

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11)特許番号

特許第3007957号
(P3007957)

(45)発行日 平成12年2月14日(2000.2.14)

(24)登録日 平成11年12月3日(1999.12.3)

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

F I

C 0 8 H 1/00

C 0 8 H 1/00

C 0 8 L 89/00

C 0 8 L 89/00

請求項の数4(全 5 頁)

(21)出願番号 特願平9-231354

(22)出願日 平成9年8月27日(1997.8.27)

(65)公開番号 特開平11-60737

(43)公開日 平成11年3月5日(1999.3.5)

審査請求日 平成9年8月27日(1997.8.27)

(73)特許権者 391030284

農林水産省蚕糸・昆虫農業技術研究所長
茨城県つくば市大わし1-2

(72)発明者 玉田 靖

茨城県つくば市大わし1-2 農林水産
省蚕糸・昆虫農業技術研究所内

(74)代理人 100060025

弁理士 北村 欣一 (外3名)

審査官 小野寺 務

(56)参考文献 特開 平9-227402 (J P, A)

特開 平8-268905 (J P, A)

特開 昭59-133201 (J P, A)

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, D B名)

C08H 1/00 - 1/06

C08L 89/00 - 89/06

(54)【発明の名称】 吸水・保水性材料及びその製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】 硫酸化絹タンパク質を主成分として含有することを特徴とする吸水・保水性材料。

【請求項2】 反応溶媒中で絹タンパク質を硫酸化剤で処理し、所定時間反応を行った後、得られた反応混合物を塩基性化合物水溶液で中和し、中和した反応混合物から回収した硫酸化絹タンパク質を主成分として含有する吸水・保水性材料を得ることを特徴とする吸水・保水性材料の製造方法。

【請求項3】 前記硫酸化剤による処理は、前記絹タンパク質を反応溶媒に分散せしめたものと、前記硫酸化剤-反応溶媒混合物とを混合することにより行われることを特徴とする請求項2に記載の吸水・保水性材料の製造方法。

【請求項4】 前記硫酸化剤はクロロ硫酸又は発煙硫酸

であることを特徴とする請求項2又は3に記載の吸水・保水性材料の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、吸水・保水性材料及びその製造方法に関する。この吸水・保水性材料は、例えば、植物育成のための水分保持材や、化粧品用保湿材、あるいは、生鮮食品用保湿材等に用いることができ、また、医療用アンダーパット、タンポン、生理用ナプキン等の吸収材用の構成材料としても用いることができる。

【0002】

【従来の技術】水分を自重の数十倍から数百倍吸水する吸収性材料や吸収した水分を長時間保持する保水性材料は、近年、各種の産業において広く利用されている。例

例えば、紙オムツ、生理用ナプキン等の衛生材料、化粧品製品の保湿材（特開昭58-183612号公報、特開昭58-38206号公報参照）、あるいは、消臭・芳香剤の基材（特開昭61-73664号公報、特開昭59-189855号公報参照）等として利用されている。また、農業・水産業分野では、例えば、食品加工用シート（特開昭58-58124号公報参照）、土壌改質材・保水材（特開昭61-207485号公報など参照）、農薬や肥料などの坦体（特開昭61-44784号公報参照）、植物栽培用水分保持材（実開昭61-43868号公報参照）、人工種子（特開昭63-133904号公報参照）等として利用されている。

【0003】これらの従来技術において用いられている吸水性材料は、ポリアクリル酸やメタクリル酸、2-(メタ)アクリロイルエタンスルホン酸等の高分子電解質のアルカリ金属塩やそれらとアクリルアミドや2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート等との共重合体、またそれらの架橋体がその主成分である。これらの材料は、石油化学工業における技術により安価に多量に生産できる利点はあるものの、生分解性がない、また、生体親和性が低い等の欠点もあり、その使用に制限がある。例えば、土壌改質材・保水材として使用される場合、これらの材料は長期に渡り土壤中に残留するために環境保全上問題が生じる。また、紙オムツや生理用ナプキン、化粧品製品添加材として利用される場合、生体に対する刺激性の問題や、廃棄物処理等の問題も生じる。

【0004】これらの欠点を改良するために、天然高分子による吸水性材料の開発も試みられている。例えば、ヒアルロン酸、カラギーナン、カルボキシメチルセルコースナトリウム塩（特公昭47-17965号公報参照）、アルギン酸等の多糖類、コラーゲンやゼラチン等のタンパク質が知られている。しかし、これらの天然高分子は、その製造に天然物からの抽出操作が必要であるため製造コストが高い、また、生体親和性が十分でない等の問題点がある。このため、生体親和性に優れた天然高分子であるフィブロインと合成高分子とのハイブリッドによる吸水性材料の開発が試みられていた（前記特開昭58-183612号公報参照）が、結合された合成高分子によるフィブロインの性質の変化や分解後の合成高分子の残留の問題が生じる可能性がある。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】そこで、本発明は、生体親和性に優れ、環境に優しく、製造工程が簡便でかつ製造コストが安価である吸水・保水性材料及びその製造方法を提供することを課題としている。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者は、絹タンパク質を硫酸化剤で処理することにより、上記の課題を解決できる硫酸化絹タンパク質を主成分として含有する吸水・保水性材料を提供できることを見出し、本発明を完

成するに至った。

【0007】本発明で用いる絹タンパク質としては、家蚕、野蚕、天蚕等の蚕から産生されるものであればいずれのものでもよく、その製造方法としては、繭からの抽出、蚕絹糸線からの抽出等のような既知の如何なる方法を用いてもよい。特に、製造過程の簡便性から家蚕の繭からの抽出が好ましい。絹タンパク質としては、フィブロイン、セリシン等が知られており、本発明の吸水・保水性材料の製造のためには、如何なる絹タンパク質を用いてもよいが、特に生産性を考えるとフィブロインが好ましい。また、各種絹タンパク質の混合物としても使用することができる。また、その形態は繊維、布、不織布、粉末、フィルム等如何なるものでも使用することができる。

【0008】本発明の吸水・保水性材料の製造方法は、反応溶媒中で絹タンパク質を硫酸化剤で処理し、所定の時間反応を行った後、得られた反応混合物を塩基性化合物水溶液で中和し、中和した反応混合物から回収した硫酸化絹タンパク質を主成分として含有する吸水・保水性材料を得ることからなる。

【0009】本発明の吸水・保水性材料の製造方法を、以下、さらに詳細に説明する。

【0010】まず、絹タンパク質を反応溶媒中に分散する。反応溶媒としては、硫酸化剤と反応しないものであればいずれを用いても良いが、製造コスト等からピリジンやジオキサン等が好ましい。絹タンパク質の濃度は、総反応溶媒に対して0.1~50重量%、好ましくは、0.1~30重量%である。ここで、総反応溶媒とは、絹タンパク質の分散に使用する溶媒と、後述の硫酸化剤と混合する溶媒とを合わせたものを意味し、各操作において任意の量で使用される。絹タンパク質の濃度に関し、0.1重量%未満では、製造コスト上不利であり、また50重量%を超えると、硫酸化反応が均一に進行しない可能性がある。

【0011】かくして得られる絹タンパク質分散液を、あらかじめ調製しておいた硫酸化剤-反応溶媒混合物中に添加する。硫酸化剤としては、特に制限はなく、例えば、通常使用されるクロロ硫酸及び発煙硫酸等が用いられ得る。この硫酸化剤-反応溶媒混合物は、氷上で冷却した溶媒中へ硫酸化剤を滴下することにより調製される。硫酸化剤と反応溶媒との混合比は、反応系において1/100~1/1（硫酸化剤/総反応溶媒）、好ましくは、5/100~1/2となるようにする。1/100未満では、反応が十分に進行せず、1/1を超えると、製造コスト上不利になるとともに取り扱いが不便となる。

【0012】使用する硫酸化剤の量により、得られる吸水・保水性材料の吸分量や保水率を制御することができる。その使用量は、反応する絹タンパク質量に対して1~100部（容量/重量）の範囲、好ましくは5~

50部の範囲である。1部未満であると、十分に反応が進まず、また100部を超えると、得られる吸水・保水性材料の吸水・保水性が十分に達成できない。

【0013】上記硫酸化反応は、所定時間、所定温度で攪拌しながら行われる。この反応時間、反応温度に依存して、得られる吸水・保水性材料の吸分量や保水率が変化する。反応温度は、室温から溶媒の沸点までの範囲でいずれを用いても良いが、反応効率を高めるためには、出来るだけ高温で実施するのが好ましい。また、反応時間は、特に制限はないが、好ましくは5分間以上であればよい。5分間未満であると、十分に反応が進行しなくなる恐れがある。

【0014】反応終了後、反応混合物を、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム及び炭酸ナトリウム等のアルカリ金属化合物、水酸化マグネシウム及び水酸化カルシウム等のアルカリ土類金属化合物、ならびにアンモニア等の化合物のような塩基性化合物の水溶液で中和する。この塩基性化合物の使用量は、好ましくは、使用した硫酸化剤とほぼ当量であればよい。中和した反応混合物を濾過し、水不溶物を回収する。必要に応じて、この回収した水不溶物を通常の絹タンパク質溶解剤、例えば9モルの臭化リチウムや60%チオシアン酸リチウム等で処理して、可溶成分を除去してもよい。得られた反応物を水で十分に洗浄したのち乾燥することにより、本発明の水不溶性の硫酸化絹タンパク質を主成分として含有する吸

表1

試料番号	反応時間(時間)	収率(%)
1	1	30
2	2	75.5
3	3	95.5

実施例2

発煙硫酸を用いた吸水・保水性材料の調製

実施例1と同様に準備した絹タンパク質の0.2gを8mlのジオキサン中に分散し、その分散液を、あらかじめ2mlの発煙硫酸を12mlのジオキサン中に混合して調製しておいた反応液中に添加した。実施例1と同様

表2

試料番号	反応時間(時間)	収率(%)
4	1	25
5	2	67.5
6	3	93.0

実施例3

実施例1と同様に準備した絹タンパク質の0.2gを8mlのピリジン中に分散し、その分散液を、表3に示し

水・保水性材料を得る。

【0015】

【実施例】以下に実施例及び比較例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0016】実施例1

クロロ硫酸を用いた吸水・保水性材料の調製

トルエン/メタノールにより抽出処理した家蚕繭(しんあけぼの)を0.5%炭酸ナトリウム水溶液中で1時間煮沸処理して精練し、絹タンパク質を準備した。この絹タンパク質の0.2gを8mlのピリジン中に分散し、その分散液を、あらかじめ2mlのクロロ硫酸を12mlのピリジン中に混合して調製しておいた反応液中に添加した。80の恒温槽中で所定時間(1、2、及び3時間)攪拌しながら反応を進めた。反応終了後、2.5Nの水酸化ナトリウム水溶液で中和した後、吸引濾過により可溶成分を取り除いた。不溶成分に9M臭化リチウム溶液を加えて60で1時間以上攪拌し、再度吸引濾過により可溶成分を取り除いた。得られた試料を十分量の水で洗浄した後、凍結乾燥した。得られた乾燥物をIRスペクトル分析したところ、硫酸エステル基、エステル基の特性ピークが見られ、用いた絹タンパク質が硫酸化されていることが確認された。表1に反応時間と収率との関係を示す。

【0017】

に反応と後処理を実施した。得られた乾燥物をIRスペクトル分析したところ、硫酸エステル基、エステル基のピークが見られ、用いた絹タンパク質が硫酸化されていることが確認された。得られた試料の反応時間と収率との関係を表2に示す。

【0018】

た量のクロロ硫酸を12mlのピリジン中に混合して調製しておいた反応液中に添加した。80の恒温槽中で6時間攪拌しながら反応を進めた後、実施例1と同様に

後処理を実施した。得られた乾燥物をIRスペクトル分析したところ、硫酸エステル基、エステル基のピークが見られ、用いた絹タンパク質が硫酸化されていることが表3

確認された。得られた試料のクロロ硫酸量と収率との関係を表3に示す。

【0019】

試料番号	クロロ硫酸量 (ml)	収率 (%)
7	1	86
8	3	96
9	4	98.5

実施例4

吸水量の測定

実施例1～実施例3で調製した吸水・保水性材料の吸水量を測定した。各試料を所定量試験管に秤取り、重量を測定した(W₁)。その試験管に徐々に水を添加して、試験管を逆さまにしても水がたれない状態が保たれる最

大限まで水を添加し、その時の重量を測定した

(W₂)。吸水量は、試料の単位重量あたりの吸水分量として、以下の式(1)により算出した。その結果を表4に示す。比較例として、無処理の絹タンパク質についても同様の測定を実施して、その結果を表4に示す。

【0020】

$$\text{吸水分量 (g/g)} = (W_2 - W_1) / W_1 \quad (1)$$

表4

試料番号	吸水分量 (g/g)
1	116
2	93
3	91
4	108
5	90
6	88
7	108
8	65
9	54
比較例	36

表4の結果から、本発明の材料は、自重のほぼ55倍以上の水を吸水することができる吸水性材料であり、無処理の絹タンパク質の場合(比較例)よりも優れた吸水性を有することがわかる。また、反応条件を選択することで、吸水分量をコントロールできることもわかる。

【0021】実施例5

水分保持率の測定

実施例4と同様の方法で吸水させた試料を室温下に放置し、1ヶ月後にその重量を測定した(W₃)。以下の式(2)により水分保持率を算出し、その結果を表5に示す。

【0022】

$$\text{水分保持率} = (W_3 - W_1) \times 100 / (W_2 - W_1) \quad (2)$$

表5

試料番号	水分保持率 (%)
1	83
2	56
3	56
4	80
5	48
6	49
7	84
8	36
9	31
比較例	6

あることがわかる。これに対し、無処理の絹タンパク質(比較例)では、ほとんどの水分が蒸発してしまい水分保持効果がないことがわかる。

【0023】上記実施例1～3では、中和した反応混合物から回収した不溶成分をさらに絹タンパク質溶解剤により処理しているが、回収した不溶成分自体についても実施例4及び5の場合と同様に吸水・保水性を有している。

【0024】

【発明の効果】本発明の吸水・保水性材料は、蚕又は蚕繭等由来の絹タンパク質から製造されるものであり、また合成高分子等との反応の必要がないため、製造工程が簡便で製造コストも安価である。また、本発明の吸水・保水性材料は、生体親和性に優れている絹タンパク質から製造されているため、生体に対して刺激性が少なく、またその骨格がタンパク質であることから生分解性が期待でき、環境保全に対して有効である。

表5の結果から、本発明の材料は、1ヶ月以上の間ほぼ30%以上の水分を保持することができる保水性材料で

【0025】本発明の吸水・保水性材料は、生体親和性に優れ、生分解性があるという特徴から、紙オムツ、医療用アンダーパット、タンポン、生理用ナプキン等の衛

生材料として、化粧品製品保湿剤として利用できると共に、土壌保水剤や食品加工用シート等の農業・水産業分野へも好適に利用できる。