

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국



(10) 국제공개번호

(43) 국제공개일
2020년 6월 25일 (25.06.2020) **WIPO | PCT**

WO 2020/130330 A1

(51) 국제특허분류:

C08L 13/02 (2006.01) *C08K 5/00* (2006.01)
C08F 220/26 (2006.01) *C08K 3/22* (2006.01)
C08F 228/02 (2006.01) *C08J 5/02* (2006.01)
C08K 3/011 (2018.01)

ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(21) 국제출원번호: PCT/KR2019/014719

(22) 국제출원일: 2019년 11월 1일 (01.11.2019) 공개:

(25) 출원언어: 한국어 — 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2018-0165190 2018년 12월 19일 (19.12.2018) KR

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

(72) 발명자: 김정은 (**KIM, Jung Eun**); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학기술연구원, Daejeon (KR). 김지현 (**KIM, Ji Hyun**); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학기술연구원, Daejeon (KR). 여승욱 (**YEU, Seung Uk**); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학기술연구원, Daejeon (KR).

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

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

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM,

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

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

(57) Abstract: The present invention relates to a carbonic acid-modified nitrile-based copolymer latex composition. More specifically, the present invention provides a carbonic acid-modified nitrile-based copolymer latex composition comprising a carbonic acid-modified nitrile-based copolymer, a latex composition containing same for dip molding, and a molded product therefrom, wherein the carbonic acid-modified nitrile-based copolymer contains a carboxy alkyl (meth)acrylate monomer-derived repeat unit and a sulfonate- or sulfonic acid ester-bearing ethylenically unsaturated acid monomer-derived repeat unit.

(57) 요약서: 본 발명은 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스 조성물에 관한 것으로, 보다 상세하게는 카르본산 변성 니트릴계 공중합체를 포함하는 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스 조성물에 있어서, 상기 카르본산 변성 니트릴계 공중합체는 카르복시 알킬 (메타)아크릴레이트 단량체 유래 반복단위, 및 술폰산 염 또는 술폰산 에스테르를 포함하는 에틸렌성 불포화 술폰산 단량체 유래 반복단위를 포함하는 것인 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스 조성물, 이를 포함하는 딥 성형용 라텍스 조성물 및 이로부터 성형된 성형품을 제공한다.



WO 2020/130330 A1

명세서

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

기술분야

- [1] 관련출원과의 상호인용
 [2] 본 출원은 2018년 12월 19일자 한국특허출원 제10-2018-0165190호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국특허출원의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.

[3]

[4] 기술분야

- [5] 본 발명은 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스 조성물에 관한 것으로, 보다 상세하게는 카르본산 변성 니트릴계 라텍스 조성물, 이를 포함하는 딥 성형용 라텍스 조성물 및 이로부터 성형된 성형품에 관한 것이다.

배경기술

- [6] 종래에는 산업용, 의료용 및 식품용 장갑과, 풍선, 콘돔 등 신축성을 필요로 하는 제품들의 원료로 천연고무가 주로 사용되어 왔다. 그러나, 최근 천연고무가 일부 사용자들에게 심각한 단백질 알레르기를 일으키는 부작용이 일어남으로 인해 천연고무를 대신하여 니트릴계 고무로 대체되어 가고 있다. 니트릴계 고무는 높은 내유성을 가지고 있어, 특히 유기 용제를 다루는 사용자들이 사용하는 작업용 장갑이나, 의료용 및 식품용 장갑에서 많이 사용되고 있다. 또한, 니트릴계 고무로부터 제조된 제품은 천연고무로부터 제조된 제품에 비해 주사 바늘 등에 의해 쉽게 찢어지지 않는 특성을 가지고 있어, 날카로운 메스나 주사 바늘 등을 취급하는 의료인들에게 사용이 적합한 장점이 있다.
- [7] 또한, 최근에는 천연고무의 불안정한 수급으로 인해 많은 장갑 제조 회사들이 천연고무 장갑 생산 라인을 니트릴계 고무 장갑 생산 라인으로 전환해 나가고 있고, 안전성에 대한 인식이 높아지면서 니트릴계 고무로부터 제조된 일회용 장갑의 사용이 지속적으로 늘어나고 있는 추세이다.
- [8] 이런 추세에 맞추어 장갑 제조 회사들은 장갑의 생산성을 높이기 위해 얇으면서도, 잘 찢어지지 않는 장갑을 제조하는 것을 목표로 하고 있고, 이를 위해 높은 인장강도를 나타내는 장갑을 만들 수 있는 딥 성형용 라텍스가 요구되고 있다. 장갑을 제조하는데 있어서, 인장강도에 영향을 미치는 가장 큰 인자 중 하나로 딥 성형용 라텍스의 제조 시 이용되는 단량체 중 하나인 메타크릴산과, 딥 성형용 라텍스 조성물에 투입되는 산화아연의 아연 이온 사이에서 일어나는 이온 결합을 들 수 있다. 상기 이온 결합이 얼마나 많이 형성되는지에 따라 장갑의 인장강도가 결정된다.

- [9] 한편, 장갑의 인장강도, 내구성 등의 물성을 향상시키기 위해서는 장갑의 제조 시, 필름 형성 과정의 속도를 높일 필요가 있는데, 이를 높이는 경우 장갑 제조 시의 작업성이 저하되는 문제가 있다. 특히, 작업성으로 표현되는 물성 중 하나인 시너지시스(syneresis)는 라텍스 내 입자의 응집이 일어나면서 물이 빠져나오는 현상인데, 장갑의 제조 시 필름 형성 속도를 높이는 경우 이러한 시너지시스의 속도가 빨라지게 된다. 시너지시스의 속도가 너무 빠르면 딥 성형을 위한 라텍스 조성물의 라텍스 안정성이 저하되어 응집물이 발생하게 되고, 이는 곧 장갑의 불량률의 원인이 된다. 또한 작업성이 안 좋은 경우 장갑에 라텍스가 흐르는 모양이 나타나거나(Flow mark) 응집물이 묻어 장갑 외관이 안 좋아지게 된다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [10] 본 발명에서 해결하고자 하는 과제는, 상기 발명의 배경이 되는 기술에서 언급한 문제들을 해결하기 위하여, 딥 성형에 의해 제조된 딥 성형품의 인장강도를 향상시키고, 300% 모듈러스를 낮추어 착용감을 개선하면서도, 작업성을 동시에 개선시키는 것이다.
- [11] 즉, 본 발명은 상기 종래기술의 문제점을 해결하기 위하여 안출된 것으로, 딥 성형용 라텍스 조성물을 이용하여, 장갑 등의 딥 성형품의 제조 시, 작업성을 향상시키면서도, 300% 모듈러스는 낮아 장갑의 착용성이 우수하고, 인장강도는 높아 얇은 두께를 갖는 장갑이더라도 잘 찢어지지 않는 딥 성형품을 제조하기 위한 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스 조성물, 이를 포함하는 딥 성형용 라텍스 조성물 및 이로부터 성형된 딥 성형품을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제 해결 수단

- [12] 상기의 과제를 해결하기 위한 본 발명의 일 실시예에 따르면, 본 발명은 카르본산 변성 니트릴계 공중합체를 포함하는 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스 조성물에 있어서, 상기 카르본산 변성 니트릴계 공중합체는 카르복시 알킬 (메타)아크릴레이트 단량체 유래 반복단위, 및 술폰산 염 또는 술폰산 에스테르를 포함하는 에틸렌성 불포화 술폰산 단량체 유래 반복단위를 포함하는 것인 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스 조성물을 제공한다.
- [13] 또한, 본 발명은 상기 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 조성물 및 가교제 조성물을 포함하는 딥 성형용 라텍스 조성물을 제공한다.
- [14] 또한, 본 발명은 상기 딥 성형용 라텍스 조성물 유래층을 포함하는 성형품을 제공한다.

발명의 효과

- [15] 본 발명에 따른 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스 조성물을 포함하는 딥 성형용 라텍스 조성물은 산화아연과의 결합력을 향상시켜, 상기 딥 성형용 라텍스 조성물을 이용하여, 장갑 등의 딥 성형품을 제조하는 경우, 제조된 딥

성형품의 인장강도를 향상시키고, 300% 모듈러스를 낮추어 착용감을 개선하며, 이와 동시에, 작업성을 개선시키는 효과가 있다.

발명의 실시를 위한 형태

- [16] 본 발명의 설명 및 청구범위에서 사용된 용어나 단어는, 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선을 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여, 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다.
- [17]
- [18] 이하, 본 발명에 대한 이해를 돕기 위하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.
- [19] 본 발명에서 용어 '유래 반복단위'는 어떤 물질로부터 기인한 성분, 구조 또는 그 물질 자체를 나타내는 것일 수 있고, 구체적인 예로, '유래 반복단위'는 중합체의 중합 시, 투입되는 단량체가 중합 반응에 참여하여 중합체 내에서 이루는 반복단위를 의미하는 것일 수 있다.
- [20] 본 발명에서 용어 '라텍스'는 중합에 의해 중합된 중합체 또는 공중합체가 물에 분산된 형태로 존재하는 것을 의미할 수 있고, 구체적인 예로 유화 중합에 의해 중합된 고무 상의 중합체 또는 고무 상의 공중합체의 미립자가 콜로이드 상태로 물에 분산된 형태로 존재하는 것을 의미할 수 있다.
- [21] 본 발명에서 용어 '유래층'은 중합체 또는 공중합체로부터 형성된 층을 나타내는 것일 수 있고, 구체적인 예로, 딥 성형품 제조 시, 중합체 또는 공중합체가 딥 성형틀 상에서 부착, 고정, 및/또는 중합되어 중합체 또는 공중합체로부터 형성된 층을 의미하는 것일 수 있다.
- [22] 본 발명에서 용어 '가교제 유래 가교부'는 화합물로부터 기인한 성분, 구조 또는 그 물질 자체를 나타내는 것일 수 있고, 가교제 조성물이 작용 및 반응하여 형성된 중합체 내, 또는 중합체 간 가교(cross linking) 역할을 수행하는 가교부(cross linking part)를 의미하는 것일 수 있다.
- [23]
- [24] 본 발명에 따른 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스 조성물은 카르본산 변성 니트릴계 공중합체를 포함하는 것일 수 있다.
- [25] 상기 카르본산 변성 니트릴계 공중합체는 카르복시 알킬 (메타)아크릴레이트 단량체 유래 반복단위, 및 술폰산 염 또는 술폰산 에스테르를 포함하는 에틸렌성 불포화 술폰산 단량체 유래 반복단위를 포함하는 것일 수 있다.
- [26] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 카르복시 알킬 (메타)아크릴레이트 단량체 유래 반복단위 및 상기 에틸렌성 불포화산 술폰산 단량체 유래 반복단위는, 카르본산 변성 니트릴계 공중합체를 형성하는 단량체 또는 각 단량체들로부터 유래된 반복단위들과 함께, 카르본산 변성 니트릴계 공중합체를 형성하는 것일 수 있고, 상기 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 내에 카르복시 알킬

(메타)아크릴레이트 단량체 유래 반복단위 및 에틸렌성 불포화산 술폰산 단량체 유래 반복단위를 모두 포함함으로써, 카르본산 변성 니트릴계 공중합체를 포함하는 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스 조성물을 포함하는 딥 성형용 라텍스 조성물로부터 제조된 성형품의 인장강도 등의 인장특성을 향상시키고, 300% 모듈러스를 낮추어 착용감을 개선하며, 이와 동시에 작업성이 개선되는 효과가 있다.

- [27] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 카르복시 알킬 (메타)아크릴레이트 단량체 유래 반복단위를 형성하는 카르복시 알킬 (메타)아크릴레이트 단량체는 카르복시 에틸 (메타)아크릴레이트, 카르복시 프로필 (메타)아크릴레이트, 카르복시 펜틸 (메타)아크릴레이트로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있고, 구체적인 예로, 카르복시 에틸 (메타)아크릴레이트일 수 있다.
- [28] 상기 카르복시 알킬 (메타)아크릴레이트 단량체 유래 반복단위의 함량은, 상기 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 전체 함량에 대하여 0.1 중량% 내지 10 중량%, 1 중량% 내지 8 중량%, 또는 2 중량% 내지 6 중량%일 수 있고, 이 범위 내에서 작업성이 개선되는 효과가 있다.
- [29] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 술폰산 염 또는 술폰산 에스테르를 포함하는 에틸렌성 불포화 술폰산 단량체 유래 반복단위를 형성하는 상기 에틸렌성 불포화 술폰산 단량체는 나트륨 비닐 술폰네이트, 나트륨 (메트)알릴 술폰네이트, 2-메틸-2-프로펜-1-술폰산 나트륨 염, 2-아크릴아미도-2-메틸프로판 술폰산 나트륨 염, 3-술폰프로필 (메트)아크릴레이트, 나트륨 α -메틸스티렌술폰네이트, 나트륨 에틸 스티렌 술폰네이트 및 나트륨 1-알릴옥시-2-히드록시프로필 술폰네이트로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있고, 구체적인 예로, 나트륨 1-알릴옥시-2-히드록시프로필 술폰네이트일 수 있다.
- [30] 상기 에틸렌성 불포화 술폰산 단량체 유래 반복단위의 함량은 상기 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 전체 함량에 대하여 0.1 중량% 내지 10 중량%, 1 중량% 내지 7 중량%, 또는 2 중량% 내지 5 중량%일 수 있고, 이 범위 내에서 작업성이 개선되는 효과가 있다.
- [31] 본 발명에 따른 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스 조성물 내 카르본산 변성 니트릴계 공중합체는 카르복시 알킬 (메타)아크릴레이트 단량체 유래 반복단위 및 에틸렌성 불포화 술폰산 단량체 유래 반복단위를 포함함으로써, 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 입자 표면에 카르복시산이 존재할 수 있게 하는 역할을 하면서도, 중합 안정성을 부여하여 산화아연과의 결합을 높일 수 있다. 또한, 상기 카르본산 변성 니트릴계 공중합체를 포함하는 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스 조성물을 포함하는 딥 성형용 라텍스 조성물로부터 제조된 성형품의 인장강도 등의 인장특성을 향상시키고, 300% 모듈러스를 낮추어 착용감을 개선하며, 이와 동시에 작업성이 개선되는 효과가 있다.

- [32] 한편, 카르복시 알킬 (메타) 아크릴레이트 단량체 유래 반복단위 또는 에틸렌성 불포화 술폰산 단량체 유래 반복단위 형성하기 위한 각 단량체들을 단독으로 사용할 경우, 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스 조성물 내 카르본산 변성 니트릴계 공중합체에 포함되는 단량체들과의 반응이 용이하지 않아 상기 카르복시 알킬 (메타) 아크릴레이트 단량체 또는 에틸렌성 불포화 술폰산 단량체가 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 입자에 결합하지 못해 중합 안정성이 저해될 수 있다.
- [33] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 본 발명에 따른 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스 조성물 내 카르본산 변성 니트릴계 공중합체에 포함되는 에틸렌성 불포화 술폰산 단량체 유래 반복단위 및 카르복시 알킬 (메타)아크릴레이트 단량체 유래 반복단위는 1:1 내지 5, 1:1 내지 4.5, 또는 1:1 내지 3의 중량비로 포함될 수 있고, 이 범위 내에서 상기 에틸렌성 불포화 술폰산 단량체 유래 반복단위 및 카르복시 알킬 (메타)아크릴레이트 단량체 유래 반복단위를 형성하기 위한 단량체들이 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 입자에 결합하여 카르복시산의 분포를 조절하고, 중합 안정성을 향상시키는 효과가 있다. 또한, 상기 에틸렌성 불포화 술폰산 단량체 유래 반복단위 및 카르복시 알킬 (메타)아크릴레이트 단량체 유래 반복단위를 형성하기 위한 단량체들은 친수성 단량체로서 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 입자가 물에 팽윤되는 성질을 증가시켜 작업성이 개선되는 효과가 있다.
- [34] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 카르본산 변성 니트릴계 공중합체는, 카르복시 알킬 (메타)아크릴레이트 단량체 유래 반복단위 및 에틸렌성 불포화 술폰산 단량체 유래 반복단위와 함께, 공액디엔계 단량체 유래 반복단위, 에틸렌성 불포화 니트릴계 단량체 유래 반복단위 및 에틸렌성 불포화산 단량체 유래 반복단위를 포함하는 것일 수 있다. 즉, 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 카르본산 변성 니트릴계 공중합체는, 공액디엔계 단량체 유래 반복단위, 에틸렌성 불포화 니트릴계 단량체 유래 반복단위, 에틸렌성 불포화산 단량체 유래 반복단위, 카르복시 알킬 (메타)아크릴레이트 단량체 유래 반복단위 및 에틸렌성 불포화 술폰산 단량체 유래 반복단위를 포함하는 것일 수 있다. 구체적인 예로 상기 카르본산 변성 니트릴계 공중합체는, 공액디엔계 단량체 유래 반복단위 40 중량% 내지 80 중량%, 에틸렌성 불포화 니트릴계 단량체 유래 반복단위 10 중량% 내지 50 중량%, 에틸렌성 불포화산 단량체 유래 반복단위 0.1 중량% 내지 10 중량%, 카르복시 알킬 (메타)아크릴레이트 단량체 유래 반복단위 0.1 중량% 내지 10 중량% 및 에틸렌성 불포화 술폰산 단량체 유래 반복단위 0.1 중량% 내지 10 중량%를 포함하는 것일 수 있다.
- [35] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 공액디엔계 단량체 유래 반복단위를 형성하는 공액디엔계 단량체는 1,3-부타디엔, 2,3-디메틸-1,3-부타디엔, 2-에틸-1,3-부타디엔, 1,3-펜타디엔 및 이소프렌으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있고, 구체적인 예로, 1,3-부타디엔 또는 이소프렌일 수

있으며, 보다 구체적인 예로, 1,3-부타디엔일 수 있다.

- [36] 상기 공액디엔계 단량체 유래 반복단위의 함량은 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 전체 함량에 대하여 40 중량% 내지 80 중량%, 45 중량% 내지 80 중량%, 또는 45 중량% 내지 70 중량%일 수 있고, 이 범위 내에서 상기 카르본산 변성 니트릴계 공중합체를 포함하는 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스 조성물을 포함하는 딥 성형용 라텍스 조성물로부터 성형된 딥 성형품이 유연하고, 착용감이 우수함과 동시에, 내유성 및 인장강도가 우수한 효과가 있다.
- [37] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 에틸렌성 불포화 니트릴계 단량체 유래 반복단위를 형성하는 에틸렌성 불포화 니트릴계 단량체는 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 후마로니트릴, α -클로로니트릴 및 α -시아노 에틸 아크릴로니트릴로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있고, 구체적인 예로, 아크릴로니트릴 및 메타크릴로니트릴일 수 있으며, 보다 구체적인 예로, 아크릴로니트릴일 수 있다.
- [38] 상기 에틸렌성 불포화 니트릴계 단량체 유래 반복단위의 함량은 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 전체 함량에 대하여 10 중량% 내지 50 중량%, 15 중량% 내지 50 중량%, 또는 15 중량% 내지 45 중량%일 수 있고, 이 범위 내에서 상기 카르본산 변성 니트릴계 공중합체를 포함하는 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스 조성물을 포함하는 딥 성형용 라텍스 조성물로부터 성형된 딥 성형품이 유연하고, 착용감이 우수함과 동시에, 내유성 및 인장강도가 우수한 효과가 있다.
- [39] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 에틸렌성 불포화산 단량체 유래 반복단위를 형성하는 에틸렌성 불포화산 단량체는 카르복실기, 술폰산기, 산무수물기와 같은 산성기를 함유하는 에틸렌성 불포화 단량체일 수 있고, 구체적인 예로 아크릴산, 메타크릴산, 이타콘산, 말레인산 및 푸마르산 등과 같은 에틸렌성 불포화 카르본산 단량체; 무수말레인산 및 무수 시트라콘산 등과 같은 폴리 카르본산 무수물; 스티렌 술폰산과 같은 에틸렌성 불포화 술폰산 단량체; 푸마르산 모노부틸, 말레인산 모노부틸 및 말레인산 모노-2-히드록시 프로필 등과 같은 에틸렌성 불포화 폴리 카르본산 부분 에스테르(partial ester) 단량체로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있고, 보다 구체적인 예로 아크릴산, 메타크릴산, 이타콘산, 말레인산 및 푸마르산으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있으며, 더욱 구체적인 예로 메타크릴산일 수 있다.
- [40] 상기 에틸렌성 불포화산 단량체는 중합 시, 알칼리 금속염 또는 암모늄염 등과 같은 염의 형태로 사용될 수 있다. 또한, 상기 에틸렌성 불포화산 단량체 유래 반복단위의 함량은 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 전체 함량에 대하여 0.1 중량% 내지 10 중량%, 0.5 중량% 내지 9 중량%, 또는 2 중량% 내지 8 중량% 일 수 있고, 이 범위 내에서 상기 카르본산 변성 니트릴계 공중합체를 포함하는

카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스 조성물을 포함하는 딥 성형용 라텍스 조성물로부터 성형된 딥 성형품이 유연하고, 착용감이 우수함과 동시에, 인장강도가 우수한 효과가 있다.

[41]

[42] 또한, 본 발명은 상기 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스 조성물을 제조하기 위한 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스 조성물 제조방법을 제공한다.

[43] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스 조성물 제조방법은 단량체 혼합물 전체 함량에 대하여, 공액디엔계 단량체 40 중량% 내지 80 중량%, 에틸렌성 불포화 니트릴계 단량체 10 중량% 내지 50 중량%, 에틸렌성 불포화산 단량체 0.1 중량% 내지 10 중량%, 카르복시 알킬(메타)아크릴레이트 단량체 0.1 중량% 내지 10 중량% 및 에틸렌성 불포화 술폰산 단량체 0.1 중량% 내지 10 중량%로 포함하는 단량체 혼합물을 중합하는 단계를 포함하여 카르본산 변성 니트릴계 공중합체를 포함하는 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스 조성물을 제조하는 것일 수 있다.

[44] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 중합은 유화 중합에 의해 실시될 수 있다. 상기 중합은 상기 단량체 혼합물의 중합에 의해 실시될 수 있고, 상기 단량체 혼합물에 포함되는 각 단량체는 앞서 언급한 단량체의 종류 및 함량으로 투입될 수 있고, 일괄 투입, 또는 연속적으로 투입할 수 있다.

[45] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 중합은 유화제, 중합 개시제 및 분자량 조절제 등의 존재 하에 실시될 수 있다.

[46] 상기 중합이 유화제를 포함하여 실시되는 경우, 상기 유화제는 일례로 음이온성 계면활성제, 비이온성 계면활성제, 양이온성 계면활성제 및 양성 계면활성제로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있고, 구체적인 예로 알킬벤젠술폰산염, 지방족술폰산염, 고급 알코올 황산 에스테르염, α -올레핀 술폰산염 및 알킬 에테르 황산 에스테르염으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 음이온성 계면활성제일 수 있다. 또한, 상기 유화제는 단량체 혼합물 전체 함량 100 중량부에 대하여 0.3 중량부 내지 10 중량부, 0.8 중량부 내지 8 중량부, 또는 1.5 중량부 내지 6 중량부로 투입될 수 있고, 이 범위 내에서 중합 안정성이 우수하고, 거품 발생량이 적어 성형품의 제조가 용이한 효과가 있다.

[47] 또한, 상기 중합이 중합 개시제를 포함하여 실시되는 경우, 상기 중합 개시제는 일례로 라디칼 개시제일 수 있고, 구체적인 예로 과황산나트륨, 과황산칼륨, 과황산암모늄, 과인산칼륨 및 과산화수소 등과 같은 무기과산화물; t-부틸 퍼옥사이드, 큐멘 하이드로 퍼옥사이드, p-멘탄하이드로 퍼옥사이드, 디-t-부틸 퍼옥사이드, t-부틸쿠밀 퍼옥사이드, 아세틸 퍼옥사이드, 이소부틸 퍼옥사이드, 옥타노일 퍼옥사이드, 디벤조일 퍼옥사이드, 3,5,5-트리메틸헥산올 퍼옥사이드 및 t-부틸 퍼옥시 이소부틸레이트 등과 같은 유기 과산화물; 아조비스 이소부티로니트릴, 아조비스-2,4-디메틸발레로 니트릴,

아조비스시클로헥산카르보니트릴 및 아조비스 이소낙산(부틸산) 메틸 등과 같은 질소 화합물로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있고, 구체적인 예로 무기과산화물일 수 있으며, 보다 구체적인 예로 과황산염일 수 있다. 또한, 상기 중합 개시제는 단량체 혼합물 전체 함량 100 중량부에 대하여 0.01 중량부 내지 2 중량부, 또는 0.02 중량부 내지 1.5 중량부로 투입될 수 있고, 이 범위 내에서 중합 속도를 적정 수준으로 유지할 수 있는 효과가 있다.

[48] 또한, 상기 중합이 분자량 조절제를 포함하여 실시되는 경우, 상기 분자량 조절제는 일례로 α -메틸스티렌다이머; t-도데실머캡탄, n-도데실머캡탄 및 옥틸머캡탄 등과 같은 머캡탄류; 사염화탄소, 염화메틸렌 및 브롬화메틸렌 등과 같은 할로젠화 탄화수소; 테트라에틸 티우람 다이설파이드, 디펜타메틸렌 티우람 다이설파이드 및 디이소프로필크산토젠 다이설파이드 등과 같은 황 함유 화합물로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있고, 구체적인 예로 t-도데실머캡탄일 수 있다. 또한, 상기 분자량 조절제는 단량체 혼합물 전체 함량 100 중량부에 대하여 0.1 중량부 내지 2.0 중량부, 0.2 중량부 내지 1.5 중량부, 또는 0.3 중량부 내지 1.0 중량부로 투입될 수 있고, 이 범위 내에서 중합 안정성이 우수하고, 중합 후 성형품 제조 시, 성형품의 물성이 뛰어난 효과가 있다.

[49] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 중합은 활성화제를 포함하여 실시될 수 있고, 상기 활성화제는 일례로 소듐 포름알데히드, 설폭실레이트, 소듐 에틸렌디아민 테트라아세테이트, 황산 제1철, 덱스트로오스, 피롤린산나트륨 및 아황산나트륨으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다. 또한, 상기 활성화제는 단량체 혼합물 전체 함량 100 중량부에 대하여 0.001 중량부 내지 5 중량부로 투입될 수 있다.

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

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

[52] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스 제조방법은 중합 반응을 종료하여 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스 조성물을 수득하는 단계를 포함할 수 있다. 상기 중합 반응의 종료는 중합 전환율 90 % 이상, 또는 95 % 이상인 시점에서 실시될 수 있다. 또한, 상기 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스 제조방법은, 상기 중합 반응 종료 후,

탈취 공정에 의한 미반응 단량체 제거 단계를 더 포함할 수 있다.

[53]

[54] 또한, 본 발명에 따르면 상기 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스를 포함하는 딥 성형용 라텍스 조성물이 제공된다. 상기 딥 성형용 라텍스 조성물은 상기 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 및 가교제 조성물을 포함하는 것일 수 있다. 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 가교제 조성물은 카르본산 변성 니트릴계 공중합체에 대하여, 가교 반응을 통해 가교제 유래 가교부를 형성하기 위한 것일 수 있다.

[55] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 가교제 조성물은 가황제 및 가황촉진제를 포함하는 것일 수 있고, 보다 구체적인 예로 가황제, 가황 촉진제 및 산화 아연을 포함하는 것일 수 있다.

[56] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 가황제는 상기 딥 성형용 라텍스 조성물을 가황시키기 위한 것으로, 황일 수 있고, 구체적인 예로 분말 유황, 침강 유황, 콜로이드 유황, 표면처리된 유황 및 불용성 유황 등과 같은 유황일 수 있다. 상기 가황제의 함량은 딥 성형용 라텍스 조성물 내 카르본산 변성 니트릴계 공중합체의 전체 함량 100 중량부(고형분 기준)를 기준으로 0.1 중량부 내지 10 중량부, 또는 1 중량부 내지 5 중량부일 수 있고, 이 범위 내에서 가황에 의한 가교 능력이 뛰어난 효과가 있다.

[57] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 가황 촉진제는 2-머캅토벤조티아졸(MBT, 2-mercaptobenzothiazole), 2,2-디티오비스벤조티아졸-2-설펜아미드(MBTS, 2,2-dithiobisbenzothiazole-2-sulfenamide), N-시클로헥실벤조티아졸-2-설펜아미드(CBS, N-cyclohexylbenzothiazole-2-sulfenamide), 2-모폴리노티오벤조티아졸(MBS, 2-morpholinothiobenzothiazole), 테트라메틸티우람 모노설피드(TMTM, tetramethylthiuram monosulfide), 테트라메틸티우람 디설피드(TMTD, tetramethylthiuram disulfide), 디에틸디티오카바메이트 아연(ZDEC, zinc diethyldithiocarbamate), 디-n-부틸디티오카바메이트 아연(ZDBC, zinc di-n-butylthiocarbamate), 디페닐구아니딘(DPG, diphenylguanidine) 및 디-o-톨릴구아니딘(di-o-tolylguanidine)으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다. 상기 가황 촉진제의 함량은 딥 성형용 라텍스 조성물 내 카르본산 변성 니트릴계 공중합체의 전체 함량 100 중량부(고형분 기준)를 기준으로 0.1 중량부 내지 10 중량부, 또는 0.5 중량부 내지 5 중량부일 수 있고, 이 범위 내에서 가황에 의한 가교 능력이 뛰어난 효과가 있다.

[58] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 산화 아연은 상기 딥 성형용 라텍스 조성물 내 카르본산 변성 니트릴계 공중합체의 카르복시기 등과 이온 결합을 수행하여, 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 내, 또는 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 간 이온 결합을 통한 가교부를 형성하기 위한 가교제일 수 있다. 상기

산화 아연의 함량은 딥 성형용 라텍스 조성물 내 카르본산 변성 니트릴계 공중합체의 전체 함량 100 중량부(고형분 기준)를 기준으로 0.1 중량부 내지 5 중량부, 또는 0.5 중량부 내지 4 중량부일 수 있고, 이 범위 내에서 가교 능력이 뛰어나고, 라텍스 안정성이 우수하며, 제조된 딥 성형품의 인장강도 및 유연성이 뛰어난 효과가 있다.

[59] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 딥 성형용 라텍스 조성물은 일레로 고형분 함량(농도)가 5 중량% 내지 40 중량%, 8 중량% 내지 35 중량%, 또는 10 중량% 내지 30 중량%일 수 있고, 이 범위 내에서 라텍스 운송의 효율이 우수하고, 라텍스 점도의 상승을 방지하여 저장 안정성이 뛰어난 효과가 있다.

[60] 또 다른 예로, 상기 딥 성형용 라텍스 조성물은 pH가 9 내지 12, 9 내지 11.5, 또는 9.5 내지 11일 수 있고, 이 범위 내에서 딥 성형품 제조 시 가공성 및 생산성이 뛰어난 효과가 있다. 상기 딥 성형용 라텍스 조성물의 pH는 앞서 기재한 pH 조절제의 투입에 의해 조절될 수 있다. 상기 pH 조절제는 일레로 1 중량% 내지 5 중량% 농도의 수산화칼륨 수용액, 또는 1 중량% 내지 5 중량% 농도의 암모니아수일 수 있다.

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

[62]

[63] 본 발명에 따르면, 상기 딥 성형용 라텍스 조성물 유래층을 포함하는 성형품이 제공된다. 상기 성형품은 상기 딥 성형용 라텍스 조성물을 딥 성형하여 제조된 딥 성형품일 수 있고, 딥 성형에 의해 딥 성형용 라텍스 조성물로부터 형성된 딥 성형용 라텍스 조성물 유래층을 포함하는 성형품일 수 있다. 상기 성형품을 성형하기 위한 성형품 제조방법은 상기 딥 성형용 라텍스 조성물을 직접 침지법, 양극(anode) 응착 침지법, 티그(Teague) 응착 침지법 등에 의해 침지시키는 단계를 포함할 수 있고, 구체적인 예로 양극 응착 침지법에 의해 실시될 수 있으며, 이 경우 균일한 두께의 딥 성형품을 수득할 수 있는 이점이 있다.

[64] 구체적인 예로 상기 성형품 제조방법은 딥 성형틀에 응고제를 부착시키는 단계(S100); 상기 응고제가 부착된 딥 성형틀을 딥 성형용 라텍스 조성물에 침지하여 딥 성형용 라텍스 조성물 유래층, 즉 딥 성형층을 형성시키는 단계(S200); 및 상기 딥 성형층을 가열하여 상기 딥 성형용 라텍스 조성물을 가교시키는 단계(S300)를 포함할 수 있다.

[65] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 (S100) 단계는 딥 성형틀에 응고제를 형성시키기 위하여 딥 성형틀을 응고제 용액에 담가 딥 성형틀의 표면에 응고제를 부착시키는 단계로, 상기 응고제 용액은 응고제를 물, 알코올 또는 이들의 혼합물에 용해시킨 용액으로, 응고제 용액 내의 응고제의 함량은 응고제 용액 전체 함량에 대하여 5 중량% 내지 75 중량%, 10 중량% 내지 65 중량%, 또는 15 중량% 내지 55 중량%일 수 있다. 상기 응고제는 일레로 바륨 클로라이드,

칼슘 클로라이드, 마그네슘 클로라이드, 아연 클로라이드 및 알루미늄 클로라이드 등과 같은 금속 할라이드; 바륨 나이트레이트, 칼슘 나이트레이트 및 아연 나이트레이트 등과 같은 질산염; 바륨 아세테이트, 칼슘 아세테이트 및 아연 아세테이트 등과 같은 아세트산염; 및 칼슘 설페이트, 마그네슘 설페이트 및 알루미늄 설페이트 등과 같은 황산염으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있고, 구체적인 예로 칼슘 클로라이드 또는 칼슘 나이트레이트일 수 있다. 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 (S100) 단계는 딥 성형틀에 응고제를 부착시키기 위해, 딥 성형틀을 응고제 용액에 1 분 이상 담그고, 꺼낸 후 70 °C 내지 150 °C에서 건조시키는 단계를 더 포함할 수 있다.

[66] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 (S200) 단계는 딥 성형층을 형성시키기 위하여 응고제를 부착시킨 딥 성형틀을 본 발명에 따른 딥 성형용 라텍스 조성물에 침지하고, 꺼내어 딥 성형틀에 딥 성형층을 형성시키는 단계일 수 있다. 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 (S200) 단계는 딥 성형틀에 딥 성형층을 형성시키기 위해, 상기 침지 시, 침지를 1분 이상 실시할 수 있다.

[67] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 (S300) 단계는 딥 성형품을 수득하기 위하여 딥 성형틀에 형성된 딥 성형층을 가열하여 액체 성분을 증발시키고, 상기 딥 성형용 라텍스 조성물을 가교시켜 경화를 진행하는 단계일 수 있다. 이 때, 본 발명에 따른 딥 성형용 라텍스 조성물을 이용하는 경우, 딥 성형용 라텍스 조성물 내에 포함된 가교제 조성물의 가황 및/또는 이온 결합에 의한 가교가 실시될 수 있다. 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 가열은 70 °C 내지 150 °C에서 1 분 내지 10 분동안 1차 가열한 후, 100 °C 내지 180 °C에서 5 분 내지 30 분 동안 2차 가열하여 실시될 수 있다.

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

[69]

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

[71]

[72] 실시예

[73] 실시예 1

[74] <카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스 조성물의 제조>

[75] 교반기, 온도계, 냉각기, 질소가스의 인입구와, 단량체, 유화제, 개시제를 연속적으로 투입할 수 있도록 투입구가 구비된 10 L의 고압 반응기를 질소로 치환하고, 아크릴로니트릴 30 중량%, 1,3-부타디엔 62 중량%, 메타크릴산 4 중량%, 베타 카르복시 에틸 아크릴레이트 2 중량% 및 소디움

1-아릴옥시-2-하이드록시프로필 설포네이트 2 중량%의 단량체 혼합물 100 중량부와, 알킬 벤젠 술폰산 나트륨 3 중량부, t-도데실 머캅탄 0.6 중량부 및 이온 교환수 140 중량부를 투입하고 38 °C까지 승온시켰다. 승온이 완료된 후, 중합 개시제인 과황산칼륨 0.3 중량부를 투입하여 중합을 진행하고, 중합 전환율이 95 %에 이르렀을 때, 소듐 디메틸 디티오 카바메이트 0.1 중량부를 투입하여 중합을 정지시켰다. 이 후, 탈취공정을 통하여 미반응 단량체를 제거하고, 암모니아수, 산화방지제 및 소포제를 첨가하여 고형분 농도 45 중량% 및 pH 8.5의 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스 조성물을 수득하였다.

[76]

[77] <딥 성형용 라텍스 조성물의 제조>

[78] 상기 수득한 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스 조성물 100

중량부(고형분 기준)에, 유황 1 중량부, 디-n-부틸디티오카바메이트 아연(ZDBC, zinc di-n-butylthiocarbamate) 0.7 중량부, 산화아연 1.5 중량부 및 산화티타늄 1 중량부와 수산화 칼륨 용액 및 2차 증류수를 더하여 고형분 농도 16 중량% 및 pH 10의 딥 성형용 라텍스 조성물을 수득하였다.

[79]

[80] <딥 성형품의 제조>

[81] 13 중량%의 칼슘 나이트레이트, 86.5 중량%의 물, 0.5 중량%의

습윤제(Huntsman Corporation, Australia 제조, 제품명 Teric 320)를 혼합하여 응고제 용액을 제조하고, 이 용액에 손 모양의 세라믹 몰드를 1분간 담그고, 꺼낸 후 80 °C에서 3 분간 건조하여 응고제를 손 모양의 몰드에 도포하였다.

[82]

이어서, 응고제가 도포된 손 모양의 몰드를 상기 수득한 딥 성형용 라텍스 조성물에 1 분간 담그고 꺼낸 후, 80 °C에서 1 분간 건조하고, 물에 3 분간 담갔다. 다시, 몰드를 80 °C에서 3분간 건조한 후, 125 °C에서 20분 간 가교시켰다. 이 후, 가교된 딥 성형층을 손 모양의 몰드로부터 벗겨내어 장갑 형태의 딥 성형품을 수득하였다.

[83]

[84] 실시예 2

[85] 상기 실시예 1에서, 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스 조성물의 제조 시, 동일한 반응기에 단량체 혼합물로 아크릴로니트릴 27 중량%, 1,3-부타디엔 60 중량%, 메타크릴산 3 중량%, 베타 카르복시 에틸 아크릴레이트 5 중량% 및 소듐 1-아릴옥시-2-하이드록시프로필 설포네이트 5 중량%의 단량체 혼합물 100 중량부를 투입한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하였다. 이 때, 수득한 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스 조성물의 고형분 농도는 45 중량%이었고, pH는 8.5 이었다.

[86]

[87] 실시예 3

[88] 상기 실시예 1에서, 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스 조성물의 제조

시, 동일한 반응기에 단량체 혼합물로 아크릴로니트릴 28 중량%, 1,3-부타디엔 62 중량%, 메타크릴산 2 중량%, 베타 카르복시 에틸 아크릴레이트 6 중량% 및 소듐 1-아릴옥시-2-하이드록시프로필 설포네이트 2 중량%의 단량체 혼합물 100 중량부를 투입한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하였다. 이 때, 수득한 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스 조성물의 고형분 농도는 45 중량%이었고, pH는 8.5 이었다.

[89]

[90] **비교예 1**

[91] 상기 실시예 1에서, 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스 조성물의 제조 시, 베타 카르복시 에틸 아크릴레이트 및 소듐 1-아릴옥시-2-하이드록시프로필 설포네이트를 사용하지 않고, 동일한 반응기에 단량체 혼합물로 아크릴로니트릴 30 중량%, 1,3-부타디엔 64 중량%, 및 메타크릴산 6 중량%의 단량체 혼합물 100 중량부를 투입한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하였다. 이 때, 수득한 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스 조성물의 고형분 농도는 45 중량%이었고, pH는 8.5 이었다.

[92]

[93] **비교예 2**

[94] 상기 실시예 1에서, 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스 조성물의 제조 시, 소듐 1-아릴옥시-2-하이드록시프로필 설포네이트를 사용하지 않고, 동일한 반응기에 단량체 혼합물로 아크릴로니트릴 30 중량%, 1,3-부타디엔 62 중량%, 메타크릴산 4 중량% 및 베타 카르복시 에틸 아크릴레이트 4 중량%의 단량체 혼합물 100 중량부를 투입한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하였다. 이 때, 수득한 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스 조성물의 고형분 농도는 45 중량%이었고, pH는 8.5 이었다.

[95]

[96] **비교예 3**

[97] 상기 실시예 1에서, 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스 조성물의 제조 시, 베타 카르복시 에틸 아크릴레이트를 사용하지 않고, 동일한 반응기에 단량체 혼합물로 아크릴로니트릴 30 중량%, 1,3-부타디엔 62 중량%, 메타크릴산 6 중량% 및 소듐 1-아릴옥시-2-하이드록시프로필 설포네이트 2 중량%의 단량체 혼합물 100 중량부를 투입한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하였다. 이 때, 수득한 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스 조성물의 고형분 농도는 45 중량%이었고, pH는 8.5 이었다.

[98]

[99] **실험예**

[100] 상기 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 내지 3에서 제조된 각각의 덩 성형품의 인장강도, 신율 및 300% 모듈러스의 인장특성, 시너리시스 및 외관 물성을 각

카르본산 변성 니트릴계 공중합체의 단량체 조성과 함께 하기 표 1에 나타내었다.

- [101] * 인장특성(인장강도, 신율 및 300% 모듈러스): 각 실시예 및 비교예에서 수득한 딥 성형품을 이용하여, ASTM D-412에 의거하여 덤벨 형상의 시험편을 제작하였다. 이 시험편을 UTM(Universal Testing Machine) 기기를 이용하여 신장속도 500 mm/분으로 끌어당기고, 파단 시의 인장강도 및 신율을 측정하고, 신장율이 300%일 때의 응력(300% 모듈러스)을 측정하였다. 인장강도 및 신율은 높을수록 인장특성이 우수한 것을 나타내고, 300% 모듈러스는 낮을수록 착용감이 우수한 것을 나타낸다.
- [102] * 시너리시스(분(min)): 딥 성형품의 제조 시 이용된 응고제 용액에 손 모양의 세라믹 몰드를 1분간 담그고, 꺼낸 후 80 °C에서 3분간 건조하여 응고제를 손 모양의 몰드에 도포하였다. 그 후, 응고제가 도포된 손 모양의 몰드를 각 실시예 및 비교예의 딥 성형용 라텍스 조성물에 1분간 담그고 꺼낸 후, 손 모양의 몰드에서 액적(droplet)이 떨어지는데 걸리는 시간을 측정하였다. 5분 이내에 액적이 떨어지지 않을 경우 X로 표시하였다.
- [103] * 외관특성: 제조된 딥 성형품의 외관에 플로우 마크(flow mark)나 응집물이 있는지 확인하여 이상이 없을 경우 O표시, 이상이 있을 경우 X로 표시하였다. 이때, 플로우 마크는 손 모양의 몰드에서 딥 성형용 라텍스 조성물의 흐름 자국이 5 cm 이상 보이는 경우 이상이 있는 것으로 판단하였다.
- [104]

[표1]

구분			실시에			비교예		
			1	2	3	1	2	3
단량체 조성	AN ¹⁾	(wt%)	30	27	28	30	30	30
	BD ²⁾	(wt%)	62	60	62	64	64	62
	MA ³⁾	(wt%)	4	3	2	6	4	6
	β -CEA ⁴⁾	(wt%)	2	5	6	-	2	-
	AHPS ⁵⁾	(wt%)	2	5	2	-	-	2
	계	(wt%)	100	100	100	100	100	100
인장특 성	인장강도	(MPa)	38.1	39.0	37.7	37.1	37.3	33.5
	신율	(%)	646	672	664	647	637	620
	300% 모듈러스	(MPa)	5.9	5.6	5.6	6.0	6.0	6.0
시너리시스		(min)	X	X	X	2	2.5	2
외관물성		-	○	○	○	X	X	X
1) AN: 아크릴로니트릴 2) BD: 1,3-부타디엔 3) MA: 메타크릴산 4) β -CEA: 베타 카르복시 에틸 아크릴레이트 5) AHPS : 소듐 1-아릴옥시-2-하이드록시프로필 설퍼네이트								

[105] 상기 표 1에 나타낸 바와 같이, 본 발명에 따라 제조된 실시예 1 내지 3의 경우, 인장특성, 시너리시스 및 외관물성이 우수한 것을 확인할 수 있었다.

[106] 반면, 카르복시 알킬 (메타)아크릴레이트 단량체 및 에틸렌성 불포화 술폰산 단량체를 포함하지 않은 비교예 1, 카르복시 알킬 (메타)아크릴레이트 단량체만 포함하고 있는 비교예 2 및 에틸렌성 불포화 술폰산 단량체만 포함하고 있는 비교예 3의 경우 실시예와 동등 수준의 인장특성을 보이나, 시너리시스 및 외관물성이 저하되는 것을 확인할 수 있었다.

청구범위

- [청구항 1] 카르본산 변성 니트릴계 공중합체를 포함하는 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스 조성물에 있어서,
상기 카르본산 변성 니트릴계 공중합체는 카르복시 알킬 (메타)아크릴레이트 단량체 유래 반복단위, 및 술폰산 염 또는 술폰산 에스테르를 포함하는 에틸렌성 불포화 술폰산 단량체 유래 반복단위를 포함하는 것인 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스 조성물.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 카르복시 알킬 (메타)아크릴레이트 단량체는 카르복시 에틸 (메타)아크릴레이트, 카르복시 프로필 (메타)아크릴레이트, 카르복시 프로필 (메타)아크릴레이트, 카르복시 펜틸 (메타)아크릴레이트로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것인 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스 조성물.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 에틸렌성 불포화 술폰산 단량체는 나트륨 비닐 술폰네이트, 나트륨 (메트)알릴 술폰네이트, 2-메틸-2-프로펜-1-술폰산 나트륨 염, 2-아크릴아미도-2-메틸프로판 술폰산 나트륨 염, 3-술폰프로필 (메트)아크릴레이트, 나트륨 α -메틸스티렌술폰네이트, 나트륨 에틸 스티렌 술폰네이트 및 나트륨 1-알릴옥시-2-히드록시프로필 술폰네이트로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것인 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스 조성물.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,
상기 카르복시 알킬 (메타)아크릴레이트 단량체 유래 반복단위의 함량은, 상기 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 전체 함량에 대하여 0.1 중량% 내지 10 중량%이고, 상기 에틸렌성 불포화 술폰산 단량체 유래 반복단위의 함량은, 상기 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 전체 함량에 대하여 0.1 중량% 내지 10 중량%인 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스 조성물.
- [청구항 5] 제1항에 있어서,
상기 카르복시 알킬 (메타)아크릴레이트 단량체 유래 반복단위의 함량은, 상기 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 전체 함량에 대하여 2 중량% 내지 6 중량%이고, 상기 에틸렌성 불포화 술폰산 단량체 유래 반복단위의 함량은, 상기 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 전체 함량에 대하여 2 중량% 내지 5 중량%인 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스 조성물.
- [청구항 6] 제1항에 있어서,
상기 에틸렌성 불포화 술폰산 단량체 유래 반복단위 및 카르복시 알킬 (메타)아크릴레이트 단량체 유래 반복단위는 1:1 내지 5의 중량비로

- 포함되는 것인 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스 조성물.
- [청구항 7] 제1항에 있어서,
 상기 카르본산 변성 니트릴계 공중합체는, 공액디엔계 단량체 유래 반복단위, 에틸렌성 불포화 니트릴계 단량체 유래 반복단위, 에틸렌성 불포화산 단량체 유래 반복단위, 카르복시 알킬 (메타)아크릴레이트 단량체 유래 반복단위 및 에틸렌성 불포화 술폰산 단량체 유래 반복단위를 포함하는 것인 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스 조성물.
- [청구항 8] 제1항에 있어서,
 상기 카르본산 변성 니트릴계 공중합체는, 공액디엔계 단량체 유래 반복단위 40 중량% 내지 80 중량%, 에틸렌성 불포화 니트릴계 단량체 유래 반복단위 10 중량% 내지 50 중량%, 에틸렌성 불포화산 단량체 유래 반복단위 0.1 중량% 내지 10 중량%, 카르복시 알킬 (메타)아크릴레이트 단량체 유래 반복단위 0.1 중량% 내지 10 중량% 및 에틸렌성 불포화 술폰산 단량체 유래 반복단위 0.1 중량% 내지 10 중량%로 포함하는 것인 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스 조성물.
- [청구항 9] 제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 따른 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 조성물 및 가교제 조성물을 포함하는 딥 성형용 라텍스 조성물.
- [청구항 10] 제9항에 있어서,
 상기 가교제 조성물은 산화아연, 가황제 및 가황촉진제를 포함하는 것인 딥 성형용 라텍스 조성물.
- [청구항 11] 제9항에 따른 딥 성형용 라텍스 조성물 유래층을 포함하는 성형품.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2019/014719

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L 13/02(2006.01)i, C08F 220/26(2006.01)i, C08F 228/02(2006.01)i, C08K 3/011(2018.01)i, C08K 5/00(2006.01)i, C08K 3/22(2006.01)i, C08J 5/02(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08L 13/02; A41D 19/00; C08F 220/18; C08F 228/02; C08F 236/04; C08F 236/06; C08F 236/12; C08L 001/00; C08L 9/04; C08F 220/26; C08K 3/011; C08K 5/00; C08K 3/22; C08J 5/02

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: carboxylic acid modified nitrile-based copolymer, latex, carboxylic alkyl (meth)acrylate monomer, sulfonic acid salt, sulfonic acid ester, ethylenically unsaturated sulfonic acid, dip molding

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-2010-0133638 A (LG CHEM, LTD.) 22 December 2010 See paragraphs [0037], [0046], [0067]; claims 1, 2, 5, 10, 11, 13.	1-11
Y	KR 10-2010-0041342 A (LG CHEM, LTD.) 22 April 2010 See paragraph [0027]; claim 1.	1-11
A	KR 10-2017-0094156 A (SYNTHOMER SDN. BHD.) 17 August 2017 See paragraph [0070]; claim 1.	1-11
A	US 2017-0015819 A1 (MIDORI ANZEN CO., LTD. et al.) 19 January 2017 See the entire document.	1-11
A	US 2003-0176556 A1 (HAGIOPOL, C.) 18 September 2003 See the entire document.	1-11



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

12 FEBRUARY 2020 (12.02.2020)

Date of mailing of the international search report

12 FEBRUARY 2020 (12.02.2020)

Name and mailing address of the ISA/KR



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

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2019/014719

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
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
		MY 161474 A	14/04/2017
		US 2012-0149859 A1	14/06/2012
		US 2014-0329956 A1	06/11/2014
		US 8835552 B2	16/09/2014
		US 9388302 B2	12/07/2016
		WO 2010-143912 A2	16/12/2010
		WO 2010-143912 A3	14/04/2011
KR 10-2010-0041342 A	22/04/2010	KR 10-1204619 B1	23/11/2012
KR 10-2017-0094156 A	17/08/2017	AR 103143 A1	19/04/2017
		CN 107636032 A	26/01/2018
		EP 3230361 A1	18/10/2017
		EP 3230361 B1	28/11/2018
		JP 2018-505916 A	01/03/2018
		JP 6431981 B2	28/11/2018
		PT 3230361 T	26/02/2019
		TW 201629106 A	16/08/2016
		US 10377882 B2	13/08/2019
		US 2017-0327669 A1	16/11/2017
US 2017-0015819 A1	19/01/2017	UY 36430 A	31/08/2016
		WO 2016-093689 A1	16/06/2016
		CN 106103570 A	09/11/2016
		CN 106103570 B	10/08/2018
		EP 3112411 A1	04/01/2017
		EP 3112411 A4	09/08/2017
		JP 6554088 B2	31/07/2019
		US 9834665 B2	05/12/2017
		WO 2015-129871 A1	03/09/2015
US 2003-0176556 A1	18/09/2003		
		AU 2003-220006 A1	29/09/2003
		BR 0303332 A	06/07/2004
		CA 2445957 A1	25/09/2003
		CA 2445957 C	25/05/2010
		CN 1509311 A	30/06/2004
		EP 1397431 A1	17/03/2004
		JP 2005-520937 A	14/07/2005
		US 6734232 B2	11/05/2004
		WO 03-078524 A1	25/09/2003

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C08L 13/02(2006.01)i, C08F 220/26(2006.01)i, C08F 228/02(2006.01)i, C08K 3/011(2018.01)i, C08K 5/00(2006.01)i, C08K 3/22(2006.01)i, C08J 5/02(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C08L 13/02; A41D 19/00; C08F 220/18; C08F 228/02; C08F 236/04; C08F 236/06; C08F 236/12; C08L 001/00; C08L 9/04; C08F 220/26; C08K 3/011; C08K 5/00; C08K 3/22; C08J 5/02

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: 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 (carboxylic acid modified nitrile-based copolymer), 라텍스 (latex), 카르복시 알킬 (메타)아크릴레이트 단량체 (carboxylic alkyl (meth)acrylate), 술폰산 염 (sulfonic acid salt), 술폰산 에스테르 (sulfonic acid ester), 에틸렌성 불포화 술폰산 (ethylenically unsaturated sulfonic acid), 딥 성형 (dip molding)

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	KR 10-2010-0133638 A (주식회사 엘지화학) 2010.12.22 단락 [0037], [0046], [0067]; 청구항 1, 2, 5, 10, 11, 13	1-11
Y	KR 10-2010-0041342 A (주식회사 엘지화학) 2010.04.22 단락 [0027]; 청구항 1	1-11
A	KR 10-2017-0094156 A (신쏘머 에스디엔, 비에이치디.) 2017.08.17 단락 [0070]; 청구항 1	1-11
A	US 2017-0015819 A1 (MIDORI ANZEN CO., LTD 등) 2017.01.19 전체 문헌	1-11
A	US 2003-0176556 A1 (HAGIOPOL, C.) 2003.09.18 전체 문헌	1-11

☐ 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 이후 “X”에 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

2020년 02월 12일 (12.02.2020)

국제조사보고서 발송일

2020년 02월 12일 (12.02.2020)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



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

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

권용경

전화번호 +82-42-481-3371



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2010-0133638 A	2010/12/22	CN 102459370 A CN 102459370 B KR 10-1297871 B1 MY 161474 A US 2012-0149859 A1 US 2014-0329956 A1 US 8835552 B2 US 9388302 B2 WO 2010-143912 A2 WO 2010-143912 A3	2012/05/16 2014/03/19 2013/08/19 2017/04/14 2012/06/14 2014/11/06 2014/09/16 2016/07/12 2010/12/16 2011/04/14
KR 10-2010-0041342 A	2010/04/22	KR 10-1204619 B1	2012/11/23
KR 10-2017-0094156 A	2017/08/17	AR 103143 A1 CN 107636032 A EP 3230361 A1 EP 3230361 B1 JP 2018-505916 A JP 6431981 B2 PT 3230361 T TW 201629106 A US 10377882 B2 US 2017-0327669 A1 UY 36430 A WO 2016-093689 A1	2017/04/19 2018/01/26 2017/10/18 2018/11/28 2018/03/01 2018/11/28 2019/02/26 2016/08/16 2019/08/13 2017/11/16 2016/08/31 2016/06/16
US 2017-0015819 A1	2017/01/19	CN 106103570 A CN 106103570 B EP 3112411 A1 EP 3112411 A4 JP 6554088 B2 US 9834665 B2 WO 2015-129871 A1	2016/11/09 2018/08/10 2017/01/04 2017/08/09 2019/07/31 2017/12/05 2015/09/03
US 2003-0176556 A1	2003/09/18	AU 2003-220006 A1 BR 0303332 A CA 2445957 A1 CA 2445957 C CN 1509311 A EP 1397431 A1 JP 2005-520937 A US 6734232 B2 WO 03-078524 A1	2003/09/29 2004/07/06 2003/09/25 2010/05/25 2004/06/30 2004/03/17 2005/07/14 2004/05/11 2003/09/25