

[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 200780033029.8

[51] Int. Cl.

C08G 8/00 (2006.01)

C08J 3/24 (2006.01)

C08L 61/00 (2006.01)

C08L 61/04 (2006.01)

C08L 61/06 (2006.01)

C08L 61/14 (2006.01)

[43] 公开日 2009 年 8 月 19 日

[11] 公开号 CN 101511893A

[22] 申请日 2007.9.4

[21] 申请号 200780033029.8

[30] 优先权

[32] 2006.9.5 [33] US [31] 60/842,160

[86] 国际申请 PCT/US2007/019271 2007.9.4

[87] 国际公布 WO2008/030418 英 2008.3.13

[85] 进入国家阶段日期 2009.3.5

[71] 申请人 SI 集团有限公司

地址 美国纽约

[72] 发明人 蒂莫西·E·巴纳赫

L·斯科特·霍华德

托德·斯科特·梅肯齐

罗纳德·K·史密斯

[74] 专利代理机构 北京金信立方知识产权代理有限公司

代理人 朱梅 黄丽娟

权利要求书 3 页 说明书 13 页

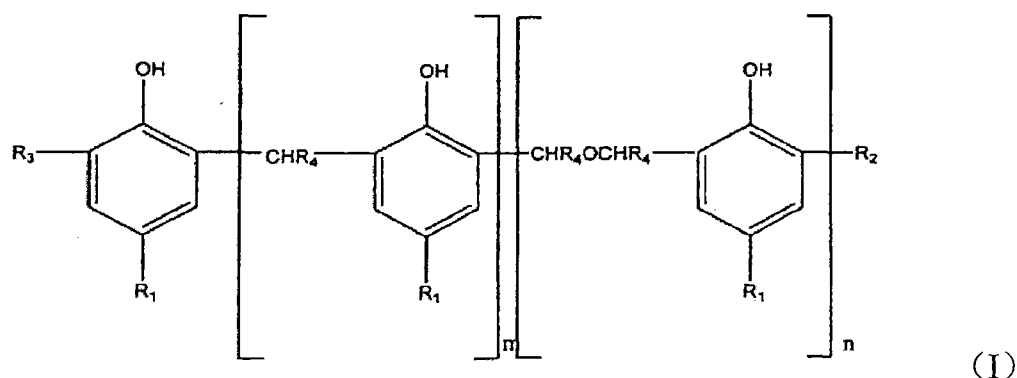
[54] 发明名称

用作增粘剂的改性羟基酚醛树脂以及包含所述改性羟基酚醛树脂的橡胶组合物

[57] 摘要

本发明涉及改性羟基酚醛树脂，该改性羟基酚醛树脂是通过使羟基酚醛树脂与伯胺或仲胺反应并进一步与环氧化物反应制得的。本发明也提供一种制备改性羟基酚醛树脂的方法和包含所述树脂的橡胶组合物。

1、一种改性羟基酚醛树脂，其通过在碱性催化剂存在下并且在碱性 pH 条件下使环氧化物与式 (I) 的树脂反应来制备，

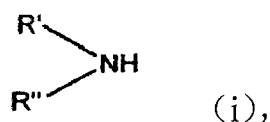


其中，

R_1 为直链或支链的 C_1 - C_{30} 烷基；

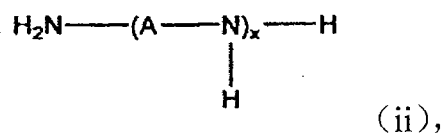
R_2 为 $-CHR_5$ ，其中 R_5 为

式 (i) 的胺，其包含具有至少一个活性氢原子的氨基



其中 R' 和 R'' 独立地为 H、 C_1 - C_6 烷基、 C_2 - C_6 链烯基、 C_2 - C_6 炔基、芳基，或者其中 R' 和 R'' 与负载它们的 N 一起形成 5-7 元杂环；或者

式 (ii) 的亚烷基多胺



其中 A 为具有 2 至 6 个碳原子的二价亚烷基，以及 x 为从 1 至 10 的整数；

R_3 为 R_2 或者 R_2 与 H 和/或 $-CHR_5OH$ 的混合物；

R_4 为 H 或 C_1 - C_4 烷基；以及

$m+n$ 至少为 1。

2、所述改性羟基酚醛树脂，其通过使大约 1 至大约 25 重量百分比的环

氧化物与式 (I) 的树脂反应来制备。

3、权利要求 1 所述的改性羟基酚醛树脂，其中，所述环氧化物为直链 C_4 - C_{22} 烷基环氧化物。

4、权利要求 3 所述的改性羟基酚醛树脂，其中，所述环氧化物为直链 C_6 - C_{16} 烷基环氧化物。

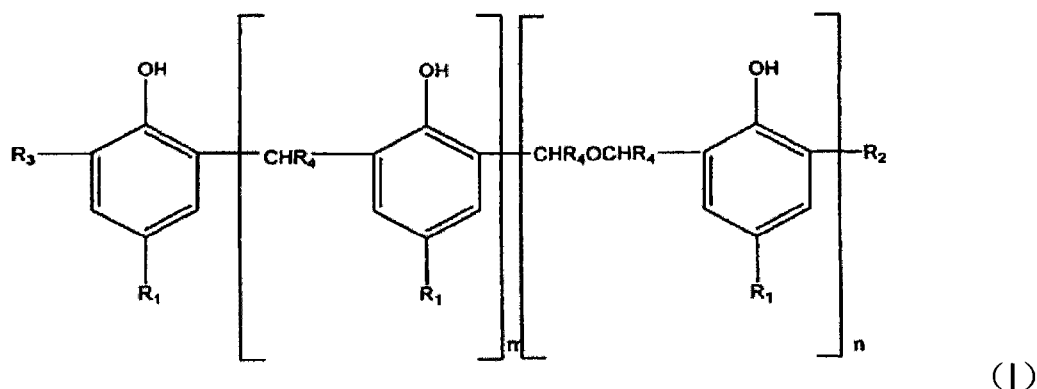
5、权利要求 1 所述的改性羟基酚醛树脂，其中， R_5 为吗啉基。

6、权利要求 1 所述的改性羟基酚醛树脂，其中， R_1 为直链或支链的 C_1 - C_{15} 烷基。

7、权利要求 6 所述的改性羟基酚醛树脂，其中， R_1 为叔丁基或叔辛基。

8、一种制备改性羟基酚醛树脂的方法，其包括以下步骤：

(a) 在碱性催化剂存在下并且在碱性 pH 条件下，使环氧化物与式 (I) 的树脂反应，

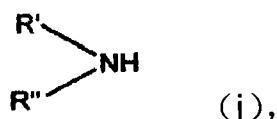


其中，

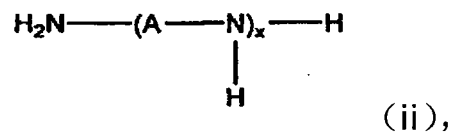
R_1 为直链或支链的 C_1 - C_{30} 烷基；

R_2 为 $-CHR_5$ ，其中 R_5 为

式 (i) 的胺，其包含具有至少一个活性氢原子的氨基



其中 R' 和 R'' 独立地为 H、 C_1 - C_6 烷基、 C_2 - C_6 链烯基、 C_2 - C_6 炔基、芳基，或者其中 R' 和 R'' 与负载它们的 N 一起形成 5-7 元杂环；或者式 (ii) 的亚烷基多胺



其中 A 为具有 2 至 6 个碳原子的二价亚烷基，以及 x 为从 1 至 10 的整数；

R₃ 为 R₂ 或者 R₂ 与 H 和/或-CHR₅OH 的混合物；

R₄ 为 H 或 C₁-C₄ 烷基；以及

m+n 至少为 1。

9、根据权利要求 8 所述的制备改性羟基酚醛树脂的方法，其中步骤 (a) 包括使大约 1 至大约 25 重量百分比的环氧化物反应。

10、一种具有改进的粘着性的橡胶组合物，其包括橡胶或橡胶混合物，和

0.5 至 7 phr 的权利要求 1 所述的改性羟基酚醛树脂。

用作增粘剂的改性羟基酚醛树脂以及 包含所述改性羟基酚醛树脂的橡胶组合物

技术领域

本发明涉及在橡胶中用作增粘剂的改性羟基酚醛树脂以及制备该树脂的方法。具体而言，本发明涉及用伯胺或仲胺改性并且随后进一步用环氧化物改性的羟基酚醛树脂。

背景技术

现今，橡胶制品是由天然橡胶和合成橡胶或其共混物制成的。天然橡胶（NR）与合成橡胶不同。天然橡胶是由橡胶树的乳液制成的。这种橡胶乳液称作胶乳，它是在水介质中的胶体分散体系。仅仅小部分的胶乳被直接使用，大部分的胶乳被加工到硬橡胶中。在众多不同类型的合成橡胶中，最常见的合成橡胶是 SBR（丁苯橡胶）、BR（丁二烯橡胶）、EPDM（三元乙丙橡胶）、IR（异戊二烯橡胶）、IIR（丁基橡胶）、NBR（丁腈橡胶）、SIS（苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯）、SBS（苯乙烯-丁二烯-苯乙烯）和 CR（氯丁橡胶）。橡胶制品的实例包括，但不限于传送带、平带和三角带、轮胎、鞋底材料、片材和冲压制品。

橡胶制品通常由几层橡胶层构成，各层具有相同或不同的化学组成。在这种“构建”的过程中，橡胶层必须在其预硫化状态（pre-vulcanized state）彼此充分地粘附在一起。例如，在硫化之前，需要将装配的轮胎坯料保持在一起相当长一段时间。因此，所用的橡胶混合物具有足够的“粘着性”是重要的。称为“粘着性”的性能定义为在某种限定条件下将压在一起的两种预硫化的橡胶混合物拉开所需的力。虽然天然橡胶混合物通常具有良好的粘合性，但是合成橡胶混合物的粘合性小得多，在极端的情况下，其根本就没有粘合性。因此，实践中通常向粘合性小的橡胶或橡胶混合物中添加增粘剂以提高其粘着性。在合成橡胶制品中，使用合成橡胶粘合剂组合物以提高粘着性并提供良好的硫化后粘合强度。

包含增粘剂的橡胶组合物通常是由天然或合成橡胶（例如苯乙烯-丁二烯

共聚物、聚丁二烯)或者其混合物在密闭式混合机或滚筒组中配制而成的。橡胶组合物也一般包含现有技术中已知的添加剂,例如填料、加工助剂和硫化剂。在配制完成之后,随后将橡胶组合物制成所需的橡胶制品。如上所述,即使当加工被中断相当长时间(特别是当生产涉及在不同地点的加工或需要贮存和/或运输预加工制品时,这是常有的),橡胶组合物在生产过程中也必须保持足够的粘合性。

即使目前使用多种不同材料作为增粘剂,但是仍需要开发能够给橡胶组合物提供增强的粘着性的增粘剂。由于合成橡胶组合物(例如市售的基于SBR的轮胎组合物)的粘着性差,因此在轮胎工业中存在特别的需求。

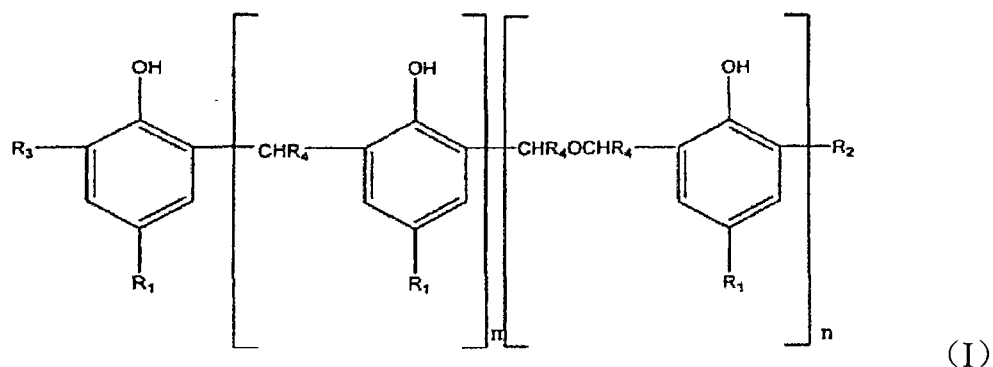
本发明满足了那种需求。本发明的增粘性树脂,即改性羟基酚醛树脂,具有改进了的粘着性,其和目前使用的增粘剂同样好或优于目前使用的增粘剂。本发明也提供了制备改性羟基酚醛树脂的方法以及包含该树脂的改良的橡胶组合物。

发明内容

本发明涉及改性羟基酚醛树脂,该改性羟基酚醛树脂是通过使羟基酚醛树脂与伯胺或仲胺反应并进一步与环氧化物反应制得的。更具体而言,伯胺或仲胺适合用在与羟基酚醛树脂的曼尼希缩合反应中。本发明的另一个实施方式是制备改性羟基酚醛树脂的方法。在另一个方案中,本发明涉及具有改进的粘着性的橡胶组合物,该橡胶组合物包含具有本发明的改性羟基酚醛树脂的橡胶或橡胶混合物。

具体实施方式

本发明涉及改性羟基酚醛树脂,该改性羟基酚醛树脂是通过使羟基酚醛树脂与伯胺或仲胺反应并进一步与环氧化物,优选与C₄-C₆₀烯烃环氧化物反应制得的。在碱性催化剂存在并且在碱性pH值条件下,使下式(I)表示的用伯胺或仲胺改性的羟基酚醛树脂与环氧化物,优选与大约1至25重量百分比的环氧化物反应。

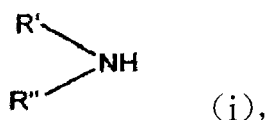


其中,

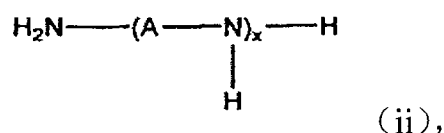
R_1 为直链或支链的 C_1 - C_{30} 烷基;

R_2 为 $-\text{CHR}_5$, 其中 R_5 为

式 (i) 的胺, 其包含具有至少一个活性氢原子的氨基



其中 R' 和 R'' 独立地为 H、 C_1 - C_6 烷基、 C_2 - C_6 链烯基、 C_2 - C_6 炔基, 或者其中 R' 和 R'' 与负载它们的 N 一起形成 5-7 元杂环; 或者式 (ii) 的亚烷基多胺



其中 A 为具有 2 至 6 个碳原子的二价亚烷基, 以及 x 为从 1 至 10 的整数;

R_3 为 R_2 或者 R_2 与 H 和/或 $-\text{CHR}_5\text{OH}$ 的混合物;

R_4 为 H 或 C_1 - C_4 烷基; 以及

$m+n$ 至少为 1。

术语“羟基酚醛树脂”通常是指羟基酚与醛的树脂制备反应产物。

术语“羟基酚”是指一种化合物, 其包括至少一个与芳香环的碳原子连接的羟基官能团并且具有至少一个烃取代基。例证性的羟基酚包括, 但不限于烷基化苯酚和多羟基酚, 以及羟基取代的多环芳族化合物。例证性的烷基化苯酚包括甲基苯酚 (也称作甲酚)、二甲基苯酚 (也称作二甲苯酚)、2-乙

基苯酚、戊基苯酚和叔丁基苯酚。“多羟基酚类化合物”是指在每个芳香环上包含多于一个羟基的化合物。例证性的多羟基酚包括 1,3-苯二酚（也称作间苯二酚）、1,2-苯二酚（也称作邻苯二酚）、1,4-苯二酚（也称作对苯二酚）、1,2,3-苯三酚（也称作连苯三酚）、1,3,5-苯三酚和 4-叔-丁基-1,2-苯二酚（也称作叔丁基儿茶酚）。例证性的羟基取代的多环芳族化合物包括 4,4'-亚异丙基双酚（也称作双酚 A）、4,4'-亚甲基双酚（也称作双酚 F）和萘酚。

术语“烃基”是指烃取代基，其包括脂肪族取代基（直链和支链）和例如脂环、芳环和环砜的环式取代基。优选地，烃基酚醛树脂的烃基是直链或支链的 C_1 - C_{30} 烷基。更优选地，所述烃基是直链或支链的 C_1 - C_{15} 烷基。最优选地，所述烃基是丁基或辛基。所述烃基可用常规的官能团例如羟基、氨基、羧基、卤素、硫羟基、二硫基等取代。所述官能团不应当损害本发明的改性烃基酚醛树脂或加入该树脂的橡胶组合物的增粘性能。优选地，为了生产目的、增加粘着性或者为了改进添加了该树脂的橡胶组合物的性能，选择任意官能团以便给树脂增加有益的性能。

“醛”是具有通式 $RCHO$ 的化合物。例证性的醛化合物包括甲醛、乙醛、丙醛、正丁醛、正戊醛、己醛、庚醛和其它具有最高达 8 个碳原子的直链醛、以及分解为甲醛的化合物，例如加热时释放出甲醛的低聚甲醛、三噁烷、糠醛、六甲撑三胺、苯甲醛、羟醛（ β -羟基丁醛）、缩醛。

在现有技术中烃基酚醛树脂是已知的。任意的烃基酚醛树脂均可用于形成本发明的改性树脂。优选在本发明中使用的烃基酚醛树脂为苯酚、 C -烷基取代的苯酚（包括甲酚、二甲苯酚、对-叔丁基-苯酚、对苯基苯酚和壬基苯酚）、双酚（例如双酚-A（2,2-二(4-羟基苯基)丙烷））和醛（例如甲醛、乙醛、三氯乙醛和糠醛）之间相互作用得到的缩合产物。

酚和甲醛制备烃基酚醛树脂的聚合反应在现有技术中是公知的。在酚醛树脂的制备中所使用的催化剂的类型以及反应物的摩尔比决定了它们的分子结构并因此决定了该树脂的物理性质。在 0.5:1 至 1:0.1 之间，通常在 0.5:1 至 0.8:1 之间的醛:酚的比值，和酸性催化剂用于制备那些具有是热塑性特征的通常称作热塑性酚醛树脂（*novolak resins*）的酚醛树脂。高于 1:1 至 3:1 的醛:酚的比值，和碱性催化剂导致生成一类称作甲阶热固性酚醛树脂（*resoles*）的酚醛树脂，并且这些树脂的特征在于其在高温下能够热固化。这两类烃基酚醛树脂，热塑性酚醛树脂和热固性酚醛树脂，均在本发明中使

用。

通过在催化剂存在下，通常是在酸存在的条件下使羟基酚与醛或酮，尤其是与甲醛反应的方法进行高度放热的缩合反应，即所谓的“热塑性缩合反应”以形成羟基酚醛热塑性树脂（美国专利第 4,167,540 号；美国专利第 6,642,345 号）。优选地，羟基酚-醛热塑性酚醛树脂为由纽约斯卡奈塔第（Schenectady）的 SI 集团（SI Group）生产的一系列热塑性酚醛树脂，例如 SP-1068、HRJ-2765、HRJ-4047、HRJ-10420、CRJ-418、HRJ-2355、SMD 31144 和 HRJ-11937 树脂。

碱催化的苯酚-甲醛树脂一甲阶热固性酚醛树脂用大于 1（通常在 1.5 左右）的醛/酚比值制备。例如，根据要形成的树脂，以希望的量混合苯酚、甲醛、水和催化剂，然后加热。尽管可以使用从腐蚀性的 NaOH 到胺的任意的碱，但是优选的碱为 TEA（三乙胺）或者 TEAOH（三乙醇胺）。反应的第一部分，大约在 70℃左右，形成羟甲基苯酚。当加热到大约 120℃时，羟甲基苯酚将交联以形成亚甲基和甲基醚桥。酚醛树脂的这种高度交联的特性赋予其它它们的硬度和优异的热稳定性、热固性，并且这种特性使其不受大多数化学侵蚀和溶剂化作用的影响。优选地，所述羟基酚醛树脂为由圣莱科特国际有限公司(Schenectady International Inc.)生产的一系列甲阶热固性酚醛树脂，例如 SP-1045、SP-1055 和 SP-1056 树脂。

用于制备本发明改性羟基酚醛树脂的代表性胺反应物为适合在曼尼希缩合反应中使用的伯胺或仲胺。如上面对于式 (I) 的描述，胺部分可具有烷基、链烯基、炔基或芳基取代基。所述胺也可以为饱和或不饱和的、芳香族的或者包含除胺氮原子之外的其它杂原子的环胺。所述胺可以进一步为多胺。这种胺的实例为，但不限于，单氨基烷和二氨基烷及其被取代的类似物，如乙胺、二甲胺、二甲氨基丙胺和二乙醇胺；芳基胺和二胺，如苯胺、萘胺、苄胺、苯二胺、二氨基萘；杂环胺，如吗啉、吡咯、吡咯烷、咪唑、咪唑烷和哌啶；三聚氰胺及其被取代的类似物。其它代表性的胺为亚烷基多胺，主要是多亚乙基多胺。适合的亚烷基多胺反应物包括乙二胺、二亚乙基三胺、三亚乙基四胺、四亚乙基五胺、五亚乙基六胺、六亚乙基七胺、七亚乙基八胺、八亚乙基九胺、九亚乙基十胺、十亚乙基十一胺以及具有对应于该亚烷基多胺的氮内容物的这类胺的混合物。相应的亚丙基多胺，例如丙二胺和二亚丙基三胺、三亚丙基四胺、四亚丙基五胺、五亚丙基六胺也是适合的反应物。

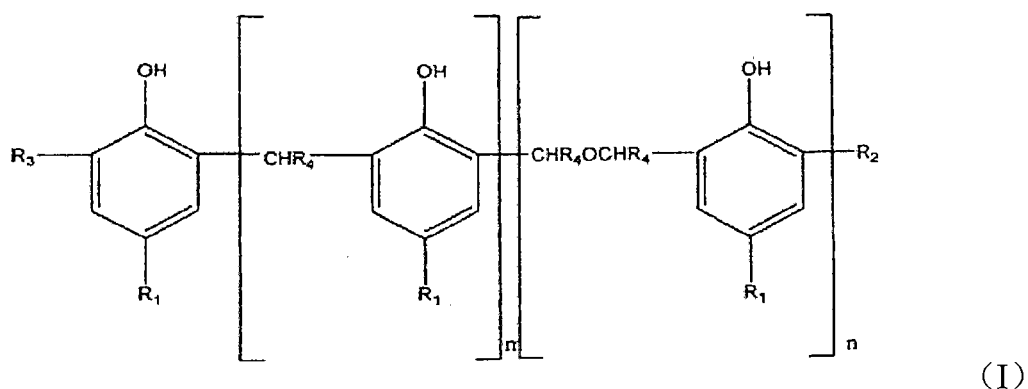
在本发明中，吗啉是特别优选使用的胺。

在现有技术中，伯胺和仲胺，特别是吗啉，与烃基酚醛树脂通过曼尼希反应的反应是已知的。美国专利第 2,040,039 和 2,040,040 号公开了使烷基化苯酚、甲醛和吗啉容易地进行缩合反应以形成相应的吗啉代亚甲基苯酚 (morpholinomethylenephenols)。美国专利第 3,001,999 号公开了对烷基苯酚与甲醛和包括吗啉的胺的反应。美国专利第 3,173,952 和 2,997,445 号公开了二烷基苯酚的氨烷基化反应；德国专利第 2,320,526 号公开了使用二乙醇胺的氨烷基化反应。美国专利第 4,146,512 和 4,146,513 号公开了当胺基为吗啉或者能够水解为吗啉的胺，如二乙醇胺和二-2-羟基丙胺时，以氨基亚甲基为末端的烷基酚及其聚合物赋予未硫化橡胶良好的粘着性并且提供良好的粘着性保持率。

在用伯胺或仲胺改性之后，用环氧化物，优选 C_4 - C_{60} α -烯烃的环氧化物进一步改性烃基酚醛树脂。在烃基苯酚-甲醛树脂上剩余的羟基官能团与环氧化物反应。当将所得到的树脂用于橡胶组合物中时，其显示出提高的粘着性。本发明中所用的环氧化物优选为 C_4 - C_{60} α -烯烃的环氧化物，更优选直链 C_4 - C_{22} 环氧化物，并且甚至更优选直链 C_6 - C_{16} 环氧化物。

本发明也提供了制备改性烃基酚醛树脂的方法。制备具有改进粘着性的改性烃基酚醛树脂的方法包括以下步骤：

(a) 在碱性催化剂存在下并且在碱性 pH 条件下，使环氧化物，优选大约 1 至大约 25 重量百分比的环氧化物与式 (I) 的胺改性烃基酚醛树脂反应

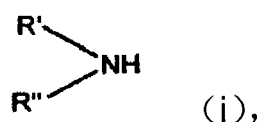


其中，

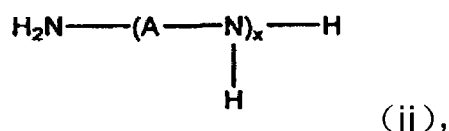
R_1 为直链或支链的 C_1 - C_{30} 烷基；

R_2 为 $-\text{CHR}_5$ ，其中 R_5 为

式 (i) 的胺，其包含具有至少一个活性氢原子的氨基



其中 R' 和 R'' 独立地为 H、C₁-C₆ 烷基、C₂-C₆ 链烯基、C₂-C₆ 炔基、芳基，或者其中 R' 和 R'' 与负载它们的 N 一起形成 5-7 元杂环；或者式 (ii) 的亚烷基多胺



其中 A 为具有 2 至 6 个碳原子的二价亚烷基，以及 x 为从 1 至 10 的整数；

R₃ 为 R₂ 或者 R₂ 与 H 和/或-CHR₅OH 的混合物；

R₄ 为 H 或 C₁-C₄ 烷基；以及

m+n 至少为 1。

如上所述，任何烃基酚-醛热塑性酚醛树脂或甲阶热固性酚醛树脂均可用于形成本发明的改性树脂。所述树脂首先用胺改性以形成如式 (I) 的树脂，随后用环氧化物改性。反应可在单独的反应器中顺序进行或者作为单独的反应分离各个中间产物或者所期望的中间产物。改性工艺在反应器中进行，所述反应器例如为装备有搅拌器、加热器、温度调节装置、给料装置、回流冷凝器和分水器的常规器皿或玻璃烧瓶。烃基酚可最初和催化剂一起加入并被加热到所需的反应温度或蒸馏温度，而醛或酮，优选例如甲醛水溶液在几个小时的时间内加入。也可以最初仅加入烃基酚类化合物的一部分，其余的部分在 90-150°C 下与甲醛一起加入。

根据本发明制备的改性烃基酚醛树脂作为增粘剂在橡胶组合物中是有用的。在本发明的这个实施方式中，将改性烃基酚醛树脂加入到橡胶组合物中以改进该橡胶的粘着性。所述橡胶组合物可为如上所讨论的任何天然橡胶、合成橡胶或其混合物。根据本发明的改性烃基酚醛树脂可以以与其它已知增粘剂相同的用量、相同的方式和为了相同的用途加入到橡胶组合物中。优选地，改性树脂的用量在 0.5 至 7 phr，并且更优选 1 至 4 phr 范围内。根据本发明的单一改性树脂或多种树脂的混合物可被加入到橡胶组合物中。因此，包含改性烃基酚醛树脂的橡胶组合物为本发明的另一个实施方式。橡胶可以

任何期望的供给形式，例如片或粉的形式使用，并且也可以例如与炭黑一起使用。在本发明的橡胶组合物中也可以使用其它常规的添加剂。这些添加剂包括，但不限于填料、硫化剂、促进剂、催化剂和加工助剂。制得的包含根据本发明改性烃基酚醛树脂的硫化橡胶例如可用作例如阻尼元件、橡胶套、波纹管、传送带的工业橡胶制品以及也可用于车辆轮胎。

参照以下实施例将进一步说明本发明的方法。以下增粘树脂在下面实施例中用于对比。

所有树脂均可从纽约斯卡奈塔第的 **SI** 集团获得。

T8000 增粘剂，叔辛基苯酚甲醛增粘树脂；

T2300 增粘剂，叔丁基苯酚甲醛树脂；

T6000 增粘剂，叔辛基苯酚甲醛树脂；和

T2000 增粘剂，叔丁基苯酚甲醛树脂。

实施例 1：改性烃基苯酚-甲醛树脂的制备

改性辛基苯酚-甲醛热塑性酚醛树脂，“树脂 O”的制备 1

在 **69** 克酸催化剂（**DDBSA**（十二烷基苯磺酸））存在条件下，搅拌加热至 **90℃** 至 **110℃**，通过使 **100** 磅对-叔辛基苯酚与 **27** 磅 **50%** 甲醛水溶液反应来制备烃基苯酚-甲醛热塑性酚醛树脂。该反应（热塑性缩合反应）进行 **1** 至 **3** 小时。

热塑性缩合反应完成之后，为了随后的烃基苯酚-甲醛热塑性酚醛树脂与吗啉的反应，通过添加三乙醇胺来将反应混合物的 **pH** 转到碱性 **pH**。向反应混合物中加入 **9** 磅吗啉，然后向反应混合物中缓慢加入 **6.25** 磅 **50%** 甲醛溶液并使其反应 **1** 小时以上。反应时间为大约 **0.5** 至大约 **5** 小时，常规反应时间为大约 **2** 小时。

环氧改性：将 **25** 磅 **1,2** 环氧十六烷（**1,2 epoxy hexadecane**）加入到反应混合物中。反应完成之后，在 **25-29 mbar** 真空下将内容物真空蒸馏至 **180℃** 的温度下以除去任何残余原料。

改性辛基苯酚-甲醛甲阶热固性酚醛树脂，“树脂 O”的制备 2

初始原料，对-叔辛基苯酚-甲醛甲阶热固性酚醛树脂，为市售可得的由 **SI** 集团生产的 **SP1045** 甲阶热固性酚醛树脂。制备的第一步为用吗啉改性烃基苯酚-甲醛甲阶热固性酚醛树脂，**SP1045**。。在 **50** 克作为催化剂的三乙胺存

的条件下，使 1000 克 SP1045 与 100 克吗啉反应。将反应混合物加热到 50-100℃大约 1 小时以确保反应完全。反应时间为大约 0.5 至大约 5 小时，常规反应时间为大约 2 小时。当反应完成时，通过真空蒸馏除去催化剂。

环氧改性：将 100 克 1,2 环氧十六烷加入到反应混合物中，并且在反应完成之后，将内容物进行真空蒸馏。

改性辛基苯酚-甲醛热塑性酚醛树脂，“树脂 O”的原位制备 3

为了形成初始反应混合物，混合 1000 克对-叔辛基苯酚、100 克吗啉和 10 克 NaOH。将反应混合物加热到 90℃。随后将 288 克 50% 甲醛水溶液加入到反应混合物中并将反应混合物维持在 90℃ 1 至 5 小时。然后向反应混合物中加入 10 克 98% 的硫酸以使该原位树脂转变为热塑性酚醛树脂。将内容物真空蒸馏至 150℃。

环氧改性：将 100 克 1,2 环氧十六烷加入到反应混合物中，并且在反应完成之后，将内容物进行真空蒸馏。

改性丁基苯酚-甲醛热塑性酚醛树脂，“树脂 B”的制备

以和上述制备树脂 O 相同的方式制备本发明的改性丁基苯酚-甲醛树脂，只不过用对-叔丁基苯酚代替上述方法中的对-叔辛基苯酚或者对-叔丁基苯酚-甲醛甲阶热固性酚醛树脂。这些是用于制备本发明改性烃基酚树脂的常规方法。

实施例 2：橡胶组合物的制备和评价

A. 橡胶组合物

根据 ASTM D3182-89 通过两段班伯里（two-pass Banbury）密炼机混炼制备以下表 1-4 中的橡胶组合物。

表 1

30/70 NR/BR 橡胶组合物	
组分	Phr
天然橡胶	30
丁二烯橡胶	70
炭黑	70
氧化锌	3
硬脂酸	1

30/70 NR/BR 橡胶组合物	
组分	Phr
抗氧化剂	0.25
芳香油	16.5
臭氧防护蜡	0.5
6-对苯二胺	1
硫磺	2
N-叔-2-苯并噻唑磺酰胺	3
N-环己基硫代邻苯二甲酰亚胺	0.2
增粘树脂	4

表 2

70/30 SBR/BR 橡胶组合物	
组分	Phr
丁苯橡胶	70
丁二烯橡胶	30
炭黑	70
氧化锌	6
硬脂酸	1.5
芳香油	33
6-对苯二胺	1
硫磺	1.8
N-叔-2-苯并噻唑磺酰胺	1.8
增粘树脂	1

表 3

100%天然橡胶，NR 空白	
组分	Phr
天然橡胶	100
炭黑	55
氧化锌	6

100%天然橡胶, NR 空白	
组分	Phr
硬脂酸	2
HMT 六亚甲基四胺	2.5
芳香油	4
氧化硅	15
6-对苯二胺	1
硫磺	2.5
N-叔-2-苯并噻唑磺酰胺	0.9
增粘树脂	0

表 4

100%天然橡胶, NR	
组分	Phr
天然橡胶	100
炭黑	55
氧化锌	6
硬脂酸	2
HMT 六亚甲基四胺	2.5
芳香油	4
氧化硅	15
6-对苯二胺	1
硫磺	2.5
N-叔-2-苯并噻唑磺酰胺	0.9
增粘树脂	4

phr = 每 100 份橡胶

B. 橡胶组合物的评价

采用以下测试对包含本发明增粘树脂的橡胶组合物进行评价。

门尼焦烧, ASTM D1646-03: 对橡胶粘度、应力松弛和预硫化特性的标

准测试方法（门尼粘度计）。门尼粘度定义为抵抗嵌入在橡胶内圆柱形空腔中的圆柱形金属盘（或转子）转动的剪切转矩。当突然使圆盘旋转停止时，根据被测试的橡胶和测试的温度，转矩或转子上的应力以一定速率下降。这种测试测量其应力松弛。门尼焦烧值在门尼粘度计上于 121℃ 下测得，并且表示化合物对橡胶早期硫化的抵抗力。报告的值在测试温度下从最小门尼粘度上升五个值所需的时间。较大的值表示对橡胶早期硫化的抵抗力；较短的时间表示趋向“焦烧”。

圆盘振荡硫化仪（“ODR”），ASTM D2084-01：用圆盘振荡硫化仪对橡胶硫化性能的标准测试方法。这种测试使用圆盘振荡硫化仪测定可硫化的橡胶混合物的选定硫化特性。这种测试在 150℃ 下进行。参数 $R_{\min}$ 和 $R_{\max}$ 分别是最小硫化仪转矩（硫化开始前）和最大硫化仪转矩（由于硫化导致）。参数 t_{90} 是由于硫化导致发生转矩提高 90% 所需的时间（在 $R / (R_{\max} - R_{\min}) = 0.90$ 时的时间）。

回弹性，DIN 53512：采用紫威克（Zwick）回弹摆锤测定橡胶的回弹性以确定橡胶的回弹性。回弹性 R 为获得能量与消耗能量的比值。

硬度，DIN 53505：橡胶的肖氏（Shore）A 和肖氏 D 硬度测试。肖氏硬度是在规定弹簧压力下测试材料对压入其中的特定形状的物体的抵抗力。肖氏 A 用于软橡胶，肖氏 D 用于硬化橡胶/硬橡胶。

C. 包含各种增粘树脂的橡胶组合物的测试结果

表 5 报告了包含树脂 O 或 T8000 树脂作为增粘性树脂的 30/70 NR/BR 橡胶组合物的测试结果。与包含 T8000 的橡胶组合物相比，包含树脂 O 的橡胶组合物具有优异的粘着性。

表 5

	粘着性	粘着性	粘着性	门尼焦烧	ODR 硫化	回弹性
增粘树脂	1 天	3 天	8 天	t_5	t_{90}	%
树脂 O(4 phr)	106.5	122.1	149.9	16.26	8.4	50.4
T8000 (4 phr)	101.9	111.7	117.2	15.55	8.24	49.6

表 6 报告了包含树脂 O 和树脂 B 作为增粘性树脂的 100%NR 组合物的测试结果。如表 6 中所示，用于比较目的的不具有任何增粘剂的对照组合物（空白样）具有非常低的粘合性（0.2）。与空白样相比，包含树脂 O 或树脂

B 作为增粘树脂的橡胶组合物显示了相当大的粘度增长。

表 6

	粘着性	粘着性	粘着性	门尼 焦烧	ODR 硫化	回弹性	硬度
增粘树脂	1 天	3 天	8 天	t5	t90	%	肖氏 A
树脂 O	16.7	15.8	15.7	9.08	10.75	41.8	71
树脂 B	17.7	13.9	18.6	8.76	10.69	41.1	74
空白样	13.6	15.2	11.9	10.17	9.7	43.9	74

制备了具有各种增粘树脂的 70/30 SBR/BR 橡胶的橡胶组合物。表 7 比较了包含本发明增粘性树脂的树脂 B、已知增粘性树脂：T8000、T2300、T6000 和 T2000 的 70/30 SBR/BR 橡胶的粘着性。与其它增粘树脂相比，树脂 B 增粘树脂产生优异的粘着性能。

表 7

	粘着性	粘着性	粘着性
增粘性树脂	1 天	3 天	8 天
T8000	1.0	0.8	0.5
T2300	1.0	0.9	0.5
T6000	0.7	0.6	0.6
T2000	0.5	0.4	0.5
树脂 B	4.5	5.1	3.9