



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103328564 B

(45)授权公告日 2016.08.24

(21)申请号 201080071086.7

(22)申请日 2010.11.24

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2013.07.12

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/CN2010/079063 2010.11.24

(87)PCT国际申请的公布数据
W02012/068727 EN 2012.05.31

(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 陈勇 H·杨 D·H·郭
K·L·沃尔顿

(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 23/10(2006.01)

C08K 5/43(2006.01)

(56)对比文件

US 2010048792 A1,2010.02.25,

US 2010048792 A1,2010.02.25,

CN 1275142 A,2000.11.29,

CN 88102061 A,1988.10.26,

US 2008021137 A1,2008.01.24,

CN 1271371 A,2000.10.25,

审查员 陈力

权利要求书1页 说明书15页 附图1页

(54)发明名称

包括丙烯- α -烯炔共聚物、烯炔嵌段共聚物
和DPO-BSA分子熔体的组合物

(57)摘要

包括(A)丙烯- α -烯炔共聚物、(B)烯炔嵌段
共聚物和(C)DPO-BSA分子熔体(MM)的组合物可
用于制备人造革多层结构的顶皮层。

1. 一种组合物,其包括(A)丙烯- α -烯烃共聚物、(B)烯烃嵌段共聚物和(C)DPO-BSA分子熔体。

2. 权利要求1的组合物,其中所述丙烯- α -烯烃共聚物占该组合物的20-90wt%,所述烯烃嵌段共聚物占该组合物的20-90wt%,其中所述组合物的总重量为100wt%。

3. 前述权利要求任一项的组合物,其中DPO-BSA分子熔体占该组合物的至少300百万分率(ppm)。

4. 权利要求3的组合物,其中DPO-BSA分子熔体包括偶联剂和抗氧化剂,偶联剂与抗氧化剂的摩尔比为1:10-10:1。

5. 权利要求3的组合物,进一步包括苯乙烯类嵌段互聚物、均匀支化的乙烯/ α -烯烃互聚物和无规聚丙烯互聚物中的至少一种。

6. 人造革多层结构的顶层,该顶层由前述权利要求任一项的组合物制成。

7. 人造革多层结构,包括由前述权利要求任一项的组合物制成的顶层。

8. 包括如权利要求7所述的人造革多层结构的制品。

9. 制备组合物的方法,该方法包括以下步骤:

A. 干混(1)DPO-BSA分子熔体、(2)丙烯- α -烯烃共聚物、(3)烯烃嵌段共聚物(OBC)和(4)非必要的成分,所述非必要成分选自苯乙烯类嵌段互聚物、均匀支化的乙烯/ α -烯烃互聚物和无规聚丙烯互聚物;

B. 在丙烯- α -烯烃共聚物和OBC熔融但DPO-BSA分子熔体未被活化的温度下混配(A)的干共混物;和

C. 使DPO-BSA分子熔体活化,从而引发丙烯- α -烯烃共聚物和OBC的偶联/交联。

10. 权利要求9的方法,其中(A)的干共混物在130-150°C的温度混配,且DPO-BSA分子熔体在超过150°C的温度被活化。

11. 权利要求9的方法,其中所述丙烯- α -烯烃共聚物为丙烯-乙烯共聚物。

包括丙烯- α -烯烃共聚物、烯烃嵌段共聚物和DPO-BSA分子熔体的组合物

背景技术

[0001] 1. 技术领域

[0002] 本发明涉及人造革。在一个方面中,本发明涉及人造革多层层压物的顶层,在另一方面中,本发明涉及由包括丙烯- α -烯烃共聚物、烯烃嵌段共聚物和DPO-BSA分子熔体的组合物制成的顶层。

[0003] 2. 相关现有技术的描述

[0004] 人造革是多层结构或层压物,典型地包括顶皮层和泡沫体层中的至少一个以及织物底层,典型地包括顶皮层和泡沫体层,泡沫体层夹在织物底层和顶皮层之间。在一些实施方案中,该多层层压物还包括聚氨酯(PU)涂层,其用氯代聚丙烯(PP)底漆粘附到顶层上。

[0005] 典型的目前正在使用的顶层配方的问题是其包括20-50wt%的苯乙烯/乙烯-丁烯/苯乙烯(SEBS)以达到柔性/柔韧性、抗张强度和与PU涂层的结合强度所需的平衡。特别地,对于一些应用(例如时尚包),需要超过50wt%的SEBS达到该柔性/柔韧性(约50-60的肖氏A值)。SEBS的添加显著提高了制成产品的成本,其又阻碍了该产品的成功商业化。而且,对于一些应用(例如家具革),抗磨损性是迫切的需求。

[0006] 人造革工业在开发用于基于聚烯烃应用(尤其是用于时尚包)的廉价顶层配方方面具有持续的兴趣。这些新配方应当达到柔性/柔软性、抗张强度、结合强度、抗磨损性等所需的平衡,而不会牺牲在制造步骤(例如混配、压延和层压)过程中的可加工性。

发明内容

[0007] 在一种实施方案中,本发明是包括(A)丙烯- α -烯烃共聚物;(B)烯烃嵌段共聚物和(C)DPO-BSA分子熔体(MM)的组合物。

[0008] 在一种实施方案中,本发明是人造革多层结构的顶层,该顶层由包括(A)丙烯- α -烯烃共聚物;(B)烯烃嵌段共聚物和(C)DPO-BSA分子熔体(MM)的组合物制成。

[0009] 在一种实施方案中,本发明是人造革多层结构,包括由包括(A)丙烯- α -烯烃共聚物;(B)烯烃嵌段共聚物和(C)DPO-BSA分子熔体(MM)的组合物制成的顶层。

[0010] 在一种实施方案中,本发明是包括人造革多层结构的制品,该多层结构包括由包括(A)丙烯- α -烯烃共聚物;(B)烯烃嵌段共聚物和(C)DPO-BSA分子熔体(MM)的组合物制成的顶层。

[0011] 在一种实施方案中,本发明是制备组合物的方法,该方法包括以下步骤:

[0012] A. 干混(1)DPO-BSA分子熔体(MM)、(2)丙烯- α -烯烃共聚物、(3)烯烃嵌段共聚物(OBC)和(4)非必要的成分;

[0013] B. 在例如130-150°C的温度下混配(A)的干共混物,在该温度下丙烯- α -烯烃共聚物和OBC熔融但MM未被活化;和

[0014] C. 使MM活化,例如通过将(B)的经混配的共混物的温度提高到180°C或更高以引发丙烯- α -烯烃共聚物和OBC的偶联/交联。

[0015] 在一种实施方案中,该混配是在密闭式混合机中进行的。在一种实施方案中,该混配是在挤出机中进行的,该混配和挤出发生在分子熔体被活化之前。在该实施方案中,在挤出之后通过将挤出的组合物暴露于更高的温度(例如如果挤出的组合物经过发泡那么就在发泡步骤过程中)而将分子熔体活化。

[0016] 该DPO-BSA分子熔体(MM)是偶联剂,在特定温度下会被引发产生丙烯- α -烯烃共聚物和OBC的有效偶联/交联。本发明的组合物通常包括至少300ppm的DPO-BSA,其与在所有其它方面都相同只是不含DPO-BSA MM的产品相比,提高了具有可接受的柔性/柔软性和结合强度的产品的抗张强度、抗撕强度和抗磨损性。本发明的配方/方法提供了成本有效的组合物,同时不会对该组合物在人造革产品的制造中包括的混配/压延和层压方法过程中的可加工性带来任何显著的不利影响。

附图说明

[0017] 图1A是三层结构或层压人造革的一种实施方案的横截面示意图示例。

[0018] 图1B是五层结构或层压人造革的一种实施方案的横截面示意图示例。

具体实施方式

[0019] 定义

[0020] 除非有相反的指示,上下文中暗含或现有技术中的惯常手段,所有份数和百分比都以重量计,所有试验方法都是本发明申请日时现有的。为了美国专利实践,任何引用的专利、专利申请或公开文件的内容都通过参考整体引入(或其等效美国版本如此通过参考引入),尤其是与定义(引入程度以不与本发明中特别提供的任何定义相抵触为限)和现有技术的公知常识有关的内容

[0021] 本发明中的数值范围是近似的,因此除非另外指出,都可以包括范围之外的数值。数值范围包括上下限值之间(且包括上下限制)以一个单位递增的所有数值,条件是在任意上下限制之间存在至少两个单位的分隔。作为实例,如果组成、物理或其他性质(例如厚度等)为100-1,000,那么明确列举了所有单一数值(100、101、102等)和子范围(例如100-144、155-170、197-200等)。对于包含小于1的数值或包含大于1的分数(例如1.1、1.5等)的范围,一个单位适当时被认为是0.0001、0.001、0.01或0.1。这些仅是所要特别表示的实例,在列出的最小值和最大值之间的数值的任何可能的组合都被认为在本发明中明确指出。在本发明中提供的数值范围尤其用于顶层组合物中组分的相对含量、层厚度、方法温度范围等。

[0022] “聚合物”表示由相同或不同类型的单体聚合而成的化合物。一般性术语聚合物因此包括术语均聚物(通常用于表示仅由一种类型的单体制成的聚合物)和下面定义的术语互聚物。

[0023] “互聚物”和类似的术语表示由至少两种不同类型的单体聚合而成的聚合物。互聚物表示由两种不同类型单体制成的聚合物和由多于两种不同类型的单体制成的聚合物,例如共聚物、三元共聚物、四元共聚物等。

[0024] “层”和类似的术语表示伸展开并覆盖表面的化合物、聚合物或组合物的单一厚度涂层。

[0025] “多层结构”和类似的术语表示包括两个或多个层的结构。本发明的多层结构包括

织物底层以及顶皮层和泡沫体层中的至少一层,典型地包括顶皮层和泡沫体层,泡沫体层夹在织物底层和顶皮层之间。非必要地但典型地,该多层结构还包括底漆层和顶涂层中的至少一层,底漆层夹在皮层和顶涂层之间。各层包括上下表面,典型地且优选地,顶皮层的下表面与中间泡沫体层的上表面接触,中间泡沫体层的下表面与织物底层的上表面接触。如果存在非必要的底漆层和顶涂层,那么底漆层的下表面与顶皮层的上表面接触,底漆层的上表面与顶涂层的下表面接触。“接触”表示在两个表面之间不存在中间层(例如粘合剂层)。

[0026] “平面表面”、“表面”、“上表面”、“下表面”和类似的术语用于和“边缘表面”区分。如果形状或构型为矩形,那么层将包括被四个边缘表面(两对对置的边缘表面,各对与另一对直角正交)连接的两个对置的表面。如果构型为圆形,那么该层将包括被一个连续的边缘表面连接的两个对置的表面。该多层结构能够具有任意尺寸和形状,同样地,该平面表面和边缘表面也能如此,例如薄的或厚的、多边形的或圆形的、平坦的或波纹状的,等等。

[0027] “压延”和类似的术语在本发明的内容中表示其中通过将熔融的聚合物通过一系列辊以将该聚合物熔合、变平和光滑化制成薄片或薄膜而将熔融聚合物转化为片材的机械方法。

[0028] “层压”和类似的术语表示其中将薄膜(典型地是塑料或类似材料的)施加到能够是另一薄膜的基体上的方法。该薄膜能够在使用或不使用粘合剂的情况下施加到该基体上。如果不使用粘合剂,那么能够将该薄膜和/或基体加热以实现热或熔融层压。层压物是层压方法的产物,这些产物是多层的,即其包括至少两个层:相接触的薄膜层和基础或基体层。

[0029] “无纺布物”和类似的术语表示由长纤维通过化学、机械、热或溶剂处理结合在一起制成的织物或类似材料。该术语用于表示非编织或针织的织物,例如毡。

[0030] “纺粘织物”和类似的术语表示通过将挤出的纺成细丝以均匀的无规方式沉积到收集带上然后粘合该纤维而制成的织物或类似材料。

[0031] “泡沫体”和类似的术语表示通过将很多气泡捕集在液体或固体中形成的物质。

[0032] “抗氧化剂”表示能够用于使在聚合物的加工过程中能够发生的氧化最小化的各种类型或种类的化合物。该术语还包括抗氧化剂的化学衍生物,包括烃基。该术语进一步包括在与偶联剂(改性剂)适当组合时相互反应生成与单独的偶联剂或改性剂相比呈现出改进的拉曼光谱的络合物的化合物,如后面在抗氧化剂的描述中所述。

[0033] “改性剂”表示包含能够生成能够与聚合物链反应的碳烯(carbene)或氮烯(nitrene)基团的反应性基团的化合物。

[0034] “氮烯基团”表示具有结构R-N的化合物,其中N是能够通过插入聚合物链的脂肪族和/或芳香族的CH、CH₂或CH₃的碳氢键中而与聚合物链反应的氮。认为最优选用于插入碳氢键中的氮具有两个未共享电子对。R可以是不会对插入上述碳氢键中的氮产生不利影响的任何原子。

[0035] “碳烯基团”表示具有结构R-C-R'的化合物,其中C是能够通过插入聚合物链的脂肪族和/或芳香族的CH、CH₂或CH₃的碳氢键中而与聚合物链反应的碳。认为最优选用于插入碳氢键中的碳具有一个未共享电子对。R和R'独立地是不会对插入上述碳氢键中的碳产生不利影响的任何原子。

[0036] 多层结构

[0037] 图1A是三层结构10A的示意图,其中顶皮层11在中间泡沫体层12之上并与其接触,中间泡沫体层12在织物底层13之上并与其接触。各层包括两个相对的表面:顶皮层11的上表面11a和下表面11b;中间泡沫体层12的上表面12a和下表面12b;织物底层13的上表面13a和下表面13b。下表面11b与上表面12a接触,下表面12b与上表面13a接触。上表面11a和下表面13b对环境开放(即暴露)或非必要地与另一结构的表面接触。各层的厚度能够根据需要变化,结构的总厚度也能够如此。通常该顶皮层的厚度为0.05-3(更通常地0.08-2,甚至更通常地0.1-1)毫米(mm),中间泡沫体层的厚度为0.05-3(更通常地0.08-2.5,甚至更通常地0.1-2)毫米(mm),织物底层的厚度为0.5-3(更通常地0.08-2.5,甚至更通常地0.1-2)毫米(mm)。总结构厚度典型地为0.15-9(更通常地0.24-7,甚至更通常地0.3-5)毫米(mm)。

[0038] 图1B是五层结构10B的示意图,其中非必要的底漆层14在三层结构10A的顶皮层11之上并与其接触,非必要的顶涂层15在该底漆层14之上并与其接触。各非必要的层包括两个相对的表面:非必要的顶涂层15的上表面15a和下表面15b;非必要的底漆层14的上表面14a和下表面14b。下表面15b与上表面14a接触,下表面14b与上表面11a接触。在该实施方案中,上表面15a和下表面13b暴露于环境或者非必要地与另一结构的表面接触。各层的厚度能够根据需要变化,非必要的顶涂层的厚度典型地为0.1-100(更通常地1-50,甚至更通常地3-10)微米(μm),非必要的底漆层的厚度典型地为0.1-100(更通常地1-50,甚至更通常地3-10) μm 。同样地,典型的三层结构的厚度能够宽泛地变化,但典型地为0.15-9(更通常地0.24-7,甚至更通常地0.3-5)mm(非必要的顶涂层和底漆层为总的(五层)结构的厚度增加非常少)。顶涂层的厚度典型地小于顶皮层的厚度。

[0039] 本发明的多层结构典型地是通过以任意顺序将一个层层压到另一层上而制成的,即将顶皮层层压到织物底层上,或者将泡沫体层层压到织物底层上,然后非必要地将顶皮层层压到泡沫体层上;或者将顶皮层层压到中间泡沫体层上,然后将织物底层层压到中间泡沫体层上;或者将顶皮层和织物底层同时层压到中间泡沫体层上。如果该多层结构还包括非必要的底漆层和顶涂层,那么其通常但不必然在将顶皮层、中间泡沫体层和织物底层压到彼此上之后再施用。典型地,将底漆层辊涂到顶皮层的上表面上,然后将顶涂料涂覆到底漆层上。该多层结构(例如分别为图1A和1B中的结构10A和10B)是非粘合剂结构,或者换言之,其在任何层之间都不包含粘合剂层,即在泡沫体层和顶皮层之间并与其接触处没有粘合剂,或者在泡沫体层和织物底层之间并与其接触处没有粘合剂;或者在顶皮层和织物底层之间并与其接触处没有粘合剂。

[0040] 顶皮层

[0041] 顶皮层(图1A和1B中的层11)是由包括(A)丙烯- α -烯炔互聚物(优选丙烯-乙烯共聚物)、(B)烯炔嵌段共聚物(OBC)和(C)DPO-BSA分子熔体(MM)的组合物制成的。非必要地,制备顶皮层的组合物还能够包括以下中的至少一种:(D)苯乙烯类嵌段互聚物、(E)均匀支化的乙烯/ α -烯炔互聚物和(F)无规聚丙烯互聚物。顶皮层能够包括单一的丙烯/ α -烯炔互聚物或两种或更多种丙烯/ α -烯炔互聚物的共混物。同样地,各烯炔嵌段共聚物和非必要的互聚物都能够以纯态存在或作为两种或更多种互聚物的共混物存在。顶皮层还能够包括一种或多种非必要的添加剂,例如加工助剂、增补剂、封端剂、颜料和/或染料、抗氧化剂、紫外稳定剂或吸收剂、阻燃剂、填料(例如滑石、碳酸钙)等。

[0042] 顶皮层典型地包括至少10(更典型地至少20,甚至更典型地至少30)wt%的丙烯/ α -烯烃互聚物。顶涂层中丙烯/ α -烯烃互聚物的最大含量不超过90(更典型地不超过80,甚至更典型地不超过70)wt%。

[0043] 顶皮层典型地包括至少10(更典型地至少20,甚至更典型地至少30)wt%的OBC。顶涂层中OBC的最大含量不超过90(更典型地不超过80,甚至更典型地不超过70)wt%。

[0044] 如果存在,(D)苯乙烯类嵌段互聚物、(E)均匀支化的乙烯/ α -烯烃互聚物和(F)无规聚丙烯互聚物在顶皮层中的总含量典型地为至少10(更典型地至少20,甚至更典型地至少30)wt%。如果存在,(D)苯乙烯类嵌段互聚物、(E)均匀支化的乙烯/ α -烯烃互聚物和(F)无规聚丙烯互聚物在顶皮层中的最大总含量典型地不超过60(更典型地不超过30,甚至更典型地不超过20)wt%。

[0045] 如果存在,顶皮层中存在的非必要的添加剂的总含量典型地大于0(更典型地至少1,甚至更典型地至少2)树脂百分数(phr)。如果存在,顶皮层中存在的非必要的添加剂的总含量典型地不超过15(更典型地不超过10,甚至更典型地不超过5)phr。

[0046] 如果存在,顶皮层中非必要的填料的总含量典型地大于0(更典型地至少为3,甚至更典型地至少10)wt%。如果存在,顶皮层中非必要的添加剂的总含量典型地不超过60(更典型地不超过40,甚至更典型地不超过20)wt%。

[0047] 丙烯- α -烯烃互聚物

[0048] 制备顶皮层的组合物的一种基础聚合物是丙烯/ α -烯烃互聚物,典型地且优选是丙烯- α -烯烃共聚物,其特征为具有基本上全同立构的丙烯序列。“基本上全同立构的丙烯序列”表示该序列具有大于0.85(在替代方式中大于0.90,在另一替代方式中大于0.92,在另一替代方式中大于0.93)的由 ^{13}C NMR测得的全同立构三元组(mm)。全同立构三元组是现有技术中公知的,且例如描述于USP5,504,172和国际公开号W0 00/01745中,其表示由 ^{13}C NMR光谱法测得的共聚物分子链中三元组单元方面的全同立构序列。

[0049] 丙烯/ α -烯烃互聚物可以具有在0.1-500克/10分钟(g/10min)的依照ASTM D-1238 (230°C/2.16Kg)测得的熔融流速。0.1-500g/10min内的所有单一数值和子范围都包括并公开在本文中,例如该熔融流速能够从0.1g/10min、0.2g/10min或0.5g/10min的下限到500g/10min、200g/10min、100g/10min或25g/10min的上限。例如,该丙烯/ α -烯烃共聚物可以具有在0.1-200g/10min范围内的熔融流速;或者在替代方案中,该丙烯/ α -烯烃共聚物可以具有在0.2-100g/10min范围内的熔融流速;或者在替代方案中,该丙烯/ α -烯烃共聚物可以具有在0.2-50g/10min范围内的熔融流速;或者在替代方案中,该丙烯/ α -烯烃共聚物可以具有在0.5-50g/10min范围内的熔融流速;或者在替代方案中,该丙烯/ α -烯烃共聚物可以具有在1-50g/10min范围内的熔融流速;或者在替代方案中,该丙烯/ α -烯烃共聚物可以具有在1-40g/10min范围内的熔融流速;或者在替代方案中,该丙烯/ α -烯烃互聚物可以具有在1-30g/10min范围内的熔融流速。

[0050] 丙烯/ α -烯烃互聚物具有在从至少1wt%(熔化热(Hf)为至少2焦耳/克(J/g))到30wt%(Hf小于50J/g)的结晶度。1wt%(Hf至少2J/g)-30wt%(Hf小于50J/g)2J/g的Hf)内的所有单一数值和子范围都包括并公开在本文中,例如该结晶度能够从1wt%(Hf至少2J/g)、2.5wt%(Hf至少4J/g)或3wt%(Hf至少5J/g)的下限到30wt%(Hf小于50J/g)、24wt%(Hf小于40J/g)、15wt%(Hf小于24.8J/g)或7wt%(Hf小于11J/g)的上限。例如,该丙烯/ α -烯烃共聚物

可以具有在至少1wt%(Hf至少2J/g)-24wt%(Hf小于40J/g)范围内的结晶度;或者在替代方案中,该丙烯/ α -烯炔共聚物可以具有在至少1wt%(Hf至少2J/g)-15wt%(Hf小于24.8J/g)范围内的结晶度;或者在替代方案中,该丙烯/ α -烯炔共聚物可以具有在至少1wt%(Hf至少2J/g)-7wt%(Hf小于11J/g)范围内的结晶度;或者在替代方案中,该丙烯/ α -烯炔共聚物可以具有在Hf小于8.3J/g范围内的结晶度。该结晶度时通过如USP 7,199,203中描述的差示扫描量热法(DSC)而测定的。该丙烯/ α -烯炔共聚物包括源自丙烯的单元和源自一种或多种 α -烯炔共聚单体的聚合单元。用于制备该丙烯/ α -烯炔共聚物的共聚单体的实例为C₂和C₄-C₁₀ α -烯炔,例如C₂、C₄、C₆和C₈ α -烯炔。

[0051] 该丙烯/ α -烯炔互聚物包括1-40wt%的一种或多种 α -烯炔共聚单体。1-40wt%内的所有单一数值和子范围都包括并公开在本文中,例如该共聚单体含量能够从1wt%、3wt%、4wt%、5wt%、7wt%或9wt%的下限到40wt%、35wt%、30wt%、27wt%、20wt%、15wt%、12wt%或9wt%的上限。例如,该丙烯/ α -烯炔共聚物包括1-35wt%的一种或多种 α -烯炔共聚单体;或者在替代方案中,该丙烯/ α -烯炔共聚物包括1-30wt%的一种或多种 α -烯炔共聚单体;或者在替代方案中,该丙烯/ α -烯炔共聚物包括3-27wt%的一种或多种 α -烯炔共聚单体;或者在替代方案中,该丙烯/ α -烯炔共聚物包括3-20wt%的一种或多种 α -烯炔共聚单体;或者在替代方案中,该丙烯/ α -烯炔共聚物包括3-15wt%的一种或多种 α -烯炔共聚单体。

[0052] 由如USP 7,199,203中描述的差示扫描量热法(DSC)测定,该丙烯/ α -烯炔互聚物具有典型地小于120°C的熔融温度(T_m)和典型地小于70焦耳/克(J/g)的熔化热(Hf)。

[0053] 该丙烯/ α -烯炔互聚物具有3.5或更小或者3.0或更小或者1.8-3.0的分子量分布(NMD),其定义为重均分子量除以数均分子量(M_w/M_n)。

[0054] 该丙烯/ α -烯炔互聚物进一步描述于USP 6,960,635和6,525,157中。该丙烯/ α -烯炔互聚物在市场上可以商品名称VERSIFY获自The Dow Chemical Company或以商品名称VISTAMAXX获自ExxonMobil Chemical Company。

[0055] 在一种实施方案中,该丙烯/ α -烯炔互聚物进一步特征在于包括:(A)60-小于100(优选80-99,更优选85-99)wt%的源自丙烯的单元;和(B)大于0-40(优选1-20,更优选4-16,甚至更优选4-15)wt%的源自乙烯和/或C₄-C₁₀ α -烯炔中至少一种的单元;且包含平均至少0.001(优选平均至少0.005,更优选平均至少0.01)的长链支链/100总碳数。该丙烯/ α -烯炔共聚物中长链支链的最大数量并不关键,但典型地其不超过3长链支链/100总碳数。此处关于丙烯/ α -烯炔共聚物所用的术语长链支链表示比短链支链多至少一个碳的链长,此处关于丙烯/ α -烯炔共聚物所用的术语短链支链表示比共聚单体中碳的数量少两个碳的链长。例如,丙烯/1-辛烯互聚物具有具有长度为至少七个碳的长链支链的主链,但这些主链还具有长度仅为六个碳的短链支链。该丙烯/ α -烯炔共聚物进一步详细描述于美国临时专利申请号60/988,999和国际专利申请号PCT/US08/082599中。

[0056] 烯炔嵌段共聚物(OBC)

[0057] 能够用于本发明的实践中的烯炔嵌段共聚物是多嵌段或链段共聚物。这些是包括优选以线性方式连接的两个或更多种在化学上不同的区域或链段(称作“嵌段”)的聚合物,即包括在聚合烯官能团方面首尾相连而非以悬垂或接枝方式连接的在化学上不同的单元的聚合物。在某些实施方案中,嵌段在以下方面存在差异:其中包括的共聚单体含量或类型、密度、结晶度、可归因于该组合物的聚合物的晶体尺寸、立构规整度(全同立构或间同立

构)的类型或程度、区域规律性或区域不规律性、支化量(包括长链支化或超支化)、均匀性或任何其他化学或物理性质。多嵌段共聚物的特征在于由于共聚物独特的制备方法造成的多分散指数(PDI或 M_w/M_n)的独特分布、嵌段长度分布和/或嵌段数量分布比。更特别地,在连续方法中制备时,该聚合物的实施方案可能具有在约1.7-约8的PDI,在其他实施方案中为约1.7-约3.5,在其他实施方案中为约1.7-约2.5,在其他实施方案中为约1.8-约2.5或约1.8-约2.1。在以间歇或半间歇方法中制备时,该聚合物的实施方案可能具有在约1.0-约2.9的PDI,在其他实施方案中为约1.3-约2.5,在其他实施方案中为约1.4-约2.0,在其他实施方案中为约1.4-约1.8。

[0058] 乙烯/ α -烯烃多嵌段互聚物包括聚合形式的乙烯和一种或多种可共聚的 α -烯烃共聚单体,其特征不在于该两种或更多种聚合单体单元的在化学或物理性质上存在差异的多个(即两个或更多个)嵌段或链段(嵌段互聚物),优选是多嵌段互聚物。在一些实施方案中,该多嵌段互聚物可以以下式呈现:

[0059] (AB) $_n$

[0060] 其中 n 至少为1,优选为大于1的整数,例如2、3、4、5、10、15、20、30、40、50、60、70、80、90、100或更大;“A”表示硬嵌段或链段;“B”表示软嵌段或链段。优选地,A和B以线性方式而非支化或星形方式相连。“硬”链段在一些实施方案中表示其中乙烯含量大于95wt%的聚合单元嵌段,在其他实施方案中大于98wt%。换言之,在硬链段中共聚单体在一些实施方案中少于硬链段总重量的5wt%,在其他实施方案中少于2wt%。在一些实施方案中,硬链段包括全部或基本上全部的乙烯。另一方面,“软”链段表示其中共聚单体含量在一些实施方案中大于软链段总重量的5wt%的聚合单元嵌段,在各种其他实施方案中大于8wt%、大于10wt%或大于15wt%。在一些实施方案中,软链段中共聚单体的含量可以大于20wt%、大于25wt%、大于30wt%、大于35wt%、大于40wt%、大于45wt%、大于50wt%或大于60wt%。

[0061] OBC的熔融指数能够宽泛变化,但由ASTM D1238在190℃和2.16kg测定,其典型地为0.5-10g/10分钟。这种乙烯/ α -烯烃嵌段互聚物在市场上可以商品名称INFUSE获自The Dow Chemical Company。

[0062] DPO-BSA分子熔体(MM)

[0063] DPO-BSA分子熔体及其制备方法是已知的(例如参见WO 2001/083605和USP 7,399,808)。DPO-BSA表示4,4'-氧二苯-磺酰基叠氮。分子熔体(MM)和类似的术语表示偶联剂(改性剂)和抗氧化剂(非必要地还包含其他聚合物添加剂)在室温的至少部分无定形共混物。该偶联剂(改性剂)和抗氧化剂至少部分包含在该共混物的无定形相中。而且,优选该偶联剂(改性剂)和抗氧化剂形成了络合物,其中与形成氮烯基团的基团相关的拉曼光谱与仅偶联剂形成氮烯基团的基团所显示出的拉曼光谱相比发生了移动(参见WO 2001/083605和USP 7,399,808)。

[0064] 分子熔体中偶联剂与抗氧化剂的摩尔比典型地为1:10-10:1,优选1:8-8:1;更优选1:4-4:1。分子熔体的总结晶度通常与偶联剂与抗氧化剂的摩尔比有关。在大多数情况下,调节分子熔体中偶联剂与抗氧化剂的比例以提供具有99重均wt%或更低(更优选小于95重均wt%,进一步更优选小于60重均wt%,更优选小于40重均wt%)的总结晶度(由差示扫描量热法(DSC)测定并如WO 2001/083605的实施例2中所述计算)的分子熔体。在一些情况下,其中特别关心分子熔体的冲击敏感性的那些,分子熔体具有20重均wt%或更低(更优选10重均

wt%或更低,进一步更优选5重均wt%或更低,最优选1重均wt%或更低)的由DSC测得的结晶度。对于由4,4'-氧二苯磺酰基叠氮和四[亚甲基(3,5-二-特丁基-4-羟基氢化肉桂酸酯)]构成的分子熔体,偶联剂与抗氧化剂的摩尔比优选为1:2-4:1。在一些情况中,在分子熔体中可以包括低熔点聚合物添加剂(例如聚乙二醇和/或聚丙二醇)。

[0065] 除了偶联剂和抗氧化剂之外的其他化合物也可以非必要地存在于该分子熔体中。优选地,该其他化合物将不会与偶联剂或抗氧化剂发生不利的反应且将不会显著提高分子熔体的结晶度。然而,在一些情况中,例如在关注分子熔体的阻塞(blocking)的情况中,添加将会提高所得到的分子熔体的结晶度的其他化合物可能是适宜的。该分子熔体中可以非必要地包括低熔点材料(例如聚乙二醇和聚丙二醇)以降低分子熔体的冲击敏感性和/或结晶度。优选地,该分子熔体不包含任何基于亚磷酸酯的化合物(例如基于亚磷酸酯的抗氧化剂),因为相信这些基于亚磷酸酯的化合物会不利地与分子熔体中的偶联剂发生反应(尽管包含+3氧化态的磷的化合物可以以优先量添加到分子熔体中,其不会与偶联剂或改性剂发生不利的反应)。通常,添加到分子熔体中的该其他化合物应当是在聚合方法或聚合物加工方法过程中通常添加剂的聚合物添加剂。

[0066] 该分子熔体可以形成任何方便的形式,固体或液体。分子熔体将通常形成颗粒,其能够用于改性聚合物(例如聚烯烃)的方法中。通常重要的是确保将偶联剂在反应之前或反应过程中适当分散在目标聚合物中。分子熔体颗粒的平均直径优选为3000微米或更小,更优选2000微米或更小。为方便加工和处理,该颗粒优选具有至少200微米的平均直径。

[0067] 该分子熔体可以通过熔融共混偶联剂和抗氧化剂、将偶联剂和抗氧化剂从共同的溶剂中共沉淀或任意其他将会提供至少部分无定形的分子熔体的方法形成。

[0068] 非必要的聚合物

[0069] 苯乙烯类嵌段共聚物

[0070] 适用于本发明中的苯乙烯类嵌段共聚物描述于EP 0 712 892 B1、WO 2004/041538A1、USP6,582,829B1、US2004/0087235A1、US2004/0122408A1、US2004/0122409A1和USP 4,789,699、5,093,422和5,332,613中。

[0071] 通常,适用于本发明中的氢化苯乙烯类嵌段共聚物具有由包含少于20%残余烯不饱和度的饱和共轭二烯烃嵌段(优选饱和的聚丁二烯嵌段)分隔的至少两个单烯基芳烃嵌段(优选两个聚苯乙烯嵌段)。优选的苯乙烯类嵌段共聚物具有线性结构,尽管在一些实施方案中,支化或放射状的聚合物或官能化的嵌段共聚物制备了有用的化合物(在本发明的人造革的制备中胺官能化的苯乙烯类嵌段共聚物通常不受欢迎)。

[0072] 通常,聚苯乙烯-饱和聚丁二烯-聚苯乙烯和聚苯乙烯-饱和聚异戊二烯-聚苯乙烯嵌段共聚物包括具有5,000-35,000数均分子量的聚苯乙烯端部嵌段和具有20,000-170,000数均分子量的饱和聚丁二烯和饱和聚异戊二烯中间嵌段。该饱和聚丁二烯嵌段优选具有35-55%的1,2-构型,饱和聚异戊二烯嵌段优选具有大于85%的1,4-构型。

[0073] 如果该共聚物具有线性结构,苯乙烯类嵌段共聚物的总数均分子量优选为30,000-250,000。这种嵌段共聚物通常具有10wt%-65%(更通常地10wt%-40wt%)的平均聚苯乙烯含量。

[0074] 可用于本发明的某些实施方案中的SEBS(S是苯乙烯,E是乙烯,B是丁烯)和SEPS(P是丙烯)嵌段共聚物可获自Kraton Polymers、Asahi Kasei和Kuraray America。

[0075] 均匀支化的乙烯/ α -烯烃共聚物

[0076] 可用于本发明的实践中的均匀支化的乙烯/ α -烯烃共聚物是用单点催化剂(例如金属茂催化剂或受限几何形状催化剂)制备的,且通常具有小于105(优选小于90,更优选小于85,甚至更优选小于80,甚至更优选小于75) $^{\circ}$ C的熔点。该熔点是通过例如USP 5,783,638中描述的差示扫描量热法(DSC)测定的。这种具有低熔点的乙烯/ α -烯烃共聚物通常表现出可用于本发明的人造革的制造中所需的柔性和热塑性性质。

[0077] α -烯烃优选是 C_{3-20} 的线性、支化或环状 α -烯烃。 C_{3-20} α -烯烃的实例包括丙烯、1-丁烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯、1-辛烯、1-癸烯、1-十二碳烯、1-十四碳烯、1-十六碳烯和1-十八碳烯。 α -烯烃还能够包含环状结构,例如环己烷或环戊烷,得到例如3-环己基-1-丙烯(烯丙基环己烷)和乙烯基环己烷的 α -烯烃。尽管在该术语的典型含义中不属于 α -烯烃,但对于本发明的目的,某些环状烯烃(例如降冰片烯和相关烯烃)也是 α -烯烃,且能够用于代替一些或全部上述 α -烯烃。类似地,苯乙烯及其相关烯烃(例如 α -甲基苯乙烯等)对于本发明的目的也是 α -烯烃。示例的均匀支化的乙烯/ α -烯烃共聚物包括乙烯/丙烯共聚物、乙烯/丁烯共聚物、乙烯/1-己烯共聚物、乙烯/1-辛烯共聚物、乙烯/苯乙烯共聚物等。示例的三元共聚物包括乙烯/丙烯/1-辛烯共聚物、乙烯/丙烯/丁烯共聚物、乙烯/丁烯/1-辛烯共聚物和乙烯/丁烯/苯乙烯共聚物。该共聚物能够是无规的或嵌段的。

[0078] 可用于本发明中的均匀支化的乙烯/ α -烯烃互聚物的更特别的实例包括均匀支化的线性乙烯/ α -烯烃共聚物(例如Mitsui Petrochemicals Company Limited的TAFMER[®]和Exxon Chemical Company的EXACT[®])和均匀支化的基本上呈线性的乙烯/ α -烯烃聚合物(例如可获自The Dow Chemical Company的AFFINITY[™]和ENGAGE[™])。基本上呈线性的乙烯共聚物是特别优选的,且更详细地描述于USP 5,272,236、5,278,272和5,986,028中。这些互聚物的共混物也能够用于本发明的实践中。在本发明的内容中,均匀支化的乙烯/ α -烯烃互聚物不是烯烃嵌段共聚物。

[0079] 无规聚丙烯共聚物

[0080] 无规丙烯聚合物通常包含90或更高摩尔%的源自丙烯的单元。该丙烯共聚物中其余的单元源自至少一种 α -烯烃的单元。在本发明的内容中,无规聚丙烯共聚物不是丙烯/ α -烯烃互聚物。

[0081] 丙烯共聚物的 α -烯烃组分优选是乙烯(对于本发明的目的,其被认为是 α -烯烃)或 C_{4-20} 的线性、支化或环状 α -烯烃。 C_{4-20} α -烯烃的实例包括1-丁烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯、1-辛烯、1-癸烯、1-十二碳烯、1-十四碳烯、1-十六碳烯和1-十八碳烯。 α -烯烃还能够包含环状结构,例如环己烷或环戊烷,得到例如3-环己基-1-丙烯(烯丙基环己烷)和乙烯基环己烷的 α -烯烃。尽管在该术语的典型含义中不属于 α -烯烃,但对于本发明的目的,某些环状烯烃(例如降冰片烯和相关烯烃,特别是5-亚乙基-2-降冰片烯)也是 α -烯烃,且能够用于代替一些或全部上述 α -烯烃。类似地,苯乙烯及其相关烯烃(例如 α -甲基苯乙烯等)对于本发明的目的也是 α -烯烃。示例的无规丙烯共聚物包括但不限于:丙烯/乙烯、丙烯/1-丁烯、丙烯/1-己烯、丙烯/1-辛烯等。示例的三元共聚物包括乙烯/丙烯/1-辛烯、乙烯/丙烯/1-丁烯和乙烯/丙烯/二烯烃单体(EPDM)。

[0082] 在一种实施方案中,该无规聚丙烯共聚物具有大于丙烯/ α -烯烃共聚物的由差示扫描量热法(DSC)测定的熔融温度(T_m)。一种用于测定无规聚丙烯共聚物和丙烯/ α -烯烃共

聚物的熔融温度的可接受的DSC程序描述于USP 7,199,203中。在一种实施方案中,该无规聚丙烯共聚物具有大于120℃的 T_m 和/或大于70J/g的熔化热(两者都由DSC测定),且优选地而非必需地是经济格勒-纳塔催化制备的。

[0083] 泡沫体层

[0084] 该泡沫体或中间泡沫体层(图1A和1B中的层12)典型地也包括丙烯/ α -烯烃共聚物(优选丙烯/乙烯共聚物)和以下中的至少一种:(i)苯乙烯类嵌段共聚物;(ii)均匀支化的乙烯/ α -烯烃共聚物;(iii)烯烃嵌段共聚物和(iv)无规聚丙烯共聚物。在某些实施方案中,该中间泡沫体层包括丙烯/ α -烯烃共聚物和组分(i)-(iv)中至少两种、三种或全部四种。该中间泡沫体层能够仅包括单一的丙烯/ α -烯烃共聚物或包括两种或更多种丙烯/ α -烯烃共聚物的共混物。类似地,(i)苯乙烯类嵌段共聚物、(ii)均匀支化的乙烯/ α -烯烃共聚物、(iii)烯烃嵌段共聚物和(iv)无规聚丙烯共聚物各自能够以纯态存在或作为两种或更多种共聚物的共混物存在。该中间泡沫体层还将包括发泡剂分解产生的气体和任意未反应的残余的发泡剂。该中间泡沫体层还能够包括一种或多种非必要的添加剂,例如加工助剂、增补剂、封端剂、颜料和/或染料、抗氧化剂、紫外稳定剂和/或吸收剂、阻燃剂、填料(例如滑石、碳酸钙)等。

[0085] 中间泡沫体层通常包括至少30(更通常至少40,甚至更通常至少50)wt%的丙烯/ α -烯烃共聚物。中间泡沫体层中丙烯/ α -烯烃共聚物的最高含量通常不超过90(更通常不超过80,甚至更通常70)wt%。除了可归因于发泡过程的气体和副产物之外,中间泡沫体层的组成能够与顶皮层相同。

[0086] 中间泡沫体层中(i)苯乙烯类嵌段共聚物、(ii)均匀支化的乙烯/ α -烯烃共聚物、(iii)烯烃嵌段共聚物和(iv)无规聚丙烯共聚物的总含量通常为至少10(更通常至少20,甚至更通常至少30)wt%。中间泡沫体层中(i)苯乙烯类嵌段共聚物、(ii)均匀支化的乙烯/ α -烯烃共聚物、(iii)烯烃嵌段共聚物和(iv)无规聚丙烯共聚物的最高总含量通常不超过70(更通常不超过60,甚至更通常不超过50)wt%。

[0087] 通常,将发泡剂以0.1-30(优选1-20,更优选2-10)phr的量添加到待发泡的树脂组合物中。发泡剂通常在充分抑制其活化的压力下加入该熔体流中,即在添加发泡剂以及随后处理该组合物直至该流准备发泡之前的过程中充分抑制该熔体流发泡。

[0088] 如果存在,泡沫体层中非必要的添加剂的总含量通常大于0(更通常至少为1,甚至更通常至少2)phr。如果存在,泡沫体层中非必要的添加剂的总含量不超过10(更通常不超过7,甚至更通常不超过5)phr。

[0089] 如果存在,泡沫体层中非必要的填料的总含量通常大于0(更通常至少为5,甚至更通常至少10)wt%。如果存在,泡沫体层中非必要的填料的总含量通常不超过60(更通常不超过40,甚至更通常不超过20)wt%。

[0090] 该泡沫体层通常是通过在任何常规的混合设备(例如Banbury捏合机或任意适合的挤出机)中在一定条件下将各组分彼此共混或混配一定时间产生至少基本上均匀的混合物、使用常规设备和条件压延该混合物以形成片材;然后使用常规层压设备和条件将该片材层压在顶涂层和/或织物底层上。直至在将其层压到顶涂层和织物底层中至少之一上,优选直至将其层压到这两层上(如果是三层或更多层的结构)之后该泡沫体层通常才经受发泡条件。该发泡条件使得在整个层中形成非常微细的规则孔。典型的发泡条件包括220℃或

更高的炉温和20-120秒的炉内滞留时间。泡沫体效率(即膨胀体积与原始未膨胀体积之比)以厚度比计,通常为50-350(更通常150-250)%。该片材具有5-90千克力/平方厘米(kgf/cm²)的抗张强度、100-1000%的伸长率和5-50kgf/cm的抗撕强度。

[0091] 织物底层

[0092] 织物底层包括柔性聚合物材料,其能够是纺织的、无纺的、针织的、平纺的、纺粘的等,且其能够包括天然和/或合成纤维。在一种实施方案中,该织物层是重量为100-500(更通常150-400,甚至更通常200-350)克/平方米(g/m²)的无纺的聚合物纺粘材料。能够用于本发明的实践中的织物包括但不限于:棉、丝和各种基于聚烯烃(例如聚乙烯、聚丙烯等)、尼龙、聚酯、聚氨酯(例如氨纶(spandex)材料)等的合成材料。在一种实施方案中,优选的织物是由聚酯、聚乙烯或聚丙烯制成的。该织物能够经过或不经过层压前处理,例如电晕表面处理、浸渍等,最终将该泡沫体或顶皮层热层压到其上。

[0093] 发泡剂

[0094] 大部分任何已知的发泡剂(也称作起泡剂或膨胀剂)都能够使用,包括气态材料、挥发性液体和分解成气体和其他副产物的化学试剂。代表性的发泡剂包括但不限于:氮气、二氧化碳、空气、氯甲烷、氯乙烷、戊烷、异戊烷、全氟甲烷、氯三氟甲烷、二氯二氟甲烷、三氯一氟甲烷、全氟乙烷、1-氯-1,1-二氟乙烷、氯五氟乙烷、二氯四氟乙烷、三氯三氟乙烷、全氟丙烷、氯七氟丙烷、二氯六氟丙烷、全氟丁烷、氯九氟丁烷、全氟环丁烷、偶氮二酰胺(ADCA)、偶氮二异丁腈、苯磺酰肼、4,4-氧苯磺酰基氨基脲、对甲苯磺酰基氨基脲、偶氮二羧酸钡、N,N'-二甲基-N,N'-二亚硝基对苯二亚甲酰胺和三胍基三嗪。目前ADCA是优选的发泡剂。

[0095] 添加剂

[0096] 顶皮层和中间泡沫体层可以包含添加剂,包括但不限于:抗氧化剂、固化剂、交联助剂、辅助剂和抑制剂、加工助剂、紫外吸收剂或稳定剂、抗静电剂、成核剂、滑爽剂、增塑剂、润滑剂、粘度控制剂、增粘剂、抗粘连剂、表面活性剂、增量油、除酸剂和金属减活剂。基于组合物的重量,添加剂的用量能够在0.01wt%或更小到10wt%或更高的范围内。

[0097] 在一种实施方案中,该组合物包括大于0-40wt%或大于0-30wt%或大于0-20wt%的石蜡油。在一种实施方案中,该组合物包括大于0-2wt%或0.1-2wt%或大于0-0.1wt%的加工助剂(例如硬脂酸酯)、抗氧化剂和紫外稳定剂的各种或组合。在一种实施方案中,该组合物包括石蜡油与加工助剂、抗氧化剂和紫外稳定剂中的一种或多种的组合。

[0098] 填料

[0099] 填料的实例包括但不限于:粘土、沉淀二氧化硅和硅酸盐、锻制二氧化硅、碳酸钙、矿物粉、具有大于10纳米的算术平均粒径的炭黑和各种已知的阻燃剂(特别是不含卤素的阻燃剂)。基于该层或整个组合物的重量,填料的用量能够在大于0到50wt%或更高的范围内。在一种实施方案中,该组合物包括大于0-30wt%或大于0-20wt%或大于0-10wt%的填料(通常是滑石、碳酸钙或二氧化钛中的一种或多种)。在一种实施方案中,该组合物包括填料与石蜡油、加工助剂、抗氧化剂和紫外稳定剂中的一种或多种的组合

[0100] 压延方法

[0101] 本发明的多层结构能够使用与基于PVC的革所用相同的常规压延和层压方法制备,在设备投资方面这是一个优点。基于丙烯-乙烯的树脂能够容易地用于该方法中,因为其对辊表面的粘性与其他基于乙烯/丙烯的共聚物相比是小的。丙烯-乙烯共聚物固有的玻

璃态转变温度与具有高弹性模量和粘性的乙烯/ α -烯烃共聚物相比较。而且,其熔融张力使其容易层压、压纹和取出。

[0102] 压延方法中的一个重要因素是优化辊压成板(roll-banking)条件,其是本领域技术人员公知的条件。这代表了树脂的良好熔融混合。使用高的熔融拉伸需要高分子量的树脂,但高分子量的树脂并不容易在辊混合中熔化。对于良好的成板(banking)条件,需要在熔融拉伸和熔融熔炼之间的平衡。

[0103] 三层产品包括织物背衬、基于聚烯烃的发泡层和基于聚烯烃的顶层,后者非必要地涂覆有底漆和该底漆具有顶涂层。顶皮层和中间泡沫体层是由压延方法制备的,然后将其按任何方便地顺序层压到彼此和织物底层上。通常在层压之后在通常保持在220°C或更高的炉中进行发泡30-120秒。然后将非必要的底漆和PU顶涂层施加到该层压的三层结构的顶皮层上。

[0104] 特别实施方案

[0105] 材料

[0106] 丙烯-乙烯共聚物:密度0.870g/cm³(ASTM D792);MFR 2.0g/10min(ASTM D1238, 230°C/2.16Kg);肖氏A=81(ASTM D2240, 10s);可以商标VERSIFY™2400获自The Dow Chemical Company。

[0107] OBC:密度0.868g/cm³(ASTM D792);MFR 0.5g/10min(ASTM D1238, 190°C/2.16Kg);肖氏A=45(ASTM D2240, 10s)。其是通过与在市场上可以商品名称INFUSE获自The DOW Chemical Company的产品的制备基本上相同的方法制备的(参见Daniel J.Arriola等,Catalytic Production of Olefin Block Copolymers via Chain Shuttling Polymerization,SCIENCE,Vol 312,5 May 2006,通过参考将其引入此处)。

[0108] DPO-BSA分子熔体:可获自The Dow Chemical Company,具有约25wt%的BSA(4,4'-氧二苯-苯磺酰基叠氮)和约75wt%的IRGANOX™ 3114(1,3,5-三(3,5-二-特丁基-4-羟基苯甲基)-1,3,5-三嗪-2,4,6(1H,3H,5H)-三酮)。

[0109] 矿物油:Hydrobrite™ 550,获自Sonneborn。

[0110] 滑石:获自Specialty Minerals Inc。

[0111] 硬脂酸锌(ZnSt):获自SONGWON Chemical。

[0112] IRGANOX™ 3114(1,3,5-三(3,5-二-特丁基-4-羟基苯甲基)-1,3,5-三嗪-2,4,6(1H,3H,5H)-三酮):获自BASF。

[0113] IRGAFOS™ 168(三(2,4-二-(特)-二苯基丁基)亚磷酸酯):获自BASF。

[0114] TINUVIN™ 622(丁二酸二甲基酯,与4-羟基-2,2,6,6-四甲基-1-哌啶乙醇的聚合物);获自BASF。

[0115] 样品制备和试验

[0116] 使用以下程序制备实施例的样品:

[0117] 1.将MM研磨成细粉。

[0118] 2.将MM粉末(300ppm-3000ppm DPO-BSA)和其他成分一起添加到聚合物颗粒中并充分翻滚。

[0119] 3.通过使用Haake混合机(Polylab OS Rheo Drive 7)在约140°C以60rpm的转子速度(防止BSA反应)混合5分钟制备混合物,然后冷却到室温。

[0120] 4. 将该混合物在140℃压缩模制3分钟制成1mm的片材,然后将温度逐渐升高直到220℃持续1分钟,并逐渐降低到室温。

[0121] 5. 对经压缩模制的片材进行机械试验。

[0122] 依照表1中所列的配方制备本发明的和对比的混合物。

[0123] 试验方法列在表2中。

[0124] 配制的混合物的试验结果报道在表3中。

[0125] 表1

[0126] 人造革顶层的配制混合物

[0127]

	PE 共聚物	OBC	矿物油	DPO-B SA	滑石	ZnSt	Irgano x 3114	Irgafos 168	Tinuvin 622
实施例	wt%	wt%	wt%	ppm	phr	phr	phr	phr	phr
CE-1	30	70	0	0	3.0	0.4	0.2	0.2	0.2
1	30	70	0	1500	3.0	0.4	0.2	0.2	0.2
2	30	70	0	3000	3.0	0.4	0.2	0.2	0.2
CE-2	40	48	12	0	3.0	0.4	0.2	0.2	0.2
3	40	48	12	1500	3.0	0.4	0.2	0.2	0.2
4	40	48	12	3000	3.0	0.4	0.2	0.2	0.2
CE-3	40	35	25	0	3.0	0.4	0.2	0.2	0.2
5	40	35	25	1500	3.0	0.4	0.2	0.2	0.2
6	40	35	25	3000	3.0	0.4	0.2	0.2	0.2

[0128] CE=对比例

[0129] 表2

[0130] 试验方法

[0131]

性质	单位	方法	试验条件
硬度	肖氏A	ASTM D-2240	10s
MFR	g/10min	ASTM D-1238	230℃/2.16Kg
MI	g/10min	ASTM D-1238	190℃/2.16Kg
抗张强度	MPa	D1708-06A(微拉伸)	500mm/min
极限伸长率	%	D1708-06A(微拉伸)	500mm/min
抗张模量,100%正割	MPa	D1708-06A(微拉伸)	500mm/min
抗张模量,300%正割	MPa	D1708-06A(微拉伸)	500mm/min
抗撕强度	kN/m	ASTM D624, type C	500mm/min
抗磨损性	g	ASTM D-3884	H18,500g,1000循环
粘合强度	Kgf/3cm	ASTM D751	CPP底漆,PU顶涂层
QUV颜色坚牢度	灰度	Nike #G37	24小时,45℃
炉内老化	灰度	ASTM D573+D-2000	120小时,70℃

[0132] 使用双辊磨机通过压延评价可加工性。控制Thermo Scientific双辊磨机的温度

(150-160℃)、辊速度(6-10rpm)和辊间距(0.3-1.0mm)。对于该评价,该混合物应当:(1)在155-160℃不粘辊;(2)具有平滑的成板;(3)容易从辊上取下和(4)制成光滑/有光泽的片材。

[0133] 表3A

[0134] 试验结果

	MFR	硬度 肖氏 A	BK 抗张 强度	BK 伸长 率	模量(正 割 100%)	模量(正 割 300%)
实施例	g/10min		MPa	%	MPa	MPa
CE-1	1.7	52.3	8.15	1063.1	2.04	0.94
1	0.8(固化后)	57.0	11.21	1296.0	2.03	0.97
2	0(固化后)	63.1	11.96	1026.6	2.43	1.41
CE-2	3.7	48.8	7.60	1087.7	1.48	0.74
3	2.8(固化后)	55.5	9.22	1166.7	1.64	0.82
4	0(固化后)	56.4	10.45	1167.3	1.79	0.94
CE-3	9.6	42.4	6.63	1217.9	1.11	0.57
5	8.3(固化后)	42.9	7.05	1211.9	1.19	0.62
6	0.6(固化后)	43.7	8.21	1214.0	1.27	0.70

[0136] 表3B(续)

[0137] 试验结果

	抗撕强度	磨损	粘合性	QUV	炉内老 化
实施例	KN/m	g	Kgf/3cm	灰度	灰度
CE-1	21.3	0.0355	3.5-4.0	5	5
1	23.1	0.0183	3.0-3.5	4-5	5
2	28.4	0.0156	2.5-3.0	4-5	5
CE-2	16.6	0.0651	4.5-5.0	5	5
3	18.9	0.0538	4.0-4.5	4-5	5
4	20.3	0.0515	3.0-3.5	4-5	5
CE-3	12.5	0.0977	4.0-4.5	5	5
5	12.4	0.0773	3.5-4.0	4-5	5
6	16.0	0.0680	2.0-2.5	4-5	5

[0139] 如表1和表3中所示,对比例不包括DPO BSA。对比例1、2和3分别具有0%、12%和25%的油负载量。随着油负载量的提高,化合物的柔性提高(从肖氏A 52.3到42.4),但抗张强度、模量、抗撕强度和抗磨损性都大大降低。

[0140] 对于发明实施例,添加1500ppm或3000ppm的DPO BSA。通过添加偶联剂,抗张强度、抗撕强度和抗磨损性都显著提高。用BSA对聚合物的交联导致肖氏A硬度的提高和粘合强度的降低,但发明实施例提供了平衡的性能,满足时尚包应用的40-60的肖氏A和大于2.5Kgf/

cm³的粘合强度。而且,DPO-BSA的添加对最终混合物的QUV和炉内老化性质具有很少影响或没有影响。发明实施例通过了QUV试验(需要4-5)和炉内老化试验(需要4-5)。所有发明配方都具有良好的混配和压延可加工性,其是在常规PVC压延生产线上制备人造革的先决条件。

[0141] 尽管已经通过之前对优选实施方案的描述以特定的细节描述了本发明,但该细节主要用于示例的目的。在不脱离后附权利要求中所述的本发明的精神和范围的情况下,本领域的技术人员能够进行很多变化和改进。



图1A

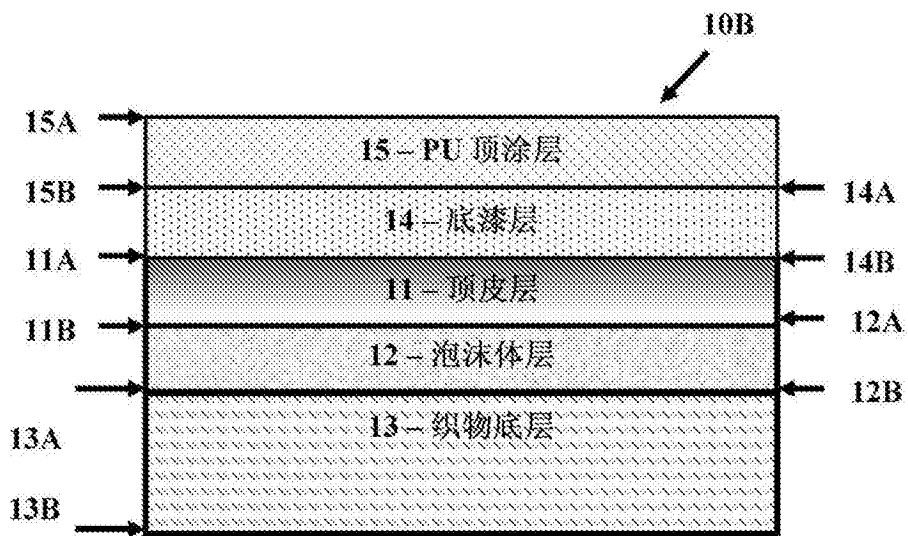


图1B