



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105086013 A

(43) 申请公布日 2015. 11. 25

(21) 申请号 201510498714. 4

C08K 3/06(2006. 01)

(22) 申请日 2015. 08. 14

C08K 5/40(2006. 01)

(71) 申请人 际华三五一四制革制鞋有限公司

地址 050081 河北省石家庄市中山西路 905
号

(72) 发明人 李贝贝 焦占磊

(74) 专利代理机构 石家庄科诚专利事务所
13113

代理人 张红卫 左燕生

(51) Int. Cl.

C08L 9/00(2006. 01)

C08L 7/00(2006. 01)

C08K 13/02(2006. 01)

C08K 3/36(2006. 01)

C08K 5/09(2006. 01)

C08K 3/22(2006. 01)

权利要求书1页 说明书7页

(54) 发明名称

不喷霜耐磨胶及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种不喷霜耐磨胶及其制备方法,采用白炭黑作为补强剂,辅以多种活性剂对其进行活化,调节硫化速度,可制作半透明或其他任意色泽的制品,无污染;本发明中未使用防雾剂同样能够达到不喷霜的效果,并且所提供的材料成本低,加工工艺简单,易于工业化生产;最终制得的不喷霜耐磨橡胶硬度适中,磨耗值小,邵氏 A 硬度 66-69,阿克隆磨耗 0.08-0.09cm³/1.61km。本发明适用于鞋靴橡胶大底局部耐磨块或整体胶底,与 EVA 复合的橡胶底及双密度橡胶鞋靴大底等的制备。

1. 一种不喷霜耐磨胶,其特征在于它包括以下重量份数的原料:
天然橡胶 20 ~ 25 份,顺丁橡胶 75 ~ 80 份,活化剂 5.7 ~ 6.8 份,
防老剂 0.8 ~ 1.9 份,白炭黑活化剂 6.0 ~ 9.0 份,白炭黑 58 ~ 70 份,
色母胶 0.5 ~ 5.0 份,非污染性软化剂 20 ~ 30 份,硫化剂 1.0 ~ 1.5 份,
促进剂 2.2 ~ 3.7 份,耐磨剂 2.0 ~ 4.5 份;
其中,活化剂包括氧化锌和硬脂酸。
2. 根据权利要求 1 所述的不喷霜耐磨胶,其特征在于:所述的氧化锌和硬脂酸的重量份数比为 3.5 ~ 5.0 :1。
3. 根据权利要求 1 所述的不喷霜耐磨胶,其特征在于:所述的防老剂为 SP-P;
所述的白炭黑活化剂包括聚乙二醇和一缩二乙二醇;
所述的非污染性软化剂为白油或环烷油;
所述的硫化剂为硫磺;
所述的促进剂包括 N-叔丁基-2-苯并噻唑次黄酰胺、2-巯醇基苯并噻唑和一硫化四甲基秋兰姆;
所述的耐磨剂为 SI-50。
4. 根据权利要求 3 所述的不喷霜耐磨胶,其特征在于:所述的聚乙二醇和一缩二乙二醇的重量份数比为 3.0 ~ 4.0 :1。
5. 根据权利要求 3 所述的不喷霜耐磨胶,其特征在于:所述的 N-叔丁基-2-苯并噻唑次黄酰胺、2-巯醇基苯并噻唑和一硫化四甲基秋兰姆的重量份数比为 4.0 ~ 5.0 :1.2 ~ 2.0 :1。
6. 根据权利要求 3 所述的不喷霜耐磨胶,其特征在于:所述的 SI-50 为重量份数比为 1:1 的双-(γ -三乙氧基硅基丙基)四硫化物与橡胶弹性载体。
7. 一种制备如权利要求 1-6 中任一项所述的不喷霜耐磨胶的方法,其特征在于它按照以下步骤顺序进行:
 - 1) 检查天然橡胶达到可塑度为 0.40-0.46;
 - 2) 先将天然橡胶和顺丁橡胶投入密炼机,并炼 1-2min, 抬上顶栓,加入活化剂、防老剂、非污染性软化剂、白炭黑和白炭黑活化剂开始密炼,65-70℃时抬上顶栓翻胶、清理残余粉料一次,85-90℃时抬上顶栓并排胶;
 - 3) 开炼机辊距调至 5-8mm,下片,水冷,挂晾,制得混炼胶;
 - 4) 混炼胶加入硫化剂、促进剂、耐磨剂及色母胶,左右翻刀各五次,打五个三角包,裁片;
 - 5) 称重,于平板硫化机模腔内进行硫化,硫化温度为 150 ~ 155℃,时间为 5min,压力为 6 ~ 10kg/cm²;
 - 6) 硫化胶静置 10h,做阿克隆磨耗和 DIN 磨耗,最终制得不喷霜耐磨胶。

不喷霜耐磨胶及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于制鞋领域,涉及一种橡胶及其制备方法,具体涉及一种不喷霜耐磨胶及其制备方法。

背景技术

[0002] 鞋底材料绝大多数以热塑性弹性体和橡胶材料为主体。普通鞋底,通过在塑料中添加大量再生胶、胶粉或填充剂以降低成本,经热压塑成型,耐磨性一般,柔软度、伸延性及弯曲性好。但与橡胶相比,热稳定性和耐候性差,易脆化,弹性和耐磨性远比不上后者,且如果在某些场合要求具备某些功能性,比如耐油、耐高温、耐屈挠等等,前者的局限性相就大。目前也有一些是高压聚乙烯橡胶底,以高压聚乙烯和橡胶为主要成份的鞋底,橡胶与塑料并用。

[0003] 中国发明专利申请 CN102181081A 公开了“一种鞋底用高耐磨胶及其制备方法”,由包括以下重量份配比的原料制成:SBR 丁苯橡胶 5 ~ 20 份、BR 顺丁橡胶 70 ~ 100 份、白炭黑 35 ~ 55 份、环烷油 5 ~ 8 份、活性剂 3 ~ 6 份、氧化锌 4 ~ 7 份、硬脂酸 0.8 ~ 1.5 份、促进剂 2 ~ 3 份、防雾剂 0.4 ~ 0.6 份、硫磺 2 ~ 3 份。高耐磨胶比传统的鞋底用橡胶具有显著的耐磨的优点。在该申请中,采用丁苯胶和顺丁胶为主体材料,加工工艺性差;软化补强剂用量小,成本上稍高;该发明中还使用了防雾剂,在耐磨胶的制备中防雾剂的使用与否,对胶本身的防喷霜积极影响不大,但是若使用不当,反而会加速老化。该发明采用的是普通硫化体系,后硫化作用突出,后硫化有硬度变大、伸长率变低的趋势,不利于硫化胶的长期储存使用。一般来说,对于顺丁胶为主的配方,采用半有效硫化体系最为合适。

[0004] 中国发明专利申请 CN104448423A 公开了“一种耐磨胶底及其制备方法”,由以下两部分原料制备而成:第一部分由以下重量份的原料制备而成:天然橡胶 10-12,顺丁橡胶 4-46,氧化锌 2-3,十八烷酸 1.66-1.68, N- 异丙基 -N' - 苯基对苯二胺 0.59-0.61, 2,2,4- 三甲基 -1,2-二氢化喹啉 0.61-0.62,补强剂 32-34,其余为溶剂;第二部分是在第一部分每千克基础上的加入量,其为硫磺 300g,促进剂 M90-110g,促进剂 CZ190-210g,促进剂 TMTD20-30g。该申请采取逆混炼方法,先将硫化剂以外的主要配剂投入密炼,然后投入塑炼胶混合,最后加入剩余部分补强填充剂,在平机上加入硫化剂,这样混炼后的胶料混炼均匀,没有气泡。此配方制作的胶底经过检测,胶料的磨耗 DIN 指标为 90cm³,优于国家标准,起到了耐磨效果。但是其中使用的防老剂为污染性成分,不能用于浅色胶料,应用范围受到局限。

[0005] 中国发明专利申请 CN102898694A 公开了“一种用于鞋底的超耐磨胶及其制备方法”,由下列重量份的原料制得:天然橡胶 20-25 份、合成橡胶 70-80 份、白炭黑 50-60 份、环烷油 6-7 份、硫磺 1.5-2.5 份、硫化活性剂 4-5 份、硫化促进剂 1.8-2.5 份、氧化锌 4-6 份、硬脂酸 1-1.5 份、防雾剂 0.3-0.8 份、耐磨剂 1-1.5 份、防老剂 1-1.5 份;通过将这些原料密炼加工并置入模具中高温加压硫化制成合成超耐磨胶。该用于鞋底的超耐磨胶大大提高了

鞋底的抗磨损能力,及使用寿命。但是,普通硫化体系一般不应用于顺丁胶为主的胶料,这是常识,变硬、曲挠性下降等弊端在后硫化期会表现出来;未使用白炭黑活化剂对其活化,其硫化速度会很慢,不利于提高生产效率,硫化时能耗和人工费相应增加不少。

[0006] 中国发明专利申请 CN 104059253A 公开了“一种轮胎胎面耐磨胶料组合及其制备方法”胶料组合包括天然橡胶、丁苯橡胶、顺丁胶、炭黑、氧化锌、硬脂酸、防老剂、硫磺、芳烃油、促进剂、补强剂、增粘剂和分散剂,芳烃油为高芳香烃油,增粘剂为 C5 树脂,炭黑是 N110 和 N234;该申请组合还可以加入白炭黑;通过塑炼、混炼和开炼等步骤制成。轮胎胎面料组合及其制备方法得到的胶料具有更好的扯断强度、拉伸强度和硬度。但是,所使用的炭黑品种粒径很小,炼胶工艺不佳,操作难度大且繁琐;使用了炭黑和高芳香烃油,有污染,只能用于黑色胶料。

发明内容

[0007] 本发明要解决的技术问题,是提供一种不喷霜耐磨胶及其制备方法,采用白炭黑作为补强剂,辅以多种活性剂对其进行活化,调节硫化速度,可制作半透明或其他任意色泽的制品,无污染;本发明中未使用防雾剂同样能够达到不喷霜的效果,并且所提供的材料成本低,加工工艺简单,易于工业化生产;最终制得的不喷霜耐磨橡胶硬度适中,磨耗值小,邵氏 A 硬度 63-69,阿克隆磨耗 $0.08-0.09\text{cm}^3/1.61\text{km}$ 。

[0008] 为解决上述技术问题,本发明所采取的技术方案是:

一种不喷霜耐磨胶,它包括以下重量份数的原料:

天然橡胶 20 ~ 25 份,顺丁橡胶 75 ~ 80 份,活化剂 5.7 ~ 6.8 份,

防老剂 0.8 ~ 1.9 份,白炭黑活化剂 6.0 ~ 9.0 份,白炭黑 58 ~ 70 份,

色母胶 0.5 ~ 5.0 份,非污染性软化剂 20 ~ 30 份,硫化剂 1.0 ~ 1.5 份,

促进剂 2.2 ~ 3.7 份,耐磨剂 2.0 ~ 4.5 份;

其中,活化剂包括氧化锌和硬脂酸。

[0009] 作为本发明的一种限定,所述的氧化锌和硬脂酸的重量份数比为 3.5 ~ 5.0 : 1。

[0010] 作为本发明的另一种限定,所述的防老剂为 SP-P;

所述的白炭黑活化剂包括聚乙二醇和一缩二乙二醇;

所述的非污染性软化剂为白油或环烷油;

所述的硫化剂为硫磺;

所述的促进剂包括 N-叔丁基-2-苯并噻唑次黄酰胺、2-巯醇基苯并噻唑和一硫化四甲基秋兰姆;

所述的耐磨剂为 SI-50。

[0011] 作为上述限定的进一步限定,所述的聚乙二醇和一缩二乙二醇的重量份数比为 3.0 ~ 4.0 : 1。

[0012] 作为上述限定的另一种进一步限定,所述的 N-叔丁基-2-苯并噻唑次黄酰胺、2-巯醇基苯并噻唑和一硫化四甲基秋兰姆的重量份数比为 4.0 ~ 5.0 : 1.2 ~ 2.0 : 1。

[0013] 作为上述限定的另一种进一步限定,所述的 SI-50 为重量份数比为 1:1 的双-(γ -三乙氧基硅基丙基)四硫化物与橡胶弹性载体。

[0014] 本发明还提供了制备上述不喷霜耐磨胶的方法,它按照以下步骤顺序进行:

- 1) 检查天然橡胶达到可塑度为 0.40-0.46 ;
- 2) 先将天然橡胶和顺丁橡胶投入密炼机,并炼 1-2min, 抬上顶栓,加入活化剂、防老剂、非污染性软化剂、白炭黑和白炭黑活化剂开始密炼,65-70℃时抬上顶栓翻胶、清理残余粉料一次,85-90℃时抬上顶栓并排胶 ;
- 3) 开炼机辊距调至 5 ~ 8mm,下片,水冷,挂晾,制得混炼胶 ;
- 4) 混炼胶加入硫化剂、促进剂、耐磨剂及色母胶,左右翻刀各五次,打五个三角包,裁片 ;
- 5) 称重,于平板硫化机模腔内进行硫化,硫化温度为 150 ~ 155℃,时间为 5min,压力为 6 ~ 10kg/cm²;
- 6) 硫化胶静置 10h,做阿克隆磨耗和 DIN 磨耗,最终制得不喷霜耐磨胶。

[0015] 本发明所使用的原料的配方和制作方法中的技术参数的作用具体如下 :

在通用的二烯类橡胶中,顺丁胶硫化后的耐磨耗性能较好,主要原因是它的分子链柔顺性好、弹性高、玻璃化温度较低(-95 ~ -105℃);但其主要缺点受压时抗掉块能力低,为此将天然胶和顺丁胶按一定比例配合使用,能够达到更佳的效果。

[0016] 选用的是细粒子沉淀白炭黑,使用聚乙二醇和一缩二乙二醇进行活化,可以提高硫化胶的撕裂强度,加上耐热性好,尤其适用于高温耐磨的环境。用偶联剂 SI-50,可以强化填料 / 橡胶的界面结合,减少白炭黑聚集,改进分散,降低硫化胶的滞后损失,大大改进耐磨性。

[0017] 胶料硫化后具有一定的刚度,使用过程主要以疲劳磨耗和冲击磨耗为主,大量试验表明,天然橡胶和顺丁橡胶并用的硫化胶的抗裂口扩展速度和疲劳耐久性,比天然橡胶和丁苯橡胶的并用胶高。

[0018] 喷霜是液体或固体配合剂由橡胶内部迁移到橡胶表面的现象,导致喷霜的内在原因是,某些配合剂在胶料中发生过饱和或不相容。经过多次试验验证,本发明的配方硫化体系和工艺条件设计合理,无喷霜现象。

[0019] 由于采用了上述的技术方案,本发明与现有技术相比,所取得的技术进步在于 :

本发明采用白炭黑作为补强剂,辅以一种或多种活性剂对其进行活化,调节硫化速度,可制作半透明或其他任意色泽的制品,无污染 ;进一步来说,采用天然橡胶和顺丁橡胶为基础胶,优化补强剂和软化剂用量,再加入物理型发泡剂,可制作比重较小且耐磨性好的模压底。本发明所提供的半有效硫化体系设计,既保证了硫化胶有较好的强度和耐磨性,同时在长期储存中对后硫化又无影响,减少了喷霜的风险,硫化胶也不会变硬 ;本发明中未使用防雾剂同样能够达到不喷霜的效果,并且所提供的材料成本低,加工工艺简单,易于工业化生产 ;最终制得的不喷霜耐磨橡胶硬度适中,磨耗值小,邵氏 A 硬度 63 ~ 69,阿克隆磨耗 0.08 ~ 0.09cm³/ 1.61km, DIN 磨耗值 55 ~ 58mm³。

[0020] 本发明适用于鞋靴橡胶大底局部耐磨块或与 EVA 复合的橡胶底及双密度橡胶鞋靴大底的制备。

[0021] 本发明下面将结合具体实施例作进一步详细说明。

具体实施方式

[0022] 实施例 1 一种不喷霜耐磨胶及其制备方法

一种不喷霜耐磨胶,以以下原料制成:

天然橡胶 25g, 顺丁橡胶 75g, 氧化锌 4.7g, 硬脂酸 1g, SP-P 0.8 g, 聚乙二醇 7.0g, 一缩二乙二醇 2.0g, 白炭黑 58 g, 色母胶 1.0 g, 白油 20 g, 硫磺 1.0 g, N-叔丁基-2-苯并噻唑次黄酰胺 1.4g, 2-巯醇基苯并噻唑 0.5g, 一硫化四甲基秋兰姆 0.35g, SI-50 2.0 g;

其中,所述的 SP-P 为苯乙烯化苯酚按一定比例吸附在无机填料上的粉状固体,上海橡胶助剂厂,马头牌。

[0023] 制备上述不喷霜耐磨胶的方法,其特征在于它按照以下步骤顺序进行:

1) 检查天然橡胶达到可塑度为 0.45;

2) 先将天然橡胶和顺丁橡胶投入密炼机,并炼 1min, 抬上顶栓,加入活化剂、防老剂、非污染性软化剂、白炭黑和白炭黑活化剂开始密炼,70℃时抬上顶栓翻胶、清理残余粉料一次,90℃时抬上顶栓并排胶;

3) 开炼机辊距调至 7mm,下片,水冷,挂晾,制得混炼胶;

4) 混炼胶加入硫化剂、促进剂、耐磨剂及色母胶,其比例为 1:2.2:2:1,左右翻刀各五次,打五个三角包,裁片;

5) 称重,于平板硫化机模腔内进行硫化,硫化温度为 150℃,时间为 5min,压力为 8kg/cm²;

6) 硫化胶静置 10h,做阿克隆磨耗和 DIN 磨耗,最终测得的邵氏 A 硬度为 69,阿克隆磨耗 0.09cm³/1.61km, DIN 磨耗为 58mm³。

[0024] 实施例 2-6 不喷霜耐磨胶及其制备方法

实施例 2-6 分别为一种不喷霜耐磨胶及其制备方法,其原料与制备方法与实施例 1 相似,不同之处仅在于原料的用量及制备方法中所涉及的技术参数不同,具体如下表所示:

原料的用量及制备方法		实施例				
中所涉及的技术参数		2	3	4	5	6
天然橡胶(g)		20	24	22	21	23
顺丁橡胶(g)		80	76	78	79	77
活化剂(g)	氧化锌(g)	5.67	4.96	4.43	5.32	4.75
	硬脂酸(g)	1.13	1.24	1.27	1.18	1.25
防老剂(g)		1.2	1.5	1.9	1.6	1.0

促进剂(g)	N-叔丁基-2-苯并噻唑次黄酰胺(g)	1.68	2.30	2.31	1.87	1.88
	2-巯基苯并噻唑(g)	0.45	0.72	0.93	0.53	0.72
	一硫化四甲基秋兰姆(g)	0.37	0.48	0.46	0.40	0.40
耐磨剂(g)		3.0	4.0	3.5	2.5	4.5

白炭黑活化剂(g)	聚乙二醇(g)	7.2	6.73	6.26	5.37	4.5
	一缩二乙二醇(g)	1.8	1.77	1.74	1.63	1.5
白炭黑(g)		65	70	60	68	63
色母胶(g)		3.0	0.5	4.0	5.0	2.0
非污染性软化剂种类		白油	环烷油	环烷油	白油	环烷油
用量(g)		22	25	30	28	20
硫化剂(g)		1.2	1.5	1.0	1.4	1.3

步骤1)天然橡胶可塑度		0.42	0.40	0.46	0.43	0.45
步骤2)	并炼时间(min)	1.5	2.0	1.0	1.2	1.8
	翻胶温度(℃)	68	65	70	66	69
	排胶温度(℃)	86	87	89	90	85

步骤3)	辊距(mm)	6	8	7	5	6
------	--------	---	---	---	---	---

步骤 5)	硫化温度(℃)	152	150	155	153	154
	硫化压力 (kg/cm ²)	8	6	10	9	7
邵氏 A 硬度		69	69	65	69	69
阿克隆磨耗 (cm ² / 1.61km)		0.08	0.082	0.088	0.085	0.08
DIN 磨耗值 (mm ³)		55	56	58	56	55

实施例 7 不喷霜耐磨试验

将实施例 1-6 中所制得的不喷霜耐磨胶进行不喷霜耐磨试验,分别将 1#-6# 硫化胶块放入湿热老化箱(95%湿度,70℃,72h),取出,淋干水汽后,观察表面无雾化或泛白现象。

[0025] 另取实施例 1 所制得的不喷霜耐磨胶,使用小型钻床裁切成直径为 16mm,厚度 $\geq 6\text{mm}$ 的圆柱状胶块,分别使用 DIN 磨耗试验机测其磨耗减量,根据胶料的比重,核算出磨耗体积值,重复上述过程三次,最终磨耗值均取三次试验结果的平均值。

[0026] 与现有技术进行对比,结果如下表所示:

	邵氏 A 硬度	阿克隆磨耗 /(cm ² /1.61km)	DIN 磨耗/mm ³
实施例 1	69	0.09	58
CN102181081	73-83	0.11-0.15	64-68
CN104448423	85	0.17	90
CN102898694	81-86	0.09-0.10	60-62
CN104059253	87	0.10	60

由上表可以看出,实施例 1 的磨耗值小,即意味着硫化胶底耐磨性好。相比其它申请公开的专利,有较大的技术优势。

[0027] 分析原因如下:实施例 1 采用的是半有效硫化体系 ($0.8 < S \leq 1.5$),后硫化现象可以忽略不计,硫化胶质量随存储期的延长,试片经过 $100^\circ\text{C} \times 12\text{h}$ 干热老化后,强度及伸长率的保持率达 85%;中国专利 CN102181081 中,采用的是普通硫化体系 ($S \geq 1.8$),后硫化作用明显,同等模拟老化条件下,强度及伸长率的保持率 $\leq 50\%$,衰减较快;中国专利 CN104448423 中,DIN 磨耗值远大于实例 1,且硬度大。

[0028] 中国专利 CN104059253 及 CN102898694,采用的是普通硫化体系 ($S \geq 1.8$),后硫

化作用明显,硬度太大,硫化时所需压力至少在 1.5MPa 以上;实例 1 邵氏 A 硬度仅为 69,穿着舒适,胶料硫化速度快,可实现高温快速硫化($160^{\circ}\text{C} \times 4\text{min}$),平板压力 $P \geq 0.5\text{MPa}$ 时,即可使得花纹清晰,生产效率高。

[0029] 以上所述,仅是本发明的较佳实施例而已,并非是对本发明作其它形式的限定,任何熟悉本专业的技术人员可能利用上述技术内容作为启示加以变更或改型为等同变化的等效实施例。但是凡是未脱离本发明技术方案内容,依据本发明的技术实质对以上实施例所作出的简单修改,等同变化与改型,仍属于本发明权利要求的保护范围。