

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일

2019년 6월 13일 (13.06.2019)



(10) 국제공개번호

WO 2019/112312 A1

(51) 국제특허분류:

C08F 236/12 (2006.01) C08K 3/16 (2006.01)
C08L 9/04 (2006.01) C08K 3/22 (2006.01)
C08F 8/34 (2006.01) C08K 3/30 (2006.01)
C08F 8/46 (2006.01)

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).

(21) 국제출원번호: PCT/KR2018/015300

(22) 국제출원일: 2018년 12월 5일 (05.12.2018)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2017-0167452 2017년 12월 7일 (07.12.2017) KR

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

(72) 발명자: 김지현 (KIM, Ji Hyun); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학기술연구원, Daejeon (KR). 김정은 (KIM, Jung Eun); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학기술연구원, Daejeon (KR). 정용석 (JUNG, Yong Seok); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학기술연구원, Daejeon (KR).

(74) 대리인: 피앤피특허법인 (P&P PATENT LAW FIRM); 13487 경기도 성남시 분당구 판교로 228번길 15, 2동 7층 701호, Gyeonggi-do (KR).

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

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE,

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

(54) Title: CARBONIC ACID-MODIFIED NITRILE-BASED COPOLYMER LATEX, PREPARATION METHOD THEREFOR, DIP MOLDING LATEX COMPOSITION COMPRISING SAME, AND MOLDED PRODUCT MOLDED THEREFROM

(54) 발명의 명칭: 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스, 이의 제조방법, 이를 포함하는 딥 성형용 라텍스 조성물 및 이로부터 성형된 성형품

(57) Abstract: The present invention relates to a carbonic acid-modified nitrile-based copolymer latex and, more specifically, provides: a carbonic acid-modified nitrile copolymer latex comprising a carbonic acid-modified nitrile copolymer; a preparation method therefor; a dip molding latex composition comprising the same; and a molded product manufactured therefrom, the carbonic acid-modified nitrile copolymer comprising: main monomers-derived repeating units comprising a repeating unit derived from a conjugated diene-based monomer, a repeating unit derived from an ethylenically unsaturated nitrile-based monomer and a repeating unit derived from an ethylenically unsaturated acid monomer; and a repeating unit derived from a monomer represented by the following chemical formula 1 (see the Description of the Invention).

(57) 요약서: 본 발명은 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스에 관한 것으로, 보다 상세하게는 공액디엔계 단량체 유래 반복단위, 에틸렌성 불포화 니트릴계 단량체 유래 반복단위 및 에틸렌성 불포화산 단량체 유래 반복단위를 포함하는 주단량체 유래 반복단위; 및 하기 화학식 1로 표시되는 단량체 유래 반복단위(발명의 설명 참조)를 포함하는 카르본산 변성 니트릴계 공중합체를 포함하는 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스, 이의 제조방법, 이를 포함하는 딥 성형용 라텍스 조성물 및 이로부터 제조된 성형품을 제공한다.

WO 2019/112312 A1

명세서

발명의 명칭: 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스, 이의 제조방법, 이를 포함하는 딥 성형용 라텍스 조성물 및 이로부터 성형된 성형품

기술분야

[1] 관련출원과의 상호인용

[2] 본 출원은 2017년 12월 7일자 한국특허출원 제10-2017-0167452호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국특허출원의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.

[3]

[4] 기술분야

[5] 본 발명은 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스에 관한 것으로, 보다 상세하게는 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스, 이의 제조방법, 이를 포함하는 딥 성형용 라텍스 조성물 및 이로부터 제조된 성형품에 관한 것이다.

배경기술

[6] 일반적으로 산업용, 의료용 및 식품용 장갑 등 신축성을 필요로 하는 제품들의 원료로는 천연고무가 주로 사용되었다. 하지만 천연고무가 일부 사용자들에게 심각한 단백질 알레르기(allergy)를 일으키는 부작용이 있어 합성 고무 라텍스, 예를 들어, 아크릴산-아크릴로니트릴-부타디엔 공중합체 라텍스 등의 카르본산 변성 니트릴(nitrile)계 공중합체 라텍스에 황 및 가황촉진제를 배합한 라텍스 조성물을 딥 성형하여 만든 장갑이 많이 사용되고 있다.

[7] 그러나, 황 및 가황 촉진제를 필수 성분으로 배합한 고무 장갑은 장시간 동안 착용하고 작업 등을 계속할 경우 황에 의한 냄새가 발생해 불쾌감을 주거나, 장갑 색깔이 변색되어 상품 가치가 떨어지고, 일부 사용자들에게 알레르기 반응을 일으켜 따끔거림을 유발시키기도 한다는 문제가 있다. 또한, 라텍스 조성물 내의 카르복실기 간의 이온 가교를 위해 투입되는 가황촉진제로 인해 장갑의 내수성이 저하되는 문제가 있다.

[8] 이러한 문제를 해결하기 위해 황과 가황촉진제를 사용하지 않는 시도가 있었으나, 이 경우 장갑의 내구성이 떨어져 장시간 장갑 착용시 장갑이 찢어지는 문제가 있고, 용매나 유기물에 대한 내화학성이 떨어져 장갑의 보호기능이 저하되는 문제가 있다.

[9] 이에, 비황 및 비가황 촉진제 장갑을 제조하면서도, 장갑의 내구성 및 내화학성을 확보하기 위한 지속적인 연구와 개발이 필요한 상황이다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

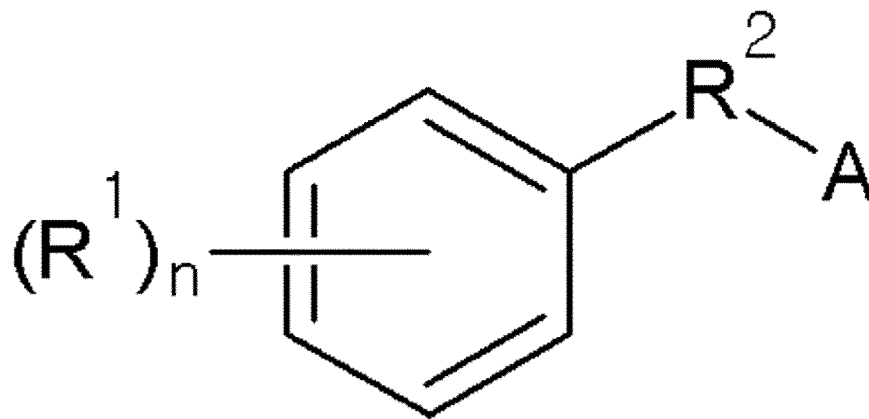
- [10] 본 발명에서 해결하고자 하는 과제는, 상기 발명의 배경이 되는 기술에서 언급한 문제들을 해결하기 위하여, 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스를 포함하는 딥 성형용 라텍스 조성물을 딥 성형하여 제조된 장갑 등의 딥 성형품에 의한 알러지를 방지하면서도, 딥 성형품의 내구성 및 내화학성을 개선시키는 것이다.
- [11] 즉, 본 발명은 상기 종래기술의 문제점을 해결하기 위하여 안출된 것으로, 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스를 포함하는 딥 성형용 라텍스 조성물에, 황 및 가황 촉진제를 사용하지 않으면서, 다가 금속 양이온 화합물의 이온 결합 또는 공유 결합을 통한 가교를 유도하고, 상기 이온 또는 공유 결합 시, 결합력을 높이기 위해 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스의 공중합체 입자 표면에 다가 금속 양이온 화합물과 결합 가능한 물질이 다량 존재하도록 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스를 제조하여, 딥 성형품의 물성은 동등 또는 그 이상 수준으로 유지하면서도, 내구성 및 내화학성을 확보할 수 있는 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스를 제공하고, 이와 함께 이의 제조방법, 이를 포함하는 딥 성형용 라텍스 조성물 및 이로부터 성형된 딥 성형품을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제 해결 수단

- [12] 상기의 과제를 해결하기 위한 본 발명의 일 실시예에 따르면, 본 발명은 공액디엔계 단량체 유래 반복단위, 에틸렌성 불포화 니트릴계 단량체 유래 반복단위 및 에틸렌성 불포화산 단량체 유래 반복단위를 포함하는 주단량체 유래 반복단위; 및 하기 화학식 1로 표시되는 단량체 유래 반복단위를 포함하는 카르본산 변성 니트릴계 공중합체를 포함하는 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스를 제공한다.

[13] [화학식 1]

[14]



- [15] 상기 화학식 1에서, R^1 은 히드록시기 또는 머캅토기일 수 있고, R^2 는 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기일 수 있으며, A 는 불포화기일 수 있고, n 은 1 내지 5에서 선택된 정수일 수 있다.

- [16] 또한, 본 발명은 공액디엔계 단량체, 에틸렌성 불포화 니트릴계 단량체 및

에틸렌성 불포화산 단량체를 포함하는 주단량체; 및 상기 화학식 1로 표시되는 단량체 또는 상기 화학식 1로 표시되는 단량체 유래 반복단위를 포함하는 중합체를 투입하고 중합시키는 단계(S10)를 포함하는 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스 제조방법을 제공한다.

[17] 또한, 본 발명은 상기 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스를 포함하는 딥 성형용 라텍스 조성물을 제공한다.

[18] 또한, 본 발명은 딥 성형용 라텍스 조성물 유래층을 포함하는 성형품을 제공한다.

발명의 효과

[19] 본 발명에 따라 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스를 제조하고, 이를 포함하는 딥 성형용 라텍스 조성물을 이용하여 딥 성형품을 성형하는 경우, 황 및 가황 촉진제를 사용하지 않으면서, 다가 금속 양이온 화합물의 이온 결합 또는 공유 결합을 통한 가교를 유도하고, 딥 성형품의 물성은 동등 또는 그 이상 수준으로 유지하면서도, 사람의 땀 등에 대한 내구성 및 용매, 유기물 등에 대한 내화학적성을 확보할 수 있는 효과가 있다.

발명의 실시를 위한 형태

[20] 본 발명의 설명 및 청구범위에서 사용된 용어나 단어는, 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선을 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여, 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다.

[21]

[22] 이하, 본 발명에 대한 이해를 돕기 위하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.

[23] 본 발명에서 용어 '주단량체'는 카르본산 변성 니트릴계 공중합체를 형성하기 위한 단량체 혼합물을 의미할 수 있고, 구체적인 예로 공액디엔계 단량체, 에틸렌성 불포화 니트릴계 단량체 및 에틸렌성 불포화산 단량체를 포함하는 단량체 혼합물을 의미할 수 있다.

[24] 본 발명에서 용어 '단량체 유래 반복단위'는 단량체로부터 기인한 성분, 구조 또는 그 물질 자체를 나타내는 것일 수 있고, 중합체의 중합 시, 투입되는 단량체가 중합 반응에 참여하여 중합체 내에서 이루는 반복단위를 의미하는 것일 수 있다.

[25] 본 발명에서 용어 '라텍스'는 중합에 의해 중합된 중합체 또는 공중합체가 물에 분산된 형태로 존재하는 것을 의미할 수 있고, 구체적인 예로 유화 중합에 의해 중합된 고무 상의 중합체 또는 고무 상의 공중합체의 미립자가 콜로이드 상태로 물에 분산된 형태로 존재하는 것을 의미할 수 있다.

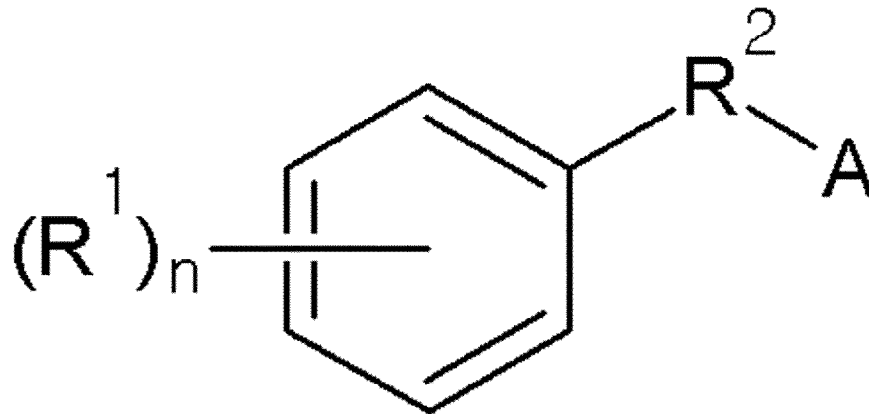
[26] 본 발명에서 용어 '유래층'은 중합체 또는 공중합체로부터 형성된 층을 나타내는 것일 수 있고, 구체적인 예로, 딥 성형품 제조 시, 중합체 또는

공중합체가 딥 성형틀 상에서 부착, 고정, 및/또는 중합되어 중합체 또는 공중합체로부터 형성된 층을 의미하는 것일 수 있다.

- [27] 본 발명에 따른 카르본산 변성 니트릴계 공중합체는 공액디엔계 단량체 유래 반복단위, 에틸렌성 불포화 니트릴계 단량체 유래 반복단위 및 에틸렌성 불포화산 단량체 유래 반복단위를 포함하는 주단량체 유래 반복단위; 및 하기 화학식 1로 표시되는 단량체 유래 반복단위를 포함하는 카르본산 변성 니트릴계 공중합체를 포함하는 것일 수 있다.

[28] [화학식 1]

[29]



- [30] 상기 화학식 1에서, R^1 은 히드록시기 또는 머캡토기일 수 있고, R^2 는 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기일 수 있으며, A 는 불포화기일 수 있고, n 은 1 내지 5에서 선택된 정수일 수 있다.
- [31] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스는 상기 하기 화학식 1로 표시되는 단량체 유래 반복단위를 포함함으로써, 공중합체 입자의 표면에 이온 결합과 공유 결합을 위한 관능기를 다량 배치시킬 수 있고, 이에 따라 이어서 기재될 딥 성형용 라텍스 조성물에 황 및 가황 촉진제 등을 대신하여 가교제로 포함되는 다가 금속 양이온 화합물과의 이온 결합 또는 공유 결합의 결합력을 향상시켜, 딥 성형품 제조 시, 상기 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 간 가교 능력이 향상되어, 제조된 딥 성형품의 인장특성 등 물성이 우수하고, 내구성 및 내화학성이 뛰어난 효과가 있다.
- [32] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 카르본산 변성 니트릴계 공중합체의 주단량체 유래 반복단위는, 공액디엔계 단량체 유래 반복단위 40 중량% 내지 89 중량%, 에틸렌성 불포화 니트릴계 단량체 유래 반복단위 10 중량% 내지 50 중량% 및 에틸렌성 불포화산 단량체 유래 반복단위 0.1 중량% 내지 15 중량%를 포함하는 것일 수 있다.
- [33] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 주단량체 유래 반복단위 중 공액디엔계 단량체 유래 반복단위를 형성하는 공액디엔계 단량체는 1,3-부타디엔, 2,3-디메틸-1,3-부타디엔, 2-에틸-1,3-부타디엔, 1,3-펜타디엔 및 이소프렌으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있고, 구체적인 예로, 1,3-부타디엔

또는 이소프렌일 수 있으며, 보다 구체적인 예로, 1,3-부타디엔일 수 있다. 상기 공액디엔계 단량체 유래 반복단위의 함량은 주단량체 유래 반복단위 전체 함량에 대하여 40 중량% 내지 89 중량%, 45 중량% 내지 80 중량%, 또는 50 중량% 내지 78 중량%일 수 있고, 이 범위 내에서 상기 카르본산 변성 니트릴계 공중합체를 포함하는 딥 성형용 라텍스 조성물로부터 성형된 딥 성형품이 유연하고, 착용감이 우수함과 동시에, 내구성 및 인장강도가 우수한 효과가 있다.

- [34] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 주단량체 유래 반복단위 중 에틸렌성 불포화 니트릴계 단량체 유래 반복단위를 형성하는 에틸렌성 불포화 니트릴계 단량체는 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 후마로니트릴, α -클로로니트릴 및 α -시아노 에틸 아크릴로니트릴로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있고, 구체적인 예로, 아크릴로니트릴 및 메타크릴로니트릴일 수 있으며, 보다 구체적인 예로, 아크릴로니트릴일 수 있다. 상기 에틸렌성 불포화 니트릴계 단량체 유래 반복단위의 함량은 주단량체 유래 반복단위 전체 함량에 대하여 10 중량% 내지 50 중량%, 15 중량% 내지 45 중량%, 또는 20 중량% 내지 40 중량%일 수 있고, 이 범위 내에서 상기 카르본산 변성 니트릴계 공중합체를 포함하는 딥 성형용 라텍스 조성물로부터 성형된 딥 성형품이 유연하고, 착용감이 우수함과 동시에, 내구성 및 인장강도가 우수한 효과가 있다.

- [35] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 주단량체 유래 반복단위 중 에틸렌성 불포화산 단량체 유래 반복단위를 형성하는 에틸렌성 불포화산 단량체는 카르복실기, 술폰산기, 산무수물기와 같은 산성기를 함유하는 에틸렌성 불포화 단량체일 수 있고, 구체적인 예로 아크릴산, 메타크릴산, 이타콘산, 말레인산 및 푸마르산 등과 같은 에틸렌성 불포화 카르본산 단량체; 무수말레인산 및 무수 시트라콘산 등과 같은 폴리 카르본산 무수물; 스티렌 술폰산과 같은 에틸렌성 불포화 술폰산 단량체; 푸마르산 모노부틸, 말레인산 모노부틸 및 말레인산 모노-2-히드록시 프로필 등과 같은 에틸렌성 불포화 폴리 카르본산 부분 에스테르(partial ester) 단량체로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있고, 보다 구체적인 예로 아크릴산, 메타크릴산, 이타콘산, 말레인산 및 푸마르산으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있으며, 더욱 구체적인 예로 메타크릴산일 수 있다. 상기 에틸렌성 불포화산 단량체는 중합 시, 알칼리 금속염 또는 암모늄염 등과 같은 염의 형태로 사용될 수 있다. 또한, 상기 에틸렌성 불포화산 단량체 유래 반복단위의 함량은 주단량체 유래 반복단위 전체 함량에 대하여 0.1 중량% 내지 15 중량%, 0.5 중량% 내지 9 중량%, 또는 1 중량% 내지 8 중량% 일 수 있고, 이 범위 내에서 상기 카르본산 변성 니트릴계 공중합체를 포함하는 딥 성형용 라텍스 조성물로부터 성형된 딥 성형품이 유연하고, 착용감이 우수함과 동시에, 인장강도가 우수한 효과가 있다.

- [36] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 카르본산 변성 니트릴계 공중합체는 공액디엔계 단량체, 에틸렌성 불포화 니트릴계 단량체 및 에틸렌성 불포화산

단량체를 포함하는 주단량체와, 상기 하기 화학식 1로 표시되는 단량체와 공중합이 가능한 에틸렌성 불포화 단량체로부터 유래된 에틸렌성 불포화 단량체 유래 반복단위를 더 포함할 수 있다.

- [37] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 에틸렌성 불포화 단량체 유래 반복단위를 형성하는 에틸렌성 불포화 단량체는 스티렌, 아릴 스티렌 및 비닐 나프탈렌 등과 같은 방향족 비닐 단량체; 플루오로 에틸 비닐 에테르 등과 같은 플루오로알킬비닐 에테르; (메트)아크릴아미드, N-메틸올(메트)아크릴아미드, N,N-디메틸올(메트)아크릴아미드, N-메톡시 메틸(메트)아크릴아미드 및 N-프로폭시메틸(메트)아크릴아미드 등과 같은 에틸렌성 불포화 아미드 단량체; 비닐 피리딘, 비닐 노보넨, 디시클로 펜타디엔 및 1,4-헥사디엔 등과 같은 비공액 단량체; (메트)아크릴산 메틸, (메트)아크릴산 에틸, (메트)아크릴산 부틸, (메트)아크릴산-2-에틸헥실, (메트)아크릴산 트리 플루오로 에틸, (메트)아크릴산 테트라 플루오로 프로필, 말레인산 디부틸, 푸마르산 디부틸, 말레인산 디에틸, (메트)아크릴산 메톡시메틸, (메트)아크릴산 에톡시에틸, (메트)아크릴산 메톡시에톡시에틸, (메트)아크릴산 시아노메틸, (메트)아크릴산 2-시아노에틸, (메트)아크릴산 1-시아노프로필, (메트)아크릴산 2-에틸6-시아노헥실, (메트)아크릴산 3-시아노프로필, (메트)아크릴산 히드록시에틸, (메트)아크릴산 히드록시프로필, 글리시딜(메트)아크릴레이트 및 디 메틸아미노에틸(메트)아크릴레이트 등과 같은 에틸렌성 불포화 카르본산 에스테르 단량체로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다. 또한, 상기 에틸렌성 불포화 단량체 유래 반복단위를 포함하는 경우, 상기 에틸렌성 불포화 단량체 유래 반복단위의 함량은 상기 주단량체 전체 함량에 대하여 0.001 중량% 내지 20 중량%일 수 있고, 이 범위 내에서 딥 성형품의 인장강도와 부드러운 촉감의 균형이 우수한 효과가 있다.

- [38] 한편, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 하기 화학식 1로 표시되는 단량체 유래 반복단위는 상기 하기 화학식 1로 표시되는 단량체의 직접 투입 및 중합에 의해 형성된 것일 수 있고, 또 다른 예로 상기 하기 화학식 1로 표시되는 단량체 유래 반복단위를 포함하는 중합체의 투입 및 중합에 의해 형성된 것일 수 있다.

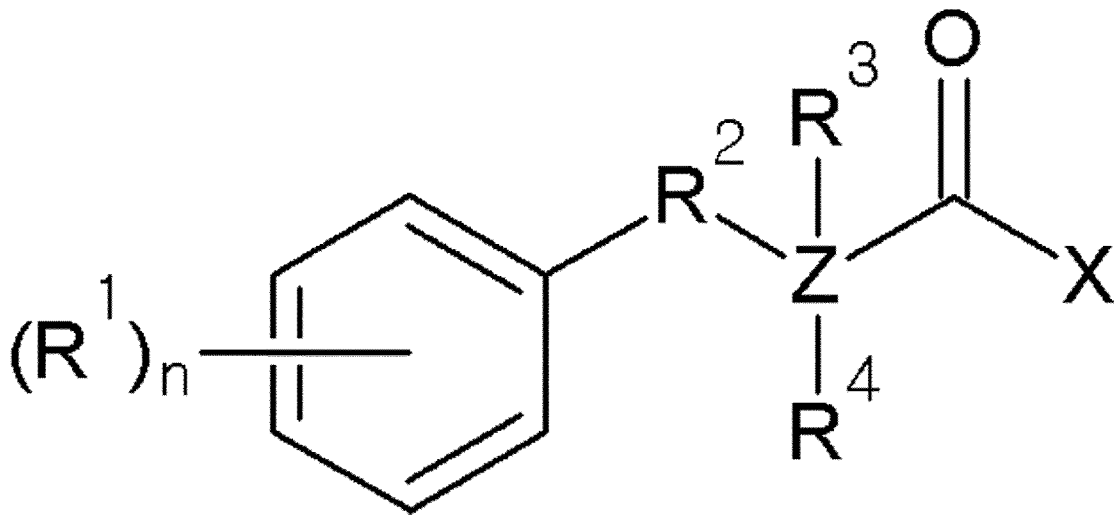
- [39] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 화학식 1로 표시되는 단량체에서, 상기 A로 표시되는 불포화기는 상기 카르본산 변성 니트릴계 공중합체의 중합 시, 중합 반응에 참여하여 반복단위를 형성하기 위한 관능기일 수 있고, 구체적인 예로, N 원자를 포함하는 불포화기일 수 있다. 또한, 상기 R¹이 n개로 치환된 페닐기의 경우, 상기 화학식 1로 표시되는 단량체 유래 반복단위로 인해 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 입자의 표면에 존재하고, 상기 R¹기의 히드록시기 또는 머캅토기와 공유 결합을 형성하거나, 상기 R¹기의 히드록시기 또는 머캅토기의 수소 원자 이탈에 따른 음이온을 형성하여, 이어서 기재될 딥 성형용 라텍스 조성물 내의 다가 금속 양이온 화합물의 결합력을 향상시키는 역할을 수행할 수 있다. 또한, 상기 R²는 상기 R¹이 n개로 치환된 페닐기와 상기

A로 표시되는 불포화기를 연결하기 위한 연결기로, 딥 성형용 라텍스 조성물의 구성 성분에 대한 처방에 따라 조절될 수 있다. 구체적인 예로, 상기 화학식 1에서, R¹은 히드록시기일 수 있고, R²는 탄소수 1 내지 5의 알킬렌기일 수 있으며, A는 (메트)아크릴아미드기, 알릴아미드기, α-아미노산기 또는 β-아미노산기이고, n은 2 내지 3에서 선택된 정수일 수 있으며, 이 경우 상기 카르복산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스를 포함하는 딥 성형용 라텍스 조성물로부터 성형된 딥 성형품의 내구성 및 내화화성이 뛰어난 효과가 있다.

[40] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 화학식 1로 표시되는 단량체는 하기 화학식 2로 표시되는 것일 수 있다.

[41] [화학식 2]

[42]



[43] 상기 화학식 2에서, R¹은 히드록시기 또는 머캅토기일 수 있고, R²는 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기일 수 있으며, R³ 및 R⁴는 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 또는 아민기일 수 있고, Z는 탄소 원자 또는 질소 원자일 수 있되, Z가 탄소 원자인 경우 R³ 및 R⁴ 중 반드시 하나 이상은 아민기일 수 있으며, Z가 질소 원자인 경우 R³는 존재하지 않으며, X는 히드록시기, 비닐기, 알릴기 또는 2-이소프로페닐기(2-isopropenyl group)일 수 있고, n은 1 내지 5에서 선택된 정수일 수 있다. 구체적인 예로, 상기 화학식 2에서, R¹은 히드록시기일 수 있고, R²는 탄소수 1 내지 5의 알킬렌기일 수 있으며, R³ 및 R⁴는 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 5의 알킬기, 또는 아민기일 수 있고, Z는 탄소 원자 또는 질소 원자일 수 있되, Z가 탄소 원자인 경우 R³ 및 R⁴ 중 반드시 하나 이상은 아민기일 수 있으며, Z가 질소 원자인 경우 R³는 존재하지 않으며, X는 히드록시기, 비닐기, 알릴기 또는 2-이소프로페닐기 일 수 있고, n은 2 내지 3에서 선택된 정수일 수 있다. 보다 구체적인 예로 상기 화학식 2에서, R¹은 히드록시기일 수 있고, R²는 탄소수 1 내지 3의 알킬렌기일 수 있으며, R³ 및 R⁴는 각각 독립적으로 수소 또는 아민기일 수 있고, Z는 탄소 원자 또는 질소 원자일 수 있되, Z가 탄소

원자인 경우 R³ 및 R⁴ 중 반드시 하나는 아민기일 수 있으며, X는 히드록시기일 수 있고, Z가 질소 원자인 경우 R³는 존재하지 않으며, X는 비닐기, 알릴기 또는 2-이소프로페닐기 일 수 있으며, n은 2일 수 있다.

[44] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 화학식 1로 표시되는 단량체는

도파민 (메트)아크릴아미드(dopamine (meth)acrylamide),

3,4-디히드록시페닐알라닌(3,4-dihydroxyphenylalanine),

N-아세틸도파민(N-acetyldopamine),

N-(3,4-디히드록시페네틸)아크릴아미드(N-(3,4-dihydroxyphenethyl)acrylamide),

도파민 알릴아미드(dopamine allylamide) 및 티로신(tyrosine)으로 이루어진

군으로부터 선택된 1종일 수 있다.

[45] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 하기 화학식 1로 표시되는 단량체 유래 반복단위의 함량은 상기 주단량체 유래 반복단위 전체 함량 100 중량부에 대하여 0.5 중량부 내지 5 중량부, 0.6 중량부 내지 4.5 중량부, 또는 0.8 중량부 내지 4 중량부일 수 있고, 이 범위 내에서 다가 금속 양이온 화합물과 함께 외부 가교를 형성하여, 딥 성형품의 내구성 및 내화학성이 뛰어나며, 딥 성형품의 착용감이 우수한 효과가 있다.

[46] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스는 유리전이온도가 -50 °C 내지 -15 °C, 또는 -45 °C 내지 -20 °C일 수 있고, 이 범위 내에서 상기 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스를 포함하는 딥 성형용 라텍스 조성물로부터 딥 성형된 성형품의 인장 강도 및 신장력 등 인장 특성의 저하 및 균열 발생을 방지하면서도, 끈적임이 적어 착용감이 우수한 효과가 있다. 상기 유리전이온도는 시차 주사 열량계(Differential Scanning Calorimetry)를 이용하여 측정된 것일 수 있다.

[47] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스 내의 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 입자의 평균 입경은 100 nm 내지 500 nm, 100 nm 내지 200 nm, 또는 110 nm 내지 180 nm일 수 있고, 이 범위 내에서 상기 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스를 포함하는 딥 성형용 라텍스 조성물로부터 딥 성형된 성형품의 인장 강도 등 인장 특성이 우수한 효과가 있다. 상기 평균 입경은 레이저 분산 분석기(Laser Scattering Analyzer, Nicomp)를 이용하여 측정된 것일 수 있다.

[48] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스의 고형분 농도는 20 중량% 내지 50 중량%일 수 있고, 이 범위 내에서 라텍스 운송의 효율이 우수하고, 라텍스 점도의 상승을 방지하여 저장 안정성이 뛰어난 효과가 있다.

[49] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스는 pH가 8 내지 12일 수 있고, 이 범위 내에서 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스를 포함하는 딥 성형용 라텍스 조성물을 이용하여 딥 성형품 제조 시 가공성 및 생산성이 뛰어난 효과가 있다. 상기 카르본산 변성 니트릴계

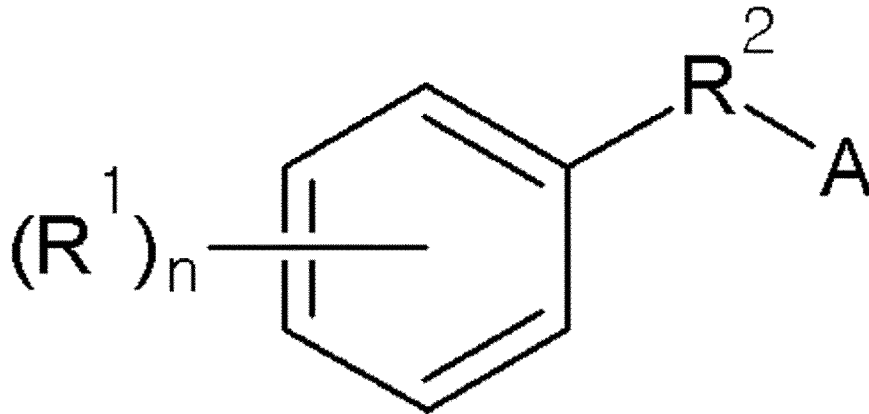
공중합체 라텍스의 pH는 이어서 기재된 pH 조절제의 투입에 의해 조절될 수 있다. 상기 pH 조절제는 일례로 1 중량% 내지 5 중량% 농도의 수산화칼륨 수용액, 또는 1 중량% 내지 5 중량% 농도의 암모니아수일 수 있다.

[50]

[51] 또한, 본 발명에 따르면 상기 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스를 제조하기 위한 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스 제조방법이 제공된다. 상기 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스 제조방법은 공액디엔계 단량체, 에틸렌성 불포화 니트릴계 단량체 및 에틸렌성 불포화산 단량체를 포함하는 주단량체; 및 하기 화학식 1로 표시되는 단량체 또는 하기 화학식 1로 표시되는 단량체 유래 반복단위를 포함하는 중합체를 투입하고 중합시키는 단계(S10)를 포함할 수 있다.

[52] [화학식 1]

[53]



[54] 상기 화학식 1에서, 각 치환기에 대한 정의는 앞서 기재한 바와 같다.

[55] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 (S10) 단계의 중합은 유화 중합에 의해 실시될 수 있다. 상기 (S10) 단계의 중합은 상기 주단량체 및 상기 화학식 1로 표시되는 단량체의 중합에 의해 실시될 수 있고, 상기 주단량체에 포함되는 각 단량체 및 상기 화학식 1로 표시되는 단량체는 앞서 언급한 단량체의 종류 및 함량으로 투입될 수 있다.

[56] 한편, 상기 (S10) 단계의 중합 시, 공액디엔계 단량체, 에틸렌성 불포화 니트릴계 단량체, 에틸렌성 불포화산 단량체, 상기 화학식 1로 표시되는 단량체 및 상기 화학식 1로 표시되는 단량체 유래 반복단위를 포함하는 중합체는 각각 독립적으로 중합 개시 전에 전량 투입될 수 있고; 중합 개시 전에 일부를 투입하고 중합 개시 후 중합 전환율 10% 내지 50%인 시점에서 잔량 투입될 수 있으며; 또는 중합 개시 후 중합 전환율 10% 내지 50%인 시점에서 전량 투입될 수 있다. 다만, 상기 중합 개시 후 중합 전환율 10% 내지 50%인 시점에서 전량 투입되는 단량체는 상기 공액디엔계 단량체, 에틸렌성 불포화 니트릴계 단량체, 에틸렌성 불포화산 단량체, 상기 화학식 1로 표시되는 단량체 및 상기 화학식 1로 표시되는 단량체 유래 반복단위를 포함하는 중합체 중 일부에 한한다.

구체적인 예로, 상기 (S10) 단계의 중합 시, 공액디엔계 단량체, 에틸렌성 불포화 니트릴계 단량체 및 에틸렌성 불포화산 단량체를 포함하는 주단량체는 중합 개시전에 전량 투입하고, 상기 화학식 1로 표시되는 단량체 또는 상기 화학식 1로 표시되는 단량체 유래 반복단위를 포함하는 중합체는 중합 개시 후 중합 전환율 10% 내지 50%인 시점에서 전량 투입될 수 있고, 이 경우 제조된 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스의 공중합체 입자 표면에 상기 화학식 1로 표시되는 단량체 유래 반복단위의 함량을 높일 수 있고, 이에 따라 상기 화학식 1로 표시되는 단량체 유래 반복단위가 상기 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스의 공중합체 입자 표면에 집중하여 분포됨으로써, 다가 금속 양이온 화합물과 함께 외부 가교를 형성하기 용이하고, 제조된 딥 성형품의 내구성 및 내화화성이 뛰어난 효과가 있다.

[57] 한편, 상기 주단량체, 상기 화학식 1로 표시되는 단량체 및 상기 화학식 1로 표시되는 단량체 유래 반복단위를 포함하는 중합체는 투입 시기에 따라 각각 독립적으로 일괄 투입, 또는 연속적으로 투입될 수 있다. 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 중합 전환율은 일정 시간 간격으로 반응 중인 조성물로부터 일정 양의 시료를 채취하고, 시료 내 고형분의 함량을 측정된 후, 하기 수학식 1에 의해 계산된 것일 수 있다.

[58] [수학식 1]

[59]
$$\text{중합 전환율}(\%) = (M_s - M_o) / (M_p - M'o)$$

[60] 상기 수학식 1에서, M_s 는 건조된 공중합체의 무게이고, M_o 는 유화제 및 중합 개시제 무게의 합이며, M_p 는 100% 중합된 공중합체의 무게이고, $M'o$ 는 유화제 및 중합 개시제 무게의 합이다.

[61] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 화학식 1로 표시되는 단량체 유래 반복단위를 포함하는 중합체는 중량평균 분자량이 100 g/mol 내지 200,000 g/mol, 150 g/mol 내지 170,000 g/mol, 또는 200 g/mol 내지 150,000 g/mol인 것일 수 있고, 이 범위 내에서 상기 중합체를 상기 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 내 반복단위로 첨가하는 것이 용이하고, 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스 및 이를 포함하는 딥 성형용 라텍스 조성물의 점도 상승을 방지하여, 생산성이 우수한 효과가 있다.

[62] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 (S10) 단계의 중합은 유화제, 중합 개시제 및 분자량 조절제 등의 존재 하에 실시될 수 있다. 상기 (S10) 단계의 중합이 유화제를 포함하여 실시되는 경우, 상기 유화제는 일례로 음이온성 계면활성제, 비이온성 계면활성제, 양이온성 계면활성제 및 양성 계면활성제로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있고, 구체적인 예로 알킬벤젠술포산염, 지방족술포산염, 고급 알코올 황산 에스테르염, α -올레핀 술포산염 및 알킬 에테르 황산 에스테르염으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 음이온성 계면활성제일 수 있다. 또한, 상기 유화제는 주단량체 전체 함량 100 중량부에 대하여 0.3 중량부 내지 10 중량부, 0.8 중량부 내지 8 중량부,

또는 1.5 중량부 내지 8 중량부로 투입될 수 있고, 이 범위 내에서 중합 한정성이 우수하고, 거품 발생량이 적어 성형품의 제조가 용이한 효과가 있다.

- [63] 또한, 상기 (S10) 단계의 중합이 중합 개시제를 포함하여 실시되는 경우, 상기 중합 개시제는 일례로 라디칼 개시제일 수 있고, 구체적인 예로 과황산나트륨, 과황산칼륨, 과황산암모늄, 과인산칼륨 및 과산화수소 등과 같은 무기과산화물; t-부틸 퍼옥사이드, 큐멘 하이드로 퍼옥사이드, p-멘탄하이드로 퍼옥사이드, 디-t-부틸 퍼옥사이드, t-부틸쿠밀 퍼옥사이드, 아세틸 퍼옥사이드, 이소부틸 퍼옥사이드, 옥타노일 퍼옥사이드, 디벤조일 퍼옥사이드, 3,5,5-트리메틸헥산을 퍼옥사이드 및 t-부틸 퍼옥시 이소부틸레이트 등과 같은 유기 과산화물; 아조비스 이소부티로니트릴, 아조비스-2,4-디메틸발레로 니트릴, 아조비스시클로헥산카르보니트릴 및 아조비스 이소낙산(부틸산) 메틸 등과 같은 질소 화합물로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있고, 구체적인 예로 무기과산화물일 수 있으며, 보다 구체적인 예로 과황산염일 수 있다. 또한, 상기 중합 개시제는 주단량체 전체 함량 100 중량부에 대하여 0.01 중량부 내지 2 중량부, 0.02 중량부 내지 1.5 중량부, 또는 0.05 중량부 내지 1 중량부로 투입될 수 있고, 이 범위 내에서 중합 속도를 적정 수준으로 유지할 수 있는 효과가 있다.

- [64] 또한, 상기 (S10) 단계의 중합이 분자량 조절제를 포함하여 실시되는 경우, 상기 분자량 조절제는 일례로 α -메틸스티렌다이어머; t-도데실머캡탄, n-도데실머캡탄 및 옥틸머캡탄 등과 같은 머캡탄류; 사염화탄소, 염화메틸렌 및 브롬화메틸렌 등과 같은 할로젠화 탄화수소; 테트라에틸 티우람 다이설파이드, 디펜타메틸렌 티우람 다이설파이드 및 디이소프로필크산토젠 다이설파이드 등과 같은 황 함유 화합물로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있고, 구체적인 예로 t-도데실머캡탄일 수 있다. 또한, 상기 분자량 조절제는 주단량체 전체 함량 100 중량부에 대하여 0.1 중량부 내지 2 중량부, 0.2 중량부 내지 1.5 중량부, 또는 0.3 중량부 내지 1.0 중량부로 투입될 수 있고, 이 범위 내에서 중합 안정성이 우수하고, 중합 후 성형품 제조 시, 성형품의 물성이 뛰어난 효과가 있다.

- [65] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 (S10) 단계의 중합은 활성화제를 포함하여 실시될 수 있고, 상기 활성화제는 일례로 소듐 포름알데히드, 설펍실레이트, 소듐 에틸렌디아민 테트라아세테이트, 황산 제1철, 텍스트로오스, 피롤린산나트륨 및 아황산나트륨으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다. 또한, 상기 활성화제는 주단량체 전체 함량 100 중량부에 대하여 0.001 중량부 내지 5 중량부로 투입될 수 있다.

- [66] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 중합은 매질로서 물, 구체적인 예로 탈이온수에서 실시될 수 있고, 중합 용이성 확보를 위해, 필요에 따라 킬레이트제, 분산제, pH 조절제, 탈산소제, 입경 조절제, 노화 방지제 및 산소 포착제 등과 같은 첨가제를 더 포함하여 실시될 수 있다. 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 유화제, 중합 개시제, 분자량 조절제, 첨가제 등은 상기 단량체 혼합물과 같이 중합 반응기에 일괄 투입, 또는 분할 투입될 수 있고, 각 투입 시

연속적으로 투입될 수도 있다.

[67] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 중합은 10 °C 내지 90 °C, 20 °C 내지 80 °C, 또는 25 °C 내지 75 °C의 중합 온도에서 실시될 수 있고, 이 범위 내에서 라텍스 안정성이 뛰어난 효과가 있다.

[68] 한편, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스 제조방법은 중합 반응을 종료하여 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스를 수득하는 단계를 포함할 수 있다. 상기 중합 반응은 중합 전환율이 90% 이상, 또는 92% 내지 99.9%인 시점에서 실시될 수 있고, 중합 정지제, pH 조절제 및 산화방지제의 첨가에 의해 실시될 수 있다. 또한, 상기 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스 제조방법은, 상기 반응 종료 후, 탈취 공정에 의한 미반응 단량체 제거 단계를 더 포함할 수 있다.

[69]

[70] 또한, 본 발명에 따르면 상기 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스를 포함하는 딥 성형용 라텍스 조성물이 제공된다. 상기 딥 성형용 라텍스 조성물은 상기 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스 및 다가 금속 양이온 화합물을 포함하는 것일 수 있다. 상기 다가 금속 양이온 화합물은, 황 및 가황 촉진제나 산화 아연과 같은 가교제를 사용하지 않고도, 가교화가 가능하도록 상기 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스 내 공중합체 입자 표면에 다량 존재하는 카르복실기와 이온 결합 또는 공유 결합을 통한 가교화를 수행하기 위한 가교제일 수 있다.

[71] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 다가 금속 양이온 화합물은 알루미늄 하이드록사이드, 알루미늄 셀페이트, 알루미늄 클로라이드, 알루미늄 락테이트 및 알루미늄 아세틸아세토네이트로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있고, 상기와 같이 알루미늄 양이온 화합물을 이온 결합 또는 공유 결합의 가교제로 이용하는 경우, 산성 용액에서의 결합 약화를 방지할 수 있고, 이에 따라 딥 성형품의 강도 저하를 방지할 수 있는 효과가 있다.

[72] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 다가 금속 양이온 화합물의 함량은 상기 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스 100 중량부(고형분 기준)에 대하여, 0.1 중량부 내지 5 중량부, 0.5 중량부 내지 5 중량부, 또는 0.5 중량부 내지 4 중량부일 수 있고, 이 범위 내에서 산성 용액에서의 결합 약화를 방지할 수 있고, 이에 따라 딥 성형품의 강도 저하를 방지할 수 있는 효과가 있다.

[73] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 딥 성형용 라텍스 조성물은 필요에 따라, 티타늄다이옥사이드 등과 같은 안료, 실리카 등과 같은 충전제, 증점제, pH 조절제 등의 첨가제를 더 포함할 수 있다.

[74] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 딥 성형용 라텍스 조성물은 일례로 고형분 함량(농도)가 5 중량% 내지 40 중량%, 8 중량% 내지 35 중량%, 또는 10 중량% 내지 33 중량%일 수 있고, 이 범위 내에서 라텍스 운송의 효율이 우수하고, 라텍스 점도의 상승을 방지하여 저장 안정성이 뛰어난 효과가 있다.

- [75] 또 다른 예로, 상기 딥 성형용 라텍스 조성물은 pH가 9 내지 12, 9 내지 11.5, 또는 10 내지 11.5일 수 있고, 이 범위 내에서 딥 성형품 제조 시 가공성 및 생산성이 뛰어난 효과가 있다. 상기 딥 성형용 라텍스 조성물의 pH는 앞서 기재한 pH 조절제의 투입에 의해 조절될 수 있다. 상기 pH 조절제는 일례로 1 중량% 내지 5 중량% 농도의 수산화칼륨 수용액, 또는 1 중량% 내지 5 중량% 농도의 암모니아수일 수 있다.
- [76]
- [77] 본 발명에 따르면, 상기 딥 성형용 라텍스 조성물 유래층을 포함하는 성형품이 제공된다. 상기 성형품은 상기 딥 성형용 라텍스 조성물을 딥 성형하여 제조된 딥 성형품일 수 있고, 딥 성형에 의해 딥 성형용 라텍스 조성물로부터 형성된 딥 성형용 라텍스 조성물 유래층을 포함하는 성형품일 수 있다. 상기 성형품을 성형하기 위한 성형품 제조방법은 상기 딥 성형용 라텍스 조성물을 직접 침지법, 양극(anode) 응착 침지법, 티그(Teague) 응착 침지법 등에 의해 침지시키는 단계를 포함할 수 있고, 구체적인 예로 양극 응착 침지법에 의해 실시될 수 있으며, 이 경우 균일한 두께의 딥 성형품을 수득할 수 있는 이점이 있다.
- [78] 구체적인 예로 상기 성형품 제조방법은 딥 성형틀에 응고제를 부착시키는 단계(S100); 상기 응고제가 부착된 딥 성형틀을 딥 성형용 라텍스 조성물에 침지하여 딥 성형용 라텍스 조성물 유래층, 즉 딥 성형층을 형성시키는 단계(S200); 및 상기 딥 성형층을 가열하여 상기 딥 성형용 라텍스 조성물을 가교시키는 단계(S300)를 포함할 수 있다.
- [79] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 (S100) 단계는 딥 성형틀에 응고제를 형성시키기 위하여 딥 성형틀을 응고제 용액에 담가 딥 성형틀의 표면에 응고제를 부착시키는 단계로, 상기 응고제 용액은 응고제를 물, 알코올 또는 이들의 혼합물에 용해시킨 용액으로, 응고제 용액 내의 응고제의 함량은 응고제 용액 전체 함량에 대하여 5 중량% 내지 75 중량%, 또는 15 중량% 내지 55 중량%일 수 있다. 상기 응고제는 일례로 바륨 클로라이드, 칼슘 클로라이드, 마그네슘 클로라이드, 아연 클로라이드 및 알루미늄 클로라이드 등과 같은 금속 할라이드; 바륨 나이트레이트, 칼슘 나이트레이트 및 아연 나이트레이트 등과 같은 질산염; 바륨 아세테이트, 칼슘 아세테이트 및 아연 아세테이트 등과 같은 아세트산염; 및 칼슘 설페이트, 마그네슘 설페이트 및 알루미늄 설페이트 등과 같은 황산염으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있고, 구체적인 예로 칼슘 클로라이드 또는 칼슘 나이트레이트일 수 있다.
- [80] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 (S200) 단계는 딥 성형층을 형성시키기 위하여 응고제를 부착시킨 딥 성형틀을 본 발명에 따른 딥 성형용 라텍스 조성물에 침지하고, 꺼내어 딥 성형틀에 딥 성형층을 형성시키는 단계일 수 있다.
- [81] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 (S300) 단계는 딥 성형품을 수득하기 위하여 딥 성형틀에 형성된 딥 성형층을 가열하여 액체 성분을 증발시키고, 상기

딥 성형용 라텍스 조성물을 가교시켜 경화를 진행하는 단계일 수 있다. 이 때, 본 발명에 따른 딥 성형용 라텍스 조성물을 이용하는 경우, 딥 성형용 라텍스 조성물 내에 포함된 다가 금속 양이온 화합물과의 이온 결합 또는 공유 결합에 의한 가교가 실시될 수 있고, 이에 따라 황 및 가황 촉진제에 의한 알러지 반응 등의 문제가 발생하지 않는 효과가 있다.

[82] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 성형품은 수술용 장갑, 검사용 장갑, 산업용 장갑 및 가정용 장갑 등과 같은 장갑, 콘돔, 카테터, 또는 건강 관리용품일 수 있다.

[83]

[84] 이하, 실시예에 의하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명하고자 한다. 그러나, 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것으로 본 발명의 범주 및 기술사상 범위 내에서 다양한 변경 및 수정이 가능함은 통상의 기술자에게 있어서 명백한 것이며, 이들 만으로 본 발명의 범위가 한정되는 것은 아니다.

[85]

[86] 실시예

[87] 실시예 1

[88] <카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스 제조>

[89] 온도계, 냉각기, 질소 가스의 인입구와 단량체, 유화제 및 중합 개시제를 연속적으로 투입할 수 있도록 투입구가 구비된 10 L의 고압 중합 반응기를 질소로 치환한 후, 아크릴로니트릴 32 중량%, 1,3-부타디엔 62.5 중량% 및 메타크릴산 5.5 중량%의 주단량체 100 중량부, 알킬 벤젠 술폰산 나트륨 2.5 중량부, t-도데실 머캅탄 0.5 중량부 및 이온교환수 140 중량부를 투입하고 40 °C까지 승온시켰다. 승온이 완료된 후, 중합 개시제인 과황산칼륨 0.25 중량부를 투입하여 중합을 개시하였고, 중합 전환율이 30%인 시점에 도파민 메타크릴아미드 1 중량부를 투입하였다. 이 후, 중합 전환율이 94%에 이르렀을 때 수산화암모늄 0.3 중량부를 첨가하여 중합을 정지시켰다. 이어서, 탈취 공정을 통해 미반응 단량체를 제거하였고, 암모니아수, 산화방지제 및 소포제를 첨가하여 고형분 농도 45 중량%, pH 8.5의 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스를 수득하였다.

[90]

[91] <딥 성형용 라텍스 조성물 제조>

[92] 상기 수득된 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스 100 중량부(고형분 기준)에 수산화칼륨 용액 2 중량부, 알루미늄 아세틸아세토네이트 1 중량부, 티타늄옥사이드(BOSTEX 497D) 1 중량부 및 2차 증류수를 투입하여 고형분 농도 20 중량%, pH 10의 딥 성형용 라텍스 조성물을 수득하였다.

[93]

[94] <딥 성형품 제조>

[95] 15 중량부의 칼슘 나이트레이트, 84.5 중량부의 물, 0.5 중량부의 습윤제(Teric

320, Huntsman Corporation, Australia)를 혼합하여 응고제 용액을 제조하였다.

상기 제조된 응고제 용액에 손 모양의 세라믹 몰드를 30 초간 담그고, 꺼낸 후 80 °C에서 4 분간 건조하여 응고제를 손 모양의 몰드에 도포시켰다.

- [96] 그 후, 응고제가 도포된 몰드를 상기 수득한 딥 성형용 라텍스 조성물에 30 초간 담그고, 꺼낸 후 80 °C에서 2 분간 건조한 후, 물에 3 분간 담가 리칭(leaching)하였고, 이어서 다시 몰드를 80 °C에서 3 분간 건조한 후, 130 °C에서 20 분간 가교시켰다. 가교된 딥 성형층을 손 모양의 몰드로부터 벗겨내어 장갑 형태의 딥 성형품을 수득하였다.

[97]

[98] **실시예 2**

- [99] 상기 실시예 1에서, 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스 제조 시, 도파민 메타크릴아미드를 1 중량부 대신 2 중량부로 투입한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하였다.

[100]

[101] **실시예 3**

- [102] 상기 실시예 1에서, 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스 제조 시, 도파민 메타크릴아미드를 1 중량부 대신 3 중량부로 투입한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하였다.

[103]

[104] **실시예 4**

- [105] 상기 실시예 1에서, 딥 성형용 라텍스 조성물 제조 시, 알루미늄 아세틸아세토네이트를 1 중량부 대신 2 중량부로 투입한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하였다.

[106]

[107] **실시예 5**

- [108] 상기 실시예 1에서, 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스 제조 시, 도파민 메타크릴아미드를 1 중량부 대신 0.1 중량부로 투입한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하였다.

[109]

[110] **실시예 6**

- [111] 상기 실시예 1에서, 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스 제조 시, 도파민 메타크릴아미드를 1 중량부 대신 7 중량부로 투입한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하였다.

[112]

[113] **비교예 1**

- [114] 상기 실시예 1에서, 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스 제조 시, 중합 전환율이 30%인 시점에 도파민 메타크릴아미드 1 중량부를 투입하지 않은 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하였다.

[115]

[116] **비교예 2**

[117] 상기 비교예 1에서, 딥 성형용 라텍스 조성물 제조 시, 알루미늄 아세틸아세토네이트 1 중량부를 투입하지 않은 것을 제외하고는 상기 비교예 1과 동일한 방법으로 실시하였다.

[118]

[119] **실험예**

[120] 상기 실시예 1 내지 6 및 비교예 1 내지 2에서 제조된 각각의 딥 성형품의 물성을 비교하기 위해 인장강도, 신장율 및 신장율 300%에서의 응력의 인장특성, 내구성 및 내화학성을 측정하여 하기 표 1에 나타내었다.

[121] * 인장특성: 상기 실시예 및 비교예에서 제조한 각 딥 성형품을 이용하여, EN 455-2에 의거 덤벨 형상의 시험편을 각각 제조하였다. 각 시험편을 신장속도 500 mm/min으로 끌어당기고, 신장율이 300%일 때의 응력, 파단 시의 인장 강도 및 파단 시의 신장율을 측정하였다.

[122] * 내구성: 인공으로 만든 땀 용액에 갈 지(之)자 모양의 시험편을 담가 200% 신장시키며 시험편이 끊어질 때의 횟수를 측정하였다.

[123] * 내화학성: 상기 실시예 및 비교예에서 제조한 각 성형품을 이용하여, EN374-3:2003에 의거하여 시험편을 각각 제조하였다. 각 시험편을 내화학성을 측정하고자 하는 물질인 헥산(hexane)이 담긴 지름 51 mm, 깊이 35 mm의 실험 용기와 맞닿게 하고, 헥산이 1 $\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{min}$ 의 속도로 시험편을 투과하는데 걸리는 시간을 측정하였다.

[124]

[125] [표1]

구분	실시예						비교예	
	1	2	3	4	5	6	1	2
두께(mm)	0.065	0.065	0.064	0.065	0.063	0.065	0.064	0.065
인장강도(MPa)	31	34	35	37	23	34	23	18
신장율(%)	636	627	628	620	598	521	603	513
300% 모듈러스(MPa)	6.2	6.8	7.1	7.5	5.1	6.5	5.4	3.0
내구성(회)	449	595	642	687	262	415	297	94
내화학성(분)	35	40	40	40	15	30	15	5

[126] 상기 표 1에 나타낸 바와 같이, 본 발명에 따라 제조된 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스 및 다가 금속 양이온 화합물을 포함하는 딥 성형용 라텍스 조성물을 이용하여 딥 성형품을 제조한 실시예 1 내지 6의 경우, 다가 금속

양이온 화합물을 포함하더라도, 화학식 1로 표시된 단량체 유래 반복단위를 포함하지 않는 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스를 이용한 비교예 1에 비해, 인장강도, 신장율 및 300% 모듈러스의 인장 특성이 모두 향상되고, 내구성 및 내화학성이 현저히 개선된 것을 확인할 수 있었다.

[127] 또한, 비교예 1에 비해, 다가 금속 양이온 화합물도 포함하지 않은 비교예 2의 경우 가교부가 온전히 형성되지 않아 인장특성, 내구성 및 내화학성 모두 매우 열악한 것을 확인할 수 있었다.

[128] 이는, 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스의 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 입자 표면에 존재하는 화학식 1로 표시되는 단량체 유래 반복단위로부터 유래된 관능기와, 다가 금속 양이온 화합물 간의 이온 결합 및 공유 결합의 결합력이 향상된 것으로부터 기인한 것으로 판단된다.

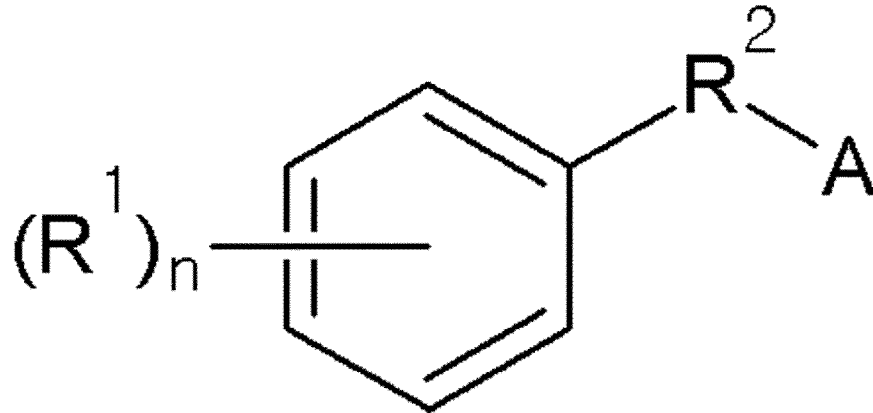
[129]

[130] 본 발명자들은 상기와 같은 결과로부터, 본 발명에 따라 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스를 제조하고, 이를 포함하는 딥 성형용 라텍스 조성물을 이용하여 딥 성형품을 성형하는 경우, 황 및 가황 촉진제를 사용하지 않으면서, 다가 금속 양이온 화합물의 이온 결합 및 공유 결합을 통한 가교를 유도하고, 딥 성형품의 물성은 동등 또는 그 이상 수준으로 유지하면서도, 사람의 땀 등에 대한 내구성 및 용매, 유기물 등에 대한 내화학성을 확보할 수 있음을 확인할 수 있었다.

청구범위

[청구항 1] 공액디엔계 단량체 유래 반복단위, 에틸렌성 불포화 니트릴계 단량체 유래 반복단위 및 에틸렌성 불포화산 단량체 유래 반복단위를 포함하는 주단량체 유래 반복단위; 및 하기 화학식 1로 표시되는 단량체 유래 반복단위를 포함하는 카르본산 변성 니트릴계 공중합체를 포함하는 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스:

[화학식 1]

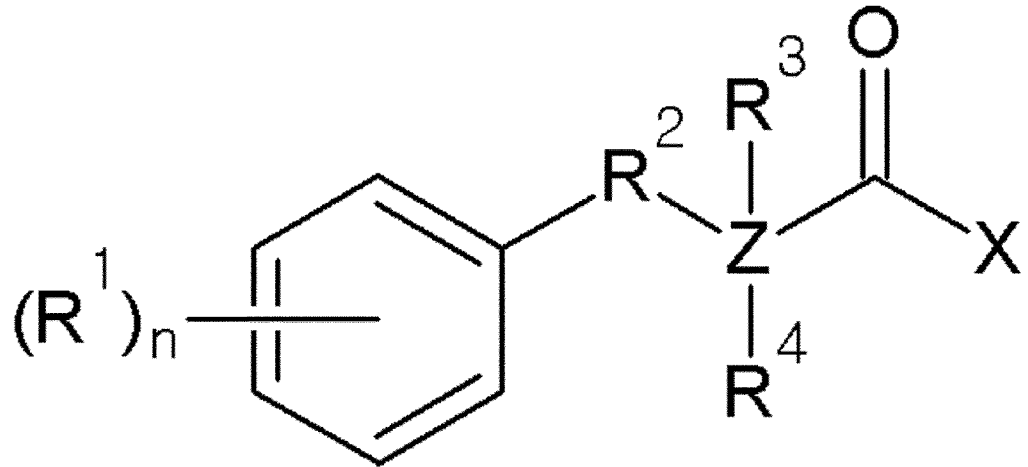


상기 화학식 1에서,
 R^1 은 히드록시기 또는 머캡토기이고,
 R^2 는 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기이며,
 A 는 불포화기이고,
 n 은 1 내지 5에서 선택된 정수이다.

[청구항 2] 제1항에 있어서,
 R^1 은 히드록시기이고, R^2 는 탄소수 1 내지 5의 알킬렌기이며, A 는 (메트)아크릴아미드기, 알릴아미드기, α -아미노산기 또는 β -아미노산기이고, n 은 2 내지 3에서 선택된 정수인 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스.

[청구항 3] 제1항에 있어서,
 상기 화학식 1로 표시되는 단량체는 하기 화학식 2로 표시되는 것인 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스:

[화학식 2]



상기 화학식 2에서,

R^1 은 히드록시기 또는 머캅토기이고,

R^2 는 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기이며,

R^3 및 R^4 는 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 또는 아민기이고,

Z 는 탄소 원자 또는 질소 원자이되, Z 가 탄소 원자인 경우 R^3 및 R^4 중 반드시 하나 이상은 아민기이며, Z 가 질소 원자인 경우 R^3 는 존재하지 않으며,

X 는 히드록시기, 비닐기, 알릴기 또는 2-이소프로페닐기이고,

n 은 1 내지 5에서 선택된 정수이다.

[청구항 4]

제1항에 있어서,

상기 화학식 1로 표시되는 단량체는 도파민

(메트)아크릴아미드(dopamine (meth)acrylamide),

3,4-디히드록시페닐알라닌(3,4-dihydroxyphenylalanine),

N-아세틸도파민(N-acetyldopamine),

N-(3,4-디히드록시페네틸)아크릴아미드(N-(3,4-dihydroxyphenethyl)acrylamide), 도파민 알릴아미드(dopamine allylamide) 및 티로신(tyrosine)로

이루어진 군으로부터 선택된 1종인 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스.

[청구항 5]

제1항에 있어서,

상기 화학식 1로 표시되는 단량체 유래 반복단위의 함량은 상기 주단량체 유래 반복단위 전체 함량 100 중량부에 대하여 0.5 중량부 내지 5

중량부인 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스.

[청구항 6]

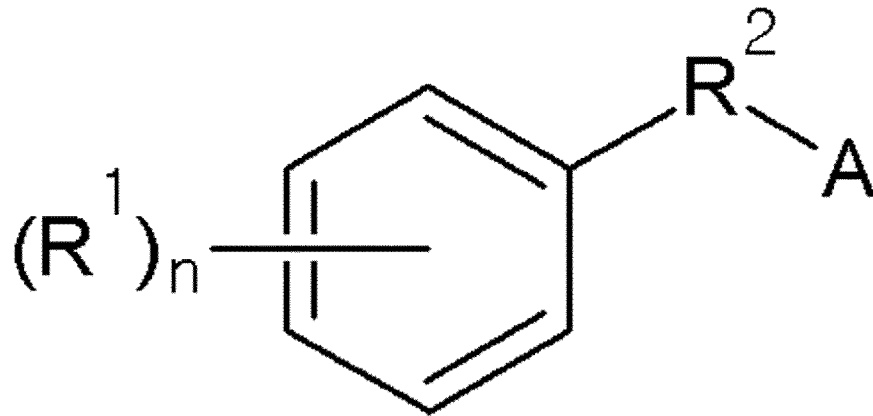
공액디엔계 단량체, 에틸렌성 불포화 니트릴계 단량체 및 에틸렌성

불포화산 단량체를 포함하는 주단량체; 및 하기 화학식 1로 표시되는

단량체 또는 하기 화학식 1로 표시되는 단량체 유래 반복단위를 포함하는

중합체를 투입하고 중합시키는 단계(S10)를 포함하는 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스 제조방법:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

R^1 은 히드록시기 또는 머캅토기이고, R^2 는 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기이며,

A 는 불포화기이고, n 은 1 내지 5에서 선택된 정수이다.

[청구항 7]

제6항에 있어서,

상기 (S10) 단계의 중합 시, 공액디엔계 단량체, 에틸렌성 불포화 니트릴계 단량체, 에틸렌성 불포화산 단량체, 상기 화학식 1로 표시되는 단량체 및 상기 화학식 1로 표시되는 단량체 유래 반복단위를 포함하는 중합체는 각각 독립적으로 중합 개시 전에 전량 투입; 중합 개시 전에 일부를 투입하고 중합 개시 후 중합 전환율 10% 내지 50%인 시점에서 잔량 투입; 또는 중합 개시 후 중합 전환율 10% 내지 50%인 시점에서 전량 투입되는 것인 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스 제조방법.

[청구항 8]

제7항에 있어서,

상기 (S10) 단계의 중합 시, 공액디엔계 단량체, 에틸렌성 불포화 니트릴계 단량체 및 에틸렌성 불포화산 단량체를 포함하는 주단량체는 중합 개시 전에 전량 투입하고, 상기 화학식 1로 표시되는 단량체 또는 상기 화학식 1로 표시되는 단량체 유래 반복단위를 포함하는 중합체는 중합 개시 후 중합 전환율 10% 내지 50%인 시점에서 전량 투입되는 것인 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스 제조방법.

[청구항 9]

제6항에 있어서,

상기 화학식 1로 표시되는 단량체 유래 반복단위를 포함하는 중합체는 중량평균 분자량이 100 g/mol 내지 200,000 g/mol인 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스 제조방법.

[청구항 10]

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 따른 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스 및 다가 금속 양이온 화합물을 포함하는 딥 성형용 라텍스 조성물.

- [청구항 11] 제10항에 있어서,
상기 다가 금속 양이온 화합물은 알루미늄 하이드록사이드, 알루미늄
설페이트, 알루미늄 클로라이드, 알루미늄 락테이트 및 알루미늄
아세틸아세토네이트로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 딥
성형용 라텍스 조성물.
- [청구항 12] 제10항에 있어서,
상기 다가 금속 양이온 화합물의 함량은 상기 카르본산 변성 니트릴계
공중합체 라텍스(고형분 기준) 100 중량부에 대하여 0.1 중량부 내지 5
중량부인 딥 성형용 라텍스 조성물.
- [청구항 13] 제10항에 따른 딥 성형용 라텍스 조성물 유래층을 포함하는 성형품.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2018/015300

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F 236/12(2006.01)i, C08L 9/04(2006.01)i, C08F 8/34(2006.01)i, C08F 8/46(2006.01)i, C08K 3/16(2006.01)i, C08K 3/22(2006.01)i, C08K 3/30(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)

C08F 236/12; A61B 19/04; A61L 27/34; A61L 27/54; C08F 220/42; C08F 236/04; C08K 5/17; C08L 13/02; C08L 9/02; C08L 9/10; C09D 133/24; C09D 201/00; C08L 9/04; C08F 8/34; C08F 8/46; C08K 3/16; C08K 3/22; C08K 3/30

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), STN (Registry, Caplus), Google & Keywords: carboxylic acid modified-nitrile, copolymer latex, conjugated diene, ethylenically unsaturated acid monomer, polyvalent metal cation, dip forming

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-2010-0035191 A (LG CHEM, LTD.) 05 April 2010 See claims 1-12; paragraph [60].	1-13
A	KR 10-0293743 B1 (RHODIA CHIMIE) 07 August 2001 See claims 1, 7.	1-13
A	KR 10-2012-0099102 A (KOSSAN SDN BHD) 06 September 2012 See claims 1-15.	1-13
A	KR 10-2010-0069621 A (LG CHEM, LTD.) 24 June 2010 See claims 1-17.	1-13
A	WO 2008-049108 A1 (NORTHWESTERN UNIVERSITY) 24 April 2008 See claims 1, 16.	1-13
A	KR 10-2015-0115746 A (W.L. GORE & ASSOCIATES, INC.) 14 October 2015 See claims 1-3; paragraphs [0249]-[0252].	1-13



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

11 MARCH 2019 (11.03.2019)

Date of mailing of the international search report

11 MARCH 2019 (11.03.2019)

Name and mailing address of the ISA/KR



Korean Intellectual Property Office
Government Complex Daejeon Building 4, 189, Cheongsu-ro, Seo-gu,
Daejeon, 35208, Republic of Korea

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2018/015300

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2010-0035191 A	05/04/2010	CN 102159604 A	17/08/2011
		KR 10-1126583 B1	29/03/2012
		MY 153076 A	31/12/2014
		US 2011-0229646 A1	22/09/2011
		US 8975351 B2	10/03/2015
		WO 2010-035955 A2	01/04/2010
		WO 2010-035955 A3	24/06/2010
KR 10-0293743 B1	07/08/2001	AT 186063 T	15/11/1999
		AU 1383597 A	01/08/1997
		AU 715802 B2	10/02/2000
		BR 9706933 A	20/07/1999
		CA 2243323 A1	17/07/1997
		CA 2243323 C	09/07/2002
		CN 1210551 A	10/03/1999
		EP 0873374 A1	10/02/1999
		EP 0873374 B1	27/10/1999
		FR 2743368 A1	11/07/1997
		JP 11-507981 A	13/07/1999
		JP 3162725 B2	08/05/2001
		TW 434293 B	16/05/2001
		US 6080806 A	27/06/2000
		WO 97-25371 A1	17/07/1997
KR 10-2012-0099102 A	06/09/2012	CN 102725342 A	10/10/2012
		CN 102725342 B	25/11/2015
		DK 2507313 T3	22/05/2018
		EP 2507313 A1	10/10/2012
		EP 2507313 B1	07/02/2018
		HK 1176960 A1	15/09/2016
		JP 2013-508528 A	07/03/2013
		JP 5575254 B2	20/08/2014
		KR 10-1651444 B1	05/09/2016
		PL 2507313 T3	28/09/2018
		RU 2012127247 A	10/01/2014
		RU 2558587 C2	10/08/2015
		US 2012-0246799 A1	04/10/2012
		US 9243117 B2	26/01/2016
		WO 2011-068394 A1	09/06/2011
KR 10-2010-0069621 A	24/06/2010	CN 101747542 A	23/06/2010
		JP 2010-144163 A	01/07/2010
		JP 5272226 B2	28/08/2013
		KR 10-1211230 B1	11/12/2012
		MY 150453 A	30/01/2014
		US 2010-0152365 A1	17/06/2010
		US 8044138 B2	25/10/2011
WO 2008-049108 A1	24/04/2008	AU 2005-250314 A1	15/12/2005

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2018/015300

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
		AU 2005-306618 A1	26/05/2006
		AU 2005-306618 B2	24/03/2011
		CA 2557330 A1	15/12/2005
		CA 2587361 A1	26/05/2006
		CA 2587361 C	07/01/2014
		CN 101065134 A	31/10/2007
		EP 1735456 A2	27/12/2006
		EP 1769007 A2	04/04/2007
		EP 1814976 A2	08/08/2007
		EP 1814976 B1	07/01/2015
		EP 2078062 A1	15/07/2009
		EP 2078062 B1	05/12/2018
		HK 1112262 A1	11/09/2015
		JP 2007-527871 A	04/10/2007
		JP 2008-520764 A	19/06/2008
		JP 5133048 B2	30/01/2013
		US 0106690 B2	23/10/2018
		US 2003-0087338 A1	08/05/2003
		US 2005-0288398 A1	29/12/2005
		US 2006-0009550 A1	12/01/2006
		US 2006-0241281 A1	26/10/2006
		US 2008-0149566 A1	26/06/2008
		US 2008-0171012 A1	17/07/2008
		US 2010-0330025 A1	30/12/2010
		US 2013-0344229 A1	26/12/2013
		US 2016-0046815 A1	18/02/2016
		US 2017-0166756 A1	15/06/2017
		US 2019-0016901 A1	17/01/2019
		US 7618937 B2	17/11/2009
		US 7858679 B2	28/12/2010
		US 8541060 B2	24/09/2013
		US 8815793 B2	26/08/2014
		US 8911831 B2	16/12/2014
		US 8999452 B2	07/04/2015
		US 9371455 B2	21/06/2016
		WO 03-008376 A2	30/01/2003
		WO 03-008376 A3	10/07/2003
		WO 2005-118831 A2	15/12/2005
		WO 2005-118831 A3	28/06/2007
		WO 2006-055531 A2	26/05/2006
		WO 2006-055531 A3	10/08/2006
		WO 2006-091226 A2	31/08/2006
		WO 2006-091226 A3	26/10/2006
		WO 2008-089032 A1	24/07/2008
KR 10-2015-0115746 A	14/10/2015	AU 2014-211351 A1	23/07/2015
		AU 2014-211351 B2	13/04/2017
		AU 2017-204779 A1	07/09/2017
		BR 112015017062 A2	11/07/2017
		CA 2897127 A1	07/08/2014

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2018/015300

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
		CN 104936626 A	23/09/2015
		CN 104936626 B	03/08/2018
		EP 2950832 A1	09/12/2015
		EP 2950832 B1	01/08/2018
		ES 2692150 T3	30/11/2018
		HK 1218396 A1	17/02/2017
		JP 2016-508776 A	24/03/2016
		JP 2019-010535 A	24/01/2019
		RU 2015137714 A	10/03/2017
		US 2014-0221522 A1	07/08/2014
		US 9272075 B2	01/03/2016
		WO 2014-118382 A1	07/08/2014

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C08F 236/12(2006.01)i, C08L 9/04(2006.01)i, C08F 8/34(2006.01)i, C08F 8/46(2006.01)i, C08K 3/16(2006.01)i, C08K 3/22(2006.01)i, C08K 3/30(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C08F 236/12; A61B 19/04; A61L 27/34; A61L 27/54; C08F 220/42; C08F 236/04; C08K 5/17; C08L 13/02; C08L 9/02; C08L 9/10; C09D 133/24; C09D 201/00; C08L 9/04; C08F 8/34; C08F 8/46; C08K 3/16; C08K 3/22; C08K 3/30

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), STN(Registry, Caplus), 구글 & 키워드: 카르본산 변성 니트릴, 공중합체 라텍스, 공액디엔, 에틸렌성 불포화산 단량체, 다가 금속 양이온, 덩 성형

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	KR 10-2010-0035191 A (주식회사 엘지화학) 2010.04.05 청구항 1-12; 단락 [60] 참조.	1-13
A	KR 10-0293743 B1 (로디아 쉬미) 2001.08.07 청구항 1, 7 참조.	1-13
A	KR 10-2012-0099102 A (코싼 에스디엔 비에이치디) 2012.09.06 청구항 1-15 참조.	1-13
A	KR 10-2010-0069621 A (주식회사 엘지화학) 2010.06.24 청구항 1-17 참조.	1-13
A	WO 2008-049108 A1 (NORTHWESTERN UNIVERSITY) 2008.04.24 청구항 1, 16 참조.	1-13
A	KR 10-2015-0115746 A (더블유. 엘. 고어 앤드 어소시에이트스, 인코포레이티드) 2015.10.14 청구항 1-3; 단락 [0249]-[0252] 참조.	1-13

☐ 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

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2019년 03월 11일 (11.03.2019)

국제조사보고서 발송일

2019년 03월 11일 (11.03.2019)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



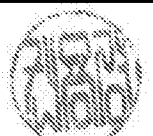
대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

권용정

전화번호 +82-42-481-3371



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2010-0035191 A	2010/04/05	CN 102159604 A KR 10-1126583 B1 MY 153076 A US 2011-0229646 A1 US 8975351 B2 WO 2010-035955 A2 WO 2010-035955 A3	2011/08/17 2012/03/29 2014/12/31 2011/09/22 2015/03/10 2010/04/01 2010/06/24
KR 10-0293743 B1	2001/08/07	AT 186063 T AU 1383597 A AU 715802 B2 BR 9706933 A CA 2243323 A1 CA 2243323 C CN 1210551 A EP 0873374 A1 EP 0873374 B1 FR 2743368 A1 JP 11-507981 A JP 3162725 B2 TW 434293 B US 6080806 A WO 97-25371 A1	1999/11/15 1997/08/01 2000/02/10 1999/07/20 1997/07/17 2002/07/09 1999/03/10 1999/02/10 1999/10/27 1997/07/11 1999/07/13 2001/05/08 2001/05/16 2000/06/27 1997/07/17
KR 10-2012-0099102 A	2012/09/06	CN 102725342 A CN 102725342 B DK 2507313 T3 EP 2507313 A1 EP 2507313 B1 HK 1176960 A1 JP 2013-508528 A JP 5575254 B2 KR 10-1651444 B1 PL 2507313 T3 RU 2012127247 A RU 2558587 C2 US 2012-0246799 A1 US 9243117 B2 WO 2011-068394 A1	2012/10/10 2015/11/25 2018/05/22 2012/10/10 2018/02/07 2016/09/15 2013/03/07 2014/08/20 2016/09/05 2018/09/28 2014/01/10 2015/08/10 2012/10/04 2016/01/26 2011/06/09
KR 10-2010-0069621 A	2010/06/24	CN 101747542 A JP 2010-144163 A JP 5272226 B2 KR 10-1211230 B1 MY 150453 A US 2010-0152365 A1 US 8044138 B2	2010/06/23 2010/07/01 2013/08/28 2012/12/11 2014/01/30 2010/06/17 2011/10/25
WO 2008-049108 A1	2008/04/24	AU 2005-250314 A1	2005/12/15

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
		AU 2005-306618 A1	2006/05/26
		AU 2005-306618 B2	2011/03/24
		CA 2557330 A1	2005/12/15
		CA 2587361 A1	2006/05/26
		CA 2587361 C	2014/01/07
		CN 101065134 A	2007/10/31
		EP 1735456 A2	2006/12/27
		EP 1769007 A2	2007/04/04
		EP 1814976 A2	2007/08/08
		EP 1814976 B1	2015/01/07
		EP 2078062 A1	2009/07/15
		EP 2078062 B1	2018/12/05
		HK 1112262 A1	2015/09/11
		JP 2007-527871 A	2007/10/04
		JP 2008-520764 A	2008/06/19
		JP 5133048 B2	2013/01/30
		US 0106690 B2	2018/10/23
		US 2003-0087338 A1	2003/05/08
		US 2005-0288398 A1	2005/12/29
		US 2006-0009550 A1	2006/01/12
		US 2006-0241281 A1	2006/10/26
		US 2008-0149566 A1	2008/06/26
		US 2008-0171012 A1	2008/07/17
		US 2010-0330025 A1	2010/12/30
		US 2013-0344229 A1	2013/12/26
		US 2016-0046815 A1	2016/02/18
		US 2017-0166756 A1	2017/06/15
		US 2019-0016901 A1	2019/01/17
		US 7618937 B2	2009/11/17
		US 7858679 B2	2010/12/28
		US 8541060 B2	2013/09/24
		US 8815793 B2	2014/08/26
		US 8911831 B2	2014/12/16
		US 8999452 B2	2015/04/07
		US 9371455 B2	2016/06/21
		WO 03-008376 A2	2003/01/30
		WO 03-008376 A3	2003/07/10
		WO 2005-118831 A2	2005/12/15
		WO 2005-118831 A3	2007/06/28
		WO 2006-055531 A2	2006/05/26
		WO 2006-055531 A3	2006/08/10
		WO 2006-091226 A2	2006/08/31
		WO 2006-091226 A3	2006/10/26
		WO 2008-089032 A1	2008/07/24
KR 10-2015-0115746 A	2015/10/14	AU 2014-211351 A1	2015/07/23
		AU 2014-211351 B2	2017/04/13
		AU 2017-204779 A1	2017/09/07
		BR 112015017062 A2	2017/07/11
		CA 2897127 A1	2014/08/07

국제조사보고서에서
인용된 특허문헌

공개일

대응특허문헌

공개일

CN 104936626 A	2015/09/23
CN 104936626 B	2018/08/03
EP 2950832 A1	2015/12/09
EP 2950832 B1	2018/08/01
ES 2692150 T3	2018/11/30
HK 1218396 A1	2017/02/17
JP 2016-508776 A	2016/03/24
JP 2019-010535 A	2019/01/24
RU 2015137714 A	2017/03/10
US 2014-0221522 A1	2014/08/07
US 9272075 B2	2016/03/01
WO 2014-118382 A1	2014/08/07