



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 202227548 A

(43)公開日：中華民國 111 (2022) 年 07 月 16 日

(21)申請案號：110131332

(22)申請日：中華民國 110 (2021) 年 08 月 24 日

(51)Int. Cl.：

C08L25/12 (2006.01)

C08L55/02 (2006.01)

C08L77/00 (2006.01)

C08L77/12 (2006.01)

C08K3/015 (2018.01)

C08K3/08 (2006.01)

C08K3/22 (2006.01)

C08K3/32 (2006.01)

(30)優先權：2020/10/14 南韓

10-2020-0132479

(71)申請人：南韓商 L G 化學股份有限公司 (南韓) LG CHEM, LTD. (KR)

南韓

(72)發明人：金成均 KIM, SEONGKYUN (KR)；金瑞和 KIM, SEO HWA (KR)；姜秉逸 KANG, BYOUNG IL (KR)；韓世鎮 HAN, SEJIN (KR)；金榮民 KIM, YOUNGMIN (KR)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：14 項 圖式數：0 共 29 頁

(54)名稱

熱塑性樹脂組成物，彼之製法，及含彼之模製物件

(57)摘要

本發明係關於熱塑性樹脂組成物、彼之製法，及含彼之模製物件。更特別地，本發明係關於熱塑性樹脂組成物，其包括 100 重量份的基礎樹脂(A)，其包括丙烯腈化合物-共軛二烯化合物-芳族乙烯基化合物接枝共聚物(A-1)和芳族乙烯基化合物-丙烯腈化合物共聚物(A-2)；0.1 至 32 重量份的聚合物(B)，其重量平均分子量大於 500,000g/mol 且含有未共用的電子對；0.1 至 5 重量份的無機抗菌劑(C)，其包括選自由磷酸鹽玻璃、矽石凝膠、磷酸鈣、和磷酸鋅鈉所組成之群組中之一或多種載體；和 0.2 至 10 重量份之 BET 表面積為 28m²/g 或更高的氧化鋅(D)、該熱塑性樹脂組成物之製法、和包括該熱塑性樹脂組成物之模製物件。

本發明具有提供不具人體毒性、並具有優異的熱安定性、初始抗菌性、和抗菌持久性之熱塑性樹脂組成物、彼之製法、和包括彼之模製物件的效果。除了這些優點以外，本發明之熱塑性樹脂組成物被射出時，沒有氣體缺陷也沒有剝離現象。

The present invention relates to a thermoplastic resin composition, a method of preparing the same, and a molded article including the same. More particularly, the present invention relates to a thermoplastic resin composition including 100 parts by weight of a base resin (A) including a vinyl cyanide compound-conjugated diene compound-aromatic vinyl compound graft copolymer (A-1) and an aromatic vinyl compound-vinyl cyanide compound copolymer (A-2); 0.1 to 32 parts by weight of a polymer (B) having a weight average molecular weight of greater than 500,000 g/mol and containing an unshared electron pair; 0.1 to 5 parts by weight of an inorganic antibacterial agent (C) including one or more carriers selected from the group consisting of phosphate glass, silica gel, calcium phosphate, and zirconium sodium phosphate; and 0.2 to 10 parts by weight of zinc oxide (D) having a BET surface area of 28 m²/g or more, a method of preparing the thermoplastic resin composition, and a molded article including the thermoplastic resin composition.

The present invention has an effect of providing a thermoplastic resin composition having no human toxicity, and having excellent thermal stability, initial antibacterial properties, and antibacterial durability; a method of preparing the same, and a molded article including the same. In addition to these advantages, the thermoplastic resin composition of the present invention has neither a gas defect nor exhibits a peeling phenomenon when being injected.

【發明摘要】

【中文發明名稱】

熱塑性樹脂組成物，彼之製法，及含彼之模製物件

【英文發明名稱】

THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION, METHOD OF
PREPARING THE SAME, AND MOLDED ARTICLE INCLUDING
THE SAME

【中文】

本發明係關於熱塑性樹脂組成物、彼之製法，及含彼之模製物件。更特別地，本發明係關於熱塑性樹脂組成物，其包括100重量份的基礎樹脂(A)，其包括丙烯腈化合物-共軛二烯化合物-芳族乙烯基化合物接枝共聚物(A-1)和芳族乙烯基化合物-丙烯腈化合物共聚物(A-2)；0.1至32重量份的聚合物(B)，其重量平均分子量大於500,000g/mol且含有未共用的電子對；0.1至5重量份的無機抗菌劑(C)，其包括選自由磷酸鹽玻璃、矽石凝膠、磷酸鈣、和磷酸鋇鈉所組成之群組中之一或多種載體；和0.2至10重量份之BET表面積為28m²/g或更高的氧化鋅(D)、該熱塑性樹脂組成物之製法、和包括該熱塑性樹脂組成物之模製物件。

本發明具有提供不具有人體毒性、並具有優異的熱安定性、初始抗菌性、和抗菌持久性之熱塑性樹脂組成物、彼之製法、和包括彼之模製物件的效果。除了這些優點以外，本發明之熱塑性樹脂組成物被射出時，沒有氣體缺陷也沒有剝離現象。

【英文】

The present invention relates to a thermoplastic resin composition, a method of preparing the same, and a molded article including the same. More particularly, the present invention relates to a thermoplastic resin composition including 100 parts by weight of a base resin (A) including a vinyl cyanide compound-conjugated diene compound-aromatic vinyl compound graft copolymer (A-1) and an aromatic vinyl compound-vinyl cyanide compound copolymer (A-2); 0.1 to 32 parts by weight of a polymer (B) having a weight average molecular weight of greater than 500,000 g/mol and containing an unshared electron pair; 0.1 to 5 parts by weight of an inorganic antibacterial agent (C) including one or more carriers selected from the group consisting of phosphate glass, silica gel, calcium phosphate, and zirconium sodium phosphate; and 0.2 to 10 parts by weight of zinc oxide (D) having a BET surface area of 28 m²/g or more, a method of preparing the thermoplastic resin composition, and a molded article including the thermoplastic resin composition.

The present invention has an effect of providing a thermoplastic resin composition having no human toxicity,

and having excellent thermal stability, initial antibacterial properties, and antibacterial durability; a method of preparing the same, and a molded article including the same. In addition to these advantages, the thermoplastic resin composition of the present invention has neither a gas defect nor exhibits a peeling phenomenon when being injected.

【指定代表圖】無

【代表圖之符號簡單說明】無

【特徵化學式】無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

熱塑性樹脂組成物，彼之製法，及含彼之模製物件

【英文發明名稱】

THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION, METHOD OF
PREPARING THE SAME, AND MOLDED ARTICLE INCLUDING
THE SAME

【技術領域】

【0001】本發明係關於熱塑性樹脂組成物、彼之製法，及含彼之模製物件。更明確言之，本發明之熱塑性樹脂組成物不具有人體毒性、並具有優異的熱安定性、初始抗菌性、和抗菌持續性。此外，該熱塑性樹脂組成物被射出時，沒有氣體缺陷也沒有剝離現象。

【先前技術】

【0002】近年來，隨著對於個人健康和衛生的感興趣及收入水平的提高，儘管具有抗菌功能的熱塑性樹脂產品的價格高昂，對於該產品的需求仍提高。據此，對於能夠自家庭用品和家電用品的表面移除細菌或抑制細菌活性之抗菌型熱塑性樹脂產品的需求提高。此外，須開發具有改良的安定性和可靠性之功能性抗菌材料。

【0003】為製備抗菌的ABS樹脂，必須添加抗菌劑。

此處，抗菌劑被歸類為有機抗菌劑和無機抗菌劑。

【0004】該有機抗菌劑具有優異的初始抗菌性，但對人體有毒。此外，該有機抗菌劑可於高溫加工時分解，因而損失其抗菌效果。此外，該有機抗菌劑的抗菌持續性短，其應用範圍因此而極端受限。

【0005】該無機抗菌劑具有優異的熱安定性，但可在加工期間內分散或褪色。此外，該無機抗菌劑因為抗菌金屬離子的迅速沖提而造成抗菌持續性低，其應用範圍因此而極端受限。

【0006】因此，急須開發具有優異的初始抗菌性和抗菌持續性且同時有效率地執行該熱塑性樹脂的原始功能之熱塑性樹脂。

[先前技術文件]

[專利文件]

KR 10-2004-0054985 A

【發明內容】

所欲解決技術問題

【0007】因此，鑑於以上問題進行本發明，且本發明的一個目的是提供不具有人體毒性、並具有優異的熱安定性、初始抗菌性、和抗菌持續性之熱塑性樹脂組成物；彼之製法；和含彼之模製物件。除了這些優點以外，本發明之熱塑性樹脂組成物被射出時，沒有氣體缺陷也沒有剝離

現象。

上述和其他目的可以藉由以下描述的本發明來實現。

解決問題之技術手段

【0008】根據本發明的一方面，提出熱塑性樹脂組成物，其包括100重量份的基礎樹脂(A)，其包括丙烯酸化合物-共軛二烯化合物-芳族乙烯基化合物接枝共聚物(A-1)和芳族乙烯基化合物-丙烯酸化合物共聚物(A-2)；0.1至32重量份的聚合物(B)，其重量平均分子量大於500,000g/mol且含有未共用的電子對；0.1至5重量份的無機抗菌劑(C)，其包括選自由磷酸鹽玻璃、矽石凝膠、磷酸鈣、和磷酸鋇鈉所組成之群組中之一或多種載體；和0.2至10重量份之BET表面積為28m²/g或更高的氧化鋅(D)。

【0009】根據本發明的另一方面，提出一種製備熱塑性樹脂組成物之方法，該方法包括捏和及擠出100重量份的基礎樹脂(A)，其包括丙烯酸化合物-共軛二烯化合物-芳族乙烯基化合物接枝共聚物(A-1)和芳族乙烯基化合物-丙烯酸化合物共聚物(A-2)；0.1至32重量份的聚合物(B)，其重量平均分子量大於500,000g/mol且含有未共用的電子對；0.1至5重量份的無機抗菌劑(C)，其包括選自由磷酸鹽玻璃、矽石凝膠、磷酸鈣、和磷酸鋇鈉所組成之群組中之一或多種載體；和0.2至10重量份之BET表面積為28m²/g或更高的氧化鋅(D)。

【0010】根據本發明的又另一方面，提出包括本發明

之熱塑性樹脂組成物之模製物件。

發明對照先前技術之功效

【0011】本發明具有提出熱塑性樹脂組成物、彼之製法、及含彼之模製物件的效果。根據本發明，該熱塑性樹脂組成物不具有人體毒性、並具有優異的熱安定性、初始抗菌性、和抗菌持續性。此外，該熱塑性樹脂組成物被射出時，沒有氣體缺陷也沒有剝離現象。

【實施方式】

【0012】下文中，將詳細描述本發明之熱塑性樹脂組成物、彼之製法、和含彼之模製物件。

【0013】本案發明人證實，當聚合物僅具有欠佳的抗菌持續性，具有大於500,000g/mol的重量平均分子量，並含有未共用電子對；無機抗菌劑，其包括選自由磷酸鹽玻璃、矽石凝膠、磷酸鈣、和磷酸鋯鈉所組成之群組中之一或多種載體；和具有預定BET表面積的氧化鋅添加至包括預定含量比例的丙烯腈化合物-共軛二烯化合物-芳族乙烯基化合物接枝共聚物和芳族乙烯基化合物-丙烯腈化合物共聚物之基礎樹脂中，因為介於該水溶性無機抗菌劑和該非水溶性氧化鋅之間的有機鍵及藉該聚(醚酯醯胺)樹脂的未共用電子對而與金屬離子形成的配位共價鍵之增效效果，該金屬離子的沖提速率降低，藉此顯著提高初始抗菌性和抗菌持續性。基於這些結果，本案發明人進行進一步

研究以完成本發明。

【0014】本發明之熱塑性樹脂組成物包括100重量份的基礎樹脂(A)，其包括丙烯腈化合物-共軛二烯化合物-芳族乙烯基化合物接枝共聚物(A-1)和芳族乙烯基化合物-丙烯腈化合物共聚物(A-2)；0.1至32重量份的聚合物(B)，其重量平均分子量大於500,000g/mol且含有未共用的電子對；0.1至5重量份的無機抗菌劑(C)，其包括選自由磷酸鹽玻璃、矽石凝膠、磷酸鈣、和磷酸鋇鈉所組成之群組中之一或多種載體；和0.2至10重量份之BET表面積為28m²/g或更高的氧化鋅(D)。此情況中，該熱塑性樹脂組成物不具有人體毒性、並具有優異的熱安定性、初始抗菌性、和抗菌持續性。此外，該熱塑性樹脂組成物被射出時，沒有氣體缺陷也沒有剝離現象。

【0015】下文中，將詳細描述構成本發明之熱塑性樹脂組成物的各組份。

【0016】[1] A-1) 丙烯腈化合物-共軛二烯化合物-芳族乙烯基化合物接枝共聚物

【0017】以該基礎樹脂總重計，該丙烯腈化合物-共軛二烯化合物-芳族乙烯基化合物接枝共聚物(A-1)的含量較佳為20至40重量%，更佳為20至35重量%，又更佳為25至35重量%，又更佳為25至30重量%。

【0018】該丙烯腈化合物-共軛二烯化合物-芳族乙烯基化合物接枝共聚物(A-1)較佳地為將丙烯腈化合物和芳族乙烯基化合物接枝聚合於包括共軛二烯化合物的共軛二

烯橡膠上而製得的共聚物。

【0019】該共軛二烯橡膠的平均粒徑較佳為0.05至0.5 μm ，更佳為0.2至0.5 μm ，又更佳為0.25至0.45 μm ，又更佳為0.3 μm 至0.4 μm 。

【0020】本文中，平均粒徑可藉動態光散射測量，且明確言之，可以使用Nicomp 380粒子尺寸分析儀(製造商：PSS)以高斯(Gaussian)模式以強度值測得。

【0021】此外，本文中，該平均粒徑可為藉動態光散射測量的粒子尺寸分佈中之算術平均粒徑，明確言之，散射強度平均粒徑。

【0022】例如，該丙烯腈化合物可包括選自由以下所組成之群組中之一或多者：丙烯腈、甲基丙烯腈、乙基丙烯腈、和彼等的衍生物，較佳為丙烯腈。

【0023】本文中，化合物之衍生物可以是指以另一類型的基團(如，烷基或鹵基)取代該化合物的至少一個氫而得到的物質。

【0024】以該接枝共聚物(A-1)總重計，該丙烯腈化合物的含量較佳為3至25重量%，更佳為5至20重量%。

【0025】例如，該共軛二烯化合物可包括選自由下列所組成之群組中之一或多者：1,3-丁二烯、異戊二烯、氯丁二烯、和間戊二烯，較佳者為1,3-丁二烯。

【0026】以該接枝共聚物(A-1)總重計，該共軛二烯化合物的含量較佳為50至80重量%，更佳為55至70重量%。

【0027】該共軛二烯橡膠是指聚合具有雙鍵和單鍵交替排列的結構之共軛二烯化合物而製得的聚合物或共聚物。較佳地，該共軛二烯橡膠包括選自由下列所組成之群組中之一或多者：丁二烯聚合物、丁二烯-苯乙烯共聚物、和丁二烯-丙烯腈共聚物。

【0028】例如，該芳族乙烯基化合物可包括選自由下列所組成之群組中之一或多者：苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、對-甲基苯乙烯、鄰-甲基苯乙烯、對-乙基苯乙烯、乙烯基甲苯、和彼等的衍生物。

【0029】以該接枝共聚物(A-1)總重計，該芳族乙烯基化合物的含量較佳為25至50重量%，更佳為25至40重量%。

【0030】該接枝共聚物(A-1)可以無特別限制地藉此領域中常用的製法製得。較佳地，該接枝共聚物(A-1)係藉乳化聚合反應製得。此情況中，由於提高的接枝效率，機械性和加工性可為優異。

【0031】 [2] A-2) 芳族乙烯基化合物-丙烯腈化合物共聚物

【0032】本發明之該芳族乙烯基化合物-丙烯腈化合物共聚物(A-2)的含量較佳為60至80重量%，更佳為65至80重量%，又更佳為65至75重量%，又更佳為70至75重量%。

【0033】該芳族乙烯基化合物-丙烯腈化合物共聚物(A-2)較佳地為包括55至85重量%的芳族乙烯基化合物和15

至45重量%的丙烯酸化合物之共聚物，更佳地為包括55至75重量%的芳族乙烯基化合物和25至45重量%的丙烯酸化合物之共聚物，又更佳地為包括60至70重量%的芳族乙烯基化合物和30至40重量%的丙烯酸化合物之共聚物。

【0034】例如，該芳族乙烯基化合物可包括選自由下列所組成之群組中之一或多者：苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、對-甲基苯乙烯、鄰-乙基苯乙烯、對-乙基苯乙烯、乙烯基甲苯、和彼等之衍生物，較佳者為苯乙烯。

【0035】例如，該丙烯酸化合物可包括選自由下列所組成之群組中之一或多者：丙烯酸、甲基丙烯酸、乙基丙烯酸、和彼等之衍生物，較佳者為丙烯酸。

【0036】該芳族乙烯基化合物-丙烯酸化合物共聚物(A-2)的重量平均分子量較佳為50,000至200,000g/mol，更佳為60,000至180,000g/mol，又更佳為70,000至150,000g/mol。

【0037】本文中，例如，測量重量平均分子量時，樹脂溶於四氫呋喃(THF)中至1mg/ml的濃度並使用0.45 μ m的針筒過濾器過濾。然後，藉凝膠滲透層析術(GPC)測量重量平均分子量。

【0038】該芳族乙烯基化合物-丙烯酸化合物共聚物(A-2)可以無特別限制地使用此領域中常用的製法製得。較佳地，該芳族乙烯基化合物-丙烯酸化合物共聚物(A-2)藉連續整體聚合反應製得。此情況中，可降低製備成本，且機械性可為優異。

【0039】 [3] B) 含有未共用電子對之聚合物

【0040】 例如，以100重量份的該基礎樹脂計，本發明之含有未共用電子對之聚合物(B)的含量可為0.1至32重量份，較佳為0.1至30重量份。在此範圍內，金屬離子自該無機抗菌劑和該氧化鋅的沖提速率可大幅降低，因而大幅提高抗菌持續性。此情況中，藉該無機抗菌劑和該聚(醚酯醯胺)樹脂的未共用電子對之間的配位共價鍵及該氧化鋅的該金屬離子和該聚(醚酯醯胺)樹脂的未共用電子對之間的配位共價鍵，該金屬離子自該熱塑性樹脂組成物的沖提速率可大幅降低，藉此改良抗菌持續性。

【0041】 藉凝膠滲透層析術(GPC)測量，該含有未共用電子對之聚合物(B)的重量平均分子量較佳地高於500,000g/mol，更佳地為510,000g/mol或更高，又更佳地為600,000g/mol或更高，又更佳地為660,000g/mol或更高，又更佳地為700,000g/mol或更高，作為明確例子，重量平均分子量高於500,000g/mol且低於或等於1,000,000g/mol，作為較佳例子，510,000至1,000,000g/mol，作為更佳的例子，600,000至1,000,000g/mol，作為又更佳的例子，660,000至1,000,000 g/mol。在此範圍內，金屬離子自該無機抗菌劑和該氧化鋅的沖提速率可大幅降低，藉此大幅提高抗菌持續性。

【0042】 當該含有未共用電子對的聚合物(B)進行¹³C NMR測量時，對應於羥基、醚基、酯基、和醯胺基的峰的積分值總和B與CH₂峰的積分值總和A的比B/A可為0.01至

1.0，較佳為 0.1 至 1.0，更佳為 0.2 至 0.9，又更佳為 0.3 至 0.9，又更佳為 0.3 至 0.6。在此範圍內，金屬離子自該無機抗菌劑和該氧化鋅的沖提速率可大幅降低，藉此大幅提高抗菌持續性。

【0043】該含有未共用電子對的聚合物(B)係具有醚、酯、醯胺、胺、和羥基官能基中之至少一者之聚合物的通稱。例如，該聚合物(B)可包括選自由下列所組成之群組中之一或多者：聚(醚酯醯胺)樹脂、聚(醚醯胺)嵌段共聚物、聚(酯醯胺)嵌段共聚物、聚(醚酯)嵌段共聚物、聚醚樹脂、聚酯樹脂、和聚醯胺樹脂。在此範圍內，金屬離子自該無機抗菌劑和該氧化鋅的沖提速率可大幅降低，藉此大幅提高抗菌持續性。

【0044】只要該樹脂和該共聚物依循本發明之定義，本發明所屬領域內常用的樹脂或共聚物可以無特別限制地被用來作為該聚(醚酯醯胺)樹脂、該聚(醚醯胺)嵌段共聚物、該聚(酯醯胺)嵌段共聚物、該聚(醚酯)嵌段共聚物、該聚醚樹脂、該聚酯樹脂、和該聚醯胺樹脂。

【0045】該聚醯胺樹脂較佳地包括尼龍 6、尼龍 66、或彼等之混合物。

【0046】例如，該聚(醚酯醯胺)樹脂可為聚(醚酯醯胺)嵌段共聚物，較佳為胺基羧酸、內醯胺、或具 6 或更多個碳原子的二胺-二羧酸酯；及包括聚伸烷二醇和，必要時，具 4 至 20 個碳原子的二羧酸之反應混合物的嵌段共聚物。

【0047】例如，該胺基羧酸、內醯胺、或具6或更多個碳原子的二胺-二羧酸酯可包括選自由下列所組成之群組中之一或多者：胺基羧酸，如， ω -胺基己酸、 ω -胺基庚酸、 ω -胺基辛酸、 ω -胺基苦味酸、 ω -胺基癸酸、1,1-胺基十一酸、1,2-胺基十二酸；內醯胺，如，己內醯胺、庚內醯胺、辛內醯胺、月桂基內醯胺；和二胺-二羧酸酯，如，己二胺-己二酸酯和己二胺-異酞酸酯，較佳地包括選自由下列所組成之群組中之一或多者：1,2-胺基十二酸、己內醯胺、和己二胺-己二酸酯。

【0048】例如，該伸烷二醇可包括選自由下列所組成之群組中之一或多者：聚乙二醇、聚(1,2-和1,3-丙二醇)、聚丁二醇、聚己二醇、乙二醇與丙二醇的嵌段或無規共聚物、及乙二醇和四氫呋喃的共聚物，較佳地包括聚乙二醇、乙二醇與丙二醇的共聚物、或彼等之混合物。

【0049】例如，該具4至20個碳原子的二羧酸可包括選自由下列所組成之群組中之一或多者：對酞酸、1,4-環己羧酸、癸二酸、己二酸、和十二基羧酸。

【0050】作為另一例子，介於該胺基羧酸、內醯胺、或具6或更多個碳原子的二胺-二羧酸酯與該聚伸烷二醇之間的該鍵是酯鍵，介於該胺基羧酸、內醯胺、或具6或更多個碳原子的二胺-二羧酸酯與該具4至20個碳原子的二羧酸之間的該鍵是醯胺鍵，而介於該聚伸烷二醇與該具4至20個碳原子的二羧酸之間的該鍵是酯鍵。

【0051】例如，該聚(醯酯醯胺)樹脂可為包括5至95

重量%的胺基羧酸、內醯胺、或具6或更多個碳原子的二胺-二羧酸酯和5至95重量%的聚伸烷二醇之嵌段共聚物。

【0052】作為另一個例子，該聚(醚酯醯胺)樹脂可為包括5至65重量%的胺基羧酸、內醯胺、或具6或更多個碳原子的二胺-二羧酸和35至65重量%的聚伸烷二醇之嵌段共聚物。

【0053】例如，以總重為100重量份的該胺基羧酸、內醯胺、或具6或更多個碳原子的二胺-二羧酸酯和該聚伸烷二醇計，該聚(醚酯醯胺)樹脂可包括70重量份或更低，更佳地5至65重量份之具4至20個碳原子的二羧酸。

【0054】該含有未共用電子對的聚合物(B)可以無特別限制地藉本發明所屬領域中常用的合成方法製得，只要該合成方法遵循本發明之定義即可。

【0055】 [4] C) 無機抗菌劑

【0056】以100重量份的該基礎樹脂計，本發明之該無機抗菌劑(C)的含量較佳為0.1至5重量份，更佳為0.1至3重量份，又更佳為0.1至1重量份，又更佳為0.1至0.9重量份，又更佳為0.1至0.5重量份，又更佳為0.2至0.5重量份，最佳為0.2至0.4重量份。

【0057】本文中，該無機抗菌劑較佳地為包括選自由下列所組成之群組中之一或多種載體之無機抗菌劑：磷酸鹽玻璃、矽石凝膠、磷酸鈣、和磷酸鋇鈉，且較佳地藉以銀、鋅、銅、汞、或錫離子等(其為抗菌性金屬離子(活性成分))部分或完全取代該載體中之可交換的離子而製得。

【0058】該無機抗菌劑(C)較佳地包括選自由以下所組成之群組中之一或多者：以銀(Ag)為底的無機抗菌劑；以鋅(Zn)為底的無機抗菌劑；和以銀和鋅之混合物為底的無機抗菌劑。

【0059】可以無特別限制地使用含有銀組份的無機抗菌劑作為該以銀(Ag)為底的無機抗菌劑。較佳地，該以銀(Ag)為底的無機抗菌劑係含有銀組份的載體。

【0060】可以無特別限制地使用含有鋅組份的無機抗菌劑作為該以鋅(Zn)為底的無機抗菌劑。較佳地，該以鋅(Zn)為底的無機抗菌劑係含有鋅組份的載體。

【0061】可以無特別限制地使用含有銀和鋅組份的無機抗菌劑作為該以銀和鋅之混合物為底的無機抗菌劑。較佳地，該以銀和鋅之混合物為底的無機抗菌劑係含有銀和鋅組份的載體。

【0062】該銀和鋅組份係該無機抗菌劑的活性成分。以該無機抗菌劑總重計，該銀和鋅組份的含量較佳為0.1至5重量%，更佳為1至5重量%，又更佳為2至5重量%。

【0063】在該載體中，該活性成分較佳地經離子化。

【0064】該載體較佳地包括選自由以下所組成之群組中之一或多者：沸石、磷酸鹽玻璃、矽石凝膠、磷酸鈣、磷酸鋯、和磷酸鋯鈉。更佳地，該載體為磷酸鹽玻璃、矽石凝膠、或彼等之混合物。

【0065】[5] D) BET表面積為 $28\text{m}^2/\text{g}$ 或更高的氧化鋅

【0066】例如，以總共100重量份的該基礎樹脂計，

本發明之該BET表面積為 $28\text{m}^2/\text{g}$ 或更高的氧化鋅(D)的含量可為0.2至10重量份，較佳為0.4至10重量份，更佳為0.4至5重量份，又更佳為0.4至4.5重量份，又更佳為0.5至4重量份。

【0067】該氧化鋅(D)的BET表面積較佳為28至 $50\text{m}^2/\text{g}$ ，更佳為30至 $50\text{m}^2/\text{g}$ ，又更佳為30至 $45\text{m}^2/\text{g}$ ，又更佳為35至 $45\text{m}^2/\text{g}$ 。

【0068】本文中，該BET表面積可以使用BET分析設備(表面積和孔隙度分析儀ASAP 2020, Micromeritics Co.)根據氮氣吸附法測量。

【0069】可以無特別限制地使用本發明所屬領域中常用的氧化鋅作為該BET表面積為 $28\text{m}^2/\text{g}$ 或更高的氧化鋅(D)，只要該氧化鋅遵循本發明之定義即可。

【0070】[6] 熱塑性樹脂組成物

【0071】例如，在根據JIS Z 2801抗菌評估方法的前處理之後，本發明之熱塑性樹脂組成物的抗菌持久性可為2.0或更高，較佳為2.5或更高，更佳為2.8或更高，作為明確例子，2.5至7，作為較佳例子，2.8至7。

【0072】例如，在根據JIS Z 2801抗菌評估方法的酸處理之後，該熱塑性樹脂組成物的抗菌持續性可為2.0或更高，較佳為2.4或更高，作為較佳例子，2.4至7。

【0073】例如，在根據JIS Z 2801抗菌評估方法的鹼處理之後，該熱塑性樹脂組成物的抗菌持續性可為2.0或更高，較佳為2.2或更高，更佳為2.3或更高，作為較佳例

子，2.2至7，作為更佳例子，2.3至7。

【0074】該熱塑性樹脂組成物較佳地作為家用電器或家用品的材料，更佳地，作為家用電器的材料。

【0075】必要時，該熱塑性樹脂組成物可以另外包括0.01至5重量份、0.05至3重量份、0.1至2重量份、或0.5至1重量份之選自由以下所組成之群組中之一或多者：熱安定劑、光安定劑、染料、著色劑、脫模劑、抗靜電劑、加工助劑、金屬去活化劑、阻燃劑、煙霧抑制劑、抗滴落劑、抗摩擦劑、和抗磨劑。在此範圍內，可實現本發明之該熱塑性樹脂組成物所須的物理性質且未損及其固有的物理性質。

【0076】[7] 熱塑性樹脂組成物之製法

【0077】本發明之熱塑性樹脂組成物之製法的步驟包括捏和及擠出100重量份的基礎樹脂(A)，其包含丙烯腈化合物-共軛二烯化合物-芳族乙烯基化合物接枝共聚物(A-1)和芳族乙烯基化合物-丙烯腈化合物共聚物(A-2)；0.1至32重量份的聚合物(B)，其重量平均分子量大於500,000g/mol且含有未共用的電子對；0.1至5重量份的無機抗菌劑(C)，其包含選自由磷酸鹽玻璃、矽石凝膠、磷酸鈣、和磷酸鋇鈉所組成之群組中之一或多種載體；和0.4至10重量份之BET表面積為28m²/g或更高的氧化鋅(D)。此情況中，該熱塑性樹脂組成物不具有人體毒性、並具有優異的熱安定性、初始抗菌性、和抗菌持續性。此外，該熱塑性樹脂組成物被射出時，沒有氣體缺陷也沒有剝離現象。

【0078】該捏和及擠出步驟較佳地於210至280℃進行，更佳地於220至250℃進行。此情況中，該溫度是指筒身溫度。

【0079】可以沒有特別限制地使用本發明所屬領域中常用的擠出機作為在該捏和及擠出步驟中使用的擠出機。較佳地，使用雙股螺旋擠出機。

【0080】該捏和及擠出步驟中得到的擠出物較佳為粒狀。

【0081】該熱塑性樹脂組成物之製法具有上述熱塑性樹脂組成物的所有技術特徵。據此，將省略其重複的描述。

【0082】[8] 模製物件

【0083】本發明之模製物件較佳地包括本發明之熱塑性樹脂組成物。此情況中，該模製物件不具有人體毒性，且具有優異的熱安定性、初始抗菌性、和抗菌持久性。此外，該模製物件被射出時，沒有氣體缺陷也沒有剝離現象。

【0084】例如，該模製物件可為擠出模製物件或射出模製物件，較佳為射出模製物件，更佳為家用物件、家用電器殼、或家用電器框。

【0085】該模製物件較佳地藉由於200至260℃，較佳為210至250℃的模製溫度射出本發明之熱塑性樹脂組成物而製得。在此範圍內，有利地提出被射出時，沒有氣體缺陷也沒有剝離現象的模製物件。

【0086】該用於射出之熱塑性樹脂組成物可為粒狀。

【0087】在本發明之熱塑性樹脂組成物、彼之製法、及含彼之外部材料的描述中，可以無特別限制地自本領域一般實施的範圍內適當地選擇未經明確描述的其他條件或設備。

【0088】下文中，將對照以下的較佳實例更詳細地描述本發明。但是，這些實例僅用於說明的目的且不應對本發明的範圍和精神構成限制。此外，對於嫺於此領域者而言，顯而易見的是，可在未背離本發明之精神和範圍的情況下作出各式各樣的變化和修飾，且此變化和修飾亦在所附申請專利範圍的範圍內。

【0089】[實例]

【0090】以下的實例1至6和比較例1至14中所用材料如下。

(A-1) 使用橡膠粒徑為 $0.3\mu\text{m}$ 的 ABS 樹脂 (DP270M, LG Chemical Co.) 作為 ABS 接枝共聚物。

(A-2) 使用 81HF (LG Chemical Co.) 作為 SAN 共聚物。

(B-1) 使用重量平均分子量為 $800,000\text{g/mol}$ 且進行 ^{13}C NMR 測量時，對應於羥基、醚基、酯基、和醯胺基的峰的積分值總和 B 與 CH_2 峰的積分值總和 A 的比 B/A 為 0.4 的聚(醚酯醯胺)樹脂。

(B-2) 使用重量平均分子量為 $4,500\text{g/mol}$ 且比 B/A 為 0.3 的聚(醚醯胺)樹脂。

(B-3) 使用重量平均分子量為 $500,000\text{g/mol}$ 且比 B/A 為 1 的

聚乙 烯 醇(PVA)。

(C-1) 使用 3 重量 % 的 Ag 組 份 載 於 磷 酸 鹽 玻 璃 載 體 上 之 以 銀 (Ag) 為 底 的 無 機 抗 菌 劑 作 為 該 無 機 抗 菌 劑 。

(C-2) 使用 2 重量 % 的 Ag 組 份 載 於 磷 酸 鋁 載 體 上 之 以 銀 (Ag) 為 底 的 無 機 抗 菌 劑 (AGZ330, Toagosei Co.) 作 為 該 無 機 抗 菌 劑 。

(C-3) 使用 5 重量 % 的 Ag 組 份 載 於 沸 石 載 體 上 之 以 銀 (Ag) 為 底 的 無 機 抗 菌 劑 (DAW502, SHINANEN Co.) 作 為 該 無 機 抗 菌 劑 。

(D-1) 使用 BET 表 面 積 為 $40\text{m}^2/\text{g}$ 的 氧 化 鋅 。

(D-2) 使用 BET 表 面 積 為 $15\text{m}^2/\text{g}$ 的 氧 化 鋅 (KS-1, Tae kyung SBC Co.) 。

【0091】此處，進行(B-1)、(B-2)、和(B-3)的 ^{13}C NMR 測量時，對應於羥基、醚基、酯基、和醯胺基的峰的積分值總和B與 CH_2 峰的積分值總和A的比B/A係藉 ^{13}C NMR測量。

【0092】[9] 實例1至6和比較例1至14

【0093】根據以下表1中所示的組成物和含量，各組份餵至雙股螺旋擠出機，並於 230°C 進行熔融-捏和以得到粒狀的樹脂組成物。然後，所製得之粒狀的樹脂組成物於 230°C 射出以得到用於測試物理性質的試樣。

【0094】[測試例]

【0095】根據以下方法測量實例1至6和比較例1至14中製得的試樣的性質，且其結果示於以下的表2。

【0096】*抗菌活性：根據JIS Z 2801抗菌評估方法，5cm×5cm的試樣分別接種大腸桿菌和金黃色葡萄球菌。然後，於35℃和RH 90%培養24小時，及之後測量抗菌活性。

【0097】*前處理之後的抗菌持續性：根據JIS Z 2801抗菌評估方法，已浸於50℃水中32小時之尺寸為5cm×5cm的試樣接種大腸桿菌，於35℃和RH 90%培養24小時，及之後測量前處理之後的抗菌活性。

【0098】*酸處理之後的抗菌持續性：根據JIS Z 2801抗菌評估方法，已浸於5%檸檬酸溶液中16小時之尺寸為5cm×5cm的試樣接種大腸桿菌，於35℃和RH 90%培養24小時，及之後測量酸處理之後的抗菌活性。

【0099】*鹼處理之後的抗菌持續性：根據JIS Z 2801抗菌評估方法，已浸於5%苛性鈉溶液中16小時之尺寸為5cm×5cm的試樣接種大腸桿菌，於35℃和RH 90%培養24小時，及之後測量鹼處理之後的抗菌活性。

【0100】*射出性質：沒有剝離現象或氣體缺陷，則評估為良好。

[表1]

重量份	實例					
	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)	-	-	-	-	-	-

[表2]

重量份	比較例													
	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	-	-	-

[表3]

分類	實例					
	1	2	3	4	5	6
抗菌活性 (大腸桿菌)	3.8	6.1	6.4	5.6	6.4	5.8
抗菌 活性 (金黃色 葡萄球菌)	4.2	6	6.1	5.3	6.4	5.2
抗菌 耐久性 (前處理之後)- 大腸桿菌	2.8	3.7	4.9	4.1	6.4	3.8
抗菌 耐久性 (酸處理之後)- 大腸桿菌	2.4	3.8	4.9	4.3	6.4	3.6
抗菌 耐久性 (鹼處理之後)- 大腸桿菌	2.3	3.9	4.6	3.9	6.4	3.5
射出性質	良好	良好	良好	良好	良好	良好
耐衝擊強度	20	17	15	17	10	15

[表4]

分類	比較例													
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
抗菌活性 (大腸桿菌)	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
抗菌活性 (金黃色 葡萄球菌)	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
抗菌 耐久性 (前處理之後)- 大腸桿菌	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
抗菌 耐久性 (酸處理之後)-大 腸桿菌	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
抗菌 耐久性 (鹼處理 之後)- 大腸桿菌	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
射出性質	良好	剝離	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	氣體 缺陷 和 剝離	良好	良好	良好	良好
耐衝擊 強度	22	12	16	22	16	17	18	17	17	10	17	5	19	19

【0101】如表3和4中所示，根據本發明之熱塑性樹脂組成物(實例1至6)在被射出時，沒有氣體缺陷和剝離且具有優異的耐衝擊強度。此外，初始抗菌性、前處理之後的抗菌持續性、酸處理之後的抗菌持續性、和鹼處理之後的抗菌持續性皆優異。但是，在聚(醚酯醯胺)樹脂的含量低於根據本發明的含量範圍之比較例1的情況中，抗菌持續性欠佳。在聚(醚酯醯胺)樹脂的含量超過根據本發明的含量範圍之比較例2的情況中，因為相容性變差，觀察到剝離，且無法測量抗菌活性。

【0102】此外，在氧化鋅的含量低於根據本發明的含量範圍之比較例3的情況中，初始抗菌性和抗菌持續性皆欠佳。在未包括根據本發明之該聚(醚酯醯胺)樹脂、該無機抗菌劑、或氧化鋅之比較例4至8的情況中，初始抗菌性和抗菌持續性皆欠佳。

【0103】此外，在使用聚(醚醯胺)樹脂代替根據本發明之該聚(醚酯醯胺)樹脂之比較例9的情況中，初始抗菌性和抗菌持續性皆欠佳。在使用聚乙烯醇樹脂代替根據本發明之該聚(醚酯醯胺)樹脂之比較例10的情況中，由於大量的羥基，所以在射出產品的表面上觀察到氣體缺陷和剝離。

【0104】此外，在使用BET表面積為 $15\text{m}^2/\text{g}$ 的氧化鋅代替根據本發明之該氧化鋅之比較例11的情況中，初始抗菌性和抗菌持續性皆欠佳。

【0105】此外，在使用過量的該氧化鋅之比較例12的情況中，耐衝擊強度大幅降低，且因此該試樣不適合作為產品。在包括使用磷酸鋯或沸石作為載體之以銀為底的無機抗菌劑之比較例13和14的情況中，前處理之後的初始抗菌性、抗菌持續性、酸處理之後的抗菌持續性、及鹼處理之後的抗菌持續性皆欠佳。

【發明申請專利範圍】

【請求項1】一種熱塑性樹脂組成物，其包含：

100重量份的基礎樹脂(A)，其包含丙烯腈化合物-共軛二烯化合物-芳族乙烯基化合物接枝共聚物(A-1)和芳族乙烯基化合物-丙烯腈化合物共聚物(A-2)；

0.1至32重量份的聚合物(B)，其重量平均分子量大於500,000g/mol且含有未共用的電子對；

0.1至5重量份的無機抗菌劑(C)，其包含選自由磷酸鹽玻璃、矽石凝膠、磷酸鈣、和磷酸鋇鈉所組成之群組中之一或多種載體；和

0.2至10重量份之BET表面積為 $28\text{m}^2/\text{g}$ 或更高的氧化鋅(D)。

【請求項2】如請求項1之熱塑性樹脂組成物，其中該基礎樹脂包含20至40重量%的該丙烯腈化合物-共軛二烯化合物-芳族乙烯基化合物接枝共聚物(A-1)和60至80重量%的該芳族乙烯基化合物-丙烯腈化合物共聚物(A-2)。

【請求項3】如請求項1之熱塑性樹脂組成物，其中，在該丙烯腈化合物-共軛二烯化合物-芳族乙烯基化合物接枝共聚物(A-1)中，共軛二烯橡膠包含平均粒徑為0.05至 $0.5\mu\text{m}$ 的共軛二烯化合物。

【請求項4】如請求項1之熱塑性樹脂組成物，其中該芳族乙烯基化合物-丙烯腈化合物共聚物(A-2)包含65至80重量%的芳族乙烯基化合物和20至35重量%的丙烯腈化合物。

【請求項5】如請求項1之熱塑性樹脂組成物，其中該含有未共用電子對的聚合物(B)包含選自由以下所組成之群組中之一或多者：聚(醚酯醯胺)樹脂、聚(醚醯胺)嵌段共聚物、聚(酯醯胺)嵌段共聚物、聚(醚酯)嵌段共聚物、聚醚樹脂、聚酯樹脂、和聚醯胺樹脂。

【請求項6】如請求項1之熱塑性樹脂組成物，其中，當該含有未共用電子對的聚合物(B)進行 ^{13}C NMR測量時，對應於羥基、醚基、酯基、和醯胺基的峰的積分值總和B與 CH_2 峰的積分值總和A的比B/A是0.01至1.0。

【請求項7】如請求項1之熱塑性樹脂組成物，其中該無機抗菌劑(C)包含選自由以下所組成之群組中之一或多者：以銀(Ag)為底的無機抗菌劑；以鋅(Zn)為底的無機抗菌劑；和以銀和鋅之混合物為底的無機抗菌劑。

【請求項8】如請求項7之熱塑性樹脂組成物，其中，以該無機抗菌劑(C)總重計，該無機抗菌劑(C)包含0.1至5重量%的銀和鋅作為活性成分。

【請求項9】如請求項1之熱塑性樹脂組成物，其中該氧化鋅(D)的BET表面積為28至 $50\text{m}^2/\text{g}$ 。

【請求項10】如請求項1之熱塑性樹脂組成物，其中該熱塑性樹脂組成物在根據JIS Z 2801抗菌評估方法的前處理之後，抗菌持續性為2.5或更高。

【請求項11】如請求項1之熱塑性樹脂組成物，其中該熱塑性樹脂組成物在根據JIS Z 2801抗菌評估方法的酸處理之後，抗菌持續性為2.4或更高。

【請求項12】如請求項1之熱塑性樹脂組成物，其中該熱塑性樹脂組成物在根據JIS Z 2801抗菌評估方法的鹼處理之後，抗菌持續性為2.2或更高。

【請求項13】一種製備熱塑性樹脂組成物之方法，其包含捏和及擠出100重量份的基礎樹脂(A)，其包含丙烯腈化合物-共軛二烯化合物-芳族乙烯基化合物接枝共聚物(A-1)和芳族乙烯基化合物-丙烯腈化合物共聚物(A-2)；0.1至32重量份的聚合物(B)，其重量平均分子量大於500,000 g/mol且含有未共用的電子對；0.1至5重量份的無機抗菌劑(C)，其包含選自由磷酸鹽玻璃、矽石凝膠、磷酸鈣、和磷酸鋇鈉所組成之群組中之一或多種載體；和0.2至10重量份之BET表面積為 $28\text{m}^2/\text{g}$ 或更高的氧化鋅(D)。

【請求項14】一種模製物件，其包含如請求項1至12中任一項之熱塑性樹脂組成物。