

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-155884
(P2004-155884A)

(43) 公開日 平成16年6月3日(2004.6.3)

(51) Int. Cl.⁷

C08F 253/00

C08C 1/04

F I

C08F 253/00

C08C 1/04

テーマコード(参考)

4J026

審査請求有 請求項の数 8 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2002-322130 (P2002-322130)	(71) 出願人	500455489 長岡技術科学大学長 新潟県長岡市上富岡町字長峰1603番地1
(22) 出願日	平成14年11月6日(2002.11.6)	(74) 代理人	100102299 弁理士 芳村 武彦
		(72) 発明者	河原 成元 新潟県長岡市上富岡町字長峰1603番地1 長岡技術科学大学内
		(72) 発明者	五十野 善信 新潟県長岡市上富岡町字長峰1603番地1 長岡技術科学大学内
		Fターム(参考)	4J026 AA06 AC32 BA05 BA20 BA25 BA27 BA30 BA31 BA32 BA40 CA01 DB04 DB08 DB12 DB14 DB15 DB16 DB22 GA01 GA08

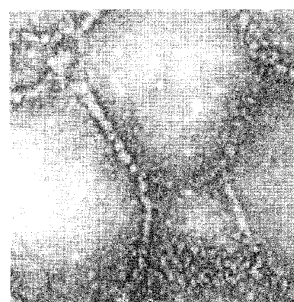
(54) 【発明の名称】 ナノマトリックス分散天然ゴム及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】天然ゴムの優れた性質とともにグラフト高分子の特性をも具備し、コンドーム、手術用手袋やカテーテル等の医療分野や家庭用品等として幅広く使用することができる、少量成分であるグラフト鎖により形成された微細なマトリックス中に、主成分である天然ゴム粒子が分散した特異な相分離構造を有するナノマトリックス分散天然ゴムを得る。

【解決手段】天然ゴムラテックスを脱蛋白質化した後、水溶性ラジカル開始剤にてゴム粒子表面にラジカル活性点を導入した後、モノマーを添加することにより天然ゴム粒子表面でグラフト共重合を行い、得られたラテックスを製膜して、脱蛋白質化天然ゴム粒子表面にビニルモノマーがグラフトしたグラフト化天然ゴムからなり、グラフト鎖により形成された厚さ1~100nmのマトリックス中に天然ゴム粒子が分散したナノマトリックス分散天然ゴムを得る。

【選択図】 図1



0.5 μm

実施例 1

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

脱蛋白質化天然ゴム粒子表面にビニルモノマーがグラフトしたグラフト化天然ゴムからなり、グラフト鎖により形成された厚さ1～100nmのマトリックス中に天然ゴム粒子が分散したナノマトリックス分散天然ゴム。

【請求項 2】

天然ゴム粒子の平均粒径が0.01～20μmであることを特徴とする請求項1に記載のナノマトリックス分散天然ゴム。

【請求項 3】

天然ゴム粒子の窒素含有率が0.1重量%以下であることを特徴とする請求項1又は2に記載のナノマトリックス分散天然ゴム。 10

【請求項 4】

ナノマトリックス分散天然ゴムが厚さ10～1000μmの薄膜であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載のナノマトリックス分散天然ゴム。

【請求項 5】

グラフト化天然ゴムが天然ゴム粒子100重量部に対して10～20重量部のビニルモノマーがグラフトしたものであることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載のナノマトリックス分散天然ゴム。

【請求項 6】

ビニルモノマーがスチレン系モノマーであることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載のナノマトリックス分散天然ゴム。 20

【請求項 7】

グラフト化天然ゴムが架橋されたものであることを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載のナノマトリックス分散天然ゴム。

【請求項 8】

天然ゴムラテックスを脱蛋白質化した後、水溶性ラジカル開始剤にてゴム粒子表面にラジカル活性点を導入した後、モノマーを添加することにより天然ゴム粒子表面でグラフト共重合を行い、得られたラテックスを製膜することを特徴とする請求項1～7のいずれかに記載のナノマトリックス分散天然ゴムの製造方法。

【発明の詳細な説明】

30

【0001】**【発明の属する技術分野】**

本発明は、少量のグラフト鎖成分が形成する厚さ約1～100nmのマトリックスに天然ゴム粒子を分散したエラストマー、および当該エラストマーを硫黄または過酸化物で架橋した加硫物、ならびにこれらナノ分散天然ゴムの製造方法に関する。

【0002】**【従来技術】**

天然ゴムラテックスにスチレンおよびメタクリル酸メチルを添加しグラフト共重合させることは公知である。しかしながら、原料の天然ゴムラテックス中に存在する非ゴム成分、および分散質として浮遊している天然ゴム粒子表面に存在する非ゴム成分が副反応を起こすことにより主にホモポリマーが生成し、グラフトポリマーを得ることは困難であった。 40

【0003】

これに対して、天然ゴムラテックスからゴム固形分を回収し、固相およびトルエン溶液中で予めアニオン重合によりあらかじめ調製しておいたグラフト鎖をEne-反応により導入することも提案されている。しかしながら、Ene-反応を利用してグラフト鎖の導入率は低く、グラフト効率は低いままであった。

また、天然ゴムラテックスから非ゴム成分を取り除き、スチレンをグラフト共重合する試みが行われており、脱蛋白質化した天然ゴムにモノマーをグラフト共重合した場合、グラフト効率は約60%になることが報告された。(特許文献1参照)

【0004】

50

【特許文献 1】

特開平 6 - 3 2 9 7 0 2 号公報

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上記特許文献 1 に記載の方法をはじめとする従来公知のグラフト共重合では、依然としてグラフト効率は低く、天然ゴムの優れた性質を保持したままでグラフト高分子の性質を付与することや、少量成分であるグラフト鎖により形成された微細なマトリックス中に、主成分である天然ゴム粒子が分散した特異な相分離構造を有するナノマトリックス分散天然ゴムを得ることはできなかった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

したがって、本発明は、天然ゴムの優れた性質とともにグラフト高分子の特性をも具備し、コンドーム、手術用手袋やカテーテル等の医療分野や家庭用品等として幅広く使用することができる、少量成分であるグラフト鎖により形成された微細なマトリックス中に、主成分である天然ゴム粒子が分散した特異な相分離構造を有するナノマトリックス分散天然ゴムを得ることを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】

上記課題を解決するために、本発明者等は鋭意検討した結果、天然ゴムラテックスを脱蛋白質化した後、水溶性ラジカル開始剤にてゴム粒子表面にラジカル活性点を導入した後、モノマーを添加することにより天然ゴム粒子表面でグラフト共重合を行い、得られたラテックスを製膜することにより、目的とするナノマトリックス分散天然ゴムが得られることを発見し、本発明を完成したものである。

【0008】

すなわち、本発明は次のような構成をとるものである。

1. 脱蛋白質化天然ゴム粒子表面にビニルモノマーがグラフトしたグラフト化天然ゴムからなり、グラフト鎖により形成された厚さ 1 ~ 100 nm のマトリックス中に天然ゴム粒子が分散したナノマトリックス分散天然ゴム。

2. 天然ゴム粒子の平均粒径が 0.01 ~ 20 μm であることを特徴とする 1 に記載のナノマトリックス分散天然ゴム。

3. 天然ゴム粒子の窒素含有率が 0.1 重量% 以下であることを特徴とする 1 又は 2 に記載のナノマトリックス分散天然ゴム。

4. ナノマトリックス分散天然ゴムが厚さ 10 ~ 1000 μm の薄膜であることを特徴とする 1 ~ 3 のいずれかに記載のナノマトリックス分散天然ゴム。

5. グラフト化天然ゴムが天然ゴム粒子 100 重量部に対して 10 ~ 20 重量部のビニルモノマーがグラフトしたものであることを特徴とする 1 ~ 4 のいずれかに記載のナノマトリックス分散天然ゴム。

6. ビニルモノマーがスチレン系モノマーであることを特徴とする 1 ~ 5 のいずれかに記載のナノマトリックス分散天然ゴム。

7. グラフト化天然ゴムが架橋されたものであることを特徴とする 1 ~ 6 のいずれかに記載のナノマトリックス分散天然ゴム。

8. 天然ゴムラテックスを脱蛋白質化した後、水溶性ラジカル開始剤にてゴム粒子表面にラジカル活性点を導入した後、モノマーを添加することにより天然ゴム粒子表面でグラフト共重合を行い、得られたラテックスを製膜することを特徴とする 1 ~ 7 のいずれかに記載のナノマトリックス分散天然ゴムの製造方法。

【0009】

【発明の実施の形態】

以下、本発明のナノマトリックス天然ゴム及びその製造方法について、さらに詳細に説明する。

(原料ラテックス)

10

20

30

40

50

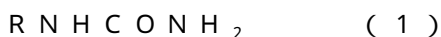
本発明のナノマトリックス分散天然ゴムを得るための出発原料となる天然ゴムラテックスは、天然のゴムの木から得られたラテックスを意味し、当該ラテックスには新鮮なフィールドラテックスや、市販のアンモニア処理ラテックス等のいずれをも使用することができる。

【0010】

(脱蛋白質化)

これらの天然ゴムラテックスの脱蛋白質化は、1)ラテックスに蛋白質分解酵素又はバクテリアを添加して蛋白質を分解させる方法(特開平6-56902号公報)や、2)石鹼等の界面活性剤により繰り返し洗浄する方法等、公知の方法により行なうことができる。また、本発明者等が先に、特願2002-261693号として提案した、天然ゴムラテックスに下記一般式(1)で表される尿素系化合物及びNaClOからなる群から選択された蛋白質変成剤を添加し、ラテックス中の蛋白質を変成除去する方法により行うこともできる。

10



(式中、RはH、炭素数1~5のアルキル基を表す)

天然ゴムラテックスの脱蛋白質化は、天然ゴム粒子の窒素含有率が0.1重量%以下、好ましくは0.05重量%以下になるようにすることが好ましい。

【0011】

(グラフト化)

脱蛋白質化天然ゴム粒子表面にビニルモノマーをグラフトさせるには、ビニルモノマーを脱蛋白質化天然ゴムラテックスに加え、適当な重合開始剤を加えて反応させることにより行なわれる。

20

ビニルモノマーとしては、例えばメタクリル酸、アクリル酸、メタクリル酸メチル、アクリル酸メチル、2-ヒドロキシエチルメタクリレート等のメタクリル酸やアクリル酸またはその誘導体、アクリロニトリル、酢酸ビニル、スチレン、アクリルアミド、ビニルピロリドン等のグラフト共重合可能なモノマーがあげられる。

好適なビニルモノマーとしては、スチレンをはじめとするスチレン系モノマーがあげられる。

【0012】

グラフトするビニルモノマーをラテックスに添加する際には、あらかじめラテックス中に乳化剤を加えておくか、あるいは不飽和結合を有する有機化合物を乳化した後、ラテックスに加える。乳化剤としては、とくに限定されないが、ノニオン系の界面活性剤が好適に使用される。ビニルモノマーの添加量は、脱蛋白質化天然ゴム100重量部に対して10~20重量部とすることが好ましい。ビニルモノマーの添加量がこの範囲を超えるとときはホモポリマーの生成が増加してしまいグラフト効率が低下し、逆にこの範囲を下回るときはビニルモノマーのグラフト量が少なくなり改質効果が小さくなり、目的とするナノマトリックス分散天然ゴムを得ることが困難となる。

30

【0013】

重合開始剤としては、例えば過酸化ベンゾイル、過酸化水素、クメンヒドロパーオキシド、tert-ブチルヒドロパーオキシド、ジ-tert-ブチルパーオキシド、2,2-アゾビスイソブチロニトリル、過硫酸カリウムなどの過酸化物があげられ、とくにレドックス系の重合開始剤を使用するのが重合温度を低減させる上で好ましい。かかるレドックス系の重合開始剤において、過酸化物と組み合わせられる還元剤としては、例えばテトラエチレンペンタミン、メルカプタン類、酸性亜硫酸ナトリウム、還元性金属イオン、アスコルビン酸などがあげられる。レドックス系の重合性開始剤における好ましい組み合わせ例としては、tert-ブチルヒドロパーオキシドとテトラエチレンペンタミン、過酸化水素とFe²⁺塩、K₂SO₈とNaHSO₃などがある。

40

【0014】

重合開始剤の添加量は、ビニルモノマー100モルに対して0.3~10モル%、好ましくは0.5~1モル%である。これらの成分を反応容器に仕込み、30~80℃で2~1

50

0時間反応を行わせることにより、脱蛋白質化天然ゴム粒子表面にビニルモノマーがグラフトしたグラフト化天然ゴムが得られる。

【0015】

得られたグラフト化天然ゴムラテックスを使用し、例えばラテックス中に所定の型を浸漬し得られる被膜を加熱乾燥する（ディッピング法）等の公知の方法により薄膜を作製することによって、目的とするグラフト鎖により形成された厚さ1～100nm程度のマトリックス中に天然ゴム粒子が分散したナノマトリックス分散天然ゴムが得られる。

ナノマトリックス分散天然ゴム中の天然ゴム粒子の粒径は、出発原料として使用する天然ゴムラテックスの粒径に依存するが、通常は平均粒径が0.01～20μm程度、好ましくは0.04～3.0μmとなるようにすることが好ましい。

10

【0016】

本発明によれば、脱蛋白質化天然ゴム粒子表面にビニルモノマーがグラフトしたグラフト化天然ゴムからなり、グラフト鎖により形成された厚さ1～100nmのマトリックス中に天然ゴム粒子が分散したナノマトリックス分散天然ゴムを、厚さ10～1000μm程度の薄膜として得ることができる。この薄膜は、新規な相分離構造を有するものであり、天然ゴムの優れた性質を有するとともに、天然ゴムに比較して100%延伸時の応力が改善され、引張強さや引裂強さに優れることから、2001年度のJIS改正に伴って、従来の脱蛋白天然ゴムでは製造することが不可能となったコンドーム等の医療用薄膜製品の原料として使用できるものである。

また、本発明のナノマトリックス分散天然ゴムは、脱蛋白質化されていない通常の天然ゴムのように、医療分野や家庭用品等として製品化された際にアレルギーを誘発するおそれ極めて低いものであり、これらの原料として実用的価値が極めて高いものである。

20

【0017】

【実施例】

つぎに、実施例により本発明のナノマトリックス分散天然ゴム及びその製造方法について、さらに説明するが、以下の具体例は本発明を限定するものではない。

（製造例1：脱蛋白質化天然ゴムラテックスの製造）

天然ゴムラテックスとして、ソクテック社（マレーシア国）製のハイアンモニアラテックス（ゴム分濃度60.2重量%、アンモニア分0.2重量%、ゴム粒子の平均粒径約1μm）を使用した。

30

ハイアンモニアラテックスをゴム分の濃度が30重量%となるように希釈した後、このラテックスのゴム分100重量部に対してノニオン界面活性剤ラウリル硫酸ナトリウム1.0重量部を添加し、ラテックスを安定させた。次いで、このラテックスのゴム分100重量部に対して蛋白質分解酵素Novo Nordisk Alcalase 2.0T 0.04重量部を添加し、30で12時間静置することによって蛋白質分解処理を行った。分解前処理を完了したラテックスを13000rpmで30分間遠心分離処理を施した。こうして分離した上層のクリーム分を界面活性剤の1%水溶液にゴム分濃度が30%になるよう分散し、2回目の遠心分離処理を上記と同様にして行った。さらに、得られたクリーム分を界面活性剤の1%水溶液に分散させることによって、脱蛋白質化天然ゴムラテックスを得た。

40

【0018】

（実施例1）

製造例1で得た脱蛋白質化天然ゴムラテックスに室温でtert-ブチルヒドロパーオキシサイド $3.25 \times 10^{-5} \text{ mol/g}$ を添加してからテトラエチレンペンタミンを $3.25 \times 10^{-5} \text{ mol/g}$ 加えた。このラテックスにラテックス中のゴム粒子100重量部に対してスチレン15量部を1ml/minで滴下してから、2時間グラフト共重合を行った。未反応のスチレンを減圧除去してから所定のガラス型を浸漬し、加熱乾燥して厚さ約50μmの薄膜を作製した。

この例において、添加したスチレンの反応率は95%であり、グラフト効率は90%以上であった。得られた薄膜をOsO₄にて染色してからクライオミクロトームを用いて超薄

50

切片を作製し、透過型電子顕微鏡にて相分離構造を観察した結果を図1に示す。図1から明らかなように、この薄膜中では、天然ゴムはグラフトしているポリスチレンと相分離しており、厚さ約10nm程度のグラフトスチレン連続相中に直径約1 μ m程度の天然ゴム粒子が分散したものである。

【0019】

(実施例2及び3、ならびに参考例1)

実施例1において、スチレンモノマーの使用量をラテックス中のゴム粒子100重量部に対して表1に記載の量とした以外は、実施例1と同様にして厚さ約50 μ mの薄膜を作製した。添加したスチレンの反応率及びグラフト効率を表1に示す。

【0020】

【表1】

	スチレンモノマー		グラフトポリマー	
	供給量	反応率(%)	スチレン含量(%)	グラフト効率(%)
実施例1	15	94.6	12.4	93.0
実施例2	10	71.7	6.7	72.3
実施例3	20	82.2	14.1	68.3
参考例1	5	25.3	1.2	33.3

スチレンモノマーの供給量は、天然ゴム100重量部に対する重量部を表す。

【0021】

実施例1と同様にして観察した各薄膜の透過型電子顕微鏡写真を図2～4に示す。また、上記の各例で得られた薄膜の伸張倍率(%)と引張強度(MPa)の関係(応力-歪曲線)を図5に示す。

上記表1ならびにこれらの図によれば、参考例1では脱蛋白質化天然ゴム粒子にグラフトしたスチレンモノマーの反応率及びグラフト効率は低く、また薄膜中のスチレン連続相の厚さは他の例に比較して厚く、グラフトスチレン連続相と天然ゴム粒子分散相の相分離状態もやや不明瞭なものであった。

【0022】

これに対して、実施例1～3では、スチレンモノマーの反応率及びグラフト効率は高く、また薄膜中でのグラフトスチレン連続相と天然ゴム粒子分散相の相分離状態は明瞭であった。

特に、実施例1で得られた薄膜の100%延伸時の応力は約0.9MPaであり、参考例1で得られた薄膜の応力0.7MPaよりも高く、弾性体としてよりすぐれた性状を有するものであった。

そして、ラテックスから薄膜を製造する際の剥離工程において、本発明のナノマトリックス分散天然ゴムはフィルムが固く、粘着性も少ないために、型離れが良好であった。

【0023】

(実施例4：架橋ゴム)

実施例1で得られたスチレングラフト天然ゴムラテックスの全固形分濃度を54%に調整した後、PHを約10.5に調節した。この濃縮ラテックス100重量部に対して、硫黄1重量部、ZnO0.8重量部、ジブチルジチオカルバミン酸亜鉛0.5重量部を加えてからフェノール系老化防止剤0.5重量部を加え、40 $^{\circ}$ C2時間加温後、常温3日間熟成

10

20

30

40

50

した。このラテックスに型を2回浸漬し、120 で20分間加硫を行ない、薄膜約50 μm のコンドームを作製した。作製したコンドームの空気破裂試験を行ったところ、JIST9111-1:2000に記載の破裂時圧力を十分達成し、破裂時容量も適切な結果が得られた。(表2参照)

【0024】

(実施例5及び6、ならびに参考例2)

実施例4において、使用するスチレングラフト天然ゴムラテックスを、それぞれ実施例2及び3、ならびに参考例1で得られたものとした以外は、実施例4と同様にしてコンドームを作製し、実施例4と同様に試験した結果を表2に示す。

【0025】

(対照例)

実施例4において、スチレングラフト天然ゴムラテックスに代えて、製造例1で得られたスチレンをグラフトしていない脱蛋白質化天然ゴムラテックスを使用した以外は、実施例4と同様にしてコンドームを作製し、実施例4と同様に試験した結果を表2に示す。

【0026】

【表2】

	重量 (g)	破裂時の内圧 (KPa)	破裂時の容量 (L)
実施例4	1.22	1.93	2.7
実施例5	1.22	1.70	2.7
実施例6	1.23	2.43	3.1
参考例2	1.32	1.25	4.6
対照例	1.20	1.05	4.5

【0027】

表2によれば、本発明のナノマトリックス分散天然ゴムを架橋して作製したコンドームは、JIST9111-1:2000に記載の破裂時圧力を十分達成し、破裂時容量も適切なものであることがわかる。

なお、これらの例では、架橋剤として硫黄を使用した。硫黄に代えて通常の過酸化物架橋剤を使用してもよいことは、勿論である。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1で得られたナノマトリックス分散天然ゴム薄膜の透過型電子顕微鏡写真である。

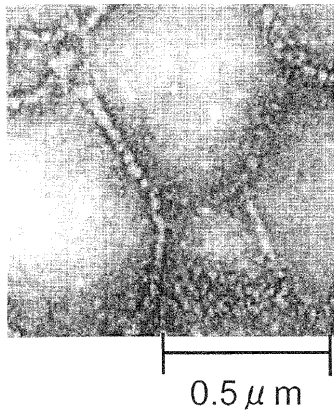
【図2】実施例2で得られたナノマトリックス分散天然ゴム薄膜の透過型電子顕微鏡写真である。

【図3】実施例3で得られたナノマトリックス分散天然ゴム薄膜の透過型電子顕微鏡写真である。

【図4】参考例1で得られたナノマトリックス分散天然ゴム薄膜の透過型電子顕微鏡写真である。

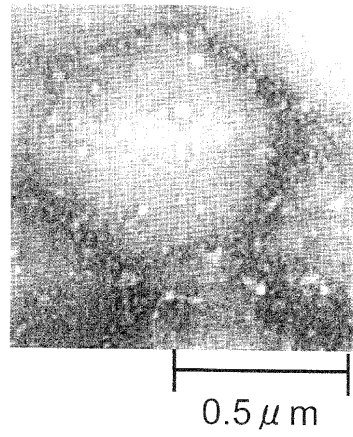
【図5】実施例1~3ならびに参考例1で得られたナノマトリックス分散天然ゴム薄膜の応力-歪曲線である。

【 图 1 】



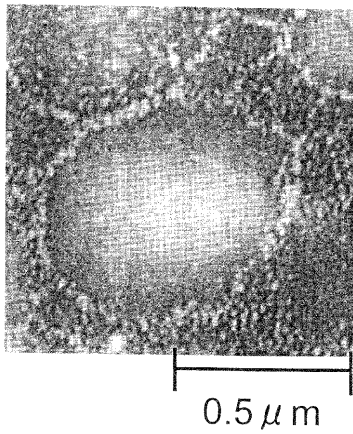
实施例 1

【 图 2 】



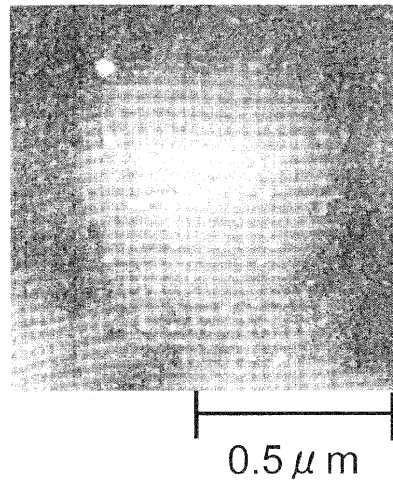
实施例 2

【 图 3 】



实施例 3

【 图 4 】



参考例 1

【 図 5 】

