

(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



PCT



(43) 国际公布日
2006 年 4 月 6 日 (06.04.2006)

(10) 国际公布号
WO 2006/034640 A1

(51) 国际专利分类号:
C08L 75/00, B29C 39/10

C08G 18/00,

(21) 国际申请号: PCT/CN2005/001571

(22) 国际申请日: 2005 年 9 月 26 日 (26.09.2005)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
200410066715.3
2004 年 9 月 28 日 (28.09.2004) CN

(71) 申请人 (对除美国外的所有指定国): 拜耳 (中国) 有限公司 (BAYER(CHINA) LTD.) [CN/CN]; 中国上海市浦东金桥出口加工区秦桥路 33 号, Shanghai 201206 (CN)。

(72) 发明人; 及

(75) 发明人/申请人 (仅对美国): 张晨曦 (ZHANG, Chenxi) [SG/SG]; 中国上海市浦东金桥出口加工区秦桥路 33 号, Shanghai 201206 (CN)。林仁杰 (LIN, Jen-Chieh) [SG/SG]; 中国上海市浦东金桥出口加

工区秦桥路 33 号, Shanghai 201206 (CN)。周志光 (CHOW, Chi-Kwong) [CN/CN]; 中国上海市浦东金桥出口加工区秦桥路 33 号, Shanghai 201206 (CN)。王翔 (WANG, Xiang) [CN/CN]; 中国上海市浦东金桥出口加工区秦桥路 33 号, Shanghai 201206 (CN)。

(74) 代理人: 上海专利商标事务所有限公司 (SHANGHAI PATENT & TRADEMARK LAW OFFICE, LLC); 中国上海市桂平路 435 号, Shanghai 200233 (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, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, 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,

[见续页]

(54) Title: A POLYURETHANE COMPOSITE, ITS PREPARATION AND USE

(54) 发明名称: 聚氨酯复合材料、其制备方法和用途

(57) Abstract: A polyurethane composite is disclosed herein which comprising a rigid polyurethane layer and a flexible integral (surface cells closed) polyurethane foam or HR foam layer foamed directly thereon. The density of the rigid polyurethane layer is from 600 kg/m³ to 1200 kg/cm³, its Shore A hardness is 90-99, Shore D hardness is 40-80, tensile strength is 10-60 MPa, flexural strength is 20-60MPa, elastic flexural modulus is 800-2500MPa, elongation rate at break is 10-100% and elongation at break is 25-150%. The flexible integral (surface cells closed) polyurethane foam or HR foam layer has a density of 60-200kg/m³, its tensile strength is 60-250kPa, elongation at break is 70-180, tearing strength is 130-220N/m, resilience by falling ball test is 40-70%, IFD 25% is 200-600N and IFD 65% is 600-1800N.

(57) 摘要:

公开了一种聚氨酯复合材料, 它包括硬质聚氨酯和直接发泡其上的整皮(表面闭孔)聚氨酯软泡沫; 所述硬质聚氨酯的密度为 600—1200 kg/m³、肖氏 A 硬度为 90-99、肖氏 D 硬度为 40-80、产品拉伸强度为 10-60MPa, 挠曲强度为 20-60MPa 弹性挠曲模量 800-2500MPa, 断裂伸长率为 10-100%; 断裂伸长为 25—150%; 所述整皮(表面闭孔)聚氨酯软泡沫的密度为 60—200 kg/m³, 拉伸强度为 60-250 kPa, 断裂伸长 70—180%, 撕裂强度为 130-220N/m, 落球回弹值为 40-70%, IFD25% 为 200-600 N, IFD65% 为 600-1800 N。



WO 2006/034640 A1



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

所引用双字母代码及其它缩写符号，请参考刊登在每
期PCT公报期刊起始的“代码及缩写符号简要说明”。

本国际公布：

— 包括国际检索报告。

聚氨酯复合材料、其制备方法和用途

技术领域

- 5 本发明涉及聚氨酯复合材料，该复合材料的制备方法及其例如在自行车鞍座、装潢材料中的用途。

背景技术

现有的自行车鞍座一般有两种结构：

- 10 1)由聚丙烯内衬、叠合在该聚丙烯内衬上的开孔 HR 聚氨酯泡沫、和聚氨酯或 PVC 外层组成；
2)聚丙烯内衬和整皮(表面闭孔)聚氨酯泡沫组成。

- 聚丙烯内衬用于提供支承作用和抗冲击性，而聚氨酯外层用于提供柔软舒适性和耐磨性。制造时，一般先将聚丙烯和聚氨酯分别成形成所需的相应形状，随后
15 用粘结剂将两者粘结在一起。为了提高粘结强度，需要对成形聚丙烯表面进行表面处理，例如打毛、火焰处理等等。

使用这种方法制得的自行车鞍座存在如下问题：

- 1.由于聚丙烯材料的表面处理一般采用手工操作，造成劳动生产率低、表面处理不完全，粘结不完整，产品废品率居高不下；
20 2.使用粘结剂粘结的聚丙烯聚氨酯复合材料鞍座经一段时间使用后，由于骑车者腿部的摩擦作用造成鞍座底部粘结处容易脱胶，影响使用寿命；
3.使用粘结剂除了提高制造成本以外，还会产生环境问题；
4.随着环保意识的日益增强和环保法规的日趋严厉，许多国家出台了“谁生产、谁回收处理”的规定。即要求生产厂家回收处理废弃的塑料物（包括塑料自行
25 车鞍座）。目前的自行车鞍座回收方法包括将聚丙烯内衬和聚氨酯外层相互剥离，随后分别对聚丙烯类材料和聚氨酯类材料进行处理。这样光剥离步骤就需要耗费大量人力物力，从而提高了制造成本，难以进行机械化的大规模生产。

- 本发明的目的就是要解决长期困扰本领域的上述缺陷，用聚氨酯复合材料代替含聚丙烯的复合材料，简化生产工艺，提高生产效率和产品合格率，避免使用粘
30 结剂，减少由粘结剂带来的环境问题。

本发明的另一个目的是提供一种所述聚氨酯复合材料的制造方法，这种方法解决了对聚丙烯材料表面处理时手工操作带来的问题。

本发明的再一个目的是提供本发明聚氨酯复合材料在作为自行车鞍座和装潢材料上的用途。

发明的内容

因此，本发明提供一种聚氨酯复合材料，它包括一层作为内衬层的硬质聚氨酯和一层直接发泡在所述硬质聚氨酯内衬层上的整皮(表面闭孔)聚氨酯软泡沫；

所述硬质聚氨酯是多异氰酸酯与聚醚多醇或聚酯多醇以及扩链剂的反应产物，其密度为 $600-1200 \text{ kg/m}^3$ 、肖氏 D 硬度为 40-80、产品拉伸强度为 10-60 MPa，挠曲强度为 20-60 MPa、弹性挠曲模量 800-2500 MPa、断裂伸长率为 10-25%；

所述整皮(表面闭孔)或 HR 聚氨酯软质泡沫是二/多异氰酸酯与多元醇在以水为发泡剂作用下形成的反应产物，其密度为 $60-180 \text{ kg/m}^3$ 、拉伸强度为 60-250 kPa、断裂伸长率为 70-180%、撕裂强度为 130-220 N/m、落球回弹值为 40-70%、IFD 25% 为 200-600 N、IFD 65% 为 600-1800 N。

本发明的另一方面提供一种所述聚氨酯复合材料的制造方法，它包括如下步骤：

1) 在一个复合模具的上模加入多异氰酸酯与聚醚多醇或聚酯多醇以及扩链剂，形成硬质聚氨酯内衬层；

2) 在该复合模具的下模加入用于形成所述聚氨酯软泡沫的二/多异氰酸酯、多元醇和发泡剂水的混合物；

3) 闭合所述复合模具，使所述聚氨酯软泡沫发泡在所述硬质聚氨酯内衬层上，形成整皮(表面闭孔)的聚氨酯软泡沫层。

具体实施方式

下面结合本发明较好实例进一步说明本发明。

本发明的一个方面是提供一种聚氨酯复合材料，它包括一层作为内衬层的硬质聚氨酯和一层直接发泡在所述硬质聚氨酯内衬层上的聚氨酯软泡沫。

用于构成本发明聚氨酯复合材料的硬质聚氨酯是多异氰酸酯与聚醚多元醇或/和聚酯型多元醇以及扩链剂的反应产物。

所述多异氰酸酯是常规的多异氰酸酯，其非限定性例子有甲苯二异氰酸酯，例如 2, 4-甲苯二异氰酸酯、2, 6-甲苯二异氰酸酯，二苯甲烷二异氰酸酯，例如，4, 4'-二苯甲烷二异氰酸酯，NCO% 含量为 18-33.6 之间的二苯基甲烷二异氰酸酯相关改性产物。

用作本发明硬质聚氨酯内衬的多异氰酸酯材料可从市场上购得，其非限定性

例子有例如：

购自 拜耳公司(Bayer)的 SBU J243、Desmodur 3133、Desmodur 3230、Desmodur 44P01、Desmodur PU1511L、Desmodur 44V20；

购自陶氏 公司 (Dow)的 PAPI M227、ISONATE M 143；

5 购自 BASF 的 Lupranate M 20 S；

购自 Huntsman 的 SUPRASEC 5005。

适用于本发明的聚醚型多元醇的非限定性例子有以丙二醇，乙二醇，丙三醇，三羟甲基丙烷，季戊四醇，蔗糖，山梨醇，乙二胺，甲苯二胺等为起始剂形成的官能度为 2—8，较好为 2-6，羟值为 20—800 的聚醚型多元醇。聚醚型多元醇的羟值
10 较好为 100—700。

聚酯型多元醇非限定性例子有主链结构为己二酸或/和邻苯二甲酸酐与乙二醇、丙二醇、丙三醇、三羟甲基丙烷、1，4-丁二醇、1，6 己二醇、戊二醇等缩聚反应产物，官能度为 2—4，羟值为 50—500。

适用于本发明的多元醇也可从市场上购得。其非限定性例子有例如购自拜耳
15 公司的 Baydur CSP EF 0801-1、Baydur TPPU601 K20B 和 Baydur PU 85BD04。

适用于本发明的扩链剂包括二元醇，三元醇和二元胺；其非限定性例子有乙二醇，丁二醇，丙三醇，三羟甲基丙烷，一缩二乙二醇、一缩二丙二醇、二元胺包括芳香二胺或脂肪族二胺如：乙二胺，甲苯二胺等。

在本发明聚氨酯复合材料的硬质聚氨酯中，所述多异氰酸酯与多元醇的摩尔
20 比为 100-130:100，较好为 105-120:100，最好为 108-115:100。

用于构成本发明聚氨酯复合材料的硬质聚氨酯产品密度为 $600-1200\text{kg/m}^3$ ，较好为 $1000-1200\text{kg/m}^3$ ；肖氏 A(Shore A)硬度为 90-99，较好为 95-98；肖氏 D(Shore D)硬度为 40-80，较好为 65-75；产品拉伸强度为 10—60MPa，较好为 35-45MPa；断裂伸长率为 10-25%，较好为 12-20%。

25 根据需要，在本发明复合材料的硬质聚氨酯中还可加入其它添加剂，例如阻燃剂，如磷酸三(2-氯乙基)酯(TCEP)、磷酸三(1，3-二氯-2-丙基)酯、磷酸三(1-氯-2-丙基)酯(TCPP)、二甲基丙基磷酸酯(DMPP)。

本发明聚氨酯复合材料还包括整皮(表面闭孔)聚氨酯软泡沫。所述聚氨酯软泡沫是二异氰酸酯与二元醇在以水为发泡剂作用下形成的反应产物。

30 所述二异氰酸酯是常规的二异氰酸酯，其非限定性例子如 2，4-甲苯二异氰酸酯、2，6- 甲苯二异氰酸酯，六亚甲基二异氰酸酯，四亚甲基二异氰酸酯，萘二异氰酸酯，二苯甲烷二异氰酸酯，较好为二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)及其

NCO%含量为 24-33 (较好为 18-30)的相关改性产物;或二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)与甲苯二异氰酸酯(TDI)的混合物,其 NCO%含量为 26-42、较好为 30-40

。

所述多元醇的官能度为 2-4,羟值为 18-60,较好为 20-50。混合接枝型多元醇的非限定性例子有官能度为 2-4,羟值为 18-25,固体含量为 20-46%(聚苯乙烯 PS,聚丙烯腈 PA,聚脲)的多元醇。

用于形成聚氨酯软泡沫的多元醇可从市场上购得。其非限定性例子有例如购自拜耳公司的 Bayfit 2856-LY、Bayfit HM 1124 和 Bayfit 2873-LY。

用于形成本发明整皮(表面闭孔)聚氨酯软泡沫的多元醇体系中,按多元醇体系的重量计,含有 0.4-1.0 重量%,较好 0.6-0.8 重量%的水。在聚合过程中,其所含的水分起发泡剂的作用。

本发明整皮(表面闭孔)或 HR 聚氨酯软质泡沫产品的密度 60-180kg/m³、较好为 70-150kg/m³;本发明整皮(表面闭孔)聚氨酯软泡沫的拉伸强度为 60-250kPa,较好为 80-200 kPa;断裂伸长率为 70-180%,较好为 87-160%;撕裂强度为 130-220N/m,较好为 150-200 N/m,落球回弹值为 40-70%,较好为 50-65%;IFD25%为 200-600N,较好为 300-500N; IFD 65%为 600-1800N,较好为 900-1100N。

本发明复合材料软质聚氨酯泡沫中还可加入紫外光稳定剂。所述紫外光稳定剂无特别的限制,它可以是常规的紫外光稳定剂。其非限定性例子有,例如购自 Ciba-Geigy 的 Irganox565(2-(4-羟基-3,5-二叔丁基苯胺基)-4,6-双(正辛硫基)1,3,5-三嗪)等。

根据需要,在本发明复合材料的硬质和软质聚氨酯泡沫中还可加入其它添加剂,例如阻燃剂,如磷酸三(2-氯乙基)酯(TCEP)、磷酸三(1,3-二氯-2-丙基)酯、磷酸三(1-氯-2-丙基)酯(TCPP)、二甲基丙基磷酸酯(DMPP);着色剂;泡沫稳定剂等等。本领域的普通技术人员可根据实际需要容易地选择合适的添加剂。

本发明的另一方面提供一种所述聚氨酯复合材料的制造方法,它包括如下步骤:

1)在一个复合模具的上模加入用于形成所述硬质聚氨酯内衬层的多异氰酸酯和多元醇组合体系;2至6分钟后开模,形成硬质聚氨酯内衬层。

在本文中,术语“复合模具”是指这样一种模具,它具有上模和下模,所述上模能独立地模制具有一定形状的制品,通常是具有一定形状的硬质聚氨酯内衬层;下模能放置聚氨酯软泡沫的反应体系,从而在闭合模具后,聚氨酯软泡沫能直接形成在成形的硬质聚氨酯内衬层上。

所述复合模具上模的形状取决于具体用途。在本发明复合材料用于自行车鞍座的情况下，所述复合模具上模的形状对应与所述自行车鞍座的形状，从而使模具的上下模闭合后位于模具下模中的聚氨酯软泡沫能直接在该硬质聚氨酯表面，形成发泡的表层；在本发明复合材料用作装潢材料，例如圆弧形立柱包覆板，的情况下，所述复合模具上模的形状对应于该立柱部分弧形的形状。在使用中上下模具安装位置可以互换。

2)在该复合模具的下模加入用于形成所述整皮(表面闭孔)聚氨酯软质泡沫的二异氰酸酯和多元醇组合体系。

3)闭合所述复合模具，使所述整皮(表面闭孔)聚氨酯软泡沫发泡在所述硬质聚氨酯内衬层上。

综上所述，本发明聚氨酯复合材料由可承受重压和冲击的硬质聚氨酯以及直接在该硬质聚氨酯上发泡的整皮(表面闭孔)聚氨酯软泡沫组成。在用于例如形成自行车鞍座的情况下，硬质聚氨酯提供抗冲击和承压性能，而整皮(表面闭孔)聚氨酯软泡沫表面层则提供舒适性和耐磨性。这种聚氨酯复合材料消除了现有技术对硬质支承材料进行的手工表面处理，提高了生产率和成品率。另外由于该材料全部由同性的聚氨酯组成，因此在回收时无需剥离分类工序，节约了人力成本，适合大规模工业化生产。此外，由于无需粘结剂，从而消除了粘结剂成本以及使用粘结剂对环境的影响。另一方面，在用于装潢（例如装饰墙面板）的情况下，本发明复合材料的表面软泡沫层除了提供柔软的手感外，还具有吸音效果，从而可取代布艺装潢，达到防火、降低成本等效果。

下面，结合实施例进一步说明本发明。

实施例 1

制备硬质聚氨酯

A-组份:

SBU J243 改性 MDI-改性多苯基甲烷二异氰酸酯， 购自拜耳中国(有限)公司

NCO%	32	%
粘度 25 °C	25	mPa . s

B-组份:

Baydur CSP EF0801-1, 购自拜耳中国(有限)公司

羟值	约 370	mg KOH/g
含水量	< 0.15	% by wt.
粘度 (25 °C)	约 1,700	mPa . s

100 重量份， Baydur CSP EF0801-1 B 组份聚醚混合料与
100 重量份， A 组份 SBUJ243 (反应指数 110) 在室温搅拌 10 秒倒入摄氏 50
度模具中， 关闭模具十分钟后脱模。得到产品具 有如下性能：

项目	数值	执行标准
密度 (kg/m ³)	1180	DIN 53479
弹性挠曲模量 [MPa]	2200	DIN 53457
拉伸强度 (MPa)	45	DIN 53455
断裂伸长 (%)	16	DIN 53455
冲击强度 [kJ/m ²]	46	DIN 53453
肖氏 D 硬度 [Shore D]	77	DIN 53505

5

实施例 2

制备硬质聚氨酯

A-组份:

Desmodur 44P01 改性 MDI-改性多苯基甲烷二异氰酸酯，购自拜耳中国(有限)
公司

10

性质	标称值	单位
NCO 含量	29.0 ± 0.5	% 重量.
Viskosität to DIN 35015 25 °C	140 ± 30	mPa · s
酸值	< 400	ppm HCl

B-组份:

Baydur TP.PU 60IK20， 购自拜耳中国(有限)公司

性质	标称值	单位
羟值	515 ± 25	mg KOH/g
含水量	0.55 ± 0.1	重量 %
粘度 (25 °C)	1,450± 200	mPa.s

100 重量份， Baydur TP.PU 60IK20 B 组份混合料与
140 重量份， A-组份 Desmodur 44P01 (反应指数 110)， 以高压机器加工操作，
典型的加工条件

15

原料温度[POL/ISO](℃): 30 - 35 / 30 - 35

原料压力[POL/ISO](MPa): 约 15 /约 15

模温(℃): 60 - 70

注射时间(s)< 5

5 注入密闭模具中， 十分钟后脱模。得到产品具 有如下性能

项目	数值	执行标准
密度 (kg/m ³)	600	DIN 53479
弹性挠曲模量 [MPa]	900	DIN 53457
拉伸强度 (MPa)	20	DIN 53455
断裂伸长 (%)	12	DIN 53455
冲击强度 [kJ/m ²]	15	DIN 53453
肖氏 D 硬度 [Shore D]	67	DIN 53505

实施例 3

制备硬质聚氨酯

10 Desmodur PU1511L 改性 MDI， 购自拜耳中国(有限)公司

NCO% 约 31 %
粘度 25 °C 约 120 mPa . s

B-组份:

Baydur PU 85BD04， 购自拜耳中国(有限)公司

羟值 约 370 mg KOH/g
含水量 < 0.15 重量%.
粘度 25 °C 约 1, 700 mPa . s

100 重量份， Baydur PU 85BD04， B 组份聚醚混合料与 100 重量份， A
Desmodur PU1511L (反应指数 110) 在室温搅拌 10 秒倒入摄氏 50 度模具中， 关
15 闭模具十分钟后脱模。得到产品具 有如下性能

项目	数值	执行标准
密度 (kg/m ³)	1180	DIN 53479
弹性挠曲模量 [MPa]	2300	DIN 53457
拉伸强度 (MPa)	52	DIN 53455
断裂伸长 (%)	18	DIN 53455
冲击强度 [kJ/m ²]	45	DIN 53453
肖氏 D 硬度 [Shore D]	80	DIN 53505

实施例 4

制备软质聚氨酯

A-组份:

SBU J243 改性 MDI-改性多苯基甲烷二异氰酸酯, 购自拜耳中国(有限)公司

NCO%	约 32	%
粘度 25 °C	约 25	mPa . s

5

Bayfit 2856-LY 购自拜耳中国(有限)公司

羟值	约 33	mg KOH/g
含水量	约 2.5	重量%
粘度 25 °C	约 1, 100	mPa . s

100 重量份， Bayfit 2856-LY， B 组份聚醚混合料与 35 重量份， A SBU J243 (反应指数 90) 在室温搅拌 7 秒倒入摄氏 45 度模具中， 关闭模具十分钟后脱模。得到产品具有如下性能：

10

项目	数值	标准
密度(kg/m3)	69	DIN 53420
拉伸强度(KPa)	73	DIN 53571
断裂伸长(%)	100	DIN 53571
撕裂强度(N/m)	200	DIN 53571
25%CLD(KPa)	3.6	-
65%CLD(KPa)	9.6	-
落球回弹(%)	61	-

实施例 5

制备软质聚氨酯

A-组份:

15 SBU J243 改性 MDI-改性多苯基甲烷二异氰酸酯, 购自拜耳中国(有限)公司

NCO%	约 32	%
粘度 25 °C	约 25	mPa . s

B-组份:

Bayfit HM 1124, 购自拜耳中国(有限)公司

羟值	约 29	mg KOH/g
含水量	约 1.0	重量%
粘度 25 °C	约 1, 100	mPa . s

100 重量份，聚醚型多元醇 Bayfit HM 1124 组份混合料与 18.5 重量份，A-组份 SBU J243 (反应指数 90) 在室温搅拌 7 秒倒入摄氏 45 度模具中，关闭模具十分钟后脱模。得到产品具有如下性能：

项目	数值	标准
密度 (kg/m ³)	150	DIN 53420
拉伸强度 (KPa)	150	DIN 53571
断裂伸长 (%)	158	DIN 53571
撕裂强度 (N/m)	180	DIN 53571
25%IFD (N)	380	-
65%IFD (N)	1126	-
落球回弹 (%)	52	-

5

实施例 6

制备软质聚氨酯

A-组份:

SBU J243 改性 MDI-改性多苯基甲烷二异氰酸酯, 购自拜耳中国(有限)公司

NCO%	约 32	%
粘度 25 °C	约 25	mPa . s

10

Bayfit 2873-LY 购自拜耳中国(有限)公司

羟值	约 33	mg KOH/g
含水量	约 0.8	重量%
粘度 25 °C	约 1, 100	mPa . s

100 重量份, Bayfit 2873-LY, B 组份聚醚混合料与 16 重量份, A SBU J243 (反应指数 90) 在室温搅拌 7 秒倒入摄氏 45 度模具中, 关闭模具十分钟后脱模。得到产品具有如下性能:

15

项目	数值	标准
密度(kg/m ³)	150	DIN 53420
拉伸强度(KPa)	225	DIN 53571
断裂伸长(%)	87	DIN 53571
撕裂强度(N/m)	220	DIN 53571
25%IFD(N)	570	-
65%IFD(N)	1650	-
落球回弹(%)	61	-

实施例 7

制备自行车鞍座

5 在一个用于制备自行车鞍座的复合模具的上模中，加入如实施例 1 所述制得硬质聚氨酯，但是不脱模，即使之留在该上模中；随后在下模中加入如实施例 4 所述的反应体系，闭合模具 10 分钟后，脱模，得到由本发明复合材料制得的自行车鞍座。该自行车鞍座兼有本发明硬质聚氨酯和聚氨酯软泡沫的性能。

实施例 8

10 制备用于包覆立柱的装潢材料

在一个圆弧形模具中，如实施例 7 所述制备本发明复合材料，但是使用实施例 2 所述的硬质聚氨酯和实施例 6 所述的聚氨酯软泡沫。脱模后得到弧形的复合材料板材。

权利要求

1.一种聚氨酯复合材料，它包括一层作为内衬层的硬质聚氨酯和一层直接发泡在所述硬质聚氨酯内衬层上的整皮(表面闭孔)聚氨酯软泡沫；

5 所述硬质聚氨酯是多异氰酸酯与三至五元的多元醇组合料体系反应产物，硬质聚氨酯的密度为 $600-1200 \text{ kg/m}^3$ 、肖氏 D 硬度为 40-80，

所述聚氨酯软质泡沫是二异氰酸酯与多元醇体系在以水为发泡剂作用下形成的反应产物，聚氨酯软质泡沫产品的密度为 $60-200 \text{ kg/m}^3$ ，产品拉伸强度为 60-250 kPa，断裂伸长 70-180%，撕裂强度为 130-220N/m。

10 2.如权利要求 1 所述的聚氨酯复合材料，其特征在于所述硬质聚氨酯密度为 $900-1200 \text{ kg/m}^3$ ，肖氏 A 硬度为 92-99，肖氏 D 硬度为 50-80，产品拉伸强度为 20-60 MPa，断裂伸长为 10-100%；挠曲强度为 20-60MPa，弹性挠曲模量 800-2500MPa，断裂伸长率较好为 10-25%；

所述整皮(表面闭孔)聚氨酯软泡沫的密度为 $70-150 \text{ kg/m}^3$ ，拉伸强度为 15 80-200 kPa，断裂伸长 87-160%，撕裂强度为 150-200N/m，落球回弹值为 50-65%，IFD25% 为 300-600 N，IFD65%为 900-1700 N。

3.如权利要求 1 或 2 所述的聚氨酯复合材料，其特征在于所述硬质聚氨酯中多异氰酸酯与多元醇的摩尔比为 105-130：100。

4.如权利要求 1 或 2 所述的聚氨酯复合材料，其特征在于用于形成硬质聚氨酯的所述多异氰酸酯选自 2，4-甲苯二异氰酸酯、2，6-甲苯二异氰酸酯，六亚甲基二异氰酸酯，四亚甲基二异氰酸酯，萘二异氰酸酯，4，4'-二苯甲烷二异氰酸酯，NCO%含量为 18-33.6 的二苯基甲烷二异氰酸酯相关改性产物；用于形成硬质聚氨酯的所述 3-5 元多元醇选自以丙二醇，乙二醇，丙三醇，三羟甲基丙烷，季戊四醇，蔗糖，山梨醇，乙二胺，甲苯二胺为起始剂形成的官能度为 2-8、羟值为 20 25 -800 的聚醚型多元醇；或者选自主链结构为己二酸或/和邻苯二甲酸酐与乙二醇、丙二醇、丙三醇、三羟甲基丙烷、1，4-丁二醇、1，6 己二醇或戊二醇缩聚形成的官能度为 2-4，羟值为 50-500 的聚酯型多元醇。

5.如权利要求 4 所述的聚氨酯复合材料，其特征在于所述聚醚型多元醇的主链结构为聚环氧丙烷，聚环氧丙烷结构中掺有 10-20%的聚环氧乙烷链段、或主链结构聚环氧丙烷末端有 10-20%的聚环氧乙烷链段封端。

6.如权利要求 1 或 2 所述的聚氨酯复合材料，其特征在于用于形成所述整皮聚氨酯软泡沫的所述二异氰酸酯选自 2，4-甲苯二异氰酸酯、2，6-甲苯二异氰酸酯，

二苯甲烷二异氰酸酯及其 NCO%含量为 24-33 的相关改性产物；或二苯基甲烷二异氰酸酯与甲苯二异氰酸酯的混合物，其 NCO%含量为 26—42；

用于形成所述整皮(表面闭孔)聚氨酯的所述多元醇的官能度为 2—4，羟值为 18—60，并且主链结构为聚环氧丙烷，聚环氧丙烷结构中掺有 10-20%的聚环氧乙烷链段或主链结构聚环氧丙烷末端有 10-20%聚环氧乙烷链段封端。

7.如权利要求 1 或 2 所述的聚氨酯复合材料，其特征在于用于形成所述整皮(表面闭孔)聚氨酯的所述多元醇是混合接枝型多元醇，其官能度为 2-4，羟值为 18—25，固体含量为 20-46%。

8.一种如权利要求 1-7 中任何一项所述聚氨酯复合材料的制造方法，它包括如下步骤：

1) 在一个复合模具的上模形成所述硬质聚氨酯内衬层；

2) 在该复合模具的下模加入用于形成所述聚氨酯软泡沫的二异氰酸酯、多元醇和发泡剂的混合物；

3) 闭合所述复合模具，使所述聚氨酯软泡沫发泡在所述硬质聚氨酯内衬层上。

9.一种自行车鞍座，它是由权利要求 1-7 中任何一项所述聚氨酯复合材料制成的。

10.一种装潢材料，它是由权利要求 1-7 中任何一项所述聚氨酯复合材料制成的。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2005/001571

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC⁷: C08G18/00, C08L75/00, B29C39/10

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)

IPC⁷: C08G18, C08L75, B29C39, B29C67, B32B27,

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.

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP6-218738 A (TOYO RUBBER IND CO LTD), Claim 1 09. Aug. 1994 (09. 08.1994)	1, 8, 9
A	JP3-175009 A (TOYO RUBBER CHEM IND CO), 30. July. 1991 (30.07.1991)	1, 8, 9
A	JP60-066712 A (NHK SPRING CO LTD), 16. April 1985 (16.04.1985)	1, 8, 9
A	JP2-286308 A (ALOCA CO LTD), 26. Nov. 1990 (26.11.1990)	1, 8, 9

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search

22. Dec. 2005 (22.12.2005)

Date of mailing of the international search report

19 · JAN 2006 (19 · 01 · 2006)

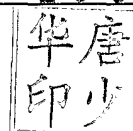
Name and mailing address of the ISA/CN

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

International application No.

PCT/CN2005/001571

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	GB1299242 A (UNIVERSAL OIL PROD CO), 13. Dec. 1972(13.12.1972)	1-10
A	US 5530989 A (DOW CHEM CO), 02. July 1996(02.07.1996)	1
A	JP2001-342284 A (BRIDGESTONE CORP), 11.Dec. 2001 (11.12.2001)	1
A	US 5395580 A (KASAI KOGYO KK), 07. March 1995 (07.03.1995)	1
A	US5288442 A(SKIS ROSSIGNOL SA), 22. Feb. 1994 (22.02.1994)	1-9
A	JP2-257909 A (AISIN SEIKI KK), 18. Oct. 1990(18.10.1990)	1-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2005/001571

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP6-218738 A	09. 08.1994	none	
JP3-175009 A	30.07.1991	JP2951982 B2	20.09.1999
JP60-066712 A	16.04.1985	JP3052997 B	13.08.1991
JP2-286308 A	26.11.1990	none	
GB1299242 A	13.12.1972	BE747906 A	31.08.1970
		DE2015399 A	29.10.1970
		FR2038183 A	08.01.1971
US5530989 A	02.07.1996	WO9619325 A1	27.06.1996
		CA2206424 A1	27.06.1996
		EP0799114 A1	08.10.1997
		JP10511048 T	27.10.1998
		DE69505422 D1	19.11.1998
		ES2125059 T3	16.02.1999
		DE69505422 T2	04.03.1999
JP2001342284 A	11.12.2001	none	
US5395580 A	07.03.1995	EP0446411 A2	18.09.1991
		JP3-262750 A	22.11.1991
		DE69029651 D1	20.02.1997
		DE69029651 T2	04.09.1997
US5288442 A	22.02.1994	EP0526353 A1	03.02.1993
		FR2679821 A1	05.02.1993
		AT129961T	15.11.1995
		DE69205912 D1	14.12.1995
JP2-257909 A	18.10.1990	none	

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2005/001571

A. 主题的分类

IPC⁷: C08G18/00, C08L75/00, B29C39/10

按照国际专利分类表(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)

IPC⁷: C08G18, C08L75, B29C39, B29C67, B32B27,

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.

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	JP6-218738 A (TOYO RUBBER IND CO LTD), 权利要求 1 09. 8 月 1994 (09. 08.1994)	1, 8, 9
A	JP3-175009 A (TOYO RUBBER CHEM IND CO) 30. 7 月 1991 (30.07.1991)	1, 8, 9
A	JP60-066712 A (NHK SPRING CO LTD) 16. 4 月 1985 (16.04.1985)	1, 8, 9
A	JP2-286308 A (ALOCA CO LTD) 26. 11 月 1990 (26.11.1990)	1, 8, 9
A	GB1299242 A (UNIVERSAL OIL PROD CO) 13.12 月 1972(13.12.1972)	1-10

☒ 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

“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

“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

22. 12 月 2005 (22.12.2005)

国际检索报告邮寄日期

19. 1 月 2006 (19. 01. 2006)

中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN)

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

国际申请号
PCT/CN2005/001571

C(续). 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	US 5530989 A (DOW CHEM CO) 02. 7 月 1996(02.07.1996)	1
A	JP2001-342284 A (BRIDGESTONE CORP) 11.12 月 2001 (11.12.2001)	1
A	US 5395580 A (KASAI KOGYO KK) 07. 3 月 1995 (07.03.1995)	1
A	US5288442 A(SKIS ROSSIGNOL SA) 22. 2 月 1994 (22.02.1994)	1-9
A	JP2-257909 A (AISIN SEIKI KK) 18.10 月 1990(18.10.1990)	1-9

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2005/001571

检索报告中引用的 专利文件	公布日期	同族专利	公布日期
JP6-218738 A	09. 08.1994	无	
JP3-175009 A	30.07.1991	JP2951982 B2	20.09.1999
JP60-066712 A	16.04.1985	JP3052997 B	13.08.1991
JP2-286308 A	26.11.1990	无	
GB1299242 A	13.12.1972	BE747906 A	31.08.1970
		DE2015399 A	29.10.1970
		FR2038183 A	08.01.1971
US5530989 A	02.07.1996	WO9619325 A1	27.06.1996
		CA2206424 A1	27.06.1996
		EP0799114 A1	08.10.1997
		JP10511048 T	27.10.1998
		DE69505422 D1	19.11.1998
		ES2125059 T3	16.02.1999
		DE69505422 T2	04.03.1999
JP2001342284 A	11.12.2001	无	
US5395580 A	07.03.1995	EP0446411 A2	18.09.1991
		JP3-262750 A	22.11.1991
		DE69029651 D1	20.02.1997
		DE69029651 T2	04.09.1997
US5288442 A	22.02.1994	EP0526353 A1	03.02.1993
		FR2679821 A1	05.02.1993
		AT129961T	15.11.1995
		DE69205912 D1	14.12.1995
JP2-257909 A	18.10.1990	无	