



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년03월26일
(11) 등록번호 10-1842313
(24) 등록일자 2018년03월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 53/00 (2006.01) C08L 23/08 (2006.01)
C08L 91/06 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2013-7019508
(22) 출원일자(국제) 2011년12월14일
심사청구일자 2016년11월30일
(85) 번역문제출일자 2013년07월23일
(65) 공개번호 10-2013-0135289
(43) 공개일자 2013년12월10일
(86) 국제출원번호 PCT/US2011/064882
(87) 국제공개번호 WO 2012/091924
국제공개일자 2012년07월05일
(30) 우선권주장
61/428,370 2010년12월30일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
US03766114 A1
US03830767 A1*
US03917607 A
US20080003195 A1
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
다우 글로벌 테크놀로지스 엘엘씨
미국 48674 미시건주 미들랜드 다우 센터 2040
(72) 발명자
존스톤 로버트 티
미국 77566-3718 텍사스주 레이크 잭슨 폰 트레일 117
바트라 아시시
미국 46032 인디애나주 카멜 윈드햄 패스 12666
리앙 웬빈
미국 77584 텍사스주 피어랜드 스위트 윈드 코트 13504
(74) 대리인
양영준, 김영

전체 청구항 수 : 총 10 항

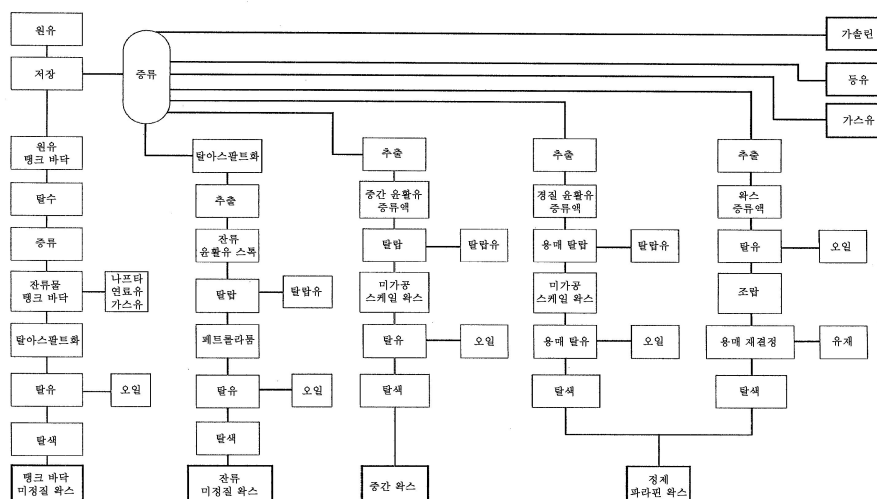
심사관 : 송미현

(54) 발명의 명칭 미정질 왁스를 포함한, 오일-증량 내용출성 올레핀 블록 공중합체 조성물

(57) 요약

본 발명은 미정질 왁스를 포함한 오일-증량(oil-extended) 올레핀 블록 공중합체 조성물이다. 미정질 왁스는 조성물 연성을 유지하면서 오일-용출(oil-bleed)을 감소시킨다.

대표도



명세서

청구범위

청구항 1

오일-증량(oil-extended) 올레핀 블록 공중합체 조성물로서,
에틸렌 단량체 및 α -올레핀 공단량체만으로 이루어진 올레핀 블록 공중합체 30 중량% 내지 40 중량%;
오일 40 중량% 내지 55 중량%; 및
미정질 왁스(microcrystalline wax) 10 중량% 내지 30 중량%
를 포함하며,
할로겐이 없고, 5 내지 50의 쇼어 A 경도를 가지며, 23℃에서 1주일 후 30 미만의 정규화 오일 용출 지수를 갖는,
조성물.

청구항 2

제1항에 있어서,
올레핀 블록 공중합체는 0.85g/cc 내지 0.88g/cc의 밀도를 갖는 조성물.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,
프탈레이트가 없는 조성물.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서,
충전제가 없는 조성물.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서,
오일/미정질 왁스 예비혼합물(pre-mix)을 포함하는 조성물.

청구항 6

제5항에 있어서,
예비혼합물은 오일 60 중량% 내지 80 중량% 및 미정질 왁스 40 중량% 내지 20 중량%를 포함하는 조성물.

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

오일-증량 올레핀 블록 공중합체 조성물로서,

에틸렌 단량체 및 α -올레핀 공단량체만으로 이루어진 올레핀 블록 공중합체;

오일 100phr 내지 250phr; 및

미정질 왁스 30phr 내지 100phr

를 포함하고,

할로겐이 없고, 5 내지 50의 쇼어 A 경도를 가지며, 23℃에서 3주일 후 30 이하의 정규화 오일-용출 지수를 갖는 조성물.

청구항 11

제10항에 있어서,

오일 150phr를 포함하는 조성물.

청구항 12

제10항 또는 제11항에 있어서,

미정질 왁스 60phr 내지 100phr를 포함하는 조성물.

청구항 13

오일-증량 올레핀 블록 공중합체 조성물로서,

에틸렌 단량체 및 α -올레핀 공단량체만으로 이루어진 올레핀 블록 공중합체 20 중량% 내지 50 중량%; 및

페트롤리움 젤리(petroleum jelly) 80 중량% 내지 50 중량%

을 포함하며,

할로겐이 없고, 5 내지 50의 쇼어 A 경도를 가지며, 23℃에서 3주일 후 30 미만의 정규화 오일-용출 지수를 갖는 조성물.

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

발명의 설명

기술 분야

배경 기술

[0001] 올레핀 블록 공중합체(OBC)는 연질 조성물, 예컨대 연질 터치 물품을 제조하는 데 유용하다. OBC의 블록 구조는 우수한 인장 강도, 영구 압축 변형률(compression set) 및 온도 내성을 야기한다. 연질 터치 조성물(즉, 낮은 경도계(durometer) 값 및/또는 낮은 쇼어(Shore) A 경도 값을 갖는 조성물)을 제조하기 위하여, OBC는 오일과 혼합된다. 오일의 양이 증가함에 따라, 오일-용출(oil-bleed)의 가능성도 증가한다. 오일-용출은 이러한 조성물로부터 제조된 물품에 바람직하지 않은 촉감을 제공하기 때문에 문제가 된다.

[0002] 그러므로 감소된 오일-용출성을 갖는 오일-증량(oil-extended) 연질 OBC 조성물에 대한 필요성이 존재한다.

발명의 내용

[0003] 본 발명은 오일-용출이 감소하거나 없는 오일-증량 OBC 조성물에 관한 것이다. 본 조성물은 오일-용출 억제제

인 미정질 왁스를 함유한다. 미정질 왁스의 존재는 조성물의 연성을 유지하고, 동시에 오일-용출을 감소시키거나 제거한다.

[0004] 본 발명은 조성물을 제공한다. 한 실시양태에서, 올레핀 블록 공중합체, 오일 및 미정질 왁스를 포함하는 오일-증량 올레핀 블록 공중합체 조성물을 제공한다.

[0005] 본 발명은 또 다른 조성물을 제공한다. 한 실시양태에서, 올레핀 블록 공중합체, 100phr 내지 250phr의 오일 및 30phr 내지 100phr의 미정질 왁스를 포함하는 오일-증량 올레핀 블록 공중합체 조성물을 제공한다. 조성물은 5 내지 약 50의 쇼어 A 경도 및 23℃에서 3주일 후에 30 이하의 정규화 오일-용출 지수를 갖는다.

[0006] 본 발명은 또 다른 조성물을 제공한다. 한 실시양태에서, 올레핀 블록 공중합체 및 페트롤라툼(petrolatum)을 포함하는 오일-증량 올레핀 블록 공중합체 조성물을 제공한다.

[0007] 본 발명의 장점은 오일-용출이 감소하거나 없는 연질 오일-증량 OBC 조성물의 제공에 있다.

[0008] 본 발명의 장점은 할로젠이 없는 오일-증량 OBC 조성물의 제공에 있다.

도면의 간단한 설명

[0009] 도 1은 페트콜라탐-유도 왁스를 위한 정밀 공정의 개략적인 표시이다.

도 2는 본 발명의 한 실시양태에 따른 정규화된 오일-증량 지수에 이용하는 다양한 그레이 스케일의 예를 도시한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0010] 본 발명은 오일-증량 올레핀 블록 공중합체(OBC) 조성물을 제공한다. 본 명세서에서 사용한 "오일-증량 OBC 조성물"은 (i) OBC 및 (ii) 조성물의 총 증량 기준으로 적어도 25 중량%의 오일을 함유하는 OBC 조성물이다. 한 실시양태에서, 오일-증량 OBC 조성물은 적어도 30 중량%, 또는 적어도 40 중량% 내지 70 중량%, 또는 60 중량%, 또는 50 중량% 오일을 함유한다. 한 실시양태에서, 올레핀 블록 공중합체, 오일 및 미정질 왁스를 포함하는 오일-증량 올레핀 블록 공중합체 조성물을 제공한다.

[0011] 1. OBC

[0012] 용어 "올레핀 블록 공중합체" 또는 "OBC"는 에틸렌/ α -올레핀 멀티-블록 공중합체이고, 에틸렌 및 1종 이상의 공중합성 α -올레핀 공단량체를 중합된 형태로 포함하고, 화학적 또는 물리적 특성이 상이한 2종 이상의 중합된 단량체 단위의 복수의 블록 또는 세그먼트를 특징으로 한다. 용어 "혼성중합체" 및 "공중합체"는 본 명세서에서 상호교환적으로 사용한다. 몇몇 실시양태에서, 멀티-블록 공중합체는 다음의 화학식으로 나타낼 수 있다.

[0013] (AB)_n

[0014] 여기서, n은 1 이상, 바람직하게는 1 초과, 예컨대 2, 3, 4, 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100, 또는 그 이상의 정수이고, "A"는 경질 블록 또는 세그먼트를 나타내고, "B"는 연질 블록 또는 세그먼트를 나타낸다. 바람직하게는, A 및 B는 실질적으로 분지형 또는 실질적으로 별형 방식이 아닌 실질적으로 선형 방식으로 연결된다. 다른 실시양태에서, A 블록 및 B 블록은 중합체 사슬을 따라 랜덤하게 분포되어 있다. 즉, 블록 공중합체는 통상적으로 다음과 같은 구조를 갖지 않는다.

[0015] AAA-AA-BBB-BB

[0016] 또 다른 실시양태에서, 블록 공중합체는 통상적으로 상이한 공단량체를 포함하는 제3 유형의 블록을 갖지 않는다. 또 다른 실시양태에서, 블록 A 및 블록 B 각각은 블록 내에 실질적으로 랜덤하게 분포된 단량체 또는 공단량체를 갖는다. 즉, 블록 A 및 블록 B는 별개의 조성의 둘 이상의 하위-세그먼트(또는 하위-블록), 예컨대 블록의 나머지와 실질적으로 상이한 조성을 갖는 팁(tip) 세그먼트를 포함하지 않는다.

[0017] 올레핀 블록 공중합체는 다양한 양의 "경질" 세그먼트 및 "연질" 세그먼트를 포함한다. "경질" 세그먼트는 에틸렌이 중합체의 중량 기준으로 약 95 중량% 초과, 또는 약 98 중량% 초과인 양으로 존재하는 중합된 단위의 블록이다. 즉, 경질 세그먼트 내 공단량체 함량(에틸렌 이외의 단량체의 함량)은 중합체의 중량 기준으로 약 5 중량% 미만, 또는 약 2 중량% 미만이다. 몇몇 실시양태에서, 경질 세그먼트는 모두 또는 실질적으로 모두 에틸렌으로부터 유도된 단위를 포함한다. "연질" 세그먼트는 공단량체 함량(에틸렌 이외의 단량체의 함량)이 중합체의 중량 기준으로 약 5 중량% 초과, 또는 약 8 중량% 초과, 또는 약 10 중량% 초과, 또는 약 15 중량% 초과인

중합된 단위의 블록이다. 몇몇 실시양태에서, 연질 세그먼트 내 공단량체 함량은 약 20 중량% 초과, 약 25 중량% 초과, 약 30 중량% 초과, 약 35 중량% 초과, 약 40 중량% 초과, 약 45 중량% 초과, 약 50 중량% 초과, 또는 약 60 중량% 초과일 수 있다.

[0018] 연질 세그먼트는 OBC의 총 중량의 약 1 중량% 내지 약 99 중량%, 약 5 중량% 내지 약 95 중량%, 약 10 중량% 내지 약 90 중량%, 약 15 중량% 내지 약 85 중량%, 약 20 중량% 내지 약 80 중량%, 약 25 중량% 내지 약 75 중량%, 약 30 중량% 내지 약 70 중량%, 약 35 중량% 내지 약 65 중량%, 약 40 중량% 내지 약 60 중량%, 또는 OBC의 총 중량의 약 45 중량% 내지 약 55 중량%로 OBC 내에 존재할 수 있다. 역으로, 경질 세그먼트는 유사한 범위로 존재할 수 있다. 연질 세그먼트 중량 백분율 및 경질 세그먼트 중량 백분율은 DSC 또는 NMR로부터 얻은 데이터에 기초하여 계산할 수 있다. 그와 같은 방법 및 계산은 Colin L. P. Shan, Lonnie Hazlitt, 등이 Dow Global Technologies Inc.에 양도하여 2006년 3월 15일에 "Ethylene/ α -Olefin Block Inter-polymers"라는 명칭으로 출원한 미국특허출원번호 11/376,835에 개시되어 있고, 그 내용은 전부 본원에 참조로서 포함되어 있다.

[0019] 사용되는 경우 용어 "결정질(crystalline)"은 시차 주사 열량측정법(DSC) 또는 상응하는 기술에 의해 결정된 1차 전이(first order transition) 또는 결정질 용점(Tm)을 보유하는 중합체를 의미한다. 이러한 용어는 용어 "반결정질(semicrystalline)"과 상호교환적으로 사용할 수 있다. 용어 "비정질(amorphous)"은 시차 주사 열량측정법(DSC) 또는 상응하는 기술에 의해 결정된 결정질 용점이 없는 중합체를 의미한다.

[0020] 용어 "멀티-블록 공중합체" 또는 "세그먼트화된 공중합체"는 바람직하게는 선형 방식으로 연결된 둘 이상의 화학적으로 구별되는 구역 또는 세그먼트("블록"으로서 칭함)를 포함하는 중합체, 즉 펜던트(pendent) 또는 그래프팅된(grafted) 방식 대신 중합된 에틸렌 관능기에 대하여 말단 대 말단 연결되는 화학적으로 차별화된 단위를 포함하는 중합체를 의미한다. 한 실시양태에서, 블록은 혼입된 공단량체의 양 또는 유형, 밀도, 결정도(crystallinity), 이와 같은 조성의 중합체에 기여하는 미세결정(crystallite) 크기, 입체 규칙성(tacticity)의 유형 또는 정도(이소택틱(isotactic) 또는 신디오택틱(syndiotactic)), 자리-규칙성(regio-regularity) 또는 자리-불규칙성(regio-irregularity), 장쇄 분지화 또는 초-분지화(hyper-branching)를 비롯한 분지화의 양, 균질성 또는 임의의 다른 화학적 혹은 물리적 특성이 상이하다. 순차적인 단량체 첨가 기법, 유동성 촉매 기법, 또는 음이온 중합 기법으로 제조된 혼성중합체를 비롯한 종래기술의 블록 혼성중합체와 비교하면, 본 발명의 OBC는 한 실시양태에서 제조에 사용된 다중 촉매와 조합되는 셔틀링제(shuttling agent)의 효과에 기인한 중합체 다분산성(PDI 또는 Mw/Mn 또는 MWD)의 고유한 분포, 블록 길이 분포 및/또는 블록 수 분포를 특징으로 한다.

[0021] 한 실시양태에서, OBC는 연속 공정으로 제조되고, 약 1.7 내지 약 3.5, 또는 약 1.8 내지 약 3, 또는 약 1.8 내지 약 2.5, 또는 약 1.8 내지 약 2.2의 PDI를 보유한다. 배치(batch) 또는 반-배치(semi-batch) 공정으로 제조될 경우, OBC는 약 1.0 내지 약 3.5, 또는 약 1.3 내지 약 3, 또는 약 1.4 내지 약 2.5, 또는 약 1.4 내지 약 2의 PDI를 보유한다.

[0022] 추가로, 올레핀 블록 공중합체는 푸아송 분포(Poisson distribution)가 아닌 쉘츠-플로리 분포(Schultz-Flory distribution)에 해당하는 PDI를 보유한다. 본 발명의 OBC는 다분산 블록 분포뿐만 아니라 블록 크기의 다분산 분포 둘 다를 갖는다. 이는, 개선되고 구별할 수 있는 물리적 특성을 갖는 중합체 생성물의 형성을 야기한다. 다분산 블록 분포의 이론적인 이점은 문헌[Potemkin, Physical Review E (1998) 57 (6), pp. 6902-6912, and Dobrynin, J.Chem.Phys. (1997) 107 (21), pp 9234-9238]에 이미 모델화되어 있고 논의되어 있다.

[0023] 한 실시양태에서, 본 발명의 올레핀 블록 공중합체는 블록 길이의 가장 가능성 있는 분포를 보유한다. 한 실시양태에서, 올레핀 블록 공중합체는

[0024] (A) 약 1.7 내지 약 3.5의 Mw/Mn, 하나 이상의 용점 Tm (°C) 및 밀도 d (g/cm³)를 갖고/갖거나(여기서 Tm 및 d의 수치는 다음의 관계식에 상응함:

[0025]
$$T_m > -2002.9 + 4538.5(d) - 2422.2(d)^2,$$

[0026] (B) 약 1.7 내지 약 3.5의 Mw/Mn을 갖고, 융해열 ΔH (J/g) 및 최고 DSC 피크와 최고 CRYSTAF(Crystallization Analysis Fractionation) 피크 사이의 온도차로 정의되는 델타량 ΔT (°C) (여기서, ΔT 및 ΔH 의 수치는 다음의 관계식을 갖고, CRYSTAF 피크는 누적 중합체의 5% 이상을 사용하여 측정되며, 중합체의 5% 미만이 확인가능한 CRYSTAF 피크를 가질 경우 CRYSTAF 온도는 30°C임:

[0027]
$$\Delta T > -0.1299(\Delta H) + 62.81 \text{ (}\Delta H\text{가 } 0 \text{ 초과 } 130 \text{ J/g 이하일 경우)}$$

- [0028] $\Delta T \geq 48^\circ\text{C}$ (ΔH 가 130 J/g 초과일 경우))을 특징으로 하고/하거나;
- [0029] (C) 에틸렌/ α -올레핀 혼성중합체의 압축-성형 필름을 사용하여 측정된 300% 변형률 및 1 사이클에서의 탄성 회복률 Re (%)을 특징으로 하고, 밀도 d (g/cm³)를 갖고/갖거나(여기서, Re 및 d 의 수치는 에틸렌/ α -올레핀 혼성중합체가 가교 상을 실질적으로 갖지 않을 경우 다음의 관계식을 만족시킴:
- [0030] $Re > 1481-1629(d)$);
- [0031] (D) TREF를 사용하여 분별되는 경우 40°C 내지 130°C 에서 용리하는 분자 분획을 갖고/갖거나(여기서, 분획은 동일한 온도 사이에서 용리하는 비교용 랜덤 에틸렌 혼성중합체 분획의 것보다 5% 이상 더 높은 공단량체 몰 함량을 갖는 것을 특징으로 하고, 상기 비교용 랜덤 에틸렌 혼성중합체는 동일한 공단량체(들)를 갖고, 에틸렌/ α -올레핀 혼성중합체의 것의 10% 이내의 용융 지수, 밀도 및 공단량체 몰 함량 (전체 중합체 기준)을 가짐);
- [0032] (E) 25°C 에서의 저장 모듈러스 $G'(25^\circ\text{C})$ 및 100°C 에서의 저장 모듈러스 $G'(100^\circ\text{C})$ (여기서, $G'(25^\circ\text{C})$ 대 $G'(100^\circ\text{C})$ 의 비는 약 1:1 내지 약 9:1 범위임)를 갖는 것으로서 정의한다.
- [0033] 또한, 올레핀 블록 공중합체는
- [0034] (F) TREF를 사용하여 분별되는 경우 40°C 내지 130°C 에서 용리하는 분자 분획(여기서, 분획은 0.5 이상 약 1 이하의 블록 지수 및 약 1.3 초과 분자량 분포 M_w/M_n 을 갖는 것을 특징으로 함); 및/또는
- [0035] (G) 0 초과 약 1.0 이하의 평균 블록 지수 및 약 1.3 초과 분자량 분포 M_w/M_n 을 가질 수 있다. 올레핀 블록 공중합체는 특성 (A) 내지 (G)의 하나, 일부, 전부 또는 임의의 조합을 가질 수 있음을 이해한다.
- [0036] 본 발명의 OBC 제조에 사용하기 위한 적합한 단량체는 에틸렌 및 에틸렌 이외의 1종 이상의 부가 중합성 단량체를 포함한다. 적합한 공단량체의 예는 3개 내지 30개, 바람직하게는 3개 내지 20개 탄소 원자의 직쇄 또는 분지형 α -올레핀, 예컨대 프로필렌, 1-부텐, 1-펜텐, 3-메틸-1-부텐, 1-헥센, 4-메틸-1-펜텐, 3-메틸-1-펜텐, 1-옥텐, 1-데센, 1-도데센, 1-테트라데센, 1-헥사데센, 1-옥타데센 및 1-에이코센; 3개 내지 30개, 바람직하게는 3개 내지 20개 탄소 원자의 시클로-올레핀, 예컨대 시클로펜텐, 시클로헥센, 노르보르넨, 5-메틸-2-노르보르넨, 테트라시클로도데센, 및 2-메틸-1,4,5,8-디메타노-1,2,3,4,4a,5,8,8a-옥타히드로나프탈렌; 디- 및 폴리올레핀, 예컨대 부타디엔, 이소프렌, 4-메틸-1,3-펜타디엔, 1,3-펜타디엔, 1,4-펜타디엔, 1,5-헥사디엔, 1,4-헥사디엔, 1,3-헥사디엔, 1,3-옥타디엔, 1,4-옥타디엔, 1,5-옥타디엔, 1,6-옥타디엔, 1,7-옥타디엔, 에틸리텐노르보르넨, 비닐 노르보르넨, 디시클로펜타디엔, 7-메틸-1,6-옥타디엔, 4-에틸리텐-8-메틸-1,7-노나디엔, 및 5,9-디메틸-1,4,8-데카트리엔; 및 3-페닐프로펜, 4-페닐프로펜, 1,2-디플루오로에틸렌, 테트라플루오로에틸렌, 및 3,3,3-트리플루오로-1-프로펜을 포함한다.
- [0037] 한 실시양태에서, OBC는 약 0.90g/cc 이하 또는 약 0.89g/cc 미만의 밀도를 갖는다. 이와 같은 저밀도 OBC는 일반적으로 비정질 및 가요성을 특징으로 하고, 우수한 광학 특성, 예를 들어 가시광 및 UV광의 높은 투과율 및 낮은 헤이즈(haze)를 갖는다.
- [0038] 한 실시양태에서, 올레핀 블록 공중합체는 약 0.85g/cc 내지 약 0.88g/cc의 밀도를 갖는다.
- [0039] 한 실시양태에서, 올레핀 블록 공중합체는 ASTM D 1238($190^\circ\text{C}/2.16\text{kg}$)에 의한 측정 시 약 0.1 g/10분 내지 약 10 g/10분, 또는 약 0.1 g/10분 내지 약 1.0 g/10분, 또는 약 0.1 g/10분 내지 약 0.5 g/10분의 용융 지수(MI)를 갖는다.
- [0040] 올레핀 블록 공중합체는 ASTM D 882-02 절차에 의한 측정 시 2% 시컨트 모듈러스(secant modulus)가 0 초과 내지 약 150 미만, 또는 약 140 미만, 또는 약 120 미만, 또는 약 100 MPa 미만이다.
- [0041] 본 발명의 OBC는 약 125°C 미만의 용점을 갖는다. 용점은 본원에 전반적인 내용이 참조로서 포함되어 있는 WO 2005/090427 (US2006/0199930)에 기술되어 있는 시차 주사 열량측정법(DSC)으로 측정한다.
- [0042] 한 실시양태에서, 오일-중량 OBC 조성물은 약 20 중량% 내지 약 60 중량% OBC, 또는 약 20 중량% 내지 약 50 중량% OBC, 또는 약 30 중량% 내지 약 40 중량% OBC, 또는 약 30 중량% 내지 약 35 중량% OBC를 포함한다.
- [0043] 2. 오일
- [0044] 오일-중량 OBC 조성물은 오일을 포함한다. 오일은 방향족 오일, 미네랄 오일, 나프텐계 오일, 파라핀계 오일, 피마자유와 같은 트리글리세리드-기반 식물성 오일, 폴리부텐 오일과 같은 합성 탄화수소 오일, 실리콘 오일, 또는 이의 임의의 조합일 수 있다. 적합한 오일의 비제한적인 예는 Sonneborn으로부터 입수할 수 있는

HYDROBRITE® 550이라는 상표명으로 판매하는 백색 미네랄 오일이다.

[0045] 한 실시양태에서, 오일-증량 OBC 조성물은 적어도 25 중량%, 또는 적어도 30 중량%, 또는 적어도 40 중량%, 또는 적어도 45 중량% 내지 70 중량%, 또는 55 중량% 오일을 함유한다. 증량 백분율은 오일-증량 OBC 조성물의 총 중량을 기준으로 한다.

[0046] 3. 미정질 왁스

[0047] 오일-증량 OBC 조성물은 미정질 왁스를 포함한다. "미정질 왁스"는 석유에서 추출된 왁스이고, 실온에서 고체이며, 포화된 노말 알칸 외에 상당한 비율의 분지형 및 환상(나프텐, 알킬- 및 나프텐- 치환된 방향족) 탄화수소를 함유한다. 미정질 왁스는 결정화를 억제하는 나프텐과 강하게 분지된 이소파라핀의 존재를 특징으로 하는 결정 격자 미세-구조(crystal lattice micro-structure)를 갖는다. 결정 격자 미세-구조는 미정질 왁스에 오일에 대한 강한 친화력을 제공한다. 미정질 왁스는 증류 증류액의 조합물로부터 및 파라핀 원유의 침전물(침전물 왁스)로부터 생성된다. 미정질 왁스는 다른 왁스 유형과 구별되며 상이하다. 미정질 왁스는 동물성 왁스, 식물성 왁스, 박테리아성 왁스, 미네랄 왁스 및 합성 왁스를 제외한다.

[0048] 미정질 왁스는 또한 파라핀 왁스와는 구별되며 파라핀 왁스를 제외한다. 미정질 왁스는 파라핀 왁스에 비해 3급 및 4급 탄소 원자를 함유한 더 높은 농도의 복잡한 분지형 탄화수소를 갖는다.

[0049] 파라핀 왁스 및 미정질 왁스를 생성하는 방법 또한 상이하다. 원유로부터 파라핀 왁스를 분리하는 것은 도 1에 도시된 바와 같이 증류과정 동안 발생된다. 증류액을 처리하여 용매 추출을 통해 원하는 정도까지 오일을 제거한다. 그 다음, 보통 수소화반응에 의해 탈색되며, 보크사이트를 통한 침투가 사용될 수 있다. 이와 대조적으로, 미정질 왁스는 원유 증류의 잔류물 부분(residual fraction)으로부터 또는 원유 탱크 바닥으로부터 생성된다. 잔류물 부분의 탈아스팔트화(deasphalting) 후에, 용매 추출에 의해 중윤활유(heavy lubricating oil)가 제거된다. 여과된 액체는 미가공 페트롤라툼(crude petrolatum)이며, 오일 및 미정질 왁스를 함유하는, 진한 색의 번지르르한 재료이다. 각각의 백분율은 달라질 수 있지만, 보통 약 40 중량%의 왁스와 약 60 중량%의 오일이다. 그 다음 이 재료를 미정질 왁스를 위해 용매 추출한다. 파라핀 왁스와는 달리, 미정질 왁스는 미정질 왁스의 결정 격자에 오일을 단단하게 유지하여 오일이 표면으로 이동하지 않는다. 페트롤라툼 및/또는 미정질 왁스는 변색을 제거하기 위해 수소처리(수소첨가)될 수 있다.

[0050] 파라핀 왁스와 미정질 왁스 간의 차이점의 비제한적인 예가 아래의 표 1에 제공된다.

[0051] <표 1>

특성	왁스	
	파라핀	미세결정
폐쇄된 컵에서의 플래쉬 포인트, °C	204	260
98.9°C에서의 점도, mm ² /s	4.2-7.4	10.2-25
용융 범위, °C	46-68	60-93
98.9°C에서의 굴절률	1.430-1.433	1.435-1.445
평균 분자량	350-420	600-800
분자당 탄소 원자	20-26	30-75
고체 왁스의 연성/결정도	파쇄성 내지 결정성 (friable to crystalline)	연성-가소성 내지 인성-취성 (ductile-plastic to tough-brittle)

[0052]

[0053] 적합한 미정질 왁스의 비제한적인 예로는 멀티왁스(Multiwax) W445(손네본(Sonneborn))(m.p. 76.7 - 82.2 °C) 및 멀티왁스 180GW(손네본)(m.p. 79.4 - 86.7 °C) 및 그 조합이 있다.

[0054] 일 실시형태에서, 오일-증량 OBC 조성물은 약 30 중량% 내지 약 40 중량%의 올레핀 블록 공중합체, 약 45 중량% 내지 약 55 중량%의 오일, 및 약 10 중량% 내지 약 30 중량%의 미정질 왁스를 함유한다.

[0055] 일 실시형태에서, 오일-증량 OBC 조성물은 5, 또는 약 10, 또는 약 20 내지 약 50 또는 약 40 또는 약 35 또는 약 30의 쇼어 A 경도를 갖는다.

[0056] 오일-증량 OBC 조성물은 충전제를 포함할 수도 있고 포함하지 않을 수도 있다. 일 실시형태에서, 오일-증량 OBC 조성물은 충전제가 없다. 다시 말해, 조성물은 비어 있거나 그것이 아니라면 충전제가 전혀 없다. 충전제의 부재는 오일-증량 OBC 조성물의 연성을 증가시킨다. 오일-증량 OBC 조성물로부터의 (존재하거나 존재하지 않는) 충전제의 비제한적인 예로는 활석, 탄산칼슘, 초크(chalk), 황산칼슘, 점토, 고령토, 유리, 운모, 규회석, 장식, 규산알루미늄, 규산칼슘, 알루미늄, 알루미늄 산화물과 같은 알루미늄 수화물, 유리 미소구체, 세라믹 미소구체, 열가소성 미소구체, 중정석, 목분, 유리 섬유, 탄소 섬유, 대리석 가루, 시멘트 가루, 산화마

그네슘, 수산화마그네슘, 산화안티몬, 산화아연, 황산바륨, 이산화티탄 및 티탄산염이 있다.

[0057] 일 실시형태에서, 오일-중량 OBC 조성물은 할로겐이 없다.

[0058] 일 실시형태에서, 오일-중량 OBC 조성물은 프탈레이트가 없다.

[0059] 일 실시형태에서, 오일-중량 OBC 조성물은 오일/미정질 왁스의 예비혼합물을 포함한다. "오일/미정질 왁스의 예비혼합물"은 OBC와 블렌딩되기 전에 제조되는, 전술한 오일 중 임의의 것과 전술한 미정질 왁스 중 임의의 것의 블렌드이다. 예비혼합물은 미정질 왁스의 용융 온도 이상에서 오일과 미정질 왁스를 용융 블렌딩함으로써 제조된다.

[0060] 일 실시형태에서, 예비혼합물은 유리병에 100 부의 미정질 왁스를 두고 50부의 오일을 첨가함으로써 제조된다. 성분을 80 °C에서 오븐에서 8시간 동안(또는 하룻밤) 가열시킨다. 용융된 왁스/오일 혼합물을 오븐에서 꺼내어 실온으로 냉각시킨다. 냉각 후, 오일과 미정질 왁스의 예비혼합물은 균질한 고체이다.

[0061] 본 출원인은 놀랍게도 미정질 왁스의 공급이 오일-중량 OBC 조성물의 연성을 유지하면서 예상치 않게 오일-용출을 감소시킨다는 점을 발견하였다. "오일-용출(oil-bleed-out) 또는 오일-용출(oil-bleed)"이란 용어는 오일이 중합체 성분의 내부로부터 중합체 성분의 표면으로 이동하는 현상이다. 오일-용출은 표면을 끈적거리게 하고/거나 미끈거리게 한다. 오일-용출은 전형적으로 부정적인 감촉(촉각) 및/또는 부정적인 광학적 특성(시각적인 외관)을 야기한다. "오일 삼출(oil exudation)"이란 용어는 오일이 내부 위치로부터 중합체 성분의 표면으로 이동하는 과정이다. 오일 삼출이 오일-용출을 초래한다. 즉, 오일-용출은 오일 삼출의 최종 결과이다. 오일-용출은 상승한 온도에 의해 가속화된다.

[0062] 오일-용출은 정규화 오일-용출 지수(NOBI)로 평가한다. NOBI는 오일-함유 중합체 조성물로부터 켈런지(cigarette paper)에 흡수된 오일 양의 광학적인 측정치이다. NOBI는 다음의 수학적식에 따라 계산한다.

[0063] 정규화 오일-용출 지수 = $100 \cdot (\% \text{ 그레이 스케일 샘플} - \% \text{ 그레이 스케일 대조군}) / (100 - \% \text{ 그레이 스케일 대조군})$

[0064] "% 그레이 스케일 샘플(grey scale sample)"이란 용어는 노화된 샘플에서 측정된 퍼센트 그레이 스케일이고 "% 그레이 스케일 대조군(grey scale control)"이란 용어는 켈런지의 비노화 미처리 시트에 대한 측정치이다. "% 그레이 스케일"이란 용어는 켈런지의 이진(흑색 및 백색) 디지털 이미지상의 흑색 화소의 백분율과 동일하다. 이미지는 예를 들어 켈런지 시트의 디지털 스캐닝 또는 디지털 촬영으로 얻을 수 있다. NOBI는 0 내지 100의 범위를 갖는다. NOBI=100인 경우, 켈런지는 포화되고, 시험은 그 수준을 넘어 오일-용출을 기록하지 않는다. NOBI=0인 경우, 켈런지는 오일 마킹이 없고, 그 외관은 미처리된 켈런지의 외관과 유사하다. 통상 실험 오차는 낮은 오일 흡수를 갖는 처리된 샘플보다 대조군 샘플(켈런지의 미처리된 시트)에 대해 더 높은 NOBI 값을 야기할 수 있고, 따라서 NOBI의 네거티브 값을 생성할 수 있다.

[0065] 도 1은 아래의 표 A에서 제시한 바와 같이 (상술한 NOBI 수학적식을 이용하여) 대응하는 NOBI 지수로 변환한 그레이 스케일의 네 가지 정도를 도시한다.

[0066] <표 A>

% 그레이 스케일(도 1)	NOBI 지수
20.1%	0
34.6%	18.1
51.6%	46.0
100%	100

[0067]

[0068] 한 실시양태에서, 오일-중량 OBC 조성물은 23°C에서 24시간 후 -10, 또는 -5, 또는 -2, 또는 1, 또는 5 내지 35, 또는 30, 또는 25, 또는 20, 또는 15, 또는 10의 NOBI 지수를 갖는다.

[0069] 한 실시양태에서, 오일-중량 OBC 조성물은 23°C에서 1주일 후 -10, 또는 -5, 또는 -2, 또는 1, 또는 5, 또는 7 내지 35, 또는 30, 또는 25, 또는 20, 또는 15, 또는 10의 NOBI 지수를 갖는다.

[0070] 한 실시양태에서, 오일-중량 OBC 조성물은 23°C에서 2주일 후 1, 또는 5, 또는 10, 또는 15 내지 60 또는 50, 또는 45, 또는 40, 또는 35, 또는 30, 또는 25, 또는 20의 NOBI 지수를 갖는다.

[0071] 한 실시양태에서, 오일-중량 OBC 조성물은 23°C에서 3주일 후 1, 또는 5, 또는 10, 또는 15 내지 60, 또는 50, 또는 45, 또는 40, 또는 35, 또는 30, 또는 25, 또는 20의 NOBI 지수를 갖는다.

- [0072] 한 실시양태에서, 오일-중량 OBC 조성물은 5, 또는 10, 또는 20 내지 50, 또는 40, 또는 30, 또는 25의 쇼어 A 경도를 갖는다.
- [0073] 본 출원인은 놀랍게도 미정질 왁스의 공급이 오일-중량 OBC 조성물의 연성을 유지하면서 예상치 않게 오일-용출을 감소시킨다는 점을 발견하였다. 특정 이론에 얽매이지는 않지만, 미정질 왁스 격자 구조 내 d-간격(d-spacing)은 순수 미정질 왁스와 오일-왁스 혼합물의 부피 비의 세제곱근에 정비례해서 증가하는 것으로 여겨진다. 이는, 모든 오일이 왁스 구조에 거의 분자 스케일(3nm 미만)로 혼합되어 있고, 오일이 큰 액적(droplet)으로서 포획되어 있지 않음을 나타낸다.
- [0074] 이러한 방식으로, 미정질 왁스의 공급은 단지 오일 및 OBC를 함유하는 조성물에서 분명히 나타나는, (i) 오일과 (ii) OBC 경질 세그먼트 및 연질 세그먼트 사이에서 발생하는 오일 분리(partition)의 현상을 억제하거나 방지한다. 오히려, 미정질 왁스 미세결정은 본 조성물에서 오일과 안정한 구조를 형성하고, 이로 인해 유리하게도 오일 삼출을 방지한다. 추가로, 미정질 왁스의 가요성 및 작은 결정질 크기는 본 조성물의 투명도, 가요성 및 연성에 기여한다.
- [0075] 본 발명은 또 다른 조성물을 제공한다. 한 실시양태에서, 올레핀 블록 공중합체, 100phr 내지 250phr 오일, 및 30phr 내지 100phr 미정질 왁스를 포함하는 오일-중량 중합체 조성물을 제공한다. 조성물은 5 내지 약 50의 쇼어 A 경도를 갖는다. 조성물은 또한 23℃에서 3주일 후 30 이하의 정규화 오일-용출 지수를 갖는다.
- [0076] "phr" 또는 "백부당 부(parts per hundred)"란 용어는 100phr OBC를 갖는 조성물을 기준으로 한다. 즉, 조성물은 100phr OBC를 함유한다. "phr"이란 용어는 조성물에 존재할 수 있는 다른 임의적 성분에 관계없이 OBC, 오일, 및 미정질 왁스 간의 고유한 관계를 식별하는 방법을 제공한다.
- [0077] 한 실시양태에서, 조성물은 150phr 오일을 포함한다.
- [0078] 한 실시양태에서, 조성물은 60phr 내지 100phr 미정질 왁스를 함유한다.
- [0079] 한 실시양태에서, 오일-중량 OBC 조성물은 23℃에서 1주일 후 -10, 또는 -5, 또는 -2, 또는 1, 또는 5, 또는 7 내지 35, 또는 30, 또는 25, 또는 20, 또는 15, 또는 10의 NOBI 지수를 갖는다.
- [0080] 한 실시양태에서, 오일-중량 OBC 조성물은 23℃에서 2주일 후 1, 또는 5, 또는 10, 또는 15 내지 60 또는 50, 또는 45, 또는 40, 또는 35, 또는 30, 또는 25, 또는 20의 NOBI 지수를 갖는다.
- [0081] 한 실시양태에서, 오일-중량 OBC 조성물은 23℃에서 2주일 후 1, 또는 5, 또는 10, 또는 15 내지 60 또는 50, 또는 45의 NOBI 지수를 갖는다.
- [0082] 한 실시양태에서, 오일-중량 OBC 조성물은 23℃에서 3주일 후 1, 또는 5, 또는 10, 또는 15 내지 60, 또는 50, 또는 45, 또는 40, 또는 35, 또는 30, 또는 25, 또는 20의 NOBI 지수를 갖는다.
- [0083] 한 실시양태에서, 오일-중량 OBC 조성물은 5, 또는 10, 또는 20 내지 50, 또는 40, 또는 30, 또는 25의 쇼어 A 경도를 갖는다.
- [0084] 본 발명은 또 다른 조성물을 포함한다. 일 실시형태에서, 오일-중량 올레핀 블록 공중합체 조성물이 제공되며, 이것은 올레핀 블록 공중합체 및 페트롤라툼을 포함한다. 본 명세서에서 사용되는 용어 "페트롤라툼"은 페트롤리움 오일(및 임의로 파라핀 왁스를 비롯한 첨가 성분)과 결합된 미정질 왁스이다. 일 실시형태에서, 페트롤라툼은 중유 잔여물(heavy residual petroleum oils)로부터 생성되고 회석에 의해 분리되며 필터링 처리에 이어 약 -20℃에서 냉각된다. 페트롤라툼은 미세결정 구조를 가지며 실온에서 반-고체이다. 이것은 양호한 오일-유지 능력을 갖는다. 페트롤라툼은 미정질 왁스와는 구별된다. 페트롤라툼을 수소처리하여 변색을 제거한다.
- [0085] 일 실시형태에서, 페트롤라툼은 오일, 미정질 왁스, 및 임의로 파라핀 왁스의 합성 블렌드이다.
- [0086] 일 실시형태에서, 페트롤라툼은 페트롤리움 젤리(petroleum jelly)이다. "페트롤리움 젤리"는, 원하는 점도까지 백색의 미네랄 오일로 조정된 페트롤라툼이다. 페트롤리움 젤리의 용융점 범위는 약 48℃ 내지 약 85℃이다. 페트롤리움 젤리는 페트롤리움 젤리의 총 중량을 기준으로 약 60 중량% 내지 약 90중량%의 오일 함량을 갖는다. 페트롤리움 젤리의 시판 실시형태는 바셀린(VASELINE)®이라는 상품명으로 입수가 가능하다.
- [0087] 일 실시형태에서, 오일-중량 OBC 조성물은 약 20 중량% 내지 약 50 중량%, 또는 20 중량% 내지 40 중량%의 올레핀 블록 공중합체와 약 80 중량% 내지 약 50중량% 또는 80 중량% 내지 60 중량%의 페트롤리움 젤리를 포함한다.

- [0088] 일 실시형태에서, 오일-중량 OBC 조성물은 OBC, 페트롤리움 젤리 및 미정질 왁스를 포함한다. 추가의 실시형태에서, 오일-중량 OBC 조성물은 30 내지 50 중량%(또는 40 중량%) OBC, 20 내지 40 중량%(또는 30 중량%) 페트롤리움 젤리, 10 내지 30 중량%(또는 20 중량%) 오일 및 5 내지 15 중량%(또는 10 중량%) 미정질 왁스를 함유한다.
- [0089] 일 실시형태에서, 오일-중량 OBC 조성물의 NOBI 지수는 23℃에서 24시간 후에, -10, 또는 -5, 또는 -2, 또는 1, 또는 5 내지 30, 또는 25, 또는 20, 또는 15, 또는 10이다.
- [0090] 일 실시형태에서, 오일-중량 OBC 조성물의 NOBI 지수는 23℃에서 1주일 후에, -10, 또는 -5, 또는 -2, 또는 1, 또는 5, 또는 7 내지 35, 또는 25, 또는 20, 또는 15, 또는 10이다.
- [0091] 일 실시형태에서, 오일-중량 OBC 조성물의 NOBI 지수는 23℃에서 2주일 후에, 1, 또는 5, 또는 10, 또는 15 내지 60, 또는 50, 또는 45, 또는 30 또는 20이다.
- [0092] 일 실시형태에서, 오일-중량 OBC 조성물의 NOBI 지수는 23℃에서 3주일 후에, 1, 또는 5, 또는 10, 또는 15 내지 60, 또는 50, 또는 45, 또는 30 또는 20이다.
- [0093] 일 실시형태에서, 오일-중량 OBC 조성물의 쇼어 A 경도는 1, 또는 2 또는 3 또는 5 내지 50, 또는 40, 또는 30, 또는 25, 또는 20, 또는 10이다.
- [0094] 임의의 상술한 오일-중량 올레핀 블록 공중합체 조성물은 다음의 첨가제 중 하나 이상을 선택적으로 포함할 수 있다: 슬립제, 블록킹 방지제, 가소제 오일, 산화방지제, UV 안정화제, 착색제 또는 안료, 충전제, 윤활제, 흐름 방지제, 유동 보조제, 커플링제, 가교제, 조핵제, 계면활성제, 용매, 난연제, 정전기 방지제, 및 이들의 임의의 조합. 첨가제(들)의 총 양은 중합체 블렌드의 총 중량의 약 0 초과, 또는 약 0.001%, 또는 약 0.01%, 또는 약 0.1%, 또는 약 1%, 또는 약 10% 내지 약 80%, 또는 약 70%, 또는 약 60%, 또는 약 50%, 또는 약 40% 범위일 수 있다.
- [0095] 임의의 상술한 오일-중량 올레핀 블록 공중합체 조성물은 본원에서 개시한 둘 이상의 실시양태를 포함할 수 있다.
- [0096] 임의의 상술한 오일-중량 올레핀 블록 공중합체 조성물은 다음의 물품 중 하나 이상의 성분일 수 있다: 성형 물품, 압출 물품, 오버몰딩 그립, 아기용 턱받이, 개스킷. 본원에서 조성물의 예는 자동차, 건축물, 의료, 식음료, 전기, 가전용 기기, 사무 기기, 및 소비 시장용 내구성 물품을 제조하는 데 사용할 수 있다. 몇몇 실시양태에서, 조성물은 장난감, 그립, 연질 터치 핸들, 범퍼 고무 스트립, 바닥재, 자동차 바닥 깔개, 휠, 캐스터, 가구 및 가전용 기기 피트(feet), 태그, 시일, 정적 개스킷 및 동적 개스킷과 같은 개스킷, 자동차 도어, 범퍼 덮개, 그릴 컴포넌트, 로커 패널, 호스, 라이닝, 사무용 소모품, 시일, 라이너, 다이어프램, 튜브, 뚜껑, 마개, 플런저 팁, 운반 시스템, 주방 용품, 신발류, 신발류 신발 주머니 및 신발 밑창으로부터 선택된 가요성 내구성 부품 또는 물품을 제조하는 데 사용한다. 다른 실시양태에서, 조성물은 높은 인장 강도 및 낮은 영구 압축 변형률을 필요로 하는 내구성 부품 또는 물품을 제조하는 데 사용할 수 있다. 또 다른 실시양태에서, 조성물은 높은 사용 온도 및 낮은 모듈러스를 필요로 하는 내구성 부품 또는 물품을 제조하는 데 사용할 수 있다.
- [0097] 정의
- [0098] 본 명세서에서의 원소 주기율표에 대한 모든 언급은 CRC Press, Inc., 2003에 의해 발행되고 저작권이 부여된 원소 주기율표를 참조할 것이다. 또한, 족 또는 족들에 대한 모든 언급은 족 번호부여를 위한 IUPAC 체제를 사용하여 원소 주기율표에 반영된 족 또는 족들에 대한 것일 것이다. 달리 언급이 없거나, 문맥으로부터 유추되거나 당업계에 통상적인 한, 모든 부 및 퍼센트는 중량을 기준으로 한다. 미국 특허 실무상, 특허 합성 기술의 개시, 정의(본 명세서에 제공된 임의의 정의와 일치하는 한도 내에서) 및 당업계의 일반적인 지식과 관련하여, 본 명세서에 언급된 임의의 특허, 특허 출원, 또는 공보의 내용은 그 전문이 참고로 인용된다(또는 상응하는 미국 버전이 참고로 인용됨).
- [0099] 본 명세서에서 인용된 모든 수치 범위는 한 단위의 증분으로 하한값으로부터 상한값까지의 모든 값을 포함하되, 임의의 하한값과 임의의 상한값 사이에 두 단위 이상 분리되어 있다. 일례로서, 성분의 양 또는 조성 또는 물리적 특성, 예를 들면 블렌드 성분의 양, 연화 온도, 용융 지수 등의 값이 1 내지 100인 경우, 1, 2, 3 등과 같은 모든 개개의 값, 및 1 내지 20, 55 내지 70, 97 내지 100 등과 같은 모든 하위 범위가 본 명세서에서 명백히 열거된 것으로 의도된다. 1 미만인 값의 경우, 한 단위는 경우에 따라 0.0001, 0.001, 0.01 또는 0.1로 간주된다. 이것들은 구체적으로 의도된 것들의 예에 불과한 것으로서, 열거된 상한값과 하한값 사이의 수치의 모든

가능한 조합이 본 명세서에 명백하게 기재된 것으로 간주되어야 한다. 즉, 본 명세서에 인용된 임의의 수치 범위는 언급된 범위 내의 임의의 값 또는 하위 범위를 포함한다.

- [0100] 본 명세서에 사용되는 용어 "블렌드" 또는 "중합체 블렌드"는 2종 이상의 성분(또는 2종 이상의 중합체)의 블렌드이다. 이러한 블렌드는 혼합성일 수도 있고 아닐 수도 있다(분자 수준에서는 상 분리되지 않음). 이러한 블렌드는 상 분리될 수도 있고 안 될 수도 있다. 이러한 블렌드는 투과 전자 분광법, 광 산란법, X-선 산란법 및 다른 종래의 방법으로부터 결정되는 하나 이상의 도메인 구성을 포함할 수도 있고 포함하지 않을 수도 있다.
- [0101] 본 명세서에서 사용되는 용어 "조성물"은 조성물을 포함하는 재료들의 혼합물 뿐만 아니라 조성물의 재료로부터 형성된 반응 생성물 및 분해 생성물을 포함한다.
- [0102] 용어 "포함하는" 및 그 파생어는 동일한 것이 본 명세서에서 개시되어 있는지 여부와 무관하게 임의의 추가의 성분, 단계 또는 과정 등의 존재를 배제하려는 것이 아니다. 모든 의혹을 피하기 위해, "포함하는"이라는 용어를 사용하여 본 명세서에서 청구된 모든 조성물은, 달리 반대되는 언급이 없는 한, 또는 중합체인지 여부와 무관하게, 임의의 부가적인 첨가제, 보조제, 또는 화합물을 포함할 수 있다. 대조적으로, "본질적으로 이루어진"이라는 용어는 실시(operability)에 본질적이지 않은 것은 제외하고, 임의의 다른 성분, 단계 또는 과정을 임의의 후속 인용 범위로부터 배제한다. "이루어진"이라는 용어는 구체적으로 기술되거나 열거되지 않은 임의의 성분, 단계 또는 과정을 배제한다. "또는"이라는 용어는, 달리 언급이 없는 한, 열거된 구성원을 개별적으로뿐만 아니라 그의 조합으로 지칭한다.
- [0103] 정규화 오일-용출 지수(NOBI)는 오일 함유 중합체 조성물로부터 켈런지에 흡수된 오일 양의 광학적인 측정치이다. NOBI는 표면으로의 오일 이동을 뿐만 아니라 켈런지에 의한 오일 흡수율 및 이에 의해 유발되는 반투명도에 관련된 현상학적 측정치이다. NOBI는 표면상 오일의 질량에 정비례하지는 않는다.
- [0104] 용어 "중합체"는 동일하거나 상이한 유형의 단량체를 중합함으로써 제조되는 고분자 화합물이다. "중합체"는 단독중합체, 공중합체, 3원중합체, 혼성중합체 등을 포함한다. 용어 "혼성중합체"는 2종 이상의 유형의 단량체 또는 공단량체의 중합에 의해 제조된 중합체를 말한다. 이것은 공중합체(통상 2종의 상이한 유형의 단량체 또는 공단량체로부터 제조된 중합체를 말함), 3원중합체(통상 3종의 상이한 유형의 단량체 또는 공단량체로부터 제조된 중합체를 말함) 및 4원중합체(통상 4종의 상이한 유형의 단량체 또는 공단량체로부터 제조된 중합체를 말함) 등을 포함하지만 이에 제한되지 않는다.
- [0105] 시험 방법
- [0106] 경질 세그먼트/연질 세그먼트 중량 퍼센트를 측정하기 위해 OBC 중합체에 대해 ^{13}C NMR을 수행했다.
- [0107] A. ^{13}C NMR 샘플 제조
- [0108] 10mm NMR 튜브 내 0.21g의 샘플에 대략 2.7g의 원액 용매를 첨가한 후 2시간 동안 N_2 박스에서 퍼지하여 샘플을 제조했다. 0.025M의 크로뮴 아세틸아세토네이트(완화제)를 함유한 ODCB 39.2g 중에 PDCB 4g을 용해시켜 원액 용매를 제조했다. 튜브 및 그 내용물을 140 내지 150°C에서 가열시킴으로써 샘플을 용해 및 균질화시켰다.
- [0109] B. 데이터 획득 파라미터
- [0110] 브루커 듀얼 DUL 고온 크라이오프로브(Bruker Dual DUL high-temperature CryoProbe)를 장착한 브루커 400 MHz 분광계를 이용하여 데이터를 수집했다. 데이터 파일당 320개의 과도상태(transient), 7.3초의 펄스 반복 지연(6초 지연 + 1.3초 취득 시간), 90도 플립 각도 및 샘플 온도 120°C와의 역 게이티드 디커플링(inverse gated decoupling)을 이용하여 데이터를 취득했다. 모든 측정은 잠금 모드에서 비회전 샘플에 대해 행해졌다. 샘플은 가열된 (125°C) NMR 샘플 교환기 내로 삽입되기 직전에 균질화되고, 데이터 취득 전에 15분 동안 프로브로 열평형 상태가 되게 하였다.
- [0111] TA 인스트루먼트 Q100 또는 Q1000 DSC 및 크림프 실링 필킨 엘머 팬(crimp-sealed Perkin Elmer pan)을 이용하여 압축 성형된 시편에 대해 시차 주사 열량측정(DSC)을 수행했다. 샘플을 5분 동안 -90°C에서 평형 상태를 유지한 후 180°C까지 10°C/분으로 가열하고("제1 히트 DSC 곡선"을 캡처함), 5분 동안 유지한 후 -90°C까지 10°C/분으로 냉각하고("결정화 곡선"을 캡처함), 5분 동안 유지한 후 180°C까지 10°C/분으로 가열하였다("제2 히트 DSC 곡선"을 캡처함). 실험 완료 후 TA 범용 분석 소프트웨어(TA Universal Analysis Software)를 이용하여 데이터를 분석했다.

- [0112] ASTM D 1238, 190℃/2.16 Kg의 조건에 따라 용융 지수(Melt Index:MI)를 측정했다.
- [0113] 정규화 오일-용출 지수(NOBI)는 오일-용출 특성을 비교하는 광학적인 측정치이다. 광학적인 측정치는 이하의 절차에 따라 얻어진다.
- [0114] 1. 압축 성형 플라크로부터 대략 $3 \times 6 - 1/8 \times 0.125$ 인치 시편의 형태로 시험 시편을 절단한다. 최소 버블/덤플이 있는 구역으로부터 시편을 절단한다.
- [0115] 2. 압축 성형 2시간 이내에, 나란히 놓여진 3 조각의 지그재그 모양의 켈런지를 시편 위에 놓고, 종이의 길이 방향을 시편의 길이 방향에 수직으로 정렬한다. 마일라 필름(Mylar film) 시트를 종이의 다른 면에 두어, 마일라 필름-종이-플라크의 샌드위치를 형성한다.
- [0116] 3. 샌드위치를 마일라 필름 층을 아래로 하여, 실험실의 실온에 또는 40 또는 60℃의 오븐에 둔다. 이후 샘플을 24시간, 1주일 및 2주일 또는 3주일 동안 노화시킨다. 샘플 플라크의 상부에는 물질이 존재하지 않으며, 즉, 플라크의 질량과 중력 때문에 종이 위에 힘이 가해진다. 샘플은 실험실 카운터톱(countertop), 오븐 챔버의 기부, 또는 열 오븐의 금속 와이어 랙에 의해 지지된다. 와이어 랙 위에 추가의 지지 표면이 없기 때문에, 마일라 시트가 힘을 어느 정도 분산시키지만, 힘은 랙의 와이어에 집중된다. 와이어는 대략 직경이 1/8 인치이고 (중심 간에) 3/4 인치 이격되어 있다.
- [0117] 4. 노화에 이어, 3장의 종이 중 1장을 시편으로부터 제거하고, 노화 기간이 끝날 때 3번째 종이를 제거할 때까지 시편을 오븐에 복귀시킨다. 종이가 찢어지기 쉽기 때문에 오일이 용출된 샘플의 경우에는 종이 제거가 어렵다. 필요한 경우, 찢어진 종이는 가능한 한 잘 조각을 붙인다. 시편으로부터 제거된 종이를 (양면 테이프를 이용하여) 무광택 흑색 조성물로부터 제조된 대략 9×12 인치의 표준 시트에 부착시킨다.
- [0118] 5. 이하에 기재된 바와 같이 종이를 스캔하고 분석한다. 먼저, 대조군 샘플(플라크에 부착되지 않은 새로운 켈런지 시트)을 스캔한다. 이후, 플라크 샌드위치로부터의 종이 샘플을 샌드위치로부터 제거하고, 상술한 바와 같이 흑색 플라크 위에 장착시키고 스캔한다. 이것을 다른 샘플들에 대해 반복한다. 모든 샘플을 가능한 빨리 하나씩 스캔하여, 스캐너 드리프트(drift) 가능성을 최소화한다. 모든 샘플에 대해 동일한 흑색 플라크를 사용하여 장착 및 분석이 순차적으로 행해짐을 주목한다.
- [0119] 6. 제록스 워크센터 M118i 복사기/팩스/스캐너(Xerox WorkCentre M118i copier/fax/scanner)를 사용하여 스캐닝을 수행한다. 200 dpi에서 "텍스트" 모드로 이미지를 스캔하고, TIFF 파일로 저장한다.
- [0120] 7. 방법 A. 마이크로소프트 페인트(Microsoft Paint)에서 TIFF 파일을 열고, 두 측면을 크롭핑(crop)한 후 저장한다. 그런 다음, 아도비 포토샵(Adobe Photoshop) CS2 (버전 9)에서 이미지를 열고, 나머지 두 측면을 크롭핑한다. "텍스트 모드" 이미지는 바이토날(bitonal) 이미지이다. 이미지 내 흑색 화소의 백분율이 목적하는 결과이다. 이것은, 0(흑색) 내지 255(백색)의 단지 2가지 수준의 그레이스케일(greyscale)을 갖는 그레이스케일 히스토그램을 생성할 수 있도록, 우선 이미지를 8-비트 그레이스케일 이미지로 변환함으로써 이 소프트웨어에서 편리하게 획득된다. 히스토그램 중의 0 그레이스케일 수준의 백분위수는 흑색 화소의 백분율과 동일하다(이값을 "% 그레이 스케일"이라고 불렀지만 사실은 백분위수이며, 설명된 본 방법의 경우 바이토날 이미지의 "% 흑색 화소"와 동일하다. 본 방법은 캐쉬 레벨 2를 이용하여 모두 백색으로부터 모두 흑색에 이르는 5개의 그레이 스케일 컬러를 생성할 때 4개의 화소를 1개의 그레이스케일 화소에 조합함으로써 포토샵 CS2가 큰 이미지를 압축하기 때문에 작동한다; 따라서 히스토그램 중의 그레이 스케일 백분위수는 바이토날 이미지의 흑색 화소의 퍼센트와 동등하다).
- [0121] 방법 B. 방법 A의 대안으로서 또는 방법 A보다 더 직접적인 방법으로서, 이미지제이 소프트웨어(ImageJ software) (버전 1.41)(국립 보건원)로 바이토날 이미지를 열고, 선택 도구를 이용하여 켈런지의 영역을 선택한다. 분석/측정 메뉴 설정을 이용하여, 원하는 결과로서 "면적 분율"을 선택한다. 이후, 분석/측정 메뉴를 이용하여, 선택된 이미지 면적에 대한 %면적을 기록한다. 이 %면적이 선택된 면적에서의 % 흑색 화소이다.
- [0122] 8. 중합체 시편과 접촉하는 종이 시트 뿐만 아니라 대조군 시트 둘 다에 대해 엑셀 스트레드시트에서 이미지와 함께 (% 흑색 화소와 동일한) "% 그레이 스케일"을 기록한다.
- [0123] 성형된 플라크를 24시간, 1주 및 2주 또는 3주 동안(23℃ 및 60℃에서) 노화시키면서 지그재그 모양의 켈런지 시트 위에 두었다. 노화 후, 켈런지를 제거하고 흑색 배경에 대해 광학적으로 스캐닝하여 오일-용출의 정도를 측정했다. 이하의 수식식에 따라 정규화 오일-용출 지수(NOBI)를 계산했다:
- [0124] 정규화 오일-용출 지수 = $100 \cdot (\% \text{ 그레이 스케일 샘플} - \% \text{ 그레이 스케일 대조군}) / (100 - \% \text{ 그레이 스케일 대조군})$

조군)

[0125] 용어 "% 그레이 스케일 샘플"은 노화된 샘플에서 측정된 백분위수의 그레이 스케일(% 흑색 화소)이고, "% 그레이 스케일 대조군"은 퀴런지의 비노화 미처리 시트에 대한 측정치이다. NOBI는 0 내지 100의 범위를 갖는다. NOBI=100인 경우, 퀴런지는 포화되고 시험은 그 수준을 넘어 오일 용출을 기록하지 않는다. 도 2는 네 가지의 그레이 스케일 샘플을 도시한다: 20.1 %, 34.6 %, 51.6 % 및 100 % 그레이 스케일. 제1 샘플(20.1 %)이 정규화를 위한 대조군으로서 사용되었다면, 이 4개의 이미지에 대응하는 NOBI 값은 0 %, 18.1 %, 46.0 % 및 100 %이다.

[0126] ASTM D 2240에 따라 성형된 플라크에 대해 쇼어 A 경도(shore A hardness)를 측정했다. 이 시험 방법은 초기 요면(indentation) 또는 특정 시간 후의 요면 또는 둘 다에 기초한 경도 측정을 허용한다. 실시예에서, 10초의 특정 시간을 사용하였다.

[0127] 실시예로서 그리고 비제한적으로, 이제 본 개시의 실시예를 제공할 것이다.

[0128] 실시예

[0129] 1. 재료

[0130] 재료 및 그 특성은 이하의 표 2에 제공된다.

[0131] <표 2>

구성성분	성분	사양	소스
D9007	OBC—에틸렌/옥텐 블록 공중합체	0.5 ML, 0.865 g/cc 밀도, 11 중량%/89 중량% 경질 세그먼트/연질 세그먼트 분할, 연질 세그먼트에서의 18 몰% (46.75 중량%) 옥텐, 및 총 15.6 몰% (42.5 중량%) 옥텐	더 다우 케미컬 컴퍼니
하이드로브라이트 550	오일	공칭 70% 파라핀 및 30% 나프텐 함량 및 평균 541 MW의 광유	손네본
왁스 180GW	미세결정 왁스	(m.p. 79.4-86.7 °C).	손네본
마이크로시어 5701	미세결정 왁스	(m.p. 70 °C)	인터네셔널 그룹 인크
마이크로시어 5806A	미세결정 왁스	(m.p. 83 °C)	인터네셔널 그룹 인크
멀티 왁스 W445	미세결정 왁스	(m.p. 77-82 °C)	손네본
멀티 왁스 180GW	미세결정 왁스	(m.p. 79-87 °C)	손네본
A-C 820A	폴리에틸렌 왁스	0.97 g/cc 에틸렌 단독중합체	하니웰
옥타코산	파라핀 왁스	C ₂₈ n-알칸(m.p. 57-62°C).	알드리히 케미컬 컴퍼니
바셀린	페트롤라툼	페트롤리움 젤리	유니레버
G1958	페트롤라툼	왁스와 오일의 시판 혼합물(wax m.p. 71-77°C)	손네본

[0132]

[0133] 2. 제조

[0134] 샘플은 이하와 같이 제조했다:

[0135] 오일을 OBC 중합체 내로 50 내지 60°C에서 최소 하룻밤 흡수시켰다.

[0136] 모든 배합물 성분을 믹싱 볼에 첨가한 후 190°C 레오믹스(Rheomix) 3000E 믹싱볼 및 공칭 혼합 속도 60 rpm의 롤러 블레이드를 갖는 하아케 토크 레오미터(HAAKE torque rheometer)를 이용하여 5-6분의 기간 동안 컴파운딩을 수행했다.

[0137] 이하의 프로그램을 이용하여 대략 125 밀(mi) 두께의 체이스를 사용하여 190°C에서 압축 성형을 행했다:

[0138] ○ 3000 psi에서 2분

[0139] ○ 5000 psi에서 2분

[0140] ○ 40,000 psi에서 5분

[0141] ○ 40,000 psi에서 5분 동안 냉각

[0142] ● 상술한 바와 같이 경도 및 오일 용출성에 대해 샘플을 시험했다.

[0143] 성형된 플라크를 (23℃ 및 60℃에서 24시간, 1주 및 2주 또는 3주) 노화시키면서 지그재그 모양의 켈런지 시트 위에 두었다. 노화 후, 켈런지를 제거하고 흑색 배경에 대해 광학적으로 스캐닝하여 오일-용출의 정도를 측정했다. 정규화 오일-용출 지수(NOBI)를 계산했다. 각 샘플의 정도를 측정했다. 그 결과가 이하의 표 3a 내지 3b, 표 4a 내지 4b, 및 표 5a 내지 5b에 도시되어 있다.

[0144] <표 3a 내지 3b>

3A	1		5		6		9		10		11		12
구성성분	대조군		64 phr 180GW		AC820A		100 phr 180GW		32 phr 180GW		32 phr 옥타코산		비 오일 + 왁스
	Wt %*	Wt (g) ⁺	Wt %*	Wt (g) ⁺	Wt %*	Wt (g) ⁺	Wt %*	Wt (g) ⁺	Wt %*	Wt (g) ⁺	Wt %*	Wt (g) ⁺	Wt %*
D9007	40%	76.0	100	32%	60.5	100	32%	60.5	100	29%	54.3	100	35%
하이드로	40%	76.0	100	32%	60.5	100	29%	54.3	100	35%	67.4	100	35%
브라이트 550	60%	114.0	150	48%	90.8	150	43%	81.4	150	53%	101.1	150	53%
왁스 180GW (순제본)	0%	0.0		20%	38.7	64	0%	0.0		29%	54.3	100	11%
A-C 820A (하네셀)	0%	0.0		0%	0.0		20%	38.7	64	0%	0.0		21.6
옥타코산	0%	0.0		0%	0.0		0%	0.0		0%	0.0		0%
총계	100%	190.0	250	100%	190.0	314	100%	190.0	314	100%	190.0	350	100%
3B 정규화 오일 정규화 오일 용출 지수(NOBI) 및 정도계 결과													
24시간 @ 23℃		1		5		6		9		10		11	12
24시간 @ 60℃		41		-2		16		9		24		4	15
1주 @ 23℃		88		76		28		59		95		11	100
1주 @ 60℃		71		7		13		2		33		-3	18
3주 @ 23℃		99		98		18		95		100		100	100
3주 @ 60℃		93		14		13		16		60		15	45
쇼어 A 경도 (10초), 5개 반복치의 평균		100		100		49		100		100		100	100
		5		28		41		38		16		36	21

* = 조성물의 총 중량을 기준으로 한 중량%
 + = 조성물의 중량(그램)(조성물의 총 중량 : 100g)

[0145]

[0146] <표 4a 내지 4b>

4A	13			14			15			16		
구성성분	바셀린			마이크로시어 5701			마이크로시어 5806A			대조군		
	중량 %*	중량 (g) [†]	phr	중량 %*	중량 (g) [†]	phr	중량 %*	중량 (g) [†]	phr	중량 %*	중량 (g) [†]	phr
D9007	40%	76.0	100	30%	57.0	100	30%	57.0	100	40%	76.0	100
하이드로브라이트 550	0%	0.0		60%	114.0	200	60%	114.0	200	60%	114.0	150
바셀린 페트롤리움 젤리	60%	114.0	150	0%	0.0		0%	0.0		0%	0.0	
마이크로시어 5701 왁스	0%	0.0		10%	19.0	33.3	0%	0.0		0%	0.0	
마이크로시어 5806A 왁스	0%	0.0		0%	0.0		10%	19.0	33.3	0%	0.0	
총계	100%	190.0	250	100%	190.0	333	100%	190.0	333	100%	190.0	250
4B 정규화 오일 정규화 오일 용출 지수(NOBI) 및 경도계 결과												
	13			14			15			16		
24 시간 @ 23°C	6			55			52			30		
24 시간 @ 60°C	83			94			97			82		
1주 @ 23°C	5			87			73			76		
1주 @ 60°C	91			100			100			99		
2주 @ 23°C	10			94			92			95		
2주 @ 60°C	100			100			100			100		
쇼어 A 경도 (10초), 5개 판독치의 평균	30			5			8			4		

*= 조성물의 총 중량을 기준으로 한 중량%

[†]= 조성물의 중량(그램)(조성물의 총 중량 : 190g)

[0147]

[0148] 150 phr 바셀린®은 실온에서 오일-용출에 대한 내성이 있는 조성물에 허용가능한 연성(쇼어 A 30)을 제공한다. 마이크로시어 왁스 실시예는 소정의 중합체 농도에 대한 미정질 왁스/오일 농도의 비가 너무 낮으면 오일 용출이 충분히 억제되지 않음을 도시한다.

[0149] <표 5a 내지 5b>

5A	17		18		19		20		21		22		23
구성성분	150 phr 바셀린		166 phr 바셀린		214 phr 바셀린		214 phr G1958		64 phr 옥타코산		64 phr 왁스 W445		64 phr 왁스 180GW
	중량 %	중량 (g) ⁺	중량 %	중량 (g) ⁺	중량 %	중량 (g) ⁺	중량 %	중량 (g) ⁺	중량 %	중량 (g) ⁺	중량 %	중량 (g) ⁺	중량 (g) ⁺
D9007	40%	76.0	100	38%	71.4	100	32%	60.5	100	32%	60.5	100	32%
하이드로브라이트 550	0%	0.0	0%	0.0	0%	0.0	0%	0.0	48%	90.8	150	48%	90.8
바셀린	60%	114.0	150	62%	118.6	166	68%	129.5	214	0%	0.0	0%	0.0
페트롤라툼 G1958	0%	0.0	0%	0.0	0%	0.0	68%	129.5	214	0%	0.0	0%	0.0
왁스 W445 (순백분)	0%	0.0	0%	0.0	0%	0.0	0%	0.0	0%	0.0	20%	38.7	64
왁스 180GW (순백분)	0%	0.0	0%	0.0	0%	0.0	0%	0.0	0%	0.0	0%	0.0	0%
옥타코산	0%	0.0	0%	0.0	0%	0.0	20%	38.7	64	0%	0.0	0%	0.0
총계	100%	190.0	250	100%	190.0	266	100%	190.0	314	100%	190.0	350	100%
5B 정규화 오일 정규화 오일 용출 지수(NOBI) 및 경도계 결과													
24시간 @ 23°C		17		18		19		20		21		22	
24시간 @ 60°C		1		10		17		0		-2		15	
1주 @ 23°C		85		68		96		49		85		51	
1주 @ 60°C		3		9		-2		14		12		6	
3주 @ 23°C		85		81		100		96		93		65	
3주 @ 60°C		8		3		6		21		11		20	
쇼어 A 경도 (10초), 5개 반복치의 평균		100		99		100		100		100		100	
		26		24		22		26		57		19	
													23

⁺= 조성물의 총 용출을 기준으로 한 중량%
⁺= 조성물의 중량(그램)(조성물의 총 중량 : 190g)

[0150]

[0151] 바셀린® 페트롤리움 젤리가 30% 왁스와 70% 오일을 갖고 있다고 가정하면, 샘플 19(214 phr 바셀린®)는 OBC 중합체에 관하여 150 phr 오일 및 64 phr 왁스를 갖지만, 오일 용출은 실온에서 효과적으로 제어된다. 214 phr G1958 페트롤라툼 또한 실온에서 낮은 오일 용출성을 갖는다. 64 phr 옥타코산은 실온에서 오일 용출을 제어하긴 하지만 쇼어 A 경도가 높다. 둘 다 미정질 왁스인 왁스 W445 및 왁스 180GW는 실온에서 오일 용출성을 낮게 하고 낮은 조성물 경도를 유지한다.

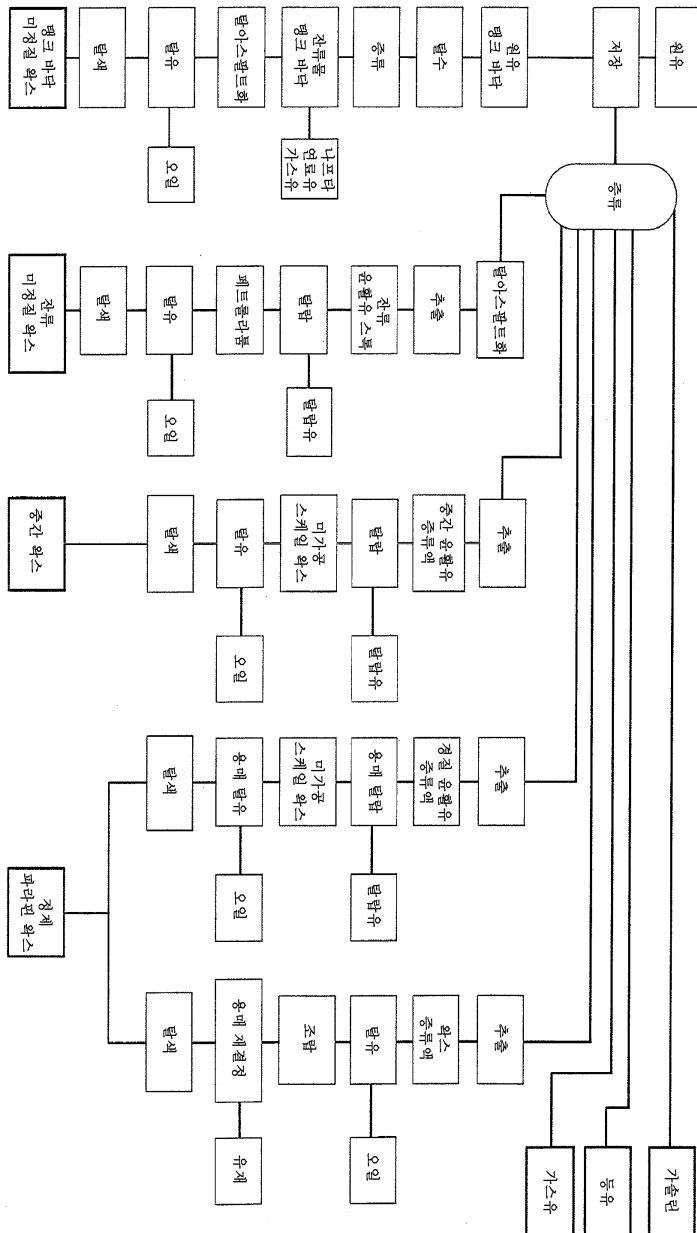
[0152] **결과**

[0153] 출원인은 미정질 왁스가 쇼어 A 경도를 최소한으로 증가시키면서 뛰어난 오일 내용출성(즉, 낮은 NOBI 지수, 특히 23°C에서)을 제공한다는 것을 예상 밖으로 발견하였다.

[0154] 본 개시는 본 명세서에 포함된 실시예 및 도시에 제한되지 않으며, 이하의 특허청구범위 내에 있는 상이한 실시형태의 구성요소의 조합 및 실시형태의 일부를 포함하는 실시형태의 변형된 형태를 포함하도록 특별히 의도된다.

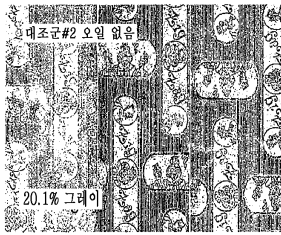
도면

도면1

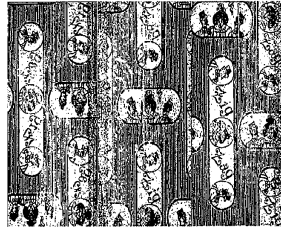


도면2

20.1% 그레이 스케일



34.6% 그레이 스케일



51.6% 그레이 스케일

