

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6414937号  
(P6414937)

(45) 発行日 平成30年10月31日(2018.10.31)

(24) 登録日 平成30年10月12日(2018.10.12)

(51) Int.Cl. F 1  
C O 8 C 19/02 (2006.01) C O 8 C 19/02

請求項の数 3 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2016-248763 (P2016-248763)	(73) 特許権者	596055039
(22) 出願日	平成28年12月22日(2016.12.22)		株式会社レヂテックス
(65) 公開番号	特開2018-104483 (P2018-104483A)		神奈川県厚木市上依知1411番地の2
(43) 公開日	平成30年7月5日(2018.7.5)	(72) 発明者	木代 修
審査請求日	平成29年10月23日(2017.10.23)		神奈川県厚木市上依知1411-2
早期審査対象出願		(72) 発明者	山本 朋美
前置審査			神奈川県厚木市上依知1411-2
		(72) 発明者	菅井 敬
			神奈川県厚木市上依知1411-2
		審査官	大久保 智之

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水素化天然ゴムラテックスの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

脱蛋白化処理を施さない天然ゴムラテックスを原材料に、水素化触媒の存在下、有機溶媒を用いずに、水素と反応させて得られる水素化天然ゴムラテックスであって、前記天然ゴムラテックス中のゴム分は、水を含む全配合物の100重量%に対して10重量%以上含有し、前記水素化触媒は、水溶性ハロゲン化ルテニウム化合物であり、連続的又は間欠的に触媒を添加することを特徴とする水素化天然ゴムラテックスの製造方法。

【請求項2】

前記水素化天然ゴムラテックス中の水素添加物の水素添加率が65%以下であることを特徴とする請求項1に記載の水素化天然ゴムラテックスの製造方法。

【請求項3】

前記水素化反応の反応温度が60 ~ 150 であることを特徴とする請求項1 ~ 2のいずれかに記載の水素化天然ゴムラテックスの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は水素化天然ゴムラテックスに関するものであり、より詳細には、水素化触媒に水

溶性ルテニウム化合物を選択することにより、反応に用いる天然ゴムラテックスの濃度が高い状態でも凝集することなく、安定的に水素化反応が進行することを可能とする、高濃度の水素化天然ゴムラテックスの製造方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

主鎖に二重結合を含むポリマーの改質は、水素化触媒の存在下で水素ガスを導入し、炭素-炭素二重結合を水素化する方法が一般的に用いられている。

一般に、ポリマーの主鎖に二重結合を含むものは、酸素やオゾンの存在下、酸化反応等により主鎖切断を引き起こし、耐久性が低下し、脆くなり、それらは致命的な欠点であった。その為、例えば、スチレン-イソプレン(ブタジエン)ブロック共重合ゴム(SIS, SBS)(特許文献1)、環状アモルファスポリオレフィン類(特許文献2)、ブタジエン-アクリロニトリル共重合ゴム(NBR)(特許文献3)では、水素化反応により、炭素-炭素二重結合を水素化し、耐久性の向上を図っている。

【0003】

その中でも特に、特許文献1及び2では、触媒を用いながら水素化反応を効率良く行う為、ジエン系ポリマーを多量の有機溶媒中に溶解させる均一下で水素化反応が行われ、その為、反応速度が速く、触媒の使用量が抑えられ、更には触媒除去が簡便であり、この方法は一般的に多く採用されている。

特許文献3のNBRの場合、有機溶媒を用いずに、ラテックス状態である不均一系で水素化反応が行われている。NBRはブタジエンユニットを含むジエン系合成ポリマーである為、反応性が高く、また、ラテックスの粒径が小さい合成ポリマーであり、天然ゴムに含まれる蛋白質のような触媒毒になる物質が含有されていないことから、反応阻害が少なく、触媒の使用量を抑えられ、工業的な製造方法が確立され、HNBRとして一般に流通されている。

【0004】

一方、天然ゴムを用いた水素化触媒による水素化反応は、固形の天然ゴムを有機溶媒中に溶解させる均一系で行われている。(非特許文献1~3)

この場合、天然ゴムの濃度として、全配合物100重量%に対して2~5重量%と非常に低い濃度で反応が行われ、生産効率が悪い上、多量の有機溶媒を使用することから作業環境に悪く、工業的の量産化には更なる改良が必要であった。

【0005】

従って、高い生産効率で且つ有機溶剤を用いずに水素化反応を行う必要があり、その為には、天然ゴムラテックスを直接水素化する方法が好ましく、近年では、天然ゴムラテックスを用いた水素化反応を行う方法が各種提案されている。

天然ゴムラテックスの水素化反応として、(A)遷移金属化合物触媒を用いる方法と、(B)ヒドラジン-過酸化水素によるジイミド中間体を形成させて水素化する方法がある。

(非特許文献4、5)

(B)ヒドラジン-過酸化水素による方法では、架橋や主鎖切断などの副反応が起こりやすいという欠点があり、また、近年ではヒドラジンの毒性が問題となり、天然ゴムラテックスの水素化方法としては(A)の遷移金属化合物触媒を用いる方法が多く採用されている。

【0006】

(A)遷移金属化合物触媒を用いた方法では、パラジウム、ロジウム、ルテニウムをベースとする化合物を用いた水素化反応が提案されている。(非特許文献6)

天然ゴムラテックスの水素化は、ジエン系合成ラテックスを用いた場合と異なり、天然ゴムラテックス中に含まれる蛋白質などの不純物が水素化反応を阻害することや、合成ポリマーに比べて粒径が大きいことなどの理由で、反応速度が遅く、天然ゴムラテックスの水素化は困難であった。その為、脱蛋白化処理された脱蛋白化天然ゴムラテックスを用いた水素化反応が行われている。

【0007】

遷移金属化合物触媒を用いた例では、パラジウム化合物を用いた水素化天然ゴムラテックスの製造方法が提案されている。(特許文献4、5)

特許文献4及び5は、塩化パラジウムを主体とする触媒を用いた反応が行われているが、本発明者は特許文献4及び5を追試した結果、本特許の比較例1に示す通り、反応条件によっては反応効率が悪く、その為十分な再現性が得られず、また、脱蛋白化天然ゴムラテックスでしか水素化反応が進行しないと、数々の問題点があった。

【0008】

一方、触媒にルテニウム化合物を用いた例では、非水溶性の触媒として、メタセシス反応に用いられるGrubbs触媒や第二世代のGrubbs触媒を用いた天然ゴムラテックスの水素化反応が提案されている。(非特許文献7、特許文献6)

この場合、Grubbs触媒のような高価な触媒を用いていることや、天然ゴム濃度が非常に低い状態(全配合物100重量%に対して、固形分濃度が1~2重量%)で検討されていることから、生産コストが高い上、生産効率が悪いという問題点があり、更に、特許文献4及び5と同様に、脱蛋白化天然ゴムラテックスを用いたものでしか例示されていなかった。

【0009】

更に、触媒に水溶性のルテニウム化合物を用いた例では、合成ゴムラテックスの水素化反応が行われ、NBRを用いた例(特許文献7、8)、ブタジエンゴムを用いた例(特許文献9)など様々な提案がされているが、これらの場合、天然ゴムラテックスを用いた検討は行われていなかった。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0010】

【特許文献1】特開平7-90017号公報

【特許文献2】特開2001-151869号公報

【特許文献3】特開2004-002756号公報

【特許文献4】特開2006-131807号公報

【特許文献5】特開2011-213766号公報

【特許文献6】国際公開番号WO2013-190373号公報

【特許文献7】特開2009-144160号公報

【特許文献8】米国特許第7,799,872号公報

【特許文献9】特開2003-126698号公報

【非特許文献】

【0011】

【非特許文献1】J. Appl. Polym. Sci., 103巻, 3957-3963頁(2007)

【非特許文献2】J. Appl. Polym. Sci., 66巻, 647-1652頁(1997)

【非特許文献3】J. Appl. Polym. Sci., 97巻, 2399-2406頁(2005)

【非特許文献4】J. Appl. Polym. Sci., 105巻, 1188-1199頁(2007)

【非特許文献5】Polym. Advanced Tech., 114巻, 4066-4075頁(2009)

【非特許文献6】Catalysis Today., 247巻, 117-123頁(2015)

【非特許文献7】Applied Catalysis., A405巻, 129-136頁(2011)

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

## 【 0 0 1 2 】

本発明の目的は、水素化天然ゴムラテックスの製造において、濃度の高い天然ゴムラテックスを用いて、安定的に高濃度の水素化天然ゴムラテックスを製造する方法であり、従来の製造方法に比べ、生産効率が向上し、簡易的且つ安価に製造する方法を提供することにある。

## 【課題を解決するための手段】

## 【 0 0 1 3 】

上述の課題を解決するために、本発明者は鋭意検討した結果、以下の構成により解決することを見出した。

即ち、本発明は、

1. 脱蛋白化処理を施さない天然ゴムラテックスを原材料に、水素化触媒の存在下、有機溶媒を用いずに、水素と反応させて得られる水素化天然ゴムラテックスであって、前記天然ゴムラテックス中のゴム分は、水を含む全配合物の100重量%に対して10重量%以上含有し、

前記水素化触媒は、水溶性ハロゲン化ルテニウム化合物であり、連続的又は間欠的に触媒を添加することを特徴とする水素化天然ゴムラテックスの製造方法。

2. 前記水素化天然ゴムラテックス中の水素添加物の水素添加率が65%以下であることを特徴とする請求項1に記載の水素化天然ゴムラテックスの製造方法。

3. 前記水素化反応の反応温度が60 ~ 150 であることを特徴とする請求項1 ~ 2のいずれかに記載の水素化天然ゴムラテックスの製造方法。

## 【発明の効果】

## 【 0 0 1 4 】

本発明によれば、天然ゴムラテックスの濃度が高い状態で水素化反応させることにより、高濃度の水素化天然ゴムラテックスが得られ、効率的且つ安価な水素化天然ゴムラテックスの製造方法を提供することを可能とする。

## 【発明を実施するための形態】

## 【 0 0 1 5 】

以下に本発明の実施形態を詳細に説明する。

本発明の水素化天然ゴムラテックスは、天然ゴムラテックスを原材料に、水素化触媒の存在下、水素と反応させて得られるものである。

原材料の天然ゴムラテックスとしては、(1)脱蛋白化処理を施さない天然ゴムラテックス、(2)脱蛋白化処理を施した脱蛋白化天然ゴムラテックスから選択されるが、

(1)脱蛋白化処理を施さない天然ゴムラテックスとしては、フィールドラテックス、アンモニアを含有した高アンモニアタイプのHAラテックス、低アンモニアタイプのLAラテックス、濃縮前のフィールドラテックスにアンモニア処理等を施し、二回以上の遠心分離により非ゴム分を1%未満に抑えた高精製ラテックス、等を用いることができる。

(2)脱蛋白天然ゴムラテックスとしては、酵素を添加して蛋白質を分解し、界面活性剤で処理した後、精製する酵素処理による脱蛋白化タイプのものや、尿素処理により蛋白質を除去し精製した脱蛋白化タイプのものである。

これらは単独でも、あるいは複数を組み合わせても使用してもよい。

その中でも、触媒使用量の最適化から好ましくは、酵素処理天然ゴムラテックスや尿素処理天然ゴムラテックスを用いて遠心分離処理を行った脱蛋白化天然ゴムラテックスであり、コスト面や性能面から最も好ましくは、遠心分離を二回以上行い非ゴム分を1%未満に抑えた高精製天然ゴムラテックスである。

## 【 0 0 1 6 】

上記、天然ゴムラテックスのゴム分濃度としては、水を含む全配合物の100重量%に対して10重量%以上含有することが好ましい。生産効率を高める為に、更に好ましくは20重量%以上であり、より好ましくは25重量%以上であり、最も好ましくは30重量%

以上含有することである。

即ち、ラテックスが凝集しない限りにおいて、水素化天然ゴムラテックスの生産効率を向上させる為には、ゴム分濃度が高いことが望ましい。

【0017】

水素化触媒としては、ルテニウム化合物が好ましく、非水溶性又は水溶性の触媒から選択されるが、非特許文献7や特許文献6で用いられている第二世代のGrubbs触媒のような非水溶性の触媒を用いた場合、有機溶媒等を用いてラテックス中に可溶化させる必要があり、その為、有機溶媒を用いずに行うには、水溶性触媒であることが好ましく、即ち、水溶性のルテニウム化合物であることが好ましい。

水溶性のルテニウム化合物としては、ハロゲン化ルテニウム、硫酸ルテニウム、硝酸ルテニウム、酢酸ルテニウム、ルテニウムニトロシルハライド、などの無機又は有機酸塩、トリス(ヒドロキシメチル)ホスフィン配位子とするルテニウム錯体、1,2-ビス(ジヒドロキシメチルホスフィノ)エタンを配位子とするルテニウム錯体などを挙げる事ができる。

これらの中で、ハロゲン化ルテニウムが好ましい。

ハロゲン化ルテニウムとしては、塩化ルテニウム( $RuCl_3$ )、臭化ルテニウム( $RuBr_3$ )、ヨウ化ルテニウム( $RuI_3$ )などがある。この中で、価格面や反応性の点などから、塩化ルテニウム( $RuCl_3$ )が最も好ましい。

これらは単独でも、あるいは複数を組み合わせても使用してもよい。

【0018】

従来、水素化触媒として用いられていたハロゲン化パラジウムの場合、非水溶性の為、水や塩酸などの強酸で溶解させる方法が用いられていたが、ラテックスの凝集を抑える為に、ラテックスの濃度を低濃度にする必要があった。また、本発明者らは特許文献4及び5を追試したところ、脱蛋白化処理を施さない天然ゴムラテックスでは反応がうまく進行しない結果となった。

一方、本発明の水素化触媒であるハロゲン化ルテニウムは、水溶性であり、溶解度が高く、強酸などの処理を必要としないことから、濃度の高い天然ゴムラテックスでも凝集せず、安定的に水素化反応するという特徴があり、また、ハロゲン化ルテニウムを用いて、後述する製造方法により水素化反応を行うことにより、脱蛋白化処理を施さない天然ゴムラテックスでも水素化反応が進行することが可能である。

【0019】

水素化反応において、触媒を連続的又は間欠的に数回に分けて添加する製造方法により、触媒使用量を最小限に留め、効率良く水素化反応が進行することを見出した。

また、高濃度の天然ゴムラテックスを用いた場合においても、この方法によれば、凝集することなく安定的に水素化天然ゴムラテックスを得られることができる。

特に天然ゴムラテックスのような不純物の多いポリマーへの水素化反応の場合、蛋白質などの触媒毒となるような物質が含有されていることから、反応阻害要因となり、触媒活性が低下し、水素化効率が悪くなる傾向がある為、水素化天然ゴムラテックスの反応には脱蛋白化処理を施した脱蛋白天然ゴムラテックスを用いた方が効率良く反応するという傾向がある。

本発明によれば、水溶性のハロゲン化ルテニウムを用いた水素化触媒を連続的又は間欠的に添加する製造方法により、脱蛋白化処理を施さない天然ゴムラテックスでも安定的に水素化反応が進行し、少ない触媒量で高濃度の水素化天然ゴムラテックスを得ることを可能とする。

【0020】

次に、本発明の水素化天然ゴムラテックスを製造する方法として、(1)水素化触媒の添加工程と(2)水素化反応工程について説明する。

【0021】

(1)水素化触媒の添加工程において、

触媒は、窒素などで脱酸素化されたイオン交換水や蒸留水で希釈しておくことが好ましい

10

20

30

40

50

。特に、連続的又は間欠的に添加する場合は、系内に酸素などが入り込まないように、窒素などの不活性ガス下で行うことが好ましい。触媒は、水溶性のルテニウムを単独でも、あるいは他の水素化触媒と複数を組み合わせても使用してもよい。ハロゲン化ルテニウムを用いる場合は、そのままの状態で使用してもよいし、ハロゲンの一部を他の配位子と置換させて使用してもよい。

#### 【0022】

本発明で用いるハロゲン化ルテニウムでは初期活性が高い為、反応時間を短縮させる効果がある。

触媒使用量としては、天然ゴムラテックス中のゴム分に対して、0.01～5.0重量%のRu量が好ましい。

特に、0.02～3.0重量%のRu量が好ましく、より好ましくは0.05～2.0重量%のRu量が好ましく、更に、0.1～1.5重量%のRu量が好ましく、最も好ましくは、0.2～1.0重量%である。

0.01重量%未満であると水素化反応が十分に進行しない場合があり、一方、5重量%を超えると、高コストになり好ましくない。

#### 【0023】

触媒をラテックスに添加する方法としては、全量を一括で添加する方法又は連続的又は間欠的に添加する方法を用いることができるが、触媒の失活による活性の減衰を考慮すると、触媒を連続的に添加又は間欠的に数回に分けて添加する方法が最も好ましい。

触媒を連続的又は間歇的に添加する方法としては、ポンプを使用して連続的に添加する方法や、ある量を含む容器から都度添加する方法、触媒を徐放性の容器などに入れて触媒を徐放していく方法などがあるが、それらの方法は、特に限定するものではない。

連続的又は間欠的に添加する場合の触媒添加量は、最初の添加量をやや多めに添加し、その後は少量を連続的又は間欠的に添加することが好ましい。

#### 【0024】

また、ラテックスの凝集を抑えるために、触媒又は天然ゴムラテックス中に界面活性剤を添加しても良い。

界面活性剤としては、アニオン系界面活性剤、ノニオン系界面活性剤及びカチオン系界面活性剤、両性界面活性剤などから選択できるが、その中でもラテックスの安定性の点から、アニオン系界面活性剤が好ましい。

#### 【0025】

次に、

(2) 水素化反応工程において、

天然ゴムラテックスを水素化触媒の存在下、水素ガスを用いて反応させ、水素化天然ゴムラテックスを得る。

水素化反応は、水素の存在下、バッチ式、セミバッチ式、連続式、いずれかの方法を採用してもよい。

尚、水素化反応における酸素の存在は、ポリマーへの水素化を阻害する要因となり、酸化反応のような副反応をもたらす為、脱酸素下、例えば脱酸素状態でのラテックス中に行うことが好ましい。

また、上述した通り、水素化触媒を希釈する際は脱酸素化した状態で行う必要があり、又は別の方法として、天然ゴムラテックスと水素化触媒である水溶性ルテニウム触媒の水溶液を室温下で混合した後、脱酸素化する方法を用いることができ、作業の短縮となり、好ましい方法である。

#### 【0026】

水素化反応の反応温度は、触媒特性や反応条件から、特に60～150の温度範囲で行うことが好ましい。

60未満では、反応速度が遅い為に水素添加化率が低くなる恐れがあり、150を超える反応温度では、ラテックスの安定性が悪く、凝集する恐れがあり、更に天然ゴム自体の劣化が起こりやすくなることから、好ましくない。

10

20

30

40

50

特に、80 ~ 130 の温度範囲が好ましい。

【0027】

反応時における圧力としては、触媒の種類や添加量などで異なるが、水溶性ルテニウム化合物を用いる場合には、大気圧 ~ 10 MPa であることが好ましく、より好ましくは 0.3 ~ 3 MPa である。

水素ガスの添加方法としては、圧力を一定に保つため、連続的に添加する方法や、間欠的に添加する方法を用いてもよい。

水素化反応後は、ラテックス中の触媒を除去することが好ましく、触媒の除去方法は、既知の方法を採用することにより、回収することができる。

【0028】

得られた水素化天然ゴムラテックスの水素添加率は、一般に、水素添加率の上昇と共に耐久性が向上する為、好ましいとされるが、優れた力学特性を要求される用途において、特に天然ゴムの場合は、水素添加率が高すぎる状態であると好ましくない場合がある。

即ち、延伸結晶化や通常時の結晶・非結晶の問題があり、水素添加率が 2/3 を超える状態、即ち、67% 以上の水素添加率になると、結晶性が発現し始め、非特許文献 5 に記載されている通り、水素添加率が高い状態であると、天然ゴムの特徴である延伸結晶化が起こり難くなる傾向にあるとされている。

従って、力学特性が要求される用途においては、水素添加率は最大でも 65% 以下が好ましく、より好ましくは 50% 以下である。

一方、水素添加率が非常に状態である場合、例えば 10% 以下では、耐久性の向上が得られない場合があり好ましくない。水素添加率は、力学特性が要求される用途・分野での使用においては、水素添加率は 20 ~ 50% が最も好ましい。

【0029】

また、本発明で得られた水素化天然ゴムラテックスは、原料として用いる天然ゴムラテックスと比較した場合、やや高い熱分解温度を示した。従って、それは、水素添加率の向上と共に、分解温度が上昇し、耐久性が向上することを示している。

更に、本実施例から分かる通り、得られた水素化天然ゴムラテックスは、伸長率が向上し、弾性率、破断点強度は低下する傾向にある。

このことから、恐らく、本発明法で製造された水素化天然ゴムは、ゴムとリン脂質間のエステル結合が（一部又は全て）切断されたものと推定される。

【0030】

本発明で得られた水素化天然ゴムラテックスは、必要に応じて加硫剤、架橋剤、無機充填剤などの補強材等を配合した組成物として調整し、更に水素添加率の制御を行うことにより、所望の性能が得られ、特に高い耐熱性や耐候性が求められる自動車用部材に適した用途であり、また、形状がラテックス状であることと、伸長率が向上するという特性から、浸漬成型加工を行う用途にも適している。

以下に実施例を挙げて本発明について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。

【実施例】

【0031】

本実施例及び比較例における評価方法を、以下に説明する。

(1) シートの作成：水素化品及び未水素化品のシート化ガラス板に原料天然ゴムラテックス及び実施例で得られた水素化天然ゴムラテックスを流し込み、水分を蒸発させてシートを作製した。シートの厚みは、0.3 ~ 0.8 mm 程度とした。

(2) 水素化率の測定：(株)島津製作所社製のフーリエ変換赤外分光光度計 (FT-IR) を使用して、水素化率を求めた。未水素化品の NR シート、水素化品の NR シートを FT-IR でガラス面、及び空気面の両面を ATR 法で測定し、 $833\text{ cm}^{-1}$  と  $1370\text{ cm}^{-1}$  の比較から、水素化率を求めた。(ガラス面と空気面では異なるので、平均値を採用して、水素化率とした。)

(3) 力学特性の測定：力学特性の測定は、(株)島津製作所社製のオートグラフ A G S

10

20

30

40

50

- 1 kg NGを使用した。厚さ；0.3～0.8 mm程度の水添物、未水添物、原料NRのシートから4号ダンベルを切り出し、500 mm/minの速度で引張試験を行った。  
(4) 分解温度の測定：分解温度の評価は、SIIのDTA装置を使用し、窒素ガス流通下、室温から500℃まで10℃/minの速度で測定した。

#### 【0032】

<触媒調整>

水素化触媒である市販の塩化ルテニウム等を、イオン交換水に適量添加し、触媒を作製・調製した。

例えば、塩化ルテニウムRuCl<sub>3</sub>の水溶液（固形分濃度3.8重量%）を作成する場合、和光純薬工業（株）社製の塩化ルテニウム（III）n水和物を用いて、RuCl<sub>3</sub>・nH<sub>2</sub>Oを5.0 g秤量し、イオン交換水で希釈して、RuCl<sub>3</sub>水溶液131 gを調製した。

尚、塩化ルテニウム（III）n水和物を用いた場合、Ru濃度は43.1重量%として計算し、上記のRuCl<sub>3</sub>水溶液中におけるRu濃度としては、1.64重量%である。

#### 【0033】

<原料の天然ゴム及び水素化天然ゴムの力学特性>

表1に原材料として用いた天然ゴムラテックスの種類とそれらをシート化したシートの力学特性、等の性能を示す。

#### 【表1】

<表1> 原料天然ゴムラテックスの固形物シートにおける力学特性及び分解温度一覧表

原料名		(A)酵素処理脱蛋白化天然ゴムラテックス	(B)高精製ハイアンモニア天然ゴムラテックス	(C)ハイアンモニア天然ゴムラテックス
力学特性	300%M (MPa)	0.38	0.44	0.49
	700%M (MPa)	0.82	0.97	1.2
	伸長率 (%)	1000	1030	1000
	破断点強度(TS) (MPa)	3.2	4.1	5.7
分解温度 (°C)		347	—	—

#### 【0034】

(実施例1)

原料の天然ゴムラテックスとして(B)遠心分離処理を複数回施したハイアンモニアタイプの高精製天然ゴムラテックス(マレーシア産、ゴム分濃度60.1重量%、非ゴム分0.7重量%)を用いて150 gピーカーに投入し、次に、界面活性剤を3 g投入後、攪拌混合し、更にイオン交換水182 gを加え攪拌混合し、オートクレーブ容器内のラテックスを窒素ガス置換してラテックス中の溶存酸素を除去した。

次に、(b)3回に分けて添加する方法は、上記の手順により調製したRuCl<sub>3</sub>触媒の水溶液25 gを、予め全量のうち1/2を原料の天然ゴムラテックスに混合し、オートクレーブ内を水素ガス置換し、水素ガスを1.2 MPaに加圧し、100℃になるまで急昇温し、オートクレーブ内の圧力を1.2 MPaに維持し、100℃で4時間水素化反応を行った。次いで触媒量の1/4を配合し4時間水素化反応を行い、更に残りの触媒量1/4を配合して、合計12時間水素化反応を行った。水素化の進行状況は、圧力の低下から判断し、圧力が1.0 MPaに低下すると水素を継ぎ足す方法で水素化を続行させた。このときのゴム分濃度は、全配合物量100重量%に対して、ゴム分濃度を25重量%とした。

実施例1で得られた水素化天然ゴムラテックスは凝集せず安定なラテックス状態であった。

得られた水素化天然ゴムラテックス中における水素化天然ゴムの水素添加率は、28%であった。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 3 5 】

(実施例 2)

触媒の添加方法を ( b ´ ) 5 回に分けて添加する方法に変更し、反応時間を 1 2 時間に変更した以外は実施例 1 と同様の方法で行った。

尚、( b ´ ) 5 回に分けて添加する方法は、予め触媒量の全量のうち 1 / 3 の量を原料の天然ゴムラテックスに混合し、水素化反応を 2 時間行った後、次いで 2 . 5 時間ごとに触媒量の 1 / 6 を添加し、それを 4 回繰り返す、合計 1 2 時間水素化反応を行った。

得られた水素化天然ゴムラテックス中における水素化天然ゴムの水素添加率は、3 5 % であった。

10

## 【 0 0 3 6 】

(実施例 3)

原料の天然ゴムラテックスに ( C ) 脱蛋白処理を施さない天然ゴムラテックスであるハイアンモニアタイプの天然ゴムラテックス ( マレーシア産、ゴム分濃度 6 0 . 2 重量%、非ゴム分 1 . 3 重量% ) に変更し、反応温度を 1 2 0 に変更した以外は、実施例 2 と同様の方法で行った。

得られた水素化天然ゴムラテックス中における水素化天然ゴムの水素添加率は、3 5 % であった。

## 【 0 0 3 7 】

(比較例 1 ~ 2)

原料の天然ゴムラテックスとして ( A ) 脱蛋白質天然ゴムラテックスである住友精化 ( 株 ) 社のセラテックス 1 1 0 1 ( ゴム分濃度 6 0 重量% ) を 1 2 0 g ビーカーに投入し、次に、界面活性剤を 3 g 投入後、攪拌混合し、次に、( a ) 触媒添加方法は、予め全量を原料の天然ゴムラテックスに一括添加する方法を用いて、上記の手順により調製した R u C l 3 触媒の水溶液を 2 6 . 5 g 投入した後、更にイオン交換水 2 0 9 g を加え攪拌混合し、未変性のラテックス混合物 ( i ) を得た。

このときのゴム分濃度は、全配合物量 1 0 0 重量%に対して、ゴム分濃度を 2 0 重量%とした。

また、R u 濃度は、全配合物中の固形分 1 0 0 重量%に対して、0 . 6 重量%であった。次に、得られた未変性のラテックス混合物 ( i ) をオートクレーブに投入し、オートクレーブ容器内のラテックスを窒素ガス置換してラテックス中の溶存酸素を除去した。その後、オートクレーブ内を水素ガス置換し、水素ガスを 1 . 2 M P a に加圧し、8 5 になるまで急昇温し、オートクレーブ内の圧力を 1 . 2 M P a に維持し、8 5 で 5 時間水素化反応を行った。水素化の進行状況は、圧力の低下から判断し、圧力が 1 . 0 M P a に低下すると水素を継ぎ足す方法で水素化を続行させた。5 時間経過後、サンプリングし ( 比較例 1 )、その後も継続して水素化を続行させ、反応開始から 2 1 時間経過後、オートクレーブを急冷により水素化反応を完全に停止させた。オートクレーブ内から得られた水素化天然ゴムを回収した。(比較例 2)

比較例 1 及び比較例 2 で得られた水素化天然ゴムラテックスは凝集せず安定なラテックス状態であった。

得られた水素化天然ゴムラテックス中における水素化天然ゴムの水素添加率は ( 比較例 1 ) 1 8 %、( 比較例 2 ) 3 3 % であった。

## 【 0 0 3 8 】

(比較例 3 ~ 4)

脱蛋白天然ゴムラテックスの配合量を 1 3 3 g、R u C l 3 触媒の水溶液を 2 0 g に変更し、ゴム分濃度を 2 5 重量%になるようにイオン交換水の配合量を調整し、また、反応温度及び反応時間を変更した以外は比較例 1 と同様の方法で行った。

尚、比較例 3 では 4 時間後にサンプリングし、比較例 4 では反応開始から 2 0 時間継続し

50

て水素化反応を行い、水素化天然ゴムラテックスを得た。

得られた水素化天然ゴムラテックス中における水素化天然ゴムの水素添加率は、(比較例 3) 11%、(比較例 4) 17%であった。

【0039】

(比較例 5)

脱蛋白天然ゴムラテックスの配合量及びRuCl<sub>3</sub>触媒水溶液の配合量を変更してゴム固形分濃度を35重量%とし、反応温度及び反応時間を変更した以外は比較例1と同様の方法で行った。

得られた水素化天然ゴムラテックス中における水素化天然ゴムの水素添加率は、31%であった。

10

【0040】

(比較例 6)

原料の天然ゴムラテックスに(B)遠心分離処理を複数回施したハイアンモニアタイプの高精製天然ゴムラテックス(マレーシア産、ゴム分濃度60.1重量%、非ゴム分0.7重量%)を用いて150g配合し、RuCl<sub>3</sub>触媒の水溶液を25gに変更し、また、ゴム固形分濃度を25重量%に変更し、反応温度及び反応時間を変更した以外は比較例1と同様の方法で行った。

得られた水素化天然ゴムラテックス中における水素化天然ゴムの水素添加率は、15%であった。

20

【0041】

(比較例 7)

原料の天然ゴムラテックスを(B)高精製天然ゴムラテックスに変更し、ゴム固形分濃度を30重量%とし、RuCl<sub>3</sub>触媒水溶液の配合量を変更し、また、反応温度及び反応時間を変更した以外は比較例1と同様の方法で行った。

得られた水素化天然ゴムラテックス中における水素化天然ゴムの水素添加率は、18%であった。

30

【0042】

(比較例 8)

原料の天然ゴムラテックスに(C)ハイアンモニアタイプの天然ゴムラテックスを用いて、配合量を70gとし、RuCl<sub>3</sub>水溶液を60gに変更し、ゴム固形分濃度を25重量%に変更し、反応温度及び反応時間を変更した以外は比較例1と同様の方法で行った。

得られた水素化天然ゴムラテックス中における水素化天然ゴムの水素添加率は、15%であった。

【0043】

(比較例 9)

触媒の添加方法を間欠的添加方法(b)3回に分けて間欠的に添加する方法に変更した以外は、比較例2と同様の方法で行った。

尚、(b)3回に分けて添加する方法は、予め触媒量の全量のうち1/2を原料の天然ゴムラテックスに混合し、水素化反応を4時間行った後、次いで触媒量の1/4を配合し4時間水素化反応を行い、更に残りの触媒量1/4を配合して、合計12時間水素化反応を行った。

得られた水素化天然ゴムラテックス中における水素化天然ゴムの水素添加率は、38%であった。

この結果より、触媒の添加方法以外を同条件で行った比較例2では水素添加率33%に比べ、高い水素添加率であることから、間欠的に添加する方法がより好ましいことが解る。

40

50

## 【 0 0 4 4 】

( 比較例 1 0 )

触媒の添加方法を ( b ) 3 回に分けて添加する方法 ( 比較例 9 と同様の方法 ) に変更した以外は、比較例 2 と同様の方法で行った。

得られた水素化天然ゴムラテックス中における水素化天然ゴムの水素添加率は、48%であった。

## 【 0 0 4 5 】

( 比較例 1 1 )

原料の天然ゴムラテックスに ( B ) 高精製天然ゴムラテックスを用いて、RuCl<sub>3</sub>触媒の代わりに塩化パラジウム ( PdCl<sub>2</sub> ) を用いた。PdCl<sub>2</sub> は水に溶解し難いので、食塩を適量加えて水溶性の PdCl<sub>2</sub> に調整し、その後、ラテックス中に混合し、比較例 6 と同様の方法で水素化反応を行った。

この時、Pdの濃度はゴム分濃度に対して、0.45重量%とした。

反応温度を100とし、20時間水素化反応を行ったが、反応中はオートクレーブ内の圧力低下は確認されず、殆ど水素化反応は進行しなかった。

反応後に回収した触媒含有の天然ゴムラテックスをシート化したものは、表面は非常にべたつきがあり、力学測定はできなかった。

10

20

## 【 0 0 4 6 】

( 比較例 1 2 )

原料の天然ゴムラテックスに ( B ) 高精製天然ゴムラテックスを用いて、RuCl<sub>3</sub>触媒の代わりに非水溶性のRu錯体を用いた。

それをラテックス中に混合し、比較例 6 と同様の方法で水素化反応を行った。

この時、Ruの濃度は固形分濃度に対して、0.45重量%とした。

反応温度を100とし、20時間水素化反応を行ったが、反応中はオートクレーブ内の圧力低下は確認されず、殆ど水素化は進行しなかった。

## 【 0 0 4 7 】

上記における実施例と比較例の水素化反応条件と得られた水素化天然ゴムラテックスをシート化したシートの物性値をそれぞれ表 2、表 3 に示す。

30

【表 2】

＜表2＞ 実施例1～3の諸性能一覧表

実施例番号		実施例 1	実施例 2	実施例 3	
原料天然ゴムラテックスの種類		(B)	(B)	(C)	
水素化触媒添加方法		(b)	(b')	(b')	
全配合物中のゴム分濃度	(重量%)	25	30	30	
ゴム分に対するRu濃度	(重量%)	0.45	1.2	1.2	
pH	—	8.3	5.1	5.1	
反応温度	(°C)	100	100	120	
反応時間	(hr)	12	12	12	
水素添加率	(%)	28	35	35	
ラテックスの凝集安定性		—	良好	良好	
力学特性	300%M	(MPa)	0.34	0.32	0.30
	700%M	(MPa)	0.57	0.50	0.28
	伸長率	(%)	1500	1600	>1800
	破断点強度(TS)	(MPa)	4.5	4.1	>1.5
分解温度		(°C)	—	—	—

10

20

30

【表 3】

＜表3＞ 比較例1～10の諸性能一覧表

実施例番号		比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7	比較例 8	比較例 9	比較例 10
原料天然ゴムラテックスの種類		(A)	(A)	(A)	(A)	(A)	(B)	(B)	(C)	(A)	(A)
水素化触媒添加方法		(a)	(a)	(a)	(a)	(a)	(a)	(a)	(a)	(b)	(b)
全配合物中のゴム分濃度	(重量%)	20	20	25	25	35	25	30	30	20	35
全配合物中のRu濃度	(重量%)	0.6	0.6	0.41	0.41	1.5	0.45	1.2	2.3	0.6	1.5
pH	—	5.3	5.3	8.5	8.5	4.8	8.3	5.1	4.2	5.3	4.8
反応温度	(°C)	85	85	100	100	120	100	120	120	85	120
反応時間	(hr)	5	21	4	20	12	20	20	20	12	12
水素添加率	(%)	18	33	11	17	31	15	18	15	38	48
ラテックスの凝集安定性	—	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好
力学特性	300%M (MPa)	0.53	0.45	0.31	0.37	0.25	0.34	0.33	0.45	0.31	0.25
	700%M (MPa)	0.55	0.65	0.36	0.43	0.34	0.57	0.55	0.67	0.36	0.34
	伸長率 (%)	1300	>1300	1500	>1500	1500	1420	1500	>1500	1500	1600
	破断点強度(TS) (MPa)	3.1	>2.5	3.2	>2.3	1.3	4.8	3.8	>4.2	3.2	1.3
分解温度	(°C)	—	—	—	—	358	—	—	—	—	372

10

20

## 【0048】

比較例6と実施例1の比較において実施例1がより良好であり、比較例7と実施例2の比較では実施例2が良好であり、比較例8と実施例3の比較では実施例3が良好な結果である。

---

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2009-144160(JP,A)  
特表2001-525426(JP,A)  
特表2015-526542(JP,A)  
国際公開第2002/002650(WO,A1)  
特開平05-131140(JP,A)  
Journal of Applied Polymer Science, 2005年, 97, 2399-2406

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08C19

C08F8