



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1886452 B

(45) 授权公告日 2010.08.25

(21) 申请号 200480035151.5

A63B 45/00 (2006.01)

(22) 申请日 2004.09.27

B29D 22/00 (2006.01)

(30) 优先权数据

60/506,665 2003.09.26 US

(56) 对比文件

US 5580049 A, 1996.12.03, 全文.

US 6521702 B1, 2003.02.18, 权利要求 1.

WO 03046095 A1, 2003.06.05, 全文.

(85) PCT 申请进入国家阶段日

2006.05.26

审查员 肖威

(86) PCT 申请的申请数据

PCT/US2004/031375 2004.09.27

(87) PCT 申请的公布数据

W02005/030345 EN 2005.04.07

(73) 专利权人 因维斯塔技术有限公司

地址 瑞士苏黎世

(72) 发明人 D·A·桑杜斯基 D·坎波斯

E·L·麦金尼斯

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任

公司 11021

代理人 王旭

(51) Int. Cl.

C08L 7/02 (2006.01)

C08L 21/02 (2006.01)

C08L 75/04 (2006.01)

权利要求书 2 页 说明书 10 页

(54) 发明名称

聚氨酯和胶乳橡胶的合金共混物

(57) 摘要

公开了聚氨酯共混物或者合金的阻隔制品,其限制气体从其中通过的渗透性,该制品特别是用于可吹胀的运动制品的那种,并且更特别是用于足球的那种。

1. 一种制剂,其包含与胶乳组合物合金化的含水聚氨酯分散体,其中合金化指紧密地混合,并且其中由该制剂制成的薄膜具有在 25°C 下不大于 $3.5 \times 10^{-5} \text{cm}^3 \text{cm/m}^2 \text{小时 Pa}$ 的空气渗透率,其中所述空气渗透率按照以下公式计算:

$$\left[\left(\text{单位为厘米}^3 / \text{小时的空气流量} \right) \times \left(\text{单位为厘米的薄膜厚度} \right) \right] / \left[\left(\text{单位为米}^2 \text{的薄膜的渗透面积} \right) \times \left(\text{单位为 Pa 的穿过薄膜的压差} \right) \right]$$

其中,在测量期间维持 50 磅 / 平方英寸的压差,

其中,所述的含水聚氨酯分散体衍生自聚醚二醇或聚酯二醇,并且所述的胶乳是聚异戊二烯、聚丁二烯、聚异戊二烯和聚丁二烯的混合物、苯乙烯-丁二烯弹性聚合物、苯乙烯-异戊二烯弹性聚合物、或聚丙烯酸酯。

2. 权利要求 1 的制剂,其中聚氨酯分散体衍生自聚醚二醇。

3. 权利要求 1 的制剂,其中聚氨酯分散体衍生自聚酯二醇。

4. 权利要求 2 的制剂,其中聚醚二醇衍生自聚丁二醇、聚丙二醇、聚乙二醇、聚乙二醇-聚丁二醇共聚物二醇、聚乙二醇-聚丙二醇共聚物二醇。

5. 权利要求 3 的制剂,其中聚酯二醇衍生自一种或多种双官能羧基化合物和一种或多种双官能羟基化合物。

6. 权利要求 1 的制剂,其中聚氨酯分散体包含阴离子的、阳离子的或者乙烯基基团。

7. 权利要求 1 的制剂,其中胶乳组合物选自聚异戊二烯、聚丁二烯以及聚异戊二烯与聚丁二烯的共混物。

8. 权利要求 7 的制剂,其中胶乳组合物是聚异戊二烯。

9. 权利要求 8 的制剂,其中聚异戊二烯是天然的或者合成的。

10. 权利要求 1 的制剂,其包含基于干重至少 10% 重量的聚氨酯。

11. 权利要求 1 的制剂,其包含基于干重至少 40% 重量的聚氨酯。

12. 权利要求 1 的制剂,其中胶乳组合物是弹性体聚合物。

13. 权利要求 12 的制剂,其中弹性体聚合物选自苯乙烯-丁二烯弹性聚合物、苯乙烯-异戊二烯弹性聚合物和聚丙烯酸酯。

14. 权利要求 1 的制剂,其中聚氨酯衍生自聚亚丁基己二酸酯。

15. 一种包含气体的制品,其包含由权利要求 1 到 14 任何一项的制剂制成的薄膜。

16. 一种包含气体的制品,其包含由权利要求 12 的制剂制成的薄膜,其中该制品选自可吹胀的球和内胎。

17. 一种包含气体的制品,其包含由权利要求 13 的制剂制成的薄膜,其中所述的制品包含内胎,并且所述内胎是自行车内胎。

18. 一种足球,其包含球胆,该球胆包含由与胶乳合金化的聚氨酯分散体的制剂制成的薄膜,其中合金化指紧密地混合,其中该薄膜具有在 25°C 下不大于 $3.5 \times 10^{-5} \text{cm}^3 \text{-cm/m}^2 \text{-小时 -Pa}$ 的空气渗透率,所述空气渗透率按照以下公式计算:

$$\left[\left(\text{单位为厘米}^3 / \text{小时的空气流量} \right) \times \left(\text{单位为厘米的薄膜厚度} \right) \right] / \left[\left(\text{单位为米}^2 \text{的薄膜的渗透面积} \right) \times \left(\text{单位为 Pa 的穿过薄膜的压差} \right) \right]$$

其中,在测量期间维持 50 磅 / 平方英寸的压差,

其中,所述的含水聚氨酯分散体衍生自聚醚二醇或聚酯二醇,并且所述的胶乳是聚异戊二烯、聚丁二烯、聚异戊二烯和聚丁二烯的混合物、苯乙烯-丁二烯弹性聚合物、苯乙

烯-异戊二烯弹性聚合物、或聚丙烯酸酯。

19. 一种足球,其包含由权利要求 1、2、4 和 6 至 13 任何一项的制剂制成的薄膜,其中所述的聚氨酯分散体衍生自聚亚丁基醚二醇。

20. 一种足球,其包含由权利要求 1 至 9 和 12 至 14 任何一项的制剂制成的薄膜,其中基于干重,聚氨酯占该制剂的至少 10%。

21. 一种足球,其包含由权利要求 1 至 9 和 12 至 14 任何一项的制剂制成的薄膜,其中基于干重,聚氨酯占该制剂的至少 40%。

22. 一种制剂,其包含与胶乳组合物合金化的环氧乙烷/四氢呋喃共聚物的含水聚氨酯分散体,其中合金化指紧密地混合,其中由该制剂制成的薄膜具有在 25°C 下不大于 $3.5 \times 10^{-5} \text{cm}^3 \cdot \text{cm} / \text{m}^2 \cdot \text{小时} \cdot \text{Pa}$ 的空气渗透率,所述空气渗透率按照以下公式计算:

$$[(\text{单位为厘米}^3 / \text{小时的空气流量}) \times (\text{单位为厘米的薄膜厚度})] / [(\text{单位为米}^2 \text{的薄膜的渗透面积}) \times (\text{单位为 Pa 的穿过薄膜的压差})]$$

其中,在测量期间维持 50 磅/平方英寸的压差,

其中,所述的含水聚氨酯分散体衍生自聚醚二醇或聚酯二醇,并且所述的胶乳是聚异戊二烯、聚丁二烯、聚异戊二烯和聚丁二烯的混合物、苯乙烯-丁二烯弹性聚合物、苯乙烯-异戊二烯弹性聚合物、或聚丙烯酸酯。

23. 一种包含气体的制品,其包含由权利要求 22 的制剂制成的薄膜。

24. 权利要求 23 的包含气体的制品,其中该制品选自可吹胀的球和内胎。

25. 权利要求 24 的包含气体的制品,其中该内胎是自行车内胎。

26. 一种足球,其包含由薄膜制成的球胆,该薄膜由包含与胶乳合金化的环氧乙烷/四氢呋喃共聚物的含水聚氨酯分散体的制剂制成,其中合金化指紧密地混合,其中该薄膜具有在 25°C 下不大于 $3.5 \times 10^{-5} \text{cm}^3 \cdot \text{cm} / \text{m}^2 \cdot \text{小时} \cdot \text{Pa}$ 的空气渗透率,所述空气渗透率按照以下公式计算:

$$[(\text{单位为厘米}^3 / \text{小时的空气流量}) \times (\text{单位为厘米的薄膜厚度})] / [(\text{单位为米}^2 \text{的薄膜的渗透面积}) \times (\text{单位为 Pa 的穿过薄膜的压差})]$$

其中,在测量期间维持 50 磅/平方英寸的压差,

其中,所述的含水聚氨酯分散体衍生自聚醚二醇或聚酯二醇,并且所述的胶乳是聚异戊二烯、聚丁二烯、聚异戊二烯和聚丁二烯的混合物、苯乙烯-丁二烯弹性聚合物、苯乙烯-异戊二烯弹性聚合物、或聚丙烯酸酯。

27. 一种包含气体的制品,其包含由权利要求 1 到 14 任何一项的制剂制成的薄膜,其中所述薄膜通过将平板浸渍到搅拌的溶液中,然后将凝固的薄膜浸提并且在烘箱中干燥来生产。

聚氨酯和胶乳橡胶的合金共混物

技术领域

[0001] 本发明涉及阻隔材料,其能阻止气体例如空气的通过,特别是用于可吹胀制品的材料。

背景技术

[0002] 某些材料,特别是那些用于吹胀的运动物品例如足球、排球和橄榄球的材料,具有不希望的性质,例如高空气渗透率,低回弹性,高滞后和不足的老化特性。这些不希望的性质常常与工程橡胶组分有关,无论它们是由天然橡胶、合成弹性体材料还是其共混物制成的。例如,由这些材料制成的足球可能需要频繁地重新充气,这给此类制品的使用者或者商人提出了问题。

[0003] 运动球类中使用的组分的高滞后也是要注意的。在正常使用期间,运动球类在每次撞击运动员脚部或者运动表面时都发生显著的变形和重新定形。使用高速摄影已经观察到了这种作用。当球变形时,机械能以热量的形式被耗散,因此提高了橡胶芯的温度,并且降低了球的回弹性。这种储备机械能的损失还可能导致较低的运动球类的返回速度,这在足球的情况下将被称为低的“脚速度”。

[0004] 待定临时专利申请系列号 60/455674 (2003 年 3 月 18 日提交,并且也被转让给 DuPont) 描述了从可辊炼的聚氨酯 (MPU) 和橡胶的制剂制造可空气吹胀的运动球类、特别是网球的方法。虽然不受任何理论的束缚,推测 MPU/ 橡胶混合物形成了“合金”,这有利于提供优越的性能,特别是阻隔性能。目前,胶乳橡胶被用于许多运动球类,因为它们是相对便宜的,并且具有所希望的弹性特征。然而,它们典型地具有差的阻隔性能,这导致在使用以及储藏中由其制造的制品具有较大的空气损失。

[0005] 因此,所希望的是开发一种方法,该方法能够使用胶乳橡胶(或者其他胶乳组合物)制造制品,例如运动球胆、自行车内胎等等,所述制品具有低渗透率及其他上述临时申请的材料所具有的特性。

发明内容

[0006] 为了将用于限制空气渗透率的材料的那些性能缺陷最小化,已经开发了特别的材料制剂,该材料制剂优选包含基于无定形聚氨酯的弹性体/橡胶合金。由这些聚氨酯和橡胶的合金制成的制品,例如吹胀的运动球类,具有令人惊奇的低空气渗透率和提高的回弹性。例如,这可以使足球具有提高的性能特征。

[0007] 与具有传统的胶乳橡胶球胆或者衬里的球相反,这些球具有显著降低的空气渗透率,并且具有提高回弹性的潜力。可以预见到,类似的改进也可以在其他制品中获得,例如美式足球,橄榄球,篮球,排球,自行车内胎,以及在通常使用工程橡胶组分并且本发明材料的预期性质是所希望的各种其他应用中获得。

[0008] 本发明利用聚氨酯及其他适合的材料在与胶乳橡胶混合时所具有的“形成合金”的特征。然而,聚氨酯不易于形成与胶乳橡胶结合所需要的含水分散体。因此,必须开发一

种适当地配制的可离子化的混合物,以提供聚氨酯(基于聚亚丁基醚二醇(PTMEG)或者聚酯基二醇)的含水分散体,其将与胶乳橡胶相容。在此使用的术语“胶乳橡胶”应被理解是指天然橡胶或者合成橡胶/弹性体的含水分散体,所述橡胶/弹性体可以是完全形成的或者低聚的,并且具有以后被硫化的能力。术语“胶乳组合物”可以包括胶乳橡胶以及适合的弹性聚合物的含水分散体,所述弹性聚合物例如是苯乙烯-丁二烯、苯乙烯-异戊二烯、聚丙烯酸酯等等。

[0009] 已经发现,这两种分散体能够良好地混合,并且当水蒸发时,获得了这样一种类型的薄膜,其是目前用于从胶乳橡胶制造球胆等的薄膜蒸发工业生产过程中所形成的那种类型。如上所述,由纯的胶乳分散体制成的制品具有差的阻隔性能,然而可以预见到,由聚氨酯的含水分散体和胶乳橡胶的混合物制成的制品将具有优越的阻隔性能。

[0010] 用于本发明的聚氨酯分散体(PUD)通过首先提供扩链的聚氨酯聚合物,然后将其分散在水中来制备。不同于传统的PUD,本发明的材料可以在聚合物中包含附加的基团,该基团提供不饱和位。例如,将包含乙烯基和/或烯丙基的单体,其无助于分散,但是在硫磺硫化期间与胶乳反应产生化学结合的合金,与PTMEG,聚亚丙基醚多元醇(PPG)以及聚酯主链和离聚物联合使用,用于制造PUD。PUD优选由PTMEG制成,例如Terathane[®],可购自Invista公司,Wilmington, DE。该合金将包含90到10%重量PUD(基于干重)和10到90%重量橡胶(基于干重),并且优选60到40%重量PUD(基于干重)和40到60%重量橡胶(基于干重)。胶乳橡胶可以由聚异戊二烯或者聚丁二烯制造,并且典型地包含大约60%固体。聚异戊二烯是优选的,并且可以是天然的或者合成的。也可以使用其他胶乳组合物,例如苯乙烯-丁二烯、苯乙烯-异戊二烯、聚丙烯酸酯等等。

[0011] 已经发现,基于聚酯多元醇的无定形聚氨酯,与基于PTMEG的材料相比,甚至使渗透性和温度依赖性降低得更多,但是前者不利于获得弹性效率优点。对于PPG-基PUD,可以预计类似的结果。因此,基于PTMEG的PUD提供了更协调的优点,因此在本发明中优选使用。然而,可以将包含聚丁二烯或者类似弹性材料的分散体加入该合金,这将弥补基于聚酯或者PPG的PUD的某些不足。

[0012] 另外,例如,可以制备基于聚乙二醇(PEG)多元醇,PEG和PTMEG的共聚物,或者PEG和PPG的共聚物以及聚亚丁基己二酸酯(PBA)的PUD。这些体系的优点是易于分散在水中,不需要如PTMEG那样引入离子基团。应当注意到,二醇的类型和二醇的分子量对合成的聚氨酯或者聚酯基分散体的渗透性有影响。典型地,二醇的分子量越低,渗透性越低。因此,基于PTMEG的PUD的渗透性是最高的,接下来是基于PEG-PTMEG的PUD,并且基于己二酸酯二醇的PUD具有最低的渗透率。

[0013] 类似地,PUD的其他替代物是与胶乳橡胶结合的EO/THF(环氧乙烷/四氢呋喃)共聚物。不同于上面描述的PUD的情况,在EO-THF主链情况下,离聚物(例如DMPA)是任选的。

[0014] 该合金还可以用聚酯分散体和橡胶分散体的共混物制造。聚酯可以通过将聚醚基二醇或者聚酯基二醇与二酸(代替二异氰酸酯,其将产生聚氨酯)结合来制备。不受任何特别的理论束缚,似乎在决定弹性体的渗透性中,“软”链段(聚醚基二醇或者聚酯基二醇)是比“硬”链段(二异氰酸酯或者二酸)更重要的因素。

[0015] 实施例

[0016] PTMEG-基 PUD 可以合成或者从许多来源购得。天然橡胶典型地是如用于传统的运动球中的那些异戊二烯材料,并且在它们包含的某些添加剂方面有略微的变化。

[0017] 聚氨酯分散体以制备包含 20-60%固体的聚合物在水中的体系的普通方式制备。这些体系可以包含各种类型的分散基团(阴离子的,阳离子的,和非电离的)、二异氰酸酯(芳香族的和脂肪族的)以及扩链剂(二胺和水)。如上所述,基于 PEG 多元醇和 PEG 共聚物的 PUD 需要很少或不需要辅助的分散基团。在随后的步骤中,这些材料以变化的比例与胶乳橡胶结合,并且被加工以制造具有希望的组成和性质的合金。

[0018] 胶乳橡胶包含残余的不饱和度,并且可以利用许多化学试剂固化,例如硫或者过氧化物,并且该反应利用催化剂、促进剂及本领域技术人员已知的其他添加剂来促进。将胶乳组分在水中混合。得到的混合物可用于制造一系列浸渍和涂覆的材料,其然后在被称为硫化的工艺中被加热和固化。作为选择,在浸渍或者涂覆步骤之前,将胶乳组分混合并且硫化。

[0019] 胶乳橡胶还可以在 PUD 存在下硫化。另外,可以将预硫化橡胶,其中通过控制地加热将胶乳部分地固化,在进一步加热和完全固化之前,与 PUD 混合。

[0020] 在以下实施例中使用了下列化合物缩写:

缩写	化学名称	制造商
PTMEG	聚亚丁基醚二醇	INVISTA™
PPG	聚丙二醇	Lyondell
PBA	聚亚丁基己二酸酯	Crompton
PEG	聚乙二醇	DOW
PEG-PPG	PEG-PPG 共聚物	Dow
PEO-PTMEG	PEO-PTMEG 共聚物	INVISTA™
GAE	甘油烯丙基醚	Aldrich
MDEA	N-甲基二乙醇胺	Fluka
EDA	乙二胺	Aldrich
IPDI	异佛尔酮二异氰酸酯	IPDI

[0021] 实施例 1:PTMEG 基聚氨酯-胶乳的合金

[0022] 聚氨酯含水分散体的制备:

[0023] 通过在于 50-70 °C 下加热的容器中,在氮气下,混合 56.0gm(0.112eq) T1000(PTMEG, MW = 1000gm/mol) 与 36.8gm(0.331eq) IPDI、4.28gm(0.064eq) 二羟甲基丙酸(DMPA)、2.96gm(0.045eq) 甘油烯丙基醚(GAE) 和 10gm 干燥的 N-甲基吡咯烷酮(NMP), 制备聚氨酯含水分散体(PUD)。将组分充分地混合 5-10 分钟,然后加入 10 毫克二丁基锡二月桂酸盐,以引发反应。在 70-90°C 温度下将化合物混合,并且通过滴定残余的异氰酸酯含量来监测反应的进行。残余的异氰酸酯可以通过 ASTM D2572-91 或等效方法测量。当残余的异氰酸酯处于理论终点的 5% (相对的) 内时将反应终止。例如,具有 3.4% 的理论终点的反应将具有可接受的该理论 NCO 的 5 相对百分数(例如,目标 = 3.4%,可接受的最终范围是 3.4% 到 3.7%)。在干燥的氮气下,在搅拌下,当温度下降到低于 40°C 时,加入三乙胺(TEA, 3.23gm, 0.032eq)。没有观察到可观的放热。在分开的容器中,将乙二胺(EDA, 2.82gm, 0.935eq) 加入 149gm 去离子水中,并且冷却到 5-10°C。将 TEA-预聚合物反应搅拌 30 分钟,并且在强烈搅拌下,在 5 分钟时间内将 EDA-水溶液加入。重要的是将温度维持在 < 30°C,并且不通过一次加入 EDA-水而扰动该体系。该加入导致相变化,并且导致维持有

效的搅拌所要求的搅拌器扭矩的变化。

[0024] 聚氨酯分散体 (PUD) 变成均相的, 并且将其搅拌附加的一小时以确保预聚合物的完全混合和反应。取决于使用的制剂, 分散体的外观将从水白的到混浊的蓝色或者乳白色变化。放出 PUD, 并且贮藏直到进一步使用。这种含水分散体包含 40% 固体, 并且被称为“T1000-GAE”, 因为它包含 2.0meq/gm 的理论不饱和水平。以与如上所述相同的方式制备 40% 固体聚氨酯含水分散体, 其中省略 GAE, 并且称为“T1000”。

[0025] 胶乳复合物的制备:

[0026] 通过混合天然胶乳 (Hartex 101, 从 Firestone Rubber & Latex Co 获得) 与硫固化体系和促进剂, 制备胶乳复合物。具体地, 该复合物按照下列配方制备:

成分	%	说明
Hartex 101	91.4	胶乳
10% KOH	2.8	10% KOH
Darvan WAQ	0.6	Darvan WAQ
Akrosperse W-9944	0.8	含水分散体硫 (68%)
Akrosperse W-9750	1.1	二乙基二硫代氨基甲酸锌
Akrosperse W-9989	0.9	含水分散体氧化锌 (60%)
Akrosperse W-9924	1.1	抗氧化剂 12
Akrosperse W-9753	1.2	含水分散体蜡 (48%)

[0027] 将组分混合, 并且轻轻地搅拌 1 到 2 小时, 然后将混合物覆盖放置 1 天。得到的复合物被称为预硫化胶乳混合物, 并且包含大约 60% 固体。

[0028] 胶乳复合物和聚氨酯分散体的混合和薄膜的流延:

[0029] 在不同的 PUD 与胶乳复合物的比率下, 将有或者没有 GAE 的 T1000 聚氨酯分散体 (PUD) 与预硫化胶乳复合物混合。将得到的分散体轻轻地搅拌 4 小时, 然后熟化一夜。在平板上流延大约 0.7 毫米厚的薄膜, 并且在大约 104°C 下固化大约 40 分钟, 然后在 100°C 的水中萃取, 然后在 60°C 下干燥。测量薄膜的空气渗透性, 结果显示在表 1 中和图解地显示在图 1 中。

[0030] 空气渗透率测量:

[0031] 空气渗透率按照如下所述在室温 (25°C) 下测量:

[0032] 将具有已知厚度的平面薄膜样品夹在过滤器夹具装置中, 其提供已知的大约 9.6cm² 的过滤面积。利用空气对装置的进料侧加压, 所述空气处于给定的压力下, 该压力被设定和维持在恒定值。选择的进料压力设定为 50psig (3.45×10⁵Pa)。装置的出口侧被维持在大气压力下。

[0033] 使用灵敏的流量计测定渗透通过薄膜的空氣的体积流量。

[0034] 空气渗透率通过以下公式计算:

[0035] 空气渗透率 = [(空气流量) × (厚度)] / [(面积) × ΔP]

[0036] 其中:

[0037] 空气渗透率 = 空气渗透率 (cm³-cm/m²-hr-Pa)

[0038] 空气流量 = 通过薄膜样品的体积流量 (cc/hr)

[0039] 厚度 = 薄膜样品厚度 (cm)

[0040] 面积 = 薄膜样品中的渗透面积 (m²)

[0041] ΔP = 穿过薄膜的压差 (Pa)

[0042] 数据：

[0043] 表 1a T1000/ 胶乳合金

表 1b T1000-GAE/ 胶乳合金

[0044]

样品ID	合金中 PU%	空气渗透率 (cm ³ - cm/ m ² -hr- Pa) @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

样品ID	合金中 PU%	空气渗透率 (cm ³ - cm/ m ² - hr-Pa) @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

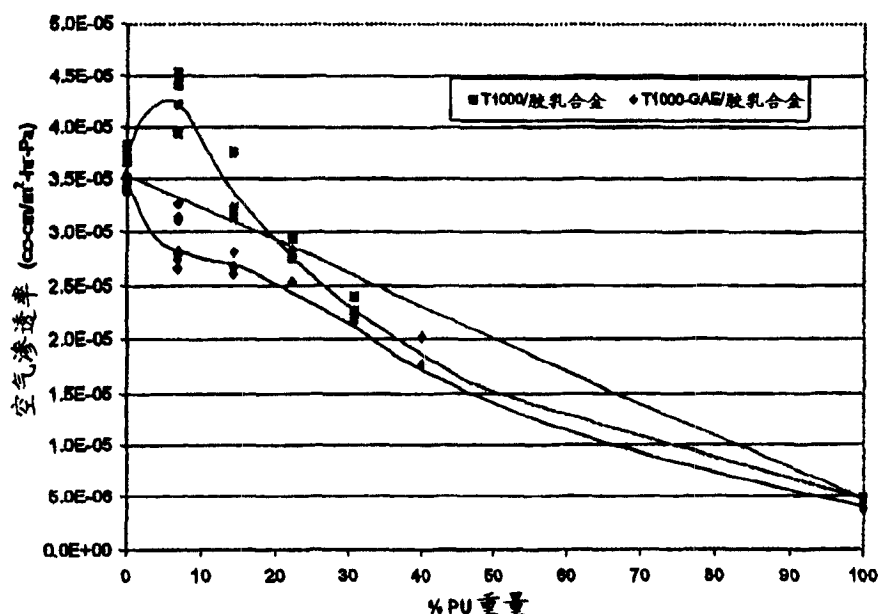
[0045]

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

[0046] 图 1 :T1000PU 和胶乳合金的薄膜的空气渗透率

[0047]



[0048] 讨论：

[0049] 所述数据说明：

[0050] 增加 PU- 胶乳合金中的 PU 含量,降低了空气渗透率,除了当合金用最高大约 15% 重量的具有 PTMEG T1000、没有 GAE 的 PU 制成的时候。

[0051] 具有 0-15% 的从 PTMEG T1000 制备的不含 GAE 的 PUD 的薄膜的空气渗透率等于或者大于由纯的胶乳制成的薄膜的空气渗透率。在所有 PUD 水平下,包含具有 GAE 的 PUD 的合金具有比不包含 GAE 的合金或者纯的胶乳组合物低的渗透性。

[0052] 由胶乳 - 不含 GAE 的 PTMEG T1000 制成的薄膜的空气渗透率总是高于由纯的胶乳制成的薄膜的空气渗透率。

[0053] 实施例 2 :使用醚或者酯多元醇的聚氨酯 - 胶乳合金

[0054] 聚氨酯含水分散体的制备：

[0055] 以与实施例 1 中描述的类似的方式制备聚氨酯含水分散体 (PUD)。典型的聚氨酯弹性体由无定形的非结晶的部分 (软嵌段) 和结晶的增强链段 (硬嵌段) 组成。硬嵌段的类型和浓度影响弹性体的高温和模量性质,而软嵌段决定聚合物的低温和挠性行为。长链多元醇和短链二醇 (GAE 和 DMPA) 被认为是软嵌段的组分,而硬嵌段由脲键组成,该脲键由异氰酸酯封端的多元醇 - 二醇混合物的 EDA 扩链形成。为了该试验设计的目的,长链多元

醇选自 PCL、PBA、PPG 或者 PTMEG 之一。为了维持一致的硬嵌段水平,对组成进行调节,以产生 4.2-4.5% 的残余异氰酸酯含量。改变 DMPA 的水平,以将酸值维持在 18-20%。正如在该设计中指出的,长链多元醇的分子量是变化的。类似地,通过改变 GAE 水平来调整不饱和度水平。不饱和度水平被定义为每克样品中的双键数目(当量)。由于这种不饱和度是低水平的,在描述组成时使用毫克当量每克(meq/gm)的单位。对于所有的组合物,用一当量的三乙胺(TEA)将 DMPA 中和,并且用 0.85 当量的乙二胺(EDA)对异氰酸酯-封端的预聚合物进行扩链。得到的 PUD 具有 40% 的固体含量。

[0056] 胶乳复合物的制备:

[0057] 以与实施例 1 中描述的同样的方式制备胶乳复合物。

[0058] 胶乳复合物和聚氨酯分散体的混合和薄膜的流延以及空气渗透率测量:

[0059] 如实施例 1 中所述制备混合物,得到包含 14% 重量聚氨酯(基于干重)和余量的胶乳复合物的合金。流延薄膜,并且测量渗透性,如前面描述的。结果列于表 2 中。

[0060] 数据:

[0061] 表 2 14% PU/86% 胶乳合金的空气渗透性。

样品 ID	多元醇	Mw	不饱和度 水平	空气渗透率 (cc- cm/ hr-m ² -Pa)@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
2F1	PCL	1000	0.2	2.6E-05

[0062]

2F2	PCL	1000	0.2	2.6E-05
2F3	PCL	1000	0.2	2.7E-05
2F4	PCL	1000	0.2	2.6E-05
2F5	PCL	1000	0.2	2.5E-05
2G1	PCL	1500	0.2	2.9E-05
2G2	PCL	1500	0.2	3.2E-05
2G3	PCL	1500	0.2	3.2E-05
2H1	PCL	2000	1.1	3.0E-05
2H2	PCL	2000	1.1	3.0E-05
2H3	PCL	2000	1.1	3.1E-05
2H4	PCL	2000	1.1	3.1E-05
2H5	PCL	2000	1.1	3.3E-05
2I1	PCL	1000	2	2.7E-05
2I2	PCL	1000	2	2.5E-05

2F2	PCL	1000	0.2	2.6E-05
2I3	PCL	1000	2	2.8E-05
2J1	PCL	2000	2	2.6E-05
2J2	PCL	2000	2	2.6E-05
2J3	PCL	2000	2	2.6E-05
2K1	PPG	1000	0.2	2.9E-05
2K2	PPG	1000	0.2	2.9E-05
2K3	PPG	1000	0.2	3.0E-05
2K4	PPG	1000	0.2	2.7E-05
2K5	PPG	1000	0.2	2.9E-05
2K6	PPG	1000	0.2	2.9E-05
2L1	PPG	1500	1.1	3.0E-05
2L2	PPG	1500	1.1	3.0E-05
2M1	PPG	1000	2	2.8E-05
2M2	PPG	1000	2	2.9E-05
2M3	PPG	1000	2	2.7E-05
2M4	PPG	1000	2	2.5E-05
2M5	PPG	1000	2	2.7E-05
2M6	PPG	1000	2	2.6E-05

[0063]

2N1	PPG	2000	2	3.8E-05
2N2	PPG	2000	2	3.7E-05
2N3	PPG	2000	2	3.8E-05
2O1	PTMEG	1000	0.2	4.0E-05
2O2	PTMEG	1000	0.2	4.0E-05
2O3	PTMEG	1000	0.2	4.0E-05
2O4	PTMEG	1000	0.2	3.5E-05
2O5	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

[0064] 实施例 3 :PTMEG 基聚氨酯 - 胶乳的合金。胶乳预硫化的作用。

[0065] 如实施例 1 中所述制备聚氨酯含水分散体 (PUD), 并且称为“T1000-GAE”。使用同样在实施例 1 中描述的胶乳复合物制备具有 40% 重量的这种 PUD 的两种合金。在一种情况下 (A), 允许胶乳复合物熟化, 以便在与 PUD 混合之前变成预硫化胶乳复合物。在另一种情况下 (B), 不使胶乳预硫化, 并且立即与 PUD 混合。在两种情况下, 将 PUD- 胶乳混合物轻轻地搅拌 4 小时, 然后熟化过夜。在平板上流延大约 0.7 毫米厚的薄膜, 并且在大约 104°C 下固化大约 40 分钟, 然后在 100°C 的水中萃取, 然后在 60°C 下干燥。如实施例 1 中描述的测量薄膜的空气渗透性, 并且结果示于表 2 中。

[0066] 数据 :

[0067] 40% T1000-GAE 和预硫化胶乳或者非预硫化胶乳的合金。

[0068]

样品 ID	描述	空气渗透率 ($\text{cm}^3\text{-cm}/\text{m}^2\text{-hr-Pa}$)@25°C
3A1	预硫化胶乳	1.6E-05
3A2	预硫化胶乳	1.6E-05
3A3	预硫化胶乳	1.6E-05
3B1	非预硫化胶乳	1.5E-05
3B2	非预硫化胶乳	1.6E-05
3B3	非预硫化胶乳	1.6E-05

[0069] 讨论：

[0070] 该数据显示,在与 PUD 混合之前,预硫化胶乳复合物与非预硫化胶乳复合物比较,对 PUD-胶乳合金薄膜的空气渗透率没有影响。

[0071] 实施例 4 :EO-THF 共聚物基聚氨酯-胶乳的合金。

[0072] 如实施例 1 所述制备聚氨酯含水分散体 (PUD),除了 PTMEG 被替换为聚乙二醇-聚丁二醇,其分子量为 2000,并且由 50%摩尔聚环氧乙烷和 50%摩尔聚环氧丁烷组成。该共

聚物在此被称为 EO-THF。如实施例 1 所述,制备上述 PUD 与预硫化胶乳复合物的混合物。

[0073] 如实施例 1 所述制备大约 0.7 毫米厚的薄膜。

[0074] 如实施例 1 中描述的测量薄膜的空气渗透性,并且结果示于表 4 中。

[0075] 表 4 :EO-THF 共聚物基聚氨酯和预硫化胶乳的合金的薄膜

[0076]

样品 ID	合金中的 PU%	空气渗透率 ($\text{cm}^3\text{-cm}/\text{m}^2\text{-hr-Pa}$)@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