



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0148120
(43) 공개일자 2022년11월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 C08L 25/12 (2006.01) C08K 3/22 (2006.01)
 C08K 9/12 (2006.01) C08L 23/08 (2006.01)
 C08L 51/04 (2006.01) C08L 55/02 (2006.01)
 C08L 77/00 (2006.01)
 (52) CPC특허분류
 C08L 25/12 (2013.01)
 C08K 3/22 (2013.01)
 (21) 출원번호 10-2022-0051987
 (22) 출원일자 2022년04월27일
 심사청구일자 없음
 (30) 우선권주장
 1020210054765 2021년04월28일 대한민국(KR)

(71) 출원인
 주식회사 엘지화학
 서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)
 (72) 발명자
 김성균
 대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
 김서화
 대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
 특허법인태평양

전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 열가소성 수지 조성물

(57) 요약

본 발명은 디엔계 그래프트 중합체; 아크릴계 그래프트 중합체; 비닐 방향족계 단량체 단위 및 비닐 시아나이드계 단량체 단위를 포함하는 비닐계 중합체; 폴리아미드 엘라스토머; 비닐 아세테이트 단량체 단위를 포함하는 올레핀계 중합체; 유리 담지체에 담지된 금속 이온을 포함하는 무기 항균제; 및 BET 비표면적이 11 내지 28 m²/g인 산화 아연을 포함하는 열가소성 수지 조성물에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

C08K 9/12 (2013.01)
C08L 23/0853 (2013.01)
C08L 51/04 (2013.01)
C08L 55/02 (2013.01)
C08L 77/00 (2013.01)
C08K 2003/2296 (2013.01)

(72) 발명자

강병일

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

한세진

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

김영민

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

명세서

청구범위

청구항 1

디엔계 그래프트 중합체;

아크릴계 그래프트 중합체;

비닐 방향족계 단량체 단위 및 비닐 시아나이드계 단량체 단위를 포함하는 비닐계 중합체;

폴리아미드 엘라스토머;

비닐 아세테이트 단량체 단위를 포함하는 올레핀계 중합체;

유리 담지체에 담지된 금속 이온을 포함하는 무기 항균제; 및

BET 비표면적이 11 내지 28 m^2/g 인 산화 아연을 포함하는 열가소성 수지 조성물.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 유리 담지체는 인산염 유리 담지체 및 규산염 유리 담지체로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상인 것인 열가소성 수지 조성물.

청구항 3

청구항 1에 있어서,

상기 금속 이온은 은 이온, 아연 이온 및 구리 이온으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상인 것인 열가소성 수지 조성물.

청구항 4

청구항 1에 있어서,

상기 폴리아미드 엘라스토머의 중량평균분자량이 1,000 내지 250,000 g/mol 인 것인 열가소성 수지 조성물.

청구항 5

청구항 1에 있어서,

상기 폴리아미드 엘라스토머는 폴리에테르아미드 및 폴리에테르에스테르아미드로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상인 열가소성 수지 조성물.

청구항 6

청구항 1에 있어서,

상기 올레핀계 중합체는 상기 비닐 아세테이트 단량체 단위를 5 내지 40 중량%로 포함하는 것인 열가소성 수지 조성물.

청구항 7

청구항 1에 있어서,

상기 올레핀계 중합체는 에틸렌-비닐 아세테이트 중합체인 것인 열가소성 수지 조성물.

청구항 8

청구항 1에 있어서,

상기 디엔계 그래프트 중합체는 디엔계 고무질 중합체, 상기 디엔계 고무질 중합체에 그래프트된 비닐 방향족계 단량체 단위 및 비닐 시아나이드계 단량체 단위를 포함하는 것인 열가소성 수지 조성물.

청구항 9

청구항 1에 있어서,

상기 아크릴계 그래프트 중합체는 아크릴계 고무질 중합체, 상기 아크릴계 고무질 중합체에 그래프트된 비닐 방향족계 단량체 단위 및 비닐 시아나이드계 단량체 단위를 포함하는 것인 열가소성 수지 조성물.

청구항 10

청구항 1에 있어서,

상기 열가소성 수지 조성물은

상기 디엔계 그래프트 중합체, 상기 아크릴계 그래프트 중합체 및 상기 비닐계 중합체의 합 100.0 중량부에 대하여,

상기 디엔계 그래프트 중합체 10.0 내지 40.0 중량부;

상기 아크릴계 그래프트 중합체 1.0 내지 30.0 중량부;

상기 비닐계 중합체 55.0 내지 85.0 중량부;

상기 폴리아미드 엘라스토머 0.1 내지 20.0 중량부;

상기 올레핀계 중합체 0.5 내지 10.0 중량부;

상기 무기 항균제 0.1 내지 3.0 중량부; 및

상기 산화 아연 0.5 내지 5.0 중량부로 포함하는 것인 열가소성 수지 조성물.

청구항 11

청구항 1에 있어서,

상기 열가소성 수지 조성물은

상기 디엔계 그래프트 중합체, 상기 아크릴계 그래프트 중합체 및 상기 비닐계 중합체의 합 100.0 중량부에 대하여,

상기 디엔계 그래프트 중합체 15.0 내지 35.0 중량부;

상기 아크릴계 그래프트 중합체 2.0 내지 10.0 중량부;

상기 비닐계 중합체 60.0 내지 80.0 중량부;

상기 폴리아미드 엘라스토머 0.1 내지 10.0 중량부;

상기 올레핀계 중합체 0.5 내지 5.0 중량부;
 상기 무기 항균제 0.1 내지 2.0 중량부; 및
 상기 산화 아연 1.0 내지 4.0 중량부로 포함하는 것인 열가소성 수지 조성물.

발명의 설명

기술 분야

- [0001] [관련출원과의 상호인용]
- [0002] 본 발명은 2021년 4월 28일에 출원된 한국 특허 출원 제10-2021-0054765호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원의 문헌에 개시된 모든 내용을 본 명세서의 일부로서 포함한다.
- [0003] [기술분야]
- [0004] 본 발명은 열가소성 수지 조성물에 관한 것으로서, 상세하게는 항균성, 항균 지속성 및 내화학성이 우수한 열가소성 수지 조성물에 관한 것이다.

배경 기술

- [0005] 최근 개인의 건강과 위생에 대한 관심이 높아지고, 소득 수준이 향상됨에 따라, 항균 위생 기능이 포함된 열가소성 수지 성형품에 대한 요구가 증가되고 있다. 이에 따라, 생활 용품 및 가전 제품 등의 표면에서 균을 제거하거나 억제할 수 있는 열가소성 수지 성형품이 증가되고 있으므로, 안정적이고 신뢰성을 가진 기능성 항균 소재의 개발이 요구되고 있다.
- [0006] 항균성 열가소성 수지 조성물을 제조하기 위해서는 항균제가 반드시 첨가되어야 하고, 이러한 항균제는 유기 항균제와 무기 항균제로 나뉠 수 있다. 유기 항균제는 인체에 해로울 수 있고, 고온에서 가공 시 분해 되어 항균 효과가 상실되거나 저하될 수 있고, 항균 지속성이 좋지 않아 다양한 분야에서 사용될 수 없다. 무기 항균제는 열 안정성이 우수하나, 고온에서 가공 시 분산이 어렵거나 변색될 수 있고, 담지체에 담지된 금속 이온의 지속적인 용출로 항균 지속성이 좋지 않아 다양한 분야에서 사용될 수 없다.
- [0007] 이에 인체에 무해하면서 고온의 가공 시에도 항균 능력을 유지하고, 항균 지속성이 좋아 다양한 분야에서 사용될 수 있는 항균성 열가소성 수지 조성물에 대한 연구가 지속되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0009] (특허문헌 0001) JP1997-241475A

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0010] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 항균성, 항균 지속성, 내화학성, 외관 특성 및 내충격성이 모두 우수한 열가소성 수지 조성물을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0012] 상술한 과제를 해결하기 위하여, (1) 본 발명은 디엔계 그래프트 중합체; 아크릴계 그래프트 중합체; 비닐 방향족계 단량체 단위 및 비닐 시아나이드계 단량체 단위를 포함하는 비닐계 중합체; 폴리아미드 엘라스토머; 비닐 아세테이트 단량체 단위를 포함하는 올레핀계 중합체; 유리 담지체에 담지된 금속 이온을 포함하는 무기 항균제; 및 BET 비표면적이 11 내지 28 m²/g인 산화 아연을 포함하는 열가소성 수지 조성물을 제공한다.

- [0013] (2) 본 발명은 상기 (1)에 있어서, 상기 유리 담지체는 인산염 유리 담지체 및 규산염 유리 담지체로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상인 것인 열가소성 수지 조성물을 제공한다
- [0014] (3) 본 발명은 상기 (1) 또는 (2)에 있어서, 상기 금속 이온은 은 이온, 아연 이온 및 구리 이온으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상인 것인 열가소성 수지 조성물을 제공한다.
- [0015] (4) 본 발명은 상기 (1) 내지 (3) 중 어느 하나에 있어서, 상기 폴리아미드 엘라스토머의 중량평균분자량이 1,000 내지 250,000 g/mol인 것인 열가소성 수지 조성물을 제공한다.
- [0016] (5) 본 발명은 상기 (1) 내지 (4) 중 어느 하나에 있어서, 상기 폴리아미드 엘라스토머는 폴리에테르아미드 및 폴리에테르에스테르아미드로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상인 열가소성 수지 조성물을 제공한다.
- [0017] (6) 본 발명은 상기 (1) 내지 (5) 중 어느 하나에 있어서, 상기 올레핀계 중합체는 상기 비닐 아세테이트 단량체 단위를 5 내지 40 중량%로 포함하는 것인 열가소성 수지 조성물을 제공한다.
- [0018] (7) 본 발명은 상기 (1) 내지 (6) 중 어느 하나에 있어서, 상기 올레핀계 중합체는 에틸렌-비닐 아세테이트 중합체인 것인 열가소성 수지 조성물을 제공한다.
- [0019] (8) 본 발명은 상기 (1) 내지 (7) 중 어느 하나에 있어서, 상기 디엔계 그래프트 중합체는 디엔계 고무질 중합체, 상기 디엔계 고무질 중합체에 그래프트된 비닐 방향족계 단량체 단위 및 비닐 시아나이드계 단량체 단위를 포함하는 것인 열가소성 수지 조성물을 제공한다.
- [0020] (9) 본 발명은 상기 (1) 내지 (8) 중 어느 하나에 있어서, 상기 아크릴계 그래프트 중합체는 아크릴계 고무질 중합체, 상기 아크릴계 고무질 중합체에 그래프트된 비닐 방향족계 단량체 단위 및 비닐 시아나이드계 단량체 단위를 포함하는 것인 열가소성 수지 조성물을 제공한다.
- [0021] (10) 본 발명은 상기 (1) 내지 (9) 중 어느 하나에 있어서, 상기 열가소성 수지 조성물은 상기 디엔계 그래프트 중합체, 상기 아크릴계 그래프트 중합체 및 상기 비닐계 중합체의 합 100.0 중량부에 대하여, 상기 디엔계 그래프트 중합체 10.0 내지 40.0 중량부; 상기 아크릴계 그래프트 중합체 1.0 내지 30.0 중량부; 상기 비닐계 중합체 55.0 내지 85.0 중량부; 상기 폴리아미드 엘라스토머 0.1 내지 20.0 중량부; 상기 올레핀계 중합체 0.5 내지 10.0 중량부; 상기 무기 향균제 0.1 내지 3.0 중량부; 및 상기 산화 아연 0.5 내지 5.0 중량부로 포함하는 것인 열가소성 수지 조성물을 제공한다.
- [0022] (11) 본 발명은 상기 (1) 내지 (10) 중 어느 하나에 있어서, 상기 열가소성 수지 조성물은 상기 디엔계 그래프트 중합체, 상기 아크릴계 그래프트 중합체 및 상기 비닐계 중합체의 합 100.0 중량부에 대하여, 상기 디엔계 그래프트 중합체 15.0 내지 35.0 중량부; 상기 아크릴계 그래프트 중합체 2.0 내지 10.0 중량부; 상기 비닐계 중합체 60.0 내지 80.0 중량부; 상기 폴리아미드 엘라스토머 0.1 내지 10.0 중량부; 상기 올레핀계 중합체 0.5 내지 5.0 중량부; 상기 무기 향균제 0.1 내지 2.0 중량부; 및 상기 산화 아연 1.0 내지 4.0 중량부로 포함하는 것인 열가소성 수지 조성물을 제공한다.

발명의 효과

- [0024] 본 발명의 열가소성 수지 조성물은 내화학성, 외관 특성 및 내충격성 등의 기본 물성을 유지하면서, 향균성 및 향균 지속성이 우수하다. 이에 다양한 향균 제품의 원료로 사용될 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0026] 이하, 본 발명에 대한 이해를 돕기 위하여 본 발명을 상세하게 설명한다.
- [0027] 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다.
- [0029] 본 발명에서 비닐계 중합체의 중량평균분자량은 용출액으로 테트라하이드로퓨란을 이용하고, 겔 투과 크로마토

그래피를 이용하여 표준 폴리스티렌 시료에 대한 상대 값으로 측정할 수 있다.

- [0031] 본 발명에서 폴리아미드 엘라스토머의 중량평균분자량은 폴리아미드 엘라스토머를 테트라하이드로퓨란에 1 mg/ml의 농도로 녹인 후, 이를 450 nm 시린지 필터(syringe filter)로 여과하고, 겔 투과 크로마토그래피를 이용하여 측정할 수 있다.
 - [0033] 본 발명에서 산화 아연의 BET 비표면적은 질소가스 흡착법을 사용하여 측정할 수 있다. 상세하게는 BET 분석 장비(Micromeritics 社의 Surface Area and Porosity Analyzer ASAP 2020)로 측정할 수 있다.
 - [0035] 본 발명에서 평균 입경은 동적 광산란(dynamic light scattering)법을 이용하여 측정할 수 있고, 상세하게는 동적 광산란법에 의해 측정되는 입도분포에 있어서의 산술 평균입경, 즉 산란강도(Intensity Distribution) 평균 입경을 의미할 수 있다.
 - [0036] 그리고, 본 발명에서 평균 입경은 Particle Sizing Systems 社의 Nicomp 380 장비를 이용하여 측정할 수 있다.
 - [0038] 본 발명에서 디엔계 단량체는 1,3-부타디엔, 이소프렌, 클로로프렌 및 피페틸렌으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있고, 이 중 1,3-부타디엔이 바람직하다.
 - [0040] 본 발명에서 (메트)아크릴레이트계 단량체는 C₁ 내지 C₁₀의 알킬 (메트)아크릴레이트계 단량체일 수 있으며, 메틸 (메트)아크릴레이트, 에틸 (메트)아크릴레이트, 프로필 (메트)아크릴레이트, 부틸 (메트)아크릴레이트, 헵틸 (메트)아크릴레이트, 헥실 (메트)아크릴레이트, 2-에틸헥실 (메트)아크릴레이트 및 데실 (메트)아크릴레이트로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있으며, 이 중 부틸 아크릴레이트가 바람직하다.
 - [0042] 본 발명에서 비닐 방향족계 단량체는 스티렌, α-메틸 스티렌, α-에틸 스티렌 및 p-메틸 스티렌으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있고, 이 중 스티렌이 바람직하다.
 - [0044] 본 발명에서 비닐 시아나이드계 단량체는 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 페닐아크릴로니트릴 및 α-클로로 아크릴로니트릴로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있고, 이 중 아크릴로니트릴이 바람직하다.
 - [0046] 본 발명에서 올레핀계 단량체는 에틸렌, 프로필렌 및 부틸렌으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있고, 이 중 에틸렌이 바람직하다.
- [0048] **1. 열가소성 수지 조성물**
- [0050] 본 발명의 일 실시예에 따른 열가소성 수지 조성물은 디엔계 그래프트 중합체; 아크릴계 그래프트 중합체; 비닐 방향족계 단량체 단위 및 비닐 시아나이드계 단량체 단위를 포함하는 비닐계 중합체; 폴리아미드 엘라스토머; 비닐 아세테이트 단량체 단위를 포함하는 올레핀계 중합체; 유리 담지체에 담지된 금속 이온을 포함하는 무기 향균제; 및 BET 비표면적이 11 내지 28 m²/g인 산화 아연을 포함한다.

- [0052] 본 발명의 일 실시예에 따른 열가소성 수지 조성물은 폴리아미드 엘라스토머, 올레핀계 중합체, 무기 향균제 및 산화 아연의 시너지로 외관 품질, 내화학성 및 내충격성의 기본 물성을 유지하면서, 향균성 및 향균 지속성이 개선될 수 있다. 하지만, 열가소성 수지 조성물이 폴리아미드 엘라스토머를 포함하지 않는다면, 향균 지속성,

내충격성 및 내화학성이 현저하게 저하될 수 있다. 또한, 열가소성 수지 조성물이 올레핀계 중합체를 포함하지 않는다면, 항균 지속성, 내충격성 및 내화학성이 현저하게 저하될 수 있다. 또한, 무기 항균제를 포함하지 않는다면, 항균성 및 항균 지속성이 현저하게 저하될 수 있다. 또한, 산화 아연을 포함하지 않는다면, 항균성 및 항균 지속성이 현저하게 저하될 수 있다.

[0054] 이하, 본 발명의 일 실시예에 따른 열가소성 수지 조성물의 구성요소에 대하여 상세하게 설명한다.

[0056] **1) 디엔계 그래프트 중합체**

[0058] 디엔계 그래프트 중합체는 열가소성 수지 조성물의 내충격성을 개선시키는 구성요소이다.

[0059] 상기 디엔계 그래프트 중합체는 디엔계 고무질 중합체, 상기 디엔계 고무질 중합체에 그래프트된 비닐 방향족계 단량체 단위 및 비닐 시아나이드계 단량체 단위를 포함하는 그래프트 중합체일 수 있다.

[0061] 상기 디엔계 고무질 중합체는 디엔계 단량체를 가교 반응시켜 제조될 수 있고, 평균 입경이 50 내지 600 nm, 바람직하게는 150 내지 450 nm일 수 있다. 상술한 조건을 만족하면, 내충격성이 개선될 수 있다.

[0063] 상기 디엔계 그래프트 중합체 내 디엔계 고무질 중합체의 함량은 40 내지 80 중량%, 바람직하게는 50 내지 70 중량%일 수 있다. 상술한 조건을 만족하면, 디엔계 그래프트 중합체의 내충격성이 보다 개선될 수 있다.

[0064] 상기 디엔계 그래프트 중합체 내 비닐 방향족계 단량체 단위의 함량은 10 내지 50 중량%, 바람직하게는 20 내지 40 중량%일 수 있다. 상술한 조건을 만족하면, 디엔계 그래프트 중합체의 가공성이 보다 개선될 수 있다.

[0065] 상기 디엔계 그래프트 중합체 내 비닐 시아나이드계 단량체 단위의 함량은 1 내지 30 중량%, 바람직하게는 5 내지 25 중량%일 수 있다. 상술한 조건을 만족하면, 디엔계 그래프트 중합체의 내화학성이 보다 개선될 수 있다.

[0067] 상기 열가소성 수지 조성물은 상기 디엔계 그래프트 중합체를 상기 디엔계 그래프트 중합체, 상기 아크릴계 그래프트 중합체 및 상기 비닐계 중합체의 합 100.0 중량부에 대하여, 10.0 내지 40.0 중량부, 바람직하게는 15.0 내지 35.0 중량부로 포함할 수 있다. 상술한 조건을 만족하면, 열가소성 수지 조성물의 내충격성이 보다 개선될 수 있다.

[0069] **2) 아크릴계 그래프트 중합체**

[0071] 아크릴계 그래프트 중합체는 열가소성 수지 조성물의 내충격성 및 내후성을 개선시키는 구성요소이다.

[0072] 상기 아크릴계 그래프트 중합체는 아크릴계 고무질 중합체, 상기 아크릴계 고무질 중합체에 그래프트된 비닐 방향족계 단량체 단위 및 비닐 시아나이드계 단량체 단위를 포함하는 그래프트 중합체일 수 있다.

[0073] 상기 아크릴계 고무질 중합체는 아크릴레이트계 단량체를 가교 반응시켜 제조될 수 있고, 평균 입경이 100 내지 600 nm, 바람직하게는 200 내지 500 nm일 수 있다. 상술한 조건을 만족하면, 내충격성 및 내후성이 모두 개선될 수 있다.

[0075] 상기 아크릴계 그래프트 중합체 내 아크릴계 고무질 중합체의 함량은 30 내지 70 중량%, 바람직하게는 40 내지 60 중량%일 수 있다. 상술한 조건을 만족하면, 아크릴계 그래프트 중합체의 내충격성 및 내후성이 보다 개선될 수 있다.

[0076] 상기 아크릴계 그래프트 중합체 내 비닐 방향족계 단량체 단위의 함량은 20 내지 60 중량%, 바람직하게는 30 내

지 50 중량%일 수 있다. 상술한 조건을 만족하면, 아크릴계 그래프트 중합체의 가공성이 보다 개선될 수 있다.

[0077] 상기 아크릴계 그래프트 중합체 내 비닐 시아나이드계 단량체 단위의 함량은 1 내지 30 중량%, 바람직하게는 5 내지 20 중량%일 수 있다. 상술한 조건을 만족하면, 아크릴계 그래프트 중합체의 내화학성이 보다 개선될 수 있다.

[0079] 상기 열가소성 수지 조성물은 상기 아크릴계 그래프트 중합체를 상기 디엔계 그래프트 중합체, 상기 아크릴계 그래프트 중합체 및 상기 비닐계 중합체의 합 100.0 중량부에 대하여, 1.0 내지 30.0 중량부, 바람직하게는 2.0 내지 10.0 중량부로 포함할 수 있다. 상술한 조건을 만족하면, 열가소성 수지 조성물의 내충격성 및 내후성이 보다 개선될 수 있다.

[0081] **3) 비닐계 중합체**

[0083] 비닐계 중합체는 열가소성 수지 조성물의 가공성을 개선시키는 구성요소이다.

[0084] 상기 비닐계 중합체는 비닐 방향족계 단량체 단위와 비닐 시아나이드계 단량체 단위를 90:10 내지 60:40, 바람직하게는 85:15 내지 65:35의 중량비로 포함할 수 있다. 상술한 조건을 만족하면, 가공성 및 내화학성이 개선된 비닐계 중합체가 제조될 수 있다.

[0086] 상기 열가소성 수지 조성물은 상기 비닐계 중합체를 상기 디엔계 그래프트 중합체, 상기 아크릴계 그래프트 중합체 및 상기 비닐계 중합체의 합 100.0 중량부에 대하여, 55.0 내지 85.0 중량부, 바람직하게는 60.0 내지 80.0 중량부로 포함할 수 있다. 상술한 조건을 만족하면, 열가소성 수지의 가공성이 보다 개선될 수 있다.

[0088] **4) 폴리아미드 엘라스토머**

[0090] 폴리아미드 엘라스토머는 열가소성 수지 조성물의 항균 지속성을 개선시키는 구성요소이다. 구체적으로는 폴리아미드 엘라스토머의 비공유 전자쌍으로 인해 무기 항균제의 금속 이온의 용출 속도가 일정하되 느리게 제어할 수 있으므로, 열가소성 수지 조성물의 항균 지속성을 현저하게 개선시킬 수 있다.

[0092] 상기 폴리아미드 엘라스토머는 폴리에테르아미드 및 폴리에테르에스테르아미드로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있다. 그리고, 상기 폴리아미드 엘라스토머는 PA6, PA66, PA6/66, PA610, PA612, PA614 및 PA616으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는 경질 세그먼트와, OH⁻ 또는 NH₂⁻로 관능화된 폴리에테르 세그먼트 형태의 연질 세그먼트를 가질 수 있다.

[0094] 상기 폴리아미드 엘라스토머의 중량평균분자량은 1,000 내지 250,000 g/mol, 바람직하게는 5,000 내지 200,000 g/mol일 수 있다. 상술한 조건을 만족하면, 항균 지속성, 내충격성, 외관 품질 및 내화학성이 보다 개선된 열가소성 수지 조성물을 제조할 수 있다.

[0096] 상기 열가소성 수지 조성물은 상기 폴리아미드 엘라스토머를 상기 디엔계 그래프트 중합체, 상기 아크릴계 그래프트 중합체 및 상기 비닐계 중합체의 합 100.0 중량부에 대하여, 0.1 내지 20.0 중량부, 바람직하게는 0.1 내지 10.0 중량부로 포함할 수 있다. 상술한 조건을 만족하면, 항균 지속성이 개선되면서, 내충격성, 외관 품질 및 내화학성이 보다 개선된 열가소성 수지 조성물을 제조할 수 있다.

[0098] 4) 올레핀계 중합체

[0100] 올레핀계 중합체는 열가소성 수지 조성물의 항균 지속성 및 내화학성을 개선시키는 구성요소이다.

[0101] 상기 올레핀계 중합체는 비닐 아세테이트 단량체 단위를 포함하되, 5 내지 40 중량%, 바람직하게는 10 내지 35 중량%로 포함할 수 있다. 상술한 조건을 만족하면, 열가소성 수지 조성물의 항균 지속성, 내화학성 및 외관 특성을 보다 개선시킬 수 있다.

[0103] 상기 올레핀계 중합체는 에틸렌-비닐아세테이트 중합체일 수 있다.

[0105] 상기 열가소성 수지 조성물은 상기 올레핀계 중합체를 상기 디엔계 그래프트 중합체, 상기 아크릴계 그래프트 중합체 및 상기 비닐계 중합체의 합 100.0 중량부에 대하여, 0.5 내지 10.0 중량부, 바람직하게는 0.5 내지 5.0 중량부로 포함할 수 있다. 상술한 조건을 만족하면, 열가소성 수지 조성물 내에 고르게 분산될 수 있고, 열가소성 수지 조성물의 외관 특성, 항균 지속성 및 내화학성을 개선시킬 수 있다.

[0107] 5) 무기 항균제

[0109] 무기 항균제는 열가소성 수지 조성물의 항균성 및 항균 지속성을 개선시키는 구성요소이다.

[0110] 상기 무기 항균제는 유리 담지체에 담지된 금속 이온을 포함하는데, 상기 유리 담지체는 항균성을 가진 금속 이온이 일정하되 느린 속도로 용출되게 하므로, 항균성뿐만 아니라 항균 지속성을 현저하게 개선시킬 수 있다. 상세하게는 유리 담지체는 다른 담지체와 비교하여 금속 이온을 현저하게 낮은 속도로 용출시키므로, 금속 이온의 용출이 오랫동안 지속시킬 수 있다. 이로 인해 항균 지속성을 현저하게 개선시킬 수 있다.

[0111] 상기 유리 담지체는 인산염 유리 담지체 및 규산염 유리 담지체로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있고, 상기 금속 이온은 은 이온, 아연 이온 및 구리 이온으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있다.

[0113] 상기 열가소성 수지 조성물은 상기 무기 항균제를 상기 디엔계 그래프트 중합체, 상기 아크릴계 그래프트 중합체 및 상기 비닐계 중합체의 합 100.0 중량부에 대하여, 0.1 내지 3.0 중량부, 바람직하게는 0.1 내지 2.0 중량부로 포함할 수 있다. 상술한 조건을 만족하면, 열가소성 수지 조성물의 내충격성 등의 기본 물성에 영향을 미치지 않으면서 항균성 및 항균 지속성을 개선시킬 수 있다.

[0115] 6) 산화 아연

[0117] 산화 아연은 항균 보조제로서, 열가소성 수지 조성물의 항균성을 보다 개선시킬 수 있다.

[0119] 상기 산화 아연은 BET 비표면적이 11 내지 28 m²/g이고, 바람직하게는 12 내지 20 m²/g일 수 있다. 상술한 조건을 만족하면, 열가소성 수지 조성물의 기본 물성은 유지시키면서 항균성 및 항균 지속성도 개선된다. 상술한 조건 미만이거나 초과하면, 항균성 및 항균 지속성이 현저하게 저하된다.

[0121] 상기 열가소성 수지 조성물은 상기 산화 아연을 상기 디엔계 그래프트 중합체, 상기 아크릴계 그래프트 중합체 및 상기 비닐계 중합체의 합 100.0 중량부에 대하여, 0.5 내지 5.0 중량부, 바람직하게는 1.0 내지 4.0 중량부로 포함할 수 있다. 상술한 조건을 만족하면, 열가소성 수지 조성물의 기본 물성, 즉 내충격성을 유지시키면서 항균성 및 항균 지속성도 개선시킬 수 있다.

- [0123] 이하, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본 발명의 실시예에 대하여 상세히 설명한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다.
- [0125] **실시예 및 비교예**
- [0127] 하기 실시예 및 비교예에 사용된 성분의 정보는 다음과 같다.
- [0129] A-1: 평균 입경이 300 nm인 부티디엔 고무질 중합체에 스티렌 및 아크릴로니트릴을 그래프트 중합하여 제조한 디엔계 그래프트 중합체(제조사: 주식회사 엘지화학, 상품명: DP270E)
- [0131] B-1: 평균 입경이 450 nm인 부틸 아크릴레이트 고무질 중합체에 스티렌 및 아크릴로니트릴을 그래프트 중합하여 제조한 아크릴계 그래프트 중합체(제조사: 주식회사 엘지화학, 상품명: SA927)
- [0133] C-1: 스티렌/아크릴로니트릴 중합체(제조사: 주식회사 엘지화학, 상품명: 81HF)
- [0135] D-1: 중량평균분자량이 150,000 g/mol인 폴리에테르아미드(제조사: AKEMA, 상품명: MH2030)
- [0137] E-1: 에틸렌-비닐 아세테이트 중합체(비닐 아세테이트 단량체 단위: 28 중량%, 제조사: 주식회사 엘지화학, 상품명: LG EVA EA28025)
- [0139] F-1: 인산 유리 담지체에 음 이온이 담지된 항균제(제조사: ISHIZUKA, 상품명: IONPURE WPA)
- [0140] F-2: 규산 유리 담지체에 아연 이온이 담지된 항균제(제조사: TOAGOSEI, 상품명: VZ600)
- [0141] F-3: 은 지르코늄 포스페이트 담지체에 은 이온이 담지된 항균제(제조사: TOAGOSEI, 상품명: NOVARON ® AGZ330)
- [0143] G-1: BET 비표면적이 12 m²/g인 산화아연(제조사: 한일화학, 상품명: NZ-TE30)
- [0144] G-2: BET 비표면적이 15 m²/g인 산화아연(제조사: 한일화학, 상품명: NZ-30)
- [0145] G-3: BET 비표면적이 27 m²/g인 산화아연(제조사: 태경 SBC, 상품명: ZINIKA-30N)
- [0146] G-4: BET 비표면적이 8 m²/g인 산화아연(제조사: 한일화학, 상품명: KS-1)
- [0147] G-5: BET 비표면적이 32 m²/g인 산화아연(제조사: 시노프로, 상품명: SP1328)
- [0148] 상술한 성분을 하기 표 1 내지 표 5에 기재된 함량대로 혼합하고 교반하여 열가소성 수지 조성물을 제조하였다.
- [0150] **실험예 1**
- [0151] 실시예 및 비교예의 열가소성 수지 조성물을 230 °C로 설정된 이축 압출기에 투입하고 압출하여 펠렛을 제조하였다. 이 펠렛을 사출하여 시편을 제조하고, 하기와 같은 방법으로 물성을 측정하였고, 그 결과를 하기 표 1 내지 표 5에 나타내었다.

- [0153] (1) 항균 활성치: ISO 22196 항균 평가법에 의거하여, 5 cm × 5 cm × 0.3 cm의 시편에 대장균 및 황색 포도상구균을 각각 접종하고, 35 ℃, 상대 습도 90 % 조건에서 24 시간 배양 후 항균 활성치를 측정하였다.
- [0155] (2) 항균 지속성(전처리 후): ISO 22196 항균 평가법에 의거하여, 50 ℃의 물에 32 시간 동안 침지시킨 5 cm × 5 cm × 0.3 cm의 시편에 대장균 및 황색 포도상구균을 각각 접종하고, 35 ℃, 상대 습도 90 % 조건에서 24 시간 배양 후 항균 활성치를 측정하였다.
- [0157] (3) 항균 지속성(산처리 후): ISO 22196 항균 평가법에 의거하여 5 중량% 구연산 용액에 16 시간 동안 침지시킨 5 cm × 5 cm × 0.3 cm의 시편에 대장균을 접종하고, 35 ℃, 상대 습도 90 % 조건에서 24 시간 배양 후 항균 활성치를 측정하였다.
- [0159] (4) 항균 지속성(알칼리 처리 후): ISO 22196 항균 평가법에 의거하여 5 중량% 가성소다 용액에 16 시간 동안 침지시킨 5 cm × 5 cm × 0.3 cm의 시편에 대장균을 접종하고, 35 ℃, 상대 습도 90 % 조건에서 24 시간 배양 후 항균 활성치를 측정하였다.
- [0161] (5) 외관 품질: 곡면이 있는 사출 시편 외관을 육안으로 평가하였다.
- [0162] ○: 박리 미발생
- [0163] ×: 박리 발생
- [0165] (6) 내화학성: 지그 스트레인이 1.1 %인 지그에 고정된 시편을 사이클로펜탄에 3 분 동안 담지시킨 후, 180° 벤딩 테스트를 하였다.
- [0166] ○: 변화 없음
- [0167] △: 미세 크랙 발생
- [0168] ×: 크랙 발생 후 파단

표 1

[0170]

구분	실시에 1	실시에 2	실시에 3	실시에 4
디엔계 그래프트 중합체	A-1(중량부) 24.0	24.0	24.0	24.0
아크릴계 그래프트 중합체	B-1(중량부) 5.0	5.0	5.0	5.0
비닐계 중합체	C-1(중량부) 71.0	71.0	71.0	71.0
폴리아미드 엘라스토머	D-1(중량부) 20.0	20.0	20.0	0.1
올레핀계 중합체	E-1(중량부) 2.0	2.0	2.0	2.0
무기 항균제	F-1(중량부) 0.4	0.4	0.4	0.4
	F-2(중량부) 0.0	0.0	0.0	0.0
	F-3(중량부) 0.0	0.0	0.0	0.0
산화 아연	G-1(중량부) 2.5	0.0	0.0	0.0
	G-2(중량부) 0.0	2.5	0.0	2.5
	G-3(중량부) 0.0	0.0	2.5	0.0
항균 활성치	대장균 6.6	6.6	6.6	6.6
	황색 포도상구균 6.6	6.6	6.6	6.6
항균 지속성 (전처리 후)	대장균 6.6	6.6	6.6	3.6

	황색 포도상구균	5.5	5.5	5.5	2.5
항균 지속성 (산 처리 후)	대장균	5.8	5.8	5.8	3.1
항균 지속성(알칼리 처리 후)	대장균	6.1	6.1	6.1	3.9
외관품질		○	○	○	○
내화학적성		○	○	○	○
충격강도		27	28	30	20

표 2

[0171]

구분		실시예 5	실시예 6	실시예 7	실시예 8
디엔계 그래프트 중 합체	A-1(중량부)	24.0	24.0	24.0	24.0
아크릴계 그래프트 중합체	B-1(중량부)	5.0	5.0	5.0	5.0
비닐계 중합체	C-1(중량부)	71.0	71.0	71.0	71.0
폴리아미드 엘라스토 머	D-1(중량부)	10.0	0.1	0.1	0.1
올레핀계 중합체	E-1(중량부)	2.0	8.0	2.0	0.0
	E-2(중량부)	0.0	0.0	0.0	2.0
무기 항균제	F-1(중량부)	0.4	0.4	3.0	0.4
	F-2(중량부)	0.0	0.0	0.0	0.0
	F-3(중량부)	0.0	0.0	0.0	0.0
산화 아연	G-2(중량부)	2.5	2.5	2.5	2.5
항균 활성치	대장균	6.6	6.6	6.6	6.6
	황색 포도상구균	6.6	6.6	6.6	6.6
항균 지속성 (전처리 후)	대장균	5.2	6.6	6.6	6.6
	황색 포도상구균	3.9	6.1	6.6	6.6
항균 지속성 (산 처리 후)	대장균	4.8	6.0	6.6	6.6
항균 지속성(알칼리 처리 후)	대장균	5.2	5.9	6.6	6.6
외관품질		○	○	○	○
내화학적성		○	○	○	○
충격강도		25	24	20	20

표 3

[0173]

구분		실시예 9	실시예 10	실시예 11	실시예 12
디엔계 그래프트 중 합체	A-1(중량부)	24.0	24.0	24.0	27.0
아크릴계 그래프트 중합체	B-1(중량부)	5.0	5.0	5.0	2.0
비닐계 중합체	C-1(중량부)	71.0	71.00	71.0	71.0
폴리아미드 엘라스토 머	D-1(중량부)	0.1	0.1	0.1	0.1
올레핀계 중합체	E-2(중량부)	2.0	2.0	2.0	2.0
무기 항균제	F-1(중량부)	0.1	0.4	0.0	0.4
	F-2(중량부)	0.0	0.0	0.4	0.0
	F-3(중량부)	0.0	0.0	0.0	0.0
산화 아연	G-2(중량부)	2.5	0.5	2.5	2.5
항균 활성치	대장균	6.6	5.2	4.2	6.6
	황색 포도상구균	6.6	4.1	3.9	6.6
항균 지속성 (전처리 후)	대장균	6.6	3.9	2.8	6.6
	황색 포도상구균	6.6	2.5	2.1	6.6

항균 지속성 (산 처리 후)	대장균	6.6	2.6	2.9	6.6
항균 지속성(알칼리 처리 후)	대장균	6.6	2.8	2.3	6.6
외관품질		○	○	○	○
내화학적성		○	○	○	○
충격강도		22	24	22	21

표 4

[0175]

구분		비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4
디엔계 그래프트 중 합체	A-1(중량부)	24.0	24.0	24.0	24.0
아크릴계 그래프트 중합체	B-1(중량부)	5.0	5.0	5.0	5.0
비닐계 중합체	C-1(중량부)	71.0	71.0	71.0	71.0
폴리아미드 엘라스토 머	D-1(중량부)	20.0	20.0	0.0	0.1
올레핀계 중합체	E-1(중량부)	2.0	2.0	2.0	0.0
무기 항균제	F-1(중량부)	0.4	0.4	0.4	0.4
	F-2(중량부)	0.0	0.0	0.0	0.0
	F-3(중량부)	0.0	0.0	0.0	0.0
산화아연	G-2(중량부)	0.0	0.0	2.5	2.5
	G-4(중량부)	2.5	0.0	0.0	0.0
	G-5(중량부)	0.0	2.5	0.0	0.0
항균 활성치	대장균	4.5	6.0	6.6	6.1
	황색 포도상구균	2.8	2.8	6.6	5.0
항균 지속성 (전처리 후)	대장균	3.2	5.6	2.1	3.5
	황색 포도상구균	1.9	1.8	1.6	3.5
항균 지속성 (산처리 후)	대장균	2.2	2.3	2.0	3.8
항균 지속성(알칼리 처리 후)	대장균	1.8	1.5	2.3	4.3
외관품질		○	○	○	○
내화학적성		○	○	○	×
충격강도		23	33	19	20

표 5

[0177]

구분		비교예 5	비교예 6	비교예 7	비교예 8
디엔계 그래프트 중 합체	A-1(중량부)	24.0	24.0	29.0	0.0
아크릴계 그래프트 중합체	B-1(중량부)	5.0	5.0	0.0	29.0
비닐계 중합체	C-1(중량부)	71.0	71.0	71.0	71.0
폴리아미드 엘라스토 머	D-1(중량부)	0.1	0.1	0.1	0.1
올레핀계 중합체	E-1(중량부)	2.0	2.0	2.0	2.0
무기 항균제	F-1(중량부)	0.4	0.0	0.4	0.4
	F-2(중량부)	0.0	0.0	0.0	0.0
	F-3(중량부)	0.0	0.4	0.0	0.0
산화아연	G-2(중량부)	0.0	2.5	2.5	2.5
항균 활성치	대장균	4.2	1.8	6.6	6.6
	황색 포도상구균	4.0	1.0	6.6	6.6

항균 지속성 (전처리 후)	대장균	0.5	0.9	6.6	6.6
	황색 포도상구균	0.2	0.4	6.6	6.6
항균 지속성 (산처리 후)	대장균	0.3	0.5	6.6	6.6
항균 지속성(알칼리 처리 후)	대장균	0.5	0.8	6.6	6.6
외관품질		○	○	○	○
내화학적		○	○	○	○
충격강도		22	22	17	15

- [0178] 상기 표 1 내지 표 5를 참조하면, 실시예 1 내지 실시예 12는 항균성, 항균 지속성, 외관품질, 내화학적 및 내충격성이 모두 우수하였다. 한편, 실시예 1 내지 실시예 3, 비교예 1 및 비교예 2를 비교하면, BET 비표면적이 11 내지 28 m²/g인 산화 아연을 포함하는 실시예 1 내지 실시예 3은, BET 비표면적이 11 m²/g 미만인 산화 아연을 포함하는 비교예 1 대비 항균성, 항균 지속성이 현저하게 우수하였다. 또한, 실시예 1 내지 실시예 3은, BET 비표면적이 28 m²/g을 초과하는 산화 아연을 포함하는 비교예 2 대비 항균성, 항균 지속성이 우수하였다. 그리고, 산화 아연의 비표면적이 증가할수록 내충격성이 개선되었다.
- [0179] 하지만, 폴리아미드 엘라스토머를 포함하지 않는 비교예 3은 항균 지속성이 현저하게 저하되었다.
- [0180] 또한, 올레핀계 중합체를 포함하지 않는 비교예 4는 내화학성이 현저하게 저하되었다.
- [0181] 또한, 산화아연을 포함하지 않는 비교예 5는 항균 지속성이 현저하게 저하되었다.
- [0182] 또한, 무기 항균제의 담지체로 지르코늄 포스페이트 담지체를 이용한 비교예 6은 항균성 및 항균 지속성이 현저하게 저하되었다.
- [0183] 또한, 아크릴계 그래프트 중합체를 포함하지 않는 비교예 7과 디엔계 그래프트 중합체를 포함하지 않는 비교예 8은 내충격성이 현저하게 저하되었다.