

## グッドイヤーの硬化ゴムに関する特許について

岳川 有紀子\*

### 概要

天然ゴムに硫黄を混ぜてゴムを硬化させ特許を取得したチャールズ・グッドイヤーは、硬化ゴムを含むさまざまな特許を取得している。その中から、硬化ゴム「エボナイト」に関する特許とその内容についてまとめる。

#### 1. はじめに

筆者が担当している展示場3階「プラスチック」コーナーでは、「半合成プラスチック」として、セルロイド、エボナイト、カゼイン樹脂の資料を展示、解説している。

半合成プラスチックとは、天然の高分子材料に化学薬品を作用させ、プラスチックのような材料にしたものをいう。セルロイドは、1869年に誕生した半合成プラスチックで、木綿由来のセルロースに硝酸と樟脳を作用させた材料で、合成プラスチックが誕生する以前、広く使われていた。カゼイン樹脂は、1876年に誕生し、牛乳などに含まれるタンパク質のカゼインにホルマリンを加えて化学反応させた材料である。

エボナイトは、天然のゴムから作られる。ゴムに硫黄を加えると(加硫)、化学反応が起こり弾力が増す。さらに硫黄を大量に加えてその割合を30%以上になると、硬く固まりプラスチックのようになる。もともと黒いので着色はできず、熱に比較的強い。エボナイトは、アメリカのグッドイヤーが特許を取得しており、ヴォルカナイトと

という商標もある。展示資料の一部は図2～5のとおりである。

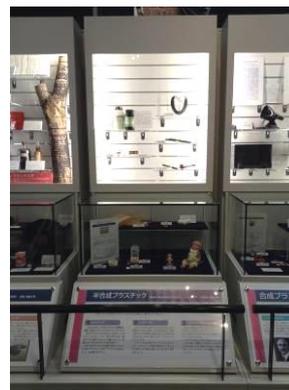


図2. 「半合成プラスチック」の展示

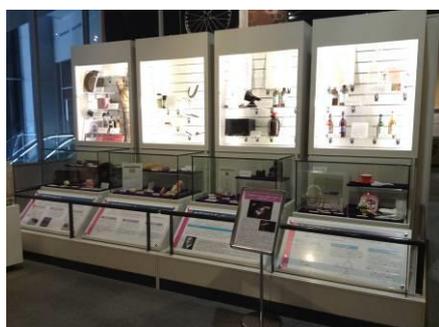


図1. 「プラスチック」コーナー(一部)



図3. エボナイト製ネックレス。1920年頃、フランス製。



図4. フランス CHACOM社製。吸口がエボナイト。

\*大阪市立科学館 学芸員／中之島科学研究所 研究員  
takegawa@sci-museum.jp



図5. エボナイト製の手軽な摩擦静電気の実験道具。別の素材と擦ると静電気を発生。現代の理科実験用具。



図6. エボナイト製 万年筆 1923年頃、アメリカ CONKLIN社製。

## 2. チャールズ・グッドイヤーの業績

アメリカの発明家、チャールズ・グッドイヤー (Charles Goodyear, 1800年-1860年) は、ゴムの加硫法を発明した人物として知られている。ただ、それらの加硫法の特許について数多くの裁判が起こり、グッドイヤーも渦中の人であった。つまりその頃、同じような研究をしていた化学者や発明家は、グッドイヤー以外にも何人もいたということである。



図7. チャールズ・グッドイヤーの肖像画。(出典 Wikipedia)

天然ゴムの加硫法については、化学反応上、また高分子化学の発展において重要なターニングポイントであるため、書籍やインターネットで取り上げられることが多い。

そうした解説の中では、

『1839年に加硫法を発明。ある日、誤ってラテックスと硫黄の混合物を熱いストーブの上にこぼしてしまいました。それを削り落とし、さめるまで放置しておきました。そのときその物質がもはやべたつくこともなく、伸ばしたりねじったりしてもすぐにもとの形にもどり、低温でも弾力を失わず、高温でも固体のまま、化学薬品にも強いことを発見しました』<sup>\*1</sup>

『重要な発見は1839年の冬になされた。グッドイヤー

は実験でゴムに硫黄を混ぜ、それを加熱した(資料によっては、誤ってストーブに接触させたのだという)。加熱されたゴムは溶解せずに革のように焼け焦げ、周りに乾燥した弾力のある褐色の物質が残った。彼は硫黄がゴムに耐熱性を持たせることを知った。』<sup>\*2</sup>

『1839年アメリカのチャールズ・グッドイヤーにより生ゴムに硫黄を加えることで弾性や強度を飛躍的に向上させる加硫工程 (US Patent No. 3,633 on June 15, 1844) が発見され、1843年にイギリスのトーマス・ハンコック Thomas Hancockにより、反応の仕組みが解明されました。』<sup>\*3</sup>

といった具体的な時期や実験方法が書かれているものも少なくない。

それでは、ということで、グッドイヤーの特許書類を調べてみると、特許の数が多く、また、そうした記述をスムーズに見つけることもできず、上記の記述の元ネタはいったいどこにあるのか、よくわからなかった。

そうしたとき、チャールズ・グッドイヤーの特許を集めた論文に出会った。<sup>\*4</sup>

本稿では、その論文で挙げられているグッドイヤーの特許書類において、上記の「よく紹介されていること」を検証した。

## 3. チャールズ・グッドイヤーの特許

その論文によると、チャールズ・グッドイヤーは、28の特許をアメリカで取得している。ただし、1836年にアメリカ特許庁で火災が起こり、それまでのすべての特許書類を消失した。グッドイヤーの特許も2件はリカバリでき、6件はタイトルが判明したが、いくつかの特許書類が復元できないでいる。28の特許のうち、タイトルにゴム (gum, elastic, rubber, caoutchuc) が含まれている特許は21件だった(表1)。

表1. グッドイヤーに交付された特許(一部抜粋)

patent No.	Date issued	
849	1838/7/24	
		Improvement in the manufacture of gum-elastic shoes 弾性ゴム靴の製造における改良
1090	1839/2/24	
		Improvement in the mode of preparing caoutchouc with sulfur for the manufacture of various articles. さまざまな製品を製造するための、天然ゴムと硫黄の調合方法の改良

3461	1844/3/9	
India rubber fabric 天然ゴム素材		
3462	1844/3/9	
Improvement in India rubber fabrics 天然ゴム素材の改良		
3633	1844/6/15	
Improvement in India rubber fabrics 天然ゴム素材の改良		
3633	1849/12/25	
Process for the manufacture of India rubber 天然ゴムの製造過程		
3633	1849/12/25	
Felting India rubber with cotton fiber 木綿繊維を添加した天然ゴムのフェルト化		
3633	1860/11/20	
Improvement in the manufacture caoutchouc. 天然ゴム製造における改良		
3633	1860/11/20	
Improvement in the preparing caoutchouc 天然ゴムの調合における改善		

3-1. 1839年(No.1090)の特許

前述の『重要な発見は1839年』という記述にしたがって、該当する特許No.1090を調べた(図8)。

特許No.1090は1ページで構成されている。2章で紹介したよくある解説のキーワード(下線)について記述を調べた(表2)。

その結果、1839年の特許No.1090では、ゴムに硫黄を加えて、熱したシリンダーを使って加熱していること

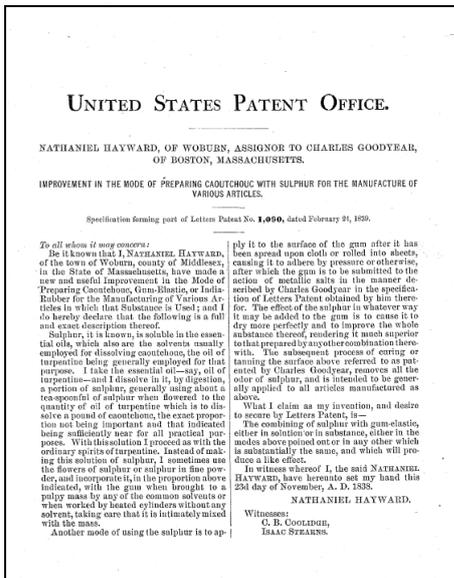


図8. 1839年2月24日に交付された特許No.1090。

表2. 特許No.1090におけるキーワードの有無

下線のキーワード	記述
1839年	○
ゴムに硫黄を混ぜ、それを加熱	○
ストーブに接触	×
弾力のある物質	×
化学薬品に強い	×
耐熱性	×
華氏約270度	×
4~6時間蒸気で圧力	×
強度	×
No. 3,633	×

は書かれているが、それ以外のキーワードは記述がなかった。

3-2. 1844年(No.3633)の特許

前述の『加硫工程(US Patent No. 3,633 on June 15, 1844)が発見』の記述にしたがって、該当する特許No.3633を調べた(図9)。

特許No.3633は2ページで構成されている。2章で紹介したよくある解説のキーワード(下線)について記述を調べると、表3の結果となった。

特許No.1090と比較して、加熱する際の温度が記されており、強度のある素材ができることが書かれている。また、1839年に取得した特許No.1090を参照する内容も書かれている。しかし、それ以外のキーワードについては記述がなかった。

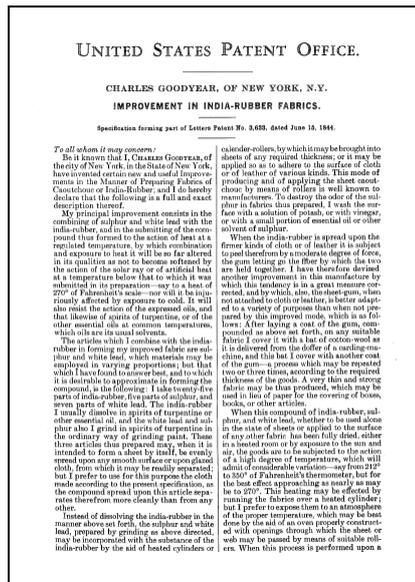


図9. 1844年6月15日に交付された特許No.3633の1ページ目。

表3. 特許No.3633のキーワードの有無

下線のキーワード	記述
1839年	○
ゴムに硫黄を混ぜ、それを加熱	○
ストーブに接触	×
弾力のある物質	×
化学薬品に強い	×
耐熱性	○
華氏約270度	○
4～6時間蒸気で圧力	×
強度	○
No. 3,633	○

以上のように、今回の調査では、グッドイヤーの加硫法の紹介の中でキーワードとしてよく見る記述は、少なくとも、グッドイヤーのよく知られた2件の特許だけでは、加硫法の具体的な方法や、加硫ゴムの特性などは理解できないという結論となった。

これらのキーワードは、どこに書かれているのだろうか。グッドイヤーの他の特許のほかに、論文や手紙、日記などで記録しているとも考えられるので、今後は範囲を広げて調査を進めたいと考えている。

## 5. おわりに

タイヤでよく知られているグッドイヤーという名前の会社のおかげで、実際にはタイヤメーカーのグッドイヤーは、チャールズ・グッドイヤーとは関係がないのだが、グッドイヤーという名前とゴムとがつながって連想する人は少なくないと思う。

展示「半合成プラスチック」の充実をはかるため、より詳しい解説ができるように、文献の調査についても進めていきたい。

## 参考文献

- 1)ハーマン・F・マーク著、野口達弥翻訳監修、「高分子のはなし」、昭和47年(4版)発行
- 2)ウィキペディア「チャールズ・グッドイヤー」、<http://ja.wikipedia.org/wiki/%E3%83%81%E3%83%A3%E3%83%BC%E3%83%AB%E3%82%BA%E3%83%BB%E3%82%B0%E3%83%83%E3%83%89%E3%82%A4%E3%83%A4%E3%83%BC>
- 3)ホームページ「電気の歴史イラスト館 プラスチック以前の絶縁物」, <http://www.geocities.jp/hiroyuki0620785/zairyuu/plastichistorypuri.htm>
- 4)Jo Ann Calzonetti Christopher J. Laursen, PATENTS OF CHARLES GOODYEAR: HIS INTERN