(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
2025 年 6 月 26 日 (26.06.2025)

WIPO | PCT

(10) 国际公布号
WO 2025/130620 A1

(51) 国际专利分类号:
C08L 75/04 (2006.01) *C08K 5/3462* (2006.01)
C08K 5/5455 (2006.01) *C08K 3/22* (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2024/136869

(22) 国际申请日: 2024 年 12 月 4 日 (04.12.2024)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
202311751157.3 2023年12月19日 (19.12.2023) CN

(71) 申请人: 金发科技股份有限公司 (**KINGFA SCI. & TECH. CO., LTD.**) [CN/CN]; 中国广东省广州市高新技术产业开发区科学城科丰路33号 510663 (CN)。

(72) 发明人:方冲(**FANG, Chong**); 中国广东省广州市高新技术产业开发区科学城科丰路33号 510663 (CN)。陈平绪(**CHEN, Pingxu**); 中国广东省广州市高新技术产业开发区科学城科丰路33号 510663 (CN)。叶南飚(**YE, Nanbiao**); 中国广东省广州市高新技术产业开发区科学城科丰路33号 510663 (CN)。叶士兵(**YE, Shibing**); 中国广东省广州市高新技术产业开发区科学城科丰路33号 510663 (CN)。张永(**ZHANG, Yong**); 中国广东省广州市高新技术产业开发区科学城科丰路33号 510663 (CN)。王金浩(**WANG, Jinhao**); 中国广东省广州市高新技术产业开发区科学城科丰路33号 510663 (CN)。安朋(**AN, Peng**); 中国广东省广州市高新技术产业开发区科学城科丰路33号 510663 (CN)。付大炯(**FU, Dajiong**); 中国广东省广州市高新技术产业开发区科学城科丰路33号 510663 (CN)。邱志强(**QIU, Zhiqiang**); 中国广东省广州市高新技术产业开发区科学城科丰路33号 510663 (CN)。顾张弘(**GU, Zhanghong**); 中国广东省广州市高新技术产业开发区科学城科丰路33号 510663 (CN)。吴鹏(**WU, Peng**); 中国广东省广州市高新技术产业开发区科学城科丰路33号 510663 (CN)。

(74) 代理人: 深圳智趣知识产权代理事务所(普通合伙) (**SHENZHEN IPLUS INTELLECTUAL PROPERTY AGENCY (GENERAL PARTNERSHIP)**); 中国广东省深圳市福田区莲花街道紫荆社区新闻路1号中电信息大厦西座618 518000 (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, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO,

(54) **Title:** SELF-REPAIRING POLYURETHANE MATERIAL, AND PREPARATION METHOD THEREFOR AND USE THEREOF

(54) 发明名称: 一种自修复聚氨酯材料及其制备方法和应用

(57) **Abstract:** Disclosed in the present invention are a self-repairing polyurethane material, and a preparation method therefor and the use thereof. The self-repairing polyurethane material comprises the following components in parts by weight: 93-99 parts of a TPU resin, 1-5 parts of UPy-NCO, 0.1-0.5 parts of nano Fe_3O_4 particles, 0.2-0.5 parts of an antioxidant and 0.2-0.5 parts of a lubricant. The self-repairing polyurethane material of the present invention maintains a relatively high initial tensile strength, also has a self-repairing efficiency reaching up to 99.3%, and greatly reduces the occurrence probability of a crazing problem. A material synthesis method is simple, and the self-repairing polyurethane material can be widely applied in the fields of aerospace, electronic products, industry, transportation, etc.

(57) 摘要: 本发明公开了一种自修复聚氨酯材料及其制备方法和应用。所述自修复聚氨酯材料，以重量份计，包括如下组分：TPU树脂93～99份；UPy-NCO 1～5份；纳米Fe_3O_4粒子0.1～0.5份；抗氧剂0.2～0.5份；润滑剂0.2～0.5份。本发明的自修复聚氨酯材料在保持较高的初始拉伸强度同时，自修复效率高达99.3%，并且极大降低了出现银纹问题的概率，材料合成方法简单，可广泛应用于航空航天、电子产品、工业和运输等领域。

WO 2025/130620 A1

[见续页]

PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

一种自修复聚氨酯材料及其制备方法和应用

技术领域

本发明涉及高分子材料技术领域，特别涉及一种自修复聚氨酯材料及其制备方法和应用。

背景技术

聚氨酯（PU）是一类具有高柔顺性和耐久性的弹性体聚合物，由多元醇与异腈酸酯通过加成聚合反应获得。然而，传统的聚氨酯在加工、运输和使用过程中易受到机械或化学因素作用产生裂纹裂缝等损伤，降低了材料的使用寿命且对材料的使用带来安全隐患。因此，通过引入自修复性能，能够使 PU 的使用寿命和可回收性大大提高。

自修复材料依据是否需额外加入修复剂可分为外援性自修复和本征性自修复，外援性自修复由于修复剂含量有限，无法实现多损伤的修复和大尺寸的损伤，本征型自修复不需要额外加入修复剂，其主要利用材料内部结构含有的动态可逆共价键或非共价键在断裂破损处完成自修复从而达到修复损伤的目的，由于反应是可逆的，因此可进行多次修复。目前本征型自修复 TPU 多集中在纳米填料增强自修复 TPU、特殊分子结构设计自修复 TPU 及控制微相分离自修复 TPU。

目前传统的自修复材料虽然修复效率高，但存在分子结构不可控、操作过程复杂且强度数据不足的问题。

发明内容

针对现有技术中存在的自修复材料的操作过程复杂、力学性能低和银纹产生的问题，本发明提出了一种自修复聚氨酯材料及其制备方法和应用。

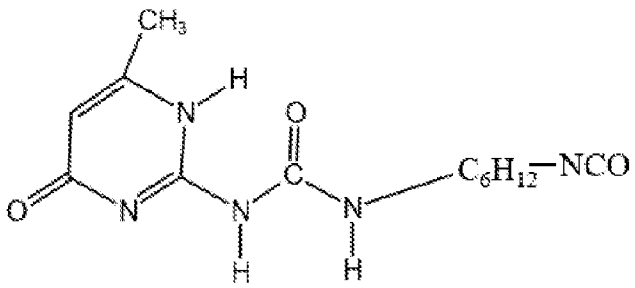
本发明提供一种自修复聚氨酯材料，以重量份计，包括如下组分：

TPU 树脂	93~99 份；
UPy-NCO	1~5 份；
纳米 Fe_3O_4 粒子	0.1~0.5 份；
抗氧剂	0.2~0.5 份；
润滑剂	0.2~0.5 份。

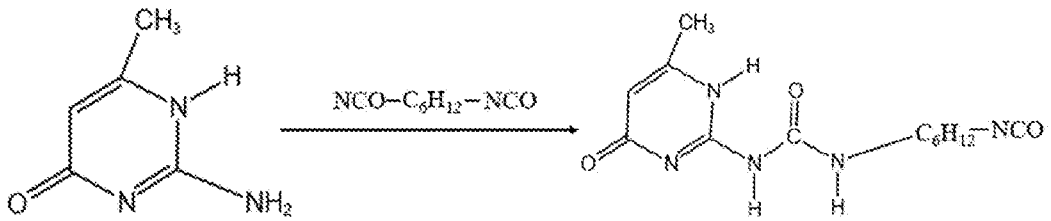
进一步地，所述 TPU 树脂为热塑性聚酯型 TPU，邵氏硬度 A 为 70~90，优选为 72~85（邵氏硬度测试标准 GB/T-2411-2008）。

所述 TPU 树脂的熔体流动速率为 5~60 g/10min（200℃/5kg），熔体流动速率测试标准为 ISO 1133-2006。

进一步地，所述 UPy-NCO 的结构式如下图所示：



所述 UPy-NCO 的合成反应如下图所示：



UPy UPy-NCO

。

本发明通过改性技术在聚酯型 TPU 的侧链上引入官能化的 2-脲基-4（1H）-6 甲基嘧啶酮（UPy），通过 UPy 侧基之间的 4 个氢键相互作用作为超支化交联剂，使得 TPU 弹性体的力学性能得到改善，同时侧链的增塑

剂效应使其在热环境下具有高效自愈合能力。

进一步地，所述纳米 Fe_3O_4 粒子的粒径 D_{50} 为 10~120 nm，优选为 20~90 nm，通过 SEM 扫描电镜图像法。

本发明所述的纳米 Fe_3O_4 粒子可以市售获得，也可以通过自制获得，本领域技术人员能够常规选择纳米 Fe_3O_4 粒子的制备方法，比如化学共沉淀法、水热法、微乳法、溶胶-凝胶法等。

可选的纳米 Fe_3O_4 粒子的制备方法为：称取 0.3~2.7 g $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 和 1.1~18.9 g 油酸钠（$C_{17}H_{33}COONa$）溶解在 30 mL 乙二醇中，室温下磁力搅拌 2 h，形成混合均匀的橙黄色溶液；将混合液加入到 50 mL 聚四氟乙烯内衬的反应釜中密封，将反应釜放到恒温鼓风干燥箱中，200℃保温 24 h；待反应釜自然冷却到室温以后，用无水乙醇超声清洗产物数次，然后在真空干燥箱中 80℃烘干。

可选的纳米 Fe_3O_4 粒子的制备方法还可以为：称取约 3.0~27 g $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 和约 1.2~10 g $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ 超声分散于 100 mL 去离子水中，待其完全溶解后加入约 65~700 μL 水合肼，分散均匀后再加入 10~80 mL $NH_3 \cdot H_2O$ 超声约 10 min，将上述混合液倒入反应容器内水浴加热至 70℃，在 N_2 氛围下机械搅拌保温 1.5 h 后，经沉淀、洗涤、干燥获得；但不限于此。

在体系中引入特定粒径范围的纳米 Fe_3O_4 粒子不仅可以对 TPU 填充起到增强作用，而且能够有效的抑制银纹的产生，提升整体外观品质。同时纳米 Fe_3O_4 粒子具有良好的热响应，其能量吸收效率快于 TPU 自身，可以加快自修复 TPU 材料的能量吸收速率拓宽 TPU 材料自修复的能量吸收范围，提高材料的自修复效率和自修复速率，具有操作简单、便于应用的特点。其中，纳米 Fe_3O_4 粒子粒径过高易造成材料热响应较慢、能量吸收率较

低、材料稳定性较差，而纳米 Fe_3O_4 粒子粒径过低则容易造成团聚，材料整体性能均匀度下降。

进一步地，所述抗氧剂为受阻酚类抗氧剂、含磷抗氧剂中的任意一种或多种。

进一步地，所述受阻酚类抗氧剂为抗氧剂 1010、抗氧剂 1098 及抗氧剂 3114 中的任意一种或几种；所述含磷抗氧剂为抗氧剂 168、抗氧剂 PEP-36 及抗氧剂 608 中的任意一种或几种。

进一步地，所述润滑剂为酯类、聚乙烯蜡类、硬脂酸类、乙撑双硬脂酸酰胺类中的一种或几种。

本发明还提供所述的自修复聚氨酯材料的制备方法，包括如下步骤：

按重量份称取各组分预混后，加入双螺杆挤出机经充分熔融挤出，经牵引、冷却、切粒、干燥后，得到所述自修复聚氨酯材料。

进一步地，所述双螺杆挤出机的温度设置为 220～250℃，螺杆转速为 250～400 r/min。

本发明还提供所述的自修复聚氨酯材料在航空航天、电子产品、工业和运输领域中的应用。

综上，与现有技术相比，本发明达到了以下技术效果：

（1）本发明的自修复聚氨酯材料制备操作简单，自修复效率高。

（2）本发明的自修复聚氨酯材料在维持高的自修复能力同时保持较高的力学性能，并且能够有效抑制银纹的产生。

具体实施方式

为了使本技术领域的人员更好地理解本发明方案，下面将对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述，显然，所描述的实施例仅仅是

本发明一部分的实施例，而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例，本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动的前提下所获得的所有其他实施例，都应当属于本发明保护的范围。

实施例

下面结合具体实施例和对比实施例来进一步说明本发明，以下具体实施例均为本发明较佳的实施方式，但本发明的实施方式并不受下述实施例的限制，特别并不局限于下述具体实施例中所使用的各组分原料的型号。

一、实施例和对比例的原料来源如下：

TPU 树脂 A：热塑性聚酯型，邵氏硬度 A 为 72，HF-1075AP，华峰（邵氏硬度测试标准均为 GB/T-2411-2008）；

TPU 树脂 B：热塑性聚酯型，邵氏硬度 A 为 84，HF-4385A-1，华峰；

TPU 树脂 C：热塑性聚酯型，邵氏硬度 A 为 90，HF-1095A，华峰；

TPU 树脂 D：聚醚型，邵氏硬度 A 为 82，HF-4080A-1，华峰；

2-氨基-4-羟基-6 甲基嘧啶酮：纯度 99.79%，上海皓鸿生物医药科技有限公司；

1，6-己二异氰酸酯（HDI）：纯度 99.5%，山东威尚化工有限公司；

N-甲基吡咯烷酮：AR 分析纯，茂名市雄大化工有限公司中山市分公司；

纳米 Fe_3O_4 粒子 A：粒径 D_{50} 为 20 nm；

纳米 Fe_3O_4 粒子 B：粒径 D_{50} 为 90 nm；

纳米 Fe_3O_4 粒子 C：粒径 D_{50} 为 120 nm；

纳米 Fe_3O_4 粒子 D：粒径 D_{50} 为 10 nm；

纳米 Fe_3O_4 粒子 E：粒径 D_{50} 为 80 nm；

异丙醚：纯度 99%，天津市凯力达化工；

润滑剂：氧化聚乙烯蜡，市售，平行实验使用的是同种物质；

抗氧剂：抗氧剂 1010 与抗氧剂 608，按照质量比 1:1 复配，市售，平行实验使用的是同种物质。

本发明实施例和对比例中 UPy-NCO 的制备方法如下：

称取 500g 的 2-氨基-4-羟基-6 甲基嘧啶酮（UPy），加入到反应容器内，冲入氮气，在 50℃恒温油浴锅中反应 1 h，随后称取 472g 的 1，6-己二异氰酸酯（HDI）及 15.8 g N-甲基吡咯烷酮混合后，利用恒压滴液漏斗缓慢滴加到反应容器中，将温度升至 100℃后搅拌反应 16 h。反应完成后向反应容器中加入 250 mL 三氯甲烷，搅拌均匀后，缓慢滴加装有 2000 mL 和 500 mL 异丙醚的混合溶剂的烧杯中，静置，抽滤，重复洗涤、抽滤 3 次并在 60℃烘箱内干燥 10 h 便得到白色的 UPy-NCO 化合物。

本发明实施例和对比例中纳米 Fe_3O_4 粒子的制备方法如下：

（1）纳米 Fe_3O_4 粒子 A：粒径 D_{50} 为 20 nm，制备方法如下：

称取 0.8 g $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 和 4.6 g 油酸钠（$C_{17}H_{33}COONa$）溶解在 30 mL 乙二醇中，室温下磁力搅拌 2 h，形成混合均匀的橙黄色溶液；将混合液加入到 50 mL 聚四氟乙烯内衬的反应釜中密封，将反应釜放到恒温鼓风干燥箱中，200℃保温 24 h；待反应釜自然冷却到室温以后，用无水乙醇超声清洗产物数次，然后在真空干燥箱中 80℃烘干，得到黑色磁性粉末，粒径 D_{50} 为 20 nm。

（2）纳米 Fe_3O_4 粒子 B：粒径 D_{50} 为 90 nm，制备方法如下：

称取 0.8 g $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 和 2.86 g 油酸钠（$C_{17}H_{33}COONa$）溶解在 30 mL 乙二醇中，室温下磁力搅拌 2 h，形成混合均匀的橙黄色溶液；将混合液加入到 50 mL 聚四氟乙烯内衬的反应釜中密封，将反应釜放到恒温鼓风干燥箱中，200℃保温 24 h；待反应釜自然冷却到室温以后，用无水乙醇

超声清洗产物数次，然后在真空干燥箱中80℃烘干，得到黑色磁性粉末，粒径D_{50}为90 nm。

（3）纳米Fe_3O_4粒子C：粒径D_{50}为120 nm，制备方法如下：

称取0.8 g $FeCl_3 \cdot 6H_2O$和2.58 g油酸钠（$C_{17}H_{33}COONa$）溶解在30 mL乙二醇中，室温下磁力搅拌2 h，形成混合均匀的橙黄色溶液；将混合液加入到50 mL聚四氟乙烯内衬的反应釜中密封，将反应釜放到恒温鼓风干燥箱中，200℃保温24 h；待反应釜自然冷却到室温以后，用无水乙醇超声清洗产物数次，然后在真空干燥箱中80℃烘干，得到黑色磁性粉末，粒径D_{50}为120 nm。

（4）纳米Fe_3O_4粒子D：粒径D_{50}为10 nm，制备方法如下：

称取0.8 g $FeCl_3 \cdot 6H_2O$和5.0 g油酸钠（$C_{17}H_{33}COONa$）溶解在30 mL乙二醇中，室温下磁力搅拌2 h，形成混合均匀的橙黄色溶液；将混合液加入到50 mL聚四氟乙烯内衬的反应釜中密封，将反应釜放到恒温鼓风干燥箱中，200℃保温24 h；待反应釜自然冷却到室温以后，用无水乙醇超声清洗产物数次，然后在真空干燥箱中80℃烘干，得到黑色磁性粉末，粒径D_{50}为10 nm。

（5）纳米Fe_3O_4粒子D：粒径D_{50}为80 nm，制备方法如下：

称取约18.2 g $FeCl_3 \cdot 6H_2O$和约7.3g $FeCl_2 \cdot 4H_2O$超声分散于100 mL去离子水中，待其完全溶解后加入约440 μL水合肼，分散均匀后再加入47 mL $NH_3 \cdot H_2O$超声约10 min，将上述混合液倒入反应容器内水浴加热至70℃，在N_2氛围下机械搅拌保温1.5 H后，经沉淀、洗涤、干燥便得到粒径D_{50}为80 nm左右的Fe_3O_4纳米粒子。

本发明实施例和对比例中自修复聚氨酯的制备方法，包括以下步骤：

按照配比将TPU树脂、UPy-NCO化合物、纳米Fe_3O_4粒子、润滑剂、

抗氧剂按重量配比预混后，加入双螺杆挤出机经充分熔融挤出，经牵引、冷却、切粒、干燥后，得到自修复聚氨酯材料。双螺杆挤出机温度设置为220～250℃，螺杆转速为250～400 r/min。

二、各项性能测试方法

（1）自修复性能和初始拉伸强度测试：

测试标准为GBT528-2009，用裁刀裁出相应的哑铃型样条，样条尺寸为25mm（长）×4mm（宽）×2mm（厚），将样品在中间切断成两半，手动使断裂面接触10 s，然后在120℃温度下加热20 min，随后分别在60℃低温下处理6 h、12 h和24 h，中间不施加任何外力，便分别得到不同处理时间后的自修复样品，分别采用200 mm/min进行拉伸强度测试。

自修复效率计算公式如下：修复效率（%）=（修复后拉伸强度/修复前原样拉伸强度）*100%。

（2）耐水解（银纹）：采用海天注塑机，选择水花验证样板模具，注塑温度为250℃，并在10min热滞留之后，再注塑一模样板，对样板外观进行统计分析，计算样板上银纹的面积，以百分比呈现。

各组分配比和测试结果见表1和表2：

表1 实施例各组分配比（重量份）和效果

	实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5	实施例6	实施例7	实施例8	实施例9	实施例10	实施例11
TPU树脂A	94				98	98	98	98	94	94	98
TPU树脂B		94									
TPU树脂C			94								
TPU树脂D				94							
UPy-NCO	1	1	1	1	5	5	5	5	3	1	5
纳米Fe_3O_4粒子A	0.1	0.1	0.1	0.1	0.5				0.1	0.3	
纳米Fe_3O_4粒子B						0.5					
纳米Fe_3O_4粒子C							0.5				
纳米Fe_3O_4粒								0.5			

子 D											
纳米 Fe_3O_4 粒子 E											0.5
抗氧剂	0.2	0.2	0.2	0.2	0.5	0.5	0.5	0.5	0.2	0.2	0.5
润滑剂	0.2	0.2	0.2	0.2	0.5	0.5	0.5	0.5	0.2	0.2	0.5
初始拉伸强度 MPa	37.2	37.3	32.2	31.1	38.1	38.6	30.1	32.4	36.3	35.6	38.4
60℃处理 6 h 后自修复效率%	55.1	55.2	49.7	48.8	55.8	55.9	54.9	51.1	55.3	55.3	55.8
60℃处理 12 h 后自修复效率%	85.8	85.9	80.9	79.6	87.1	87.3	75.1	76.2	86.0	86.2	87.2
60℃处理 24 h 后自修复效率%	98.3	98.4	90.1	88.1	99.2	99.3	91.1	92.5	98.5	98.6	99.3
银纹占比%	9	9	15	14	7	7	16	15	9	8	7

表 2 对比例 1~4 各组分配比（重量份）和效果

	对比例 1	对比例 2	对比例 3	对比例 4
TPU 树脂 A	94	98	94	98
UPy-NCO		8	1	5
纳米 Fe_3O_4 粒子 A	0.1	0.5		1
抗氧剂	0.2	0.5	0.2	0.5
润滑剂	0.2	0.5	0.2	0.5
初始拉伸强度 MPa	25.2	32.3	27.6	27.1
60℃处理 6 h 后自修复效率%	35.3	36.2	26.8	37.2
60℃处理 12 h 后自修复效率%	59.6	60.1	51.5	62.2
60℃处理 24 h 后自修复效率%	63.5	64.7	58.8	65.3
银纹占比%	32	28	35	27

对比例 1 与实施例 1 相比，未添加 UPy-NCO；对比例 2 与实施例 5 相比，UPy-NCO 的添加量过多，当 UPy-NCO 的含量超过规定值时，其初始拉伸强度不及实施例 5，其自修复效率和自修复速率均明显低于实施例；对比例 3 与实施例 1 相比，没有添加纳米 Fe_3O_4 粒子，仅加入 UPy-NCO 或纳米 Fe_3O_4 粒子的改性 TPU 其初始拉伸强度均比实施例低，且其自修

复效率和自修复速率均明显低于实施例；对比例 4 和实施例 5 相比，添加的纳米 Fe_3O_4 粒子的量过多，当纳米 Fe_3O_4 粒子的含量超过规定值时，其自修复效率和自修复速率均明显低于实施例。以上对比例均无法达到较高自修复率、较高的初始拉伸强度同时抑制银纹产生。

基于表 1 和表 2 中自修复效率、初始拉伸强度以及银纹占比测试数据说明，通过实施例的配比制备的聚氨酯材料，其在初始拉伸强度能满足条件的前提下，初始拉伸性能可大于 30MPa，银纹占比≤16%并且 24 h 后的自修复效果不低于 80%，相比于对比例具有明显优势，优于现有的自修复聚氨酯材料。

以上所述仅为本发明的较佳实施例，并不用以限制本发明，凡在本发明的精神和原则之内，所作的任何修改、等同替换、改进等，均应包含在本发明的保护范围之内。

权 利 要 求 书

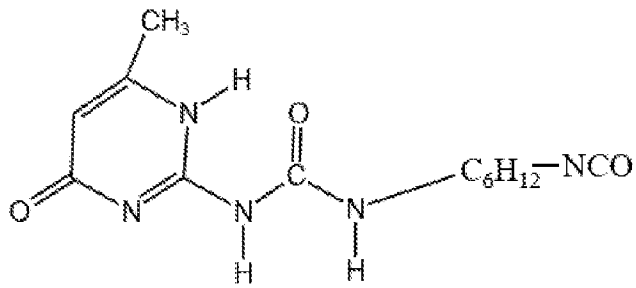
1. 一种自修复聚氨酯材料，其特征在于，以重量份计，包括如下组分：

TPU 树脂	93~99 份；
UPy-NCO	1~5 份；
纳米 Fe_3O_4 粒子	0.1~0.5 份；
抗氧剂	0.2~0.5 份；
润滑剂	0.2~0.5 份。

2. 根据权利要求 1 所述的自修复聚氨酯材料，其特征在于，所述 TPU 树脂为热塑性聚酯型 TPU。

3. 根据权利要求 1 所述的自修复聚氨酯材料，其特征在于，所述 TPU 树脂的邵氏硬度 A 为 70~90。

4. 根据权利要求 1 所述的自修复聚氨酯材料，其特征在于，所述 UPy-NCO 的结构式如下图所示：



。

5. 根据权利要求 1 所述的自修复聚氨酯材料，其特征在于，所述纳米 Fe_3O_4 粒子的粒径 D_{50} 为 10~120 nm。

6. 根据权利要求 1 所述的自修复聚氨酯材料，其特征在于，所述抗氧剂为受阻酚类抗氧剂、含磷抗氧剂中的任意一种或多种。

7. 根据权利要求 1 所述的自修复聚氨酯材料，其特征在于，所述润滑剂为酯类、聚乙烯蜡类、硬脂酸类、乙撑双硬脂酸酰胺类中的一种或几种。

8. 权利要求 1~7 任意一项所述的自修复聚氨酯材料的制备方法，其特

征在于，包括如下步骤：

按重量份称取各组分预混后，加入双螺杆挤出机经充分熔融挤出，经牵引、冷却、切粒、干燥后，得到所述自修复聚氨酯材料。

9. 权利要求 1~7 任意一项所述的自修复聚氨酯材料在航空航天、电子产品、工业、运输领域中的应用。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2024/136869

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L75/04(2006.01)i; C08K5/5455(2006.01)i; C08K5/3462(2006.01)i; C08K3/22(2006.01)i

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: C08L75,C08K5,C08K3

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)

DWPI, WPABS, CNABS, CNTXT, ENTXT, CNKI, ISI web of knowledge: 聚氨酯, 自修复, UPy扩链剂, 单异氰酸酯, 氧化铁, +polyurethane, TPU, PU, self-repairing, UPy-NCO, UPy-based chain extender, monoisocyanate, Fe2O3, iron oxide, ferric oxide

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 117924911 A (KINGFA SCIENCE AND TECHNOLOGY CO., LTD.) 26 April 2024 (2024-04-26) claims 1-9	1-9
A	CN 106279619 A (SOUTH CHINA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) 04 January 2017 (2017-01-04) description, paragraphs 6-28	1-9
A	CN 105860017 A (JIANGNAN UNIVERSITY) 17 August 2016 (2016-08-17) entire document	1-9
A	CN 108192069 A (SICHUAN UNIVERSITY) 22 June 2018 (2018-06-22) entire document	1-9
A	CN 108250398 A (SICHUAN UNIVERSITY) 06 July 2018 (2018-07-06) entire document	1-9
A	CN 112724358 A (SICHUAN UNIVERSITY) 30 April 2021 (2021-04-30) entire document	1-9

☑ 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
"D" document cited by the applicant in the international application
"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	Date of mailing of the international search report
07 March 2025	**10 March 2025**
Name and mailing address of the ISA/CN **China National Intellectual Property Administration (ISA/CN)** **China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing 100088**	Authorized officer Telephone No.

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2009115671 A1 (CATALYSE et al.) 24 September 2009 (2009-09-24) entire document	1-9
A	WO 2015073075 A1 (CLEMSON UNIVERSITY RESEARCH FOUNDATION) 21 May 2015 (2015-05-21) entire document	1-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2024/136869

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	117924911	A	26 April 2024	None			
CN	106279619	A	04 January 2017	CN	106279619	B	09 April 2019
CN	105860017	A	17 August 2016	None			
CN	108192069	A	22 June 2018	None			
CN	108250398	A	06 July 2018	None			
CN	112724358	A	30 April 2021	CN	112724358	B	26 November 2021
WO	2009115671	A1	24 September 2009	US	2011057340	A1	10 March 2011
				US	9249237	B2	02 February 2016
				DK	2242774	T3	18 March 2013
				EP	2242774	A1	27 October 2010
				EP	2242774	B1	09 January 2013
				EP	2242774	B2	26 September 2018
WO	2015073075	A1	21 May 2015	US	2016289495	A1	06 October 2016
				US	10077378	B2	18 September 2018
				US	2018327631	A1	15 November 2018
				US	2021062036	A1	04 March 2021
				US	11718766	B2	08 August 2023

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN2024/136869

A. 主题的分类

C08L75/04(2006.01)i；C08K5/5455(2006.01)i；C08K5/3462(2006.01)i；C08K3/22(2006.01)i

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: C08L75,C08K5,C08K3

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））

DWPI，WPABS，CNABS，CNTXT，ENTXT，CNKI，ISI web of knowledge：聚氨酯，自修复，UPy扩链剂，单异氰酸酯，氧化铁，+polyurethane, TPU，PU，self-repairing，UPy-NCO, UPy-based chain extender，monoisocyanate，Fe2O3，iron oxide，ferric oxide

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
PX	CN 117924911 A (金发科技股份有限公司) 2024年4月26日 (2024 - 04 - 26) 权利要求1-9	1-9
A	CN 106279619 A (华南理工大学) 2017年1月4日 (2017 - 01 - 04) 说明书第6-28段	1-9
A	CN 105860017 A (江南大学) 2016年8月17日 (2016 - 08 - 17) 全文	1-9
A	CN 108192069 A (四川大学) 2018年6月22日 (2018 - 06 - 22) 全文	1-9
A	CN 108250398 A (四川大学) 2018年7月6日 (2018 - 07 - 06) 全文	1-9
A	CN 112724358 A (四川大学) 2021年4月30日 (2021 - 04 - 30) 全文	1-9
A	WO 2009115671 A1 (CATALYSE等) 2009年9月24日 (2009 - 09 - 24) 全文	1-9

☑ 其余文件在C栏的续页中列出。

☑ 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

“D” 申请人在国际申请中引证的文件

“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	国际检索报告邮寄日期
2025年3月7日	2025年3月10日
ISA/CN的名称和邮寄地址 中国国家知识产权局 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088	受权官员 唐少华 电话号码 (+86) 010-62084439

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	WO 2015073075 A1 (UNIV CLEMSON RES FOUNDATION) 2015年5月21日 (2015 - 05 - 21) 全文	1-9

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2024/136869

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	117924911	A	2024年4月26日	无			
CN	106279619	A	2017年1月4日	CN	106279619	B	2019年4月9日
CN	105860017	A	2016年8月17日	无			
CN	108192069	A	2018年6月22日	无			
CN	108250398	A	2018年7月6日	无			
CN	112724358	A	2021年4月30日	CN	112724358	B	2021年11月26日
WO	2009115671	A1	2009年9月24日	US	2011057340	A1	2011年3月10日
				US	9249237	B2	2016年2月2日
				DK	2242774	T3	2013年3月18日
				EP	2242774	A1	2010年10月27日
				EP	2242774	B1	2013年1月9日
				EP	2242774	B2	2018年9月26日
WO	2015073075	A1	2015年5月21日	US	2016289495	A1	2016年10月6日
				US	10077378	B2	2018年9月18日
				US	2018327631	A1	2018年11月15日
				US	2021062036	A1	2021年3月4日
				US	11718766	B2	2023年8月8日