

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2024 年 11 月 28 日 (28.11.2024)



(10) 国际公布号
WO 2024/239554 A1

- (51) 国际专利分类号:
C08G 81/02 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2023/130988
- (22) 国际申请日: 2023 年 11 月 10 日 (10.11.2023)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
202310587657.1 2023年5月23日 (23.05.2023) CN
- (71) 申请人: 中国石油天然气股份有限公司 (**PETROCHINA COMPANY LIMITED**) [CN/CN];
中国北京市东城区东直门北大街 9 号, Beijing 100007 (CN)。
- (72) 发明人: 史工昌 (**SHI, Gongchang**); 中国甘肃省兰州市西固区合水北路 1 号, Gansu 730060 (CN)。
赵志超 (**ZHAO, Zhichao**); 中国甘肃省兰州市西固区合水北路 1 号, Gansu 730060 (CN)。
王永峰 (**WANG, Yongfeng**); 中国甘肃省兰州市西固区合水北路 1 号, Gansu 730060 (CN)。
邵卫 (**SHAO, Wei**); 中国甘肃省兰州市西固区合水北路 1 号, Gansu 730060 (CN)。
钟启林 (**ZHONG, Qilin**); 中国甘肃省兰州市西固区合水北路 1 号, Gansu 730060 (CN)。

(CN)。杨海龙 (**YANG, Hailong**); 中国甘肃省兰州市西固区合水北路 1 号, Gansu 730060 (CN)。
董静 (**DONG, Jing**); 中国甘肃省兰州市西固区合水北路 1 号, Gansu 730060 (CN)。
桂强 (**GUI, Qiang**); 中国甘肃省兰州市西固区合水北路 1 号, Gansu 730060 (CN)。
龚光碧 (**GONG, Guangbi**); 中国甘肃省兰州市西固区合水北路 1 号, Gansu 730060 (CN)。
梁滔 (**LIANG, Tao**); 中国甘肃省兰州市西固区合水北路 1 号, Gansu 730060 (CN)。

(74) 代理人: 北京润平知识产权代理有限公司 (**RUNPING & PARTNERS**); 中国北京市海淀区北四环西路 9 号银谷大厦 515 室, Beijing 100190 (CN)。

(81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD,

(54) **Title:** STAR-SHAPED LIQUID STYRENE-BUTADIENE RUBBER MODIFIED BY MEANS OF GRAFTING, AND PREPARATION METHOD THEREFOR AND USE THEREOF

(54) 发明名称: 星型接枝改性液体丁苯橡胶及其制备方法和应用

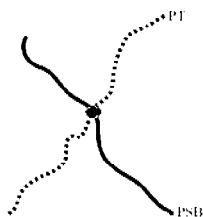


图 1

(57) **Abstract:** The present invention relates to the field of rubber preparation. Disclosed are star-shaped liquid styrene-butadiene rubber modified by means of grafting, and a preparation method therefor and the use thereof. The modified liquid styrene-butadiene rubber comprises a polymerization chain segment from a coupling agent, and a plurality of butadiene-styrene copolymerization chain segments and cellulose ether modified terpene resin chain segments, which are grafted onto the polymerization chain segment, wherein the coupling agent is selected from multi-vinyl aromatic hydrocarbon monomers. The modified liquid styrene-butadiene rubber achieves combination of polymers at a molecular structure level, and has good compatibility, stability and adhesiveness. The generated modified liquid styrene-butadiene rubber improves the viscosity, adhesive force and other properties of a copolymer system, and can be used as a high-grade adhesive and a coating, and the application range thereof is expanded.

(57) 摘要: 本发明涉及橡胶制备领域, 公开了一种星型接枝改性液体丁苯橡胶及其制备方法和应用。所述改性液体丁苯橡胶包括来自偶联剂的聚合链段以及接枝在所述聚合链段上的多个丁二烯-苯乙烯共聚链段和纤维素醚改性萜烯树脂链段, 其中, 所述偶联剂选自多乙烯基芳烃类单体。改性液体丁苯橡胶实现了聚合物在分子结构层面上的结合, 具有良好的相容性、稳定性和粘合性。生成的改性液体丁苯橡胶改善了共聚物体系黏度、附着力等性能, 可用于做高档胶黏剂、涂料, 扩大了应用范围。



SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ,
UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW。

- (84) 指定国(除另有指明，要求每一种可提供的地区
保护): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ,
NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚
(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE,
BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR,
HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO,
PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF,
CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN,
TD, TG)。

本国际公布:

- 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

星型接枝改性液体丁苯橡胶及其制备方法和应用

相关申请的交叉引用

本申请要求 2023 年 05 月 23 日提交的中国专利申请 202310587657.1 的权益，该申请的内容通过引用被合并于本文。

技术领域

本发明涉及橡胶制备领域，具体涉及一种星型接枝改性液体丁苯橡胶及其制备方法和应用。

背景技术

液体橡胶一般是指数均分子量为 2000-15000 g/mol 的聚合物，其黏度随聚合物的相对分子质量大小及分子构型而改变。液体橡胶具有流动性且本体粘度范围较宽，加工简便，易于实现连续化，自动化生产，提高生产效率，降低动力消耗等特点。液体橡胶可以直接加填充剂和补强剂制备橡胶制品，也可以加到热固性树脂及其它聚合物中进行改性。含有官能团的液体橡胶由于活性官能团的存在，更易扩链和交联成固体硫化橡胶，既大幅度提高了物理性能，还可以与其它很多基团反应，形成各种结构的新型材料。液体橡胶种类繁多，按照是否有官能团及其所在位置，可以分为无官能团液体橡胶、无规官能团液体橡胶和端官能团液体橡胶。在众多液体橡胶胶种中，双烯系液体橡胶，特别是丁二烯系，因原料来源广泛、价格便宜，在 20 世纪末就被作为“未来的橡胶”进行研究。液体丁腈橡胶、液体丁苯橡胶和液体异戊二烯橡胶在各自领域具有突出的应用优势。

液体丁苯橡胶(LSBR)是以丁二烯和苯乙烯为单体采用自由基乳液或负（阴）离子聚合法制得低相对分子质量的共聚物，分子量 2000-15000g/mol，为浅黄色或浅棕色透明黏稠液体，液体丁苯橡胶具有优异的电绝缘性能和物理性能，且不溶于一般有机溶剂，加热不熔融。液体丁苯橡胶有与某些通用橡胶相溶性好的特点，因此它们可掺混使用，也可同时添加填充剂和油品。由于这些混合组分分散均匀，浇注流动性好，因此可注射成型制取硬橡胶制品，也可用作丁苯橡胶、丁腈橡胶和氯丁橡胶的增塑剂，或作为胶黏剂、密封材料等。以及用于做高档涂料，扩大了应用范围。

国内外的报道为液体橡胶在不同领域的利用或通过液体橡胶对各种聚合物改性，且多为液体丁腈橡胶、液体异戊二烯橡胶等，或通过端基化对液体橡胶改性。制备的液体橡胶的粘合

性、稳定性、黏度、支化度差以及提高共聚物体系黏度、附着力性能是本领域需要解决的问题。并且还存在工艺复杂，实际操作困难，反应周期长，成本高，容易生成凝胶，造成环境污染等问题。

发明内容

本发明的目的是为了克服现有技术存在的液体橡胶的粘合性、稳定性、黏度、附着力性能、支化度较差的问题，提供一种星型接枝改性液体丁苯橡胶及其制备方法和应用。

本发明的发明人在研究中发现，利用普通的液体丁苯橡胶负离子溶液聚合方法，对液体丁苯橡胶改性，方法简单、可靠。由此得到本发明。

为了实现上述目的，本发明第一方面提供一种星型接枝改性液体丁苯橡胶，其中，所述改性液体丁苯橡胶包括来自偶联剂的聚合链段以及接枝在所述聚合链段上的多个丁二烯-苯乙烯共聚链段和纤维素醚改性萘烯树脂链段，其中，所述偶联剂选自多乙烯基芳烃类单体。

本发明第二方面提供一种星型接枝改性液体丁苯橡胶的制备方法，其中，所述制备方法包括：

(1) 在引发剂和极性活化剂存在下，将丁二烯和苯乙烯进行共聚反应，得到活性丁二烯-苯乙烯共聚段；

(2) 将所述活性丁二烯-苯乙烯共聚段和偶联剂进行偶联反应，得到活性链；

(3) 将所述活性链与改性萘烯树脂进行聚合反应，得到所述星型接枝改性液体丁苯橡胶。

本发明第三方面提供一种所述的制备方法得到的星型接枝改性液体丁苯橡胶。

本发明第四方面提供一种所述的星型接枝改性液体丁苯橡胶在橡胶加工领域中的应用。

通过上述技术方案，发明提供了一种改性液体丁苯橡胶从高分子链的构造上看，为支化高聚物，具有星型结构，即在所述聚合链段上接枝有多条分子链组成不同的链段作为支链，类似连接的分子臂（如聚丁二烯-苯乙烯臂，改性萘烯树脂聚合物臂），称为混合臂。所述改性液体丁苯橡胶中，相当于将聚丁二烯-苯乙烯橡胶和改性萘烯树脂通过所述偶联剂形成的聚合链段当作核心而链合在一起，实现了不同聚合物分子链在分子链的近程结构层面上的结合，能够具有良好的相容性、稳定性和粘合性。得到的改性液体丁苯橡胶改善了共聚物体系黏度、附着力等性能，可用于做高档胶黏剂、增塑剂、涂料，扩大了应用范围。

附图说明

图 1 是星型接枝改性液体丁苯橡胶的分子链结构示意图。

附图标记说明

PSB-代表丁二烯-苯乙烯共聚链段，PT-代表纤维素醚改性萘烯树脂链段。

具体实施方式

在本文中所披露的范围的端点和任何值都不限于该精确的范围或值，这些范围或值应当理解为包含接近这些范围或值的值。对于数值范围来说，各个范围的端点值之间、各个范围的端点值和单独的点值之间，以及单独的点值之间可以彼此组合而得到一个或多个新的数值范围，这些数值范围应被视为在本文中具体公开。

本发明第一方面提供一种星型接枝改性液体丁苯橡胶，其中，所述改性液体丁苯橡胶包括来自偶联剂的聚合链段以及接枝在所述聚合链段上的多个丁二烯-苯乙烯共聚链段和纤维素醚改性萘烯树脂链段，其中，所述偶联剂选自多乙烯基芳烃类单体。

在本发明中，提供的所述改性液体丁苯橡胶从高分子链的构造上看为支化高聚物，具有星型结构，其中，所述偶联剂形成的聚合链段作为聚合物核心，所述偶联剂具有的多个乙烯基官能团为所述聚合链段提供多个能够进一步接枝其他支链的乙烯基；丁二烯-苯乙烯共聚物链和纤维素醚改性萘烯树脂链可以通过各自含有的碳碳双键与所述聚合链段上的乙烯基进行键合，形成接枝在所述聚合链段上的丁二烯-苯乙烯共聚链段和纤维素醚改性萘烯树脂链段，即在所述聚合链段上接枝有多条分子链组成不同的链段作为支链，类似连接的分子臂（如聚丁二烯-苯乙烯臂，改性萘烯树脂聚合物臂），可以称为混合臂。所述改性液体丁苯橡胶中，相当于将聚丁二烯-苯乙烯橡胶和改性萘烯树脂通过所述偶联剂形成的聚合链段当作的核心而键合在一起，实现了不同聚合物分子链在分子链的近程结构层面上的结合，能够具有良好的相容性、稳定性和粘合性。

在本发明中，所述偶联剂选自多乙烯基芳烃类单体，多乙烯基芳烃类单体通过自身聚合形成具有多端分子臂的聚合链段，进而形成支化度高的聚合物。

在本发明一些具体实施方式中，所述改性液体丁苯橡胶中，基于所述丁二烯-苯乙烯共聚链段和纤维素醚改性萘烯树脂链段的重量之和，所述纤维素醚改性萘烯树脂链段的含量为 20-80wt%，所述丁二烯-苯乙烯共聚链段的含量为 20-80wt%。通过限定上述含量的改性液体丁苯橡胶，实现了不同聚合物分子链在分子链的近程结构层面上的结合，能够具有良好的相容

性、稳定性和粘合性。

在本发明的一些实施方式中，所述改性液体丁苯橡胶中，基于所述丁二烯-苯乙烯共聚链段和纤维素醚改性萜烯树脂链段的重量之和，所述纤维素醚改性萜烯树脂链段的含量可选择 20 wt%、30 wt%、40 wt%、50 wt%、60 wt%、70 wt%、80 wt% 以及上述任意两个数值组成的范围中的任意值。所述丁二烯-苯乙烯共聚链段的含量可选择 20 wt%、30 wt%、40 wt%、50 wt%、60 wt%、70 wt%、80 wt% 以及上述任意两个数值组成的范围中的任意值。

在本发明一些具体实施方式中，所述丁二烯-苯乙烯共聚链段中，丁二烯结构单元的含量为 50-90wt%，苯乙烯结构单元的含量为 10-50wt%。通过限定上述含量的改性液体丁苯橡胶，实现了不同聚合物分子链在分子链的近程结构层面上的结合，能够具有良好的相容性、稳定性和粘合性。

在本发明的一些实施方式中，所述丁二烯-苯乙烯共聚链段中，所述丁二烯结构单元的含量可选择 50 wt%、60 wt%、70 wt%、80 wt%、90 wt%，以及上述任意两个数值组成的范围中的任意值。所述苯乙烯结构单元的含量可选择 10 wt%、20wt%、30 wt%、40 wt%、50 wt%，以及上述任意两个数值组成的范围中的任意值。

在本发明一些具体实施方式中，所述纤维素醚改性萜烯树脂链段中，所述纤维素醚的含量为 10-40wt%，所述萜烯树脂的含量为 60-90wt%。通过限定上述含量的改性液体丁苯橡胶，实现了不同聚合物分子链在分子链的近程结构层面上的结合，能够具有良好的相容性、稳定性和粘合性。其中，所述纤维素醚改性萜烯树脂链段中，萜烯树脂的含量越高，其星型接枝改性液体丁苯橡胶的平均结合力越高，液体丁苯橡胶的抗湿滑性、高温抗流动性能和附着结合力也越好。

在本发明的一些实施方式中，所述纤维素醚改性萜烯树脂链段中，所述纤维素醚的含量可选择 10 wt%、20 wt%、30 wt%、40 wt%，以及上述任意两个数值组成的范围中的任意值。所述萜烯树脂的含量可选择 60 wt%、70 wt%、80 wt%、90 wt%，以及上述任意两个数值组成的范围中的任意值。

在本发明一些具体实施方式中，优选地，所述偶联剂选自二乙烯基苯。

在本发明一些具体实施方式中，所述改性液体丁苯橡胶中，所述偶联剂的用量较少，所述偶联剂形成的聚合链段当作核心，所述偶联剂形成的核心为大分子活性种，大分子活性种为聚合物提供多个能够进一步引发反应单体聚合的反应活性点，从而引发单体聚合形成聚合物链段，偶联剂自身形成的聚合链段的占比相对于大分子聚合物的量很少，含量可以不计入聚合物

占比中，偶联剂用量已在文中进行说明。

在本发明中，所述官能度为聚合物链上所具有的能起化学反应而生成新键的活性点。形成的活性点越多，引发单体聚合形成聚合物链段也越多，改性液体丁苯橡胶的支化性越好，官能度越大。通过对聚合物链段进行表征和分析，可以通过聚合物官能度可以反应偶联剂形成的聚合链段的量。

在本发明一些具体实施方式中，所述改性液体丁苯橡胶的数均分子量为 3000-25000g/mol，25℃的黏度为 20-60Pa·S，官能度为 4-7。粘度大，液体丁苯橡胶的粘合性能好；官能度大，表明改性液体丁苯橡胶的支化性能好。

本发明第二方面提供一种星型接枝改性液体丁苯橡胶的制备方法，其中，所述制备方法包括：

(1) 在引发剂和极性活化剂存在下，将丁二烯和苯乙烯进行共聚反应，得到活性丁二烯-苯乙烯共聚段；

(2) 将所述活性丁二烯-苯乙烯共聚段和偶联剂进行偶联反应，得到活性链；

(3) 将所述活性链与改性萘烯树脂进行聚合反应，得到所述星型接枝改性液体丁苯橡胶。

在本发明一些具体实施方式中，所述改性萘烯树脂的制备方法包括：将萘烯树脂和溶剂混合后，再加入纤维素醚制得所述改性萘烯树脂。

在本发明一些具体实施方式中，所述纤维素醚选自甲基纤维素钠、羟丙基甲基纤维素钠、羧甲基纤维素钠中的一种或几种。

本发明利用负离子溶液聚合方法制备所述星型接枝改性液体丁苯橡胶，对液体丁苯橡胶进行改性，方法简单、可靠。

在本发明中，步骤(1)中，将丁二烯、苯乙烯单体和引发剂依次加入到聚合系统，在第一次加入单体聚合结束后，再加入偶联剂进行偶联反应来制得。步骤(3)中，加入改性萘烯树脂，聚合得到所述星型接枝改性液体丁苯橡胶。

在本发明一些具体实施方式中，所述偶联反应为所述偶联剂形成的聚合链段与丁二烯-苯乙烯共聚物链通过含有的碳碳双键与所述聚合链段上的乙烯基进行键合，得到所述活性链。

在本发明一些具体实施方式中，所述溶剂选自戊烷、己烷、辛烷、庚烷、环己烷、苯、甲苯和乙苯中的一种或几种，优选选自环己烷。

在本发明一些具体实施方式中，所述极性活化剂选自二乙二醇二甲醚、四氢呋喃、乙醚、乙基甲醚、苯甲醚、二苯醚、乙二醇二甲醚、三乙胺、四甲基乙烯基二胺和六甲基磷酰三胺中

的一种或几种，优选选自二乙二醇二甲醚、四氢呋喃和四甲基乙烯基二胺中的一种或几种。本发明所述聚合系统中需加入极性有机化合物作为活性剂，使引发剂产生极化或溶剂化效应，降低其缔合度，提高引发剂如正丁基锂的引发反应速度，活化剂还能调节丁二烯与苯乙烯的竞聚率，使二者无规共聚，同时所述极性活化剂能提高丁二烯单元中 1,2-结构含量。

在本发明一些具体实施方式中，所述引发剂选自正丁基锂、仲丁基锂、甲基丁基锂、苯基丁基锂、萘锂、环己基锂和十二烷基锂中的一种或几种，优选选自正丁基锂和/或仲丁基锂。

在本发明一些具体实施方式中，所述偶联剂选自多乙烯基芳烃类，优选选自二乙烯基苯。

在本发明一些具体实施方式中，所述共聚反应的温度为 50-90℃，共聚反应的压力为 0.1-0.25MPa，共聚反应的时间为 20-80min。

在本发明一些具体实施方式中，所述偶联反应的温度为 50-90℃，偶联反应的压力为 0.1-0.25MPa，偶联反应的时间为 60-90min。

在本发明一些具体实施方式中，所述聚合反应的温度为 50-90℃，聚合反应的压力为 0.1-0.25MPa，聚合反应的时间为 60-100min。

在本发明一些具体实施方式中，反应完全后，将得到的聚合物溶液用水处理，水的用量一般为引发剂用量的 100-300 倍，优选为 150-250 倍。

在本发明一些具体实施方式中，在得到的星型接枝改性液体丁苯橡胶中可以加入聚合物重量 0.5%-1% 的防老剂，然后经洗涤、脱水、干燥得到高性能星型接枝改性液体丁苯橡胶。

在本发明一些具体实施方式中，丁二烯和苯乙烯的混合单体为 20-80 重量份，其中，丁二烯占所述混合单体用量的 60-90wt%，苯乙烯占所述混合单体用量的 10-40wt%；优选所述丁二烯和苯乙烯混合单体为 30-70 重量份，其中，所述丁二烯占混合单体用量的 70-90wt%，所述苯乙烯占混合单体用量的 10-30wt%。

在本发明一些具体实施方式中，所述改性萘烯树脂为 20-80 重量份，其中，所述纤维素醚占所述改性萘烯树脂用量的 10-40wt%，所述萘烯树脂占所述改性萘烯树脂用量的 60-90wt%；优选所述改性萘烯树脂为 30-70 重量份，其中所述纤维素醚占所述改性萘烯树脂用量的 10-30wt%，所述萘烯树脂占所述改性萘烯树脂用量的 70-90wt%；

在本发明一些具体实施方式中，所述引发剂为 0.02-0.2 重量份，优选为 0.025-0.1 重量份。

在本发明一些具体实施方式中，所述极性活化剂与所述引发剂的摩尔比为 0.1-30:1，优选为 0.1-20:1。

在本发明一些具体实施方式中，所述偶联剂与所述引发剂的摩尔比为 0.1-1.5:1，优选为

0.1-1:1。

本发明中，所述官能度用凝胶渗透色谱分析法进行测定，所述星型接枝改性液体丁苯橡胶的组成和结构可以通过核磁、红外、GPC、元素分析等测定确定，或者通过制备投料确定。

本发明第三方面提供一种所述的制备方法得到的星型接枝改性液体丁苯橡胶。可以具有前述的组成和结构特征，不再赘述。

本发明第四方面提供一种所述的星型接枝改性液体丁苯橡胶在橡胶加工领域中的应用。

以下将通过实施例对本发明进行详细描述。

1,3-丁二烯，聚合级 中国石油兰州石化公司生产

苯乙 聚合级 中国石油兰州石化公司生产

蒎烯树脂 KT 型 工业级 广东科茂林产化工股份有限公司生产

环己烷 工业级 中国石油抚顺石化公司提供

正丁基锂 纯度为 98% 南京通联化工有限公司提供

四氢呋喃 (THF) 分析纯 天津科密欧公司生产

二乙烯基苯(DVB)，分析纯 上海欧乐化工有限公司生产

抗氧剂 1010 (四-(4-羟基-3,5-特丁基苯基丙酸)季戊四醇酯) 巴斯夫化工有限公司生产

分子量的测定：采用美国 Agilent 技术公司的 Viscotek TDA 302 型凝胶渗透色谱 (GPC) 分析试样的分子量及其分布。

黏度的测定：按 GJB 2050-1994 采用旋转黏度计按锥板黏度计法进行测定。

傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 分析：采用美国 Nicolet 560 型 FTIR 仪进行分析，不需纯化，用溴化钾压片涂膜。用于测定改性液体丁苯橡胶结构中的苯乙烯含量和丁二烯含量。

剥离力测定：按 GB/T7124-2008 采用美国 Instron 公司的 5567 型万能材料试验机测试平均结合力。

以下实施例和对比例中未注明具体条件者，按照常规条件或制造商建议的条件进行。所用试剂或仪器未注明生产厂商者，均为可以通过市购途径获得的常规产品。以下实施例和对比例所述改性液体丁苯橡胶的组成和结构可以通过核磁、红外、GPC、元素分析等测定确定，或者通过制备投料确定。

实施例 1

1) 改性蒎烯树脂的制备：在反应釜中，加入 4212g 环己烷和 374g 的蒎烯树脂，加热到

80℃后搅拌至其完全溶解，然后加入 94g 溶解的甲基纤维素钠，搅拌混合均匀，制得改性萘烯树脂（其中，所得纤维素醚改性萘烯树脂链段中，萘烯树脂的含量为 80wt%，纤维素醚的含量为 20wt%）。

2) 在带有夹套的 15L 不锈钢反应釜中，通氩气将系统置换 3 次。向聚合釜中加入环己烷 4212g，234g 丁二烯，234g 苯乙烯，44.93g 的四氢呋喃，再加入 0.624mol 的正丁基锂，升温至 50℃，聚合 80min，单体完全转化后升温至 80℃（其中，所得丁二烯-苯乙烯共聚链段中，丁二烯结构单元的含量为 50wt%，苯乙烯结构单元的含量为 50wt%），加入 0.249mol 二乙烯基苯继续进行偶联，反应 60min 后，再将制备好的改性萘烯树脂 468g 和 4212g 的环己烷的混合物压入聚合釜，继续反应 60min，反应完成后用水处理偶联后的反应混合物，加入水 100g，12g 抗氧化剂 1010，搅拌。胶液经湿法凝聚、干燥制得高性能星型接枝改性液体丁苯橡胶（其中，所述改性液体丁苯橡胶中，所述纤维素醚改性萘烯树脂链段的含量为 50wt%，所述丁二烯-苯乙烯共聚链段的含量为 50wt%）。

实施例 2

1) 改性萘烯树脂的制备：在反应釜中，加入 4212g 环己烷和 374g 的萘烯树脂，加热到 80℃后搅拌至其完全溶解，然后加入 94g 溶解的甲基纤维素钠，搅拌混合均匀，制得改性萘烯树脂（其中，所得纤维素醚改性萘烯树脂链段中，萘烯树脂的含量为 80wt%，纤维素醚的含量为 20wt%）。

2) 在带有夹套的 15L 不锈钢反应釜中，通氩气将系统置换 3 次。向聚合釜中加入环己烷 4212g，234g 丁二烯，234g 苯乙烯，29.95g 的四氢呋喃，再加入 0.416mol 的正丁基锂，升温至 50℃，聚合 80min，单体完全转化后升温至 80℃（其中，所得丁二烯-苯乙烯共聚链段中，丁二烯结构单元的含量为 50wt%，苯乙烯结构单元的含量为 50wt%），加入 0.167mol 二乙烯基苯继续进行偶联，反应 60min 后，再将制备好的改性萘烯树脂 468g 和 4212g 的环己烷的混合物压入聚合釜，继续反应 60min，反应完成后用水处理偶联后的反应混合物，加入水 100g，12g 抗氧化剂 1010，搅拌。胶液经湿法凝聚、干燥制得高性能星型接枝改性液体丁苯橡胶（其中，所述改性液体丁苯橡胶中，所述纤维素醚改性萘烯树脂链段的含量为 50wt%，所述丁二烯-苯乙烯共聚链段的含量为 50wt%）。

实施例 3

1) 改性萘烯树脂的制备：在反应釜中，加入 4212g 环己烷和 327g 的萘烯树脂，加热到 80℃后搅拌至其完全溶解，然后加入 141g 溶解的甲基纤维素钠，搅拌混合均匀，制得改性萘烯树脂（其中，所得纤维素醚改性萘烯树脂链段中，萘烯树脂的含量为 70wt%，纤维素醚的含量为 30wt%）。

2) 在带有夹套的 15L 不锈钢反应釜中，通氩气将系统置换 3 次。向聚合釜中加入环己烷 4212g，234g 丁二烯，234g 苯乙烯，44.93g 的四氢呋喃，再加入 0.936mol 的正丁基锂，升温至 50℃，聚合 80min，单体完全转化后升温至 80℃（其中，所得丁二烯-苯乙烯共聚链段中，丁二烯结构单元的含量为 50wt%，苯乙烯结构单元的含量为 50wt%），加入 0.374mol 二乙烯基苯继续进行偶联，反应 60min 后，再将制备好的改性萘烯树脂 468g 和环己烷 4212g 的混合物压入聚合釜，继续反应 60min，反应完成后用水处理偶联后的反应混合物，加入水 100g，12g 抗氧化剂 1010，搅拌。胶液经湿法凝聚、干燥制得星型接枝改性液体丁苯橡胶（其中，所述改性液体丁苯橡胶中，所述纤维素醚改性萘烯树脂链段的含量为 50wt%，所述丁二烯-苯乙烯共聚链段的含量为 50wt%）。

实施例 4

1) 改性萘烯树脂的制备：在反应釜中，加入 4212g 环己烷和 327g 的萘烯树脂，加热到 80℃后搅拌至其完全溶解，然后加入 141g 溶解的甲基纤维素钠，搅拌混合均匀，制得改性萘烯树脂（其中，所得纤维素醚改性萘烯树脂链段中，萘烯树脂的含量为 70wt%，纤维素醚的含量为 30wt%）。

2) 在带有夹套的 15L 不锈钢反应釜中，通氩气将系统置换 3 次。向聚合釜中加入环己烷 4212g，234g 丁二烯，234g 苯乙烯，44.93g 的四氢呋喃，再加入 0.624mol 的正丁基锂，升温至 50℃，聚合 80min，单体完全转化后升温至 80℃（其中，所得丁二烯-苯乙烯共聚链段中，丁二烯结构单元的含量为 50wt%，苯乙烯结构单元的含量为 50wt%），加入 0.249mol 二乙烯基苯继续进行偶联，反应 60min 后，再将制备好的改性萘烯树脂 468g 和环己烷 4212g 的混合物压入聚合釜，继续反应 60min，反应完成后用水处理偶联后的反应混合物，加入水 100g，12g 抗氧化剂 1010，搅拌。胶液经湿法凝聚、干燥制得星型接枝改性液体丁苯橡胶（其中，所述改性液体丁苯橡胶中，所述纤维素醚改性萘烯树脂链段的含量为 50wt%，所述丁二烯-苯乙烯共聚链段的含量为 50wt%）。

实施例 5

1) 改性萜烯树脂的制备：在反应釜中，加入 2527g 环己烷和 197g 的萜烯树脂，加热到 80℃后搅拌至其完全溶解，然后加入 84g 溶解的甲基纤维素钠，搅拌混合均匀，制得改性萜烯树脂（其中，所得纤维素醚改性萜烯树脂链段中，萜烯树脂的含量为 70wt%，纤维素醚的含量为 30wt%）。

2) 在带有夹套的 15L 不锈钢反应釜中，通氩气将系统置换 3 次。向聚合釜中加入 5897g 的环己烷，468g 丁二烯，187g 苯乙烯，37.73g 的四氢呋喃，再加入 0.524mol 的正丁基锂，升温至 50℃，聚合 80min，单体完全转化后升温至 80℃（其中，所得丁二烯-苯乙烯共聚链段中，丁二烯结构单元的含量为 70wt%，苯乙烯结构单元的含量为 30wt%），加入 0.212mol 二乙烯基苯继续进行偶联，反应 60min 后，再将制备好的改性萜烯树脂 281g 和 2527g 的环己烷的混合物压入聚合釜，继续反应 60min，反应完成后用水处理偶联后的反应混合物，加入水 100g，12g 抗氧化剂 1010，搅拌。胶液经湿法凝聚、干燥制得星型接枝改性液体丁苯橡胶（其中，所述改性液体丁苯橡胶中，所述纤维素醚改性萜烯树脂链段的含量为 30wt%，所述丁二烯-苯乙烯共聚链段的含量为 70wt%）。

实施例 6

1) 改性萜烯树脂的制备：在反应釜中，加入 2527g 环己烷和 225g 的萜烯树脂，加热到 80℃后搅拌至其完全溶解，然后加入 56g 溶解的甲基纤维素钠，搅拌混合均匀，制得改性萜烯树脂（其中，所得纤维素醚改性萜烯树脂链段中，萜烯树脂的含量为 80wt%，纤维素醚的含量为 20wt%）。

2) 在带有夹套的 15L 不锈钢反应釜中，通氩气将系统置换 3 次。向聚合釜中加入 5897g 的环己烷，468g 丁二烯，187g 苯乙烯，23.58g 的四氢呋喃，再加入 0.327mol 的正丁基锂，升温至 50℃，聚合 80min，单体完全转化后升温至 80℃（其中，所得丁二烯-苯乙烯共聚链段中，丁二烯结构单元的含量为 70wt%，苯乙烯结构单元的含量为 30wt%），加入 0.131mol 二乙烯基苯继续进行偶联，反应 60min 后，再将制备好的改性萜烯树脂 281g 和 2527g 的环己烷的混合物压入聚合釜，继续反应 60min，反应完成后用水处理偶联后的反应混合物，加入水 100g，12g 抗氧化剂 1010，搅拌。胶液经湿法凝聚、干燥制得星型接枝改性液体丁苯橡胶（其中，所述改性液体丁苯橡胶中，所述纤维素醚改性萜烯树脂链段的含量为 30wt%，所述丁二烯-苯乙烯共聚链段的含量为 70wt%）。

实施例 7

1) 改性萜烯树脂的制备：在反应釜中，加入 2527g 环己烷和 225g 的萜烯树脂（占改性萜烯树脂链段用量的 80wt%），加热到 80℃后搅拌至其完全溶解，然后加入 56g 溶解的甲基纤维素钠（占改性萜烯树脂链段用量的 20wt%），搅拌混合均匀，制得改性萜烯树脂（其中，所得纤维素醚改性萜烯树脂链段中，萜烯树脂的含量为 80wt%，纤维素醚的含量为 20wt%）。

2) 在带有夹套的 15L 不锈钢反应釜中，通氩气将系统置换 3 次。向聚合釜中加入 5897g 的环己烷，557g 丁二烯，98g 的苯乙烯，37.73g 的四氢呋喃，再加入 0.524mol 的正丁基锂，升温至 50℃，聚合 80min，单体完全转化后升温至 80℃（其中，所得丁二烯-苯乙烯共聚链段中，丁二烯结构单元的含量为 85wt%，苯乙烯结构单元的含量为 15wt%），加入 0.212mol 二乙烯基苯继续进行偶联，反应 60min 后，再将制备好的改性萜烯树脂 281g（占总量的 30wt%）和 2527g 的环己烷的混合物压入聚合釜，继续反应 60min，反应完成后用水处理偶联后的反应混合物，加入水 100g，12g 抗氧化剂 1010，搅拌。胶液经湿法凝聚、干燥制得星型接枝改性液体丁苯橡胶（其中，所述改性液体丁苯橡胶中，所述纤维素醚改性萜烯树脂链段的含量为 30wt%，所述丁二烯-苯乙烯共聚链段的含量为 70wt%）。

实施例 8

1) 改性萜烯树脂的制备：在反应釜中，加入 2527g 环己烷和 197g 的萜烯树脂，加热到 80℃后搅拌至其完全溶解，然后加入 84g 溶解的甲基纤维素钠，搅拌混合均匀，制得改性萜烯树脂（其中，所得纤维素醚改性萜烯树脂链段中，萜烯树脂的含量为 70wt%，纤维素醚的含量为 30wt%）。

2) 在带有夹套的 15L 不锈钢反应釜中，通氩气将系统置换 3 次。向聚合釜中加入 5897g 的环己烷，557g 丁二烯，98g 苯乙烯，53.90g 的四氢呋喃，再加入 0.504mol 的正丁基锂，升温至 50℃，聚合 80min，单体完全转化后升温至 80℃（其中，所得丁二烯-苯乙烯共聚链段中，丁二烯结构单元的含量为 85wt%，苯乙烯结构单元的含量为 15wt%），加入 0.301mol 二乙烯基苯继续进行偶联，反应 60min 后，再将制备好的改性萜烯树脂 281g 和 2527g 的环己烷的混合物压入聚合釜，继续反应 60min，反应完成后用水处理偶联后的反应混合物，加入水 100g，12g 抗氧化剂 1010，搅拌。胶液经湿法凝聚、干燥制得星型接枝改性液体丁苯橡胶（其中，所述改性液体丁苯橡胶中，所述纤维素醚改性萜烯树脂链段的含量为 30wt%，所述丁二烯-苯乙烯共聚链段的含量为 70wt%）。

实施例 9

1) 改性萜烯树脂的制备：在反应釜中，加入 2611g 环己烷和 211g 的萜烯树脂，加热到 80℃后搅拌至其完全溶解，然后加入 70g 溶解的甲基纤维素钠，搅拌混合均匀，制得改性萜烯树脂（其中，所得纤维素醚改性萜烯树脂链段中，萜烯树脂的含量为 75wt%，纤维素醚的含量为 25wt%）。

2) 在带有夹套的 15L 不锈钢反应釜中，通氩气将系统置换 3 次。向聚合釜中加入环己烷 5813g，478g 丁二烯，84g 苯乙烯，37.73g 的四氢呋喃，再加入 0.281mol 的正丁基锂，升温至 50℃，聚合 80min，单体完全转化后升温至 80℃（其中，所得丁二烯-苯乙烯共聚链段中，丁二烯结构单元的含量为 85wt%，苯乙烯结构单元的含量为 15wt%），加入 0.212mol 二乙烯基苯继续进行偶联，反应 60min 后，再将制备好的改性萜烯树脂 281g 和 2527g 的环己烷的混合物压入聚合釜，继续反应 60min，反应完成后用水处理偶联后的反应混合物，加入水 100g，12g 抗氧化剂 1010，搅拌。胶液经湿法凝聚、干燥制得星型接枝改性液体丁苯橡胶（其中，所述改性液体丁苯橡胶中，所述纤维素醚改性萜烯树脂链段的含量为 30wt%，所述丁二烯-苯乙烯共聚链段的含量为 70wt%）。

实施例 10

1) 改性萜烯树脂的制备：在反应釜中，加入 2527g 环己烷和 225g 的萜烯树脂，加热到 80℃后搅拌至其完全溶解，然后加入 56g 溶解的甲基纤维素钠，搅拌混合均匀，制得改性萜烯树脂（其中，所得纤维素醚改性萜烯树脂链段中，萜烯树脂的含量为 80wt%，纤维素醚的含量为 20wt%）。

2) 在带有夹套的 15L 不锈钢反应釜中，通氩气将系统置换 3 次。向聚合釜中加入 5897g 的环己烷，468g 丁二烯，187g 苯乙烯，23.58g 的四氢呋喃，再加入 0.197mol 的正丁基锂，升温至 50℃，聚合 80min，单体完全转化后升温至 80℃（其中，所得丁二烯-苯乙烯共聚链段中，丁二烯结构单元的含量为 70wt%，苯乙烯结构单元的含量为 30wt%），加入 0.197mol 二乙烯基苯继续进行偶联，反应 60min 后，再将制备好的改性萜烯树脂 281g 和 2527g 的环己烷的混合物压入聚合釜，继续反应 60min，反应完成后用水处理偶联后的反应混合物，加入水 100g，12g 抗氧化剂 1010，搅拌。胶液经湿法凝聚、干燥制得星型接枝改性液体丁苯橡胶（其中，所述改性液体丁苯橡胶中，所述纤维素醚改性萜烯树脂链段的含量为 30wt%，所述丁二烯-苯乙烯共聚链段的含量为 70wt%）。

实施例 11

1) 改性萘烯树脂的制备：在反应釜中，加入 2527g 环己烷和 225g 的萘烯树脂，加热到 80℃后搅拌至其完全溶解，然后加入 56g 溶解的甲基纤维素钠，搅拌混合均匀，制得改性萘烯树脂（其中，所得纤维素醚改性萘烯树脂链段中，萘烯树脂的含量为 80wt%，纤维素醚的含量为 20wt%）。

2) 在带有夹套的 15L 不锈钢反应釜中，通氩气将系统置换 3 次。向聚合釜中加入 5897g 的环己烷，468g 丁二烯，187g 苯乙烯，23.58g 的四氢呋喃，再加入 0.143mol 的正丁基锂，升温至 50℃，聚合 80min，单体完全转化后升温至 80℃（其中，所得丁二烯-苯乙烯共聚链段中，丁二烯结构单元的含量为 70wt%，苯乙烯结构单元的含量为 30wt%），加入 0.172mol 二乙烯基苯继续进行偶联，反应 60min 后，再将制备好的改性萘烯树脂 281g 和 2527g 的环己烷的混合物压入聚合釜，继续反应 60min，反应完成后用水处理偶联后的反应混合物，加入水 100g，12g 抗氧化剂 1010，搅拌。胶液经湿法凝聚、干燥制得星型接枝改性液体丁苯橡胶（其中，所述改性液体丁苯橡胶中，所述纤维素醚改性萘烯树脂链段的含量为 30wt%，所述丁二烯-苯乙烯共聚链段的含量为 70wt%）。

对比例 1

按照实施例 1 的方法，不同的是，未对萘烯树脂改性，即直接将丁苯橡胶段和萘烯树脂偶联后凝聚。

具体制备步骤如下：在带有夹套的 15L 不锈钢反应釜中，通氩气将系统置换 3 次。向聚合釜中加入环己烷 4212g，234g 丁二烯（占混合单体用量的 50wt%），234g 苯乙烯（占混合单体用量的 50wt%），44.93g 的四氢呋喃，再加入 0.624mol 的正丁基锂，升温至 50℃，聚合 80min，单体完全转化后升温至 80℃，加入 0.249mol 二乙烯基苯继续进行偶联，反应 60min 后，再将萘烯树脂 468g（占总量的 50wt%）和 4212g 的环己烷的混合物压入聚合釜，继续反应 60min，反应完成后用水处理偶联后的反应混合物，加入水 100g，12g 抗氧化剂 1010，搅拌。胶液经湿法凝聚、干燥制得液体丁苯橡胶。

对比例 2

按照实施例 2 的方法，不同的是，未对萘烯树脂改性，即直接将丁苯橡胶段和萘烯树脂偶联后凝聚。

具体制备步骤如下：在带有夹套的 15L 不锈钢反应釜中，通氩气将系统置换 3 次。向聚合釜中加入环己烷 4212g，234g 丁二烯（占混合单体用量的 50wt%），234g 苯乙烯（占混合

单体用量的 50wt%)，29.95g 的四氢呋喃，再加入 0.416mol 的正丁基锂，升温至 50℃，聚合 80min，单体完全转化后升温至 80℃，加入 0.167mol 二乙烯基苯继续进行偶联，反应 60min 后，再将萘烯树脂 468g (占总量的 50wt%) 和环己烷 4212g 的混合物压入聚合釜，继续反应 60min，反应完成后用水处理偶联后的反应混合物，加入水 100g，12g 抗氧化剂 1010，搅拌。胶液经湿法凝聚、干燥制得液体丁苯橡胶。

对比例 3

按照实施例 3 的方法，不同的是，未对萘烯树脂改性，即直接将丁苯橡胶段和萘烯树脂偶联后凝聚。

具体制备步骤如下：在带有夹套的 15L 不锈钢反应釜中，通氩气将系统置换 3 次。向聚合釜中加入环己烷 4212g，234g 丁二烯 (占混合单体用量的 50wt%)，234g 苯乙烯 (占混合单体用量的 50wt%)，44.93g 的四氢呋喃，再加入 0.936mol 的正丁基锂，升温至 50℃，聚合 80min，单体完全转化后升温至 80℃，加入 0.374mol 二乙烯基苯继续进行偶联，反应 60min 后，再将萘烯树脂 468g (占总量的 50wt%) 和环己烷 4212g 的混合物压入聚合釜，继续反应 60min，反应完成后用水处理偶联后的反应混合物，加入水 100g，12g 抗氧化剂 1010，搅拌。胶液经湿法凝聚、干燥制得液体丁苯橡胶。

对比例 4

按照实施例 4 的方法，不同的是，未对萘烯树脂改性，即直接将丁苯橡胶段和萘烯树脂偶联后凝聚。

具体制备步骤如下：在带有夹套的 15L 不锈钢反应釜中，通氩气将系统置换 3 次。向聚合釜中加入环己烷 4212g，234g 丁二烯 (占混合单体用量的 50wt%)，234g 苯乙烯 (占混合单体用量的 50wt%)，44.93g 的四氢呋喃，再加入 0.624mol 的正丁基锂，升温至 50℃，聚合 80min，单体完全转化后升温至 80℃，加入 0.249mol 二乙烯基苯继续进行偶联，反应 60min 后，再将萘烯树脂 468g (占总量的 50wt%) 和环己烷 4212g 的混合物压入聚合釜，继续反应 60min，反应完成后用水处理偶联后的反应混合物，加入水 100g，12g 抗氧化剂 1010，搅拌。胶液经湿法凝聚、干燥制得液体丁苯橡胶。

对比例 5

按照实施例 5 的方法，不同的是，未加入偶联剂进行偶联反应，即对丁二烯和苯乙烯聚合

反应完成后，将改性萘烯树脂加入后混合。

具体制备步骤如下：1) 改性萘烯树脂的制备：在反应釜中，加入 2527g 环己烷和 187g 的萘烯树脂（占改性萘烯树脂链段用量的 70wt%），加热到 80℃后搅拌至其完全溶解，然后加入 94g 溶解的甲基纤维素钠（占改性萘烯树脂链段用量的 30wt%），搅拌混合均匀，制得改性萘烯树脂。2) 在带有夹套的 15L 不锈钢反应釜中，通氩气将系统置换 3 次。向聚合釜中加入 5897g 的环己烷，468g 丁二烯（占混合单体用量的 70wt%），187g 苯乙烯（占混合单体用量的 30wt%），37.73g 的四氢呋喃，再加入 0.281mol 的正丁基锂，升温至 50℃，聚合 80min，单体完全转化后升温至 80℃，反应 60min 后，再将制备好的改性萘烯树脂 281g(占总量的 30wt%) 和 2527g 的环己烷的混合物压入聚合釜，混合 20min 完成后加入水 100g，12g 抗氧剂 1010，搅拌。胶液经湿法凝聚、干燥制得液体丁苯橡胶。

对比例 6

按照实施例 6 的方法，不同的是，未加入偶联剂进行偶联反应，即对丁二烯和苯乙烯聚合反应完成后，将改性萘烯树脂加入后混合。

具体制备步骤如下：1) 改性萘烯树脂的制备：在反应釜中，加入 2527g 环己烷和 234g 的萘烯树脂（占改性萘烯树脂链段用量的 80wt%），加热到 80℃后搅拌至其完全溶解，然后加入 47g 溶解的甲基纤维素钠（占改性萘烯树脂链段用量的 20wt%），搅拌混合均匀，制得改性萘烯树脂。2) 在带有夹套的 15L 不锈钢反应釜中，通氩气将系统置换 3 次。向聚合釜中加入 5897g 的环己烷，468g 丁二烯（占混合单体用量的 70wt%），187g 苯乙烯（占混合单体用量的 30wt%），23.58g 的四氢呋喃，再加入 0.327mol 的正丁基锂，升温至 50℃，聚合 80min，单体完全转化后升温至 80℃，反应 60min 后，再将制备好的改性萘烯树脂 281g(占总量的 30wt%) 和 2527g 的环己烷的混合物压入聚合釜，混合 20min 完成后加入水 100g，12g 抗氧剂 1010，搅拌。胶液经湿法凝聚、干燥制得液体丁苯橡胶。

对比例 7

按照实施例 7 的方法，不同的是，未对萘烯树脂改性，即直接将丁苯橡胶段和萘烯树脂偶联后，加入溶解的羧甲基纤维素钠，然后进行凝聚。

具体制备步骤如下：在带有夹套的 15L 不锈钢反应釜中，通氩气将系统置换 3 次。向聚合釜中加入 5897g 的环己烷，557g 丁二烯（占混合单体用量的 85wt%），98g 的苯乙烯（占混合单体用量的 15wt%），37.73g 的四氢呋喃，再加入 0.524mol 的正丁基锂，升温至 50℃，

聚合 80min, 单体完全转化后升温至 80℃, 加入 0.212mol 二乙烯基苯继续进行偶联, 反应 60min 后, 再加入 225g 的萘烯树脂 (占总量的 21wt%) 和 1685g 的环己烷的混合物压入聚合釜, 继续反应 60min, 再加入溶解的羧甲基纤维素钠 56g (占总量的 9wt%) 和 842g 的环己烷的混合物, 混合 20min 后用水处理偶联后的反应混合物, 加入水 100g, 12g 抗氧剂 1010, 搅拌。胶液经湿法凝聚、干燥制得液体丁苯橡胶。

对比例 8

按照实施例 8 的方法, 不同的是, 未对萘烯树脂改性, 即直接将丁苯橡胶段和萘烯树脂偶联后, 加入溶解的羧甲基纤维素钠, 然后进行凝聚。

具体制备步骤如下: 在带有夹套的 15L 不锈钢反应釜中, 通氩气将系统置换 3 次。向聚合釜中加入 5897g 的环己烷, 557g 丁二烯 (占混合单体用量的 85wt%), 98g 苯乙烯 (占混合单体用量的 15wt%), 53.90g 的四氢呋喃, 再加入 0.504mol 的正丁基锂, 升温至 50℃, 聚合 80min, 单体完全转化后升温至 80℃, 加入 0.301mol 二乙烯基苯继续进行偶联, 反应 60min 后, 再加入萘烯树脂 197g (占总量的 21wt%) 和 1685g 的环己烷的混合物压入聚合釜, 继续反应 60min, 再加入溶解的羧甲基纤维素钠 84g (占总量的 9wt%) 和 842g 的环己烷的混合物, 混合 20min 后用水处理偶联后的反应混合物, 加入水 100g, 12g 抗氧剂 1010, 搅拌。胶液经湿法凝聚、干燥制得液体丁苯橡胶。

对比例 9

按照实施例 10 的方法, 不同的是, 未对萘烯树脂改性, 即直接将丁苯橡胶段和萘烯树脂偶联后, 加入溶解的羧甲基纤维素钠, 然后进行凝聚。

具体制备步骤如下: 在带有夹套的 15L 不锈钢反应釜中, 通氩气将系统置换 3 次。向聚合釜中加入 5897g 的环己烷, 468g 丁二烯 (占混合单体用量的 70wt%), 187g 苯乙烯 (占混合单体用量的 30wt%), 23.58g 的四氢呋喃, 再加入 0.262mol 的正丁基锂, 升温至 50℃, 聚合 80min, 单体完全转化后升温至 80℃, 加入 0.131mol 二乙烯基苯继续进行偶联, 反应 60min 后, 再加入萘烯树脂 225g (占总量的 24wt%) 和 2527g 的环己烷的混合物压入聚合釜, 继续反应 60min, 再加入溶解的羧甲基纤维素钠 56g (占总量的 6wt%) 和 842g 的环己烷的混合物, 混合 20min 后用水处理偶联后的反应混合物, 加入水 100g, 12g 抗氧剂 1010, 搅拌。胶液经湿法凝聚、干燥制得液体丁苯橡胶。

对实施例 1-11 以及对比例 1-9 的结果进行相关性能测定，结果如表 1 所示，其中，所述苯乙烯含量是以总的改性液体丁苯橡胶为基准。

表 1

编号	苯乙烯含量 /wt%	数均分子量 /Mn	25℃黏度 /Pa·S	官能度	平均结合力 /N
实施例 1	25	3000	37	4	3.25
实施例 2	25	4500	41	4	3.63
实施例 3	25	2000	31	4	2.97
实施例 4	25	3000	35	4	3.02
实施例 5	20	5000	44	4	3.81
实施例 6	20	10000	50	5	4.72
实施例 7	10	5000	42	4	3.74
实施例 8	10	6500	42	5	3.98
实施例 9	10	8000	47	4	4.09
实施例 10	20	20000	54	6	5.63
实施例 11	20	25000	59	7	6.76
对比例 1	25	3000	21	4	2.27
对比例 2	25	4500	26	4	2.41
对比例 3	25	2000	23	4	2.15
对比例 4	25	2250	25	3	2.31
对比例 5	20	2500	25	-	2.16
对比例 6	20	2100	20	-	2.04
对比例 7	10	5000	15	4	2.73
对比例 8	10	5200	10	4	2.62
对比例 9	20	10000	32	4	3.12

通过表 1 的结果可以看出，本发明星型接枝改性液体丁苯橡胶的合成过程中，采用二次加料（分丁二烯-苯乙烯共聚链段单体加料和纤维素醚改性萘烯树脂链段加料）的方法合成具有混合臂（如聚丁二烯苯乙烯臂，改性萘烯树脂聚合物臂）的星型接枝改性液体丁苯橡胶，由于混合臂的存在，相当于将聚丁二烯-苯乙烯橡胶和改性萘烯树脂通过所述偶联剂形成的聚合链段核心而链合在一起，实现了不同聚合物分子链在分子链的近程结构层面上的结合，能促进产品各种性能的协同优化，能够使改性橡胶具有良好的相容性、稳定性和粘合性。

平均结合力是指在剥离实验中，粘结剂与基材之间的剥离强度的平均值，通常使用单位面积内的应力来表示。可以用来比较不同条件下实施例和对比例的液体丁苯橡胶的粘合附着性能。从实施例 1-10 和对比例 1-9 之间的比较可以看出，随着接枝改性橡胶的分子量，黏度的增大，接枝改性橡胶的平均结合力增大，接枝改性橡胶的官能度越大，支化度越高，接枝改性橡胶的平均结合力越大。

由实施例 1-11 可以看出,随着聚合物分子量的增大,聚合物的黏度也逐渐增大,改性橡胶的平均结合力也逐渐增大,随着聚合物的官能度的增大,改性橡胶的平均结合力也逐渐增大,接枝改性橡胶的附着性能越好。从实施例和相应对比例比较可以看出,实施例比对比例的平均结合力数值要高,说明对比例的附着性能不如实施例中的液体丁苯橡胶样品,实施例中液体丁苯橡胶的官能度也较高,官能度越大,液体丁苯橡胶的支化度就越大,黏度也越大。黏度越大,液体丁苯橡胶的附着性能也越好。

从实施例 1-4 和对比例 1-4 比较可以看出,当对萜烯树脂改性后,接枝改性橡胶的黏度和平均结合力都增大,表明实施例中改性液体丁苯橡胶的附着性能要好于对比例的,说明改性的纤维素醚起到了良好的粘合效果。所述纤维素醚改性萜烯树脂链段影响所制备的橡胶的平均结合力,本发明的结构的橡胶的粘合性较好。

从实施例 5-6 和对比例 5-6 比较可以看出,当加入偶联剂对改性萜烯树脂进行偶联后,改性液体丁苯橡胶就形成了混合臂,所以实施例 5-6 中的星型改性液体丁苯橡胶的黏度和官能度以及平均结合力都大于对比例 5-6 的,说明实施例 5-6 中的星型改性液体丁苯橡胶附着性能要好于相应对比例 5-6 的。因此二乙烯基苯偶联剂的偶联作用能够将聚丁二烯-苯乙烯橡胶和改性萜烯树脂链合在一起,能促进产品各种性能的协同优化,能够使改性橡胶具有良好的相容性、稳定性和粘合性。

通过表 1 的结果可以看出,实施例 1 和实施例 3 对比,实施例 2 和实施例 4 对比,相同苯乙烯和丁二烯的含量下,纤维素醚改性萜烯树脂链段中,萜烯树脂的含量增大,其制备的改性橡胶的平均结合力变大,橡胶的粘合性较好。

采用本发明星型接枝改性液体丁苯橡胶的实施例 1-11 具有黏度大、支化度高、粘合性相容性明显更好的效果,附着结合力越大,粘度越大,液体丁苯橡胶的粘合性越好。表明改性液体丁苯橡胶具有抗湿滑性、高温抗流动性能和附着结合力好等优点,拓宽了应用范围。

以上详细描述了本发明的优选实施方式,但是,本发明并不限于此。在本发明的技术构思范围内,可以对本发明的技术方案进行多种简单变型,包括各个技术特征以任何其它的合适方式进行组合,这些简单变型和组合同样应当视为本发明所公开的内容,均属于本发明的保护范围。

权利要求书

1、一种星型接枝改性液体丁苯橡胶，其特征在于，所述改性液体丁苯橡胶包括来自偶联剂的聚合链段以及接枝在所述聚合链段上的多个丁二烯-苯乙烯共聚链段和纤维素醚改性萘烯树脂链段，其中，所述偶联剂选自多乙烯基芳烃类单体。

2、根据权利要求1所述的改性液体丁苯橡胶，其特征在于，所述改性液体丁苯橡胶中，基于所述丁二烯-苯乙烯共聚链段和纤维素醚改性萘烯树脂链段的重量之和，所述纤维素醚改性萘烯树脂链段的含量为20-80wt%，所述丁二烯-苯乙烯共聚链段的含量为20-80wt%；

优选地，所述丁二烯-苯乙烯共聚链段中，丁二烯结构单元的含量为50-90wt%，苯乙烯结构单元的含量为10-50wt%；

优选地，所述纤维素醚改性萘烯树脂链段中，所述纤维素醚的含量为10-40wt%，所述萘烯树脂的含量为60-90wt%；

优选地，所述偶联剂选自二乙烯基苯。

3、根据权利要求1或2所述的改性液体丁苯橡胶，其特征在于，所述改性液体丁苯橡胶的数均分子量为3000-25000g/mol，25℃的黏度为20-60Pa·S，官能度为4-7。

4、一种星型接枝改性液体丁苯橡胶的制备方法，其特征在于，所述制备方法包括：

(1) 在引发剂和极性活化剂存在下，将丁二烯和苯乙烯进行共聚反应，得到活性丁二烯-苯乙烯共聚段；

(2) 将所述活性丁二烯-苯乙烯共聚段和偶联剂进行偶联反应，得到活性链；

(3) 将所述活性链与改性萘烯树脂进行聚合反应，得到所述星型接枝改性液体丁苯橡胶。

5、根据权利要求4所述的制备方法，其特征在于，所述改性萘烯树脂的制备方法包括：将萘烯树脂和溶剂混合后，再加入纤维素醚制得所述改性萘烯树脂。

6、根据权利要求4或5所述的制备方法，其特征在于，所述溶剂选自戊烷、己烷、辛烷、庚烷、环己烷、苯、甲苯和乙苯中的一种或几种，优选选自环己烷；

优选地，所述极性活化剂选自二乙二醇二甲醚、四氢呋喃、乙醚、乙基甲醚、苯甲醚、

二苯醚、乙二醇二甲醚、三乙胺、四甲基乙烯基二胺和六甲基磷酰三胺中的一种或几种，优选选自二乙二醇二甲醚、四氢呋喃和四甲基乙烯基二胺中的一种或几种；

优选地，所述引发剂选自正丁基锂、仲丁基锂、甲基丁基锂、苯基丁基锂、萘锂、环己基锂和十二烷基锂中的一种或几种，优选选自正丁基锂和/或仲丁基锂；

优选地，所述偶联剂选自多乙烯基芳烃类，优选选自二乙烯基苯。

7、根据权利要求 4-6 中任意一项所述的制备方法，其特征在于，所述共聚反应的温度为 50-90℃，共聚反应的压力为 0.1-0.25MPa，共聚反应的时间为 20-80min；

优选地，所述偶联反应的温度为 50-90℃，偶联反应的压力为 0.1-0.25MPa，偶联反应的时间为 60-90min；

优选地，所述聚合反应的温度为 50-90℃，聚合反应的压力为 0.1-0.25MPa，聚合反应的时间为 60-100min。

8、根据权利要求 4-7 中任意一项所述的制备方法，其特征在于，丁二烯和苯乙烯的混合单体为 20-80 重量份，其中，丁二烯占所述混合单体用量的 60-90wt%，苯乙烯占所述混合单体用量的 10-40wt%；优选所述丁二烯和苯乙烯混合单体为 30-70 重量份，其中，所述丁二烯占混合单体用量的 70-90wt%，所述苯乙烯占混合单体用量的 10-30wt%；

优选地，所述改性萘烯树脂为 20-80 重量份，其中，所述纤维素醚占所述改性萘烯树脂用量的 10-40wt%，所述萘烯树脂占所述改性萘烯树脂用量的 60-90wt%；优选所述改性萘烯树脂为 30-70 重量份，其中所述纤维素醚占所述改性萘烯树脂用量的 10-30wt%，所述萘烯树脂占所述改性萘烯树脂用量的 70-90wt%；

优选地，所述引发剂为 0.02-0.2 重量份，优选为 0.025-0.1 重量份；

优选地，所述极性活化剂与所述引发剂的摩尔比为 0.1-30:1，优选为 0.1-20:1；

优选地，所述偶联剂与所述引发剂的摩尔比为 0.1-1.5:1，优选为 0.1-1:1。

9、由权利要求 4-8 中任意一项所述的制备方法得到的星型接枝改性液体丁苯橡胶。

10、一种权利要求 1-3 和 9 中任意一项所述的星型接枝改性液体丁苯橡胶在橡胶加工领域中的应用。

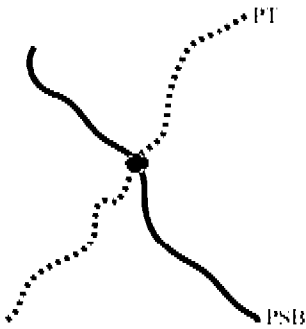


图 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2023/130988

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G 81/02(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC:C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNXTX, ENTXT, ENTXTC, CJFD, WPABS, Web of science: 中国石油天然气, 赵志超, 董静, 梁滔, 邵卫, 史工昌, 王永峰, 钟启林, 杨海龙, 龚光碧, 桂强, 苯乙烯, 丁苯, 丁二烯, 二乙烯苯, 二乙烯基苯, 附着力, 改性, 胶黏剂, 接枝, 溶聚, 液体, 星型, 星形, 支化, 树形, 树状, 树型, 涂料, 纤维素, 纤维素醚, 纤维素钠, 增塑剂, 粘合, 萘烯, LSBR, SBR, star+, styrene, tree, branch+ Terpene, butylbenzene, butadiene, Cellulose, DVB

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CN 105229105 A (HENKEL AG & CO. KGAA) 06 January 2016 (2016-01-06) description, paragraphs 16-44	1-10
Y	US 2016009966 A1 (HENKEL AG & CO. KGAA) 14 January 2016 (2016-01-14) description, paragraphs 8-30	1-10
Y	CN 103539949 A (PETROCHINA CO., LTD.) 29 January 2014 (2014-01-29) description, paragraphs 3, 12, and 30-36	1-10
A	CN 107501488 A (CHINA PETROLEUM & CHEMICAL CORPORATION et al.) 22 December 2017 (2017-12-22) entire document	1-10
A	CN 1148050 A (CHINA PETROLEUM & CHEMICAL CORPORATION et al.) 23 April 1997 (1997-04-23) entire document	1-10

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 “D” document cited by the applicant in the international application
 “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date
 “L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 “O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 “P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

30 January 2024

Date of mailing of the international search report

02 February 2024

Name and mailing address of the ISA/CN

China National Intellectual Property Administration (ISA/
CN)
China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District,
Beijing 100088

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2023/130988

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 102295733 A (CHINA PETROLEUM & CHEMICAL CORPORATION) 28 December 2011 (2011-12-28) entire document	1-10
A	CN 102344529 A (PETROCHINA CO., LTD.) 08 February 2012 (2012-02-08) entire document	1-10
A	US 4248981 A (ARCO POLYMERS INC.) 03 February 1981 (1981-02-03) entire document	1-10
A	US 2005209408 A1 (LEE HYUNG-JAE et al.) 22 September 2005 (2005-09-22) entire document	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2023/130988

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	105229105	A	06 January 2016	CA	2913113	A1	27 November 2014
				RU	2015154722	A	27 June 2017
				KR	20160010462	A	27 January 2016
				WO	2014189150	A1	27 November 2014
				EP	2999761	B1	20 September 2017
				JP	2014227461	A	08 December 2014
				US	2016068723	A1	10 March 2016
				TW	201504382	A	01 February 2015
US	2016009966	A1	14 January 2016	US	2019055438	A1	21 February 2019
				US	10513642	B2	24 December 2019
				JP	2014189584	A	06 October 2014
				EP	2980179	A1	03 February 2016
				EP	2980179	A4	09 November 2016
				KR	20150135316	A	02 December 2015
				RU	2015145462	A	02 May 2017
				WO	2014157220	A1	02 October 2014
				CA	2908214	A1	02 October 2014
				US	2017253778	A1	07 September 2017
				US	10138400	B2	27 November 2018
				CN	105143386	A	09 December 2015
CN	103539949	A	29 January 2014	CN	103539949	B	06 April 2016
CN	107501488	A	22 December 2017	CN	107501488	B	14 July 2020
CN	1148050	A	23 April 1997	CN	1045779	C	20 October 1999
CN	102295733	A	28 December 2011	JP	2012025948	A	09 February 2012
				JP	5832158	B2	16 December 2015
				DE	102011078033	A1	29 December 2011
				DE	102011078033	A8	22 March 2012
				FR	2961817	A1	30 December 2011
				FR	2961817	B1	28 August 2020
				KR	20120000539	A	02 January 2012
				KR	101888025	B1	13 August 2018
				US	2011319568	A1	29 December 2011
				US	9133293	B2	15 September 2015
CN	102344529	A	08 February 2012	CN	102344529	B	16 October 2013
US	4248981	A	03 February 1981	None			
US	2005209408	A1	22 September 2005	KR	20050092799	A	23 September 2005
				KR	20050093346	A	23 September 2005
				KR	526933	B1	08 November 2005
				KR	601782	B1	19 July 2006

A. 主题的分类

C08G 81/02(2006.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

IPC:C08G

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

CNTEXT,ENTXT,ENTXTC,CJFD,WPABS,Web of science:中国石油天然气,赵志超,董静,梁滔,邵卫,史工昌,王永峰,钟启林,杨海龙,龚光碧,桂强,苯乙烯,丁苯,丁二烯,二乙烯苯,二乙烯基苯,附着力,改性,胶黏剂,接枝,溶聚,液体,星型,星形,支化,树形,树状,树型,涂料,纤维素,纤维素醚,纤维素钠,增塑剂,粘合,砧烯,LSBR,SBR,star+,styrene,tree,branch+ Terpene,butyl benzene,butadiene,Cellulose,DVB

C. 相关文件

类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
Y	CN 105229105 A (汉高股份有限及两合公司) 2016年1月6日 (2016 - 01 - 06) 说明书第16-44段	1-10
Y	US 2016009966 A1 (HENKEL AG & CO KGAA) 2016年1月14日 (2016 - 01 - 14) 说明书第8-30段	1-10
Y	CN 103539949 A (中国石油天然气股份有限公司) 2014年1月29日 (2014 - 01 - 29) 说明书第3、12、30-36段	1-10
A	CN 107501488 A (中国石油化工股份有限公司等) 2017年12月22日 (2017 - 12 - 22) 全文	1-10
A	CN 1148050 A (中国石油化工总公司等) 1997年4月23日 (1997 - 04 - 23) 全文	1-10
A	CN 102295733 A (中国石油化工股份有限公司) 2011年12月28日 (2011 - 12 - 28) 全文	1-10

☒ 其余文件在C栏的续页中列出。

☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“D” 申请人在国际申请中引证的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的)

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“p” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

2024年1月30日

国际检索报告邮寄日期

2024年2月2日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中国国家知识产权局
中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088

授权官员

杨士霞

电话号码 (+86) 020-28957012

PCT/ISA/210 表(第2页) (2022年7月)

C. 相关文件		
类 型*	引用文件，必要时，指明相关段落	相关的权利要求
A	CN 102344529 A (中国石油天然气股份有限公司) 2012年2月8日 (2012 - 02 - 08) 全文	1-10
A	US 4248981 A (ARCO POLYMERS INC) 1981年2月3日 (1981 - 02 - 03) 全文	1-10
A	US 2005209408 A1 (LEE HYUNG-JAE等) 2005年9月22日 (2005 - 09 - 22) 全文	1-10

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2023/130988

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	105229105	A	2016年1月6日	CA	2913113	A1	2014年11月27日
				RU	2015154722	A	2017年6月27日
				KR	20160010462	A	2016年1月27日
				WO	2014189150	A1	2014年11月27日
				EP	2999761	B1	2017年9月20日
				JP	2014227461	A	2014年12月8日
				US	2016068723	A1	2016年3月10日
				TW	201504382	A	2015年2月1日
US	2016009966	A1	2016年1月14日	US	2019055438	A1	2019年2月21日
				US	10513642	B2	2019年12月24日
				JP	2014189584	A	2014年10月6日
				EP	2980179	A1	2016年2月3日
				EP	2980179	A4	2016年11月9日
				KR	20150135316	A	2015年12月2日
				RU	2015145462	A	2017年5月2日
				WO	2014157220	A1	2014年10月2日
				CA	2908214	A1	2014年10月2日
				US	2017253778	A1	2017年9月7日
				US	10138400	B2	2018年11月27日
				CN	105143386	A	2015年12月9日
CN	103539949	A	2014年1月29日	CN	103539949	B	2016年4月6日
CN	107501488	A	2017年12月22日	CN	107501488	B	2020年7月14日
CN	1148050	A	1997年4月23日	CN	1045779	C	1999年10月20日
CN	102295733	A	2011年12月28日	JP	2012025948	A	2012年2月9日
				JP	5832158	B2	2015年12月16日
				DE	102011078033	A1	2011年12月29日
				DE	102011078033	A8	2012年3月22日
				FR	2961817	A1	2011年12月30日
				FR	2961817	B1	2020年8月28日
				KR	20120000539	A	2012年1月2日
				KR	101888025	B1	2018年8月13日
				US	2011319568	A1	2011年12月29日
				US	9133293	B2	2015年9月15日
CN	102344529	A	2012年2月8日	CN	102344529	B	2013年10月16日
US	4248981	A	1981年2月3日	无			
US	2005209408	A1	2005年9月22日	KR	20050092799	A	2005年9月23日
				KR	20050093346	A	2005年9月23日
				KR	526933	B1	2005年11月8日
				KR	601782	B1	2006年7月19日