(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 101541866 B
(45)授权公告日 2011.08.24

(21)申请号 200780043457.9

(22)申请日 2007.09.20

(30)优先权数据
06121149.6 2006.09.22 EP

(85)PCT申请进入国家阶段日
2009.05.22

(86)PCT申请的申请数据
PCT/EP2007/059994 2007.09.20

(87)PCT申请的公布数据
WO2008/034884 EN 2008.03.27

(73)专利权人 陶氏环球技术有限责任公司
地址 美国密歇根州

(72)发明人 莫里齐奥·博塔齐

(74)专利代理机构 北京市柳沈律师事务所 11105
代理人 吴培善

(51)Int.Cl.
C08J 9/00(2006.01)
C08J 9/12(2006.01)

(56)对比文件
US 5464880 A,1995.11.07,说明书全文.
CN 1121091 A,1996.04.24,说明书全文.
WO 9804606 A1,1998.02.05,说明书全文.
CN 1274375 A,2000.11.22,说明书全文.
WO 2004081075 A1,2004.09.23,说明书全文.

审查员 石浩

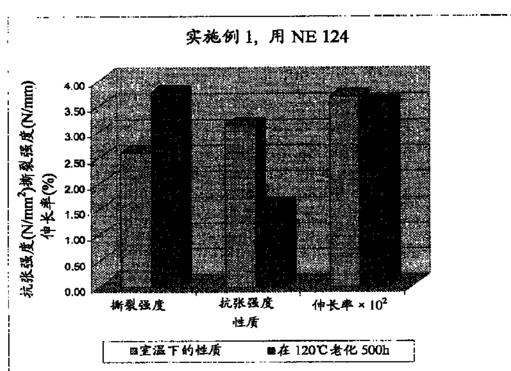
权利要求书 2 页 说明书 13 页 附图 2 页

(54)发明名称

连皮聚氨酯泡沫制品

(57)摘要

一种包括连皮聚氨酯泡沫元件的制品,所述连皮聚氨酯泡沫元件由包含至少一种多异氰酸酯、至少一种多元醇和至少一种氨基甲酸酯发泡剂的反应混合物在单个注塑步骤中形成的,其中所述聚氨酯泡沫元件包括至少两个不同厚度的部分。本发明还提供制备该制品的方法。



1. 一种包括连皮聚氨酯泡沫元件的制品，所述连皮聚氨酯泡沫元件是由包含以下物质的反应混合物在单个注塑步骤中形成的：

a) 至少一种多异氰酸酯；

b) 至少一种多元醇；和

c) 至少一种氨基甲酸酯发泡剂，以及

其中所述聚氨酯泡沫元件包括至少两个部分，第一部分具有第一表面硬度且第二部分具有不同的第二表面硬度，以及其中所述第一部分的 Asker C 硬度小于 60。

2. 权利要求 1 所述的制品，其中所述第二部分的 Asker C 硬度大于 60。

3. 权利要求 1 或 2 所述的制品，其中所述第一部分的 Asker C 硬度小于 55。

4. 权利要求 3 所述的制品，其中所述第二部分的 Asker C 硬度大于 65。

5. 权利要求 3 所述的制品，其中所述泡沫元件具有体积，其中所述聚氨酯泡沫的第一部分占所述泡沫元件总体积的至少 25%，且所述聚氨酯泡沫的第二部分占所述泡沫元件总体积的至少 10%。

6. 一种包括连皮聚氨酯泡沫元件的制品，所述连皮聚氨酯泡沫元件是由包含以下物质的反应混合物在单个注塑步骤中形成的：

a) 至少一种多异氰酸酯；

b) 至少一种多元醇；和

c) 至少一种氨基甲酸酯发泡剂，以及

其中所述聚氨酯泡沫元件包括具有第一厚度的第一部分和具有不同的第二厚度的第二部分，其中所述第一部分在整个第一厚度范围的平均密度小于 500g/l 及所述第二部分在整个第二厚度范围的平均密度大于 600g/l。

7. 一种包括连皮聚氨酯泡沫元件的制品，所述连皮聚氨酯泡沫元件是由包含以下物质的反应混合物在单个注塑步骤中形成的：

a) 至少一种多异氰酸酯；

b) 至少一种多元醇；和

c) 至少一种氨基甲酸酯发泡剂，以及

其中所述聚氨酯泡沫元件包括具有第一厚度的第一部分和具有不同的第二厚度的第二部分，其中所述第一部分的厚度大于 15mm 及所述第二部分的厚度小于 2mm。

8. 一种包括连皮聚氨酯泡沫元件的制品，所述连皮聚氨酯泡沫元件是由包含以下物质的反应混合物在单个注塑步骤中形成的：

a) 至少一种多异氰酸酯；

b) 至少一种多元醇；和

c) 至少一种氨基甲酸酯发泡剂，

其中所述聚氨酯泡沫元件包括至少两个部分，第一部分具有第一表面硬度且第二部分具有第二表面硬度，其中所述第一表面硬度与所述第二表面硬度显著不同。

9. 权利要求 8 所述的制品，其中所述第一部分的表面硬度和所述第二部分的表面硬度的差异为至少 10，以 Asker C 硬度计。

10. 权利要求 8 所述的制品，其中所述反应混合物还包含至少一种增链剂。

11. 权利要求 8 所述的制品，其中所述制品还包括刚性基底和模内涂层中的至少一个。

12. 权利要求 8 所述的制品，其中所述反应混合物还包含至少一种催化剂。

13. 权利要求 8 所述的制品，其中所述多元醇为聚醚多元醇。

14. 权利要求 8 所述的制品，其中所述多异氰酸酯为芳族多官能异氰酸酯。

15. 制备具有连皮聚氨酯泡沫元件的制品的方法，其中所述泡沫元件具有不同硬度的区域，所述连皮聚氨酯泡沫元件是通过在单个注塑步骤中将反应混合物注入密闭的模腔中形成的，其中所述反应混合物包括 ：

a) 至少一种多异氰酸酯 ；

b) 至少一种多元醇 ；和

c) 至少一种氨基甲酸酯发泡剂 ；以及

其中所述模腔具有不同厚度的区域，从而所述泡沫元件具有与所述不同厚度的区域对应的不同硬度的区域。

16. 权利要求 15 所述的方法，其中所得不同硬度的区域之一具有小于 60 的 Asker C 硬度，另一区域具有大于 60 的 Asker C 硬度。

17. 权利要求 15 或 16 所述的方法，其包括在注入反应混合物之前在模具内表面上提供至少一层模内涂层的步骤。

18. 权利要求 17 所述的方法，其包括提供刚性基底的步骤。

19. 权利要求 17 所述的方法，其中所述反应混合物还包含增链剂。

20. 权利要求 1-14 任一项所述的制品，其中所述制品是汽车内部零件。

连皮聚氨酯泡沫制品

[0001]　本发明涉及新型连皮聚氨酯泡沫(integral skin polyurethane foam)制品和制备所述制品的方法。

[0002]　已知聚氨酯泡沫可以在密闭的模具中形成,由此得到的混配物具有发泡的内部和更加紧凑的连皮层。这种类型的连皮泡沫可以用于各种不同领域,包括汽车内部装饰。

[0003]　GB1300476 披露了一种制备连皮聚氨酯泡沫的方法,该连皮聚氨酯泡沫由聚合的多异氰酸酯、聚醚多元醇和氨基甲酸酯增链剂形成。该泡沫用于汽车中的碰撞减振垫(crashpads)、靠手和喇叭按钮。

[0004]　US3694530 披露了一种制备低密度连皮聚氨酯泡沫的方法,该聚氨酯泡沫适合制备汽车装饰如门板、遮阳板和顶部衬垫(overhead padding)。

[0005]　US5451612 披露了使用碳酸盐或碳酸氢盐源作为发泡剂形成的连皮聚氨酯。该聚氨酯通常用于制备诸如靠手和仪表板的产品。

[0006]　这些连皮聚氨酯通常用于制备整个部件的厚度或硬度基本相同的部件。这些聚氨酯不适合在单个模制步骤中制备各区域厚度显著不同的部件,因为在注射时反应物的流动性质使得其在形成聚氨酯之前不会流过模具。

[0007]　特别在汽车工业中,当需要不同厚度的部件时,所述部件通常由 PVC 或热塑性聚烯烃(TPO)制成的塑料覆盖料(coverstock)形成,其中一个或多个聚氨酯柔性泡沫元件后发泡(backfoam)到其上,从而将它们与覆盖料粘着并给该部件提供“触摸柔软”的感觉。

[0008]　该方法的缺点是需要几步不同的处理步骤来制备不同的层。另一缺点是该不同的层通常由不同的聚合物材料制成,当回收该部件时引起问题。

[0009]　希望提供泡沫前体,该前体能够在密闭模具中形成具有不同厚度和硬度的连皮聚氨酯泡沫,并且还具有足够的持久性。

[0010]　EP915922 披露了一种制备连皮聚氨酯泡沫的方法,该方法使用由二氧化碳和烷醇胺接触形成的氨基甲酸酯加合物。在 EP915922 的实施例中使用此方法由所述聚氨酯泡沫制成的制品为方向盘。这些方向盘具有一致的硬度,而不是不同硬度。该方向盘的硬度对于在车辆的侧板和仪表板中的应用通常太高。

[0011]　在本发明的第一个方面,提供了一种包括连皮聚氨酯泡沫元件的制品,所述连皮聚氨酯泡沫元件是由包含以下物质的反应混合物在单个注塑步骤中形成的:

[0012]　a) 至少一种多异氰酸酯;

[0013]　b) 至少一种多元醇;和

[0014]　c) 至少一种氨基甲酸酯发泡剂,以及

[0015]　其中所述聚氨酯泡沫元件包括至少两个部分,第一部分具有第一表面硬度且第二部分具有不同的第二表面硬度,其中第一部分的 Asker C 硬度小于 60。优选第二部分的 Asker C 硬度大于 60。更优选,第一部分的 Asker C 硬度小于 55 且还更优选小于 50。优选第二部分的 Asker C 硬度大于 65 且更优选大于 70。

[0016]　Asker C 硬度是根据 ASTM 2240 测量的。Asker 硬度测量法比更常用的 Shore A 硬度更适合用于度量柔软聚合物的硬度。已经根据 DIN53505 测量了 Shore A 硬度值。

[0017] 本发明的制品的优势在于，它们在一些部分触觉柔软。Asker C测量法在测量仪器上采用圆表面，因而提供了柔软聚合物的“压痕硬度”的指示。

[0018] 优选所述聚氨酯泡沫的第一部分占泡沫体积的至少 25%，更优选占泡沫体积的至少 35%。优选所述聚氨酯泡沫的第二部分占泡沫体积的至少 10%，且更优选占泡沫体积的至少 25%。

[0019] 在本发明的第二个方面，提供了一种包括连皮聚氨酯泡沫元件的制品，所述连皮聚氨酯泡沫元件是由包含以下物质的反应混合物在单个注塑步骤中形成的：

[0020] a) 至少一种多异氰酸酯；

[0021] b) 至少一种多元醇；和

[0022] c) 至少一种氨基甲酸酯发泡剂，以及

[0023] 其中所述聚氨酯泡沫元件包括具有第一厚度的第一部分和具有不同的第二厚度的第二部分，其中所述第一部分在整个第一厚度范围的平均密度小于 500g/l，所述第二部分在整个第二厚度范围的平均密度大于 600g/l。该密度是根据 DIN53479-76 测量的。

[0024] 在本发明的第三个方面，提供了一种包括连皮聚氨酯泡沫元件的制品，所述连皮聚氨酯泡沫元件是由包含以下物质的反应混合物在单个注塑步骤中形成的：

[0025] a) 至少一种多异氰酸酯；

[0026] b) 至少一种多元醇；和

[0027] c) 至少一种氨基甲酸酯发泡剂，以及

[0028] 其中所述聚氨酯泡沫元件包括至少两个部分，具有第一厚度的第一部分和具有不同的第二厚度的第二部分，其中所述第一部分的厚度大于 15mm 及所述第二部分的厚度小于 2mm。

[0029] 在本发明的第四个方面，提供了一种包括连皮聚氨酯泡沫元件的制品，所述连皮聚氨酯泡沫元件是由包含以下物质的反应混合物在单个注塑步骤中形成的：

[0030] a) 至少一种多异氰酸酯；

[0031] b) 至少一种多元醇；和

[0032] c) 至少一种氨基甲酸酯发泡剂，以及

[0033] 其中所述聚氨酯泡沫元件包括至少两个部分，第一部分具有第一表面硬度且第二部分具有第二表面硬度，其中所述第一表面硬度与所述第二表面硬度显著不同。优选所述第一部分的表面硬度和所述第二部分的表面硬度的差异为至少 10，更优选为至少 15，以 Asker C 硬度计。

[0034] 在优选实施方式中，聚氨酯泡沫具有本发明第一至第四个方面的特征中的大于一个的特征。

[0035] 根据本发明的应用，一个部分 (a portion) 在整个该部分中具有基本上相同的硬度、密度和 / 或厚度。“基本上相同的”意味着硬度、密度和厚度之一的所有测量中彼此的差异在 10%以内，优选在 5%以内，更优选在 2%以内。

[0036] 本发明可以用于制造不同类型的制品，例如汽车内部零件应用，如门板、侧板、控制板 (console)、支柱、舱门式轿车的行李架和仪表板，以及非汽车应用如家俱，包括椅子。

[0037] 所述制品通常是基本上为板形式的制品，其中对其成形使得制品在一个方向上的尺寸明显小于其他方向。此较小的尺寸在本文称为厚度。不意指单词“板”应限于大体上

平坦的物体。板还可以是具有不同元件的物体，每个元件中的一个尺寸比其他两个尺寸小得多。对于每个元件，该尺寸并不需要相同。例如，当该制品为椅子时，椅子的座和椅背可以在单个模制步骤中形成，其中座构成一个元件，椅背构成另一个元件。此时，厚度为座的从顶面到底面的距离和椅背的从前面到后面的距离。

[0038] 优选该制品还包括刚性基底和模内涂层中的至少一个。

[0039] 在本发明的另一方面，提供了一种制备具有连皮聚氨酯泡沫元件的制品的方法，其中所述泡沫元件具有硬度不同的区域，所述连皮聚氨酯泡沫元件是通过在单个注塑步骤中将反应混合物注入密闭的模腔中形成的，其中所述反应混合物包括 ：

[0040] a) 至少一种多异氰酸酯 ；

[0041] b) 至少一种多元醇 ；和

[0042] c) 至少一种氨基甲酸酯发泡剂 ；

[0043] 其中所述模腔具有不同厚度的区域，从而所述泡沫元件具有与所述不同厚度的区域对应的不同硬度的区域。

[0044] 所得不同硬度的区域之一优选具有小于 60，更优选小于 55 的 Asker C 硬度。适宜地，另一区域具有大于 60，优选大于 65 的 Asker C 硬度。还优选一个区域的硬度与另一区域的硬度相差至少 10，更优选至少 15，以 AskerC 硬度计。

[0045] 所述方法优选包括在注入反应混合物之前，在模具的内表面上提供至少一层模内涂层的步骤。

[0046] 所述方法还优选包括提供刚性基底的额外步骤。合适的基底可以包括具有足够刚度 (stiffness) 的任何材料以给产品提供所需要的刚度。本领域技术人员将知道如何为泡沫提供刚性基底。可以在形成泡沫元件之前将该刚性基底插入模具中，或者可以在成型之后将该刚性基底附着至泡沫元件。本发明的聚氨酯配制物相对于可以使用的刚性基底来说是特别柔软的。一种特别合适的基底是低密度增强的反应注塑的聚氨酯基底，这是因为它可以在单个步骤中与聚氨酯泡沫一起回收。

[0047] 在本发明的另一方面，提供了聚氨酯组合物，其中反应混合物包括氨基甲酸酯发泡剂、水、催化剂和增链剂。这种类型的聚氨酯组合物可用于制备本发明的制品。

[0048] 以前认为不可能采用单个注塑步骤来制备元件中具有硬度不同的区域的连皮聚氨酯泡沫元件。硬度的差异，还有部件的密度差异是由于模腔的厚度不同且由此得到的模型的厚度不同引起的。通常，在将标准聚氨酯泡沫配制物注入具有不同厚度的模腔时，当反应混合物从模具的窄小部分流向宽敞部分时出现问题，或反之亦然。厚度的变化导致反应混合物中的湍动，由此在模具表面产生气泡。这导致得到的部件的表面有瑕疵，因此不适合使用。

[0049] 此外，由于模具厚度的变化，通常在聚氨酯成型限制流动之前难以将反应混合物注入到整个模具中。为了获得在整个模具的完全注入，将需要高压注射工具。这又增加了反应混合物中的湍动，导致在部件表面形成气泡。

[0050] 现已发现，在使用氨基甲酸酯发泡剂时，可以在单个模制步骤中形成具有不同厚度并由此具有不同硬度，而同时具有优异的表面性质的泡沫部件。使用氨基甲酸酯发泡剂还允许采用较慢的注射时间，因此消除了对注射反应混合物的昂贵机器的需要。

[0051] 能够在单个模制步骤中制备具有不同硬度的部件的优点是减少了生产如小汽车

门板中所需要的步骤数目。加工步骤数目的减少带来显著的成本节省，这是因为可以更快地进行部件生产并且需要较少的分开的模制设备的组。

[0052]　在聚氨酯泡沫反应方法中，任何释放二氧化碳的氨基甲酸酯加合物都是合适的。优选地，使用的氨基甲酸酯加合物是胺和二氧化碳的反应产物。合适的氨基甲酸酯加合物包括 EP915922，US6346559，US6326412，DE10000494 和 US5760098 披露的那些。

[0053]　特别优选的是氨基甲酸酯加合物的热分解温度为至少 60℃，优选至少 75℃，且至多约 130℃。低于该温度时的分解对于加合物的处理不实用。分解温度高于此温度的发泡剂在制备聚氨酯聚合物时价值有限，因为在聚合物制备中产生的反应放热和用于使加合物分解的温度不会比 130℃高许多。

[0054]　所述组合物优选包括，基于组分 (a) 和 (b) 的总重量，5 ～ 95wt％的组分 (a) 和 95 ～ 5wt％的组分 (b)。有利地，氨基甲酸酯发泡剂存在的量优选为 2.5 ～ 8.5wt％，更优选为 3.5 ～ 7.5wt％，还更优选为 4.5 ～ 5.5wt％。

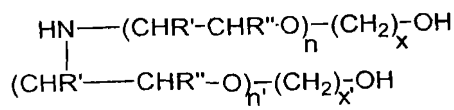
[0055]　在优选实施方式中，氨基甲酸酯加合物可以通过将二氧化碳和烷醇胺接触而获得，该烷醇胺是每分子含有一个或两个醚部分的物质。使用该烷醇胺提供：首先，在室温下为液体的加合物；其次，具有便于制造聚氨酯聚合物的粘度的加合物；第三，能够释放高有效量二氧化碳的加合物。

[0056]　该烷醇胺可以为仲胺但优选为伯胺。伯胺在氨基甲酸酯的形成方面表现出更大的反应性。当该烷醇胺为伯胺时，其特征在于具有以下通式：

[0057]　$H_2N\text{-}(CHR'\ \ \text{-}CHR''\ \ O)_n\text{-}(CH_2)_x\text{-}OH$

[0058]　当该烷醇胺为仲胺时，其特征在于具有以下通式：

[0059]



[0060]　其中 R′ 独立地为氢、甲基或乙基；R″ 独立地为氢、甲基或乙基；整数 n 或 n′ 为 1 或 2，条件是 n 和 n′ 之和小于 3；整数 x 或 x′ 为 1-4 的整数。示例性的合适的和优选的烷醇胺是伯胺 2-(2- 氨基乙氧基）乙烷或 2-(2-(2- 氨基乙氧基）乙氧基）乙醇。

[0061]　上述组合物的液体介质组分可以是在环境温度下为液体的疏质子物质或优选为质子物质。术语“环境温度”通常理解为室温，即 25℃。示例性的质子物质包括液体二元醇或三元醇或者特别为聚氧化烯二元醇或三元醇，包括（聚氧）乙烯、（聚氧）丙烯或（聚氧）丁烯类的物质。有利地，为了提供最终使用价值，该二元醇或三元醇物质相当于在聚氨酯聚合物的制造中通常使用的反应物。在本发明中，发现特别有价值的质子介质是低分子量的（聚氧）乙烯、（聚氧）丙烯或（聚氧）丁烯类三元醇，尤其是二元醇。术语低分子量理解为分子量有利地小于 1000，优选小于 600，更优选为 400 或以下。适合用作质子介质的物质包括乙二醇、1，2- 或 1，3- 丙二醇、1，5- 戊二醇、1，6- 己二醇、甘油、三羟甲基丙烷，其中优选的物质包括乙二醇，丙二醇，一缩二丙二醇、1，2- 或 1，3- 或 1，4- 丁二醇。同样适合的质子介质为分子量小于 1000 的上述物质的氧化乙烯、氧化丙烯或氧化丁烯加合物。

[0062]　优选的氨基甲酸酯加合物是通过有利地在非水介质中使二氧化碳和上述烷醇胺接触而制备的。该非水液体介质如上所述。术语“非水”是指基本上没有水存在。在介质含有残留水含量时，该含量应不超过 0.5wt％，且优选应小于 0.2wt％。所述烷醇胺和介质

存在的重量份数之比有利地为 5 ∶ 95 至 95 ∶ 5。烷醇胺存在的比率优选为 15 ∶ 85 至 85 ∶ 15,更优选为 25 ∶ 75 至 75 ∶ 25,还更优选为 45 ∶ 55 至 55 ∶ 45。如果存在的烷醇胺量超出该比例,则得到的氨基甲酸酯产物的粘度可能不合适地变高。已经发现在质子介质存在下制备氨基甲酸酯有助于提高烷醇胺的转化率,得到较高产率的氨基甲酸酯。

[0063] 二氧化碳和烷醇胺的接触过程优选在大体上为环境温度和压力的条件下进行,其中将二氧化碳以受控的速率引入,其量足以实现烷醇胺至氨基甲酸酯的充分完全的转化。氨基甲酸酯的形成通常为放热反应;温度上升的程度受到二氧化碳的受控添加速率和任选的反应容器的冷却制约。虽然使用环境温度和压力下的气体二氧化碳十分方便,但如果有可利用的合适的高压反应器,则也预期可以使用液化二氧化碳。与来源无关,二氧化碳的水含量有利地不超过 0.2wt%,且优选不超过 0.1wt%。

[0064] 本发明的多元醇组分合适地为至少一种聚酯多元醇或聚醚多元醇。进一步优选使用聚醚多元醇,更优选使用每分子具有 2 ～ 4 个羟基,优选 2 ～ 3 个羟基,且平均羟基当量重量为 500 ～ 5000,优选为 1000 ～ 4000 的聚醚多元醇。

[0065] 优选多元醇的羟值为 25 ～ 40,更优选为 25 ～ 35,且最优选为 25 ～ 30。任选地和有利地,该聚醚多元醇还可以具有,基于多元醇总羟基含量,至少 50%,优选至少 75%,且更优选至少 85%的伯羟基含量 (primary hydroxylcontent)。通常,该聚醚多元醇可以如下获得:将含活性氢的引发剂和一定数量的一种或多种氧化烯反应,得到所需羟基特性 (nature) 和当量重量的产物。通常,该氧化烯为 C_{2-4} 氧化烯且包括 1,4- 氧化丁烯、2,3- 氧化丁烯、氧化丙烯和氧化乙烯,优选氧化丙烯和氧化乙烯。示例性的合适的含活性氢的引发剂为多元醇、多元醇的聚醚加合物、多胺和每个分子具有多个活性氢原子的其他化合物,如美国专利 4,500,422 中描述的那些。

[0066] 制备在聚氨酯弹性体的制备方法中适合使用的聚醚多元醇的优选的引发剂包括乙二醇、丙二醇、丁二醇、甘油、1,1,1- 三羟甲基丙烷、1,1,1- 三羟甲基乙烷、α - 甲基糖苷、C_{2-8} 亚烷基二胺如乙二胺和己二胺,和它们的混合物。尤其优选的是二醇引发剂或该二醇和甘油的烷氧基化加合物。在通过本发明的方法制造聚氨酯弹性体中使用的示例性的可购买的且优选的聚醚多元醇是通过商标″ VORANOL″识别的那些聚醚多元醇,并包括由 DowChemical Company 出售的标明为 VORANOL EP 1900 和 VORANOL CP 6001 的产品。

[0067] 还进一步优选使用多元醇的混合物。特别优选的是该混合物包含至少一种三元醇和至少一种二元醇。

[0068] 除了本申请上面描述的多元醇之外,可以在制备聚氨酯弹性体的方法中存在的其他合适的多元醇包括基于聚醚多元醇的所谓聚合物多元醇,如美国专利 4,394,491 中描述的那些。其中有用的聚合物多元醇包括乙烯基聚合物(特别是苯乙烯 / 丙烯腈共聚物)在连续聚醚多元醇相中的分散体。还有用的是所谓的多异氰酸酯加聚 (PIPA) 多元醇(聚脲 - 聚氨酯颗粒在多元醇中的分散体)和聚脲在多元醇中的分散体如 PHD 多元醇。例如,在美国专利 4,390,645、4,463,107、4,148,840 和 4,574,137 中描述了这种乙烯基类型的共聚物多元醇。进一步对于上述聚醚多元醇和共聚物多元醇,还可以使用通常与坚硬的刚性聚氨酯泡沫的制造有关的上述聚醚和聚酯多元醇的混合物。一般与刚性聚氨酯泡沫的制造有关的多元醇的特征为,平均官能度为 2 ～ 8,优选为 3 ～ 8,因为它们的平均羟基当量重量为 50 ～ 200。

[0069] 例如，合适的聚酯多元醇可以由二羧酸和多官能醇制备，所述二羧酸优选为在亚烷基中具有 2 ～ 12 个碳原子的脂族二羧酸，所述多官能醇优选为二元醇。例如，这些酸包括脂族二羧酸如戊二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、十一烷二酸、十二烷二酸，并且优选琥珀酸和己二酸；环脂族二羧酸如 1,3- 和 1,4- 环己烷二羧酸；和芳族二羧酸如邻苯二甲酸和对苯二甲酸。二官能醇和多官能醇，特别是二官能醇的实例为：乙二醇、一缩二乙二醇、丙二醇、一缩二丙二醇、1,3- 丙二醇、1,10- 癸二酸、甘油、三羟甲基丙烷，并且优选 1,4- 丁二醇和 1,6- 己二醇。

[0070] 用于本发明的合适的多异氰酸酯包括脂族、环脂族、芳代脂族及优选芳族多官能异氰酸酯。

[0071] 具体的实例为：亚烷基部分中具有 4-12 个碳原子的亚烷基二异氰酸酯，例如十二烷 1,12- 二异氰酸酯、2- 乙基四亚甲基 1,4- 二异氰酸酯、2- 甲基五亚甲基 1,5- 二异氰酸酯、四亚甲基 1,4- 二异氰酸酯且优选六亚甲基 1,6- 二异氰酸酯；脂环族二异氰酸酯如环己烷 1,3- 和 1,4- 二异氰酸酯以及还有这些异构体的任意混合物，1- 异氰酸根合 -3,3,5- 三甲基 -5- 异氰酸根合甲基环己烷（异氟尔酮二异氰酸酯），六氢甲代亚苯基 2,4- 和 2,6- 二异氰酸酯以及还有相应的异构体混合物，二环己基甲烷 4,4′ -、2,2′ - 和 2,4′ - 二异氰酸酯以及还有相应的异构体混合物，以及优选芳族二异氰酸酯和多异氰酸酯，如甲代亚苯基 2,4- 和 2,6- 二异氰酸酯及相应的异构体混合物，二苯基甲烷 4,4′ -、2,4′ - 和 2,2′ - 二异氰酸酯及相应的异构体混合物，二苯基甲烷 4,4′ - 和 2,4′ - 二异氰酸酯的混合物，多苯基多亚甲基多异氰酸酯，二苯基甲烷 4,4′ -、2,4′ - 和 2,2′ - 二异氰酸酯的混合物，多苯基多亚甲基多异氰酸酯（原料 MDI）及原料 MDI 和甲代亚苯基二异氰酸酯的混合物。可以单独或以它们的混合物的形式使用所述有机二异氰酸酯和多异氰酸酯。

[0072] 在一种优选实施方式中，使用聚氨酯预聚物。该预聚物由选自胺、醇和异氰酸酯的多官能化合物，至少一种聚氨酯和至少一种多元醇或多胺的反应形成的。优选该预聚物基于芳族多异氰酸酯，如 MDI 或 TDI。

[0073] 当制备连皮泡沫时，多异氰酸酯通常的异氰酸酯含量为 25 ～ 35wt％。然而，申请人惊讶地发现，在本发明中，当使用较低的异氰酸酯含量时，形成了出色的产物。优选使用的异氰酸酯含量为 19 ～ 25wt％，更优选为 20 ～ 23wt％。

[0074] 一种优选使用的多异氰酸酯组分为氨基甲酸酯 - 改性的多异氰酸酯，特别是氨基甲酸酯 - 改性的芳族多异氰酸酯。优选的氨基甲酸酯 - 改性的芳族多异氰酸酯是通过过量的甲苯二异氰酸酯或优选亚甲基二苯基异氰酸酯和多元醇（为聚酯多元醇或优选聚醚多元醇，尤其是二元醇或三元醇）反应而获得的那些。申请人发现通过与低分子量二醇或高分子量多元醇反应而改性的亚甲基二苯基异氰酸酯同样适合于本发明。术语“高分子量”是指分子量为 1000 或更高的多元醇。制备该氨基甲酸酯 - 改性的多异氰酸酯的方法很好地记载在公开文献中，在本申请中不进行更多的描述。

[0075] 当制备本发明的聚氨酯聚合物时，使用一定量的多异氰酸酯以使异氰酸酯反应指数有利地为 80 ～ 120，优选为 90 ～ 110，更优选为 95 ～ 105。术语“异氰酸酯指数”理解为，当指数为 100 时，对于存在于多元醇（或者能够与所述多异氰酸酯反应的其他带有活性氢原子的物质）的每一个与异氰酸酯反应的氢原子，存在 1 当量异氰酸酯。

[0076] 当制备本申请公开的聚氨酯弹性体时，任选并有利地使用聚醚多元醇或聚酯多元

醇与增链剂的混合物。增链剂的存在对于提供所得泡沫的所需物理性质，尤其是硬度是有用的。增链剂有利的用量，基于聚醚多元醇和增链剂的总重量，为小于 6wt％，优选为 2 ～ 4wt％。

[0077]　所述增链剂的特征在于，它是与异氰酸酯反应的物质，特别是当量重量小于或等于 150，优选小于或等于 100 的与有机双官能异氰酸酯反应的物质。合适的增链剂的代表包括多元醇，脂族二胺（包括聚氧化烯二胺，芳族二胺）及其混合物。优选的增链剂是二羟基化合物，特别是二醇。说明性的合适的增链剂包括 1,2- 乙二醇、1,3- 丙二醇、1,5- 戊二醇、1,6- 已二醇、1,2- 丙二醇、1,3- 丁二醇、1,4- 丁二醇、1,6- 已二醇、1,4- 环已二醇、1,4- 环已烷二甲醇、乙二胺、1,4- 丁二胺和 1,6- 已二胺。也可以使用诸如乙氧基化氢醌的化合物作为增链剂。上述增链剂可以单独使用或者与其他化合物组合或混合使用，该其他化合物包括一缩二乙二醇、一缩二丙二醇、二缩三丙二醇、乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺和 N- 甲基二乙醇胺，N- 乙基二乙醇胺，以及通过脂族羧酸和诸如上述例示的脂族二元醇或三元醇，采用每摩尔二元醇／三元醇 0.01 ～ 1.08 摩尔酸的比例进行酯化反应获得的加合物。虽然在制备聚氨酯弹性体的方法中可以使用上述例示的任何增链剂，但特别优选单独或以混合物的形式使用 1,4- 丁二醇、1,6- 已二醇、戊二醇、1,4- 环已二醇、乙二醇、二羟基乙氧基苯、乙氧基化氢醌、甘油和一缩二乙二醇。特别优选 1,2- 乙二醇作为增链剂。当制备 RIM- 型聚氨酯泡沫产物时，可以任选存在交联剂，该交联剂是具有大于 2，且优选为 3 个或更多个与异氰酸酯反应的氢官能度的物质，例如甘油。

[0078]　在反应混合物中，优选使用至少一种催化剂。可以使用适合制备聚氨酯的任何催化剂，包括自由基或非自由基催化剂。

[0079]　合适的催化剂包括已知的聚氨酯催化剂，如美国专利 5,817,860 的第六栏中描述的。

[0080]　这种催化剂包括锡、锌、铋、铁和汞的盐和螯合物，以及叔胺化合物。有机锡催化剂例如辛酸亚锡、油酸亚锡、氯化锡、二月桂酸二甲基锡和二月桂酸二丁基锡是优选的金属催化剂。合适的叔胺催化剂包括三亚乙基二胺（其可以以 33wt％的溶液购得），三甲基胺，三乙基胺，N- 甲基吗啉，N- 乙基吗啉，N- 椰油基 - 吗啉，1- 甲基 -4- 二甲基氨基乙基哌嗪，3- 甲氧基 -N- 二甲基丙基胺，N，N- 二甲基 -N′，N′ - 甲基异丙基丙二胺，N，N′ - 二乙基氨基丙胺，N，N- 二甲基苄胺，N，N- 二甲基乙醇胺，N，N- 二甲基哌嗪，1,4- 二偶氮二环 [2，2,2] 辛烷，二（二甲基氨基乙基）醚，二 (2- 二甲基氨基乙基）醚，吗啉，N，N- 二吗啉二乙基醚，N，N- 二甲基环已胺，4,4′ -（氧基二 -2,1- 乙烷二基）二亚甲基二胺和五亚甲基二胺。所述催化剂便于溶解或分散在与异氰酸酯反应的组分或异氰酸酯组分中。

[0081]　选择催化剂的量以提供所需的反应速率。在大部分应用中需要足够的催化剂以提供 15 ～ 50 秒、优选 25 ～ 40 秒，更优选 28 ～ 35 秒的胶凝时间（根据下面描述的测试）。

[0082]　在本发明的实践中可以使用经典的（挥发性）催化剂，但特别优选使用非挥发性催化剂，如 WO2004/081075 中描述的那些。非挥发性氨基甲酸酯催化剂应理解为能够促进异氰酸酯和多元醇反应形成氨基甲酸酯的物质，其中所述该催化剂由于带有异氰酸酯反应性部分，最后结合并固定到所得的氨基甲酸酯聚合物中。非挥发性氨基甲酸酯催化剂优选为具有反应性部分羟基、伯胺基团或仲胺基团的反应性胺催化剂，优选叔胺催化剂，或者三元醇。

[0083] 优选的本发明的非挥发性胺催化剂是具有作为反应性部分的胺基团的叔胺催化剂的那些物质。示例性的合适的带有羟基的反应性胺催化剂包括 :N,N,N′ - 三甲基 -N- 羟乙基 - 二氨基乙基醚，可作为 JEFFCAT ZF-10 购得 ;N，N- 二 (3- 二甲基氨基丙基)-N- 异丙醇胺，可作为 JEFFCAT ZR-50 购得 ;N-(3- 二甲基氨基丙基)-N，N- 二异丙醇胺，可作为 JEFFCAT DPA 可作为 ;N,N- 二甲基乙醇胺，可作为 JEFFCAT DMEA 购得 ;2-(2- 二甲基氨基乙氧基) 乙醇，可作为 JEFFCAT ZR-70 购得 ;所有这些物质均得自 Huntsman Corp.。

[0084] 其他合适的带有羟基的反应性胺催化剂为公开的专利申请 US2002/0025989 的 17 和 18 栏中提到的那些。说明性的带有氨基的反应性胺催化剂包括 3- 二甲基氨基丙基脲和 3- 二甲基氨基丙基胺及其加合物。示例性的可购买的认为具有胺反应性部分的胺催化剂包括以下专卖产品 :购自 Air Products 的 DABCO NE200 和 DABCO NE1060 ;购自 Tosoh Corporation 的 TOYOCAT RX20，TOYOCAT RX21 和 TOYOCAT RX30。为了制备聚氨酯泡沫，非挥发性胺催化剂以有效量存在。该量将取决于存在的材料和反应物的性质和反应性，但通常以 100 重量份多元醇计为 0.01 ～ 3 重量份，优选为 0.1 ～ 2.5 重量份，更优选为 0.2 ～ 2 重量份。

[0085] 特别优选的催化剂包括二偶氮二环 [2,2,2] 辛烷，如 Dabco 33 LB 和 Teda(33%，在 MEG 中) ;二羧酸二辛基锡，购自 Crompton 的 Fomrez UL 38 ;二乙醇胺 ;改性二甲基氨基丙基胺的反应性共混物，如 Tosoh 的 Toyocat RX20 ;二 (N,N- 二甲基氨基) 乙氧基) 乙醇，购自 Air Products 的 Polycat 15 ;以及位阻酚购自 GE 的 Niax EF 708。

[0086] 为了补充氨基甲酸酯加合物提供的发泡效果，可以任选存在本领域技术人员已知的其他物理和化学发泡剂。然而，当使用其他发泡剂时，优选它们补偿非常小部分的发泡效果。优选不存在其他发泡剂。

[0087] 当使用其他发泡剂时，优选用量为小于 3wt%。

[0088] 正如本申请上面提到的，在二氧化碳存在下制备聚氨酯弹性体聚合物，该二氧化碳通过发泡剂氨基甲酸酯的热分解产生。除了氨基甲酸酯之外，还可以存在其他发泡手段，包括水、脂族或脂环族 C_{3-8} 烷烃，或不含氯的卤化烷烃，或其混合物。在存在时，水通常的用量为 0.05 ～ 2wt%，优选为 0.1 ～ 1.5wt%，更优选为 0.1 ～ 0.3wt%，基于多元醇和存在的任选的增链剂的总重量。示例性的合适的脂族或脂环族 C_3-C_8 烷烃包括丁烷、正戊烷、异戊烷、己烷、环戊烷和环己烷。示例性的合适的不含氯的卤化烷烃包括二氟乙烷、三氟乙烷和四氟乙烷。

[0089] 在制备聚氨酯聚合物时任选但有利地存在的其他添加剂包括表面活性剂、有机或无机填料、颜料、阻燃剂、抗氧化剂和抗静电剂。这些添加剂的使用是本领域已知的并为此可以进行参考。

[0090] 合适的表面活性剂包括各种有机硅表面活性剂，优选聚硅氧烷和聚氧乙烯的嵌段共聚物。示例性的这类表面活性剂是以下产品 :可购自 DowCorning 的 DC-193 和 Q4-3667，及可购自 Goldschmidt 的 TEGOSTAB B4113。当存在时，表面活性剂的用量有利地占多元醇和任选的增链剂的总重量的 0.1 ～ 2%，优选 0.2 ～ 1.3%。其他合适的表面活性剂也包括含有非有机硅的表面活性剂，如聚 (氧化烯)。

[0091] 合适的颜料和填料包括例如，碳酸钙、石墨、炭黑、二氧化钛、氧化铁、氢氧化铝、硅灰石、制备的玻璃纤维 (切断的或连续的)、聚酯或其他聚合物纤维。示例性的其他有机填

料包括纤维素、木纤维和聚氨酯再研磨物(regrind)。

[0092] 将氨基甲酸酯-改性的多异氰酸酯和多元醇均匀混合的合适方法包括模塑方法，如Günter Oertel Hanser Publishes Munich ISBN 0-02-948920-2(1985)的"Polyurethanes Handbook"中描述的。例如，在美国专利4,297,444、4,218,543、4,444,910、4,530,941和4,269,945中描述了制备微孔和弹性体聚氨酯聚合物的其他合适的方法。

[0093] 本申请公开的聚氨酯弹性体优选为微孔聚氨酯弹性体。该弹性体通常通过在室温或略高的温度下将反应组分短暂地进行均匀混合并将所得的混合物注入加热的密闭模具中而制备。在反应完成后，混合物呈现模具的形状，得到预定结构的聚氨酯弹性体，然后可以将其充分固化并从模具中移出，使发生大于其预计的最终用途所允许的变形的风险最小。促进弹性体固化的合适条件包括模具温度，通常为20℃～150℃，优选为35℃～75℃，更优选为45℃～55℃。此温度一般允许在反应物均匀混合之后小于10分钟内且通常小于5分钟内从模具中移出已充分固化的弹性体。最佳固化条件将取决于具体组分，包括催化剂和用于制备弹性体的用量，以及还有制造的制品的大小和形状。

[0094] 本发明的聚氨酯前体特别适合用于形成具有不同厚度的制品。泡沫的不同厚度允许制品具有与厚度有关的不同硬度和不同密度的区域。因此，根据本发明，制品可以通过单个注塑步骤形成，其中该制品的一些部分较厚并因此触摸时较软，而其他部分较薄且触摸时较硬。例如，可以形成如下椅子，其由座部分的较厚的泡沫元件和扶手和/或椅脚的更刚硬的较薄元件组成。

[0095] 本申请公开的聚氨酯弹性体可用于制备如下制品，例如汽车内部装饰如门和顶板，和仪表板，以及非汽车应用，如椅子和其它家具物品。

[0096] 现参考以下附图描述本发明的优选实施方式，其中：

[0097] 图1-3是本发明的组合物在新制备时和老化过的撕裂强度、抗张强度和断裂伸长率的示意图；

[0098] 图4显示本发明的板的横截面，包括密度和硬度测量结果。

[0099] 提供下面的实施例说明本发明，但不意图限制其范围。所有的份数和百分数均以重量计，除非另有指出。如下确定在实施例中使用的材料：

[0100] <u>多元醇</u>

[0101] 多元醇1 氧化乙烯封端的甘油类多元醇，羟值为28，官能度为3

[0102] 多元醇2 分子量为4000，羟值为28，官能度为2

[0103] 多元醇3 甘油/山梨糖醇多元醇，羟值为32.4，官能度＞3

[0104] <u>多异氰酸酯</u>

[0105] 多元醇4 具有聚醚多元醇的MDI预聚物，NCO含量为20.1％

[0106] 多元醇5 混合有聚醚/聚酯的MDI预聚物，NCO含量为23.0％

[0107] <u>氨基甲酸酯加合物</u>

[0108] Specflex NR 556 CO2/脂族胺加合物

[0109] <u>催化剂</u>

[0110] 催化剂1 乙二醇中的33％的二偶氮二环[2,2,2]辛烷

[0111] 催化剂2 二羧酸二辛基锡，购自Crompton

[0112] 催化剂 3 二乙醇胺

[0113] 催化剂 4 位阻催化剂 (GE NIAX EF708)

[0114] 增链剂

[0115] 乙二醇 (MEG)

[0116] 一缩二乙二醇 (DEG)

[0117] 实施例根据表 1 中的加工参数制备。

[0118] 表 1

[0119]

	单位	加工参数
重量比率	Iso/Pol	0.59
异氰酸酯储罐压力	bar	2.0
多元醇储罐压力	bar	3.0
多元醇空气成核水平	%	15-18
总输出量	g/s	400
异氰酸酯储罐温度	℃	40
多元醇储罐温度	℃	40
混合头	-	Cannon FPL 14
多元醇注料器（类型）	mm	（静态）2
异氰酸酯注料器（类型）	mm	（橙型）903
异氰酸酯压力	bar	190
多元醇压力	bar	170
注射时间	s	4-6
模具温度	℃	65
脱模时间	s	30-90
脱模剂	-	ACMOS 36-4536
模内涂层	-	ISOTHAN WB 15020 黑色 ISOTHAN WB 15018 灰色

[0120] 实施例 1 和 2

[0121] 根据下表 2 中基于 wt%的量将除多异氰酸酯之外的成分混合在一起。

[0122] 表 2

[0123]

	Ex1	Ex2
多元醇 1	56.47	54.85
多元醇 2	34.90	34.90
Specflex NR 556	4	4
催化剂 3	0	0.3
催化剂 1	2	0
催化剂 2	0.03	0.05
催化剂 4	0	2.00
水	0.30	0.30
MEG	1.30	2.60
DEG	1	1
总计	100	100

[0124] 接着，将混合物与表 3 所示的具有各种不同异氰酸酯指数的多异氰酸酯混合。将得到的混合物注入模具中。然后测试得到的泡沫元件的密度（根据 DIN53479-76)、硬度(Shore A，根据 DIN 53505)、撕裂强度（根据 DIN53507)、抗张强度（根据 DIN 53543) 和断裂伸长率（根据 DIN 53543)。然后，在 120℃老化 504 小时 (21 天）之后重新测试一些泡沫元件。结果如表 3 和图 1-3 所示。

[0125] 表 3

[0126]

	实施例 1+NE 124					
指数(A/B 比)	95 (0.55)		100 (0.57)		105 (0.59)	
密度(g/l)	536	570	522	590	538	589
硬度(Sh A)	33	36	34	37	34	39
撕裂强度(N/mm)	2.74	3.03	2.61	2.60	2.74	2.68
抗张强度(MPa)	2.56	2.90	2.95	3.13	2.84	3.27
断裂伸长率(%)	394.09	390.42	394.23	368.79	344.79	356.03
老化后的撕裂强度(N/mm)				3.76		
老化后的抗张强度(MPa)				1.61		
老化后的断裂伸长率(%)				357.21		

[0127]

	实施例 1+GF 623					
指数(A/B 比)	95 (0.48)		100 (0.50)		105 (0.52)	
密度(g/l)	516	580	504	587	517	557
硬度(Sh A)	31	34	33	36	36	39
撕裂强度(N/mm)	3.25	3.85	3.01	3.29	2.59	3.05
抗张强度(MPa)	2.57	2.70	2.64	2.94	2.66	3.11
断裂伸长率(%)	377.53	381.51	373.41	378.14	317.03	342.8
老化后的撕裂强度(N/mm)				2.57		
老化后的抗张强度(MPa)				0.92		
老化后的断裂伸长率(%)				206.82		

[0128]

	实施例 2+NE 124	
指数(A/B 比)	100 (0.59)	
密度(g/l)	500	550
硬度(Sh A)	28	32
撕裂强度(N/mm)	2.57	2.55
抗张强度(MPa)	2.21	2.13
断裂伸长率(%)	301.64	256.44
老化后的撕裂强度(N/mm)	3.86	4.23
老化后的抗张强度(MPa)	1.52	1.66
老化后的断裂伸长率(%)	323.72	336.41

[0129] 正如从上面的结果看到的，本发明的泡沫元件具有优异的硬度、撕裂强度、抗张强度和伸长率。此外，可以看到，即使老化之后，泡沫元件的性质也是相当的，在一些情况下甚至优于老化前的性质。

[0130] 因此，这些泡沫元件适合用作例如汽车内部零件，在这些制品中泡沫元件具有良好的老化性能是非常重要的。

[0131] 实施例 3-8

[0132] 在使用表 4 所示的基础配方制得的多个部件上也进行了测试。

[0133] 表 4

[0134]

	wt%
多元醇 1	53.80
多元醇 2	33.88
Specflex NR 556	9.20
催化剂 3	0.3
催化剂 2	0.02
催化剂 4	0.50
水	0.30
DEG	1.00

炭黑	1.00

[0135] 将上述多元醇和异氰酸酯指数为 100 ～ 103 的 Specflex NE 124 混合。加工参数和上面相同。将模制部件制成汽车门板的形状，其中此板的壁具有厚度高达 40mm 的部分和厚度低至 1mm 的部分。对每个部件在该部件设定的位置进行七个独立的硬度测量。每个部件类型的结果取平均值，如下表 4 所示。1 ～ 6 处的测量在该板较厚的部件上进行，而 7 处的测量在该板较薄的部件上进行。

[0136] 实施例 3 是背部衬有木纤维复合基底的泡沫元件。实施例 4 ～ 6 是背部衬有低密度增强反应注塑(low density-reinforced reaction injection moulded,LD-RRIM)的基底的泡沫元件。实施例 5 具有低厚度的外层，实施例 6 具有高厚度的外层。实施例 7 和 8 是没有基底衬背的泡沫元件。实施例 8 具有低厚度的外层。

[0137] 表 4

[0138]

实施例号	部件重量 (g)		Shore A	Asker C	Shore A	Asker C	Shore A	Asker C
	总重	泡沫元件	1		2		3	
3	3223	2063	28	51	28	51	30	50
4	3682.5	2050	30.5	49.5	27.5	48	29	48
5	4082.5	2415	31.5	55.5	31.5	55.5	32	55.5
6	3664	1774	26	46	25	46	25	45
7	2082	2082	37	50	38	51	39	53
8	1673	1673	33	47	33	49	33	51

[0139]

实施例号	部件重量 (g)		Shore A	Asker C	Shore A	Asker C	Shore A	Asker C	Shore A	Asker C
	总重	泡沫元件	4		5		6		7	
3	3223	2063	27	50	28	49	29	49	47	67
4	3682.5	2050	27.5	49	24.5	45	25	45	46	68
5	4082.5	2415	31	54	32.5	54.5	32.5	54.5	42	66
6	3664	1774	25	47	21	41	21	42	44	67
7	2082	2082	31	54	31	52	32	53	54	73
8	1673	1673	24	46	23	44	24	45	46	66

[0140] 可以看到，门板的一些部件的 Asker C 硬度低至 41，而该板的较薄部件的 Asker C 硬度高至 73。

[0141] 上述配方允许形成具有改进的脱模时间(demould time)的制品，根据制品的形状和使用的基底，该脱模时间可以低至 30 秒或者甚至更低。

[0142] 图 4 中可以看到根据本发明制备的泡沫元件的横截面。该泡沫元件安装在刚性基底上。正如所看到的，泡沫元件的薄部分与较厚的部分相比具有明显较高的密度和 Asker C 硬度。此横截面清楚地显示，可以如何根据本发明在单个注塑步骤中制备具有厚度明显不同的部分的泡沫元件。

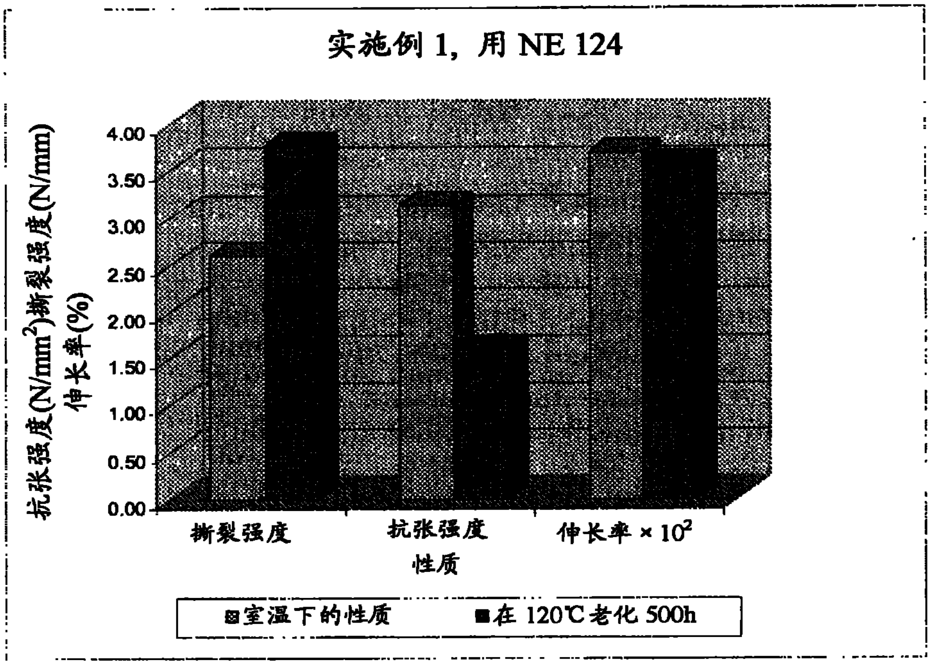

实施例 1，用 NE 124
抗张强度(N/mm^2)撕裂强度(N/mm)
伸长率(%)
4.00
3.50
3.00
2.50
2.00
1.50
1.00
0.50
0.00
撕裂强度
抗张强度
伸长率 × 10^2
性质
室温下的性质
在 120℃老化 500h

图 1

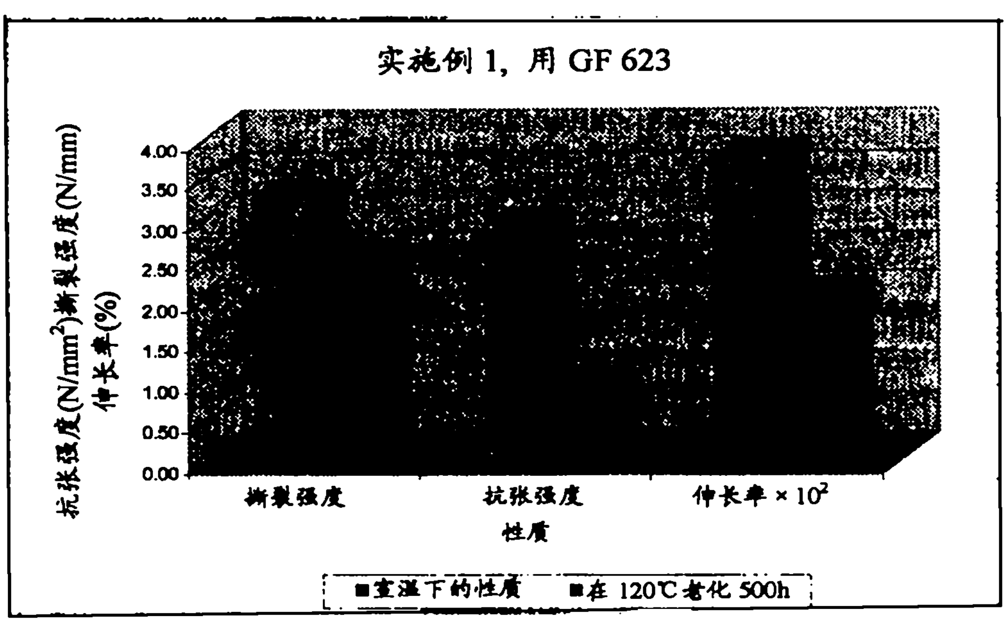

实施例 1，用 GF 623
抗张强度(N/mm^2)撕裂强度(N/mm)
伸长率(%)
4.00
3.50
3.00
2.50
2.00
1.50
1.00
0.50
0.00
撕裂强度
抗张强度
伸长率 × 10^2
性质
室温下的性质
在 120℃老化 500h

图 2

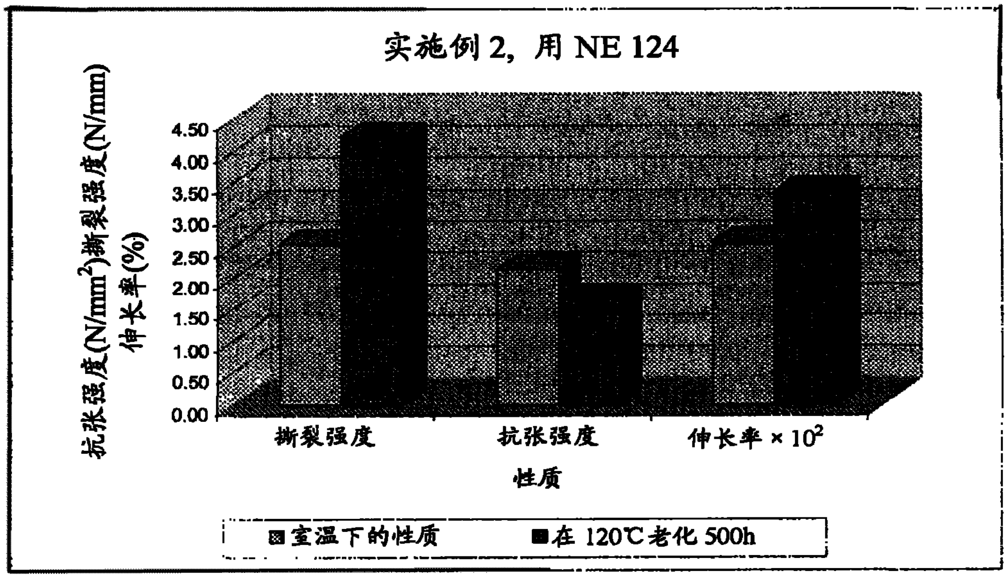

实施例 2，用 NE 124
抗张强度(N/mm²)撕裂强度(N/mm)
伸长率(%)
4.50
4.00
3.50
3.00
2.50
2.00
1.50
1.00
0.50
0.00
撕裂强度
抗张强度
伸长率 × 10²
性质
室温下的性质
在 120℃老化 500h

图 3

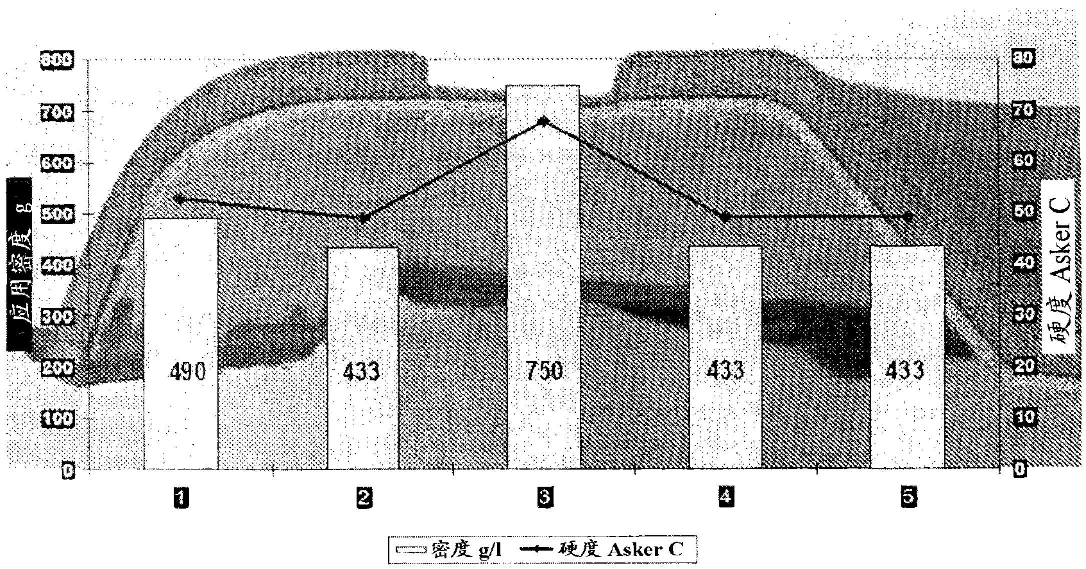

800
700
600
500
400
300
200
100
0
应用密度 g
490
433
750
433
433
1
2
3
4
5
80
70
60
50
40
30
20
10
0
硬度 Asker C
密度 g/l
硬度 Asker C

图 4