

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5658672号
(P5658672)

(45) 発行日 平成27年1月28日(2015.1.28)

(24) 登録日 平成26年12月5日(2014.12.5)

(51) Int.Cl. F 1
C08C 1/04 (2006.01) C08C 1/04

請求項の数 6 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2011-529900 (P2011-529900)	(73) 特許権者	304021288
(86) (22) 出願日	平成22年8月31日 (2010. 8. 31)		国立大学法人長岡技術科学大学
(86) 国際出願番号	PCT/JP2010/064765		新潟県長岡市上富岡町1603-1
(87) 国際公開番号	W02011/027739	(74) 代理人	100102299
(87) 国際公開日	平成23年3月10日 (2011. 3. 10)		弁理士 芳村 武彦
審査請求日	平成25年8月30日 (2013. 8. 30)	(74) 代理人	100151965
(31) 優先権主張番号	特願2009-201287 (P2009-201287)		弁理士 松井 佳章
(32) 優先日	平成21年9月1日 (2009. 9. 1)	(72) 発明者	山本 祥正
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		新潟県長岡市上富岡町1603-1 国立 大学法人長岡技術科学大学内
		(72) 発明者	河原 成元
			新潟県長岡市上富岡町1603-1 国立 大学法人長岡技術科学大学内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 蛋白質フリー天然ゴム及びそのラテックスとそれらの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

天然ゴムラテックスに尿素系化合物、界面活性剤および極性有機溶媒を添加し、当該ラテックス中の蛋白質を変性処理した後に除去することを特徴とする、天然ゴムラテックスを乾燥して得られる固形ゴム中の蛋白質の含有量が、RRIM試験法により測定した窒素含有率において0.001%以下のレベルである蛋白質フリー天然ゴムラテックスの製造方法において、前記極性有機溶媒として、炭素数1~5の低級脂肪族アルコール、炭素数3~4のケトン、炭素数1~5のカルボン酸のエステルから選択された1種又は2種以上の混合物を、天然ゴムラテックスのゴム分に対して0.01~10重量%用いることを特徴とする、蛋白質フリー天然ゴムラテックスの製造方法。

【請求項 2】

前記変性処理した蛋白質の除去を遠心分離処理により行うことを特徴とする、請求項1に記載の蛋白質フリー天然ゴムラテックスの製造方法。

【請求項 3】

請求項1又は2に記載された製造方法で得られた蛋白質フリー天然ゴムラテックスに酸を添加して凝固することを特徴とする、蛋白質フリー天然ゴムの製造方法。

【請求項 4】

請求項1又は2に記載された製造方法で得られた蛋白質フリー天然ゴムラテックスを乾燥することを特徴とする、蛋白質フリー天然ゴムの製造方法。

【請求項 5】

10

20

天然ゴムラテックスを乾燥して得られる固形ゴム中の蛋白質の含有量が、RRIM試験法により測定した窒素含有率において0.001%以下のレベルであり、改良ローリー法により測定した天然ゴムラテックスを乾燥して得られる固形ゴム中の蛋白質量が、0.5 μg / g 以下のレベルであることを特徴とする蛋白質フリー天然ゴムラテックス。

【請求項6】

天然ゴム中の蛋白質の含有量が、RRIM試験法により測定した窒素含有率において0.001%以下のレベルであり、改良ローリー法により測定した天然ゴムラテックスを乾燥して得られる固形ゴム中の蛋白質量が、0.5 μg / g 以下のレベルであることを特徴とする蛋白質フリー天然ゴム。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、アレルギーを誘発するおそれをほとんど有しない蛋白質フリー天然ゴムおよびそのラテックスとそれらの製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

天然ゴムは伸びが大きい、弾性が高い、引張強度や引裂強度が高い、皮膜の強さが良好である等の特徴を有する。したがって、天然ゴムは手袋等の家庭用品、手術用手袋、各種カテーテル等の医療用具、授乳用具、避妊具等に幅広く利用されている。しかしながら、天然ゴムからなる手術用手袋、カテーテル等の医療用具は、呼吸困難やアナフィラキシー様症状（血管性浮腫、じんましん、チアノーゼ等）などの即時型（I型）アレルギーを引き起こす場合のあることが報告されている。かかる即時型アレルギーは、天然ゴムに含まれる蛋白質が抗原となって誘発されると推測されている。

【0003】

天然ゴム中の蛋白質を除去する方法としては、天然ゴムラテックス中にアルカリプロテアーゼ等の蛋白分解酵素と界面活性剤とを加えて蛋白分解処理を施し、ついで遠心分離処理等によってラテックスを洗浄する方法が提案されている（特許文献1参照）。

また、このような処理でも除去の困難なアレルギー性蛋白を除去する方法として、天然ゴムラテックスにアルカリプロテアーゼを添加して蛋白分解処理を施した後に、エキソペプチダーゼ活性を有するプロテアーゼを添加して蛋白分解処理を施し、蛋白質及びその分解物を除去処理する方法が提案されている（特許文献2参照）。

【0004】

一方、本発明者等は極めて短時間で蛋白質除去処理ができる方法として、天然ゴムラテックスに尿素系化合物と界面活性剤とを加えて蛋白変性処理を施し、蛋白質を除去処理する方法を提案した（特許文献3、4参照）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開平6-56902号公報

【特許文献2】特開2002-145904号公報

【特許文献3】特開2004-99696号公報

【特許文献4】特開2005-15614号公報

【0006】

これらの特許文献に記載の方法によれば、天然ゴム中の蛋白質を高いレベルで分解、除去することができる。具体的には、天然ゴムに含まれる蛋白質の量をケルダール法（Kjeldahl's method）による窒素含有量（N%）で表したときに、0.02%以下の極めて低い値とすることができると報告されている。

【0007】

天然ゴムラテックス中の蛋白質は、貯蔵時間が長くなるにつれて、より強固に天然ゴム粒子に付着する。したがって、ゴムの樹から産出された直後の新鮮天然ゴムラテックスの脱

10

20

30

40

50

蛋白質化を行うことが最も効果的である。

特許文献4に記載の方法によれば、ゴムの樹から採取後7日以内の新鮮な天然ゴムラテックス(Fresh NRラテックス)に尿素系化合物からなる蛋白質変成剤を添加して蛋白質除去処理を行うことにより、その窒素含有率を0.004%とすることができる。

【0008】

しかしながら、これらの特許文献に記載された方法では、依然として少量の蛋白質が天然ゴム中に残存しており、即時型アレルギーを誘発するのに十分な量のアレルギー性蛋白質(アレルギー)が含まれているため、ラテックスアレルギーに敏感な人に対する危険性は残されたままであった。

したがって、天然ゴム中に含まれるアレルギー性蛋白質をさらに除去した天然ゴム及びそのラテックス、並びにそれらの効率的な製造方法が望まれていた。

【0009】

本発明において、「アレルギー性蛋白質」とは、つぎのように定義される。

天然ゴムラテックスの試料中に存在する全ての蛋白質およびその分解物(以下、「全蛋白質」という。)中には、ヒト血清中に抗体を産生し得る「抗原蛋白質」の群が含まれる。また、ヒト血清中に産生する抗体は、アレルギー反応を誘発し得るIgEクラスの抗体と、アレルギー反応を誘発しないIgEクラスの抗体とに分類される。ここで、「抗原蛋白質」の中で、アレルギー反応の原因となり得るIgEクラスの抗体を産生する抗原蛋白質を、他の抗原蛋白質と区別するために「アレルギー性蛋白質」と定義する。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明は、アレルギー性蛋白質を除去したアレルギーを誘発するおそれが極めて低い、蛋白質フリー天然ゴムおよびそのラテックス、並びにそれらの効率的な製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明者等は、特許文献3、4に記載された方法において、天然ゴムラテックスに尿素系化合物と界面活性剤とを加えて蛋白質変性処理を施す際に、ラテックス中に極性有機溶媒を添加することによって極めて効率良くアレルギー性蛋白質が除去されることを発見し、本発明を完成した。

【0012】

すなわち、本発明では、上記課題を解決するために次の構成1.~6.を採用する。

1.天然ゴムラテックスに尿素系化合物、界面活性剤および極性有機溶媒を添加し、当該ラテックス中の蛋白質を変性処理した後に除去することを特徴とする、天然ゴムラテックスを乾燥して得られる固形ゴム中の蛋白質の含有量が、RRIM試験法により測定した窒素含有率において0.001%以下のレベルである蛋白質フリー天然ゴムラテックスの製造方法において、前記極性有機溶媒として、炭素数1~5の低級脂肪族アルコール、炭素数3~4のケトン、炭素数1~5のカルボン酸のエステルから選択された1種又は2種以上の混合物を、天然ゴムラテックスのゴム分に対して0.01~10重量%用いることを特徴とする、蛋白質フリー天然ゴムラテックスの製造方法。

2.前記変性処理した蛋白質の除去を遠心分離処理により行うことを特徴とする、1.に記載の蛋白質フリー天然ゴムラテックスの製造方法。

3.1.又は2.に記載された製造方法で得られた蛋白質フリー天然ゴムラテックスに酸を添加して凝固することを特徴とする、蛋白質フリー天然ゴムの製造方法。

4.1.又は2.に記載された製造方法で得られた蛋白質フリー天然ゴムラテックスを乾燥することを特徴とする、蛋白質フリー天然ゴムの製造方法。

5.天然ゴムラテックスを乾燥して得られる固形ゴム中の蛋白質の含有量が、RRIM試験法により測定した窒素含有率において0.001%以下のレベルであり、改良ローリー法により測定した天然ゴムラテックスを乾燥して得られる固形ゴム中の蛋白質量が、0.

10

20

30

40

50

5 $\mu\text{g}/\text{g}$ 以下のレベルであることを特徴とする蛋白質フリー天然ゴムラテックス。

6 . 天然ゴム中の蛋白質の含有量が、RRIM試験法により測定した窒素含有率において0 . 001%以下のレベルであり、改良ローリー法により測定した天然ゴムラテックスを乾燥して得られる固形ゴム中の蛋白質量が、0 . 5 $\mu\text{g}/\text{g}$ 以下のレベルであることを特徴とする蛋白質フリー天然ゴム。

【発明の効果】

【0013】

本発明によれば、次のような顕著な効果が得られる。

(1) アレルギーを誘発するおそれがきわめて低い蛋白質フリー天然ゴムラテックスを短時間で効率良く得ることができる。

(2) 蛋白質の除去に不向きな高アンモニア天然ゴムラテックスを原料として使用した場合でも、蛋白質フリー天然ゴムラテックスを効率良く製造することができる。

(3) 本発明により得られる蛋白質フリー天然ゴムラテックスは、手袋等の家庭用品、手術用手袋、カテーテル等の医療用具、授乳用具、避妊具等に幅広く利用できるものである。したがって、安全性の高いこれらの製品の製造原料としてきわめて有用である。

【図面の簡単な説明】

【0014】

【図1】本発明の実施例、比較例及び対照例で得られた生ゴムフィルムについて、赤外吸収スペクトルを測定した結果を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0015】

本発明では、原料天然ゴムラテックスに尿素系化合物からなる蛋白質変性剤と極性有機溶媒及び界面活性剤を添加する。ついで、当該ラテックス中のアレルギー性蛋白質を変性処理した後に除去することにより、蛋白質フリー天然ゴムラテックスを製造する。

(原料天然ゴムラテックス)

原料天然ゴムラテックスとしては、ゴムの樹から採取された後、濃縮処理が施されていない天然ゴムラテックス(フィールドラテックス)、ゴムの樹から採取後14日以内の新鮮な天然ゴムラテックス、市販の高アンモニア天然ゴムラテックスのいずれを使用してもよい。ここで、新鮮な天然ゴムラテックスとは防食処理されていないラテックスを意味する。このような天然ゴムラテックスとしては、好ましくはゴムの樹から採取後3箇月以内、特に好ましくは採取後7日以内、最も好ましくは採取後3日以内のラテックスを使用する。また、ラテックス中のゲル含有量が好ましくは40%以下、特に好ましくは10%以下のラテックスを使用する。

【0016】

(極性有機溶媒)

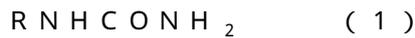
極性有機溶媒としては、水に混和するものが好ましい。好ましい極性有機溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、tert-ブタノール、1-ペンタノール、2-ペンタノール、3-ペンタノール等の炭素数が1~5の低級脂肪族アルコール；アセトン、メチルエチルケトン等の炭素数3~4のケトン；酢酸エチル等の炭素数1~5のカルボン酸のエステル(炭素数1~5の低級アルキルエステルが好ましい)が挙げられる。これらの極性有機溶媒は単独で、又は2種以上を混合して使用することができる。

天然ゴムラテックスに対する極性有機溶媒の配合割合は、天然ゴムラテックスのゴム分に対して0.001~30重量%、特に0.01~10重量%、更に0.05~1重量%とすることが好ましい。極性有機溶媒の配合割合がゴム分に対して0.001重量%未満では、アレルギー性蛋白質の変成処理効率を十分に改善することができない。一方、極性有機溶媒の配合割合がゴム分に対して30重量%を超えると、蛋白質変性処理工程でゴム分が凝固するといった問題が生じる。

【0017】

(蛋白質変性剤)

蛋白質変性剤としては、尿素系化合物或いは尿素複塩を使用する。好ましい尿素系化合物としては、次の一般式(1)で表される尿素誘導体及び尿素複塩が用いられる。



(式中、RはH、炭素数1~5のアルキル基を表す)

【0018】

上記一般式(1)で表される尿素誘導体としては、尿素、メチル尿素、エチル尿素、n-プロピル尿素、i-プロピル尿素、n-ブチル尿素、i-ブチル尿素、n-ペンチル尿素等が挙げられる。好ましい尿素誘導体としては、尿素、メチル尿素、エチル尿素が挙げられる。

【0019】

また、尿素複塩としては、 $\text{HNO}_3 \cdot \text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 、 $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 、 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 、 $\text{CaSO}_4 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CaSO}_4 \cdot (5 \sim 6)\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 等が挙げられる。

【0020】

(蛋白質変性処理)

天然ゴムラテックス中に含まれるアレルギー性蛋白質の除去前処理は、前述の極性有機溶媒と変性剤及び界面活性剤を原料天然ゴムラテックスに添加し、約1分~5時間、好ましくは約1分~2時間、更に好ましくは約1分~1時間処理することによって行われる。蛋白質変性剤の添加量は、使用する変性剤の性質に応じて適宜選択することができる。通常、原料天然ゴムラテックスのゴム分に対して約0.001~10重量%の蛋白質変性剤を添加する。

【0021】

この蛋白質除去前処理時のラテックスのpHは、適宜設定することができる。蛋白質除去前処理時のラテックスの温度は、使用する極性有機溶媒および変性剤の至適温度に応じて適宜選択することができる。この温度は、通常、5~90に設定するのが好ましく、ラテックスの安定性を勘案すれば10~60に設定するのがより好ましい。

【0022】

(蛋白質の除去処理)

極性有機溶媒および蛋白質変性剤で処理された天然ゴムラテックスは、さらに遠心分離等の手段により、ゴム分とアレルギー性蛋白質を分離し、除去することにより精製され、工業用原料として使用可能な、アレルギーを誘発するおそれのない蛋白質フリー天然ゴムラテックスが得られる。

アレルギー性蛋白質の除去処理を遠心分離により行う場合には、遠心分離処理の回数は1回以上行う。通常は、ゴム分の損失および歩留まりの低下に伴う不利益を被ることのない範囲で、遠心分離処理を2回以上行うことが好ましい。

【0023】

(界面活性剤)

蛋白質フリー天然ゴムラテックスを製造する際には、蛋白質の除去前処理を施す前にまたは前処理中に、安定化剤として界面活性剤をラテックス中に添加することが好ましい。とりわけ、原料となる高アンモニア天然ゴムラテックスのpHを中性領域に調整して蛋白質の除去処理を行う際には、ゴム分の凝固を防止するために界面活性剤の添加が望まれる。

【0024】

本発明の蛋白質フリー天然ゴムラテックスを製造する際に使用する界面活性剤としては、従来公知の種々のアニオン界面活性剤、ノニオン界面活性剤およびカチオン界面活性剤はいずれも使用することができる。これらの界面活性剤としては、pH6~13の範囲、より好ましくはpH9~12の範囲において安定した界面活性を示すものを用いるのが好ましい。

【0025】

以下、本発明に使用可能な界面活性剤を示す。以下に例示の界面活性剤は単独で用いるほ

10

20

30

40

50

か、2種以上を混合して用いることもできる。

(アニオン界面活性剤)

アニオン界面活性剤には、例えばカルボン酸系、スルホン酸系、硫酸エステル系、リン酸エステル系等が挙げられる。カルボン酸系のアニオン界面活性剤としては、例えば炭素数が6～30の脂肪酸塩、多価カルボン酸塩、ロジン酸塩、ダイマー酸塩、ポリマー酸塩、トール油脂肪酸塩などが挙げられる。中でも、炭素数10～20のカルボン酸塩が好適である。カルボン酸系のアニオン界面活性剤の炭素数が6を下回ると蛋白質および不純物の分散・乳化作用が不十分となるおそれがあり、炭素数が30を超えると水に分散させにくくなるおそれがある。

【0026】

スルホン酸系のアニオン界面活性剤としては、例えばアルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、ナフタレンスルホン酸塩、ジフェニルエーテルスルホン酸塩等が挙げられる。

硫酸エステル系界面活性剤としては、例えばアルキル硫酸エステル塩、ポリオキシアルキレンアルキル硫酸エステル塩、ポリオキシアルキレンアルキルフェニルエーテル硫酸塩、トリスチレン化フェノール硫酸エステル塩、ポリオキシアルキレンジスチレン化フェノール硫酸エステル塩等が挙げられる。

【0027】

リン酸エステル系のアニオン界面活性剤としては、アルキルリン酸エステル塩、ポリオキシアルキレンリン酸エステル塩等が挙げられる。これらの化合物の塩としては、金属塩(Na, K, Ca, Mg, Zn等)、アンモニウム塩、アミン塩(トリエタノールアミン塩等)などが挙げられる。

【0028】

(ノニオン界面活性剤)

ノニオン界面活性剤には、例えばポリオキシアルキレンエーテル系、ポリオキシアルキレンエステル系、多価アルコール脂肪酸エステル系、糖脂肪酸エステル系、アルキルポリグリコシド系等が挙げられる。

ポリオキシアルキレンエーテル系のノニオン界面活性剤としては、例えばポリオキシアルキレンアルキルエーテル、ポリオキシアルキレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシアルキレンポリオールアルキルエーテル、ポリオキシアルキレンジスチレン化フェノールエーテル、ポリオキシアルキレンジスチレン化フェノールエーテル、ポリオキシアルキレントリスチレン化フェノールエーテル等が挙げられる。前記ポリオールとしては炭素数2～12の多価アルコールが挙げられ、例えばプロピレングリコール、グリセリン、ソルビトール、シュクロース、ペンタエリトリトール、ソルピタン等が挙げられる。

【0029】

ポリオキシアルキレンエステル系のノニオン界面活性剤としては、例えばポリオキシアルキレン脂肪酸エステル等が挙げられる。多価アルコール脂肪酸エステル系のノニオン界面活性剤としては、炭素数2～12の多価アルコールの脂肪酸エステルまたはポリオキシアルキレン多価アルコールの脂肪酸エステルが挙げられる。より具体的には、例えばソルビトール脂肪酸エステル、ソルピタン脂肪酸エステル、脂肪酸モノグリセライド、脂肪酸ジグリセライド、ポリグリセリン脂肪酸エステル等が挙げられる。また、これらのポリアルキレンオキサイド付加物(例えばポリオキシアルキレンソルピタン脂肪酸エステル、ポリオキシアルキレングリセリン脂肪酸エステル等)も使用可能である。

糖脂肪酸エステル系のノニオン界面活性剤としては、例えばショ糖、グルコース、マルトース、フラクトース、多糖類の脂肪酸エステル等が挙げられ、これらのポリアルキレンオキサイド付加物も使用可能である。

【0030】

アルキルポリグリコシド系のノニオン界面活性剤としては、例えばアルキルグルコシド、アルキルポリグルコシド、ポリオキシアルキレンアルキルグルコシド、ポリオキシアルキレンアルキルポリグルコシド等が挙げられ、これらの脂肪酸エステル類も挙げられる。ま

10

20

30

40

50

た、これらのポリアルキレンオキサイド付加物も使用可能である。これらのノニオン界面活性剤におけるアルキル基としては、例えば炭素数4～30のアルキル基が挙げられる。また、ポリオキシアルキレン基としては、炭素数2～4のアルキレン基を有するものが挙げられ、例えば酸化エチレンの付加モル数が1～50モル程度のものが挙げられる。脂肪酸としては、例えば炭素数が4～30の直鎖または分岐した飽和または不飽和の脂肪酸が挙げられる。

【0031】

(カチオン界面活性剤)

カチオン界面活性剤には、例えばアルキルアミン塩型、アルキルアミン誘導体型およびこれらの第4級化物、ならびにイミダゾリニウム塩型等が挙げられる。アルキルアミン塩型のカチオン界面活性剤としては、第1級アミン、第2級アミンおよび第3級アミンの塩が挙げられる。アルキルアミン誘導体型のカチオン界面活性剤は、エステル基、エーテル基、アミド基のうちの少なくとも1つを分子内に有するものであって、例えばポリオキシアルキレン(AO)アルキルアミンおよびその塩、アルキルエステルアミン(AO付加物を含む)およびその塩、アルキルエーテルアミン(AO付加物を含む)およびその塩、アルキルアミドアミン(AO付加物を含む)およびその塩、アルキルエステルアミドアミン(AO付加物を含む)およびその塩、アルキルエーテルアミドアミン(AO付加物を含む)およびその塩等が挙げられる。

10

【0032】

前記塩の種類としては、例えば塩酸塩、リン酸塩、酢酸塩、アルキル硫酸エステル、アルキルベンゼンスルホン酸、アルキルナフタレンスルホン酸、脂肪酸、有機酸、アルキルリン酸エステル、アルキルエーテルカルボン酸、アルキルアミドエーテルカルボン酸、アニオン性オリゴマー、アニオン性ポリマー等が挙げられる。

20

アルキルアミン誘導体型カチオン界面活性剤のうち、酢酸塩の具体例としては、例えばココナットアミンアセテート、ステアリルアミンアセテート等が挙げられる。上記アルキルアミン塩型およびアルキルアミン誘導体型カチオン界面活性剤におけるアルキル基は特に限定されるものではないが、通常炭素数8～22の、直鎖状、分岐鎖状またはゲルベ状のものが挙げられる。

【0033】

上記アルキルアミン塩型およびアルキルアミン誘導体型カチオン界面活性剤の第4級化物としては、上記アルキルアミン塩およびアルキルアミン誘導体を、例えばメチルクロライド、メチルプロマイド、ジメチル硫酸、ジエチル硫酸等で第4級化したものが挙げられる。

30

具体的には、ラウリルトリメチルアンモニウムハライド、セチルトリメチルアンモニウムハライド、ステアリルトリメチルアンモニウムハライド等のアルキルトリメチルアンモニウムハライド；ジステアリルジメチルアンモニウムハライド等のジアルキルジメチルアンモニウムハライド；トリアルキルメチルアンモニウムハライド；ジアルキルベンジルメチルアンモニウムハライド；アルキルベンジルジメチルアンモニウムハライド等が挙げられる。

【0034】

イミダゾリニウム塩型のカチオン界面活性剤としては、例えば2-ヘプタデセニル-ヒドロキシエチルイミダゾリン等が挙げられる。上記例示の界面活性剤の中でも、特に、pHが6.5～8.5の範囲において安定した界面活性を示すものとしては、例えば、ノニオン界面活性剤であるポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、アニオン界面活性剤であるポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸ナトリウム等が挙げられる。

40

【0035】

(他の添加剤)

本発明の脱アレルギー化天然ゴムラテックスの製造方法においては、上記例示の各成分のほかにも、必要に応じて他の添加剤を配合することができる。かかる他の添加剤としては、例えばpH調整剤としての、リン酸第一カリウム、リン酸第二カリウム、リン酸ナトリ

50

ウム等のリン酸塩；酢酸カリウム、酢酸ナトリウム等の酢酸塩；硫酸、酢酸、塩酸、硝酸、クエン酸、コハク酸等の酸類またはその塩；アンモニア、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム等が挙げられる。

また、酵素としての、リパーゼ、エステラーゼ、アミラーゼ、ラッカーゼ、セルラーゼ等が挙げられる。さらに、分散剤としての、スチレンスルホン酸共重合体、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、リグニンスルホン酸、多環式芳香族スルホン酸共重合体、アクリル酸および無水マレイン酸のホモポリマー/共重合体、イソブチレン-アクリル酸、イソブチレン-無水マレイン酸共重合体等が挙げられる。

【0036】

(蛋白質フリーの程度)

本発明によれば、天然ゴムラテックスを乾燥して得られる固形ゴム中の蛋白質を、RRIM試験法により測定した窒素含有率として0.001%以下とし、改良ローリー法により測定した天然ゴムラテックスを乾燥して得られる固形ゴム中の蛋白質濃度として、0.5 μg/g以下のレベルにすることができる。

(改良ローリー法)

改良ローリー法(ASTM D5712-99)は、蛋白質溶液をアルカリ性条件下で Cu^{2+} と反応させ、その反応物をFolin試薬で還元する2つのステップからなり、アレゲン性蛋白質を含む全蛋白質の定量分析法としてよく用いられる方法である。

本発明では、バイオ・ラッド社の蛋白質定量キットを用いて、蛋白質の量を改良ローリー法により測定した。具体的には、試料に含まれる蛋白質をリン酸緩衝溶液を用いて抽出した。抽出した蛋白質を、 Cu^{2+} と反応させ、反応物をFolin試薬で還元し、750 nmの吸光度を測定した。測定された吸光度から、ウシグロブリンを標準物質として作製した検量線を用いて、ウシグロブリン換算量として求めた。

【0037】

本発明では、得られた蛋白質フリー天然ゴムラテックスに酸を添加することによって天然ゴムを凝固させて、蛋白質フリー天然ゴムを製造する。好ましい酸としては、例えば蟻酸、酢酸、硫酸等が挙げられる。酸の使用量は、通常は天然ゴムラテックスのゴム分に対して1~50重量%程度である。

また、本発明では、蛋白質フリー天然ゴムラテックスをキャストイングなどの方法によって乾燥させることにより、蛋白質フリー天然ゴムからなるフィルムや各種の成型品を製造することができる。

【実施例】

【0038】

次に、実施例により本発明をさらに説明するが、以下の具体例は本発明を限定するものではない。

以下の例では、界面活性剤として、アニオン界面活性剤ラウリル硫酸ナトリウム(SLS：キシダ化学工業製)を使用した。

【0039】

(実施例1)

原料ラテックスとして、ゴールデンホープ社(マレーシア)製のゴム分濃度60.2重量%、アンモニア分0.7重量%の高アンモニア天然ゴムラテックスを使用し、これをゴム分の濃度が30重量%となるように水で希釈した。このラテックスのゴム分100重量部に対して、アニオン界面活性剤SLS3.3重量部およびエタノール0.083重量部を添加した。次いで、このラテックスのゴム分100重量部に対して変性剤として尿素0.3重量部を添加し、25で60分間攪拌することによって変性処理を行った。

変性処理を完了したラテックスについて1000rpm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、1%SLS-0.025%エタノール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1%SLS-0.025%エタノール水溶液に再分散し、3回目の遠心分離処理を上記と同様にして行った。得られたクリーム分をゴム分の濃

10

20

30

40

50

度が30重量%となるように1%界面活性剤水溶液に再分散させることによって、蛋白質フリー天然ゴムラテックスを得た。

【0040】

(実施例2)

実施例1において、極性有機溶媒としてエタノールに代えて同量の2-プロパノールを使用したほかは、実施例1と同様にして蛋白質フリー天然ゴムラテックスを得た。

【0041】

(実施例3)

実施例1において、極性有機溶媒としてエタノールに代えて同量のアセトンを使用したほかは、実施例1と同様にして蛋白質フリー天然ゴムラテックスを得た。

10

【0042】

(参考例1)

実施例1において、界面活性剤としてSLSに代えて同量のノニオン界面活性剤「レオドールTW-O120V」(花王社製：ポリオキシエチレンソルビタンモノオレート)を使用したほかは、実施例1と同様にして蛋白質フリー天然ゴムラテックスを得た。

【0043】

(実施例5)

実施例1において、極性有機溶媒としてエタノールに代えてアセトン8.3重量部を使用したほかは、実施例1と同様にして蛋白質フリー天然ゴムラテックスを得た。

【0044】

20

(実施例6)

実施例5において、原料ラテックスとしてゴムの樹から採取後1日の新鮮天然ゴムラテックスを使用したほかは、実施例5と同様にして蛋白質フリー天然ゴムラテックスを得た。

【0045】

(実施例7)

実施例1において、極性有機溶媒としてエタノールに代えて同量の酢酸エチルを使用したほかは、実施例1と同様にして蛋白質フリー天然ゴムラテックスを得た。

【0046】

(実施例8)

実施例5において、界面活性剤としてSLSに代えて同量のノニオン界面活性剤「マイドール10」(花王社製：アルキルグルコシド)を使用したほかは、実施例5と同様にして蛋白質フリー天然ゴムラテックスを得た。

30

【0047】

(参考例2)

実施例1において、極性有機溶媒としてエタノールに代えて0.83重量部の酢酸を使用したほかは、実施例1と同様にして蛋白質フリー天然ゴムラテックスを得た。

【0048】

(参考例3)

実施例1において、極性有機溶媒として0.083重量部のエタノールと0.083重量部の酢酸を使用したほかは、実施例1と同様にして蛋白質フリー天然ゴムラテックスを得た。

40

【0049】

(比較例1)

実施例1において、極性有機溶媒を使用しなかったほかは、実施例1と同様にして蛋白質フリー天然ゴムラテックスを得た。

【0050】

(比較例2)

参考例1において、極性有機溶媒を使用しなかったほかは、参考例1と同様にして蛋白質フリー天然ゴムラテックスを得た。

50

【 0 0 5 1 】

(比較例 3)

実施例 6 において、極性有機溶媒を使用しなかったほかは、実施例 6 と同様にして蛋白質フリー天然ゴムラテックスを得た。

【 0 0 5 2 】

(窒素含有率の測定)

天然ゴム中に含まれる蛋白質の量を表す指標として、上記実施例及び比較例において得られた蛋白質フリー天然ゴムラテックスをシャーレ上にキャストし、乾燥することにより固形ゴムを作製し、窒素含有率測定用のサンプルとした。

また、対照サンプルとして、実施例 1 で原料として使用した高アンモニア天然ゴムラテックス (対照例 1) から、同様に直接キャストフィルムを作製した。実施例、比較例および対照例の各サンプルについて、その窒素含有率 (N %) を R R I M 試験法 (R u b b e r R e s e a c h I n s t i t u t e o f M a l a y s i a (1 9 7 3) , ' S M R B u l l e t i n N o . 7 ') によって、次の手順により測定した結果を表 1 に示す。R R I M 試験法は、K j e l d a h l 法とも呼ばれている試験法で、蛋白質やアミノ酸等の窒素を定量する標準的な方法である。

10

【 0 0 5 3 】

(R R I M 試験法)

固形状天然ゴムに、硫酸銅、硫酸カリウムおよびセレンからなる触媒と硫酸を添加し、1 時間程度加熱した後、水酸化ナトリウム水溶液を加えて水蒸気蒸留を行った。留出した窒素分をホウ酸アンモニウムとして捕捉し、希硫酸で滴定することで窒素含有率を求めた。

20

【 0 0 5 4 】

【表 1】

	極性有機溶媒	界面活性剤	窒素含有量 (重量%)	蛋白量 ($\mu\text{g/g}$) (改良ローリー法)
実施例 1	エタノール	SLS	0.000 ^{注1)}	0.0 ^{注3)}
実施例 2	2-プロパノール	SLS	0.000 ^{注1)}	0.0 ^{注3)}
実施例 3	アセトン	SLS	0.000 ^{注1)}	0.2
参考例 1	エタノール	レオドール	0.041	— ^{注2)}
実施例 5	アセトン	SLS	0.000 ^{注1)}	0.0 ^{注3)}
実施例 6	アセトン	SLS	— ^{注2)}	0.0 ^{注3)}
実施例 7	酢酸エチル	SLS	0.000 ^{注1)}	0.0 ^{注3)}
実施例 8	アセトン	マイドール	0.000 ^{注1)}	0.2
参考例 2	酢酸	SLS	0.013	0.0 ^{注3)}
参考例 3	酢酸 エタノール	SLS	0.020	0.0 ^{注3)}
比較例 1	—	SLS	0.012	10.7
比較例 2	—	レオドール	0.060	— ^{注2)}
比較例 3	—	SLS	— ^{注2)}	9.0
対照例 1	—	—	0.217	384.0

注 1 : RRIM法での検出限界以下。

注 2 : —は、未測定。

注 3 : 改良ローリー法での検出限界以下。

【0055】

表 1 によれば、高アンモニア天然ゴムラテックスを尿素および極性有機溶媒で処理した実施例 1 ~ 3 の蛋白質フリー天然ゴムラテックス中の窒素含有量は、検出されず、極性有機溶媒を使用しない比較例 1 に比べて大幅に減少している。

また、参考例 1 においても、極性有機溶媒を使用しない比較例 2 に比べて天然ゴムラテックス中の窒素含有量は大幅に減少しており、極性有機溶媒の効果が明白である。

そして、アレルギー蛋白質の量も検出限界以下に減少している。(実施例 5, 6 及び比較例 1, 3 参照)

【0056】

これらの結果によれば、従来の技術では蛋白質の除去に不向きな高アンモニア天然ゴムラテックスを原料として使用した場合でも、極性有機溶媒を添加することにより、蛋白質フリー天然ゴムラテックスを、短時間で効率良く製造することが可能となった。したがって、本発明の蛋白質フリー天然ゴムおよびそのラテックスの製造方法は実用的価値が極めて高いものである。

【0057】

(赤外線吸収スペクトル)

実施例 1 ~ 3、比較例 1 ならびに対照例 1 のゴムラテックスから生ゴムフィルムを作成し、赤外吸収スペクトルを測定した結果を図 1 に示す。

図 1 において、横軸は波数 (cm^{-1})、縦軸は吸収強度を表す。また、A は実施例 1、

10

20

30

40

50

Bは実施例2、Cは実施例3、Dは比較例1、そしてEは対照例1から得られたフィルム
のスペクトルを表す。

【0058】

図1によれば、未処理の高アンモニア天然ゴムラテックスから得られたフィルムEでは、
長連鎖のペプチド結合に由来する 3280 cm^{-1} のピークが確認された。高アンモニア
天然ゴムラテックスを、尿素、極性有機溶媒、界面活性剤で処理して得られたフィルムA
、B、Cおよび尿素と界面活性剤で処理して得られたフィルムDでは、 3280 cm^{-1}
のピークは消失した。

また、短鎖のペプチド結合に由来する 3320 cm^{-1} のピークも確認されず、赤外線吸
収スペクトルで検出可能な蛋白質は、実質的に全て除去されていることが判明した。

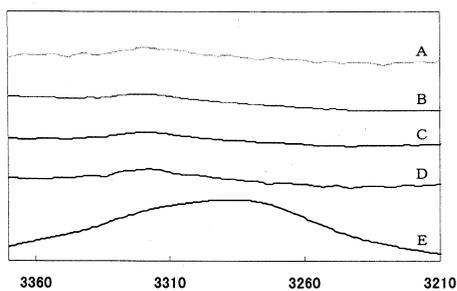
10

【産業上の利用可能性】

【0059】

本発明で得られる蛋白質フリー天然ゴムラテックスは、アレルギーを誘発するおそれが
極めて低く、手袋等の家庭用品、手術用手袋、カテーテル等の医療用具、授乳用具、避妊
具等に幅広く利用できる。

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 チャイガンボンラート オラピン

新潟県長岡市上富岡町1603-1 国立大学法人長岡技術科学大学内

(72)発明者 ファン チュン ニア

ベトナム社会主義共和国 54/40 タ クウワン ブー ストリート、ハノイ

審査官 岡 崎 忠

(56)参考文献 特開2004-099696(JP,A)

特開2005-015614(JP,A)

国際公開第96/028500(WO,A1)

特開2006-307018(JP,A)

特開平06-056902(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08C 1/00-1/16