



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년11월19일

(11) 등록번호 10-1570568

(24) 등록일자 2015년11월13일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
 C08L 9/04 (2006.01) C08J 5/00 (2006.01)  
 C08L 79/04 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2013-0063269

(22) 출원일자 2013년06월03일

심사청구일자 2014년05월19일

(65) 공개번호 10-2014-0141919

(43) 공개일자 2014년12월11일

(56) 선행기술조사문헌

JP2006321954 A

JP2009235290 A

(73) 특허권자

주식회사 엘지화학

서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)

(72) 발명자

김정은

대전 유성구 문지로 188, LG화학기술연구원 내 (문지동)

여승욱

대전 유성구 문지로 188, LG화학기술연구원 내 (문지동)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

조인제

전체 청구항 수 : 총 14 항

심사관 : 김은희

(54) 발명의 명칭 **딥 성형용 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스 조성물 및 이를 포함하는 딥 성형용 조성물**

**(57) 요약**

본 발명에 따르면, 가교성 작용기를 가지는 2-이소프로페닐-2-옥사졸린 또는 이의 중합체를 포함함으로써 황과 가황촉진제의 미사용 조건 하에 강도와 촉감이 우수하며, 사람의 땀과 인장력에 대한 내구성을 유지하고 알레르기 반응을 일으키지 않는 딥 성형용 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스 조성물 및 이를 포함하는 딥 성형용 조성물을 제공할 수 있다.

(72) 발명자

**한정수**

대전 유성구 문지로 188, LG화학기술연구원 내 (문  
지동)

**양승훈**

대전 유성구 문지로 188, LG화학기술연구원 내 (문  
지동)

**김병윤**

대전 유성구 문지로 188, LG화학기술연구원 내 (문  
지동)

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스; 및  
2-이소프로페닐-2-옥사졸린 또는 이의 중합체;를 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 하는  
딥 성형용 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스 조성물.

#### 청구항 2

제 1항에 있어서,  
상기 2-이소프로페닐-2-옥사졸린의 중합체는 1,000 내지 200,000 g/mol의 중량평균 분자량(Mw)을 가진 것을 특  
징으로 하는  
딥 성형용 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스 조성물.

#### 청구항 3

제 1항에 있어서,  
상기 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스는 공액 디엔계 단량체 40 내지 89중량%, 에틸렌성 불포화 니트릴  
계 단량체 10 내지 50중량%, 에틸렌성 불포화산 단량체 0.1 내지 10중량% 및 상기 단량체와 공중합 가능한 에틸  
렌성 불포화 단량체 0-20중량%를 포함하는 단량체 혼합물이 중합된 것임을 특징으로 하는  
딥 성형용 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스 조성물.

#### 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 이  
소프렌으로 이루어진 군으로부터 1종 이상 선택되는 것을 특징으로 하는  
딥 성형용 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스 조성물.

#### 청구항 5

제 3항에 있어서,  
상기 에틸렌성 불포화 니트릴계 단량체는 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 후마로니트릴,  $\alpha$ -클로로니트릴  
및  $\alpha$ -시아노 에틸 아크릴로니트릴로 이루어진 군으로부터 1종 이상 선택되는 것을 특징으로 하는  
딥 성형용 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스 조성물.

#### 청구항 6

제 3항에 있어서,  
상기 에틸렌성 불포화산 단량체는 아크릴산, 메타크릴산, 이타콘산, 말레인산, 푸마르산, 무수말레산, 무수 시  
트라콘산, 스티렌 술폰산, 푸마르산 모노부틸, 말레인산 모노부틸 및 말레인산 모노-2-히드록시 프로필로 이루

어진 균으로부터 1종 이상 선택되는 것을 특징으로 하는  
딥 성형용 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스 조성물.

**청구항 7**

제 1항에 있어서,  
상기 2-이소프로페닐-2-옥사졸린 또는 이의 중합체는 상기 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스를 구성하는  
단량체 100중량부에 대하여 0.01 내지 10중량부인 것을 특징으로 하는  
딥 성형용 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스 조성물.

**청구항 8**

제 1항에 있어서,  
상기 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스는 카르본산 변성 니트릴계 공중합체를 구성하는 단량체 100중량  
부에 대하여 유화제 0.3 내지 10중량부, 중합개시제 0.01 내지 2중량부 및 분자량 조절제 0.1 내지 0.9중량부가  
첨가되어 중합됨을 특징으로 하는  
딥 성형용 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스 조성물.

**청구항 9**

공액 디엔계 단량체 40 내지 89중량%, 에틸렌성 불포화 니트릴계 단량체 10 내지 50중량% 및 에틸렌성 불포화산  
단량체 0.1 내지 10중량%의 단량체 혼합물을 유화 중합시켜 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스를 수득하  
는 단계(a); 및  
단계(a)의 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스에 2-이소프로페닐-2-옥사졸린 또는 이의 중합체를 첨가하는  
단계(b);를 포함하는 것을 특징으로 하는 딥 성형용 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스 조성물의 제조방  
법.

**청구항 10**

제 9항의 방법에 의해 수득된 딥 성형용 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스 조성물을 포함하여 이루어지  
는 것을 특징으로 하는  
딥 성형용 조성물.

**청구항 11**

제 10항에 있어서,  
상기 조성물은 이온성 가교제, 안료, 충전재, 증점제 및 pH 조절제로 이루어진 균으로부터 선택된 1종 이상의  
첨가제를 포함하는 것을 특징으로 하는  
딥 성형용 조성물.

**청구항 12**

제 10항에 있어서,

상기 조성물의 고형분 농도는 10 내지 40중량%인 것을 특징으로 하는  
 딥 성형용 조성물.

**청구항 13**

제 10항의 딥 성형용 조성물을 딥 성형하여 제조됨을 특징으로 하는  
 딥 성형품.

**청구항 14**

제 13항에 있어서,  
 상기 딥 성형품은 콘돔, 카테터, 검사용 장갑, 산업용 장갑, 가정용 장갑 또는 건강관리용 성형품인 것을 특징  
 으로 하는 딥 성형품.

**발명의 설명**

**기술분야**

[0001]

본 발명은 딥 성형용 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스 조성물 및 이를 포함하는 딥 성형용 조성물에 관  
 한 것으로서, 더욱 상세하게는 가교성 작용기를 가지는 2-이소프로페닐-2-옥사졸린 또는 이의 중합체를 포함함  
 으로써 황과 가황촉진제의 미사용 조건 하에 강도와 촉감이 우수하며, 사람의 땀과 인장력에 대한 내구성을 유  
 지하고 알레르기 반응을 일으키지 않는 딥 성형용 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스 조성물 및 이를 포  
 함하는 딥 성형용 조성물에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002]

고무장갑은 가사, 식품 산업, 전자 산업, 의료 분야 등 넓은 분야에서 사용되고 있다. 그간 천연고무 라텍스를  
 딥 성형하여 만든 고무장갑이 많이 사용되었으나, 천연 고무에 함유된 단백질은 일부 사용자들에게 통증이나 발  
 진 등의 알레르기 반응을 일으켜 문제가 되었다.

[0003]

이로 인해 알레르기 반응을 일으키지 않는 합성 고무 라텍스, 예를 들어, 아크릴산-아크릴로니트릴-부타디엔 공  
 중합체 라텍스 등의 카르본산 변성 니트릴(nitrile)계 공중합체 라텍스에 황 및 가황 촉진제를 배합한 라텍스  
 조성물을 딥 성형하여 만든 장갑이 많이 사용되었다.

[0004]

그러나, 이러한 장갑을 생산하는 공정에서는 황 및 가황 촉진제를 라텍스에 배합한 뒤에 통상 24시간 이상의 장  
 시간 교반 숙성(maturation) 공정을 거쳐야 하기 때문에 생산성이 저하된다는 문제가 있다. 또한, 황 및 가황  
 촉진제를 필수 성분으로서 배합한 고무 장갑은 장시간 착용하고 작업을 계속할 경우 황에 의한 냄새가 발생해  
 불쾌감을 주거나, 장갑 색깔이 변색되어 상품 가치가 떨어지고, 일부 사용자들에게 알레르기 반응을 일으켜 따  
 끄거림을 유발시키기도 한다는 문제가 있었다.

[0005]

그리고 일반적으로 카르복실기간의 이온가교를 위해 아연이 함유된 가황 촉진제를 투입한다. 하지만 이로 인해  
 장갑의 내수성이 저하되는 문제가 있다. 이러한 문제를 해결하기 위해 황과 가황촉진제를 사용하지 않는 경우  
 에는 장갑의 내구성이 떨어져 장시간 장갑을 착용시 장갑이 찢어지는 문제가 발생할 수 있고, 용매나 유기물에  
 대한 내화학성이 떨어져 장갑의 보호기능에 문제가 생길 수 있다.

[0006]

관련 종래 기술로서, 일본공개특허 2006-321955호에서는 황 및 가황 촉진제를 이용하지 않고 딥 성형품을 얻는  
 방법으로서 공역디엔 고무 라텍스와 유기 과산화물을 포함하는 딥 성형용 라텍스 조성물을 사용하여 장시간의

교반 숙성 공정을 없애고 장시간 사용시에도 변색되지 않는 장갑을 만들 수 있었으나, 유기 과산화물 용액이 인체에 매우 해롭고 열이나 충격이 가해졌을 때 화재와 폭발이 일어날 수 있는 위험 때문에 안전하지 않다는 단점이 있다.

[0007] 한편, 미국등록특허 7,345,111 B2호에서는 아크릴 에멀전 라텍스에 가교가능한 모노머를 사용하여 장시간 교반 숙성 공정이 없고, 황 및 가황 촉진제에 의한 알레르기 반응도 일으키지 않는 장갑을 만들었으나, 아크릴 장갑이 온도에 너무 민감하다는 단점이 있다.

### 발명의 내용

#### 해결하려는 과제

[0008] 이에 종래 기술의 문제점을 해결하기 위한 것으로서, 본 발명의 목적은 니트릴계 고무의 가교를 위한 황이나 가황촉진제의 미사용 조건 하에 강도와 촉감이 우수하며, 사람의 땀에 대한 내구성을 유지하고 알레르기 반응을 일으키지 않는 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스를 제공하는 데 있다.

[0009] 또한, 본 발명의 다른 목적은 상기 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스를 포함하는 딥 성형용 라텍스 조성물 및 이로부터 제조된 성형품을 제공하는 데에 있다.

#### 과제의 해결 수단

[0010] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스; 및 2-이소프로페닐-2-옥사졸린 또는 이의 중합체;를 포함하는 딥 성형용 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스 조성물을 제공한다.

[0011] 또한, 본 발명은 상기 딥 성형용 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스 조성물을 포함하여 이루어지는 딥 성형용 조성물을 제공한다.

[0012] 또한 본 발명은 상기 조성물을 딥 성형하여 얻어지는 딥 성형품을 제공한다.

#### 발명의 효과

[0013] 본 발명에 의한 딥 성형용 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스 조성물은 니트릴계 고무의 가교를 위하여, 종래에 투입하던 황이나 가황촉진제에 요구되던 장시간 교반 숙성 공정이 필요 없고, 알레르기 반응도 일으키지 않으면서도, 결과 성형품은 종래와 동등하거나 유사한 정도의 내유성과 기계적 강도, 사람의 땀에 대한 내구성 및 부드러운 촉감을 가지는 효과가 있다. 또한 기존 장갑보다 인장 강도가 높고 착용감이 우수한 성형품 제조가 가능하다.

#### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0014] 본 발명자들은 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스 조성물 제조시, 가교제의 역할을 수행하기 위해 가교성 작용기를 가지는 2-이소프로페닐-2-옥사졸린 또는 이의 중합체를 후첨함으로써 황과 가황촉진제의 미사용 조건 하에도 강도와 촉감이 우수하며, 사람의 땀과 인장력에 대한 내구성을 유지하고 알레르기 반응을 일으키지 않는 등 상기과 같은 종래 기술의 문제들을 해결할 수 있음을 확인하고 본 발명을 완성하게 되었다.

- [0015] 이하, 본 발명의 구성을 좀더 상세히 설명하면 다음과 같다.
- [0016] 본 발명의 딥 성형용 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스 조성물, 이를 포함한 딥 성형용 조성물 및 이를 이용하여 제조한 딥 성형품을 상세히 설명한다.
- [0017] 딥 성형용 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스
- [0018] 본 발명에 따른 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스는 카르본산 변성 니트릴계 공중합체를 구성하는 각 단량체에 유화제, 중합개시제, 분자량 조절제 및 기타 첨가제를 첨가하여 유화 중합시켜 제조한다.
- [0019] 본 발명에 따른 딥 성형용 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스는 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스를 구성하는 각 단량체에 유화제, 중합개시제 및 분자량 조절제를 첨가하여 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스를 제조한 다음, 2-이소프로페닐-2-옥사졸린(2-isopropenyl-2-oxazoline) 또는 이의 중합체를 후첨한다.
- [0020] 상기 카르본산 변성 니트릴계 공중합체를 구성하는 각 단량체는 공액 디엔계 단량체 40~89중량%, 에틸렌성 불포화 니트릴계 단량체 10~50중량%, 에틸렌성 불포화산 단량체 0.1~10중량%, 그리고 선택적으로 상기 단량체와 공중합 가능한 그 밖의 에틸렌성 불포화 단량체 0~20중량%를 포함한다.
- [0021] 상기 공액 디엔계 단량체는 일례로 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-부타디엔과 이소프렌 등을 사용할 수 있다.
- [0022] 상기 공액 디엔계 단량체는, 일례로 카르본산 변성 니트릴계 공중합체를 구성하는 전체 단량체 중 40~89중량%, 혹은 45~80중량%로 포함된다. 공액 디엔계 단량체의 함량이 40중량% 미만이면 딥 성형품이 딱딱해지고 착용감이 불량할 수 있고, 89중량%를 초과하면 딥 성형품의 내유성이 불량하고, 인장강도가 저하될 수 있다.
- [0023] 상기 에틸렌성 불포화 니트릴계 단량체는 일례로 카르본산 변성 니트릴계 공중합체를 구성하는 전체 단량체 중 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 후마로니트릴, α-클로로니트릴, 및 α-시아노 에틸 아크릴로니트릴로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있고, 구체적인 예로, 아크릴로니트릴과 메타크릴로니트릴 등을 사용할 수 있다.
- [0024] 상기 에틸렌성 불포화 니트릴계 단량체는, 일례로 카르본산 변성 니트릴계 공중합체를 구성하는 전체 단량체 중 10~50중량%, 혹은 15~45중량%로 포함된다. 에틸렌성 불포화 니트릴 단량체의 함량이 10중량% 미만이면 딥 성형품의 내유성이 불량하고, 인장강도가 저하될 수 있고, 50중량%를 초과하면 딥 성형품이 딱딱해지고 착용감이 불량할 수 있다.
- [0025] 상기 에틸렌성 불포화산 단량체는 카르복실기, 술폰산기 및 산무수물기로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 산성기를 함유하는 에틸렌성 불포화 단량체로서, 예를 들어 아크릴산, 메타크릴산, 이타콘산, 말레인산, 푸마르산 등의 에틸렌성 불포화 카르본산 단량체; 무수말레산, 무수 시트라콘산 등의 폴리 카르본산 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. 구체적인 예로, 에틸렌성 불포화 카르본산 단량체, 바람직하게는 메타크릴산을 사용할 수 있다. 상기 에틸렌성 불포화산 단량체는 알칼리 금속염 또는 암모늄염 타입으로도 사용될 수 있다.
- [0026] 상기 에틸렌성 불포화산 단량체는, 일례로 카르본산 변성 니트릴계 공중합체를 구성하는 전체 단량체 중 0.1~10중량%, 0.5~9중량%, 혹은 1~8중량%로 포함된다. 에틸렌성 불포화산 단량체의 함량이 0.1중량% 미만이면 딥 성형품의 인장강도가 저하될 수 있고, 10중량%를 초과하면 딥 성형품이 딱딱해지고 착용감이 불량할 수 있다.
- [0027] 에틸렌성 불포화 니트릴 단량체 및 에틸렌성 불포화산 단량체와 공중합 가능한 그 밖의 에틸렌성 불포화 단량체

로서는 스티렌, 알킬 스티렌, 비닐 나프탈렌 등의 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, N-프로폭시 메틸(메타)아크릴아미드 등의 에틸렌성 불포화 아미드 단량체; 비닐 피리딘; 비닐 노보넨; 디시클로 펜타디엔, 1,4-헥사디엔 등의 비공역 디엔 단량체; (메타)아크릴산 메틸, (메타)아크릴산 에틸, (메타)아크릴산 부틸, (메타)아크릴산-2-에틸 헥실, (메타)아크릴산 트리 플루오르 에틸, (메타)아크릴산 테트라 플루오르 프로필, 말레인산 디부틸, 푸마르산 디부틸, 말레인산 디에틸, (메타)아크릴산 메톡시 메틸, (메타)아크릴산 에톡시 에틸, (메타)아크릴산 메톡시 에톡시 에틸, (메타)아크릴산 시아노 메틸, (메타)아크릴산 2-시아노 에틸, (메타)아크릴산 1-시아노 프로필, (메타)아크릴산 2-에틸-6-시아노 헥실, (메타)아크릴산 3-시아노 프로필, (메타)아크릴산 히드록시 에틸, (메타)아크릴산 히드록시 에틸, (메타)아크릴산 히드록시 프로필, 글리시딜 (메타)아크릴레이트, 다이메틸아미노 에틸 (메타)아크릴레이트 등의 에틸렌성 불포화 카르본산 에스테르 단량체 등을 들 수 있다.

[0028] 이러한 에틸렌성 불포화 단량체는 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 에틸렌성 불포화 단량체의 사용량은 단량체 혼합물의 20중량% 이하, 혹은 0.001 내지 내지 20 중량%일 수 있다. 에틸렌성 불포화 단량체의 사용량이 너무 많으면 부드러운 착용감과 인장강도 사이의 균형이 잘 맞지 않는다.

[0029] 본 발명의 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스는 상기 카르본산 변성 니트릴계 공중합체를 구성하는 단량체에 유화제, 중합개시제, 분자량 조절제 등을 첨가하여 유화 중합하여 제조할 수 있다.

[0030] 상기 유화제는 일례로 음이온성 계면활성제, 비이온성 계면활성제, 양이온성 계면활성제, 양성 계면활성제 등을 들 수 있다. 구체적인 예로 알킬벤젠 술포산염, 지방족 술포산염, 고급 알코올의 황산 에스테르염,  $\alpha$ -올레핀 술포산염, 및 알킬 에테르 황산 에스테르염으로 이루어진 군으로부터 선택된 음이온성 계면활성제를 사용할 수 있다.

[0031] 상기 유화제의 사용량은 일례로 상기 카르본산 변성 니트릴계 공중합체를 구성하는 단량체 100중량부에 대하여, 0.3~10중량부 혹은 0.8~8중량부일 수 있다.

[0032] 상기 중합개시제는 특별히 한정되지는 않지만, 라디칼 개시제가 바람직하게 사용될 수 있다. 일례로 과황산나트륨, 과황산칼륨, 과황산암모늄, 과인산칼륨, 과산화수소 등의 무기과산화물; t-부틸 퍼옥사이드, 큐멘 하이드로 퍼옥사이드, p-멘탄하이드로 퍼옥사이드, 디-t-부틸 퍼옥사이드, t-부틸쿠밀 퍼옥사이드, 아세틸 퍼옥사이드, 이소부틸 퍼옥사이드, 옥타노일 퍼옥사이드, 디벤조일 퍼옥사이드, 3,5,5-트리메틸헥산을 퍼옥사이드, t-부틸 퍼옥시 이소부티레이트 등의 유기 과산화물; 아조비스 이소부티로니트릴, 아조비스-2,4-디메틸발레로니트릴, 아조비스시클로헥산카르보니트릴 및 아조비스 낙산(부틸산)메틸로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있고, 구체적인 예로 무기 과산화물을 사용할 수 있고, 또 다른 예로 과황산염을 사용할 수 있다.

[0033] 상기 중합 개시제의 사용량은 일례로 상기 카르본산 변성 니트릴계 공중합체를 구성하는 단량체 100중량부에 대하여 0.01~2중량부, 혹은 0.02~1.5중량부이다.

[0034] 상기 분자량 조절제는 일례로  $\alpha$ -메틸스티렌 다이머, t-도데실 머캅탄, n-도데실 머캅탄, 옥틸 머캅탄 등의 머캅탄류; 사염화탄소, 염화메틸렌, 브롬화 메틸렌 등의 할로젠화 탄화수소; 테트라 에틸 티우람 다이 설파이드, 디펜타메틸렌 티우람 다이 설파이드, 디이소프로필키산토겐 다이 설파이드 등의 유황 함유 화합물 등을 들 수 있다. 이러한 분자량 조절제는 단독 또는 2종 이상을 조합시켜 사용할 수 있다. 구체적인 예로 머캅탄류를 들 수 있고, 또 다른 예로 t-도데실 머캅탄을 들 수 있다.

[0035] 분자량 조절제의 사용량은, 종류에 따라 다르지만, 상기 카르본산 변성 니트릴계 공중합체를 구성하는 단량체 100중량부에 대하여 일례로 0.1~0.9중량부, 혹은 0.2~0.7중량부이다.

[0036] 본 발명의 라텍스 중합 시, 필요에 따라 킬레이트제, 분산제, pH 조절제, 탈산소제, 입경조절제, 노화방지제, 산소포착제(oxygen scavenger) 등의 부재료를 첨가할 수 있다.



- [0037] 상기 카르본산 변성 니트릴계 공중합체를 구성하는 단량체 혼합물의 투입 방법은 특별히 한정되지 않으며, 일례로 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 방법이라도 사용할 수 있다.
- [0038] 상기 유화 중합시 중합 온도는 특별히 한정되지는 않지만 일례로 10~90℃, 혹은 25~75℃이다.
- [0039] 중합 반응을 정지한 뒤, 미반응 단량체를 제거하고 고형분 농도와 pH를 조절하여 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스를 얻을 수 있다.
- [0040] 딥 성형용 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스 조성물
- [0041] 본 발명의 딥 성형용 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스 조성물은 상기 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스, 및 2-이소프로페닐-2-옥사졸린(2-isopropenyl-2-oxazoline) 또는 이의 중합체를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0042] 상기 2-이소프로페닐 2-옥사졸린의 중합체는 일례로 폴리 2-메틸-2-옥사졸린, 폴리 2-에틸-2-옥사졸린, 폴리 2-프로필-2-옥사졸린 등일 수 있으며, 구체적인 예로 폴리 2-에틸-2-옥사졸린을 사용할 수 있다.
- [0043] 본 발명에서 2-이소프로페닐 2-옥사졸린은 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스의 일부 사슬의 이중결합과 또 다른 사슬의 카르본산과 가교를 형성할 수 있고, 상기 2-이소프로페닐 2-옥사졸린의 중합체는 단량체인 2-이소프로페닐 2-옥사졸린에 비해 가교점 간의 길이를 길게 만들어 딥 성형품의 강도 및 촉감이 더 우수한 효과를 제공할 수 있다.
- [0044] 2-이소프로페닐 2-옥사졸린 중합체의 중량평균 분자량(Mw)은 이에 한정하는 것은 아니나 200,000 g/mol을 넘어갈 경우 딥 성형용 조성물의 점도가 올라가므로, 1,000 내지 200,000 g/mol, 2,000 내지 150,000 g/mol 혹은 4,500 내지 120,000 g/mol의 분자량을 가진 중합체를 사용할 수 있다.
- [0045] 상기 2-이소프로페닐-2-옥사졸린(2-isopropenyl-2-oxazoline) 또는 이의 중합체는, 일례로 카르본산 변성 니트릴계 공중합체를 구성하는 단량체 100중량부에 대하여 0.01~10중량부, 0.05~7중량부 혹은 0.1~4중량부이다. 상기 범위에서 충분한 외부 가교를 형성하여 내구성을 유지할 수 있다.
- [0046] 딥 성형용 조성물
- [0047] 상기 딥 성형용 카르본산 변성 니트릴계 공중합체 라텍스 조성물에는 딥 성형용 이온성 가교제, 산화 아연과 같은 메탈 옥사이드, 티타늄 다이옥사이드와 같은 안료, 실리카와 같은 충전제, 증점제, 암모니아 또는 알칼리 수산화물과 같은 pH 조절제 등 딥 성형시 일반적으로 사용되는 첨가제를 첨가하여 딥 성형용 조성물을 제조할 수 있다.
- [0048] 본 발명의 딥 성형용 조성물의 고형분 농도는 일례로 10~40중량%, 15~35중량%, 혹은 18~33중량%이다. 본 발명의 딥 성형용 조성물의 pH는 일례로 8~12, 9~11, 혹은 9.3~10.5이다.
- [0049] 딥 성형품

- [0050] 본 발명에 의한 딥 성형품은 상기한 딥 성형용 조성물을 딥 성형하여 제조됨을 특징으로 한다.
- [0051] 본 발명의 딥 성형품을 얻기 위한 딥 성형 방법으로서 일례로 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.
- [0052] 이하, 본 발명의 딥 성형용 조성물을 이용하여 딥 성형품을 제조하는 방법에 대하여 상세하게 설명한다.
- [0053] 본 발명의 딥 성형용 조성물을 이용하여 딥 성형품을 제조하는 방법은 (a) 손 모양의 딥 성형틀을 응고제 용액에 담가 딥 성형틀의 표면에 응고제를 부착시키는 단계;
- [0054] (b) 응고제가 부착된 딥 성형틀을 본 발명의 딥 성형용 조성물에 침지하여 딥 성형층을 형성시키는 단계;
- [0055] (c) 딥 성형틀에 형성된 딥 성형층을 가열 처리하여 라텍스 수지를 가교시키는 단계; 및
- [0056] (d) 얻어진 딥 성형품의 물리적 성질 측정하는 단계;로 이루어진다.
- [0057] (a) 손 모양의 딥 성형틀을 응고제 용액에 담가 딥 성형틀의 표면에 응고제를 부착시키는 단계
- [0058] 응고제의 예로서는 바륨 클로라이드, 칼슘 클로라이드, 마그네슘 클로라이드, 징크 클로라이드 및 알루미늄 클로라이드 등과 같은 금속 할라이드(halides); 바륨 나이트레이트, 칼슘 나이트레이트 및 징크 나이트레이트와 같은 질산염; 바륨 아세테이트, 칼슘 아세테이트 및 징크 아세테이트와 같은 아세트산염; 칼슘 설페이트, 마그네슘 설페이트 및 알루미늄 설페이트와 같은 황산염 등이 있다. 이들 중 칼슘 클로라이드와 칼슘 나이트레이트가 바람직하다. 응고제 용액은 상기와 같은 응고제를 물, 알코올 혹은 그 혼합물에 녹인 용액이다. 응고제 용액 내의 응고제의 농도는 일례로 5~75 중량%, 혹은 15~55 중량%이다.
- [0059] (b) 응고제가 부착된 딥 성형틀을 상기 딥 성형용 조성물에 침지하여 딥 성형층을 형성시키는 단계
- [0060] 응고제를 부착시킨 딥 성형틀을 본 발명의 딥 성형용 조성물에 침지하고 나서, 딥 성형틀을 꺼내어 딥 성형틀에 딥 성형층을 형성시킨다.
- [0061] (c) 딥 성형틀에 형성된 딥 성형층을 가열 처리하여 라텍스 수지를 가교시키는 단계
- [0062] 상기 가열 처리시에는 물 성분이 먼저 증발하고 가교를 통한 경화가 행해진다. 뒤이어, 가열 처리에 의하여 가교한 딥 성형층을 딥 성형틀로부터 벗겨내어 딥 성형품을 얻는다.
- [0063] (d) 얻어진 딥 성형품의 물리적 성질 측정하는 단계
- [0064] 얻어진 딥 성형품으로부터 ASTM D-412에 준하여 덩벨 형상의 시험편을 제작한다. 뒤이어 이 시험편을 UTM(Universal Testing Machine)을 이용하여 신장속도 500mm/분으로 끌어당기고, 파단시의 인장강도 및 신율을 측정하고 신장율이 300%일 때의 응력으로 촉감을 측정한다. 인장강도와 신율은 높을수록 딥 성형품의 품질이 우수하고 신장율이 300%일 때의 응력 값이 낮을수록 딥 성형품의 촉감이 좋아져 품질이 우수하다. 또한 인공적으로 만든 땀 용액에 갈지자 모양의 시편을 담귀 200% 신장시키며 시편이 끊어질 때의 횡수를 측정하여 내구성의 측정한다. 횡수가 높을수록 사람의 땀과 인장력에 대한 강도가 우수하다.
- [0065] 본 발명에 따른 방법은 공지된 딥-성형법에 의해 제조할 수 있는 어떤 라텍스 물품에 대해서도 적용할 수 있다. 구체적으로는 수술용 장갑, 검사장갑, 콘돔, 카테터 또는 여러 가지 종류의 산업용 및 가정용 장갑 같은 건강관리용품에서 선택된 딥 성형 라텍스 물품에 적용할 수 있다.

- [0066] 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.
- [0067] [실시예]
- [0068] 실시예 1
- [0069] 반응용기에 아크릴로니트릴 26중량부, 1,3-부타디엔 68중량부, 메타크릴산 6중량부, tert-도데실 머캅탄 0.5중량부, 소듐도데실벤젠설포네이트 2.3중량부, 물 140중량부를 투입한 후 온도를 40℃로 올려서 중합을 개시하였다. 전환율이 65%에 이르면 온도를 70℃로 올려 중합을 진행시키고 전환율이 94%에 이르면 수산화암모늄 0.3중량부를 투입하여 중합을 정지시켰다. 탈취공정을 통하여 미반응 모노머를 제거하고 암모니아수, 산화방지제, 소포제 등을 첨가하여 고형분 농도 44.5%와 pH 8.5의 카르본산 변성 니트릴(nitrile)계 공중합체 라텍스를 얻었다.
- [0070] 상기 라텍스에, 2-이소프로페닐 2-옥사졸린 2중량부를 첨가하여 라텍스 조성물을 수득한 다음 수산화칼륨 용액, 산화아연 1.5중량부, 티타늄 옥사이드 0.5중량부 및 적정량의 분산제와 2차 증류수를 더하여 고형분 농도 30%, pH 9.5의 딥 성형용 조성물을 얻었다.
- [0071] 22중량부의 칼슘 나이트레이트, 69.5중량부의 물, 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 70℃에서 3분간 건조하여 응고제를 손 모양의 몰드에 도포하였다.
- [0072] 다음에, 응고제가 도포된 몰드를 상기의 딥 성형용 조성물에 1분간 담그고, 끌어올린 뒤, 70℃에서 2분간 건조한 후 물 또는 온수에 3분간 담가 리칭(leaching)을 하였다. 다시 몰드를 70℃에서 3분간 건조한 후 130℃에서 20분간 가교시켰다. 가교된 딥 성형층을 손 모양의 몰드로부터 벗겨내어 장갑 형태의 딥 성형물을 얻었다.
- [0073] 이 딥 성형물의 물성을 하기 표 1에 나타내었다.
- [0074] 실시예 2
- [0075] 실시예 1에서 2-이소프로페닐 2-옥사졸린 대신 분자량(Mw) 5000 g/mol의 폴리 2-에틸-2-옥사졸린 2중량부를 사용한 것을 제외하고는 동일한 방법에 의하여 장갑 형태의 딥 성형물을 제조하였다.
- [0076] 실시예 3
- [0077] 실시예 1에서 2-이소프로페닐 2-옥사졸린 대신 분자량(Mw) 100,000 g/mol의 폴리 2-에틸-2-옥사졸린 2중량부를 사용한 것을 제외하고는 동일한 방법에 의하여 장갑 형태의 딥 성형물을 제조하였다.
- [0078] 실시예 4
- [0079] 실시예 1에서 2-이소프로페닐 2-옥사졸린 2중량부 대신 6중량부를 사용한 것을 제외하고는 동일한 방법에 의하여 장갑 형태의 딥 성형물을 제조하였다.
- [0080] 비교예 1
- [0081] 실시예 1의 카르본산 변성 니트릴(nitrile)계 공중합체 라텍스에 2-이소프로페닐 2-옥사졸린 2중량부를 분산된 황 1.0중량부와 가황촉진제 0.5 중량부로 대체한 것을 제외하고는 동일한 방법에 의하여 장갑 형태의 딥 성형물을 제조하였다.

[0082] [시험예]

[0083] 상기 실시예 1 내지 4 및 비교예 1에서 제조된 덩벨 성형품의 평가는 아래와 같은 방법에 의해 이루어졌다.

[0084] \* 인장강도(tensile strength), 신장율(elongation), 신장율 300%에서의 응력(modulus at 300%): 얻어진 덩벨 성형품으로부터 ASTM D-412에 준하여 덩벨형상의 시험편을 제작하였다. 뒤이어 이 시험편을 신장속도 500mm/분으로 끌어당기고, 신장율이 300%일 때의 응력, 파단시의 인장강도 및 파단시의 신장율을 측정하였다.

[0085] \* 응력유지율(tensile strength retention): 상기 덩벨 형상의 시험편의 양단을 500mm/분의 속도로 시험편의 표준구간 20mm를 40mm까지 신장한 시점에서 신장을 멈추고 이 때의 응력 M100(0)을 측정하고, 그대로 6분이 경과된 후의 응력 M100(6)을 측정한다. M100(0)에 대한 M100(6)의 값을 백분율로 산출하고 이 값을 응력유지율로 정의한다. 응력유지율이 50% 이상이라면 피트(fit)성이 우수하다.

[0086] 상기에서 측정된 덩벨 성형품의 물성을 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

[0087]

	인장강도(MPa)	신장율(%)	300%에서의 응력(MPa)	응력유지율(%)
실시예 1	32	580	3.8	45
실시예 2	33.5	613	3.5	51
실시예 3	31.6	621	3.4	55
실시예 4	27	557	4.1	47
비교예 1	25.8	702	2.3	52

[0088]

상기 표 1에서 보듯이, 카르본산 변성 니트릴(nitrile)계 공중합체 라텍스에 2-이소프로페닐 2-옥사졸린 또는 이의 중합체를 첨가한 실시예 1 내지 4의 경우에는 황 및 가황 촉진제의 미사용 조건 하에서도 황 및 가황 촉진제를 사용한 비교예 1에 상응하거나 우수한 물성을 갖는 장갑을 장시간의 교반 숙성 공정 없이도 효과적으로 제조하는 것을 규명하였다.