



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 107841010 B

(45)授权公告日 2020.09.04

(21)申请号 201610833898.X

(22)申请日 2016.09.20

(65)同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 107841010 A

(43)申请公布日 2018.03.27

(73)专利权人 中国石油天然气股份有限公司  
地址 100007 北京市东城区东直门北大街9  
号中国石油大厦

(72)发明人 艾纯金 邵卫 燕鹏华 付含琦  
朱晶 孟令坤 王卫东 龚光碧  
赵旭涛 梁滔 李树毅 陈建刚  
李晶 郑聚成 朱玲 刘鹏

(74)专利代理机构 北京律诚同业知识产权代理  
有限公司 11006  
代理人 高龙鑫 王玉双

(51)Int.Cl.

C08L 9/08(2006.01)

C08L 15/00(2006.01)

C08C 19/08(2006.01)

C08C 19/00(2006.01)

C08C 19/25(2006.01)

(56)对比文件

CN 103204959 A,2013.07.17

CN 102603928 A,2012.07.25

CN 105732690 A,2016.07.06

糊谷信三.用复分解催化剂促进橡胶化学反应.《橡胶参考资料》.1988,(第11期),

审查员 蔡蒙蒙

权利要求书2页 说明书10页

(54)发明名称

易加工补强型丁苯橡胶的制备方法

(57)摘要

本发明提供了易加工补强型丁苯橡胶的方法,首先将丁苯橡胶溶解于溶剂中配制成溶液,加入烯烃复分解催化剂和防焦型橡胶补强剂,反应后的胶液经溶剂脱出,得到补强型软化剂;将该软化剂在乳化剂作用下分散到水体形成乳液中,该乳液与丁苯胶乳混合后经凝聚、洗涤、干燥,制得易加工的补强型丁苯橡胶产品。该软化剂产品可降低基础胶门尼0.2-2.5单位/份,提高强度0.15MPa/份以上,延迟焦烧时间1-15s/份。

1. 一种易加工补强型丁苯橡胶的制备方法,具体步骤为:

1) 首先制备补强型软化剂,将丁苯橡胶溶解于溶剂中配制成浓度为1w%~50w%的溶液,以100质量份橡胶计,向溶液中加入0.1~1.0份烯烃复分解催化剂和1~50份防焦型橡胶补强剂,在15~50℃隔绝空气和水,反应0.5~5小时,反应后的胶液经溶剂脱出,得到补强型软化剂产品;所述的防焦型橡胶补强剂是由防焦剂和补强剂通过烯烃复分解反应制得,所述的防焦剂是含烯不饱和取代基的亚硝基化合物、有机酸类或硫代亚酰胺类物;所述的补强剂是含烯不饱和取代基的有机硅烷化合物;所述的防焦型橡胶补强剂的制备方法为:将防焦剂和补强剂以1:(0.1~5.0)摩尔比混合,用溶剂配制成1%~30%质量浓度的溶液,向溶液中加入占防焦剂和补强剂总物质的量的0.01~0.1%的烯烃复分解催化剂,隔绝空气和水,常温反应0.5~8h后,采用真空脱溶剂装置将溶剂脱出,制得防焦型橡胶补强剂;

2) 将制得的补强型软化剂产品与乳化剂、水混合,搅拌制成软化剂乳液;

3) 向凝聚釜中加入丁苯胶乳和软化剂乳液,搅拌,按照干基配比为100:(1~50)进行混合配成混合胶乳,在反应温度为10℃~80℃下,加入凝聚剂凝聚,经洗涤、离心脱水、干燥,制得易加工补强型丁苯橡胶。

2. 如权利要求1所述的易加工补强型丁苯橡胶的制备方法,其特征在于所述的丁苯橡胶溶解于溶剂中配制成浓度为5w%~15w%的溶液。

3. 如权利要求1所述的易加工补强型丁苯橡胶的制备方法,其特征在于在所述的补强型软化剂制备过程中,以100质量份橡胶计,加入0.1~0.3份烯烃复分解催化剂。

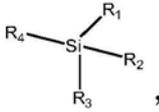
4. 如权利要求1所述的易加工补强型丁苯橡胶的制备方法,其特征在于在所述的补强型软化剂制备过程中,以100质量份橡胶计,加入10~30份防焦型橡胶补强剂。

5. 如权利要求1所述的易加工补强型丁苯橡胶的制备方法,其特征在于所述的溶剂为结构中不含烯的能够溶解丁苯橡胶的溶剂。

6. 如权利要求1所述的易加工补强型丁苯橡胶的制备方法,其特征在于所述的溶剂选自己烷、环己烷、甲苯或乙苯。

7. 如权利要求1所述的易加工补强型丁苯橡胶的制备方法,其特征在于所述的防焦剂选自N-亚硝基二(乙烯基苯)胺、N-亚硝基-苯乙烯基-β-萘胺、N-亚硝基-2-丙烯基-2,4-二甲基-1,2-二氢喹啉聚合物,乙烯基苯甲酸、乙烯基水杨酸、丁烯基水杨酸、乙烯基邻苯二甲酸、N-乙烯基环己基硫代邻苯二甲酰亚胺或N-丙烯基环己基硫代邻苯二甲酰亚胺。

8. 如权利要求1所述的易加工补强型丁苯橡胶的制备方法,其特征在于所述的补强剂

结构式为:  其中:R<sub>4</sub>为含有2~18个碳的不饱和烯烃脂肪族链段;R<sub>1</sub>、R<sub>3</sub>为含有1~

12个碳的烷氧基、6~12个碳的芳氧基或3~12个碳的硅氧基;R<sub>2</sub>为与R<sub>1</sub>相同的基团,或者为含有1~20个碳的饱和链段、含有3~8个碳的环烷基、或含有6~8个碳的芳香基。

9. 如权利要求8所述的易加工补强型丁苯橡胶的制备方法,其特征在于所述的补强剂结构式中所述R<sub>4</sub>选自乙烯基、丙烯基、异丙烯基、异戊烯基、3-戊烯基、6-辛烯基、三甲基乙烯基、1-庚烯基、甲基丙烯酰氧基丙基或甲基丙烯酰氧基。

10. 如权利要求8所述的易加工补强型丁苯橡胶的制备方法,其特征在于所述的补强剂结构式中所述R<sub>1</sub>、R<sub>3</sub>选自甲氧基、乙氧基、丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、正己氧基、正戊氧基、

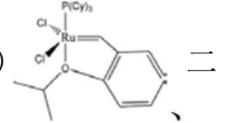
正庚氧基、异辛氧基、正壬氧基、苯氧基、氯苯氧基、烯丙氧基、苄氧基或三甲基硅氧基。

11. 如权利要求8所述的易加工补强型丁苯橡胶的制备方法,其特征在于所述的补强剂结构式中所述R<sub>2</sub>选自甲基、乙基、甲氧基或乙氧基。

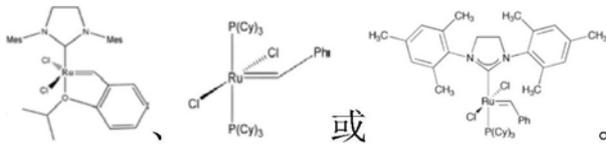
12. 如权利要求1或8所述的易加工补强型丁苯橡胶的制备方法,其特征在于所述的补强剂选自乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基二乙氧基-乙基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基二戊氧基-己基硅烷或异丙烯基二正丁氧基乙基硅烷。

13. 如权利要求1所述的易加工补强型丁苯橡胶的制备方法,其特征在于所述的烯烃复分解催化剂为具有烯烃复分解功能的金属卡宾类催化剂。

14. 如权利要求1所述的易加工补强型丁苯橡胶的制备方法,其特征在于所述的烯烃复分解催化剂选自二氯·(邻-异丙氧基苯亚甲基)·(三环己基膦)合钌(II)



或二氯·[邻-异丙氧基苯亚甲基]·[1,3-双(2,4,6-三甲基苯基)-2-咪唑啉亚基]合钌



15. 如权利要求1所述的易加工补强型丁苯橡胶的制备方法,其特征在于所述的乳化剂选自饱和的或不饱和的脂肪酸皂或松香酸皂,用量为100份补强型软化剂产品中加入0.1~20份。

16. 如权利要求1所述的易加工补强型丁苯橡胶的制备方法,其特征在于所述的凝聚剂选自CaCl<sub>2</sub>、MgSO<sub>4</sub>、MgCl<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>、FeCl<sub>3</sub>、CuCl<sub>2</sub>或Ca(HSO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>中的一种或其混合物,其用量为100份丁苯胶乳中加入1~25份。

17. 如权利要求1所述的易加工补强型丁苯橡胶的制备方法,其特征在于第3)步中丁苯胶乳和软化剂乳液的干基配比为100:10~30。

## 易加工补强型丁苯橡胶的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种丁苯橡胶的制备方法,具体是一种易加工的补强型的丁苯橡胶的制备方法。

### 背景技术

[0002] 乳液聚合丁苯橡胶生胶门尼粘度一般为40-130ML<sub>1+4</sub><sup>100°C</sup>,混炼胶门尼一般要求低于90ML<sub>1+4</sub><sup>100°C</sup>;生胶强度较低,一般只有5.5±0.5MPa,其强度的提高主要靠后加工过程的补强剂予以提高,一般可达21.5-24.5MPa。补强剂主要有炭黑、白炭黑、纳米碳酸钙以及蒙脱土等无机粉体,无机粉体自团聚比较严重,要实现其与橡胶的混合需要较高的能量,一般需要在开炼机或密炼机上进行长时间的反复捏合和混炼。开炼或密炼工序中,一般都需要加入一定量的软化剂。通常是种能使胶料具有一定柔软性的低分子物质,它们能增加胶料的可塑性,流动性,粘着性,以便于压型和成型等工艺操作。以及有助于粉末状配合剂分散和降低混炼温度,提高橡胶的可加工性。

[0003] 橡胶加工中使用最多的软化剂是石油系软化剂,CN201410018005.7提供一种抗湿滑橡胶软化剂及制备工艺,软化剂包含如下重量份数的原料:环烷油:70-90份,烯类混合树脂:10-30份,三氯化铝:0.1-1.0份。抗湿滑橡胶软化剂兼有了环保芳烃油与环保环烷油各项性能的优点,具有良好的抗湿滑性能,较低的滚动阻力,良好的耐磨性能。CN201110345185.6公开了一种橡胶软化剂及其制备方法,由下述重量份数的原料组成:10%-30%沥青,90%-70%环烷油;该沥青改性的橡胶软化剂,产品无毒,低于欧盟安全标准,填补了国内生产的空白,大大节省了国内轮胎生产企业的成本。专利报道的这类软化剂实际上是物理增塑剂,主要包括芳烃油、石蜡油、环烷油、重油、石蜡、凡士林、沥青、石油树脂等等,这类软化剂对橡胶仅有填充软化的效果,没有补强效果,且在产品使用过程中易发生析出。

[0004] 丁苯橡胶的门尼焦烧时间可以衡量胶料产生焦烧的难易,焦烧时间越长,则加工过程越不易发生早期硫化的现象。焦烧时间通常可以通过门尼粘度计来测定,为门尼粘度转矩达到10%所需的时间,用T10表示,在标准测试配方下丁苯橡胶的T10为2-3min。

### 发明内容

[0005] 本发明目的是提供一种易加工补强型丁苯橡胶的制备方法,具体步骤为:

[0006] 1) 首先制备补强型软化剂,将丁苯橡胶溶解于溶剂中配制1%w-50%w,优选为5%w~15%w的溶液,以100质量份橡胶计,向溶液中加入0.1-1.0份,优选为0.1-0.3份的烯烃复分解催化剂和1-50份,优选为10-30份防焦型橡胶补强剂,在15-50°C,优选为20-30°C隔绝空气和水,反应0.5-5小时,优选为1-2小时,反应后的胶液经溶剂脱出,得到Mn为3000-100000范围的补强型软化剂产品;所述的防焦型橡胶补强剂是由防焦剂和补强剂通过烯烃复分解反应制得,所述的防焦剂是含烯不饱和取代基的亚硝基化合物、有机酸类或硫代亚酰胺类物;所述的补强剂是含烯不饱和取代基的有机硅烷化合物。

[0007] 2) 将制得的补强型软化剂产品与乳化剂、水加入混合, 搅拌制成软化剂乳液;

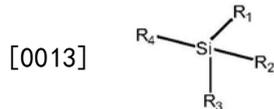
[0008] 3) 向凝聚釜中加入丁苯胶乳和软化剂乳液, 搅拌, 按照干基配比为100:(1~50) 进行混合配成混合胶乳, 优选配比为100:(10~30), 在反应温度为10℃~80℃下, 加入凝聚剂凝聚, 经洗涤、离心脱水、干燥, 制得易加工补强型丁苯橡胶。

[0009] 本发明所述的防焦型橡胶补强剂具体制备方法包括: 防焦剂和补强剂以1:(0.1~5.0) 摩尔比混合, 用溶剂配置成1%~30%质量浓度的溶液, 向溶液中加入占防焦剂和补强剂总物质的量的0.01~0.1%的烯烃复分解催化剂, 隔绝空气和水, 常温反应0.5~8h后, 采用真空脱溶剂装置将溶剂脱出, 制得防焦型橡胶补强剂。

[0010] 所述的防焦剂是含烯不饱和取代基的亚硝基化合物或有机酸类或硫代亚酰胺类物, 可以是N-亚硝基二(乙烯基苯)胺、N-亚硝基-苯乙烯基-β-萘胺、N-亚硝基-2-丙烯基-2,4-二甲基-1,2-二氢喹啉聚合物, 乙烯基苯甲酸、乙烯基水杨酸、丁烯基水杨酸、乙烯基邻苯二甲酸、N-乙烯基环己基硫代邻苯二甲酰亚胺、或N-丙烯基环己基硫代邻苯二甲酰亚胺等;

[0011] 本发明所述的溶剂优选为结构中不含烯的能够溶解丁苯橡胶的溶剂; 选自己烷、环己烷、甲苯、乙苯等。

[0012] 本发明所述的补强剂为含烯不饱和取代基的有机硅烷化合物其结构式为:



[0014] 其中:

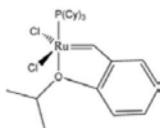
[0015] R<sub>4</sub>—含有2~18个碳的不饱和烯烃脂肪族链段, 可以是乙烯基、丙烯基、异丙烯基、异戊烯基、3-戊烯基、6-辛烯基、三甲基乙烯基、1-庚烯基、甲基丙烯酰氧基丙基、甲基丙烯酰氧基, 优选乙烯基;

[0016] R<sub>1</sub>、R<sub>3</sub>—含有1~12个碳的烷氧基, 6~12个碳的芳氧基, 3~12个碳的硅氧基, 可以是甲氧基、乙氧基、丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、正己氧基、正戊氧基、正庚氧基、异辛氧基、正壬氧基、苯氧基、氯苯氧基、烯丙氧基、苄氧基、三甲基硅氧基, 优选甲氧基, 乙氧基; R<sub>1</sub>和R<sub>3</sub>设定为含有烷氧基的目的是在丁苯橡胶加工时通过热和酸的作用使烷氧基水解, 从而在橡胶体系内形成-O-Si-空间网络结构, 从而对基质橡胶起到补强作用; 如果有机硅烷中只有一个烷氧基, 其水解之后则仅形成二聚体, 不能形成-O-Si-空间网络结构, 起不到补强的作用。

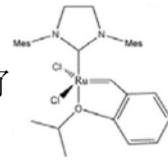
[0017] R<sub>2</sub>可以是和R<sub>1</sub>相同的基团, 还可以是含有1~20个碳的饱和链段, 含有3~8个碳的环烷基、或含有6~8个碳的芳香基; 优选甲基, 乙基, 甲氧基, 乙氧基。

[0018] 本发明所述的补强剂可以是乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基二乙氧基-乙基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基二戊氧基-己基硅烷、异丙烯基二正丁氧基乙基硅烷等。

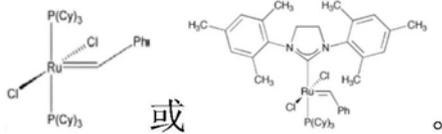
[0019] 本发明所述的烯烃复分解催化剂是一种钌卡宾络合物催化剂, 可以是二氯·(邻-

异丙氧基苯亚甲基)·(三环己基膦)合钌(II)  二氯·[邻-异丙氧基苯亚甲

基] • [1,3-双(2,4,6-三甲基苯基)-2-咪唑啉亚基]合钨 等具有相似功能的



Grubbs 系列催化剂或其他具有烯烃复分解功能的金属卡宾催化剂, 优选



[0020] 本发明对所采用的乳化剂和凝聚剂的种类和用量不做特殊限定, 采用本领域常用助剂及用量即可。如所述的乳化剂可以是饱和的或不饱和的脂肪酸皂、松香酸皂等阴离子型乳化剂; 其用量可以为100份补强型软化剂产品中加入0.1~20份, 优选为0.5~10份。

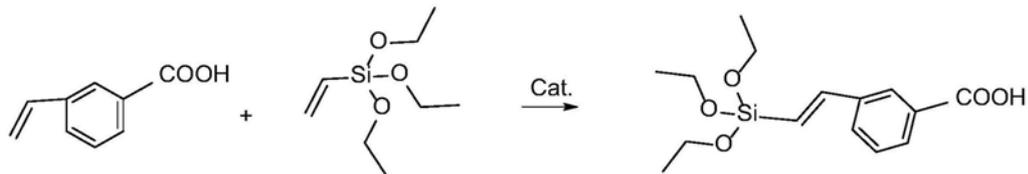
[0021] 本发明对所述的软化剂乳液配置过程中水的加入量也没有特殊要求, 只要能够使物料形成乳液状态即可, 水的加入量优选为100份补强型软化剂产品中加入50~500份水。

[0022] 本发明对所述的软化剂乳液配置过程的温度没有特殊限定, 只要在搅拌下能够形成乳液即可, 如温度可以优选为10~80℃。

[0023] 本发明所述的凝聚剂可以是CaCl<sub>2</sub>、MgSO<sub>4</sub>、MgCl<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>、FeCl<sub>3</sub>、CuCl<sub>2</sub>、Ca(HSO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>等可溶性金属盐类及其混合物。其用量最好为100份丁苯胶乳中加入1~25质量份凝聚剂, 优选为5~15份。

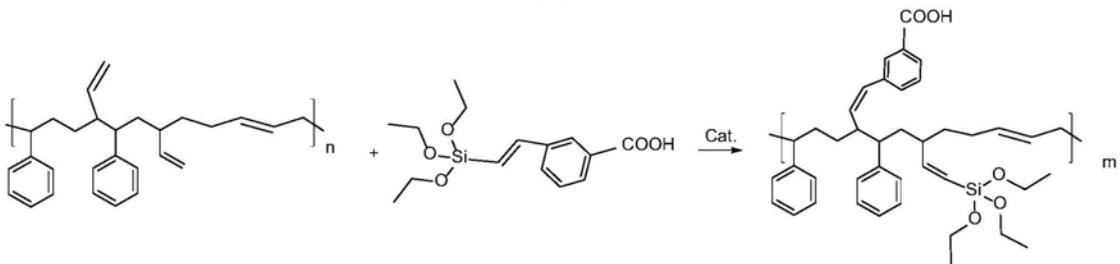
[0024] 本发明中未作特别说明的“份”均是指质量份。

[0025] 本发明依据的技术原理为:



式 (1)

[0026]



式 (2)

[0027] 式中n>m

[0028] 上述化学反应方程式(1)以乙烯基苯甲酸为防焦剂和乙烯基三乙氧基硅烷为补强剂进行烯烃复分解反应制得防焦型橡胶补强剂; 式(2)为丁苯橡胶在烯烃复分解催化剂作用下分子量降低, 同时与式(1)生成的防焦型橡胶补强剂发生反应在侧基上引入了补强基团和防焦基团。

[0029] 该软化剂为丁苯橡胶与防焦型橡胶补强剂复分解反应的产物, 与丁苯橡胶具有相似的组成, 因其低分子量对橡胶起到软化作用。通常橡胶加工配方中采用操作油为软化

剂,并加入补强剂、防焦剂等小分子助剂,该助剂极易被炭黑吸附到表面减低其作用效果。本方案将防焦剂、补强剂与软化剂化学键合,能够有效补强,并阻止橡胶的焦烧。

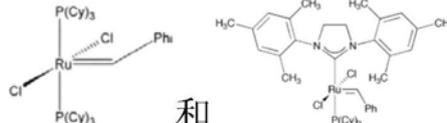
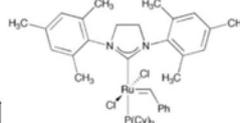
[0030] 本发明制备的易加工补强型丁苯橡胶,经测试,降低基础胶门尼0.2-2.5单位/份,提高强度0.15MPa/份以上,延迟焦烧时间1-15s/份。

### 具体实施方式

[0031] 本发明具体实施所需的原料助剂如下所述:

[0032] (1) 丁苯橡胶SBR1500、SBR1712,工业级,兰州石化分公司;

[0033] (2) 乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基乙基二乙氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷,试剂级,上海汇普硅氧烷有限公司;

[0034] (3) 烯烃复分解催化剂:  和  钉卡宾催化剂,500mg/

瓶,纯度 $\geq 98\%$ w,百灵威科技有限公司;

[0035] (4) 己烷、环己烷、甲苯、乙苯,工业级,兰州石化分公司;

[0036] (5) 脂肪酸钠、松香酸钠、脂肪酸钾、松香酸钾,工业级,兰州石化分公司;

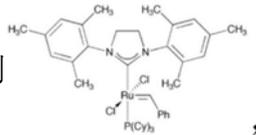
[0037] (6)  $\text{CaCl}_2$ 、 $\text{MgSO}_4$ 、 $\text{MgCl}_2$ 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ,工业级,兰州石化分公司;

[0038] (7) 2-乙烯基苯甲酸、3-乙烯基邻苯二甲酸,试剂级,甘肃银城助剂公司;

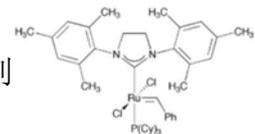
[0039] 将软化剂乳液与丁苯胶乳液相混炼,测试生胶门尼粘度、焦烧时间及橡胶力学性能;橡胶门尼粘度和焦烧时间按照GB/T 1232.1-2000测试,橡胶力学性能按照GB/T 528-2009测试,橡胶软化剂分子量采用GPC测试。

[0040] 实施例1:

[0041] 将防焦剂2-乙烯基苯甲酸和补强剂乙烯基三乙氧基硅烷以1.0:5.0摩尔比混合,用己烷溶剂配制成30%质量浓度的溶液,向溶液中加入占防焦剂和补强剂总物质的量的

0.1%的烯烃复分解催化剂  , 隔绝空气和水,常温反应8h后,采用真空脱溶剂装置将溶剂脱出,制得防焦橡胶补强剂1-1。

[0042] 将丁苯橡胶SBR1500溶解于己烷溶剂中配制1.5%w的溶液,以100质量份橡胶计,

加入0.13份的烯烃复分解催化剂  和1.9份防焦型橡胶补强剂1-1,在15.5

$^{\circ}\text{C}$ 隔绝空气和水,反应0.53小时,反应后的胶液经溶剂脱出,得到Mn为88000的补强型软化剂产品;

[0043] 将制得的补强型软化剂产品100质量份与0.15质量份乳化剂脂肪酸钠、55质量份脱盐水加入乳化器,控制温度为 $75^{\circ}\text{C}$ ,搅拌,制成软化剂乳液;

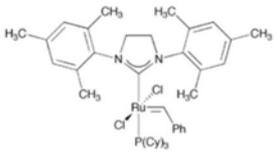
[0044] 向凝聚釜中加入胶乳和软化剂乳液,搅拌,按照干基的质量份配比为100:10进行混合配成混合胶乳,在反应温度为 $78^{\circ}\text{C}$ 下,加入20质量份凝聚剂 $\text{CaCl}_2$ 凝聚,经洗涤、离心脱

水、干燥,制得易加工补强型丁苯橡胶。

[0045] 经测试,门尼粘度由52降低至48,拉伸强度由25.3MPa提高到26.8MPa,焦烧时间由125s提高到189s。

[0046] 对比例1:

[0047] 与实施例1相比,其它条件相同,不同之处在于不加防焦型补强剂,具体为:将丁苯橡胶SBR1500溶解于己烷溶剂中配制1.5%w的溶液,以100质量份橡胶计,加入0.13份的烯

炔复分解催化剂  在15.5℃隔绝空气和水,反应0.53小时,反应后的胶

液经溶剂脱出,得到Mn为98000的补强型软化剂产品;

[0048] 将制得的补强型软化剂产品100份与0.15份乳化剂脂肪酸钠、55份脱盐水加入乳化器,控制温度为75℃,搅拌,制成软化剂乳液;

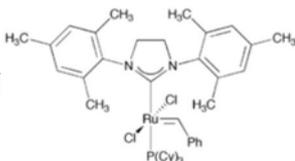
[0049] 向凝聚釜中加入胶乳和软化剂乳液,搅拌,按照干基的质量份配比为100:10进行混合配成混合胶乳,在反应温度为78℃下,加入20质量份凝聚剂CaCl<sub>2</sub>凝聚,经洗涤、离心脱水、干燥,制得易加工补强型丁苯橡胶。

[0050] 经测试,门尼粘度由52降低至50,拉伸强度为25.2MPa,没有提高,焦烧时间短至90s。

[0051] 实施例2:

[0052] 将防焦剂3-乙烯基邻苯二甲酸和补强剂乙烯基二乙氧基甲基硅烷以1.0:0.1摩尔比混合,用己烷溶剂配制成1%质量浓度的溶液,向溶液中加入占防焦剂和补强剂总物质的量的0.01%的烯炔复分解催化剂,隔绝空气和水,常温反应0.5h后,采用真空脱溶剂装置将溶剂脱出,制得防焦橡胶补强剂2-1。

[0053] 将丁苯橡胶SBR1500溶解于甲苯溶剂中配制10%w的溶液,以100质量份橡胶计,加

入0.98份的烯炔复分解催化剂  和48份防焦型橡胶补强剂2-1,在48.9

℃隔绝空气和水,反应4.5小时,反应后的胶液经溶剂脱出,得到Mn为3200的补强型软化剂产品;

[0054] 将制得的补强型软化剂产品100份与19份乳化剂脂肪酸钠、490份脱盐水加入乳化器,控制温度为50℃,搅拌,制成软化剂乳液;

[0055] 向凝聚釜中加入胶乳和软化剂乳液,搅拌,按照干基的质量份配比为100:50进行混合配成混合胶乳,在反应温度为55℃下,加入20质量份凝聚剂MgSO<sub>4</sub>凝聚,经洗涤、离心脱水、干燥,制得易加工补强型丁苯橡胶。

[0056] 经测试,门尼粘度由52降低至32,拉伸强度由25.3MPa提高到32.9MPa,焦烧时间由125s提高到143s。

[0057] 对比例2:

[0058] 与实施例2相比,其它条件相同,不同之处在于不加烯炔复分解催化剂,具体为:将防焦剂3-乙烯基邻苯二甲酸和补强剂乙烯基二乙氧基甲基硅烷以1.0:0.1摩尔比混合,用

己烷溶剂配制成1%质量浓度的溶液,隔绝空气和水,常温反应0.5h后,采用真空脱溶剂装置将溶剂脱出,制得防焦橡胶补强剂2-2。将丁苯橡胶SBR1500溶解于甲苯溶剂中配制10%w的溶液,以100质量份橡胶计,加入48份防焦型橡胶补强剂2-2,在48.9℃隔绝空气和水,反应4.5小时,反应后的胶液经溶剂脱出,得到Mn为170000的补强型软化剂产品;

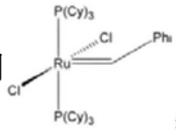
[0059] 将制得的补强型软化剂产品100份与19份乳化剂脂肪酸钠、490份脱盐水加入乳化器,控制温度为50℃,搅拌,制成软化剂乳液;

[0060] 向凝聚釜中加入胶乳和软化剂乳液,搅拌,按照干基的质量配比为100:50进行混合配成混合胶乳,在反应温度为55℃下,加入20质量份凝聚剂MgSO<sub>4</sub>凝聚,经洗涤、离心脱水、干燥,制得易加工补强型丁苯橡胶。

[0061] 经测试,门尼粘度为52,没有降低,拉伸强度由25.3MPa提高到26.5MPa,焦烧时间由125s提高到129s。

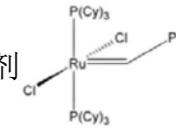
[0062] 实施例3:

[0063] 将防焦剂3-乙基邻苯二甲酸和补强剂乙基三甲氧基硅烷以1.0:4.0摩尔比混合,用己烷溶剂配制成10%质量浓度的溶液,向溶液中加入占防焦剂和补强剂总物质的量

的0.09%的烯烃复分解催化剂  隔绝空气和水,常温反应4.5h后,采用真空脱溶

剂装置将溶剂脱出,制得防焦橡胶补强剂3-1。

[0064] 将丁苯橡胶SBR1712溶解于环己烷溶剂中配制25%w的溶液,以100质量份橡胶计,

加入0.4份的烯烃复分解催化剂  和25份防焦型橡胶补强剂3-1,在25℃隔绝空气

和水,反应2.5小时,反应后的胶液经溶剂脱出,得到Mn为58000的补强型软化剂产品;

[0065] 将制得的补强型软化剂产品100份与10份乳化剂松香酸钠、250份脱盐水加入乳化器,控制温度为40℃,搅拌,制成软化剂乳液;

[0066] 向凝聚釜中加入胶乳和软化剂乳液,搅拌,按照干基的质量份配比为100:25进行混合配成混合胶乳,在反应温度为55℃下,加入20质量份凝聚剂MgSO<sub>4</sub>凝聚,经洗涤、离心脱水、干燥,制得易加工补强型丁苯橡胶。

[0067] 经测试,门尼粘度由120降低为90,拉伸强度由26.3MPa提高到27.5MPa,焦烧时间由125s提高到212s。

[0068] 对比例3:

[0069] 与实施例3相比,其它条件相同,不同之处在于采用芳烃油作为软化剂,具体为:将该芳烃油软化剂100份与10份松香酸钠乳化剂、250份脱盐水加入乳化器,控制温度为40℃,搅拌,制成软化剂乳液;

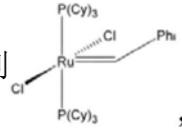
[0070] 向凝聚釜中加入胶乳和软化剂乳液,按照干基的质量份配比为100:25进行混合配成混合胶乳,在反应温度为55℃下,加入20质量份凝聚剂MgSO<sub>4</sub>凝聚,经洗涤、离心脱水、干燥,制得易加工补强型丁苯橡胶。

[0071] 经测试,门尼粘度由120降低为80,拉伸强度由26.3MPa降低至23.5MPa,焦烧时间为130s。

[0072] 实施例4:

[0073] 将防焦剂2-乙烯基苯甲酸和补强剂乙烯基二戊氧基-己基硅烷以1.0:3.0摩尔比混合,用己烷溶剂配制成15%质量浓度的溶液,向溶液中加入占防焦剂和补强剂总物质的

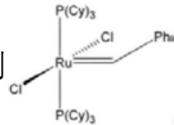
量的0.029%的烯烃复分解催化剂



隔绝空气和水,常温反应4.8h后,采用真空

脱溶剂装置将溶剂脱出,制得防焦橡胶补强剂4-1。

[0074] 将丁苯橡胶SBR1712溶解于乙苯溶剂中配制45%w的溶液,以100质量份橡胶计,加入0.5份的烯烃复分解催化剂



和1.1份防焦型橡胶补强剂4-1,在15℃隔绝空气

和水,反应4.9小时,反应后的胶液经溶剂脱出,得到Mn为40000的补强型软化剂产品;

[0075] 将制得的补强型软化剂产品100份与18份乳化剂松香酸钾、450份脱盐水加入乳化器,控制温度为60℃,搅拌,制成软化剂乳液;

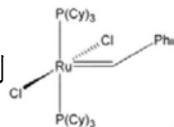
[0076] 向凝聚釜中加入胶乳和软化剂乳液,搅拌,按照干基的质量份配比为100:40进行混合配成混合胶乳,在反应温度为30℃下,加入15质量份凝聚剂 $Al_2(SO_4)_3$ 凝聚,经洗涤、离心脱水、干燥,制得易加工补强型丁苯橡胶。

[0077] 经测试,门尼粘度由120降低为55,拉伸强度由26.3MPa提高到27.9MPa,焦烧时间由125s提高到194s。

[0078] 对比例4:

[0079] 与实施例4相比,其它条件相同,不同之处在于采用补强剂乙烯基戊氧基-二己基硅烷,仅含有一个硅氧烷,具体为:将防焦剂2-乙烯基苯甲酸和补强剂乙烯基戊氧基-二己基硅烷以1.0:3.0摩尔比混合,用己烷溶剂配制成15%质量浓度的溶液,向溶液中加入占防焦剂和补强剂总物质的量的0.029%的烯烃复分解催化剂,隔绝空气和水,常温反应4.8h后,采用真空脱溶剂装置将溶剂脱出,制得防焦橡胶补强剂4-2。

[0080] 将丁苯橡胶SBR1712溶解于乙苯溶剂中配制45%w的溶液,以100质量份橡胶计,加入0.5份的烯烃复分解催化剂



和1.1份防焦型橡胶补强剂4-2,在15℃隔绝空气

和水,反应4.9小时,反应后的胶液经溶剂脱出,得到Mn为58000的补强型软化剂产品;

[0081] 将制得的补强型软化剂产品100份与18份乳化剂松香酸钾、450份脱盐水加入乳化器,控制温度为60℃,搅拌,制成软化剂乳液;

[0082] 向凝聚釜中加入胶乳和软化剂乳液,搅拌,按照干基的质量份配比为100:40进行混合配成混合胶乳,在反应温度为30℃下,加入15质量份凝聚剂 $Al_2(SO_4)_3$ 凝聚,经洗涤、离心脱水、干燥,制得易加工补强型丁苯橡胶。

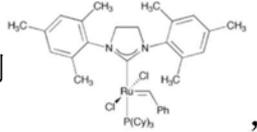
[0083] 经测试,门尼粘度由120降低为78,拉伸强度由26.3MPa提高到26.4MPa,没有明显变化,焦烧时间由125s提高到196s。

[0084] 实施例5:

[0085] 将防焦剂2-乙烯基苯甲酸和补强剂乙烯基乙基二乙氧基硅烷以1.0:3.7摩尔比混

合,用己烷溶剂配制成19%质量浓度的溶液,向溶液中加入占防焦剂和补强剂总物质的量

的0.05%的烯炔复分解催化剂

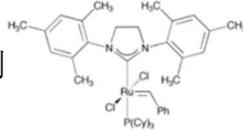


隔绝空气和水,常温反应7h后,采用真空

脱溶剂装置将溶剂脱出,制得防焦橡胶补强剂5-1。

[0086] 将丁苯橡胶SBR1500溶解于己烷溶剂中配制37.5%w的溶液,以100质量份橡胶计,

加入0.18份的烯炔复分解催化剂



和12份防焦型橡胶补强剂5-1,在35℃隔

绝空气和水,反应4小时,反应后的胶液经溶剂脱出,得到Mn为91000的补强型软化剂产品;

[0087] 将制得的补强型软化剂产品100份与0.5份乳化剂脂肪酸钾,400份脱盐水加入乳化器,控制温度为15℃,搅拌,制成软化剂乳液;

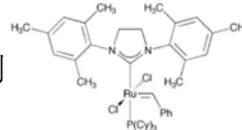
[0088] 向凝聚釜中加入胶乳和软化剂乳液,搅拌,按照干基的质量份配比为100:6.8进行混合配成混合胶乳,在反应温度为12℃下,加入1.5质量份凝聚剂 $A_{12}(SO_4)_3$ 凝聚,经洗涤、离心脱水、干燥,制得易加工补强型丁苯橡胶。

[0089] 经测试,门尼粘度由52降低至45,拉伸强度由25.3MPa提高到28.4MPa,焦烧时间由125s提高到174s。

[0090] 对比例5:

[0091] 与实施例5相比,其它条件相同,不同之处在于采用补强剂和防焦剂在液相混炼工序中加入,具体为:将丁苯橡胶SBR1500溶解于己烷溶剂中配制37.5%w的溶液,以100质量

份橡胶计,加入0.18份的烯炔复分解催化剂



在35℃隔绝空气和水,反应4

小时,反应后的胶液经溶剂脱出,得到Mn为101000的补强型软化剂产品;

[0092] 将制得的补强型软化剂产品100份和12份橡胶补强剂乙烯基乙基二乙氧基硅烷和12份防焦剂2-乙烯基苯甲酸与0.5份乳化剂脂肪酸钾,400份脱盐水加入乳化器,控制温度为15℃,搅拌,制成软化剂乳液;

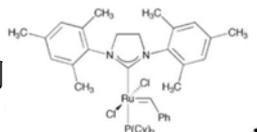
[0093] 向凝聚釜中加入胶乳和软化剂乳液,搅拌,按照干基的质量份配比为100:6.8进行混合配成混合胶乳,在反应温度为12℃下,加入1.5质量份凝聚剂 $A_{12}(SO_4)_3$ 凝聚,经洗涤、离心脱水、干燥,制得易加工补强型丁苯橡胶。

[0094] 经测试,门尼粘度由52降低至50,拉伸强度由25.3MPa提高到25.8MPa,强度略有提高,焦烧时间由125s提高到134s。

[0095] 实施例6:

[0096] 将防焦剂2-乙烯基苯甲酸和补强剂乙烯基乙基二乙氧基硅烷以1.0:4.5摩尔比混合,用己烷溶剂配制成25%质量浓度的溶液,向溶液中加入占防焦剂和补强剂总物质的量

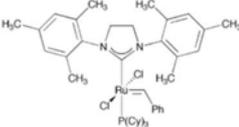
的0.06%的烯炔复分解催化剂



隔绝空气和水,常温反应4h后,采用真空

脱溶剂装置将溶剂脱出,制得防焦橡胶补强剂6-1。

[0097] 将丁苯橡胶SBR1500溶解于环己烷溶剂中配制20%w的溶液,以100质量份橡胶计,

加入0.9份的烯炔复分解催化剂  和38份防焦型橡胶补强剂6-1,在28℃隔

绝空气和水,反应3.2小时,反应后的胶液经溶剂脱出,得到Mn为6000的补强型软化剂产品;

[0098] 将制得的补强型软化剂产品100份与0.2份乳化剂脂肪酸钾,443份脱盐水加入乳化器,控制温度为78℃,搅拌,制成软化剂乳液;

[0099] 向凝聚釜中加入胶乳和软化剂乳液,搅拌,按照干基的质量份配比为100:1.3进行混合配成混合胶乳,在反应温度为35℃下,加入5.5质量份凝聚剂Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>凝聚,经洗涤、离心脱水、干燥,制得易加工补强型丁苯橡胶。

[0100] 经测试,门尼粘度由52降低至49.5,拉伸强度由25.3MPa提高到25.9MPa,焦烧时间由125s提高到184s。

[0101] 对比例6:

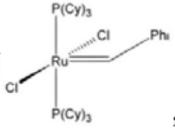
[0102] 与实施例6相比,其它条件相同,不同之处在于采用芳烃油作为软化剂,同时加入补强剂和防焦剂,具体为:将该芳烃油软化剂100份与0.2份乳化剂脂肪酸钾、443份脱盐水和相对于芳烃油质量为38份橡胶补强剂乙烯基乙基二乙氧基硅烷和1份防焦剂2-乙烯基苯甲酸,加入乳化器,控制温度为78℃,搅拌,制成软化剂乳液;

[0103] 向凝聚釜中加入胶乳和软化剂乳液,按照干基的质量份配比为100:1.3进行混合配成混合胶乳,反应温度为35℃,加入5.5质量份凝聚剂凝聚,经洗涤、离心脱水、干燥,制得易加工的高强度丁苯橡胶。

[0104] 经测试,门尼粘度由52降低至49,拉伸强度没有提高,焦烧时间由125s提高到274s。

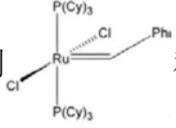
[0105] 实施例7:

[0106] 将防焦剂2-乙烯基苯甲酸和补强剂乙烯基乙基二乙氧基硅烷以1.0:4.5摩尔比混合,用己烷溶剂配置成25%质量浓度的溶液,向溶液中加入占防焦剂和补强剂总物质的量

的0.06%的烯炔复分解催化剂  隔绝空气和水,常温反应4h后,采用真空脱溶剂

装置将溶剂脱出,制得防焦型橡胶补强剂7-1。

[0107] 将丁苯橡胶SBR1500溶解于环己烷溶剂中配制18%w的溶液,以100质量份橡胶计,

加入0.95份的烯炔复分解催化剂  和43份防焦型橡胶补强剂7-1,在48℃隔绝空

气和水,反应3.5小时,反应后的胶液经溶剂脱出,得到Mn为5500的补强型软化剂产品;

[0108] 将制得的补强型软化剂产品100份与0.29份乳化剂脂肪酸钾,98份脱盐水加入乳化器,控制温度为63℃,搅拌,制成软化剂乳液;

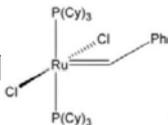
[0109] 向凝聚釜中加入胶乳和软化剂乳液,搅拌,按照干基的质量份配比为100:33进行混合配成混合胶乳,在反应温度为55℃下,加入21质量份凝聚剂Ca(HSO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>凝聚,经洗涤、离

心脱水、干燥,制得易加工补强型丁苯橡胶。

[0110] 经测试,门尼粘度由52降低至39,拉伸强度由25.3MPa提高到32.9MPa,焦烧时间由125s提高到194s。

[0111] 对比例7:

[0112] 与实施例7相比,其它条件相同,不同之处在于软化剂制备过程中先加入复分解催化剂反应完之后,再加入补强剂再反应一段时间,再加入防焦剂反应一段时间,具体为:将丁苯橡胶SBR1500溶解于环己烷溶剂中配制18%w的溶液,以100质量份橡胶计,加入0.95份

的烯烃复分解催化剂  48℃隔绝空气和水反应2h,再加入43份橡胶补强剂乙烯基

乙基二乙氧基硅烷,在48℃隔绝空气和水,反应1.5小时,再加入10份防焦剂2-乙烯基苯甲酸,在48℃隔绝空气和水,反应2小时,反应后的胶液经溶剂脱出,得到Mn为7500的补强型软化剂产品;

[0113] 将制得的补强型软化剂产品100份与0.29份乳化剂脂肪酸钾,98份脱盐水加入乳化器,控制温度为63℃,搅拌,制成软化剂乳液;

[0114] 向凝聚釜中加入胶乳和软化剂乳液,搅拌,按照干基的质量份配比为100:33进行混合配成混合胶乳,在反应温度为55℃下,加入21质量份凝聚剂Ca(HSO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>凝聚,经洗涤、离心脱水、干燥,制得易加工补强型丁苯橡胶。

[0115] 经测试,门尼粘度由52降低至49,拉伸强度由25.3MPa提高到27.9MPa,焦烧时间由125s提高到144s。