적(단위: m^2/g): 질소가스 흡착법을 사용하여, BET 분석 장비(Micromeritics社 Surface Area and Porosity Analyzer ASAP 2020 장비)로 BET 표면적을 측정하였다.
- [106] (3) 순도 (단위: %): TGA 열분석법을 사용하여, 800°C 온도에서 잔류하는 무게를 가지고 순도를 측정하였다.
- [107] (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.
- [108] (5) 미소결정 크기(crystallite size, 단위: Å): 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.

[109] [식 1]

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

- [111] 상기 식 1에서, K 는 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.
- [112]
- [113] 실시예 1 내지 5 및 비교예 1 내지 6
- [114] 상기 각 구성 성분을 하기 표 1 및 2에 기재된 바와 같은 함량으로 첨가한 후, 230°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 230°C, 금형 온도: 60°C)에서 사출하여 시편을 제조하였다. 제조된 시편에 대하여 하기의 방법으로 물성을 평가하고, 그 결과를 하기 표 1 및 2에 나타내었다.
- [115]
- [116] 물성 측정 방법
- [117] (1) 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.
- [118] (2) 표면 저항 값(단위: $\Omega \cdot \text{cm}$): ASTM D257에 의거하여, 표면저항 측정 장치(제조사: 미쯔비시케미칼, 장치명: Hiresta-UP(MCP-HT450))로 측정하였다.
- [119] (3) 노치 아이조드 충격강도(단위: kgf-cm/cm): ASTM D256에 의거하여, 1/4" 두께의 시편에 대하여 노치 아이조드 충격강도를 측정하였다.
- [120] (4) 투명도(haze)(단위: %): ASTM D1003에 의거하여 Nippon Denshoku사의 Haze meter NDH 2000 장비를 이용하여 2.5 mm 두께의 시편에 대해 투명도(haze)를 측정하였다.
- [121]

[122] [표1]

		실시예				
		1	2	3	4	5
(A)(중량%)	(A1)	29	29	29	29	29
	(A2-1)	60	60	60	60	60
	(A2-2)	11	11	11	11	11
(B)(중량부)	(B1)	10	20	30	20	20
	(B2)	-	-	-	-	-
(C) (중량부)		0.05	0.05	0.05	0.01	0.2
(D) (중량부)		-	-	-	-	-
항균 활성치(대장균)		4.1	6.4	6.1	4.1	6.3
항균 활성치(포도상구균)		3.3	4	4	2.3	4
표면 저항 값(Ω -cm)		4.8×10^8	2.4×10^9	4×10^8	2.3×10^9	2.6×10^9
노치 아이조드 충격강도(kgf-cm/cm)		18.1	21.3	15.7	19.9	18.9
투명도 (Haze)		9.8	14.8	23.1	12.1	31.7

[123] * 중량부: (A) 100 중량부에 대한 중량부

[124] [표2]

		비교예					
		1	2	3	4	5	6
(A)(중량 %)	(A1)	29	29	29	29	29	29
	(A2-1)	60	60	60	60	60	60
	(A2-2)	11	11	11	11	11	11
(B)(중량 부)	(B1)	5	35	20	20	-	20
	(B2)	-	-	-	-	20	-
(C) (중량부)		0.05	0.05	0.005	4	0.05	-
(D) (중량부)		-	-	-	-	-	0.05
항균 활성치(대장균)		2.1	6.1	1.1	6.8	1.1	0.6
항균 활성치(포도상구균)		0.3	4	0.3	4	0.2	0.2
표면 저항 값(Ω -cm)		4.8×10^{11}	4.2×10^8	2.1×10^9	2.6×10^9	4.8×10^{13} 이상	2.4×10^9
노치 아이조드 충격강도(kgf-cm/cm)		17.1	12.1	20.1	19.5	17.2	19.6
투명도 (Haze)		8.7	28.6	11.9	50.7	30.2	10.2

[125] * 중량부: (A) 100 중량부에 대한 중량부

[126]

[127] 상기 결과로부터, 본 발명의 열가소성 수지 조성물은 항균성, 대전방지성, 내충격성 등이 모두 우수함을 알 수 있다.

[128] 반면, 대전방지제를 소량 사용한 비교예 1의 경우, 대전방지성이 저하되고, 측정 저항값이 측정 범위를 넘어서는 수준이며, 항균성(포도상구균)도 크게저하됨을 알 수 있고, 대전방지제를 과량 사용한 비교예 2의 경우, 내충격성이 저하됨을 알 수 있으며, 산화아연을 소량 사용한 비교예 3의 경우, 항균성이 크게 저하되었음을 알 수 있고, 산화아연을 과량 사용한 비교예 4의 경우, 투명성에 있어서 거의 불투명한 상태임을 확인할 수 있다. 또한, 대전방지제(B2)를 적용한 비교예 5의 경우, 대전방지성, 항균성 등이 저하되었음을 알 수 있고, 항균제로서, 산화티타늄을 적용한 비교예 6의 경우, 항균성이 크게 저하되었음을 알 수 있다.

[129]

[130] 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 약 100 중량부; 대전방지제 약 10 내지 약 30 중량부; 및 산화아연 약 0.01 내지 약 2 중량부를 포함하며, 상기 대전방지제는 폴리에테르에스테르아미드 블록 공중합체, 폴리알킬렌글리콜 및 폴리아미드 중 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 열가소성 수지 조성물.
- [청구항 2] 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 3] 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 4] 제1항에 있어서, 상기 고무변성 비닐계 그래프트 공중합체는 상기 열가소성 수지 100 중량% 중 약 20 내지 약 50 중량%로 포함되고, 상기 방향족 비닐계 공중합체 수지는 상기 열가소성 수지 100 중량% 중 약 50 내지 약 80 중량%로 포함되는 것을 특징으로 하는 열가소성 수지 조성물.
- [청구항 5] 제1항에 있어서, 상기 산화아연은 평균 입자 크기가 약 0.2 내지 약 3 μm 이고, 비표면적 BET가 약 1 내지 약 10 m^2/g 인 것을 특징으로 하는 열가소성 수지 조성물.
- [청구항 6] 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 내지 약 1인 것을 특징으로 하는 열가소성 수지 조성물.
- [청구항 7] 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 8] 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 6.5인 것을 특징으로 하는 열가소성 수지 조성물.

- [청구항 9] 제1항에 있어서, 상기 열가소성 수지 조성물은 ASTM D257에 의거하여 측정된 표면저항 값이 약 1×10^6 내지 약 $1 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 인 것을 특징으로 하는 열가소성 수지 조성물.
- [청구항 10] 제1항에 있어서, 상기 열가소성 수지 조성물은 ASTM D256에 의거하여 측정된 1/4" 두께 시편의 노치 아이조드 충격강도가 약 15 내지 약 25 kgf·cm/cm인 것을 특징으로 하는 열가소성 수지 조성물.
- [청구항 11] 제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 따른 열가소성 수지 조성물로부터 형성되는 것을 특징으로 하는 성형품.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2017/015364

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L 51/04(2006.01)i, C08L 25/08(2006.01)i, C08F 279/04(2006.01)i, C08K 3/22(2006.01)i, C08K 5/00(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 51/04; A01N 59/16; C08L 101/00; C08L 25/04; C08L 69/00; A01N 25/10; C08K 3/02; A01N 59/14; C08K 3/22; C08L 25/08; C08F 279/04; C08K 5/00

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 aboveElectronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: aromatic vinyl-based compound, cyanide vinyl-based compound, acrylic(silane) compound, antistatic agent, zinc oxide, antibiosis

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2009-161758 A (CHEIL INDUSTRIES INC.) 23 July 2009 See paragraphs [0009], [0018], [0040], [0041], [0062], [0074], [0075], [0083]-[0087], [0093], [0102], [0105]-[0115]; claims 1, 2, 5, 6, 16; table 1.	1-11
Y	JP 08-217936 A (JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO., LTD.) 27 August 1996 See abstract; paragraphs [0004]-[0014], [0020], [0034]; claim 1; and tables 1, 5.	1-11
Y	JP 11-263705 A (NISSHIN STEEL CO., LTD. et al.) 28 September 1999 See abstract; paragraphs [0009], [0021]-[0033]; and claim 4.	1-11
A	JP 2011-506722 A (BASF SE.) 03 March 2011 See the entire document.	1-11
A	JP 09-157512 A (DENKI KAGAKU KOGYO KK.) 17 June 1997 See the entire document.	1-11



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

16 APRIL 2018 (16.04.2018)

Date of mailing of the international search report

16 APRIL 2018 (16.04.2018)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Sconsa-ro, Daejeon 302-701,
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/KR2017/015364

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
JP 2009-161758 A	23/07/2009	CN 101691448 A KR 10-1233383 B1 KR 10-2009-0073977 A US 2009-0166593 A1	07/04/2010 15/02/2013 03/07/2009 02/07/2009
JP 08-217936 A	27/08/1996	NONE	
JP 11-263705 A	28/09/1999	NONE	
JP 2011-506722 A	03/03/2011	CN 101990555 A CO 6280544 A2 EP 2225315 A1 EP 2225315 B1 ES 2379211 T3 JP 5595279 B2 KR 10-1608094 B1 KR 10-2010-0101673 A US 2011-0015297 A1 US 9150701 B2 WO 2009-080548 A1	23/03/2011 20/05/2011 08/09/2010 08/02/2012 23/04/2012 24/09/2014 31/03/2016 17/09/2010 20/01/2011 06/10/2015 02/07/2009
JP 09-157512 A	17/06/1997	NONE	

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))
C08L 51/04(2006.01)i, C08L 25/08(2006.01)i, C08F 279/04(2006.01)i, C08K 3/22(2006.01)i, C08K 5/00(2006.01)i

B. 조사된 분야
 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)
 C08L 51/04; A01N 59/16; C08L 101/00; C08L 25/04; C08L 69/00; A01N 25/10; C08K 3/02; A01N 59/14; C08K 3/22; C08L 25/08; C08F 279/04; C08K 5/00

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: 방향족 비닐계 화합물, 시안화 비닐계 화합물, 아크릴계(실란계) 화합물, 대전방지제, 산화아연, 향균성


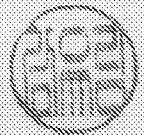
C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	JP 2009-161758 A (CHEIL INDUSTRIES INC.) 2009.07.23 단락 [0009], [0018], [0040], [0041], [0062], [0074], [0075], [0083]-[0087], [0093], [0102], [0105]-[0115]; 청구항 제1항, 제2항, 제5항, 제6항, 제16항 ; 표 1 참조.	1-11
Y	JP 08-217936 A (JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO. LTD.) 1996.08.27 요약; 단락 [0004]-[0014], [0020], [0034]; 청구항 제1항; 및 표 1, 5 참조.	1-11
Y	JP 11-263705 A (NISSHIN STEEL CO., LTD. 등) 1999.09.28 요약; 단락 [0009], [0021]-[0033]; 및 청구항 제4항 참조.	1-11
A	JP 2011-506722 A (BASF SE) 2011.03.03 전체 문헌 참조.	1-11
A	JP 09-157512 A (DENKI KAGAKU KOGYO KK) 1997.06.17 전체 문헌 참조.	1-11

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
 “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 신구성 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 04월 16일 (16.04.2018)	국제조사보고서 발송일 2018년 04월 16일 (16.04.2018)
--	---

ISA/KR의 명칭 및 우편주소  대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578	심사관 감유림 전화번호 +82-42-481-3516	
--	------------------------------------	---

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
JP 2009-161758 A	2009/07/23	CN 101691448 A KR 10-1233383 B1 KR 10-2009-0073977 A US 2009-0166593 A1	2010/04/07 2013/02/15 2009/07/03 2009/07/02
JP 08-217936 A	1996/08/27	없음	
JP 11-263705 A	1999/09/28	없음	
JP 2011-506722 A	2011/03/03	CN 101990555 A CO 6280544 A2 EP 2225315 A1 EP 2225315 B1 ES 2379211 T3 JP 5595279 B2 KR 10-1608094 B1 KR 10-2010-0101673 A US 2011-0015297 A1 US 9150701 B2 WO 2009-080548 A1	2011/03/23 2011/05/20 2010/09/08 2012/02/08 2012/04/23 2014/09/24 2016/03/31 2010/09/17 2011/01/20 2015/10/06 2009/07/02
JP 09-157512 A	1997/06/17	없음	