



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1832967 B

(45) 授权公告日 2010.04.21

(21) 申请号 200380110407.X *C08L 7/00* (2006.01)

(22) 申请日 2003.12.18 (56) 对比文件

(30) 优先权数据 EP 1205491 A2, 2002.05.15, 权利要求 1 - 15.
PCT/JP03/09880 2003.08.04 JP

(85) PCT 申请进入国家阶段日 审查员 曹赞华
2006.01.27

(86) PCT 申请的申请数据
PCT/JP2003/016254 2003.12.18

(87) PCT 申请的公布数据
W02005/012365 JA 2005.02.10

(73) 专利权人 住友橡胶工业株式会社
地址 日本兵库县

(72) 发明人 田中康之 塞达皮帕尼池·吉拉达

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专
利商标事务所 11038
代理人 王健

(51) Int. Cl.
C08C 1/04 (2006.01)
B60C 1/00 (2006.01)

权利要求书 1 页 说明书 11 页 附图 3 页

(54) 发明名称

除去了蛋白质的天然橡胶、其组合物及用途

(57) 摘要

本发明提供除去了引起 I 型过敏反应的原因物质的天然橡胶、该天然橡胶与其他橡胶配合形成的加工性和物性良好的橡胶组合物及上述天然橡胶制成的轮胎制品。本发明的上述天然橡胶基本上不含有由 SDS-PAGE 法测定的 14、31 和 45kDa 条带所确定的天然橡胶中特有的蛋白质。

1. 天然橡胶,其特征在于:不含有由 SDS-PAGE 法测定的 14、31、45kDa 条带所确定的天然橡胶中特有的蛋白质,氮含量是天然橡胶的 0.035 ~ 0.30 重量%。
2. 权利要求 1 所述的天然橡胶,其中生橡胶的生胶强度是 0.1 ~ 3MPa。
3. 权利要求 1 的天然橡胶与其他橡胶组成的橡胶组合物。
4. 权利要求 3 所述的橡胶组合物,其中其他橡胶是 SBR、NBR、BR、IR、EPR、EPDM 或 IIR。
5. 使用权利要求 1 的天然橡胶制造的轮胎。

除去了蛋白质的天然橡胶、其组合物及用途

技术领域

[0001] 本发明涉及除去了蛋白质的天然橡胶、其组合物及用途。更详细地讲涉及基本上不含天然橡胶胶乳中特有的特定分子量的蛋白质的天然橡胶、其组合物及其用途。

技术背景

[0002] 迄今,从汽车用轮胎、飞机用轮胎、皮带、胶粘剂等工业用制品到手套等家庭用制品均在广泛地利用天然橡胶。所述的天然橡胶可以采集为除了橡胶成分外还含有水、蛋白质、无机盐类等的胶乳,将该胶乳凝固可以制得生橡胶(切片橡胶或烟片橡胶)。这种生橡胶经塑炼、配合配合剂、成型、硫化可以制造所需要的橡胶制品。

[0003] 天然橡胶的新鲜胶乳除了约 30 ~ 35% w/v(重量/体积)的橡胶成分外,还含有蛋白质、脂质、糖质、无机物等非橡胶成分。使用甲酸将该新鲜胶乳凝固得到的固体天然橡胶(生橡胶)中含有约 6 重量%的非橡胶成分。众知这些非橡胶成分在显示天然橡胶特有的物性方面是重要的。然而,从 1990 年以来天然橡胶胶乳制品,特别是手套中含有的一部分蛋白质会引起 I 型的即时型过敏反应已成分社会性问题,美国 FDA 对橡胶制品的制造业者发出警告要求降低从胶乳制品溶出蛋白质。

[0004] 作为胶乳中蛋白质的降低方法,众知对乳胶有 (i) 反复进行离心分离的方法、(ii) 使用蛋白质分解酶进行处理的方法、(iii) 使用碱进行处理的方法与 (iv) 使用蛋白质分解酶处理后,再用碱处理的方法(参照特开 2003-20301 号公报)。然而,在用 (i)、(ii) 与 (iii) 的方法除去了蛋白质的橡胶中仍含有相当多的氮成分,耐过敏性仍不充分。另外,对于使用蛋白质分解酶的方法 (ii) 与 (iv),不能从橡胶中完全除去蛋白质分解酶,只能得到残留可能成为任何变态反应原的蛋白质分解酶的橡胶。此外,对于 (iv) 法,继除去蛋白质的酶处理的碱处理两个工序必不可少,方法烦杂,另外,还没搞清不出现残留蛋白质导致的过敏的原因。

[0005] 即,本发明者对天然橡胶胶乳中的蛋白质详细地进行研究的结果发现,如图 1 所示,天然橡胶中的蛋白质存在于胶乳的浆液(セラム)和橡胶粒子表面,胶乳中的橡胶粒子利用脂质和蛋白质的双重膜使表面稳定,因此用通常的蛋白质分解酶难以完全除去蛋白质。

[0006] 因此,离心分离胶乳的方法 (i) 虽然可以除去浆液中的蛋白质,但不能除去橡胶粒子表面的蛋白质。而使用蛋白质分解酶处理胶乳的方法 (ii) 或使用碱进行处理的方法 (iii) 虽然可以分解橡胶粒子表面的蛋白质,但由于这种处理时引起橡胶粒子的凝固,故残存于橡胶粒子上的蛋白质的酶分解或化学分解变得极慢,不能除去残存蛋白质。此外,上述 (ii) 的方法不能避免蛋白质分解酶的残留。

[0007] 鉴于所述状况,本发明者的一人反复潜心研究的结果,发现了使成为蛋白质含有率的指标的氮含有率降低到 0.02% 以下的天然橡胶的制造方法,已申请了专利(参照特开平 6-56902 号公报)。该方法是使用表面活性剂和蛋白质分解酶处理天然橡胶胶乳后,采用离心分离进行 1 或 2 次浓缩和洗涤的方法。由于采用该方法得到的胶乳高度地除去了蛋白

质,故使用这种低蛋白质的天然橡胶制作的手套减少了过敏反应的出现。

[0008] 然而,这种脱蛋白质的方法由于添加大约 1%的表面活性剂,故采用通常的凝固方法难以制造固体天然橡胶,所以必须采用通过离心分离除去分解的蛋白质的操作,不适合于大量生产。另外,该方法制得的低蛋白质的天然橡胶,通过更严格的试验法即划痕法进行临床试验确认仍有约 8%的患者的 I 型过敏反应呈现阳性,从这种意义上讲蛋白质的去除还不完全 (R. Hayakawa 等, *Environ. Dermatol.*, 6, 10 (1999))。此外,由于使用蛋白质分解酶,故不可避免在胶乳中残留蛋白质分解酶或其分解物,不能忽视这些成为引起上述 I 型过敏反应或这之外的过敏反应的原因物质的可能性。

发明内容

[0009] 因此,本发明的目的在于查明出现 I 型过敏反应的原因物质,根据查明的事实提供除去了该原因物质的天然橡胶。

[0010] 本发明另外的目的在于提供将本发明的天然橡胶与其他橡胶配合,加工性和物性良好的橡胶组合物。

[0011] 本发明的另一目的在于提供由本发明的上述天然橡胶制成的轮胎制品。

[0012] 本发明的其他目的与优点由以下的说明看出。

附图说明

[0013] 图 1 是说明天然橡胶胶乳中蛋白质分布的说明图。

[0014] 图 2 表示实施例 1 与 2 制得的本发明的橡胶的 SDS-PAGE 测定结果。

[0015] 图 3 表示比较例 1 制得的天然橡胶的 SDS-PAGE 的测定结果。

[0016] 图 4 表示实施例 3 ~ 8 制得的本发明的天然橡胶的 SDS-PAGE 的测定结果。

[0017] 图 5 表示实施例 9 制得的本发明的天然橡胶的 SDS-PAGE 的测定结果。

[0018] 图 6 表示本发明的天然橡胶(实施例 15、16)、天然橡胶(比较例 6)与使用蛋白质分解酶的脱蛋白质天然橡胶的生胶强度比较。

[0019] 解决课题的方法

[0020] 第 1、根据本发明,本发明的上述目的和优点通过具有如下特征的天然橡胶实现:基本上不含由 SDS-PAGE 法测定的 14、31、45kDa 条带所确定的蛋白质。

[0021] 第 2、根据本发明,通过本发明的上述天然橡胶与其他橡胶组成的橡胶组合物实现本发明的上述目的与优点。

[0022] 第 3、根据本发明,通过使用本发明的上述天然橡胶制造的轮胎实现本发明的上述目的与优点。

具体实施方式

[0023] 以下,对本发明进行详述。首先,对本发明的天然橡胶的制造方法进行说明。

[0024] 本发明的天然橡胶的制造方法通过在阴离子表面活性剂或非离子表面活性剂的存在下,使用碱金属氢氧化物将天然橡胶胶乳皂化后,使之凝固,根据需要使使用碱金属氢氧化物或表面活性剂的水溶液对凝固橡胶进行洗涤而实施。

[0025] 使用碱金属氢氧化物将天然橡胶胶乳皂化时,如上所述通过使用阴离子表面活性

剂或非离子表面活性剂可以防止胶乳的凝固。即,作为表面活性剂,众知阴离子表面活性剂、阳离子表面活性剂、非离子表面活性剂,但此情况下必须使用非离子表面活性剂和 / 或阴离子表面活性剂。

[0026] 作为可使用的非离子表面活性剂,例如可举出聚氧化烯醚系、聚氧化烯酯系、多元醇脂肪酸酯系、糖脂肪酸酯系、烷基聚糖苷系等。再具体地讲,作为聚氧化烯醚系非离子表面活性剂,例如可举出聚氧化烯烷基醚、聚氧化烯烷基苯基醚、聚氧化烯多元醇亚烷基醚、聚氧化烯苯乙烯化酚醚、聚氧化烯二苯乙烯化酚醚、聚氧化烯三苯乙烯化酚醚等。

[0027] 作为前述聚氧化烯多元醇亚烷基醚的聚氧化烯多元醇,可举出 C_{2-12} 的多元醇,例如可举出丙二醇、甘油、山梨糖醇、蔗糖、季戊四醇、山梨糖醇酐等。

[0028] 作为聚氧化烯酯系非离子表面活性剂,例如可举出聚氧化烯脂肪酸酯等。

[0029] 作为多元醇脂肪酸酯系非离子表面活性剂,例如可举出 C_{2-12} 的多元醇的脂肪酸酯或聚氧化烯多元醇的脂肪酸酯。更具体地讲,例如可举出山梨糖醇脂肪酸酯、山梨糖醇酐脂肪酸酯、脂肪酸单甘油酯、脂肪酸二甘油酯、聚甘油脂肪酸酯等。另外,也可以使用这些的聚环氧烷加成物(例如聚氧化烯山梨糖醇酐脂肪酸酯、聚氧化烯甘油脂肪酸酯等)。

[0030] 作为糖脂肪酸酯系非离子表面活性剂,例如可举出蔗糖、葡萄糖、麦芽糖、果糖、多糖类的脂肪酸酯等,也可以使用这些的聚环氧烷加成物。

[0031] 作为烷基聚糖苷系非离子表面活性剂,例如可举出烷基糖苷、烷基聚糖苷、聚氧化烯烷基糖苷、聚氧化烯烷基聚糖苷等。另外,也可以使用这些的聚环氧烷加成物。

[0032] 作为前述多元醇脂肪酸酯系与糖脂肪酸酯系表面活性剂的脂肪酸,例如优选可举出 C_{4-30} 的直链或支链的饱和或不饱和脂肪酸。

[0033] 作为表面活性剂中的烷基,例如可举出 C_{4-30} 的烷基。而作为聚氧化烯基,可举出具有 C_{2-4} 亚烷基的基,例如可举出氧化乙烯的加成摩尔数为 1 ~ 50 摩尔左右的聚氧化烯基。

[0034] 作为阴离子表面活性剂,例如可举出羧酸系、磺酸系、硫酸酯系、磷酸酯系等的表面活性剂。

[0035] 作为羧酸系表面活性剂,例如可举出 C_{6-30} 的脂肪酸盐、多元羧酸盐、松香酸盐、妥尔油脂肪酸盐等,优选是 C_{10-20} 的羧酸盐。碳数低于 6 时,蛋白质与杂质的分散、乳化不充分,碳数大于 30 时难分散在水中。

[0036] 作为磺酸系表面活性剂,例如可举出烷基苯磺酸盐、烷基磺酸盐、烷基萘磺酸盐、萘磺酸盐、二苯醚磺酸盐等。

[0037] 作为硫酸酯系表面活性剂,例如可举出烷基硫酸酯盐、聚氧化烯烷基硫酸酯盐、聚氧化烯烷基苯基醚硫酸盐、三苯乙烯化酚硫酸酯盐、聚氧化烯二苯乙烯化酚硫酸酯盐等。作为这些化合物的盐,可举出金属盐(Na、K、Ca、Mg、Zn 等)、铵盐、胺盐(三乙醇胺盐等)。

[0038] 作为磷酸酯系表面活性剂,例如可举出烷基磷酸酯盐、聚氧化烯磷酸酯盐等。作为这些化合物的盐,可举出金属盐(Na、K、Ca、Mg、Zn 等)、铵盐、胺盐(三乙醇胺盐等)等。

[0039] 上述表面活性剂的使用量,相对于橡胶胶乳优选按 0.01 ~ 0.7% (w/v) 的比例添加,再优选的范围是 0.03 ~ 0.5%,特别优选是 0.05 ~ 0.3%。低于下限时表面活性剂的作用不充分,大于上限时有难引起皂化橡胶胶乳的凝固反应的倾向。

[0040] 在本发明者的一人已申请专利提出的制造氮量 0.02% 以下的天然橡胶的以往方法,即用表面活性剂和蛋白质分解酶处理的方法中,由于表面活性剂的使用量最低限必须

是 1% 左右,所以使用比如上述表面活性剂使用量少的量可以制造蛋白质含量少的天然橡胶是本发明方法的一个优点,成为适于大量生产的方法的一个理由。

[0041] 此外,采用本发明方法制造的自然橡胶在能够制造残留有脂质的天然橡胶方面也具有优势,而该脂质对于体现天然橡胶所特有的物性具有重要的作用。

[0042] 另外,作为用于皂化天然橡胶胶乳的碱金属氢氧化物,例如优选使用氢氧化钠、氢氧化钾。碱金属氢氧化物的使用量相对于橡胶胶乳优选 1 ~ 10% (w/v) 的量,低于 1% 时反应时间太长,大于 10% 时有容易引起凝固反应的倾向。作为再优选的量是 1 ~ 8%。碱金属氢氧化物的使用量太高时出现脂质的大部分被皂化而除去的倾向。优选碱金属氢氧化物作为 10 ~ 30 重量% 的水溶液添加到天然橡胶胶乳中。

[0043] 使用碱金属氢氧化物和表面活性剂进行皂化处理的天然橡胶胶乳可以是新鲜的天然橡胶胶乳,也可以是高氨胶乳。

[0044] 反应时间没有特别限制,但优选反应进行从数分钟到 1 天左右。另外,反应期间胶乳可以搅拌也可以静置,但从促进反应出发优选搅拌。另外,根据需要可以进行温度调节,作为适宜的温度是 5°C ~ 90°C,更优选是 20°C ~ 70°C。

[0045] 本发明方法在皂化后接着加入凝固剂进行橡胶胶乳的凝固。

[0046] 作为凝固剂,优选使用高分子凝聚剂和酸或盐和酸和 / 或这些的组合。

[0047] 作为高分子凝聚剂,例如有阴离子型、阳离子型、非离子型高分子凝聚剂,但优选阴离子型和阳离子型高分子凝聚剂。若举例,作为阴离子型高分子凝聚剂,例如可举出聚(丙烯酸钠)、聚(丙烯酸铵)、聚(苯乙烯磺酸钠)。作为阳离子型高分子凝聚剂,例如可举出聚(乙烯胺)、聚(2-羟丙基-N-甲基氯化铵)、聚(2-羟丙基-1,1-N-二甲基氯化铵)、聚[N-(二甲氨基甲基)丙烯酰胺]、聚(2-乙基咪唑啉硫酸氢盐)、聚(二烯丙基二甲基氯化铵)、聚(甲基丙烯酸 N,N-二甲基氨基乙酯)、聚[N-(二甲氨基丙基)甲基丙烯酰胺]等。

[0048] 另外,作为盐可使用各种无机盐,但优选氯化钠、磷酸铵、硫酸铵、硝酸钙等。作为酸可使用各种无机酸与有机酸,但实用上优选硫酸、甲酸、乙酸等。

[0049] 凝固的胶乳其自身采用公知的手段进行固液分离,为了进一步减少分离后橡胶中的氮成分或天然橡胶胶乳特有的着色,可以根据需要使用碱金属氢氧化物和 / 或表面活性剂的水溶液进行洗涤,或者浸渍在碱金属氢氧化物和 / 或表面活性剂水溶液中。

[0050] 这些一系列的反应可以采用间歇式也可以采用连续式进行。作为连续方式,例如在胶乳中添加碱金属氢氧化物和表面活性剂,皂化反应结束后,若再使用管线搅拌机等添加凝固剂连续地进行胶乳的凝固,则也可以采用以往不可能的天然橡胶的连续的生产方法,是成为划时代的天然橡胶廉价大量生产方式的好方法。

[0051] 上述本发明方法制造的氮含量减少的天然橡胶,其特征是基本上不含有与使用标准分子量标记物(Marker)得到的 SDS-PAGE(SDS-聚丙烯酰胺凝胶电泳法)的校正曲线对比分析时由 14、31、45kDa 条带所确定的天然橡胶中特有的蛋白质,这点与以往公知的氮含量减少的天然橡胶不同。

[0052] 本发明的天然橡胶可以具有 0.02 ~ 0.30 重量% 的氮含量。另外,本发明的天然橡胶基本上不含有蛋白质分解酶及其分解物。

[0053] 即,在以往的方法使用表面活性剂和蛋白质分解酶处理制造的氮含量减少的天然

橡胶中,在 SDS-PAGE 法的分析中,即使使氮成分为 0.02% 以下,也会出现这些条带,表明没有完全除去特定的蛋白质。具体地采用同一水平的氮成分含量进行比较时,发现本发明的天然橡胶采用 SDS-PAGE 法进行分析时,14、31、45kDa 的条带基本上或完全消失,而上述以往方法得到的天然橡胶虽然极少但仍存在上述条带。另外,对采用上述以往方法处理的天然橡胶胶乳进行离心分离时,该胶乳的浆液相中明显地出现天然橡胶胶乳特有的蛋白质的条带,证明残留有未分解的蛋白质,而对采用本发明方法处理的天然橡胶胶乳进行离心分离时的浆液相中不出现这样的条带,因此容易确认反应处理后的天然橡胶胶乳的凝固物中没有残留蛋白质。

[0054] 另外,根据本发明者的研究,由于查明采用 SDS-PAGE 法时 14、31 和 45kDa 条带确定的蛋白质是 I 型过敏反应的原因物质,所以即使稍多地含有氮,但在采用 SDS-PAGE 法分析时只要是基本上没有 14、31、45kDa 条带的天然橡胶,则判明可以提供即使对 I 型过敏反应的患者也可安全使用而没有问题的手套等的橡胶材料。

[0055] 提供与以往天然橡胶不同的如上述的本发明的天然橡胶,这也判明使用蛋白质分解酶脱蛋白质的天然橡胶是通过使用蛋白质分解酶选择性地切断蛋白质的部分键而降低氮含量,而本发明的使用碱金属氢氧化物的皂化处理是通过非选择性地且化学计量地水解蛋白质的键进行低分子量化。因此,本发明的天然橡胶对其残留氮含有率没有限制,其特征在于基本上不含有天然橡胶胶乳特有的蛋白质和蛋白质分解酶。

[0056] 另外,本发明的天然橡胶的生胶强度比以往天然橡胶小。由以往天然橡胶胶乳制成的试料的生胶强度大约是 8 ~ 10MPa,由用酶法脱蛋白质的天然橡胶胶乳制成的试料的生胶强度大约是 4 ~ 6MPa,而本发明的天然橡胶的生胶强度大约是 0.1 ~ 3MPa。

[0057] 因此,在以往天然橡胶的加工中所必须的使用班伯里混炼机等塑炼工艺因制品而可以省略,因此在节能上非常有利。

[0058] 本发明的天然橡胶的硫化物性与以往天然橡胶相比没有什么变化,与各种合成橡胶的组合物的硫化物性也显示出优异的性质。作为合成橡胶,以往天然橡胶可掺混的橡胶均可使用,可举出 SBR、NBR、BR、IR、EPR、EPDM、IIR 等。这些的橡胶组合物的硫化物性显示出与使用以往天然橡胶的这些橡胶组合物的硫化物性相同或更高的值,确认皂化处理对橡胶组合物的硫化物性没有影响。

[0059] 本发明制得的皂化处理的天然橡胶由于所述的优异物性,非常适合用于轮胎、其他橡胶制品等用途。

[0060] 以下列举实施例更详细地说明本发明,但本发明不受这些实施例的任何限制。

[0061] 实施例

[0062] 实施例 1

[0063] 向调节到 30% DRC(干橡胶含量)的新鲜胶乳(简称 FL-latex)1.9L 中,加入含 30g NaOH 的 100ml 水溶液和作为非离子型表面活性剂的 Troton X100(异辛基苯氧基聚乙氧基乙醇,BDH Laboratory Supplier, Co.)4g,在 70°C 下进行 3 小时皂化反应。在该胶乳溶液中加入 0.025% (w/v) 的阴离子型高分子凝聚剂、Floerger 300ml 后,再加入 5% (w/v) 的甲酸 1.5L 将橡胶凝固,水洗凝固物后在 50°C 下干燥 2 天。制得的皂化天然橡胶(简称 SAP-NR-1)的氮含有率是 0.133%。将约 5g 该橡胶按 5×5cm 的尺寸压制成 0.2 ~ 0.3mm 厚的片材。把该凝固的橡胶切成细片(2×10×1mm),使用 2% (w/v) SDS(十二烷基硫酸

钠) 10ml 在室温下边搅拌 24 小时边进行 2 次抽提。使用截止分子量 3.5kDa 的膜对抽出液透析 24 小时。向 300 μ l 该液中加入含 10% 三氯醋酸的丙酮 100 μ l 使蛋白质沉淀, 用离心分离对其进行收集, 用丙酮洗涤后溶解于 8M 的尿素水溶液 50 μ l 中, 成为相当于 6 倍浓缩的抽出液。使用 SDS-PAGE (聚丙烯酰胺凝胶电泳) 对抽出液进行测定。

[0064] 把该抽出液的 SDS-PAGE 的结果示于图 2。图 2 中, 1 是标准分子量标记物, 2 是实施例 1 (SAP-NR-1), 3 是实施例 2 (SAP-NR-1-1), 4 是新鲜胶乳的浆液抽出物。

[0065] 该测定表明: SAP-NR-1 不显示橡胶中的蛋白质特有的条带, 尽管氮含量为 0.133%, 但不含有呈现 SDS-PAGE 法测定的 14、31、45kDa 条带的蛋白质。

[0066] 为了比较, 图 2 中也一起示出了新鲜胶乳的浆液抽出物采用相同条件的 SDS-PAGE 法的结果。明显地看到 14、31、45kDa 的条带。

[0067] 实施例 2

[0068] 把采用与实施例 1 相同方法凝固得到的皂化天然橡胶的凝固物在 70°C、3% (w/v) 的 NaOH 水溶液中浸渍 1.5 小时后, 在与实施例 1 相同的条件下进行水洗、干燥。所得橡胶 (简称 SAP-NR-1-1) 的氮含有率是 0.025%, 是非常低的值。将在与实施例 1 相同条件下进行 SDS-PAGE 分析的结果示于图 2。该情况当然也表明不含有显示 SDS-PAGE 测定法测定的 14、31、45kDa 条带的蛋白质。

[0069] 比较例 1

[0070] 向 DRC 10% 的新鲜胶乳 2L 中加入 SDS 20g 和作为蛋白质分解酶的 Alcalase 2.0T (NOVO Nordisk Bioindustry Co.) 0.8g, 在室温下进行 24 小时反应。以 15,000rpm 将反应的胶乳离心分离 30 分钟浓缩成 60% DRC, 进行 2 次洗涤。

[0071] 用丙酮凝固得到的脱蛋白质天然橡胶的氮含有率是 0.018%。把该凝固的橡胶切成细片, 与实施例 1 同样地进行 SDS-PAGE 测定。把结果示于图 3。图 3 中的 1 是标准分子量标记物, 2 是比较例 1。在 2 中确认存在 31、45kDa 的条带及 21kDa 附近的条带。

[0072] 实施例 3 ~ 8

[0073] 在与实施例 1 同样的条件下进行实验。而皂化的条件示于表 1。

[0074] 表 1

[0075]

	皂化的条件	所得橡胶的氮含量 (%)
实施例 3	NaOH1% - 室温 -1 小时	0.336
实施例 4	NaOH1% -70°C -1 小时	0.133
实施例 5	NaOH2% - 室温 -5 小时	0.147
实施例 6	NaOH2% - 室温 -25 小时	0.08
实施例 7	NaOH3% -70°C -1 小时	0.100
实施例 8	NaOH3% -70°C -5 小时	0.119

[0076] (注)皂化的条件表示 NaOH 的浓度、反应温度、反应时间。

[0077] 将与实施例 1 相同条件下进行所得橡胶的 SDS-PAGE 测定的结果示于图 4。图 4 中, 1 是标准分子量标记物, 2 ~ 7 依次分别是实施例 3 ~ 8。在实施例 3 的条件 (NaOH1% - 室温 -1 小时) 下, SDS-PAGE 测定的结果略微出现了 14kDa 附近的蛋白质条带 (试料序号 2), 但基本上不存在 31、45 的条带。在实施例 4 ~ 8 的条件下, 完全不出现 14、31、45 的条带, 说明在这些皂化条件下蛋白质完全被除去。

[0078] 实施例 9

[0079] 将实施例 3 制得的皂化后的天然橡胶的凝固物 (实施例 3 的干燥前的状态) 再在室温下、2% 的 NaOH 水溶液中浸渍 1 天后, 进行水洗、干燥, 将实施 SDS-PAGE 测试的结果示于图 5。图 5 中 1 是标准分子量标记物, 2 是实施例 9。如果这样进行处理, 则蛋白质的特有的条带完全消失。

[0080] 实施例 10 ~ 12

[0081] 与实施例 1 同样地实施。作为表面活性剂使用表 2 的化合物代替 Troton X100。结果可知所有实施例的橡胶均不含有 SDS-PAGE 测定产生的 14、31、45kDa 条带的蛋白质。

[0082] 表 2

[0083]

	表面活性剂	使用量 (相对于橡胶 100prt)	氮含量 (%)	蛋白质 (kDa) 14、31、45
实施例 10	聚氧乙烯月桂基醚	0.3	0.145	不存在
实施例 11	聚氧乙烯油基醚	0.3	0.168	不存在
实施例 12	十二烷基苯磺酸钠	0.4	0.173	不存在

[0084] 实施例 13 ~ 14 与比较例 2 ~ 4

[0085] 实施皂化处理的天然橡胶与脱蛋白质天然橡胶的过敏反应试验。确认橡胶中微量存在的氮含有成分是否含即时型的 I 型过敏反应抗原。

[0086] 作为比较对象, 用蛋白质分解酶脱蛋白质的天然橡胶 (DPNR), 也在同样的条件下进行试验。

[0087] 实验采用使用 FIT BIOTECK 公司的 FIT Kit 的酶免疫测定法 (ELISA) 进行蛋白质的分析。把结果示于表 3。

[0088] 表 3

[0089]

	ELISA 测定法测定的蛋白质质量 ($\mu\text{g}/\text{ml}$)					N (%)
	Hev b1	Hev b3	Hev b5	Hev b6.02	合计	
实施例 13	ND	ND	ND	ND	ND	0.133
实施例 14	ND	ND	ND	ND	ND	0.035
比较例 2	203	104	13	247	567	0.721
比较例 3	ND	ND	ND	14	14	0.177
比较例 4	ND	ND	ND	1.5	1.5	0.035

[0090] (Hev b1 :MW 14.6kDa、Hev b3 :MW 22.3kDa、Hev b5 :MW 17.5kDa、Hev b6.02 :MW 4.7kDa 是分别称作橡胶伸长因素 (Rubberelongation factor)、小橡胶粒子蛋白质 (Small rubber Particleprotein)、酸性胶乳蛋白质 (Acidic latex protein)、熟化橡胶蛋白 (Mature Hevein) 的蛋白质)

[0091] 样品如下制作。

[0092] 实施例 13 是将新鲜胶乳在 NaOH1% -70°C -1 小时的条件下皂化处理的样品,后处理条件与实施例 1 相同。实施例 14 是将实施例 13 的橡胶在 2% NaOH 水溶液中室温下浸渍 1 天的样品,比较例 2 是将新鲜天然橡胶胶乳凝固的样品,比较例 3 是使用蛋白质分解酶、Alcalase 2.0T(NOVO Nordisk Bioindustry Co.) 处理新鲜胶乳后凝固的样品,比较例 4 是使用蛋白质分解酶对比较例 3 脱蛋白质后实施 2 次离心分离后凝固的样品。

[0093] 结果确认比较例 2、3、4 均检测出蛋白质,而实施例 13、14 均没有检测出蛋白质,对于皂化处理的天然橡胶,不必担心过敏反应。

[0094] 实施例 15 ~ 16 与比较例 5 ~ 6

[0095] 实施例 15 是对 30% DRC 的新鲜胶乳 2L,加入含 30g NaOH 的水溶液 100ml、4g 作为非离子表面活性剂的 Triton X-100,在 70°C、3 小时的条件下进行皂化制得的。把制得的胶乳浇到玻璃板上,在 50°C 下干燥 1 天得到薄膜。将薄膜水洗后采用浸渍在防老剂、BHT 的 1% (w/v) 乳化溶液中的方法添加防老剂。实施例 16 将实施例 15 的薄膜在 2% (w/v) NaOH 水溶液中在室温、1 天的条件下浸渍制得。该薄膜也同样地浸渍在 BHT 的乳化溶液中添加防老剂。

[0096] 比较例 5 是使用门尼粘度 60 的天然橡胶市售品的例,比较例 6 是使用凝固剂 Floerger 和甲酸将新鲜天然橡胶胶乳凝固的天然橡胶的例。

[0097] 未硫化橡胶与硫化橡胶的物性使用 Rubber Process Analyzer、RPA 2000 (Alpha Technology Co.) (RPA) 进行测定。橡胶的混炼和硫化条件如下。橡胶与橡胶药品使用 0.5L 的密炼机在 50°C 下混炼 13 分钟。制得的橡胶复合物通过 2 次 2 英寸辊后,在室温下暗处保存 24 小时至硫化。使用下述的配方 (表 4) 在 155°C 下硫化。把硫化物性示于表 5。

[0098] 表 4

[0099]

配合	炭黑 (CB)	无炭黑 (noCB)
橡胶	100	100
CB	35	-
硫	2	2
硬脂酸	3	3
ZnO	5	5
MBT	1	1
抗氧化剂 (6PPD)	2	2

[0100] 数值 :phr

[0101] 注) MBT :2- 巯基苯并噻唑 (硫化促进剂)

[0102] 6PPD :N-(1,3- 二甲基丁基)-N'- 苯基 - 对苯二胺

[0103] 表 5

[0104]

	比较例 5	比较例 6	实施例 15	实施例 16
配合 CB				
焦烧时间 (t2)	2.09	1.40	1.23	1.13
硫化时间 (t90)	7.30	6.07	5.37	4.48
Tb	21.9	23.8	21.3	24.3
Eb (%)	580	540	530	540
M100 (MPa)	1.30	1.43	1.40	1.43
M300 (MPa)	5.32	7.30	7.11	7.13
M500 (MPa)	15.2	18.6	18.6	20.5
无 CB				
焦烧时间 (t2)	3.04	1.35	1.20	1.05
硫化时间 (t90)	7.27	5.09	5.09	4.24
Tb	16.0	15.1	8.78	14.3
Eb (%)	830	800	680	760
M100 (MPa)	0.50	0.52	0.53	0.56
M300 (MPa)	1.02	1.12	1.14	1.28
M500 (MPa)	2.03	2.34	2.78	2.44

[0105] 另外,图 6 中示出了皂化天然橡胶的生胶强度。其特征为 :生胶强度是比较例 6 > DPNR > 实施例 15 > 实施例 16,皂化的天然橡胶的生胶强度比天然橡胶 (FNR)、使用脱蛋白质酶的脱蛋白质天然橡胶 (DPNR) 小很多。

[0106] 实施例 17

[0107] 表示皂化天然橡胶与乳化 SBR 的掺混橡胶的硫化生成物的性质。

[0108] 皂化天然橡胶如下制造。向 1.9L 的新鲜天然橡胶胶乳中加入含 4g 非离子型表面活性剂 ToritonX-100 和 NaOH 30g 的水溶液 100ml,在 70℃ 下反应 3 小时进行皂化处理。该胶乳使用高分子凝聚剂 Floerger 和甲酸凝固后,进行水洗。

[0109] 将制得的橡胶在以 1% (w/v) 的浓度分散在含 0.5% (w/v) SDS 的水溶液中的 BHT (防老剂: 丁基化羟基甲苯) 水溶液中 50°C 下浸渍 24 小时。在 50°C 下将样品干燥 24 小时。(样品 SAP-H)

[0110] 把这样制得的 SAP-H 再在 2% (w/v) NaOH 水溶液中室温下浸渍 24 小时后水洗, 与 SAP-H 同样地进行处理, 制造降低了氮含量的样品 (SAP-L)。

[0111] 各个样品的氮含量是 SAP-H 为 0.110%、SAP-L 为 0.094%。另外, 确认两样品均不含有显示 SDS-PAGE 测定出现的 14、31、45kDa 条带的蛋白质。

[0112] 两样品按照下述表 6 的配方 (轮胎胎身用配方) 与 SBR1502 掺混制造硫化组合物, 测定硫化物性。

[0113] 表 6

[0114]

NR	50phr
SBR1502	70phr
CBN660	43phr
芳烃油	8phr
ZnO	4phr
硬脂酸	1.5phr
TMQ	1.5phr
MBT	0.5phr
TMTD	1phr
硫	2.5phr

[0115] TMQ: 聚合的 2,2,4-三甲基-二氢喹啉 (防老剂)

[0116] MBT: 2-巯基苯并噻唑 (硫化促进剂)

[0117] TMTD: 二硫化四甲基秋兰姆 (硫化促进剂)

[0118] 使用小型研磨机进行混炼, 使用 1mm 厚的片材进行硫化。硫化温度是 155°C, 硫化时间根据采用 RPA 测定的硫化时间而变化。

[0119] 把硫化组合物的性质示于下述表 7。

[0120] 表 7

[0121]

	FNR	SAP-H	SAP-L
焦烧时间	1.50	1.45	1.40
硫化时间	3.42	3.30	3.14
Tb (MPa)	12.59	11.49	11.87
Eb (%)	338	323	331
100M (MPa)	2.58	2.38	2.41
300M (MPa)	9.86	8.42	10.41

[0122] 表 8 中示出了硫化组合物的动态性质和耐磨性。

[0123] 表 8

[0124]

	FNR	SAP-H	SAP-L
储能模量 E' (MPa)	5.172	5.080	5.069
损耗模量 E'' (MPa)	0.162	0.152	0.153
Tan δ	0.031	0.030	0.030
生热 ($^{\circ}\text{C}$)	8.0	9.5	9.0
动态压缩形变 (%)	2.7	0.8	0
磨耗 (cm^3)	0.100	0.098	0.106

[0125] 表中, FNR 是用丙酮将新鲜天然橡胶凝固的橡胶。SAP-H、SAP-L 均显示出与天然橡胶的 SBR 硫化组合物同等的硫化物性及动态性质、耐磨性。

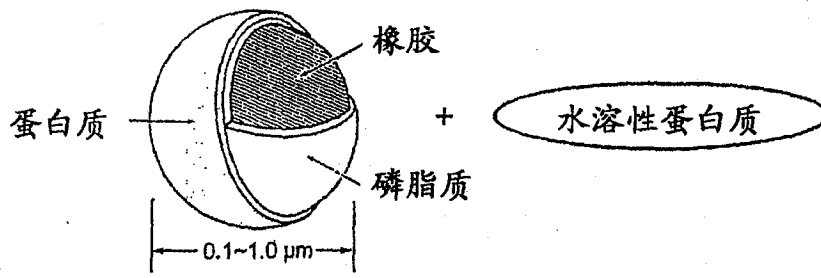


图 1

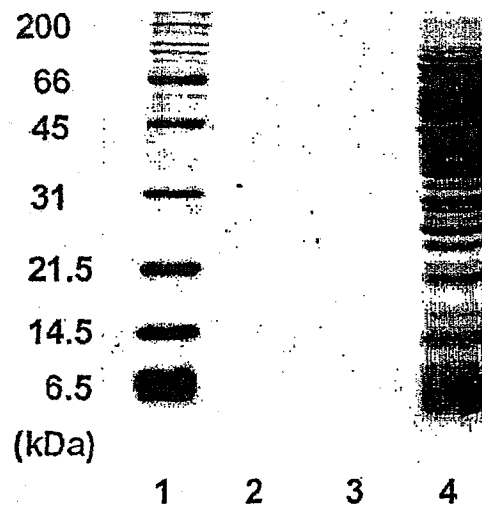


图 2

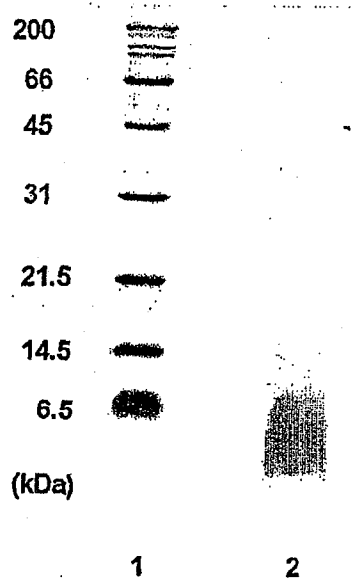


图 3

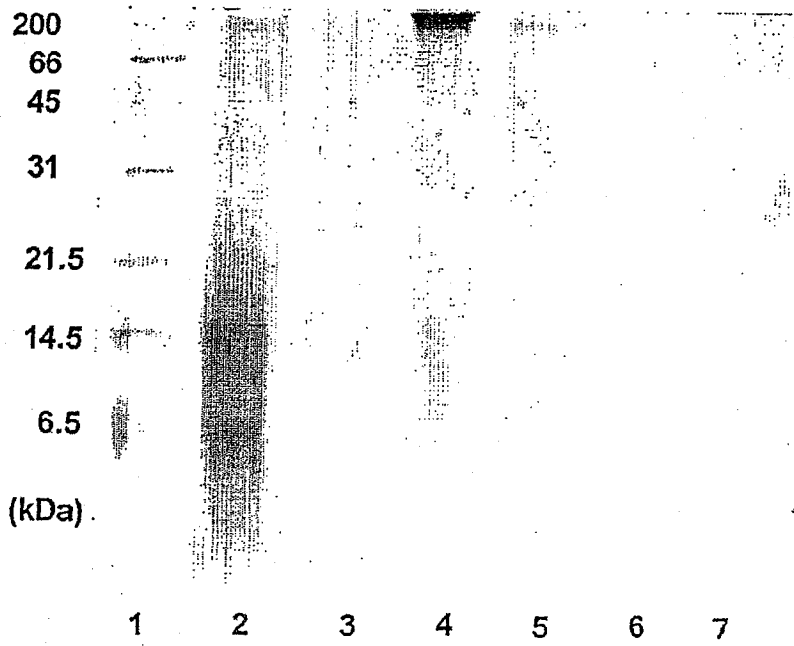


图 4

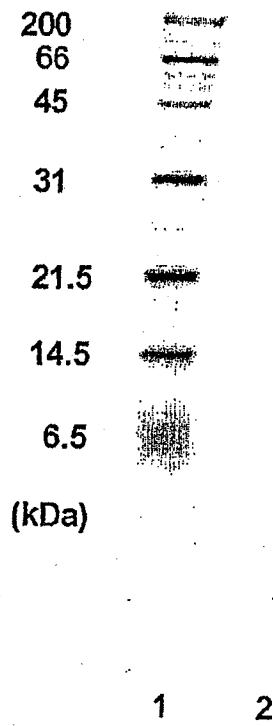


图 5

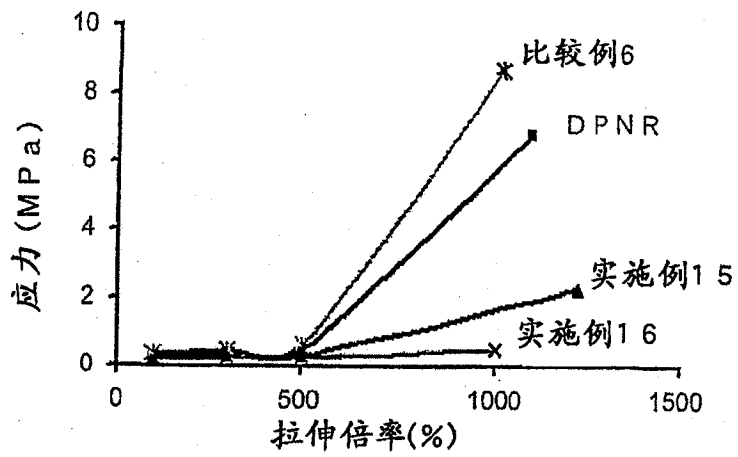


图 6