



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111154143 A

(43)申请公布日 2020.05.15

(21)申请号 201910957015.X

C08K 13/06(2006.01)

(22)申请日 2019.10.10

(71)申请人 珠海科茂威新材料有限公司

地址 519085 广东省珠海市高新区唐家湾  
镇金峰西路25号1栋、5栋

(72)发明人 甘仲豪

(74)专利代理机构 北京天昊联合知识产权代理  
有限公司 11112

代理人 樊晓焕 张苏娜

(51) Int. Cl.

C08K 9/12(2006.01)

C08K 5/092(2006.01)

C08K 5/09(2006.01)

C08L 23/16(2006.01)

C08L 9/06(2006.01)

权利要求书1页 说明书7页

(54)发明名称

低气味橡胶组合物

(57)摘要

本发明提供一种橡胶去味剂、包含该去味剂的橡胶组合物以及制备所述橡胶去味剂和橡胶组合物的方法。所述橡胶去味剂组合物由有机酸和无机载体组成。所述有机酸为碳原子数在20以内的不饱和有机酸,优选地选自月桂二酸、硬脂酸、柠檬酸中的一种或多种。所述无机载体为橡胶用浅色填充剂,优选地选自白炭黑、碳酸钙、滑石粉中的一种或多种。所述制备所述橡胶去味剂的方法包括:准备如上所述的橡胶去味剂组合物,并采用物理方法使所述组合物混合均匀。所述橡胶组合物包含生胶和上述橡胶去味剂。

1. 一种橡胶去味剂组合物,包含有机酸和无机载体。
2. 根据权利要求1所述的橡胶去味剂组合物,所述有机酸为碳原子数在20以内的不饱和和有机酸,优选地选自月桂二酸、硬脂酸、柠檬酸中的一种或多种;所述无机载体为橡胶用浅色填充剂,优选地选自白炭黑、碳酸钙、滑石粉中的一种或多种。
3. 根据权利要求1所述的橡胶去味剂组合物,所述有机酸占橡胶去味剂组合物总重量的40%-60%,所述无机载体占橡胶去味剂组合物总重量的40%-60%。
4. 一种制备所述橡胶去味剂的方法,包括:  
准备权利要求1所述的橡胶去味剂组合物的各组分;以及  
采用物理方法使所述组合物混合均匀。
5. 一种橡胶组合物,包含生胶和权利要求1所述的橡胶去味剂。
6. 根据权利要求5所述的橡胶组合物,还包含加工助剂、填充剂、硫化剂、促进剂等。
7. 根据权利要求5所述的橡胶组合物,其中,以生胶重量为100重量份计,所述橡胶组合物包含0.5-5.0重量份的橡胶去味剂。
8. 根据权利要求5所述的橡胶组合物,其中,以生胶重量为100重量份计,所述橡胶组合物还包含30-100重量份的填充剂、0.5-10重量份的加工助剂、0.5-5重量份的硫化剂、或者0.5-10的促进剂。
9. 根据权利要求5所述的橡胶组合物,其中所述生胶为丁苯橡胶、丁二烯橡胶、乙丙橡胶、天然橡胶或其混合物。
10. 根据权利要求6所述的橡胶组合物,其中所述填充剂为炭黑、白炭黑、陶土或碳酸钙;所述硫化剂为硫磺;所述加工助剂为脂肪胺、脂肪酸皂或植物油;所述加工油为石蜡油或环烷油。

## 低气味橡胶组合物

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种新型低气味橡胶组合物,以及该低气味橡胶组合物的制备方法。

### 背景技术

[0002] 橡胶制品在日用、医用及工业中的应用十分广泛,例如运动鞋、玩具、车胎、密封件等,橡胶行业的产品种类繁多,橡胶行业的领域在不断的扩大。而在橡胶制品的生产和过程中,不可避免地需要添加硫化剂、促进剂、活性剂、填充剂等等,使得橡胶制品气味会令人不愉快甚至难以忍受,从而影响到橡胶制品的应用和销售,甚至危害到生产作业人员和消费者的健康。

[0003] 现如今各国人民的健康意识逐渐加强,世界各地对于保障健康的相关法律法规限制也日趋严格。为符合健康意识和相关法规规定,在橡胶的生产与制造上,也将会不断提高相对的有形成本。在对整体环境的影响上,可能也不断付出无形的环境成本。

[0004] 因此,对橡胶制品工业的发展而言,开发新型低气味橡胶组合物,符合未来发展趋势。为了获得低气味橡胶组合物,发明人开发了一种新的橡胶去味剂并将其用于橡胶组合物,有效减少橡胶组合物在硫化过程及硫化橡胶制品在有机挥发物质的含量,进而降低橡胶制品的气味,从而提高了橡胶制品的性能并用于更广泛的应用。

### 发明内容

[0005] 本发明提供一种橡胶去味剂、包含该去味剂的橡胶组合物以及制备所述橡胶去味剂和橡胶组合物的方法。本发明可应用于橡胶工业制品领域。

[0006] 一方面,本发明提供一种橡胶去味剂组合物,其包含有机酸和无机载体。

[0007] 所述有机酸为碳原子数在20以内的不饱和有机酸。优选地,所述有机酸选自月桂二酸、硬脂酸、柠檬酸中的一种或多种。所述无机载体为橡胶用浅色填充剂。优选地,所述无机载体选自白炭黑、碳酸钙、滑石粉中的一种或多种。

[0008] 优选地,所述有机酸占橡胶去味剂总重量的40%-60%,所述无机载体占橡胶去味剂总重量的40%-60%。

[0009] 另一方面,本发明还提供一种制备橡胶去味剂的方法,其包括:准备如上所述的橡胶去味剂组合物,并采用物理方法使所述组合物混合均匀。

[0010] 可以使用搅拌机、二维混合机等设备使所述组合物混合均匀。

[0011] 优选地,可在80至100℃下,先将无机载体投入分散设备中进行加热,然后添加有机酸并使二者均匀混合。

[0012] 所述制备橡胶去味剂的方法还包括:在所述组合物混合均匀后将其冷却至室温并进行过筛处理。

[0013] 又一方面,本发明还提供一种橡胶组合物,其包含生胶和上述橡胶去味剂。

[0014] 所述橡胶组合物还可以包含其他助剂,例如加工助剂、填充剂、硫化剂、促进剂等。

[0015] 以生胶重量为100重量份计,所述橡胶组合物可以包含0.5-5.0重量份的橡胶去味

剂。

[0016] 以生胶重量为100重量份计,所述橡胶组合物可以包含30-100重量份的填充剂、0.5-10重量份的加工助剂、0.5-5重量份的硫化剂、或者0.5-10的促进剂。

[0017] 所述生胶可以为常见的橡胶品种,例如丁苯橡胶(SBR)、顺丁橡胶(BR)、乙丙橡胶(EPR)、天然橡胶(NR)等,或者为两种或多种橡胶的混合物。

[0018] 所述填充剂可以为炭黑、白炭黑、陶土或碳酸钙等。

[0019] 所述硫化剂可以为硫磺。

[0020] 所述加工助剂可以为脂肪胺、脂肪酸皂或植物油。

[0021] 所述加工油可以为石蜡油或环烷油。

[0022] 又一方面,本发明提供一种制备橡胶的方法,其包括对所述橡胶组合物进行混炼的步骤。

[0023] 所述对所述橡胶组合物进行混炼的步骤包括密炼工艺或开炼工艺。

[0024] 本发明的橡胶去味剂,有效减少橡胶组合物在硫化过程及硫化橡胶制品在有机挥发物质的含量,进而降低橡胶制品的气味,从而提高了橡胶制品的性能并使之用于更广泛的应用。本发明的橡胶去味剂可以在不改变现有配方和工艺前提下添加至橡胶组合物中,因此可以容易地、低成本地降低挥发物质的含量,改善产品品质,降低因为产品气味而带来的生产成本和健康危害,增加产品的应用和销售。

### 具体实施方式

[0025] 现在将描述本发明的各种示例性实施方案。本发明的示例性实施方案可以在不脱离本发明的实质和范围的情况下进行各种变型和更改。因此,应当理解,本发明的实施方案并不限于以下所述的示例性实施方案,仅受随附的权利要求书及其任何等同物的限制。

[0026] 本发明提供一种橡胶去味剂组合物,其包含有机酸和无机载体组成。

[0027] 所述有机酸为碳原子数在20以内的不饱和有机酸。优选地,所述有机酸选自月桂二酸、硬脂酸、柠檬酸中的一种或多种。所述无机载体为橡胶用浅色填充剂。优选地,所述无机载体选自白炭黑、碳酸钙、滑石粉中的一种或多种。

[0028] 优选地,所述有机酸占橡胶去味剂总重量的40%-60%,所述无机载体占橡胶去味剂总重量的40%-60%。

[0029] 在本发明一个实施方案中,所述橡胶去味剂组合物由60重量%的月桂二酸和40%的白炭黑组成。

[0030] 在本发明另一实施方案中,所述橡胶去味剂组合物由50重量%的硬脂酸和50%的滑石粉组成。

[0031] 在本发明又一实施方案中,所述橡胶去味剂组合物由40重量%的柠檬酸和60%的碳酸钙组成。

[0032] 另一方面,本发明还提供一种制备橡胶去味剂的方法,其包括:准备如上所述的橡胶去味剂组合物,并采用物理方法使所述组合物混合均匀。

[0033] 可以使用搅拌机、二维混合机等设备使所述组合物混合均匀。

[0034] 优选地,可在80至100℃下,先将无机载体投入分散设备中进行加热,然后添加有机酸并使二者均匀混合。

[0035] 所述制备橡胶去味剂的方法还包括：在所述组合物混合均匀后将其冷却至室温并进行过筛处理。

[0036] 又一方面，本发明还提供一种橡胶组合物，其包含生胶和上述橡胶去味剂。

[0037] 所述橡胶组合物还可以包含其他助剂，例如加工助剂、填充剂、硫化剂、促进剂等。

[0038] 以每100重量份生胶计，所述橡胶组合物可以包含0.5-5.0重量份的橡胶去味剂。在本发明部分实施方案中，所述橡胶组合物可以包含1-3重量份的橡胶去味剂。在另一些实施方案中，所述橡胶组合物可以包含1.5-2.5重量份的橡胶去味剂。

[0039] 以每100重量份生胶计，所述橡胶组合物还可以包含30-100重量份的填充剂、0.5-10重量份的加工助剂、0.5-5重量份的硫化剂、或者0.5-10的促进剂。

[0040] 所述生胶可以为常见的橡胶品种，例如丁苯橡胶(SBR)、顺丁橡胶(BR)、乙丙橡胶(EPR)、天然橡胶(NR)等，或者为两种或多种橡胶的混合物。

[0041] 所述填充剂可以为炭黑、白炭黑、陶土或碳酸钙等。

[0042] 所述硫化剂可以为硫磺。

[0043] 所述加工助剂可以为脂肪胺、脂肪酸皂或植物油。

[0044] 所述加工油可以为石蜡油或环烷油。

[0045] 所述促进剂可以为常规橡胶促进剂，例如MBTS、MBT、TMTD、CBS等

[0046] 又一方面，本发明提供一种制备橡胶组合物的方法，其包括对所述橡胶组合物进行混炼的步骤。

[0047] 所述对所述橡胶组合物进行混炼的步骤可以为常规的橡胶工业混炼工艺包括但不限于密炼工艺或开炼工艺。

[0048] 在本发明一个实施方案中，所述橡胶去味剂，其包含

[0049] 有机酸40~60%，无机载体40~60%

[0050] 在本发明一个实施方案中，按每100重量份生胶计，所述橡胶组合物包含以下成分：

生胶	100 重量份；
填充剂	30~100 重量份；
加工助剂	0.5~10 重量份；
加工油	5~40 重量份；
[0051] 硫化剂	0.5~5 重量份；
氧化锌	0.5~5 重量份；
主促进剂	0.5~5 重量份；
其他促进剂	0.5~5.0 重量份；
去味剂 EA-50	0.5~5.0 重量份。

[0052] 下文中用phr表示对应于每100重量份生胶的各种添加剂的重量份。

[0053] 实施例

[0054] 这些实施例仅是为了进行例示性的说明，并非意在过度地限制所附权利要求书的

范围。尽管阐述本发明的广义范围的数值范围和参数为近似值,但具体实施例中示出的数值尽可能精确地报告。然而,任何数值都固有地包含某些误差,在它们各自的测试测量中所存在的标准偏差必然会引起这种误差。在最低程度上,并且在不试图将等同原则的应用限制到权利要求书的范围内的前提下,至少应当根据报告的数值的有效数位并通过惯常的四舍五入法来解释每一个数值参数。

[0055] 实施例1:橡胶去味剂1-6

[0056] 按照表1所示,首先在预定温度下将无机载体投入搅拌机中加热至所述温度,然后添加有机酸并进行搅拌,当二者均匀混合后进行冷却至室温。

[0057] 表1橡胶去味剂1-6的组分含量及加工条件

	无机载体及用量	有机酸及用量	混合温度
橡胶去味剂1	白炭黑100g	月桂二酸100g	80℃
橡胶去味剂2	碳酸钙100g	硬脂酸100g	85℃
橡胶去味剂3	滑石粉100g	柠檬酸100g	90℃
橡胶去味剂4	白炭黑100g	月桂二酸80g	85℃
橡胶去味剂5	白炭黑100g	月桂二酸120g	85℃
橡胶去味剂6	白炭黑100g	月桂二酸160g	85℃

[0059] 实施例2低气味橡胶组合物1-5

[0060] 按照表2中的配方制备得到橡胶组合物1-5,其中橡胶组合物3-5中分别包含实施例1中所得橡胶去味剂1-3。

[0061] 表2低气味橡胶组合物1-3

成分		配方 1 (phr)	配方 2 (phr)	配方 3 (phr)	配方 4 (phr)	配方 5 (phr)
预 混 合 橡 胶	EPDM	120	120	120	120	120
	橡胶加工油 (白油)	75	75	75	75	75
	氧化钙	5	5	5	5	5
	加工助剂 (微晶蜡)	1	1	1	1	1
	硬脂酸	1	1	1	1	1
	氧化锌	7	7	7	7	7
	炭黑	125	125	125	125	125
	碳酸钙	50	50	50	50	50
	合计	384	384	384	384	384
硫化剂 S-80GE	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	
主促进剂 SW-50GE	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	

[0063]	促进剂 CBS-80GE/F120A	0.5				
	低气味促进剂 CBS-80GE/F120L		0.5	0.5	0.5	0.5
	其他促进剂 DM-75GE	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
	橡胶去味剂 1			2		
	橡胶去味剂 2				2	
	橡胶去味剂 3					2
	总计	388.3	388.3	390.3	390.3	390.3

[0064] 将所得橡胶组合物1-5依序加入于开炼机上进行混合均匀,并在硫化温度下进行硫化成型试片并检测所得橡胶制品的硫化特性及VOC含量

[0065] 本测试对添加了去味剂的橡胶组合物与没有添加去味剂的橡胶配方进行了对比测试,在相同的加工、硫化条件下,对比各组配方所得橡胶的硫化特性和VOC释放量,结果见表3。

[0066] 表3低气味橡胶组合物去味测试结果

项目	配方 1 (phr)	配方 2 (phr)	配方 3 (phr)	配方 4 (phr)	配方 5 (phr)
MDR2000 (硫化仪)	185℃ × 10 分钟				
转矩 MH, dNm	12.09	12.14	11.34	11.58	11.11
焦烧时间 TS2, 分钟	0"33	0"51	0"53	0"51	0"55
正硫化时间 TC90, 分钟	1"48	2"13	2"17	2"09	2"12
VOC 测试	55℃ × 48 小时				
VOC (ppm)	21.6	11.8	5.1	6.2	7.7
VOC (ppm)	18.9	7	3.2	4.9	5.8
VOC (ppm)	7.2	9.5	7.1	6.8	6.3
VOC (ppm)	-	-	5.8	7.1	4.8
VOC 平均值	15.90	9.43	5.3	6.25	6.15

[0068] 由表3的数据可以看出,使用去味剂的复合橡胶配方在不影响硫化的情况下,VOC释放量明显降,可有效达到降橡胶制品气味的目的。

[0069] 实施例3:低气味橡胶组合物6-10

[0070] 按照表4中的配方制备橡胶组合物6-10,其中橡胶组合物8-10中分别包含实施例1中所得橡胶去味剂4-6。

[0071] 表4低气味橡胶组合物4-6

成分		配方 6 (phr)	配方 7 (phr)	配方 8 (phr)	配方 9 (phr)	配方 10 (phr)
预 混 合 橡 胶	SBR	100	100	100	100	100
	橡胶加工油 (白油)	75	75	75	75	75
	氧化钙	5	5	5	5	5
	加工助剂 (微晶蜡)	1	1	1	1	1
	硬脂酸	1	1	1	1	1
	氧化锌	7	7	7	7	7
	炭黑	125	125	125	125	125
	碳酸钙	50	50	50	50	50
	合计	364	364	364	364	364
硫化剂 S-80GE		1.8	1.8	1.8	1.8	1.8
主促进剂 SW-50GE		1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
促进剂 CBS-80GE/F120A		1.73				
低气味促进剂 CBS-80GE/F120L			1.73	1.73	1.73	1.73
其他促进剂 DM-75GE		1.4	1.4	1.4	1.4	1.4
橡胶去味剂 4				2		
橡胶去味剂 5					2	
橡胶去味剂 6						2
总计		370.43	370.43	372.43	372.43	372.43

[0073] 将所得橡胶组合物6-10进行混炼并检测所得橡胶制品的硫化特性及VOC。

[0074] 对添加了去味剂EA-50的橡胶组合物与没有添加去味剂的橡胶配方进行了对比测试,在相同的加工、硫化条件下,对比各组配方所得橡胶的硫化特性和VOC释放量,结果见表5。

[0075] 表5低气味橡胶组合物去味测试结果

项目	配方 6 (phr)	配方 7 (phr)	配方 8 (phr)	配方 9 (phr)	配方 10 (phr)
MDR2000 (硫化仪)	185°C×10 分钟				
转矩 MH, dNm	17.51	17.92	17.27	17.01	16.67
焦烧时间 TS2, 分钟	0"49	0"49	0"51	0"52	0"54
[0076] 正硫化时间 TC90, 分钟	2"23	2"06	2"26	2"36	2"41
VOC 测试	55°C×48 小时				
VOC (ppm)	25.8	19.5	7.6	8.2	7.2
VOC (ppm)	26.2	17.7	10.2	7.9	7.7
VOC (ppm)	26.2	15.6	8.2	8.7	6.8
VOC (ppm)	28.6	13.9	10.3	7.5	8.1
VOC 平均值	26.70	16.68	9.08	8.08	7.45

[0077] 由表5的数据可以看出,使用去味剂EA-50的复合橡胶配方在不影响硫化的情况下,VOC释放量明显降,可有效达到降橡胶制品气味的目的。

[0078] 需要注意的是,上述仅以优选实施例对本发明进行了说明,并不能就此局限本发明的权利范围,因此在不脱离本发明思想的情况下,凡运用本发明说明书内容所进行的等效变化,均理同包含在本发明的权利要求范围内。