

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

B32B 5/20

C08G 18/00



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 96195580.5

[45] 授权公告日 2004 年 6 月 30 日

[11] 授权公告号 CN 1155467C

[22] 申请日 1996.6.4 [21] 申请号 96195580.5

[30] 优先权

[32] 1995.6.7 [33] US [31] 08/476,112

[86] 国际申请 PCT/US1996/008285 1996.6.4

[87] 国际公布 WO1996/040503 英 1996.12.19

[85] 进入国家阶段日期 1998.1.15

[71] 专利权人 W·H·科克伦

地址 美国罗得岛

[72] 发明人 W·H·科克伦

审查员 曹传陆

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

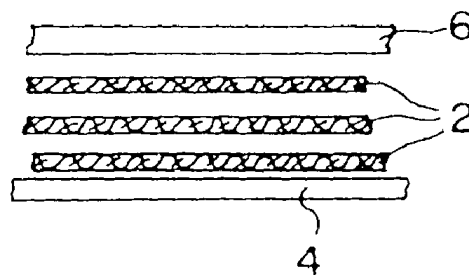
代理人 刘金辉

权利要求书 3 页 说明书 15 页 附图 4 页

[54] 发明名称 复合材料、由其制备的制品及制备方法

[57] 摘要

一种制品，包括(1)一种复合材料，该复合材料包括含纤维状或粒状增强材料的聚氨酯基体，该聚氨酯基体在增强材料周围通过形成聚氨酯的组分在低于增强材料熔点的温度下反应在现场形成；和(2)与复合材料的至少一个表面粘合的聚氨酯薄膜，该薄膜通过聚氨酯薄膜的羟基和现场形成的聚氨酯基体的 NCO 基因之间的反应而粘合于复合材料上。



ISSN 1008-4274

1、一种制品，其包括（1）一种复合材料，该复合材料包括含纤维状或粒状增强材料的聚氨酯基体，该聚氨酯在增强材料周围通过形成聚氨酯的组分在低于增强材料熔点的温度下反应在现场形成；和（2）与复合材料的至少一个表面粘合的聚氨酯薄膜，该薄膜通过聚氨酯薄膜的羟基和现场形成的聚氨酯基体的NCO基团之间的反应而粘合于复合材料上。

2、权利要求1的制品，其中纤维状增强材料包括一层和多层织物层。

3、权利要求2的制品，其中增强材料包括多层的机织、针织、编织、缝编或非织织物重叠层。

4、权利要求1的制品，其中将多层纤维状增强材料与紧靠至少某些层或处于至少某些层之间的聚合物薄膜一起层叠。

5、权利要求1的制品，其中至少一层薄膜或纤维状增强材料带有印花或图案或被染色。

6、权利要求5的制品，其中基体是透明的。

7、权利要求2的制品，其具有暴露的织物增强材料的纤维末端。

8、权利要求4的制品，其中通过基体或薄膜防止印刷油墨或颜色被磨蚀。

9、权利要求1的制品，其中通过更软和更硬的材料带或区域增强粘着力。

10、权利要求1的制品，其是可洗涤的。

11、一种制备复合制品的方法，该复合制品包括（1）含纤维状增强材料的聚氨酯基体和（2）与基体的表面粘合的薄膜，所述方法包括用具有一定比例以提供过量的NCO基团的形成聚氨酯的液体反应物混合物润湿一层或多层纤维状增强材料，将含有反应性羟基的热塑性聚氨酯薄膜在聚氨酯形成反应开始之前置于润湿的层上，和进行所述反应以在所述纤维状增强材料周围现场形成用作基体的聚氨酯，热塑

性聚氨酯薄膜紧靠所述纤维状材料层保持，同时形成聚氨酯基体，由此在薄膜和基体之间通过热塑性聚氨酯薄膜的反应性羟基和基体反应物混合物中的NCO基团之间的反应产生化学键。

12、权利要求11的方法，其中将多层用形成聚氨酯的反应物混合物润湿的纤维状增强材料层与紧靠至少某些层或处于至少某些层之间的聚氨酯薄膜一起层叠。

13、权利要求11的方法，其中纤维状增强材料包括织物。

14、权利要求11的方法，其中至少一层薄膜或纤维状增强材料带有印花或图案或被染色。

15、权利要求14的方法，其中基体是透明的。

16、权利要求11的方法，其中润湿层位于模具中或模具上，并且当在现场形成聚氨酯时将制品成型为所需形状。

17、权利要求11的方法，其中聚氨酯薄膜通过真空与润湿层接触，以在形成基体前压实该组件。

18、权利要求11的方法，其中将用形成聚氨酯的液体反应物润湿的至少一层纤维状材料层围绕卷芯卷绕，将薄膜在拉伸下围绕润湿层卷绕，然后在现场形成聚氨酯基体。

19、权利要求18的方法，其中在聚氨酯基体固化后通过薄膜和基体切割制品以提供具有暴露的纤维状材料末端的切割表面。

20、一种制备复合材料的方法，该复合材料包括（1）含纤维状增强材料的聚氨酯基体和（2）与基体的表面粘合的薄膜层，所述方法包括用具有一定比例以提供过量的NCO基团的形成聚氨酯的液体反应物混合物涂敷纤维状增强材料，在涂敷所述纤维状增强材料时，使含有反应性羟基的热塑性聚氨酯薄膜与反应物混合物接触，和在聚氨酯形成反应开始之前，施以真空以除去残留的气体和压实增强材料和薄膜，薄膜紧靠所述纤维状增强材料保持，同时形成聚氨酯基体，由此在薄膜和基体之间通过热塑性聚氨酯薄膜的反应性羟基和基体反应物混合物中的NCO基团之间的反应产生化学键。

21、权利要求20的方法，其中薄膜为真空袋的形式，由此该袋构

成复合材料薄膜的至少一部分。

22、权利要求21的方法，其中薄膜为复合材料提供了表面构造。

23、权利要求21的方法，其中薄膜在其外或内表面具有印花或图案。

24、权利要求23的方法，其中印花或图案在薄膜相邻基体的内表面上。

25、权利要求20的方法，其包括交替层叠放置（1）带有形成聚氨酯的反应物的纤维状增强材料和（2）所述聚氨酯薄膜，将该层叠物放入塑料真空袋中，加热并施与真空以除去残留的气体和压实层叠物，同时所述形成聚氨酯的反应物反应以形成所述基体，其中薄膜与基体化学键合。

26、由权利要求20或25的方法获得的复合材料。

复合材料、由其制备的制品及制备方法

本发明领域

本发明涉及一些新的复合材料、由其制备的产品及制备方法。

背景技术

本发明的复合材料和制品优选使用 US 5,503,879 中公开的方法和教导制备，该专利的全部内容这里作为参考引入。所述申请提及 Chou 等人的文章“复合材料”（美国科学，1986 年 10 月，Vol. 255, No. 4, p 192-203）。这篇包括对含有分散于各种基体材料中的纤维状材料的复合材料进行深入讨论的文章这里也作为参考引入。该文暗示（此暗示与工业上几十年的压力一致）复合材料的设计者和工程师一直在寻求高纤维基体粘合强度。US 5,503,879 公开了由弱粘合强度、软质回弹性复合材料带来的益处。

在 US 5,503,879 中，我公开了一种复合材料，它包括用纤维状材料增强的聚氨酯基体，例如一层或多层具有现场聚合的聚氨酯基体的织物，所述复合材料制备方法为：用形成聚氨酯的液态反应物润湿纤维状材料并使这些材料在温度低于纤维状材料的熔点下反应。随着固化进行，该反应导致形成固态聚合物基体。固化速率可通过催化剂和加热加速或通过加入其它化学物质或排出热延迟。

本发明概述

本发明涉及对 US 5,503,879 中的制品和方法的一些改进，这些改进使得能够生产具有所需的各种性能的复合材料制品，如改进的韧性，和生产三维制品的容易性，装饰持久性，控制柔软性，控制粘着力，可见的纹理和阻隔性能。本发明涉及的典型制品包括诸如鞋垫、旅行箱、家具部件、软管、管子、提包、旗子、遮棚、伞的柔软部分、装饰性窄胶带/条、标签、头盔、椅套起绒织物、手套、鞋类、小船、防护服及回弹性地板和墙壁覆

盖材料等的各种制品，这些制品要求诸如柔韧性、韧性、装饰变化性和耐久性、和透气性/流体阻隔性的性能组合。

概而言之，本发明的制品包括：

(1) 一种复合材料，如 US 5,503,879 中的复合材料，该材料包括包裹纤维状增强材料的固态聚氨酯基体，其中该基体通过在纤维状材料周围形成基体的液态材料反应在现场形成；和

(2) 在复合材料(1)一面或两面上的热塑性聚合物薄膜或其等同物，该薄膜通过与聚氨酯基体粘附而粘合于复合材料上，该粘附是液态基体材料固化形成固态基体时发生的或增强的物理和/或化学反应的结果。

本发明的制品可按各种方法制备，例如通过将一层或多层呈扁平或弯曲表面的纤维状材料置于阳模上或横过阴模的模腔或置于配合模的各部分之间，用形成聚氨酯的反应物混合物润湿各层，将热塑性聚合物薄膜或其等同物在发生任何明显化学反应之前置于润湿层上，使所得叠铺料坯的各层按需要压实和按需要选取模具的形状，并使聚氨酯形成反应发生。如此制得聚合物薄膜与聚氨酯基体粘附结合的扁平或成型制品。

上述方法可按多种方式变化。例如，将纤维状材料层在含此层压材料的叠铺料坯置于模具上或用计量并混合的液体部分润湿叠铺料坯之前层压至聚合物薄膜上，所述液体部分将在薄膜的至少一个表面上以及在纤维状材料的纤维上、周围或之间形成固态基体。

纤维状材料层可在置于固态基体或模具上的同时被润湿。此外，可在纤维状材料层置于基体或模具上之前，将其（例如）通过与存在的计量并混合的共反应性部分一起通过辊隙而浸湿。

还可以将湿和干燥纤维状材料层用于同一叠铺料坯中，其中干燥层通过与湿层接触并将各层压实部分或彻底润湿。

还可以通过重复顺序排列纤维状材料润湿层、聚合物薄膜、润湿层、聚合物薄膜等至所需厚度，制备包括增强基体和聚合物薄膜的多个交替层的制品，只要各顺序层在明显形成聚氨酯之前合适地压实即可。

纤维状材料优选为针织、缝编、机织、编织或非织造物形式，尽管也可以使用纤维、长丝或纱线本身。然而优选织物，因为其与一层或多层聚合物膜相邻之前，易于用形成聚氨酯的反应物润湿和叠铺多层纤维。通常，

将多个织物层铺在一起，将这些层用反应物润湿，将聚合物薄膜面对润湿层放置，并在聚氨酯反应明显进行前按需要重复此过程多次。

纤维状材料可为任何可市购的或设计的结构或组成，只要其熔点高于聚氨酯反应温度即可。例如，纤维状材料通常包括聚酯、聚乙烯、聚丙烯、聚芳酰胺和/或诸如不包含明显水分但对形成聚氨酯的反应物具有明显量反应位点的类似材料。在某些情况下，当需要更多的纤维基体粘合时或当固化借助水分进行，如湿致固化聚氨酯时，可以使用矿物（通常与粘合促进剂如硅烷一起）、动物、植物（包括人造纤维素塑料）、尼龙、丙烯酸系和类似纤维状材料。

热塑性聚合物薄膜还可以为任何所需组成如聚酯、聚氯乙烯或聚氟乙烯、聚碳酸酯、尼龙或聚氨酯的薄膜。当为提供改进的粘合力使用能与聚氨酯基体部分在形成基体时反应的具有 OH 基团的聚氨酯薄膜，尤其可获得所需的结果。使用聚氨酯薄膜（通常为热塑性聚氨酯薄膜）可获得所需性能如韧性、弹性、透明性（包括拉伸或拉伸/回复后的透明性）、着色性（包括薄膜上印花的良好清晰度）、阻隔性能（渗透性或抵抗各种流体通过的性能）、光稳定性和化学反应性。使用的薄膜可以为染色、印花、透明、光滑、纹饰、或穿孔/针孔薄膜。这些薄膜的厚度可在宽范围内变化并取决于所需制品。一个典型的例子是厚 2 密耳至 100 密耳的聚氨酯薄膜，但应理解可以使用其它类型的薄膜和厚度。

如上所述，薄膜可以是透明的或可以染色或在其表面上带有图案、印花、纹饰、压花、构形(topography)等。在本发明的一个实施方案中，基体中的织物层可具有颜色、印花或图案，因此若聚氨酯基体和聚合物薄膜是透明的，则可显示色彩、印花或图案，同时由聚合物薄膜防止磨损、磨蚀、太阳光损害等。

在另一实施方案中，薄膜本身可在其暴露的表面上或与基体相邻的内表面上带有色彩、印花或图案，后一情形中薄膜本身起到保护色彩、印花或图案的作用。

当聚氨酯在现场形成时，可用柔韧性或刚性模具，如紧靠刚性模具或刚性模具上的真空袋成型本发明的制品。此外，可用隔离膜促使固化制品从模具底中剥离。若要求与所需的构形或与（例如）3-D 模具相符，则隔

离膜可为弹性的，或该隔离膜可合适地为尺寸稳定的、光滑表面的或纹理的。该隔离膜还可用于调节形状或使制品具有特殊的纹饰或对制品压花。当基体部分或完全固化后除去该隔离膜。

还可使用织物材料代替隔离膜或与隔离膜一起使用以提供所需的外表面。这可通过将织物覆盖于已用形成聚氨酯基体的反应物混合物润湿的纤维状材料上实现。在本实施方案中，织物材料应在形成聚氨酯的反应发生至显著程度之前覆盖于润湿的纤维状材料上。该织物还可用于模塑制品表面或其本身可变为制品的一个整体部分。若织物用于模塑制品或使制品压花，则应选取不与形成聚氨酯的反应物反应的织物以便于其脱模。另一方面，若试图使薄膜成为制品表面的固定部分，则优选应选择与形成聚氨酯的反应物反应或机械粘合并提供其它所需表面特性的织物，例如按需要使或防止聚氨酯树脂完全或部分渗胶。

当使用前一自然段中描述的织物时，该织物就其组成和/或结构而言可在很宽范围内变化。由趋于疏水的合成纤维如聚酯、聚乙烯、聚芳酰胺、聚丙烯等组成的织物是优选的。然而对于某些湿致固化的聚氨酯，亲水性纤维是合适的。

用于本实施方案中的织物可以为机织、非织、针织、编织、缝编织物或其组合，这些织物可非必要地用无纬纱线或长丝或不等长切断纤维或连续纤维代替或与它们一起使用。

可用各种方式生产本发明制品。例如，若需要，在形成复合材料期间可以使用真空袋、压板、传动带或辊隙压力。例如可用这些工艺使复合材料具有所需的压实性、表面纹理或构形。一个优选的实施方案是使用当制品形成时起到全部或部分真空袋作用的薄膜。当薄膜与基体粘合后，它成为制品的固定层。

通常，当使用塑料真空袋时，它本身为隔离材料或通常将隔离材料置于含润湿纤维层的塑料真空袋与其上放置的织物和/或薄膜之间。当形成聚氨酯基体时施加真空。袋的内表面在真空作用下被吸至紧靠隔离层，当形成聚氨酯基体时该隔离层紧压在增强的或成为表面的织物或阻隔薄膜上。

对于本发明的另一个特点，本发明的制品可垂直或以任何其它所需角度切割，因此暴露基体内纤维状增强材料的纤维末端。这样做的目的是使

制得的制品具有提高耐磨性的表面或出于装饰或其它方面的考虑。根据该实施方案,可使用或不使用卷芯卷绕纤维增强的单层聚氨酯基体,优选纤维增强并用聚合物薄膜分离或覆盖的多层聚氨酯基体,由此形成圆柱型复合制品。此制品可在横切纵轴的方向切割以提供包括具有暴露增强纤维末端的基体的圆片或类似衬垫的复合材料制品。该方法可用于制备其中需要耐磨表面的制动衬片、鞋底、鞋后跟底层(top lift)或其类似物。根据本实施方案,可通过将一层或多层润湿织物与织物层上和/或织物层之间的一层或多层聚合物薄膜共卷绕于卷芯上,然后将该卷绕物固化在现场形成聚氨酯基体,于卷芯上直接形成要切割的制品。若使用多层聚合物薄膜层,通常将一层穿孔。

此外,可将要切割的制品在润湿下不用卷芯下收卷,然后固化和切割。

也可以不将制品本身收卷或收卷于卷芯上,而简单地以合适的角度切割制品(无论其为单层或相似或不相似材料的多个交替层),由此暴露纤维末端。为提供特殊的粘着力/滑爽性或装饰效果,所述角度可与任何增强/防磨表面纤维的轴向垂直,尽管在某些情况下其它切割角也是合适的。

在申请流水号 08/236,258 中使用的形成聚氨酯的反应物可用于本发明目的。这些反应物是特别合适的,因为它们容易润湿纤维增强材料,同时反应物具有低分子量且颗粒尺寸小,因此反应物的运动性能高,有助于润湿纤维组分的表面。此外,可控制其反应速率以在出现明显反应之前进行所需层叠并压实所需数量的层。该方法还有助于在基体变为固态之前形成制品,以避免基体变为固体后因模塑造成在基体上或增强纤维上的永久应力。

通常,形成聚氨酯的反应物包括(A)脂族或芳族异氰酸酯,如异氰酸酯预聚物如异佛尔酮二异氰酸酯或二苯基甲烷二异氰酸酯和(B)羟基组分如聚醚或聚酯多醇或其与其它化学物质如聚丙二醇的混合物。任何常规形成聚氨酯的组分可用于此目的,只要聚氨酯反应在温度低于纤维组分的熔点下进行即可。优选通过如下方式形成聚氨酯:将反应物(A)和(B)分别预热至(例如)温度 30-80 °C,将反应物计量并混合,然后采用喷涂、镗涂或在夹辊之间将反应物混合物施于纤维组分上,将纤维组分投入模具中或保持于室温(18-32 °C)或高温(高达纤维组分的熔点)下,同时使纤维组分彻底润湿。

随后的现场反应是放热反应，必要时可加以控制，以保持温度刚好低于所用纤维的熔点。加热使固化加速是有利的。通常，保持温度低于约 70 °C，尽管对于某些纤维状材料可使用更高的温度，例如高达约 120 °C。

作为本发明具体实施方案的一个例子，将由高韧度聚乙烯纤维组成的多层非织造物相互覆盖于其上并用形成聚氨酯的反应物润湿。将 6 密耳厚的热塑性透明脂族阻隔聚氨酯薄膜置于润湿织物叠铺料坯的外表面。压实借助真空进行。然后使聚氨酯形成反应按 US 5,503,879 中描述的通常方式进行，由此围绕聚乙烯纤维形成聚氨酯基材，其中聚氨酯薄膜与纤维粘合。所得复合材料的厚度为约 0.01 至 10 英寸，尽管也可有效地采用其它厚度。

可选用上面例子中所用的聚氨酯薄膜以提供具有各种表面特性的制品。例如，薄膜可容易吸收油墨并由此提供在薄膜表面染色或印刷的方式。可选择具有适合高清晰度印刷的平表面或另一表面的薄膜或适合印染极好色彩深度的染色方式。通过真空处理有利地施加聚氨酯阻隔层作为真空袋整体或其一部分或将聚氨酯阻隔层施于塑料袋或其类似物中，这样在现场形成聚氨酯基体时，可除去影响制品颜色或性能的气泡。当形成聚氨酯基材时，这可通过将纹饰的隔离片设置于叠铺料坯的一面或两面上并将真空袋设置于叠铺料坯的一面或两面上实现。这必须在聚氨酯基体变为固态之前，优选在反应物部分为液态并可流动时进行。在复合材料的薄膜与纤维增强基体之间获得粘附力。在不受这一解释的限制下，认为在带有反应性 OH 基团的聚氨酯薄膜与存在于一种基体反应物中的 NCO 基团之间，按所需 NCO 与相应其它基体反应物中 OH 的比例超过 1:1 的量发生反应。通常反应物 NCO:OH 为 1.05:1 至 1.15:1 对于提供所需的基体形成反应并余下一些 NCO 与薄膜材料中的 OH 反应是合适的。因此该薄膜化学粘附于基体上，尽管机械粘附也是可能的。可通过将液态聚氨酯形成反应物压入存在于薄膜或纤维中的表面缺陷或设计的接收形状或孔中和其周围，然后在保持压实条件下进行固化，可以控制所述机械粘附力。

若需要，可在热塑性聚氨酯薄膜任何一面上提供印刷图案。还可以染色或使整个薄膜完全着色。也可在固化之前和在固化后（但不是优选的）将基体染色或完全着色。还可以在基体形成前，将一些或所有增强织物染色或印花。如此做的一个优点是增强织物的颜色在基体固化后不会迁移，

保护颜色不受紫外线、磨蚀、和聚氨酯基体（它本身是透明的）带来的类似危害的影响，可以使用因划线或类似处理在其它方面不合格的印刷材料和工艺。

在本发明的另一实施方案中，纤维组分通过加入粒状增强材料或填料或着色物质全部或部分代替或补充。所述粒状材料包括（例如）金属、塑料或橡胶颗粒、矿物或无机填料物质或有机颜料。这些粒状增强材料的其它例子包括碳化硅、二氧化硅、炭黑、氧化锌、二氧化钛、有机颜料或微球。

附图的简要说明

本发明将通过附图进行说明，其中图 1 - 6 图示本发明的各方面。

图 1(a) - 图 1(e)为说明本发明方法的示意图；

图 2 为一种压实基本上为图 1 所示湿叠铺料坯的方式的示意图，其中不同之处在于增加了底部薄膜（6）和顶部薄膜（6）；

图 3 为用包括阳模和阴模部分的模具制备本发明制品的一种方式示意图；

图 4 为根据本发明制备的制品的切割面示意图；

图 5 为形成聚氨酯的反应物润湿织物的一种方式示意图；

图 6 为进一步说明本发明特点的示意图。

本发明的详细描述

更具体地，图 1(a) - 1(e)一般性说明本发明方法，其中如图 1(a)所示，三层织物(2)相互覆盖于其上，并且该三层织物处于合适的支撑物或基底(4)上。然后如图 1(b)所示将该叠铺料坯用形成聚氨酯的液体反应组分彻底润湿。此外，这些织物层(2)也可在层叠于该叠铺料坯上之前润湿。如图 1(c)所示，在织物层(2)的叠铺料坯之后，将聚合物薄膜(6)，例如热塑性聚氨酯薄膜覆盖于湿叠铺料坯上。如图 1(d)所示将所得叠铺料坯压实或一起挤压，然后如图 1(e)所示在聚氨酯形成并固化时保持此位置，得到薄膜(6)与复合材料牢固粘合的固体制品，所述复合材料材料来自于围绕织物层(2)现场形成的聚氨酯基体(8)。

如上所述，薄膜(6)的内或外表面可以在其任一侧面上附带印花或图案。若需要，薄膜(6)的外表面还可具有无光漆或其类似物。此外织物(2)可附带印花或图案。织物和/或薄膜还可以着色，尽管若在织物上或薄膜底部或第二个侧面上存在图案或印花，薄膜优选为透明的，这样可看到图案或印花。

薄膜、织物和聚氨酯基体中的一种或多种可被染色，以在最后的制品中获得最终所需的效果。

薄膜(6)还可设置于织物层的另一侧面，即与支撑物(4)相邻的侧面。该

薄膜就其组成、结构、颜色等而言与顶部薄膜可以相同或不同。

图 2 给出一种压实基本上为图 1 所示湿叠铺料坯的方式，不同的是增加底部薄膜(6)和顶部薄膜(6)。尽管给出了支撑物或基底(4)，但这是非必要的。在这种情况下，湿叠铺料坯和其支撑物(4)处于塑料袋(10)内。当通过管(12)抽真空时，袋在该结构周围塌陷，由此随着在现场形成和固化聚氨酯使薄膜和织物层挤压在一起。脱模剂或薄膜（未示出）或排气助剂可置于袋(10)的内表面与基体之间，当基体固化时使该袋不与制品表面粘附或有助于除去空气。此外，形成真空袋的薄膜可与基体粘合并变为形成的制品的固定部分。

图 3 图解说明用包括阳模和阴模部分(14)和(16)的模具制备本发明制品的另一方式。在所示的实施方案中，将隔离膜(18)设置于模具部分(14)和聚合物薄膜(6)之间。如图所示，该结构包括顶部和底部聚合物薄膜(6)，它们在成型和固化后都与基体(8)和织物增强材料(2)的复合材料粘合。显然，当形成和固化聚氨酯基体时，在加压下模具部分(14)和(16)装配在一起使结构成型。

图 4 图解说明根据本发明制备的制品的切割面。在该实施方案中，将一层或多层润湿织物层围绕卷芯(19)卷绕，首先将织物层用聚氨酯反应物润湿。将聚合物薄膜(6)围绕织物层和在现场形成并固化的聚氨酯基体卷绕，然后从卷芯上取出该管状结构并横切所得制品的纵轴切割，由此提供（例如）薄片、圆片或其类似物。图 4 表示当仅包括一层织物增强材料(2)时切割后得到的截面。标号(20)表示增强织物的纤维的暴露末端。通过合适地选取织物，暴露的纤维末端可用于提供在其它性能中具有突出耐磨性的表面。聚合物薄膜(6)的带或层与织物层交替，由此提供图 4 所示的切割表面特性的另一些变化。

图 5 说明用形成聚氨酯的反应物润湿织物的一种方式。根据本实施方案，将干燥增强织物(2)加入从动夹辊(21)的辊隙中。将计量并混合的形成聚氨酯的反应物胶泥保持于辊隙中。当织物从辊隙另一面排出时被反应物彻底润湿。

图 6 说明本发明的重要特点，其中阻隔膜(6)构成塑料袋整体或一部分，该塑料袋用于将织物(2)和薄膜(6)的润湿叠铺料坯压实以在阳模(24)的

基底(4)上固化。将阻隔膜(6)在(22)处密封于支撑物(4)上并围绕润湿织物(2)，然后通过管(12)抽真空，如图3所示。如此提供制备本发明模塑制品的一种高效方式，其中使薄膜(6)与织物紧紧相贴，由此在模具上形成叠铺料坯时与聚氨酯基体粘合。

本发明通过下面的实施例更详细地描述，但这些实施例不以任何方式限制本发明。

实施例 1

本实施例涉及使用(A)芳族热塑性聚氨酯薄膜 (Argotec, Inc., 产品序号 18402)， 15 密耳厚，其 Durometer Shore A 硬度为约 88，和(B) 约 22 密耳厚的聚酯针织织物，包括两层双轴聚酯纱线，在每个轴上有 17 根/英寸，取向角+45°至-45°， 1000-旦尼尔， 192 根长丝 (Hoechst Celanese 型 787) 和一层非织织物 Sontara 8001 聚酯 (Dupont) 和通过非织织物并围绕所述纱线针织的聚酯针织纱线 (1 层适度取向的 190 旦尼尔、 34 根长丝)。这些纤维比这里使用的两种聚氨酯都更硬。

层(A)和(B)交替覆盖以提供包括相互覆盖于其上的各 10 层(A)和(B)的交替层结构。当覆盖每一层(B)时，将该层用按其纤维重量计约 1.5 倍的形成交联聚氨酯液体基体材料的 100 % 共反应性部分润湿，并将该层设置于相应层(A)上。包围纤维组分 B 的固化基体材料的 Shore A Durometer 为约 55。

所得制品固化后包括复合材料和与复合材料粘合的热塑性聚氨酯薄膜(A)交替层，所述复合材料由分散于现场形成的热固性聚氨酯基体中的织物(B)组成。在此情况下，一个暴露的侧表面为分散于聚氨酯基体中的织物(B)的复合材料，而薄膜(A)构成另一个暴露侧表面。然而，可排列这些层以在两个侧面上提供薄膜(A)或织物基体复合材料。

通过将润湿织物(B)和薄膜(A)的叠铺料坯置于塑料袋中并施加真空除去任何残留的空气，实施上述实施例。薄膜(A)可为真空袋整体或其一部分。用真空袋加工还起到使各层更紧密压实的作用。作为使用真空袋的另一种方式，可借助压板或挤压辊向形成层的结构施加压实压力，由此得到具有所需密度、厚度、渗透性、纹理、构形或类似性能的最终制品。

实施例 2

将实施例 1 中描述的层(A)和层(B)交替层卷绕于卷芯上形成圆柱形,此时基体仍为液态。对弹性聚氨酯薄膜(A)拉伸提供合适的压实力。在制品固化并除去卷芯后,将制品垂直于其轴切开形成薄片,该薄片表面具有复合材料层的一些暴露纤维末端和薄膜(A)上的一些层或带。如此提供了大大增强耐磨性和粘着力的表面。切割的表面包括较硬薄膜(A)和较软复合材料的带。在该复合材料内,其硬度存在多种变化,因为聚氨酯基体与纤维组分的硬度不同。这些硬度变化增强了对接触表面(如铺地砖)的粘着力/滑爽性的控制。

作为上述方法的另一种方式,将多层结构以矩形块形式铺成平行层后切开,切割沿横切层平面而非其侧面的方向进行,使纤维末端暴露。

下面的 100 % 形成聚氨酯的共反应物组合物用于上述实施例 1 和 2 中。该产品可以 Q-thane QC 4191 A/B 市购(K.J. Quinn & Co.),它包括如下组分 A 和组分 B:

组分 A: 亚甲基双(4-环己基异氰酸酯)

聚(氧化丙烯二醇)

单体二醇

此预聚物(组分 A)具有约 15 % 的 NCO。

组分 B: 聚酯多醇(官能度 > 2.0)

单体二醇

二月桂酸二丁基锡催化剂

将 100 重量份组分 A 和 304 重量份组分 B 计量并混合形成聚氨酯基体。在与组分 A 掺混之前将组分 B 预热至约 70 °C 以有助于精确计量和充分混合。将此混合物在约 50 °C 下涂于纤维上。在室温(约 25 °C)下层叠层(A)和(B)。压实后,将这些例子在 60 °C 下(根据加入的催化剂量)过夜固化。固化的聚氨酯树脂显示极好的水解稳定性。该固化制品的模量低,

符合柔韧性制品的需要。

Q-thane LQC 24-195 A/B 是 QC 4191 A/B 的芳族形式。它价格较低,当不要求最大耐光牢度时是合适的。24-195 A/B 的组分 A 含有二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯(由两种或多种异构体的物理混合物组成)。QC 24-195 的组分 B 基本上具有与 4191 的组分 B 相同的组成。QC 24-195 A/B 可取代前面实施例 1 和 2 中的 QC4191A/B。

本发明的其它特点将通过下面的实施例说明。

实施例 3

将 Argotec 透明 93 AV 脂族热塑性聚氨酯阻隔薄膜(A) (3 密耳厚, Shore 硬度为约 93) 的分离层印上正常影像(在一种情况下)和其镜像(在另一情况下), 将这些层在织物(B)的两侧上对齐层叠并且两种影像都面对织物(B), 后者为聚丙烯纬纱和聚酯经纱的 1 盎司/码²机织织物。薄膜层(A)覆盖于织物层(B)的两侧之前, 立即将织物用约 1 盎司/码²与实施例 1 和 2 中使用的相同树脂体系润湿, 形成热固性聚氨酯基体, 并在发生任何明显交联反应之前覆盖薄膜层(A)并压实于织物(A)的两面上。然后, 用与实施例 1 和 2 中相同的条件在现场形成聚氨酯基体, 其中薄膜层(A)对齐排列。固化后, 除薄膜上的印花外, 制品基本上是透明和清澈的。

在这种情况下, 固化用向叠铺料坯或组件施加压力的压板进行。此外, 可用真空获得类似结果。

所得制品可用于提供标签、证章、旗子、遮棚、旗帜、柔韧性标牌、装饰胶带制品、衣料织物或其类似物, 该制品两面上的非常厚的韧性阻隔膜起到防止磨损、阳光损害等的作用。例如, 该制品可用薄膜保护的印刷油墨制备, 产生的旗子图案不与其它表面直接接触或暴露于射线或磨掉或减弱这些标志的污染物下。切割和弯曲后, 边不会被磨损。

应注意实施例 3 中描述的步骤可以变化。例如, 可用仅一层阻隔薄膜覆盖复合材料的一个表面, 而不覆盖其两个表面。其它变化也是明显的。

实施例 4

将 Du Pont Xymid 1573 的缝编拉伸织物, 包括染成灰色的 Dacron、

Lycra 和 Kevlar 纤维（其聚集区域重量约 8 盎司/码²），用作层(B)。将该层以其“背面”或缝编面朝向阳模放置，该阳模为鞋楦形状。然后将层(B)用前面实施例中的 QC4191A/B 润湿，树脂与纤维的比例为约 1.8:1。

将一面上具有印刷图案的 Argotec 透明 93AV 脂族热塑性聚氨酯阻隔膜(A)（7 密耳厚），以印刷图案面向润湿层(B)放置在润湿层(B)上。施加真空，用薄膜(A)作为真空袋的一部分。将薄膜(B)拉伸使其与模具匹配，对润湿织物进行同样处理，同时将薄膜(A)与织物相互面对面挤压，使(B)的液体树脂部分润湿(A)的表面。然后将形成聚氨酯的液态反应物固化，使层(B)和层(A)挤压在一起与模具匹配。层(A)和层(B)在其界面处粘合。在这种情况下，模具为聚乙烯鞋楦，制品为可洗涤的灰色鞋面，该鞋面具有其上印有装饰性图案的透明、耐久性韧性表层。

可用实施例 4 中给出的方法制备各种制品。例如若模具为 Teflon 圆柱形棒，其中层(A)将该棒完全包裹并且层(A)面对棒，而层(B)类似地在层(A)上包裹棒，当基体树脂固化时可形成软管或管道。Xymid 的拉伸特性影响合适的压实性能，因为在包裹过程中它被适当拉伸。特别是当热塑性聚氨酯条、线材、纤维长丝或纱线和润湿织物共卷绕时，所得制品具有与模具表面相匹配的光滑阻隔内表面，该表面由纤维增强复合材料支撑，该复合材料提供聚氨酯基体复合材料的外表面以增强保护性能并降低软管弯曲时扭结的趋势。

实施例 5

采用实施例 4 中描述的相同组分和方法，并用阴模取代阳模，其模腔为鞋底形状。将颗粒，如由废轮胎制备的含水量大于 0.1 % 的碎片和热塑性聚氨酯粒料（它们都与使用的固化基体充分粘附）投入模具中，并用 Q-thane QC 27-127 润湿。Q-thane QC 27-127 为单组分聚氨酯形成组合物，它包括：

二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯

聚(氧化丙烯)二醇（官能度>2.0）

带有羟基的烃树脂和

固化催化剂，如湿致固化时所需的二甲基乙醇胺。

当用作基体材料时，这种树脂对颗粒、碎片、粒料等具有良好粘合性。

尽管这是一种单组分湿致固化聚氨酯，但来自其单组分之外的水分源，如环境水分、表面水分或机械加入的水分对于进行固化是合适的。此外或补充地，可加入其他多醇代替水分或补充水分。

在润湿拉伸织物放置于模具开口之间、润湿的碎片-粒料分布于模具模腔内、热塑性聚氨酯薄膜面对拉伸织物放置并用作真空袋的一部分等条件下，将该叠铺料坯通过真空吸入模具的模腔中并在其中压实，将树脂固化并压实。用作真空袋结构一部分的热塑性聚氨酯薄膜变为制品的固定部分。这是形成鞋底和鞋面的一种有利方式。

此外，用形成水固化聚氨酯的液体润湿的碎片/粒料可按实施例 2 所述形成螺旋形或矩形结构。

若不需要阻隔膜变为如此模塑的结构固定部分，则可用拉伸隔离膜（例如使最终制品具有合适纹理的硅橡胶）取代上述热塑性聚氨酯。

实施例 6

在具有头盔形状模腔的阴模（这样该阴模具有负撑压深度（negative draw），即必须将该部分弯曲以便将其从该模具中取出）中放置通过真空吸入其模腔的白色 7 密耳厚脂族热塑性 Argotec AV93 薄膜，并保持其紧靠模具。将用计量并混合 A 和 B 部分而得的 Q-thane QC 4270 润湿的湿尼龙 5 盎司/码² 合适圆形针织物放置在模具的模腔上，其中拉伸物如硅橡胶隔离膜与织物在其远离模具一面接触。将此隔离膜/织物同时吸入模具中，使润湿的织物在出现初始固化时与白色薄膜接触压实。借助一些加压空气，可从模具中取出部分固化部件，以恢复其模塑形状，尽管其最终 Shore D 硬度为约 70。从模具中取出后，将模塑部件在约 90 °C 下固化约 16 小时以达到最终硬度。

Q-thane QC 4270 A/B 包括：

组分 A：二苯基甲烷 - 4,4'-二异氰酸酯

聚(四亚甲基醚二醇)

聚醚多醇

聚(氧化丙烯)多醇

改性 MDI（例如 Dow 2143L）

组分 B：单体二醇固化剂（可变化分子量和官能度以改变固化聚氨酯的硬度、物理性能、透明度等。）

1,4-丁二醇

可按需要变化 % NCO，但通常为 14.5 %。

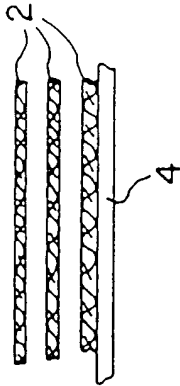
应将组分 A 和 B 按重量比 A:B 约 87:13 进行动态混合。

固化后，不透明基体对于头盔外表面上的白色薄膜是合适的背衬，因为从外面观察色彩合适并且基体-薄膜粘合力强。

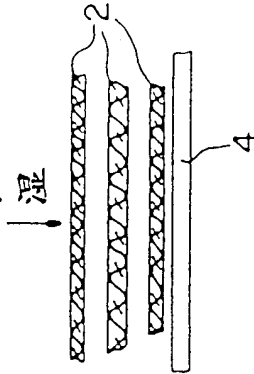
可对上述方式进行一些改进，例如，可用聚丙烯针织物作为增强织物。通常该针织物为溶液染色的 4 盎司/码²拉伸织物。还可使用透明外阻隔热塑性聚氨酯膜和透明基体获得颜色变化。此外，该薄膜可具有一些印刷的第二或内表面以获得另外的颜色变化。还可以将染料加入这里使用的任何树脂体系中，通常在与相应异氰酸酯组分混合前加入多醇组分中，或加入单组分树脂体系中获得颜色变化。

上面的描述是仅用于说明目的，显然可进行其它变化或替换。因此本发明范围将通过后面的权利要求限定。

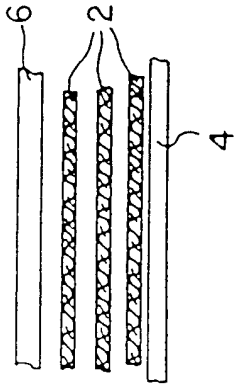
图IA



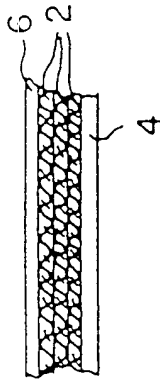
图IB



图IC



图ID



图IE

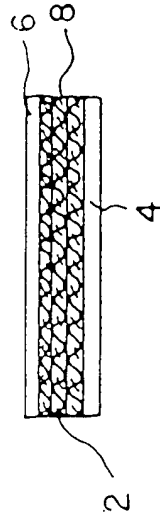


图2

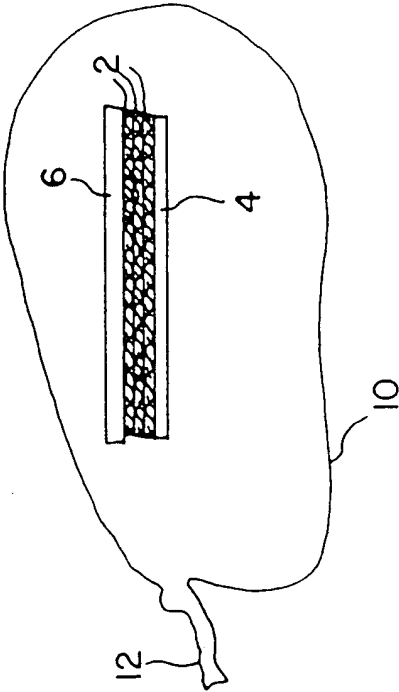


图3

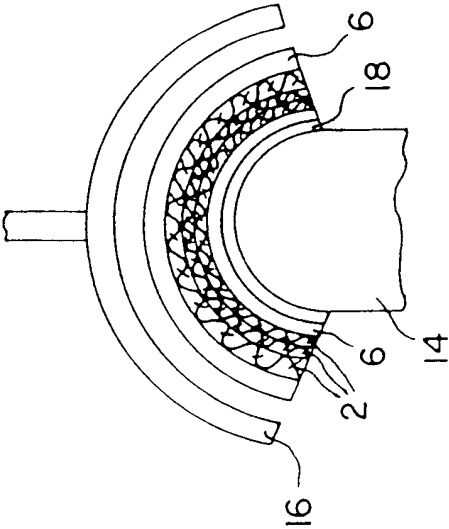


图4

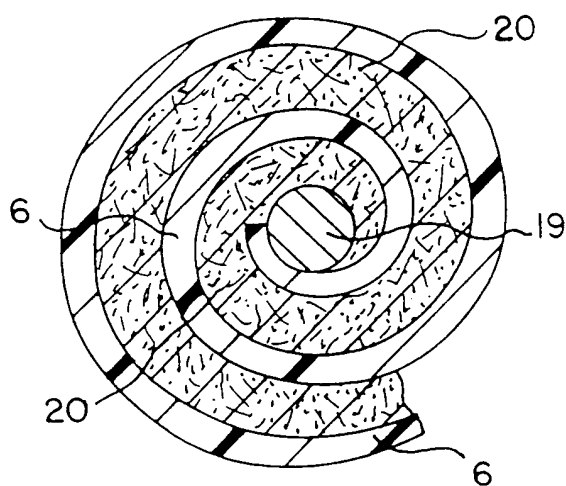


图5

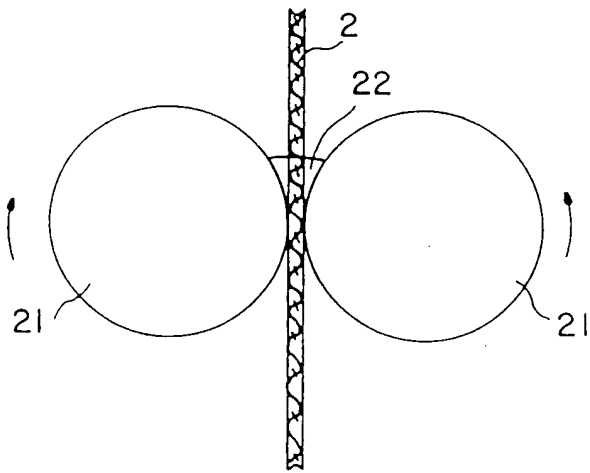


图6

