(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2016 년 6 월 30 일 (30.06.2016)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호
WO 2016/105112 A1

(51) 국제특허분류:
C08L 9/04 (2006.01) *C08J 5/02* (2006.01)
C08L 15/00 (2006.01) *B29C 41/14* (2006.01)
C08L 29/02 (2006.01) *B29C 41/00* (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2015/014158

(22) 국제출원일: 2015 년 12 월 23 일 (23.12.2015)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2014-0186881 2014 년 12 월 23 일 (23.12.2014) KR
10-2015-0183167 2015 년 12 월 21 일 (21.12.2015) KR

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

(72) 발명자: **조원태 (JOE, Won Tae)**; 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원 내, Daejeon (KR). **김현우 (KIM, Hyun Woo)**; 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원 내, Daejeon (KR). **여승욱 (YEU, Seung Uk)**; 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원 내, Daejeon (KR). **양승훈 (YANG, Seung Hun)**; 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원 내, Daejeon (KR). **김지현 (KIM, Ji Hyun)**; 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원 내, Daejeon (KR).

(74) 대리인: **특허법인 태평양 (BAE, KIM & LEE IP GROUP)**; 06626 서울시 서초구 강남대로 343, 11 층, 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, 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, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:
— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

WO 2016/105112 A1

(54) **Title**: LATEX COMPOSITION FOR DIP MOLDING AND DIP MOLDED ARTICLE PRODUCED THEREFROM

(54) **발명의 명칭** : 딥 성형용 라텍스 조성물 및 이로부터 제조된 딥 성형품

(57) **Abstract**: The present invention provides a latex composition for dip molding, comprising: 100 parts by weight of a nitrile based hybrid latex comprising a first latex and a second latex which have different glass transition temperatures; and 2 to 8 parts by weight of an ion conducting polymer, which has a weight average molecular weight of 400 to 1000. The latex composition for dip molding has excellent low-temperature stability, and a dip molded article produced using the same has excellent tensile strength and elongation, and has improved wearability due to a decreased modulus, and thus can be easily applied to industries requiring the same.

(57) **요약서**: 본 발명은 유리전이온도가 서로 다른 제 1 라텍스 및 제 2 라텍스를 포함하는 니트릴계 혼성라텍스 100 중량부; 및 중량평균분자량이 400 내지 1000 인 이온전도성 고분자 2 내지 8 중량부;를 포함하는 딥 성형용 라텍스 조성물을 제공한다. 상기 딥 성형용 라텍스 조성물은 저온 안정성이 우수하고, 이를 이용하여 제조한 딥 성형품은 인장강도와 신장율이 우수하고, 모듈러스 감소로 인한 착용감 개선으로 이를 필요로 하는 산업에 용이하게 적용될 수 있다.

명세서

발명의 명칭: 딥 성형용 라텍스 조성물 및 이로부터 제조된 딥 성형품

기술분야

[1] 관련출원과의 상호인용

[2] 본 출원은 2014년 12월 23일자 한국 특허 출원 제10-2014-0186881호 및 2015년 12월 21일자 한국 특허 출원 제10-2015-0183167호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.

[3]

[4] 기술분야

[5] 본 발명은 니트릴계 혼성라텍스를 포함하는 딥 성형용 라텍스 조성물 및 이로부터 제조된 모듈러스 감소로 착용감이 개선됨과 동시에 인장강도 및 신장율이 높은 딥 성형품에 관한 것이다.

[6]

배경기술

[7] 전통적으로 산업용, 의료용, 식품용 장갑 및 풍선 등 신축성을 필요로 하는 제품들의 원료로는 천연고무가 주로 사용되어 왔다. 하지만 천연고무가 일부 사용자들에게 심각한 단백질 알레르기를 일으키는 등의 부작용을 초래하면서 빠르게 니트릴 고무로 대체되어 가고 있다.

[8] 또한, 니트릴 고무는 높은 내유성이 있어 유기용제를 다루는 작업용 장갑이나 의료용, 식품용 장갑에서 많이 사용되며 천연제품에 비해 주사 바늘 등에 의해 잘 뚫리지 않는 특성이 있어 메스나 주사바늘을 취급하는 의료인들에게 사용이 적합하다.

[9] 최근에는 천연고무의 불안정한 수급으로 인해 많은 장갑 제조회사들이 천연고무 장갑 생산 라인을 니트릴 장갑 생산 라인으로 전환하고 있으며, 안전에 대한 인식이 높아지면서 니트릴 일회용 장갑의 사용이 늘어나는 추세이다.

[10] 이런 흐름에 맞추어 장갑 제조회사들은 장갑 생산의 생산성을 높이기 위해 얇으면서도 잘 찢어지지 않는 장갑을 제조하는 것을 목표로 하고 있으며, 니트릴 장갑의 생산 초기부터 높은 인장강도를 갖고 내구성이 우수한 장갑을 만들 수 있는 딥 성형용 라텍스를 꾸준히 요구하고 있다.

[11] 한편, 장갑을 사용하는 데에 있어 사용자가 고려하는 점 중 또 다른 하나는 착용감이다. 그러나, 니트릴계 고무장갑의 경우, 천연 고무로 제조된 장갑에 비하여 모듈러스(modulus)가 상대적으로 높아 착용감이 천연 고무로 제조된 장갑에 비해 좋지 못한 상황이다.

[12] 이렇듯 니트릴계 고무장갑의 제조기술에서 장갑의 인장강도와 내구성 등의

품질 증가에 대한 니즈는 예전부터 지속적으로 이어지고 있으며 더 나아가 편안한 착용감을 주는 장갑을 요구하고 있는 실정이다. 따라서 높은 인장강도와 내구성, 신장력을 가지면서 낮은 모듈러스로 편안한 착용감을 주는 딥 성형용 라텍스 조성물이 필요하다.

[13]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[14] 본 발명의 목적은 니트릴계 혼성라텍스에 이온전도성 고분자를 첨가하여 저온 안정성이 개선된 딥 성형용 라텍스 조성물을 제공하고자 함이며, 이를 통해, 내구성 및 인장강도가 우수하면서도, 모듈러스를 낮추어 착용감이 크게 개선된 딥 성형품을 제공하고자 함이다.

[15]

과제 해결 수단

[16] 상기의 과제를 해결하기 위하여, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 유리전이온도가 서로 다른 제1 라텍스 및 제2 라텍스를 포함하는 니트릴계 혼성라텍스 100 중량부; 및 중량평균분자량이 400 내지 1000인 이온전도성 고분자 2 내지 8 중량부;를 포함하는 딥 성형용 라텍스 조성물이 제공된다.

[17] 상기 제1라텍스는 유리전이온도가 -50 내지 -25℃이고, 상기 제2라텍스는 유리전이온도가 -25 내지 -15℃인 것일 수 있다.

[18] 상기 제1라텍스는 평균 입경이 90 내지 200 nm이고, 상기 제2라텍스는 평균 입경이 100 내지 200 nm인 것일 수 있다.

[19] 상기 혼성라텍스는, 제1라텍스 30 내지 80 중량% 및 제2라텍스 20 내지 70 중량%를 포함하는 것일 수 있다.

[20] 상기 이온전도성 고분자는 중량평균분자량이 550 내지 650인 것일 수 있다.

[21] 상기 이온전도성 고분자는 폴리에틸렌글리콜, 폴리에틸렌옥사이드, 폴리프로필렌글리콜 및 폴리에틸렌글리콜 메타크릴레이트로 이루어진 군에서 선택된 1 종 이상인 것일 수 있다.

[22] 상기 이온전도성 고분자는 폴리에틸렌글리콜, 폴리에틸렌옥사이드 또는 이들의 혼합물인 것일 수 있다.

[23] 상기 이온전도성 고분자는 수계용매에 농도 5 내지 20%로 희석된 것일 수 있다.

[24] 상기 이온전도성 고분자는 유리전이온도가 -45 내지 -35℃ 인 것을 포함할 수 있다.

[25] 상기 딥 성형용 라텍스 조성물은 pH가 8 내지 12인 것을 포함할 수 있다.

[26] 상기 딥 성형용 라텍스 조성물은 고형분의 농도가 10 내지 40 중량%인 것일 수 있다.

[27]

[28] 상기의 과제를 해결하기 위하여, 본 발명의 다른 일 실시예에 따르면, 유리전이온도가 서로 다른 제1라텍스 및 제2라텍스를 각각 제조하는 단계; 상기 제1라텍스 및 제2라텍스에 중량평균분자량이 400 내지 1000인 이온전도성 고분자를 각각 혼합하여 제1라텍스 조성물 및 제2라텍스 조성물을 제조하는 단계; 및 상기 제1라텍스 조성물 및 제2라텍스 조성물을 블렌딩하여 니트릴계 혼성라텍스 조성물을 제조하되, 상기 니트릴계 혼성라텍스가 100 중량부 및 상기 중량평균분자량이 400 내지 1000인 이온전도성 고분자 1 내지 8 중량부가 되도록 블렌딩하는 것인 단계;를 포함하는 딥 성형용 라텍스 조성물의 제조방법이 제공된다.

[29] 상기 니트릴계 혼성라텍스는, 유리전이온도가 -50 내지 -25℃인 제1라텍스 30 내지 80 중량% 및 유리전이온도가 -25 내지 -15℃인 제2라텍스 20 내지 70 중량%를 포함하는 것일 수 있다.

[30] 상기 이온전도성 고분자는 폴리에틸렌글리콜, 폴리에틸렌옥사이드 또는 이들의 혼합물인 것일 수 있다.

[31] 상기 제1라텍스 및 제2라텍스를 각각 제조하는 단계는, 공액디엔계 단량체 40 내지 89 중량%, 에틸렌성 불포화 니트릴계 단량체 10 내지 50 중량% 및 에틸렌성 불포화산 단량체 0.1 내지 15 중량%를 포함하는 단량체 혼합물을 제조하는 단계를 포함하는 것일 수 있다.

[32]

발명의 효과

[33] 본 발명의 딥 성형용 라텍스 조성물은 니트릴계 혼성라텍스에 이온전도성 고분자를 포함함으로써, 블렌딩시 상용성 개선으로, 상기 조성물의 저온 안정성이 크게 개선될 수 있고, 제조되는 딥 성형품의 인장강도 및 신장율 등 기계적 물성을 향상시킬 수 있고, 모듈러스의 감소로 인해 착용감이 크게 개선될 수 있다. 나아가, 카르본산 변성 니트릴계 라텍스를 2 종의 혼성라텍스로 적용할 경우, 기계적 물성 및 모듈러스를 제어할 수 있어, 용도에 맞는 타겟 제품의 생산에 유리하여 이를 이용하여 제조한 딥 성형품은 이를 필요로 하는 산업, 예컨대 고무장갑 산업 등에 용이하게 적용할 수 있다.

[34]

발명의 실시를 위한 형태

[35] 이하, 본 발명에 대한 이해를 돕기 위하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다. 본 명세서 및 청구범위에서 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니 되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다.

[36]

[37] 본 명세서에 따르면, 딥 성형품의 착용감 개선, 인장강도 향상 및 신장율 향상이라는 효과를 달성하고자 니트릴계 혼성라텍스와 특정 중량평균분자량을 갖는 이온전도성 고분자를 소정량 혼합한 딥 성형용 라텍스 조성물이 제공된다.

[38]

[39] 본 명세서의 일 실시예에 따른 딥 성형용 라텍스 조성물은, 유리전이온도가 서로 다른 제1 라텍스 및 제2 라텍스를 포함하는 니트릴계 혼성라텍스 100 중량부; 및 중량평균분자량이 400 내지 1000인 이온전도성 고분자 2 내지 8 중량부;를 포함한다.

[40] 상기 딥 성형용 라텍스 조성물은 카르본산 변성 니트릴계 라텍스를 포함할 수 있다. 상기 라텍스는, 예를 들면, 유리전이온도가 -50 내지 -15℃, 또는 -45 내지 -25℃인 라텍스를 포함할 수 있다. 상기 카르본산 변성 니트릴계 라텍스의 유리전이온도가 상기 범위를 만족할 경우, 이에 의해 제조되는 딥 성형품은 인장강도와 신장률이 우수할 수 있다. 상기 유리전이온도가 -15℃보다 높을 경우 딥 성형품 제조시 제품에 균열이 쉽게 발생할 수 있으며, -50℃보다 낮을 경우 딥 성형품 제조시 제품의 인장 강도가 현저히 저하될 수 있다.

[41] 상기 카르본산 변성 니트릴계 라텍스는, 평균 입경이 90 내지 200 nm인 것을 포함할 수 있다. 상기 카르본산 변성 니트릴계 라텍스의 평균 입경이 90 nm에 미달될 경우 라텍스 자체의 점도가 상승할 우려가 있고, 제조되는 딥 성형품이 투명해지는 품질상의 문제가 발생할 수 있다. 또한, 평균 입경이 200 nm를 초과하게 되면 라텍스 제조시 시간이 과도하게 소요되어 생산성 저하로 이어질 우려가 있고, 제조되는 성형품의 인장강도도 저하될 수 있다.

[42] 본 명세서의 일 실시예에 따르면, 상기 카르본산 변성 니트릴계 라텍스는, 유리전이온도가 서로 다른 2 종의 라텍스를 포함하는 혼성라텍스일 수 있다. 즉, 유리전이온도가 상이한 2 종의 라텍스를 일정 비율로 혼합한 혼성라텍스가 딥 성형용 라텍스 조성물에 적용될 수 있다. 라텍스를 이와 같이 2 종을 혼합하여 사용할 경우에는 제조되는 성형품의 인장강도와 신장율, 그리고 내구성 등의 물성을 보다 용이하게 제어할 수 있고, 우수한 물성을 갖게 할 수 있다.

[43] 상기 카르본산 변성 니트릴계 라텍스가 혼성라텍스일 경우, 제1라텍스는 유리전이온도가 -50 내지 -25℃일 수 있고, 제2라텍스는 유리전이온도가 -25 내지 -15℃일 수 있다. 상기 범위에서 서로 다른 유리전이온도를 갖는 2 종의 라텍스를 선택하고 제조하여 사용할 수 있다.

[44] 상기 카르본산 변성 니트릴계 라텍스가 혼성라텍스일 경우, 상기 제1라텍스는 평균 입경이 90 내지 200 nm일 수 있고, 상기 제2라텍스는 평균 입경이 100 내지 200 nm일 수 있다. 2 종의 라텍스 선정시, 서로 다른 크기의 라텍스를 선정하여 제1라텍스 및 제2라텍스로 사용될 수 있고, 또는 동일한 크기의 라텍스가 선정될 수도 있으며, 이들 라텍스들이 혼합된 것이 혼성라텍스로 적용될 수 있다. 다만, 상기 제2라텍스의 평균 입경이 200 nm를 초과할 경우 제1라텍스와 혼합되어 딥 성형품 제조시 균일한 필름이 형성되지 않을 우려가 있으며 그에 따라

인장강도가 저하될 수 있다.

[45] 상기 카르본산 변성 니트릴계 라텍스가 혼성라텍스일 경우, 2 종의 라텍스의 혼합 비율은, 제1라텍스 30 내지 80 중량% 및 제2라텍스 20 내지 70 중량%일 수 있다. 즉, 제1라텍스 및 제2라텍스가 3:7 내지 8:2의 중량비로 혼합될 수 있고, 만일 3:7의 비율보다 제1라텍스가 적게 포함될 경우 신장율이 급격히 저하될 수 있어 내구성이 떨어질 우려가 있고, 8:2의 비율보다 제1라텍스가 많이 포함될 경우에는 인장강도의 향상 정도가 미미할 수 있다.

[46] 상기 딥 성형용 라텍스 조성물은 이온전도성 고분자를 포함할 수 있으며, 함께 조성물에 혼합되는 니트릴계 혼성라텍스 100 중량부 대비, 2 내지 8 중량부의 이온전도성 고분자를 포함할 수 있다. 상기 이온전도성 고분자는 니트릴계 혼성라텍스에 가소 역할을 함으로써 제조되는 딥 성형품의 모듈러스(modulus)를 낮출 수 있어 착용감이 크게 개선될 수 있으며, 조성물 자체의 저온 안정성이 크게 개선될 수 있다.

[47] 상기 이온전도성 고분자가 8 중량부 보다 많은 양으로 혼합될 경우, 딥 성형용 라텍스 조성물 제조시 시너리시스(syneresis) 시간이 짧아져 딥 성형용 라텍스 조성물의 안정성이 감소할 수 있으며, 딥 성형품이 지나치게 끈적한 느낌을 주거나 물성이 저하될 수 있다. 상기 이온전도성 고분자가 1 내지 8 중량부 이내의 범위로 포함된다면 딥 성형용 라텍스 조성물의 저온 안정성 효과가 우수할 수 있고, 상기 카르본산 변성 니트릴계 라텍스와의 혼합 특성이 우수하여 균일한 혼합을 이룰 수 있다.

[48] 상기 이온전도성 고분자는 말단에 히드록시기를 1 이상 포함하는 고분자로서, 1차 알코올의 특성을 갖는 것이라면 특별히 제한 없이 사용될 수 있으나, 가능하다면, 폴리에틸렌글리콜, 폴리에틸렌옥사이드, 폴리프로필렌글리콜, 폴리에틸렌글리콜 메타크릴레이트 또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있으며, 바람직하게는 폴리에틸렌글리콜, 폴리에틸렌옥사이드를 사용할 수 있다.

[49] 적용될 수 있는 이온전도성 고분자의 중량평균분자량은 약 400 내지 1000일 수 있는데, 상기 이온전도성 고분자가 저분자량인 경우 말단 작용기의 반응성에 영향을 크게 받고, 고분자량인 경우 말단기의 비율이 낮아지므로 에테르성 산소 원자에 대한 수소 결합이 중요한 효과를 차지할 수 있으므로, 중량평균분자량을 적정 범위에서 조절하는 것이 중요할 수 있다.

[50] 상기 중량평균분자량이 400 내지 1000인 경우, 딥 성형용 라텍스 조성물 및 이를 이용한 딥 성형품의 물성이 개선될 수 있으며, 중량평균분자량이 400에 미달되면 상기 혼성라텍스에의 가소 기능 부여가 어려울 수 있고, 1000이 초과되면 오히려 상용성을 방해할 우려가 있다. 아울러, 중량평균분자량의 범위가 400 내지 1000인 경우에는 이온전도성 고분자의 상대습도에 따른 흡습성이 적절하여 작업성(시너리시스)이 우수할 수 있고, 다만, 상기 범위 내에서 주변 환경의 상대 습도에 따라서 중량평균분자량을 적절하게 조절하여 사용할 필요는 있다. 또한, 이에 한정되는 것은 아니지만, 상기

중량평균분자량은 550 내지 650인 것이 바람직할 수 있다.

[51] 상기 이온전도성 고분자는 수계용매에 농도 5 내지 20%로 희석된 것을 적용할 수 있다. 이온전도성 고분자에는 알코올기를 작용기로 갖고 있는 고분자가 대부분일 수 있고, 이러한 알코올기는 딥 성형용 라텍스 조성물에 함께 혼합되는 라텍스 입자를 분해할 수 있고, 그에 따라 입자간의 응집이 야기될 수 있기 때문에, 수계용매에 희석하여 사용하는 것이 바람직하다.

[52] 상기 수계용매로 사용할 수 있는 것으로서, 예컨대 탈이온수, 증류수 등의 물 종류가 적용될 수 있고, 유기용매 중에서도 수용성인 용매라면 제한 없이 적용될 수 있으나, 물 등의 수계용매를 사용하는 것이 바람직할 수 있다. 또한, 상기 이온전도성 고분자를 희석할 때에는, 그 농도를 약 5 내지 20%, 바람직하게는 8 내지 12%로 조절하는 것이 좋을 수 있다.

[53] 상기 이온전도성 고분자는 유리전이온도가 -45 내지 -35℃ 인 것을 포함하는 것일 수 있으나, 본 명세서에 따른 딥 성형용 라텍스 조성물에 포함되는 이온전도성 고분자를 선택함에 있어서, 이온전도성 고분자의 유리전이온도는 크게 제한되지 않는다. 즉, 이온전도성 고분자의 유리전이온도가 상기 범위일 경우 카르본산 변성 니트릴계 라텍스와 혼합하여 조성물을 이룰 때에, 조성물의 유리전이온도를 -15℃ 이하로 낮추어 주고, 평균 입경을 90 nm 이상으로 조절해 주는 역할을 할 수 있다. 이는 이온전도성 고분자는 일반적으로 흡습성이 우수하여 라텍스와의 조성물(컴파운드) 형성시 혼합 특성이 우수하기 때문일 수 있다.

[54] 상기 딥 성형용 라텍스 조성물은 pH가 8 내지 12일 수 있다. 상기 pH가 8 내지 12의 범위를 벗어날 경우에는 상기 딥 성형용 라텍스 조성물의 안정성이 저하될 우려가 있으며, 바람직하게는 9 내지 11, 더 바람직하게는 9.1 내지 10.8일 수 있다.

[55] 상기 딥 성형용 라텍스 조성물은, 고형분의 농도가 10 내지 40 중량%일 수 있다. 고형분의 농도가 10 중량% 미만일 경우 딥 성형용 라텍스 조성물의 운송 효율이 저하되어 생산성이 낮아질 수 있고, 고형분의 농도가 40 중량%를 초과하면 조성물의 점도를 상승시켜, 고화되거나 응집 현상이 일어나는 등의 저장 안정성에 문제가 발생할 수 있다. 이러한 문제를 방지하기 위해서는 고형분의 농도는 10 내지 40 중량%인 것이 좋고, 15 내지 35 중량%일 수 있으며, 18 내지 33 중량%일 수 있다.

[56] 상기 딥 성형용 라텍스 조성물은, 첨가제를 더 포함할 수 있으며, 상기 첨가제를 더 투여하여 딥 성형용 라텍스 조성물의 점도, pH 등의 물성을 세밀하게 제어할 수 있고, 필요에 따라 원하는 용도 등에 적절한 조성물을 구성할 수 있다.

[57] 상기 첨가제는, 예컨대, 가황제, 가황촉진제, 이온성 가교제, 안료, 충전재, 증점제, pH 조절제 또는 이들의 혼합물 등이 적용될 수 있다.

[58] 상기 가황제는, 딥 성형용 라텍스 조성물에 일반적으로 포함될 수 있는 것이라면 특별한 제한 없이 사용할 수 있으며, 예컨대, 분말 유황, 침강 유황,

콜로이드 유황, 표면처리 유황, 불용성 유황, 또는 이들의 혼합물 등이 적용될 수 있고, 상기 딥 성형용 라텍스 조성물 내에 포함된 고형분 100 중량부에 대하여, 약 0.1 내지 10 중량부, 바람직하게는 1 내지 5 중량부로 포함될 수 있다.

[59] 상기 가황촉진제로는, 딥 성형용 라텍스 조성물에 통상 사용될 수 있는 것이라면 특별한 제한 없이 사용할 수 있으며, 예컨대, 2-머캅토벤조티아졸(2-mercaptobenzothiazole), 2,2-디티오비스벤조티오졸-2-설펜아미드(2,2-dithiobisbenzothiozole-2-sulfenamide), N-시클로헥실벤조티아졸-2-설펜아미드(N-cyclohexylbenzothiazole-2-sulfenamide), 2-오폴리노티오벤조티아졸(2-orpholinobenzothiazole), 테트라메틸티우람 모노설파이드(tetramethylthiuram monosulfide), 테트라메틸티우람 디설파이드(tetramethylthiuram desulfide), 징크 디에틸디티오카바메이트(zinc diethyldithiocarbamate), 징크 디-n-부틸-디티오카바메이트(zinc di-n-buthyl-dithiocarbamate), 디페닐구아니(diphenylguanidine), 디-o-톨리구아니딘(di-o-tolyguanidine) 또는 이들의 혼합물 등이 적용될 수 있고, 상기 딥 성형용 라텍스 조성물 내에 포함된 고형분 100 중량부에 대하여, 약 0.1 내지 10 중량부, 바람직하게는 0.5 내지 5 중량부로 포함될 수 있다.

[60] 그 외 기타 이온성 가교제, 안료, 충전재, 증점제 등도 당업계에서 딥 성형용 라텍스 조성물 제조시 일반적으로 첨가될 수 있는 것이라면 필요에 따라 선택적으로 첨가할 수 있으며, 상기 pH 조절제로는 수산화 칼륨 수용액 또는 암모니아 수용액 등이 적용될 수 있다. 이 때의 pH 조절제의 농도는 약 1 내지 5%인 것을 사용하면 좋고, 이를 통해 조성물의 pH를 조절하여 조성물 자체의 안정성을 도모할 수 있다.

[61]

[62] 본 명세서의 다른 일 실시예에 따르면, 유리전이온도가 서로 다른 제1라텍스 및 제2라텍스를 각각 제조하는 단계; 상기 제1라텍스 및 제2라텍스에 중량평균분자량이 400 내지 1000인 이온전도성 고분자를 각각 혼합하여 제1라텍스 조성물 및 제2라텍스 조성물을 제조하는 단계; 및 상기 제1라텍스 조성물 및 제2라텍스 조성물을 블렌딩하여 니트릴계 혼성라텍스 조성물을 제조하되, 상기 니트릴계 혼성라텍스가 100 중량부 및 상기 중량평균분자량이 400 내지 1000인 이온전도성 고분자 1 내지 8 중량부가 되도록 블렌딩하는 것인 단계;를 포함하는 딥 성형용 라텍스 조성물의 제조방법이 제공된다.

[63] 상기 니트릴계 혼성라텍스 및 이온전도성 고분자에 관한 설명은 전술한 바와 중복되므로 그 기재를 생략한다.

[64] 상기 니트릴계 라텍스 각각을 제조하는 단계는 제1라텍스 및 제2라텍스의 단량체들을 혼합하고, 단량체들의 혼합물에 첨가제들을 투여한 후 중합 반응을 하는 단계일 수 있다.

[65] 상기 제1라텍스 및 제2라텍스를 각각 제조하는 단계는, 공액디엔계 단량체 40

내지 89 중량%, 에틸렌성 불포화 니트릴계 단량체 10 내지 50 중량% 및 에틸렌성 불포화산 단량체 0.1 내지 15 중량%를 포함하는 단량체 혼합물을 제조하는 단계를 포함할 수 있다. 이 단량체 혼합물의 각각의 성분들의 함량을 조절함으로써 제조되는 라텍스의 유리전이온도나 평균 입경이 제어될 수 있다.

[66] 상기 공액디엔계 단량체로 적용될 수 있는 화합물은, 예컨대, 1,3-부타디엔, 2,3-디메틸-1,3-부타디엔, 2-에틸-1,3-부타디엔, 1,3-펜타디엔, 이소프렌, 또는 이들의 혼합물 등일 수 있고, 바람직하게는 1,3-부타디엔 또는 이소프렌이 적용될 수 있으며, 1,3-부타디엔이 주로 사용될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[67] 상기 공액디엔계 단량체는 단량체 혼합물 총 중량 대비 40 내지 89 중량%가 포함될 수 있다. 공액디엔계 단량체의 함량이 40 중량% 미만이면 제조되는 딥 성형품의 경도가 커져 착용감이 크게 저하될 수 있고, 89 중량%를 초과할 경우 제조되는 딥 성형품의 내유성 및 인장강도가 저하될 수 있으므로, 40 내지 89 중량%를 사용하는 것이 딥 성형품의 내유성 및 인장강도 등의 물성을 향상시키고, 딥 성형품의 착용감을 좋게 하는 데에 바람직할 수 있다.

[68] 상기 공액디엔계 단량체는 바람직하게 45 내지 80 중량%, 50 내지 75 중량%로 포함될 수 있으며, 공액디엔계 단량체의 함량을 조절함으로써, 니트릴계 혼성라텍스에 포함되는 각각의 라텍스들의 유리전이온도를 제어할 수 있으므로, 적절한 함량을 조절하여 투여하는 것이 중요할 수 있다.

[69] 상기 에틸렌성 불포화 니트릴계 단량체로 적용될 수 있는 화합물은, 예컨대, 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 후마로니트릴, ?-클로로니트릴, ?-시아노 에틸 아크릴로니트릴로 또는 이들의 혼합물 등일 수 있으며, 바람직하게 아크릴로 니트릴 또는 메타크릴로니트릴이 적용될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[70] 상기 에틸렌성 불포화 니트릴계 단량체는 단량체 혼합물 총 중량 대비 10 내지 50 중량%가 포함될 수 있는데, 함량이 10 중량% 미만이면 제조되는 딥 성형품의 내유성 및 인장강도가 저하될 수 있고, 50 중량%를 초과하면 제조되는 딥 성형품의 경도가 커져 착용감이 크게 저하될 우려가 있으므로, 10 내지 50 중량%를 사용하는 것이 딥 성형품의 내유성 및 인장강도 등의 물성을 향상시키고, 딥 성형품의 착용감을 좋게 하는 데에 바람직할 수 있으며, 상기 에틸렌성 불포화 니트릴계 단량체는 바람직하게 15 내지 45 중량%, 또는 20 내지 40 중량%로 포함될 수 있다.

[71] 상기 에틸렌성 불포화산 단량체는, 예컨대, 아크릴산, 메타크릴산, 이타콘산, 말레인산 또는 푸마르산 등의에틸렌성 불포화 카르본산 단량체; 무수말레산 또는 무수 시트라콘산 등의 폴리카르본산 무수물; 스티렌 술폰산 등의 에틸렌성 불포화 술폰산 단량체; 푸마르산 모노부틸, 말레인산 모노부틸 또는 말레인산 모노-2-히드록시 프로필 등의 에틸렌성 불포화 폴리카르본산 부분 에스테르 단량체; 또는 이들의 혼합물 등이 적용될 수 있다. 이 중 바람직하게는

메타크릴산을 적용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[72] 상기 에틸렌성 불포화산 단량체는 단량체 혼합물 총 중량 대비 0.1 내지 15 중량%가 포함될 수 있는데, 함량이 0.1 중량% 미만이면 제조되는 딥 성형품의 내유성 및 인장강도가 저하될 수 있고, 15 중량%를 초과하면 제조되는 딥 성형품의 경도가 커져 착용감이 크게 저하될 우려가 있으므로, 0.1 내지 15 중량%를 사용하는 것이 딥 성형품의 내유성 및 인장강도 등의 물성을 향상시키고, 딥 성형품의 착용감을 좋게 하는 데에 바람직할 수 있으며, 상기 에틸렌성 불포화산 단량체는 바람직하게 0.5 내지 9.0 중량%, 또는 1.0 내지 8.0 중량%로 포함될 수 있다.

[73] 상기 제1라텍스 및 제2라텍스는, 선택적으로, 상기 에틸렌성 불포화 니트릴계 단량체 및 에틸렌성 불포화산 단량체와 공중합이 가능하면서도, 이와는 종류가 다른 에틸렌성 불포화 단량체를 더 포함할 수 있다.

[74] 구체적으로 예를 들면, 스티렌, 알킬 스티렌, 및 비닐 나프탈렌으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 비닐 방향족 단량체; 플루오로(fluoro) 에틸 비닐 에테르 등의 플루오로알킬비닐 에테르; (메타)아크릴아미드, N-메틸올 (메타)아크릴아미드, N,N-디메틸올 (메타)아크릴아미드, N-메톡시 메틸(메타)아크릴아미드, 및 N-프로폭시 메틸(메타)아크릴아미드로 이루어진 군으로부터 선택된 에틸렌성 불포화 아미드 단량체; 비닐 피리딘, 비닐 노보넨, 디시클로 펜타디엔, 1,4-헥사디엔 등의 비공액 디엔 단량체; (메타)아크릴산 메틸, (메타)아크릴산 에틸, (메타)아크릴산 부틸, (메타)아크릴산-2-에틸헥실, (메타)아크릴산 트리 플루오로 에틸, (메타)아크릴산 테트라 플루오로 프로필, 말레인산 디부틸, 푸마르산 디부틸, 말레인산 디에틸, (메타)아크릴산 메톡시메틸, (메타)아크릴산 에톡시에틸, (메타)아크릴산 메톡시에톡시에틸, (메타)아크릴산 시아노메틸, (메타)아크릴산 2-시아노에틸, (메타)아크릴산 1-시아노프로필, (메타)아크릴산 2-에틸-6-시아노헥실, (메타)아크릴산 3-시아노프로필, (메타)아크릴산 히드록시에틸, (메타)아크릴산 히드록시프로필, 글리시딜 (메타)아크릴레이트, 및 디메틸아미노 에틸(메타)아크릴레이트로 이루어진 군으로부터 선택된 에틸렌성 불포화 카르본산 에스테르 단량체로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 사용할 수 있다.

[75] 선택적으로 공중합시 사용될 수 있는 상기 에틸렌성 불포화 단량체는 단량체 혼합물의 총 중량의 20 중량% 이하의 양으로 사용될 수 있고, 이를 초과할 경우에는 인장강도와 부드러운 착용감 사이에서의 균형이 맞지 않아 딥 성형품의 품질이 좋지 못할 수 있다.

[76] 상기 제1라텍스 및 제2라텍스 각각을 구성하는 단량체들의 투입 방법은 특별히 한정되지 않고, 단량체 혼합물을 중합 반응기에 한꺼번에 투입하는 방법, 단량체 혼합물을 중합 반응기에 연속적으로 투입하는 방법, 또는 단량체 혼합물의 일부를 중합 반응기에 투입하고, 나머지 단량체를 중합 반응기에 연속적으로 공급하는 방법 중 어느 방법이든 적용할 수 있다.

[77] 상기 제1라텍스 및 제2라텍스를 각각 제조하는 단계는, 상기 단량체 혼합물에 유화제를 첨가하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[78] 상기 유화제로는, 예컨대, 음이온성 계면활성제, 비이온성 계면활성제, 양이온성 계면활성제, 양성 계면활성제 등을 사용할 수 있다. 이 중에서 알킬벤젠 술폰산염, 지방족 술폰산염, 고급 알코올의 황산 에스테르염, α-올레핀 술폰산염, 알킬 에테르 황산 에스테르염 또는 이들의 혼합물 등의 음이온성 계면활성제를 사용하는 것이 바람직할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[79] 상기 유화제는, 그 첨가량을 특별히 제한하는 것은 아니지만, 단량체 혼합물 100 중량부 대비, 약 0.3 내지 10 중량부, 바람직하게 0.8 내지 8 중량부, 또는 1.5 내지 6 중량부를 첨가할 수 있다. 상기 유화제를 0.3 중량부 미만의 양으로 첨가할 경우 중합 반응의 안정성이 저하될 수 있고, 10 중량부를 초과하여 첨가할 경우 조성물상에 거품이 다량 발생되어 딥 성형품 제조시 문제될 수 있다.

[80] 상기 유화제의 종류 및 함량은 니트릴계 혼성라텍스에 포함되는 각각의 라텍스들의 평균 입경을 제어하는 중요한 팩터로써, 요구되는 물성의 라텍스를 제조하기 위해서는 상기 유화제의 종류를 선택하는 것과 함량을 결정하는 것이 중요할 수 있다.

[81] 상기 제1라텍스 및 제2라텍스를 각각 제조하는 단계는, 상기 단량체 혼합물에 중합개시제를 첨가하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[82] 상기 중합개시제로는, 예컨대, 라디칼 개시제가 사용될 수 있고, 라디칼 개시제로서는 과황산나트륨, 과황산칼륨, 과황산암모늄, 과인산칼륨, 과산화수소 등의 무기 과산화물; t-부틸 퍼옥사이드, 큐멘 하이드로퍼옥사이드, 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 이소부틸레이트 등의 유기 과산화물; 아조비스 이소부티로니트릴, 아조비스-2,4-디메틸발레로니트릴, 아조비스시클로헥산 카르보니트릴, 아조비스 이소 낙산(부틸산)메틸 또는 이들의 혼합물 등이 적용될 수 있으며, 상기 라디칼 개시제 중에서 무기 과산화물이 바람직할 수 있고, 이 중에서도 과황산염이 특히 바람직할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[83] 상기 중합개시제는, 그 첨가량을 특별히 제한하는 것은 아니지만, 단량체 혼합물 100 중량부 대비, 약 0.01 내지 2 중량부, 바람직하게 0.02 내지 1.5 중량부를 첨가할 수 있다. 상기 중합개시제를 0.01 중량부 미만의 양으로 첨가할 경우 중합 반응의 속도가 과도하게 느려 반응을 완료시키기가 어려울 수 있고, 2 중량부를 초과하여 첨가할 경우 중합 속도가 과도하게 빨라 중합 반응을 조절하기가 어려울 수 있다.

[84] 상기 제1라텍스 및 제2라텍스를 각각 제조하는 단계는, 상기 단량체 혼합물에 분자량 조절제를 첨가하는 단계를 더 포함할 수 있다

[85] 상기 분자량 조절제는 α-메틸스티렌다이머, t-도데실 머캅탄, n-도데실 머캅탄, 옥틸 머캅탄 등의 머캅탄류; 사염화탄소, 염화메틸렌, 브롬화 메틸렌 등의 할로겐화 탄화수소; 테트라 에틸 티우람 다이 설파이드, 디펜타메틸렌 티우람 다이 설파이드, 디이소프로필키산토겐 다이 설파이드 등의 함유 황 화합물 등을 들 수 있다. 상기 분자량 조절제는 단독으로 또는 2종 이상을 조합시켜 사용할 수 있으며, 이들 중에서 머캅탄류가 바람직할 수 있고, t-도데실 머캅탄이 보다 바람직하게 사용될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[86] 상기 분자량 조절제는, 그 첨가량을 특별히 제한하는 것은 아니지만, 단량체 혼합물 100 중량부 대비, 약 0.1 내지 2.0 중량부, 바람직하게 0.2 내지 1.5 중량부, 또는 0.3 내지 1.0 중량부를 첨가할 수 있다. 상기 분자량 조절제를 0.1 중량부 미만의 양으로 첨가할 경우 딥 성형품의 물성이 현저하게 저하될 수 있고, 2.0 중량부를 초과하여 첨가할 경우 중합 반응의 안정성이 저하도리 수 있다.

[87] 상기 제1라텍스 및 제2라텍스를 각각 제조하는 단계는, 상기 단량체 혼합물에 부첨가제를 투입하는 단계를 더 포함할 수 있고, 상기 부첨가제로는, 예컨대, 활성화제, 킬레이트제, 분산제, 탈산소제, 입경조절제, 노화방지제, 산소포착제 또는 이들의 혼합물 등이 부가적으로 첨가될 수 있다.

[88] 일 예로 상기 활성화제로는, 소디움포름알데히드 설폭실레이트, 소디움에틸렌디아민 테트라아세테이트, 황산 제1철, 덱스트로오스, 피롤린산나트륨, 아황산나트륨 또는 이들의 혼합물 등이 적용될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[89] 상기 제1라텍스 및 제2라텍스를 각각 제조하는 단계는, 상기단량체 혼합물과 유화제, 분자량 조절제, 중합개시제 및 기타 부첨가제들을 첨가하여 중합 반응하는 단계를 더 포함할 수 있다. 다만, 상기 유화제, 분자량 조절제, 중합개시제 등의 물질과 상기 부첨가제, 그리고 단량체 혼합물의 투입 순서는, 단량체 혼합물을 투여한 후 중합 반응을 시작하고 첨가제들을 특정 순서로 반응 중간에 투여할 수도 있으며, 특정 첨가제는 반응 전에 투여할 수도 있는 바, 이러한 투여 순서에 특별히 제한을 두는 것은 아니다.

[90] 상기 중합 반응은 온도 10 내지 90℃에서 수행될 수 있고, 바람직하게는20 내지 80℃, 또는 25 내지 75℃에서 수행될 수 있으며, 상기 중합 반응을 정지할 때의 전환율은 구체적으로는 90% 이상, 더욱 구체적으로는 93% 이상일 수 있다.

[91] 이와 같이, 중합 반응이 종료된 후에는 미반응 모노머를 제거하고 고형분 농도와 pH를 조절하여 카르본산 변성 니트릴계 라텍스를 얻을 수 있다. 상기 고형분의 농도는 증류수 또는 탈이온수 등의 물을 이용하여 조절할 수 있고, 전술한 바와 같이, 고형분의 농도는 10 내지 40 중량%가 될 수 있도록 조절할 필요가 있다. 또한, 상기 pH는 전술한 바와 같이, 8 내지 12로 조절할 필요가 있으며, 이는 1 내지 5%의 수산화 칼륨 수용액 또는 암모니아수를 이용하여 조절할 수 있다.

[92] 상기와 같이 제1라텍스 및 제2라텍스가 제조되면, 제1라텍스 및 제2라텍스

각각에 이온전도성 고분자와 혼합하고, 블렌딩하여 혼성라텍스 조성물을 제조할 수 있다.

[93] 즉, 유리전이온도가 -50 내지 -25℃이고, 평균 입경이 90 내지 200 nm인 제1라텍스를 제조하고, 유리전이온도가 -25 내지 -15℃이고, 평균 입경이 100 내지 200 nm인 제2라텍스를 제조하여, 제1라텍스 30 내지 80 중량% 및 제2라텍스 20 내지 70 중량%를 혼합하여 혼성라텍스를 제조할 수 있다.

[94] 이 때에는 전술한 바와 같이, 유화제의 종류 및 함량, 공액디엔계 단량체의 함량을 적절하게 조절하여 유리전이온도 및 평균 입경을 제1라텍스와 제2라텍스에 맞게 제어하여 제조할 필요가 있다.

[95] 상기 혼성라텍스의 혼합비율에 관한 설명은 전술한 바와 중복되므로 그 기재를 생략한다.

[96] 다만, 상기 혼성라텍스 조성물을 제조하는 단계는 전술한 방법을 통해 제조된 제1라텍스 및 제2라텍스 각각을 먼저 이온전도성 고분자와 혼합하고, 제1라텍스 조성물 및 제2라텍스 조성물을 블렌딩하는 것으로 수행될 수 있다. 최종적으로 혼성라텍스 조성물에 포함되는 상기 이온전도성 고분자는, 상기 혼성라텍스 100 중량부 대비 2 내지 8 중량부일 수 있다.

[97] 상기 이온전도성 고분자의 종류, 함량의 의미 등에 관한 일체의 설명은 전술한 바와 중복되므로 그 기재를 생략한다.

[98] 상기 조성물을 제조하는 단계는, 상기 조성물에 첨가제를 투여하는 단계를 더 포함할 수 있고, 상기 첨가제는 가황제, 가황촉진제, 이온성 가교제, 안료, 충전재, 증점제 또는 이들의 혼합물 등이 적용될 수 있으며, 이에 대한 구체적인 설명은 전술한 바와 중복되므로 그 기재를 생략한다.

[99]

[100] 본 명세서의 또 다른 일 실시예에 따른 딥 성형품의 제조방법은, 전술한딥 성형용 라텍스 조성물을 딥 성형틀에 투입하고 가열하는 단계를 포함한다.

[101] 상기 딥 성형품의 제조방법은, 보다 구체적으로 (a) 딥 성형틀을 응고제 용액에 침지시켜 딥 성형틀의 표면에 응고제를 부착시키는 단계; (b) 응고제가 부착된 딥 성형틀을 전술한 딥 성형용 라텍스 조성물에 침지하여 딥 성형층을 형성하는 단계; 및 (c) 딥 성형틀에 형성된 딥 성형층을 가열 처리하여 라텍스 수지를 가교시키는 단계;를 포함할 수 있다.

[102] 상기 단계 (a)는 딥 성형틀을 응고제 용액에 담가 딥 성형틀의 표면에 응고제를 부착시키는 단계일 수 있다.

[103] 상기 응고제의 예로서는, 바륨 클로라이드, 칼슘 클로라이드, 마그네슘 클로라이드, 징크 클로라이드 및 알루미늄 클로라이드 등과 같음 금속 할라이드(halide); 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 등을 들 수 있다. 이들 중 칼슘 클로라이드와 칼슘

나이트레이트가 바람직할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[104] 상기 응고제 용액은 상기 응고제를 물, 알코올 혹은 이들의 혼합물에 용해시킨 용액일 수 있다. 상기 응고제 용액 내의 응고제의 농도는 일반적으로 5 내지 75 중량%, 구체적으로는 15 내지 55중량%, 또는 18 내지 40 중량%일 수 있다.

[105] 상기 단계 (b)는 응고제가 표면에 부착된 딥 성형틀을 전술한 딥 성형용라텍스 조성물에 침지하여 딥 성형층을 형성시키는 단계일 수 있다. 즉, 상기 응고제를 부착시킨 딥 성형틀을 딥 성형용 라텍스 조성물에 침지한 뒤, 딥 성형틀을 꺼내어 딥 성형틀 내에 딥 성형층을 형성시키는 단계일 수 있다.

[106] 상기 단계 (c) 딥 성형틀 내에 형성된 딥 성형층을 가열 처리하여 라텍스 수지를 가교시키는 단계일 수 있다.

[107] 상기 가열 처리시에는 물 성분이 먼저 증발하고 가교를 통한 경화가 행해질 수 있고, 가열 처리에 의하여 가교된 딥 성형층을 딥 성형틀로부터 벗겨내어 최종 제품으로서 딥 성형품을 얻을 수 있다.

[108] 본 명세서의 또 다른 일 실시예에 따른 딥 성형품은 전술한 바와 같은 방법을 통하여 제조되는 것이며, 예컨대, 수술용 장갑, 검사 장갑, 콘돔, 카테터(catheter), 산업용 장갑, 가정용 장갑, 건강 관리용품 등 다양한 분야에서 사용될 수 있는 장갑에 적용될 수 있으며, 얇은 재질의 부드러운 착용감이 필요한 수지 제품이라면 특별한 제한 없이 적용이 가능할 수 있다.

[109]

[110] **실시예**

[111] 이하, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본 발명의 실시예에 대하여 상세히 설명한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다.

[112]

[113] **실시예** 1

[114] 1) 혼성라텍스의 제조

[115] <제1라텍스의 제조>

[116] 교반기, 온도계, 냉각기, 질소가스의 인입구 및 단량체, 유화제, 중합반응 개시제를 연속적으로 투입할 수 있도록 장치된 10 L 고압 반응기를 질소로 치환한 후, 아크릴로니트릴 27 중량%, 1,4-부타디엔 67.5 중량% 및 메타크릴산 5.5 중량%를 혼합하여 단량체 혼합물을 제조하였다. 상기 단량체 혼합물 100 중량부에 대하여, 유화제로 알킬 벤젠 술폰산 나트륨 3.0 중량부, 분자량 조절제로 t-도데실 머캅탄 0.6 중량부 및 이온교환수 140 중량부를 투입하고 40℃까지 승온시켰다.

[117] 승온시킨 후 중합개시제인 과황산칼륨 0.25 중량부를 넣고, 중합 반응의전환율이 95%가 되었을 때, 소듐 디메틸 디티오 카바메이트 0.1 중량부를 투입하여 중합을 정지시켰다. 탈취공정을 통하여 미반응 모노머를 제거하고

암모니아수, 산화방지제, 소포제 등을 첨가하여 고형분 농도 45%와 pH 8.5의 카르본산 변성 니트릴계 제1라텍스를 얻었다.

[118] 상기 제1라텍스의 유리전이온도는 시차주사열량계(Differential Scanning Calotimetry)를 이용하여 통상의 방법에 따라 측정하였으며, 평균입경은 레이저 분산 분석기(Laser Scattering Analyzer, Nicomp)를 이용하여 통상의 방법에 따라 측정하였다. 분석 결과, 유리전이온도가 -33℃, 평균입경이 120 nm로 측정되었다.

[119]

[120] <제2라텍스의 제조>

[121] 아크릴로니트릴 29 중량%, 1,4-부타디엔 64.5 중량% 및 메타크릴산 6.5 중량%를 혼합하여 단량체 혼합물을 제조하였다. 상기 단량체 혼합물 100 중량부에 대하여, 유화제로 알킬 벤젠 술폰산 나트륨 1.5중량부, 분자량 조절제로 t-도데실 머캅탄 0.65 중량부 및 이온교환수 140 중량부를 투입하고 한 것을 제외하고는 상기 제1라텍스와 동일한 방법으로 유리전이온도가 -25℃, 평균입경이 120 nm인 제2라텍스를 제조하였다.

[122]

[123] 2) 딥 성형용 라텍스 조성물의 제조

[124] 상기 1)에서 제조된 제1라텍스 및 제2라텍스 각각에, 상기 두 라텍스를 혼합한 혼성라텍스를 기준으로 100 중량부 대비, 10%로 희석한 중량평균분자량 600의 이온전도성 고분자 폴리에틸렌글리콜(PEG)을 1 중량부씩 혼합하여 각각의 라텍스 조성물을 제조하고, 상기 두 조성물을 블렌딩하여 니트릴계 혼성라텍스 조성물을 제조하였으며(PEG는 총 2 중량부 첨가), 여기에 3% 수산화칼륨 용액 및 적정량의 2차 증류수를 더하여 고형분 농도 25%, pH 10.0의 딥 성형용 라텍스 조성물을 얻었다.

[125]

[126] 3) 딥 성형품의 제조

[127] 22 중량부의 칼슘 나이트레이트, 69.5 중량부의 증류수, 8 중량부의 칼슘 카보네이트, 0.5 중량부의 습윤제(wetting agent) (Teric 320 produced by Huntsman Corporation, Australia)를 혼합하여 응고제 용액을 만들고, 이 용액에 세라믹 몰드를 1 분간 침지한 후 80℃에서 3 분간 건조하여 응고제를 세라믹 몰드에 도포하였다.

[128] 다음에 응고제가 도포된 세라믹 몰드를 2)에서 제조한 딥 성형용 라텍스 조성물에 1분간 침지한 후, 80℃에서 1분간 건조하고, 온수에 3분간 담갔다. 다시 몰드를 80℃에서 3 분간 건조한 후 120℃에서 20분간 가교시켰다. 가교된 딥 성형층을 세라믹 몰드로부터 벗겨내어 딥 성형품을 얻었다.

[129]

[130] 실시예 2

[131] 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 제1라텍스 및 제2라텍스를 제조하고,

폴리에틸렌글리콜(PEG) 2 중량부씩을 혼합하여 각각의 조성물을 제조한 것을 제외(PEG는 총 4 중량부 첨가)하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 딥 성형용 라텍스 조성물을 제조하였다.

[132] 이어서, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 딥 성형품을 제조하였다.

[133]

[134] **실시예 3**

[135] 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 제1라텍스 및 제2라텍스를 제조하고, 폴리에틸렌글리콜(PEG) 3 중량부씩을 혼합하여 각각의 조성물을 제조한 것을 제외(PEG는 총 6 중량부 첨가)하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 딥 성형용 라텍스 조성물을 제조하였다.

[136] 이어서, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 딥 성형품을 제조하였다.

[137]

[138] **실시예 4**

[139] 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 제1라텍스 및 제2라텍스를 제조하고, 폴리에틸렌글리콜(PEG) 4 중량부씩을 혼합하여 각각의 조성물을 제조한 것을 제외(PEG는 총 8 중량부 첨가)하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 딥 성형용 라텍스 조성물을 제조하였다.

[140] 이어서, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 딥 성형품을 제조하였다.

[141]

[142] **비교예 1**

[143] 상기 실시예 1에서 제조한 제1라텍스 및 제2라텍스를 PEG 첨가 없이 블렌딩한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 딥 성형품을 제조하였다.

[144]

[145] **비교예 2**

[146] 상기 실시예 1에서 제조한 제1라텍스를 PEG 첨가 없이 단독 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 딥 성형품을 제조하였다.

[147]

[148] **비교예 3**

[149] 상기 실시예 1에서 제조한 제2라텍스를 PEG 첨가 없이 단독 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 딥 성형품을 제조하였다.

[150]

[151] **평가 항목**

[152] 1) 저온 안정성

[153] 상기 실시예 1 내지 4와 비교예 1에서 제조한 딥 성형용 라텍스 조성물 각각 100 g씩을 폴리에틸렌 병에 담고 밀봉한 후, 4℃의 저온시약용 냉장고에 24 시간 동안 보관하였다. 24 시간 경과 후, 325 sus mesh로 상기 딥 성형용 라텍스 조성물을 거른 다음 걸러진 필름과 응고물(coagulum)의 무게를 측정하였고 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[154]

[155] 2. 인장강도, 신율 및 응력

[156] 상기 실시예 1 내지 4 및 비교예 1에서 제조한 각 딥 성형품의 물성을 비교분석하기 위하여, 각 딥 성형품의 인장강도(MPa), 신장율(%), 신장율 300%에서의 응력(MPa), 신장율 500%에서의 응력(MPa) 및 내구성을 측정하였다.

[157] 상기 각각의 딥 성형품을 ASTM D-412에 따라 덤벨형상의 시편으로 제작하고, ASTM D638에 준하여 UTM(Universal Testing Machine) 장치(모델명: 4466, Instron)을 이용하여 크로스헤드 스피드(cross head speed)를 500 mm/min으로 당긴 후, 상기 각 시편이 절단되는 지점을 측정하였다. 인장강도는 하기 수학식 1에 의하여 계산하였다. 또한, 신장율(%)은 하기 수학식 2에 의하여 계산하였으며, 300%에서의 응력(MPa)은 시편이 초기 길이의 3배로 신장되었을 때의 인장강도, 500%에서의 응력(MPa)은 시편이 초기 길이의 5배로 신장되었을 때의 인장강도를 측정하였다.

[158] 일반적으로, 상기 인장강도와 신장율은 높을수록 딥 성형품의 품질이 우수하고, 특정 신장율에서의 응력 값이 낮을수록 딥 성형품의 촉감이 좋아져 품질이 우수하다.

[159] [수학식 1]

[160]

$$\text{Tensile strength}(kgf/mm^2) = \frac{\text{Load value}(kgf)}{\text{Thickness}(mm) \times \text{Width}(mm)}$$

[161] [수학식 2]

[162]

$$\text{Elongation percentage}(\%) = \frac{\text{Length after elongation}}{\text{Initial length}} \times 100$$

[163] 상기의 결과들은 하기 표 1에 나타내었다.

[164]

[165] 3) 시너리시스(synerisis)

[166] 전술한 딥 성형품의 제조방법에 따른 공정 과정에 있어서, 단계 (c)의 가열 처리시 하방을 향하고 있는 딥 성형품에서 수분이 떨어지는 시점을 파악하는 것으로서, 떨어지는 시점이 빠른 경우에는 오븐의 온도 저하 및 라텍스 수지의 고형분의 변화를 줄 수 있기 때문에 작업성에 영향을 미칠 수 있으므로, 시너리시스 값이 낮을수록 작업성이 저하될 수 있음을 의미할 수 있다.

[167]

[168] **평가 결과**

[169] 상기 실시예 1 내지 4의 제품에 대한 평가 항목에 따른 결과를 하기 표 1에 정리하였다.

[170] [표1]

	PEG	인장강도(MPa)	신장률(%)	300%에서의 응력(MPa)	500%에서의 응력(MPa)	Synerisis (Sec)	저온안정성 C.G(ppm)
실시예 1	2	32.8	610	5.6	17.2	83	23
실시예 2	4	34.4	610	5.1	14.6	90	13
실시예 3	6	34.5	616	4.9	14.3	96	28
실시예 4	8	35.0	623	4.3	13.0	101	19
비교예 1	-	32.0	549	6.8	19.0	88	58
비교예 2	-	31.8	611	6.0	15.2	76	-
비교예 3	-	34.3	547	7.0	20.9	99	-

[171]

[172] 상기 표 1의 결과를 참조하면, 2 종의 카르본산 변성 니트릴계 라텍스 각각에 PEG 첨가 후 블렌딩으로 제조된 실시예 1 내지 4의 딥 성형품은 비교예 1 내지 3의 딥 성형품에 비하여 인장강도가 개선되었음을 확인할 수 있으며, 모듈러스(modulus) 감소와 연신율(elelongation) 증가를 통해 신장률과 응력이 개선되어 착용감이 우수하다는 점을 알 수 있다. 또한, 작업성(시너리시스)과 저온 안정성 개선에도 효과가 상당함을 확인할 수 있다. 이를 통해, 혼성라텍스는 PEG의 첨가로 인하여 상용성이 강화될 수 있고, 이에 블렌딩된 혼성라텍스의 물성을 극대화 할 수 있음을 확인하였다.

[173]

[174] 이상에서 본 발명의 바람직한 실시예에 대하여 상세하게 설명하였지만 본 발명의 권리범위는 이에 한정되는 것은 아니고 다음의 청구범위에서 정의하고 있는 본 발명의 기본 개념을 이용한 당업자의 여러 변형 및 개량 형태 또한 본 발명의 권리범위에 속하는 것이다.

청구범위

[청구항 1] 유리전이온도가 서로 다른 제1 라텍스 및 제2 라텍스를 포함하는 니트릴계 혼성라텍스 100 중량부; 및 중량평균분자량이 400 내지 1000인 이온전도성 고분자 1 내지 8 중량부;를 포함하는 딥 성형용 라텍스 조성물.

[청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 제1라텍스는 유리전이온도가 -50 내지 -25℃이고, 상기 제2라텍스는 유리전이온도가 -25 내지 -15℃인 것인 딥 성형용 라텍스 조성물.

[청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 제1라텍스는 평균 입경이 90 내지 200 nm이고, 상기 제2라텍스는 평균 입경이 100 내지 200 nm인 것인 딥 성형용 라텍스 조성물.

[청구항 4] 제1항에 있어서,
상기 혼성라텍스는, 제1라텍스 30 내지 80 중량% 및 제2라텍스 20 내지 70 중량%를 포함하는 것인 딥 성형용 라텍스 조성물.

[청구항 5] 제1항에 있어서,
상기 이온전도성 고분자는 중량평균분자량이 550 내지 650인 것인 딥 성형용 라텍스 조성물.

[청구항 6] 제1항에 있어서,
상기 이온전도성 고분자는 폴리에틸렌글리콜, 폴리에틸렌옥사이드, 폴리프로필렌글리콜 및 폴리에틸렌글리콜 메타크릴레이트로 이루어진 군에서 선택된 1 종 이상인 것인 딥 성형용 라텍스 조성물.

[청구항 7] 제1항에 있어서,
상기 이온전도성 고분자는 폴리에틸렌글리콜, 폴리에틸렌옥사이드 또는 이들의 혼합물인 것인 딥 성형용 라텍스 조성물.

[청구항 8] 제1항에 있어서,
상기 이온전도성 고분자는 수계용매에 농도 5 내지 20%로 희석된 것인 딥 성형용 라텍스 조성물.

[청구항 9] 제1항에 있어서,
상기 이온전도성 고분자는 유리전이온도가 -45 내지 -35℃ 인 것을 포함하는 것인 딥 성형용 라텍스 조성물.

[청구항 10] 제1항에 있어서,
상기 딥 성형용 라텍스 조성물은 pH가 8 내지 12인 것을 포함하는 것인 딥 성형용 라텍스 조성물.

[청구항 11] 제1항에 있어서,
상기 딥 성형용 라텍스 조성물은 고형분의 농도가 10 내지 40 중량%인 것인 딥 성형용 라텍스 조성물.

[청구항 12] 제1항에 있어서,

상기 딥 성형용 라텍스 조성물은 첨가제를 더 포함하고, 상기 첨가제는 가황제, 가황촉진제, 이온성 가교제, 안료, 충전재, 증점제, pH 조절제 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나를 포함하는 것인 딥 성형용 라텍스 조성물.

[청구항 13] 유리전이온도가 서로 다른 제1라텍스 및 제2라텍스를 각각 제조하는 단계;

상기 제1라텍스 및 제2라텍스에 중량평균분자량이 400 내지 1000인 이온전도성 고분자를 각각 혼합하여 제1라텍스 조성물 및 제2라텍스 조성물을 제조하는 단계;

상기 제1라텍스 조성물 및 제2라텍스 조성물을 블렌딩하여 니트릴계 혼성라텍스 조성물을 제조하되, 상기 니트릴계 혼성라텍스가 100 중량부 및 상기 중량평균분자량이 400 내지 1000인 이온전도성 고분자 1 내지 8 중량부가 되도록 블렌딩하는 것인 단계;를 포함하는 딥 성형용 라텍스 조성물의 제조방법.

[청구항 14] 제13항에 있어서,

상기 니트릴계 혼성라텍스는, 유리전이온도가 -50 내지 -25℃인 제1라텍스 30 내지 80 중량% 및 유리전이온도가 -25 내지 -15℃인 제2라텍스 20 내지 70 중량%를 포함하는 것인 딥 성형용 라텍스 조성물의 제조방법.

[청구항 15] 제13항에 있어서,

상기 이온전도성 고분자는 폴리에틸렌글리콜, 폴리에틸렌옥사이드 또는 이들의 혼합물인 것인 딥 성형용 라텍스 조성물의 제조방법.

[청구항 16] 제13항에 있어서,

상기 제1라텍스 및 제2라텍스를 각각 제조하는 단계는,

공액디엔계 단량체 40 내지 89 중량%, 에틸렌성 불포화 니트릴계 단량체 10 내지 50 중량% 및 에틸렌성 불포화산 단량체 0.1 내지 15 중량%를 포함하는 단량체 혼합물을 제조하는 단계를 포함하는 것인 딥 성형용 라텍스 조성물의 제조방법.

[청구항 17] 제16항에 있어서,

상기 공액디엔계 단량체는 1,3-부타디엔, 2,3-디메틸-1,3-부타디엔, 2-에틸-1,3-부타디엔, 1,3-펜타디엔, 이소프렌 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나를 포함하는 것인 딥 성형용 라텍스 조성물의 제조방법.

[청구항 18] 제16항에 있어서,

상기 에틸렌성 불포화 니트릴계 단량체는 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 후마로니트릴, ?-클로로니트릴, ?-시아노 에틸 아크릴로니트릴로 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나를 포함하는 것인 딥 성형용 라텍스 조성물의 제조방법.

[청구항 19] 제16항에 있어서,
상기 에틸렌성 불포화산 단량체는 아크릴산, 메타크릴산, 이타콘산, 말레인산, 푸마르산, 무수말레산, 무수 시트라콘산, 스티렌 술폰산, 푸마르산 모노부틸, 말레인산 모노부틸, 말레인산 모노-2-히드록시 프로필 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나를 포함하는 것인 딥 성형용 라텍스 조성물의 제조방법.

[청구항 20] 제16항에 있어서,
상기 제1라텍스 및 제2라텍스를 각각 제조하는 단계는,
상기 단량체 혼합물에 유화제를 첨가하는 단계를 더 포함하고, 상기 유화제는 알킬벤젠 술폰산염, 지방족 술폰산염, 고급 알코올의 황산 에스테르염, α-올레핀 술폰산염, 알킬 에테르 황산 에스테르염 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나를 포함하는 것인 딥 성형용 라텍스 조성물의 제조방법.

[청구항 21] 제16항에 있어서,
상기 제1라텍스 및 제2라텍스를 각각 제조하는 단계는,
상기 단량체 혼합물에 분자량 조절제를 첨가하는 단계를 더 포함하고, 상기 분자량 조절제는 α-메틸스티렌다이머, t-도데실 머캅탄, n -도데실 머캅탄, 옥틸 머캅탄, 사염화탄소, 염화메틸렌, 브롬화 메틸렌, 테트라에틸 티우람 다이 설파이드, 디펜타메틸렌 티우람 다이 설파이드, 디이소프로필키산토겐 다이 설파이드 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나를 포함하는 것인 딥 성형용 라텍스 조성물의 제조방법.

[청구항 22] 제16항에 있어서,
상기 제1라텍스 및 제2라텍스를 각각 제조하는 단계는,
상기 단량체 혼합물에 중합개시제를 첨가하는 단계를 더 포함하고, 상기 중합개시제는 과황산나트륨, 과황산칼륨, 과황산암모늄, 과인산칼륨, 과산화수소, t-부틸 퍼옥사이드, 큐멘 하이드로퍼옥사이드, 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 이소부틸레이트, 아조비스 이소부티로니트릴, 아조비스-2,4-디메틸발레로니트릴, 아조비스시클로헥산 카르보니트릴, 아조비스 이소 낙산(부틸산)메틸 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나를 포함하는 것인 딥 성형용 라텍스 조성물의 제조방법.

[청구항 23] 제16항에 있어서,
상기 제1라텍스 및 제2라텍스를 각각 제조하는 단계는,
상기 단량체 혼합물에 부첨가제를 투입하는 단계를 더 포함하고, 상기 부첨가제는 활성화제, 킬레이트제, 분산제, 탈산소제, 입경조절제,

노화방지제, 산소포착제 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나를 포함하는 것인 딥 성형용 라텍스 조성물의 제조방법.

[청구항 24] 제16항에 있어서,
상기 제1라텍스 및 제2라텍스를 각각 제조하는 단계는,
상기 단량체 혼합물을 중합 반응하는 단계를 더 포함하고, 상기 중합 반응은 온도 10 내지 90℃에서 수행되는 것인 딥 성형용 라텍스 조성물의 제조방법.

[청구항 25] 제24항에 있어서,
상기 중합 반응의 전환율은 90% 이상인 것인 딥 성형용 라텍스 조성물의 제조방법.

[청구항 26] 제13항에 있어서,
상기 혼성라텍스 조성물을 제조하는 단계는,
상기 혼성라텍스 조성물에 첨가제를 투여하는 단계를 더 포함하고, 상기 첨가제는 가황제, 가황촉진제, 이온성 가교제, 안료, 충전재, 증점제 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나를 포함하는 것인 딥 성형용 라텍스 조성물의 제조방법.

[청구항 27] 제1항에 기재된 딥 성형용 라텍스 조성물을 딥 성형틀에 투입하고 가열하는 단계를 포함하는 딥 성형품의 제조방법.

[청구항 28] 제27항에 있어서,
상기 조성물을 투입하기 전에, 상기 딥 성형틀에 응고제를 부착하는 단계를 더 포함하고, 상기 응고제는 바륨 클로라이드, 칼슘 클로라이드, 마그네슘 클로라이드, 징크 클로라이드, 알루미늄 클로라이드, 바륨 나이트레이트, 칼슘 나이트레이트, 징크 나이트레이트, 바륨 아세테이트, 칼슘 아세테이트, 징크 아세테이트, 칼슘 설페이트, 마그네슘 설페이트, 알루미늄 설페이트 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나를 포함하는 것인 딥 성형품의 제조방법.

[청구항 29] 제27항에 기재된 방법으로 제조된 딥 성형품.

[청구항 30] 제29항에 있어서,
상기 딥 성형품은 수술용 장갑, 검사 장갑, 콘돔, 카테터(catheter), 산업용 장갑, 가정용 장갑, 건강 관리용품 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나를 포함하는 것인 딥 성형품.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2015/014158

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L 9/04(2006.01)i, C08L 15/00(2006.01)i, C08L 29/02(2006.01)i, C08J 5/02(2006.01)i, B29C 41/14(2006.01)i, B29C 41/00(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)

C08L 9/04; C09D 113/02; A41D 19/015; B32B 1/10; C08L 25/14; C08J 7/04; C08F 228/02; C08F 236/04; C08L 71/02; C08L 15/00; C08L 29/02; C08J 5/02; B29C 41/14; B29C 41/00

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: nitrile-based, latex, dip molding, ionic conduction, polymer, polyethyleneglycol, unsaturated acid

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0594410 A2 (THE MALAYSIAN RUBBER PRODUCERS' RESEARCH ASSOCIATION) 27 April 1994 See column 2, lines 31-36, column 3, line 7-column 4, line 5, column 5, lines 36-48; and claims 1, 7, 10, 13.	1-30
A	KR 10-2010-0133638 A (LG CHEM. LTD.) 22 December 2010 See abstract; paragraphs [40]-[44], [47]-[48]; and claims 1-5, 7-9, 11-12.	1-30
A	US 6391409 B1 (YEH, Yun - Siung Tony et al.) 21 May 2002 See column 6, lines 19-25; and claims 1, 8, 10-11, 14.	1-30
A	US 6403706 B1 (WANG, James H. et al.) 11 June 2002 See abstract; and claims 1-2, 5, 8.	1-30
A	KR 10-2013-0056505 A (LG CHEM. LTD.) 30 May 2013 See abstract; paragraphs [32]-[33], [35], [37]-[38], [43]; and claims 1-6, 16, 18.	1-30

☐ 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
07 APRIL 2016 (07.04.2016)	**08 APRIL 2016 (08.04.2016)**

Name and mailing address of the ISA/KR	Authorized officer
Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701, Republic of Korea Facsimile No. 82-42-472-7140	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/KR2015/014158

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
EP 0594410 A2	27/04/1994	DE 69312853 D1	11/09/1997
		DE 69312853 T2	27/11/1997
		EP 0594410 A3	22/02/1995
		EP 0594410 B1	06/08/1997
		ES 2105127 T3	16/10/1997
		GB 9222292 D0	09/12/1992
		US 05670263 A	23/09/1997
KR 10-2010-0133638 A	22/12/2010	CN 102459370 A	16/05/2012
		CN 102459370 B	19/03/2014
		KR 10-1297871 B1	19/08/2013
		US 2012-0149859 A1	14/06/2012
		US 2014-0329956 A1	06/11/2014
		US 8835552 B2	16/09/2014
		WO 2010-143912 A2	16/12/2010
		WO 2010-143912 A3	14/04/2011
US 6391409 B1	21/05/2002	AT 451852 T	15/01/2010
		AU 1011202 A	20/03/2003
		AU 2000-29842 A1	29/08/2000
		AU 2000-29842 B2	21/10/2004
		AU 2002-10112 A1	20/03/2003
		CA 2370505 A1	17/08/2000
		DE 60043532 D1	28/01/2010
		EP 1143817 A1	17/10/2001
		EP 1143817 B1	16/12/2009
		ES 2339101 T3	17/05/2010
		PT 1143817 E	16/03/2010
		TW 225824 A	01/01/2005
		TW I225824 B	01/01/2005
		US 6673404 B1	06/01/2004
		WO 2000-047070 A1	17/08/2000
US 6403706 B1	11/06/2002	MX PA02000508 A	17/09/2002
KR 10-2013-0056505 A	30/05/2013	CN 103930479 A	16/07/2014
		JP 2014-530289 A	17/11/2014
		KR 10-1424856 B1	04/08/2014
		US 2014-0302265 A1	09/10/2014
		WO 2013-077585 A1	30/05/2013

국제조사보고서

국제출원번호
PCT/KR2015/014158

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C08L 9/04(2006.01)i, C08L 15/00(2006.01)i, C08L 29/02(2006.01)i, C08J 5/02(2006.01)i, B29C 41/14(2006.01)i, B29C 41/00(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)
C08L 9/04; C09D 113/02; A41D 19/015; B32B 1/10; C08L 25/14; C08J 7/04; C08F 228/02; C08F 236/04; C08L 71/02; C08L 15/00; C08L 29/02; C08J 5/02; B29C 41/14; B29C 41/00

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: 니트릴계, 라텍스, 딥 성형용, 이온전도성, 고분자, 폴리에틸렌글리콜, 불포화 산

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	EP 0594410 A2 (THE MALAYSIAN RUBBER PRODUCERS' RESEARCH ASSOCIATION) 1994.04.27 컬럼 2, 라인 31-36,컬럼 3, 라인 7 - 컬럼 4, 라인 5, 컬럼 5, 라인 36-48; 및 청구항 1, 7, 10, 13 참조.	1-30
A	KR 10-2010-0133638 A (주식회사 엘지화학) 2010.12.22 요약; 단락 [40]-[44], [47]-[48]; 및 청구항 1-5, 7-9, 11-12 참조.	1-30
A	US 6391409 B1 (YEH, YUN-SIUNG TONY 등) 2002.05.21 컬럼 6, 라인 19-25; 및 청구항 1, 8, 10-11, 14 참조.	1-30
A	US 6403706 B1 (WANG, JAMES H. 등) 2002.06.11 요약; 및 청구항 1-2, 5, 8 참조.	1-30
A	KR 10-2013-0056505 A (주식회사 엘지화학) 2013.05.30 요약; 단락 [32]-[33], [35], [37]-[38], [43]; 및 청구항 1-6, 16, 18 참조.	1-30

☐ 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
2016년 04월 07일 (07.04.2016)	2016년 04월 08일 (08.04.2016)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소
대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사)
팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관
김연경
전화번호 +82-42-481-3325

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2015/014158

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
EP 0594410 A2	1994/04/27	DE 69312853 D1	1997/09/11
		DE 69312853 T2	1997/11/27
		EP 0594410 A3	1995/02/22
		EP 0594410 B1	1997/08/06
		ES 2105127 T3	1997/10/16
		GB 9222292 D0	1992/12/09
		US 05670263 A	1997/09/23
KR 10-2010-0133638 A	2010/12/22	CN 102459370 A	2012/05/16
		CN 102459370 B	2014/03/19
		KR 10-1297871 B1	2013/08/19
		US 2012-0149859 A1	2012/06/14
		US 2014-0329956 A1	2014/11/06
		US 8835552 B2	2014/09/16
		WO 2010-143912 A2	2010/12/16
		WO 2010-143912 A3	2011/04/14
US 6391409 B1	2002/05/21	AT 451852 T	2010/01/15
		AU 1011202 A	2003/03/20
		AU 2000-29842 A1	2000/08/29
		AU 2000-29842 B2	2004/10/21
		AU 2002-10112 A1	2003/03/20
		CA 2370505 A1	2000/08/17
		DE 60043532 D1	2010/01/28
		EP 1143817 A1	2001/10/17
		EP 1143817 B1	2009/12/16
		ES 2339101 T3	2010/05/17
		PT 1143817 E	2010/03/16
		TW 225824 A	2005/01/01
		TW I225824 B	2005/01/01
		US 6673404 B1	2004/01/06
		WO 2000-047070 A1	2000/08/17
US 6403706 B1	2002/06/11	MX PA02000508 A	2002/09/17
KR 10-2013-0056505 A	2013/05/30	CN 103930479 A	2014/07/16
		JP 2014-530289 A	2014/11/17
		KR 10-1424856 B1	2014/08/04
		US 2014-0302265 A1	2014/10/09
		WO 2013-077585 A1	2013/05/30