

加硫促進剤不使用のニトリル手袋の開発



企業レポート

榎 本 憲 秀*

Development of Accelerator-Free Nitrile Glove

Key Words : accelerator, nitrile, allergy, rubber, glove

1. はじめに

1980年代以降、天然ゴム手袋の普及に従い、天然ゴムラテックスに含まれる蛋白質が原因で生じる即時型のラテックスアレルギーが問題視されてきた。天然ゴム代替としてニトリルゴム、クロロプレンゴム、イソpreneゴム等の合成ゴム手袋が開発され、ゴム手袋の市場拡大と共に、ラテックスフリーである合成ゴム手袋への移行が急速に進んでいる。

アクリロニトリルブタジエンゴム (NBR) ラテックスを原料としたディスプレイ用ニトリル手袋は、医療、介護現場での感染防止、抗癌剤など薬剤の皮膚への浸透防止、あるいは食品・食材加工現場での衛生管理、半導体、ハードディスク部品の製造や製薬業などのクリーン環境での作業向けなど幅広く用いられている。

これらのニトリル手袋は主にマレーシアやタイを中心とした東南アジアの手袋メーカーにより、昨年度で600億枚以上も生産されている。また世界的な需要増を背景にNBRラテックスメーカーと手袋メーカーの設備増設意欲は旺盛で、暫くは年率10%以上の増産が見込まれている。

現在主流のニトリル手袋の製造では、イオウ、加硫促進剤 (チウラム、メルカプトベンゾチアゾール (MBT)、ジチオカルバメート (カルバミン酸)) 他をNBRラテックスに配合したディップ用組成物が

使用される。このディップ組成物をセラミック製の手型上に成膜させた後に加熱によりイオウがNBRラテックスにある二重結合と反応することで架橋構造 (共有結合) が形成され、ゴム特性を有したフィルムからなる手袋になる。

もちろんニトリル手袋は天然ゴムフリーのため、その使用により即時型のアレルギーを発症することはない一方、イオウ架橋に使われる上記加硫促進剤は遅延型アレルギーのアレルゲンとなることが知られており、感作すると接触性皮膚炎を発症する場合がある。この加硫促進剤はゴム手袋中に残留しているため、ニトリル手袋使用の汎用化により、手荒れを起こす方も増加している。当社のお客様にも加硫促進剤による手荒れが見られ、さらには比較的重度の皮膚炎を起こす方も確認されたことから¹⁾、この加硫促進剤によるアレルギーが、ある種の職業病と成り得るリスクが当時から考えられた。

2000年以降、ニトリル手袋の使用とその用途が広がる中、「安全・健康・快適職場への奉仕」を社是とする当社に取り、「加硫促進剤不使用の手荒れリスクの少ないニトリル手袋の開発」は重要な課題となった。

当社では、2010年に他社に先駆けて加硫促進剤不使用のニトリル手袋 (ベルテキマックスセブンスセンス) の販売を開始した。

本レポートでは、ニトリル手袋の変遷を簡単に述べ、ベルテキマックスセブンスセンス手袋の開発とその特長について紹介したい。

2. カルボキシル化NBR開発とその利用

NBRラテックスは、天然ゴムラテックスと分子量や高分子構造が異なっていたことから、イオウ架橋だけの場合、手袋用途ではその特性が十分ではなかった。そこで不飽和カルボン酸 (アクリル酸、メ



* Norihide ENOMOTO

1957年10月生
大阪大学大学院 工学研究科 石油化学
専攻 (修士) 卒 (1984年)
現在、ミドリ安全株式会社
セフティ&ヘルス統括部 商品開発部
取締役
TEL : 048-931-4728
E-mail : norihide-enomoto@midori-grp.com

タクリル酸等) を共重合したカルボキシル化 NBR (X-NBR) ラテックスが手袋向け原料として開発された。イオウ架橋に加え、X-NBR のカルボン酸を亜鉛 (II) 等で架橋 (金属イオン架橋) することでフィルム強度は、イオウ架橋のみより大幅に改善した²⁾ため、現在ニトリル手袋の原料は、殆ど X-NBR ラテックスである。

しかしながら加硫促進剤を利用するイオウ架橋とカルボン酸の亜鉛 (II) 等による金属イオン架橋の組み合わせによる架橋では、当然のことではあるが、加硫促進剤による遅延型の接触皮膚炎を解決することが出来ないままであった。

加硫促進剤不使用を目指して、不飽和カルボン酸の共重合比率を上げ、カルボン酸量を増加させた X-NBR ラテックスを用いて、金属イオン架橋のみによるニトリル手袋の開発も検討されたが³⁾、初期強度は遜色なかったものの、信頼性では大きな問題があった。

人の皮膚は常に発汗しており、装着したゴム手袋は汗と接触することになるが、金属イオン架橋に使われている亜鉛 (II) は汗成分と反応して、架橋が部分的に喪失する⁴⁾ことで、手袋の指股での破れやフィルム強度の低下が見られた。

従って亜鉛 (II) 等による架橋構造だけでは、耐薬品性、人工汗液中での疲労特性 (Durability 特性) には問題あるため、加硫促進剤不使用の架橋構造でも、図のようにイオウに代わる共有結合の導入が必要であると考えられた。

3. 加硫促進剤不使用のニトリル手袋開発

加硫促進剤による遅延型接触皮膚炎のリスクがなく、

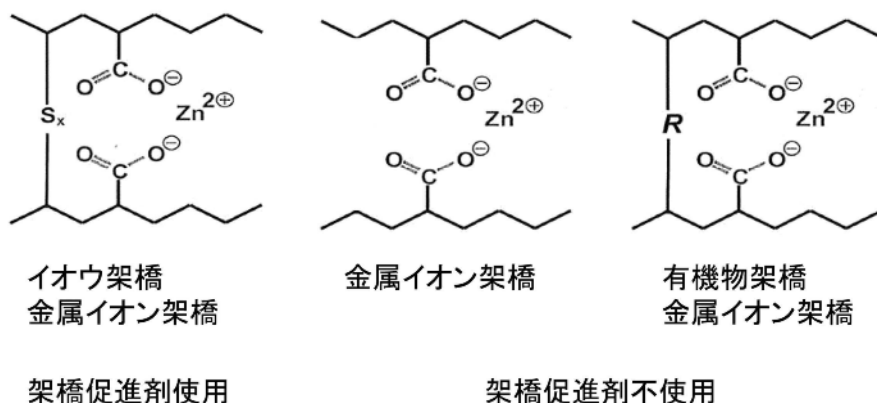
また Durability 特性の良好な加硫促進剤不使用のニトリル手袋開発については様々な試みがなされてきた。

例えば X-NBR ラテックスのディップ組成物に配合した過酸化物により、成膜後加熱により架橋構造を形成させる方法⁵⁾やエポキシ構造を有するモノマーを共重合させた、いわば XY-NBR のカルボン酸とエポキシの反応により、架橋構造を形成させる方法等の検討が実施された⁶⁾。しかしながら、何れもラテックスの安定性、反応収率、得られた架橋物の老化性等により、製品化には至っていない。

カルボン酸化合物と反応する有機化合物の官能基として、アルコール、アミン、イソシアネート、エポキシド、カルボジイミド、オキサゾリン等が知られているが、X-NBR ラテックスは水系であることから、これらの官能基を持つ有機化合物は加水分解反応が条件によっては顕著となる場合があるため、効率的にカルボン酸とは反応する系を見出すことは、容易ではない。またディップ成形組成物の経時的な安定性が問題になることも多い。

そこで当社では水系での加水分解反応を制御することができ、その上に X-NBR と効率的に反応する有機化合物を様々検討し、それらの反応条件の最適化により、加硫促進剤不使用のニトリル手袋を開発することに成功した。

当社の X-NBR のカルボン酸と有機化合物との反応では、例えばエステル構造、アミド構造、N-アシルウレア構造を有する共有結合架橋が得られるが、これに併せて金属イオンによるイオン架橋により、実用的なフィルム強度を有し、しかも Durability 特性にも優れたニトリル手袋となる^{7), 8), 9)}。



ニトリルゴムの架橋モデル

日本皮膚アレルギー・接触皮膚炎会が日本人の接触皮膚炎の主な原因物質としたジャパニーズスタンダードアレルゲン（25種類）にゴム手袋に使用されている加硫促進剤が含まれている。藤田衛生保健大学の松永佳世子教授らは17の医療機関の協力を得て、当社の加硫促進剤不使用のニトリル手袋を用いてアレルギー患者に対して臨床試験を実施した。

その結果、加硫促進剤不使用のニトリル手袋は、手荒れリスクが少なく、有用であることを結論付けている¹⁰⁾。

ベルテキマックスセブンスセンス（SF-7000）は、検査検診用ニトリル手袋として手袋用ガイドラインに記載されている¹¹⁾。ニトリル手袋は、半導体産業、ハードディスク産業、ディスプレイ産業、製薬業など溶出金属、発塵等のコンタミが問題となるクリーンルーム内作業での手袋として使用されている。

ベルテキマックスセブンスを塩素水で浄化処理した後、純水洗浄したところ、クリーンルーム向けで市販されている加硫促進剤使用の一般のニトリル手袋に比べ、溶出金属、発塵量が大幅に低減したことで、クリーンルーム用途でも高い評価を得ている。

このことは、架橋構造の違いが手袋表面の清浄度にも影響していると考えられる。

4. おわりに

人の手による「人やもの」との接触は、感染や汚染を受け渡す行為となっていることに対して、人々は注意を払うようになってきた。一昔前には、医療現場や歯科治療等の医療行為も素手で行っていたことを皆さんも覚えておられると思うが、既にそのような時代ではなくなっている。またハードディスク1枚の容量が、メガバイト、ギガバイトからテラバイトになったように電子製品の高性能化と伴に、これを扱うクリーンルーム手袋には、更なる清浄度と品質管理が求められている。

各種作業に好適な手袋が今後とも開発されることで

あろう。

ゴム手袋の分野でも、その手袋に含まれる残留物によるアレルギーリスクが周知されるようになり、装着者に優しいゴム手袋が一般的になっていくと考えられる。そのような時代の到来にむけ、今回紹介した「加硫促進剤不使用によるニトリル手袋」についても、有機合成化学、高分子化学、皮膚科学から、様々な検討や検証がなされ、その完成度は高まっていくことを大いに期待したい。

- 1) Furuta, Kanako et al. (2009). A Case of Contact Dermatitis from Nitrile Rubber Glove, J. Environ Dermatol Cutan Allergol, 3(5): 443-448
- 2) Kells, Andrew et al. (2006). Crosslinking in Carboxylated Nitrile Rubber Dipped Films, Latex 2006, paper 16
- 3) Butz, Sören et al. (2008). Tailored Synthetic Dipping Latices: New Approaches for Thin Soft and Strong Gloves and for Accelerator Free Dipping, Latex 2008, paper 20
- 4) Groves, Bob (2006). Crosslinking in Nitrile Polymer Films and its Influence on Specific Aspect of Thin Glove Durability, 3rd International Rubber Glove Conference & Exhibition
- 5) 特許第 4839677 号
- 6) 特許第 5272226 号
- 7) 特許第 5575254 号
- 8) 特許第 5275520 号
- 9) 特許第 5184720 号
- 10) 森田雄介、松永佳世子ほか（2014）「ゴム関連アレルゲン陽性の職業性接触皮膚炎例に対する加硫促進剤非含有ゴム手袋の有用性の検討」, 日本ラテックスアレルギー研究会会誌, Vol.17 No.1 P71-78
- 11) 赤澤晃、松永佳世子（2013）「ラテックスアレルギー安全対策ガイドライン 2013」, 株式会社共和企画, P22-27