



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108203486 A

(43)申请公布日 2018.06.26

(21)申请号 201611187533.0

C08F 2/38(2006.01)

(22)申请日 2016.12.20

C08C 1/14(2006.01)

(71)申请人 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 殷兰 庞建勋 孙继德 王秀芝
李永茹 刘洪伟 侯军 石捷强
郭睿达

(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.

C08F 236/10(2006.01)

C08F 212/08(2006.01)

C08F 4/40(2006.01)

权利要求书1页 说明书9页

(54)发明名称

一种环保型充油丁苯橡胶的制备方法

(57)摘要

本发明提供了一种环保型充油丁苯橡胶的制备方法,包括以下步骤:(1)在氮气气氛中,依次加入软水、乳化剂、电解质、还原剂、叔十二碳硫醇、苯乙烯和丁二烯,将温度降至5℃~8℃时,加入引发剂过氧化氢对孟烷,当转化率达到60%时,加入终止剂D600终止反应,得到基础胶乳;所述终止剂D600包含的组分为:N-异丙基羟胺和四乙撑五胺;(2)将基础胶乳与填充油乳液掺混均匀后,加入到浓度为0.4%~0.6%的稀硫酸溶液中,搅拌,凝聚后,洗涤干燥,得到生胶成品。

1. 一种环保型充油丁苯橡胶的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 在氮气气氛中,依次加入软水、乳化剂、电解质、还原剂、叔十二碳硫醇、苯乙烯和丁二烯,将温度降至 $5^{\circ}\text{C}\sim 8^{\circ}\text{C}$ 时,加入引发剂过氧化氢对孟烷,当单体的转化率达到60%时,加入终止剂D600终止反应,得到基础胶乳;所述终止剂D600包含的组分为:N-异丙基羟胺和四乙撑五胺;

(2) 将基础胶乳与填充油乳液掺混均匀后,加入到浓度为 $0.4\%\sim 0.6\%$ 的稀硫酸溶液中,搅拌,凝聚后,洗涤干燥,得到生胶成品。

2. 根据权利要求1所述的环保型充油丁苯橡胶的制备方法,其特征在于,步骤(1)中,各聚合组分的重量份数为:

苯乙烯	47~53 份,
丁二烯	47~53 份,
乳化剂	3.5~5.0 份,
电解质	0.63~1.03 份,
过氧化氢对孟烷	0.02~0.1 份,
还原剂	0.065~0.085 份,
叔十二碳硫醇	0.07~0.14 份,
水	180~200 份,
终止剂 D600	0.35~0.5 份。

3. 根据权利要求1或2所述的环保型充油丁苯橡胶的制备方法,其特征在于,所述终止剂D600各组分的重量份数为:N-异丙基羟胺 $0.05\sim 0.1$ 份,四乙撑五胺 $0.3\sim 0.4$ 份。

4. 根据权利要求3所述的环保型充油丁苯橡胶的制备方法,其特征在于,将所述N-异丙基羟胺和四乙撑五胺加入搅拌釜,在搅拌条件下制得终止剂D600。

5. 根据权利要求1或2所述的环保型充油丁苯橡胶的制备方法,其特征在于,所述乳化剂为歧化松香酸钾皂,其重量份数为 $4.0\sim 5.0$ 份。

6. 根据权利要求1或2所述的环保型充油丁苯橡胶的制备方法,其特征在于,所述电解质包含的组分及重量份数为:磷酸 $0.2\sim 0.3$ 份,氢氧化钾 $0.3\sim 0.5$ 份,乙二胺四乙酸四钠盐 0.03 份和十二烷基苯磺酸钠 $0.1\sim 0.2$ 份。

7. 根据权利要求1或2所述的环保型充油丁苯橡胶的制备方法,其特征在于,所述还原剂包含的组分及重量份数为:硫酸亚铁 0.01 份,甲醛次硫酸氢钠 $0.03\sim 0.05$ 份和乙二胺四乙酸四钠盐 0.025 份。

8. 根据权利要求1所述的环保型充油丁苯橡胶的制备方法,其特征在于,步骤(2)中,搅拌的条件为:温度 $60^{\circ}\text{C}\sim 65^{\circ}\text{C}$ 、时间 $5\sim 10$ 分钟。

9. 根据权利要求1所述的环保型充油丁苯橡胶的制备方法,其特征在于,步骤(2)中,所述填充油乳液包含的组分及重量份数为:

TDAE环保芳烃油(或环烷烃油)	21.5~23.5份,
水	11.7~12.0份,
歧化松香酸钾皂	2.8~3.0份。

一种环保型充油丁苯橡胶的制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于合成橡胶生产技术领域,特别涉及一种改进的高结合苯乙烯环保型充油丁苯橡胶制备方法。

背景技术

[0002] 乳聚丁苯橡胶是全球产量最高、消费量最大的高合成橡胶品种,主要应用于汽车轮胎、工业传输带、胶管等领域。按其是否填充油品分类,乳聚丁苯橡胶可分为非充油系列产品和充油系列产品;按聚合物的结构分类,乳聚丁苯橡胶可分为苯乙烯含量为23.5%的高结构型和较高结合苯乙烯(31%,35%,40%)系列产品。

[0003] 随着世界各国环保意识的增强,一些国家和地区限制在橡胶制品中使用稠环芳烃化合物含量较高的高芳烃油及填充该类油的橡胶。欧盟关于在轮胎生产中禁用含过量稠环芳烃的芳烃油等有毒橡胶填充油的指令(2005/69/EC)要求于2010年1月1日起在轮胎生产中全面禁止使用有毒橡胶油。指令规定投入市场的填充油及用于制造轮胎的填充油中稠环芳烃(PAHs)含量小于3%;8种致癌的芳烃总含量小于10mg/L。

[0004] SBR1769/1739是环保型的充油丁苯橡胶,是目前使用量最大的充油丁苯橡胶SBR1721的升级产品,其基础胶结合苯乙烯含量为40.0%,100份胶中填充37.5份低稠环芳烃油(或环烷烃油),油品中PAHs含量小于3%,8种致癌的芳烃总含量小于10mg/L,是填充环保芳烃油(或环烷烃油)并不含亚硝胺的丁苯橡胶,广泛应用于斜交轮胎、轿车子午线轮胎和轻型载重子午线轮胎以及其它橡胶制品中。

[0005] SBR1769/1739的生产分为基础胶乳的生产和环保芳烃油的填充两个阶段。和其它乳液聚合过程一样,SBR1769/1739基础胶乳聚合过程也需要使用终止剂。在现有技术中,乳液聚合(如用来生产丁苯橡胶胶乳)所用的终止剂大多数是由二甲基二硫代氨基甲酸盐、二烷基羟胺、亚硝酸钠组成。这个结合的不利条件是二烷基羟胺以及二甲基二硫代氨基甲酸盐是致癌物亚硝胺的前体,在胶乳凝乳的酸性环境中,易形成仲胺,仲胺与硝基化试剂如亚硝酸钠、空气中存在的氮氧化物反应形成致癌物一亚硝胺。本发明的目标是提供一个有效的终止剂,没有亚硝胺母体的存在亦不能产生稳定度亚硝胺,符合欧盟针对此问题制定的化学法规TRGS552,且确保产品稳定,亦避免在生产和混炼及其他的加工过程中,产生致癌物亚硝胺。

[0006] 关于不产生亚硝胺的自由基乳液聚合用终止剂,文献揭示了许多种,世界上各大合成橡胶生产公司开始研究新的聚合终止剂,来替代易形成仲胺的二甲基二硫代氨基甲酸盐、二烷基羟胺,以消除亚硝胺的形成。

[0007] 在美国专利US4985326和US5177164中已经提出了解决形成亚硝胺的方法,前者采用非亚硝胺前体的二硫代羧酸羟基芳酸使自由基聚合终止的方法;后者主张仅单独使用多硫化钠作为反应终止剂,所用的多硫化钠为 Na_2S_4 ,用量为0.02-0.5phm(phm是相对于100份纯单体的加入量),使生成的聚合物不含亚硝胺。但是二硫代羧酸羟基芳酸价格较贵,多硫化钠容易在管道中形成沉淀物。

[0008] 在US5384372中使用异丙基羟胺或盐类作为终止剂,具体种类有N-异丙基羟胺、乙酸异丙基羟胺、盐酸异丙基羟胺、硫酸异丙基羟胺,加入量为0.05-0.2phm,其加入方法与传统工艺终止剂的加入方法相同,将其水溶液加入到达到要求转化率的聚合反应中。但是,单独使用异丙基羟胺或盐类作为终止剂,生产的环保丁苯橡胶产品性能比传统工艺丁苯橡胶差,得不到轮胎应用客户的认可。

发明内容

[0009] 本发明的目的是为了为了避免在制备乳液聚合SBR1769/1739橡胶过程及产品中生成、残留致癌物—亚硝酸胺,在传统的低温乳液聚合方法合成SBR1769/1739胶乳后,利用特定有效的终止剂终止自由基乳液聚合反应,制备SBR1769/1739基础胶乳,其过程中没有亚硝酸胺母体的存在亦不能产生稳定度亚硝酸胺,符合欧盟针对此问题制定的化学法规TRGS552,且确保产品性能稳定,产品的拉伸强度和定伸应力均高于国内同类产品。

[0010] 本发明的目标是在乳液聚合方法合成SBR1769/1739基础胶乳后,以D600为终止剂,即采用N-异丙基羟胺与四乙撑五胺的复配物作为反应终止剂,可有效地终止SBR1769/1739自由基乳液聚合反应,且不产生亚硝酸胺。D600中N-异丙基羟胺0.05~0.1份,四乙撑五胺0.3~0.4份。

[0011] 四乙撑五胺是一种低毒的硫化促进剂,与N-异丙基羟胺能很好地复配,对乳聚丁苯橡胶有很好的硫化促进作用,能适当提高SBR1769/1739产品的性能。

[0012] 为达到上述目的,本发明提供一种环保型充油丁苯橡胶的制备方法,包括以下步骤:

[0013] (1) 在氮气气氛中,依次加入软水、乳化剂、电解质、还原剂、叔十二碳硫醇、苯乙烯和丁二烯,将温度降至5℃~8℃时,加入引发剂过氧化氢对孟烷,当单体的转化率达到60%时,加入终止剂D600终止反应,得到基础胶乳;所述终止剂D600包含的组分为:N-异丙基羟胺和四乙撑五胺;

[0014] (2) 将基础胶乳与填充油乳液掺混均匀后,加入到浓度为0.4%~0.6%的稀硫酸溶液中,搅拌,凝聚后,洗涤干燥,得到生胶成品。

[0015] 本发明所述的环保型充油丁苯橡胶的制备方法,步骤(1)中,各聚合组分的重量份数优选为:

苯乙烯	47~53份,
丁二烯	47~53份,
乳化剂	3.5~5.0份,
电解质	0.63~1.03份,
[0016] 过氧化氢对孟烷	0.02~0.1份,
还原剂	0.065~0.085份,
叔十二碳硫醇	0.07~0.14份,
水	180~200份,
终止剂 D600	0.35~0.5份。

[0017] 本发明所述的环保型充油丁苯橡胶的制备方法,其中,所述终止剂D600各组分的重量份数优选为:N-异丙基羟胺0.05~0.1份,四乙撑五胺0.3~0.4份。

[0018] 本发明所述的充油丁苯橡胶的制备方法,其中,优选的是,将所述N-异丙基羟胺和四乙撑五胺加入搅拌釜,在搅拌条件下制得终止剂D600,并送往中间储罐储存,中间储罐底部配备返混泵。在此条件下,可以保持N-异丙基羟胺和四乙撑五胺充分混合,并且保持溶液的均一性,从而保证最终产品的质量稳定。

[0019] 本发明所述的环保型充油丁苯橡胶的制备方法,其中,所述乳化剂优选为歧化松香酸钾皂,其重量份数优选为4.0~5.0份。

[0020] 本发明所述的环保型充油丁苯橡胶的制备方法,其中,所述电解质包含的组分及重量份数优选为:磷酸0.2~0.3份,氢氧化钾0.3~0.5份,乙二胺四乙酸四钠盐0.03份和十二烷基苯磺酸钠0.1~0.2份。

[0021] 本发明所述的环保型充油丁苯橡胶的制备方法,其中,所述还原剂包含的组分及重量份数优选为:硫酸亚铁0.01份,甲醛次硫酸氢钠0.03~0.05份和乙二胺四乙酸四钠盐0.025份。

[0022] 本发明所述的环保型充油丁苯橡胶的制备方法,步骤(2)中,搅拌的条件优选为:温度60℃~65℃、时间5~10分钟。

[0023] 本发明所述的环保型充油丁苯橡胶的制备方法,步骤(2)中,所述填充油乳液包含的组分及重量份数优选为:

[0024] TDAE环保芳烃油(或环烷烃油) 21.5~23.5份,

[0025] 水 11.7~12.0份,

[0026] 歧化松香酸钾皂 2.8~3.0份。

[0027] 本发明技术方案具体如下:

[0028] (1) 首先对聚合釜进行真空、氮气置换,依次将软水、乳化剂、电解质溶液、还原剂、叔十二碳硫醇、苯乙烯、丁二烯加入到聚合釜中,当聚合釜温度降至5℃~8℃时,加入引发剂过氧化氢对孟烷,进行聚合实验,当转化率达到60%时,加入终止剂终止反应,得到SBR1769/1739基础胶乳;

[0029] (2) 将SBR1769/1739基础胶乳,与填充油乳液掺混均匀后,加入到浓度为0.5%的稀硫酸溶液中,搅拌,温度控制在60℃~65℃,时间为5分钟~10分钟,凝聚后,洗涤干燥,得到生胶成品。

[0030] 上述步骤(1)包含的聚合组分及重量份数为:

苯乙烯 47~53 份

[0031] 丁二烯 47~53 份

乳化剂 3.5~5.0 份

	电解质	0.63~1.03 份
	过氧化氢对孟烷	0.02~0.1 份
[0032]	还原剂	0.065~0.085 份
	叔十二碳硫醇	0.07~0.14 份
	水	180~200 份
	终止剂 D600	0.35~0.5 份
[0033]	所述的乳化剂为歧化松香酸钾皂,其重量份数优选4.0~5.0份。	
[0034]	所述的电解质包含的组分及重量份数为:	
	磷酸	0.2~0.3 份
[0035]	氢氧化钾	0.3~0.5 份
	乙二胺四乙酸四钠盐	0.03 份
	十二烷基苯磺酸钠	0.1~0.2 份
[0036]	所述的还原剂包含的组分及重量份数为:	
[0037]	硫酸亚铁	0.01份
[0038]	甲醛次硫酸氢钠	0.03~0.05份
[0039]	乙二胺四乙酸四钠盐	0.025份
[0040]	所述的终止剂D600包含的组分及重量份数为:	
[0041]	N-异丙基羟胺	0.05~0.1份
[0042]	四乙撑五胺	0.3~0.4份
[0043]	所述的填充油乳液包含的组分及重量份数为:	
[0044]	TDAE环保芳烃油(或环烷烃油)	21.5~23.5份
[0045]	水	11.7~12.0份
[0046]	歧化松香酸钾皂	2.8~3.0份。
[0047]	本发明有益效果:	

[0048] 在SBR1769/1739基础胶乳聚合反应时,应用本发明的特定有效的终止剂终止自由基乳液聚合反应,最终制备出SBR1769/1739产品,其过程中没有亚硝酸母体的存在亦不能产生稳定的亚硝酸,环保型充油胶产品中规定的亚硝酸未检出,符合欧盟针对此问题制定的化学法规TRGS552,而且产品性能与非环保型通用结合苯乙烯充油丁苯橡胶相当,其环保型充油胶硫化胶35分钟300%定伸应力高于非环保充油胶相应性能0.5Mpa。

具体实施方式

[0049] 下面的实施例将对本发明做进一步的说明,但并不因此而限制本发明。

[0050] 实施例1

[0051] (1) 首先对聚合釜进行真空、氮气置换。依次将软水、乳化剂、电解质溶液、还原剂、叔十二碳硫醇、苯乙烯、丁二烯加入到聚合釜中,当聚合釜温度降至7℃时,加入引发剂过氧化氢对孟烷,进行聚合实验,当转化率达到60%时,加入终止剂D600终止反应,得到SBR1739

基础胶乳；

[0052] (2) 将SBR1739基础胶乳，与填充油乳液掺混均匀后，加入到浓度为0.5%的稀硫酸溶液中，搅拌，温度控制在62℃，时间为7分钟，凝聚后，洗涤干燥，得到生胶成品。

[0053] 上述步骤(1)乳液聚合包含的组分及重量份数为：

苯乙烯	47 份
丁二烯	53 份
乳化剂	4.5 份
电解质	0.73 份
[0054] 过氧化氢对孟烷	0.05 份
还原剂	0.075 份
叔十二碳硫醇	0.10 份
水	190 份
终止剂 D600	0.35 份

[0055] 所述乳化剂歧化松香酸钾皂及其份数为：4.5份

[0056] 所述电解质包含的组分及份数为：

磷酸	0.25 份
氢氧化钾	0.4 份
[0057] 乙二胺四乙酸四钠盐	0.03 份
十二烷基苯磺酸钠	0.15 份

[0058] 所述还原剂包含的组分及份数为：

[0059] 硫酸亚铁	0.01份
[0060] 甲醛次硫酸氢钠	0.04份
[0061] 乙二胺四乙酸四钠盐	0.025份

[0062] 所述终止剂D600包含的组分及份数为：

[0063] N-异丙基羟胺	0.05份
[0064] 四乙撑五胺	0.30份

[0065] 所述的填充油乳液包含的组分及重量份数为：

[0066] TDAE环保芳烃油	22.5份
[0067] 水	11.8份
[0068] 歧化松香酸钾皂	2.9份

[0069] 经检测，SBR1739样品中不含有二甲基亚硝胺，是环保型充油丁苯橡胶。

[0070] 实施例2

[0071] (1) 首先对聚合釜进行真空、氮气置换。依次将软水、乳化剂、电解质溶液、还原剂、叔十二碳硫醇、苯乙烯、丁二烯加入到聚合釜中，当聚合釜温度降至5℃时，加入引发剂过氧化氢对孟烷，进行聚合实验，当转化率达到60%时，加入终止剂D600终止反应，得到SBR1739

基础胶乳；

[0072] (2) 将SBR1739基础胶乳，与填充油乳液掺混均匀后，加入到浓度为0.5%的稀硫酸溶液中，搅拌，温度控制在60℃，时间为5分钟，凝聚后，洗涤干燥，得到生胶成品。

[0073] 上述步骤(1)乳液聚合包含的组分及重量份数为：

苯乙烯	53 份
丁二烯	47 份
乳化剂	3.5 份
电解质	0.63 份
[0074] 过氧化氢对孟烷	0.02 份
还原剂	0.065 份
叔十二碳硫醇	0.07 份
水	180 份
终止剂 D600	0.5 份

[0075] 所述乳化剂歧化松香酸钾皂及其份数为：4.0份

[0076] 所述电解质包含的组分及份数为：

磷酸	0.2 份
氢氧化钾	0.3 份
[0077] 乙二胺四乙酸四钠盐	0.03 份
十二烷基苯磺酸钠	0.1 份

[0078] 所述还原剂包含的组分及份数为：

[0079] 硫酸亚铁	0.01份
[0080] 甲醛次硫酸氢钠	0.03份
[0081] 乙二胺四乙酸四钠盐	0.025份

[0082] 所述D600包含的组分及份数为：

[0083] N-异丙基羟胺	0.1份
[0084] 四乙撑五胺	0.4份

[0085] 所述的填充油乳液包含的组分及重量份数为：

[0086] TDAE环保芳烃油	21.5份
[0087] 水	11.7份
[0088] 歧化松香酸钾皂	2.8份

[0089] 经检测，SBR1739样品中不含有二甲基亚硝胺，是环保型充油丁苯橡胶。

[0090] 实施例3

[0091] (1) 首先对聚合釜进行真空、氮气置换。依次将软水、乳化剂、电解质溶液、还原剂、叔十二碳硫醇、苯乙烯、丁二烯加入到聚合釜中，当聚合釜温度降至8℃时，加入引发剂过氧化氢对孟烷，进行聚合实验，当转化率达到60%时，加入终止剂D600终止反应，得到SBR1739

基础胶乳；

[0092] (2) 将SBR1739基础胶乳，与填充油乳液掺混均匀后，加入到浓度为0.5%的稀硫酸溶液中，搅拌，温度控制在65℃，时间为10分钟，凝聚后，洗涤干燥，得到生胶成品。

[0093] 上述步骤(1)乳液聚合包含的组分及重量份数为：

[0094]	苯乙烯	50 份
	丁二烯	50 份
	乳化剂	5.0 份
	电解质	1.03 份
	过氧化氢对孟烷	0.1 份
[0095]	还原剂	0.085 份
	叔十二碳硫醇	0.14 份
	水	200 份
	终止剂 D600	0.4 份

[0096] 所述乳化剂歧化松香酸钾皂及其份数为：5.0份

[0097] 所述电解质包含的组分及份数为：

	磷酸	0.3 份
	氢氧化钾	0.5 份
[0098]	乙二胺四乙酸四钠盐	0.03 份
	十二烷基苯磺酸钠	0.2 份

[0099] 所述还原剂包含的组分及份数为：

[0100]	硫酸亚铁	0.01份
[0101]	甲醛次硫酸氢钠	0.05份
[0102]	乙二胺四乙酸四钠盐	0.025份

[0103] 所述终止剂D600包含的组分及份数为：

[0104]	N-异丙基羟胺	0.07份
[0105]	四乙撑五胺	0.33份

[0106] 所述的填充油乳液包含的组分及重量份数为：

[0107]	TDAE环保芳烃油	23.5份
[0108]	水	12.0份
[0109]	歧化松香酸钾皂	3.0份

[0110] 经检测，SBR1739样品中不含有二甲基亚硝胺，是环保型充油丁苯橡胶。

[0111] 对比例1

[0112] (1) 首先对聚合釜进行真空、氮气置换。依次将软水、乳化剂、电解质溶液、还原剂、叔十二碳硫醇、苯乙烯、丁二烯加入到聚合釜中，当聚合釜温度降至5℃时，加入引发剂过氧化氢对孟烷，进行聚合实验，当转化率达到60%时，加入终止剂二甲基二硫代氨基甲酸钠终止反应，得到非环保SBR1739基础胶乳(即SBR1721基础胶乳)。

[0113] (2) 将非环保SBR1739基础胶乳,与填充油乳液掺混均匀后加入浓度为0.5%的稀硫酸溶液中,搅拌,温度控制在60℃,时间为5分钟,凝聚后,洗涤干燥,得到生胶成品。

[0114] 上述步骤(1)乳液聚合包含的组分及重量份数为:

苯乙烯	48 份
丁二烯	52 份
乳化剂	4.5 份
电解质	0.63 份
[0115] 过氧化氢对孟烷	0.05 份
还原剂	0.065 份
叔十二碳硫醇	0.10 份
水	190 份
二甲基二硫代氨基甲酸钠	0.3 份

[0116] 上述乳化剂歧化松香酸钾皂,其重量份数为4.5份

[0117] 上述电解质包含的组分及重量份数为:

磷酸	0.2 份
氢氧化钾	0.3 份
[0118] 乙二胺四乙酸四钠盐	0.03 份
十二烷基苯磺酸钠	0.1 份

[0119] 上述还原剂包含的组分及重量份数为:

[0120] 硫酸亚铁	0.01份
[0121] 甲醛次硫酸氢钠	0.03份
[0122] 乙二胺四乙酸四钠盐	0.025份

[0123] 所述的填充油乳液包含的组分及重量份数为:

[0124] TDAE环保芳烃油	22.5份
[0125] 水	11.8份
[0126] 歧化松香酸钾皂	2.9份

[0127] 经检测,对比例非环保SBR1739样品中含有二甲基亚硝胺致癌物。

[0128] 表1实施例1和对比例1产品性能检测

[0129]

项目	检验结果	
	实施例 1	对比例
生胶门尼粘度	49	50
混炼胶门尼粘度	70	69
300%定伸应力		
25min, MPa	7.9	7.8
35min, MPa	12.2	12.1
50min, MPa	14.0	14.3
拉伸强度, MPa	22.9	22.6
扯断伸长率, %	504	510

[0130] 当然,本发明还可有其它多种实施例,在不背离本发明精神及其实质的情况下,熟悉本领域的技术人员可根据本发明作出各种相应的改变和变形,但这些相应的改变和变形都应属于本发明的保护范围。