



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103403084 B

(45) 授权公告日 2016.05.25

(21) 申请号 201180068785.0

(22) 申请日 2011.12.14

(30) 优先权数据

61/428, 370 2010. 12. 30 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2013. 08. 30

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2011/064882 2011. 12. 14

(87) PCT国际申请的公布数据

W02012/091924 EN 2012. 07. 05

(73) 专利权人 陶氏环球技术有限责任公司

地址 美国密歇根州

(72)发明人 R. T. 约翰斯顿 A. 巴特拉 梁文斌

(74) 专利代理机构 北京市嘉元知识产权代理事

务所(特殊普通合伙) 11484

代理人 张永新

(51) Int. Cl.

C08L 23/08(2006.01)

C08L 53/00(2006.01)

C08L 91/06(2006.01)

(56) 对比文件

US 3917607 A, 1975. 11. 04,

US 3830767 A, 1974. 08. 20.

US 5262479 A, 1993. 11. 16,

US 3766114 A, 1973. 10. 16.

US 3766114 A, 1973. 10. 16,

US 2007/112127 A1, 2007. 05. 17.

US 5804540 A, 1998. 09. 08,

审查员 许喆

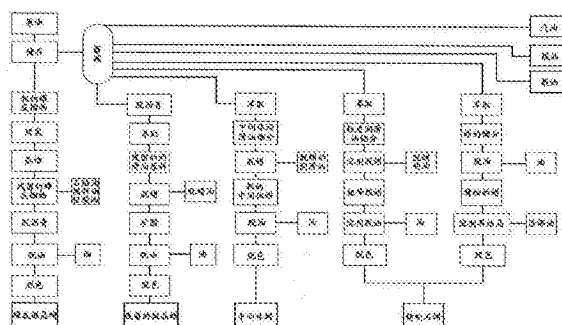
权利要求书1页 说明书14页 附图2页

(54) 发明名称

具有微晶蜡的防渗油的充油烯烃嵌段共聚物
组合物

(57) 摘要

公开了一种具有微晶蜡的充油烯烃嵌段共聚物。该微晶蜡在保持组合物柔性的同时减少渗油。



1. 一种充油烯烃嵌段共聚物组合物,其包含 :30wt% -40wt%的烯烃嵌段共聚物,其中该烯烃嵌段共聚物由乙烯 / α - 烯烃多嵌段共聚物作为组合物中的唯一聚合物组分组成 ; 45wt% -55wt%的油 ;以及 10wt% -30wt%的微晶蜡,

其中所述组合物是不含卤素的,肖氏 A 硬度为 5-50,且其在 3 周后,在 23℃的标准化的渗油指数 (NOBI) 为 1-60。

2. 权利要求 1 的组合物,其中该烯烃嵌段共聚物的密度为 0.85g/cc-0.88g/cc。

3. 权利要求 1-2 任意一项的组合物,其中该组合物不含填料。

4. 权利要求 1-2 任意一项的组合物,其中所述油和微晶蜡是油 / 微晶蜡预混物的组分。

5. 权利要求 4 的组合物,其中该预混物包含 60wt% -80wt%的油和 40wt% -20wt%的微晶蜡。

6. 权利要求 1-2 任意一项的组合物,其在 1 周后,在 23℃的标准化的渗油指数小于 30。

7. 权利要求 1-2 任意一项的组合物,其在 3 周后,在 23℃的标准化的渗油指数 (NOBI) 小于 30。

具有微晶蜡的防渗油的充油烯烃嵌段共聚物组合物

背景技术

[0001] 烯烃嵌段共聚物 (OBC) 可用于生产柔性化合物例如软触制品。OBC 的嵌段结构产生良好的拉伸强度、压缩变定和耐热性。为了生产软触组合物 (即, 具有低硬度计值和 / 或低肖氏 A 硬度值的组合物), 可以将 OBC 与油混合。随着油量增加, 渗油的可能性也增加。渗油是有问题的, 因为它在由这些配混物生产的制品中产生了不合乎需要的触觉。

[0002] 因此, 需要具有低渗油的柔性、充油 OBC 组合物。

[0003] 发明概述

[0004] 本发明涉及具有降低的或者没有渗油的充油 OBC 组合物。该组合物包含作为渗油抑制剂的微晶蜡。微晶蜡的存在使该组合物保持柔性, 同时降低或消除渗油。

[0005] 本发明提供一种组合物。在一实施方式中, 提供一种充油烯烃嵌段共聚物组合物, 该组合物包含烯烃嵌段共聚物、油和微晶蜡。

[0006] 本发明提供另一种组合物。在一实施方式中, 提供一种充油烯烃嵌段共聚物组合物, 该组合物包含烯烃嵌段共聚物、100phr-250phr 的油, 和 30phr-100phr 的微晶蜡。该组合物的肖氏 A 硬度为 5- 约 50, 且其在 3 周后, 在 23℃ 的标准化的渗油指数为小于或等于 30。

[0007] 本发明提供另一种组合物。在一实施方式中, 提供一种充油烯烃嵌段共聚物组合物, 该组合物包含烯烃嵌段共聚物、油和矿脂 (petrolatum)。

[0008] 本发明的优点是提供具有低的或者没有渗油的柔性充油 OBC 组合物。

[0009] 本发明的优点是提供不含卤素的充油 OBC 组合物。

[0010] 附图简要说明

[0011] 图 1 是石油衍生蜡的提纯工艺示意图。

[0012] 图 2 表示用于根据本发明实施方式的标准化的渗油指数的多个灰度等级的实例。

[0013] 详细说明

[0014] 本发明提供了一种充油烯烃嵌段共聚物 (OBC) 组合物。此处使用的“充油 OBC 组合物”是指一种 OBC 组合物, 其包含 (i) OBC 和 (ii) 至少 25wt% 的油, 其基于组合物的总重量。在一实施方式中, 该充油 OBC 组合物包含至少 30wt% 或至少 40wt% 到 70wt% 或 60wt% 或 50wt% 的油。在一实施方式中, 提供一种充油烯烃嵌段共聚物组合物, 且其包括烯烃嵌段共聚物、油和微晶蜡。

[0015] 1. OBC

[0016] 术语“烯烃嵌段共聚物”或“OBC”是乙烯 / α - 烯烃多嵌段共聚物, 且其以聚合的形式包括乙烯和一种或多种可共聚合的 α - 烯烃共聚单体, 其特征在于化学或物理性能不同的两种或更多种聚合单体单元的多个嵌段或链段。术语“互聚物”和“共聚物”在此可以交替互换使用。在一些实施方式中, 多嵌段共聚物可由下式表示:

[0017] $(AB)_n$

[0018] 其中, n 为至少 1, 优选大于 1 的整数, 例如 2、3、4、5、10、15、20、30、40、50、60、70、80、90、100 或更高, “A”表示硬嵌段或链段, “B”表示柔性嵌段或链段。与基本上为支化或

基本上为星形的方式相比, A 和 B 以基本上为线性的方式连接。在其它实施方式中, A 嵌段和 B 嵌段沿着聚合物链无规分布。换句话说, 该嵌段共聚物通常不具有如下所述结构:

[0019] AAA-AA-BBB-BB

[0020] 在进一步的其它实施方式中, 该嵌段共聚物通常不具有包括不同共聚单体的第三种嵌段。在进一步的其它实施方式中, 嵌段 A 和嵌段 B 各自具有在该嵌段内基本上无规分布的单体或共聚单体。换句话说, 嵌段 A 和嵌段 B 均不包括不同组合的两种或更多种亚链段(亚嵌段), 例如头链段(tip segment), 其比其余的嵌段具有基本上不同的组合。

[0021] 烯烃嵌段共聚物包括不同含量的“硬性”和“柔性”链段。“硬性”链段是乙烯存在量基于聚合物的重量大于约 95 重量%或大于约 98 重量%的聚合单元的嵌段。换句话说, 硬链段中共聚单体含量(除乙烯以外的单体含量)小于约 5 重量%或小于约 2 重量%, 基于聚合物的重量。在一些实施方式中, 硬链段包括全部或基本上全部衍生自乙烯的单元。“柔性”链段是共聚单体含量(除乙烯以外的单体含量)大于约 5 重量%或大于约 8 重量%、大于约 10 重量%或大于约 15 重量%的聚合单元的嵌段, 基于聚合物的重量。在一些实施方式中, 柔性链段中的共聚单体含量可以大于约 20 重量%、大于约 25 重量%、大于约 30 重量%、大于约 35 重量%、大于约 40 重量%、大于约 45 重量%、大于约 50 重量%、或大于约 60 重量%。

[0022] 柔性链段在 OBC 中的存在量为 OBC 总重量的约 1 重量% - 约 99 重量%, 约 5 重量% - 约 95 重量%, 约 10 重量% - 约 90 重量%, 约 15 重量% - 约 85 重量%, 约 20 重量% - 约 80 重量%, 约 25 重量% - 约 75 重量%, 约 30 重量% - 约 70 重量%, 约 35 重量% - 约 65 重量%, 约 40 重量% - 约 60 重量%, 或约 45 重量% - 约 55 重量%。相反地, 硬性链段可以类似范围存在。根据来自 DSC 或 NMR 的数据, 可以计算柔性链段和硬性链段的重量百分数。2006 年 3 月 15 日以 Colin L. P. Shan, Lonnie Hazlitt 等人的名义提交并转让给 Dow Global Technologies Inc. 的名称为“乙烯/ α -烯烃嵌段互聚物”的美国专利申请系列号 11/376, 835 公开了这种方法和计算, 其在此全部引入作为参考。

[0023] 所使用的术语“结晶”是指通过差示扫描量热法(DSC)或等效技术测定的具有一级跃迁或晶体熔点(T_m)的聚合物。该术语可以与术语“半结晶”交替使用。术语“无定形”是指聚合物没有通过差示扫描量热法(DSC)或等效技术测定的晶体熔点。

[0024] 术语“多嵌段共聚物”或“嵌段共聚物(segmented copolymer)”是包括两种或更多种优选以线性方式连接的化学不同的区域或链段(称为“嵌段”)的聚合物, 即该聚合物包含化学不同的单元, 其中聚合的烯属官能团首尾相连而不是以悬垂或接枝的方式连接。在一实施方式中, 嵌段有以下几方面不同, 即引入的共聚单体的量或类型、密度、结晶度的量、可归因于此组合的聚合物的微晶大小、立构规整度(等规立构或间规立构的)的类型或程度、区域规则性或区域不规则性、支化的量(包括长链支化或超支化)、均匀性或任何其它化学或物理性质。与现有技术的嵌段互聚物相比, 包括通过按顺序添加单体、循环变催化剂或阴离子聚合技术生产的互聚物, 本发明的 OBC 的特征在于两种聚合物多分散性(PDI 或 M_w/M_n 或 MWD)的独特分布、嵌段长度分布和/或嵌段数目分布, 在一实施方式中, 其归因于在聚合物的制备中使用穿梭剂与多种催化剂结合的效果。

[0025] 在一实施方式中, 通过连续方法生产 OBC, 且该 OBC 具有的 PDI 为约 1.7 - 约 3.5, 或约 1.8 - 约 3, 或约 1.8 - 约 2.5, 或约 1.8 - 约 2.2。当以间歇法或半间歇法生产时, OBC 具

有的 PDI 为约 1.0-约 3.5、或约 1.3-约 3、或约 1.4-约 2.5、或约 1.4-约 2。

[0026] 此外,该烯烃嵌段共聚物具有适合于 Schultz-Flory 分布而不是 Poisson 分布的 PDI。本发明的 OBC 具有多分散嵌段分布以及嵌段尺寸的多分散分布。这就导致形成具有改善的和可区别物理性能的聚合物产品。以前在 Potemkin, Physical Review E(1998) 57(6), 第 6902-6912 页和 Dobrynin, J. Chem. Phys. 1997) 107(21), 第 9234-9238 页中已经做过模型并且讨论了多分散嵌段分布的理论上的优点。

[0027] 在一实施方式中,本发明的烯烃嵌段共聚物的嵌段长度具有最大可能分布。在一实施方式中,烯烃嵌段共聚物如下定义:

[0028] (A) 具有约 1.7 至约 3.5 的 M_w/M_n 、至少一个以摄氏度计的熔点 T_m , 和以克/立方厘米计的密度 d , 其中 T_m 和 d 的数值符合下面的关系式:

[0029] $T_m > -2002.9 + 4538.5(d) - 2422.2(d)^2$, 和 / 或

[0030] (B) 具有约 1.7 至约 3.5 的 M_w/M_n , 且其特征在 ΔT 和 ΔH 的数值满足下面的关系式, 其中 ΔH 是以 J/g 计的熔解热, ΔT 是以摄氏度计的增量, 该增量被定义为最高 DSC 峰与最高结晶分析级分 (“CRYSTAF”) 峰之间的温度差:

[0031] 当 ΔH 大于 0 且至多 130 J/g 时, $\Delta T > -0.1299(\Delta H) + 62.81$,

[0032] 当 ΔH 大于 130 J/g 时, $\Delta T \geq 48^\circ\text{C}$,

[0033] 其中所述 CRYSTAF 峰是利用至少 5% 的累积聚合物确定的, 如果小于 5% 的聚合物具有可识别的 CRYSTAF 峰, 那么 CRYSTAF 温度为 30°C ; 和 / 或

[0034] (C) 当乙烯/ α -烯烃互聚物基本上不含交联相时, R_e 和 d 的数值满足下面的关系式, 其中 R_e 是在 300% 的应变和 1 个周期下针对乙烯/ α -烯烃互聚物的压塑膜测得的以 % 计的弹性回复率, d 是以克/立方厘米计的密度:

[0035] $R_e > 1481 - 1629(d)$; 和 / 或

[0036] (D) 在利用 TREF 进行分级时, 具有在 40°C 与 130°C 之间洗脱的分子量级分, 其特征在干该级分所具有的共聚单体摩尔含量比在相同温度区间洗脱的相当的无规乙烯互聚物级分的共聚单体摩尔含量高至少 5%, 其中该相当的无规乙烯互聚物具有与所述乙烯/ α -烯烃互聚物相同的共聚单体, 且其熔体指数、密度和基于整个聚合物的共聚单体摩尔含量均与所述乙烯/ α -烯烃互聚物的各性质相差 $\pm 10\%$ 以内; 和 / 或

[0037] (E) 在 25°C 时的储能模量 G' (25°C) 和在 100°C 时的储能模量 G' (100°C), 其中 G' (25°C) 与 G' (100°C) 之比为约 1:1 至约 9:1。

[0038] 烯烃嵌段共聚物也可以具有:

[0039] (F) 在利用 TREF 进行分级时具有至少一种在 40°C 与 130°C 之间洗脱的分子级分, 其特征在干该级分具有至少 0.5 且至多约 1 的嵌段指数, 和大于约 1.3 的分子量分布 M_w/M_n ; 和 / 或

[0040] (G) 具有大于 0 且至多约 1.0 的平均嵌段指数, 及大于约 1.3 的分子量分布 M_w/M_n 。应该理解, 烯烃嵌段共聚物可以具有性质 (A)-(G) 中的一个、一些、全部、或任何组合。

[0041] 适用于制备本发明 OBC 的单体包括乙烯和除了乙烯之外的一种或多种可加成聚合的单体。适宜的共聚单体的实例包括具有 3 至 30 个碳原子、优选为 3 至 20 个碳原子的直链或支化的 α -烯烃, 例如丙烯、1-丁烯、1-戊烯、3-甲基-1-丁烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯、3-甲基-1-戊烯、1-辛烯、1-癸烯、1-十二烯、1-十四烯、1-十六烯、1-十八

烯和 1-二十烯；具有 3 至 30 个碳原子、优选为 3 至 20 个碳原子的环状烯烃，例如环戊烯，环庚烯，降冰片烯，5-甲基-2-降冰片烯，四-环十二烯，和 2-甲基-1,4,5,8-二桥亚甲基-1,2,3,4,4a,5,8,8a-八氢化萘；二烯烃和聚烯烃，例如丁二烯，异戊二烯，4-甲基-1,3-戊二烯，1,3-戊二烯，1,4-戊二烯，1,5-己二烯，1,4-己二烯，1,3-己二烯，1,3-辛二烯，1,4-辛二烯，1,5-辛二烯，1,6-辛二烯，1,7-辛二烯，乙叉降冰片烯，乙烯基降冰片烯，二环戊二烯，7-甲基-1,6-辛二烯，4-乙叉-8-甲基-1,7-壬二烯，和 5,9-二甲基-1,4,8-癸三烯；和 3-苯基丙烯，4-苯基丙烯，1,2-二氟乙烯，四氟乙烯，和 3,3,3-三氟-1-丙烯。

[0042] 在一实施方式中，该 OBC 的密度为小于或等于约 0.90g/cc，或小于约 0.89g/cc。该低密度 OBCs 的通常特征为无定形、柔性且具有良好的光学性质例如可见光和紫外光的高透射性以及较低的浊度。

[0043] 在一实施方式中，该烯烃嵌段共聚物的密度为约 0.85g/cc-约 0.88g/cc。

[0044] 在一实施方式中，该烯烃嵌段共聚物的熔融指数 (MI) 为约 0.1g/10min-约 10g/10min，或约 0.1g/10min-约 1.0g/10min，或约 0.1g/10min-约 0.5g/10min，其通过 ASTM D1238(190°C /2.16kg) 的方式测得。

[0045] 烯烃嵌段共聚物的 2% 割线模量大于 0 且小于约 150MPa，或小于约 140MPa，或小于约 120MPa，或小于约 100MPa，通过 ASTM D882-02 的方式测得。

[0046] 本发明的 OBC 的熔点小于约 125°C。熔点通过描述于 W02005/090427 (US2006/0199930) 的差示扫描量热 (DSC) 方法测得，其整个内容通过参考并入本申请。

[0047] 在一实施方式中，该充油 OBC 组合物包括约 20wt%-约 60wt%OBC，或约 20wt%-约 50wt%OBC，或约 30wt%-约 40wt%OBC，或约 30wt%-约 35wt%OBC。

[0048] 2. 油

[0049] 充油 OBC 组合物包括油。油可以是芳族油，矿物油，环烷基油，石蜡油，基于甘油三酯的植物油例如蓖麻油，合成烃油例如聚丁烯油，硅油，或其任何组合。适宜的油的非限制性实例是得自 Sonneborn 的以商业名称 HYDROBRITE® 550 出售的白色矿物油。

[0050] 在一实施方式中，充油 OBC 组合物包含至少 25wt%，或至少 30wt%，或至少 40wt%，或至少 45wt% 至 70wt%，或 55wt% 的油。重量百分比基于充油 OBC 组合物的总重量。

[0051] 3. 微晶蜡

[0052] 充油 OBC 组合物包括微晶蜡。“微晶蜡”是石油衍生蜡，其在室温下为固体，除去饱和的正烷烃之外，还包含大量比例的支化和环状（环烷烃、烷基和环烷烃取代的芳香族化合物）烃。微晶蜡具有抑制结晶的晶格微结构，其中该晶格微结构的特征在于存在强支化的异链烷烃和环烷烃。该晶格微结构提供了对油具有强亲合力的微晶蜡。通过重油的组合以及石蜡基原油的沉淀物（沉降石蜡），生产微晶蜡。微晶蜡不同于其它类型的蜡。微晶蜡不包括动物蜡、植物蜡、细菌蜡、地蜡以及合成蜡。

[0053] 微晶蜡还不同于且不包括石蜡。与石蜡相比，微晶蜡具有较高浓度的具有叔碳原子和季碳原子的络合支链烃。

[0054] 生产石蜡和微晶蜡的过程也不相同。如图 1 所示，在蒸馏期间，石蜡从原油中分离。通过溶剂萃取，处理馏份以将油去除到所需要的程度。然后，通常通过氢化对其进行脱色，但是也可以使用铝矾土进行渗滤。相比之下，可以通过原油蒸馏的残余馏分或者原油

的罐底馏物生产微晶蜡。在对残余馏分脱沥青后,可以通过溶剂萃取除去重润滑油。该滤液是包含油和微晶蜡的粗矿脂以及深色的油状材料。各自百分数可以变化,但是通常为约 40wt% 蜡和约 60wt% 油。然后,溶剂萃取该物质中的微晶蜡。与石蜡不同,微晶蜡可以将油紧密地保持在微晶蜡的晶格中,并且该油不会迁移到其表面。可以对矿脂和 / 或微晶蜡进行氢化处理(氢化)以除去有色体。

[0055] 下列表 1 提供了石蜡和微晶蜡之间非限定性的差异实例。

[0056] 表 1

[0057]

性质	蜡	
	石蜡	微晶
闪点, 闭口杯, °C	204	260
在 98.9°C 的粘度, mm ² /s	4.2-7.4	10.2-25
熔化范围, °C	46-68	60-93
98.9°C 的折光率	1.430-1.433	1.435-1.445
平均分子量	350-420	600-800
每个分子的碳原子数	20-26	30-75
固态蜡的延展性/结晶性	易碎至结晶	易延展的塑性至硬的脆性

[0058] 合适的微晶蜡的非限定性实例包括 Multiwax W445(Sonneborn)(熔点 76.7-82.2°C) 和 Multiwax180GW(Sonneborn)(熔点 79.4-86.7°C), 及其组合。

[0059] 在一实施方式中, 充油 OBC 组合物包含约 30wt%- 约 40wt% 的烯烃嵌段共聚物, 约 45wt%- 约 55wt% 的油和约 10wt%- 约 30wt% 的微晶蜡。

[0060] 在一实施方式中, 充油 OBC 组合物的肖氏 A 硬度为 5、或约 10、或约 20 至约 50、或约 40、或约 35、或约 30。

[0061] 该充油 OBC 组合物可以包括填料或可以不包括填料。在一实施方式中, 该充油组合物可以不含填料。换句话说, 该组合物可以不含或缺少填料。不含填料可以提高充油 OBC 组合物的柔性。充油 OBC 组合物填料(含或不含)的非限定性实例包括: 滑石, 碳酸钙, 白垩, 硫酸钙, 粘土, 高岭土, 玻璃, 云母, 硅灰石, 长石, 硅酸铝, 硅酸钙, 氧化铝, 水合氧化铝例如三水合氧化铝, 玻璃微球, 陶瓷微球, 热塑性微球, 重晶石, 木粉, 玻璃纤维, 碳纤维, 大理石灰, 水泥灰, 氧化镁, 氢氧化镁, 氧化锑, 氧化锌, 硫酸钡, 二氧化钛, 和钛酸盐。

[0062] 在一实施方式中, 该充油 OBC 组合物可以不含卤素。

[0063] 在一实施方式中, 该充油 OBC 组合物可以不含邻苯二甲酸酯。

[0064] 在一实施方式中, 该充油 OBC 组合物包括油 / 微晶蜡的预混物。该“油 / 微晶蜡的预混物”是任意前述油和任意前述微晶蜡的共混物, 其在与 OBC 共混之前制备。通过在微晶蜡的熔融温度或高于该温度下熔融共混油和微晶蜡, 制备该预混物。

[0065] 在一实施方式中, 通过将 100 份微晶蜡置于玻璃瓶中, 并加入 50 份油, 制备预混物。将该组分在 80°C 的烘箱中加热 8 小时(或过夜)。从烘箱中除去熔融蜡 / 油的混合物, 并使其冷却到室温。冷却后, 油和微晶蜡的预混物是均相固体。

[0066] 申请人惊奇地发现使用微晶蜡在保持充油 OBC 组合物柔性的同时, 可以出人意料地降低渗油。术语“油泄漏”或“渗油”是一种现象, 通过该现象油从聚合物组分的内部迁移至聚合物组分的表面。渗油造成表面变粘和 / 或变滑。渗油通常导致不利的“触感”(触

觉)和/或不利的“视觉”(视觉外观)。术语“油渗出”是油从聚合物组分的内部位置移动至聚合物组分的表面的过程。油渗出导致渗油。换言之,渗油是油渗出的最终结果。渗油在升高温度后会加速。

[0067] 渗油经由标准化的渗油指数(NOBI)评价。NOBI是油从包含油的聚合物组合物上吸收到香烟纸上的量的光学测量。NOBI根据以下方程计算:

[0068] 标准化的渗油指数 = $100 \cdot (\% \text{ 灰度样品} - \% \text{ 灰度对照物}) / (100 - \% \text{ 灰度对照物})$

[0069] 术语“%灰度样品”是在老化的样品上测得的灰度百分比,“%灰度对照物”是在香烟纸的未老化未处理纸张上的测得结果。术语“%灰度”等于在香烟纸的二元(黑和白)数字图像上的黑色像素百分数。例如,该图像可以通过数字扫描或数字拍摄香烟纸片获得。NOBI为0-100。当NOBI=100时,纸是饱和的,该测试不记录超过该水平的渗油量。当NOBI=0时,该纸张没有油印记,并且其外观类似于未处理的香烟纸。通常的实验误差可导致对照样品(未处理的香烟纸片)的NOBI值高于处理过的具有较低吸油量的样品,从而产生NOBI负值。

[0070] 图1展示了以下表A中列出的换算为相应NOBI指数(利用上述NOBI公式)的四个灰度等级度。

[0071] 表A

[0072]

% 灰度等级 (图 1)	NOBI 指数
20.1%	0
34.6%	18.1
51.6%	46.0
100%	100

[0073] 在实施方式中,充油OBC组合物在24小时后,在23℃的NOBI指数为-10、或-5、或-2、或1、或5至35、或30、或25、或20、或15或10。

[0074] 在一实施方式中,充油OBC组合物在1周后,在23℃的NOBI指数为-10、或-5、或-2、或1、或5或7至35、或25、或20、或15、或10。

[0075] 在一实施方式中,充油OBC组合物在2周后,在23℃的NOBI指数为1、或5、或10、或15至60或50、或45、或40、或35、或30、或25、或20。

[0076] 在一实施方式中,充油OBC组合物在3周后,在23℃的NOBI指数为1、或5、或10或15至60、或50、或45、或40、或35、或30、或25、或20。

[0077] 在一实施方式中,充油OBC组合物的肖氏A硬度为5、或10、或20至50、或40、或30、或25。

[0078] 申请人惊奇地发现使用微晶蜡在保持充油组合物柔性的同时,可以出人意料地降低渗油。不受特定理论的限制,据信微晶蜡晶格结构中d间距的增大与纯微晶蜡和油-石蜡混合物的体积比的立方根成正比。这表明全部油以接近分子尺度(<3nm)并入蜡结构,而且不捕获大液滴形式的油。

[0079] 用这种方法,提供微晶蜡抑制或防止 (i) 油和 (ii) OBC 硬链段和柔性链段之间发生油分离现象,这种现象明显出现在仅包含油和 OBC 的组合物中。相反地,微晶蜡晶粒与本发明的组合物油形成稳定的结构,从而有利地防止油渗出。此外,微晶蜡的柔性和小结晶尺寸有助于本发明组合物的透明度、弹性和柔性。

[0080] 本发明提供了另一种组合物。在一实施方式中,提供了一种充油聚合组合物,其包括烯烃嵌段共聚物,100phr 至 250phr 的油,和 30phr 至 100phr 的微晶蜡。所述组合物具有 5 至约 50 的肖氏 A 硬度。所述组合物还在三个周后,在 23℃ 具有小于或等于 30 的标准化的油渗出指数。

[0081] 此处使用的术语“phr”或“每 100 份之”是基于 100phr OBC 的组合物。换句话说,该组合物包含 100phr OBC。与可以存在该组合物的其它组分无关,术语“phr”提供确定 OBC、油和微晶蜡之间独特关系的方法。

[0082] 在一实施方式中,该组合物包括 150phr 油。

[0083] 在一实施方式中,该组合物包含 60phr-100phr 微晶蜡。

[0084] 在一实施方式中,该充油 OBC 组合物在 1 周后,在 23℃ 下的 NOBI 指数为 -10、或 -5、或 -2、或 1、或 5、或 7 至 35、或 30、或 25、或 20、或 15、或 10。

[0085] 在一实施方式中,该充油 OBC 组合物在 2 周后,在 23℃ 下的 NOBI 指数为 1、或 5、或 10、或 15 至 60 或 50 或 45、或 40、或 35、或 30、或 25、或 20。

[0086] 在一实施方式中,充油 OBC 组合物在 2 周后,在 23℃ 的 NOBI 指数为 1、或 5、或 10、或 15 至 60 或 50、或 45。

[0087] 在一实施方式中,该充油 OBC 组合物在 3 周后,在 23℃ 下的 NOBI 指数为 1、或 5、或 10、或 15 至 60、或 50、或 45、或 40、或 35 或 30、或 25、或 20。

[0088] 在一实施方式中,充油 OBC 组合物的肖氏 A 硬度为 5、或 10、或 20 至 50、或 40、或 30、或 25。

[0089] 本发明提供另一种组合物。在一实施方式中,提供了一种充油烯烃嵌段共聚物组合物,其包括烯烃嵌段共聚物和矿脂。此处使用的术语“矿脂”是与石油(和任选的包括石蜡的其它组分)混合的微晶蜡。在一实施方式中,矿脂源自重质残留石油,并且通过稀释和过滤过程,接着在约 -20℃ 冷却进行分离。矿脂具有微晶结构,并且在室温下为半固体。其具有优良的存油能力。矿脂不同于微晶蜡。氢化处理矿脂以除去变色体。

[0090] 在一实施方式中,矿脂是油、微晶蜡和任选石蜡的合成共混物。

[0091] 在一实施方式中,矿脂是石油膏 (petroleum jelly)。“石油膏”是使用石蜡油调节至所需粘度的矿物油。石油膏的熔点范围为约 48℃ - 约 85℃。石油膏的油含量为约 60wt%- 约 90wt%,基于石油膏的总重量。石油膏的商购实施方式为商品名 VASELINE®。

[0092] 在一实施方式中,充油 OBC 组合物包括约 20wt%- 约 50wt%,或 20wt%-40wt% 的烯烃嵌段共聚物,以及约 80wt%- 约 50wt%,或 80wt%-60wt% 的石油膏。

[0093] 在一实施方式中,充油 OBC 组合物包括 OBC、石油膏和微晶蜡。在进一步的实施方式中,充油 OBC 组合物包含 30-50wt%(或 40wt%) 的 OBC,20-40wt%(或 30wt%) 的石油膏,10-30wt%(或 20wt%) 的油,以及 5-15wt%(或 10wt%) 的微晶蜡。

[0094] 在一实施方式中,充油组合物在 24 小时后,在 23℃ 的 NOBI 指数为 -10、或 -5、或 -2、或 1、或 5 至 30、或 25、或 20、或 15、或 10。

[0095] 在一实施方式中,充油 OBC 组合物在 1 周后,在 23℃ 的 NOBI 指数为 -10、或 -5、或 -2、或 1、或 5、或 7 至 35、或 25、或 20、或 15、或 10。

[0096] 在一实施方式中,充油 OBC 组合物在 2 周后,在 23℃ 的 NOBI 指数为 1、或 5、或 10、或 15 至 60 或 50、或 45、或 30、或 20。

[0097] 在一实施方式中,充油 OBC 组合物在 3 周后,在 23℃ 的 NOBI 指数为 1、或 5、或 10、或 15 至 60 或 50、或 45、或 30、或 20。

[0098] 在一实施方式中,充油 OBC 组合物的肖氏 A 硬度为 1、或 2、或 3、或 5 至 50、或 40、或 30、或 25、或 20、或 10。

[0099] 前述任意一种充油烯烃嵌段共聚物组合物可以任选包括一种或多种下列添加剂:滑爽剂、防粘连剂、增塑剂油类、抗氧化剂、紫外线稳定剂、着色剂或颜料、填料、润滑剂、防雾剂、流动助剂、偶联剂、交联剂、成核剂、表面活性剂、溶剂、阻燃剂、抗静电剂和其任意组合。添加剂总量的范围为聚合物共混物总重量的约大于 0、或约 0.001%、或约 0.01%、或约 0.1%、或约 1%、或约 10% 至约 80%、或约 70%、或约 60%、或约 50%、或约 40%。

[0100] 任何上述充油烯烃嵌段共聚物组合物可以包括两种或更多种本申请公开的实施方式。

[0101] 任意一种前述充油烯烃嵌段共聚物组合物均可以是一种或多种下列制品的组件,该制品为模塑制品、挤出制品、重叠注塑手柄、婴儿围兜、垫片。此处公开的组合物的实例可以用于制备耐用制品汽车,建筑材料,医药,食品和饮料,电气制品,器具,商业机器,和消费品应用。在一些实施方式中,组合物用于制造挠性耐用部件或制品,选自:玩具,把手,软触感把手,缓冲摩擦带 (bumper rub strips),地板,汽车脚垫,轮子,架子,家具和器具脚,标签,密封件,垫圈例如静态和动态垫圈,汽车车门,保险杠装饰 (bumper fascia),散热器格栅组件 (grill component),车门下围板 (rocker panels),软管,衬套,办公用品,密封件,衬垫,控光装置,管子,盖子,制动器,冲头 (plunger tips),输送系统,厨房器具,鞋子,鞋体 (shoe bladders) 和鞋底。在另一些实施方式中,组合物用于制造需要高拉伸强度和低压缩变形的耐用部件或制品。在又一些实施方式中,组合物用于制造需要高上限应用温度和低模量的耐用部件或制品。

[0102] 定义

[0103] 本申请所有提及的元素周期表是指由 CRC Press, Inc. 于 2003 出版并享有版权的元素周期表。同样,任何提及的族应该为在使用编号族的 IUPAC 系统的这个元素周期表中所反映的族。除非另有指出,从上下文暗示或现有技术惯例,所有的份和百分比均基于重量。针对美国专利实践的目的,任何涉及的专利、专利申请或公开的内容在此全部引入作为参考(或其等价的 US 同族也引入作为参考),特别是关于本领域中的合成技术、定义(不与本申请具体提供的任何定义不一致)和常识的披露。

[0104] 本申请所述的任何数字范围包括以 1 个单位增加的从下限值到上限值的所有数值,条件是在任意较低值与任意较高值之间存在至少 2 个单位的间隔。例如,如果记载组分的量、组成或物理性质的值,如共混物组分的量、软化温度、熔体指数等是 1 至 100,意味着本说明书明确地列举了所有的单个数值,如 1、2、3 等,以及所有的子范围,如 1 至 20、55 至 70、197 至 100 等。对于小于 1 的数值,适当时将 1 个单位看作 0.0001、0.001、0.01 或 0.1。这些仅仅是具体所意指的内容的示例,并且所列举的最低值与最高值之间的数值的所有可

能组合都被认为清楚记载在本申请中。换言之,本申请所述的任何数字范围包括所述范围内的任何值或子范围。

[0105] 如本申请所使用,术语“共混物”或“聚合物共混物”是两种或更多种组分(或两种或更多种聚合物)的共混物。这样的共混物可以是或可以不是溶混的(在分子水平没有相分离)。这样的共混物可以是或可以不是相分离的。这样的共混物可以包含或可以不包含一种或多种微区构造,如由透射电子波谱法、光散射、x-射线散射、以及本领域已知的任何其它方法所确定的。

[0106] 术语“组合物”,如本申请所使用,包括构成组合物的物质的混合物、以及由组合物的各物质形成的反应产物和分解产物。

[0107] 术语“包括”及其派生词不排除任何附加组分、步骤或过程的存在,而不管本申请是否披露过它们。为消除任何疑问,除非说明,否则所有本申请要求的使用术语“包括”的组合物可以包括任何附加的添加剂、辅料、或化合物(不管是否为聚合的)。相反,除了对于操作性能不必要的那些,术语“基本上由...组成”将任何其它组分、步骤或过程排除在以下叙述的范围之外。术语“由...组成”不包括未特别描述或列出的组分、步骤或过程。除非说明,否则术语“或”指列出的单独成员或其任何组合。

[0108] 标准化的渗油指数(NOBI)是油从包含油的聚合物组合物上吸收到香烟纸上的量的光学测量。NOBI是现象学测量,不仅与油迁移至表面的速度相关,而且与纸张吸油速度和由此引发的透明度相关。NOBI不与表面上的油量直接成正比。

[0109] 术语“聚合物”是通过使相同或不同类型的单体聚合制备的高分子化合物。“聚合物”包括均聚物、共聚物、三元共聚物、互聚物等。术语“互聚物”表示通过至少两种类型的单体或共聚单体的聚合制备的聚合物。其包括但不限于共聚物(其通常表示由两种不同类型的单体或共聚单体制备的聚合物),三元共聚物(其通常表示由三种不同类型的单体或共聚单体制备的聚合物),四元共聚物(其通常表示由四种不同类型的单体或共聚单体制备的聚合物)等。

[0110] 测试方法

[0111] 对OBC聚合物进行 ^{13}C NMR,以测定重量%硬性链段/柔性链段。

[0112] A. ^{13}C NMR样品制备

[0113] 将约2.7g原料溶剂加入10mmNMR管中0.21g样品中制备样品,然后在 N_2 罩中吹扫2小时。通过在39.2g ODCB和0.025M乙酰基丙酮酸铬(松弛剂)中溶解4g PDCB制得所述原料溶剂。通过在140–150°C加热所述试管和其内容物,溶解并匀化样品。

[0114] B. 数据采集参数

[0115] 使用装有Bruker Dual DUL高温CryoProbe的Bruker400MHz分光计收集数据。使用每个数据文件320个瞬态、7.3秒脉冲重复延迟(6秒延迟+1.3秒获取时间)、90度翻转角度和反转门控去耦谱(inverse gated decoupling)及样品温度120°C,获得数据。全部测量以锁定模式在非自旋样品上进行。均化样品,之后立即插入加热的(125°C)NMR样品转换装置中,并且可以在数据采集之前在探头中热平衡15分钟。

[0116] 差示扫描量热法(DSC)在压塑样本上使用TA Instruments Q100或Q1000DSC和卷曲密封的Perkin Elmer盘进行。样品在-90°C平衡5分钟,然后以10°C/分钟加热至180°C(获取“第一加热DSC曲线”),保持5分钟,然后以10°C/分钟冷却至-90°C(获取

“结晶曲线”),保持 5 分钟,然后以 10℃ / 分钟加热至 180℃ (获取“第二加热 DSC 曲线”)。在试验完成之后使用 TA Universal 分析软件分析数据。

[0117] 熔体指数 (MI) 根据 ASTM D1238,条件 190℃ /2.16kg 测量。

[0118] 标准化的渗油指数 (NOBI) 是比较渗油特性的光学测量。根据下列方法获得光学测量。

[0119] 1. 从压模试片中切割约 3x6-1/8x0.125 英寸测试样品。从起泡 / 凹痕最少的区域切割样品。

[0120] 2. 在 2 小时压塑内,样品与 3 片面对面 (side-to-side) 放置的 Z 字形香烟纸重叠,纸的长度方向垂直对正所述样品的长度方向。在纸的另一面放置 Mylar 膜片,使得形成 Mylar 膜 - 纸张 - 试片夹层。

[0121] 3. 在室温下实验室中 40 或 60℃烘箱中放置所述夹层,Mylar 膜层在下。然后老化样品 24 小时、1 周和 2 周或 3 周。样品试片的顶面不存在物质,即加在纸张上的力归因于试片的质量和重力。用实验室工作台面、炉室基部或热烘箱中的金属丝架支撑样品。金属丝架上没有额外的支撑表面,因此力集中在架的金属丝上,但是 Mylar 膜片稍微分布所述力。金属丝的直径约 1/8 英寸,距离间隔 3/4 英寸 (中心距)。

[0122] 4. 老化后,从样品除去三片纸中的一片,并将样品返回到烘箱,直至老化周期结束时除去第三片纸。因为纸易于撕裂,在样品具有相当大的油渗出的情况下,纸的去除困难;如有必要,尽可能将撕裂的纸拼接在一起。将从指定样品除去的纸张粘合 (使用双面胶带) 到由无光泽黑色配混物制得的标准的约 9x12 英寸的片材。

[0123] 5. 如下所述扫描纸张并进行分析。首先扫描对照样品 (没有连接至试片的新的香烟纸片)。然后,从固定在上述黑色试片上的夹层除去来自试片夹层的纸样品,并扫描。对于其它样品重复这个操作。一个接一个尽快扫描全部样品,以最小化扫描仪漂移可能性。注意所有样品使用相同的黑色试片,依次固定并分析。

[0124] 6. 扫描使用 Xerox WorkCentre M118i 复印机 / 传真机 / 扫描仪进行。图像以“文本”模式以 200dpi 扫描,并保存为 TIFF 文件。

[0125] 7. 方法 A. 在 MS 画图中打开 TIFF 文件,修剪两侧,然后保存。然后将图像在 Photoshop CS2 (v. 9) 中打开并修剪另外两侧。“文本模式的”图像是双色调 (bi-tonal) 图像。图像中黑色像素的百分比是所需结果。文本模式的图像在该软件中通过以下过程方便地获得:首先将其转化为 8- 比特灰度图像,由此可以产生灰度柱状图,仅有 2 个水平的灰度,0 (黑色) 至 255 (白色)。柱状图在 0 灰度水平的百分点与黑色像素的百分比相同。(该值称为“% 灰度”但是可以更精确地描述为双色调图像中的“% 黑色像素”)。所述方法起作用,因为当使用 Cache Level2 时,Photoshop CS2 通过将 4 个像素组合成 1 个灰度像素压缩大的图像,由此产生从全白到全黑的 5 个灰度等级色值;在该柱状图中灰度等级百分点等于双色调图像中黑色像素的百分数。

[0126] 方法 B. 作为方法 A 的替代方案和更直接的方法,用 ImageJ 软件 (v1.41) (National Institutes of Health) 打开双色调图像,并使用选择工具选择香烟纸区域。使用分析 / 设置测量 (Analyze\Set Measurement) 菜单,“Area Fraction”被选为期望输出值。然后使用分析 \ 测量菜单记录选择图像区域的 %Area。该 %Area 是选择区域中的 % 黑色像素。

[0127] 8. 对于对照纸片和接触聚合物样品的纸片,在 Excel 电子制表软件中记录 % 灰度等级”(等于 % 黑色像素)和图像。

[0128] 模塑试验样片分别老化 24 小时,1 周和 2 周或 3 周(在 23℃和 60℃),同时静置在各片 ZigZag 香烟纸片上。在老化之后,移开香烟纸并逆着黑色背景进行光学扫描以测量渗油程度。标准化的渗油指数 (NOBI) 根据以下方程计算:

[0129] 标准化的渗油指数 = $100 \cdot (\% \text{ 灰度样品} - \% \text{ 灰度对照物}) / (100 - \% \text{ 灰度对照物})$

[0130] 术语“% 灰度样品”是在老化的样品上测得的灰度百分比,“% 灰度对照物”是在香烟纸的未老化未处理纸张上的测量结果。NOBI 的范围为 0-100。当 NOBI=100 时,纸是饱和的,测试不记录超过该水平的渗油量。图 2 显示灰度的四个实例:20.1% 灰度,34.6% 灰度,51.6% 灰度,和 100% 灰度。如果第一个实施例 (20.1%) 用作标准化对照,则对于这四个图像的相应 NOBI 数值是 0%、18.1%、46.0% 和 100%。

[0131] 肖氏 A 硬度在模塑的试验样片上根据 ASTM D2240 测量。该测试方法允许硬度测量基于初始压痕或在指定时间段之后的压痕,或基于两者。在这些实例中,使用的指定时间为 10 秒。

[0132] 现通过举例来而不是限制的方式提供本发明的实施例。

实施例

[0133] 1、材料

[0134] 下列表 2 提供材料及其性能。

[0135] 表 2

[0136]

成分	组分	技术规范	来源
D9007	OBC- 乙烯/辛烯嵌段共聚物	MI 为 0.5 , 密度为 0.865g/cc, 硬/柔性链段以 11wt%/89wt%分开, 柔性链段中辛烯为 18 mol%(46.75wt%), 以及全部共聚物中的辛烯为 15.6 mol%(42.5wt%)	The Dow Chemical Company
Hydrobrite 550	油	具有标准化的 70%石蜡和 30%环烷内容物的矿物油, 平均 541MW	Sonneborn
Wax 180GW	微晶蜡	(熔点 79.4-86.7 °C).	Sonneborn
Microsere 5701	微晶蜡	(熔点 70 °C)	The International Group, Inc.
Microsere 5806A	微晶蜡	(熔点 83 °C)	The International Group, Inc.
Multiwax W445	微晶蜡	(熔点 77-82 °C)	Sonneborn
Multiwax 180GW	微晶蜡	(熔点 79-87 °C)	Sonneborn
A-C 820A	聚乙烯蜡	0.97g/cc 的乙烯均聚物	Honeywell
二十八烷	石蜡	C ₂₈ 正烷烃(熔点 57-62°C)	Aldrich Chemical Company
凡士林	矿脂	石油膏	Unilever
G1958	矿脂	专用的 (proprietary) 蜡和油的混合物(蜡熔点 71-77°C)	Sonneborn

[0137] 2、制备

[0138] 该样品制备如下：

[0139] 在 50-60°C, 将油吸入到 OBC 聚合物中, 至少过夜。

[0140] 使用在 190°C 具有 Rheomix3000E 混料罐和滚柱刮刀的 HAAKE 扭转力矩流变仪, 在将所有的配制物组分加入到混料罐之后, 以 60rpm 的名义混合速度进行混合 5-6 分钟。

[0141] 使用大约 125 密耳厚的模套 (chase), 通过下列步骤进行压缩模塑：

[0142] ○ 在 3000psi 下, 2 分钟

[0143] ○ 在 5000psi 下, 2 分钟

[0144] ○ 在 40,000psi 下, 5 分钟

[0145] ○ 在 40,000psi 下, 冷却 5 分钟

[0146] • 如前述描述的方式, 测定样品的硬度和渗油。

[0147] 在将模制的样片放置在 ZigZag 香烟纸片上的同时, 将其老化 (在 23°C 和 60°C, 24 小时、1 周和 2 周或 3 周)。在老化后, 除去香烟纸, 并对着黑色背景进行光学扫描以测定渗油度。计算标准化的渗油指数 (NOBI)。测定各个样品的硬度。下表 3A-3B、4A-4B 和 5A-5B 列出得到的结果。

[0148] 表 3A-3B

[0149]

3A	1			5			6			9			10			11			12		
成分	Cntl			64 phr 180GW			AC820A			100 phr 180GW			32 phr 180GW			32 phr 二十八烷			hi 油+蜡		
	Wt %*	Wt (g) ⁺	phr	Wt %*	Wt (g) ⁺	phr	Wt %*	Wt (g) ⁺	phr	Wt %*	Wt (g) ⁺	phr	Wt %*	Wt (g) ⁺	phr	Wt %*	Wt (g) ⁺	phr	Wt %*	Wt (g) ⁺	phr
D9007	40%	76.0	100	32%	60.5	100	32%	60.5	100	29%	54.3	100	35%	67.4	100	35%	67.4	100	23%	43.9	100
Hydrobrite 550	60%	114.0	150	48%	90.8	150	48%	90.8	150	43%	81.4	150	53%	101.1	150	53%	101.1	150	54%	102.2	233
Wax 180GW (Sonneborn)	0%	0.0		20%	38.7	64	0%	0.0		29%	54.3	100	11%	21.6	32	0%	0.0		23%	43.9	100
A-C 820A (Honeywell)	0%	0.0		0%	0.0		20%	38.7	64	0%	0.0		0%	0.0		0%	0.0		0%	0.0	
二十八烷	0%	0.0		0%	0.0		0%	0.0		0%	0.0		0%	0.0		11%	21.6	32	0%	0.0	
总量	100%	190.0	250	100%	190.0	314	100%	190.0	314	100%	190.0	350	100%	190.0	282	100%	190.0	282	100%	190.0	433
3B 标准化的油 标准化的渗油指数 (NOBI) 和 Durometer 结果																					
	1			5			6			9			10			11			12		
24 小时@ 23°C	41			-2			16			9			24			4			15		
24 小时@ 60°C	88			76			28			59			95			11			100		
1 周@ 23°C	71			7			13			2			33			-3			18		
1 周@ 60°C	99			98			18			95			100			100			100		
3 周@ 23°C	93			14			13			16			60			15			45		
3 周@ 60°C	100			100			49			100			100			100			100		
肖氏 A 硬度 (10 秒), 5 个记录的平均值	5			28			41			38			16			36			21		

[0150] * = 基于组合物总重量的 Wt%

[0151] ⁺ = 组分重量, 克 (组合物总重量 : 190g)

[0152] 表 4A-4B

[0153]

4A	13			14			15			16		
成分	凡士林			Microsere 5701			Microsere 5806A			Cntl		
	Wt %*	Wt (g) ⁺	phr	Wt %*	Wt (g) ⁺	phr	Wt %*	Wt (g) ⁺	phr	Wt %*	Wt (g) ⁺	phr
D9007	40%	76.0	100	30%	57.0	100	30%	57.0	100	40%	76.0	100
Hydrobrite 550	0%	0.0		60%	114.0	200	60%	114.0	200	60%	114.0	150
Vaseline 石油膏	60%	114.0	150	0%	0.0		0%	0.0		0%	0.0	
Microsere 5701 蜡	0%	0.0		10%	19.0	33.3	0%	0.0		0%	0.0	
Microsere 5806A 蜡	0%	0.0		0%	0.0		10%	19.0	33.3	0%	0.0	
总量	100%	190.0	250	100%	190.0	333	100%	190.0	333	100%	190.0	250
4B 标准化的油标准化的渗油指数 (NOBI) 和 Durometer 结果												
	13			14			15			16		
24 小时@ 23°C	6			55			52			30		
24 小时@ 60°C	83			94			97			82		
1 周@ 23°C	5			87			73			76		
1 周@ 60°C	91			100			100			99		
2 周@ 23°C	10			94			92			95		
2 周@ 60°C	100			100			100			100		
肖氏 A 硬度 (10 秒), 5 个记录的平均值	30			5			8			4		

[0154] *= 基于组合物总重量的 Wt%

[0155] += 组分重量, 以克计 (组合物总重量 :190g)

[0156] 150phrVaseline® 提供了在室温下具有可接受柔性 (肖氏 A30) 的抗渗油组合物。Microsere 蜡实例说明当对于给定聚合物浓度的微晶蜡 / 油浓度的比例太低时, 则不能充分抑制渗油。

[0157] 表 5A-5B

[0158]

5A	17			18			19			20			21			22			23		
成分	150 phr 凡士林			166 phr 凡士林			214 phr 凡士林			214 phr G1958			64 phr 二十八烷			64 phr Wax W445			64 phr Wax 180GW		
	Wt %*	Wt (g) ⁺	phr	Wt %*	Wt (g) ⁺	phr	Wt %*	Wt (g) ⁺	phr	Wt %*	Wt (g) ⁺	phr	Wt %*	Wt (g) ⁺	phr	Wt %*	Wt (g) ⁺	phr	Wt %*	Wt (g) ⁺	phr
D9007	40%	76.0	100	38%	71.4	100	32%	60.5	100	32%	60.5	100	32%	60.5	100	32%	60.5	100	32%	60.5	100
Hydrobrite 550	0%	0.0		0%	0.0		0%	0.0		0%	0.0		48%	90.8	150	48%	90.8	150	48%	90.8	233
凡士林	60%	114.0	150	62%	118.6	166	68%	129.5	214	0%	0.0		0%	0.0		0%	0.0		0%	0.0	
矿脂 G1958	0%	0.0		0%	0.0		0%	0.0		68%	129.5	214	0%	0.0		0%	0.0		0%	0.0	
Wax W445 (Sonneborn)	0%	0.0		0%	0.0		0%	0.0		0%	0.0		0%	0.0		20%	38.7	64	0%	0.0	
Wax 180GW (Sonneborn)	0%	0.0		0%	0.0		0%	0.0		0%	0.0		0%	0.0		0%	0.0		20%	38.7	64
二十八烷	0%	0.0		0%	0.0		0%	0.0		0%	0.0		20%	38.7	64	0%	0.0		0%	0.0	
总量	100%	190.0	250	100%	190.0	266	100%	190.0	314	100%	190.0	350	100%	190.0	282	100%	190.0	282	100%	190.0	433
5B 标准化的油标准化的渗油指数 (NOBI) 和 Durometer 结果																					
	17			18			19			20			21			22			23		
24 小时 @ 23°C	1			10			17			0			-2			15			-2		
24 小时 @ 60°C	85			68			96			49			85			51			68		
1 周 @ 23°C	3			9			-2			14			12			6			-6		
1 周 @ 60°C	85			81			100			96			93			65			90		
3 周 @ 23°C	8			3			6			21			11			20			10		
3 周 @ 60°C	100			99			100			100			100			100			100		
Shore A Hardness (10 sec.), average of 5 readings	26			24			22			26			57			19			23		

[0159] *= 基于组合物总重量的 Wt%

[0160] += 组分重量, 克 (组合物总重量 :190g)

[0161] 假定 Vaseline® 石油膏具有 30% 蜡和 70% 油, 样品 19 (214phrVaseline®) 相对于 OBC 聚合物具有 150phr 的油和 64phr 的蜡, 从而在室温下可以有效控制渗油。在室温下, 214phrG1958 矿脂在室温下渗油也较低。64phr 二十八烷可以控制室温下的渗油, 但是会产生较高的肖氏 A 硬度。均为微晶蜡的 Wax W445 和 Wax180GW 在室温下可产生较低的渗油, 同时可以保持较低的配混物硬度。

[0162] 结果

[0163] 申请人出人意料地发现微晶蜡具有最小的肖氏 A 硬度增长的同时, 提供了优异的抗渗油性能 (即, 特别是在 23°C, 具有较低的 NOBI 指数)。

[0164] 应特别指出, 本发明不限于本申请包含的实施方式和说明, 而是包括那些实施方式的修改形式, 其中那些实施方式包括落入所附权利要求范围内的实施方式的一部分或不同实施方式的要素的组合。

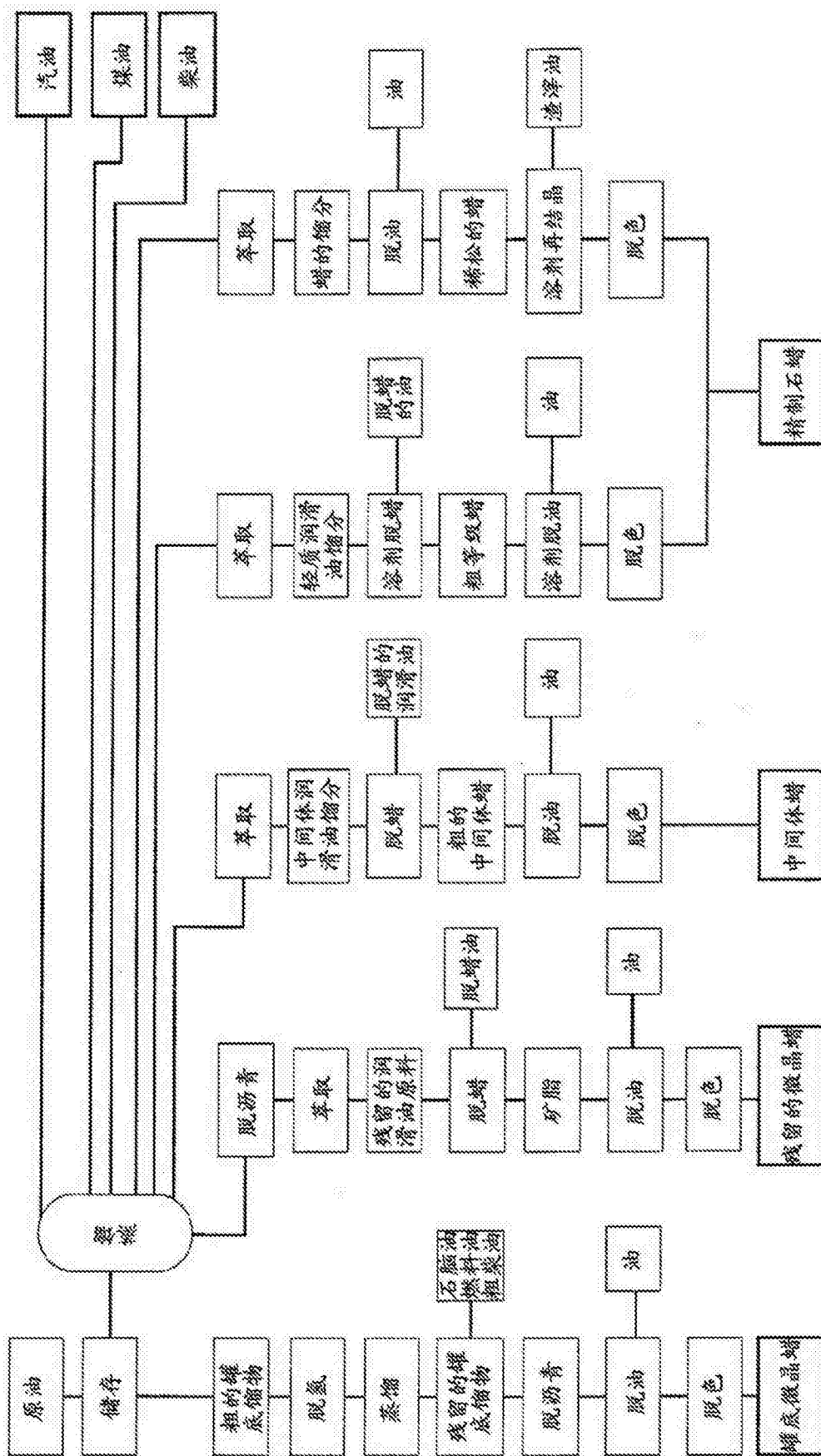


图 1

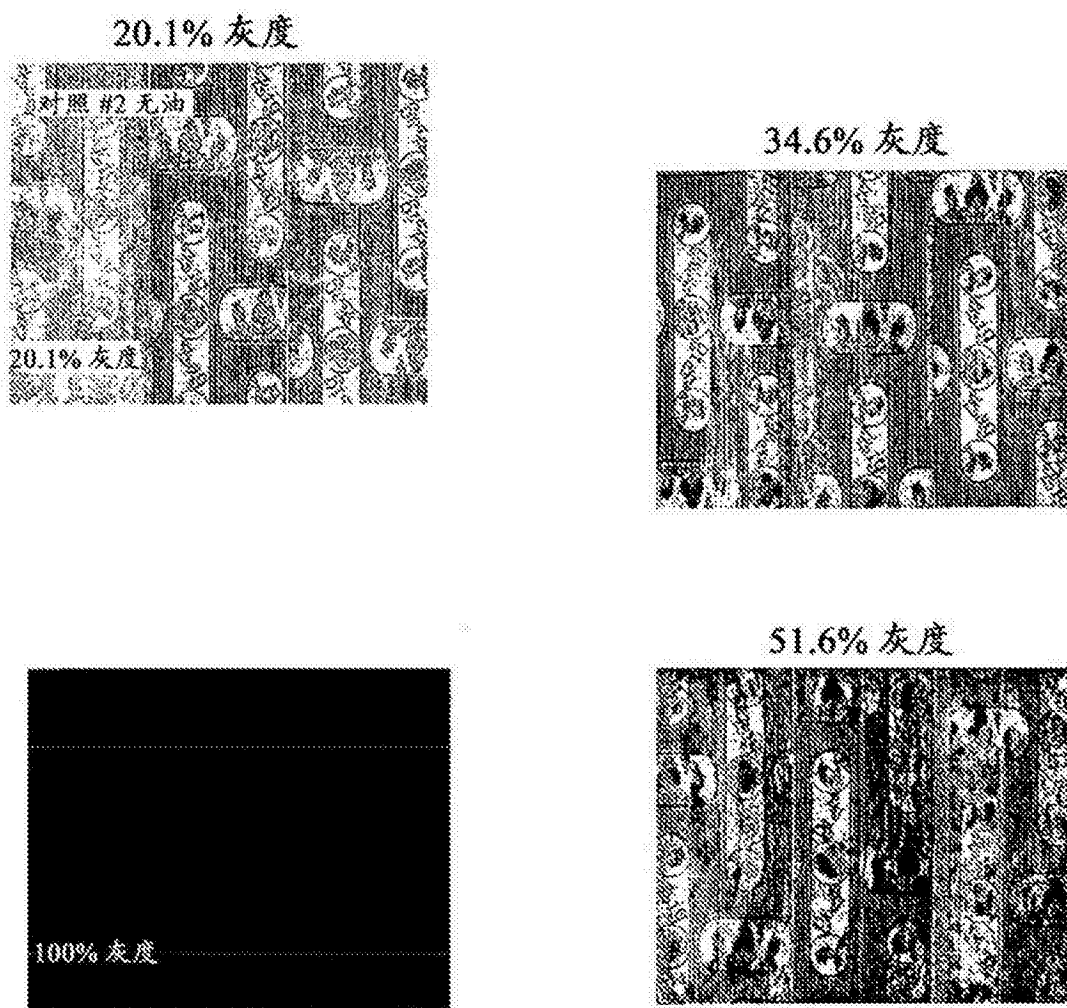


图 2