

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200910165681.6

[51] Int. Cl.

C08G 14/04 (2006.01)

C08L 21/00 (2006.01)

C08L 61/34 (2006.01)

[43] 公开日 2010年1月20日

[11] 公开号 CN 101628960A

[22] 申请日 2009.8.18

[21] 申请号 200910165681.6

[71] 申请人 柳忠光

地址 264006 山东省烟台市开发区丹阳小区
121号楼2单元3室

[72] 发明人 柳忠光

[74] 专利代理机构 北京双收知识产权代理有限公司

代理人 李云鹏

权利要求书1页 说明书4页

[54] 发明名称

增粘树脂及其制备方法和该增粘树脂制得的橡胶

[57] 摘要

本发明涉及一种在酸催化剂存在下使芳香族化合物与甲醛类反应制备增粘树脂的方法及其产品，特别是用改性剂和催化剂生产长效增粘树脂的方法及产品，以及上述产品的用途。本发明的制备方法中，经过芳香族化合物与甲醛类缩合反应步骤，对过量的酸的分离步骤、中和反应步骤、过量甲醛类的蒸馏步骤后，增加改性处理步骤，即加入一元酚作为改性剂和有机酸作为催化剂，制得增粘树脂。本发明的增粘树脂具有保持期长、耐湿和耐高温等优点，应用本发明增粘树脂制备的橡胶具有高的拉伸伸长率和撕裂强度等优点。

1、一种增粘树脂的制备方法，为在酸催化剂存在下使芳香族化合物与甲醛类反应，包括芳香族化合物与甲醛类缩合反应步骤，对过量的酸的分离步骤、过量甲醛类的蒸馏步骤，其特征在于，经上述步骤处理后，进行改性处理步骤，所述步骤为：向反应液中加入一元酚和有机酸得到混合液，并对混合液进行升温 and 保温，然后蒸馏至无馏分，制得增粘树脂。

2、根据权利要求1所述的增粘树脂的制备方法，其特征在于，所述一元酚相当于所述反应液5~50%的重量比。

3、根据权利要求1或2所述的增粘树脂的制备方法，其特征在于，所述一元酚是选自对甲酚、对叔丁基苯酚、对氯苯酚、对溴苯酚、苯酚、对苯基苯酚的至少一种。

4、根据权利要求3所述的增粘树脂的制备方法，其特征在于，所述一元酚是对叔丁基苯酚。

5、根据权利要求1所述的增粘树脂的制备方法，其特征在于，所述有机酸相当于所述混合液0.1%~2%的重量比。

6、根据权利要求1或5所述的增粘树脂的制备方法，其特征在于，所述有机酸选自对甲基苯磺酸、草酸、柠檬酸的至少一种。

7、根据权利要求6所述的增粘树脂的制备方法，其特征在于，所述有机酸为对甲基苯磺酸。

8、一种根据权利要求1所述的增粘树脂的制备方法，其特征在于，其中升温 and 保温的过程为：

反应液升温至100℃~120℃时保温30分钟，升温至150℃~180℃时保温30分钟，再升温至180℃~200℃时保温60分钟，升温至180℃~220℃时进行蒸馏至无馏分。

9、一种如权利要求1-8所述方法制得的增粘树脂，其特征在于，所述增粘树脂的粘度范围在70-130 mPa·S。

10、用权利要求1-8所述方法制得的增粘树脂制备的橡胶，所述橡胶的扯断伸长率%为700~750，撕裂强度71~80KN/m。

增粘树脂及其制备方法和该增粘树脂制得的橡胶

技术领域

本发明涉及一种在酸催化剂存在下使芳香族化合物与甲醛类反应制备增粘树脂的方法及获得的产品，特别是用改性剂和催化剂制备增粘树脂的方法及产品，以及上述产品的用途。

背景技术

在酸做催化的情况下，使芳香族化合物与甲醛反应可以合成树脂状低分子聚合物为现有技术所公知的，比如使用稀硫酸作为催化剂的中国专利 CN1203928A 所公开的内容。在橡胶工业中，低分子聚合物作为增粘剂被普遍应用，常用的增粘剂如：烷基酚醛树脂、古马隆-茛树脂、聚丁稀及石油树脂等。但是现有增粘树脂存在粘合性差、保持期短、耐湿和耐高温性差，因而应用其制备的橡胶具有易断，强度差等缺点。因而，本领域希望一种经过改性的增粘树脂及制备方法来改善上述缺点。

发明内容

本发明提供一种在酸催化剂存在下使芳香族化合物与甲醛类反应的经改性处理的增粘树脂的制备方法，以及提供了具有保持期长、耐湿和耐高温等优点的增粘树脂，还提供了应用增粘树脂制备具有高的拉扯伸长率和撕裂强度等优点的橡胶。

本发明是在酸催化剂存在下使芳香族化合物与甲醛类反应制备增粘树脂的方法，包括芳香族化合物与甲醛类缩合反应步骤，对过量的酸的分离步骤、过量甲醛类的蒸馏步骤，经上述步骤处理后，进行改性处理步骤，所述步骤为：向反应液中加入一元酚和有机酸得到混合液，并对混合液进行升温和保温，然后蒸馏至无馏分，制得增粘树脂。

芳香族化合物选自二甲苯、奈、甲基萘、二甲基奈、联苯等 1 环或 2 环的芳香族烃。

甲醛类可以是甲醛、福尔马林、多聚甲醛。

一元酚是指芳香烃苯环分子中含一个羟基。

酸催化剂可以是浓硫酸、稀硫酸、盐酸等无机酸。

本发明的制备增粘树脂的方法，其中一元酚为改性剂，相当于所述反应液 5~50% 的重量比。

本发明的制备增粘树脂的方法，其中一元酚是选自对甲酚、对叔丁基苯酚、对氯苯酚、对溴苯酚、苯酚、对苯基苯酚的至少一种。

本发明的制备增粘树脂的方法，其中一元酚是对叔丁基苯酚。

本发明的制备增粘树脂的方法，其中有机酸为催化剂，相当于所述混合液 0.1%~2% 的重量比。

本发明的制备增粘树脂的方法，其中有机酸选自对甲基苯磺酸、草酸、柠檬酸的至少一种。

本发明的制备增粘树脂的方法，其中有机酸为对甲基苯磺酸。

本发明的制备增粘树脂的方法，其中升温 and 保温的过程为：

反应液升温至 100℃~120℃时保温 30 分钟，升温至 150℃~180℃时保温 30 分钟，再升温至 180℃~200℃时保温 60 分钟，升温至 180℃~220℃时进行蒸馏至无馏分。

本发明制得的增粘树脂，其中增粘树脂的粘度范围在 70-130 mPa·S。

用本发明所述方法制得的增粘树脂制备的橡胶，橡胶的扯断伸长率 % 为 700~750，撕裂强度 71~80KN/m。

本发明“扯断伸长率”为：将橡胶试样在拉力机上以一定速度拉断时，其伸长部分与原长度之比谓之扯断伸长率，以百分率(%)表示。

本发明“撕裂强度”为：橡胶试样主轴平行的方向上，撕裂试片所需的最大力除以试片的厚度，单位为kN/m。

本发明与背景技术比较所具有的有益效果是：

本发明具有极强的厌水性，尤其在相对高的湿度和温度等不良气候条件下可发挥更为卓越的粘性保持性能，提高不易粘合组分的初始粘性和粘性保持期，因此属长效、耐湿、耐高温增粘剂。本发明的改性的增粘树脂的制备方法具有反应迅速的优点。

本发明的增粘树脂，具有如下特点：

第一，由于产品的取代基具有一定的支化度，柔顺性好，与橡胶分子具有良好的相容性，当热混炼时树脂与橡胶双方就好象在溶剂中那样相互作用，近似于胶体混合，使橡胶分子自由运动增大。

第二，树脂主链中含有多种活性增粘基团等，这些活性基团能与各种被粘物之间形成化学键和氢键，具有很高的极性。在混炼过程中，它们在胶料界面上形成互穿氢键网络结构，受热及机械等作用，极易分散于胶料中，使胶料粘度降低，从而增进了橡胶分子间或两粘接面处的相互渗透和扩散，使粘接材料达到均一充分的融合，并牢固地粘合在一起。

第三，该产品在其化学结构中首次引进了憎水性基团，使得强极性的活性增粘基团处于多个憎水性基团的包围之中，亲水性的增粘基团受到疏水性基团的空间屏蔽而被保护起来。正是这样一种独特的结构，使得产品具有更强的厌水性，尤其在相对高的湿度和温度等不良气候条件下可发挥更为卓越的粘性保持性能，提高不易粘合组分的初始粘性和粘性保持期，因而增粘效果更为卓越。这是领先于其他同类增粘剂的技术优势。

下面通过具体实施方式进一步对本发明进行说明。

具体实施方式

以下，列举本发明的实施例。实施例中，“%”是“重量%”、“份”是“重量份”

实施例 1:

(1) 醛酸洗: 将 650 份的甲醛加入到 1# 反应釜后, 在搅拌的情况下, 开启夹套冷却水, 加入 300 份的浓硫酸, 控制好酸洗温度在 80℃;

(2) 反应: 将 430 份的甲苯加入到 2# 反应釜后, 再将 1# 反应釜酸洗后的醛加入到 2# 反应釜后, 开始升温 150℃, 回流一定时间;

(3) 分离: 将 2# 反应釜中的反应液静止一定时间后分离出过量的硫酸, 再进行水洗直至反应液呈中性, 然后蒸馏出过量的甲苯, 最后得到含有树脂的反应液;

(4) 改性处理: 向 2# 反应釜中含有树脂的反应液中加入 54 份的对叔丁基苯酚, 加入 0.11 份对甲基苯磺酸作催化剂, 得到混合液, 升温至 100℃保温 30min, 再升温至 150℃保温 30min, 再升温至 180℃保温 60min 后, 升温至 200℃进行蒸馏, 无馏分时放料, 成型后制成长效增粘树脂产品。

实施例 2、

(1) 醛酸洗: 将 650 份的甲醛加入到 1# 反应釜后, 在搅拌的情况下, 开启夹套冷却水, 加入 300 份的浓硫酸, 控制好酸洗温度在 80℃;

(2) 反应: 将 430 份的甲苯加入到 2# 反应釜后, 再将 1# 反应釜酸洗后的醛加入到 2# 反应釜后, 开始升温 150℃, 回流一定时间;

(3) 分离: 将 2# 反应釜中的反应液静止一定时间后分离出过量的硫酸, 再进行水洗直至反应液呈中性, 然后蒸馏出过量的甲苯, 最后得到含有树脂的反应液;

(4) 改性处理: 向 2# 反应釜中分离后的反应液加入 150 的苯酚, 加入 0.15 份对甲基苯磺酸作催化剂, 升温至 120℃保温 30min, 再升温至 180℃保温 30min, 再升温至 200℃保温 60min 后, 升温至 220℃进行蒸馏, 无馏分时放料, 成型后制成长效增粘树脂产品。

实施例 3、

(1) 醛酸洗: 将 650 份的甲醛加入到 1# 反应釜后, 在搅拌的情况下, 开启夹套冷却水, 加入 300 份的浓硫酸, 控制好酸洗温度在 80℃;

(2) 反应: 将 430 份的甲苯加入到 2# 反应釜后, 再将 1# 反应釜酸洗后的醛加入到 2# 反应釜后, 开始升温 150℃, 回流一定时间;

(3) 分离: 将 2# 反应釜中的反应液静止一定时间后分离出过量的硫酸, 再进行水洗直至反应液呈中性, 然后蒸馏出过量的甲苯, 最后得到含有树脂的反应液;

(4) 改性处理: 将 2# 反应釜中分离后的反应液加入 500 的苯酚, 加入 3 份

对甲基苯磺酸作催化剂，升温至 120℃ 保温 30min，再升温至 180℃ 保温 30min，再升温至 200℃ 保温 60min 后，升温至 220℃ 进行蒸馏，无馏分时放料，成型后制成长效增粘树脂产品。

实施例4

分别使用实施例1~3的增粘树脂按下述组分（重量份）制备含有增粘树脂的橡胶：

顺丁橡胶 100、氧化锌 5、碳黑 N774：25、碳黑：N550 25、可塑剂：SC 7.5、橡胶增塑剂：7.5、一巯基安卢咪唑锌：1、硬脂酸：2、二硫化二苯骈噻唑：2、橡胶促进剂：2.5、硫化剂：1、增粘树脂：4

所得的橡胶的性能参数见下表：

	实施例1	实施例2	实施例3
比重	1.175	1.175	1.175
硬度SHORE A	70	70	70
扯断伸长率%	715	750	700
拉伸强度MPa	19.4	19.4	19.1
300%定伸MPa	2.9	3.0	3.0
撕裂强度KN/m	76	80	71
回弹率%	32	32	31
Ts2（分：秒）	0：23	0：25	0：24
T90（分：秒）	1：22	1：23	1：21

下面结合实施例 1—3 样品具体数据来说明：1、高湿条件（湿度条件 92%）下，放置 10 天，三份样品粘度等指标未见明显变化；2、高温条件（60℃）下，放置 10 天，三份样品粘度等指标未见明显变化；3、粘性保持期对比结果：三份样品的保持期均优于现有增粘树脂。