

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局



(43) 国际公布日
2008年7月3日 (03.07.2008)

PCT

(10) 国际公布号
WO 2008/077270 A1

- (51) 国际专利分类号:
C08G 18/74 (2006.01) *C09D 175/04* (2006.01)
C08G 18/42 (2006.01) *A41D 19/00* (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2006/003548
- (22) 国际申请日: 2006年12月22日 (22.12.2006)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (71) 申请人及
(72) 发明人: 林金河(LIN, Jinhe) [CN/CN]; 中国北京市丰台区七里庄庄维花园5号楼1608室, Beijing 100071 (CN)。
- (74) 代理人: 中国专利代理(香港)有限公司(CHINA PATENT AGENT (H. K.) LTD.); 中国香港特别行政区湾仔港湾道23号鹰君中心22号楼, Hong Kong (CN)。
- (81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。
- (84) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 欧洲 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),

[见续页]

(54) Title: SOLVENT-FREE POLYURETHANE, ITS PREPARATION AND APPLICATION

(54) 发明名称: 一种无溶剂型聚氨酯、其制备方法及其应用

(57) Abstract: A solvent-free polyurethane is a polycondensation product of following components: (a) a binary diisocyanate mixture of diphenylmethane diisocyanate and isophorone diisocyanate, (b) a polyester polyol having a melting point of 30-35°C, a molecular weight of 300-1500 and a functionality of 2, and (c) a polyester polyol having a melting point of 30-35°C, a molecular weight of 300-1500 and a functionality of more than 2. A process of preparing the solvent-free polyurethane, and the application of the solvent-free polyurethane in preparation of film products by an impregnating method. The polyurethane film product produced by the impregnating method has some improved performances such as slippery property, mechanical property and elastic property, as compared to the corresponding product of the prior art. The application of the solvent-free polyurethane in preparation of glove.

(57) 摘要:

本发明涉及一种无溶剂型聚氨酯, 其特征在于, 其特征在于, 它是以下组分的缩聚反应产物: (a) 由二苯基甲烷二异氰酸酯和异佛尔酮二异氰酸酯构成的二元二异氰酸酯混合物, (b) 熔点为 30-35°C、分子量为 300-1500 并且官能度为 2 的聚酯多元醇, 和 (c) 熔点为 30-35°C、分子量为 300-1500 并且官能度大于 2 的聚酯多元醇。本发明还涉及该无溶剂型聚氨酯的制备方法、以及该无溶剂型聚氨酯在浸渍法膜制品的制造中的应用。本发明的聚氨酯浸渍法膜制品在爽滑性、力学性能和弹性等各项使用性能方面均相对于现有技术有明显的改善。在一个优选的实施方案中, 本发明涉及该无溶剂型聚氨酯在手套制造中的应用。

WO 2008/077270 A1



OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布：
— 包括国际检索报告。

一种无溶剂型聚氨酯、其制备方法及其应用

技术领域

5 本发明涉及聚氨酯领域，更具体地说，本发明涉及一种新型的无溶剂型聚氨酯及其制备方法、以及该无溶剂型聚氨酯在浸渍法膜制品的制造中的应用。在一个优选的实施方案中，本发明涉及该无溶剂型聚氨酯在手套制造中的应用。

背景技术

10 众所周知，在通过浸渍工艺制造的浸渍法膜制品中，天然胶乳和合成胶乳均有着广泛的应用。作为该浸渍法膜制品的实例，比如可以举出手套（包括测试手套和医用手套等）、安全套和器官袋等。这些制品作为一种保护性体系，无论是在职业环境还是在家庭环境中，都起到了阻隔微生物侵害、防止化学药品损伤和防止液体接触等积极作
15 用。

但是，这些浸渍法膜制品在使用过程中广泛存在以下问题。首先，无论是由天然胶乳还是合成胶乳制造的手套，为了提高其爽滑性而有利于穿戴，在其制造过程中普遍采用了无粉处理和有粉处理两种工艺。其中，有粉处理工艺中使用的粉体是滑石粉或者淀粉。从 USP
20 7045573 可知，穿戴经过这种有粉处理的手套后，使用者中大约 1% 的人会存在过敏问题。在无粉处理工艺中，普遍采用的是氯化工艺或者硅油处理工艺。但是，氯化工艺中残留的氯对人体有害，而且易引起环境污染，硅油处理工艺同样也不能达到令人满意的效果，因为硅油处理的手套油滑但不干爽，因此手感不好。

25 为了解决上述问题，人们尝试了采用聚合物作为涂饰层以提高爽滑性的处理方法。该方法所常用的聚合物是溶剂型聚氨酯或者水性聚氨酯。然而这种现行技术仍然存在诸如下列的缺点。首先，溶剂型聚氨酯在使用过程中会挥发大量溶剂，由此导致环境污染和资源浪费。其次，无论是采用溶剂型聚氨酯，还是采用水性聚氨酯作为涂饰层，
30 在制造浸渍法膜制品时，都必须特别地在天然胶乳或者合成胶乳浸渍成膜制品之前或者之后进行该聚合物的涂饰步骤，这样无疑又增加了浸渍法的工艺步骤。

因此，现有技术通过浸渍法制造膜制品时，普遍存在着工艺步骤复杂，或者资源浪费、环境污染大等问题。另外，现有技术所制得的浸渍法膜制品，在爽滑性（手感）、强度、舒适感和弹性等方面也不是完全令人满意的。

5 无溶剂型聚氨酯是一种在不存在溶剂的情况下使异氰酸酯和含羧基化合物等组分发生缩聚而获得的聚合物材料，其不但保留了以往聚氨酯材料固有的那些优异性能，而且其材料本身不含有任何溶剂，因此在环保呼声越来越高的今天，在很多领域都受到了很高的关注。比如，USP 5151484 就公开了一种无溶剂型聚氨酯，该聚氨酯具有良好的柔顺性和弹性。

10 因此，本发明人认为，如果采用这种无溶剂型聚氨酯来制造浸渍法膜制品，就有可能解决现有技术中目前存在的那些问题。但本发明人通过具体研究发现，虽然这种无溶剂型聚氨酯所具有的优异的强度和弹性等性能是浸渍法膜制品所期望的，但是，现有技术的无溶剂型聚氨酯因为以下因素在浸渍法膜制品领域还无法直接获得应用。第一，现有技术的无溶剂型聚氨酯由于主要用于建筑、木器、机械等工业领域，因此在其组成中大多残留毒性大的游离异氰酸酯和重金属催化剂等组分，但由于浸渍法膜制品一般与人体紧密接触，所以这些组分的残留将使得现有技术的无溶剂型聚氨酯在浸渍法膜制品应用时存在不利之处，即安全性差。第二，现有技术的无溶剂型聚氨酯由于粘度过高，一般需要在高温高压的条件下进行喷涂施工，因此，相对于浸渍法来说，该喷涂法的工艺设备比较复杂，而且对于尤其是手套这类形状复杂的膜制品来说，喷涂工艺难以有效地实现其形状，操作比较困难。

25 因此，现有技术中到目前为止还未曾有成功地采用无溶剂型聚氨酯来制造浸渍法膜制品（尤其是手套）的任何报道。

30 鉴于以上现有技术的发展状况，需要开发一种适合用于制造浸渍法膜制品（比如手套）的无溶剂型聚氨酯，并且该无溶剂型聚氨酯不含有机溶剂和有毒的重金属催化剂，其制造工艺简单（无需增加涂饰步骤或者无粉或有粉处理步骤，以提高其爽滑性）、无环境污染，并且无资源浪费。而且，由该无溶剂型聚氨酯制造的浸渍法膜制品表现出比现有技术浸渍法膜制品更为优异的爽滑性、强度、舒适感和弹性。

本发明即以此为目的。

发明内容

为了解决以往技术中存在的那些问题，本发明人通过刻苦的研究
5 发现，通过选用特定的起始组分来制造无溶剂型聚氨酯，就可以实现
本发明的上述目的，从而完成本发明。

因此，本发明涉及以下方面的内容：

1. 一种无溶剂型聚氨酯，其特征在于，它是以下组分的缩聚反
应产物：

10 (a) 由二苯基甲烷二异氰酸酯和异佛尔酮二异氰酸酯构成的二
元二异氰酸酯混合物，

(b) 熔点为 30-35℃、分子量为 300-1500 并且官能度为 2 的聚
酯多元醇，和

15 (c) 熔点为 30-35℃、分子量为 300-1500 并且官能度大于 2 的聚
酯多元醇。

2. 方面 1 的无溶剂型聚氨酯，其特征在于，以该无溶剂型聚氨
酯的总重量为计，所述无溶剂型聚氨酯的残余 NCO 基团含量为 1-12
重量%。

20 3. 方面 2 的无溶剂型聚氨酯，其特征在于，以该无溶剂型聚氨
酯的总重量为计，所述无溶剂型聚氨酯的残余 NCO 基团含量为 3-5
重量%。

4. 方面 1 的无溶剂型聚氨酯，其特征在于，所述二苯基甲烷二
异氰酸酯在 25℃ 下为液态。

25 5. 方面 1 的无溶剂型聚氨酯，其特征在于，在所述二元二异氰
酸酯混合物中，所述异佛尔酮二异氰酸酯与所述二苯基甲烷二异氰酸
酯的摩尔比为 99:1-1:99。

6. 方面 5 的无溶剂型聚氨酯，其特征在于，所述异佛尔酮二异
氰酸酯与所述二苯基甲烷二异氰酸酯的摩尔比为 1-10:1。

30 7. 方面 6 的无溶剂型聚氨酯，其特征在于，所述异佛尔酮二异
氰酸酯与所述二苯基甲烷二异氰酸酯 7 的摩尔比为 1-4:1。

8. 方面 1 的无溶剂型聚氨酯，其特征在于，所述组分 (b) 选自
聚己二酸系聚酯多元醇、聚己内酯系聚酯多元醇和聚碳酸酯系聚酯多

元醇中的一种或多种。

9. 方面 1 的无溶剂型聚氨酯, 其特征在于, 所述组分 (c) 选自聚己二酸系聚酯多元醇、聚己内酯系聚酯多元醇和聚碳酸酯系聚酯多元醇中的一种或多种。

5 10. 方面 1 的无溶剂型聚氨酯, 其特征在于, 所述组分 (a) 的 NCO 基团与组分 (b) 和 (c) 的总 OH 官能团的摩尔比为 1-2:1。

11. 方面 10 的无溶剂型聚氨酯, 其特征在于, 所述组分 (a) 的 NCO 基团与组分 (b) 和 (c) 的总 OH 官能团的摩尔比为 1-1.5:1。

10 12. 方面 11 的无溶剂型聚氨酯, 其特征在于, 所述组分 (a) 的 NCO 基团与组分 (b) 和 (c) 的总 OH 官能团的摩尔比为 1-1.2:1。

13. 方面 1 的无溶剂型聚氨酯, 其特征在于, 所述组分 (a) 的 NCO 基团与组分 (b) 的 OH 官能团的摩尔比为 1-5:1。

14. 方面 13 的无溶剂型聚氨酯, 其特征在于, 所述组分 (a) 的 NCO 基团与组分 (b) 的 OH 官能团的摩尔比为 1-3.5:1。

15 15. 方面 14 的无溶剂型聚氨酯, 其特征在于, 所述组分 (a) 的 NCO 基团与组分 (b) 的 OH 官能团的摩尔比为 1-2:1。

16. 一种无溶剂型聚氨酯的制造方法, 包含在缩聚催化剂的存在下, 在不存在溶剂的情况下, 使上述组分 (a)、(b) 和 (c) 进行缩聚反应的步骤。

20 17. 方面 16 的无溶剂型聚氨酯的制造方法, 其特征在于, 所述缩聚催化剂选自有机锡类化合物。

18. 方面 17 的无溶剂型聚氨酯的制造方法, 其特征在于, 所述有机锡类化合物选自二月桂酸二丁基锡、辛酸亚锡、二十二烷基硫二丁基锡和二醋酸二丁基锡。

25 19. 方面 18 的无溶剂型聚氨酯的制造方法, 其特征在于, 所述有机锡类化合物为辛酸亚锡。

20. 方面 16 的无溶剂型聚氨酯的制造方法, 其特征在于, 按照重量计, 所述缩聚催化剂的用量为所述组分 (a)、(b) 和 (c) 总重量的 0.01%-0.06%。

30 21. 方面 20 的无溶剂型聚氨酯的制造方法, 其特征在于, 按照重量计, 所述缩聚催化剂的用量为所述组分 (a)、(b) 和 (c) 总重量的 0.03%-0.05%。

22. 方面 16 的无溶剂型聚氨酯的制造方法, 其特征在于, 所述的缩聚反应的温度为 50°C-100°C, 反应时间为 3-8 小时。

23. 一种浸渍法膜制品, 其特征在于, 它是采用方面 1-15 任一项目的无溶剂型聚氨酯通过浸渍法制造的。

5 24. 方面 23 的浸渍法膜制品, 其特征在于, 它是手套。

25. 一种浸渍法膜制品的制造方法, 其特征在于, 包含以下步骤:

(1) 将浸渍法膜制品制造用模具浸渍在方面 1-15 任一项所述的无溶剂型聚氨酯中的浸渍步骤; 和

10 (2) 将步骤 (1) 获得的被覆了所述无溶剂型聚氨酯的所述模具进行热处理, 以使所述无溶剂型聚氨酯固化的热处理步骤。

26. 一种浸渍法膜制品的制造方法, 其特征在于, 包含以下步骤:

(1) 在缩聚催化剂的存在下, 在不存在溶剂的情况下, 使上述组分 (a)、(b) 和 (c) 进行缩聚反应以制备无溶剂型聚氨酯的步骤;

15 (2) 将浸渍法膜制品制造用模具浸渍在步骤 (1) 制备的无溶剂型聚氨酯中的浸渍步骤; 和

(3) 将步骤 (2) 获得的被覆了所述无溶剂型聚氨酯的所述模具进行热处理, 以使所述无溶剂型聚氨酯固化的热处理步骤。

20 27. 方面 25 或 26 的浸渍法膜制品的制造方法, 其特征在于, 所述模具在进行所述浸渍步骤之前经外脱模剂处理。

28. 方面 25 或 26 的浸渍法膜制品的制造方法, 其特征在于, 所述模具在进行所述浸渍步骤之前被预热至 95-100°C。

29. 方面 25 或 26 的浸渍法膜制品的制造方法, 其特征在于, 所述浸渍步骤中的浸渍时间为 1-10 秒。

25 30. 方面 25 或 26 的浸渍法膜制品的制造方法, 其特征在于, 所述热处理步骤中的热处理温度为 150°C-180°C, 热处理时间为 5-15 分钟。

31. 方面 30 的浸渍法膜制品的制造方法, 其特征在于, 所述热处理温度为 160°C-170°C, 所述热处理时间为 5-15 分钟。

30 32. 方面 25 或 26 的浸渍法膜制品的制造方法, 其特征在于, 在进行所述浸渍步骤之前, 所述无溶剂型聚氨酯的温度被调节为 95-100°C。

33. 方面 25 或 26 的浸渍法膜制品的制造方法，其特征在于，还包括从所述模具上剥离所获得的浸渍法膜制品的步骤。

34. 方面 25 或 26 的浸渍法膜制品的制造方法，其特征在于，所述模具为手模。

5 35. 一种浸渍法膜制品，其特征在于，它是采用方面 25-34 任一项的浸渍法膜制品的制造方法制造的。

发明效果

10 本发明通过采用一种特定的无溶剂型聚氨酯来制造浸渍法膜制品，避免了现有技术在制造浸渍法膜制品时必须面对的工艺复杂（为了提高爽滑性，必须增加涂饰步骤或者无粉或有粉处理步骤）、环境污染和资源浪费等问题。同时，与现有技术的胶乳型浸渍法膜制品相比，本发明的聚氨酯浸渍法膜制品在爽滑性、力学性能和弹性等各项使用性能方面均有明显的改善。

15

具体实施方式

以下对本发明进行具体的说明。

在本发明的上下文中，“聚氨酯”一词表示含有氨基甲酸酯基团的聚合物，该聚合物还可以包含脲基团等。

20 在第一个实施方案中，本发明涉及一种无溶剂型聚氨酯，其特征在于，它是以下组分的缩聚反应产物：

(a) 由二苯基甲烷二异氰酸酯 (MDI) 和异佛尔酮二异氰酸酯 (IPDI) 构成的二元二异氰酸酯混合物，

25 (b) 熔点为 30-35℃、分子量为 300-1500 并且官能度为 2 的聚酯多元醇，和

(c) 熔点为 30-35℃、分子量为 300-1500 并且官能度大于 2 的聚酯多元醇。

本发明的无溶剂型聚氨酯在实际应用中具有适合制造浸渍法膜制品（特别是手套）的低粘度。

30 由于该无溶剂型聚氨酯在常温下为软蜡状或者蜡状，因此表征其常温条件下的粘度不具有实际意义。在本发明中，该无溶剂型聚氨酯一般在 95℃ 条件下使用，因此本文在表征其时，使用 95℃ 条件下的粘

度。在采用旋转粘度计测定时，本发明的无溶剂聚氨酯在 95℃ 条件下粘度一般为 30 mPa.s - 500 mPa.s，优选 50 mPa.s-230 mPa.s。

以该无溶剂型聚氨酯的总重量为计，该无溶剂型聚氨酯的残余 NCO 含量一般为 1-12 重量%，优选 2 - 5 重量%。该残余 NCO 含量一般是采用滴定法测定的。

在该无溶剂型聚氨酯中，游离异氰酸酯单体的含量较低，为 0.12-0.25 重量%，并且不含有任何溶剂。因此，该无溶剂型聚氨酯是一种安全性高的环保型材料。该游离异氰酸酯单体的含量一般是采用二甲氨基苯甲醛为显色液，用分光光度法测定的。

在通过缩聚法制备本发明的无溶剂型聚氨酯时，采用由 MDI 和 IPDI 构成的二元二异氰酸酯混合物作为异氰酸酯组分 (a)。在本发明中，不采用除 MDI 和 IPDI 以外的其他异氰酸酯化合物。

所述 MDI 为在室温下呈液态的 MDI (即，熔点低于 25℃)，比如可以举出各种液化改性 MDI。在本文中，液化改性 MDI 是指通过在 4,4'-MDI (纯 MDI，常温下是固体) 中引入氨基甲酸酯、碳化二亚胺或其他化学基团而得到的化学液化改性 MDI，或者在 4,4'-MDI 中增加异构体 2,4'-MDI 含量而获得的物理液化改性 MDI，这些液化改性 MDI 在以下有时均简称为 MDI。具体比如可以举出 MDI-50、2,4'-MDI 掺混 MDI，用碳化二亚胺、脲酮亚胺、多元醇、脲基甲酸酯、氨基甲酸酯等改性的 4,4'-MDI 等。这种液化改性 MDI 在现有技术中是公知的，可以利用公知的方法进行制备，也可以采用市售产品。作为这类液化改性 MDI 的市售品，可以举出烟台万华聚氨酯股份有限公司的 MP-35，Dow 化学公司的 Isonate143L，三井武田的 CosmonateLK，以及 Bayer 的 DesmodurPF 等。

该液化改性 MDI 的 NCO 含量一般为 18%-33.5%，在 25℃ 下的粘度一般为 30-300mPa.s，该粘度是通过旋转粘度计测定的。

所述 IPDI 的 NCO 含量一般为 37.5% - 37.8%，在 20℃ 下的粘度一般为 15mPa.s，该粘度是通过旋转粘度计测定的。

作为熔点为 30-35℃、分子量为 300-1500 并且官能度为 2 的聚酯多元醇组分 (b)，只要是熔点、分子量和官能度满足该要求的聚酯多元醇，就没有特别的限制。具体可以举出满足该条件的聚己二酸系聚酯多元醇、聚己内酯系聚酯多元醇和聚碳酸酯系聚酯多元醇等中的

一种或多种。

这类多元醇组分 (b) 本身在现有技术中是公知的, 可以利用公知的方法进行制备, 也可以采用市售产品。作为其市售品, 可以举出烟台合成革厂的 PBA-580 和英国 Solvay Interlox 公司的 CAPA2125 等。

为了进一步提高浸渍法膜制品的机械强度, 在制备本发明的无溶剂型聚氨酯时, 还采用了多元醇组分 (c), 它是熔点在 30-35℃ 之间、分子量为 300-1500 并且官能度大于 2 的聚酯多元醇。具体可以举出满足该条件的聚己二酸系聚酯多元醇、聚己内酯系聚酯多元醇和聚碳酸酯系聚酯多元醇等中的一种或多种。

这类多元醇组分 (c) 本身在现有技术中是公知的, 可以利用公知的方法进行制备, 也可以采用市售产品。作为其市售品, 可以举出英国 Solvay Interlox 公司的 CAPA3050, 3091 等。

如上所述, 通过选择低熔点和低粘度的起始组分来制备本发明的无溶剂型聚氨酯, 可以降低缩聚反应体系的粘度, 使得缩聚反应均匀进行, 使异氰酸酯组分充分反应而少残留, 从而有利于制备低粘度、游离异氰酸酯组分极低的聚氨酯, 最终有利于制造浸渍法膜制品时浸渍工艺的实施。

在制备本发明的无溶剂型聚氨酯时, 所述 IPDI 与所述 MDI 的摩尔比为 99:1-1:99, 优选 1-10:1, 进一步优选 1-5:1, 更进一步优选 1-4:1。另外, 所述组分 (a) 的 NCO 基团 (指的是 MDI 和 IPDI 的 NCO 基团的总含量) 与组分 (b) 和 (c) 的总 OH 官能团的摩尔比为 1-2:1, 优选 1-1.5:1, 进一步优选 1-1.2:1。而且, 所述组分 (a) 的 NCO 基团与组分 (b) 的 OH 官能团的摩尔比为 1-5:1, 优选 1-3.5:1, 进一步优选 1-2:1。

本发明所获得的无溶剂型聚氨酯, 不但安全性高、环境污染小, 而且非常适合制造浸渍法膜制品。

在第二个实施方案中, 本发明涉及上文所述的无溶剂型聚氨酯的制造方法, 它包括在缩聚催化剂的存在下, 在不存在溶剂的情况下, 使上文所述的组分 (a)、(b) 和 (c) 进行缩聚反应的步骤。

本发明的无溶剂型聚氨酯的制造方法可以按照本领域在制备无溶剂型聚氨酯时常规采用的方式进行。作为反应条件比如可以举出, 反

应温度一般为 50℃-100℃，反应时间一般为 3-8 小时，搅拌速度为 100-170rpm。

5 为了进一步提高本发明无溶剂型聚氨酯的安全性及其在浸渍法膜制品制造中的适合性，在本发明的无溶剂型聚氨酯的制造方法中，所采用的催化剂选自毒性较小的有机锡类化合物。作为该有机锡类化合物，可以举出二月桂酸二丁基锡、辛酸亚锡、二十二烷基硫二丁基锡和二醋酸二丁基锡等，特别优选毒性较小并且适合用于医疗产品的辛酸亚锡。

10 虽然不做具体的限定，但按照重量计，所述催化剂的具体用量优选为所述组分 (a)、(b) 和 (c) 总重量的 0.01%-0.06%，进一步优选 0.03%-0.05%。

本发明的无溶剂型聚氨酯非常适合用于制造浸渍法膜制品。

15 因此，本发明在一个进一步的实施方案中涉及一种浸渍法膜制品。该浸渍法膜制品是采用本发明的无溶剂型聚氨酯通过浸渍法制造的。在一个最优选的实施方案中，所述浸渍法膜制品是手套。

20 为了赋予所制造的浸渍法膜制品以各种附加性能（比如耐紫外线性、抗老化性和抗静电性等），或者使制造过程更为容易，可以按照本领域常规的添加量，在该浸渍法膜制品制造之前或制造过程中，向本发明的无溶剂型聚氨酯中添加浸渍法膜制品制造过程中常用的添加剂，比如消泡剂、抗氧化剂、紫外线吸收剂等。因此，本发明的浸渍法膜制品可以是直接由本发明的无溶剂型聚氨酯制造的，也可以是在该无溶剂型聚氨酯中添加了适当的添加剂之后制造的。

25 与现有技术的胶乳型浸渍法膜制品相比，由本发明的无溶剂型聚氨酯制造的浸渍法膜制品，其制造工艺简单（无需增加涂饰步骤或者无粉或有粉处理步骤，以提高其爽滑性）、无环境污染，并且无资源浪费，最终制品在爽滑性、强度、舒适感和弹性等各项使用性能方面均有明显的改善。而且，与直接采用现有技术的无溶剂型聚氨酯制造的浸渍法膜制品相比，也克服了其安全性差（比如制造过程中存在大量有毒的游离异氰酸酯，并且所制造的制品中会残留重金属等，以至

30 对人体有害）的问题，并且在爽滑性、强度、舒适感和弹性等各项使用性能方面也均有明显的改善。

本发明的浸渍法膜制品是采用本发明的无溶剂型聚氨酯通过浸渍

法制造的，因此，在一个实施方案中，本发明还涉及上述浸渍法膜制品的制造方法（制造方法 1），其特征在于，包含以下步骤：

（1）将浸渍法膜制品制造用模具（以下有时简称模具）浸渍在本发明无溶剂型聚氨酯中的浸渍步骤；和

5 （2）将步骤（1）获得的被覆了无溶剂型聚氨酯的该模具进行热处理，以使所述无溶剂型聚氨酯固化的热处理步骤。

在另一个实施方案中，本发明的浸渍法膜制品的制造方法是一种连续的制造方法（制造方法 2），即，它包含以下步骤：

10 （1）在缩聚催化剂的存在下，在不存在溶剂的情况下，使前述组分（a）、（b）和（c）进行缩聚反应以制备无溶剂型聚氨酯的步骤；

（2）在步骤（1）制备的无溶剂型聚氨酯中浸渍模具的浸渍步骤；和

15 （3）将步骤（2）获得的被覆了无溶剂型聚氨酯的模具进行热处理，以使所述无溶剂型聚氨酯固化的热处理步骤。

也就是说，在该连续的制造方法中，使制造无溶剂型聚氨酯的步骤（即制造方法 2 中的步骤（1））和利用该无溶剂型聚氨酯来制造浸渍法膜制品的步骤（即制造方法 2 中的步骤（2）和（3））结合成为一体，连续进行。该连续制造方法可省却无溶剂型聚氨酯的运输、
20 贮存和加热等步骤，使得膜制品的制造方法更为简化，节省了能源和资源，并降低了膜制品的制造成本。而且，通过适当调节无溶剂型聚氨酯的制造步骤，就可以在线直接获得符合预期要求的浸渍法膜制品，因此该方法的工艺灵活度较高，适应性强。再者，该连续制造方法通过将制造无溶剂型聚氨酯的步骤和利用该无溶剂型聚氨酯来制造
25 浸渍法膜制品的步骤整合在一起，可以降低工业生产线的复杂度和尺寸，由此降低设备成本和维护成本等，从而进一步降低浸渍法膜制品的制造成本，这对于工业应用而言是非常有利的。

在该连续的制造方法中，所述无溶剂型聚氨酯的制造步骤（即制造方法 2 中的步骤（1））适用本发明之前所述的无溶剂型聚氨酯制
30 造方法的全部内容。

另外，在本发明的制造方法 1 和 2 中，任何未提到的事宜，均适用本文中在先对其所作的说明，在此不再赘述。

如前所述，无论是在制造方法 1 还是制造方法 2 中，都可以根据需要向所述无溶剂型聚氨酯中添加本领域常用的添加剂，然后再进行所述浸渍法膜制品的制造。

5 为了使所制造的浸渍法膜制品更好地从所述模具上剥离下来，所述模具在进行所述浸渍步骤之前根据需要可以进行外脱模剂处理。对本发明所用的外脱模剂并没有特别的限制，可以选用聚氨酯弹性体制造领域常用的那些，比如可以举出有机硅、石蜡（包括液体石蜡）、聚乙烯蜡、滑石粉、高级脂肪酸金属盐或其一种或多种的混合物等，或者包含一种或多种这些外脱模剂的水乳液等。

10 虽然没有特别的限制，但根据需要，所述模具在进行所述浸渍步骤之前优选被预热至 95-100℃。在制造方法 1 中，所述无溶剂型聚氨酯在进行所述浸渍步骤之前也优选被预热至 95-100℃；而在制造方法 2 中，通过将步骤（1）所制造的无溶剂型聚氨酯的温度调节至 95-100℃，即可进行所述浸渍步骤。

15 在进行所述浸渍步骤时，对浸渍时间没有特别的限定，但一般为 1-10 秒。

在所述热处理步骤中，热处理温度一般为 150℃-180℃，优选 160℃-170℃，热处理时间一般为 5-15 分钟，优选 7-12 分钟，由此使得所述无溶剂型聚氨酯固化，从而获得本发明的浸渍法膜制品。

20 另外，待所述模具上的所述无溶剂型聚氨酯固化后，就可以从所述模具上剥离所获得的浸渍法膜制品了。

25 本发明所获得的浸渍法膜制品，从外观来看，表面不存在亮点、流痕和水纹等，并且抗粘连性也好。而且，与现有技术的胶乳型浸渍法膜制品相比，在爽滑性、强度、舒适感和弹性等各项使用性能方面均有明显的改善。

对本发明所制得的浸渍法膜制品的种类没有特别的限制，但一般为膜类制品，优选本发明的浸渍法膜制品为手套。因此，此时所使用的模具即为手模。

30 关于针对特定的浸渍法膜制品，如何来选择模具、所选择的模具的结构和形状特征等，所制造的膜制品的结构和形状特征，以及制造这些膜制品时采用的各种本文中未提及的工艺参数和注意事项等，可以适用本领域公知的那些常识，在此就省略其说明。

在一个具体优选的实施方案中，本发明涉及一种手套的制造方法，其制备过程具体举例如下，但本发明的手套制造方法并不限于此。

5 将经过表面清洁处理、加热至 95℃ 的手模浸入外脱模剂组分中，然后轻甩，至手模指尖不再悬挂有液滴。然后，将该经过处理的手模浸入温度为 95-100℃ 的本发明无溶剂型聚氨酯中 3-5 秒，提起，轻甩，待手模指尖不再悬挂有坠滴时，将表面覆盖了一层无溶剂型聚氨酯的手模送入烘箱中在 150℃ 均匀加热 10 分钟后拿出。接着，将手模降温至 100℃，将手套套口处卷成环形端口。然后，使手模降温至 90℃ 以下，将手套从手模上脱下，即得手套制品。

10 所述手模一般为陶瓷或者硅铝合金材质。

实施例

以下例举实施例和比较例对本发明进行更为具体的说明，但本发明并不限于此。实施例和比较例中使用的所有试剂均为化学纯试剂，
15 并且是普通的市售品，除非另有特别说明。

以下实施例和比较例中的部分性能参数是按照以下方法测定的。另外，未具体说明的测试方法均采用本领域常规的那些方法。

测试方法：

20 1) 力学性能测试：在所制造的膜制品样品上截取哑铃型试样（试样总长度 L 为 115mm，夹具间距离 L_2 为 80mm，中间平行窄条部分长度 L_1 为 33mm，标距 L_0 为 25mm，端部宽度 W 为 25mm，窄小部分宽度 W_0 为 6mm），按照 GB/T1040，在拉力机（深圳新三思公司制造，型号 CMT4204）上以 300mm/min 的速度进行拉伸，测定拉伸强度
25 和断裂伸长率。

2) 防粘连性测试：将 10 只膜制品样品叠放于 10kg 铁板下，置于 70℃ 条件下放置 24 小时，然后检查各膜制品的表面之间是否有粘连。无粘连的膜制品评价为合格。

3) 爽滑性测试：选五名资深手套销售者，用手指捏搓膜制品样品，
30 按照感官评定，对爽滑性能打分，最高分 10 分，最低分 1 分，对五名评审者的打分综合后求平均值，以平均值的高低进行评价。

4) 外观测试：检测膜制品样品表面是否有亮点、流痕和水纹。无

亮点、流痕和水纹的膜制品评价为合格。

5) 舒适感测试: 选五名化学实验员在操作实验时穿戴手套, 每天4小时, 连续穿戴30个工作日, 记录穿戴者出现过敏不适感的人次数。记录的数值越小, 舒适感就越好。

5

首先给出本发明的无溶剂型聚氨酯的制造实例。

在表征该无溶剂型聚氨酯时, 粘度是采用旋转粘度计方法在95℃下测定的, 残余NCO含量是采用滴定法测定的, 游离异氰酸酯含量是采用分光光度法测定的, 并且残余催化剂含量和溶剂含量是通过计算值确定的。

10

合成例 1

按照表1的配方, 将计量的多元醇组分(b) (聚己二酸系二醇, 牌号PBA-580, 烟台万华聚氨酯集团公司, 羟值为205.00 mgKOH/g, 15 分子量为580, 粘度(75℃)为50-150 mPa.s, 熔点为30-40℃)和多元醇组分(c) (聚己内酯三醇, 牌号CAPA-3050, 英国Solvay Interlox公司, 羟值为310.00 mgKOH/g, 分子量为540, 粘度(60℃)为160 mPa.s, 熔点为0-10℃)在100℃、真空条件(真空度-0.09MPa)下蒸馏处理1小时, 然后降温到50℃温度条件下, 将作为组分(a)的IPDI 20 和L-MDI (液化改性MDI, 牌号MDI-50, 烟台万华聚氨酯集团公司, NCO含量为33.50%, 熔点为15℃以下, 粘度(50℃)为3-5mPa.s)的二元二异氰酸酯混合物在搅拌条件下缓慢加入, 之后加入计量的催化剂辛酸亚锡, 搅拌速度为100r/min, 反应3小时, 即获得本发明的无溶剂型聚氨酯, 其具体表征参见表1。

25

合成例 2

按照表1的配方, 将计量的多元醇组分(b) (聚己二酸系二醇, 牌号MX-355, 烟台万华聚氨酯集团公司, 羟值为118.00 mgKOH/g, 30 分子量为1000, 粘度(75℃)为100-300 mPa.s, 熔点为20-30℃)和多元醇组分(c) (聚己内酯三醇, 牌号CAPA3091, 英国Solvay Interlox公司, 羟值为183.00 mgKOH/g, 分子量为900, 粘度(60℃)为165 mPa.s, 熔点为0-10℃)在110℃、真空条件(真空度-0.09MPa)下蒸

馏处理 3 小时，然后降温到 60℃ 温度条件下，将作为组分 (a) 的 IPDI 和 L-MDI (碳化二亚胺改性 MDI, 牌号 MDI-100HL, 烟台万华聚氨酯集团公司, NCO 含量为 23.00%, 熔点为 15℃ 以下, 粘度 (25℃) 为 60mPa.s) 的二元二异氰酸酯混合物在搅拌条件下缓慢加入, 之后加入计量的催化剂辛酸亚锡, 反应 4 小时, 搅拌速度为 130r/min, 即获得本发明的无溶剂型聚氨酯, 其具体表征参见表 1。

合成例 3

按照表 1 的配方, 将计量的多元醇组分 (b) (聚己内酯系二醇, 牌号 CAPA2125A, 英国 Solvay Interlox 公司, 羟值为 90.00 mgKOH/g, 分子量为 1250, 粘度 (60℃) 为 175mPa.s, 熔点为 34-45℃) 和多元醇组分 (c) (聚己内酯四醇, 牌号 CAPA4101, 英国 Solvay Interlox 公司, 羟值为 218.00 mgKOH/g, 分子量为 1000, 粘度 (60℃) 为 260 mPa.s, 熔点为 10-20℃) 在 120℃、真空条件 (真空度 -0.09MPa) 下蒸馏处理 6 小时, 然后降温到 70℃ 温度条件下, 将作为组分 (a) 的 IPDI 和 L-MDI (碳化二亚胺改性 MDI, 牌号 ISonate143L, Dow Chemical, NCO 含量为 29.20%, 熔点为 25℃ 以下, 粘度 (25℃) 为 33mPa.s) 的二元二异氰酸酯混合物在搅拌条件下缓慢加入, 之后加入计量的催化剂辛酸亚锡, 反应 5 小时, 搅拌速度为 170r/min, 即获得本发明的无溶剂型聚氨酯, 其具体表征参见表 1。

以下以手套的制造方法为例, 具体说明本发明的浸渍法膜制品及其制造方法, 但本发明并不限于手套, 其他浸渍法膜制品可参照以下方法类似地制造。

实施例 1

将本发明的无溶剂型聚氨酯预热至 95℃ (如果该无溶剂型聚氨酯在合成后直接用于制造本发明的手套制品 (相应于本发明的制造方法 2), 则在制造后将其温度调节为 95℃ 并保持该温度待用即可)。将经过表面清洁处理、加热至 95℃ 的手模 (高氧化铝含量陶瓷基手模, Thailand, Euroceramic Technologies Co., Ltd., 牌号为 ECT) 浸入外脱模剂 (液体石蜡, 北京燕兰化工厂有限公司) 中, 提起后轻甩, 至

手模指尖不再悬挂有液滴。将该经过处理的手模浸入该无溶剂型聚氨酯中 2 秒钟，然后提起，轻甩，待手模指尖不再悬挂有坠滴时，将手模送入烘箱中均匀加热至 165℃，持续 10 分钟后拿出。将手模降温至 100℃，然后将手套套口处卷成环形端口。将手模降温至 90℃以下，将手套从手模上脱下，即得手套制品。

在该实施例 1 中，分别采用了合成例 1-3 制得的无溶剂型聚氨酯制造了手套制品。

对所制得的手套制品分别按照之前规定的方法测定其力学性能、防粘连性、爽滑性、外观和舒适感，测定结果汇总于表 2。

对照例 1 (丁腈胶乳浸渍法手套+水性聚氨酯涂饰层)

将市售的丁腈胶乳 (兰州石化制) 预热至 95℃。将经过表面清洁处理、加热至 95℃的手模 (高氧化铝含量陶瓷基的手模, Thailand, Euroceramic Technologies Co., Ltd., 牌号为 ECT) 浸入外脱模剂 (液体石蜡, 北京燕兰化工厂有限公司) 中, 提起后轻甩, 至手模指尖不再悬挂有液滴。将该经过处理的手模浸入该丁腈胶乳中 2 秒钟, 然后提起, 轻甩, 待手模指尖不再悬挂有坠滴时, 将手模送入烘箱中均匀加热至 180℃, 持续 15 分钟后拿出。将手模降温至 110℃, 再浸入水性聚氨酯乳液 (牌号 LS122) 中 3 秒钟, 然后提起, 轻甩, 待手模指尖不再悬挂有坠滴时, 将手模送入烘箱中均匀加热至 180℃, 持续 15 分钟后拿出。将手模降温至 100℃, 然后将手套套口处卷成环形端口。将手模降温至 90℃以下, 从手模上脱下, 即得手套制品。

对所制得的手套制品分别按照之前规定的方法测定其力学性能、防粘连性、爽滑性、外观和舒适感, 测定结果汇总于表 2。

对照例 2 (天然胶乳浸渍法手套+水性聚氨酯涂饰层)

将市售的天然胶乳 (产地: 马来西亚) 预热至 95℃。将经过表面清洁处理、加热至 95℃的手模 (高氧化铝含量陶瓷基的手模, Thailand, Euroceramic Technologies Co., Ltd., 牌号为 ECT) 浸入外脱模剂 (液体石蜡, 北京燕兰化工厂有限公司) 中, 提起后轻甩, 至手模指尖不再悬挂有液滴。将该经过处理的手模浸入该热的天然胶乳中 2 秒钟, 然后提起, 轻甩, 待手模指尖不再悬挂有坠滴时, 将手模送入烘箱中

均匀加热至 180℃，持续 15 分钟后拿出。将手模降温至 110℃，再浸入水性聚氨酯乳液（牌号 LS120）中 3 秒钟，然后提起，轻甩，待手模指尖不再悬挂有坠滴时，将手模送入烘箱中均匀加热至 180℃，持续 15 分钟后拿出。将手模降温至 100℃，然后将手套套口处卷成环形端口。将手模降温至 90℃以下，从手模上脱下，即得手套制品。

对所制得的手套制品分别按照之前规定的方法测定其力学性能、防粘连性、爽滑性、外观和舒适感，测定结果汇总于表 2。

对照例 3（丁腈胶乳浸渍法手套+淀粉处理）

10 将市售的丁腈胶乳（兰州石化制）预热至 95℃。将经过表面清洁处理、加热至 95℃的手模（高氧化铝含量陶瓷基的手模，Thailand, Euroceramic Technologies Co., Ltd., 牌号为 ECT）浸入外脱模剂（液体石蜡，北京燕兰化工厂有限公司）中，提起后轻甩，至手模指尖不再悬挂有液滴。将该经过处理的手模浸入该丁腈胶乳中 2 秒钟，然后
15 提起，轻甩，待手模指尖不再悬挂有坠滴时，将手模送入烘箱中均匀加热至 180℃，持续 15 分钟后拿出。将手模降温至 110℃，再浸入改性淀粉水分散体（临沂市变性淀粉厂，表面施胶淀粉）中 3 秒钟，然后提起，轻甩，待手模指尖不再悬挂有坠滴时，将手模送入烘箱中均匀加热至 180℃，持续 15 分钟后拿出。将手模降温至 100℃，然后将
20 手套套口处卷成环形端口。将手模降温至 90℃以下，将手套从手模上脱下，即得手套制品。

对所制得的手套制品分别按照之前规定的方法测定其力学性能、防粘连性、爽滑性、外观和舒适感，测定结果汇总于表 2。

25 对照例 4（丁腈胶乳浸渍法手套+硅油处理）

将市售的丁腈胶乳（兰州石化制）预热至 95℃。将经过表面清洁处理、加热至 95℃的手模（高氧化铝含量陶瓷基的手模，Thailand, Euroceramic Technologies Co., Ltd., 牌号为 ECT）浸入外脱模剂（液体石蜡，北京燕兰化工厂有限公司）中，提起后轻甩，至手模指尖不再悬挂有液滴。将该经过处理的手模浸入该丁腈胶乳中 2 秒钟，然后
30 提起，轻甩，待手模指尖不再悬挂有坠滴时，将手模送入烘箱中均匀加热至 180℃，持续 15 分钟后拿出。将手模降温至 110℃，再浸入水

性氨基硅油 (QL-402, 黄山市强力化工) 中 3 秒钟, 然后提起, 轻甩, 待手模指尖不再悬挂有坠滴时, 将手模送入烘箱中均匀加热至 180℃, 持续 15 分钟后拿出。将手模降温至 100℃, 然后将手套套口处卷成环形端口。将手模降温至 90℃ 以下, 将手套从手模上脱下, 即得手套制品。

对所制得的手套制品分别按照之前规定的方法测定其力学性能、防粘连性、爽滑性、外观和舒适感, 测定结果汇总于表 2。

表 1

配方 (g)		合成例		
		1	2	3
二元二异氰酸酯混合物	IPDI	43.70	38.10	35.56
	L-MDI	0.84	10.43	11.51
多元醇组分 (b)		22.24	55.21	126.67
辛酸亚锡		0.049	0.074	0.10
多元醇组分 (c)		22.06	47.47	34.85
性能表征				
粘度 (95℃), mPa.s		100	150	180
残余 NCO 含量, 重量%		3.10	2.70	2.00
游离异氰酸酯含量, 重量%		0.21	0.18	0.12
残余催化剂含量, 重量%		0.05	0.05	0.05
溶剂含量, 重量%		0	0	0

10

表 2

项目	编号			对照例 1	对照例 2	对照例 3	对照例 4
	实施例 1						
无溶剂型聚氨酯	合成例 1	合成例 2	合成例 3	-	-	-	-
拉伸强度 (MPa)	14	18	25	14	18	14	18
断裂伸长率 (%)	750	800	850	500	700	520	680
防粘连性	合格						
外观	合格	合格	合格	合格	合格	有亮点	有流痕
爽滑性评分	7.8	8.5	9.6	7.1	6.5	7.1	6.5
舒适感 (人次)	0	0	0	0	0	5	1

权 利 要 求

1. 一种无溶剂型聚氨酯，其特征在于，它是以下组分的缩聚反应产物：

5 (a) 由二苯基甲烷二异氰酸酯和异佛尔酮二异氰酸酯构成的二元二异氰酸酯混合物，

(b) 熔点为 30-35℃、分子量为 300-1500 并且官能度为 2 的聚酯多元醇，和

10 (c) 熔点为 30-35℃、分子量为 300-1500 并且官能度大于 2 的聚酯多元醇。

2. 权利要求 1 的无溶剂型聚氨酯，其特征在于，所述二苯基甲烷二异氰酸酯在 25℃ 下为液态。

3. 权利要求 1 的无溶剂型聚氨酯，其特征在于，在所述二元二异氰酸酯混合物中，所述异佛尔酮二异氰酸酯与所述二苯基甲烷二异
15 氰酸酯的摩尔比为 1-10:1。

4. 一种无溶剂型聚氨酯的制造方法，包含在缩聚催化剂的存在下，在不存在溶剂的情况下，使上述组分 (a)、(b) 和 (c) 进行缩聚反应的步骤。

5. 一种浸渍法膜制品，其特征在于，它是采用权利要求 1-3 任一
20 项的无溶剂型聚氨酯通过浸渍法制造的。

6. 权利要求 5 的浸渍法膜制品，其特征在于，它是手套。

7. 一种浸渍法膜制品的制造方法，其特征在于，包含以下步骤：

(1) 将浸渍法膜制品制造用模具浸渍在权利要求 1-3 任一项所述的无溶剂型聚氨酯中的浸渍步骤；和

25 (2) 将步骤 (1) 获得的被覆了无溶剂型聚氨酯的模具进行热处理，以使所述无溶剂型聚氨酯固化的热处理步骤。

8. 一种浸渍法膜制品的制造方法，其特征在于，包含以下步骤：

(1) 在缩聚催化剂的存在下，在不存在溶剂的情况下，使上述
30 组分 (a)、(b) 和 (c) 进行缩聚反应以制备无溶剂型聚氨酯的步骤；

(2) 将浸渍法膜制品制造用模具浸渍在步骤 (1) 制备的无溶剂型聚氨酯中的浸渍步骤；和

(3) 将步骤(2)获得的被覆了所述无溶剂型聚氨酯的所述模具进行热处理,以使所述无溶剂型聚氨酯固化的热处理步骤。

9. 权利要求 7 或 8 的浸渍法膜制品的制造方法,其特征在于,所述模具为手模。

5 10. 一种浸渍法膜制品,其特征在于,它是采用方面 7-9 任一项的浸渍法膜制品的制造方法制造的。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2006/003548

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

See extra sheet

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC: C08G 18, C08L 75, C09D175

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI, PAJ, EPODOC, CNPAT, CNKI.

DIPHENYLMETHANE, METHYLENE DIPHENYL, MDI, METHYLEDIPHENYL, ISOPHORONE, POLYESTER, SOLVENT-FREE, GLOVE,

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP9078028A(YOKOHAMA RUBBER CO LTD), 25 Mar. 1997(25.03.1997) claims, abstract	1-10
A	US5173560A(HUELS AG), 22 Dec. 1992(22.12.1992) claims, abstract	1-10
A	CN1594481A(ZIBO HITECMEN CHEM CO LTD), 16 Mar. 2005(16.03.2005)	1-10
A	JP2003-103735A(TOPPAN PRINTING CO LTD), 9 Apr. 2003(09.04.2003)	1-10
A	US4780484A(MANKIEWICZ GEBR & CO), 25 Oct. 1988(25.10.1988)	1-10

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim (S) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&”document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

20 Sept. 2007(20.09.2007)

Date of mailing of the international search report

11 OCT. 2007 (11.10.2007)

Name and mailing address of the ISA/CN

The State Intellectual Property Office, the P.R.China
6 Xitucheng Rd., Jimen Bridge, Haidian District, Beijing, China
100088

Facsimile No. 86-10-62019451

Authorized officer

TANG, Shaohua

Telephone No. 86-10-62085637



INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2006/003548

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP9078028A	25.03.1997	none	
US5173560A	22.12.1992	DE4028288A	12.03.1992
		EP0477488A	01.04.1992
		JP4234419A	24.08.1992
		AT111928T	15.10.1994
CN1594481A	16.03.2005	none	
JP2003-103735A	09.04.2003	none	
US4780484A	25.10.1988	EP0276726A	03.08.1988
		DE3702667A	04.08.1988
		JP63270726A	08.11.1988
		GR88300148T	16.12.1988
		AT130323T	15.12.1995

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2006/003548

CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G 18/74 (2006.01)i

C08G 18/42 (2006.01)i

C09D175/04 (2006.01)i

A41D 19/00 (2006.01)n

A. 主题的分类		
见附加页		
按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类		
B. 检索领域		
检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)		
IPC: C08G 18, C08L 75, C09D175		
包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献		
在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))		
WPI, PAJ, EPODOC, CNPAT, CNKI.		
DIPHENYLMETHANE, METHYLENE DIPHENYL+, MDI, METHYLEDIPHENYL, ISOPHORONE; POLYESTER; SOLVENT-FREE, GLOVE,		
二苯基甲烷二异氰酸酯, 亚甲基二苯基二异氰酸酯, MDI, 异佛尔酮二异氰酸酯, 聚酯, 无溶剂, 手套		
C. 相关文件		
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
A	JP9078028A(YOKOHAMA RUBBER CO LTD), 25.3 月 1997(25.03.1997) 权利要求, 摘要	1-10
A	US5173560A(HUELS AG), 22.12 月 1992(22.12.1992) 权利要求, 摘要	1-10
A	CN1594481A(ZIBO HITECMEN CHEM CO LTD), 16.3 月 2005(16.03.2005)	1-10
A	JP2003-103735A(TOPPAN PRINTING CO LTD), 9.4 月 2003(09.04.2003)	1-10
A	US4780484A(MANKIEWICZ GEBR & CO), 25.10 月 1988(25.10.1988)	1-10
<input type="checkbox"/> 其余文件在 C 栏的续页中列出。 <input checked="" type="checkbox"/> 见同族专利附件。		
* 引用文件的具体类型: “A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 “E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 “L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的) “O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 “P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件		“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 “X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 “Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 “&” 同族专利的文件
国际检索实际完成的日期 20.9 月 2007(20.09.2007)		国际检索报告邮寄日期 11.10月 2007 (11.10.2007)
ISA/CN 的名称和邮寄地址: 中华人民共和国国家知识产权局 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路 6 号 100088 传真号: (86-10)62019451		受权官员 唐少华 电话号码: (86-10)62085637

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2006/003548

检索报告中引用的 专利文件	公布日期	同族专利	公布日期
JP9078028A	25.03.1997	无	
US5173560A	22.12.1992	DE4028288A	12.03.1992
		EP0477488A	01.04.1992
		JP4234419A	24.08.1992
		AT111928T	15.10.1994
CN1594481A	16.03.2005	无	
JP2003-103735A	09.04.2003	无	
US4780484A	25.10.1988	EP0276726A	03.08.1988
		DE3702667A	04.08.1988
		JP63270726A	08.11.1988
		GR88300148T	16.12.1988
		AT130323T	15.12.1995

主题的分类:

C08G 18/74 (2006.01)i

C08G 18/42 (2006.01)i

C09D175/04 (2006.01)i

A41D 19/00 (2006.01)n