

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200580013284.7

[51] Int. Cl.

C08C 1/04 (2006.01)
A41D 19/00 (2006.01)
A61F 6/04 (2006.01)
A61L 29/00 (2006.01)
C08J 9/30 (2006.01)
C08L 7/00 (2006.01)

[45] 授权公告日 2009年5月13日

[11] 授权公告号 CN 100487001C

[22] 申请日 2005.3.22

[21] 申请号 200580013284.7

[30] 优先权

[32] 2004.3.24 [33] JP [31] 086967/2004

[86] 国际申请 PCT/JP2005/005657 2005.3.22

[87] 国际公布 WO2005/090412 日 2005.9.29

[85] 进入国家阶段日期 2006.10.26

[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

[56] 参考文献

US5910567A 1999.6.8

JP200320301A 2003.1.24

CN1353116A 2002.6.12

US5908893A 1999.6.1

审查员 赵昌盛

[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

代理人 王 健

权利要求书 1 页 说明书 13 页 附图 5 页

[54] 发明名称

除去了蛋白质的天然橡胶胶乳、其制造方法
及其用途

[57] 摘要

基本上不含有采用 SDS - PAGE 法分析时的
14、31 和 45kDa 的各条带所确定的蛋白质的天然橡
胶胶乳, 以及在表面活性剂的存在下使用碱金属氢
氧化物对天然橡胶胶乳进行皂化从而制造如上所述
的天然橡胶胶乳的方法。上述天然橡胶胶乳由于基
本上不含有作为导致 I 型过敏反应出现的原因物质
的如上所述的蛋白质, 故适合用于制造导管、橡胶
手套、避孕套、发泡体等制品。

1. 天然橡胶胶乳，其特征在于：基本上不含有采用 SDS-PAGE 法分析时的 14、31 和 45kDa 的各条带所确定的蛋白质；氮含量相对于胶乳中所含的橡胶成分为 0.02 ~ 0.3 重量%。

2. 权利要求 1 所述的天然橡胶胶乳的制造方法，其特征在于：在表面活性剂的存在下使用碱金属氢氧化物对天然橡胶胶乳进行皂化。

3. 使用权利要求 1 的天然橡胶胶乳制造的橡胶手套、导管、避孕套或发泡体。

除去了蛋白质的天然橡胶胶乳、其制造方法及其用途

技术领域

本发明涉及除去了蛋白质的天然橡胶胶乳、其制造方法及用途。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胶乳、其制造方法及其用途。

背景技术

迄今，汽车用轮胎、飞机用轮胎、皮带等工业用制品中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（绉片橡胶或烟片橡胶）。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。另外，由天然橡胶胶乳本身还制造许多的工业制品。例如，用于制造玩具用气球、橡胶手套或者导管或避孕套等医疗用品、发泡体（泡沫橡胶）、橡胶丝、橡胶管、胶粘剂、纸加工用涂布剂等。

天然橡胶的新鲜胶乳除了约 28~30%（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为社会性问题，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的蛋白质。

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、或（iii）使用碱进行处理的方法。然而，在采用这些方法除去了蛋白质的胶乳中仍含有相当多的氮成分，耐过敏性仍不充分。

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，天然橡胶中的蛋白质存在于胶乳的浆液（胶浆）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，此外用通常的蛋白质分解酶难以完全除去蛋白质。

因此，离心分离胶乳的方法（i）虽然能够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）虽然能够利用蛋白质分解酶某种程度地分解橡胶粒子表面的蛋白质，但不充分而残留微量的蛋白质，以及不能完全从胶乳中除去使用的蛋白质分解酶，担心会残留有可能成为某些变应原的蛋白质。此外使用碱进行处理的方法（iii）虽然能够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，故难于在胶乳的状态下稳定地进行这些反应。

鉴于所述状况，本发明人反复潜心研究的结果，发现了使作为蛋白质含有率指标的含氮率降低到 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 到 2 次浓缩和洗涤的方法。采用这种方法凝固该天然橡胶胶乳而得到的天然橡胶的含氮率是 0.02%以下。该事实是指这种胶乳的乳油（cream）相中含的橡胶按固体成分换算含有 0.02%以下的氮成分。因此，由于使用表面活性剂和蛋白质分解酶处理天然橡胶胶乳、采用离心分离进行了浓缩和洗涤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胶乳制作的手套减少了过敏反应的出现。

然而，由采用这种脱蛋白质的方法制得的低蛋白质的天然橡胶胶乳制作的橡胶手套，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（参照 R. Hayakawa 等，*Environ. Dermatol.*, 6, 10 (1999)）。

发明内容

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,根据该查明的事实提供除去了该原因物质的天然橡胶胶乳。

本发明另外的目的在于提供本发明的上述天然橡胶胶乳在工业上有利的制造方法。

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导管、橡胶手套、避孕套、发泡体等制品。

本发明的其他目的与优点由以下的说明看出。

第 1、根据本发明,本发明的上述目的与优点通过具有如下特征的天然橡胶胶乳实现:基本上不含有采用 SDS-PAGE 法分析时的 14、31 和 45kDa 各条带所确定的蛋白质。

第 2、根据本发明,本发明的上述目的与优点通过具有如下特征的本发明的天然橡胶胶乳的制造方法实现:在表面活性剂的存在下利用碱金属氢氧化物对天然橡胶胶乳进行皂化。

第 3、根据本发明,通过使用本发明的上述天然橡胶胶乳制造的导管、橡胶手套、避孕套或发泡体实现本发明的上述目的与优点。

附图说明

图 1 表示实施例 1 的皂化天然橡胶胶乳的 SDS-PAGE 测定结果。

图 2 表示新鲜天然橡胶胶乳的 SDS-PAGE 测定结果。

图 3 表示使用蛋白质分解酶脱蛋白质后的天然橡胶胶乳的乳油相的 SDS-PAGE 测定结果。

图 4 表示实施例 2~4 中制得的皂化天然橡胶胶乳的乳油相的 SDS-PAGE 测定结果。

图 5 表示由皂化天然橡胶胶乳制作的手套的一部分(图 5 的 1)与由脱蛋白质后的天然橡胶胶乳制作的手套的一部分(图 5 的 2)。

具体实施方式

以下,对本发明进行详述。首先,对本发明的天然橡胶胶乳的制造方法进行说明。采集的新鲜天然橡胶胶乳是约 30%DRC(干橡胶含量)

的浓度。向该胶乳中加入表面活性剂，在一定的条件下与碱金属氢氧化物反应，将蛋白质水解，然后采用离心分离浓缩到约 60%DRC（将该过程表现为浓缩、洗涤），制造用于制造各种工业制品的胶乳，用于销售或工业上的原料。

本发明者已经提出的使用蛋白质分解酶制造低含氮天然橡胶胶乳的方法，需要使用 10%DRC 左右浓度的胶乳进行胶乳与蛋白质分解酶的反应，在这点上与本发明大不相同，从制造工艺上看本方法更优异。此外，除去特定分子量蛋白质的程度也是本方法远为优异。

以下，对本发明的制造方法进行说明。

本发明的天然橡胶胶乳的制造方法通过在选自阳离子表面活性剂、阴离子表面活性剂和非离子表面活性剂的至少 1 种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，例如采用离心分离对采用皂化而脱离的蛋白质进行脱离、洗涤而实施。

使用碱金属氢氧化物将天然橡胶胶乳皂化时，如上所述通过使用阳离子表面活性剂、阴离子表面活性剂或非离子表面活性剂能够防止胶乳的凝固。但优选使用非离子表面活性剂和/或阴离子表面活性剂。

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、烷基多聚糖苷系等。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。

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。

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。

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、甘油单脂肪酸酯、甘油二脂肪酸酯、聚甘油脂肪酸酯等。另外，也可以使用它们的聚环氧烷烃加成物，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。

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，也可以使用它们的聚环氧烷烃加成物。

作为烷基多聚糖苷系非离子表面活性剂，例如可举出烷基葡糖苷、烷基多聚葡糖苷、聚氧化烯烷基葡糖苷、聚氧化烯烷基多聚葡糖苷等。另外，也可以使用它们的聚环氧烷烃加成物。

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。

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} 亚烷基的基团，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。

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。

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 时难以分散在水中。

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。

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，可举出金属盐例如 Na、K、Ca、Mg、Zn 盐等，铵盐，胺盐例如三乙醇胺盐等。

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，可举出金属盐例如 Na、K、Ca、

Mg、Zn 盐等，铵盐，胺盐例如三乙醇胺盐等等。

上述表面活性剂的使用量，相对于橡胶胶乳优选按 0.01 ~ 5.0% (w/v) 的比例添加，更优选的范围是 0.03 ~ 3.0%，特别优选是 0.05 ~ 2.0%。低于下限时表面活性剂的作用不充分，大于上限时造成浪费。

表面活性剂，在浓缩天然橡胶胶乳后，为了在保存天然橡胶胶乳时提高稳定性，可以追补添加所需量。

另外，作为碱金属氢氧化物，优选使用例如氢氧化钠、氢氧化钾。碱金属氢氧化物的使用量相对于橡胶胶乳优选 0.1 ~ 10% (w/v) 的量，低于 0.1% 时反应时间太长，大于 10% 时有容易引起凝固反应的倾向。更优选的量是 0.3 ~ 8%。

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。

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℃ ~ 90℃，更优选是 20℃ ~ 70℃。

反应后将该脱蛋白质天然橡胶胶乳浓缩到 50 ~ 70% 左右。通过该过程，水解了的蛋白质可溶于水，浓缩的程度越高则越多地转移到浆液中而从胶乳中除去。浓缩方法无特殊限制，可以采用加热浓缩、离心分离、透析、超过滤等方法。可以根据需要将该浓缩的天然橡胶胶乳再一次稀释到 10 几% 左右，通过进一步浓缩从而充分地除去残留的蛋白质分解物而得到精制天然橡胶胶乳。而残留的水解了的蛋白质通常制品化时并不特别需要特殊的处置。在这些过程中必须充分确保天然橡胶胶乳的稳定性，这意味着所使用的表面活性剂的种类和量是重要的因素。通常，作为表示市售的天然橡胶胶乳的稳定性的指标，有 MST 值 (Mechanical stability time-ASTM D1076-97)，皂化天然橡胶胶乳作为商品，也必须具有与天然橡胶胶乳的 MST 同等或更高的 MST，因此表面活性剂的种类与量的选择非常重要。

按上述本发明方法制造的蛋白质被分解了的天然橡胶胶乳，其特

征是，基本上不含有采用 SDS-PAGE (SDS-聚丙烯酰胺凝胶电泳法) 分析时由 14、31 和 45kDa 的各条带所确定的蛋白质，这点与以往公知的氮含量减少的天然橡胶胶乳不同。

其中，天然橡胶胶乳中不含有特定的蛋白质，这意味着以下的意义。即，使用 SDS 水溶液 (十二烷基硫酸钠) 抽提该天然橡胶胶乳，使用截止分子量 3.5kDa 的膜透析抽提液，向透析液中加入含 10% 三氯醋酸的丙酮而使蛋白质沉淀，用离心分离收集该沉淀并用丙酮洗涤后，溶解于尿素水溶液中，形成相当于浓缩 6 倍的抽提液，使用 SDS-PAGE (聚丙烯酰胺凝胶电泳) 进行测定，没有检测出蛋白质。

即，在用作为以往的方法的使用表面活性剂和蛋白质分解酶处理来制造的氮含量减少的天然橡胶胶乳中，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胶乳采用 SDS-PAGE 法进行分析时，14、31 和 45kDa 的各条带均基本上或完全消失，而按上述以往方法得到的天然橡胶胶乳虽然极少但仍存在上述条带。另外，对采用上述以往方法的蛋白质分解酶处理的天然橡胶胶乳进行离心分离时，其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。

另外，根据本发明者们研究，即使略多地含有氮成分，但只要是在采用 SDS-PAGE 法分析时基本上均不存在 14、31 和 45kDa 的各条带的天然橡胶胶乳，则判明可以提供即使对 I 型过敏反应的患者也可毫无问题地安全使用的导管、橡胶手套、避孕套等。

提供与以往天然橡胶胶乳不同的如上述的本发明的天然橡胶胶乳，判明其依据在于：使用蛋白质分解酶实现了脱蛋白质的天然橡胶胶乳是通过使用蛋白质分解酶选择性地切断橡胶和蛋白质的一部分键来降低氮含量，而本发明采用使用了碱金属氢氧化物的皂化进行的脱

蛋白质是通过非选择性地且化学计量地切断橡胶和蛋白质的键，同时蛋白质本身也被水解而低分子量化。因此，本发明的天然橡胶胶乳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采用 SDS-PAGE 法分析时的 14、31 和 45kDa 的各条带的蛋白质。

另外判明，使用本胶乳制作橡胶手套时，能够制造非常光滑且手感好的品质优良的手套。这种手套品质与由新鲜天然橡胶胶乳制作的橡胶手套没有任何差别。然而，使用用蛋白质分解酶脱蛋白质后的天然橡胶胶乳制作的橡胶手套如图 5 所示产生虎皮条纹，这在品质上不优选，在这点上也是皂化天然橡胶胶乳化异。

以下举出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。

实施例

实施例 1

向调节到 30%DRC (干橡胶含量) 的新鲜胶乳 (简称 FL 胶乳) 1.9L 中，加入含 30g 氢氧化钠的 100mL 水溶液和作为非离子型表面活性剂的 Emulgen-70 (聚氧乙烯壬基苯基醚) 4g，在 70℃ 下进行 3 小时皂化反应。对该胶乳溶液以 13000rpm 进行 8 分钟离心分离，分离出乳油相后，向乳油相中加入水调节到 60%DRC。然后加入 0.5g 的月桂酸铵。

采用 SDS-PAGE 法测定存在于这样制得的皂化天然橡胶胶乳的乳油相和浆液相中的蛋白质。

乳油相中含有的蛋白质如下所述进行测定。

对 17g 的乳油相使用 2% 的 SDS 17mL 在室温下抽提 24 小时。使用截止分子量 3.5kDa 的透析膜对抽提液边冷水中搅拌边在室温下透析 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，采用离心分离收集沉淀，用丙酮洗涤后将其溶解于 8M 的尿素水溶液 50 μ L 中，成为相当于 6 倍浓缩的抽提液。把该液作为 SDS-PAGE 测定试料。再者，浆液相的蛋白质分析也同样地进行。把该测定结果示于图 1。图 1 中的泳道 1 是标准分子量标记物，泳道 2 是上述乳油相的测定结果，泳道 3 是上述浆液相的测定结果。为了进行比较，将

在同样的条件下离心分离新鲜天然橡胶胶乳得到的乳油相与浆液相的 SDS-PAGE 测定的结果示于图 2。另外，将新鲜天然橡胶胶乳调节到 10%DRC，再加入蛋白质分解酶 Alcalase 2.0T (NOVO Nordisk Bioindustry Co.) 和 1.0%SDS，在室温下反应 24 小时后以 15000rpm 离心分离，进行 2 次达到 60%DRC 的浓缩和洗涤。由该脱蛋白质天然橡胶胶乳中分离乳油相，进行 SDS-PAGE 测定。把测定结果示于图 3。

图 1 的泳道 2 (乳油相) 没有显示天然橡胶胶乳中的蛋白质特有的条带 (参照图 2 的泳道 3)，表明在该皂化天然橡胶胶乳的乳油相中不含有采用 SDS-PAGE 法测定的 14、31 和 45kDa 各条带所示的蛋白质。另外，图 1 的泳道 3 (浆液相) 在低分子量区域出现了条带，这意味着由于皂化反应天然橡胶胶乳中的蛋白质通过氢氧化钠的水解而分解成低分子量的蛋白质，在水中溶出。

图 3 中使用蛋白质分解酶脱蛋白质的天然橡胶胶乳的乳油相中虽然很少，但发现存在 31 和 45kDa 的各条带。

实施例 2~4

示出使天然橡胶胶乳的皂化条件变化的实施例

皂化条件示于表 1。除了皂化条件外采用与实施例 1 同样的条件进行实验。这些皂化天然橡胶胶乳的乳油相，SDS-PAGE 测定的结果均没有出现 14、31 和 45kDa 的各条带。

表 1

	皂化条件
实施例 2	NaOH 1%-70℃-1 小时
实施例 3	NaOH 2%-室温-5 小时
实施例 4	NaOH 3%-室温-2.5 小时

表中，皂化条件表示 NaOH 的浓度 (w/v%)、反应温度、反应时间。

将采用与实施例 1 同样的条件进行了所得胶乳的乳油相的 SDS-PAGE 测定的结果示于图 4。在实施例 2~4 的条件下完全没有出现 14、31、45kDa 的条带。可知采用这些皂化条件完全除去了这些蛋白

质。

图 4 中，泳道 1 是标准分子量标记物。泳道 2、3、4 依次分别是实施例 2、3、4 中皂化的天然橡胶胶乳的乳油相的 SDS-PAGE 测定图。

实施例 5~6

与实施例 1 同样地实施。不过使用表 2 的化合物代替 Emulgen-70 作为表面活性剂。结果可知任何一个实施例的胶乳通过 SDS-PAGE 测定都不含有 14、31 和 45kDa 的各条带的蛋白质。

表 2

实施例	产品名称	化学组成	14、31、45kDa 条带
5	Emal E 70C (阴离子表面活性剂)	聚氧乙烯十二烷基醚硫酸钠	无
6	Emulgen 105 (非离子表面活性剂)	聚氧乙烯十二烷基醚	无

实施例 7

实施皂化脱蛋白质天然橡胶胶乳 (SAP-NR) 的过敏反应试验。确认是否含有即时型的 I 型过敏反应抗原。

实验使用 FIT BIOTECH 公司制的 FIT Kit, 采用酶免疫测定法 (ELISA) 进行皂化天然橡胶胶乳的蛋白质的分析, 将结果示于表 3。

作为比较的对象, 天然橡胶胶乳 (FL-NR) 也在同样的条件下进行试验。

表 3

试样	采用 ELISA 测定法测定的蛋白质量 ($\mu\text{g/ml}$)				
	Hev b1	Hev b3	Hev b5	Hev b6.02	合计
FL-NR 乳油相	465	148	3.2	18	632.4
FL-NR 浆液相	604	42	111	679	838.4
SAP-NR 乳油相	ND	ND	ND	ND	ND
SAP-NR 浆液相	ND	ND	ND	ND	ND

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

结果确认通过皂化脱蛋白质的天然橡胶胶乳没有检测出蛋白质, 不必担心过敏反应。

实施例 8

天然橡胶胶乳在市场上作为胶乳进行交易, 胶乳的保存稳定性是重要的指标。示出本发明的胶乳稳定性测定的结果。天然橡胶胶乳皂化时使用 Emal E 70C 与 Emulgen-70 表面活性剂进行实验。

在调节到 30%DRC 的新鲜胶乳 (简称 FL 胶乳) 1.9L 中加入含 30g NaOH 的水溶液 100mL 和 4g 上述表面活性剂, 在 70℃ 进行 3 小时皂化反应。以 13000rpm 对该胶乳进行 8 分钟离心分离, 分离出乳油相后, 向乳油相中加入水调节到 60%DRC。向该胶乳中加入 0.5g 的月桂酸铵和 12g 的氨水 (28w/v%)。该胶乳的 ζ -电位 (mV) 在使用 Emal E 70C 时是 -44mV, Emulgen-70 时是 -44mV。再者, 天然橡胶胶乳的 ζ -电位是 -46mV, 确认皂化天然橡胶胶乳的胶体性质与天然橡胶胶乳没有任何差别。此外, 将该胶乳在室温下保存 13 天后, 测定 MST (机械稳定性试验-ASTM D1076-97), 其结果 Emal E 70C 时是 1230 秒, Emulgen x-70 时是 657 秒。高氨天然橡胶胶乳在相同保存条件下的 MST 是 520 秒, 确认皂化天然橡胶胶乳显示出比天然橡胶胶乳高的稳定性。

实施例 9

示出由皂化天然橡胶胶乳得到的硫化橡胶薄膜的性质。

研究由皂化天然橡胶胶乳制作的薄膜 (F-1) 及由具有表 4 所示组成的配合皂化天然橡胶胶乳制作的薄膜 (F-2) 的性质。与实施例 1 同样地制作皂化天然橡胶胶乳。

F-1 是将皂化天然橡胶胶乳浇铸在玻璃基板上制作薄膜。F-2 是将

按表 4 的配方配合的配合胶乳在室温下预硫化 2 天。将该配合胶乳浇铸在玻璃基板上，保存 2 天制作薄的薄膜。将干燥薄膜在 120℃ 下加热 15 分钟进行硫化。

将薄膜 F-1 与 F-2 的性质分别示于表 5 与表 6。

表 4

皂化天然橡胶胶乳 (35%DRC)	100phr
月桂酸钾 (10%)	0.1phr
氢氧化钾 (10%)	0.1phr
ZDBC (50%)	0.7phr
硫 (50%)	0.7phr
防老剂 (50%)	1.0phr
氧化钛 (50%)	0.8phr

注) ZDBC: 二丁基二硫代氨基甲酸锌

防老剂: Wingstay L

表 5

	F-1	由天然橡胶胶乳制作的薄膜
EP (ug/g)	2482	2458
生胶强度 (MPa)	0.85	0.90

表 6

	F-2	由天然橡胶胶乳制作的薄膜
EP (ug/g)	3474	3498
拉伸强度 (MPa)	21.28	20.56

EP: 可抽提的蛋白质 (Extractable Protein)

实施例 10

使用皂化天然橡胶胶乳制作橡胶手套。制作方法是将实施例 9 的配合胶乳 (F-2) 预硫化 2 天，将在凝固剂 (硝酸钙) 水溶液中浸渍 20 秒后在 100℃ 干燥的型模在前述硫化后的配合胶乳中浸渍 25 秒钟取

出，在 120℃进行 30 分钟热处理（后硫化）。水洗 30~60 秒钟从型模中取下。把制得的橡胶手套的照片示于图 5 的 1。为了进行对比，作为原料使用用蛋白质分解酶脱蛋白质的天然橡胶胶乳，将采用同样的方法制作的橡胶手套示于图 5 的 2 中。该手套上明显地发现虎皮条纹。

图1

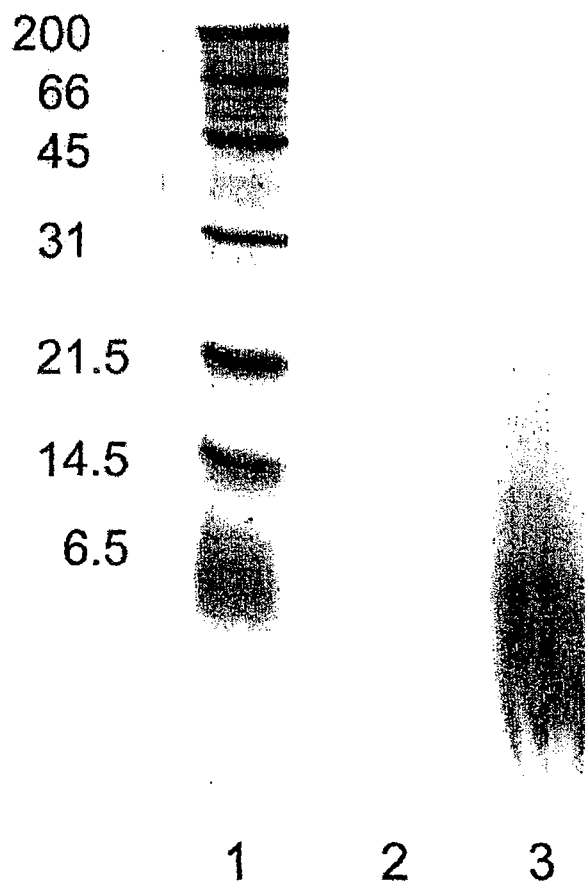


图 2

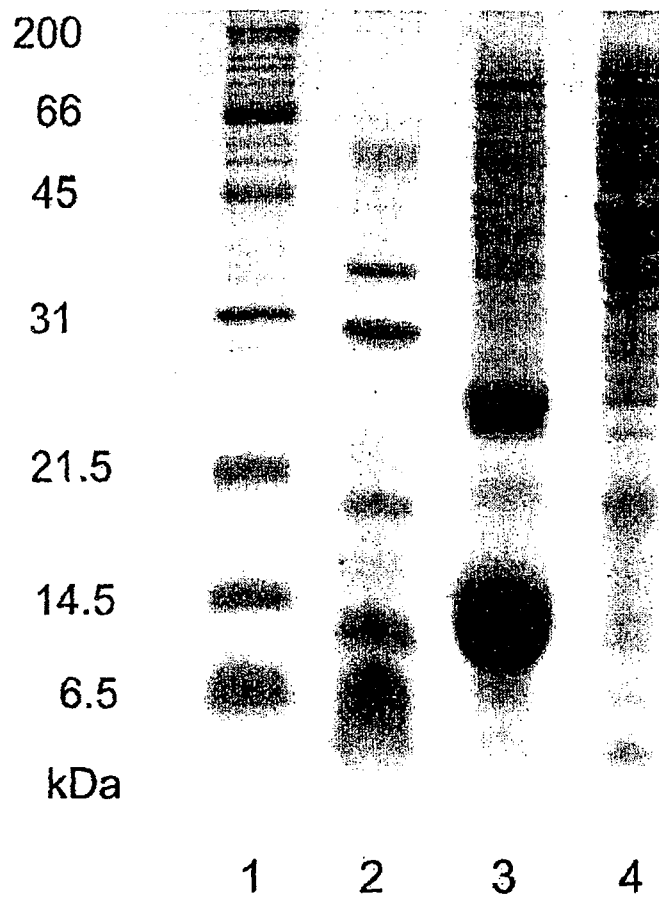


图 3

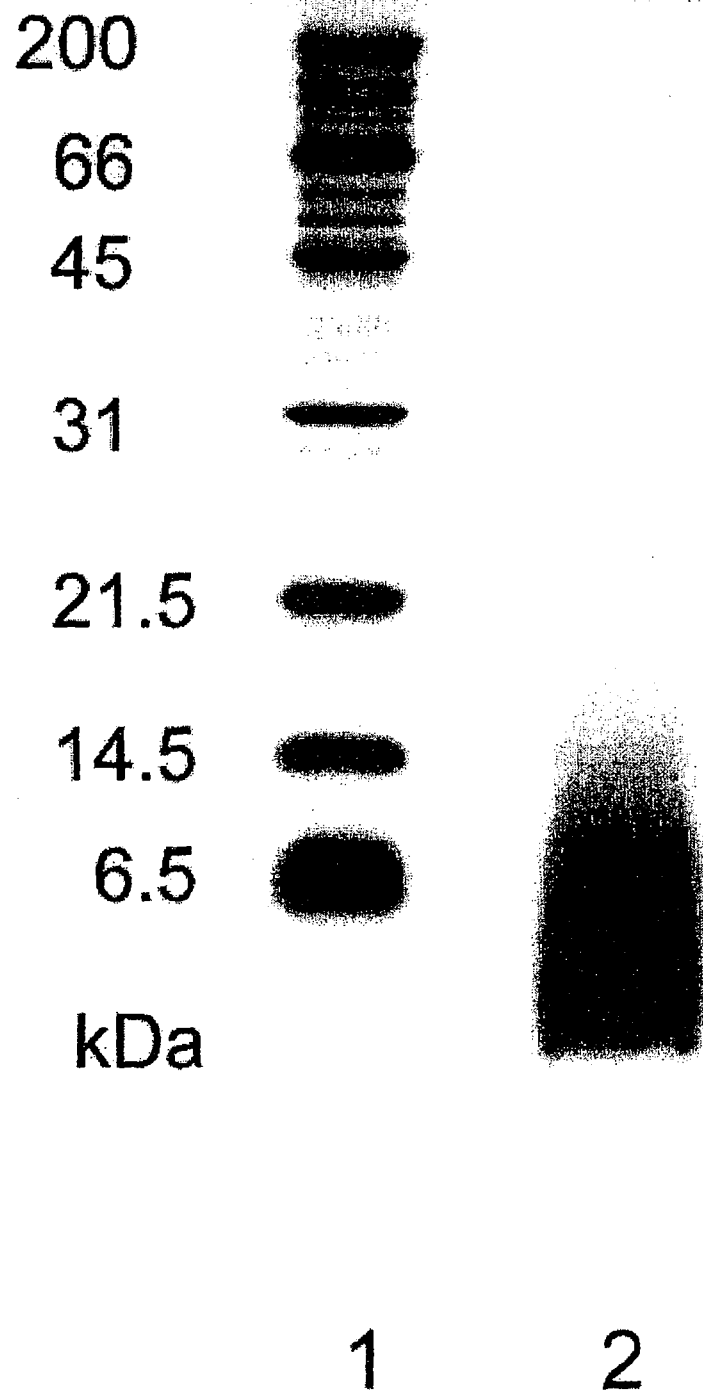


图 4

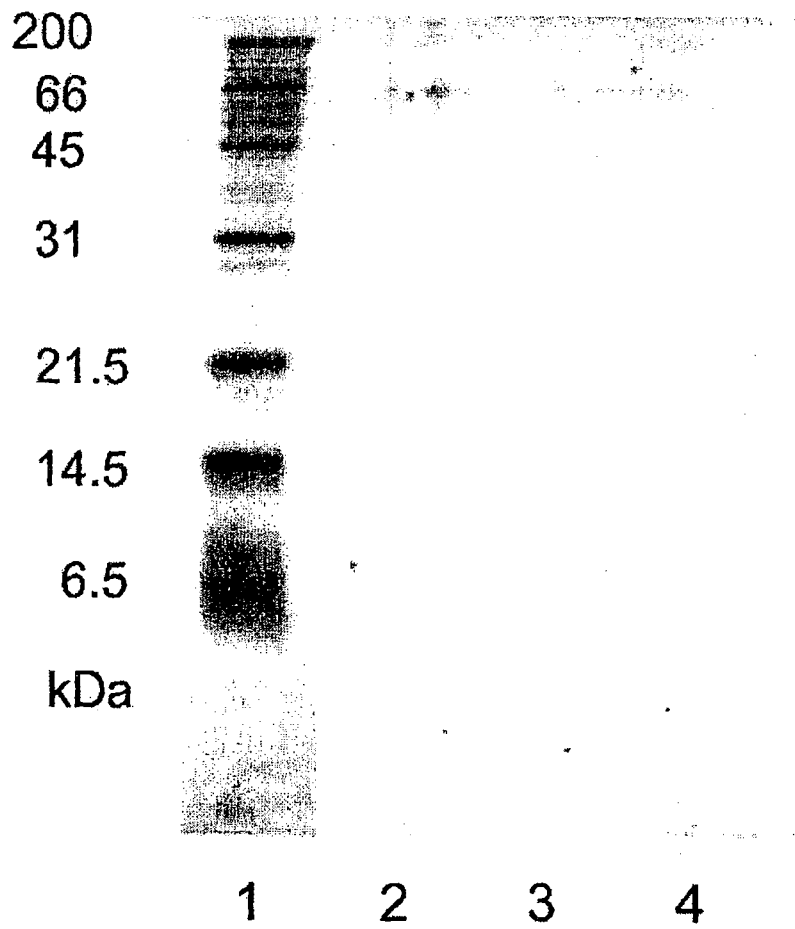


图5

