

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 923 705**

51 Int. Cl.:

B29C 41/14 (2006.01)

B29C 67/20 (2006.01)

B29L 31/48 (2006.01)

B29K 105/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **09.03.2016** **PCT/AU2016/000075**

87 Fecha y número de publicación internacional: **15.09.2016** **WO16141409**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.03.2016** **E 16760912 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.05.2022** **EP 3268532**

54 Título: **Materiales poliméricos texturizados y métodos de formación**

30 Prioridad:

11.03.2015 US 201562131335 P

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

29.09.2022

73 Titular/es:

**ANSELL LIMITED (100.0%)
Level 3 678 Victoria Street
Richmond, Victoria 3121, AU**

72 Inventor/es:

**LOO, LIONG, YU;
HIN, KWEE, FENG;
ARUMUGAM, KARUNAGARAN A/L y
JAYASUNDARA, CHAMILA**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 923 705 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

Materiales poliméricos texturizados y métodos de formación

5 La presente solicitud se refiere en general a un método para proporcionar textura a superficies poliméricas de acuerdo con la reivindicación 1.

10 Kassam et al., patente estadounidense 8,119,200, describen un método para dar textura a una superficie no gelificada de un material polimérico no espumado que se ha aplicado a un guante de tela. El método utiliza las fuerzas aplicadas a la superficie no gelificada por una solución acuosa de espuma. En el proceso de Kassam, la superficie debe ser tratada, tras el contacto de la solución de espuma, con una solución electrolítica cuyo electrolito tendrá una acción gelificante.

15 Ahora, los solicitantes han descubierto que tales procesos de espuma externa pueden simplificarse en gran medida proporcionando un reactivo(s) gelificante(s) polimérico(s) suficiente(s) en la etapa de tratamiento de la espuma. Los solicitantes han descubierto que la variedad de texturas se puede incrementar con una serie de técnicas. Por ejemplo, el material polimérico base puede ser espumado. También, la velocidad a la que la espuma externa colapsa tras el contacto con la capa polimérica afecta a la textura de la superficie. Además, el tiempo transcurrido entre el contacto de la solución espumosa externa y el lavado acuoso afecta a la textura de la superficie.

20 Breve descripción de la invención

25 En una realización se proporciona un método de formación de textura en una superficie polimérica que comprende: (I) proporcionar una capa polimérica con una primera cara y una segunda cara, en donde la capa polimérica está hecha de un material polimérico que se gelifica en contacto con un agente gelificante, y en donde la primera cara de la capa polimérica está gelificada, extendiéndose la gelificación a la capa polimérica pero no a la segunda cara; (II) poner en contacto la segunda cara de la capa polimérica con una solución acuosa espumosa de tensoactivo (uno o más), estando la espuma acuosa en proceso de colapso durante el contacto, en donde la solución acuosa de tensoactivo es eficaz para gelificar el material polimérico; (III) aplicar después un medio acuoso a la segunda cara con suficiente fuerza o agitación para así eliminar una parte del material polimérico; y (IV) curar el material polimérico restante sin que, tras la etapa de poner en contacto, la capa polimérica vuelva a entrar en contacto con un componente gelificante.

Breve descripción de los dibujos

35 Para que la manera en la cual las características mencionadas anteriormente en la presente invención puedan ser entendidas en detalle, una descripción más particular de la invención, brevemente resumida con anterioridad, se puede obtener con referencia a las realizaciones, algunas de las cuales están ilustradas en los dibujos adjuntos. Sin embargo, hay que tener en cuenta que los dibujos adjuntos ilustran únicamente realizaciones ilustrativas de esta invención y, por lo tanto, no deben considerarse limitativas de su alcance, ya que la invención puede admitir otras realizaciones igualmente eficaces.

40 La FIG. 1A, representa un proceso de fabricación de la superficie texturizada de la invención (para artículos con soporte); La FIG. 1B, representa un proceso de fabricación de la superficie texturizada de la invención (para artículos sin soporte); Las FIGS. 2A y 2B comparan los resultados del proceso cuando la solución acuosa espumosa externa carece (2A) o además comprende (2B) componentes de sales metálicas;

45 Las FIGS. 3A a 3C comparan los resultados del proceso utilizando un tensoactivo anfótero (3A), un tensoactivo aniónico (3B) y un tensoactivo catiónico (3C);

Las FIGS. 4A y 4B comparan los resultados del proceso cuando se utiliza un retraso más corto (4A) o más largo (4B) entre los dos tratamientos acuosos; y

50 Las FIGS. 5A y 5B comparan los resultados del proceso cuando hay relativamente menos (5A) y relativamente más (5B) polímero no gelificado antes de ponerse en contacto con la solución acuosa espumosa.

55 Para facilitar la comprensión, se han utilizado números de referencia idénticos, donde ha sido posible, para designar elementos comparables que son comunes a las figuras. Las figuras no están dibujadas a escala y pueden estar simplificadas para mayor claridad. Se considera que los elementos y características de una realización pueden ser incorporados de forma favorable en otras realizaciones sin necesidad de mencionarlas.

Descripción detallada de la invención

60 Un "medio acuoso" es aquel que se aplica con fuerza como, por ejemplo, mediante pulverización o inmersión con agitación para lavar el exceso de látex y de tensoactivo. Dicha solución/medio puede contener, por ejemplo, uno o más agentes gelificantes del látex, como, por ejemplo, ácidos o sales. Sin estar limitados por la teoría, se cree que estos facilitan la gelificación y la estabilización de la textura formada con el contacto con la espuma acuosa. En realizaciones, aplicables a cualquier realización descrita en la presente, el medio acuoso no es eficaz para gelificar la capa polimérica a la que se aplica.

65 El "tensoactivo catiónico" en la solución acuosa espumosa está cargado positivamente. Sin estar limitados por la teoría,

se cree que estos atraen a los iones cargados negativamente o a los tensoactivos aniónicos normalmente utilizados como estabilizadores en las composiciones de suspensión de polímeros (por ejemplo, el látex). Un tensoactivo catiónico puede ser, por ejemplo, una amina primaria, una amina secundaria, una amina terciaria, una diamina, una triamina, una amina cuaternaria, una amina cuaternaria, sales de amoníaco cuaternario, una amina etoxilada, un imidazol, una combinación de los mismos, o similares. En una realización útil, se utiliza un tensoactivo catiónico porque puede gelificar la capa polimérica sin necesidad de agentes gelificantes suplementarios.

Que el “tensoactivo catiónico sea eficaz en la solución acuosa espumosa para gelificar el material polimérico con el contacto” significa que el tensoactivo catiónico puede, y está presente en cantidad eficaz para, gelificar el material polimérico de la capa polimérica. El uso del tensoactivo catiónico en esta cantidad es aplicable a cualquier realización descrita en la presente (que tenga tensoactivos catiónicos, que pueden estar mezclados con tensoactivos no iónicos, anfóteros o aniónicos). Cuando otros componentes de la solución acuosa espumosa puedan reducir la eficacia del tensoactivo catiónico, la cantidad de tensoactivo catiónico es tal que es eficaz teniendo en cuenta los componentes inhibidores.

Una “solución acuosa espumosa” es aquella que hace espuma con una agitación adecuada. En los procesos reivindicados, la solución es espumosa durante al menos una parte del tiempo que está en contacto con la capa polimérica. A pesar del término “solución”, los componentes no disueltos pueden estar presentes siempre que se produzca un efecto de formación de textura por la acción de la espuma de los componentes de la solución.

La “gelificación” abarca la coagulación. Es la transición del componente polimérico de una forma que se lava fácilmente con el agua a otra que se adhiere a otras moléculas de polímero y resiste ese lavado.

Un “componente gelificante”, tal como se describe en la presente, es un material eficaz para gelificar una capa polimérica (en concreto, la capa polimérica pertinente en el contexto en el cual se utiliza el término). Si un componente tiene un agente gelificante, pero no en una cantidad eficaz para proporcionar dicha propiedad gelificante al componente, no es un componente gelificante.

Una “capa polimérica”, tal como se describe en la presente, puede estar formada por uno, dos o más etapas de inmersión, según sea apropiado en el contexto. Si, por ejemplo, se permite que una primera capa polimérica aplicada se gelifique sustancialmente, para, por ejemplo, proporcionar una capa impermeable a los fluidos, esa capa no se considerará parte de una capa polimérica que esté sujeta a la formación de textura con el proceso de espumado externo descrito en la presente. Las composiciones poliméricas pueden ser elastoméricas. Antes de la gelificación, las composiciones poliméricas pueden ser composiciones de látex.

En realizaciones, las composiciones poliméricas pueden estabilizarse con tensoactivos catiónicos, y la solución acuosa espumosa puede utilizar un tensoactivo aniónico para gelificar en ausencia o presencia reducida de otros agentes gelificantes.

Las capas poliméricas (por ejemplo, las capas de soporte o de textura) pueden ser de látex de caucho natural (incluido el látex Guayule), de látex sintético o similares, y combinaciones de los mismos. El látex sintético puede seleccionarse, por ejemplo, del grupo formado por policloropreno, copolímero de acrilonitrilo-butadieno (NBR, por sus siglas en inglés) (como copolímero de acrilonitrilo-butadieno carboxilado, como copolímero de acrilonitrilo-butadieno altamente carboxilado), poliisopreno, poliuretano (PU), estireno-butadieno, butilo y combinaciones de los mismos. Para la capa formadora de textura, puede ser útil el NBR (es decir, el nitrilo), poliuretano o una mezcla de los mismos. Por ejemplo, se puede utilizar un látex en donde el componente polimérico es de aproximadamente 95 % a aproximadamente 100 % en peso de NBR, siendo la mayor parte del componente polimérico residual (si lo hay) de PU. En tales realizaciones con PU, el componente PU puede ser, por ejemplo, de aproximadamente 1 a aproximadamente 5 % en peso de los componentes poliméricos. Un poliuretano útil es el basado en poliéster (por ejemplo, el poliuretano WPU-70-18AW, que se puede obtener de Taiwan PU Corporation).

En realizaciones, las composiciones de partículas poliméricas pueden tener estabilizadores de uso común, como hidróxido de potasio, amoníaco, sales de sodio, nonfenol etoxilado, alcohol tridecílico etoxilado, sulfonatos y similares. En realizaciones, las composiciones de partículas poliméricas pueden contener otros ingredientes comúnmente utilizados, como tensoactivos, agentes antimicrobianos, cargas/aditivos y similares. En realizaciones, las composiciones de partículas poliméricas utilizadas para formar la capa polimérica tienen una viscosidad en el intervalo de, por ejemplo, aproximadamente 0,5 - 8 Pa·s (500 - 8000 centipoises), aproximadamente 1 - 5 Pa·s (1000 - 5000 centipoises).

Las realizaciones de acuerdo con la invención incluyen además en la capa polimérica agentes vulcanizantes y activadores, tales como óxido de zinc, dietilditiocarbamato de zinc (ZDEC), azufre o espesantes, como el espesante Rohagit SD-15 (basado en una dispersión acuosa de un copolímero termoplástico de ácido metacrílico y éster acrílico, de Synthomer LLC, Atlanta, Ga), el espesante Acrysol G111 (poliacrilato neutralizado Dow), el espesante MHPC 50 (éter de celulosa no iónico, Ashland Inc., Covington, KY), espesante PVA 117 (Kuraray Co., Ltd., Osaka, JP) como es conocido por los expertos en la técnica. Los materiales de rellenos particulados, es decir, los materiales de relleno de refuerzo, como el carburo de boro y/o el carburo de silicio y/o, los silicatos de aluminio y potasio, como mica, y/o el óxido de aluminio pueden emplearse para mejorar la resistencia a la abrasión de los revestimientos formados a partir de las composiciones poliméricas.

Las capas poliméricas espumadas o no espumadas pueden utilizarse en las capas que proporcionan textura. Las formulaciones de polímeros de espuma pueden comprender elastómero, estabilizador, agente curativo y, opcionalmente, agente espumante, uno o más de los agentes espesantes (por ejemplo, MHPC), modificador de flujo, pigmento(s) y similares. Pueden añadirse aditivos de cera o de relleno. Para una capa polimérica espumada, el contenido de aire en la composición puede estar, por ejemplo, en el intervalo de 5 al 50 % con base en el volumen. Una vez que la composición se ha espumado con el contenido de aire deseado y la viscosidad se ha ajustado adecuadamente, el refinamiento de la composición espumada puede llevarse a cabo agitando la composición con un impulsor accionado a una velocidad rápida y utilizando un impulsor diferente que funcione a una velocidad reducida para refinar el tamaño de las burbujas, como es conocido por los expertos en la técnica. Los métodos para incorporar altos contenidos de aire se describen en Woodford et al., patente estadounidense 7,048,884, que se asigna comúnmente y se incorpora en la presente en su totalidad.

Las composiciones poliméricas espumadas o no espumadas que tienen una mayor viscosidad pueden no penetrar en los intersticios entre los hilos del forro de punto y, si se aplican así, pueden requerir una mayor profundidad de sumersión de una matriz formadora que tenga un forro de punto urdido. Además, las celdas de aire pueden reducir el módulo de elasticidad del revestimiento hecho con la composición polimérica, aumentando la flexibilidad del guante. El contenido de aire, en el intervalo de 5 y 15 por ciento volumétrico, da lugar a espumas de celdas cerradas, creando un revestimiento espumado que es impermeable a los líquidos y tiene un tacto esponjoso y suave. Las composiciones poliméricas no espumadas (0 % de contenido de aire) se utilizan, por ejemplo, para crear un revestimiento texturizado que también es impermeable al aceite y al agua.

Algunas celdas de aire, ya sea una espuma de celdas abiertas o de celdas cerradas, pueden estar dispuestas en la superficie externa del revestimiento, proporcionando una mayor rugosidad y tienen la capacidad de eliminar la capa límite de aceite y agua de una superficie de agarre, proporcionando mayores propiedades de agarre. Si el contenido volumétrico de aire está en el intervalo de 15-50 % en un revestimiento espumado sobre un forro, las celdas de aire son adyacentes entre sí y se expanden durante una etapa de calentamiento de vulcanización y se tocan entre sí, y se fusionan. Este proceso crea espumas de celdas abiertas que tienen una red intraespumosa de celdas en comunicación fluida entre sí. Por lo tanto, las espumas de celdas abiertas absorben líquidos, como aceites y agua, en una matriz interna. Por ejemplo, si se coloca una gota de líquido en un guante en la parte de la palma de la mano, el líquido penetra en las celdas del revestimiento polimérico, a diferencia de una espuma de celdas cerradas, que es impermeable a los líquidos.

En realizaciones, se aplica una solución coagulante (por ejemplo, una solución de nitrato de calcio del 2-10 % en peso) a la matriz formadora o artículo de soporte y se seca antes de aplicar una capa elastomérica.

Cuando se aplica una capa polimérica, se puede utilizar un coagulante gelificado que actúe como adhesivo para que el látex se adhiera a la matriz formadora. El coagulante gelificado puede contener, por ejemplo, nitrato de calcio, agente humectante (etoxilato de alcohol y/o alquilarilalcóxilato), ácidos, espesante celulósico, antiespumante de base acuosa y agua. La formulación puede ser diseñada para tener agente(s) humectante(s) con el fin de tener una óptima humectación en la matriz formadora para minimizar el potencial de defectos importantes como agujeros y puntos finos. El (los) antiespumante(s) funciona(n) como inhibidor(es) de burbujas (en la parte interior de la capa que permanece en las realizaciones relativamente sin textura (sólida)),

Generalmente, para las capas poliméricas en las que se va a formar la textura con los métodos de la invención, se suele formar una textura más rugosa cuando la capa se forma mediante una sola etapa de inmersión. A menudo se forma una textura relativamente más suave con una capa formada por un proceso de doble inmersión.

Como se ha comentado anteriormente, una variable que puede utilizarse para modificar el tipo de textura obtenida es la velocidad de colapso de la espuma de la solución acuosa espumosa o la llamada "tasa interna de colapso de la solución acuosa espumosa" que provoca la reacción física entre el revestimiento de látex y la solución acuosa espumosa al entrar en contacto. La velocidad de colapso puede medirse con un cronómetro. El tiempo de colapso está en el intervalo de 1 a 10 minutos, dependiendo del tiempo de recorrido entre el contacto con la solución acuosa espumosa y la aplicación del medio acuoso.

Generalmente, con un mayor tiempo de retraso entre el contacto con la solución acuosa espumosa y la aplicación del medio acuoso (por ejemplo, de 6 a 10 minutos), la textura del revestimiento es más profunda con burbujas más pequeñas en la superficie del revestimiento. Si el retraso es menor (por ejemplo, de 1 a 2 minutos), generalmente la textura es menos profunda y con relativamente más burbujas en la superficie.

Generalmente, se utilizan agitadores para crear la espuma en la solución acuosa espumosa. Por ejemplo, los agitadores pueden estar situados en el compartimento final o en el fondo de un tanque. Las matrices formadoras se sumergen en el tanque después del proceso de espumado.

Cuando el proceso utiliza un tensoactivo catiónico para formar la solución acuosa espumosa, el tensoactivo catiónico puede ser necesario para la acción gelificante en la solución acuosa espumosa. Es decir, cualquier otro componente que pueda tener acción gelificante no está presente en una cantidad suficiente para ser eficaz en un proceso comercialmente viable en ausencia del tensoactivo catiónico. Asimismo, cuando el proceso utiliza un tensoactivo catiónico para formar la

solución acuosa espumosa, el tensoactivo catiónico puede comprender sustancialmente todos los componentes con acción gelificante en la solución acuosa espumosa. Es decir, la concentración de todos los demás componentes que tienen acción gelificante tendría que duplicarse en un proceso comercialmente viable para tener acción gelificante en ausencia del tensoactivo catiónico. En el proceso de reacción, el tensoactivo catiónico puede gelificar eficazmente el material polimérico y permitir que el proceso de texturización rápida tenga lugar sin el uso de ningún agente gelificante (distinto del tensoactivo).

La cantidad de polímero no gelificado que queda en el artículo puede afectar a la textura formada. Por ejemplo, la mayor cantidad de polímero no gelificado en función del tiempo de gelificación del látex y del momento de recogida puede dar lugar a una textura relativamente áspera y profunda, caracterizada por formas superficiales irregulares. La menor cantidad de látex no gelificado que queda en el forro de punto tras la aplicación de la solución acuosa espumosa y el medio acuoso puede dar lugar a una topología superficial más fina, superficial y redondeada. En los procesos de pulverización para aplicar un medio acuoso, por ejemplo, la aplicación del medio acuoso puede medirse por el flujo del agua y el número de boquillas por equipo de pulverización.

En realizaciones que eliminan una cantidad menor de polímero, entre aproximadamente 10 % y aproximadamente 30 % en peso de las moléculas de polímero aplicadas a la capa polimérica formadora de textura son eliminadas por el medio acuoso. En realizaciones que eliminan una mayor cantidad de polímero, entre aproximadamente 30 % y aproximadamente 50 % en peso de las moléculas de polímero aplicadas a la capa polimérica formadora de textura son eliminadas por el medio acuoso.

En realizaciones, la solución acuosa espumosa externa comprende además componentes salinos adicionales (como componentes de sal metálica). Por ejemplo, puede formularse en agua de mar. La Fig. 2A muestra la textura en la que se utiliza un tensoactivo catiónico (Algene 40) sin sal. La Fig. 2B muestra la textura en la que se utiliza un tensoactivo catiónico (Algene 40) con sal (en la ejemplificación: el tensoactivo disuelto en agua de mar). Con la sal, las hendiduras (las hendiduras son más oscuras en la figura) son más irregulares y profundas. Sin estar limitado por la teoría, se cree que la textura profunda irregular se puede conseguir con otros tensoactivos. La Fig. 2A muestra hendiduras de un diámetro medio individual (teniendo en cuenta las irregularidades de la forma ovalada o de otro tipo) en un intervalo de aproximadamente 0,14 mm a aproximadamente 0,80 mm. La Fig. 2B muestra hendiduras de un diámetro medio individual en el intervalo de aproximadamente 0,14 mm a aproximadamente 0,90 mm.

Cuando se añade sal, preferiblemente la conductividad del medio acuoso puede ser, por ejemplo, de aproximadamente 0,01 S/cm a aproximadamente 0,06 S/cm.

La Fig. 3A muestra la textura en la que se utiliza un tensoactivo anfótero (betaína) (véase el ejemplo de formulación más adelante).

La Fig. 3B muestra la textura en la que se utiliza un tensoactivo aniónico (Dowfax) (véase el ejemplo de formulación más adelante). La Fig. 3C muestra la textura en la que se utiliza un tensoactivo catiónico (Algene 40) sin sal (véase el ejemplo de formulación a continuación).

En comparación con el tensoactivo catiónico, la textura de la Fig. 3A es más profunda e irregular. La textura en la Fig. 3B es menos profunda que con el tensoactivo catiónico, más irregular que con el tensoactivo catiónico y no tan irregular como con el tensoactivo anfótero. La Fig. 3A muestra hendiduras de un diámetro medio individual en el intervalo de aproximadamente 0,14 mm a aproximadamente 0,60 mm; la Fig. 3B en el intervalo de aproximadamente 0,10 mm a aproximadamente 0,84 mm; la Fig. 3C en el intervalo de aproximadamente 0,14 mm a aproximadamente 1,0 mm.

Por lo tanto, los parámetros que se pueden variar para variar la textura de la superficie incluyen:

- Seleccionar del tipo de tensoactivo;
- Seleccionar el disolvente acuoso para el tensoactivo (como incluir o no un componente de sal metálica);
- Seleccionar el tiempo de retraso entre el contacto (es decir, la retirada del polímero de la solución de contacto) con la solución acuosa espumosa y la aplicación de un medio acuoso (como, por ejemplo, por pulverización). Generalmente, los tiempos de retraso más cortos (como 1 minuto) dan lugar a un número relativamente mayor de hendiduras y a una textura menos profunda, y los tiempos de retraso más largos (como de 6 a 10 minutos) dan lugar a un número relativamente menor de hendiduras y a una textura más profunda. Compare la FIG. 4A (1 min.) con la FIG. 4B (~6-10 min.) (tensoactivo cuaternario utilizado para realizar ambas texturas). (La Fig. 4A muestra hendiduras de diámetro medio individual en el intervalo de aproximadamente 0,10 mm a aproximadamente 0,20 mm; la Fig. 4B en el intervalo de aproximadamente 0,50 mm a aproximadamente 0,80 mm).
- Seleccionar, por ejemplo, (a) el coagulante, (b) la carga de coagulante, (c) la estabilidad del látex polimérico o (d) el tiempo de retraso entre la aplicación del polímero y el contacto con la solución acuosa espumosa, para modificar la cantidad de látex no gelificado presente durante el contacto con la solución acuosa espumosa. En general, las cantidades más altas de polímero no gelificado dan lugar a una textura más áspera y profunda, mientras que las cantidades más bajas dan lugar a una textura más fina y superficial. Generalmente, las cantidades más altas de polímero no gelificado dan lugar a hendiduras con una forma más irregular, mientras que las cantidades más bajas dan lugar a hendiduras más redondas. Compare la FIG. 5A (polímero relativamente menos gelificado) con la FIG. 5B (polímero relativamente más no gelificado) (tensoactivo cuaternario utilizado para hacer ambas texturas). (La Fig. 5A muestra hendiduras de diámetro medio individual en el intervalo de aproximadamente 0,30 mm a aproximadamente 0,60 mm; la Fig. 4B en el intervalo de aproximadamente 0,30 mm a aproximadamente 2,0 mm).

La etapa de contacto se termina retirando la capa polimérica de la solución acuosa espumosa (incluida la espuma que pueda haber encima). Esto es así, aunque la capa polimérica eliminada pueda llevar parte de la solución.

5 En ciertas realizaciones, la cantidad de tiempo entre la etapa de contacto y la etapa de aplicación es de entre aproximadamente 0,1 a aproximadamente 3 minutos. En ciertas realizaciones, la cantidad de tiempo entre la etapa de contacto y la etapa de aplicación es de entre aproximadamente 4 a aproximadamente 20 minutos.

10 En ciertas realizaciones de inmersión simple, la cantidad de polímero eliminada por las etapas de contacto y aplicación del medio acuoso es de aproximadamente 5 % en peso a aproximadamente 35 %. En determinadas realizaciones de inmersión, la cantidad de polímero eliminada es de aproximadamente el 35 % en peso a aproximadamente el 55 %. La cantidad puede medirse comparando el peso seco del producto con las dos etapas aplicadas, con el que tiene la etapa omitida. Si el artículo está apoyado, el peso de apoyo se deduce de ambas mediciones.

15 En múltiples realizaciones de inmersión, los expertos reconocerán qué capas están adaptadas para ser estables a las etapas de contacto y aplicación del medio acuoso. El peso de estas capas estables y de cualquier soporte se deduce del cálculo del porcentaje de eliminación. En ciertas realizaciones de este tipo, el porcentaje de eliminación de las capas susceptibles es el descrito en uno de los intervalos anteriores.

20 En realizaciones, el proceso se utiliza para hacer superficies interiores o exteriores para artículos de vestir, como guantes, botines, protectores de codos o rodillas, preservativos y similares. La capa polimérica texturizada puede aplicarse directamente o a través de un polímero intermedio a una tela, como una tela de punto, tejida o no tejida. En realizaciones, los artículos están formados por capas poliméricas (es decir, sin tela).

25 Un uso común del proceso es proporcionar una textura de agarre en el exterior de un artículo. Otro uso es mejorar la absorción de aceite o agua de los materiales poliméricos de espuma abierta. Este uso puede ser en el exterior, para ayudar a preservar el agarre en presencia de agua o aceite, o en el interior para ayudar a la gestión de la humedad. El agarre en el interior puede ser importante en algunos contextos, como para limitar el deslizamiento de los protectores de codo o rodilla.

30 Como se ilustra en la FIG. 1A, una matriz formadora de inmersión (normalmente limpia) tiene un tejido cargado en la misma (etapa 202). En realizaciones, la matriz formadora ya tiene tela con polímero laminado adherido, y al menos una capa laminada adicional de polímero se aplica por una iteración de la etapa 210. Un laminado es una unión, fusión, adhesión o similar entre capas de polímero, o entre capas de polímero y de tela, de manera que en el intervalo de uso previsto el laminado es una estructura unitaria.

35 En la etapa 204, la matriz formadora se calienta (el asterisco aquí y en otras partes de la figura denota una etapa opcional). En la etapa 206, se aplica una composición coagulante. En la etapa 208, la composición coagulante se seca. En la etapa 210, se aplica el polímero. En las etapas 212 y 214, la matriz formadora se retira de la composición polimérica para el goteo (puede ser hacia arriba y/o hacia abajo) y el secado al aire (puede ser hacia arriba y/o hacia abajo). En la etapa 216, la aplicación del polímero (etapa 210) se repite una o más veces, repitiendo también en el orden que corresponda las etapas del proceso 210, 212 y 214 (opcionalmente repitiendo también el revestimiento con coagulante). En la etapa 218, el revestimiento polimérico se pone en contacto con una solución acuosa externa espumosa. Para esta etapa, la solución puede agitarse o airearse de otro modo para reducir la densidad a una cantidad adecuada, como, por ejemplo, 45 aproximadamente 90 %. En la etapa 220, se aplica el medio acuoso. En la etapa 222, el artículo es lixiviado. En la etapa 224, la capa exterior de polímero se clora. (En la práctica, las etapas marcadas con un asterisco se llevan a cabo o no como una elección de diseño). En la etapa 226, la capa polimérica se cura. Normalmente, un artículo que comprende la capa polimérica se desprende de la matriz formadora para su empaquetado o uso.

50 El proceso para un guante sin soporte se establece en la Fig. 1B. La numeración corresponde a la numeración anterior, salvo que la etapa 204 es ahora la etapa 304 (+100), etc. (No hay análogo de la etapa 202). En realizaciones, la matriz formadora ya tiene polímero adherido, y al menos una capa más de polímero se aplica por una iteración de la etapa 310.

55 Aunque muchas de las etapas de las Figuras 1A y 1B se realizan usualmente (a menos que estén marcados con un asterisco), la invención implica: una capa de polímero a la que se le produce la coagulación desde la parte inferior; el contacto de la parte superior con la solución acuosa espumosa; y el contacto de la parte superior con el medio acuoso.

60 Los componentes tensoactivos de la espuma externa pueden ser, por ejemplo, tensoactivos aniónicos, anfóteros, no iónicos o catiónicos, o mezclas de los mismos. El tensoactivo aniónico puede ser, por ejemplo, Dowfax 2A1 (disulfonato de alquidifenilóxido Dow Chemical, Newark, DE), Empimin OT 75 (dioctilsulfosuccinato de sodio, Hunstman Holland), o una mezcla de los mismos. Por ejemplo, el guante tratado con tensoactivos aniónicos presenta una texturización poco profunda con forma de burbujas irregulares. El tensoactivo anfótero puede ser, por ejemplo, ácido sulfámico, ácidos amino propiónicos o una mezcla de los mismos. Por ejemplo, el guante tratado con tensoactivos anfóteros presenta una profunda texturización con forma de burbujas irregulares. Los tensoactivos no iónicos pueden ser, por ejemplo, Surfynol 465 (dioles acetilénicos etoxilados, Air Products), ZetaSpense 179 (alcoholes etoxilados, Air Products), Teric 168 (alcohol graso - copolímero de óxido de alquileo, Hunstman), o una mezcla de los mismos. Los tensoactivos catiónicos pueden ser, por 65

ejemplo, Triameen Y12D-30 (Dodecil dipropilentriamina, Akzo Nobel), Triameen T (N-tallowalquil dipropilen triamina, Akzo Nobel), Duomeen (Oleilpropilendiamina, Akzo Nobel), Redicote 103 (mezcla de N-tallow-1,3-diaminopropano y amina tallow hidrogenada, Akzo Nobel), Berol 1250 (tallowalquilamina, Akzo Nobel), Fentacare T05 (tallowalquilamina etoxilada, Solvay), Servamine Koo 360 (ácido oleico y dietilentriamina, Elementis) o una mezcla de los mismos.

En los siguientes ejemplos se describirán realizaciones específicas de acuerdo con los métodos de la presente invención. Los ejemplos son sólo ilustrativos y no pretenden limitar el resto de la divulgación de ninguna manera.

Artículos con superficies texturizadas que pueden fabricarse con los métodos de la invención incluyen, por ejemplo, guantes, cubrecalzados (por ejemplo, botines, tales como botines quirúrgicos), dedales, preservativos, cubiertas para objetos que se sujetan, sujeta-alfombras y similares.

En realizaciones, la fuerza de agarre en entornos grasos para los guantes fabricados de acuerdo con la invención (con las puntas de los dedos texturizadas de acuerdo con la invención) es de aproximadamente 49,13 N o menos (aproximadamente 5,01 kgf o menos) con una puesta a prueba de 6,5 kg. En realizaciones, la fuerza de agarre en entornos grasos para los guantes fabricados de acuerdo con la invención es de aproximadamente 25,69 N o menos (aproximadamente 2,62 kgf o menos) con una puesta a prueba de 4,5 kg. En realizaciones, la fuerza de agarre en entornos grasos para los guantes fabricados de acuerdo la invención es de aproximadamente 12,45 N o menos (aproximadamente 1,27 kgf o menos) con una puesta a prueba de 2,5 kg. En realizaciones, la superficie de otro artículo que no es un guante de este tipo está hecha por un método que proporcionaría dicho agarre en entornos grasos, y tiene una topología de superficie sustancialmente correspondiente.

En ciertas realizaciones, las hendiduras tienen un diámetro medio individual de aproximadamente 0,15 mm a aproximadamente 2,2 mm, con un intervalo disperso de diámetros, y con una forma irregular y bulbosa en la mayoría de los límites de la hendidura (véase la Fig. 5B). Este dimensionamiento significa que para un área representativa que incluya 200 hendiduras, el 80 % se encuentra en el intervalo de tamaño. Un intervalo disperso significa que en el área representativa el 25 % o más de las hendiduras son el 40 % del diámetro medio o menos, y el 25% o más de las hendiduras son el 60 % del diámetro medio o más.

Principio del método de prueba

Una barra de prueba con sensores internos que detectan la fuerza de agarre (unidades en kgf) está conectada en un extremo por un cable que pasa por encima y está suspendido de una polea aérea y luego se conecta hacia abajo a un contenedor en forma de cubeta en el suelo. La cubeta se llena de agua para proporcionar una carga determinada de 2,5 kg, 4,5 kg o 6,5 kg. Un probador que lleva puesta una muestra del guante agarra una barra de prueba para proporcionar una fuerza mínima que asegure el contacto y el agarre para poder levantar una determinada carga (2,5 kg, 4,5 kg y 6,5 kg). La fuerza de agarre aplicada en la barra de prueba se muestra entonces en el indicador digital. La barra de prueba y los guantes se cubren con agua o aceite cuando se realiza la prueba de agarre en entornos húmedos y grasos, respectivamente. La prueba de adherencia en superficie húmeda se diferencia de la prueba de adherencia en superficie grasa únicamente en que sustituye el aceite por agua. El aceite utilizado es Shell Rimula X 15W-40 (Shell Oil Co.), con una viscosidad dinámica a -20 °C de 6600 mPa.

Procedimiento de prueba para el agarre en entornos grasos (Tabla)

- | |
|---|
| <p>a) Se coloca una cubeta sobre una báscula de 30 kg y se llena con agua de grifo para proporcionar un peso de 2,5 kg.</p> <p>b) Se utilizan 5 ml de Shell Rimula X 15W-40 que se aplica sobre la muestra de guante.</p> <p>c) A continuación, la barra de prueba se cubre con Shell Rimula X 15W-40 frotándola con la muestra de guante de prueba que ya se había mojado.</p> <p>d) El probador utiliza idealmente la misma mano para agarrar la barra de prueba usando la muestra de guante de prueba.</p> <p>e) La mano enguantada aplica una fuerza de agarre suficiente a la barra de prueba para proporcionar un contacto y agarre seguros de modo que con un movimiento descendente del brazo del probador se pueda levantar el peso.</p> <p>f) A continuación, la fuerza de agarre (en kgf) aplicada sobre la barra de prueba se muestra en el indicador digital con dos decimales.</p> <p>g) El probador deberá probar varios intentos de levantar una determinada carga y observar cualquier penetración de Shell Rimula X 15W-40 en la mano del probador.</p> <p>h) La cubeta se coloca en una báscula de 30 kg y se llena con agua de grifo para proporcionar un peso de 4,5 kg.</p> <p>i) Repetir las etapas 5.7.2 (C) b) - g) para levantar la carga de 4,5 kg.</p> <p>j) La cubeta se coloca en una báscula de 30 kg y se llena de agua de grifo para obtener un peso de 6,5 kg.</p> <p>k) Repetir las etapas 5.7.2 (C) b) - g) para levantar la carga de 6,5 kg.</p> |
|---|

Todos los intervalos mencionados en la presente incluyen intervalos entre ellos, y pueden ser inclusivos o exclusivos de los parámetros. Los intervalos opcionales incluidos son de valores enteros entre ellos (o incluyendo un punto final original), en el orden de magnitud mencionado o el siguiente orden de magnitud menor. Por ejemplo, si el valor del intervalo inferior es 0,2, los parámetros opcionales incluidos pueden ser 0,3, 0,4, ... 1,1, 1,2 y similares, así como 1, 2, 3 y similares; si el intervalo superior es 8, los parámetros opcionales incluidos pueden ser 7, 6 y similares, así como 7,9, 7,8 y similares. Los límites de un lado, como 3 o más, incluyen de manera similar límites (o intervalos) consistentes que comienzan en valores

enteros en el orden de magnitud recitado o uno inferior. Por ejemplo, 3 o más incluye 4 o más, o 3,1 o más.

Cuando una frase afirma que su objeto se encuentra en realizaciones, o en ciertas realizaciones, o similares, es aplicable a cualquier realización en la cual el objeto pueda aplicarse lógicamente.

5

Ejemplo 1

Los ejemplos de componentes, y de cantidades para la solución acuosa espumosa de tensoactivo incluyen:

Tabla 5		
Tipo de componente	Componente utilizado	Composición (% en peso)
Tensoactivo catiónico o mezcla de varios tipos de tensoactivos	Dodecil dipropilenetriamina / N-tallowalquilo dipropilen triamina / oleilpropilendiamina / mezcla de N-tallow-1,3-diaminopropano y amina (de tallow hidrogenada) / (tallowalquilamina) / (tallowalquilamina etoxilada) / ácido oleico y dietilentriamina / disulfonato de alquildifenilóxido / sulfosuccinato sódico de dioctilo / ácido sulfámico / ácidos amino propiónicos / dioles acetilénicos etoxilados / alcoholes etoxilados / copolímero de alcohol graso y óxido de alquileño	0,1 - 5,0
Coagulante (opcional)	Combinación de uno o más de nitrato de calcio / cloruro de calcio / cloruro de sodio / hidróxido de potasio / amoníaco	0,05 - 10,0
Ácido (opcional)	Combinación de uno o más de ácido fosfórico / ácido clorhídrico	0,1 - 2,0
Agua	Agua	95,0 - 99,90

10

La solución acuosa espumosa de tensoactivo puede agitarse para reducir la densidad hasta, por ejemplo, aproximadamente el 90 %, y utilizarse inmediatamente después para entrar en contacto con la capa polimérica.

Para el tensoactivo anfótero, un ejemplo de formulación es:

15

TSC (%)	Ingredientes	Seco (phr)	Húmedo (kg)	Real (kg)
0	Agua	0,0	94,09	14,11
42,5	Ácido fosfórico	0,30	0,71	0,106
100	Ácido acético	0,24	0,24	0,04
30	Betaína	0,08	0,27	0,04
100	Cloruro de sodio	4,70	4,70	0,71
	Total	5,32	100,00	15,00

Para el tensoactivo aniónico, un ejemplo de formulación es:

TSC (%)	Ingredientes	Seco (phr)	Húmedo (kg)	Real (kg)
0	Agua	0,0	92,29	13,84
42,5	Ácido fosfórico	0,30	0,71	0,106
100	Ácido acético	0,24	0,24	0,04
7,74	Solución Dowfax 2A1	0,16	2,07	0,31
100	Cloruro de sodio	4,70	4,70	0,71
	Total	5,40	100,00	15,00

Para el tensoactivo catiónico, un ejemplo de formulación es:

TSC (%)	Ingredientes	Seco (phr)	Húmedo (kg)
0	Agua	0,0	97,50
40	Algene N40	1,00	2,50
	Total	1,00	100,00

5 Para el tensoactivo catiónico, un ejemplo de formulación es:

TSC (%)	Ingredientes	Seco (phr)	Húmedo (kg)
0	Agua	0	96,67
30	Triameen Y12D-30	1	3,33
	Total	1	100

10 La invención descrita en la presente es la de un guante texturizado y métodos de formación del mismo. Aunque algunas realizaciones se han discutido anteriormente, otras implementaciones y aplicaciones también están dentro del alcance de las siguientes reivindicaciones. Aunque la invención se ha descrito con referencia a realizaciones particulares, debe entenderse que estas realizaciones son meramente ilustrativas de los principios y aplicaciones de la presente invención. Por lo tanto, debe entenderse que pueden hacerse numerosas modificaciones a las realizaciones ilustrativas y que pueden concebirse otras disposiciones sin apartarse del alcance de la presente invención tal como se define en las siguientes reivindicaciones.

REIVINDICACIONES

1. Un método de formación de textura en una superficie polimérica que comprende:
 - (I) proporcionar una capa polimérica con una primera cara y una segunda cara, en donde la capa polimérica está hecha de un material polimérico que se gelifica en contacto con un agente gelificante, y en donde la primera cara de la capa polimérica está gelificada, extendiéndose la gelificación a la capa polimérica pero no a la segunda cara;
 - (II) poner en contacto la segunda cara de la capa polimérica con una solución acuosa espumosa de uno o más tensoactivos, estando la espuma acuosa en proceso de colapso durante el contacto, en donde la solución acuosa de tensoactivo es eficaz para gelificar el material polimérico;
 - (III) aplicar después un medio acuoso a la segunda cara con suficiente fuerza o agitación para así eliminar una parte del material polimérico; y
 - (IV) curar el material polimérico restante sin que, tras la etapa de poner en contacto, la capa polimérica vuelva a entrar en contacto con un componente gelificante.
2. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en donde dicho uno o más tensoactivos comprenden tensoactivos catiónicos, y el tensoactivo catiónico es eficaz en la solución acuosa espumosa para gelificar el material polimérico.
3. El método de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en donde la solución acuosa espumosa sería, en ausencia del tensoactivo, ineficaz para gelificar.
4. El método de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en donde el medio acuoso se aplica por pulverización.
5. El método de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en donde la solución acuosa espumosa comprende un tensoactivo anfótero.
6. El método de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en donde la solución acuosa espumosa comprende un tensoactivo aniónico.
7. El método de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en donde la solución acuosa espumosa tiene una conductividad de aproximadamente 0,01 S/cm a aproximadamente 0,06 S/cm.
8. El método de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en donde una cantidad de polímero de las capas susceptibles eliminadas por las etapas de contacto y aplicación del medio acuoso es de aproximadamente 5 % en peso a aproximadamente 35 %.
9. El método de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en donde una cantidad de polímero de las capas susceptibles eliminadas por las etapas de contacto y aplicación del medio acuoso es de aproximadamente 35 % en peso a aproximadamente 55 %.
10. El método de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en donde una cantidad de tiempo entre la etapa de contacto y la etapa de aplicación es de entre aproximadamente 0,1 a aproximadamente 3 minutos.
11. El método de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en donde una cantidad de tiempo entre la etapa de contacto y la etapa de aplicación es de entre aproximadamente 4 a aproximadamente 20 minutos.
12. El método de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en donde el curado se lleva a cabo sin que, tras la etapa de poner en contacto, la capa polimérica vuelva a entrar en contacto con un componente gelificante.
13. El método de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en donde la primera cara de la capa polimérica está directamente, o a través de una o más capas poliméricas, laminada a un forro de tela.
14. El método de acuerdo con la reivindicación 13, en donde el método forma la textura externa de un guante.
15. El método de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 12, en donde el método forma la textura en una superficie interna o externa de un guante.

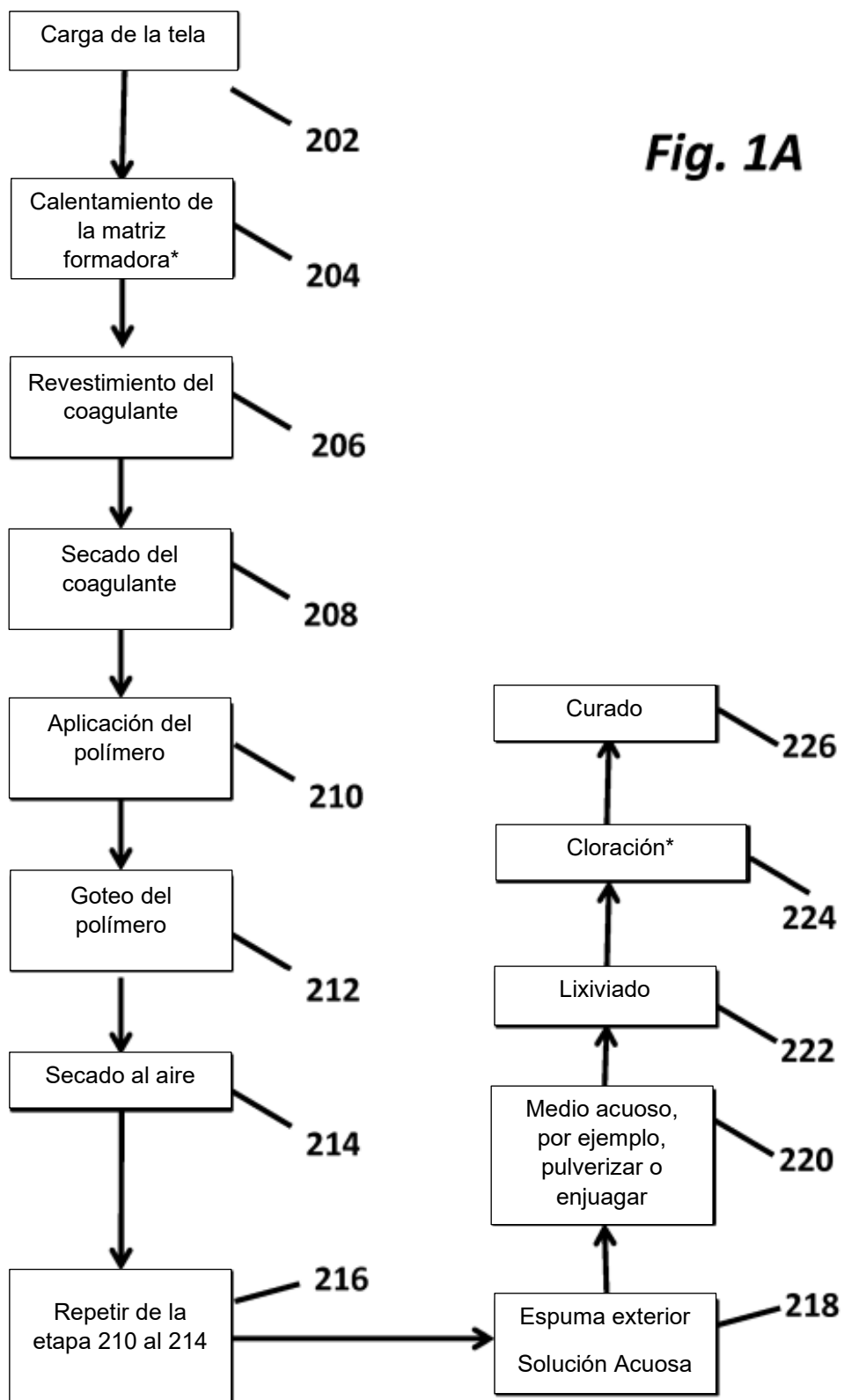
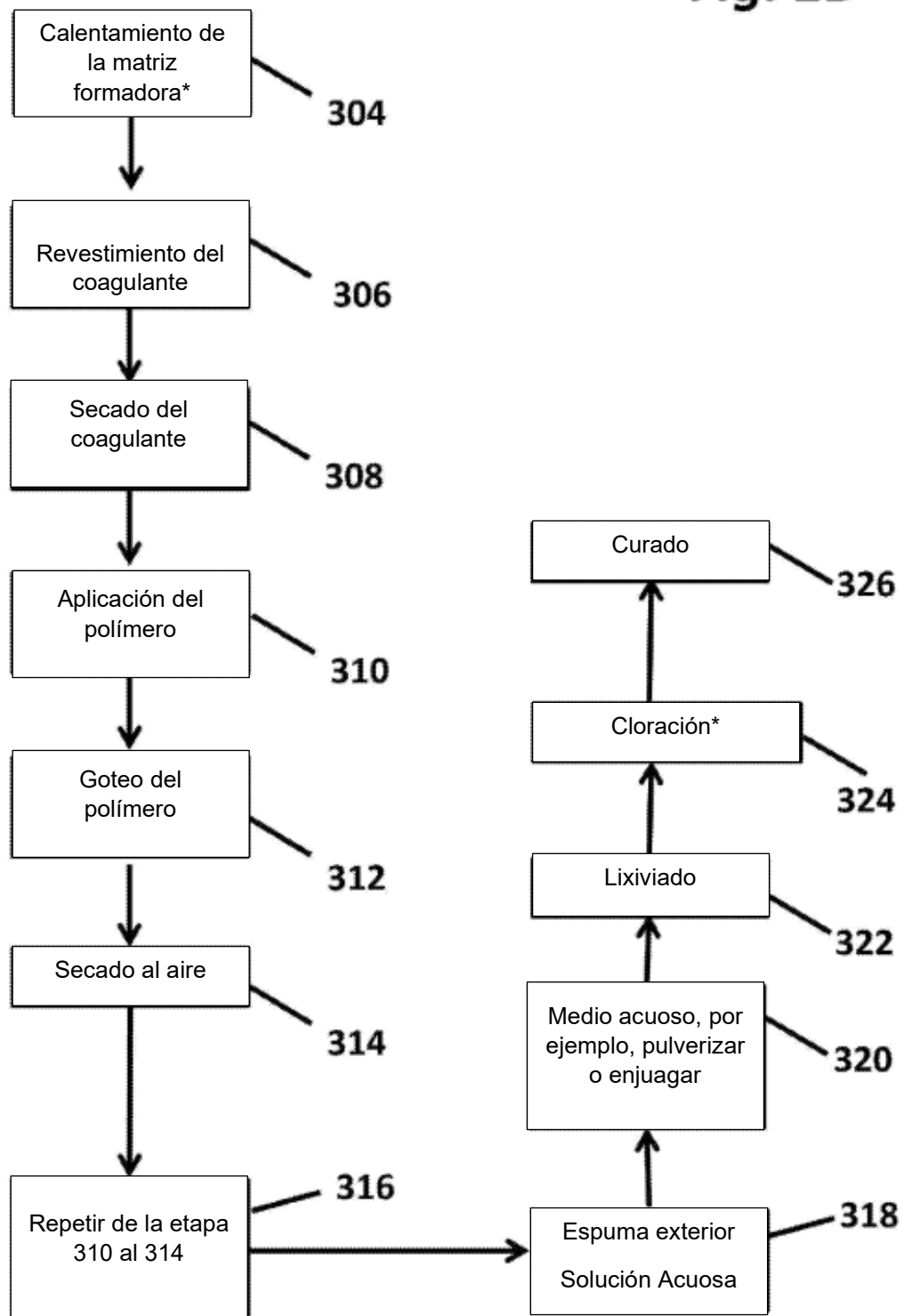


Fig. 1B



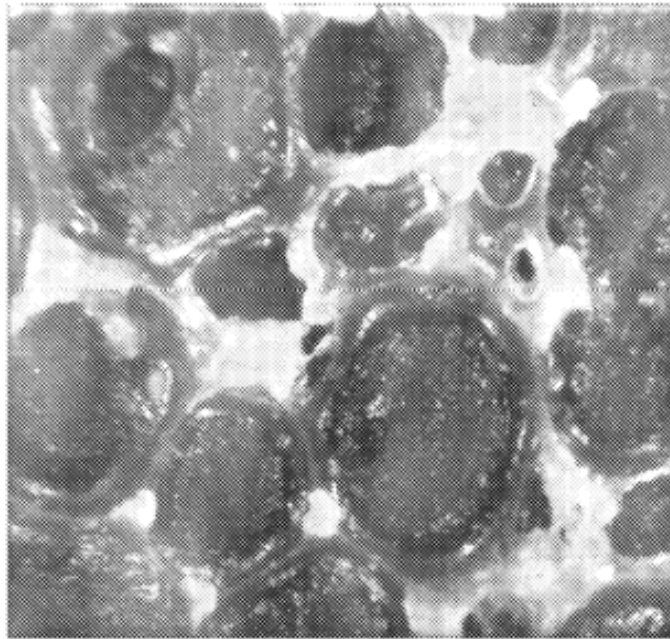


Fig. 2A

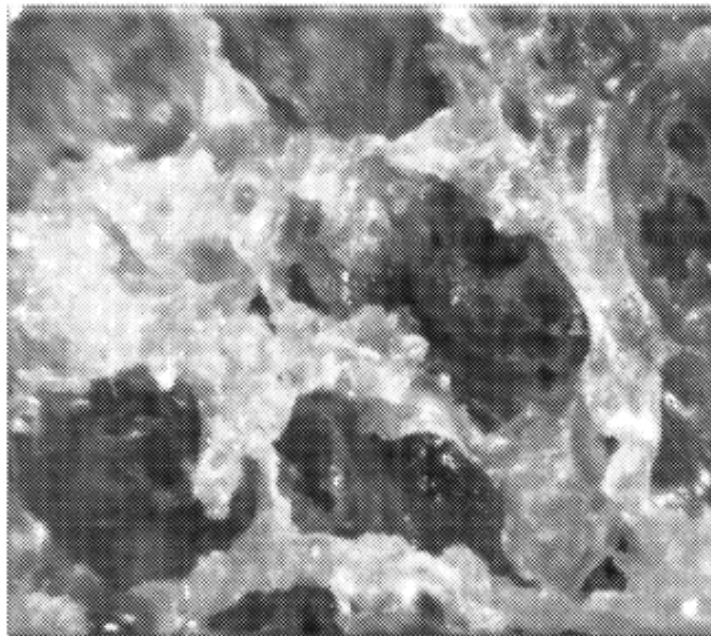


Fig. 2B



Fig. 3A

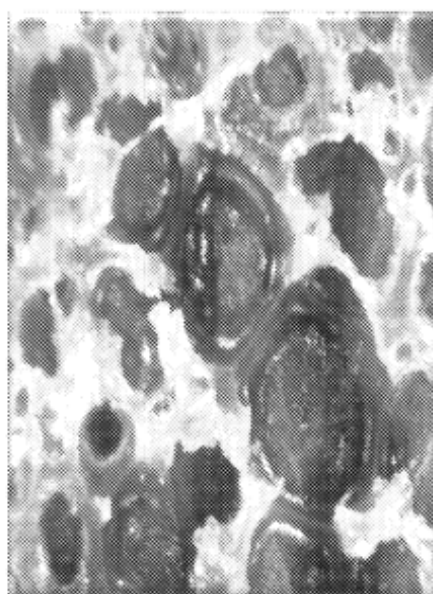


Fig. 3B

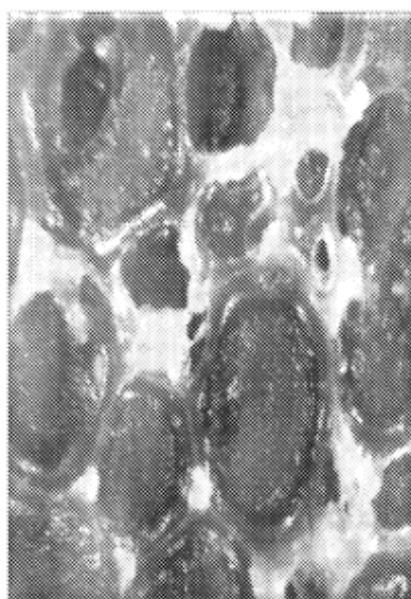


Fig. 3C

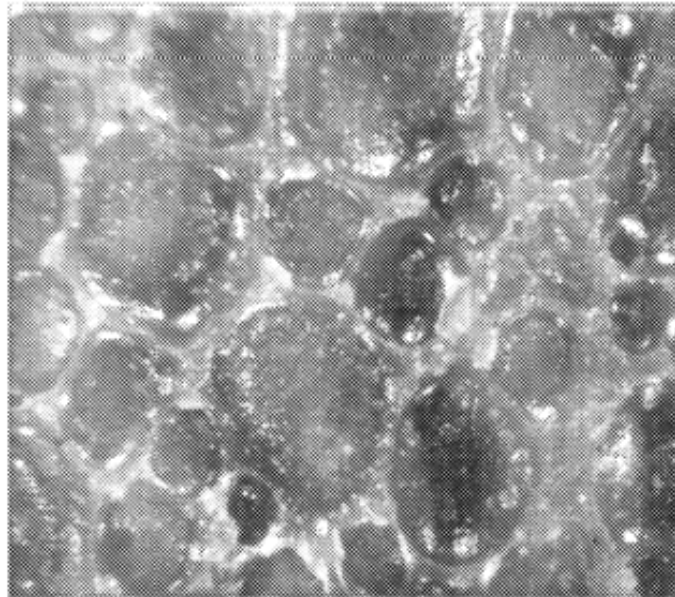


Fig. 4A

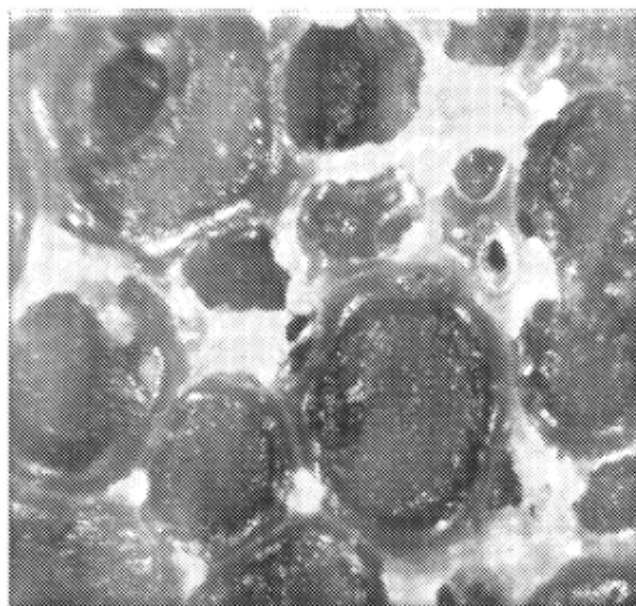


Fig. 4B

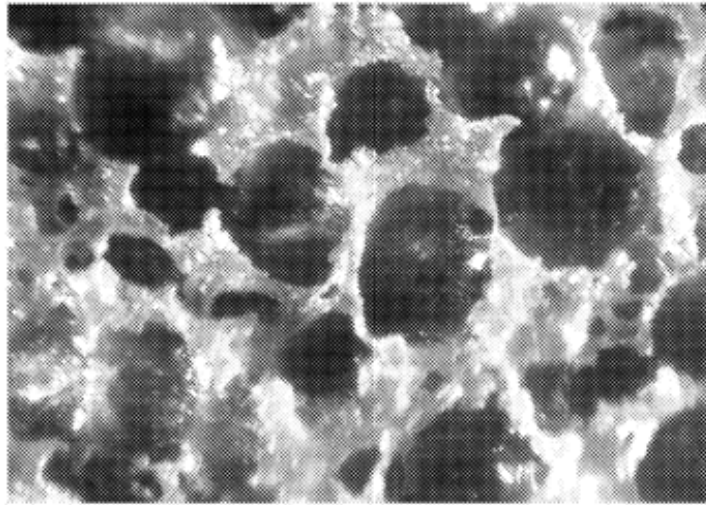


Fig. 5A

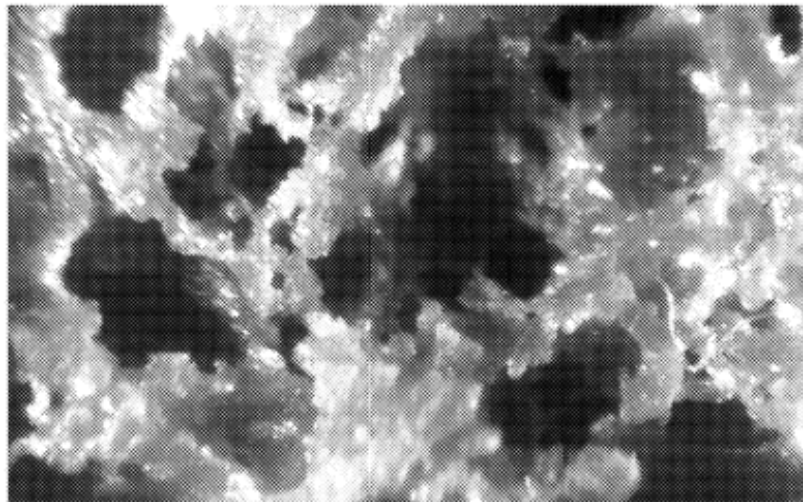


Fig. 5B