



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110982016 B

(45) 授权公告日 2020.09.25

(21) 申请号 201911309651.8

(22) 申请日 2019.12.18

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 110982016 A

(43) 申请公布日 2020.04.10

(73) 专利权人 广东裕田霸力科技股份有限公司
地址 519050 广东省珠海市高栏港经济区
精细化工区

(72) 发明人 吴桂福 林华玉 巫正山 苏永福
肖尊础 李浩华 邢凯华 李春花
潘滴云 周国斌 范端端

(74) 专利代理机构 北京精金石知识产权代理有限公司 11470
代理人 张黎

(51) Int.Cl.

C08F 279/02 (2006.01)

C08F 220/14 (2006.01)

C08F 2/06 (2006.01)

C09J 151/04 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 105176443 A, 2015.12.23

CN 105238298 A, 2016.01.13

CN 1919886 A, 2007.02.28

JP 特开平3-296584 A, 1991.12.27

CN 109294494 A, 2019.02.01

审查员 李静敏

权利要求书1页 说明书10页

(54) 发明名称

一种通过复合接枝的环保型高性能耐水解耐老化TPR处理剂

(57) 摘要

本发明公开了一种通过复合接枝的环保型高性能耐水解耐老化TPR处理剂,涉及一种表面处理剂。该处理剂原料成分主要包括丁苯橡胶、丁氰橡胶、氯丁橡胶、丙酮、丁酮、甲基环己烷、醋酸乙酯、碳酸二甲酯、120#、甲基丙烯酸甲酯、三丙二醇二丙烯酸酯、过氧化二苯甲酰和终止剂。该制备方法主要包括先将丁酮和甲基环己烷等混合搅拌,再加入丁苯橡胶和过氧化二苯甲酰等,然后滴加甲基丙烯酸甲酯进行反应,再加入三丙二醇二丙烯酸酯和过氧化二苯甲酰,降温后加入终止剂和120#等搅拌,得到TPR处理剂。该制备方法采取活性单体复合接枝的方法和使用弱溶剂进行反应,得到的处理剂处理TPR鞋材在保证粘接性能的情况下具有耐水解耐老化的性能。

1. 一种通过复合接枝的环保型高性能耐水解耐老化TPR处理剂,其特征在于:

所述TPR处理剂包括以下重量份的原料:丁苯橡胶50-90份、丁腈橡胶40-70份、氯丁橡胶80-100份、丙酮30-70份、丁酮170-230份、甲基环己烷500-700份、醋酸乙酯300-500份、碳酸二甲酯500-600份、120#250-390份、甲基丙烯酸甲酯100-150份、三丙二醇二丙烯酸酯20-30份、过氧化二苯甲酰0.5-1.5份和终止剂1.5-2.5份;

所述丁酮、甲基环己烷和醋酸乙酯的重量比为1:2.5-4.0:1.5-2.1;所述碳酸二甲酯和120#的重量比为1.5-2.0:1。

2. 根据权利要求1所述的TPR处理剂,其特征在于:

所述TPR处理剂包括以下重量份的原料:丁苯橡胶55-80份、丁腈橡胶50-60份、氯丁橡胶80-100份、丙酮40-60份、丁酮180-220份、甲基环己烷550-650份、醋酸乙酯350-450份、碳酸二甲酯500-600份、120#250-390份、甲基丙烯酸甲酯100-150份、三丙二醇二丙烯酸酯20-30份、过氧化二苯甲酰0.6-1.5份和终止剂1.5-2.5份。

3. 根据权利要求1所述的TPR处理剂,其特征在于:所述的终止剂为抗氧化剂BHT、抗氧化剂1076、抗氧剂B215、抗氧剂B225、抗氧剂245、抗氧剂1098和抗氧剂1010中的一种或多种。

4. 如权利要求1-3任一项所述的TPR处理剂的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 先将丁酮、醋酸乙酯和甲基环己烷混合搅拌,得到混合物1;

(2) 将丁苯橡胶、丁腈橡胶、氯丁橡胶加入至步骤(1)得到的混合物1中搅拌,得到混合物2;

(3) 将过氧化二苯甲酰加入至步骤(2)得到的混合物2中搅拌,然后滴加甲基丙烯酸甲酯进行反应,得到混合物3;

(4) 将三丙二醇二丙烯酸酯和过氧化二苯甲酰加入至步骤(3)得到的混合物3中搅拌,得到混合物4;

(5) 将步骤(4)得到的混合物4降温,加入终止剂、碳酸二甲酯、120#和丙酮搅拌,得到TPR处理剂。

5. 根据权利要求4所述的制备方法,其特征在于:步骤(1)中所述搅拌的速度为350-450转/分钟,时间为10-15分钟。

6. 根据权利要求4所述的制备方法,其特征在于:步骤(2)中所述搅拌的速度为550-750转/分钟,温度为51-59℃,时间为2-4小时。

7. 根据权利要求4所述的制备方法,其特征在于:步骤(3)中所述搅拌的速度为30-70转/分钟,温度为72-88℃,时间为15分钟。

一种通过复合接枝的环保型高性能耐水解耐老化TPR处理剂

技术领域

[0001] 本发明涉及一种表面处理剂,具体涉及一种通过复合接枝的环保型高性能耐水解耐老化TPR处理剂。

背景技术

[0002] 据统计,我国是世界上最大的鞋类制造基地,制鞋量占全球近70%,是世界上最大的鞋类出口国。在鞋类的制造过程中会使用大量的粘结剂,目前市面上的粘结剂大多使用有毒溶剂(如甲苯、二氯甲烷、卤代物等)的胶粘剂,严重影响人的身体健康,同时也严重污染环境,所以必须限制胶粘剂有害物质的含量,为生产者和使用者营造一个健康的生活环境。

[0003] TPR鞋材是一种含多矿油量的非极性材料,无法直接使用胶粘剂粘合,必须使用TPR处理剂进行表面处理,传统的TPR鞋材TPR含量纯度高,容易处理,会用到氯丁橡胶和甲苯等,严重危害使用者的身体健康。为此,研究者们开始研究无三苯的TPR处理剂,对环境和使用者都友好,但是目前这类处理剂还存在改性不够、粘接性能差,用TPR处理剂处理的TPR鞋材反光效果严重等问题。

[0004] CN103396748B公开了一种无苯系物无卤代物环保型SBS接枝改性胶黏剂及其制备方法。该胶黏剂包括SBS792、环保溶剂、接枝单体、引发剂、分子量调节剂、终止剂、增粘树脂。该制备方法包括先将SBS792、引发剂、分子量调节剂和环保溶剂混合溶解,再调配接枝单体混合物,最后加入终止剂终止反应,再加入增粘树脂,冷却出料,得到SBS接枝改性胶黏剂。其中引发剂可以用过氧化二苯甲酰,环保溶剂中含有120#汽油,接枝单体中含有甲基丙烯酸甲酯。实验结果发现,最优实施例制备的样品的固含量为44.64%,粘接强度为6.81N/mm,耐热老化性(7d粘接强度)6.94N/mm,具有较好的粘接强度,耐热性好,环保低毒,但是该制备工艺复杂,制备条件要求苛刻,无法进行大规模的工业化生产。

[0005] CN103304750B公开了一种TPR鞋材表面处理剂的生产方法。在反应釜中加入有机溶剂、SBS弹性体,高氯化聚乙烯和氯化橡胶,升温之后加入MMA、引发剂进行反应,然后再加入单体BA12、引发剂进行反应,最后加入终止剂,降温出料得到TPR处理剂半成品,然后混合有机溶剂调制粘度为30-50cps/25℃得到处理剂成品。该制备方法得到的成品具有提高处理剂的耐热性和耐黄变性,但是该制备方法使用有毒的高氯化聚乙烯和氯化橡胶,不仅污染环境,而且对人的身体健康有严重影响。

[0006] 金少霖发表了一篇无三苯TPR鞋材表面处理剂的研究(金少霖.无三苯TPR鞋材表面处理剂的研究[J].化学工程与装备,2002(4).),使用的原料主要包括SBS、丙烯酸丁酯(BA)、过氧化二苯甲酰、环己烷、丁酮、醋酸乙酯和120#汽油,制备方法主要包括先将SBS与混合溶剂混合,在一定温度下加入过氧化二苯甲酰、甲基丙烯酸甲酯(MMA)和BA,保温4h,然后冷却加入终止剂,再稀释得到无苯TPR鞋材表面处理剂。文章分别讨论了溶剂、过氧化二苯甲酰用量、单体(MMA+BA)用量和MMA/BA配比对最终产品的影响,总结了最佳实验,最终制备的无三苯TPR处理剂的初粘力2.60KN/m,粘合强度(24h)是5.40KN/m(被粘材料PVC/TPR

底)。但是制备的这种处理剂还存在耐热性不好,不易上滚等缺点。

[0007] 为了研究出无毒环保型且处理效果好的处理剂,研发人员进行了大量的研究,目前市面上使用的TPR处理剂还存在粘合强度较低、耐热性差、处理时会产生反光痕迹和不符合环保使用的要求等问题,因此,亟需提供一种无毒环保、处理时反光痕迹弱和高粘接强度的TPR处理剂。

发明内容

[0008] 针对现有的TPR处理剂还存在的缺点和不足,本申请使用弱溶剂能更好的达到要求,而且在无三苯混合溶剂中选择适当的混合溶剂配比、过氧化二苯甲酰用量、单体配比、合成SBS接枝甲基丙烯酸甲酯/三丙二醇二丙烯酸酯的三元共聚物,配制成无三苯环保溶剂,且具有优异的粘接性能。

[0009] 为了实现上述目的,本发明采用以下技术方案:

[0010] 一种通过复合接枝的环保型高性能耐水解耐老化TPR处理剂,包括以下原料:丁苯橡胶、丁腈橡胶、氯丁橡胶、丙酮、丁酮、甲基环己烷、醋酸乙酯、碳酸二甲酯、120#、甲基丙烯酸甲酯、三丙二醇二丙烯酸酯、过氧化二苯甲酰和终止剂。

[0011] 进一步地,所述TPR处理剂包括以下重量份的原料:丁苯橡胶50-90份、丁腈橡胶40-70份、氯丁橡胶80-100份、丙酮30-70份、丁酮170-230份、甲基环己烷500-700份、醋酸乙酯300-500份、碳酸二甲酯500-600份、120#250-390份、甲基丙烯酸甲酯100-150份、三丙二醇二丙烯酸酯20-30份、过氧化二苯甲酰0.5-1.5份和终止剂1.5-2.5份。

[0012] 进一步地,所述丁酮、甲基环己烷和醋酸乙酯的重量比为1:2.5-4.0:1.5-2.1。

[0013] 进一步地,所述碳酸二甲酯和120#的重量比为1.5-2.0:1。

[0014] 优选地,所述TPR处理剂包括以下重量份的原料:丁苯橡胶55-80份、丁腈橡胶50-60份、氯丁橡胶80-100份、丙酮40-60份、丁酮180-220份、甲基环己烷550-650份、醋酸乙酯350-450份、碳酸二甲酯500-600份、120#250-390份、甲基丙烯酸甲酯100-150份、三丙二醇二丙烯酸酯20-30份、过氧化二苯甲酰0.6-1.5份和终止剂1.5-2.5份。

[0015] 进一步优选地,所述TPR处理剂包括以下重量份的原料:丁苯橡胶60份、丁腈橡胶50份、氯丁橡胶90份、丙酮50份、丁酮200份、甲基环己烷630份、醋酸乙酯400份、碳酸二甲酯560份、120#320份、甲基丙烯酸甲酯120份、三丙二醇二丙烯酸酯25份、过氧化二苯甲酰0.8份和终止剂2.0份。

[0016] 进一步地,所述的终止剂为抗氧化剂BHT、抗氧化剂1076、抗氧化剂B215、抗氧化剂B225、抗氧化剂245、抗氧化剂1098、抗氧化剂1010中的一种或多种,优选为抗氧化剂BHT。

[0017] 本发明还提供了所述的TPR处理剂的制备方法,包括以下步骤:

[0018] (1) 先将丁酮、醋酸乙酯和甲基环己烷混合搅拌,得到混合物1;

[0019] (2) 将丁苯橡胶、丁腈橡胶、氯丁橡胶加入至步骤(1)得到的混合物1中搅拌,得到混合物2;

[0020] (3) 将过氧化二苯甲酰加入至步骤(2)得到的混合物2中搅拌,然后滴加甲基丙烯酸甲酯进行反应,得到混合物3;

[0021] (4) 将三丙二醇二丙烯酸酯和过氧化二苯甲酰加入至步骤(3)得到的混合物3中搅拌,得到混合物4;

[0022] (5) 将步骤(4)得到的混合物4降温,加入终止剂、碳酸二甲酯、120#和丙酮搅拌,得到TPR处理剂。

[0023] 进一步地,步骤(1)中所述搅拌的速度为350-450转/分钟,时间为10-15分钟。

[0024] 进一步地,步骤(2)中所述搅拌的速度为550-750转/分钟,温度为51-59℃,时间为2-4小时。

[0025] 进一步地,步骤(3)中所述搅拌的速度为30-70转/分钟,温度为72-88℃,时间为15分钟;滴加的时间为0.5小时,反应的时间为1.5-3小时。

[0026] 进一步地,步骤(3)中加入过氧化二苯甲酰为0.2-0.6重量份。

[0027] 进一步地,步骤(4)中所述搅拌的速度为30-70转/分钟,温度为72-88℃,时间为0.5-2小时。

[0028] 进一步地,步骤(4)中加入过氧化二苯甲酰为0.2-0.9重量份。

[0029] 其中,步骤(4)中当混合物4的粘度达到2000-3000cps时视为反应结束。

[0030] 进一步地,步骤(5)中所述降温的温度为25-50℃,搅拌的速度为90-150转/分钟,时间为1-1.5小时。

[0031] 与现有技术相比,本发明的有益效果为:

[0032] (1) 本发明制备了一种通过复合接枝的环保型高性能耐水解耐老化TPR处理剂,在无三苯混合溶剂中选择适当的混合溶剂配比、过氧化二苯甲酰用量、单体配比、合成橡胶接枝甲基丙烯酸甲酯/三丙二醇二丙烯酸酯的三元共聚物,配制成无三苯溶剂。

[0033] (2) 本发明制备的TPR处理剂具有良好的耐水解耐老化性能。

[0034] (3) 本发明使用的溶剂和传统的有所不同,丁酮可促进罐内气氛效应,甲基环己烷可提高接枝反应的转化率与橡胶溶解能力。

[0035] (4) 本发明使用不含苯、甲苯、二甲苯的溶剂,所得产品可以达到更高的环保要求,而且在制备工艺上采取活性单体复合接枝的方法,成品在多项物性指标上均优于普通接枝TPR处理剂。

[0036] (5) 本发明通过复合接枝多元共聚,有效地提高了产品的综合性能,适用范围广。

具体实施方式

[0037] 为了更好地理解本发明,下面结合具体实施例对本发明作进一步的描述,其中实施例中使用的术语是为了描述特定的具体实施方案,不构成对本发明保护范围的限制。本申请使用的所有原料均为普通市售产品,因此不需要对其来源做具体限定。

[0038] 实施例1一种通过复合接枝的环保型高性能耐水解耐老化TPR处理剂

[0039] 本实施例提供的一种TPR处理剂,其由以下重量份的原料组成:丁苯橡胶50份、丁氰橡胶40份、氯丁橡胶80份、丙酮30份、丁酮170份、甲基环己烷500份、醋酸乙酯300份、碳酸二甲酯500份、120#250份、甲基丙烯酸甲酯100份、三丙二醇二丙烯酸酯20份、过氧化二苯甲酰0.5份和抗氧化剂BHT 1.5份。

[0040] 上述TPR处理剂的制备方法包括以下步骤:

[0041] (1) 先将丁酮、醋酸乙酯和甲基环己烷混合搅拌,搅拌的速度为350转/分钟,时间为10分钟,得到混合物1;

[0042] (2) 将丁苯橡胶、氯丁橡胶、丁氰橡胶加入至步骤(1)得到的混合物1中搅拌,搅拌

的速度为550转/分钟,温度为51℃,时间为2小时,得到混合物2;

[0043] (3) 将0.3份过氧化二苯甲酰加入至步骤(2)得到的混合物2中搅拌,搅拌的速度为30转/分钟,温度为72℃,时间为15分钟,然后滴加甲基丙烯酸甲酯进行反应,滴加的时间为0.5小时,反应的时间为1.5小时,得到混合物3;

[0044] (4) 将三丙二醇二丙烯酸酯和0.2份过氧化二苯甲酰加入至步骤(3)得到的混合物3中搅拌,搅拌的速度为30转/分钟,温度为72℃,时间为1小时,得到混合物4,当混合物4的粘度达到2000cps时视为反应结束;

[0045] (5) 将步骤(4)得到的混合物4降温至25℃,加入抗氧化剂BHT、碳酸二甲酯、120#和丙酮搅拌,搅拌的速度为90转/分钟,时间为1小时,得到TPR处理剂。

[0046] 实施例2一种通过复合接枝的环保型高性能耐水解耐老化TPR处理剂

[0047] 本实施例提供的一种TPR处理剂,其由以下重量份的原料组成:丁苯橡胶90份、丁氰橡胶70份、氯丁橡胶100份、丙酮70份、丁酮230份、甲基环己烷700份、醋酸乙酯500份、碳酸二甲酯600份、120#390份、甲基丙烯酸甲酯150份、三丙二醇二丙烯酸酯30份、过氧化二苯甲酰1.5份和抗氧化剂BHT 2.5份。

[0048] 上述TPR处理剂的制备方法包括以下步骤:

[0049] (1) 先将丁酮、醋酸乙酯和甲基环己烷混合搅拌,搅拌的速度为450转/分钟,时间为15分钟,得到混合物1;

[0050] (2) 将丁苯橡胶加入至步骤(1)得到的混合物1中搅拌,搅拌的速度为750转/分钟,温度为59℃,时间为4小时,得到混合物2;

[0051] (3) 将0.6份过氧化二苯甲酰加入至步骤(2)得到的混合物2中搅拌,搅拌的速度为70转/分钟,温度为88℃,时间为15分钟,然后滴加甲基丙烯酸甲酯进行反应,滴加的时间为0.5小时,反应的时间为3小时,得到混合物3;

[0052] (4) 将三丙二醇二丙烯酸酯和0.9份过氧化二苯甲酰加入至步骤(3)得到的混合物3中搅拌,搅拌的速度为70转/分钟,温度为88℃,时间为1.5小时,得到混合物4,当混合物4的粘度达到3000cps时视为反应结束;

[0053] (5) 将步骤(4)得到的混合物4降温至50℃,加入抗氧化剂BHT、碳酸二甲酯、120#和丙酮搅拌,搅拌的速度为150转/分钟,时间为1.5小时,得到TPR处理剂。

[0054] 实施例3一种通过复合接枝的环保型高性能耐水解耐老化TPR处理剂

[0055] 本实施例提供的一种TPR处理剂,其由以下重量份的原料组成:丁苯橡胶55份、丁氰橡胶50份、氯丁橡胶80份、丙酮40份、丁酮180份、甲基环己烷550份、醋酸乙酯350份、碳酸二甲酯500份、120#250份、甲基丙烯酸甲酯110份、三丙二醇二丙烯酸酯22份、过氧化二苯甲酰0.6份和抗氧化剂BHT 1.5份。

[0056] 上述TPR处理剂的制备方法包括以下步骤:

[0057] (1) 先将丁酮、醋酸乙酯和甲基环己烷混合搅拌,搅拌的速度为38转/分钟,时间为12分钟,得到混合物1;

[0058] (2) 将丁苯橡胶、氯丁橡胶、丁氰橡胶加入至步骤(1)得到的混合物1中搅拌,搅拌的速度为590转/分钟,温度为53℃,时间为2.5小时,得到混合物2;

[0059] (3) 将0.2份过氧化二苯甲酰加入至步骤(2)得到的混合物2中搅拌,搅拌的速度为40转/分钟,温度为80℃,时间为15分钟,然后滴加甲基丙烯酸甲酯进行反应,滴加的时间为

0.5小时,反应的时间为2小时,得到混合物3;

[0060] (4) 将三丙二醇二丙烯酸酯和0.4份过氧化二苯甲酰加入至步骤(3)得到的混合物3中搅拌,搅拌的速度为40转/分钟,温度为80℃,时间为1.3小时,得到混合物4,当混合物4的粘度达到2000cps时视为反应结束;

[0061] (5) 将步骤(4)得到的混合物4降温至30℃,加入抗氧化剂BHT、碳酸二甲酯、120#和丙酮搅拌,搅拌的速度为100转/分钟,时间为1.2小时,得到TPR处理剂。

[0062] 实施例4一种通过复合接枝的环保型高性能耐水解耐老化TPR处理剂

[0063] 本实施例提供的一种TPR处理剂,其由以下重量份的原料组成:丁苯橡胶80份、丁氰橡胶60份、氯丁橡胶90份、丙酮60份、丁酮220份、甲基环己烷650份、醋酸乙酯450份、碳酸二甲酯580份、120#340份、甲基丙烯酸甲酯130份、三丙二醇二丙烯酸酯20份、过氧化二苯甲酰1.3份和抗氧化剂BHT 2.2份。

[0064] 上述TPR处理剂的制备方法包括以下步骤:

[0065] (1) 先将丁酮、醋酸乙酯和甲基环己烷混合搅拌,搅拌的速度为420转/分钟,时间为10分钟,得到混合物1;

[0066] (2) 将丁苯橡胶加入至步骤(1)得到的混合物1中搅拌,搅拌的速度为720转/分钟,温度为57℃,时间为2-4小时,得到混合物2;

[0067] (3) 将0.5份过氧化二苯甲酰加入至步骤(2)得到的混合物2中搅拌,搅拌的速度为60转/分钟,温度为86℃,时间为15分钟,然后滴加甲基丙烯酸甲酯进行反应,滴加的时间为0.5小时,反应的时间为2.8小时,得到混合物3;

[0068] (4) 将三丙二醇二丙烯酸酯和0.4份过氧化二苯甲酰加入至步骤(3)得到的混合物3中搅拌,搅拌的速度为60转/分钟,温度为86℃,时间为2小时,得到混合物4,当混合物4的粘度达到3000cps时视为反应结束;

[0069] (5) 将步骤(4)得到的混合物4降温至40℃,加入抗氧化剂BHT、碳酸二甲酯、120#和丙酮搅拌,搅拌的速度为120转/分钟,时间为1小时,得到TPR处理剂。

[0070] 实施例5一种通过复合接枝的环保型高性能耐水解耐老化TPR处理剂

[0071] 本实施例提供的一种TPR处理剂,其由以下重量份的原料组成:丁苯橡胶60份、丁氰橡胶50份、氯丁橡胶90份、丙酮50份、丁酮200份、甲基环己烷630份、醋酸乙酯400份、碳酸二甲酯560份、120#320份、甲基丙烯酸甲酯120份、三丙二醇二丙烯酸酯25份、过氧化二苯甲酰0.8份和抗氧化剂BHT 2.0份。

[0072] 上述TPR处理剂的制备方法包括以下步骤:

[0073] (1) 先将丁酮、醋酸乙酯和甲基环己烷混合搅拌,搅拌的速度为400转/分钟,时间为10分钟,得到混合物1;

[0074] (2) 将丁苯橡胶加入至步骤(1)得到的混合物1中搅拌,搅拌的速度为650转/分钟,温度为55℃,时间为2-4小时,得到混合物2;

[0075] (3) 将0.3份过氧化二苯甲酰加入至步骤(2)得到的混合物2中搅拌,搅拌的速度为50转/分钟,温度为82℃,时间为15分钟,然后滴加甲基丙烯酸甲酯进行反应,滴加的时间为0.5小时,反应的时间为2.5小时,得到混合物3;

[0076] (4) 将三丙二醇二丙烯酸酯和0.5份过氧化二苯甲酰加入至步骤(3)得到的混合物3中搅拌,搅拌的速度为50转/分钟,温度为82℃,时间为2小时,得到混合物4,当混合物4的

粘度达到2000cps时视为反应结束；

[0077] (5) 将步骤(4)得到的混合物4降温至35℃,加入抗氧化剂BHT、碳酸二甲酯、120#和丙酮搅拌,搅拌的速度为110转/分钟,时间为1小时,得到TPR处理剂。

[0078] 对比例1

[0079] 与实施例5的区别在于,一种TPR处理剂,其由以下重量份的原料组成:丁苯橡胶45份、丁腈橡胶45份、氯丁橡胶70份、丙酮20份、丁酮165份、甲基环己烷720份、醋酸乙酯240份、碳酸二甲酯450份、120#200份、甲基丙烯酸甲酯80份、三丙二醇二丙烯酸酯15份、过氧化二苯甲酰0.3份和抗氧化剂BHT1.2份。其中步骤(3)中使用过氧化二苯甲酰0.1份,步骤(4)中使用过氧化二苯甲酰0.2份。

[0080] 其余原料来源及制备方法均与实施例5相同。

[0081] 对比例2

[0082] 与实施例5的区别在于,一种TPR处理剂,其由以下重量份的原料组成:丁苯橡胶100份、丁腈橡胶80份、氯丁橡胶110份、丙酮80份、丁酮240份、甲基环己烷450份、醋酸乙酯550份、碳酸二甲酯650份、120#450份、甲基丙烯酸甲酯170份、三丙二醇二丙烯酸酯50份、过氧化二苯甲酰1.8份和抗氧化剂BHT2.9份。其中步骤(3)中使用过氧化二苯甲酰1.1份,步骤(4)中使用过氧化二苯甲酰0.7份。

[0083] 其余原料来源及制备方法均与实施例5相同。

[0084] 对比例3

[0085] 与实施例5的区别在于,一种TPR处理剂的制备方法,步骤(2)中搅拌的温度为45℃,步骤(3)和(4)中搅拌的温度为65℃。

[0086] 其余原料来源及制备方法均与实施例5相同。

[0087] 对比例4

[0088] 与实施例5的区别在于,一种TPR处理剂的制备方法,步骤(2)中搅拌的温度为65℃,步骤(3)和(4)中搅拌的温度为95℃。

[0089] 其余原料来源及制备方法均与实施例5相同。

[0090] 对比例5

[0091] 一种TPR处理剂,包括以下原料:丁苯橡胶、丁腈橡胶、氯丁橡胶、丙酮、丁酮、甲基环己烷、醋酸乙酯、碳酸二甲酯、120#、甲基丙烯酸甲酯、三丙二醇二丙烯酸酯、过氧化二苯甲酰和抗氧化剂BHT。

[0092] 其中,丁酮、甲基环己烷和醋酸乙酯的重量比为1:2.0:1.1(丁酮、甲基环己烷和醋酸乙酯的总重量与实施例5相同)。

[0093] 其余原料来源及含量和制备方法均与实施例5相同。

[0094] 对比例6

[0095] 一种TPR处理剂,包括以下原料:丁苯橡胶、丁腈橡胶、氯丁橡胶、丙酮、丁酮、甲基环己烷、醋酸乙酯、碳酸二甲酯、120#、甲基丙烯酸甲酯、三丙二醇二丙烯酸酯、过氧化二苯甲酰和抗氧化剂BHT。

[0096] 其中,丁酮、甲基环己烷和醋酸乙酯的重量比为1:4.5:2.5(丁酮、甲基环己烷和醋酸乙酯的总重量与实施例5相同)。

[0097] 其余原料来源及含量和制备方法均与实施例5相同。

[0098] 对比例7

[0099] 一种TPR处理剂,包括以下原料:丁苯橡胶、丁腈橡胶、氯丁橡胶、丙酮、丁酮、甲基环己烷、醋酸乙酯、碳酸二甲酯、120#、甲基丙烯酸甲酯、三丙二醇二丙烯酸酯、过氧化二苯甲酰和抗氧化剂BHT。

[0100] 其中,碳酸二甲酯和120#的重量比为1:1(碳酸二甲酯和120#的总重量与实施例5相同)。

[0101] 其余原料来源及含量和制备方法均与实施例5相同。

[0102] 对比例8

[0103] 一种TPR处理剂,包括以下原料:丁苯橡胶、丁腈橡胶、氯丁橡胶、丙酮、丁酮、甲基环己烷、醋酸乙酯、碳酸二甲酯、120#、甲基丙烯酸甲酯、三丙二醇二丙烯酸酯、过氧化二苯甲酰和抗氧化剂BHT。

[0104] 其中,碳酸二甲酯和120#的重量比为2.6:1(碳酸二甲酯和120#的总重量与实施例5相同)。

[0105] 其余原料来源及含量和制备方法均与实施例5相同。

[0106] 对比例9

[0107] 专利CN103396748B中的实施例20。

[0108] 测试实验:

[0109] 1、将各实施例1-5和对比例1-9制备的TPR处理剂进行粘接性能测试,其中初粘性、剥离强度、剪切强度和耐热老化性按照测试标准GB-19340-2014进行,测试基地为TPR/TPR,测试结果表1所示。

[0110] 表1:

检测项目	初粘性 / (N/mm)	剥离强度 / (N/mm)	剪切强度 /Mpa	耐热老化性 / (N/mm)
国家标准	≥1.0	≥4.0	≥1.8	≥4.0
国内同行产品	2.4	7.1	3.8	7.0
实施例1	2.6	7.6	4.0	7.5
实施例2	2.5	7.5	3.9	7.4
实施例3	2.6	7.3	4.0	7.6
实施例4	2.5	7.6	4.0	7.8
实施例5	2.8	7.5	4.1	7.6
对比例1	1.0	3.2	1.8	5.3
对比例2	1.7	5.0	3.0	5.8
对比例3	0.6	2.3	1.2	3.8
对比例4	1.6	5.3	3.1	5.9
对比例5	1.2	4.5	2.5	5.4
对比例6	1.4	4.6	2.5	5.8
对比例7	1.3	4.6	2.6	5.7
对比例8	1.7	5.3	3.2	6.0
对比例9	1.2	4.2	2.2	5.5

[0113] 从表1可得知,本发明实施例制备的TPR处理剂无论是在初粘性、剥离强度、剪切强度和耐热老化性均优于国内同行产品,对比例1-8的参数范围均在本申请保护范围之外,测试发现制备的TPR处理剂的各方面性能均低于实施例,对比例9为现有技术,在统一标准下,对比发现,其性能测试发现同样低于本申请制备的TPR处理剂的各项性能。

[0114] 2、将各实施例1-5和对比例1-9制备的TPR处理剂进行耐黄变性能测试,按GB-19340-2014所制标准试片置于耐黄变测试机中,测试条件是50℃×48h,观察黄变程度,黄变等级由1-4表示由差到优秀,测试结果列于表2中:

[0115] 表2:

[0116]

UV 照射时间	12h	24h	48h
国内同行产品	3.0 级	3.0 级	3.0 级
实施例 1	3.5 级	3.5 级	3.5 级
实施例 2	3.5 级	3.5 级	3.5 级
实施例 3	3.5 级	3.5 级	3.5 级
实施例 4	3.5 级	3.5 级	3.5 级
实施例 5	3.5 级	3.5 级	3.5 级
对比例 1	2.5 级	2.5 级	2.5 级
对比例 2	2.5 级	2.5 级	2.5 级
对比例 3	2.5 级	2.5 级	2.5 级
对比例 4	2.5 级	2.5 级	2.5 级
对比例 5	2.5 级	2.5 级	2.5 级
对比例 6	2.5 级	2.5 级	2.5 级
对比例 7	2.5 级	2.5 级	2.5 级

[0117]

对比例 8	2.5 级	2.5 级	2.5 级
对比例 9	2.5 级	2.5 级	2.5 级

[0118] 从表2可得知,本发明所制备的TPR处理剂耐黄等级在UV照射12h后为3.5级,优于国内同行产品的3.0级。之后随着照射时间的增加,其耐黄等级变为3.0级,与国内同行产品一致。对比例1-8的参数范围均在本申请保护范围之外,测试发现制备的TPR处理剂的耐黄变性能均低于实施例,对比例9为现有技术,在统一标准下,对比发现,其耐黄变性能测试发现同样低于本申请制备的TPR处理剂的耐黄变性能。

[0119] 3、将各实施例1-5和对比例1-9制备的TPR处理剂进行耐水解测试,按GB-19340-2014所制标准试片置于水解测试机中,测试条件是去离子水 $\times 70^{\circ}\text{C}$ $\times 95\%$ 湿度 $\times 7\text{d}$ 观察试片剥离程度,测试结果列于表3中:

[0120] 表3:

检测项目	水解前剥离强度 (N/mm)	水解2d剥离强度 (N/mm)	水解5d剥离强度 (N/mm)	水解7d剥离强度 (N/mm)
国内同行产品	7.1	6.8	6.3	5.8
实施例1	7.6	7.4	7.3	7.2
实施例2	7.5	7.4	7.2	7.1
实施例3	7.3	7.3	7.1	6.9
实施例4	7.6	7.5	7.2	7.1
[0121] 实施例5	7.5	7.3	7.1	7.1
对比例1	3.2	2.9	2.5	2.1
对比例2	5.0	4.6	4.2	4.0
对比例3	2.3	1.8	1.5	1.2
对比例4	5.3	5.0	4.8	4.5
对比例5	4.5	4.2	4.0	3.8
对比例6	4.6	4.4	4.0	3.8
对比例7	4.6	4.3	4.1	3.7
对比例8	5.3	5.0	4.8	4.6
[0122] 对比例9	4.2	3.8	3.5	3.0

[0123] 由表3可知,本发明所制备的TPR处理剂在水解前剥离强度、水解2d剥离强度、水解5d剥离强度和水解7d剥离强度的性能测试中发现,本申请制备的TPR处理剂在上述性能测试中均优于国内同行产品。对比例1-8的参数范围均在本申请保护范围之外,测试发现制备的TPR处理剂的各项性能均低于实施例,对比例9为现有技术,在统一标准下,对比发现,其性能测试发现同样低于本申请制备的TPR处理剂的各项性能。