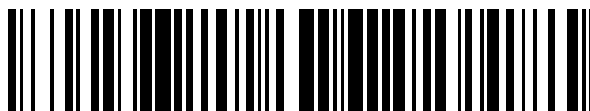


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 663 775**

51 Int. Cl.:

**B32B 27/40** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.05.2012 PCT/US2012/038244**

87 Fecha y número de publicación internacional: **06.12.2012 WO12166373**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.05.2012 E 12724799 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.03.2018 EP 2714399**

54 Título: **Material compuesto multicapa**

30 Prioridad:

**03.06.2011 US 201161493015 P**

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

**17.04.2018**

73 Titular/es:

**LUBRIZOL ADVANCED MATERIALS, INC.**

**(100.0%)**

**9911 Brecksville Road**

**Cleveland, OH 44141-3247, US**

72 Inventor/es:

**LENG, VICTOR;**

**LU, QIWEI y**

**VONTORCIK, JOSEPH J.**

74 Agente/Representante:

**UNGRÍA LÓPEZ, Javier**

ES 2 663 775 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).

**DESCRIPCIÓN**

Material compuesto multicapa

**Campo técnico**

5 Esta invención de refiere a un material compuesto multicapa. El material compuesto multicapa es adecuado para almacenar o transportar combustible tal como gasolina o gasóleo. El material compuesto multicapa está hecho de poliuretano termoplástico.

**Antecedentes**

10 En la práctica del almacenamiento o el transporte de combustible para su uso posterior, el combustible se puede perder por evaporación o derrame. Cuando un combustible se escapa del recipiente que lo contiene, no solo es una pérdida económica sino también un problema medioambiental.

15 El combustible se almacena y se transporta normalmente en tanques rígidos, tales como tanques de metal o de materiales compuestos rígidos. Los tanques de metal pueden corroerse y dejar escapar el combustible líquido o vapores del combustible. Los tanques de materiales compuestos pueden agrietarse o deslaminarse y dejar escapar el combustible líquido o vapores del combustible. Asimismo, los tanques de almacenamiento rígidos no se pueden plegar ni almacenar cuando no se usan.

20 Los poliuretanos termoplásticos (TPU) son conocidos por ser muy resistentes a la abrasión y de fácil procesamiento mediante extrusión o calandrado en formas de láminas o películas. Los polímeros TPU característicos normalmente no son adecuados para almacenar grandes cantidades de combustible ya que no son resistentes al paso de vapores del combustible. Igualmente, los polímeros termoplásticos tienden a acumular cargas eléctricas cuando el combustible se mueve en contacto con el termoplástico. El movimiento del combustible se produce cuando el dispositivo de almacenamiento se llena o se vacía de combustible. Una carga estática alrededor del combustible puede ser muy peligrosa. Una pequeña descarga de electricidad estática puede causar una explosión y producir un incendio.

30 La solicitud de patente WO 2010/017744A1 describe una membrana que se puede insertar en un tanque de almacenamiento de combustible rígido normal. La membrana tiene una capa de material antiestático en el interior (próxima al combustible), una capa barrera de gas y una capa externa que es resistente al desgaste y al desgarro.

35 Existe la necesidad de una membrana para el almacenamiento de combustible que disipe las cargas de electricidad estática, que sea resistente a su disolución en el combustible, que sea resistente al paso de vapores del combustible y que sea fácilmente almacenable cuando no se use.

40 El uso de poliuretanos termoplásticos en recipientes multicapa flexibles para su contacto con combustibles es conocido en los documentos WO 2009/142949, US 5 047 495, WO 2011/046756, EP 0624463 y US 3 409 714.

**Sumario**

45 Un objeto de la presente invención es proporcionar un material compuesto multicapa flexible que sea adecuado para almacenar y transportar combustible.

Otro objeto es también que el material compuesto sea resistente a la acumulación de electricidad estática. Un objeto adicional es que el material compuesto proporcione una barrera a la transmisión de vapores del combustible a través del material compuesto. Otro objeto adicional es que el material compuesto sea sencillo de ensamblar y que se pueda soldar mediante calor o ultrasonidos o se pueda unir mediante un adhesivo.

50 Otro objeto de la presente invención es proporcionar una bolsa de almacenamiento de combustible flexible y plegable que se pueda plegar para un fácil almacenamiento y transporte cuando no se use.

55 Estos y otros objetos se consiguen usando un poliuretano termoplástico (TPU) para las diversas capas del material compuesto.

En particular, la presente invención se refiere a los siguientes puntos:

60 1. Un material compuesto multicapa flexible que comprende:

a) al menos una capa de poliuretano termoplástico de alta dureza, donde dicho poliuretano termoplástico de alta dureza tiene las siguientes propiedades:

- i. una dureza en durómetro Shore D de al menos 80, medida de acuerdo con la norma ASTM D-2240;
- ii. un contenido de segmentos blandos inferior a un 5 por ciento en peso; y
- iii. una baja tasa de transmisión de vapores de gasolina inferior a 1 gramo/metro<sup>2</sup>/día medida de acuerdo

con la norma ASTM D-814;

b) al menos una capa de poliuretano termoplástico blando de disipación estática, donde dicho poliuretano termoplástico blando de disipación estática tiene las siguientes propiedades:

- i. una resistividad de superficie inferior a  $1,0 \times 10^{12}$  ohmios/cuadrado, medida de acuerdo con la norma ASTM D-257;
- ii. una dureza en durómetro Shore de 60A a 60D, medida de acuerdo con la norma ASTM D-2240;
- iii. un residuo de goma tras una semana de exposición a gasolina inferior a 20 miligramos por 100 mililitros de gasolina medido de acuerdo con la norma ASTM D-381; y

c) opcionalmente, al menos una capa de poliuretano termoplástico resistente a la abrasión.

2. El material compuesto multicapa flexible del punto 1, donde la al menos una capa de poliuretano termoplástico de alta dureza de (a) tiene una dureza en durómetro Shore D de 85, y un contenido de segmentos blandos inferior a un 2 por ciento.

3. El material compuesto multicapa flexible del punto 2, donde dicho poliuretano termoplástico de alta dureza es el producto de reacción de (i) al menos un diisocianato y (ii) al menos un diol de cadena corta.

4. El material compuesto multicapa flexible del punto 3, donde dicho diol de cadena corta es un diol alifático que tiene de 2 a 10 átomos de carbono.

5. El material compuesto multicapa flexible del punto 4, donde dicho diol de cadena corta se selecciona entre el grupo que consiste en 1,4-butanodiol, y 1,6-hexanodiol; y dicho diisocianato es 4,4'-metilen-bis(fenil isocianato) (MDI).

6. El material compuesto multicapa flexible del punto 1, donde la al menos una capa de dicho poliuretano termoplástico blando de disipación estática de (b) tiene (i) una resistividad de superficie de  $1,0 \times 10^6$  a  $1,0 \times 10^{10}$  ohmios/cuadrado, (ii) una dureza en durómetro Shore A de 85 a 95, y (iii) un residuo de goma en gasolina inferior a 10 miligramos.

7. El material compuesto multicapa flexible del punto 6, donde dicho poliuretano termoplástico blando de disipación estática es el producto de reacción de:

- i. al menos un intermedio terminado en hidroxilo seleccionado entre el grupo que consiste en polioxirano y poli(éster de dialquilenglicol).
- ii. al menos un diisocianato, y
- iii. al menos un diol de cadena corta.

8. El material compuesto multicapa flexible del punto 7, donde dicho intermedio terminado en hidroxilo de polioxirano se selecciona entre el grupo que consiste en polietilenglicol, polipropilenglicol, copolímero de óxido de etileno-óxido de propileno, y mezclas de los mismos.

9. El material compuesto multicapa flexible del punto 8, donde dicho polietilenglicol tiene un peso molecular promedio en número de 650 a 3000 daltons.

10. El material compuesto multicapa flexible del punto 9, donde dicho polietilenglicol tiene un peso molecular promedio en número de 1000 a 2000, y dicho diisocianato es 4,4'-metilen-bis(fenil isocianato) (MDI) y dicho diol de cadena corta es 1,4-butanodiol.

11. El material compuesto multicapa flexible del punto 6, donde dicho poliuretano termoplástico blando de disipación estática comprende un aditivo iónico.

12. El material compuesto multicapa flexible del punto 11, donde dicho aditivo iónico es una sal que contiene metal o un líquido iónico y está presente en una cantidad de un 0,05 a un 5 por ciento en peso de dicho poliuretano termoplástico blando de disipación estática.

13. El material compuesto multicapa flexible del punto 1, donde dicho material compuesto multicapa flexible es una bolsa de combustible para el almacenamiento o el transporte de combustible, seleccionándose dicho combustible de entre el grupo que consiste en gasolina que tiene de un 0 a un 85 por ciento en peso de etanol, gasóleo, y fuelóleo.

14. El material compuesto multicapa flexible del punto 13, donde dicha bolsa de combustible de material compuesto multicapa flexible comprende:

- a) una capa interna configurada para estar en contacto con dicho combustible, siendo dicha capa interna un poliuretano blando de disipación estática, tal como se describe en el punto 1(b) y que tiene un espesor de 0,005 a 3,0 mm;
- 5 b) una capa barrera intermedia de un poliuretano termoplástico de alta dureza, tal como se describe en el punto 1(a) y que tiene un espesor de 0,005 a 0,3 mm; y
- c) una capa externa de poliuretano termoplástico resistente a la abrasión que tiene un espesor de 0,005 a 3,0 mm.
15. El material compuesto multicapa flexible del punto 14, donde dicho material compuesto es una película y dichas capas (a) y (b) se unen entre sí en estado fundido y dichas capas (b) y (c) se unen entre sí en estado fundido.
16. El material compuesto multicapa flexible del punto 15, donde la capa (c) contiene un material de refuerzo.
17. Un procedimiento para la producción de un material compuesto multicapa que comprende procesar en estado fundido:
- 15 a) al menos una capa de película de poliuretano termoplástico blando de disipación estática, donde dicho poliuretano termoplástico blando de disipación estática tiene las siguientes propiedades:
- 20 i. una resistividad de superficie inferior a  $1,0 \times 10^{12}$  ohmios/cuadrado, medida de acuerdo con la norma ASTM D-257;
- ii. una dureza en durómetro Shore de 60A a 60D, medida de acuerdo con la norma ASTM D-2240; y
- iii. un residuo de goma tras una semana de exposición a gasolina inferior a 20 miligramos por 100 mililitros de gasolina, medido de acuerdo con la norma ASTM D-381; y
- 25 b) al menos una capa de película barrera de vapor de poliuretano termoplástico de alta dureza, donde dicho poliuretano termoplástico de alta dureza tiene las siguientes propiedades:
- 30 i. una dureza en durómetro Shore D de al menos 80, medida de acuerdo con la norma ASTM D-2240;
- ii. un contenido de segmentos blandos inferior a un 5 por ciento en peso;
- iii. una baja tasa de transmisión de vapores de gasolina inferior a 1 gramo/metro<sup>2</sup>/día, medida de acuerdo con la norma ASTM D-814; y
- 35 c) opcionalmente, al menos una capa de poliuretano termoplástico resistente a la abrasión;
- donde dichas capas (a) y (b) se unen entre sí en estado fundido, y si se usa la capa opcional (c), esta se une en estado fundido a la capa (b).
- 40 18. El procedimiento del punto 17, donde dicho procesado en estado fundido se selecciona entre el grupo que consiste en extrusión y calandrado.
19. El procedimiento del punto 18, donde dicha capa (a) tiene un espesor de 0,005 a 3,0 mm, y la capa (b) tiene un espesor de 0,005 a 0,3 mm; y la capa opcional (c) está presente con un espesor de 0,005 a 3 mm.
- 45 20. El procedimiento del punto 19, donde dicha capa (a) es un poliéter poliuretano termoplástico que tiene una dureza en durómetro Shore A de 85 a 95, una resistividad de superficie de  $1,0 \times 10^6$  a  $1,0 \times 10^{10}$  ohmios/cuadrado, y un residuo de goma en gasolina inferior a 10 miligramos; y donde dicho poliéter poliuretano termoplástico es el producto de reacción de:
- 50 I. polietilenglicol que tiene un peso molecular promedio en número de 650 a 3000 daltons;
- II. 1,4-butanodiol; y
- III. 4,4'-metilen-bis(fenil isocianato) (MDI);
- 55 donde la capa (b) es el producto de reacción de un diisocianato y un diol alifático de cadena corta.
21. El procedimiento del punto 20, donde dicho poliéter poliuretano termoplástico de la capa (a) comprende de un 0,05 a un 5 por ciento en peso de al menos un aditivo iónico.
- 60 22. El procedimiento del punto 21, donde dicho aditivo iónico es una sal que contiene metal o un líquido iónico.
23. Un depósito de almacenamiento de combustible o un depósito de transporte de combustible que comprende combustible y un soporte estructural exterior y una bolsa de combustible que comprende un material compuesto multicapa flexible situado entre dicho combustible y dicho soporte estructural, donde dicho material compuesto multicapa flexible comprende:
- 65 a) al menos una capa de poliuretano termoplástico blando de disipación estática configurada para estar en

contacto con dicho combustible, donde dicho poliuretano termoplástico blando de disipación estática tiene las siguientes propiedades:

- 5 i. una resistividad de superficie  $1,0 \times 10^6$  a  $1,0 \times 10^{10}$  ohmios/cuadrado, medida de acuerdo con la norma ASTM D-257;
- ii. una dureza en durómetro Shore A de 85 a 95, medida de acuerdo con la norma ASTM D-2240;
- iii. un residuo de goma tras una semana de exposición a gasolina inferior a 20 miligramos por 100 mililitros de gasolina, medido de acuerdo con la norma ASTM D-381; y
- 10 b) al menos una capa de poliuretano termoplástico de alta dureza de barrera de vapor unida a dicha capa (a), donde dicho poliuretano termoplástico de alta dureza de barrera de vapor tiene las siguientes propiedades:
- i. una dureza en durómetro Shore D de al menos 80, medida de acuerdo con la norma ASTM D-2240;
- 15 ii. un contenido de segmentos blandos inferior a un 5 por ciento en peso;
- iii. una baja tasa de transmisión de vapores de gasolina inferior a  $1 \text{ gramo/metro}^2/\text{día}$  medida de acuerdo con la norma ASTM D-814; y
- c) opcionalmente, al menos una capa de poliuretano termoplástico resistente a la abrasión unida a la capa (b) y configurada para estar en contacto al menos parcial con la superficie interna de dicho soporte estructural.
- 20 24. El depósito del punto 23, donde dicho material compuesto multicapa flexible comprende:
- la capa (a) con un espesor de 0,005 a 3,0 mm, la capa (b) con un espesor de 0,005 a 0,3 mm, y la capa opcional (c) está presente con un espesor de 0,005 a 3,0 mm.
- 25 25. El depósito del punto 24, donde la capa (a) tiene una dureza en durómetro Shore A de 85 a 95, donde la capa (b) tiene una dureza en durómetro Shore D de 85, y donde la capa (c) tiene una dureza en durómetro Shore A de 80 a 98.
- 30 26. El depósito del punto 25, donde la capa (b) es el producto de reacción de un diisocianato y un diol alifático de cadena corta en ausencia esencial de un intermedio terminado en hidroxilo que genere segmentos blandos.
27. El depósito del punto 23, donde dicha bolsa de combustible está hecha de múltiples láminas del material compuesto multicapa donde cada lámina se une firmemente a una lámina adyacente.
- 35 28. El depósito del punto 27, donde dicha lámina adyacente está firmemente unida mediante soldadura térmica, soldadura de alta frecuencia, o mediante un adhesivo.
29. Una bolsa de almacenamiento de combustible que comprende un material compuesto multicapa flexible, donde dicho material compuesto multicapa flexible comprende:
- 40 a) al menos una capa de poliuretano termoplástico blando de disipación estática, donde dicho poliuretano termoplástico blando de disipación estática tiene las siguientes propiedades:
- 45 i. una resistividad de superficie  $1,0 \times 10^6$  a  $1,0 \times 10^{10}$  ohmios/cuadrado, medida de acuerdo con la norma ASTM D-257;
- ii. una dureza en durómetro Shore A de 85 a 95, medida de acuerdo con la norma ASTM D-2240;
- iii. un residuo de goma tras una semana de exposición a gasolina inferior a 20 miligramos por 100 mililitros de gasolina medido de acuerdo con la norma ASTM D-381; y
- 50 b) al menos una capa de poliuretano termoplástico de alta dureza de barrera de vapor unida a dicha capa a), donde dicho poliuretano termoplástico de alta dureza de barrera de vapor tiene las siguientes propiedades:
- i. una dureza en durómetro Shore D de al menos 80, medida de acuerdo con la norma ASTM D-2240;
- 55 ii. un contenido de segmentos blandos inferior a un 5 por ciento en peso;
- iii. una baja tasa de transmisión de vapores de gasolina inferior a  $1 \text{ gramo/metro}^2/\text{día}$  medida de acuerdo con la norma ASTM D-814; y
- c) al menos una capa de poliuretano termoplástico resistente a la abrasión unida a la capa b), y donde dicho poliuretano termoplástico resistente a la abrasión contiene un material de refuerzo.
- 60 30. La bolsa de almacenamiento de combustible del punto 29, donde dicho refuerzo en dicho poliuretano termoplástico resistente a la abrasión es un tejido.
- 65 31. La bolsa de almacenamiento de combustible del punto 30, donde dicho tejido está hecho de fibras seleccionadas entre el grupo que consiste en poliamida, y poliamida aromática.

32. La bolsa de almacenamiento de combustible del punto 31, donde dicho tejido es un tejido entrecruzado.

### Descripción detallada

5 Los materiales compuestos multicapa de la presente invención están hechos de poliuretano termoplástico (TPU para abreviar). Los polímeros TPU se preparan normalmente haciendo reaccionar tres ingredientes, un intermedio terminado en hidroxilo que es también conocido como polioli. El intermedio terminado en hidroxilo es normalmente un poliéter, un poliéster, un poli(éter-éster) o un policarbonato. El segundo ingrediente en la reacción para formar un polímero TPU es un poliisocianato, normalmente un diisocianato. El tercer ingrediente es un glicol de cadena corta, denominado comúnmente extensor de cadena.

10 Un TPU menos conocido es un TPU muy rígido que se prepara mediante reacción de un poliisocianato y un extensor de cadena de glicol de cadena corta, sin un polioli o con una cantidad muy pequeña de polioli. Este tipo de TPU tiene una gran cantidad de segmentos duros, normalmente del 100 %. El contenido de segmentos duros de un TPU se basa en el porcentaje en peso del poliisocianato más el extensor de cadena. El segmento blando se define como el porcentaje en peso del polioli en el TPU.

Los materiales compuestos multicapa de la presente invención tienen una capa interna de TPU de disipación estática.

### 20 Capa de disipación estática

La capa de disipación estática se prepara mediante reacción de al menos un polioxirano de bajo peso molecular o un intermedio terminado en hidroxilo de poli(éster de dialquilenglicol) con un poliisocianato y un extensor de cadena de glicol de cadena corta.

25 El polioxirano de bajo peso molecular puede ser un oligómero de poliéter que incluye un homopolímero o un copolímero de polietilenglicol (PEG), polipropilenglicol (PPG), o una combinación de los mismos. Los intermedios terminados en hidroxilo de polioxirano de bajo peso molecular son polioles poliéter derivados de un diol que tiene un total de 2 a 15 átomos de carbono, preferentemente un alquil diol o glicol que se hace reaccionar con un éter que comprende un óxido de alquileo que tiene de 2 a 6 átomos de carbono, normalmente óxido de etileno u óxido de propileno o mezclas de los mismos. Por ejemplo, se puede producir un poliéter con funciones hidroxilo mediante reacción en primer lugar de propilenglicol con óxido de propileno, seguida de una reacción posterior con óxido de etileno. Los grupos hidroxilo primarios procedentes del óxido de etileno son más reactivos que los grupos hidroxilo secundarios y, por tanto, son preferentes. Polioles poliéter comerciales útiles incluyen poli(etilenglicol) que comprende óxido de etileno reaccionado con etilenglicol, poli(propilenglicol) que comprende óxido de propileno reaccionado con propilenglicol, poli(tetrametilenglicol) que comprende agua reaccionada con tetrahidrofurano (PTMEG). El poli(etilenglicol) (PEG), el poli(propilenglicol) PPG, y el óxido de etileno-óxido de propileno son los intermedios de poliéter preferentes. Los polioles poliéter incluyen además aductos de poliamida de un óxido de alquileo y pueden incluir, por ejemplo, un aducto de etilendiamina que comprende el producto de reacción de etilendiamina con óxido de propileno, y polioles poliéter de tipo poliamida similares. Se pueden usar también copoliéteres en la presente invención. Copoliéteres característicos incluyen el producto de reacción de THF y óxido de etileno o de THF y óxido de propileno. Estos están disponibles en BASF como Poly THF B, un copolímero de bloques, y Poly THFR, un copolímero aleatorio. Los diversos intermedios de poliéter tienen generalmente un peso molecular promedio en número (Mn), tal como se determina mediante un ensayo de los grupos funcionales terminales, que es un peso molecular promedio en número de 500 a 5000 daltons, deseablemente de 650 a 3000, y preferentemente de 1000 a 2000. Un intermedio terminado en hidroxilo de poliéter particular deseable es un poli(etilenglicol) que tiene un Mn de 1000 daltons. Se puede usar una mezcla de dos o más intermedios de poliéter en la capa de disipación estática del material compuesto de la presente invención.

50 El intermedio terminado en hidroxilo usado en el TPU de la presente invención debe ser difuncional con grupos hidroxilo en ambos extremos de la cadena. Los polioles trifuncionales o superiores tienden a dar poliuretanos termoestables y se deben evitar. Se puede usar, por supuesto, una pequeña cantidad, tal como un 1,0 por ciento en peso o inferior del peso total del TPU, de polioles trifuncionales o con funcionalidades superiores, siempre que la cantidad sea lo suficientemente pequeña como para que no dé como resultado un poliuretano termoestable.

55 Otro tipo de intermedio terminado en hidroxilo que se puede usar para preparar la capa de disipación estática del material compuesto de la presente invención es un poli(éster de dialquilenglicol). Los intermedios de poli(éster de dialquilenglicol) se preparan haciendo reaccionar un ácido dicarboxílico con un dialquilenglicol. Los ácidos dicarboxílicos adecuados que se pueden usar solos o en mezclas tienen generalmente de 4 a 15 átomos de carbono e incluyen: ácido succínico, glutárico, adípico, pimélico, subérico, azeláico, sebácico, dodecanodioico, isoftálico, tereftálico, ciclohexano dicarboxílico, y similares. También se pueden usar anhídridos de los ácidos dicarboxílicos anteriores tales como anhídrido ftálico, anhídrido tetrahidroftálico, o similares. El ácido adípico es el ácido preferente. Polialquilenglicoles adecuados incluyen polietilenglicol, polipropilenglicol, copolímeros polietilenglicol-polipropilenglicol, y combinaciones de los mismos. Intermedios de polioli poli(éster de dialquilenglicol) adecuados se pueden derivar de al menos un dialquilenglicol y al menos un ácido dicarboxílico, o un éster o un anhídrido del mismo. El intermedio de polioli puede ser también una mezcla de dos o más tipos diferentes de polioles. En algunas

realizaciones, el intermedio de polioliol incluye un polioliol poliéster y un polioliol poliéter. El dialquilenglicol preferente para reaccionar con el ácido dicarboxílico es el dietilenglicol. La reacción de ácido adípico y dietilenglicol da como resultado el polioliol poli(éster de dialquilenglicol) conocido como poli(adipato de dietilenglicol).

- 5 El peso molecular promedio en número del polioliol poli(éster de dialquilenglicol) es similar al descrito anteriormente para los polioliol poliéter. Se puede usar una mezcla de uno o más polioliol en la preparación del TPU que se usa en la capa de disipación estática del material compuesto.

10 El segundo reactante necesario para preparar el TPU de disipación estática es un poliisocianato. Los poliisocianatos tienen generalmente la fórmula  $R(NCO)_n$ , donde n es generalmente de 2 a 4, siendo 2 altamente preferente puesto que el TPU es termoplástico. Así, poliisocianatos que tienen una funcionalidad de 3 o 4 se usan en muy pequeñas cantidades, por ejemplo, inferiores a un 5 % y, deseablemente, inferiores a un 2 % en peso basado en el peso de todos los poliisocianatos, ya que provocan reticulación. El poliisocianato preferente es un diisocianato. R puede ser aromático, cicloalifático, alifático o mezclas de los mismos que tiene generalmente un total de 2 a 20 átomos de carbono. Ejemplos de diisocianatos aromáticos adecuados incluyen difenilmetano-4,4'-diisocianato (MDI), H<sub>12</sub>MDI, m-xilileno diisocianato (XDI), m-tetrametil-xilileno diisocianato (TMXDI), 1,4-fenileno diisocianato (PPDI), 1,5-naftaleno diisocianato (NDI), y difenilmetano-3,3-dimetoxi-4,4'-diisocianato (TODI). Ejemplos de diisocianatos alifáticos adecuados incluyen isoforona diisocianato (IPDI), 1,4-ciclohexil diisocianato (CHDI), hexametileno diisocianato (HDI), 1,6-diisocianato-2,2,4,4-tetrametil hexano (TMDI), 1,10-decano diisocianato, y trans-diciclohexilmetano diisocianato (HMDI). Un diisocianato altamente preferente es el MDI.

25 El tercer reactante necesario para preparar el TPU de disipación estática es el extensor de cadena. Extensores de cadena adecuados son glicoles alifáticos inferiores o de cadena corta que tienen de 2 a aproximadamente 10 átomos de carbono. Estos incluyen, por ejemplo, etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, trietilenglicol, isómeros cis-trans de ciclohexil dimetilol, neopentil glicol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,3-butanodiol, y 1,5-pentanodiol. Se pueden usar también glicoles aromáticos como extensores de cadena aunque no es el extensor de cadena preferente. Ejemplos de extensores de cadena aromáticos incluyen benceno glicol (HQEE) y xileno glicoles. El xileno glicol es una mezcla de 1,4-di(hidroximetil)benceno y 1,2-di(hidroximetil)benceno. El benceno glicol incluye específicamente hidroquinona, es decir, bis(beta-hidroxietil) éter conocido también como 1,4-di(2-hidroxietoxi) benceno; resorcinol, es decir, bis(beta-hidroxietil) éter conocido también como 1,3-di(2-hidroxietil) benceno; catecol, es decir, bis(beta-hidroxietil) éter conocido también como 1,2-di(2-hidroxietoxi) benceno, y combinaciones de los mismos. El extensor de cadena preferente para preparar la capa de disipación estática es el 1,4-butanodiol.

35 El polímero TPU usado en la capa de disipación estática puede contener también un aditivo iónico para potenciar sus propiedades de disipación estática. Ejemplos adecuados del aditivo iónico incluyen una sal que contiene metal, un líquido iónico, o una combinación de los mismos. La sal que contiene metal es preferentemente una sal de un metal alcalino, más preferentemente una sal que contiene litio o sodio. Líquidos iónicos adecuados incluyen sales de amonio y compuestos de amina terciaria que no contienen metal. Se puede usar cualquier sal o líquido iónico para el aditivo iónico que no migre fuera del TPU y que aumente la conductividad del TPU. El aditivo iónico preferente para usar es una sal de litio. Ejemplos de sales de litio adecuadas incluyen: LiClO<sub>4</sub>, LiN(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, LiPF<sub>6</sub>, LiAsF<sub>6</sub>, LiI, LiBr, LiSCN, LiSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>, LiNO<sub>3</sub>, LiC(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, Li<sub>2</sub>S, LiBO, y LiMR<sub>4</sub> donde M es Al o B, y R es un halógeno o un grupo alquilo o arilo. La sal preferente es LiSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>, que se denomina comúnmente trifluorometano sulfonato de litio. El aditivo iónico se usa a un nivel de un 0,05 a un 5 por ciento en peso del TPU, preferentemente de un 0,1 a un 2,5 y, más preferentemente, de un 1,0 a un 2,0. No son aceptables los aditivos antiestáticos normales para termoplásticos que se basan en el aditivo que migra a la superficie para conseguir propiedades antiestáticas. Estos tipos de aditivos migrarán fuera del TPU al combustible y no tendrán propiedades antiestáticas permanentes. Los aditivos iónicos preferentes enumerados anteriormente son permanentes.

50 Los tres ingredientes necesarios anteriores (intermedio terminado en hidroxilo, poliisocianato y extensor de cadena) se hacen reaccionar preferentemente en presencia de un catalizador.

55 Por lo general se puede usar cualquier catalizador convencional para hacer reaccionar el diisocianato con el intermedio de poliéter o el extensor de cadena y esto es bien conocido por el experto en la materia y en la bibliografía. Ejemplos de catalizadores adecuados incluyen los diversos alquil éteres o alquil tiol éteres de bismuto o estaño en los que la porción alquímica tiene de 1 a 20 átomos de carbono con ejemplos específicos que incluyen el octoato de bismuto, el laurato de bismuto, y similares. Catalizadores preferentes incluyen los diversos catalizadores de estaño tales como octoato estannoso, dioctoato de dibutilestaño, dilaurato de dibutilestaño, y similares.

60 La cantidad de tal catalizador es generalmente pequeña tal como de 20 a 200 partes por millón basada en el peso total de los monómeros que forman el poliuretano.

El polímero TPU para la capa de disipación estática se puede preparar mediante cualquiera de los métodos de polimerización convencionales conocidos en la técnica y en la bibliografía.

65 El polímero TPU se prepara preferentemente mediante un procedimiento "de una sola etapa" donde todos los componentes, incluyendo los reactantes, se añaden conjuntamente de forma simultánea, o de forma sustancialmente

simultánea, a una extrusora calentada y se hacen reaccionar para formar el polímero TPU. La temperatura de reacción que usa el catalizador para uretano es generalmente de 175 °C a 245 °C y, preferentemente, de 180 °C a 220 °C. La relación de equivalentes del diisocianato con respecto a los equivalentes totales del intermedio terminado en hidroxilo y el extensor de cadena de diol es generalmente de 0,95 a 1,05, deseablemente de 0,97 a 1,03 y, preferentemente de 0,98 a 1,01.

La dureza Shore de la capa de TPU de disipación estática es de 60A a 60D, preferentemente de 80A a 98A y, más preferentemente, de 88A a 95A. El peso molecular promedio en peso (Mw) del TPU es de 50 000 a 300 000 daltons, preferentemente de 70 000 a 200 000 y, más preferentemente, de 90 000 a 150 000.

El polímero TPU usado en la capa de disipación estática se puede preparar también empleando un procedimiento de pre-polímeros. En el procedimiento de pre-polímeros, el intermedio terminado en hidroxilo se hace reaccionar en primer lugar con un exceso de equivalentes de uno o más poliisocianatos para formar un pre-polímero que tiene poliisocianato libre o sin reaccionar. Posteriormente, se añade un extensor de cadena y se hace reaccionar con el pre-polímero para formar un TPU. Normalmente, el procedimiento de pre-polímeros se puede realizar en cualquier dispositivo convencional, siendo preferente una extrusora. Así, el intermedio terminado en hidroxilo se hace reaccionar con un exceso de equivalentes de un diisocianato en una primera parte de la extrusora a fin de formar un pre-polímero y el extensor de cadena se añade en una parte aguas abajo de la extrusora y se hace reaccionar con el pre-polímero para formar un TPU.

Los aditivos útiles para el TPU se pueden usar en cantidades adecuadas, normalmente inferiores al 5,0 por ciento en peso del peso del polímero de TPU. Aditivos adecuados incluyen agentes de opacificación, colorantes, cargas minerales, antioxidantes, estabilizadores, lubricantes, absorbentes de UV, adyuvantes de procesamiento, y otros aditivos según se desee.

El TPU usado para la capa de disipación estática tendrá una resistividad de superficie inferior a  $1,0 \times 10^{12}$  ohmios/cuadrado, preferentemente de  $1,0 \times 10^6$  a  $1,0 \times 10^{10}$  ohmios/cuadrado, medida de acuerdo con la norma ASTM D-257.

Otra importante propiedad que debe tener el TPU de disipación estática para la capa interna es la resistencia al combustible, tal como gasolina. Esta se determina mediante un ensayo del residuo de goma de acuerdo con la norma ASTM D-381. El ensayo del residuo de goma se efectúa mediante secado previo de una muestra del TPU que se va a ensayar en un deshumidificador durante 3 horas a 80 °C. La muestra secada se somete después a moldeo por inyección para dar placas con un espesor de 2 mm. Las placas moldeadas se colocan después en un acondicionador de aire a 23 °C y un 50 % de humedad relativa durante 24 horas. Las placas se cortan en piezas que miden 20 mm de longitud, 3 mm de anchura y 2 mm de espesor.

Se prepara el combustible B mezclando un 30 % en peso de tolueno con un 70 % en peso de iso-octano. Se pesa un vaso de vidrio vacío. Las piezas cortadas de TPU se añaden al vaso y se añaden 250 ml de combustible al vaso. El contenido del vaso (combustible + TPU) se acondiciona a 38 °C durante 7 días. Las piezas de TPU sin disolver se retiran del vaso y se evapora el combustible en el vaso. El vaso se pesa después con el residuo de goma en el vaso. El primer peso del vaso vacío se resta del peso del vaso que contiene el residuo de goma a fin de determinar el peso del residuo de goma. Se calcula el contenido de residuo de goma como mg/100 ml de combustible.

El TPU de disipación estática debe tener un contenido de goma inferior a 20 mg/100 ml de gasolina, preferentemente inferior a 10 mg/100 ml de gasolina y, más preferentemente, inferior a 5 mg/100 ml de gasolina.

El espesor de la capa de disipación estática es de 0,005 a 3,0 mm, preferentemente de 0,01 a 1,5 mm y, más preferentemente de 0,03 a 0,1 mm.

#### Capa barrera

En el material compuesto se usa al menos una capa barrera (segunda capa) que es resistente a la transmisión de vapores de combustible. Si se usa una tercera capa de TPU resistente a la abrasión, la capa barrera se coloca entre la capa de disipación estática y la capa resistente a la abrasión. La capa barrera tiene un espesor de 0,005 a 0,3 mm, preferentemente de 0,01 a 0,15 mm y, más preferentemente de 0,02 a 0,1 mm. Si la capa barrera es muy gruesa, el material compuesto no será flexible.

La capa barrera es un TPU de alta dureza, con una dureza Shore D de 80, 81, 82, 83 o superior, preferentemente de 83,5 y, más preferentemente, de 85, medida de acuerdo con la norma ASTM D-2240. La capa barrera se describirá con más detalle más adelante para el material preferente de un TPU de alta dureza.

El polímero TPU de alta dureza se prepara haciendo reaccionar un poliisocianato con un diol de cadena corta (es decir, un extensor de cadena) y, opcionalmente, menos de aproximadamente un 5, 4, 3, 2, o 1 por ciento en peso de poliol (intermedio terminado en hidroxilo). Preferentemente, la barrera de TPU de alta dureza carece esencialmente de cualquier poliol. Así pues, el TPU de la capa barrera tiene al menos un 95 %, 96 %, 97 %, 98 % o 99 % en peso de



segmentos duros y, preferentemente, un 100 % de segmentos duros.

5 Extensores de cadena adecuados para preparar la capa barrera de polímero TPU de alta dureza son preferentemente glicoles alifáticos inferiores o de cadena corta que tienen de 2 a aproximadamente 12 átomos de carbono e incluyen, por ejemplo, etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,3-butanodiol, 1,5-pentanodiol, neopentil glicol, y similares, así como mezclas de los mismos. Los extensores de cadena preferentes son el 1,4-butanodiol y el 1,6-hexanodiol. Se podrían usar otros glicoles tales como glicoles aromáticos, aunque no son preferentes.

10 Poliisocianatos adecuados para preparar la capa barrera de polímero TPU rígido de alta dureza incluyen diisocianatos aromáticos tales como 4,4'-metilen-bis (fenil isocianato) (MDI), m-xileno diisocianato (XDI), 1,4-fenileno diisocianato, 1,5-naftaleno diisocianato y tolueno diisocianato (TDI); así como diisocianatos alifáticos tales como isofozona diisocianato (IPDI), 1,4-ciclohexil diisocianato (CHDI), decano-1,10-diisocianato, y dicitlohexilmetano-4,4'-diisocianato. Se pueden usar mezclar de dos o más poliisocianatos. El poliisocianato más preferente es el 15 4,4'-metilen-bis (fenil isocianato), es decir, el MDI.

Preferentemente, el polímero TPU de alta dureza usado como capa barrera se prepara haciendo reaccionar el poliisocianato mostrado anteriormente con el extensor de cadena, sin ningún poliol que esté presente. Si se usan polioles, se deben usar en pequeñas cantidades de menos de aproximadamente un 5 por ciento en peso del peso de 20 TPU total. Si se usan, los polioles, conocidos también como intermedios terminados en hidroxilo, se usan en cantidades muy pequeñas tal como se ha indicado previamente a fin de aumentar la procesabilidad y la resistencia al impacto. Los polioles que se pueden usar son cualquiera de los polioles normales usados en la preparación de polímeros TPU. Estos incluyen poliésteres terminados en hidroxilo, poliéteres terminados en hidroxilo, poli(éster-éter) terminados en hidroxilo, y policarbonatos terminados en hidroxilo.

25 El nivel de poliisocianato, preferentemente diisocianato, usado es el peso equivalente de diisocianato con respecto al peso equivalente de los componentes que contienen hidroxilo (es decir, el intermedio terminado en hidroxilo, si se usa, y el glicol extensor de cadena). La relación del peso equivalente de poliisocianato con respecto a los componentes que contienen hidroxilo es de 0,95 a 1,10, preferentemente de 0,96 a 1,02 y, más preferentemente, de 0,97 a 1,005.

30 Los reactantes para preparar el polímero TPU de alta dureza se hacen reaccionar conjuntamente preferentemente en un procedimiento de polimerización de una sola etapa, tal como se ha descrito previamente para la capa de disipación estática. Se pueden añadir diversos aditivos al TPU como es conocido en la técnica, tales como estabilizadores y adyuvantes de procesamiento.

35 Polímeros TPU de alta dureza adecuados para la capa barrera están disponibles en el mercado como Isoplast® y HS 85, disponibles ambos en Lubrizol Advanced Materials, Inc. de Cleveland, Ohio, EE.UU.

40 La capa barrera tiene una baja tasa de transmisión de vapores de gasolina inferior a 1 gramo/metro<sup>2</sup>/día, preferentemente inferior a 0,5 y, más preferentemente inferior a 0,1, medida en una película de 0,5 mm de espesor de acuerdo con la norma ASTM D-814.

#### Capa resistente a la abrasión opcional

45 Los materiales compuestos de la presente invención pueden contener al menos una tercera capa de polímero TPU resistente a la abrasión. El polímero TPU usado en la capa resistente a la abrasión puede ser cualquier tipo de polímero TPU que sea resistente a la abrasión. Esto incluye los TPU poliéter, poliéster, poli(éster-éter), y carbonato normales. La capa de TPU resistente a la abrasión se prepara haciendo reaccionar un poliol, un diisocianato y un extensor de cadena conjuntamente. Preferentemente, el TPU resistente a la abrasión es un TPU poliéter preparado a 50 partir del poliol PTMEG, el extensor de cadena 1,4-butanodiol y el MDI. El TPU resistente a la abrasión preferente tiene una dureza en durómetro Shore A de 80 a 98, más preferentemente de 85 a 95, medida de acuerdo con la norma ASTM D-2240. Se pueden añadir al polímero TPU diversos aditivos conocidos en la técnica, tales como estabilizadores y adyuvantes de procesamiento.

55 El espesor de la capa de TPU resistente a la abrasión es de 0,005 a 3,0 mm, preferentemente de 0,1 a 2,0 mm y, más preferentemente de 0,3 a 0,5 mm. Existen diversas ventajas por el uso de la tercera capa opcional de TPU resistente a la abrasión, además de la resistencia a la abrasión.

60 La capa de TPU resistente a la abrasión contribuye al ensamblaje de una bolsa de combustible grande al ser más fácil soldar térmicamente o mediante RF múltiples láminas juntas del material compuesto. Así pues, es preferente el uso de la tercera capa opcional.

65 La capa de TPU resistente a la abrasión opcional puede contener un material de refuerzo. Materiales de refuerzo adecuados incluyen cualquier tipo de tejido. El tejido puede contener fibras sintéticas, tales como poliamida (náilon), poliéster, rayón, poliamida aromática (Kevlar), o mezclas de los mismos. Asimismo, el tejido puede contener fibras naturales, tales como algodón. Se pueden usar también fibras de carbono y fibras de vidrio en el tejido de refuerzo. La

5 fibra preferida para su uso en el tejido de refuerzo son las fibras de poliamida y de poliamida aromática. El tejido puede ser tejido o no tejido, siendo preferente el tejido ya que es más fuerte para un espesor dado que el tejido no tejido. Un tejido particularmente deseable es un tejido entrecruzado hecho de poliamida o poliamida aromática. Cuando se usa el tejido de refuerzo en la capa resistente a la abrasión, la capa de TPU resistente a la abrasión tendrá un espesor de 0,5 a 3,0 mm, preferentemente de 0,8 a 2,0 mm.

Procedimiento para preparar el material compuesto

10 El procedimiento preferente para preparar los materiales compuestos de la presente invención es un procedimiento en estado fundido tal como coextrusión o calandrado. Usando este procedimiento en estado fundido, las capas se funden entre sí para crear una lámina ancha de material compuesto. La lámina de material compuesto tiene normalmente de 3 a 9 metros de anchura. La lámina puede ser más estrecha o más ancha dependiendo de la necesidad de una aplicación particular.

15 La coextrusión es el método preferente para producir el material compuesto de la presente invención.

20 Los polímeros TPU usados en las capas de material compuesto se suministran en forma de pellas. Las pellas se añaden a una máquina de coextrusión, se funden y se fuerzan a pasar a través de un troquel de extrusión para formar láminas de múltiples capas. Las capas se unen entre sí en estado fundido mediante el procedimiento en estado fundido. Por cuestión de brevedad, no se discutirán los detalles de los procedimientos de coextrusión o calandrado en la presente memoria descriptiva, ya que son bien conocidos en el campo de los polímeros termoplásticos.

25 La lámina de material compuesto tendrá normalmente un espesor total (de todas las capas) de aproximadamente 0,03 a aproximadamente 6,3 mm, con un espesor preferente de 0,04 a 4,0 mm.

30 Para formar una bolsa de contención de combustible a partir de las láminas de material compuesto, se puede formar la lámina flexible alrededor de la circunferencia de la apertura interna deseada donde se almacenará el combustible. Los extremos de la lámina se pueden unir a testa o superponer y se pueden sujetar firmemente entre sí mediante soldadura de alta frecuencia, soldadura térmica, o mediante un adhesivo. Se pueden añadir láminas adicionales adyacentes a la primera lámina y se pueden superponer o unir a testa a la primera lámina y se pueden sujetar firmemente mediante soldadura de alta frecuencia, soldadura térmica, o un adhesivo. Se pueden añadir láminas adicionales del mismo modo a fin de crear el tamaño deseado del recipiente de combustible. Si las láminas se superponen, la anchura de superposición será normalmente de 1 a 10 cm. Si se usa un adhesivo para fijar láminas adyacentes, el adhesivo se puede formar aplicando disolvente al área de superposición. El disolvente disolverá la superficie del TPU y creará un adhesivo. La bolsa se coloca normalmente dentro de un soporte estructural rígido, tal como metal o material compuesto rígido. La bolsa tendrá orificios de entrada y de salida formados para llenar o vaciar la bolsa de combustible. Asimismo, se puede unir un cable de tierra para eliminar cualquier carga eléctrica. A medida que el combustible sale de la bolsa, la bolsa se puede plegar sobre el combustible restante, reduciendo de este modo el espacio de vapor.

40 Para producir la lámina de material compuesto con refuerzo de tejido en la tercera capa (externa) de TPU resistente a la abrasión, el TPU resistente a la abrasión se puede depositar fundido como revestimiento sobre ambas caras del tejido mediante extrusión o calandrado. El tejido revestido se puede combinar después con las otras dos capas de TPU (capas de disipación estática y barrera) a medida que salen de los troqueles de extrusión. Combinando las tres capas cuando están calientes, estas se unirán en estado fundido entre sí para formar la lámina de material compuesto. Cuando se usa un refuerzo de tejido en la capa de TPU resistente a la abrasión, el espesor de la capa resistente a la abrasión será de 0,5 a 3,0 mm, preferentemente de 0,8 a 2,0 mm. El material de refuerzo se puede añadir también a la capa barrera para realizaciones que no tienen la tercera capa opcional de TPU resistente a la abrasión.

50 Para formar una bolsa de contención de combustible a partir de la lámina de material compuesto donde la capa externa de TPU resistente a la abrasión contiene un refuerzo de tejido, se usa el mismo procedimiento que el descrito anteriormente para las láminas de material compuesto que no contienen refuerzo.

55 Las bolsas de contención de combustible, con o sin refuerzo, son plegables haciendo que sea más fácil su envío y almacenamiento cuando no se usan.

60 Las bolsas de contención de combustible que tienen un refuerzo de tejido se pueden usar sin colocarlas dentro de un soporte estructural rígido. Las bolsas de contención con refuerzo de tejido están previstas para usos tales como operaciones de minería, operaciones militares o proyectos de construcción, en los que existen necesidades temporales de combustible o en áreas remotas sin una infraestructura de suministro de combustible. Las bolsas de contención sin refuerzo están diseñadas para su uso con un soporte estructural rígido en una localización más permanente, tal como en estaciones de servicio que dispensan combustible.

65 Las bolsas de contención son útiles para contener o transportar combustibles tales como gasolina, gasohol (gasolina mezclada con hasta un 85 % en peso de etanol), gasóleo y fuelóleo.

Se presentan los siguientes ejemplos para explicar más completamente la invención.

### Ejemplo 1

5 Este ejemplo se presenta para mostrar la capa de TPU de disipación estática y sus propiedades.

Se preparó un polímero TPU de disipación estática haciendo reaccionar:

- 10 41,0 por ciento en peso de MDI;  
 10,5 por ciento en peso de 1,4-butanodiol;  
 47,41 por ciento en peso de políglicol E-1000, un polioli polietilenglicol con un  $M_n$  de 1000;  
 0,58 por ciento en peso de estabilizador;  
 0,51 por ciento en peso de adyuvante de procesamiento;  
 15 1,50 por ciento en peso de sal de litio, basado en el peso total del TPU sin sal.

La reacción se llevó a cabo en una extrusora de reacción de doble tornillo alimentando todos los ingredientes a la extrusora y recogiendo el polímero en forma de pellas al final de la línea de paletización. El TPU tiene una resistividad de superficie de  $1 \times 10^8$  ohmios/cuadrado, medida de acuerdo con la norma ASTM D-257. El TPU tiene una dureza en durómetro Shore A de 90, medida de acuerdo con la norma ASTM D-2240. El TPU tiene un residuo de goma de 20 1,82 mg/100 ml de Combustible B (30 % de tolueno, 70 % de iso-octano), medida de acuerdo con el ensayo del residuo de goma descrito previamente. El polímero TPU tiene más de 30 MPa de resistencia a la tracción y más de un 80 % de retención de la tracción tras 6 semanas de inmersión en gasolina de 97 octanos.

### Ejemplo 2

25 Este ejemplo se presenta para mostrar la capa de TPU barrera y sus propiedades.

Se preparó una capa de TPU barrera haciendo reaccionar:

- 30 66,9 por ciento en peso de MDI;  
 31,6 por ciento en peso de 1,6-hexanodiol;  
 0,75 por ciento en peso de estabilizador;  
 0,75 por ciento en peso de antioxidante.

35 La reacción se llevó a cabo en una extrusora y el producto de TPU se recogió en forma de pellas. El TPU tenía una dureza en durómetro Shore D de 85.

El TPU se conformó en una lámina que tenía un espesor de 0,16 mm y se ensayó para determinar la tasa de transmisión de vapores de gasolina, de acuerdo con la norma ASTM D-814. La tasa de transmisión de vapores de 40 gasolina era de  $0,33 \text{ g/m}^2/\text{día}$ .

### Ejemplo 3

45 Este ejemplo se presenta para mostrar la resistencia del TPU de alta dureza del Ejemplo 2 a la transmisión de vapores de gasolina para un menor espesor de la lámina de TPU.

El polímero TPU del Ejemplo 2 se conformó en una película de 0,05 mm mediante extrusión de película en troquel plano. Se fabricaron cuatro bolsas de combustible pequeñas con la película de 0,05 mm mediante soldadura térmica. Las 4 bolsas de combustible se llenaron con gasolina de 93 octanos. Las bolsas de combustible pequeñas tenían un 50 área promedio de exposición a la gasolina de  $0,011635 \text{ m}^2$ . Las bolsas llenas de gasolina se colocaron en una cámara de acondicionamiento durante 2 horas y se pesaron después para determinar el peso original (bolsa más gasolina). Las bolsas llenas de gasolina se mantuvieron después en una cámara de acondicionamiento a  $23 \text{ °C}$  y un 50 % de humedad relativa durante un total de 116 horas. Tras el ensayo de 116 horas, las bolsas llenas de gasolina se pesaron para determinar la pérdida de gasolina por transmisión de vapores. Se calculó la tasa de transmisión de vapores de 55 gasolina. El valor promedio para las 4 bolas era de  $0,073 \text{ g/m}^2/\text{día}$ . Los resultados muestran que incluso una capa de TPU de barrera con un espesor de 0,05 mm da una tasa de transmisión de vapores muy inferior a  $1 \text{ g/m}^2/\text{día}$ .

### Ejemplo 4

60 Este ejemplo se presenta para mostrar una lámina de material compuesto de 3 capas conformada en una bolsa de combustible y su resistencia a la transmisión de vapores de gasolina, gasohol (10 % de etanol, 90 % de gasolina), y agua.

La lámina de material compuesto se preparó mediante coextrusión y tenía 3 capas, tal como se muestra a 65 continuación.

Capa interna - TPU de disipación estática del Ejemplo 1 con un espesor de 0,1 mm;

Capa barrera (capa intermedia) - TPU barrera del Ejemplo 2 con un espesor de 0,05 mm;  
 Capa externa - TPU resistente a la abrasión preparado a partir del poliol poliéter PTMEG, MDI y 1,4-butanodiol y con una dureza en durómetro Shore A de 88; la capa externa tenía un espesor de 0,1 mm.

5 Los TPU en forma de pellas se secaron todos por separado hasta un contenido de humedad inferior a 200 partes en peso de agua por un millón de partes en peso de TPU. Se alimentaron los tres TPU a un procedimiento de coextrusión y se formó el material compuesto de 3 capas. Las capas se unieron entre sí en estado fundido mediante el procedimiento de coextrusión.

10 La lámina de material compuesto se conformó en 3 bolsas de combustible mediante soldadura térmica. Una bolsa de combustible se llenó con gasolina de 93 octanos. La segunda bolsa se llenó con gasohol (10 % de etanol, 90 % de gasolina de 93 octanos). La tercera bolsa se llenó con agua.

15 El ensayo se realizó como en el Ejemplo 3 y se calculó la tasa de transmisión de vapores después de cada día durante 5 días.

20 Al cabo de 5 días, los resultados mostraban que la bolsa llena de gasolina de 93 octanos tenía una tasa de transmisión de vapores de gasolina de 0,06 g/m<sup>2</sup>/día. La bolsa llena de gasohol tenía una tasa de transmisión de vapores de 2,87 g/m<sup>2</sup>/día. La bolsa llena de agua tenía una tasa de transmisión de vapores de 7,69 g/m<sup>2</sup>/día.

25 Esto muestra que el vapor de agua se transmite más rápidamente que el vapor de gasolina o el vapor de gasohol. Se cree que esto es debido a que los TPU son hidrófilos y tienden a transmitir el vapor de agua muy fácilmente. La transmisión de los vapores de gasohol era mayor que la de los vapores de gasolina. Se cree que esto es causado por el etanol del gasohol que tiene una gran tendencia a absorber cualquier agua presente. Como tal, el etanol tendería a vaporizarse más rápidamente a través del material compuesto de TPU.

**Ejemplo 5**

30 Este ejemplo se presenta para mostrar lo esencial de la dureza Shore D para el TPU de la capa barrera. Se evaluaron tres polímeros TPU diferentes que tenían una dureza Shore D de 45, 70 y 85.

35 El ensayo se realizó fabricando 3 bolsas de cada TPU. Las 3 primeras bolsas se fabricaron mediante extrusión de una película de 0,102 mm de espesor a partir del TPU de dureza Shore D 45. Las bolsas se fabricaron mediante unión térmica del TPU en una bolsa. Las bolsas se llenaron con gasolina. Las bolsas tenían un área de exposición interna de 0,008662 a 0,01122 m<sup>2</sup>. Tras la exposición durante 0,5 horas, se pesaron las bolsas para determinar la pérdida de combustible por transmisión de vapores y se calculó la tasa de transmisión de vapores promedio para las 3 bolsas. Se repitió el mismo experimento con un TPU de dureza Shore D 70 y un TPU de dureza Shore D 85. Los resultados, que son un promedio de los tres ensayos para cada dureza del TPU, se muestran a continuación.

40

Tabla 1

Espesor de la película (mm)	Dureza Shore D	Tasa de transmisión de vapores (g/m <sup>2</sup> /día)
0,102	45	24,8
0,100	70	9,3
0,050	85	0,073

45 Un gráfico de los resultados mostrados en la Tabla 1, donde la tasa de transmisión de vapores de combustible (g/m<sup>2</sup>/día) es el eje Y y la dureza Shore D es el eje X, muestra una correlación linear recta con un R<sup>2</sup> = 1,0000. El gráfico muestra que si se desea una tasa de transmisión de vapores no superior a 1 g/m<sup>2</sup>/día, el TPU debería ser entonces de una dureza Shore D de 83,5, si la única barrera es la capa barrera. Por supuesto, en el material compuesto multicapa, las otras 2 capas (capa de disipación estática y capa resistente a la abrasión) contribuirán una pequeña cantidad a las propiedades barrera, ya que ambas tienen una dureza Shore mucho menor que la capa barrera).

**REIVINDICACIONES**

1. Un material compuesto multicapa flexible que comprende:

- 5 a) al menos una capa de poliuretano termoplástico de alta dureza, donde dicho poliuretano termoplástico de alta dureza tiene las siguientes propiedades:
- 10 i. una dureza en durómetro Shore D de al menos 80, medida de acuerdo con la norma ASTM D-2240;  
 ii. un contenido de segmentos blandos inferior a un 5 por ciento en peso del polioli en el poliuretano termoplástico; y  
 iii. una baja tasa de transmisión de vapores de gasolina inferior a 1 gramo/metro<sup>2</sup>/día medida en una película de 0,5 mm de espesor de acuerdo con la norma ASTM D-814;
- 15 b) al menos una capa de poliuretano termoplástico blando de disipación estática, donde dicho poliuretano termoplástico blando de disipación estática tiene las siguientes propiedades:
- 20 i. una resistividad de superficie inferior a  $1,0 \times 10^{12}$  ohmios/cuadrado, medida de acuerdo con la norma ASTM D-257;  
 ii. una dureza en durómetro Shore de 60A a 60D, medida de acuerdo con la norma ASTM D-2240;  
 iii. un residuo de goma tras una semana de exposición a gasolina inferior a 20 miligramos por 100 mililitros de gasolina, medido de acuerdo con la norma ASTM D-381 y descrito en la descripción; y
- c) opcionalmente, al menos una capa de poliuretano termoplástico resistente a la abrasión.
- 25 2. El material compuesto multicapa flexible de la reivindicación 1, donde la al menos una capa de poliuretano termoplástico de alta dureza de (a) tiene una dureza en durómetro Shore D de 85, y un contenido de segmentos blandos inferior a un 2 por ciento.
- 30 3. El material compuesto multicapa flexible de la reivindicación 2, donde dicho poliuretano termoplástico de alta dureza es el producto de reacción de (i) al menos un diisocianato y (ii) al menos un diol alifático que tiene de 2 a 10 átomos de carbono.
- 35 4. El material compuesto multicapa flexible de la reivindicación 1, donde la al menos una capa de dicho poliuretano termoplástico blando de disipación estática de (b) tiene (i) una resistividad de superficie de  $1,0 \times 10^6$  a  $1,0 \times 10^{10}$  ohmios/cuadrado, (ii) una dureza en durómetro Shore A de 85 a 95, y (iii) un residuo de goma en gasolina inferior a 10 miligramos.
- 40 5. El material compuesto multicapa flexible de la reivindicación 4, donde dicho poliuretano termoplástico blando de disipación estática es el producto de reacción de:
- 45 i. al menos un intermedio terminado en hidroxilo seleccionado entre el grupo que consiste en polioxirano y poli(éster de dialquilenglicol),  
 ii. al menos un diisocianato, y  
 iii. al menos un diol de cadena corta.
- 50 6. El material compuesto multicapa flexible de la reivindicación 5, donde dicho intermedio terminado en hidroxilo de polioxirano se selecciona entre el grupo que consiste en polietilenglicol, polipropilenglicol, copolímero de óxido de etileno-óxido de propileno, y mezclas de los mismos.
7. El material compuesto multicapa flexible de la reivindicación 6, donde dicho polietilenglicol tiene un peso molecular promedio en número de 650 a 3000 daltons.
8. El material compuesto multicapa flexible de la reivindicación 7, donde dicho polietilenglicol tiene un peso molecular promedio en número de 1000 a 2000 daltons, y dicho diisocianato es 4,4'-metilen-bis(fenil isocianato) (MDI) y dicho diol de cadena corta es 1,4-butanodiol.
- 55 9. El material compuesto multicapa flexible de la reivindicación 1, donde dicho material compuesto multicapa flexible es una bolsa de combustible para el almacenamiento o el transporte de combustible, seleccionándose dicho combustible de entre el grupo que consiste en gasolina que tiene de un 0 a un 85 por ciento en peso de etanol, gasóleo, y fuelóleo.
- 60 10. El material compuesto multicapa flexible de la reivindicación 9, donde dicha bolsa de combustible de material compuesto multicapa flexible comprende:
- 65 a) una capa interna configurada para estar en contacto con dicho combustible, siendo dicha capa interna un poliuretano blando de disipación estática, tal como se describe en la reivindicación 1(b) y que tiene un espesor de 0,005 a 3,0 mm;

- b) una capa barrera intermedia de un poliuretano termoplástico de alta dureza, tal como se describe en la reivindicación 1(a) y que tiene un espesor de 0,005 a 0,3 mm; y
- c) una capa externa de poliuretano termoplástico resistente a la abrasión que tiene un espesor de 0,005 a 3,0 mm.

5 11. El material compuesto multicapa flexible de la reivindicación 10, donde dicho material compuesto es una película y dichas capas (a) y (b) se unen entre sí en estado fundido y dichas capas (b) y (c) se unen entre sí en estado fundido.

12. Un procedimiento para la producción de un material compuesto multicapa que comprende procesar en estado fundido:

10 a) al menos una capa de película de poliuretano termoplástico blando de disipación estática, donde dicho poliuretano termoplástico blando de disipación estática tiene las siguientes propiedades:

15 i. una resistividad de superficie inferior a  $1,0 \times 10^{12}$  ohmios/cuadrado, medida de acuerdo con la norma ASTM D-257;

ii. una dureza en durómetro Shore de 60A a 60D, medida de acuerdo con la norma ASTM D-2240; y

iii. un residuo de goma tras una semana de exposición a gasolina inferior a 20 miligramos por 100 mililitros de gasolina, medido de acuerdo con la norma ASTM D-381 y descrito en la descripción; y

20 b) al menos una capa de película barrera de vapor de poliuretano termoplástico de alta dureza, donde dicho poliuretano termoplástico de alta dureza tiene las siguientes propiedades:

i. una dureza en durómetro Shore D de al menos 80, medida de acuerdo con la norma ASTM D-2240;

25 ii. un contenido de segmentos blandos inferior a un 5 por ciento en peso del polioliol en el poliuretano termoplástico;

iii. una baja tasa de transmisión de vapores de gasolina inferior a 1 gramo/metro<sup>2</sup>/día, medida en una película de 0,5 mm de espesor de acuerdo con la norma ASTM D-814; y

30 c) opcionalmente, al menos una capa de poliuretano termoplástico resistente a la abrasión;

donde dichas capas (a) y (b) se unen entre sí en estado fundido, y si se usa la capa opcional (c), esta se une en estado fundido a la capa (b).

35 13. Un depósito de almacenamiento de combustible o un depósito de transporte de combustible que comprende combustible y un soporte estructural exterior y una bolsa de combustible que comprende un material compuesto multicapa flexible situado entre dicho combustible y dicho soporte estructural, donde dicho material compuesto multicapa flexible comprende:

40 a) al menos una capa de poliuretano termoplástico blando de disipación estática configurada para estar en contacto con dicho combustible, donde dicho poliuretano termoplástico blando de disipación estática tiene las siguientes propiedades:

45 i. una resistividad de superficie  $1,0 \times 10^6$  a  $1,0 \times 10^{10}$  ohmios/cuadrado, medida de acuerdo con la norma ASTM D-257;

ii. una dureza en durómetro Shore A de 85 a 95, medida de acuerdo con la norma ASTM D-2240;

iii. un residuo de goma tras una semana de exposición a gasolina inferior a 20 miligramos por 100 mililitros de gasolina, medido de acuerdo con la norma ASTM D-381 y descrito en la descripción; y

50 b) al menos una capa de poliuretano termoplástico de alta dureza de barrera de vapor unida a dicha capa (a), donde dicho poliuretano termoplástico de alta dureza de barrera de vapor tiene las siguientes propiedades:

i. una dureza en durómetro Shore D de al menos 80, medida de acuerdo con la norma ASTM D-2240;

55 ii. un contenido de segmentos blandos inferior a un 5 por ciento en peso del polioliol en el poliuretano termoplástico;

iii. una baja tasa de transmisión de vapores de gasolina inferior a 1 gramo/metro<sup>2</sup>/día medida en una película de 0,5 mm de espesor de acuerdo con la norma ASTM D-814; y

60 c) opcionalmente, al menos una capa de poliuretano termoplástico resistente a la abrasión unida a la capa (b) y configurada para estar en contacto al menos parcial con la superficie interna de dicho soporte estructural.

14. Una bolsa de almacenamiento de combustible que comprende un material compuesto multicapa flexible, donde dicho material compuesto multicapa flexible comprende:

65 a) al menos una capa de poliuretano termoplástico blando de disipación estática, donde dicho poliuretano termoplástico blando de disipación estática tiene las siguientes propiedades:

## ES 2 663 775 T3

- 5
- i. una resistividad de superficie  $1,0 \times 10^6$  a  $1,0 \times 10^{10}$  ohmios/cuadrado, medida de acuerdo con la norma ASTM D-257;
  - ii. una dureza en durómetro Shore A de 85 a 95, medida de acuerdo con la norma ASTM D-2240;
  - iii. un residuo de goma tras una semana de exposición a gasolina inferior a 20 miligramos por 100 mililitros de gasolina, medido de acuerdo con la norma ASTM D-381 y descrito en la descripción; y
- b) al menos una capa de poliuretano termoplástico de alta dureza de barrera de vapor unida a dicha capa a), donde dicho poliuretano termoplástico de alta dureza de barrera de vapor tiene las siguientes propiedades:
- 10
- i. una dureza en durómetro Shore D de al menos 80, medida de acuerdo con la norma ASTM D-2240;
  - ii. un contenido de segmentos blandos inferior a un 5 por ciento en peso del poliol en el poliuretano termoplástico;
  - iii. una baja tasa de transmisión de vapores de gasolina inferior a 1 gramo/metro<sup>2</sup>/día medida en una película de 0,5 mm de espesor de acuerdo con la norma ASTM D-814; y
- 15
- c) al menos una capa de poliuretano termoplástico resistente a la abrasión unida a la capa b) y donde dicho poliuretano termoplástico resistente a la abrasión contiene un material de refuerzo.