

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 516 642**

51 Int. Cl.:

C08L 7/02 (2006.01)

C08L 21/02 (2006.01)

C08L 75/04 (2006.01)

A63B 45/00 (2006.01)

B29D 22/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.09.2004 E 04789003 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.08.2014 EP 1664183**

54 Título: **Mezclas de aleaciones de poliuretano y goma de látex**

30 Prioridad:

26.09.2003 US 506665 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

31.10.2014

73 Titular/es:

**INVISTA TECHNOLOGIES S.À.R.L. (100.0%)
Zweigniederlassung St. Gallen,
Kreuzackerstrasse 9
9000 St. Gallen, CH**

72 Inventor/es:

**SANDUSKY, DONALD ALLAN;
CAMPOS, DANIEL y
MCINNIS, EDWIN L.**

74 Agente/Representante:

IZQUIERDO FACES, José

ES 2 516 642 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

Mezclas de aleaciones de poliuretano y goma de látex**Descripción****5 ANTECEDENTES DE LA INVENCION****1. Campo de la invención.**

10 **[0001]** Esta invención se refiere a materiales de barrera que resisten el paso de gases, como el aire, particularmente el utilizado en artículos inflables.

2. Descripción de la técnica relacionada.

15 **[0002]** Algunos materiales, especialmente los utilizados en artículos deportivos inflados, como balones de fútbol, de voleibol y de rugby, muestran propiedades deseables como una alta permeabilidad al aire, una baja resistencia, alta histéresis y características de envejecimiento poco satisfactorias. Estas propiedades no deseadas se asocian a menudo con componentes de caucho modificados, ya sea a partir de cauchos naturales, materiales elastoméricos sintéticos, o mezclas de los mismos. Por ejemplo, los balones de fútbol de estas materias pueden requerir frecuentes reinflados que puede suponer problemas a los usuarios o comerciantes de estos aparatos.

20 **[0003]** La alta histéresis de los componentes utilizados en los balones deportivos es también motivo de preocupación. Durante el uso normal, un balón deportivo sufre una deformación significativa y la remodelación con cada impacto contra el pie de un jugador o de la superficie de juego. Este efecto se ha observado con fotografías de alta velocidad. Cuando la pelota se deforma, la energía mecánica se disipa en forma de calor, lo que aumenta la temperatura del núcleo de goma y reduce la elasticidad de la pelota. Esta pérdida de energía mecánica almacenada también puede dar lugar a una velocidad de recuperación menor del balón deportivo, que en el caso de los balones de fútbol se traduciría en una menor "velocidad de pies".

30 **[0004]** Una solicitud de patente provisional con n° de serie 60/455674, presentada el 18 de marzo de 2003 y también asignada a DuPont describe un proceso para la fabricación de balones inflables con aire, en particular de pelotas de tenis, a partir de formulaciones de poliuretano millable (MPU) y caucho. Aunque no se relaciona con ninguna teoría, se planteó la hipótesis de que la mezcla MPU / caucho forma una "aleación" decisiva para proporcionar propiedades superiores, especialmente propiedades de barrera. Actualmente, se utilizan cauchos de látex para las pelotas de muchos deportes porque son relativamente baratos y tienen propiedades elásticas deseables. Sin embargo, por lo general muestran propiedades de barrera pobres, dando como resultado una mayor pérdida de aire en uso, así como en el almacenamiento de artículos hechos de los mismos.

40 **[0005]** La patente US 5 580 049 describe un látex o poliuretano utilizado para preparar vejigas de fútbol que no se utilizan mezclas de poliuretanos y látex ni se describen valores de permeabilidad.

45 **[0006]** La patente WO 94/05738 describe una mezcla de látex y una dispersión acuosa de poliuretano utilizado como adhesivo para la encuadernación de libros.

50 **[0007]** Por lo tanto, un objetivo deseable ha sido desarrollar un proceso que permita el uso de caucho de látex (u otras composiciones de látex) para la fabricación de artículos como vejigas de balones deportivos, cámaras de aire para bicicletas, y similares, con una baja permeabilidad y otras características se encuentran en los materiales de la aplicación provisional antes mencionada.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

55 **[0008]** Para minimizar estas deficiencias en el rendimiento de los materiales utilizados para limitar la permeabilidad del aire, se han desarrollado formulaciones de materiales especiales que comprenden, preferiblemente, una aleación de elastómero / caucho a base de poliuretano amorfo. Los artículos, por ejemplo pelotas deportivas infladas hechas de estas aleaciones de poliuretanos y cauchos tienen sorprendentemente una baja permeabilidad al aire y una mejor resistencia. Esto permite el aumento de atributos del rendimiento de los balones de fútbol, por ejemplo.

60 **[0009]** Estos balones muestran una disminución significativa de la permeabilidad al aire, en contraste con los balones con vejigas y revestimientos de caucho de látex convencionales, así como el potencial para una mayor resiliencia. Se espera que una mejora similar resulte con otros artículos como pelotas de fútbol americano, pelotas de rugby, baloncesto, voleibol, cámaras de aire de bicicletas, y en una variedad de otras aplicaciones en las que son deseables las propiedades esperadas de los materiales de la invención y en las que se utilizan los componentes de caucho modificado.

65 **[0010]** La presente invención aprovecha las características de formación de "aleación" de poliuretanos y otros materiales adecuados cuando se mezcla con caucho de látex. Sin embargo, el poliuretano no forma fácilmente una dispersión acuosa que se requeriría para combinarse con el caucho de látex. Por lo tanto, fue necesario desarrollar una

mezcla ionizable adecuadamente formulada para proporcionar una dispersión acuosa de poliuretano (ya sea basada en éter de tetrametileno glicol (PTMEG) o dioles a base de poliéster), que sería compatible con el cuajo de látex. El término "caucho de látex" como se usa en el presente documento debe entenderse en el sentido de una dispersión acuosa de caucho natural y / o caucho sintético / elastómero, ya sea totalmente formado u oligomérico y con la capacidad de ser vulcanizado después. El término "composición de látex" puede abarcar cauchos de látex, así como dispersiones acuosas de polímeros elastoméricos adecuados, como estireno, estireno – butadienos, estireno - isoprenos, poliacrilatos y similares.

[0011] Se ha descubierto que las dos dispersiones se mezclan bien y cuando se deja evaporar el agua, se obtienen películas del tipo formado en el proceso comercial de evaporación de película fina que se utiliza actualmente para hacer vejigas y similares a partir de cauchos de látex. Como se ha señalado anteriormente, los artículos fabricados con una dispersión de látex puro tendrán malas propiedades de barrera, sin embargo se espera que los artículos elaborados a partir de la mezcla de las dispersiones acuosas de poliuretano y caucho de látex tengan excelentes propiedades de barrera.

[0012] Las dispersiones de poliuretano (PUD) para el objeto de la invención se preparan proporcionando primero un polímero de poliuretano extendido que se dispersa a continuación en agua. A diferencia de las PUD convencionales, el material de esta invención puede contener grupos adicionales en el polímero que proporcionan sitios de insaturación. Por ejemplo, los monómeros que contienen grupos vinilo y / o alilo que no ayudan a la dispersión, pero reaccionan con el caucho de látex durante la vulcanización de azufre para producir una aleación químicamente unida se utilizan en combinación con PTMEG, poliol éter de polipropileno (PPG) y cadenas principales de poliéster y de ionómeros en la toma de una PUD. La PUD está hecha preferiblemente de PTMEG, por ejemplo, Terathane®, disponible de INVISTA S.à.r.l, Wilmington, DE. Las aleaciones comprenderán del 90 al 10 % en peso de PUD (base de peso seco) y del 10 al 90 % en peso de caucho (base de peso seco) y preferiblemente del 60 al 40 % en peso de PUD (base de peso seco) y del 40 al 60 % en peso de caucho (base de peso seco). El caucho de látex puede estar hecho de poliisopreno o polibutadieno y normalmente contiene aproximadamente n 60 % de sólidos. Es preferible el poliisopreno, y puede ser natural o sintético. Pueden emplearse también otras composiciones de látex, como estireno, estireno – butadienos, estireno - isoprenos, poliacrilatos y similares.

[0013] Se ha demostrado que el poliuretano amorfo a base de poliol - poliéster reduce la permeabilidad y la dependencia de la temperatura incluso más que los materiales a base de PTMEG, pero este no facilita la eficacia elástica. Un resultado similar se podría esperar de una PUD basada en PPG. En consecuencia, la PUD basada en PTMEG proporciona un beneficio más coordinado y es preferible para su uso en esta invención. Sin embargo, una dispersión que contiene polibutadieno o material elástico similar se puede añadir a la aleación, lo que mitiga algunos de los fallos detectados en las PUD que se basan en poliéster o PPG.

[0014] Además, es posible preparar PUD basadas en polietilenglicol (PEG) polioles, copolímeros de PEG y PTMEG, o copolímeros de PEG y PPG y también adipato de polibutileno (PBA), según los ejemplos. Estos sistemas tienen la ventaja de ser fácilmente dispersable en agua sin necesidad de incorporar grupos iónicos como se requiere para PTMEG. Cabe señalar que el tipo de glicol y el peso molecular del glicol tienen un efecto sobre la permeabilidad de las dispersiones de poliuretano o a base de poliéster resultantes. Normalmente, cuanto menor es el peso molecular del glicol, menor es la permeabilidad. Como tal, la permeabilidad de la PUD basada en PTMEG es la más alta, seguido por la basada en PEG - PTMEG y de la base de adipato de glicol que tiene la permeabilidad más baja.

[0015] La aleación también se puede hacer con una mezcla de una dispersión de poliéster y una dispersión de caucho. El poliéster se puede hacer mediante la combinación de un diol a base de poliéster o un diol a base de poliéster con un diácido (en lugar de un diisocianato, que produciría un poliuretano). Sin querer limitarse a ninguna teoría particular, parece que el segmento "blando" (diol basado en poliéster o diol a base de poliéster) es un factor importante en la determinación de la permeabilidad en el elastómero que el segmento "duro" (diisocianato o diácido).

EJEMPLOS

[0016] La PUD basada en PTMEG puede sintetizarse u obtenerse comercialmente de numerosas fuentes. Los cauchos naturales son normalmente materiales de isopreno como los empleados en balones deportivos convencionales y varían ligeramente en algunos de los aditivos que contienen.

[0017] Las dispersiones de poliuretano se prepararon de la manera habitual para producir polímero en sistemas de agua que contienen un 20 – 60 % de sólidos. Estos sistemas pueden contener varios tipos de grupos dispersantes (aniónicos, catiónicos, y no iónicos), diisocianatos (aromáticos y alifáticos), y extensores de cadena diaminas (y agua). Como se indicó anteriormente, las PUDs basadas en polioles de PEG y copolímeros de PEG requieren pocos o ningún grupo dispersante suplementario. En una etapa posterior, estos materiales se combinan con un caucho de látex en proporciones variables y se procesan para hacer la aleación de la composición y propiedades deseadas.

[0018] Los cauchos de látex contienen insaturación residual y se pueden curar con numerosos agentes químicos, como azufre o peróxidos y las reacciones se mejoran con catalizadores, aceleradores y otros aditivos conocidos por aquellos familiarizados con la técnica. Los componentes de látex se combinan en agua. La mezcla resultante puede

utilizarse para hacer una amplia gama de materiales bañados y recubiertos que posteriormente se calientan y curan en un proceso conocido como vulcanización. Alternativamente, los componentes de látex se combinan y vulcanizan antes de las etapas de inmersión o recubrimiento.

5 **[0019]** Los cauchos de látex también pueden vulcanizarse en presencia de la PUD. Además, se puede combinar un caucho prevulcanizado en el que el látex está parcialmente curado a través de la aplicación juiciosa de calor con la PUD antes de un calentamiento adicional y el curado completo.

10 **[0020]** Las siguientes abreviaturas de compuestos químicos se utilizan en los ejemplos descritos a continuación:

Abreviatura	Nombre químico	Fabricante
PTMEG	Politetrametileno éter glicol	INVISTA™
PPG	Polipropilenglicol	Lyondell
PBA	Polibutileno adipato	Crompton
PEG	Glicol de óxido de polietileno	DOW
PEG - PPG	Copolómero PEG - PPG	Dow
PEO - PTMEG	Copolímero PEO - PTMEG	INVISTA™
GAE	Éter de alilo glicerol	Aldrich
MDEA	N - Metil dietanolamina	Fluka
EDA	Etilenodiamina	Aldrich
IPDI	Diisocianato de isoforona	IPDI

Ejemplo 1: Aleaciones PTMEG a base de poliuretano - látex

35 *Preparación de dispersiones acuosas de poliuretano:*

40 **[0021]** Se preparó una dispersión acuosa de poliuretano (PUD) mezclando 56,0 g (0,112 eq.) de T1000 (PTMEG, MW = 1000 g / mol) con 36,8 g (0,331 eq) de IPDI, 4,28 g (0,064 eq) de ácido dimetilolpropiónico (DMPA), 2,96 g (0,045 eq) de éter alílico de glicerol (GAE), y 10 g de N - metilpirrolidona seca (NMP) en un recipiente calentado a entre 50 - 70 °C en atmósfera de nitrógeno. Los componentes se mezclaron concienzudamente durante 5 - 10 minutos y se añadieron 10 mg de dilaurato de dibutilestano para iniciar la reacción. Los compuestos se mezclan a una temperatura de 70 - 90 °C y se controló el progreso de la reacción valorando el contenido de isocianato residual. El isocianato residual puede medirse por ASTM D2572 - 91 o equivalentes. La reacción se terminó cuando el isocianato residual cayó dentro del 5 % (relativa) del punto final teórico. Como ejemplo, una reacción con un punto final teórico del 3,4 % tendría un aceptable 5 por ciento relativo de la NCO teórica (por ejemplo, diana = 3,4 %, entonces el final del rango aceptable es de 3,4 % a 3,7 %). Se añadió trietilamina (TEA, 3,23 g, 0,032 eq) en nitrógeno seco con agitación cuando la temperatura cayó por debajo de 40 °C. No se observó exotermia apreciable. En un recipiente separado, se añadió etilendiamina (EDA, 2.82 gm, 0,935 eq) a 149 g de agua desionizada y se enfrió a 5 - 10 °C. La reacción TEA - prepolímero se agitó durante 30 minutos, y se añadió la solución EDA - agua enfriada con agitación vigorosa durante un período de 5 minutos. Es importante mantener una temperatura < 30 °C y, no saturar el sistema añadiendo el EDA - agua de una vez. La adición produjo cambios de fase y se necesitaron cambios concomitantes en el par de torsión del agitador para mantener una agitación eficaz.

55 **[0022]** La dispersión de poliuretano (PUD) se hizo homogénea y se agitó durante una hora más para asegurar la mezcla completa y la reacción del prepolímero. Dependiendo de la formulación empleada, la apariencia visual de la dispersión puede variar de agua clara, a azul nebuloso, o blanco lechoso. Se descargó la PUD y se almacenó hasta su uso posterior.

Esta dispersión acuosa contiene 40 % de sólidos y se conoce como "T1000 - GAE" ya que contiene un nivel de insaturación teórico de 2,0 meq / g. Se preparó una dispersión acuosa de poliuretano con 40 % de sólidos de la misma manera descrita anteriormente, con omisión de la GAE y se identifica como "T1000".

60 *Preparación de un compuesto de látex:*

65 **[0023]** Se preparó un compuesto de látex mezclando un látex natural (Hartex 101) obtenido de Firestone Rubber & Latex Co, con un sistema de curado de azufre, y aceleradores. Específicamente, el compuesto se preparó según la siguiente receta:

Ingrediente	%	Descripción
Hartex 101	91.4	látex
KOH 10 %	2.8	KOH 10 %
Darvan WAQ	0.6	Darvan WAQ
Akrosperse W - 9944	0.8	Dispersión acuosa de azufre (68 %)
Akrosperse W - 9750	1.1	Dietilditiocarbamato de zinc
Akrosperse W - 9989	0.9	Dispersión acuosa de ZnO (60 %)
Akrosperse W - 9924	1.1	Antioxidante 12
Akrosperse W - 9753	1.2	Dispersión acuosa de cera (48 %)

5

10

15

20

Los componentes se mezclaron y agitaron suavemente durante 1 a 2 horas y la mezcla se dejó reposar cubierta durante 1 día.

El compuesto resultante se denomina compuesto de látex prevulcanizado y contiene alrededor de 60 % de sólidos.

25

Mezcla de compuesto de látex y dispersión de poliuretano y fundición de películas:

[0024] Las dispersiones de poliuretano (PUDs) de T1000 con o sin GAE se mezclaron con el compuesto de látex prevulcanizado con proporciones variables de PUD respecto al compuesto de látex. Las dispersiones resultantes se agitaron suavemente durante 4 horas y después se dejaron madurar durante la noche. Se emitieron películas de aproximadamente 0,7 mm de grosor en placas planas y se curaron a aproximadamente 104 °C durante unos 40 minutos y se extrajeron en agua a 100 °C y después se secaron a 60 °C.

30

Se midieron las permeabilidades al aire de las películas y los resultados se muestran en la Tabla 1 y también se muestran gráficamente en la Figura 1.

35

Permeabilidad al aire de la medida:

[0025] La permeabilidad al aire se midió a temperatura ambiente (25 °C) de la siguiente manera:

40

[0026] Se sujetó una muestra de la película plana de grosor conocido en un dispositivo de soporte del filtro que proporciona un área de filtración conocida, de aproximadamente 9,6 cm². El lado de alimentación del dispositivo se presurizó con aire con unos ajustes de presión dados y se mantuvo constante. La elección de ajuste de presión de alimentación fue de 50 psig (3.45 x 10⁵ Pa). El lado de salida del dispositivo se mantuvo a presión atmosférica.

45

[0027] Se midió el caudal de aire que penetra a través de la película con un medidor de flujo sensible. La permeabilidad al aire se calculó mediante la siguiente fórmula:

$$\frac{(\text{Caudal de aire}) \times (\text{Grosor})}{(\text{Área}) \times \Delta P} = \text{Permeabilidad al aire}$$

50

Donde:

Permeabilidad al aire = Permeabilidad del aire (cm³ - cm / m² - hr - Pa)

Caudal de aire = Caudal volumétrico a través de una muestra de película (cc / hr)

Grosor = Grosor de la muestra de película (cm)

Área = Área de permeación en la muestra de película (m²)

55

ΔP = Diferencia de presión a través de la película (Pa)

Datos:

60

[0028]

65

Tabla 1a Aleaciones T1000 / Látex

Tabla 1b Aleaciones T1000 - GAE / Látex

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65

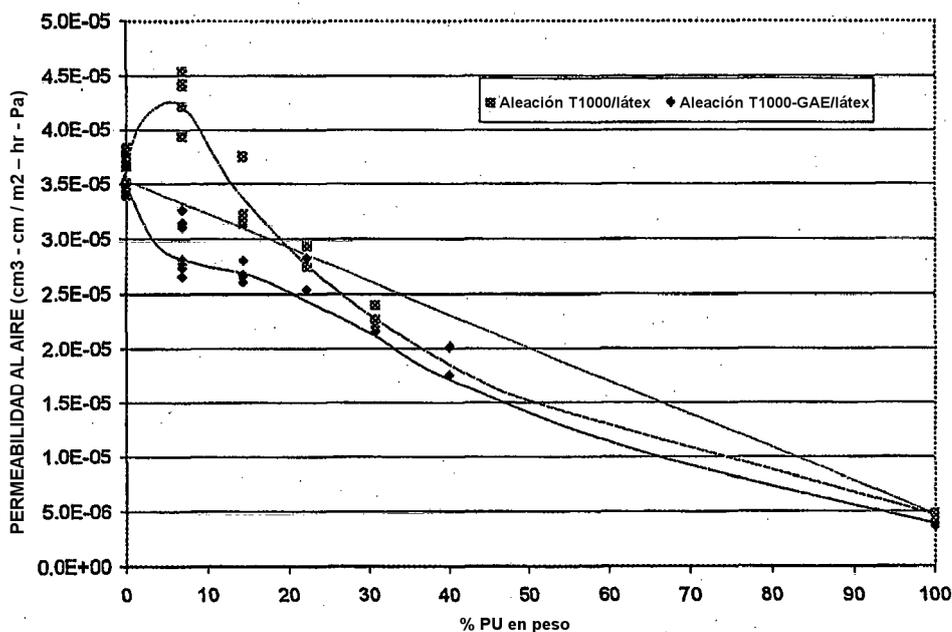
ID Muestra	% de PU en aleación	Permeabilidad al aire (cm ³ - cm / m ² - hr - Pa) a 25 °C
1A1	0.0	3.7E-05
1A2	0.0	3.5E-05
1A3	0.0	3.8E-05
1A4	0.0	3.5E-05
1A5	0.0	3.8E-05
1A6	0.0	3.8E-05
1A7	0.0	3.4E-05
1A8	0.0	3.7E-05
1A9	0.0	3.4E-05
1B1	6.9	4.5E-05
1B2	6.9	3.9E-05
1B3	6.9	3.9E-05
1B4	6.9	4.4E-05
1B5	6.9	4.2E-05
1B6	6.9	4.4E-05
1B7	6.9	4.4E-05
1C1	14.3	3.8E-05
1C2	14.3	3.8E-05
1C3	14.3	3.7E-05
1C4	14.3	3.2E-05
1C5	14.3	3.2E-05
1C6	14.3	3.1E-05
1D1	22.2	2.9E-05

ID Muestra	% de PU en aleación	Permeabilidad al aire (cm ³ - cm / m ² - hr - Pa) a 25 °C
1A1	0.0	3.7E-05
1A2	0.0	3.5E-05
1A3	0.0	3.8E-05
1A4	0.0	3.5E-05
1A5	0.0	3.8E-05
1A6	0.0	3.8E-05
1A7	0.0	3.4E-05
1A8	0.0	3.7E-05
1A9	0.0	3.4E-05
1G1	6.9	2.8E-05
1G2	6.9	3.1E-05
1G3	6.9	3.3E-05
1G4	6.9	3.1E-05
1G5	6.9	2.7E-05
1G6	6.9	2.8E-05
1G7	6.9	2.8E-05
1G8	6.9	2.7E-05
1H1	14.3	2.7E-05
1H2	14.3	2.8E-05
1H3	14.3	2.6E-05
1H4	14.3	2.7E-05
1I1	22.2	2.8E-05
1I2	22.2	2.5E-05

1D2	22.2	2.7E-05
1E1	30.8	2.3E-05
1E2	30.8	2.4E-05
1F1	100.0	3.9E-06
1F2	100.0	4.8E-06

1J1	30.8	2.2E-05
1J2	30.8	2.2E-05
1K1	40.0	2.0E-05
1K2	40.0	2.0E-05
1K3	40.0	1.8E-05
1L1	100.0	3.7E-06
1L2	100.0	3.8E-06

Figura 1: Permeabilidad al aire de películas a partir de aleaciones de PU T1000 y látex



Discusión:

[0029] Los datos muestran que:

El aumento del contenido de PU en la aleación PU - látex reduce la permeabilidad al aire excepto cuando la aleación se realiza con hasta un 15 % en peso de un PU con PTMEG T1000 sin GAE.

La permeabilidad al aire de una película con 0 – 15 % de PUD preparada a partir de PTMEG T1000 sin GAE es igual o mayor que la de una película hecha de látex puro. En todos los niveles de la PUD, las aleaciones que contengan PUD con GAE tienen permeabilidades más bajas que las aleaciones que no contienen GAE que la composición de látex puro.

[0030] La permeabilidad al aire de las películas de látex - PTMEG T1000 sin GAE siempre es mayor que la de una película hecha de látex puro.

Ejemplo 2: Aleaciones de poliuretano - látex utilizando polioles de éter o éster

Preparación de dispersiones acuosas de poliuretano:

5 **[0031]** Las dispersiones acuosas de poliuretano (PUDs) se prepararon de manera similar a la descrita en el Ejemplo 1. Los elastómeros de poliuretano típicos consisten en una sección no cristalina amorfa ("bloque blando") y un segmento cristalino de refuerzo (bloque duro). El tipo y la concentración de bloques duros afecta a las propiedades del elastómero a alta temperatura y las propiedades del módulo mientras que el bloque blando determina el comportamiento del polímero a baja temperatura y flexibilidad. Los glicoles de cadena corta y el poliol de cadena larga (GAE y DMPA) se consideran como componentes del bloque blando y el bloque duro se compone de enlaces de urea formados a partir de la extensión de las EDA del isocianato terminado y mezclas de poliol - glicol. Para los fines de este diseño experimental, el poliol de cadena larga se selecciona de PCL, PBA, PPG o PTMEG. Con el fin de mantener un nivel consistente en los bloques duros, las composiciones se ajustaron para producir un contenido de isocianato residual del 4.2 al 4.5 %. Los niveles de DMPA se variaron para mantener un índice de acidez del 18 al 20 %. El peso molecular del poliol de cadena larga se varió como se indica en el diseño. Del mismo modo, los niveles de insaturación se ajustaron mediante la variación del nivel de GAE. El nivel de insaturación se define como el número de enlaces dobles (referidos como equivalentes) por gramo de muestra. Debido al bajo nivel de esta insaturación, se emplearon unidades de miliequivalentes por gramo (meq / g) en la descripción de las composiciones. Para todas las composiciones, el DMPA se neutralizó con un equivalente de trietilamina (TEA), y el prepolímero terminado con isocianato fue una cadena extendida con 0,85 equivalentes de etilendiamina (EDA). Las PUDs resultantes tenían un contenido de sólidos del 40 %.

20 *Preparación de compuesto de látex:*

[0032] El compuesto de látex se preparó de la misma manera como se describe en el Ejemplo 1.

25 *Mezcla del compuesto de látex, dispersión de poliuretano, fundición de las películas y medida de la permeabilidad del aire:*

[0033] Las mezclas se prepararon como se describe en el Ejemplo 1 dando como resultado aleaciones que contienen 14 % en peso de poliuretano (base de peso seco) y el equilibrio del compuesto de látex. Las películas se funden, y se miden las permeabilidades, como se describió anteriormente. Los resultados se enumeran en la Tabla 2.

30 *Datos:*

[0034]

35 *Tabla 2 permeabilidades al aire del 14 % aleaciones PU / 86 % de látex.*

ID Muestra	Poliol	Mw	Nivel de insaturación	Permeabilidad al aire (cc – cm / hr – m ² - Pa) a 25 °C
2A1	PBA	1000	0.2	3.3E-05
2A2	PBA	1000	0.2	3.6E-05
2B1	PBA	2000	0.2	3.5E-05
2B2	PBA	2000	0.2	3.4E-05
2B3	PBA	2000	0.2	3.8E-05
2B4	PBA	2000	0.2	3.6E-05
2B5	PBA	2000	0.2	3.7E-05
2B6	PBA	2000	0.2	3.8E-05
2C1	PBA	1000	1.1	3.3E-05
2C2	PBA	1000	1.1	3.3E-05
2C3	PBA	1000	1.1	3.2E-05
2D1	PBA	1500	2	3.1E-05
2D2	PBA	1500	2	3.2E-05
2D3	PBA	1500	2	3.3E-05
2E1	PBA	2000	2	3.4E-05
2E2	PBA	2000	2	3.3E-05

ES 2 516 642 T3

(continuación)

	ID Muestra	Poliol	Mw	Nivel de insaturación	Permeabilidad al aire (cc – cm / hr – m ² - Pa) a 25 °C
5	2F1	PCL	1000	0.2	2.6E-05
	2F2	PCL	1000	0.2	2.6E-05
10	2F3	PCL	1000	0.2	2.7E-05
	2F4	PCL	1000	0.2	2.6E-05
	2F5	PCL	1000	0.2	2.5E-05
15	2G1	PCL	1500	0.2	2.9E-05
	2G2	PCL	1500	0.2	3.2E-05
	2G3	PCL	1500	0.2	3.2E-05
20	2H1	PCL	2000	1.1	3.0E-05
	2H2	PCL	2000	1.1	3.0E-05
	2H3	PCL	2000	1.1	3.1E-05
25	2H4	PCL	2000	1.1	3.1E-05
	2H5	PCL	2000	1.1	3.3E-05
	2I1	PCL	1000	2	2.7E-05
30	2I2	PCL	1000	2	2.5E-05
	2I3	PCL	1000	2	2.8E-05
	2J1	PCL	2000	2	2.6E-05
35	2J2	PCL	2000	2	2.6E-05
	2J3	PCL	2000	2	2.6E-05
	2K1	PPG	1000	0.2	2.9E-05
40	2K2	PPG	1000	0.2	2.9E-05
	2K3	PPG	1000	0.2	3.0E-05
	2K4	PPG	1000	0.2	2.7E-05
45	2K5	PPG	1000	0.2	2.9E-05
	2K6	PPG	1000	0.2	2.9E-05
	2L1	PPG	1500	1.1	3.0E-05
50	2L2	PPG	1500	1.1	3.0E-05
	2M1	PPG	1000	2	2.8E-05
	2M2	PPG	1000	2	2.9E-05
55	2M3	PPG	1000	2	2.7E-05
	2M4	PPG	1000	2	2.5E-05
	2M5	PPG	1000	2	2.7E-05
60	2M6	PPG	1000	2	2.6E-05
	2N1	PPG	2000	2	3.8E-05
	2N2	PPG	2000	2	3.7E-05
65	2N3	PPG	2000	2	3.8E-05

(continuación)

ID Muestra	Poliol	Mw	Nivel de insaturación	Permeabilidad al aire (cc – cm / hr – m ² - Pa) a 25 °C
201	PTMEG	1000	0.2	4.0E-05
202	PTMEG	1000	0.2	4.0E-05
203	PTMEG	1000	0.2	4.0E-05
204	PTMEG	1000	0.2	3.5E-05
205	PTMEG	1000	0.2	3.9E-05
2P1	PTMEG	2000	0.2	3.3E-05
2P2	PTMEG	2000	0.2	3.0E-05
2P3	PTMEG	2000	0.2	3.4E-05
2Q1	PTMEG	2000	2	4.8E-05
2Q2	PTMEG	2000	2	4.1E-05
2Q3	PTMEG	2000	2	4.7E-05
2Q4	PTMEG	2000	2	4.6E-05
201	PTMEG	1000	0.2	4.0E-05
202	PTMEG	1000	0.2	4.0E-05
203	PTMEG	1000	0.2	4.0E-05
204	PTMEG	1000	0.2	3.5E-05
205	PTMEG	1000	0.2	3.9E-05

35 Ejemplo 3: Aleaciones de PTMEG con base de poliuretano - látex. Efecto de la prevulcanización del látex.

[0035] Una dispersión acuosa de poliuretano (PUD) se preparó como se describe en el Ejemplo 1 y se refiere a "T1000-GAE". Dos aleaciones de 40 % en peso de esta PUD se prepararon con el compuesto de látex, que también se describe en el ejemplo 1. En un caso (A), el compuesto de látex se dejó madurar para convertirse en un compuesto de látex prevulcanizado antes de mezclarlo con la PUD. En el otro caso (B), al látex no se le permitió prevulcanizarse y se mezcló inmediatamente con la PUD. En ambos casos, las mezclas de PUD - látex se agitaron suavemente durante 4 horas y después se dejó madurar durante la noche. Las películas de aproximadamente 0,7 mm de grosor fueron fundidas en placas planas, se curaron a aproximadamente 104 ° C durante 40 minutos, se extrajeron en agua a 100 ° C y se secaron a 60 ° C. Se midieron las permeabilidades del aire de las películas como se describe en el Ejemplo 1 y los resultados se muestran en la Tabla 2.

Datos:

[0036] Las aleaciones del 40 % de T1000 - GAE y látex prevulcanizado o látex sin prevulcanizar.

ID Muestra	Descripción	Permeabilidad al aire (cm ³ – cm / m ² – hr - Pa) a 25 °C
3A1	Látex prevulcanizado	1.6E-05
3A2	Látex prevulcanizado	1.6E-05
3A3	Látex prevulcanizado	1.6E-05
3B1	Látex no prevulcanizado	1.5E-05
3B2	Látex no prevulcanizado	1.6E-05
3B3	Látex no prevulcanizado	1.6E-05

Discusión:

65

[0037] Los datos muestran que el compuesto de látex prevulcanizado contra el compuesto de látex sin prevulcanizar antes de la mezcla con la PUD no tiene efecto sobre la permeabilidad al aire en una película de aleación PUD – látex.

Ejemplo 4: Aleaciones del copolímero EO - THF en base de poliuretano - látex.

5 **[0038]** Una dispersión acuosa de poliuretano (PUD) se preparó como se describe en el Ejemplo 1, excepto que el PTMEG fue sustituido por un copolímero de glicol de polietileno - tetrametileno de peso molecular 2000 y compuesto del 50 % de mol de óxido de polietileno y 50 % de mol de óxido de tetrametileno. Este copolímero se denomina aquí como EO - THF. Las mezclas se prepararon de la PUD anterior con un compuesto de látex prevulcanizado, como se describe en el Ejemplo 1.

10

[0039] Las películas de aproximadamente 0,7 mm de grosor se prepararon como se describe en el ejemplo 1.

[0040] Se midieron las permeabilidades al aire de las películas como se describe en el Ejemplo 1 y los resultados se muestran en la Tabla 4.

15

Tabla 4. Películas de aleaciones de copolímero de EO - THF con base de poliuretano y látex prevulcanizado.

ID Muestra	% PU en aleación	Permeabilidad al aire ($\text{cm}^3 - \text{cm} / \text{m}^2 - \text{hr} - \text{Pa}$) a 25 °C
4A1	14.3	2.4E-05
4A2	14.3	2.5E-05
4A3	14.3	2.5E-05
4A4	40.0	2.1E-05
4A5	40.0	2.1E-05
4A6	40.0	2.1E-05

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Reivindicaciones

- 5 1. Una formulación que comprende una dispersión acuosa de poliuretano aleado con una composición de látex, en la que aleado significa mezclan íntimamente y donde una película hecha a partir de la formulación tiene una permeabilidad al aire no mayor de $3,5 \times 10^{-5} \text{ cm}^3 \text{ cm} / \text{m}^2 \text{ hora Pa}$ a 25 °C donde dicha permeabilidad al aire se calcula como:
- $$\frac{(\text{Caudal de aire en cm}^3 / \text{hora}) \times (\text{Grosor de la película en cm})}{(\text{Área de permeación de la película en m}^2) \times (\text{Diferencial de presión a través de la película en Pa})}$$
- 10 donde se mantiene una presión diferencial durante la medición de 345 kPa (50 psig); donde, para preparar películas hechas de la formulación, se colocaron películas de 0,7 mm de grosor en placas planas, se curaron a 104 °C durante 40 minutos, se extrajeron en agua a 100 °C y luego se secaron a 60 °C.
- 15 2. La formulación de la reivindicación 1, en la que la dispersión de poliuretano deriva de un glicol de poliéter.
3. La formulación de la reivindicación 1, en la que la dispersión de poliuretano deriva de un glicol de poliéster.
- 20 4. La formulación de la reivindicación 2, en la que el poliéter glicol deriva de un politetrametilenglicol, polipropilenglicol, polietilenglicol, glicol de copolímero polietileno - politetrametileno, glicol de copolímero polietileno - polipropileno.
- 25 5. La formulación de la reivindicación 3, en la que el glicol de poliéster deriva de uno o más compuestos carboxílicos difuncionales y uno o más compuestos de hidroxilo difuncionales.
6. La formulación de la reivindicación 1 en la que la dispersión de poliuretano contiene un grupo aniónico, catiónico o de vinilo.
- 30 7. La formulación de la reivindicación 1, en la que la composición de látex se selecciona del grupo formado por poliisopreno, polibutadieno y mezclas de poliisopreno y polibutadieno.
8. La formulación de la reivindicación 7, en la que la composición de látex es poliisopreno.
- 35 9. La formulación de la reivindicación 8, en la que el poliisopreno es natural o sintético.
10. La formulación de la reivindicación 1, que comprende al menos un 10 % en peso de poliuretano (base de peso seco).
- 40 11. La formulación de la reivindicación 1, que comprende al menos un 40 % en peso de poliuretano (base de peso seco).
12. La formulación de la reivindicación 1, en la que la composición de látex es un polímero elastomérico.
- 45 13. La formulación de la reivindicación 12, en la que el polímero elastomérico se selecciona del grupo formado por estireno - butadieno, estireno - isopreno y poliacrilatos.
14. La formulación de la reivindicación 1, en la que el poliuretano deriva de polibutileno adipato.
- 50 15. Una formulación según la reivindicación 1, en la que la dispersión acuosa de poliuretano es una dispersión de poliuretano acuosa de copolímero de óxido de etileno tetrahidrofurano.
16. Un artículo inflable que comprende una película hecha a partir de una formulación según la reivindicación 15.
- 55 17. Un artículo inflable según la reivindicación 16, donde el artículo se selecciona del grupo formado por balones hinchables y cámaras de aire.
18. Un artículo inflable según la reivindicación 17, en el que la cámara interior es una cámara interior de bicicleta.
- 60 19. Un artículo inflable que comprende una película hecha a partir de una formulación según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14.
- 65 20. Un artículo inflable que comprende una película hecha a partir de una formulación según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, en el que dicha película se hace mediante la inmersión de una placa plana en una solución agitada seguida de lixiviación de la película y secado en un horno.

21. Un artículo inflable que comprende una película hecha a partir de una formulación según la reivindicación 12, donde el artículo se selecciona del grupo formado por balones hinchables y cámaras de aire.
- 5 22. Un artículo inflable que comprende una película hecha a partir de una formulación según la reivindicación 13, en el que el artículo inflable es una cámara interior de bicicleta.
23. Un balón de fútbol que contiene una vejiga que comprende una película hecha de una formulación como se define en la reivindicación 1.
- 10 24. Un balón de fútbol que comprende una película hecha a partir de una formulación según la reivindicación 20, en el que la dispersión de poliuretano deriva de glicol éter de tetrametileno.
25. Un balón de fútbol que comprende una película hecha a partir de una formulación según la reivindicación 20, en el que el poliuretano comprende al menos un 10 % (peso seco) de la formulación.
- 15 26. Un balón de fútbol que comprende una película hecha a partir de una formulación según la reivindicación 20, en el que el poliuretano comprende al menos un 40 % (peso seco) de la formulación.
- 20 27. Un balón de fútbol según la reivindicación 23 que contiene una vejiga realizada con una película hecha a partir de una formulación que comprende una dispersión acuosa de poliuretano de copolímero de óxido de etileno / tetrahidrofurano aleado con un caucho de látex en el que la película tiene una permeabilidad al aire no superior a $3.5 \times 10^{-5} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm} / \text{m}^2 \cdot \text{hora Pa}$ a 25 °C, dicha permeabilidad al aire se mide según el método descrito en la reivindicación 1.
- 25
- 30
- 35
- 40
- 45
- 50
- 55
- 60
- 65