

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2022년 6월 16일 (16.06.2022) WIPO | PCT



(10) 국제공개번호
WO 2022/124833 A1

(51) 국제특허분류:

C08J 5/02 (2006.01) C08K 5/1515 (2006.01)
C08L 13/02 (2006.01) B29C 41/14 (2006.01)
C08L 9/04 (2006.01) A41D 19/00 (2006.01)
C08K 3/22 (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2021/018683

(22) 국제출원일: 2021년 12월 9일 (09.12.2021)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:

2020-205982 2020년 12월 11일 (11.12.2020) JP
2021-190387 2021년 11월 24일 (24.11.2021) JP

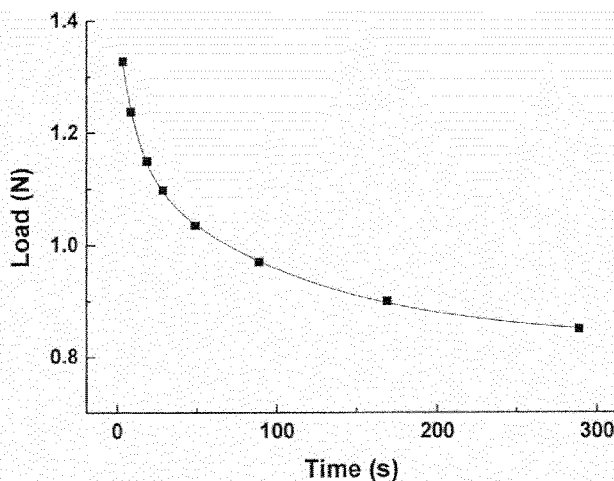
(71) 출원인: 주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.) [KR/
KR]; 07336 서울시 영등포구 여의대로 128, Yeongde-
ungpo-Gu Seoul (KR). 미도리안젠 가부시키키가이샤 (MI-

DORI ANZEN CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1508455 도쿄 시
부야쿠 히로오 5쵸메 4반 3코, Tokyo (JP).

(72) 발명자: 권원상 (KWON, Won Sang); 34122 대전시 유
성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 여
승욱 (YEU, Seung Uk); 34122 대전시 유성구 문지로
188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 한정수 (HAN,
Jung Su); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술
연구원, Daejeon (KR). 김정은 (KIM, Jung Eun); 34122
대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Dae-
jeon (KR). 장명수 (JANG, Myung Su); 34122 대전시
유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR).
에노모토노리히데 (ENOMOTO, Norihide); 〒1508455
도쿄 시부야쿠 히로오 5쵸메 4반 3코 미도리안젠 가
부시키키가이샤, Tokyo (JP). 호시노사야카 (HOSHINO,
Sayaka); 〒1508455 도쿄 시부야쿠 히로오 5쵸메 4반 3
코 미도리안젠 가부시키키가이샤, Tokyo (JP). 사타케쇼야
(SATAKE, Shoya); 〒1508455 도쿄 시부야쿠 히로오 5

(54) Title: DIP-FORMED ARTICLE COMPRISING LAYER DERIVED FROM LATEX COMPOSITION FOR DIP-FORMING

(54) 발명의 명칭: 딥 성형용 라텍스 조성물 유래 층을 포함하는 딥 성형품



(57) Abstract: The present invention provides a dip-formed article which is soft and easily stretchable while having a good stress retention rate. The present invention is a dip-formed article comprising a layer derived from a latex composition for dip-forming, wherein the latex composition for dip-forming includes a carboxylic acid-modified nitrile-based copolymer latex, the carboxylic acid-modified nitrile-based copolymer latex includes a carboxylic acid-modified nitrile-based copolymer, and the dip-formed article has an elongation rate of greater than 650% and satisfies equation 1 and equation 2. [Equation 1] $k_1' + k_2' + k_3' \leq 9.3 \text{ N/mm}$ (1) [Equation 2] $0.55 \leq k_1' / (k_1' + k_2' + k_3')$ (2) (In the equations, k_1' is a value obtained by dividing equilibrium coefficient k_1 by a thickness of a sample, while k_2' and k_3' are values obtained by dividing viscous coefficients, k_2 and k_3 , by a thickness of a sample, respectively.)

(57) 요약서: 본 발명은 응력 유지율이 좋은 동시에 신장되기 쉽우며 부드러운 딥 성형품을 제공하는 것이다. 본 발명은, 딥 성형용 라텍스 조성물 유래 층을 포함하는 딥 성형품으로서, 상기 딥 성형용 라텍스 조성물이 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스를 포함하고, 상기 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스가 카르본산 변성 니트릴계 공중합체를 포함하며, 상기 딥 성형품이 650%보다 큰 신율을 갖는 동시에, 하기 수식 1 및 수식 2를 구비하는 딥 성형품이다. [수식 1] $k_1' + k_2' + k_3' \leq 9.3 \text{ N/mm}$ (1) [수식 2] $0.55 \leq k_1' / (k_1' + k_2' + k_3')$ (2) (상기 식에 있어서, k_1' 은 평형 계수(equilibrium coefficient) k_1 을 시험편의 두께로 나누어 얻어진 값인 동시에, k_2' 및 k_3' 은 각각 점성 계수(viscous coefficient) k_2 및 k_3 을 시험편의 두께로 나누어 얻어진 값이다.)

[다음 쪽 계속]

WO 2022/124833 A1

쇼메 4반 3고 미도리안젠 가부시키가이샤, Tokyo (JP).
다케우치야마토 (TAKEUCHI, Yamato); 〒1508455 도
쿄 시부야구 히로오 5쇼메 4반 3고 미도리안젠 가부시
키가이샤, Tokyo (JP).

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

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국
내 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, IT, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ,
UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역
내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE,
LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유
럽 (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 제21조(3))

명세서

발명의 명칭: 딥 성형용 라텍스 조성물 유래 층을 포함하는 딥 성형품

기술분야

- [1] 관련출원과의 상호인용
- [2] 본 출원은 2020년 12월 11일자 일본특허출원 제2020-205982호 및 2021년 11월 24일자 일본특허출원 제2021-190387호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 일본특허출원의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.
- [3] 기술분야
- [4] 본 발명은 딥 성형용 라텍스 조성물 유래 층을 포함하는 딥 성형품에 관한 것이다.

배경기술

- [5] 천연 고무(NR) 장갑은, 응력 유지율이 높고, 잘 신장되고, 부드러우며, 소위 고무 탄성이 우수하다. 때문에, 수술용이나 일반 장갑에 널리 사용되고 있다. 그러나, 함유하는 단백질이 I형 알레르기를 일으키므로, 특히 수술용 장갑에서는 최대한 이것을 제거한 뒤에 사용되고 있다.
- [6] 수술용 장갑으로는 합성 고무인 이소프렌 고무(IR)나 클로로프렌 고무(CR)도 천연 고무의 물성에 가깝게 사용되고 있는데, I형 알레르기는 없지만 제조가 복잡하고 고가였다.
- [7] 한편, 합성 고무인 카르복실화 아크릴로니트릴 부타디엔 고무(XNBR)는, 일반용 장갑으로서 저렴하여 널리 사용되고 있으나, 천연 고무가 갖는 물성과는 크게 상이한 것이었다. 천연 고무의 입자는 거대한 반면, XNBR의 입자는 작고 계면활성제로 덮여 있으며, 최종적으로는 각 입자가 적층된 것과 같은 흔적이 남아 있어, 응력 유지율이 극히 낮다. 또한, 아크릴로니트릴로 물성을 유지하고 있기 때문에 신장이나 부드러움 측면에서 천연 고무에 뒤떨어져 있다.
- [8] 종래의 XNBR 장갑은 입자 내외를 황이 가황 촉진제와 함께 부타디엔과 가교하고, 카르본산과 산화아연으로 입자 사이를 이온 가교시켜 한층 더 강도를 갖게끔 했으나, 가황 촉진제에 의한 IV형 알레르기 문제나, 산화아연에 의한 응력 유지의 저하와 신장되기 어렵고 딱딱해지는 문제를 갖고 있었다. 또한 한층 더 얇으면서도 강도를 갖는 장갑이 요구되고 있어, 라텍스 자체는 선행의 위험이 적은 것이 선호되나, 이 때문에 고무 본래의 탄성을 더 잃게 되어, 가소성 플라스틱과 같은 고무가 되었다.
- [9] 또한, 최근 XNBR 장갑에서는 가황 촉진제에 의한 IV형 알레르기를 없애기 위해, 황 가교를 대신하는 것으로서 자기 가교, 유기 가교제에 의한 액셀러레이터 프리(Accelerator free) 장갑이 제안되고 있다. 이 중, 특허문헌 1의

에폭시 가교 장갑은 황 가교를 대신하는 것으로서, XNBR의 입자내 가교를 충실히 하는 것으로 알려져 있다.

- [10] 한편, 입자간 가교는 강도를 갖게 하거나 안정적으로 제조하기 위해 산화아연에 의해 가교하는 것이 통례였다.
- [11] 이러한 아연 가교는 XNBR의 응력 유지나 신장, 부드러움을 나쁘게 하는 원인 중 하나였다.
- [12] 때문에, XNBR 장갑에서는 수술용 장갑이 요구하는 NR 장갑에 근접하고, 응력 유지율이 높고, 잘 신장되며, 부드러운 장갑은 불가능했다.
- [13] XNBR 장갑에 있어서, 수술용 장갑을 만드는 제안으로는 특허문헌 2가 있다. 이는 특수한 XNBR에 알루미늄을 가교한 것인데, 수술용 장갑 제조 시에 필수적인 γ 선으로 멸균했을 때 부분적으로 딱딱해지고 신장되기 어려워지므로 실용성에 문제가 있다.
- [14] 또한, 알루미늄 가교에 대해서는, 황과 산화아연에 의한 가교를 대신하는 것으로서 제안되고 있다. 당초에는 알루미늄의 강한 결합력에 의해 지나치게 딱딱해지는 문제나, 딥 성형용 라텍스 조성물 중에서의 불안정성 문제가 있었으나, 최근에 개량이 진행되고 있다.
- [15] 특허문헌 3에서는, 알루미늄염을 출발 물질로 하여 1개의 알루미늄 원자에 2개의 수산기를 갖는 디히드록시 유기 알루미늄 금속 화합물의 가교제를 제안하고 있다.
- [16] 특허문헌 4에서는, 알루미늄산염에 킬레이트제 혹은 폴리올을 배합하는 것을 제안하고 있다.
- [17] 이들은 모두 상술한 알루미늄 가교제의 불안정성을 해소하고자 한 것이지만, 알루미늄 가교제의 본질적 가교 기능은 충분히 이해되어 있지 않다.

[18]

[19] 선행기술문헌

[20] 특허문헌

[21] 특허문헌 1: 국제공개 제2019/194056호

[22] 특허문헌 2: 국제공개 제2017/146238호

[23] 특허문헌 3: 일본 공개특허 제2010-209163호

[24] 특허문헌 4: 일본 공개특허 제2018-9272호

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [25] 수술용 장갑의 규격 ASTM D3577-19에서는, 500% 모듈러스 (500% 신장 시의 응력) 7MPa 이하, 신율 650% 이상, Tensile strength (인장 강도) 17MPa 이상을 요구하고 있다. XNBR 장갑에서는 이 기준을 만족한 실제 제품이 없다.
- [26] 또한, 고무 본래의 고무 탄성을 의미하는 SR(100% 신장 시의 5분 후의 응력 유지율)은, 종래의 XNBR 장갑에서는 천연 고무 장갑이 75~85%인 반면에

35~45% 정도에 지나지 않았다.

- [27] 본 발명에서는, 응력 유지율이 좋은 동시에 신장되기 쉬운 카르본산 변성 니트릴계 공중합체를 포함하는 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스를 포함하는 딥 성형용 라텍스 조성물로부터 만들어진 딥 성형품의 제공, 예를 들면 XNBR 장갑에 있어서, 응력 유지율이 좋은 동시에 신장되기 쉽고, 부드러운 장갑을 제공하는 것을 과제로 했다.

- [28] 또한, 최선의 형태로서는 수술용 장갑의 규격을 만족하는 동시에 SR이 55% 이상인 XNBR 장갑을 만드는 것을 과제로 하고, 장갑의 점성과 탄성 인자에 영향을 주는 라텍스 자체의 개량과 가교제의 검토, 조합에 의한 효과의 발현을 검토했다.

과제 해결 수단

- [29] 본 발명은,
- [30] (1) 딥 성형용 라텍스 조성물 유래 층을 포함하는 딥 성형품으로서,
- [31] 상기 딥 성형용 라텍스 조성물이 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스를 포함하고,
- [32] 상기 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스가 카르본산 변성 니트릴계 공중합체를 포함하며,
- [33] 상기 딥 성형품이 650%보다 큰 신율을 갖는 동시에, 하기 수식 1 및 수식 2
- [34] [수식 1]
- [35] [수식 1]
- [36] $k_1' + k_2' + k_3' \leq 9.3 \text{ N/mm}$ (1)
- [37] [수식 2]
- [38] $0.55 \leq k_1' / (k_1' + k_2' + k_3')$ (2)
- [39] (상기 식에 있어서, k_1' 은 평형 계수(equilibrium coefficient) k_1 을 시험편의 두께로 나누어 얻어진 값인 동시에, k_2' 및 k_3' 은 각각 점성 계수(viscous coefficient) k_2 및 k_3 을 시험편의 두께로 나누어 얻어진 값이다.)
- [40] 를 구비하는 딥 성형품,
- [41] (2) 상기 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스가 하기 수식 3 및 수식 4를 만족하고,
- [42] 상기 카르본산 변성 니트릴계 공중합체가 상기 카르본산 변성 니트릴계 공중합체의 건조 중량에 대해, 에틸렌성 불포화 니트릴계 단량체 유래 단위 18~28 중량%, 공액 디엔계 단량체 유래 단위 67.5~79.5 중량% 및 에틸렌성 불포화산 단량체 유래 단위 2.5~4.5 중량%를 포함하는
- [43] [수식 2]
- [44] [수식 3]
- [45] $1.0 \leq CV_0 \leq 3.0 \text{ mm}^2/\text{s}$ (3)
- [46] [수식 4]

- [47] $0.8 \leq P \leq 1$, $P = CV_D / CV_0$ (4)
- [48] (상기 식에 있어서, CV_0 는 스웰링된 상태의 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스의 모세관 점도를 나타내고, CV_D 는 디스웰링(Deswelling)된 상태의 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스의 모세관 점도를 나타낸다.)
- [49] 상기 (1)에 기재된 딥 성형품,
- [50] (3) 에틸렌성 불포화 니트릴계 단량체 유래 단위가 아크릴로니트릴이고, 공액 디엔계 단량체 유래 단위가 1,3-부타디엔인 동시에, 에틸렌성 불포화산 단량체 유래 단위가 (메타)아크릴산인, 상기 (2)에 기재된 딥 성형품,
- [51] (4) 상기 딥 성형용 라텍스 조성물이 에폭시 가교제 및 알루미늄 가교제, 및, 물 및 pH 조정제를 더 포함하는, 상기 (1)~(3) 중 어느 하나에 기재된 딥 성형품,
- [52] (5) 상기 에폭시 가교제의 첨가량이 상기 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 100 중량부에 대해 0.1~1.6 중량부인 동시에, 상기 알루미늄 가교제의 첨가량이 상기 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 100 중량부에 대해, 산화알루미늄 환산으로 0.1~0.8 중량부이고, 상기 에폭시 가교제 및 상기 알루미늄 가교제가 모두 첨가될 때, 상기 에폭시 가교제 및 상기 알루미늄 가교제의 합계 첨가량이 상기 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 100 중량부에 대해 0.2~1.6 중량부인, 상기 (4)에 기재된 딥 성형품,
- [53] (6) 상기 에폭시 가교제의 첨가량이 상기 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 100 중량부에 대해 0.2~1.0 중량부인 동시에, 상기 알루미늄 가교제의 첨가량이 상기 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 100 중량부에 대해, 산화알루미늄 환산으로 0.2~0.7 중량부이고, 상기 에폭시 가교제 및 상기 알루미늄 가교제가 모두 첨가될 때, 상기 에폭시 가교제 및 상기 알루미늄 가교제의 합계 첨가량이 상기 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 100 중량부에 대해 0.4~1.4 중량부인, 상기 (4)에 기재된 딥 성형품,
- [54] (7) 상기 에폭시 가교제가 1분자 중에 3개 이상의 글리시딜기와 지환족, 지방족 또는 방향족의 모골격을 갖고, 평균 에폭시기 수가 2.25를 초과하며, MIBK/물 분배율이 50% 이상인 동시에, 상기 알루미늄 가교제가 히드록시산 알루미늄인, 상기 (4)~(6) 중 어느 하나에 기재된 딥 성형품,
- [55] (8) 상기 (1)~(7) 중 어느 하나에 기재된 딥 성형품에 γ 선을 조사하여 멸균한 수술용 딥 성형품,
- [56] (9) 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스와, 에폭시 가교제와, 알루미늄 가교제를 적어도 함유하는 딥 성형용 라텍스 조성물로서,
- [57] 상기 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스가 카르본산 변성 니트릴계 공중합체를 포함하고,
- [58] 상기 카르본산 변성 니트릴계 공중합체는, 상기 카르본산 변성 니트릴계 공중합체의 전체 함유량에 대해 공액 디엔계 단량체 유래 단위 67.5~79.5 중량%, 에틸렌성 불포화 니트릴계 단량체 유래 단위 18~28 중량% 및 에틸렌성 불포화산 단량체 유래 단위 2.5~4.5 중량%를 포함하며,

- [59] 상기 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스가 하기 수식 3 및 수식 4를 만족하고,
- [60] [수식 3]
- [61] [수식 3]
- [62] $1.0 \leq CV_0 \leq 3.0 \text{ mm}^2/\text{s}$ (3)
- [63] [수식 4]
- [64] $0.8 \leq P \leq 1, P = CV_D/CV_0$ (4)
- [65] (상기 수식 3 및 수식 4에 있어서, 상기 CV_0 는 스웰링된 상태의 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스의 모세관 점도를 나타내고, 상기 CV_D 는 디스웰링된 상태의 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스의 모세관 점도를 나타낸다)
- [66] 상기 에폭시 가교제는 1분자 중에 3개 이상의 글리시딜기와 지환족, 지방족 또는 방향족의 모골격을 갖고, 평균 에폭시기 수가 2.25를 초과하며, MIBK/물 분배율이 50% 이상인 것으로서,
- [67] 상기 에폭시 가교제의 양은 상기 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 100 중량부에 대해 0.1~1.6 중량부이고,
- [68] 상기 알루미늄 가교제는 히드록시산 알루미늄이며, 상기 알루미늄 가교제의 양은 상기 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 100 중량부에 대해 0.1~0.8 중량부이고,
- [69] 상기 에폭시 가교제와 상기 알루미늄 가교제의 투입량의 합이 상기 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 100 중량부에 대해 0.2~1.6 중량부이며,
- [70] pH 조정제로 pH 9.0~10.5로 조정된
- [71] 딥 성형용 라텍스 조성물,
- [72] (10)
- [73] (i) 상기 (9)에 따른 딥 성형용 라텍스 조성물을 조제하여 교반하는 매츄레이션 공정
- [74] (ii) 성형틀(成形型)을 딥 성형용 라텍스 조성물에 침지하는 디핑 공정
- [75] (iii) 성형틀 위에 형성된 막을 겔화하는 겔링 공정
- [76] (iv) 성형틀 위에 형성된 막으로부터 불순물을 제거하는 리칭 공정
- [77] (v) 단부에 말림을 만드는 비딩 공정
- [78] (vi) 고온에서 가열 및 건조하고, 최종적으로 가교를 완성시켜, 성형품으로서의 경화 필름으로 하는 큐어링 공정을 포함하는,
- [79] 딥 성형품의 제조 방법,
- [80] (11)
- [81] 상기 (2)에 기재된 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스와,
- [82] 에폭시 가교제와,
- [83] 알루미늄 가교제를 적어도 함유하는 딥 성형용 라텍스 조성물이다.

발명의 효과

- [84] 본원 발명은, 종래의 XNBR로 만들 수 없었던, 응력 유지율이 좋은 동시에 신장되기 쉬운 카르본산 변성 니트릴계 공중합체로부터 만들어진 딥 성형품을 제공한다. 구체적으로는, 본 발명은 잘 신장되고, 부드러우며, 응력 유지율이 높은 장갑을 제공한다. 최선의 실시 형태에서는, 수술용 장갑의 규격을 만족하는 장갑을 제공한다. 이는, 본원 해결 수단에 의해 최적의 아크릴로니트릴, 카르본산 함유량을 갖고, 특별히 조절된 중합 조건으로 만들어진 잘 신장되고 부드러운 XNBR을 이용하며, 이것에 황 대신에 입자내 가교를 충실히 하는 에폭시 가교제와 아연 대신에 입자 사이를 알루미늄 가교함으로써 달성된 것이다. 나아가, 본원 발명의 장갑은 수술용 장갑에 필요한 γ 선에 의한 멸균 처리에 의해서도 물성이 변하지 않고 안정적인 점도 특징이다.

도면의 간단한 설명

- [85] 도 1은 맥스웰-바이헤르트(Maxwell-Weichert) 모델에 기초한 시간별 하중 그래프이다.
- [86] 도 2는 맥스웰-바이헤르트(Maxwell-Weichert) 모델의 개략도이다.

발명의 실시를 위한 형태

- [87] 이하, 본 발명의 바람직한 실시 형태에 대해 설명하지만, 본 발명은 이들 실시 형태에 한정되지 않으며, 다양한 수정이나 변경을 가할 수도 있다는 것은 말할 나위 없다. 아울러, 본 명세서에서 「중량」과 「질량」은 동일한 의미로 사용되므로, 이하에서는 「중량」으로 통일하여 기재한다.
- [88] 아울러, 본 명세서에 있어서, 특별히 언급되지 않는 한, 「%」는 「중량%」이고, 「부」는 「중량부」이다.
- [89] 또한, 특별히 언급되지 않는 한, 「중량부」는 원칙적으로 엘라스토머 100 중량부에 대한 중량부 수를 나타낸다.
- [90] 또한, 본 명세서에 있어서, 「~」을 이용하여 그 전후에 수치 또는 물성값을 삽입하여 표현하는 경우, 그 전후의 값을 포함하는 것으로서 이용하는 것으로 한다.
- [91] 1. 본 발명의 기술 특징
- [92] 본 발명의 실시 형태에 따른 성형품은, XNBR에서는 지금까지 실시 불가능하다고 생각되었던 천연 고무와 유사한 고무 탄성을 갖고 있다. 즉, 월등한 응력 유지율, 부드러움, 신장을 갖고 있다. 또한, 이와 동시에, 장갑이 필요로 하는 인장 강도나 피로 내구성도 구비하고 있다.
- [93] 나아가, 본 발명은, 종래의 황 가황 아연 가교를 대신하는 것으로서, 에폭시 가교제와 알루미늄 가교제를 조합한 가교 모델을 제안하고 있다.
- [94] 또한, XNBR에 대해서도 상기 가교제 조합을 최대한으로 살린, 종래에 없던 성상을 갖는 라텍스를 사용했다.
- [95] 이에 의해, XNBR로부터 만들어진 성형품에 있어서, 종래에 양립하기 어려웠던 탄성(elasticity)과 연성(softness)을 높은 레벨로 양립시킨 장갑을 가능케

했다.

[96] 본 발명에서의 라텍스, 에폭시 가교제, 알루미늄 가교제 및 이들의 조합에 의한 작용 효과에 대해 설명한다.

[97] (1) 라텍스

[98] 본 발명에서의 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스내 카르본산 변성 니트릴계 공중합체는 공액 디엔계 단량체 유래 단위, 에틸렌성 불포화 니트릴계 단량체 유래 단위 및 에틸렌성 불포화산 단량체 유래 단위를 포함할 수 있다.

[99] 본 발명에서의 상기 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스는 카르본산 변성 니트릴계 공중합체를 포함하고,

[100] 상기 카르본산 변성 니트릴계 공중합체는 공중합체의 건조 중량에 대해, 에틸렌성 불포화 니트릴계 단량체 유래 단위 18~28 중량%, 공액 디엔계 단량체 유래 단위 67.5~79.5 중량% 및 에틸렌성 불포화산 단량체 유래 단위 2.5~4.5 중량%를 포함하는 동시에,

[101] 상기 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스는 하기 수식 3 및 수식 4

[102] [수식 4]

[103] [수식 3]

[104] $1.0 \leq CV_0 \leq 3.0 \text{ mm}^2/\text{s}$ (3)

[105] [수식 4]

[106] $0.8 \leq P \leq 1, P = CV_D / CV_0$ (4)

[107] (상기 식에 있어서, CV_0 는 스웰링된 상태의 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스의 모세관 점도를 나타내고, CV_D 는 디스웰링된 상태의 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스의 모세관 점도를 나타낸다.)

[108] 를 구비하는, 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스이다.

[109] (i) 공액 디엔계 단량체

[110] 본 발명의 일 실시 형태에 의하면, 상기 공액 디엔계 단량체 유래 단위를 형성하는 공액 디엔계 단량체는 1,3-부타디엔, 2,3-디메틸-1,3-부타디엔, 2-에틸-1,3-부타디엔, 1,3-펜타디엔 및 이소프렌으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상일 수도 있다. 구체적인 예로서, 상기 공액 디엔계 단량체는 1,3-부타디엔 또는 이소프렌일 수도 있다.

[111] 상기 공액 디엔계 단량체 유래 단위의 함유량은 카르본산 변성 니트릴계 공중합체의 전체 함유량에 대해 67.5 중량%~79.5 중량%일 수도 있다. 이 범위 내에서 상기 카르본산 변성 니트릴계 공중합체를 포함하는 딥 성형용 라텍스 조성물로부터 형성된 성형품은 상기 공액 디엔계 단량체의 함유량이 많을수록 부드럽고, 잘 신장되며, 고무 탄성이 향상된다.

[112] (ii) 에틸렌성 불포화 니트릴계 단량체

[113] 본 발명의 일 실시 형태에 의하면, 상기 에틸렌성 불포화 니트릴계 단량체 유래 단위를 형성하는 에틸렌성 불포화 니트릴계 단량체는 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 푸마로니트릴, α -클로로니트릴 및

α -시아노에틸아크릴로니트릴로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상일 수도 있다. 구체적인 예로서, 상기 에틸렌성 불포화 니트릴계 단량체는 아크릴로니트릴 또는 메타크릴로니트릴일 수도 있고, 보다 구체적인 예로서, 아크릴로니트릴일 수도 있다.

[114] 상기 에틸렌성 불포화 니트릴계 단량체의 함유량은 카르본산 변성 니트릴계 공중합체의 전체 함유량에 대해 18 중량%~28 중량%일 수도 있다. 이 범위 내에서 상기 카르본산 변성 니트릴계 공중합체를 포함하는 딥 성형용 라텍스 조성물로부터 형성된 성형품은 상기 에틸렌성 불포화 니트릴 단량체의 함유량이 적을수록 부드럽고, 잘 신장되며, 고무 탄성이 향상된다.

[115] (iii) 에틸렌성 불포화산 단량체

[116] 또한, 본 발명의 일 실시 형태에 의하면, 상기 에틸렌성 불포화산 단량체 유래 단위를 형성하는 에틸렌성 불포화산 단량체는 카르복실기, 술폰산기, 산무수물기와 같은 산성기를 함유하는 에틸렌성 불포화 단량체일 수도 있다. 구체적인 예로서, 상기 에틸렌성 불포화산 단량체는 아크릴산, 메타크릴산, 이타콘산, 말레산 및 푸마르산 등의 에틸렌성 불포화산 단량체; 무수 말레산 및 무수 시트라콘산 등의 폴리카르본산 무수물; 스티렌 술폰산과 같은 에틸렌성 불포화 술폰산 단량체; 푸마르산 모노부틸, 말레산 모노부틸 및 말레산 모노-2-히드록시프로필 등의 에틸렌성 불포화 폴리카르본산 부분 에스테르(partial ester) 단량체로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상일 수도 있다. 보다 구체적인 예로서, 상기 에틸렌성 불포화산 단량체는 아크릴산, 메타크릴산, 이타콘산, 말레산 및 푸마르산으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상일 수도 있고, 더욱 구체적인 예로서, 메타크릴산일 수도 있다.

[117] 상기 에틸렌성 불포화산 단량체 유래 단위의 함유량은 카르본산 변성 니트릴계 공중합체의 전체 함유량에 대해 2.5 중량%~4.5 중량%일 수도 있다. 이 범위 내에서 상기 카르본산 변성 니트릴계 공중합체를 포함하는, 딥 성형용 라텍스 조성물로부터 형성된 성형품은 상기 에틸렌성 불포화산 단량체 유래 단위의 함유량이 적을수록 부드럽고, 잘 신장되며, 고무 탄성이 향상된다.

[118] (iv) 에틸렌성 불포화 단량체

[119] 상기 카르본산 변성 니트릴계 공중합체는 에틸렌성 불포화 단량체를 임의로 더 포함할 수도 있다.

[120] 상기 에틸렌성 불포화 단량체는 탄소수 1~4의 히드록시알킬 (메타)아크릴레이트 단량체, 비닐 방향족 단량체, 플루오로알킬비닐에테르 단량체, 에틸렌성 불포화 아미드 단량체, 비공액 디엔 단량체, 에틸렌성 불포화 카르본산 에스테르 단량체로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함할 수 있다.

[121] 상기 에틸렌성 불포화 단량체 유래 단위의 함유량은 카르본산 변성 니트릴계 공중합체의 전체 함유량에 대해 0.5 중량%~5 중량%일 수도 있다. 이 범위 내에서, 상기 카르본산 변성 니트릴계 공중합체를 포함하는 딥 성형용 라텍스

조성물로부터 형성된 성형품의 촉감 및 착용감 등의 약간의 특성을 부가할 수 있다.

- [122] 이상에서 기술한 본 발명의 카르본산 변성 니트릴계 공중합체의 단량체 조성의 특징은 에틸렌성 불포화 니트릴계 단량체 및 에틸렌성 불포화산 단량체의 함량을 최적으로 함으로써, 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스로부터 만들어진 성형품의 부드러움, 신장을 좋게 하는 것을 특징으로 하고 있다.
- [123] (v) 카르본산 변성 니트릴계 공중합체의 제조 방법
- [124] 본 발명에서는, 상기 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스는 공중합체의 단량체의 조성뿐만 아니라, 이하에서 예시하는 제조 방법의 공정적인 요소를 제어함으로써, 지금까지 없었던 라텍스의 특징을 부여할 수 있다.
- [125] 구체적으로는, 먼저 상기 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스의 제조 방법은 공액 디엔계 단량체, 에틸렌성 불포화 니트릴계 단량체 및 에틸렌성 불포화산 단량체를 중합 반응기에 투입하여 중합하는 중합 공정을 포함한다.
- [126] 중합 공정은 카르본산 변성 니트릴계 공중합체의 주쇄를 형성하기 위한 것으로서, 중합은 유화 중합에 의해 실시된다. 이 때의 각 단량체는 상기에서 언급한 단량체의 종류 및 함유량으로 중합 반응기에 먼저 투입되며, 각 단량체를 분할 투입, 일괄 투입, 또는 연속 투입하는 등의 방법으로 실시할 수 있다.
- [127] 분할 투입으로는, 1차로 에틸렌성 불포화 니트릴계 단량체, 또는, 공액 디엔계 단량체, 또는, 에틸렌성 불포화 니트릴계 단량체와 에틸렌성 불포화산 단량체를 투입하고, 2차로 기타 단량체를 투입할 수도 있다.
- [128] 또한, 각 단량체를 각각 1차, 2차 및 3차로 분할 투입할 수도 있으며, 이 경우, 각 단량체의 반응 속도차에 의한, 단량체의 분포를 균일화할 수 있고, 이에 따라 카르본산 변성 니트릴계 공중합체를 이용하여 제조된 성형품의 물성 간의 밸런스를 향상시키는 효과가 있다.
- [129] 또한, 중합 공정은 상기 단량체를 투입하여 교반을 시작하고, 이후에 유화제, 중합 개시제, 활성화제 및 연쇄 이동제 등을 투입하여 수행할 수 있다.
- [130] 상기 유화제로는, 음이온 계면활성제, 비이온 계면활성제, 양이온 계면활성제 및 양쪽성 계면활성제로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 이용할 수 있으며, 구체적인 예로서 알킬벤젠 술포산염(음이온성 계면활성제)을 들 수 있고, 보다 구체적인 예로는 도데실벤젠 술포산나트륨을 이용할 수 있다. 또한, 상기 유화제는 중합에서 투입되는 전체 단량체 함유량 100 중량부에 대해 2 중량부~4 중량부로 투입될 수도 있다. 일반적으로는, 유화제의 양이 많으면 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 입자의 입자 지름이 작아져, 안정성이 증가된다.
- [131] 상기 중합 개시제로는, 라디칼 개시제를 이용할 수 있으며, 무기 과산화물, 유기 과산화물 및 질소 화합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 이용할 수 있다. 구체적인 예로서, 상기 중합 개시제는 무기 과산화물일 수도 있고, 보다 구체적인 예로서, 과황산염, 예를 들면 과황산칼륨일 수도 있다. 또한, 상기 중합

개시제는 중합 공정에서 투입되는 전체 단량체 함유량 100 중량부에 대해 0.1 중량부~0.5 중량부로 투입되며, 이 범위 내에서, 중합 속도를 적정 수준으로 유지할 수 있다.

- [132] 여기에서, 중합 개시제로서 상기 유기 과산화물 또는 상기 무기 과산화물을 사용하는 경우, 환원제와 조합하여 사용할 수 있다. 상기 환원제로는, 환원 상태에 있는 금속 이온을 함유하는 화합물, 술폰산 화합물, 또는 아민 화합물을 단독으로 또는 2종 이상 조합하여 사용할 수 있다.
- [133] 중합 공정에서 활성화제를 사용하는 경우에는, 나트륨포름알데히드 술폰시레이트 등을 사용할 수 있다.
- [134] 상기 활성화제의 투입량은 중합 공정에서 투입되는 전체 단량체 함유량 100 중량부에 대해 0 중량부~1 중량부이며, 이 범위 내에서, 중합 속도를 적정 수준으로 유지할 수 있다.
- [135] 연쇄 이동제는, 메르캅탄류, 할로젠화 탄화수소 및 황 함유 화합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 사용할 수 있으며, 구체적인 예로는 메르캅탄류이고, 보다 구체적인 예로서 t-도데실메르캅탄일 수도 있다.
- [136] 상기 연쇄 이동제의 투입량은 중합 공정에서 투입되는 전체 단량체 함유량 100 중량부에 대해, 예를 들면 0.2 중량부~0.9 중량부이다. 이 범위 내이면, 카르본산 변성 니트릴계 공중합체를 이용하여 제조된 성형품의 물성 간의 밸런스를 한층 더 향상시키는 효과가 있다.
- [137] 매질로는 물, 구체적인 예로서 탈이온수를 사용할 수 있다. 또한, 중합시, 중합 용이성을 확보하기 위해, 필요에 따라 킬레이트제, 분산제, pH 조절제, 탈산소제, 입경 조절제, 노화 방지제 및 산소 스캐빈저 등의 첨가제를 가할 수도 있다.
- [138] 중합 공정에 있어서, 유화제, 중합 개시제, 연쇄 이동제 및 매질 등의 첨가제는 상기 중합 반응기에 단량체 투입 후에, 함께, 또는 분할 투입될 수도 있다. 상기 첨가제의 투입 전에, 단량체를 먼저 투입하여 교반을 진행했을 경우, 중합 반응 초기의 수상(水相)에 용해되어 있는 단량체의 조성 및 양이 영향을 받고, 그 영향에 의해 중합되는 카르본산 변성 니트릴계 공중합체의 분자량이나 라텍스 입자내 카르복실기 분포가 변화하게 된다. 또한, 상기 단량체가 분할 투입되는 경우에는, 첨가제도 이에 맞춰 분할 투입할 수 있다. 이 경우에는, 각 단량체별 반응 속도차에 의한 단량체 분포의 제어가 용이하고, 카르본산 변성 니트릴계 공중합체를 이용하여 제조된 성형품의 물성 간의 밸런스를 한층 더 향상시키는 효과가 있다.
- [139] 상기 카르본산 변성 니트릴계 공중합체의 중합은 5°C~60°C 온도에서 수행될 수도 있다. 상기 온도 범위 내이면, 라텍스의 안정성에 대해서는 문제가 없다.
- [140] 또한, 상기 카르본산 변성 니트릴계 공중합체의 중합은 중합 전화율에 따른 초기 반응 압력에 대한 반응 압력의 변화가 특정 범위에 있도록 조절하여 중합을 진행할 수 있다.
- [141] 구체적으로, 중합 개시 시의 반응 압력의 범위는 2.0~2.8kgf/cm²이고, 중합

전화율 1~45% 사이에서, 반응 압력은 중합 개시 반응 압력에 비해 압력 상승분 15% 이하의 범위에서 제어되며, 특히 중합 전화율이 40%일 때의 반응 압력이 중합 개시 시의 반응 압력에 비해 압력 상승분 5~10%의 범위이다.

[142] 중합 전화율 46~75% 사이에서의 반응 압력은 중합 개시 반응 압력에 비해 압력 상승분 5~70%의 범위에서 제어되며, 특히 중합 전화율이 60%일 때의 반응 압력이 중합 개시 시의 반응 압력에 비해 압력 상승분 30%~65%의 범위이다.

[143] 중합 전화율이 76%~중합 완료 사이에서의 반응 압력은 중합 개시 반응 압력에 비해 압력 상승분 0~5%, 또는 중합 개시 반응 압력에 비해 압력 감소분 0~100%의 범위에서 제어되며, 특히 90%의 반응 압력이 중합 개시 시의 반응 압력에 비해 압력 감소분 10% 이상으로 범위에 있도록 반응 압력을 조절한다.

[144] 중합 반응의 중합 전화율은 당해 분야에서 통상적으로 알려진 방법에 의해 측정할 수 있다. 예를 들면, 일정 시간마다 반응 조성물로부터 일정량의 시료를 꺼내어 고형분 함량을 측정한 후, 하기의 수식 5에 의해 중합 전화율을 계산한다.

[145] [수식 5]

[146] [수식 5]

[147] 중합 전화율(%)=[{(투입된 단량체 및 첨가제 중량부)×고형분 함량(%)-(단량체 외에 투입된 첨가제 중량부)}/(투입된 단량체 총중량부)]×100 (5)

[148] (상기 수식 5에 있어서, 중량부는 투입하는 전체 단량체 함량 100 중량부를 기준으로 한다. 구간 중합 전화율의 경우, 당해 구간까지 투입된 단량체 중량부 및 첨가제 중량부를 반영하여 계산할 수 있다.)

[149] 중합 전화율에 따른 초기 반응 압력에 대한 반응 압력의 변화가 상기 범위에 있도록 조절하면, 반응 압력에 의해 중합 반응 진행 중에 수상에 용해되어 있는 단량체의 조성과 양이 영향을 받게 되고, 이러한 영향에 의해 중합하는 카르본산 변성 니트릴계 공중합체의 얽힘(entanglement) 정도나 풀어지기 어려움, 분지(分枝) 구조가 영향을 받게 된다.

[150] 상기 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스의 제조 방법은 중합 반응을 종료하고, 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스를 얻는 공정을 더 포함한다. 중합 반응의 종료는 중합 전화율이 85% 이상인 시점에서 중합계를 냉각하거나, 중합 정지제, pH 조절제 및 산화 방지제의 첨가에 의해 실시된다.

[151] 또한, 상기 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스의 제조 방법은 상기 반응 종료 후, 탈취 공정에 의한 미반응 단량체의 제거 공정을 더 포함할 수도 있다.

[152] 본 발명에 있어서, 라텍스를 딥 성형 공정에 의해, 후술하는 가교제로 가교한 고무 장갑 등의 성형품의 물성을 부드러운 동시에 잘 신장되고, 고무 탄성이 우수하도록 하기 위해, 라텍스내 단량체의 조성에서는 에틸렌성 불포화 니트릴계 단량체와 에틸렌성 불포화산 단량체의 양을 최적화했다. 또한, 중합 공정을 제어하여, 카르본산 변성 니트릴계 공중합체의 얽힘 정도나 풀어지기 어려움, 분지 구조, 분자량, 라텍스 입자내 카르복실기 분포 등을 조절하여 라텍스 입자의 구조를 최적화했다. 이렇게 만들어진 라텍스는 성형품의 탄성 및

점성 물성에 영향을 주었다.

- [153] 본 발명의 카르본산 변성 니트릴계 공중합체는 이후에 가교제로 가교하면, 비약적으로 고무 탄성, 소위 응력 유지율이 높아지기 위한 얽힘(entanglement) 및 얽힘이 풀어지기 어려운 라텍스의 구조를 갖는 것이 바람직하다. 또한, 부드럽고 잘 신장되며, γ 선 조사 후에도 물성 변동을 적게 하기 위해서는, 공중합체의 분자량이 적절하고, 라텍스 입자 내에 분포하는 카르복실기가 최적화되는 것이 바람직하다. 이러한 카르본산 변성 니트릴계 공중합체는 상술한 공중합체의 조성 및 중합 방법에 의해 만들 수 있다. 본 발명에서는, 다음에 나타내는 다양한 파라미터를 사용하면서, 카르본산 변성 니트릴계 공중합체의 물성을 조절하는 동시에, 본 발명자들이 요구하는 물성을 만족하는 파라미터의 수치 범위를 확정했다.
- [154] 상기 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스는 하기 수식 3 및 수식 4를 동시에 만족하는 것이 바람직하다.
- [155] [수 6]
- [156] [수식 3]
- [157] $1.0 \leq CV_0 \leq 3.0 \text{ mm}^2/\text{s}$ (3)
- [158] [수식 4]
- [159] $0.8 \leq P \leq 1, P = CV_D/CV_0$ (4)
- [160] 상기 수식 3에 있어서, CV_0 는 스웰링된 상태의 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스의 모세관 점도(capillary viscosity)를 나타낸다.
- [161] 상기 수식 4에 있어서, CV_0 는 상기한 바와 같으며, 상기 CV_D 는 디스웰링(Deswelling)된 상태의 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스의 모세관 점도를 나타낸다.
- [162] 이와 같이, 카르본산 변성 니트릴계 공중합체의 조성 및 중합 방법의 다양한 인자를 제어하여, 모세관 점도를 $1.0 \sim 3.0 \text{ mm}^2/\text{s}$ 범위로 조절하고, P 값을 $0.8 \sim 1$ 범위로 조절함으로써, 상기 카르본산 변성 니트릴계 공중합체를 포함하는 딥 성형용 라텍스 조성물로부터 성형된 성형품의 점성과 탄성 물성을 최적화할 수 있다. 이에 따라 상기 딥 성형용 라텍스 조성물로부터 만든 성형품은 유연하고, 촉감 및 착용감이 우수한 동시에 탄력성이 우수하다.
- [163] 상기 수식 3의 모세관 점도(CV_0)는 카르본산 변성 니트릴계 공중합체가 스웰링(Swelling, 팽윤)된 상태에서 측정되는 모세관 점도이다. 일반적으로 모세관 점도는 비가교(非架橋) 폴리머의 분자량을 측정하는 수단으로서 사용한다. 그러나, 본 발명에 있어서, CV_0 는 이러한 일반적인 모세관 점도와 달리, 라텍스내 공중합체 입자가 메틸에틸케톤 용매에 팽윤된 상태, 즉 스웰링 상태에서 측정한 모세관 점도를 의미한다.
- [164] 따라서, 이러한 CV_0 에 의해, 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스내 공중합체의 분자량과, 메틸에틸케톤 용매에 의한 스웰링에 영향을 주는 요소에 관한 정보를 얻을 수 있고, 이들 정보 중에서 특히 라텍스 입자내 공중합체의

카르복실기 분포에 관한 정보를 효과적으로 얻을 수 있다. 즉, 상기 CV_0 의 범위를 만족하는 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스는 적절한 수준의 공중합체 분자량 및 라텍스 입자내 공중합체의 카르복실기 분포를 갖고 있어, 이것을 딥 성형용 라텍스 조성물로서 이용하는 경우, 성형품의 점성 및 탄성 특성의 최적화에 영향을 주어, 이를 통해 성형품의 물성, 특히 높은 신장과 부드러움이 우수한 성형품을 실현할 수 있다. 또한, 상기 딥 성형용 라텍스 조성물을 제조할 때, 라텍스 입자 내에 분포하는 카르복실기와 결합하는 에폭시 가교제를 투입하면, γ 선에 의한 멸균 처리를 수행해도 물성이 변하지 않는다.

[165] 또한, CV_0 는 캐논-펜스케형(Cannon-Fenske routine type, SI Analytics GmbH Type No. 52013)의 모세관 점도계로, 메틸에틸케톤(methyl ethyl ketone, MEK) 용매를 이용하여 pH 8.2~9.2의 조건으로 측정한 것일 수도 있다.

[166] 상기 수식 4에 대해 이하에 기술한다.

[167] 상기 수식 4와 관련하여, CV_0 는 수식 3에서 기술한 바와 같다. 또한, CV_D 는 디스웰링된 상태의 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스의 모세관 점도를 나타낸다.

[168] 디스웰링(Deswelling, 탈팽윤)된 상태란, 라텍스내 공중합체 입자의 메틸에틸케톤 용매에 팽윤된 부분을 제거한 상태를 의미하며, 예를 들면 스웰링된 상태의 라텍스내 공중합체 입자에 소정의 에너지를 가하여 메틸에틸케톤 용매에 용해하는 부분을 제거한 상태의 경우, 디스웰링된 상태라고 할 수 있다.

[169] 상기 CV_D 는 pH 8.2~9.2의 조건으로 상기 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스를 메틸에틸케톤 용매에 용해한 후, 울트라소니케이터(Bransonic(등록상표) M Mechanical Bath 5800)를 사용하여 40분간 55kcal~65kcal의 에너지를 가하여 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스를 디스웰링한 후에 측정한 모세관 점도일 수도 있다. 이 때, 상기 모세관 점도는 캐논-펜스케형 모세관 점도계를 이용하여 CV_0 의 측정과 동일한 방법으로 측정할 수 있다.

[170] 또한, 상기 P는 구체적으로는 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스의 스웰링된 상태의 모세관 점도에 대한 디스웰링된 상태의 모세관 점도의 비율이다. 상기 P는 0.8~1이다. 이러한 P에서는 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스내 공중합체의 얽힘(entanglement)이나 풀어지기 어려움, 분지 등의 라텍스 입자 구조에 관한 정보를 얻을 수 있다. 상기 P의 범위를 만족하는 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스는 적절한 수준의 공중합체의 얽힘이나 풀어지기 어려움을 갖는 라텍스 입자 구조를 갖고, 이것을 딥 성형용 라텍스 조성물로서 이용하는 경우에, 성형품의 점성과 탄성 물성의 최적화에 영향을 주어, 성형품의 탄성, 즉 응력 유지율을 비약적으로 향상시킬 수 있다.

[171] 이렇게 하여, CV_0 와 P의 수치 범위를 살펴보면서 라텍스를 조제함으로써, 본원 발명의 라텍스가 완성되었다. 이러한 라텍스의 특성은 에폭시 가교제와

알루미늄 가교제를 이용하여 딥 성형용 라텍스 조성물을 제조하는 경우에, 최적의 알루미늄 이온 결합 및 에폭시 가교 정도를 실현할 수 있다. 그리고, 이는 딥 성형용 라텍스 조성물로 제조되는 성형품의 점성과 탄성 물성을 최적화하여, 성형품이 부드럽고 촉감, 착용감, 탄력성이 우수하다.

[172] (2) 에폭시 가교제

[173] 본 발명에서의 에폭시 가교제는, 예를 들면 1분자 중에 3개 이상의 글리시딜기와 지환족, 지방족 또는 방향족의 모골격을 갖고, 평균 에폭시기 수가 2.25를 초과하며, MIBK/물 분배율이 50% 이상인 것이다.

[174] 에폭시 화합물은 통상적으로 단관능, 2관능, 다관능으로 나뉘어지는데, 가교 반응이 일어나는 것은 2관능 이상이며, 이 중, 1분자 중에 3개 이상의 글리시딜기와 상기 모골격을 갖는 것을 다관능 에폭시 가교제라고 한다.

[175] 다관능 에폭시 가교제는 통상적으로 제조 시에 부생성물로서 2관능, 단관능도 동시에 생성되므로, 순수한 시약을 제외하고는 이들의 혼합물이다. 때문에, 본 발명에서는, 평균 에폭시기 수가 2.25를 초과하는 다관능 에폭시 가교제를 사용할 수도 있다.

[176] 덧붙여서 말하면, 2관능 에폭시 가교제의 평균 에폭시기 수는 1.5~1.8 정도이다.

[177] 평균 에폭시기 수는, 에폭시 가교제에 포함되는 다양한 에폭시 화합물을 GPC에 의해 특정하고, 각각의 에폭시 화합물의 1분자 중의 에폭시기 수에, 당해 에폭시 화합물의 몰수를 곱하여 얻은 에폭시기 수를 각 에폭시 화합물에 대해 구하고, 이들의 합계값을 에폭시 가교제에 포함되는 모든 에폭시 화합물의 합계 몰수로 나누어 얻어진다.

[178] 다관능 에폭시 가교제의 부생성물을 제외한 1분자 중에 3개 이상의 글리시딜기와 지환족, 지방족 또는 방향족의 모골격을 갖는 다관능, 소위 1분자 중에 3개 이상의 글리시딜기를 갖는 폴리글리시딜에테르로는, 글리세롤 트리글리시딜에테르, 글리세롤 폴리글리시딜에테르, 트리메틸올프로판 트리글리시딜에테르, 트리메틸올프로판 폴리글리시딜에테르, 트리메틸올에탄 트리글리시딜에테르, 솔비톨 트리글리시딜에테르, 솔비톨 테트라글리시딜에테르, 솔비톨 폴리글리시딜에테르, 펜타에리트리톨 트리글리시딜에테르, 펜타에리트리톨 테트라글리시딜에테르, 펜타에리트리톨 폴리글리시딜에테르, 디글리세롤 트리글리시딜에테르 등을 예로 들 수 있다.

[179] 또한, 본 발명에서의 에폭시 가교제는, 예를 들면 평균 에폭시기 수가 2.25를 초과하는 다관능 에폭시 가교제인 동시에, MIBK/물 분배율이 50% 이상인 것이다.

[180] MIBK/물 분배율은 카르본산 변성 니트릴계 공중합체(이하, XNBR이라고 한다)와 동일한 정도의 소수성을 갖는 메틸이소부틸케톤(MIBK)과 물의 혼합액에 에폭시 가교제를 혼합했을 때 MIBK에 분배되는 비율이다.

[181] MIBK/물 분배율은 본 발명에서는 80% 이상이 보다 바람직하다.

- [182] 본 발명에 있어서, 딥 성형용 라텍스 조성물, 소위 딥액은 XNBR 입자의 알카리성 수분산체이며, XNBR 입자 내는 소수성 환경인 반면, 입자 사이는 친수성 환경이다. 이 환경은 MIBK와 물의 혼합액과 거의 동일한 환경이다. MIBK/물 분배율이 크다는 것은, 에폭시 가교제가 더 많은 XNBR 입자내 소수성 영역에 들어가 안정되어 있다는 것을 의미한다. 한편, 딥액의 친수성 영역에 있는 에폭시 가교제는 pH 10 정도의 알카리성 하에서 에폭시 가교제의 가수분해가 빠르게 진행되어, 비교적 단시간 내에 실효되게 된다.
- [183] 종래, 에폭시 가교제는 수성 도료나 용제계 도료에 사용되어 왔는데, 모두 증발에 의해 비교적 단시간에 가교 반응을 수행하고 있어, 상기와 같은 문제는 일어나지 않았다.
- [184] 딥 성형에 의해, 예를 들면 장갑을 제조할 때에는, 매츄레이션 시간이나 딥액을 딥조(槽)에 부어 더하면서 에폭시 가교제를 사용할 때에는, 적어도 3일 정도는 에폭시 가교제가 실효되지 않도록 해 놓을 필요가 있었다. 때문에, 2관능 에폭시 가교제나 다관능 에폭시 가교제라도 MIBK/물 분배율이 27% 이상이면, 딥 성형에 있어서 바람직하다.
- [185] 다관능 에폭시 가교제에서 MIBK/물 분배율이 50% 이상, 보다 더 많을수록 에폭시 가교제는 XNBR 입자 내에서 실효를 면하여, 에폭시 가교의 이점을 발휘할 수 있다.
- [186] 에폭시 가교제는 상기 선정에 의해 비로소 딥 성형에서 사용할 수 있는 가교제가 되었다. 에폭시 가교의 특징은 높은 피로 내구성에 있다. 한편, 인장 강도에 대한 기여는 적고, 산화아연 등의 이온 가교로 강도를 갖게 할 필요가 있었다.
- [187] 본 발명에서는, MIBK/물 분배율이 높은 다관능 에폭시 가교제 대부분이, 소수성 영역인 라텍스 입자 내에 포함된다는 것에 착안했다.
- [188] 이는, 에폭시 가교제는 라텍스 입자내 매몰 카르본산과 공유 결합함으로써 입자내 가교 밀도를 높이고, 완성된 필름의 응력 유지율을 높일 가능성을 갖고 있다. 이를 위해서는, 본 발명의 라텍스 입자와 같이, 적절히 얹힘이 많아 풀어지기 어려운 구조를 갖고, 입자 내에서 에폭시 가교제와 결합하는 매몰 카르본산이 있다는 것이 전제가 된다.
- [189] 라텍스 입자의 카르복실기는 그 대부분이 입자 계면에 존재하고, pH를 올릴수록 외측으로 배향하여, 카르복실레이트기의 형태를 취한다. 이들은, 큐어링 시에 금속 가교제나 일부 에폭시 가교제와 입자간 가교한다.
- [190] 한편, 입자 내에 있는 카르복실기를 매몰 카르본산이라고 하는데, 본 발명의 라텍스 입자의 구조에 의해 에폭시 가교제와 입자내 가교하는 매몰 카르본산이 확보된다. 이와 같이, 본 발명의 라텍스를 에폭시 가교함으로써, 응력 유지율을 갖게끔 할 수 있다.
- [191] 에폭시 가교제는 부타디엔을 황으로 공유 결합하는 황 가황을 대신하는 것으로 인식할 수 있다.

- [192] 또한, 상술한 카르본산 변성 니트릴계 공중합체와 같이, 특별히 부드럽고 잘 신장되는 XNBR에 대해, 에폭시 가교제는 가교해도 다른 가교제와 비교해서 부드러움, 신장을 저해하는 정도가 낮다는 것을 알 수 있었다.
- [193] 나아가, 에폭시 가교는 주로 입자내 가교를 충실히 하므로, 수술용 장갑 등 멸균을 필요로 하는 제품에서, γ 선 조사를 수행해도 인장 강도, 신율, 응력 유지율 등 기본 물성의 변동이 작다는 것이 판명되었다. 이는 입자내 에폭시 가교에 의한 입자내 가교의 충실에 의해, γ 선 조사에 의한 입자내 부타디엔 부분에서의 가교 형성에 의한 물성 변동이 적다는 것에서 기인하는 것으로 생각된다.
- [194] 에폭시 가교제의 첨가량은 금속 가교제와의 조합을 전제로 하여, 엘라스토머 100 중량부에 대해 0.1 중량부 이상, 1.6 중량부 이하인 것이 바람직하고, 0.2 중량부 이상, 1.0 중량부 이하인 것이 보다 바람직하다. 에폭시 가교제는 입자내 가교가 주(主)이고, 입자내 매몰 카르본산이 있다는 것이 전제이다.
- [195] 아울러, 첨가량의 바람직한 범위의 검토에 대해서는 에폭시 당량도 중요한 요소이다. 에폭시기 1개당 에폭시 화합물의 분자량을 에폭시 당량이라고 하고, 분자량을 평균 에폭시기 수로 나누어 얻어지며(단위: g/eq.), 본 발명에서 이용하는 에폭시 가교제의 당량은 100~230g/eq.의 폭이 있다. 때문에, 단위 중량당 에폭시기 수는 에폭시 가교제의 종류에 따라 상이하기 때문에, 본래 에폭시 가교제의 첨가량은 몰 베이스로 생각해야 하지만, 본 명세서에서는 편의상 중량 베이스로 하고 있다.
- [196] 본 발명의 실시 형태에 따른 에폭시 가교제를 구입하여 입수하는 경우에는, 시판 중인 용제계 에폭시 가교제로서, 나가세 켄테크사(Nagase ChemteX Corporation) 제품인 데나콜 Ex-314, Ex-321, Ex-411, Ex-622 등의 제품을 예로 들 수 있다.
- [197] 또한, MIBK/물 분배율이 높은 다관능 에폭시 가교제는 종래에는 주로 유성 도료 등에 이용되어 왔던 것이 많고, 물에 용해되기 어렵다. 때문에, 물/라텍스 분산체인 딥 성형용 라텍스 조성물 중에 투입하기 전에 미리 분산제에 용해시킨 다음, 딥 성형용 라텍스 조성물의 다른 구성 성분과 혼합하는 것이 바람직하다. 이는 라텍스 입자 전체에 민첩하게 에폭시 가교제를 넣기 위해서이다.
- [198] 상기 에폭시 가교제의 분산제로는, 1가 저급 알코올, 글리콜, 글리콜에테르, 에스테르 등을 예로 들 수 있으나, 구체적으로는 메탄올, 에탄올, 디에틸렌글리콜을 이용하는 것이 바람직하고, 휘발성·인화성의 관점에서 디에틸렌글리콜을 이용하는 것이 특히 바람직하다.
- [199] 딥 성형용 라텍스 조성물에서의 에폭시 가교제와 분산제의 중량비는 1:4~1:1인 것이 바람직하다.
- [200] (3) 알루미늄 가교제
- [201] 본 발명에서 이용하는 알루미늄 가교제는 히드록시산 알루미늄이 바람직하다. 히드록시산 알루미늄으로는 글리콜산 알루미늄, 젯산 알루미늄, 시트르산

알루미늄, 주석산 알루미늄, 말산 알루미늄, 글루콘산 알루미늄을 예로 들 수 있다. 이 중에서도 분자량이 작고, 리칭 공정에서 물에 용출되고, 장갑에 잔류되기 어렵다는 점에서 젯산 알루미늄이 바람직하다.

- [202] 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스는 일반적으로 pH가 8.5 정도이므로 pH 2~4의 산성인 히드록시산 알루미늄을 딥 성형용 라텍스 조성물 중에 투입할 때에는, 라텍스의 산 쇼크에 의한 고무 성분의 응고를 방지하기 위해, 미리 수산화칼륨 등의 수산화금속 화합물, 암모니아 수용액 등의 pH 조정제로 pH를 7.0 이상으로 조정해 놓는 것이 바람직하다.
- [203] 상기 히드록시산 알루미늄은 히드록시산 이온과 알루미늄 이온을 적어도 포함하고, 임의로 기타 화합물을 포함할 수도 있다.
- [204] 상기 히드록시산 알루미늄은 알루미늄염, 알루미늄산염 또는 이들의 복염에 히드록시산 또는 그 염을 가하여 제조할 수 있다.
- [205] 알루미늄염으로는 염화알루미늄 6수화물, 황산알루미늄 16수화물, 질산알루미늄 9수화물, 알루미늄산염으로는 알루미늄산나트륨, 알루미늄산칼륨, 이들의 복염으로는 황산칼륨 알루미늄 12수화물, 황산암모늄 알루미늄 12수화물을 예로 들 수 있다.
- [206] 알루미늄산염의 경우에는, pH가 강염기이므로 산 쇼크는 일어나지 않는다.
- [207] 상기한 반응을 시키는 히드록시산으로는, 1분자 중에 알코올성 수산기와 카르복실기를 적어도 갖는 화합물이며, 임의로 그 이외의 치환기를 가질 수도 있다. 상기 히드록시산으로는, 글리콜산, 젯산, 시트르산, 주석산, 말산, 글루콘산, 히드록시 부티르산, 히드록시 이소부티르산, 히드록시 프로피온산 등을 예로 들 수 있다.
- [208] 본 발명에서의 히드록시산 알루미늄을 이용하는 것에 대한 이점을 이하에서 기술한다.
- [209] 첫번째로, 상기 히드록시산 알루미늄을 이용한다는 것은, 본 발명에서의 알루미늄 가교제에 약알칼리 영역에서의 겔화를 방지하여 안정성을 가져오고, 알루미늄 가교제의 장기 보존이나, 그것을 이용한 딥 성형물의 제조를 가능케 한다.
- [210] 일반적으로 수중에서의 알루미늄은 약알칼리 영역(pH 7.0~11.0)에서는 겔화(폴리머화)가 일어나기 쉬워, 알루미늄 가교제는 장기 보관이나 딥 성형물의 제조 공정 상에서 안정성 문제가 존재한다. 그러나, 히드록시산 알루미늄은 알루미늄 이온과 히드록시산의 카르복실 이온(카르복실레이트)이 강하게 결합하고 있어, 히드록시산이 알루미늄을 입체적으로 보호한다는 점에서 겔화 반응을 방지할 수 있다. 또한, 히드록시산이 알코올성 수산기를 갖는다는 것은, 상기 히드록시산 알루미늄의 물과의 친화성을 향상시켜, 물에 잘 용해·분산되도록 하는 효과가 있다.
- [211] 두번째로, 상기 히드록시산 알루미늄은 효율적으로 카르본산 변성 니트릴계 공중합체에 포함되는 카르복실기와 반응하므로, 적은 첨가량으로도 충분하고,

제조 시의 리칭 용액에의 용출을 억제할 수 있다.

- [212] 또한, 히드록시산 알루미늄은 성형물의 고무 탄성을 저하시키는 칼슘의 성형물에의 유입을 감소시킬 수 있어, 성형물의 고무 탄성이 향상된다. 이는, 하기에 나타내는 상기 히드록시산과 카르복실레이트와의 2종류의 반응에 의한 것이다. 상기 히드록시산 알루미늄은 히드록시산과 XNBR의 카르복실레이트와의 교환 반응을 딥 성형용 라텍스 조성물 중, 실온에서 수행하여 가교 구조가 형성되기 때문에, 리칭 공정 시에 히드록시산 알루미늄의 용출이 적어지고, 또한, 딥 성형용 라텍스 조성물에의 침지 시, 이미 XNBR의 카르복실레이트가 알루미늄과 결합하게 된다는 점에서, 응고제 유래 칼슘과, XNBR의 카르복실레이트와의 반응이 억제되기 때문이다. 상기 히드록시산 알루미늄은 XNBR의 카르본산 또는 카르본산염과 큐어링 공정 시에도 가교 구조를 형성한다. 히드록시산 알루미늄이 수산화물 이온을 함유하는 경우, 탈수 반응에 의해 가교를 형성한다. 히드록시산 알루미늄이 미반응 히드록시산을 함유하는 경우, 카르본산염과 반응하여, 가교 구조를 형성한다.

- [213] 여기에서의 카르본산염은 칼슘염일 수도 있으며, 성형물에 칼슘이 포함되는 것을 억제할 수 있다.

- [214] 알루미늄 이온에 대해 함유하는 히드록시산 이온의 몰비에 기초하여, 2종류의 반응 중 어느쪽의 반응에 의한 가교 형성 반응이 많이 진행될지가 결정될 수도 있다. 알루미늄 이온을 1로 했을 때의 히드록시산 이온의 몰비는 특별히 한정되지 않으나, 0.5 이상이고 3.0보다 적으면 바람직하다.

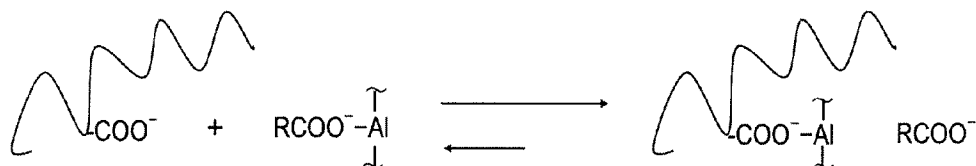
- [215] 이하, 2종류의 가교 반응의 상세를 기술한다.

- [216] (i) 딥 성형용 라텍스 조성물 중의 가교 반응

- [217] 상기 히드록시산 알루미늄의 알루미늄 이온과 히드록시산 이온의 몰비가 전술한 범위이면, 알루미늄에 결합한 히드록시산이 존재할 수 있다. 또한, 카르본산 변성 니트릴계 공중합체의 일부 카르복실기는, 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스 입자 표면에서는 카르복실레이트기로서 존재하고 있으며, 이것과 히드록시산 알루미늄의 히드록시산 이온이 교환 반응하여, 고무 분자쇄에 결합한 알루미늄 가교제를 형성시킬 수 있다(하기 화학식 1 참조).

- [218] [화 1]

- [219] [화학식 1]



- [220] 상기 식에 있어서, RCOO-는 히드록시산 이온을 나타낸다.

- [221] 화학식 1에 나타낸 바와 같이, 알루미늄 화합물에 결합한 히드록시산은 히드록시산 이온으로서 탈리하는 동시에, 알루미늄은 XNBR의

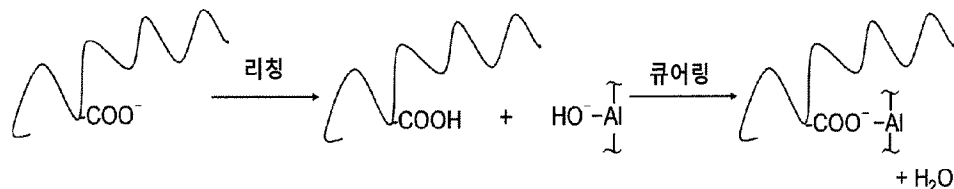
카르복실레이트에 결합하는 교환 반응을 상정하고 있다. 이 반응에 의해, 알루미늄 화합물은 XNBR에 결합을 형성한다. 이 반응은 XNBR 라텍스에 알루미늄 가교제를 배합한 직후부터 딥 성형용 라텍스 조성물 중에서 시작되어 실온에서 완결된다.

[222] (ii) 큐어링 공정 시의 가교 반응

[223] 히드록시산 알루미늄의 알루미늄 이온과 히드록시산 이온의 몰비가 전술한 범위이면, 상기 알루미늄 가교제에는 수산화물 이온이 포함된다. 때문에, 이하에서 설명하는 반응 메커니즘으로도 가교 구조를 형성할 수 있다. 알루미늄 가교제를 첨가한 딥 성형용 라텍스 조성물은 딥 성형법에 의해 성막된다. 당해 성형물은 리칭 공정에서 수세함으로써, 필름 중의 수용성 불순물을 용출시키는 동시에, 수산화금속 화합물 또는 암모니아 화합물도 용출시키고 XNBR의 카르복실레이트기를 카르복실기로 변화시킨다. 이후의 큐어링 공정에서, 성형물은 가교로 내에서 가열, 건조된다. 당해 큐어링 공정 시에 XNBR의 카르복실기가 알루미늄 가교제의 수산화물 이온과 탈수 반응을 일으키고, XNBR의 카르복실기와 알루미늄이 결합하기 때문에, 가교 구조가 형성된다. 이 반응을 화학식 2에 나타낸다.

[224] [화 2]

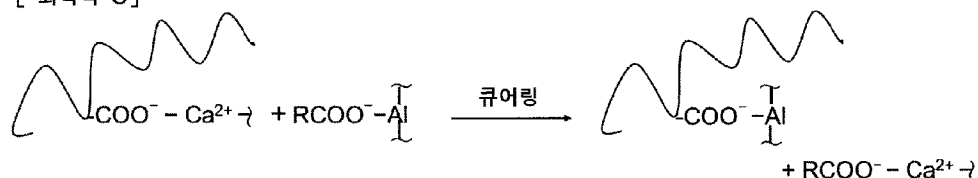
[225] [화학식 2]



[226] 아울러, 히드록시산 알루미늄은 큐어링 시에 존재하고 있는 카르본산의 칼슘염과 반응하여, 함유하는 칼슘을 감소시킬 수 있다. 이에 따라 성형물의 고무 탄성이 향상된다. 이 반응을 화학식 3에 나타낸다.

[227] [화 3]

[228] [화학식 3]



[229] 알루미늄 가교제는 상기 히드록시산 알루미늄을 사용함으로써 비로소 안정적으로 딥 성형에 사용할 수 있는 가교제가 되었다. 종래의 딥 성형에 있어서, 금속 가교제로는 주로 산화아연이 사용되어 왔다. 산화아연은 주로 성형체에 강도를 유지하기 위해 사용되어 왔다. 이에 대해, 최근에는 알루미늄 가교제의 딥 성형용 라텍스 조성물 중에서의 안정화 등이 이루어져, 산화아연을

대신하는 것으로서 사용할 수 있게 되었다. 본 발명에서의 상기 히드록시산 알루미늄도 그 중 하나이다. 본 발명에서는, 종래의 산화아연 대신에, 상기 히드록시산 알루미늄과 에폭시 가교제를 가교제로서 병용한다. 상기 히드록시산 알루미늄을 산화아연 대신에 사용하는 이유를 아연 가교와 알루미늄 가교의 특성을 비교하면서 설명한다.

- [230] 아연 가교도 알루미늄 가교도 입자 사이를 이온 결합하여, 성형체의 강도를 유지할 수 있다. 그러나, 아연 가교는 결합 강도가 알루미늄에 비해 약하기 때문에, 외력에 의해 용이하게 개열(開裂) 및 별도의 카르복실기와 재가교를 하기 때문에, 카르본산 변성 니트릴계 공중합체의 입체 구조가 유지되지 못하고, 고무 탄성이 저하되어버린다. 반면에, 알루미늄 가교는 입자 사이를 한층 더 강하게 결합시키므로, 응력 유지율을 비약적으로 높일 수 있다.
- [231] 또한, 히드록시산 알루미늄은 전술한 바와 같이 칼슘의 함유량을 감소시키는 효과가 있으며, 이에 따라 한층 더 응력 유지율을 높일 수 있다. 이것이 본 발명에서 알루미늄 가교제를 사용하는 이유이다.
- [232] 에폭시 가교도 응력 유지율을 높인다는 점에서는 동일하지만, 입자내 가교에서 입자내 가교 밀도를 높여 응력 유지율을 높인다는 점에서 알루미늄 가교와는 그 작용이 상이하다.
- [233] 한편, 알루미늄 가교도 아연 가교처럼 성형체의 부드러움이나 신장을 나쁘게 만든다는 점에서는 동일하다. 때문에, 부드럽고, 잘 신장되는 성형체를 얻기 위해서는, 본 발명의 부드럽고 잘 신장되는 카르본산 변성 니트릴계 공중합체를 사용해야 한다.
- [234] 본 발명의 성형체는 알루미늄 가교제를 이용함으로써, 유해성 중금속이고, 자연 환경이나 인체에 대한 부하가 큰 산화아연을 대체할 수 있었다. 산화아연은 우수한 가교제이지만, 제조 시의 리칭수(水)의 폐액 처리 문제, 사용 시의 식품이나 정밀 기기에서의 용출·전사 문제, 폐기 시의 재(灰)의 처리 문제 등 다양한 문제를 갖고 있다. 한편으로, 알루미늄은 경금속이고, 독성도 낮으며, 또한, 인체·환경 중에 흔한 원소이기 때문에, 산화아연과 같은 문제는 일으키지 않는 이점이 있다.
- [235] 또한, 알루미늄 가교제는 산화아연과 달리, 피로 내구성을 향상시킬 수 있다. 이는, 알루미늄 이온과 카르복실기의 이온 결합의 결합력이 산화아연과 카르복실기의 결합력에 비해 높다는 것에서 유래된다.
- [236] 알루미늄은 아연에 비해 가수가 크고, 이온 반경도 짧다는 점에서, 쿨롱 법칙에 의해 가교 구조를 형성하는 이온 결합 강도가 아연보다 강하다고 생각된다. 때문에, 알루미늄 가교를 한 장갑은, 칼슘이나 산화아연으로 가교한 것에 비해 인공 땀액 중에서의 용출이 가장 적다. 이는, 알루미늄 가교 장갑이 장착했을 때 땀에 가장 강하다는 것을 의미한다.
- [237] 본 발명에서의 알루미늄 가교제의 딥 성형용 라텍스 조성물에서의 첨가량은 하기 수식 6에서 나타낸 산화알루미늄(Al_2O_3) 환산으로의 첨가량으로 표기한다. 이는,

알루미늄 가교제는 어느 만큼의 알루미늄 원자를 첨가했는지가 중요하다고 생각하기 때문이며, 히드록시산 이온 등의 함유량에 상관없이 알루미늄 가교제의 효과를 평가하기 위해서이다.

[238] [수 7]

[239] [수식 6]

[240] 산화알루미늄 환산 첨가량(g)=실제 첨가량(g)×알루미늄 함유율(질량%)×산화알루미늄 분자량/알루미늄 원자량×1/2 (6)

[241] 상기 식에 있어서, 알루미늄의 함유량은 ICP-AES로 측정했다.

[242] 본 발명의 딥 성형용 라텍스 조성물 중에서의 알루미늄 가교제의 함유 비율은 엘라스토머 100 중량부에 대해, 산화알루미늄 환산으로 바람직하게는 0.1 중량부 이상 0.7 중량부 이하이고, 보다 바람직하게는 0.2 중량부 이상 0.7 중량부 이하이다. 알루미늄 가교제의 함유 비율이 0.1 중량부보다 적으면, 충분한 입자간 가교를 얻을 수 없고, 성형물의 인장 강도가 뒤떨어지게 되며, 또한, 함유 비율이 0.7 중량부보다 많으면, 딥 성형용 라텍스 조성물에서의 증점 효과가 지나치게 커지는 동시에, 얻어진 성형물은 본 발명의 목적에 반하여 딱딱하고 신장되기 어려운 것이 된다.

[243] 본 발명의 실시 형태에 따른 알루미늄 가교제를 구입하여 입수하는 경우에는, 시판 중인 알루미늄 가교제로서, 다키카가쿠 가부시키가이샤(Taki Chemical Co., Ltd.) 제품인 다키세람 M-160L, AS800 등의 제품을 예로 들 수 있다.

[244] (4) 조합에 의한 작용 효과

[245] 지금까지, 본 발명에서의 라텍스, 에폭시 가교제, 알루미늄 가교제 각각에 대해 설명했다.

[246] 여기에서는, SR의 모델링에 의해 성형품의 점성과 탄성 물성에 영향을 주는 인자를 분석하고, 각각의 요소를 조합함으로써, 상호 보완하여 시너지 효과를 냄으로써, 어떻게 부드러움(softness)과 고무 탄성을 구비한 성형품을 만들 수 있는지에 대해 설명한다.

[247] SR 모델링은 다음과 같은 방식으로 진행할 수 있다. SR은 ASTM D-412 방법에 의해 아령(dumbbell) 형상의 시험편을 제작하고, 측정 기기 U.T.M(Instron사, 3345 Model)을 이용하여 시험편을 크로스 헤드 스피드(cross head speed) 300mm/min에 의해 신율 100%가 될 때까지 잡아당긴 후, 5분간의 응력 감소를 측정하여 구할 수 있다. 그리고, 이 때, 배율 100%까지 잡아당긴 후, 0, 4, 9, 19, 29, 49, 89, 169, 289초에서의 로드(load)값을 측정하고, 그것에 대한 결과로서 시간별 하중 그래프를 구하고, 이렇게 구한 그래프를 하기 수식 7의 맥스웰-바이헤르트(Maxwell-Weichert) 모델을 이용하여 fitting하면 k_1 , k_2 , k_3 의 값을 구할 수 있다.

[248] [수 8]

[249] [수식 7]

[250]
$$F(t) = k_1 + k_2 e^{-t/\tau_2} + k_3 e^{-t/\tau_3} \quad (7)$$

- [251] $F(t)$: 시간별 하중(N), t : 시간(sec)
- [252] 이렇게 구한 k_1 , k_2 , k_3 값을 하기 수식 8과 같이 각각 시험편의 두께로 나누어, 최종 k_1' , k_2' , k_3' 값을 구할 수 있다.
- [253] [수 9]
- [254] $k_1'(\text{N/mm}) = k_1/\text{시험편의 두께}(\text{mm})$
- [255] $k_2'(\text{N/mm}) = k_2/\text{시험편의 두께}(\text{mm})$ (8)
- [256] $k_3'(\text{N/mm}) = k_3/\text{시험편의 두께}(\text{mm})$
- [257]
- [258] 상기 수식 7의 맥스웰-바이헤르트(Maxwell-Weichert) 모델은 1개의 탄성체와 2개 점탄성체를 병렬로 연결한 모델이다. 따라서, 응력 유지 실험에 의해 얻어진 결과를 상기 맥스웰-바이헤르트(Maxwell-Weichert) 모델을 이용하여 data fitting하여 얻어진 k_1 , k_2 , k_3 값을 각각 시험편의 두께로 나누어 얻어진 k_1' , k_2' , k_3' 값 중에서 k_1' 은 탄성 물성과 관련된 지표이고, k_2' , k_3' 은 점성 물성과 관련된 지표이다.
- [259] 따라서, 하기 수식 1 및 수식 2를 동시에 만족시키는 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스를 포함하는 딥 성형용 라텍스 조성물로 만든 성형품은 탄성 및 점성 물성이 최적화되어, 성형품이 부드럽고 촉감, 착용감, 탄력성이 우수하다.
- [260] [수 10]
- [261] [수식 1]
- [262] $k_1' + k_2' + k_3' \leq 9.3 \text{ N/mm}$ (1)
- [263] [수식 2]
- [264] $0.55 \leq k_1'/(k_1' + k_2' + k_3')$ (2)
- [265] 상기와 같이, 본 발명에 있어서, 라텍스는 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스의 조성 및 중합 방법의 복수의 인자를 제어하여, 공중합체의 분자량과 라텍스 입자내 카르복실기 분포가 최적화된 라텍스의 범위 내에서, 최대한 얽힘(entanglement)이나 풀어지기 어려움, 분지 정도를 높이는 구조를 갖는 라텍스를 만들고, 이후에 알루미늄 가교제 및 에폭시 가교제를 사용하여 딥 성형용 라텍스 조성물을 제조하는 경우에, 최적의 알루미늄 이온 결합 및 에폭시 가교 정도를 실현하도록 한 것이 특징이다.
- [266] 에폭시 가교제는 상기 라텍스의 구조 하에서, 주로 라텍스 입자내 매몰 카르본산과 공유 결합하여, 입자내 가교 밀도를 올린다. 알루미늄 가교제는 상기 라텍스의 구조 하에서, 입자 사이를 견고하게 결합함으로써 어긋나지 않도록 한다.
- [267] 그리고, 이러한 가교제의 결합 방식의 차이는, 이들을 이용하여 제조한 성형품의 탄성 및 점성 물성에 영향을 주는 정도가 달라지고, 때문에 성형품의 물성도 각각의 가교제에 따라 달라지게 된다. 즉, 라텍스 자체의 연성과 신장의 좋은 점을 잃지 않기 위해서는 에폭시 가교가 필요하고, 또한, 인장 강도와 탄력성을 유지하기 위해서는 알루미늄 가교가 필요하다. 에폭시

가교제만으로는 인장 강도와 탄력성이 불안하고, 알루미늄 가교제만으로는 딱딱하고 신장이 짧아지기 때문이다. 따라서, 에폭시 가교제와 알루미늄 가교제를 동시에 사용하는 최적의 가교제 조합이 필요하며, 이들의 최적의 가교제 조합은, 에폭시 가교제와 알루미늄 가교제를 병용하여 사용 시에, 2개의 가교제 첨가량의 합이 예를 들면 0.2 중량부 이상, 1.6 중량부 이하, 바람직하게는 0.4 중량부 이상 1.4 중량부 이하일 때에 가능하다.

- [268] 그리고, 이러한 가교제의 조합과 최적의 가교 정도를 실현할 수 있는 상기 라텍스에 의해 성형품을 만들었을 때, 성형품은 상기 수식 1 및 수식 2를 동시에 만족시키는 최적의 점성과 탄성 물성을 갖게 되어, 수술용 장갑의 규격을 만족하는 탄성이 좋은 장갑을 만들 수 있었다.
- [269] 에폭시 가교제 또는 알루미늄 가교제만으로도 종래의 XNBR 장갑 정도의 성능은 낼 수 있다.
- [270] 그러나, 에폭시 가교제 단독으로는 입자 사이가 약하고, 알루미늄 가교제만으로는 입자 내가 약해진다. 때문에, 종래의 황 가황+산화아연 가교 장갑 모델을 대신할 수 있는 것으로는, 에폭시 가교+알루미늄 가교 모델이 최적이라고 발명자들은 생각하고 있다. 나아가, 당해 가교 모델과 상기 라텍스로 성형체를 만들었을 때, 그 최선의 실시 형태에서는 수술용 장갑의 규격을 만족하는 동시에 고무 탄성이 좋은 장갑이 만들어진다.
- [271] 통상적으로 수술용 장갑은 γ 선을 조사하여 멸균하는데, 당해 장갑은 γ 선 조사 후에도 물성 변동이 적다.
- [272] 이는, 알루미늄 단독 가교 장갑의 경우, γ 선 조사 후에 크게 물성이 변한다는 점과 대조적이다. 그 이유는 본 장갑이 에폭시 가교로 입자내 가교되어 있기 때문이라고 생각된다. 아울러, 에폭시 가교+알루미늄 가교 모델은, 종래의 황 가황의 가황 촉진제에 의한 IV형 알레르기가 없다는 점, 중금속인 아연을 사용하지 않는다는 점도 이점이다.
- [273] 2. 딥 성형용 라텍스 조성물
- [274] 본 발명의 딥 성형용 라텍스 조성물은 상술한 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스, 에폭시 가교제, 알루미늄 가교제와, 물과, pH 조정제를 적어도 포함하는 수분산체이다. 당해 딥 성형용 라텍스 조성물은 딥 성형하여 이루어지는 장갑 등의 성형품을 만들기 위한 원료가 된다.
- [275] 딥 성형용 라텍스 조성물은 통상적으로 6할 이상(바람직하게는 65~92 중량%)을 물이 차지하고 있는 수계 에멀전이다.
- [276] 당해 딥 성형용 라텍스 조성물은 pH 조정제로 예를 들면 pH 9.0~10.5 정도로 조정되고, 각 고형분은 교반되어 거의 균일하도록 분산되어 있는 것이 바람직하다.
- [277] 이하, pH 조정제 및 딥 성형용 라텍스 조성물에 통상적으로 포함될 수 있는 기타 성분에 대해 설명한다.
- [278] pH 조정제로는, 암모늄 화합물, 알칼리 금속의 수산화물을 사용할 수 있다.

이들 중에서도, pH 조정이 용이하기 때문에 수산화칼륨(이하, KOH라고도 한다)이 가장 널리 사용되고 있다.

- [279] pH 조정제의 첨가량은, 딥 성형용 라텍스 조성물 중의 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 100 중량부에 대해 0.1~4.0 중량부 정도를 예로 들 수 있으나, 통상적으로 0.1~1.5 중량부 정도를 사용한다.
- [280] 딥 성형용 라텍스 조성물은, pH를 예를 들면 9.0~11.0, 바람직하게는 9.0~10.5로 조정한다. pH 9.0 이상이면 입자 표면으로의 카르복실레이트기의 배향이 충분해지고, 가교에 의한 결합이 많으며, 인장 강도가 상승한다. 반대로 pH를 11.0 미만으로 하면, 입자 표면으로의 카르복실레이트기의 배향이 적절해지고, 가교에 의한 결합이 적절하며, 부드러움과 신장이 적당해진다.
- [281] 또한, 예를 들면 pH를 8.0 정도로 하면, 응력 유지율이 올라간다. 이와 같이, pH는 성형체의 물성을 좌우하는 중요한 요소이다.
- [282] 딥 성형용 라텍스 조성물은 분산제를 더 포함할 수도 있다. 분산제로는, 음이온 계면활성제를 바람직하게 예로 들 수 있고, 보다 바람직하게는 술포산염이 사용된다.
- [283] 분산제에는 시판품을 사용할 수 있다. 예를 들면 BASF사 제품 「Tamol NN9104」 등을 이용할 수 있다. 그 사용량은, 딥 성형용 라텍스 조성물 중의 엘라스토머 100 중량부에 대해 0.2~2.0 중량부 정도인 것이 바람직하다.
- [284] 딥 성형용 라텍스 조성물은 기타 각종 첨가제를 더 포함할 수 있다. 당해 첨가제로는, 산화 방지제, 안료, 킬레이트제 등을 예로 들 수 있다. 산화 방지제로서, 힌더드 페놀 타입의 산화 방지제, 예를 들면 WingstayL을 이용할 수 있다. 또한, 안료로는 예를 들면 이산화티탄이 사용된다. 킬레이트화제로는 에틸렌디아민 4초산나트륨 등을 사용할 수 있다.
- [285] 아울러, 본 발명의 실시 형태에 따른 딥 성형용 라텍스 조성물은 장갑의 성형용 이외에도, 예를 들면 젖병용 젖꼭지, 드롭퍼, 도관(導管), 물 베개 등의 의료용품, 풍선, 인형, 볼 등의 완구나 운동 기구, 가압 성형용 백, 가스 저장용 백 등의 공업용품, 수술용, 가정용, 농업용, 어업용 및 공업용 장갑, 핑거 스톱(fingerstall), 콘돔 등의 딥 성형품의 성형에 이용할 수 있다.
- [286] 3. 제조 방법
- [287] 본 발명의 성형품은 (i) 본 발명의 딥 성형용 라텍스 조성물을 조제하여 교반하는 매츄레이션 공정
- [288] (ii) 성형틀을 딥 성형용 라텍스 조성물에 침지하는 디핑 공정
- [289] (iii) 성형틀 위에 형성된 막을 겔화하는 겔링 공정
- [290] (iv) 성형틀 위에 형성된 막으로부터 불순물을 제거하는 리칭 공정
- [291] (v) 단부에 말림을 만드는 비딩 공정
- [292] (vi) 고온에서 가열 및 건조하고, 최종적으로 가교를 완성시켜, 성형품으로서의 경화 필름으로 하는 큐어링 공정을 포함하는, 이하의 제조 방법에 의해 바람직하게 제조할 수 있다.

- [293] 이하, 성형품으로서 장갑을 예로 들어 공정별로 상세를 설명한다.
- [294] (1) 응고제 부착 공정
- [295] 장갑 성형틀에 응고제를 부착시키는 공정이다.
- [296] 몰드 또는 포머(former)(장갑 성형틀)를, 응고제 및 겔화제로서 Ca^{2+} 이온을 예를 들면 5~40 중량%, 바람직하게는 8~35 중량% 포함하는 응고제 용액 중에 담근다. 여기에서, 몰드 또는 포머의 표면에 응고제 등을 부착시키는 시간은 적절히 정해지며, 통상적으로 10~20초간 정도이다. 응고제로는 칼슘의 질산염 또는 염화물을 이용할 수도 있다. 엘라스토머를 석출시키는 효과를 갖는 다른 무기염을 이용할 수도 있다. 이 중에서도, 질산칼슘을 이용하는 것이 바람직하다. 당해 응고제는 통상적으로 5~40 중량% 포함하는 수용액으로서 사용된다.
- [297] 또한, 응고제를 포함하는 용액은 이형제로서 스테아르산칼륨, 스테아르산칼슘, 광유, 또는 에스테르계 오일 등을 예를 들면 0.5~2 중량% 정도, 1 중량% 정도 포함하는 것이 바람직하다.
- [298] 다음으로, 응고제 용액이 부착된 몰드 또는 포머를 노내 온도 110°C ~ 140°C 정도의 오븐에 1~3분 넣고, 건조시켜 장갑 성형틀의 표면 전체 또는 일부에 응고제를 부착시킨다. 이 때 주의해야 할 것은 건조 후의 장갑 성형틀의 표면 온도가 60°C 정도로 되어 있어, 이것이 이후의 반응에 영향을 준다.
- [299] 또한, 칼슘은 장갑 성형틀의 표면에 막을 형성하기 위한 응고제 기능으로서 뿐만 아니라, 최종적으로 완성된 장갑의 상당 부분에서 가교한다.
- [300] 본 발명에 있어서, 장갑의 물성을 좋게 하기 위해서는 과잉의 칼슘이 가교하지 않도록 고려하고 있으며, 알루미늄 가교제가 칼슘 가교를 대신할 수 있다는 점에서 이점을 갖는다.
- [301] (i) 매추레이션 공정
- [302] 본 발명의 딥 성형용 라텍스 조성물을 조제하여 교반하는 공정이다.
- [303] 본 발명과 같이, 에폭시 가교제와 알루미늄 가교제를 이용할 때에는, 종래의 황가황일 때와 같이, 숙성을 위한 전가교(前架橋) 공정의 의미는 없다.
- [304] 본 발명에서는, 당해 공정에 의해 딥 성형용 라텍스 조성물의 각 성분이 분산·균일화되는 것을 목적으로 하고 있다.
- [305] 또한, 딥 성형 조성물을 예를 들면 pH 9.0~pH 10.5로 조정해 놓는 것도 목적 중 하나이다.
- [306] 실제 장갑 제조 공정에서는, 당해 매추레이션을 1~2일 정도 수행하는 것이 통상적이며, 컴파운드 탱크로부터 딥 성형용 라텍스 조성물을 딥조에 부어 더하면서 장갑을 제조해나간다.
- [307] 이를 위해, pH를 유지하면서 최소 3일, 바람직하게는 5일 정도 에폭시 가교제를 실효시키지 않고, 알루미늄 가교제를 안정시켜 놓는 것이 중요하다.
- [308] (ii) 디핑 공정
- [309] 장갑 성형틀을 딥 성형용 라텍스 조성물에 침지하는 공정이다.

- [310] 상기 매추레이션 공정에서 교반한 본 발명의 실시 형태에 따른 딥 성형용 라텍스 조성물(딥액)을 딥조에 흘려 넣고, 당해 딥조 중에 상기 응고제 부착 공정에서 응고제를 부착, 건조한 후의 몰드 또는 포머를 통상적으로 10~40초간, 25~35°C의 온도 조건 하에서 침지하는 공정이다.
- [311] 당해 공정에서 응고제에 포함되는 칼슘 이온에 의해, 딥 성형용 라텍스 조성물에 포함되는 엘라스토머를 몰드 또는 포머의 표면에 응집시켜 막을 형성시킨다.
- [312] (iii) 겔링 공정
- [313] 장갑 성형틀 위에 형성된 막을 겔화하는 공정이다.
- [314] 이는 리칭 공정 시에 막이 변형되지 않도록 막을 일정 정도 겔화시켜 놓기 위한 공정으로서, 통상적으로 제조 공정에서는 40°C~120°C에서 1분 30초~4분 정도의 조건으로 수행된다. 긴 쪽은 더블 디핑의 경우이다. 겔링 오븐에서 가열되어 있는 경우도 있다.
- [315] (iv) 리칭 공정
- [316] 장갑 성형틀 위에 형성된 막으로부터 불순물을 제거하는 공정이다.
- [317] 막 표면에 석출된 칼슘 등의 이후의 큐어링에 지장이 되는 잉여 약제나 불순물을 수세 제거하는 공정이다. 통상적으로는 포머를 30~70°C의 온수에 1~4분 정도 빠지게 하고 있다.
- [318] 리칭 공정에서는, 수세에 의해 막이 알칼리성에서 중성에 가까워진다. 때문에, 입자내 카르복실기와 입자 계면에서 배향한 카르복실레이트기는 카르복실기로 되돌아간다. 그리고, 입자 내와 입자 사이의 카르복실기의 비율은 여기서 확정된다.
- [319] 한편, 카르복실레이트기와 결합한 히드록시산 알루미늄은 수세해도 유출되지 않는다. 또한, 완성된 장갑의 물성을 약화시키는 원인이 되는 계면활성제나, 응고제 유래 칼슘이나, pH 조정제 유래 칼륨은 수세할수록 유출된다.
- [320] (v) 비딩 공정
- [321] 장갑의 소맷부리 부분에 말림을 만드는 공정이다.
- [322] 리칭 공정이 종료된 가교 전 장갑의 소맷부리 단부를 말아 올려 적당한 굽기의 링을 만들어 보강하는 공정이다. 리칭 공정 후의 습윤 상태에서 수행하면, 롤 부분의 접착성이 좋다.
- [323] (vi) 큐어링 공정
- [324] 큐어링 공정은 고온에서 가열 및 건조하고, 최종적으로 가교를 완성시켜, 장갑으로서의 경화 필름으로 하는 공정이다.
- [325] 큐어링은 복수의 건조로에서 수행하되 그 일단째 건조로의 온도를 약간 낮게 하는 경우가 있으나, 이는 수분이 급격히 증발하여, 장갑에 물집과 같은 불록부가 생성되어서 품질을 손상시키지 않도록 하기 위한 것이다. 이를 독립적으로 프리큐어링 공정이라고 하는 경우도 있다. 이 경우에는, 예를 들면 60~90°C에서 30초간~5분간 정도 가열 및 건조를 수행한다.

- [326] 다음으로, 큐어링 공정으로는, 통상적으로 100~150°C에서 15~30분 정도 가열 및 건조시킨다.
- [327] 이 큐어링 공정에서, XNBR의 입자 사이를 카르복실기의 OH와 히드록시산 알루미늄이 가교하고, XNBR의 입자내 카르복실기의 카르보닐기와 에폭시기가 개환되어 가교한다. 아울러, 장갑 내에는 응고제 유래 칼슘과 pH 조정제 유래 칼륨과 카르복실기의 가교도 존재하고 있다.
- [328] (vi') 더블 디핑
- [329] 장갑의 제조 방법에 대해, 상기에서는 소위 싱글 디핑을 설명했다. 반면에, 디핑 공정과 젤링 공정을 2회 이상 수행하는 경우가 있으며, 이것을 통상적으로 더블 디핑이라고 한다.
- [330] 더블 디핑은 두꺼운 장갑(막 두께 200 초과~300 μ m 정도)을 제조할 때나 얇은 장갑의 제조 방법에서도 편롤의 생성 방지 등의 목적으로 수행된다.
- [331] 더블 디핑의 주의점으로는, 2회째 디핑 공정에서, XNBR을 응집시키기 위해, 1회째 젤링 공정에서 칼슘을 충분히 막 표면에까지 석출시켜 놓기 위한 젤링 공정의 충분한 시간을 필요로 하는 것을 들 수 있다.
- [332] 4. 장갑
- [333] 본 발명의 XNBR 장갑은 가교제로 가교한 후에도, 종래의 XNBR 장갑에 없었던 부드러움(Softness)과 신장, 높은 응력 유지율(Elasticity)을 높은 레벨로 양립시킨 장갑이다.
- [334] 먼저, 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스의 조성 및 중합 방법의 다양한 인자를 제어하여 공중합체의 분자량과 라텍스 입자내 카르복실기 분포가 최적화된 라텍스의 범위 내에서 최대한 얽힘(entanglement)이나 풀어지기 어려움을 높인 구조를 갖는 공중합체를 만들었다. 이러한 공중합체와 입자내 가교를 하는 에폭시 가교제와 입자간 가교를 하는 알루미늄 가교제로 동시에 가교함으로써, 최적의 알루미늄 이온 결합과 에폭시 가교를 실현하도록 하고, 이에 따라 성형품이 최적의 점성과 탄성 물성을 갖도록 했다.
- [335] 이 결과, 완성된 장갑의 최선의 형태에서는, 수술용 장갑의 규격을 만족하는 동시에, 지금까지의 XNBR 장갑에 없었던 높은 응력 유지율을 갖는 장갑이 얻어졌다.
- [336] 수술용 장갑은 통상적으로 멸균이 필요하다.
- [337] 장갑은 여러 용도에 따라 다양한 규격(JIS, ASTM 등)이 있다. 또한, 의료용도 그 용도에 따라, 관리 의료기기로서 구분되어 있다. 이 중, 수술용에 대해서는 멸균이 필수로 여겨지고 있으며, 제약용·치과용 등에서도 멸균이 필요한 것이 있다. 멸균은, 무균성 보증 수준이 SAL10⁻⁶(100만개의 제품 중에 발육 가능한 균이 부착되어 있는 제품이 1개 이하)을 만족할 것을 약기법으로 규정되어 있다. 멸균은 통상적으로 γ 선 조사에 의해 수행하는 것이 일반적이다. 조사는 흡수선량이 25kGy로 3시간 정도이다.
- [338] 놀랍게도, 에폭시와 알루미늄 가교한 본 발명의 장갑은 상기 γ 선 조사를 실시한

결과도 거의 물성에 변화가 없었다. 통상적으로 물질은 γ 선 조사하면, 붕괴형과 가교형으로 나뉘어진다. XNBR을 살펴보면, 부타디엔은 이중결합을 갖고 있어, 조사하면 이중결합 부분에 가교가 형성되기 쉽고, 딱딱해지는 등 물성에 변화를 일으키기 쉽다고 생각된다.

[339] 예를 들면, 알루미늄 단독 가교와 같이 입자 내가 가교되어 있지 않은 경우에는 크게 물성이 변화되는 반면, 입자내 가교하는 에폭시 가교제를 병용하면 입자 내를 이미 가교하고 있으므로, 물성 변화가 적다는 것이 이 원인으로 생각된다. γ 선 조사에 의해 물성이 변화되지 않는 본 장갑의 특징은, 제품의 안정성 관점에서도 바람직한 점이다.

[340] 이하, 실시예에 의해 본 발명을 보다 상세히 설명한다. 그러나, 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것일 뿐, 본 발명의 범주 및 기술 사상의 범위 내에서 다양한 변경 및 수정이 가능하다는 것은 통상의 기술자에게 명백하며, 이에 의해서만 본 발명의 범위가 한정되는 것은 아니다.

[341]

[342] 실시예

[343] 실시예 1

[344] <카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스의 제조>

[345] 이하, 중량%는 카르본산 변성 니트릴계 공중합체의 주쇄를 형성하기 위해 투입되는 전체 단량체 함유량에 대해 기재한 것이며, 중량부는 투입되는 전체 단량체 100 중량부에 대해 기재한 것이다.

[346] 교반기가 장착된 중합 반응기에 아크릴로니트릴 23 중량% 및 메타크릴산 3.5 중량%를 투입한 후, 교반을 시작하여 혼합하고, t-도데실메르캅탄 0.6 중량부, 나트륨도데실벤젠술포네이트 4.0 중량부, 물 120 중량부를 투입한 후, 1,3-부타디엔 73.5 중량%를 투입하고, 2.5kgf/cm²의 압력, 40°C의 온도에서 중합 개시제인 과황산칼륨 0.3 중량부를 투입하여 유화 중합을 시작했다.

[347] 중합 전환율이 40%일 때의 반응 압력이 2.68kgf/cm²이고, 중합 전환율이 60%일 때의 반응 압력이 3.55kgf/cm², 중합 전환율이 90%일 때의 반응 압력을 1.25kgf/cm²로 조절했다.

[348] 중합 전환율이 94%에 도달하면 중합을 정지시켰다. 이후에 탈취 공정에 의해 미반응물을 제거하고, 암모니아수, 산화 방지제, 소포제를 첨가하여, 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스를 얻었다.

[349]

[350] <딥 성형용 라텍스 조성물의 제조>

[351] 상기 얻어진 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스 100 중량부(고형분 기준)에, 트리메틸올프로판 폴리글리시딜에테르(에폭시 가교제, 나가세 캄테크사 제품인 데나콜 Ex-321, 에폭시 당량 140g/당량, 평균 에폭시기 수 2.7, MIBK/물 분배율 87%) 0.5 중량부를 디에틸렌글리콜 0.5 중량부와 미리 혼합하여 첨가했다. 또한, 염기성 젯산 알루미늄(알루미늄 가교제, 다카카가쿠

가부시키가이샤 제품인 M-160L, 조성식 $Al_5(OH)_{11}(CH_3CH(OH)COO)_4$ 로 표시되는 염기성 젯산 알루미늄을 베이스로 한 유기산 알루미늄염 및 그 변성물)의 pH를 8.5로 조정한 후, 산화알루미늄 환산으로 0.3 중량부를 첨가했다. 여기에, 산화티탄 1 중량부와 수산화칼륨 용액 및 2차 증류수를 가하여, 고형분 농도 22 중량% 및 pH 9.8-10의 딥 성형용 라텍스 조성물을 얻었다.

[352]

[353] <성형품의 제조>

[354] 20 중량%의 칼슘 니트레이트, 79.5 중량%의 물, 0.5 중량%의 습윤제(Huntsman Corporation, Teric 320)를 혼합하여 20% 응고제 용액을 제조하고, 이 용액에 손 형상의 세라믹 몰드를 10초간 침지하고, 꺼내고나서 100°C에서 3분간 건조하여 응고제를 손 형상의 몰드에 도포했다.

[355] 이어서, 응고제가 도포된 도판(陶板)을 상기 얻어진 딥 성형용 라텍스 조성물에 10초간 침지하고, 꺼내고나서 50°C에서 2분간 건조한 후, 50°C의 온수에 2분간 침지했다. 다음으로, 상기 도판을 70°C에서 5분간 예비 가열하고, 이어서 130°C에서 30분간 가열하여 라텍스를 가교했다. 가교한 딥 성형층을 도판으로부터 꺼내어 필름 형상의 성형품을 얻었다.

[356]

[357] 실시예 2

[358] 교반기가 장착된 중합 반응기에 아크릴로니트릴 27 중량% 및 메타크릴산 3.5 중량%를 투입한 후, 교반을 시작하여 혼합하고, t-도데실메르캅탄 0.5 중량부, 나트륨도데실벤젠술포네이트 3.0 중량부, 물 120 중량부를 투입한 후, 1,3-부타디엔 69.5 중량%를 투입하고, 2.5kgf/cm²의 압력, 37°C의 온도에서 중합 개시제인 과황산칼륨 0.24 중량부를 투입하여 유화 중합을 시작했다.

[359] 중합 전환율이 40%일 때의 반응 압력이 2.70kgf/cm²이고, 중합 전환율이 60%일 때의 반응 압력이 3.58kgf/cm², 중합 전환율이 90%일 때의 반응 압력을 1.27kgf/cm²로 조절했다.

[360] 중합 전환율이 94%에 도달하면 중합을 정지시켰다. 이후에 탈취 공정에 의해 미반응물을 제거하고, 암모니아수, 산화 방지제, 소포제를 첨가하여, 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스를 얻었다.

[361] 이렇게 얻은 라텍스를 이용하여, 실시예 1과 같은 방법으로 딥 성형품을 제조했다.

[362]

[363] 실시예 3

[364] 교반기가 장착된 중합 반응기에 아크릴로니트릴 18 중량% 및 메타크릴산 4.5 중량%를 투입한 후, 교반을 시작하여 혼합하고, t-도데실메르캅탄 0.3 중량부, 나트륨도데실벤젠술포네이트 3.0 중량부, 물 130 중량부를 투입한 후, 1,3-부타디엔 77.5 중량%를 투입하고, 2.7kgf/cm²의 압력, 40°C의 온도에서 중합 개시제인 과황산칼륨 0.25 중량부를 투입하여 유화 중합을 시작했다.

- [365] 중합 전환율이 40%일 때의 반응 압력이 2.92kgf/cm²이고, 중합 전환율이 60%일 때의 반응 압력이 4.27kgf/cm², 중합 전환율이 90%일 때의 반응 압력을 1.76kgf/cm²로 조절했다.
- [366] 중합 전환율이 96%에 도달하면 중합을 정지시켰다. 이후에 탈취 공정에 의해 미반응물을 제거하고, 암모니아수, 산화 방지제, 소포제를 첨가하여, 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스를 얻었다.
- [367] 이렇게 얻은 라텍스를 이용하여, 실시예 1과 같은 방법으로 딥 성형품을 제조했다.
- [368]
- [369] **실시예 4**
- [370] 교반기가 장착된 중합 반응기에 아크릴로니트릴 28 중량% 및 메타크릴산 2.5 중량%를 투입한 후, 교반을 시작하여 혼합하고, t-도데실메르캅탄 0.8 중량부, 나트륨도데실벤젠술포네이트 3.0 중량부, 물 110 중량부를 투입한 후, 1,3-부타디엔 69.5 중량%를 투입하고, 2.2kgf/cm²의 압력, 37°C의 온도에서 중합 개시제인 과황산칼륨 0.35 중량부를 투입하여 유화 중합을 시작했다.
- [371] 중합 전환율이 40%일 때의 반응 압력이 2.38kgf/cm²이고, 중합 전환율이 60%일 때의 반응 압력이 3.17kgf/cm², 중합 전환율이 90%일 때의 반응 압력을 1.76kgf/cm²로 조절했다.
- [372] 중합 전환율이 94%에 도달하면 중합을 정지시켰다. 이후에 탈취 공정에 의해 미반응물을 제거하고, 암모니아수, 산화 방지제, 소포제를 첨가하여, 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스를 얻었다.
- [373] 이렇게 얻은 라텍스를 이용하여, 실시예 1과 같은 방법으로 딥 성형품을 제조했다.
- [374]
- [375] **실시예 5**
- [376] 교반기가 장착된 중합 반응기에 아크릴로니트릴 25 중량% 및 메타크릴산 4.1 중량%를 투입한 후, 교반을 시작하여 혼합하고, t-도데실메르캅탄 0.3 중량부, 나트륨도데실벤젠술포네이트 2.5 중량부, 물 140 중량부를 투입한 후, 1,3-부타디엔 70.9 중량%를 투입하고, 2.4kgf/cm²의 압력, 40°C의 온도에서 중합 개시제인 과황산칼륨 0.2 중량부를 투입하여 유화 중합을 시작했다.
- [377] 중합 전환율이 40%일 때의 반응 압력이 2.52kgf/cm²이고, 중합 전환율이 60%일 때의 반응 압력이 3.12kgf/cm², 중합 전환율이 90%일 때의 반응 압력을 0.24kgf/cm²로 조절했다.
- [378] 중합 전환율이 96%에 도달하면 중합을 정지시켰다. 이후에 탈취 공정에 의해 미반응물을 제거하고, 암모니아수, 산화 방지제, 소포제를 첨가하여, 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스를 얻었다.
- [379] 이렇게 얻은 라텍스를 이용하여, 실시예 1과 같은 방법으로 딥 성형품을 제조했다.

[380]

[381] 실시예 6

[382] 교반기가 장착된 중합 반응기에 아크릴로니트릴 21 중량% 및 메타크릴산 2.9 중량%를 투입한 후, 교반을 시작하여 혼합하고, t-도데실메르캅탄 0.6 중량부, 나트륨도데실벤젠술포네이트 3.5 중량부, 물 110 중량부를 투입한 후, 1,3-부타디엔 76.1 중량%를 투입하고, 2.6kgf/cm²의 압력, 39°C의 온도에서 중합 개시제인 과황산칼륨 0.3 중량부를 투입하여 유화 중합을 시작했다.

[383] 중합 전환율이 40%일 때의 반응 압력이 2.86kgf/cm²이고, 중합 전환율이 60%일 때의 반응 압력이 4.29kgf/cm², 중합 전환율이 90%일 때의 반응 압력을 2.34kgf/cm²로 조절했다.

[384] 중합 전환율이 95%에 도달하면 중합을 정지시켰다. 이후에 탈취 공정에 의해 미반응물을 제거하고, 암모니아수, 산화 방지제, 소포제를 첨가하여, 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스를 얻었다.

[385] 이렇게 얻은 라텍스를 이용하여, 실시예 1과 같은 방법으로 딥 성형품을 제조했다.

[386]

[387] 실시예 7

[388] 교반기가 장착된 중합 반응기에 아크릴로니트릴 28 중량% 및 메타크릴산 4.5 중량%를 투입한 후, 교반을 시작하여 혼합하고, t-도데실메르캅탄 0.25 중량부, 나트륨도데실벤젠술포네이트 3.0 중량부, 물 110 중량부를 투입한 후, 1,3-부타디엔 67.5 중량%를 투입하고, 2.0kgf/cm²의 압력, 36°C의 온도에서 중합 개시제인 과황산칼륨 0.45 중량부를 투입하여 유화 중합을 시작했다.

[389] 중합 전환율이 40%일 때의 반응 압력이 2.2kgf/cm²이고, 중합 전환율이 60%일 때의 반응 압력이 2.6kgf/cm², 중합 전환율이 90%일 때의 반응 압력을 1.8kgf/cm²로 조절했다.

[390] 중합 전환율이 97%에 도달하면 중합을 정지시켰다. 이후에 탈취 공정에 의해 미반응물을 제거하고, 암모니아수, 산화 방지제, 소포제를 첨가하여, 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스를 얻었다.

[391] 이렇게 얻은 라텍스를 이용하여, 실시예 1과 같은 방법으로 딥 성형품을 제조했다.

[392]

[393] 실시예 8

[394] 교반기가 장착된 중합 반응기에 아크릴로니트릴 18 중량% 및 메타크릴산 2.5 중량%를 투입한 후, 교반을 시작하여 혼합하고, t-도데실메르캅탄 0.5 중량부, 나트륨도데실벤젠술포네이트 3.5 중량부, 물 120 중량부를 투입한 후, 1,3-부타디엔 79.5 중량%를 투입하고, 2.8kgf/cm²의 압력, 41°C의 온도에서 중합 개시제인 과황산칼륨 0.15 중량부를 투입하여 유화 중합을 시작했다.

[395] 중합 전환율이 40%일 때의 반응 압력이 2.94kgf/cm²이고, 중합 전환율이 60%일

때의 반응 압력이 4.62kgf/cm², 중합 전환율이 90%일 때의 반응 압력을 0.14kgf/cm²로 조절했다.

[396] 중합 전환율이 94%에 도달하면 중합을 정지시켰다. 이후에 탈취 공정에 의해 미반응물을 제거하고, 암모니아수, 산화 방지제, 소포제를 첨가하여, 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스를 얻었다.

[397] 이렇게 얻은 라텍스를 이용하여, 실시예 1과 같은 방법으로 딥 성형품을 제조했다.

[398]

[399] **실시예 9**

[400] 교반기가 장착된 중합 반응기에 아크릴로니트릴 26 중량% 및 메타크릴산 4.0 중량%를 투입한 후, 교반을 시작하여 혼합하고, t-도데실메르캅탄 0.6 중량부, 나트륨도데실벤젠설포네이트 3.5 중량부, 물 120 중량부를 투입한 후, 이소프렌 70 중량%를 투입하고, 2.4kgf/cm²의 압력, 41°C의 온도에서 중합 개시제인 과황산칼륨 0.3 중량부를 투입하여 유화 중합을 시작했다.

[401] 중합 전환율이 40%일 때의 반응 압력이 2.57kgf/cm²이고, 중합 전환율이 60%일 때의 반응 압력이 3.43kgf/cm², 중합 전환율이 90%일 때의 반응 압력을 1.32kgf/cm²로 조절했다.

[402] 중합 전환율이 94%에 도달하면 중합을 정지시켰다. 이후에 탈취 공정에 의해 미반응물을 제거하고, 암모니아수, 산화 방지제, 소포제를 첨가하여, 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스를 얻었다.

[403] 이렇게 얻은 라텍스를 이용하여, 실시예 1과 같은 방법으로 딥 성형품을 제조했다.

[404]

[405] **비교예**

[406] **비교예 1**

[407] 교반기가 장착된 중합 반응기에 나트륨도데실벤젠설포네이트 4.0 중량부, 물 120 중량부를 투입한 후, 교반을 시작하여 혼합하고, 아크릴로니트릴 29 중량% 및 메타크릴산 5.0 중량%, t-도데실메르캅탄 0.6 중량부를 투입한 후, 1,3-부타디엔 66.0 중량%를 투입하고, 2.5kgf/cm²의 압력, 40°C의 온도에서 중합 개시제인 과황산칼륨 0.3 중량부를 투입하여 유화 중합을 시작했다.

[408] 중합 전환율이 40%일 때의 반응 압력이 2.68kgf/cm²이고, 중합 전환율이 60%일 때의 반응 압력이 3.55kgf/cm², 중합 전환율이 90%일 때의 반응 압력을 1.25kgf/cm²로 조절했다.

[409] 중합 전환율이 94%에 도달하면 중합을 정지시켰다. 이후에 탈취 공정에 의해 미반응물을 제거하고, 암모니아수, 산화 방지제, 소포제를 첨가하여, 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스를 얻었다.

[410] 이렇게 얻은 라텍스를 이용하여, 실시예 1과 같은 방법으로 딥 성형품을 제조했다.

[411]

[412] **비교예 2**

[413] 교반기가 장착된 중합 반응기에 아크릴로니트릴 25 중량% 및 메타크릴산 4.1 중량%를 투입한 후, 교반을 시작하여 혼합하고, t-도데실메르캅탄 0.3 중량부, 나트륨도데실벤젠술포네이트 2.5 중량부, 물 140 중량부를 투입한 후, 1,3-부타디엔 70.9 중량%를 투입하고, 3.5kgf/cm²의 압력, 40°C의 온도에서 중합 개시제인 과황산칼륨 0.2 중량부를 투입하여 유화 중합을 시작했다.

[414] 중합 전환율이 40%일 때의 반응 압력이 4.06kgf/cm²이고, 중합 전환율이 60%일 때의 반응 압력이 4.13kgf/cm², 중합 전환율이 90%일 때의 반응 압력을 3.71kgf/cm²로 조절했다.

[415] 중합 전환율이 96%에 도달하면 중합을 정지시켰다. 이후에 탈취 공정에 의해 미반응물을 제거하고, 암모니아수, 산화 방지제, 소포제를 첨가하여, 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스를 얻었다.

[416] 이렇게 얻은 라텍스를 이용하여, 실시예 1과 같은 방법으로 딥 성형품을 제조했다.

[417]

[418] **비교예 3**

[419] 교반기가 장착된 중합 반응기에 나트륨도데실벤젠술포네이트 4.0 중량부, 물 110 중량부를 투입한 후, 교반을 시작하여 혼합하고, 아크릴로니트릴 17 중량% 및 메타크릴산 2.0 중량%, t-도데실메르캅탄 0.25 중량부를 투입한 후, 1,3-부타디엔 81.0 중량%를 투입하고, 3.3kgf/cm²의 압력, 41°C의 온도에서 중합 개시제인 과황산칼륨 0.45 중량부를 투입하여 유화 중합을 시작했다.

[420] 중합 전환율이 40%일 때의 반응 압력이 3.89kgf/cm²이고, 중합 전환율이 60%일 때의 반응 압력이 5.68kgf/cm², 중합 전환율이 90%일 때의 반응 압력을 3.03kgf/cm²로 조절했다.

[421] 중합 전환율이 97%에 도달하면 중합을 정지시켰다. 이후에 탈취 공정에 의해 미반응물을 제거하고, 암모니아수, 산화 방지제, 소포제를 첨가하여, 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스를 얻었다.

[422] 이렇게 얻은 라텍스를 이용하여, 실시예 1과 같은 방법으로 딥 성형품을 제조했다.

[423]

[424] **비교예 4**

[425] 교반기가 장착된 중합 반응기에 나트륨도데실벤젠술포네이트 4.0 중량부, 물 120 중량부를 투입한 후, 교반을 시작하여 혼합하고, 아크릴로니트릴 29 중량% 및 메타크릴산 2.0 중량%, t-도데실메르캅탄 0.6 중량부를 투입한 후, 1,3-부타디엔 69.0 중량%를 투입하고, 1.8kgf/cm²의 압력, 41°C의 온도에서 중합 개시제인 과황산칼륨 0.3 중량부를 투입하여 유화 중합을 시작했다.

[426] 중합 전환율이 40%일 때의 반응 압력이 2.02kgf/cm²이고, 중합 전환율이 60%일

때의 반응 압력이 3.02kgf/cm², 중합 전환율이 90%일 때의 반응 압력을 1.69kgf/cm²로 조절했다.

[427] 중합 전환율이 94%에 도달하면 중합을 정지시켰다. 이후에 탈취 공정에 의해 미반응물을 제거하고, 암모니아수, 산화 방지제, 소포제를 첨가하여, 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스를 얻었다.

[428] 이렇게 얻은 라텍스를 이용하여, 실시예 1과 같은 방법으로 딥 성형품을 제조했다.

[429]

[430] **비교예 5**

[431] 교반기가 장착된 중합 반응기에 나트륨도데실벤젠술포네이트 4.0 중량부, 물 140 중량부를 투입한 후, 교반을 시작하여 혼합하고, 아크릴로니트릴 17 중량% 및 메타크릴산 5.0 중량%, t-도데실메르캅탄 0.25 중량부를 투입한 후, 1,3-부타디엔 78.0 중량%를 투입하고, 1.7kgf/cm²의 압력, 36°C의 온도에서 중합 개시제인 과황산칼륨 0.45 중량부를 투입하여 유화 중합을 시작했다.

[432] 중합 전환율이 40%일 때의 반응 압력이 1.96kgf/cm²이고, 중합 전환율이 60%일 때의 반응 압력이 2.16kgf/cm², 중합 전환율이 90%일 때의 반응 압력을 1.65kgf/cm²로 조절했다.

[433] 중합 전환율이 97%에 도달하면 중합을 정지시켰다. 이후에 탈취 공정에 의해 미반응물을 제거하고, 암모니아수, 산화 방지제, 소포제를 첨가하여, 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스를 얻었다.

[434] 이렇게 얻은 라텍스를 이용하여, 실시예 1과 같은 방법으로 딥 성형품을 제조했다.

[435]

[436] **실험예**

[437] **실험예 1**

[438] 상기 실시예 및 비교예에서 제조된 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스의 물성을 하기과 같은 방법으로 측정하고, 하기 표 1에 나타냈다.

[439] (1) 모세관 점도(mm²/s, CV₀): 고형분 44%~46%의 각 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스를, 10% 암모니아수를 이용하여 pH를 8.8~9.1로 조절한 후, 2.55 중량%의 농도로 메틸에틸케톤(MEK)에 용해하여 균일하게 분산시켰다.

다음으로, 캐논-펜스케형(Cannon-Fenske routine type, SI Analytics GmbH Type No. 52013)의 모세관 점도계에 10ml를 주입하여, 25°C에서 모세관을 통과하는데 걸리는 시간을 측정하고, 하기 수식 9를 이용하여 점도를 계산했다.

[440] [수 11]

[441] [수식 9]

[442] $CV_0 = k \times t$ (9)

[443] 상기 수식 9에 있어서, k는 모세관의 정수이고(mm²/s²), t는 모세관을 통과하는데 걸린 시간이다(s).

- [444] (2) CV_D (mm²/s), P: 고휘분 44%~46%의 각 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스를, 10% 암모니아수를 이용하여 pH를 8.8~9.1로 조절한 후, 2.55 중량%의 농도로 메틸에틸케톤(MEK)에 용해하여 균일하게 분산시켰다. 다음으로, 초음파소니케이터(Bransonic(등록상표) M Mechanical Bath 5800)를 사용하여 40분간 55kcal~65kcal의 에너지를 가하여 디스웰링한 후, 캐논-펜스케형(Cannon-Fenske routine type, SI Analytics GmbH Type No. 52013)의 모세관 점도계에 10ml를 주입하여, 25°C에서 모세관을 통과하는데 걸리는 시간을 측정하고, 상기 수식 1을 이용하여 점도를 계산했다. 또한, 상기 CV_D / CV_0 를 계산하여 P를 측정했다.
- [445] 상기 실시예 및 비교예에서 제조된 성형품의 물성을 하기와 같은 방법으로 측정하고, 하기 표 1에 나타냈다.
- [446] (3) 인장 강도(MPa): ASTM D-412 방법에 준거하여, 측정 기기 U.T.M(Instron사 제품, 3345 모델)을 이용하여, 크로스 헤드 스피드를 500mm/min으로 하여 잡아당긴 후, 시험편이 절단되는 점을 측정하고, 하기 수식 10에 의해 계산했다.
- [447] [수 12]
- [448] [수식 10]
- [449] 인장강도(MPa) = (로드 (load) 값 (kgf))/(두께(mm) × 폭(mm)) (10)
- [450] (4) 신율(%): ASTM D-412 방법에 준거하여, 측정 기기 U.T.M(Instron사 제품, 3345 모델)을 이용하여, 크로스 헤드 스피드를 500mm/min으로 하여 잡아당긴 후, 시험편이 절단되는 점을 측정하고, 하기 수식 11에 의해 계산했다.
- [451] [수 13]
- [452] [수식 11]
- [453] 신율(%)=((시험편의 신장 후의 길이-시험편의 초기 길이)/시험편의 초기 길이)×100 (11)
- [454] (5) 500% 모듈러스(MPa): ASTM D-412 방법에 준거하여, 측정 기기 U.T.M(Instron사 제품, 3345 모델)을 이용하여, 크로스 헤드 스피드를 500mm/min으로 하여 잡아당긴 후, 신율이 500%일 때의 응력을 측정했다.
- [455] (6) 응력 유지율(%): ASTM D-412 방법에 준거하여, 아령 형상의 시험편을 제작하고, 측정 기기 U.T.M(Instron사 제품, 3345 모델)을 이용하여, 크로스 헤드 스피드를 300mm/min으로 하여 신율 100%일 때까지 시험편을 잡아당긴 후, 5분간의 응력 감소를 측정하고, 하기 수 12에 따라 계산했다.
- [456] [수 14]
- [457] [수식 12]
- [458] 응력 유지율(%)=(시험편의 신장 5분 후의 로드(load)값)/(시험편의 신장 초기의 로드(load)값)×100 (12)
- [459] (7) k_1' , k_2' , k_3' (N/mm)
- [460] ASTM D-412 방법에 준거하여, 아령 형상의 시험편을 제작하고, 측정 기기 U.T.M(Instron사 제품, 3345 모델)을 이용하여, 크로스 헤드 스피드를

300mm/min으로 하여 신율 100%일 때까지 시험편을 잡아당긴 후, 0, 4, 9, 19, 29, 49, 89, 169, 289초에서의 로드(load)값을 측정하고, 그것에 대한 결과로서 시간별 하중 그래프를 구했다. 이렇게 구한 그래프를 하기 수식 7의 맥스웰-바이헤르트(Maxwell-Weichert) 모델(도 1, 도 2)을 이용하여 fitting하면 k_1 , k_2 , k_3 의 값을 구할 수 있다. 도 1에 있어서, 각 사각점은 각각 0, 4, 9, 19, 29, 49, 89, 169, 289초에서의 로드(load)값을 나타내고, 각 사각점을 연결하는 곡선은 맥스웰-바이헤르트(Maxwell-Weichert) 모델을 이용하여 fitting한 선이다.

[461] [수 15]

[462] [수식 7]

$$[463] \quad \mathbf{F}(t) = \mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 e^{-t/\tau_2} + \mathbf{k}_3 e^{-t/\tau_3} \quad (7)$$

[464] $\mathbf{F}(t)$: 시간별 하중(N), t : 시간(sec)

[465] 이렇게 구한 k_1 , k_2 , k_3 값을 하기 수식 8과 같이 각각 시험편의 두께로 나누어, 최종적으로 k_1' , k_2' , k_3' 값을 구할 수 있다.

[466] [수 16]

[467] [수식 8]

$$[468] \quad k_1'(\text{N/mm}) = k_1 / \text{시험편의 두께}(\text{mm})$$

$$[469] \quad k_2'(\text{N/mm}) = k_2 / \text{시험편의 두께}(\text{mm}) \quad (8)$$

$$[470] \quad k_3'(\text{N/mm}) = k_3 / \text{시험편의 두께}(\text{mm})$$

[471] [표 1]

실험예/비교 실험예		실험예								비교 실험예					
실험 No.		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
특이 인 량	사용 라텍스	실시 예 1	실시 예 2	실시 예 3	실시 예 4	실시 예 5	실시 예 6	실시 예 7	실시 예 8	실시 예 9	비교 예 1	비교 예 2	비교 예 3	비교 예 4	비교 예 5
	BD(중량%)	73.5	69.5	77.5	69.5	70.9	76.1	67.5	79.5		66	70.9	81	69	78
	isoprene(중량%)									70					
	AN(중량%)	23	27	18	28	25	21	28	18	26	29	25	17	29	17
라 텍 스 물 성	MAA(중량%)	3.5	3.5	4.5	2.5	4.1	2.9	4.5	2.5	4	5	4.1	2	2	5
	C ₁₀ ¹⁰ (mm ² /s)	2.13	2.61	1.26	2.81	2.57	1.65	3.00	1.00	2.68	4.01	2.57	0.78	3.25	0.96
성 질	P	0.92	0.84	0.92	0.88	0.80	0.98	0.81	0.96	0.86	0.86	0.70	0.78	0.76	0.72
가 교 제	BPOxv 가교제 (중량부)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
성 형 품 물 성	A1 가교제(중량부)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	k ₁ ' +k ₂ ' +k ₃ ' (N/mm)	8.0	8.4	8.0	9.2	8.8	8.1	9.3	7.8	9.0	11.8	10.6	14.6	16.5	14.7
	k ₁ ' / (k ₁ ' +k ₂ ' +k ₃ ')	0.58	0.58	0.61	0.59	0.55	0.63	0.56	0.61	0.58	0.58	0.42	0.45	0.44	0.43
	막 두께(mm)	0.081	0.077	0.084	0.076	0.077	0.083	0.074	0.086	0.077	0.072	0.078	0.087	0.076	0.085
	인장 강도(MPa)	21.1	25.0	24.5	18.4	24.3	18.3	27.5	17.3	24.1	29.4	24.3	15.5	19	23.8
	신율(%)	725	717	748	703	710	740	699	761	708	561	710	631	574	620
	500% MD(MPa)	4.8	5.6	4.9	6.6	6.1	5.3	6.9	4.7	6.3	9.8	8.5	11.0	13.3	11.2
	응력 유지율(%)	57.9	58.9	60.5	58.5	55.4	62.6	56.3	60.7	58.4	57.8	42.2	45	44	43.1

[472] 표에서는 이하와 같은 약어를 사용했다. BD: 1,3-부타디엔

[473] isoprene: 이소프렌

[474] AN: 아크릴로니트릴

[475] MAA: 메타크릴산

[476] 상기 표 1을 참조하면, 본 발명에 따른 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스를 사용한 실험 No. 1~9는, CV_0 를 $1.0\text{mm}^2/\text{s}$ 이상, $3.0\text{mm}^2/\text{s}$ 이하로 제어하고 있으며, P 가 0.8 이상, 1 이하로 나타나는 것을 확인했다.

[477] 이것과 비교하여, 실험 No. 10~14의 비교예의 경우, CV_0 및 P 중 어느 하나가 이 범위 밖에 있다는 것을 확인했다.

[478] 또한, 상기 표 1을 참조하면, 본 발명의 CV_0 가 $1.0\text{mm}^2/\text{s}$ 이상, $3.0\text{mm}^2/\text{s}$ 이하, P 가 0.8 이상, 1 이하인 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스와 알루미늄 가교제, 에폭시 가교제를 함유하는 딥 성형용 라텍스 조성물을 만들어 딥 성형한 성형품은 $k_1'+k_2'+k_3'$ 이 9.3N/mm 이하, $k_1'/(k_1'+k_2'+k_3')$ 이 0.55 이상의 범위에 나타나는 것을 확인했다.

[479] 상기 표 1을 참조하면, 본 발명에 따른 $k_1'+k_2'+k_3'$ 이 9.3N/mm 이하, $k_1'/(k_1'+k_2'+k_3')$ 이 0.55 이상인 딥 성형품은 응력 유지율이 높아서 탄력성이 우수한 동시에, 500% 모듈러스가 낮아서 유연하며, 착용감이 우수하다는 것을 확인할 수 있었다.

[480]

[481] 실험예 2

[482] 본 실험예 2에서는, 본 발명의 실시예 5, 6, 7, 8에서 제조한 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스(XNBR 라텍스) 및 에폭시 가교제와 알루미늄 가교제의 사용량을 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 제조한 딥 성형물의 물성을 평가했다.

[483] 가교제에 대해서는, 에폭시 가교제 단독, 알루미늄 가교제 단독, 또는 본 발명의 에폭시 가교제와 알루미늄 가교제를 병용하고, 각각의 양을 변화시키면서 딥 성형물을 제조했다. 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스의 종류, 가교제의 종류와 그 사용량, 및 제조된 딥 성형품의 물성을 하기 표 2에 나타냈다.

[484] [표2]

실험 No.		15	16	17	18	19	20	21	22	23
사용 라텍스		실시 예 6	실시 예 7	실시 예 5	실시 예 8	실시 예 5	실시 예 7	실시 예 6	실시 예 8	실시 예 5
가 교 제	Epoxy 가교제 (중량부)	0.2	0.5	1.0	0.7	1.6	0	0.075	1.0	1.5
	Al 가교제 (중량부)	0.2	0.3	0.2	0.5	0	0.2	0.075	0.7	0.2
성 형 품 물 성	$k_1' + k_2' + k_3'$ (N/mm)	8.2	9.3	9.2	8.5	8.7	9.1	7.8	9.5	9.5
	$k_1' / (k_1' + k_2' + k_3')$	0.59	0.56	0.57	0.65	0.54	0.54	0.53	0.68	0.57
	인장 강도(MPa)	17.5	27.5	24.8	21.1	19.2	24.1	13.3	24.5	26.0
	신율(%)	770	699	704	730	720	715	785	644	645
	500% MD(MPa)	5.1	6.9	6.2	5.0	5.9	6.8	5.0	7.1	7.1
	응력 유지율(%)	58.6	56.3	56.7	65.2	54.1	54.2	52.8	68.1	57.4

[485]

[486] 상기 표 2를 참조하면, 본 발명의 적정량의 에폭시 가교제와 알루미늄 가교제를 모두 포함하는 딥 성형용 라텍스 조성물을 이용하여 딥 성형한 성형품(실험 No. 15~18)은, $k_1' + k_2' + k_3'$ 이 9.3N/mm 이하, $k_1' / (k_1' + k_2' + k_3')$ 이 0.55 이상의 범위를 만족하여, 응력 유지율이 높아서 탄력성이 우수한 동시에, 500% 모듈러스가 낮아서 유연하며, 착용감이 우수하다는 것을 확인할 수 있었다.

[487]

[488] 실험예 3

[489] 본 실험예 3은, 본 발명의 실시예 2에서 에폭시 가교제와 알루미늄 가교제의 사용량만을 변경하여 제조한 딥 성형물의 물성을 평가한 것이다. 나아가, 딥 성형물을 γ 선 조사한 물성도 측정했다. 가교제의 사용량 및 제조된 딥 성형품의 물성을 하기 표 3에 나타냈다.

[490] [표3]

실험 No.		24	25	26	27	28
가교제	Epoxy 가교제(중량부)	0	0.5	0	0.3	0.5
	Al 가교제(중량부)	0	0	0.5	0.3	0.3
성형품 물성	인장 강도(MPa)	9.2	14.1	19.0	20.4	25.0
	신율(%)	910	823	795	782	717
	500% MD(MPa)	2.3	3.5	6.0	4.9	5.6
	응력 유지율(%)	40.4	50.1	54.7	55.1	58.9
	내구성(분)	14	≥240	≥240	≥240	≥240
γ 선 조사후 성형품 물성	인장 강도(MPa)	10.8	15.3	22.5	21.3	25.1
	신율(%)	828	759	758	747	693
	500% MD(MPa)	3.5	4.2	7.4	5.3	5.9
	응력 유지율(%)	43.9	53.5	56.3	58.1	60.9
	내구성(분)	≥240	≥240	≥240	≥240	≥240

[491]

[492] 실험 No. 24는 가교제가 없는 예이지만, 실제로 이것은 칼슘 가교한 것의 물성을 나타내고 있다. 이는 라텍스 자체의 물성에 가장 가까운 것으로 생각된다.

[493] 이를 살펴보면, 당해 라텍스는 출발점으로서 매우 잘 신장되고, 부드러운 것이라는 것을 알 수 있다. 응력 유지율에 대해서는 일반 라텍스보다는 좋으나, 라텍스 자체가 특별히 높은 응력 유지율을 갖는 것은 아니라는 것을 알 수 있다. 또한, 인장 강도는 매우 약하다.

[494] 이것에 γ 선을 조사하면, 인장 강도 및 응력 유지율은 올라가고, 신율은 내려가고, 500% 모듈러스는 커져 있다. 또한, 피로 내구성이 현격히 올라가 있다. 이로 부터, γ 선 조사가 필름의 물성을 크게 변화시킨다는 점을 이해할 수 있다.

[495] 다음으로, 실험 No. 25에서 에폭시 가교만, 실험 No. 26에서 알루미늄 가교만을 가교한 필름의 물성을 확인했다. 이를 살펴보면, 인장 강도에 대해서는 알루미늄 가교 쪽이 좋고, 에폭시 가교가 뒤떨어져 있다는 것을 알 수 있다. 또한, 에폭시 가교는 라텍스 자체의 부드러움이나 신장을 그다지 손상시키지 않는 반면, 알루미늄 가교는 에폭시 가교보다 더 필름을 신장되지 않게 하는 동시에 딱딱하게 되어 있다는 것을 알 수 있다. 응력 유지율은 어느쪽의 가교제도 라텍스 자체의 응력 유지율을 크게 높이고 있다는 것을 알 수 있다. 또한, 이것에 γ 선 조사를 하면, 특히 알루미늄 가교에서는, 에폭시에 비해 한층 더 딱딱해져 있다. 이는, 알루미늄 가교에서는 γ 선 조사에 의해 물성이 나빠져 있다는 것을

나타낸다.

[496] 이상의 경향을 파악한 다음, 실험 No. 27~28까지 에폭시 가교제와 알루미늄 가교제의 양을 변화시켜 필름의 물성을 확인했다.

[497] 그 결과, 모두다 종래의 XNBR 장갑에 없었던 부드럽고 신장되기 쉬운 성형체인 동시에, 높은 응력 유지율을 갖는 성형체가 될 수 있다는 것을 확인했다.

[498] 이 중에서도, 물성 간의 밸런스를 생각하면, 최적의 실시 형태로서는 에폭시 가교제 0.5 중량부, 알루미늄 가교제 0.3 중량부의 병용(실험 No. 28)이 바람직하다. 또한, 당해 최적의 실시 형태는 γ 선 조사 후에도 현저한 영향을 받지 않는다는 것을 알 수 있었다.

[499] 본 발명의 성형체는, 본 발명의 XNBR 라텍스 본래의 부드러움이나 신장을 살리고, 나아가 본 발명의 XNBR 라텍스의 적절한 얹힘 구조에 의해 크게 응력 유지율을 높이고, γ 선 조사 후에도 물성이 안정되어 있는, 지금까지 없었던 성형체를 만들 수 있었다. 이 중에서도, 최선의 형태에 있어서는 수술용 장갑의 규격을 만족하는 XNBR 장갑을 제조할 수 있다는 것을 알 수 있었다.

[500]

[501] **실험예 4**

[502] 고형분 농도 22 중량% 및 pH 9.8-10의 딥 성형용 라텍스 조성물 대신에 고형분 농도 30 중량% 및 pH 8-11의 딥 성형용 라텍스 조성물을 이용하고, 20% 응고제 용액 대신에 30% 응고제 용액을 이용한 것 이외에는 실시예 1과 같은 방법으로 딥 성형품을 제조했다. 아울러, 30% 응고제 용액은 30 중량%의 칼슘 니트레이트, 69.5 중량%의 물, 0.5 중량%의 습윤제(Huntsman Corporation, Teric 320)를 혼합하여 제조했다. pH의 변경은, 필요에 따라 수산화칼륨 또는 염산을 이용하여 수행했다. 가교제로는 에폭시 가교제와 알루미늄 가교제를 0.5 중량부씩 넣어 일정하게 했다. 또한, 성형품 필름의 막 두께는 표 4에 나타냈는데, pH가 낮아질수록 막 두께가 두꺼워지는 현상이 발생했다. 딥 성형용 라텍스 조성물의 pH와 얻어진 딥 성형품의 물성을 하기 표 4에 나타냈다.

[503] [표4]

실험 No.		29	30	31	32	33	34	35
pH		8.0	8.5	9.0	9.5	10.0	10.5	11.0
가교제	Epoxy 가교제 (중량부)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	Al 가교제 (중량부)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
성형품 막 두께(μm)		152	131	127	121	111	105	108
성형품 물성	인장 강도(MPa)	9.0	11.5	11.2	14.7	21.5	26.3	27.6
	신율(%)	959	895	803	772	737	683	667
	500% MD(MPa)	2.47	3.03	3.84	4.72	6.49	9.50	11.01
	응력 유지율(%)	57.7	61.7	61.2	58.2	54.8	52.3	50.2
	내구성(분)	≥ 240	≥ 240	≥ 240	≥ 240	≥ 240	≥ 240	≥ 240

[504]

[505] 표 4로부터, 딥 성형품의 물성은, 딥 성형용 라텍스 조성물의 pH가 높을수록 인장 강도가 높아진다는 것을 확인할 수 있었다. 또한, 딥 성형용 라텍스 조성물의 pH가 낮을수록 딥 성형품의 신장은 좋아지고, 500% 모듈러스는 낮아져 부드러워졌다. 딥 성형품의 응력 유지율은 pH 8.5~9.5에서 가장 좋아졌다. 딥 성형품의 모든 물성은, 딥 성형용 라텍스 조성물의 pH 9.0~9.5에서 가장 밸런스가 좋은 물성을 나타냈다.

[506]

[507] 실험예 5

[508] 본 실험예 5는, 고형분 농도 22 중량% 및 pH 9.8-10인 딥 성형용 라텍스 조성물 대신에 고형분 농도 30 중량% 및 pH 9.5인 딥 성형용 라텍스 조성물을 이용하고, 20% 응고제 용액 대신에 30% 응고제 용액을 이용하며, 에폭시 가교제 0.5 중량부와 알루미늄 가교제 0.7 중량부로 가교한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 제조한 딥 성형품(실험 No. 36~40) 및 에폭시 가교제 0.8 중량부와 알루미늄 가교제 0.4 중량부로 가교한 것 이외에는 실험 No. 36~40과 동일하게 제조한 딥 성형품(실험 No. 41~45)의 각각에 γ 선을 조사하고, 그 물성의 변화를 확인한 것이다.

[509] 이들 성형품은 알루미늄 가교제와 에폭시 가교제를 병용한 것인데, 실험 No. 36~40은 알루미늄 가교제의 양이 많고, 실험 No. 41~45는 에폭시 가교제의 양을 많게 한 것이다.

[510] 본 발명의 성형 시판(市販)은 제약용 장갑, 수술용 장갑으로서 이용 가능한 물성을 구비하고 있으나, 이것을 이용하기 위해서는 γ 선 멸균이 필요해진다. γ 선 멸균에서는 γ 선 조사에 의해 장갑이 변화되지 않는 것이 중요하다. 때문에, 0~100kGy의 조사 범위에서 성형품의 물성 변화를 확인했다. 덧붙여서 말하면, 답액의 pH는 9.5로 했다. γ 선에 의한 성형품의 물성 변화를 하기 표 5에 나타낸다.

[511] [표5]

가교제	실험 No.		36	37	38	39	40	41	42	43	44	45
	Epoxy 가교제(중량부)	시 가교제(중량부)										
γ 선 조사 선량(kGy)	설장값	0	0	25	50	75	100	0	25	50	75	100
	실험값	0	27.0-27.6	51.6-53.7	76.4-81.9	103-113	0	29.4-30.4	51.5-53.9	76.7-82.1	101-120	
성형품 물성	두께(mm)	0.118	0.115	0.115	0.116	0.118	0.118	0.118	0.118	0.116	0.118	0.117
	인장 강도(MPa)	19.0	20.2	20.3	20.4	19.7	18.1	17.4	16.8	17.4	17.5	
	신율(%)	741	697	677	636	575	701	679	641	602	560	
	500% MD(MPa)	6.56	7.90	8.37	10.03	12.56	6.52	6.68	7.69	8.94	11.40	
	응력 유지율(%)	60.8	60.0	60.9	60.4	62.5	62.5	61.7	64.7	63.4	65.1	
γ 선에 의한 성형품 물성의 변화율(%)	인장 강도(MPa)	100.0	106.3	106.8	107.4	103.7	100.0	96.1	92.8	96.1	96.7	
	신율(%)	100.0	94.1	91.4	85.8	77.6	100.0	96.9	91.4	85.9	79.9	
	500% MD(MPa)	100.0	120.4	127.6	152.9	191.5	100.0	102.5	117.9	137.1	174.8	
	응력 유지율(%)	100.0	98.7	100.2	99.3	102.8	100.0	98.7	103.5	101.4	104.2	

[512]

[513] 어떠한 성형품도 γ 선 조사선량에 따라 신율이 저하하고, 500% 모듈러스가 상승하여 딱딱해지는 경향은 동일했다. 또한, 인장 강도 및 응력 유지율은 거의 변하지 않았다. 다만, 신율과 500% 모듈러스는 에폭시 가교제의 양이 많은 실험 No. 41~45의 성형품 쪽이 변화의 비율이 작다는 것을 알 수 있었다.

[514] 통상적인 γ 선 멸균의 조사선량 25kGy인 경우에는, 어느쪽의 성형품도 조사

후에도 양호한 물성을 나타내고 있다. 25kGy인 경우의 2개의 성형품의 물성은, 에폭시 가교제를 사용한 실험 No. 41~45의 성형품 쪽이 더 부드럽다는 것을 알 수 있었다. 기타 물성은 어느쪽의 성형품에 대해서도 거의 동일했다.

청구범위

- [청구항 1] 딥 성형용 라텍스 조성물 유래 층을 포함하는 딥 성형품으로서,
 상기 딥 성형용 라텍스 조성물이 카르본산 변성 니트릴계 공중합체
 라텍스를 포함하고,
 상기 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스가 카르본산 변성
 니트릴계 공중합체를 포함하며,
 상기 딥 성형품이 650%보다 큰 신율을 갖는 동시에, 하기 수식 1 및 수식
 2를 구비하는 딥 성형품.
 [수 17]
 [수식 1]

$$k_1' + k_2' + k_3' \leq 9.3 \text{ N/mm} \quad (1)$$
 [수식 2]

$$0.55 \leq k_1' / (k_1' + k_2' + k_3') \quad (2)$$
 (상기 식에 있어서, k_1' 은 평형 계수(equilibrium coefficient) k_1 을 시험편의
 두께로 나누어 얻어진 값인 동시에, k_2' 및 k_3' 은 각각 점성 계수(viscous
 coefficient) k_2 및 k_3 을 시험편의 두께로 나누어 얻어진 값이다.)
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
 상기 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스가 하기 수식 3 및 수식 4를
 만족하고,
 상기 카르본산 변성 니트릴계 공중합체가 상기 카르본산 변성 니트릴계
 공중합체의 건조 중량에 대해, 에틸렌성 불포화 니트릴계 단량체 유래
 단위 18~28 중량%, 공액 디엔계 단량체 유래 단위 67.5~79.5 중량% 및
 에틸렌성 불포화산 단량체 유래 단위 2.5~4.5 중량%를 포함하는 딥
 성형품.
 [수 18]
 [수식 3]

$$1.0 \leq CV_0 \leq 3.0 \text{ mm}^2/\text{s} \quad (3)$$
 [수식 4]

$$0.8 \leq P \leq 1, P = CV_D / CV_0 \quad (4)$$
 (상기 식에 있어서, CV_0 는 스웰링된 상태의 카르본산 변성 니트릴계
 공중합체 라텍스의 모세관 점도를 나타내고, CV_D 는
 디스웰링(Deswelling)된 상태의 카르본산 변성 니트릴계 공중합체
 라텍스의 모세관 점도를 나타낸다.)
- [청구항 3] 제1항 또는 제2항에 있어서,
 상기 딥 성형용 라텍스 조성물이 에폭시 가교제 및 알루미늄 가교제, 및,
 물 및 pH 조정제를 더 포함하는 딥 성형품.
- [청구항 4] 제3항에 있어서,

상기 에폭시 가교제의 첨가량이 상기 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 100 중량부에 대해 0.1~1.6 중량부인 동시에,
 상기 알루미늄 가교제의 첨가량이 상기 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 100 중량부에 대해, 산화알루미늄 환산으로 0.1~0.8 중량부이고,
 상기 에폭시 가교제 및 상기 알루미늄 가교제가 모두 첨가될 때, 상기 에폭시 가교제 및 상기 알루미늄 가교제의 합계 첨가량이 상기 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 100 중량부에 대해 0.2~1.6 중량부인 딥 성형품.

[청구항 5]

제1항에 있어서,
 상기 에폭시 가교제의 첨가량이 상기 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 100 중량부에 대해 0.2~1.0 중량부인 동시에,
 상기 알루미늄 가교제의 첨가량이 상기 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 100 중량부에 대해, 산화알루미늄 환산으로 0.2~0.7 중량부이고,
 상기 에폭시 가교제 및 상기 알루미늄 가교제가 모두 첨가될 때, 상기 에폭시 가교제 및 상기 알루미늄 가교제의 합계 첨가량이 상기 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 100 중량부에 대해 0.4~1.4 중량부인 딥 성형품.

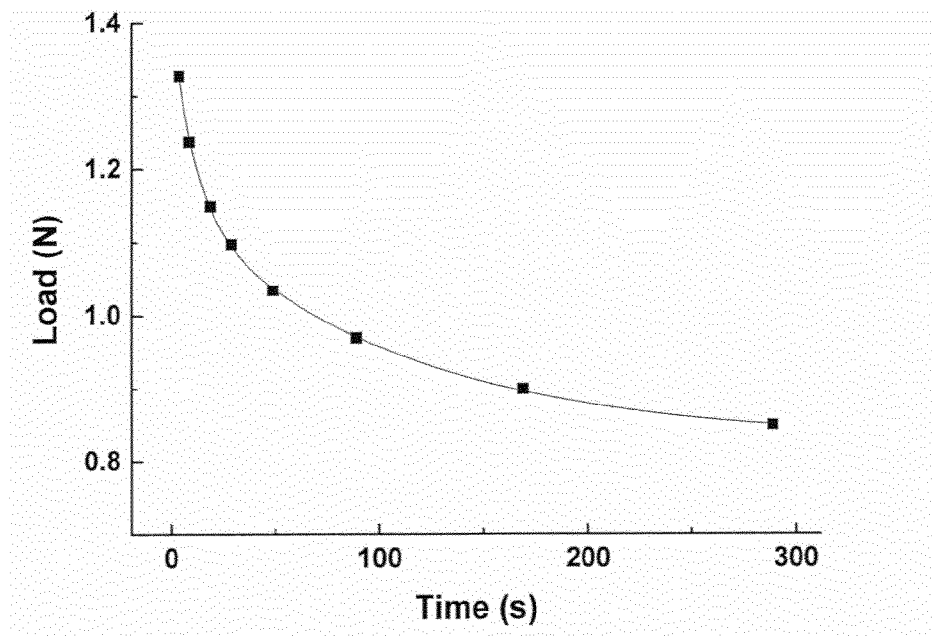
[청구항 6]

제3항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서,
 상기 에폭시 가교제가 1분자 중에 3개 이상의 글리시딜기와 지환족, 지방족 또는 방향족의 모골격을 갖고, 평균 에폭시기 수가 2.25를 초과하며, MIBK/물 분배율이 50% 이상인 동시에,
 상기 알루미늄 가교제가 히드록시산 알루미늄인 딥 성형품.

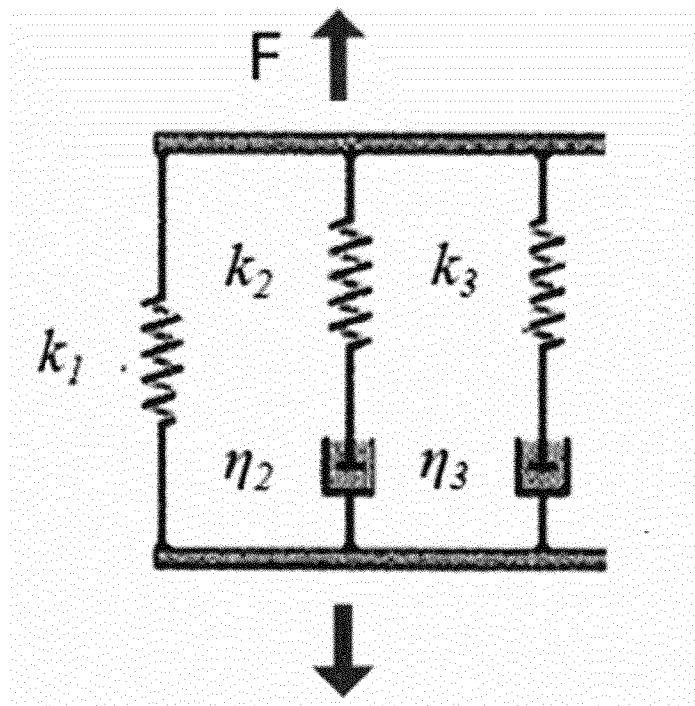
[청구항 7]

제2항에 따른 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스와,
 에폭시 가교제와,
 알루미늄 가교제를 적어도 함유하는 딥 성형용 라텍스 조성물.

[도1]



[도2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2021/018683**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

C08J 5/02(2006.01)i; **C08L 13/02**(2006.01)i; **C08L 9/04**(2006.01)i; **C08K 3/22**(2006.01)i; **C08K 5/1515**(2006.01)i;
B29C 41/14(2006.01)i; **A41D 19/00**(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08J 5/02(2006.01); A41D 19/00(2006.01); B29C 41/00(2006.01); C08K 5/17(2006.01); C08L 53/00(2006.01);
C08L 53/02(2006.01); C08L 9/00(2006.01); C08L 9/02(2006.01); C08L 9/04(2006.01)

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: 딥(dip), 라텍스(latex), 카르본산 변성 니트릴계 공중합체(carboxylic acid-modified nitrile-based copolymer), 가교제(crosslinking agent)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-2017-0060793 A (LG CHEM, LTD.) 02 June 2017 (2017-06-02) See claims 1-10; paragraph [0115]; and table 1.	1-5,7
A	KR 10-2020-0040994 A (KOREA KUMHO PETROCHEMICAL CO., LTD.) 21 April 2020 (2020-04-21) See entire document.	1-5,7
A	JP 2001-040141 A (NIPPON ZEON CO., LTD.) 13 February 2001 (2001-02-13) See entire document.	1-5,7
A	KR 10-2013-0041908 A (THERMOPLASTIQUES COUSIN-TESSIER) 25 April 2013 (2013-04-25) See entire document.	1-5,7
A	KR 10-2001-0049711 A (ADVANCED ELASTOMER SYSTEMS, L.P.) 15 June 2001 (2001-06-15) See entire document.	1-5,7



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

“D” document cited by the applicant in the international application

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

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

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

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

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

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

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

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

16 March 2022

Date of mailing of the international search report

18 March 2022

Name and mailing address of the ISA/KR

**Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon Building 4, 189 Cheongsaro, Seo-gu, Daejeon 35208**

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2021/018683

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. ☒ Claims Nos.: **6**
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2021/018683

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
KR	10-2017-0060793	A	02 June 2017	KR	10-2069828	B1	23 January 2020
KR	10-2020-0040994	A	21 April 2020	KR	10-2112590	B1	19 May 2020
JP	2001-040141	A	13 February 2001	DE	60030134	T2	09 August 2007
				EP	1209192	A1	29 May 2002
				EP	1209192	A4	29 December 2004
				EP	1209192	B1	16 August 2006
				JP	2001-011126	A	16 January 2001
				JP	2001-011239	A	16 January 2001
				JP	4078762	B2	23 April 2008
				US	6844385	B1	18 January 2005
				WO	01-00726	A1	04 January 2001
KR	10-2013-0041908	A	25 April 2013	CN	103068911	A	24 April 2013
				EP	2582753	A1	24 April 2013
				EP	2582753	B1	22 March 2017
				JP	2013-534552	A	05 September 2013
				JP	2016-029179	A	03 March 2016
				JP	6092977	B2	08 March 2017
				US	2013-0210945	A1	15 August 2013
				WO	2011-157852	A1	22 December 2011
KR	10-2001-0049711	A	15 June 2001	CN	1281484	A	24 January 2001
				CN	1281484	C	25 June 2003
				EP	1037944	A1	27 September 2000
				EP	1037944	B1	03 December 2003
				EP	1101797	A1	23 May 2001
				EP	1101797	B1	05 January 2005
				JP	2001-164049	A	19 June 2001
				JP	2001-525475	A	11 December 2001
				JP	4295917	B2	15 July 2009
				JP	4841720	B2	21 December 2011
				KR	10-0553864	B1	24 February 2006
				KR	10-0688290	B1	28 February 2007
				KR	10-2001-0032931	A	25 April 2001
				US	6020427	A	01 February 2000
				US	6207752	B1	27 March 2001
				WO	99-29773	A1	17 June 1999

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) C08J 5/02(2006.01)i; C08L 13/02(2006.01)i; C08L 9/04(2006.01)i; C08K 3/22(2006.01)i; C08K 5/1515(2006.01)i; B29C 41/14(2006.01)i; A41D 19/00(2006.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) C08J 5/02(2006.01); A41D 19/00(2006.01); B29C 41/00(2006.01); C08K 5/17(2006.01); C08L 53/00(2006.01); C08L 53/02(2006.01); C08L 9/00(2006.01); C08L 9/02(2006.01); C08L 9/04(2006.01) 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: 딥(dip), 라텍스(latex), 카르본산 변성 니트릴계 공중합체(carboxylic acid-modified nitrile-based copolymer), 가교제(crosslinking agent)		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	KR 10-2017-0060793 A (주식회사 엘지화학) 2017.06.02 청구항 1-10; 단락 [0115]; 표 1	1-5,7
A	KR 10-2020-0040994 A (금호석유화학 주식회사) 2020.04.21 전문	1-5,7
A	JP 2001-040141 A (NIPPON ZEON CO., LTD.) 2001.02.13 전문	1-5,7
A	KR 10-2013-0041908 A (씨모플라스틱 커즌-테씨에르) 2013.04.25 전문	1-5,7
A	KR 10-2001-0049711 A (어드밴스트 엘라스토머 시스템즈, 엔.피.) 2001.06.15 전문	1-5,7
☐ 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 “D” 본 국제출원에서 출원인이 인용한 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 2022년03월16일(16.03.2022)		국제조사보고서 발송일 2022년03월18일(18.03.2022)
ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578		심사관 허주형 전화번호 +82-42-481-5373

제2기재란 일부 청구항을 조사할 수 없는 경우의 의견(첫 번째 용지의 2의 계속)

PCT 제17조(2)(a)의 규정에 따라 다음과 같은 이유로 일부 청구항에 대하여 본 국제조사보고서가 작성되지 아니하였습니다.

1. ☐ 청구항:
이 청구항은 본 기관이 조사할 필요가 없는 대상에 관련됩니다. 즉,
2. ☐ 청구항:
이 청구항은 유효한 국제조사를 수행할 수 없을 정도로 소정의 요건을 충족하지 아니하는 국제출원의 부분과 관련됩니다. 구체적으로는,
3. ☒ 청구항: **6**
이 청구항은 종속청구항이나 PCT규칙 6.4(a)의 두 번째 및 세 번째 문장의 규정에 따라 작성되어 있지 않습니다.

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2017-0060793 A	2017/06/02	KR 10-2069828 B1	2020/01/23
KR 10-2020-0040994 A	2020/04/21	KR 10-2112590 B1	2020/05/19
JP 2001-040141 A	2001/02/13	DE 60030134 T2	2007/08/09
		EP 1209192 A1	2002/05/29
		EP 1209192 A4	2004/12/29
		EP 1209192 B1	2006/08/16
		JP 2001-011126 A	2001/01/16
		JP 2001-011239 A	2001/01/16
		JP 4078762 B2	2008/04/23
		US 6844385 B1	2005/01/18
		WO 01-00726 A1	2001/01/04
KR 10-2013-0041908 A	2013/04/25	CN 103068911 A	2013/04/24
		EP 2582753 A1	2013/04/24
		EP 2582753 B1	2017/03/22
		JP 2013-534552 A	2013/09/05
		JP 2016-029179 A	2016/03/03
		JP 6092977 B2	2017/03/08
		US 2013-0210945 A1	2013/08/15
		WO 2011-157852 A1	2011/12/22
KR 10-2001-0049711 A	2001/06/15	CN 1281484 A	2001/01/24
		CN 1281484 C	2003/06/25
		EP 1037944 A1	2000/09/27
		EP 1037944 B1	2003/12/03
		EP 1101797 A1	2001/05/23
		EP 1101797 B1	2005/01/05
		JP 2001-164049 A	2001/06/19
		JP 2001-525475 A	2001/12/11
		JP 4295917 B2	2009/07/15
		JP 4841720 B2	2011/12/21
		KR 10-0553864 B1	2006/02/24
		KR 10-0688290 B1	2007/02/28
		KR 10-2001-0032931 A	2001/04/25
		US 6020427 A	2000/02/01
		US 6207752 B1	2001/03/27
		WO 99-29773 A1	1999/06/17