(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2013 년 5 월 30 일 (30.05.2013)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호
WO 2013/077585 A1

(51) 국제특허분류:
C08L 9/04 (2006.01) *C08L 55/02* (2006.01)
C08L 25/14 (2006.01) *B05D 1/18* (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2012/009540

(22) 국제출원일: 2012 년 11 월 13 일 (13.11.2012)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2011-0122144 2011 년 11 월 22 일 (22.11.2011) KR

(71) 출원인: **(주) 엘지화학 (LG CHEM, LTD.)** [KR/KR]; 150-721 서울시 영등포구 여의도동 20, Seoul (KR).

(72) 발명자: **양승훈 (YANG, Seung Hun)**; 302-739 대전시 서구 만년동 상아아파트 105 동 703 호, Daejeon (KR). **한정수 (HAN, Jung Su)**; 305-770 대전시 유성구 지족동 열매마을 7 단지 710 동 901 호, Daejeon (KR). **여승욱 (YEU, Seung Uk)**; 302-772 대전시 서구 둔산동 크로바아파트 104 동 608 호, Daejeon (KR). **김병윤 (KIM, Byoung Yun)**; 302-739 대전시 서구 만년동 상아아파트 101 동 606 호, Daejeon (KR). **김정은 (KIM, Jung Eun)**; 302-777 대전시 서구 둔산동 샘머리아파트 204 동 1505 호, Daejeon (KR).

(74) 대리인: **조인제 (CHO, Inje)**; 135-911 서울시 강남구 역삼동 648-18 번지 부옥빌딩 3 층 301 호 뉴코리아국제특허법률사무소, Seoul (KR).

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

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

— 청구범위 보정 기한 만료 전의 공개이며, 보정서를 접수하는 경우 그에 관하여 별도 공개함 (규칙 48.2(h))

(54) Title: CARBONIC ACID MODIFIED NITRILE COPOLYMER LATEX FOR DIP MOLDING, LATEX COMPOSITION FOR DIP MOLDING INCLUDING SAME, AND MOLDED PART MANUFACTURED FROM THE COMPOSITION

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

(57) Abstract: The present invention relates to a carbonic acid modified nitrile copolymer latex obtained by mixing a carbonic acid modified nitrile copolymer latex and a carbonic acid modified styrene copolymer, to a latex composition for dip molding including same, and to a molded part manufactured from the composition. The carbonic acid modified nitrile latex having a low glass transition temperature and a mean particle diameter of greater than or equal to 90 nm, and the carbonic acid styrene latex having a glass transition temperature of greater than or equal to 80°C and a mean particle diameter greater than or equal to 90 nm are prepared and mixed for use. Thus, a molded part having good tensile strength can be manufactured.

(57) 요약서: 본 발명은 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스와 카르본산 변성 스티렌계 공중합체를 혼합한 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스, 이를 포함하는 딥 성형용 라텍스 조성물, 및 이로부터 제조된 성형품에 관한 것으로서, 유리전이온도가 낮고 평균입경이 90nm 이상인 카르본산 변성 니트릴계 라텍스와 유리전이온도가 80℃ 이상이고 평균입경이 90nm 미만인 카르본산 스티렌계 라텍스를 제조 후, 혼합하여 사용함으로써 인장강도가 우수한 성형품 제조가 가능하다.

WO 2013/077585 A1

명세서

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

기술분야

[1] 본 발명은 딥 성형용 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스, 이를 포함하는 딥 성형용 라텍스 조성물 및 이로부터 제조된 성형품에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 유리 전이 온도가 -50℃ 내지 -15℃이고 평균 입경이 90nm 이상인 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스와 유리 전이 온도가 80℃ 이상이고 평균 입경이 90nm 미만인 카르본산 변성 스티렌계 공중합체 라텍스를 제조 후, 혼합하여 사용함으로써 인장 강도가 우수한 성형품 제조가 가능한 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스, 이를 포함하는 딥 성형용 라텍스 조성물 및 이로부터 제조된 성형품에 관한 것이다.

배경기술

[2] 현재 니트릴계 고무장갑을 경량화하고자 하는 장갑업체들의 노력이 계속되고 있다. 장갑을 경량화하기 위해서는 장갑을 얇게 만들어야 하는데, 장갑을 얇게 만들면 장갑의 인장 강도가 저하되는 문제가 발생한다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[3] 따라서 장갑업체들은 장갑을 얇게 만들더라도 인장 강도가 저하되지 않는 카르본산 변성 니트릴계 라텍스에 관심을 모으고 있으나, 아직 경량 장갑에서 인장 강도가 매우 우수한 특성을 나타내는 카르본산 변성 라텍스는 나오지 않은 실정이다.

과제 해결 수단

[4] 이에 본 발명에서는 상기와 같은 종래 기술의 문제점을 해결하기 위한 것으로서, 본 발명의 목적은 기존 장갑보다 인장 강도가 높고 착용감이 우수한 성형품 제조가 가능한 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스를 제공하는 데 있다.

[5] 또한, 본 발명의 다른 목적은 상기 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스를 포함하는 딥 성형용 라텍스 조성물 및 이로부터 제조된 성형품을 제공하는 데도 있다.

[6] 본 발명의 상기 목적은 하기 설명되는 본 발명에 의하여 모두 달성 될 수 있다.

[7] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 유리 전이 온도가 -50℃ 내지 -15℃이고 평균 입경이 90nm 이상인 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스 85~97중량%와 유리 전이 온도가 80℃ 이상이고 평균 입경이 90nm 미만인

카르본산 변성 스티렌계 공중합체 라텍스 3~15중량%를 혼합하여 라텍스를 제조하고, 이를 딥 성형용 라텍스 조성에 포함시킴으로써 상기와 같은 종래 기술들을 해결할 수 있게 되었다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[8] 상기와 같은 목적을 달성하기 위한 본 발명의 카르본산 변성 니트릴(nitrile)계 공중합체 라텍스는 유리전이온도가 -50℃ 내지 -15℃이고, 평균입경이 90nm 이상 200nm 이하인 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스; 및 유리전이온도가 80℃ 이상이고 평균입경이 15nm 이상 90nm 미만인 카르본산 변성 스티렌계 공중합체 라텍스;를 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 한다.

[9] 본 발명의 바람직한 실시예로는 유리 전이 온도가 -50℃ 내지 -15℃이고 평균 입경이 90nm 이상 200nm 이하인 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스(이하 "라텍스 A"라 함) 85~97중량%와 유리 전이 온도가 80℃ 내지 105℃이고 평균 입경이 15nm 이상 90nm 미만인 카르본산 변성 스티렌계 공중합체 라텍스(이하 "라텍스 B"라 함) 3~15중량%를 혼합하여 제조된다.

[10] 상기 라텍스 A의 유리전이온도가 -50℃ 보다 작을 경우 인장 강도가 현저히 저하되며, -15℃ 보다 높을 경우 딥 성형품 균열이 생겨 바람직하지 않다. 또한 평균 입경이 90nm 미만이면 라텍스의 점도가 상승되고 딥 성형품이 투명해져 바람직하지 않다.

[11] 라텍스 A의 평균 입경이 200nm을 초과할 경우, 라텍스 제조시 시간이 많아져 생산성이 저하되며 또한 딥 성형품 제조 후 인장강도가 저하되어 바람직하지 않다.

[12] 상기 라텍스 B의 유리전이온도가 80℃ 보다 작을 경우 딥 성형품의 인장 강도 향상이 저하된다. 또한 평균 입경이 90nm 이상이어도 딥 성형품의 인장 강도 향상이 저하되고 딥 성형품의 균열이 생기기 쉽다.

[13] 라텍스 B의 평균 입경이 15nm 미만일 경우 유화 중합으로 제조가 어려우며, 제조시 유화제 양이 많아져 딥 성형품의 인장강도 및 신율이 저하되어 바람직하지 않다.

[14] 본 발명의 딥 성형용 라텍스 조성물은 상기 라텍스 A와 라텍스 B를 각각 97:3 내지 85:15의 비율로 포함할 수 있다.

[15] 상기 범위를 벗어나 라텍스 A가 97%를 초과하며 라텍스 B가 3% 미만으로 포함되는 경우는 인장 강도 향상 폭이 작고, 라텍스 A가 85% 미만이며 라텍스 B가 15% 초과하여 포함되는 경우는 신율이 저하되어 인장 강도가 저하되어 바람직하지 않다.

[16] 또한, 본 발명의 다른 목적을 달성하기 위한 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스를 포함하는 딥 성형용 라텍스 조성물은 상기 카르본산 변성 니트릴계 공중합체에 가황제, 이온성 가교제, 안료, 충진제, 증점제 및 pH 조절제로 이루어진 그룹으로부터 선택된 1종 이상의 첨가제를 포함함을 그 특징으로

한다.

[17] 또한, 본 발명의 추가의 다른 목적을 달성하기 위한 딥 성형품은 상기 조성물을 딥 성형하여 얻어지는 것을 특징으로 한다.

[18] 이하, 본 발명을 더욱 상세하게 설명하면 다음과 같다.

[19] 본 발명은 라텍스 A를 구성하는 각 단량체에 유화제, 중합개시제, 및 분자량 조절제 등을 첨가하여 라텍스를 제조하고 라텍스 B를 구성하는 각 단량체에 유화제, 중합개시제 및 분자량 조절제 등을 첨가하여 라텍스를 제조한 후 혼합하여 카르본산 니트릴계 라텍스를 제조 후, 이를 딥 성형용 라텍스 조성물에 포함시켜 딥 성형시켜 최종 제품을 제조한다.

[20] 이하 본 발명의 딥 성형품을 얻기 위해 사용되는 라텍스 A, 라텍스 B, 혼합된 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스 및 이 라텍스를 포함한 라텍스 조성물을 상세히 설명한다.

[21]

[22] 1. 라텍스 A

[23] 본 발명에 따른 라텍스 A는 카르본산 변성 니트릴계 공중합체를 구성하는 각 단량체에 유화제, 중합개시제, 분자량 조절제 및 기타 첨가제를 첨가하여 유화 중합시켜 제조한다.

[24] 상기 카르본산 변성 니트릴계 공중합체를 구성하는 단량체는 공액 디엔계 단량체, 에틸렌성 불포화 니트릴계 단량체, 에틸렌성 불포화산 단량체, 공중합 가능한 불포화 에틸렌성 단량체로 구성된다.

[25] 본 발명에 따른 카르본산 변성 니트릴계 공중합체를 구성하는 다른 단량체로서 상기 공액디엔계 단량체의 구체적인 예를 들면, 1,3-부타디엔, 2,3-디메틸-1,3-부타디엔, 2-에틸-1,3-부타디엔, 1,3-펜타디엔 및 이소프렌으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 1종 이상의 것이며, 이들 중 1,3-부타디엔과 이소프렌이 바람직하며, 특별히 1,3-부타디엔이 가장 바람직하게 사용된다.

[26] 상기 공액디엔계 단량체는 카르본산 변성 니트릴계 공중합체를 구성하는 전체 단량체 중 40~89중량%, 구체적으로는 45~80중량%, 가장 구체적으로는 50~78중량%로 포함된다. 공역 디엔계 단량체 함량이 40중량% 미만이면 딥 성형품이 딱딱해지고 착용감이 나빠지며 90중량%를 초과하면 딥 성형품의 내유성이 나빠지고 인장강도가 저하된다.

[27] 본 발명에 따른 카르본산 변성 니트릴계 공중합체를 구성하는 다른 단량체로서, 상기 에틸렌성 불포화 니트릴계 단량체는 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 후마로니트릴, α-클로로니트릴 및 α-시아노 에틸 아크릴로니트릴로 이루어진 그룹으로부터 선택된 1종 이상의 것이며, 이 중에서 아크릴로니트릴과 메타크릴로니트릴이 바람직하고, 특별히 아크릴로니트릴이 가장 바람직하게 사용된다.

[28] 에틸렌성 불포화 니트릴계 단량체는 카르본산 변성 니트릴계 공중합체를 구성하는 전체 단량체 중 10~50중량%, 구체적으로는 15~45중량%, 가장

구체적으로는 20~40중량%로 포함된다. 에틸렌성 불포화 니트릴계 단량체 함량이 10중량% 미만이면 딥 성형품의 내유성이 나빠지고, 인장강도가 저하되고, 50중량% 초과하면 딥 성형품이 딱딱해지고 착용감이 나빠진다.

[29] 본 발명에 따른 카르본산 변성 니트릴계 공중합체를 구성하는 다른 단량체로서, 에틸렌성 불포화산 단량체는 카르복실기, 술폰산기 및 산무수물기로 이루어진 그룹으로부터 선택된 1종 이상의 산성기를 함유하는 에틸렌성 불포화 단량체로서, 예를 들어, 아크릴산, 메타크릴산, 이타콘산, 말레인산, 푸마르산 등의 에틸렌성 불포화 카르본산 단량체; 무수말레산, 무수시트라콘산 등의 폴리카르본산 무수물; 스티렌 술폰산 등의 에틸렌성 불포화 술폰산 단량체; 푸마르산 모노부틸, 말레인산 모노부틸, 말레인산 모노-2-히드록시 프로필 등의 에틸렌성 불포화 폴리 카르본산 부분 에스테르(partial ester) 단량체 등을 들 수 있다. 이들 중 특별히 메타크릴산이 바람직하다. 이러한 에틸렌성 불포화산 단량체는 알칼리 금속염 또는 암모늄염 같은 형태로 사용될 수 있다.

[30] 상기 에틸렌성 불포화산 단량체는 카르본산 변성 니트릴계 공중합체를 구성하는 전체 단량체 중 0.1~10중량%, 구체적으로는 0.5~9중량%, 더욱 구체적으로는 1~8중량%로 포함된다. 에틸렌성 불포화산 단량체의 함량이 0.1중량% 미만이면 딥 성형품이 인장강도가 저하되고, 10중량%를 초과하면 딥 성형품이 딱딱해지고 착용감이 나빠진다.

[31] 본 발명에 따른 카르본산 변성 니트릴계 공중합체는 선택적으로 상기 에틸렌성 불포화 니트릴 단량체 및 에틸렌성 불포화산 단량체와 공중합 가능한 다른 에틸렌성 불포화 단량체를 더 포함할 수 있는 바, 구체적으로는 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

이상의 것을 사용한다.

[32] 상기 에틸렌성 불포화 니트릴계 단량체 및 에틸렌성 불포화산 단량체와 공중합가능한 다른 에틸렌성 불포화 단량체의 사용량은 카르본산 변성 니트릴계 공중합체를 구성하는 전체 단량체 중 20중량% 이내로 사용될 수 있으며, 20중량%를 초과하면 부드러운 착용감과 인장 강도 사이의 균형이 잘 맞지 않는다.

[33] 본 발명의 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스는 상기 카르본산 변성 니트릴계 공중합체를 구성하는 단량체에 유화제, 중합개시제, 분자량 조절제 등을 첨가하여 유화중합하여 제조할 수 있다.

[34] 유화제로서는 특별히 한정되진 않지만, 예를 들어, 음이온성 계면활성제, 비이온성 계면활성제, 양이온성 계면활성제, 양성 계면활성제 등을 사용할 수 있다. 이중에서 알킬벤젠 술폰산염, 지방족 술폰산염, 고급 알코올의 황산 에스테르염, α-올레핀 술폰산염, 및 알킬 에테르 황산 에스테르염으로 이루어진 군으로부터 선택된 음이온성 계면활성제가 특히 바람직하게 사용될 수 있다. 유화제의 사용량은 상기 카르본산 변성 니트릴계 공중합체를 구성하는 단량체 100중량부에 대하여, 구체적으로는 0.3~10중량부, 보다 구체적으로는 0.8~8중량부, 가장 구체적으로는 1.5~6중량부로 사용된다.

[35] 유화제의 양이 0.3중량부 미만이면 중합시 안정성이 저하되며, 10중량부를 초과하면 거품 발생이 많아져 딥 성형품 제조가 어려운 문제점이 있다.

[36] 중합개시제로서는 특별히 한정되진 않지만, 라디칼 개시제가 구체적으로는 사용될 수 있다. 라디칼 개시제로서는 과황산나트륨, 과황산칼륨, 과황산암모늄, 과인산칼륨, 과산화수소 등의 무기과산화물; 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; 및 아조비스 이소 낙산(부틸산)메틸;로 이루어진 그룹으로부터 선택된 1종 이상의 것이며, 이러한 라디칼 개시제 중에서 무기 과산화물이 보다 바람직하고, 이중에서도 과황산염이 특별히 바람직하게 사용될 수 있다. 중합개시제의 사용량은 상기 카르본산 변성 니트릴계 공중합체를 구성하는 전체 단량체 100중량부에 대하여 구체적으로는 0.01~2중량부, 보다 구체적으로는 0.02~1.5중량부로 포함된다.

[37] 중합개시제의 양이 0.01중량부 미만이면 중합 속도가 저하되어 최종 제품을 제조하기 어렵고, 2중량부를 초과하면 중합 속도가 너무 빨라져 중합 조절을 할 수 없다.

[38] 활성화제는 소디움포름알데히드 설폭실레이트, 소디움에틸렌디아민 테트라아세테이트, 황산 제1철, 덱스트로오스, 피롤린산나트륨 및

아황산나트륨으로 이루어진 군으로부터 1종 이상 선택될 수 있다.

[39] 분자량 조절제로서는 특별히 한정되진 않지만, 예를 들면, 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. 이러한 분자량 조절제는 단독으로 또는 2종 이상을 조합시켜 사용할 수 있다. 이들 중에서 머캅탄류가 바람직하고, t-도데실 머캅탄이 보다 바람직하게 사용될 수 있다. 분자량 조절제의 사용량은, 그 종류에 따라서 다르지만, 상기 카르본산 변성 니트릴계 공중합체를 구성하는 전 단량체 100중량부에 대하여 구체적으로는 0.1~2.0중량부, 더욱 구체적으로는 0.2~1.5중량부, 가장 구체적으로는 0.3~1.0중량부이다.

[40] 분자량 조절제의 양이 0.1중량부 미만이면 딥 성형품의 물성이 현저히 저하되고, 2중량부를 초과하면 중합 안정성이 저하되는 문제점이 있다.

[41] 또한 본 발명의 라텍스의 중합 시에, 필요에 따라 킬레이트제, 분산제, pH 조절제, 탈산소제, 입경조정제, 노화방지제, 산소포착제(oxygen scavenger) 등의 부재료를 첨가할 수 있음은 물론이다.

[42] 상기 카르본산 변성 니트릴계 공중합체를 구성하는 단량체 혼합물의 투입 방법은 특별히 한정되지 않고, 단량체 혼합물을 중합 반응기에 한꺼번에 투입하는 방법, 단량체 혼합물을 중합 반응기에 연속적으로 투입하는 방법, 단량체 혼합물의 일부를 중합 반응기에 투입하고, 나머지 단량체를 중합 반응기에 연속적으로 공급하는 방법 중 어느 방법을 해도 무방하다.

[43] 상기 유화 중합시 중합 온도는 특별히 한정되진 않지만, 보통 10~90℃, 구체적으로는 25~75℃이다. 중합 반응을 정지할 때의 전환율은 구체적으로는 90% 이상, 더욱 구체적으로는 93% 이상이다. 미반응 모노머를 제거하고 고형분 농도와 pH를 조절하여 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스를 얻을 수 있다.

[44] 유리 전이 온도는 상기의 공액 디엔계 단량체의 함량에 따라 조정이 가능하고, 평균 입경은 상기의 유화제 종류나 함량에 따라 조정이 가능하다.

[45] 라텍스 유리 전이 온도는 시차 주사 열량계(Differential Scanning Calorimetry)로 측정하였고, 평균 입경은 레이져 분산 분석기(Laser Scattering Analyzer, Nicomp)로 측정하였다.

[46]

[47] 2. 라텍스 B

[48] 본 발명에 따른 라텍스 B는 카르본산 변성 스티렌계 공중합체를 구성하는 각 단량체에 유화제, 중합개시제, 분자량 조절제 및 기타 첨가제를 첨가하여 유화중합시켜 제조한다.

[49] 상기 카르본산 변성 스티렌계 공중합체를 구성하는 단량체는 방향족 비닐계

단량체; 에틸렌성 불포화 니트릴계 단량체; 에틸렌성 불포화산 단량체; 공중합 가능한 에틸렌성 불포화 단량체로 구성된다.

[50] 본 발명에 따른 카르본산 변성 스티렌계 공중합체를 구성하는 다른 단량체로서 상기 방향족 비닐계 단량체의 구체적인 예를 들면, 스티렌 및 알파메틸스티렌으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 1종 이상의 것이며, 이들 중 스티렌이 가장 바람직하게 사용된다.

[51] 상기 방향족 비닐계 단량체는 카르본산 변성 스티렌계 공중합체를 구성하는 전체 단량체 중 80~99중량%, 구체적으로는 82~98중량%, 가장 구체적으로는 85~96중량%로 포함된다. 방향족 비닐계 단량체 함량이 80중량% 미만이면 딥 성형시 인장강도가 저하되고 99중량% 초과이면 중합 안정성이 저하된다.

[52] 본 발명에 따른 카르본산 변성 니트릴계 공중합체를 구성하는 다른 단량체로서, 상기 에틸렌성 불포화 니트릴계 단량체는 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 후마로니트릴, α-클로로니트릴 및 α-시아노 에틸 아크릴로니트릴로 이루어진 그룹으로부터 선택된 1종 이상의 것이며, 이 중에서 아크릴로니트릴과 메타크릴로니트릴이 바람직하고, 특별히 아크릴로니트릴이 가장 바람직하게 사용된다.

[53] 에틸렌성 불포화 니트릴계 단량체는 카르본산 변성 니트릴계 공중합체를 구성하는 전체 단량체 중 1~20중량%, 구체적으로는 2~18중량%, 가장 구체적으로는 4~15중량%로 포함된다. 에틸렌성 불포화 니트릴계 단량체 함량이 1중량% 미만이면 카르본산 니트릴계 공중합체와의 상용성이 저하되고 20중량% 초과이면 중합 안정성이 저하된다.

[54] 본 발명에 따른 카르본산 변성 스티렌계 공중합체를 구성하는 다른 단량체로서, 에틸렌성 불포화산 단량체는 카르복실기, 술폰산기, 및 산무수물기로 이루어진 그룹으로부터 선택된 1종 이상의 산성기를 함유하는 에틸렌성 불포화 단량체로서 예를 들어, 아크릴산, 메타크릴산, 이타콘산, 말레인산, 푸마르산 등의 에틸렌성 불포화 카르본산 단량체; 무수말레산, 무수시트라콘산 등의 폴리카르본산 무수물; 스티렌 술폰산 등의 에틸렌성 불포화 술폰산 단량체; 푸마르산 모노부틸, 말레인산 모노부틸, 말레인산 모노-2-히드록시 프로필 등의 에틸렌성 불포화 폴리 카르본산 부분 에스테르(partial ester) 단량체로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 사용할 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.

[55] 상기 에틸렌성 불포화산 단량체는 카르본산 변성 니트릴계 공중합체를 구성하는 전체 단량체 중 0.1~10중량%, 구체적으로는 0.5~9중량%, 더욱 구체적으로는 1~8중량%로 포함된다. 에틸렌성 불포화산 단량체의 함량이 0.1중량% 미만이면 중합안정성이 저하되고, 10중량%를 초과하면 딥 성형품이 딱딱해지고 착용감이 나빠진다.

[56] 본 발명에 따른 카르본산 변성 스티렌계 공중합체는 선택적으로 상기 에틸렌성 불포화 니트릴 단량체 및 에틸렌성 불포화산 단량체와 공중합 가능한 다른

에틸렌성 불포화 단량체를 더 포함할 수 있는 바, 플로로(fluoro) 에틸 비닐 에테르 등의 플로로알킬비닐 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 이상의 것을 사용한다.

[57] 상기 에틸렌성 불포화 니트릴계 단량체 및 에틸렌성 불포화산 단량체와 공중합가능한 다른 에틸렌성 불포화 단량체의 사용량은 카르본산 변성 니트릴계 공중합체를 구성하는 전체 단량체 중 5중량% 이내로 사용될 수 있으며, 5중량%를 초과하면 부드러운 착용감과 인장 강도 사이의 균형이 잘 맞지 않는다.

[58] 본 발명의 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스는 상기 카르본산 변성 니트릴계 공중합체를 구성하는 단량체에 유화제, 중합개시제, 분자량 조절제 등을 첨가하여 유화중합하여 제조할 수 있다.

[59] 유화제로서는 특별히 한정되진 않지만, 예를 들어, 음이온성 계면활성제, 비이온성 계면활성제, 양이온성 계면활성제, 양성 계면활성제 등을 사용할 수 있다. 이중에서 알킬벤젠 술폰산염, 지방족 술폰산염, 고급 알코올의 황산 에스테르염, α-올레핀 술폰산염, 및 알킬 에테르 황산 에스테르염으로 이루어진 군으로부터 선택된 음이온성 계면활성제가 특히 바람직하게 사용될 수 있다. 유화제의 사용량은 상기 카르본산 변성 니트릴계 공중합체를 구성하는 단량체 100중량부에 대하여, 구체적으로는 0.3~30중량부, 보다 구체적으로는 0.8~25중량부, 가장 구체적으로는 1.5~20중량부로 사용된다.

[60] 유화제의 양이 0.3중량부 미만이면 중합시 안정성이 저하되며, 30중량부를 초과하면 거품 발생이 많아져 딥 성형품 제조가 어려운 문제점이 있다.

[61] 중합개시제로서는 특별히 한정되진 않지만, 라디칼 개시제가 구체적으로는 사용될 수 있다. 라디칼 개시제로서는 과황산나트륨, 과황산칼륨, 과황산암모늄, 과인산칼륨, 과산화수소 등의 무기과산화물; 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, 및 아조비스 이소 낙산(부틸산)메틸로 이루어진 그룹으로부터 선택된 1종 이상의 것이며, 이러한 라디칼 개시제 중에서 무기 과산화물이 보다 바람직하고, 이중에서도 과황산염이 특별히 바람직하게 사용될 수 있다. 중합개시제의 사용량은 상기 카르본산 변성 니트릴계 공중합체를 구성하는 전체 단량체 100중량부에 대하여 구체적으로는 0.01~2중량부, 보다 구체적으로는 0.02~1.5중량부로 포함된다.

[62] 중합개시제의 양이 0.01중량부 미만이면 중합 속도가 저하되어 최종 제품을 제조하기 어렵고, 2중량부를 초과하면 중합 속도가 너무 빨라져 중합 조절을 할 수 없다.

[63] 활성화제는 소디움포름알데히드 설폭실레이트, 소디움에틸렌디아민 테트라아세테이트, 황산 제1철, 덱스트로오스, 피롤린산나트륨 및 아황산나트륨으로 이루어진 군으로부터 1종 이상 선택될 수 있다.

[64] 분자량 조절제로서는 특별히 한정되진 않지만, 예를 들면, 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. 이러한 분자량 조절제는 단독으로 또는 2종 이상을 조합시켜 사용할 수 있다. 이들 중에서 머캅탄류가 바람직하고, t-도데실 머캅탄이 보다 바람직하게 사용될 수 있다. 분자량 조절제의 사용량은, 그 종류에 따라서 다르지만, 상기 카르본산 변성 니트릴계 공중합체를 구성하는 전 단량체 100중량부에 대하여 구체적으로는 0.1~2.0중량부, 더욱 구체적으로는 0.2~1.5중량부, 가장 구체적으로는 0.3~1.0중량부이다.

[65] 분자량 조절제의 양이 0.1중량부 미만이면 딥 성형품의 물성이 현저히 저하되고, 2중량부를 초과하면 중합 안정성이 저하되는 문제점이 있다.

[66] 또한 본 발명의 라텍스의 중합 시에, 필요에 따라 킬레이트제, 분산제, pH 조절제, 탈산소제, 입경조정제, 노화방지제, 산소포착제(oxygen scavenger) 등의 부재료를 첨가할 수 있음은 물론이다.

[67] 상기 카르본산 변성 니트릴계 공중합체를 구성하는 단량체 혼합물의 투입 방법은 특별히 한정되지 않고, 단량체 혼합물을 중합 반응기에 한꺼번에 투입하는 방법, 단량체 혼합물을 중합 반응기에 연속적으로 투입하는 방법, 단량체 혼합물의 일부를 중합 반응기에 투입하고, 나머지 단량체를 중합 반응기에 연속적으로 공급하는 방법 중 어느 방법을 해도 무방하다.

[68] 상기 유화 중합시 중합 온도는 특별히 한정되진 않지만, 보통 10~95℃,

구체적으로는 25~95℃이다. 중합 반응을 정지할 때의 전환율은 구체적으로는 95% 이상, 더욱 구체적으로는 98% 이상이다. 미반응 모노머를 제거하고 고형분 농도와 pH를 조절하여 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스를 얻을 수 있다.

[69] 유리 전이 온도는 상기의 공액 디엔계 단량체의 함량에 따라 조정이 가능하고, 평균 입경은 상기의 유화제 종류나 함량에 따라 조정이 가능하다.

[70] 라텍스 유리 전이 온도는 시차 주사 열량계(Differential Scanning Calorimetry)로 측정하였고, 평균 입경은 레이저 분산 분석기(Laser Scattering Analyzer, Nicomp)로 측정하였다.

[71]

[72] 3. 딥 성형용 라텍스 조성물

[73] 상기와 같은 방법으로 얻은 라텍스 A 85~97중량%와 라텍스 B 3~15중량%를 혼합하여 제조된 본 발명의 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스에 가황제, 이온성 가교제, 안료, 충진제, 증점제 및 pH 조절제로 이루어진 그룹으로부터 선택된 1종 이상의 첨가제를 포함하여 딥 성형용 라텍스 조성물을 제조할 수 있다.

[74] 이온성 가교제, 티타늄 옥사이드와 같은 안료, 실리카와 같은 충전재, 증점제, 및 암모니아 또는 알칼리 수산화물과 같은 pH 조절제 등의 딥 성형용 조성물에 사용되는 일반적인 첨가제를 포함하여 딥 성형용 라텍스 조성물을 제조한다.

[75] 상기 조성물에서 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스는 전체 조성물 중 80~99중량%, 구체적으로는 85~98중량%, 가장 구체적으로는 88~97중량%로 포함되는 것이 본 발명의 딥 성형품의 일종인 장갑 물성 측면에서 바람직하다.

[76] 본 발명의 딥 성형용 라텍스 조성물의 고형분 농도는 구체적인 것은 10~40중량%, 보다 구체적인 것은 15~35중량%, 가장 구체적으로는 18~33중량%이다. 본 발명의 딥 성형용 라텍스 조성물의 pH는 구체적인 것은 8.0~12, 보다 구체적으로는 9~11, 가장 구체적으로는 9.3~10.5이다.

[77]

[78] 4. 딥 성형품

[79] 본 발명의 딥 성형품을 얻기 위한 딥 성형 방법으로서 통상의 방법을 사용할 수 있고, 예를 들면 직접 침지법, 양극(anode) 응착 침지법, 티그(Teague) 응착 침지법 등을 들 수 있다. 이들 중에서, 균일한 두께의 딥 성형품을 쉽게 얻을 수 있다는 장점 때문에 양극 응착 침지법이 바람직하다.

[80]

[81] 이하, 본 발명의 라텍스 조성물을 이용하여 딥 성형품을 제조하는 방법에 대하여 상세하게 설명한다.

[82] (a) 손 모양의 딥 성형틀을 응고제 용액에 담가 딥 성형틀의 표면에 응고제를 부착시키는 단계

[83] 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 등이 있다. 이들 중 칼슘 클로라이드와 칼슘 나이트레이트가 바람직하다. 응고제 용액은 상기와 같은 응고제를 물, 알코올 혹은 그 혼합물에 녹인 용액이다. 응고제 용액 내의 응고제의 농도는 보통 5~75중량%, 구체적으로는 15~55중량%이다.

[84] (b) 응고제가 부착된 딥 성형틀을 본 발명의 라텍스 주시 조성물에 침지하여 딥 성형층을 형성시키는 단계

[85] 응고제를 부착시킨 딥 성형틀을 본 발명의 라텍스 수지 조성물로 만든 딥 성형용 라텍스 조성물에 침지하고, 그리고 나서 딥 성형틀을 꺼내어 딥 성형틀에 딥 성형층을 형성시킨다.

[86] (c) 딥 성형틀에 형성된 딥 성형층을 가열 처리하여 라텍스 수지를 가교시키는 단계

[87] 상기 가열 처리시에는 물 성분이 먼저 증발하고 가교를 통한 경화가 행해진다. 뒤이어, 가열 처리에 의하여 가교한 딥 성형층을 딥 성형틀로부터 벗겨내어 딥 성형품을 얻는다.

[88] (d) 얻어진 딥 성형품의 물리적 성질 측정하는 단계

[89] 얻어진 딥 성형품으로부터 ASTM D-412에 준하여 덤벨 형상의 시험편을 제작했다. 뒤이어 이 시험편을 UTM (Universal Testing Machine)을 이용하여 신장속도 500mm/분으로 끌어당기고, 파단시의 인장 강도 및 신율을 측정하고 신장율이 300%일 때의 응력으로 촉감을 측정하였다.

[90] 우선, 손 모양의 딥 성형틀을 응고제 용액에 담가 딥 성형틀의 표면에 응고제를 부착시킨다. 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 등이 있다. 이들 중 칼슘 클로라이드와 칼슘 나이트레이트가 바람직하다. 응고제 용액은 상기와 같은 응고제를 물, 알코올 혹은 그 혼합물에 녹인 용액이다. 응고제 용액 내의 응고제의 농도는 보통 5~75중량%, 구체적으로는 15~55중량%, 가장 구체적으로는 18~40중량%이다.

[91] 그 다음 상기 응고제를 부착시킨 딥 성형틀을 본 발명의 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스로 만든 딥 성형용 라텍스 조성물에 침지하고, 딥 성형틀을 꺼내어 딥 성형틀에 딥 성형층을 형성시킨다. 뒤이어, 딥 성형틀에 형성된 딥 성형층을 가열 처리하여 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스를 가교시킨다. 가열 처리시에는 물성분이 먼저 증발하고 가교를 통한 가황이 행해진다. 뒤이어, 가열 처리에 의하여 가교한 딥 성형층을 딥 성형틀로부터

벗겨내어 딥 성형품을 얻는다.

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

[93]

[94] 이하 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시하나, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 본 발명의 범주 및 기술사상 범위 내에서 다양한 변경 및 수정이 가능함은 당업자에게 있어서 명백한 것이며, 이러한 변경 및 수정이 첨부된 특허청구범위에 속하는 것도 당연한 것이다.

[95] [실시예]

[96] 실시예 1

[97] 교반기, 온도계, 냉각기, 질소가스의 인입구 및 단량체, 유화제, 중합반응 개시제를 연속적으로 투입할 수 있도록 장치된 10L 고압 반응기를 질소로 치환한 후, 아크릴로니트릴 25중량%, 1,4-부타디엔 70중량%, 메타크릴산 5중량%의 단량체 혼합물 100중량부에 대하여 알킬 벤젠 술폰산 나트륨 2.5중량부, t-도데실 머캅탄 0.5중량부 및 이온교환수 140중량부를 투입하고 40℃까지 승온시켰다.

[98] 승온한 후 중합개시제인 과황산칼륨 0.25중량부를 넣고 전환율이 95%에 이르면 소디움 디메틸 디티오 카바메이트 0.1중량부를 투입하여 중합을 정지시켰다. 탈취공정을 통하여 미반응 모노머를 제거하고 암모니아수, 산화방지제, 소포제 등을 첨가하여 고형분 농도 45%와 pH 8.5의 카르복실레이티드 아크릴로니트릴-부타디엔계 공중합체 라텍스를 얻었다.

[99] 상기 라텍스는 분석결과, 유리전이온도가 -40℃, 평균입경이 130nm로 나타나며, 지금부터 상기에 의해 제조된 라텍스를 '라텍스-A'라 칭한다.

[100] 다음으로, 교반기, 온도계, 냉각기, 질소가스의 인입구 및 단량체, 유화제, 중합반응 개시제를 연속적으로 투입할 수 있도록 장치된 10L 고압 반응기를 질소로 치환한 후, 스티렌 82중량%, 아크릴로니트릴 2중량%, 메틸메타크릴레이트 10중량%, 아크릴산 6중량%의 단량체 혼합물 100중량부에 대하여 알킬 벤젠 술폰산 나트륨 20중량부, t-도데실 머캅탄 0.5중량부 및 이온교환수 300중량부를 투입하고 60℃까지 승온시켰다.

[101] 승온한 후 중합개시제인 과황산칼륨 1.0중량부를 넣고 전환율이 99%에 이르면 온도를 낮추어 중합을 정지시켜 카크복실레이티드 스티렌계 공중합체 라텍스를 얻었다.

[102] 상기 라텍스는 분석결과, 유리전이온도가 100℃, 평균입경이 42nm로 나타나며 상기에 의해 제조된 라텍스를 '라텍스-B'라 칭한다.

[103] 라텍스-A와 라텍스-B를 9:1로 혼합하여 라텍스를 제조하였다.

[104] (딥 성형용 조성물의 제조)

[105] 상기 라텍스에 3% 수산화칼륨 용액 및 적정량의 2차 증류수를 더하여 고형분 농도 25%, pH 10.0의 딥 성형용 조성물을 얻었다.

[106] (딥 성형품 제조)

[107] 22중량부의 칼슘 나이트레이트, 69.5중량부의 증류수, 8중량부의 칼슘 카보네이트, 0.5중량부의 습윤제(wetting agent) (Teric 320 produced by Huntsman Corporation, Australia)를 혼합하여 응고제 용액을 만들었다. 이 용액에 손 모양의 세라믹 몰드를 1분간 담그고, 끄집어 낸 후 80℃에서 3분간 건조하여 응고제를 손 모양의 몰드에 도포하였다.

[108] 다음에 응고제가 도포된 몰드를 상기의 딥 성형용 조성물에 1분간 담그고, 끌어올린 뒤, 80℃에서 1분간 건조한 후 물 또는 온수에 3분간 담갔다. 다시 몰드를 80℃에서 3분간 건조한 후 130℃에서 20분간 가교시켰다. 가교된 딥 성형층을 손 모양의 몰드로부터 벗겨내어 장갑 형태의 딥 성형품을 얻었다. 이 딥 성형품의 물성을 표 1에 나타내었다.

[109]

[110] 실시예 2

[111] 교반기, 온도계, 냉각기, 질소가스의 인입구 및 단량체, 유화제, 중합반응 개시제를 연속적으로 투입할 수 있도록 장치된 10L 고압 반응기를 질소로 치환한 후, 아크릴로니트릴 35중량%, 1,4-부타디엔 60중량%, 메타크릴산 5중량%의 단량체 혼합물 100중량부에 대하여 알킬 벤젠 술폰산 나트륨 3중량부, t-도데실 머캅탄 0.5중량부 및 이온교환수 140중량부를 투입하고 40℃까지 승온시켰다.

[112] 승온한 후 중합개시제인 과황산칼륨 0.3중량부를 넣고 전환율이 95%에 이르면 소디움 디메틸 디티오 카바메이트 0.1중량부를 투입하여 중합을 정지시켰다. 탈취공정을 통하여 미반응 모노머를 제거하고 암모니아수, 산화방지제, 소포제 등을 첨가하여 고형분 농도 45%와 pH 8.5의 카르복실레이티드 아크릴로니트릴-부타디엔계 공중합체 라텍스를 얻었다.

[113] 상기 라텍스는 분석결과, 유리전이온도가 -23℃, 평균입경이 130nm로 나타나며, 지금부터 상기에 의해 제조된 라텍스를 '라텍스-C'라 칭한다.

[114] 다음으로, 교반기, 온도계, 냉각기, 질소가스의 인입구 및 단량체, 유화제, 중합반응 개시제를 연속적으로 투입할 수 있도록 장치된 10L 고압 반응기를 질소로 치환한 후, 스티렌 94중량%, 아크릴로니트릴 2중량%, 아크릴산 4중량%의 단량체 혼합물 100중량부에 대하여 알킬 벤젠 술폰산 나트륨 6중량부, t-도데실 머캅탄 0.5중량부 및 이온교환수 300중량부를 투입하고 55℃까지 승온시켰다.

[115] 승온한 후 중합개시제인 과황산칼륨 0.8중량부를 넣고 전환율이 99%에 이르면 온도를 낮추어 중합을 정지시켜 카크복실레이티드 스티렌계 공중합체 라텍스를 얻었다.

[116] 상기 라텍스는 분석결과, 유리전이온도가 105℃, 평균입경이 67nm로 나타나며

상기에 의해 제조된 라텍스를 '라텍스-D'라 칭한다.

[117] 라텍스-C와 라텍스-D를 9:1로 혼합하여 라텍스를 제조하였다.

[118]

[119] 실시예 1에서 마찬가지 방법으로 장갑 형태의 딥 성형품을 제조하였으며 물성을 표 1에 나타내었다.

[120]

[121] 실시예 3

[122] 실시예 1에서 라텍스-A와 라텍스-B를 97:3으로 혼합하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 장갑 형태의 딥 성형품을 제조하였으며, 그 물성은 표 1에 나타내었다.

[123]

[124] 실시예 4

[125] 실시예 1에서 라텍스-A와 라텍스-B를 85:15로 혼합하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 장갑 형태의 딥 성형품을 제조하였으며, 그 물성은 표 1에 나타내었다.

[126]

[127] 실시예 5

[128] 실시예 1에서 라텍스-A와 라텍스-D를 9:1로 혼합하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 장갑 형태의 딥 성형품을 제조하였으며, 그 물성은 표 1에 나타내었다.

[129]

[130] 실시예 6

[131] 실시예 1에서 라텍스-C와 라텍스-B를 9:1로 혼합하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 장갑 형태의 딥 성형품을 제조하였으며, 그 물성은 표 1에 나타내었다.

[132]

[133] 비교예 1

[134] 실시예 1에서 라텍스-A를 단독으로 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 장갑 형태의 딥 성형품을 제조하였으며, 그 물성은 표 1에 나타내었다.

[135]

[136] 비교예 2

[137] 실시예 1에서 라텍스-C를 단독으로 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 장갑 형태의 딥 성형품을 제조하였으며, 그 물성은 표 1에 나타내었다.

[138]

[139] 실시예 7

[140] 실시예 1에서 라텍스-A과 라텍스-B를 8:2로 혼합하는 것을 제외하고는 상기

실시예 1과 동일한 방법으로 장갑 형태의 딥 성형품을 제조하였으며, 그 물성은 표 1에 나타내었다.

[141]

[142] 실시예 8

[143] 실시예 1에서 라텍스-C와 라텍스-D를 8:2로 혼합하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 장갑 형태의 딥 성형품을 제조하였으며, 그 물성은 표 1에 나타내었다.

[144]

[145] 비교예 3

[146] 교반기, 온도계, 냉각기, 질소가스의 인입구 및 단량체, 유화제, 중합반응 개시제를 연속적으로 투입할 수 있도록 장치된 10L 고압 반응기를 질소로 치환한 후, 아크릴로니트릴 35중량%, 1,4-부타디엔 60중량%, 메타크릴산 5중량%의 단량체 혼합물 100중량부에 대하여 알킬 벤젠 술폰산 나트륨 5중량부, t-도데실 머캅탄 0.5중량부 및 이온교환수 140중량부를 투입하고 40℃까지 승온시켰다.

[147] 승온한 후 중합개시제인 과황산칼륨 0.4중량부를 넣고 전환율이 95%에 이르면 소디움 디메틸 디티오 카바메이트 0.1중량부를 투입하여 중합을 정지시켰다. 탈취공정을 통하여 미반응 모노머를 제거하고 암모니아수, 산화방지제, 소포제 등을 첨가하여 고형분 농도 45%와 pH 8.5의 카르복실레이티드 아크릴로니트릴-부타디엔계 공중합체 라텍스를 얻었다.

[148] 상기 라텍스는 분석결과, 유리전이온도가 -21℃, 평균입경이 80nm로 나타나며, 지금부터 상기에 의해 제조된 라텍스를 '라텍스-E'라 칭한다.

[149] 다음으로, 교반기, 온도계, 냉각기, 질소가스의 인입구 및 단량체, 유화제, 중합반응 개시제를 연속적으로 투입할 수 있도록 장치된 10L 고압 반응기를 질소로 치환한 후, 스티렌 94중량%, 아크릴로니트릴 2중량%, 아크릴산 4중량%의 단량체 혼합물 100중량부에 대하여 알킬 벤젠 술폰산 나트륨 2중량부, t-도데실 머캅탄 0.5중량부 및 이온교환수 300중량부를 투입하고 55℃까지 승온시켰다.

[150] 승온한 후 중합개시제인 과황산칼륨 0.3중량부를 넣고 전환율이 99%에 이르면 온도를 낮추어 중합을 정지시켜 카크복실레이티드 스티렌계 공중합체 라텍스를 얻었다.

[151] 상기 라텍스는 분석결과, 유리전이온도가 105℃, 평균입경이 99nm로 나타나며 상기에 의해 제조된 라텍스를 '라텍스-F'라 칭한다.

[152] 라텍스-E와 라텍스-F를 9:1로 혼합하여 라텍스를 제조하였다.

[153]

[154] 실시예 1에서 마찬가지 방법으로 장갑 형태의 딥 성형품을 제조하였으며 물성을 표 1에 나타내었다.

[155]

[156] 비교예 4

[157] 실시예 1에서 라텍스-C와 라텍스-F를 9:1로 혼합하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 장갑 형태의 딥 성형품을 제조하였으며, 그 물성은 표 1에 나타내었다.

[158]

[159] 비교예 5

[160] 실시예 1에서 라텍스-E와 라텍스-D를 9:1로 혼합하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 장갑 형태의 딥 성형품을 제조하였으며, 그 물성은 표 1에 나타내었다.

[161]

[162] 표 1

[Table 1]

	인장강도(MPa)	신장률(%)	300%에서의 응력(MPa)
실시예 1	34.8	622	4.8
실시예 2	32.9	630	4.7
실시예 3	30.2	652	4.0
실시예 4	34.5	600	5.0
실시예 5	33.5	614	4.8
실시예 6	35.0	624	4.6
비교예 1	23.8	682	3.1
비교예 2	27.9	659	3.7
실시예 7	28.9	564	6.5
실시예 8	27.0	528	6.2
비교예 3	25.0	538	5.6
비교예 4	26.5	570	4.2
비교예 5	24.0	538	5.8

[163]

[164] 상기 표 1의 결과를 토대로 보았을 때, 유리전이온도가 낮고 평균입경이 큰 카르본산 변성 스티렌계 라텍스가 혼합된 카르본산 변성 니트릴계 라텍스로 제조된 딥 성형품은 인장강도, 신율 및 응력의 물성이 우수함을 알 수 있다.

산업상 이용가능성

[165] 본 발명과 같이 유리 전이 온도가 -50℃ 내지 -15℃이고 평균 입경이 90nm 이상인 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스 85~97중량%와 유리 전이

온도가 80℃ 이상이고 평균 입경이 90nm 미만인 카르본산 변성 스티렌계 공중합체 라텍스 3~15중량%를 혼합하여 라텍스를 제조 후 사용함으로써 인장강도가 우수한 성형품 제조가 가능하다.

[166]

청구범위

[청구항 1] 유리전이온도가 -50℃ 내지 -15℃이고, 평균입경이 90nm 이상 200nm 이하인 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스; 및 유리전이온도가 80℃ 이상이고 평균입경이 15nm 이상 90nm 미만인 카르본산 변성 스티렌계 공중합체 라텍스;를 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 딥 성형용 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스.

[청구항 2] 제 1항에 있어서, 상기 유리전이온도가 -50℃ 내지 -15℃이고, 평균입경이 90nm 이상 200nm 이하인 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스와 유리전이온도가 80℃ 이상이고 평균입경이 15nm 이상 90nm 미만인 카르본산 변성 스티렌계 공중합체 라텍스를 97:3 내지 85:15의 중량비로 포함하는 것을 특징으로 하는 딥 성형용 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스.

[청구항 3] 제 1항에 있어서, 상기 유리전이온도가 -50℃ 내지 -15℃이고, 평균입경이 90nm 이상 200nm 이하인 카르본산 변성 니트릴계 공중합체는 공액 디엔계 단량체 40 내지 89중량%, 에틸렌성 불포화 니트릴계 단량체 10 내지 50중량% 및 에틸렌성 불포화산 단량체 0.1 내지 10중량%를 포함하는 단량체 혼합물이 중합된 것임을 특징으로 하는 딥 성형용 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스.

[청구항 4] 제 3항에 있어서, 상기 공액 디엔계 단량체는 1,3-부타디엔, 2,3-디메틸-1,3-부타디엔, 2-에틸-1,3-부타디엔, 1,3-펜타디엔 및 이소프렌으로 이루어진 군으로부터 1종 이상 선택되는 것을 특징으로 하는 딥 성형용 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스.

[청구항 5] 제 3항에 있어서, 상기 에틸렌성 불포화 니트릴계 단량체는 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 후마로니트릴, α-클로로니트릴 및 α-시아노 에틸 아크릴로니트릴로 이루어진 군으로부터 1종 이상 선택되는 것을 특징으로 하는 딥 성형용 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스.

[청구항 6] 제 3항에 있어서, 상기 에틸렌성 불포화산 단량체는 아크릴산, 메타크릴산, 이타콘산, 말레이산, 푸마르산, 무수말레산, 무수시트라콘산, 스티렌 술폰산, 푸마르산 모노부틸, 말레인산 모노부틸 및 말레인산 모노-2-히드록시 프로필로 이루어진 군으로부터 1종 이상 선택되는 것을 특징으로 하는 딥 성형용 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스.

[청구항 7] 제 1항에 있어서, 상기 유리전이온도가 80℃ 이상이고 평균입경이

15nm 이상 90nm 미만인 카르본산 변성 스티렌계 공중합체는 방향족 비닐계 단량체 80 내지 99중량%, 에틸렌성 불포화 니트릴계 단량체 1 내지 20중량%, 에틸렌성 불포화산 단량체 0.1 내지 10중량%를 포함하는 단량체 혼합물이 중합된 것임을 특징으로 하는 딥 성형용 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스.

[청구항 8] 제 7항에 있어서, 상기 방향족 비닐계 단량체는 스티렌 및 알파메틸스티렌으로 이루어진 군으로부터 1종 이상 선택되는 것을 특징으로 하는 딥 성형용 카르본산 변성 스티렌계 공중합체 라텍스.

[청구항 9] 제 7항에 있어서, 상기 에틸렌성 불포화 니트릴계 단량체는 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 후마로니트릴, α-클로로니트릴 및 α-시아노 에틸 아크릴로니트릴로 이루어진 군으로부터 1종 이상 선택되는 것을 특징으로 하는 딥 성형용 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스.

[청구항 10] 제 7항에 있어서, 상기 에틸렌성 불포화 산 단량체는 아크릴산, 메타크릴산, 이타콘산, 말레이산, 푸마르산, 무수말레산, 무수 시트라콘산, 스티렌 술폰산, 푸마르산 모노부틸, 말레인산 모노부틸 및 말레인산 모노-2-히드록시 프로필로 이루어진 그룹으로부터 선택된 것을 특징으로 하는 딥 성형용 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스.

[청구항 11] 제 7항에 있어서, 상기 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스는 상기 공중합체를 구성하는 단량체와 공중합 가능한 에틸렌성 불포화 단량체를 전체 공중합체 중 5중량% 이내로 더 포함함을 특징으로 하는 딥 성형용 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스.

[청구항 12] 제 11항에 있어서, 상기 공중합 가능한 에틸렌성 불포화 단량체는 비닐 방향족 단량체, 플로로알킬비닐 에테르, 에틸렌성 불포화 아미드 단량체, 비공액디엔 단량체, 및 에틸렌성 불포화 카르본산 에스테르 단량체로 이루어진 그룹으로부터 선택된 1종 이상임을 특징으로 하는 딥 성형용 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스.

[청구항 13] 제 1항에 있어서, 상기 딥 성형용 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스는 카르본산 변성 니트릴계 공중합체를 구성하는 총 100중량부에 대하여 유화제 0.3 내지 30중량부, 중합개시제 0.01 내지 2중량부, 분자량 조절제 0.1 내지 2.0중량부를 포함하는 것을 특징으로 하는 딥 성형용 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스.

[청구항 14] 제 1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 따른 딥 성형용 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스를 포함하는 딥 성형용 라텍스 조성물.

[청구항 15] 제 14항에 있어서, 상기 딥 성형용 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스는 상기 조성물 중 80~99중량%로 포함됨을 특징으로 하는 딥 성형용 라텍스 조성물.

[청구항 16] 제 14항에 있어서, 상기 조성물은 안료, 가황촉매, 충진제, 증점제 및 pH 조절제로 이루어진 그룹으로부터 선택된 1종 이상의 첨가제를 포함함을 특징으로 하는 딥 성형용 라텍스 조성물.

[청구항 17] 제 14항 내지 제16항 중 어느 한 항에 따른 딥 성형용 라텍스 조성물을 딥 성형하여 얻어지는 딥 성형품.

[청구항 18] 제 17항에 있어서, 상기 딥 성형품은 검사장갑, 콘돔, 카테터, 산업용 장갑, 가정용 장갑 또는 건강 관리용품의 딥 성형 라텍스 물품인 것을 특징으로 하는 딥 성형품.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2012/009540

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L 9/04(2006.01)i, C08L 25/14(2006.01)i, C08L 55/02(2006.01)i, B05D 1/18(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; C08L 47/00; C08L 75/00; B29C 41/14; B29C 71/00; C08L 13/02; C08F 265/08; C08F 265/00; C08F 279/02

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: glass transition temperature, average particle size, carboxylic acid, carboxylate, nitrile, nitrile-based, copolymer, latex, styrene, styrene-based, dip, dipping, dipping, molding, glove

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0524836 A1 (ORTHO PHARMACEUTICAL CORPORATION) 27 January 1993 Abstract and pages 3 to 11	1-6,14-16
A	Pages 3 to 11	7-13
A	US 05084514 A (SZCZECHURA; BERNARD J. et al.) 28 January 1992 Abstract	1-16
A	KR 10-2011-0088795 A (LG CHEM. LTD.) 04 August 2011 Abstract	1-16
A	KR 10-2011-0038992 A (LG CHEM. LTD.) 15 April 2011 Abstract	1-16
A	KR 10-2011-0052222 A (LG CHEM. LTD.) 18 May 2011 Abstract	1-16

☐ 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
15 MARCH 2013 (15.03.2013)	**18 MARCH 2013 (18.03.2013)**

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

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2012/009540

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.: **18**
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:
Claim 18 refers to claim 17 which is a multiple dependent claim.

3. ☒ Claims Nos.: **17**
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.

2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.

3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.

☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

International application No.
PCT/KR2012/009540

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
EP 0524836 A1	27.01.1993	BR 9207159 A	12.12.1995
		CA 2142914 A1	03.03.1994
		CA 2142914 C	01.06.2004
		DE 69217424 D1	27.03.1997
		DE 69217424 T2	05.06.1997
		DK 0524836 T3	17.03.1997
		EP 0524836 B1	12.02.1997
		ES 2100290 T3	16.06.1997
		GR 3023068 T3	30.07.1997
		IE 80633 B1	21.10.1998
		IE 922429 A1	27.01.1993
		JP 3240142 B2	17.12.2001
		JP 9505612 T	03.06.1997
		KR 10-0235128 B1	02.03.2000
		US 05284157 A	08.02.1994
		WO 94-04105 A1	03.03.1994
US 05084514 A	28.01.1992	CN 1061517 A0	03.06.1992
		EP 0486183 A1	20.05.1992
		EP 0486183 B1	14.08.1996
		JP 06-070143 B2	07.09.1994
		JP 1941671 C	23.06.1995
		JP 4292631 A	16.10.1992
		KR 10-1996-0015628 B1	18.11.1996
KR 10-2011-0088795 A	04.08.2011	NONE	
KR 10-2011-0038992 A	15.04.2011	NONE	
KR 10-2011-0052222 A	18.05.2011	NONE	

국 제 조 사 보 고 서

국제출원번호
PCT/KR2012/009540

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C08L 9/04(2006.01)i, C08L 25/14(2006.01)i, C08L 55/02(2006.01)i, B05D 1/18(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)
C08L 9/04; C08L 47/00; C08L 75/00; B29C 41/14; B29C 71/00; C08L 13/02; C08F 265/08; C08F 265/00; C08F 279/02

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: 유리전이온도, 평균입경, 카르본산, 카르복실레이티드, 니트릴, 니트릴계, 공중합체, 라텍스, 스티렌, 스티렌계, 딥, 디핑, 딥핑, 성형, 글러브

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	EP 0524836 A1 (ORTHO PHARMACEUTICAL CORPORATION) 1993.01.27 요약 및 페이지 3 내지 11	1-6,14-16
A	페이지 3 내지 11	7-13
A	US 05084514 A (SZCZECHURA; BERNARD J. 외 1명) 1992.01.28 요약	1-16
A	KR 10-2011-0088795 A (주식회사 엘지화학) 2011.08.04 요약	1-16
A	KR 10-2011-0038992 A (주식회사 엘지화학) 2011.04.15 요약	1-16
A	KR 10-2011-0052222 A (주식회사 엘지화학) 2011.05.18 요약	1-16

☐ 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
2013년 03월 15일 (15.03.2013)	**2013년 03월 18일 (18.03.2013)**

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

심사관
강희만
전화번호 82-42-481-8290

국 제 조 사 보 고 서

국제출원번호
PCT/KR2012/009540

제**2**기재란 일부 청구항을 조사할 수 없는 경우의 의견**(**첫 번째 용지의 **2**의 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: 18
이 청구항은 유효한 국제조사를 수행할 수 없을 정도로 소정의 요건을 충족하지 아니하는 국제출원의 부분과 관련됩니다. 구체적으로는,
다중종속항인 제17항을 인용하고 있습니다.

3. ☒ 청구항: 17
이 청구항은 종속청구항이나 PCT규칙 6.4(a)의 두 번째 및 세 번째 문장의 규정에 따라 작성되어 있지 않습니다.

제**3**기재란 발명의 단일성이 결여된 경우의 의견**(**첫 번째 용지의 **3**의 계속**)**

본 국제조사기관은 본 국제출원에 다음과 같이 다수의 발명이 있다고 봅니다.

1. ☐ 출원인이 모든 추가수수료를 기간 내에 납부하였으므로, 본 국제조사보고서는 모든 조사 가능한 청구항을 대상으로 합니다.

2. ☐ 추가수수료 납부를 요구하지 않고도 모든 조사 가능한 청구항을 조사할 수 있었으므로, 본 기관은 추가수수료 납부를 요구하지 아니하였습니다.

3. ☐ 출원인이 추가수수료의 일부만을 기간 내에 납부하였으므로, 본 국제조사보고서는 수수료가 납부된 청구항만을 대상으로 합니다. 구체적인 청구항은 아래와 같습니다.

4. ☐ 출원인이 기간 내에 추가수수료를 납부하지 아니하였습니다. 따라서 본 국제조사보고서는 청구범위에 처음 기재된 발명에 한정되어 있으며, 해당 청구항은 아래와 같습니다.

이의신청에 관한 기재

☐ 출원인의 이의신청 및 이의신청료 납부(해당하는 경우)와 함께 추가수수료가 납부되었습니다.

☐ 출원인의 이의신청과 함께 추가수수료가 납부되었으나 이의신청료가 보정요구서에 명시된 기간 내에 납부되지 아니하였습니다.

☐ 이의신청 없이 추가수수료가 납부되었습니다.

국 제 조 사 보 고 서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2012/009540

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
EP 0524836 A1	1993.01.27	BR 9207159 A	1995.12.12
		CA 2142914 A1	1994.03.03
		CA 2142914 C	2004.06.01
		DE 69217424 D1	1997.03.27
		DE 69217424 T2	1997.06.05
		DK 0524836 T3	1997.03.17
		EP 0524836 B1	1997.02.12
		ES 2100290 T3	1997.06.16
		GR 3023068 T3	1997.07.30
		IE 80633 B1	1998.10.21
		IE 922429 A1	1993.01.27
		JP 3240142 B2	2001.12.17
		JP 9505612 T	1997.06.03
		KR 10-0235128 B1	2000.03.02
		US 05284157 A	1994.02.08
		WO 94-04105 A1	1994.03.03
US 05084514 A	1992.01.28	CN 1061517 A0	1992.06.03
		EP 0486183 A1	1992.05.20
		EP 0486183 B1	1996.08.14
		JP 06-070143 B2	1994.09.07
		JP 1941671 C	1995.06.23
		JP 4292631 A	1992.10.16
		KR 10-1996-0015628 B1	1996.11.18
KR 10-2011-0088795 A	2011.08.04	없음	
KR 10-2011-0038992 A	2011.04.15	없음	
KR 10-2011-0052222 A	2011.05.18	없음	