(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2014 년 9 월 18 일 (18.09.2014)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호
WO 2014/142424 A1

(51) 국제특허분류:
C08L 13/02 (2006.01) *B29C 41/02* (2006.01)
C08L 9/04 (2006.01) *C08F 8/46* (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2013/011771

(22) 국제출원일: 2013 년 12 월 18 일 (18.12.2013)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2013-0026750 2013 년 3 월 13 일 (13.03.2013) KR
10-2013-0087128 2013 년 7 월 24 일 (24.07.2013) KR

(71) 출원인: **(주) 엘지화학 (LG CHEM, LTD.)** [KR/KR]; 150-721 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).

(72) 발명자: **한정수 (HAN, Jung Su)**; 305-738 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). **여승욱 (YEU, Seung Uk)**; 305-738 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). **양승훈 (YANG, Seung Hun)**; 305-738 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR).

(74) 대리인: **조인제 (CHO, Inje)**; 135-911 서울시 강남구 테헤란로 129 부옥빌딩 3 층 301 호 뉴코리아국제특허법률사무소, 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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

(54) **Title**: CARBOXYLIC ACID MODIFIED NITRILE BASED COPOLYMER COMPOSITION AND DIP MOLDED ARTICLE MANUFACTURED THEREFROM

(54) **발명의 명칭** : 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 조성물 및 이로부터 제조된 딥 성형품

(57) **Abstract**: The present invention relates to a carboxylic acid modified nitrile based copolymer composition and a dip molded article manufactured therefrom, and more specifically, the present substrate provides a copolymer composition characterized by comprising a carboxylic acid modified nitrile based copolymer latex having a glass transition temperature of -60 to -10℃ and a carboxylic acid modified styrene based copolymer latex having a glass transition temperature of 30 to 110℃, and a dip molded article manufactured therefrom. Accordingly, the present invention has an effect of providing a carboxylic acid modified nitrile based copolymer composition enabling the manufacture of a dip molded product, which has significantly improved donning and doffing characteristics while retaining existing physical properties, and a dip molded article manufactured therefrom.

(57) **요약서**: 본 발명은 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 조성물 및 이로부터 제조된 딥 성형품에 관한 것으로, 보다 상세하게는 본 기재는 -60 내지 -10 ℃의 유리전이온도를 가진 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스와 30 내지 110 ℃의 유리전이온도를 가진 카르본산 변성 스티렌계 공중합체 라텍스를 포함하는 것을 특징으로 하는 공중합체 조성물 및 이로부터 제조된 딥 성형품을 제공한다. 본 발명에 따르면, 본 발명은 기존 물성을 유지하면서 착용성과 도핑성이 크게 향상된딥 성형품 등의 제조가 가능한 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 조성물 및 이로부터 제조된 딥 성형품을 제공하는 효과가 있다.

WO 2014/142424 A1

명세서

발명의 명칭: 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 조성물 및 이로부터 제조된 딥 성형품

기술분야

[1] 본 기재는 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 조성물 및 딥 성형품에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 기존 물성을 유지하면서 착용성과 도핑성이 크게 향상된 딥 성형품 등의 제조가 가능한 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 조성물 및 이로부터 제조된 딥 성형품에 관한 것이다.

배경기술

[2] 고무장갑은 가사, 식품, 전자, 의료 등 넓은 분야에서 사용되고 있다. 그러나 작업 시에 장갑의 착용성과 도핑성이 떨어지면 작업자의 작업효율이 저하된다. 대부분의 고무장갑의 제조는 디핑 공정을 통하여 제품이 만들어지고, 후공정에서 장갑 표면의 접착을 없애주고 착용이 편리하게 하기 위하여 활석 분말(talcum powder), 옥수수 분말 등을 표면에 처리하여 포장하게 된다. 그러나 파우더를 사용하기 때문에 착용 시 손에 묻고, 무균실 작업 시 오염이 발생하게 된다.

[3] 미국특허 제3,411,982호는 할로겐화 공정에 의해 고무장갑의 외부면을 개질시켜 고무장갑의 슬립성을 향상시키는 기술을 개시하였다. 상기 할로겐화 공정은 고무장갑을 1 내지 5% 염소를 포함하고 있는 하이포 아염소산 나트륨 용액에 대략 8 내지 10 초간 담근 후 즉시 옮겨 세척하고, 건조한 다음, 12 % 염산 용액에 8 내지 10 초간 담그는 방법으로, 고무장갑 내부 면에 대하여 여러 번 반복하게 된다. 그러나, 이런 염소처리공정은 공정 자체가 번거롭고, 유해한 염소성분이 작업자의 건강을 해치는 문제가 있다.

[4] 또한, 미국특허 제3,813,695호, 제3,326,742호, 제3,585,103호 및 영국특허 제1,028,446호 등은 히드로겔 고분자 용액을 수술용 장갑의 외부면과 내부면에 코팅하여 슬립성을 증가시키는 방법을 개시하였다. 상기 히드로겔 고분자 용액은 폴리비닐피롤리돈, 폴리히드록시에틸메타크릴레이트, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리히드록시프로필아크릴레이트 등 또는 이들의 공중합체이다. 그러나 히드록겔 고분자 용액은 가격이 비싸고 코팅 공정이 추가되어 경제성이 떨어지고 번거로운 문제가 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[5] 상기와 같은 종래기술의 문제점을 해결하고자, 본 기재는 기존 물성을 유지하면서 착용성과 도핑성이 크게 향상된 딥 성형품 등의 제조가 가능한 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 조성물 및 이로부터 제조된 딥 성형품을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제 해결 수단

[6] 상기의 목적을 달성하기 위하여, 본 기재는 -60 내지 -10 ℃의 유리전이온도를 가진 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스(이하 "라텍스 A"라 함)와 30 내지 110 ℃의 유리전이온도를 가진 카르본산 변성 스티렌계 공중합체 라텍스(이하 "라텍스 B"라 함)를 포함하는 것을 특징으로 하는 공중합체 조성물을 제공한다.

[7] 상기 라텍스 A의 유리전이온도가 -60 ℃보다 작을 경우 라텍스 B와 혼합하여도 착용성과 도핑성이 향상되지 않으며, -10 ℃보다 높을 경우 기존 제품보다 기계적 물성이 저하되어 바람직하지 않다.

[8] 또한, 상기 라텍스 B의 유리전이온도가 30 ℃보다 작을 경우 착용성과 도핑성이 저하되고, 상기 라텍스 B의 유리전이온도가 110 ℃보다 높을 경우 기계적 물성이 저하되어 바람직하지 않다.

[9] 또한, 본 기재는 상기 공중합체 조성물로부터 제조된 딥 성형품을 제공한다.

[10] 또한, 본 기재는 a) 응고제 용액을 몰드에 도포하고 건조시키는 단계; b) 응고제가 도포된 몰드에 딥 성형용 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 조성물을 도포하여 딥 성형층을 형성시키는 단계; c) 상기 딥 성형층을 가교시키는 단계; 및 d) 가교된 딥 성형층을 몰드로부터 벗겨내어 딥 성형품을 수득하는 단계;를 포함하는 딥 성형품의 제조방법을 제공한다.

[11]

[12] 상기 라텍스 A는 공액 디엔계 단량체, 에틸렌성 불포화 니트릴계 단량체, 에틸렌성 불포화 산 단량체를 첨가하고, 필요에 따라 이들의 단량체와 공중합 가능한 그 밖의 단량체, 유화제, 중합개시제, 분자량 조절제 및 기타 첨가제로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 첨가하여 중합된 것을 특징으로 한다.

[13] 상기 공액 디엔계 단량체는 1,3-부타디엔, 2,3-디메틸-1,3-부타디엔, 2-에틸-1,3-부타디엔, 1,3-펜타디엔 및 이소프렌으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 것을 사용할 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.

[14] 상기 에틸렌성 불포화 니트릴계 단량체는 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 후마로니트릴, α-클로로니트릴 및 α-시아노 에틸아크릴로니트릴로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 사용할 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.

[15] 상기 에틸렌성 불포화 산 단량체는 에틸렌성 불포화 카르복실산 단량체, 에틸렌성 불포화 술폰산 단량체 및 에틸렌성 불포화 산무수물 단량체로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상이고, 더욱 상세하게는 아크릴산, 메타크릴산, 이타콘산, 말레인산, 푸마르산, 무수말레산, 무수 시트라콘산, 스티렌 술폰산, 푸마르산 모노부틸, 말레인산 모노부틸 및 말레인산 모노-2-히드록시 프로필로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상이나, 이에 한정되지 않는다.

[16] 상기 필요에 따라 이들의 단량체와 공중합 가능한 그 밖의 단량체로는 스티렌, 알킬 스티렌, 및 비닐 나프탈렌으로 이루어진 군에서 선택된 비닐 방향족 단량체; 플로로 에틸 비닐 에테르 등의 플로로알킬비닐 에테르;

(메트)아크릴아미드, N-메틸올 (메트)아크릴아미드, N,N-디메틸올 (메트)아크릴아미드, N-메톡시 메틸(메트)아크릴아미드, 및 N-프로폭시 메틸(메트)아크릴아미드로 이루어진 군에서 선택된 에틸렌성 불포화 아미드 단량체; 비닐 피리딘, 비닐 노보넨, 디시클로 펜타디엔, 1,4-헥사디엔 등의 비공역 디엔 단량체; (메트)아크릴산 메틸, (메트)아크릴산 에틸, (메트)아크릴산 부틸, (메트)아크릴산-2-에틸 헥실, (메트)아크릴산 트리 플루오르 에틸, (메트)아크릴산 테트라 플루오르 프로필, 말레인산 디부틸, 푸마르산 디부틸, 말레인산 디에틸, (메트)아크릴산 메톡시 메틸, (메트)아크릴산 에톡시 에틸, (메트)아크릴산 메톡시 에톡시 에틸, (메트)아크릴산 시아노 메틸, (메트)아크릴산 2-시아노 에틸, (메트)아크릴산 1-시아노 프로필, (메트)아크릴산 2-에틸-6-시아노 헥실, (메트)아크릴산 3-시아노 프로필, (메트)아크릴산 히드록시 메틸, (메트)아크릴산 히드록시 에틸, (메트)아크릴산 히드록시 프로필, 글리시딜 (메트)아크릴레이트, 및 다이메틸아미노 에틸(메트)아크릴레이트로 이루어진 군에서 선택된 에틸렌성 불포화 카르본산 에스테르 단량체;로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 것을 사용할 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.

[17] 상기 유화제로는 알킬벤젠 술폰산염, 지방족 술폰산염, 알코올의 황산 에스테르염, α-올레핀 술폰산염 및 알킬 에테르 황산 에스테르염으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 것을 사용할 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.

[18] 상기 중합개시제로는 과황산나트륨, 과황산칼륨, 과황산암모늄, 과인산칼륨, 과산화수소, 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-트리메틸헥산올 퍼옥사이드, t-부틸 퍼옥시 iso-부틸레이트, 아조비스 이소부티로니트릴, 아조비스-2,4-디메틸발레로니트릴, 아조비스시클로헥산카르보니트릴, 및 아조비스 iso-낙산(부틸산)메틸로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 것을 사용할 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.

[19] 상기 분자량 조절제로는 α-메틸스티렌다이머, t-도데실 머캅탄, n-도데실 머캅탄, 옥틸 머캅탄, 사염화탄소, 염화메틸렌, 브롬화 메틸렌, 테트라 에틸 티우람 다이 설파이드, 디펜타메칠렌 티우람 다이 설파이드 및 디이소프로필키산토겐 다이 설파이드로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 것을 사용할 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.

[20] 상기 기타 첨가제로는 소디움포름알데히드 설폭실레이트, 소디움에틸렌디아민 테트라아세테이트, 황산 제1철, 덱스트로오스, 피롤린산나트륨 및 아황산나트륨으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 것을 사용할 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.

[21]

[22] 상기 라텍스 B는 공액 디엔계 단량체, 방향족 비닐계 단량체, 에틸렌성 불포화 니트릴계 단량체, 에틸렌성 불포화 산 단량체를 첨가하고, 필요에 따라 이들의 단량체와 공중합 가능한 그 밖의 단량체, 유화제, 중합개시제, 분자량 조절제 및 기타 첨가제로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 첨가하여 중합된 것을 특징으로 한다.

[23] 상기 공액 디엔계 단량체로는 1,3-부타디엔, 2,3-디메틸-1,3-부타디엔, 2-에틸-1,3-부타디엔, 1,3-펜타디엔 및 이소프렌으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 것을 사용할 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.

[24] 상기 방향족 비닐계 단량체로는 스티렌, 알파메틸스티렌으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 것을 사용할 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.

[25] 상기 에틸렌성 불포화 니트릴계 단량체로는 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 후마로니트릴, α-클로로니트릴 및 α-시아노 에틸아크릴로니트릴로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 사용할 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.

[26] 상기 에틸렌성 불포화 산 단량체로는 에틸렌성 불포화 카르복실산 단량체, 에틸렌성 불포화 술폰산 단량체 및 에틸렌성 불포화 산무수물 단량체로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상이고, 더욱 상세하게는 아크릴산, 메타크릴산, 이타콘산, 말레인산, 푸마르산, 무수말레산, 무수 시트라콘산, 스티렌 술폰산, 푸마르산 모노부틸, 말레인산 모노부틸 및 말레인산 모노-2-히드록시 프로필로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 사용할 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.

[27] 상기 필요에 따라 이들의 단량체와 공중합 가능한 그 밖의 단량체로는 알킬 스티렌, 및 비닐 나프탈렌으로 이루어진 군에서 선택된 비닐 방향족 단량체; 플로로 에틸 비닐 에테르 등의 플로로알킬비닐 에테르; (메트)아크릴아미드, N-메틸올 (메트)아크릴아미드, N,N-디메틸올 (메트)아크릴아미드, N-메톡시 메틸(메트)아크릴아미드, 및 N-프로폭시 메틸(메트)아크릴아미드로 이루어진 군에서 선택된 에틸렌성 불포화 아미드 단량체; 비닐 피리딘, 비닐 노보넨, 디시클로 펜타디엔, 1,4-헥사디엔 등의 비공역 디엔 단량체; (메트)아크릴산 메틸, (메트)아크릴산 에틸, (메트)아크릴산 부틸, (메트)아크릴산-2-에틸 헥실, (메트)아크릴산 트리 플루오르 에틸, (메트)아크릴산 테트라 플루오르 프로필, 말레인산 디부틸, 푸마르산 디부틸, 말레인산 디에틸, (메트)아크릴산 메톡시 메틸, (메트)아크릴산 에톡시 에틸, (메트)아크릴산 메톡시 에톡시 에틸, (메트)아크릴산 시아노 메틸, (메트)아크릴산 2-시아노 에틸, (메트)아크릴산 1-시아노 프로필, (메트)아크릴산 2-에틸-6-시아노 헥실, (메트)아크릴산 3-시아노 프로필, (메트)아크릴산 히드록시 메틸, (메트)아크릴산 히드록시 에틸, (메트)아크릴산 히드록시 프로필, 글리시딜 (메트)아크릴레이트, 및 다이메틸아미노 에틸(메트)아크릴레이트로 이루어진 군에서 선택된 에틸렌성 불포화 카르본산 에스테르 단량체;로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 것을 사용할 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.

[28] 상기 유화제로는 알킬벤젠 술폰산염, 지방족 술폰산염, 알코올의 황산 에스테르염, α-올레핀 술폰산염 및 알킬 에테르 황산 에스테르염으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 것을 사용할 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.

[29] 상기 중합개시제로는 과황산나트륨, 과황산칼륨, 과황산암모늄, 과인산칼륨, 과산화수소, 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-트리메틸헥산올 퍼옥사이드, t-부틸 퍼옥시 iso-부틸레이트, 아조비스 이소부티로니트릴, 아조비스-2,4-디메틸발레로니트릴, 아조비스시클로헥산카르보니트릴, 및 아조비스 iso-낙산(부틸산)메틸로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 것을 사용할 수 있으나, 이에 한정하지 않는다.

[30] 상기 분자량 조절제로는 α-메틸스티렌다이머, t-도데실 머캅탄, n-도데실 머캅탄, 옥틸 머캅탄, 사염화탄소, 염화메틸렌, 브롬화 메틸렌, 테트라 에틸 티우람 다이 설파이드, 디펜타메칠렌 티우람 다이 설파이드 및 디이소프로필키산토겐 다이 설파이드로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 것을 사용할 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.

[31] 상기 기타 첨가제로는 소디움포름알데히드 설폭실레이트, 소디움에틸렌디아민 테트라아세테이트, 황산 제1철, 덱스트로오스, 피롤린산나트륨 및 아황산나트륨으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 것을 사용할 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.

[32] 상기 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 조성물은 가황제, 이온성 가교제, 안료, 충진제, 증점제 및 pH 조절제로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 더 포함할 수 있다.

발명의 효과

[33] 상기에서 살펴본 바와 같이, 본 기재에 따르면 기존 물성을 유지하면서 착용성과 도핑성이 크게 향상된 딥 성형품 등의 제조가 가능한 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 조성물 및 이로부터 제조된 딥 성형품을 제공하는 효과가 있다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[34] 상기와 같은 목적을 달성하기 위해 본 기재는 종래 발명과는 달리 유리전이온도가 상이한 2 이상의 라텍스를 포함하는 공중합체 조성물을 제공한다.

[35] 일반적으로 유리전이온도가 낮은 라텍스를 포함하는 딥 성형용 라텍스 조성물로 제조된 성형품은 표면이 끈적끈적하여 착용성과 도핑성이 저하되고, 유리전이온도가 높은 라텍스를 포함하는 딥 성형용 라텍스 조성물로 제조된 성형품은 착용성과 도핑성은 우수하나, 기계적 물성이 현저히 저하되어 딥

성형용 제품으로 사용할 수 없다.

[36] 본 기재는 상기와 같이 장, 단점이 있는 유리전이온도가 상이한 2 이상의 라텍스를 포함하되 장점만이 발현되도록 특별히 고안된 딥 성형용 라텍스 조성물을 제공하여 본 기재가 이루고자 하는 목적을 달성한다.

[37]

[38] 이하 본 기재의 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 조성물 및 이로부터 제조된 딥 성형품을 상세하게 설명한다.

[39] 본 기재의 라텍스 A는 일례로 중합체의 유리전이온도가 -60 내지 -10 ℃, -55 내지 -10 ℃, -50 내지 -15 ℃, -40 내지 -15 ℃ 혹은 -37 내지 -15 ℃이고, 이 범위 내에서 기계적 물성의 저하 없이 착용성 및 도핑성이 뛰어난 효과가 있다.

[40] 상기 라텍스 A는 일례로 중합체의 평균입경이 100 내지 160 nm, 110 내지 150 nm, 혹은 120 내지 140 nm일 수 있고, 이 범위 내에서 필름 등의 제품에 적용시 필픔특성, 균일성 및 강도가 모두 우수한 효과가 있다.

[41]

[42] 본 기재의 라텍스 A는 일례로 라텍스 A, B 총 100 중량%를 기준으로 76 내지 98 중량%, 85 내지 97 중량% 혹은 85 내지 90 중량%로 포함될 수 있고, 이 범위 내에서 기계적 물성의 저하 없이 착용성 및 도핑성이 뛰어난 효과가 있다.

[43]

[44] 본 기재의 라텍스 B는 일례로 유리전이온도가 30 내지 110 ℃, 35 내지 105 ℃, 혹은 40 내지 100 ℃이고, 이 범위 내에서 기계적 물성의 저하 없이 착용성 및 도핑성이 뛰어난 효과가 있다.

[45] 상기 라텍스 B는 일례로 평균입경이 160 내지 260 nm, 170 내지 250 nm, 혹은 180 내지 240 nm일 수 있고, 이 범위 내에서 필름 등의 제품에 적용시 필픔특성, 균일성 및 강도가 모두 우수한 효과가 있다.

[46] 상기 라텍스 B는 일례로 라텍스 A의 평균입경과 동일하지 않다.

[47] 본 기재의 라텍스 B는 라텍스 A, B 총 100 중량%를 기준으로 일례로 2 내지 24 중량%, 3 내지 15 중량%, 혹은 3 내지 15 중량%로 포함될 수 있고, 이 범위 내에서 기계적 물성의 저하 없이 착용성 및 도핑성이 뛰어난 효과가 있다.

[48]

[49] 본 기재의 공중합체 조성물은 일례로 상기 라텍스 A와 라텍스 B(라텍스 A : 라텍스 B)를 98:2 내지 76:24(고형분 기준)의 중량 비율로 포함할 수 있고, 또 다른 예로 97:3 내지 85:15, 혹은 89:11 내지 91:9의 비율로 포함할 수 있는데, 이 범위 내에서 착용성, 도핑성 및 기계적 물성이 모두 뛰어난 효과가 있다.

[50]

[51] 상기 라텍스 A는 공액 디엔계 단량체, 에틸렌성 불포화 니트릴계 단량체, 에틸렌성 불포화 산 단량체를 첨가하고, 필요에 따라 이들의 단량체와 공중합 가능한 그 밖의 단량체, 유화제, 중합개시제, 분자량 조절제 및 기타 첨가제로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 첨가하여 중합시킴으로써 제조할 수 있다.

[52] 상기 공액 디엔계 단량체, 에틸렌성 불포화 니트릴계 단량체, 에틸렌성 불포화 산 단량체, 필요에 따라 이들의 단량체와 공중합 가능한 그 밖의 단량체, 유화제, 중합개시제, 분자량 조절제 및 기타 첨가제는 특별히 제한되지 않으며, 당 업계에서 공지된 것을 사용할 수 있으나, 이하 구체적인 예를 들어 설명한다.

[53] 상기 공액 디엔계 단량체로는 1,3-부타디엔, 2,3-디메틸-1,3-부타디엔, 2-에틸-1,3-부타디엔, 1,3-펜타디엔 및 이소프렌으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 것을 사용할 수 있다.

[54] 상기 에틸렌성 불포화 니트릴계 단량체로는 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 후마로니트릴, α-클로로니트릴 및 α-시아노 에틸아크릴로니트릴로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 것을 사용할 수 있다.

[55] 상기 에틸렌성 불포화 산 단량체로는 에틸렌성 불포화 카르복실산 단량체, 에틸렌성 불포화 술폰산 단량체 및 에틸렌성 불포화 산무수물 단량체로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 것을 사용할 수 있고, 구체적으로는 아크릴산, 메타크릴산, 이타콘산, 말레인산, 푸마르산, 무수말레산, 무수 시트라콘산, 스티렌 술폰산, 푸마르산 모노부틸, 말레인산 모노부틸 및 말레인산 모노-2-히드록시 프로필로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 것을 사용할 수 있다.

[56] 상기 필요에 따라 이들의 단량체와 공중합 가능한 그 밖의 단량체로는 스티렌, 알킬 스티렌, 및 비닐 나프탈렌으로 이루어진 군에서 선택된 비닐 방향족 단량체; 플로로 에틸 비닐 에테르 등의 플로로알킬비닐 에테르; (메트)아크릴아미드, N-메틸올 (메트)아크릴아미드, N,N-디메틸올 (메트)아크릴아미드, N-메톡시 메틸(메트)아크릴아미드, 및 N-프로폭시 메틸(메트)아크릴아미드로 이루어진 군에서 선택된 에틸렌성 불포화 아미드 단량체; 비닐 피리딘, 비닐 노보넨, 디시클로 펜타디엔, 1,4-헥사디엔 등의 비공역 디엔 단량체; (메트)아크릴산 메틸, (메트)아크릴산 에틸, (메트)아크릴산 부틸, (메트)아크릴산-2-에틸 헥실, (메트)아크릴산 트리 플루오르 에틸, (메트)아크릴산 테트라 플루오르 프로필, 말레인산 디부틸, 푸마르산 디부틸, 말레인산 디에틸, (메트)아크릴산 메톡시 메틸, (메트)아크릴산 에톡시 에틸, (메트)아크릴산 메톡시 에톡시 에틸, (메트)아크릴산 시아노 메틸, (메트)아크릴산 2-시아노 에틸, (메트)아크릴산 1-시아노 프로필, (메트)아크릴산 2-에틸-6-시아노 헥실, (메트)아크릴산 3-시아노 프로필, (메트)아크릴산 히드록시 메틸, (메트)아크릴산 히드록시 에틸, (메트)아크릴산 히드록시 프로필, 글리시딜 (메트)아크릴레이트, 및 다이메틸아미노 에틸(메트)아크릴레이트로 이루어진 군에서 선택된 에틸렌성 불포화 카르본산 에스테르 단량체로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 것을 사용할 수 있다.

[57] 상기 유화제로는 음이온성 계면활성제, 비이온성 계면활성제, 양이온성 계면활성제, 양성 계면활성제로, 보다 상세하게는 알킬벤젠 술폰산염, 지방족

술폰산염, 고급 알코올의 황산 에스테르염, α-올레핀 술폰산염 및 알킬 에테르 황산 에스테르염으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 것을 사용할 수 있다.

[58] 상기 중합개시제로는 라디칼 개시제가 적당하며, 라디칼 개시제로서는 과황산나트륨, 과황산칼륨, 과황산암모늄, 과인산칼륨, 과산화수소 등의 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-트리메틸헥산올 퍼옥사이드, t-부틸 퍼옥시 iso 부틸레이트 등의 유기 과산화물; 아조비스 이소부티로니트릴, 아조비스-2,4-디메틸발레로니트릴, 아조비스시클로헥산카르보니트릴, 및 아조비스 iso 낙산(부틸산)메틸로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 것을 사용할 수 있다.

[59] 상기 분자량 조절제로는 α-메틸스티렌다이머, t-도데실 머캅탄, n-도데실 머캅탄, 옥틸 머캅탄 등의 머캅탄류; 사염화탄소, 염화메틸렌, 브롬화 메틸렌 등의 할로겐화 탄화 수소; 테트라 에틸 티우람 다이 설파이드, 디펜타메칠렌 티우람 다이 설파이드, 디이소프로필키산토겐 다이 설파이드 등의 함유황 화합물;로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 것을 사용할 수 있다.

[60] 상기 기타 첨가제로는 활성화제를 사용할 수 있으며, 이러한 활성화제로는 소디움포름알데히드 설폭실레이트, 소디움에틸렌디아민 테트라아세테이트, 황산 제1철, 덱스트로오스, 피롤린산나트륨, 및 아황산나트륨으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 것을 사용할 수 있다.

[61]

[62] 상기 라텍스 B는 공액 디엔계 단량체, 방향족 비닐계 단량체, 에틸렌성 불포화 니트릴계 단량체, 에틸렌성 불포화 산 단량체를 첨가하고, 필요에 따라 이들의 단량체와 공중합 가능한 그 밖의 단량체, 유화제, 중합개시제, 분자량 조절제 및 기타 첨가제로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 첨가하여 중합된 것을 특징으로 한다.

[63] 상기 공액 디엔계 단량체로는 1,3-부타디엔, 2,3-디메틸-1,3-부타디엔, 2-에틸-1,3-부타디엔, 1,3-펜타디엔 및 이소프렌으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 것을 사용할 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.

[64] 상기 방향족 비닐계 단량체로는 스티렌, 알파메틸스티렌으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 것을 사용할 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.

[65] 상기 에틸렌성 불포화 니트릴계 단량체로는 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 후마로니트릴, α-클로로니트릴 및 α-시아노 에틸아크릴로니트릴로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 사용할 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.

[66] 상기 에틸렌성 불포화 산 단량체로는 에틸렌성 불포화 카르복실산 단량체, 에틸렌성 불포화 술폰산 단량체 및 에틸렌성 불포화 산무수물 단량체로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 사용할 수 있고, 더욱 상세하게는 아크릴산,

메타크릴산, 이타콘산, 말레인산, 푸마르산, 무수말레산, 무수 시트라콘산, 스티렌 술폰산, 푸마르산 모노부틸, 말레인산 모노부틸 및 말레인산 모노-2-히드록시 프로필로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 사용할 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.

[67] 상기 필요에 따라 이들의 단량체와 공중합 가능한 그 밖의 단량체로는 알킬 스티렌, 및 비닐 나프탈렌으로 이루어진 군에서 선택된 비닐 방향족 단량체; 플로로 에틸 비닐 에테르 등의 플로로알킬비닐 에테르; (메트)아크릴아미드, N-메틸올 (메트)아크릴아미드, N,N-디메틸올 (메트)아크릴아미드, N-메톡시 메틸(메트)아크릴아미드, 및 N-프로폭시 메틸(메트)아크릴아미드로 이루어진 군에서 선택된 에틸렌성 불포화 아미드 단량체; 비닐 피리딘, 비닐 노보넨, 디시클로 펜타디엔, 1,4-헥사디엔 등의 비공역 디엔 단량체; (메트)아크릴산 메틸, (메트)아크릴산 에틸, (메트)아크릴산 부틸, (메트)아크릴산-2-에틸 헥실, (메트)아크릴산 트리 플루오르 에틸, (메트)아크릴산 테트라 플루오르 프로필, 말레인산 디부틸, 푸마르산 디부틸, 말레인산 디에틸, (메트)아크릴산 메톡시 메틸, (메트)아크릴산 에톡시 에틸, (메트)아크릴산 메톡시 에톡시 에틸, (메트)아크릴산 시아노 메틸, (메트)아크릴산 2-시아노 에틸, (메트)아크릴산 1-시아노 프로필, (메트)아크릴산 2-에틸-6-시아노 헥실, (메트)아크릴산 3-시아노 프로필, (메트)아크릴산 히드록시 메틸, (메트)아크릴산 히드록시 에틸, (메트)아크릴산 히드록시 프로필, 글리시딜 (메트)아크릴레이트, 및 다이메틸아미노 에틸(메트)아크릴레이트로 이루어진 군에서 선택된 에틸렌성 불포화 카르본산 에스테르 단량체;로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 것을 사용할 수 있으나, 이에 한정하지 않는다.

[68] 상기 유화제로는 음이온성 계면활성제, 비이온성 계면활성제, 양이온성 계면활성제, 양성 계면활성제로, 보다 상세하게는 알킬벤젠 술폰산염, 지방족 술폰산염, 고급 알코올의 황산 에스테르염, α-올레핀 술폰산염 및 알킬 에테르 황산 에스테르염으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 것을 사용할 수 있다.

[69] 상기 중합개시제로는 라디칼 개시제가 적당하며, 라디칼 개시제로서는 과황산나트륨, 과황산칼륨, 과황산암모늄, 과인산칼륨, 과산화수소 등의 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-트리메틸헥산올 퍼옥사이드, t-부틸 퍼옥시 iso 부틸레이트 등의 유기 과산화물; 아조비스 이소부티로니트릴, 아조비스-2,4-디메틸발레로니트릴, 아조비스시클로헥산카르보니트릴, 및 아조비스 iso 낙산(부틸산)메틸로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 것을 사용할 수 있다.

[70] 상기 분자량 조절제로는 α-메틸스티렌다이머, t-도데실 머캅탄, n-도데실 머캅탄, 옥틸 머캅탄 등의 머캅탄류; 사염화탄소, 염화메틸렌, 브롬화 메틸렌 등의 할로겐화 탄화수소; 테트라에틸 티우람 다이설파이드, 디펜타메칠렌

티우람 다이설파이드, 디이소프로필키산토겐 다이설파이드 등의 함유황 화합물;로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 것을 사용할 수 있다.

[71] 상기 기타 첨가제로는 활성화제를 사용할 수 있으며, 이러한 활성화제로는 소디움포름알데히드 설폭실레이트, 소디움에틸렌디아민 테트라아세테이트, 황산 제1철, 덱스트로오스, 피롤린산나트륨, 및 아황산나트륨으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 사용할 수 있다.

[72]

[73] 상기 라텍스 1 및 라텍스 2의 제조방법의 구체적인 일례는 다음과 같다.

[74]

[75] 1. 라텍스 A의 제조방법

[76] 수용액이 담긴 반응용기에 총 단량체에 대하여 공액 디엔계 단량체 40~90 중량%, 에틸렌성 불포화 니트릴계 단량체 9.9~50 중량% 및 에틸렌성 불포화 산 단량체 0.1~10 중량%를 첨가하고, 상기 총 단량체 100 중량부에 대하여 유화제 0.3~10 중량부, 중합개시제 0.01~2 중량부, 분자량 조절제 0.1~2.0 중량부를 첨가하여 20~60 ℃의 온도 범위에서 중합을 개시하고, 전환율이 45~75 %에 이르면 50~90 ℃로 온도를 올려 중합을 진행시키고, 전환율이 84~99 %에 이르면 수산화 암모늄과 같은 염기를 투입하여 중합을 정지시킴으로써 라텍스 A를 제조할 수 있다.

[77] 상기와 같은 방법으로 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스를 제조하면 유리전이온도가 -60 내지 -10 ℃인 라텍스 A를 제조할 수 있다.

[78]

[79] 2. 라텍스 B의 제조방법

[80] 공액 디엔계 단량체 1~10 중량%, 방향족 비닐계 단량체 65~96 중량%, 에틸렌성 불포화 산 단량체 1~20 중량%, 시안화 비닐계 단량체 1~7 중량% 및 기타 공중합 가능한 비닐계 단량체 1~20 중량%를 중합하여 라텍스 B를 제조할 수 있다.

[81] 상기 라텍스 B는 2 단계 또는 다단계로 제조될 수 있으며, 통상적으로 씨앗(seed) 라텍스를 제조한 후, 1~3 겹의 껍질을 피복하는 방법으로 중합하여 제조할 수 있다. 그리고 중합시 물, 중합개시제, 유화제, 전해질 등 기타 반응조건은 통상적인 유화중합법을 사용하여 중합할 수 있다.

[82]

[83] 한편, 상기 라텍스 A 및 라텍스 B를 포함하는 공중합체 조성물은 일례로 상기 라텍스 A 및 라텍스 B를 고형분을 기준으로 80~99 중량%로 포함할 수 있고, 또 다른 예로 85~98 중량%, 혹은 88~97 중량%로 포함하는 것인데(잔량은 첨가제, 부재료 및 이들의 혼합), 이 범위 내에서 최종적으로 제조되는 딥 성형품의 일종인 고무장갑의 물성이 뛰어난 효과가 있다.

[84] 상기 공중합체 조성물은 가황제, 가황촉진제, 이온성 가교제, 티타늄 옥사이드와 같은 안료, 실리카와 같은 충진제, 증점제, 및 암모니아 또는 알칼리 수산화물과 같은 pH 조절제로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 첨가제를

포함할 수 있다.

[85] 또한, 상기 라텍스 A 및 B의 중합 시에 필요에 따라 킬레이트제, 분산제, 탈산소제, 입경조정제, 노화방지제, 산소포착제(oxygen scavenger) 등의 부재료를 첨가할 수 있음은 물론이다.

[86]

[87] 상기 공중합체 조성물의 물을 제외한 함량인 고형분 농도는 일례로 10~40 중량%(수분의 함량 60~90 %)일 수 있고, 또 다른 예로 15~35 중량%, 혹은 18~33 중량%이다.

[88] 일례로, 상기 고형분 농도를 맞추기 위해 물을 더 첨가할 수 있다.

[89] 상기 공중합체 조성물의 pH는 일례로 8.0~12이고, 또 다른 예로 9~11, 혹은 9.3~10.5이다.

[90]

[91] 또한, 본 기재의 딥 성형품은 상기 살펴본 라텍스 A 및 라텍스 B를 포함하여 이루어지는 공중합체 조성물을 딥 성형하여 얻어지는 것을 특징으로 한다.

[92] 상기 딥 성형 방법은 특별히 제한하지 아니하며, 당업계에서 통상적으로 사용하는 방법일 수 있다. 구체적인 예로, 직접 침지법, 양극(anode) 응착 침지법, 티그(Teague) 응착 침지법 등을 들 수 있다. 이들 중 응착 침지법을 이용하는 것이 바람직한데, 이 경우 균일한 두께의 딥 성형품을 쉽게 얻을 수 있다.

[93]

[94] 본 기재의 딥 성형품의 제조방법은 a) 응고제 용액을 몰드에 도포하고 건조시키는 단계; b) 응고제가 도포된 몰드에 딥 성형용 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 조성물을 도포하여 딥 성형층을 형성시키는 단계; c) 상기 딥 성형층을 가교시키는 단계; 및 d) 가교된 딥 성형층을 몰드로부터 벗겨내어 딥 성형품을 수득하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[95]

[96] 상기 딥 성형품의 제조방법에 대해 구체적으로 설명하면 아래와 같다.

[97] 우선, 손 모양의 딥 성형틀을 응고제 용액에 담가 딥 성형틀의 표면에 응고제를 부착시킨다.

[98] 응고제의 예로서는 바륨 클로라이드, 칼슘 클로라이드, 마그네슘 클로라이드, 징크 클로라이드 및 알루미늄 클로라이드 등과 같은 금속 할라이드(halides); 바륨 나이트레이트, 칼슘 나이트레이트 및 징크 나이트레이트와 같은 질산염; 바륨 아세테이트, 칼슘 아세테이트 및 징크 아세테이트와 같은 아세트산염; 칼슘 설페이트, 마그네슘 설페이트 및 알루미늄 설페이트와 같은 황산염 등이 있다. 이들 중 칼슘 클로라이드와 칼슘 나이트레이트가 바람직하다.

[99] 응고제 용액은 상기와 같은 응고제를 물, 알코올 혹은 그 혼합물에 녹인 용액이다. 응고제 용액 내의 응고제의 농도는 일례로 5~75 중량%일 수 있고, 또 다른 예로 15~55 중량%, 혹은 18~40 중량%이다.

[100] 그 다음, 상기 응고제를 부착시킨 딥 성형틀을 본 기재의 딥 성형용 카르본산

변성 니트릴계 공중합체 라텍스 조성물에 침지하고, 딥 성형틀을 꺼내어 딥 성형틀에 딥 성형층을 형성시킨다. 뒤이어, 딥 성형틀에 형성된 딥 성형층을 가열 처리하여 카르본산 변성 니트릴(nitrile)계 공중합체 라텍스를 가교시킨다. 가열 처리시에는 물 성분이 먼저 증발하고 가교를 통한 가황이 행해진다. 뒤이어, 가열 처리에 의하여 가교한 딥 성형층을 딥 성형틀로부터 벗겨내어 딥 성형품을 얻는다.

[101]

[102] 본 기재에 따른 방법은 기술적으로 공지된 딥 성형법에 의해 제조할 수 있는 어떤 라텍스 물품에 대해서도 사용할 수 있다. 구체적으로는 수술용 장갑, 검사장갑, 콘돔, 카테터 또는 여러 가지 종류의 산업용 및 가정용 장갑 같은 건강 관리용품에서 선택된 딥 성형 라텍스 물품에 적용할 수 있다.

[103]

[104] 이하, 하기의 합성예 및 실시예를 통하여 본 기재를 더욱 상세히 설명하지만, 본 기재의 범위가 합성예 및 실시예에 한정되는 것은 아니다. 또한 딥 성형품의 평가는 아래와 같은 방법에 의해 이루어진다.

[105]

[106] [실시예]

[107] 합성예 1 (라텍스 A)

[108] 반응용기에 아크릴로니트릴 21 중량부, 1,3-부타디엔 74 중량부, 메타크릴산 5 중량부, tert-도데실 머캅탄 0.6 중량부, 소듐도데실벤젠설포네이트 2.3 중량부, 물 140 중량부 및 칼륨퍼설페이트 0.3 중량부를 투입한 후 온도를 40 ℃로 올려서 중합을 개시하였다. 전환율이 65 %에 이르렀을 때 온도를 70 ℃로 올려 중합을 진행시켰고 전환율이 94 %에 이르렀을 때 수산화암모늄 0.3 중량부를 투입하여 중합을 정지시켰다. 이후 탈취공정을 통하여 미반응 모노머를 제거하였고, 암모니아수, 산화방지제 및 소포제를 첨가하여 고형분 농도 45.0 %와 pH 8.0의 카르본산 변성 니트릴(nitrile)계 공중합체 라텍스를 얻었다.

[109] 상기 라텍스는 DSC 분석(분석기기 제조사: TA社, 제품명: DSC Q10)결과 Tg가 -37 ℃로 나타났고, DLS(Dynamic Light Scattering) 분석(분석기기: PSS社, 제품명: NICOMP 380DLS) 결과 평균입경은 131 nm이었다.

[110] 합성예 2 (라텍스 A)

[111] 반응용기에 아크릴로니트릴 12 중량부, 1,3-부타디엔 83 중량부, 메타크릴산 5 중량부, tert-도데실 머캅탄 0.6 중량부, 소듐도데실벤젠설포네이트 2.3 중량부, 물 140 중량부 및 칼륨퍼설페이트 0.3 중량부를 투입한 후 온도를 40 ℃로 올려서 중합을 개시하였다. 전환율이 65 %에 이르렀을 때 온도를 70 ℃로 올려 중합을 진행시켰고 전환율이 94 %에 이르렀을 때 수산화암모늄 0.3 중량부를 투입하여 중합을 정지시켰다. 이후 탈취공정을 통하여 미반응 모노머를 제거하였고, 암모니아수, 산화방지제 및 소포제를 첨가하여 고형분 농도 45.0 %와 pH 8.0의 카르본산 변성 니트릴(nitrile)계 공중합체 라텍스를 얻었다.

[112] 상기 라텍스는 DSC 분석결과 Tg가 -47 ℃로 나타났고, DLS 분석결과 평균입경은 125 nm이었다.

[113]

[114] 합성예 3 (라텍스 A)

[115] 반응용기에 아크릴로니트릴 37 중량부, 1,3-부타디엔 58 중량부, 메타크릴산 5 중량부, tert-도데실 머캅탄 0.6 중량부, 소듐도데실벤젠설포네이트 2.3 중량부, 물 140 중량부 및 칼륨퍼설페이트 0.3 중량부를 투입한 후 온도를 40 ℃로 올려서 중합을 개시하였다. 전환율이 65 %에 이르렀을 때 온도를 70 ℃로 올려 중합을 진행시켰고 전환율이 94 %에 이르렀을 때 수산화암모늄 0.3 중량부를 투입하여 중합을 정지시켰다. 이후 탈취공정을 통하여 미반응 모노머를 제거하고 암모니아수, 산화방지제 및 소포제를 첨가하여 고형분 농도 45.0 %와 pH 8.0의 카르본산 변성 니트릴(nitrile)계 공중합체 라텍스를 얻었다.

[116] 상기 라텍스는 DSC 분석결과 Tg가 -15 ℃로 나타났고, DLS 분석결과 평균입경은 138 nm이었다.

[117]

[118] 합성예 4 (라텍스 A)

[119] 반응용기에 아크릴로니트릴 21 중량부, 1,3-부타디엔 74 중량부, 메타크릴산 5 중량부, tert-도데실 머캅탄 0.6 중량부, 소듐도데실벤젠설포네이트 2.3 중량부, 물 140 중량부 및 칼륨퍼설페이트 0.6 중량부를 투입한 후 온도를 40 ℃로 올려서 중합을 개시하였다. 전환율이 65 %에 이르렀을 때 온도를 70 ℃로 올려 중합을 진행시켰고 전환율이 92 %에 이르렀을 때 수산화암모늄 0.3 중량부를 투입하여 중합을 정지시켰다. 이후 탈취공정을 통하여 미반응 모노머를 제거하였고, 암모니아수, 산화방지제 및 소포제를 첨가하여 고형분 농도 45.0 %와 pH 8.0의 카르본산 변성 니트릴(nitrile)계 공중합체 라텍스를 얻었다.

[120] 상기 라텍스는 DSC 분석결과 Tg가 -37 ℃로 나타났고, DLS 분석결과 평균입경은 90 nm이었다.

[121]

[122] 합성예 5 (라텍스 B)

[123] 라텍스 B는 다음과 같이 2단계로 제조하였다.

[124] 제1단계

[125] 반응용기에 1,3-부타디엔 34 중량부, 스티렌 48 중량부, 메틸메타아크릴레이트 10 중량부, 아크릴로니트릴 3 중량부, 이타콘산 5 중량부, 소듐도데실벤젠설포네이트 6 중량부, tert-도데실 머캅탄 0.2 중량부, 소듐바이카보네이트 0.4 중량부 및 이온교환수 420 중량부를 채우고 65 ℃까지 승온하였다. 여기에 중합 개시제인 칼륨퍼설페이트를 0.8 중량부 넣고 약 300 분간 교반하여 시드의 중합을 완료하였다. 이때, 얻어진 시드의 평균입경은 79 nm, 전환율은 97 %이었다.

[126] 제2단계

[127] 반응기에 상기 제1단계에서 얻어진 시드 라텍스 8 중량부를 채우고 80 ℃까지 승온한 후, 1,3-부타디엔 3 중량부, 스티렌 61 중량부, 메틸메타크릴레이트 18 중량부, 아크릴로니트릴 5 중량부, 이타콘산 5 중량부, 메타크릴산 5 중량부, 아크릴아미드 3 중량부, 소듐도데실벤젠설포네이트 0.3 중량부, tert-도데실 머캅탄 0.1 중량부, 소듐바이카보네이트 0.4 중량부, 이온교환수 95 중량부 및 칼륨퍼설페이트 1.0 중량부를 360 분 동안 연속 투입하여 중합하였다.

[128] 상기 성분들이 모두 투입된 후 90 ℃까지 승온하여 반응을 촉진시키면서 180 분간 추가 교반하여 중합을 완료하였다. 최종 라텍스 B의 평균입경은 218 nm, 전환율은 99 %이었으며, 유리전이온도는 88 ℃이었다.

[129]

[130] 합성예 6 (라텍스 B)

[131] 라텍스 B는 다음과 같이 2단계로 제조하였다.

[132] 제1단계

[133] 상기 합성예 5의 제 1단계와 동일하게 시드를 제조하였다.

[134] 제2단계

[135] 반응기에 상기 제1단계에서 얻어진 시드 라텍스 3 중량부를 채우고 80 ℃까지 승온한 후, 1,3-부타디엔 3 중량부, 스티렌 61 중량부, 메틸메타크릴레이트 18 중량부, 아크릴로니트릴 5 중량부, 이타콘산 5 중량부, 메타크릴산 5 중량부, 아크릴아미드 3 중량부, 소듐도데실벤젠설포네이트 0.3 중량부, tert-도데실 머캅탄 0.1 중량부, 소듐바이카보네이트 0.4 중량부, 이온교환수 95 중량부 및 칼륨퍼설페이트 1.0 중량부를 360 분 동안 연속 투입하여 중합하였다.

[136] 상기 성분들이 모두 투입된 후 90 ℃까지 승온하여 반응을 촉진시키면서 180 분간 추가 교반하여 중합을 완료하였다. 최종 라텍스 B의 평균입경은 293 nm, 전환율은 99 %이었으며, 유리전이온도는 88 ℃이었다.

[137]

[138] 합성예 7(라텍스 A)

[139] 반응용기에 아크릴로니트릴 21 중량부, 1,3-부타디엔 74 중량부, 메타크릴산 5 중량부, tert-도데실 머캅탄 0.6 중량부, 소듐도데실벤젠설포네이트 1.8 중량부, 나트륨바이카보네이트 0.5 중량부, 물 140 중량부 및 칼륨퍼설페이트 0.3 중량부를 투입한 후 온도를 40 ℃로 올려서 중합을 개시하였다. 전환율이 65 %에 이르렀을 때 온도를 70 ℃로 올려 중합을 진행시켰고 전환율이 94 %에 이르렀을 때 수산화암모늄 0.3 중량부를 투입하여 중합을 정지시켰다. 이후 탈취공정을 통하여 미반응 모노머를 제거하였고, 암모니아수, 산화방지제 및 소포제를 첨가하여 고형분 농도 45.0 %와 pH 8.0의 카르본산 변성 니트릴(nitrile)계 공중합체 라텍스를 얻었다.

[140] 상기 라텍스는 DSC 분석결과 Tg가 -37 ℃로 나타났고, DLS 분석결과 평균입경은 180 nm이었다.

[141]

[142] 합성예 8(라텍스 B)

[143] 라텍스 B는 다음과 같이 2단계로 제조하였다.

[144] 제1단계

[145] 상기 합성예 5의 제 1단계와 동일하게 시드를 제조하였다.

[146] 제2단계

[147] 반응기에 상기 제1단계에서 얻어진 시드 라텍스 18 중량부를 채우고 80 ℃까지 승온한 후, 1,3-부타디엔 3 중량부, 스티렌 61 중량부, 메틸메타크릴레이트 18 중량부, 아크릴로니트릴 5 중량부, 이타콘산 5 중량부, 메타크릴산 5 중량부, 아크릴아미드 3 중량부, 소듐도데실벤젠설포네이트 0.3 중량부, tert-도데실 머캅탄 0.1 중량부, 소듐바이카보네이트 0.4 중량부, 이온교환수 95 중량부 및 칼륨퍼설페이트 1.0 중량부를 360 분 동안 연속 투입하여 중합하였다.

[148] 상기 성분들이 모두 투입된 후 90 ℃까지 승온하여 반응을 촉진시키면서 180 분간 추가 교반하여 중합을 완료하였다. 최종 라텍스 B의 평균입경은 142 nm, 전환율은 99 %이었으며, 유리전이온도는 89 ℃이었다.

[149]

[150] 실시예 1

[151] 합성예 1 및 합성예 5에서 제조한 라텍스를 합성예 1:합성예 5 = 97:3의 중량 비율(고형분 기준, 이하 동일)로 혼합하였다. 그 후, 수산화칼륨 0.03 중량부, 티타늄 옥사이드 0.7 중량부, 2차 증류수 5 중량부를 혼합하여 조제한 분산액 5.73 중량부를 상기 혼합하여 제조한 라텍스 333 중량부(고형분 100 중량부)에 혼합한 뒤, 2차 증류수를 더하여 고형분 농도 30 %의 딥 성형용 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 조성물을 제조하였다.

[152] 다음으로, 22 중량부의 칼슘 나이트레이트, 69.5 중량부의 메탄올, 8 중량부의 칼슘 카보네이트, 0.5 중량부의 습윤제(Teric 320 produced by Huntsman Corporation, Australia)를 혼합하여 응고제 용액을 만들었다. 이 용액에 손 모양의 세라믹 몰드를 1 분간 담그고 끄집어낸 후, 70 ℃에서 3 분간 건조하여 응고제를 손 모양의 몰드에 도포시켰다.

[153] 그 다음, 응고제가 도포된 몰드를 상기에 제조된 딥 성형용 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 조성물에 1 분간 담그고 끌어올린 뒤, 70 ℃에서 1 분간 건조한 후, 물 또는 온수에 3 분간 담가 리칭(leaching)을 하였다. 다시 몰드를 70 ℃에서 3 분간 건조한 후, 125 ℃에서 20 분간 가교시켰다. 이후 가교된 딥 성형층을 손 모양의 몰드로부터 벗겨내어 장갑 형태의 딥 성형품을 제조하였으며, 그 물성을 하기 표 1에 나타내었다.

[154]

[155] 실시예 2

[156] 상기 실시예 1에서 합성예 1 및 합성예 5에서 제조한 라텍스를 합성예 1:합성예 5 = 90:10의 중량 비율로 혼합하는 것을 제외하고는 마찬가지 방법으로 고무장갑 형태의 딥 성형품을 제조하였으며, 그 물성을 하기 표 1에 나타내었다.

[157]

[158] 실시예 3

[159] 상기 실시예 1에서 합성예 1 및 합성예 5에서 제조한 라텍스를 합성예 1:합성예 5 = 85:15의 중량 비율로 혼합하는 것을 제외하고는 마찬가지 방법으로 고무장갑 형태의 딥 성형품을 제조하였으며, 그 물성을 하기 표 1에 나타내었다.

[160]

[161] 실시예 4

[162] 하기 실시예 1에서 합성예 2 및 합성예 5에서 제조한 라텍스를 합성예 2:합성예 5 = 90:10의 중량 비율로 혼합하는 것을 제외하고는 마찬가지 방법으로 고무장갑 형태의 딥 성형품을 제조하였으며, 그 물성을 하기 표 1에 나타내었다.

[163]

[164] 실시예 5

[165] 상기 실시예 1에서 합성예 3 및 합성예 5에서 제조한 라텍스를 합성예 3:합성예 5 = 90:10의 중량 비율로 혼합하는 것을 제외하고는 마찬가지 방법으로 고무장갑 형태의 딥 성형품을 제조하였으며, 그 물성을 하기 표 1에 나타내었다.

[166]

[167] 비교예 1

[168] 상기 실시예 1에서 합성예 1에서 제조한 라텍스를 단독으로 사용하는 것을 제외하고는 마찬가지의 방법으로 고무장갑 형태의 딥 성형품을 제조하였으며, 그 물성을 하기 표 1에 나타내었다.

[169]

[170] 비교예 2

[171] 상기 실시예 1에서 합성예 4 및 합성예 5에서 제조한 라텍스를 합성예 4:합성예 5 = 90:10의 중량 비율로 혼합하는 것을 제외하고는 마찬가지 방법으로 고무장갑 형태의 딥 성형품을 제조하였으며, 그 물성을 하기 표 1에 나타내었다.

[172]

[173] 비교예 3

[174] 상기 실시예 1에서 합성예 1 및 합성예 6에서 제조한 라텍스를 합성예 1:합성예 6 = 90:10의 중량 비율로 혼합하는 것을 제외하고는 마찬가지 방법으로 고무장갑 형태의 딥 성형품을 제조하였으며, 그 물성을 하기 표 1에 나타내었다.

[175]

[176] 비교예 4

[177] 상기 실시예 1에서 합성예 7 및 합성예 8에서 제조한 라텍스를 합성예 7:합성예 8 = 90:10의 중량 비율로 혼합하는 것을 제외하고는 마찬가지 방법으로 고무장갑 형태의 딥 성형품을 제조하였으며, 그 물성을 하기 표 1에 나타내었다.

[178]

[179] 비교예 5

[180] 상기 실시예 1에서 합성예 7 및 합성예 5에서 제조한 라텍스를 합성예 7:합성예

5 = 90:10의 중량 비율로 혼합하는 것을 제외하고는 마찬가지 방법으로 고무장갑 형태의 딥 성형품을 제조하였으며, 그 물성을 하기 표 1에 나타내었다.

[181]

[182] 비교예 6

[183] 상기 실시예 1에서 합성예 1 및 합성예 8에서 제조한 라텍스를 합성예 1:합성예 8 = 90:10의 중량 비율로 혼합하는 것을 제외하고는 마찬가지 방법으로 고무장갑 형태의 딥 성형품을 제조하였으며, 그 물성을 하기 표 1에 나타내었다.

[184]

[185] [시험예]

[186] 상기 실시예 1 내지 5 및 비교예 1 내지 6에서 제조된 각 성형품의 물성을 하기의 방법으로 측정하였고, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[187]

[188] * 입경: PSS사의 NICOMP 380DLS라는 분석기기를 사용하여 평균입경(NICOMP 평균입경)으로 측정하였다.

[189] * 유리전이온도: DSC Q100(TA Instruments사)을 이용하여 측정하였다.

[190] * 인장강도(Tensile strength), 신장률(Elongation), 신장률 300 %에서의 모듈러스(Modulus at 300%): ASTM D-412에 준하여 덤벨 형상의 시험편을 제작했다. 뒤이어 상기 시험편을 신장속도 500 mm/분으로 끌어당기고, 신장률이 300 %일 때의 응력, 파단시의 인장강도 및 파단시의 신장률을 측정하였다.

[191]

[192] * 마찰계수 측정: 착용성과 도핑성을 평가하기 위해 마찰계수를 측정하였다. ASTM D 1894-78에 규정된 스프링 저울에 의한 마찰계수 측정장치를 변형된 방법으로 제작하여 필름표면의 정마찰계수 및 동마찰계수를 측정하였다. 지지대로는 가로*세로를 125cm*26cm(두께3cm)의 매끈한 나무판을 사용하였고, 지지대 위에 스프링 저울과 감속 직류 모터를 부착시켜 일정속도(약 160mm/min)로 끌어 당겨 시험하였다. 필름이 부착된 면과 접촉하여 미끄러질 플라스틱 판은 가로*세로 30cm*15cm(두께0.1cm) 크기의 PMMA 평면판을 사용하였다. 스프링 저울에 작용한 힘의 값들로부터 아래의 식을 이용하여 마찰계수를 계산하였다.

[193] - 정마찰계수의 계산

[194] $$\mu s = \frac{As}{B}$$

[195] - 동마찰계수의 계산

[196] $$\mu K = \frac{Ak}{C}$$

[197] 여기서, μs는 정마찰계수

[198] μK는 동마찰계수

[199] As는 초기 움직임시 읽음값, g

[200] Ak는 움직임이 지속될 때의 평균 읽음값, g

[201] B는 시험편의 무게, g

[202] C는 슬레드의 무게, g 이다.

[203]

[204] 표 1

[Table 1]

구분	인장강도(MPa)	신장율(%)	신장률 300%에서의 모듈러스(MPa)	신장률 500%에서의 모듈러스(MPa)	정마찰계수	동마찰계수
실시예 1	38.5	550.0	7.3	26.9	0.8	0.7
실시예 2	36.7	528.0	8.5	28.1	0.6	0.4
실시예 3	35.5	517.0	8.8	29.8	0.4	0.3
실시예 4	36.3	580.0	6.1	24.3	1.0	0.9
실시예 5	35.8	515.0	9.0	31.4	0.3	0.2
비교예 1	35.6	544.0	6.5	24.8	1.7	1.6
비교예 2	30.0	430.0	10.3	측정불가	1.5	1.4
비교예 3	36.1	538.0	6.7	25.6	1.4	1.2
비교예 4	28.7	525.0	6.2	23.5	1.2	1.1
비교예 5	26.5	520.1	5.8	23.0	1.4	1.3
비교예 6	32.3	530.3	6.7	25.3	1.5	1.4

[205] 상기 표 1에 나타낸 바와 같이, 실시예 1 내지 5와 같이 합성예 1:합성예 5 = 98:2 내지 76:24의 범위일 때, 기계적 물성이 우수하고 착용성과 도핑성 또한 우수한 고무장갑 형태의 딥 성형품을 제조됨을 확인할 수 있었다.

[206] 반면, 비교예 1과 같이 합성예 1에서 제조한 라텍스를 단독으로 사용한 경우, 착용성과 도핑성이 열악함을 확인할 수 있었다.

[207] 또한, 비교예 2와 같이 평균입경이 100 nm 미만인 라텍스(합성예 4)가 포함되는 경우, 장갑 물성이 저하되고, 착용성과 도핑성의 개선 효과가 미비함을 확인할 수 있었다.

[208] 또한, 비교예 3과 같이 평균입경이 260 nm 초과인 라텍스(합성예 6)가 포함되는 경우, 착용성과 도핑성의 개선 효과가 미비함을 확인할 수 있었다.

[209] 또한, 비교예 4와 같이 Tg가 낮고 평균입경이 160nm 초과인 라텍스(합성예 7)와 Tg가 높고 평균입경이 160nm미만인 라텍스(합성예 8)을 포함하는 경우, 장갑 물성이 크게 저하되고, 착용성과 도핑성의 개선 효과가 미비함을 확인할 수 있었다.

[210] 또한, 비교예 5, 6과 같이 단지 라텍스(A)의 평균입경이 160 nm를 초과하거나, 라텍스(B)의 평균입경이 160 nm 미만인 경우, 장갑 물성이 크게 저하되고, 착용성과 도핑성이 열악함을 확인할 수 있었다.

[211]

[212] 참고로, 합성예 5에서 제조한 라텍스를 단독 사용하여 딥 성형품을 제조하는 경우 제조된 딥 성형품이 너무 딱딱해서 필름이 부서지는 수준으로 물성 측정 자체가 불가능함을 확인할 수 있었다.

청구범위

[청구항 1] -60 내지 -10 ℃의 유리전이온도를 가진 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스(A)와 30 내지 110 ℃의 유리전이온도를 가진 카르본산 변성 스티렌계 공중합체 라텍스(B)를 포함하되, 상기 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스(A)의 평균입경은 100 내지 160 nm이고, 상기 카르본산 변성 스티렌계 공중합체 라텍스(B)의 평균입경은 160 내지 260 nm인 것을 특징으로 하는 공중합체 조성물.

[청구항 2] 제1항에 있어서, 상기 카르본산 변성 니트릴계 공중합체와 카르본산 변성 스티렌계 공중합체는 중량비(A:B)가 98:2 내지 76:24인 것을 특징으로 하는 공중합체 조성물.

[청구항 3] 제1항에 있어서, 상기 -60 내지 -10 ℃의 유리전이온도를 가진 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스와 30 내지 110 ℃의 유리전이온도를 가진 카르본산 변성 스티렌계 공중합체 라텍스는, 상기 공중합체 조성물에 대하여 80 내지 99 중량%로 포함되는 것을 특징으로 하는 공중합체 조성물.

[청구항 4] 제1항에 있어서, 상기 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스는, 공액 디엔계 단량체, 에틸렌성 불포화 니트릴계 단량체 및 에틸렌성 불포화 산 단량체를 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 공중합체 조성물.

[청구항 5] 제1항에 있어서, 상기 카르본산 변성 스티렌계 공중합체 라텍스는, 공액 디엔계 단량체, 방향족 비닐계 단량체, 에틸렌성 불포화 니트릴계 단량체 및 에틸렌성 불포화 산 단량체를 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 공중합체 조성물.

[청구항 6] 제4항 또는 제5항에 있어서, 상기 공액 디엔계 단량체는, 1,3-부타디엔, 2,3-디메틸-1,3-부타디엔, 2-에틸-1,3-부타디엔, 1,3-펜타디엔 및 이소프렌으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 공중합체 조성물.

[청구항 7] 제4항 또는 제5항에 있어서, 상기 에틸렌성 불포화 니트릴계 단량체는, 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 후마로니트릴, α-클로로니트릴 및 α-시아노 에틸아크릴로니트릴로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 공중합체 조성물.

[청구항 8] 제4항 또는 제5항에 있어서, 상기 에틸렌성 불포화 산 단량체는, 에틸렌성 불포화 카르복실산 단량체, 에틸렌성 불포화 술폰산 단량체 및 에틸렌성 불포화 산무수물 단량체로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 공중합체 조성물.

[청구항 9] 제8항에 있어서, 상기 에틸렌성 불포화 산 단량체는, 아크릴산,

메타크릴산, 이타콘산, 말레인산, 푸마르산, 무수말레산, 무수 시트라콘산, 스티렌 술폰산, 푸마르산 모노부틸, 말레인산 모노부틸 및 말레인산 모노-2-히드록시 프로필로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 공중합체 조성물.

[청구항 10] 제5항에 있어서, 상기 방향족 비닐계 단량체는, 스티렌 및 알킬 스티렌으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 공중합체 조성물.

[청구항 11] 제10항에 있어서, 상기 알킬 스티렌은, 알파메틸스티렌인 것을 특징으로 하는 공중합체 조성물.

[청구항 12] 제4항에 있어서, 상기 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스는, 스티렌, 알킬 스티렌, 비닐 나프탈렌, 플로로 에틸 비닐 에테르, (메트)아크릴아미드, N-메틸올 (메트)아크릴아미드, N,N-디메틸올 (메트)아크릴아미드, N-메톡시 메틸(메트)아크릴아미드, N-프로폭시 메틸(메트)아크릴아미드, 비닐 피리딘, 비닐 노보넨, 디시클로 펜타디엔, 1,4-헥사디엔, (메트)아크릴산 메틸, (메트)아크릴산 에틸, (메트)아크릴산 부틸, (메트)아크릴산-2-에틸 헥실, (메트)아크릴산 트리 플루오르 에틸, (메트)아크릴산 테트라 플루오르 프로필, 말레인산 디부틸, 푸마르산 디부틸, 말레인산 디에틸, (메트)아크릴산 메톡시 메틸, (메트)아크릴산 에톡시 에틸, (메트)아크릴산 메톡시 에톡시 에틸, (메트)아크릴산 시아노 메틸, (메트)아크릴산 2-시아노 에틸, (메트)아크릴산 1-시아노 프로필, (메트)아크릴산 2-에틸-6-시아노 헥실, (메트)아크릴산 3-시아노 프로필, (메트)아크릴산 히드록시 메틸, (메트)아크릴산 히드록시 에틸, (메트)아크릴산 히드록시 프로필, 글리시딜 (메트)아크릴레이트 및 다이메틸아미노 에틸(메트)아크릴레이트로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 더 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 공중합체 조성물.

[청구항 13] 제5항에 있어서, 상기 카르본산 변성 스티렌계 공중합체 라텍스는, 비닐 나프탈렌, 플로로 에틸 비닐 에테르, (메트)아크릴아미드, N-메틸올 (메트)아크릴아미드, N,N-디메틸올 (메트)아크릴아미드, N-메톡시 메틸(메트)아크릴아미드, N-프로폭시 메틸(메트)아크릴아미드, 비닐 피리딘, 비닐 노보넨, 디시클로 펜타디엔, 1,4-헥사디엔, (메트)아크릴산 메틸, (메트)아크릴산 에틸, (메트)아크릴산 부틸, (메트)아크릴산-2-에틸 헥실, (메트)아크릴산 트리 플루오르 에틸, (메트)아크릴산 테트라 플루오르 프로필, 말레인산 디부틸, 푸마르산 디부틸, 말레인산 디에틸, (메트)아크릴산 메톡시 메틸, (메트)아크릴산 에톡시 에틸, (메트)아크릴산 메톡시 에톡시 에틸, (메트)아크릴산 시아노 메틸,

(메트)아크릴산 2-시아노 에틸, (메트)아크릴산 1-시아노 프로필, (메트)아크릴산 2-에틸-6-시아노 헥실, (메트)아크릴산 3-시아노 프로필, (메트)아크릴산 히드록시 메틸, (메트)아크릴산 히드록시 에틸, (메트)아크릴산 히드록시 프로필, 글리시딜 (메트)아크릴레이트 및 다이메틸아미노 에틸(메트)아크릴레이트로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 더 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 공중합체 조성물.

[청구항 14] 제1항에 있어서, 상기 공중합체 조성물은, 가황제, 이온성 가교제, 안료, 충진제, 증점제 및 pH조절제로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 공중합체 조성물.

[청구항 15] 제1항 내지 제5항 또는 제10항 내지 제14항 중 어느 한 항에 따른 공중합체 조성물을 딥 성형하여 제조한 딥 성형품.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2013/011771

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L 13/02(2006.01)i, C08L 9/04(2006.01)i, B29C 41/02(2006.01)i, C08F 8/46(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 13/02; A61F 6/02; C08F 279/04; C08F 2/18; C08L 9/02; C08L 55/02; D21H 19/48; C08F 297/02; D21H 19/58; C08F 259/04; C08L 9/04; B29C 41/02; C08F 8/46

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above
Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: latex, glass transition temperature, nitrile, styrene, diene, acid

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2007-0114106 A (POLYMERLATEX GMBH) 29 November 2007 Abstract; paragraphs [26], [28], [42], [44], [46], [59], [60], [88], [95], [96], [112]; claims 1-6, 9, 16, 20, 21, 23, 24.	1-15
A	KR 10-0235128 B1 (ORTHO PHARMACEUTICAL CORPORATION) 02 March 2000 Abstract; pages 2-5; claims 1-3; table 2.	1-15
A	KR 10-2012-0069222 A (LG CHEM. LTD.) 28 June 2012 Abstract; paragraphs [0007]-[0011], [0014]-[0019], [0050]; claims 1-7, 10.	1-15
A	KR 10-0357412 B1 (JSR CO., LTD.) 11 February 2003 Abstract; pages 3, 4, 6; claims 1-8.	1-15
A	KR 10-2010-0033125 A (LG CHEM. LTD.) 29 March 2010 Abstract; paragraph [0014]; claims 1-3.	1-15

☐ 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	Date of mailing of the international search report
11 MARCH 2014 (11.03.2014)	**12 MARCH 2014 (12.03.2014)**
Name and mailing address of the ISA/KR Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701, Republic of Korea Facsimile No. 82-42-472-7140	Authorized officer Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 2009)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/KR2013/011771

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2007-0114106 A	29/11/2007	CA 2574819 A1	16/03/2006
		CA 2574819 C	30/07/2013
		EP 1634894 A1	15/03/2006
		EP 1789457 A1	30/05/2007
		EP 1789457 B1	20/02/2008
		EP 1789457 B9	26/11/2008
		JP 05250259 B2	31/07/2013
		JP 2008-512526 A	24/04/2008
		TW I372167 I	11/09/2012
		WO 2006-027164 A1	16/03/2006
KR 10-0235128 B1	02/03/2000	CA 2142914 A1	03/03/1994
		CA 2142914 C	01/06/2004
		JP 03240142 B2	17/12/2001
		JP 09-505612 A	03/06/1997
		WO 94-04105 A1	03/03/1994
KR 10-2012-0069222 A	28/06/2012	NONE	
KR 10-0357412 B1	11/02/2003	JP 03832594 B2	11/10/2006
		JP 03859246 B2	20/12/2006
		JP 07-324112 A	12/12/1995
		JP 07-324113 A	12/12/1995
		JP 2006-112026 A	27/04/2006
		JP 2006-176796 A	06/07/2006
		KR 10-1995-0032899 A	22/12/1995
		US 5700852 A	23/12/1997
KR 10-2010-0033125 A	29/03/2010	KR 10-1225937 B1	24/01/2013

국 제 조 사 보 고 서

국제출원번호
PCT/KR2013/011771

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C08L 13/02(2006.01)i, C08L 9/04(2006.01)i, B29C 41/02(2006.01)i, C08F 8/46(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)
C08L 13/02; A61F 6/02; C08F 279/04; C08F 2/18; C08L 9/02; C08L 55/02; D21H 19/48; C08F 297/02; D21H 19/58; C08F 259/04; C08L 9/04; B29C 41/02; C08F 8/46

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: 라텍스, 유리전이온도, 니트릴, 스티렌, 디엔, 산

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-2007-0114106 A (POLYMERLATEX GMBH) 2007.11.29 요약; 문단 [26], [28], [42], [44], [46], [59], [60], [88], [95], [96], [112]; 청구항 1-6, 9, 16, 20, 21, 23, 24.	1-15
A	KR 10-0235128 B1 (ORTHO PHARMACEUTICAL CORPORATION) 2000.03.02 요약; 페이지 2-5; 청구항 1-3; 표 2.	1-15
A	KR 10-2012-0069222 A (주식회사 엘지화학) 2012.06.28 요약; 문단 [0007]-[0011], [0014]-[0019], [0050]; 청구항 1-7, 10.	1-15
A	KR 10-0357412 B1 (JSR CO., LTD.) 2003.02.11 요약; 페이지 3, 4, 6; 청구항 1-8.	1-15
A	KR 10-2010-0033125 A (주식회사 엘지화학) 2010.03.29 요약; 문단 [0014]; 청구항 1-3.	1-15

☐ 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 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

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

"&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일	국제조사보고서 발송일
2014년 03월 11일 (11.03.2014)	2014년 03월 12일 (12.03.2014)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소
대한민국 특허청
(302-701) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사)
팩스 번호 +82-42-472-7140

심사관
김은희
전화번호 +82-42-481-5543

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2013/011771

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2007-0114106 A	2007/11/29	CA 2574819 A1	2006/03/16
		CA 2574819 C	2013/07/30
		EP 1634894 A1	2006/03/15
		EP 1789457 A1	2007/05/30
		EP 1789457 B1	2008/02/20
		EP 1789457 B9	2008/11/26
		JP 05250259 B2	2013/07/31
		JP 2008-512526 A	2008/04/24
		TW I372167 I	2012/09/11
		WO 2006-027164 A1	2006/03/16
KR 10-0235128 B1	2000/03/02	CA 2142914 A1	1994/03/03
		CA 2142914 C	2004/06/01
		JP 03240142 B2	2001/12/17
		JP 09-505612 A	1997/06/03
		WO 94-04105 A1	1994/03/03
KR 10-2012-0069222 A	2012/06/28	없음	
KR 10-0357412 B1	2003/02/11	JP 03832594 B2	2006/10/11
		JP 03859246 B2	2006/12/20
		JP 07-324112 A	1995/12/12
		JP 07-324113 A	1995/12/12
		JP 2006-112026 A	2006/04/27
		JP 2006-176796 A	2006/07/06
		KR 10-1995-0032899 A	1995/12/22
		US 5700852 A	1997/12/23
KR 10-2010-0033125 A	2010/03/29	KR 10-1225937 B1	2013/01/24