[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl[7]
A43B 17/14
A43B 17/10
A61L 9/01
D04H 1/46

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200410097465.X

[43] 公开日 2005 年 4 月 20 日

[11] 公开号 CN 1606935A

[22] 申请日 1997.5.7
[21] 申请号 200410097465.X
分案原申请号 00135230.X
[30] 优先权
[32] 1996. 5.21 [33] US [31] 08/653,077
[71] 申请人 H. H. 勃朗鞋业技术股份有限公司
地址 美国康涅狄格州
[72] 发明人 P·F·赫尔曼

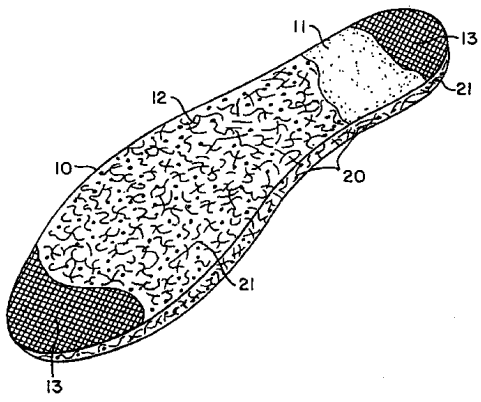
[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司
代理人 余 岚

权利要求书 3 页 说明书 17 页 附图 5 页

[54] 发明名称 制备用于吸收和消散体液和湿气的多层复合材料的方法

[57] 摘要

公开了制备该多层复合材料的方法，该方法包括计量并混合一种含水混合物和预定比例的亲水氨基甲酸乙酯预聚物以得到聚合混合物，所述含水混合物的特征是含一种或多种吸着剂、可热成形的丙烯酸胶乳、表面活性剂和足量的水，所述聚合混合物用于形成含有所述一种或多种吸着剂的亲水聚氨基甲酸乙酯泡沫基体；以及形成包括聚氨基甲酸乙酯泡沫层和覆盖层结合的多层复合材料的步骤。



ISSN1008-4274

1. 一种制备多层复合材料的方法，其特征在于：

计量并混合一种含水混合物和预定比例的亲水氨基甲酸乙酯预聚物以得到聚合混合物，所述含水混合物的特征是含一种或多种吸着剂、可热成形的丙烯酸胶乳、表面活性剂和足量的水，所述聚合混合物用于形成含有所述一种或多种吸着剂的亲水聚氨基甲酸乙酯泡沫基体；

将所述聚合混合物沉积在第一可剥离层和第二可剥离层之间，以得到厚度一致的聚氨基甲酸乙酯泡沫层；

除去所述第一可剥离层和第二可剥离层，干燥所述聚氨基甲酸乙酯泡沫层以除去残留的湿气；以及

使所述聚氨基甲酸乙酯泡沫层和覆盖层结合以形成所述多层复合材料。

2. 如权利要求 1 所述的方法，其特征还在于它包括将非织造材料的第三层与所述泡沫层远离所述覆盖层的一面结合的步骤。

3. 如权利要求 2 所述的方法，其特征在于所述第三层的特征是非织造纤维底基或毡状非织造纤维底基材料。

4. 如权利要求 3 所述的方法，其特征在于所述非织造材料的特征是可热成形的、纤维经丙烯酸类树脂涂覆的聚酯非织造材料。

5. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于所述结合步骤的特征是将所述聚氨基甲酸乙酯泡沫层与所述覆盖层热塑性热粘合的步骤。

6. 如权利要求 5 所述的方法，其特征在于所述热塑性热粘合是射频热能粘合。

7. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于所述结合步骤的特征是将所述聚氨基甲酸乙酯泡沫层与所述覆盖层火焰熔合。

8. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于所述覆盖层的特征是无规取向的聚酯纤维材料。

9. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于所述覆盖层的特征是鞋内衬垫材料。

10. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于所述含水混合物还包含一种或多种添加剂，这些添加剂是选自吸收填料、纤维材料、表面活性剂、臭味吸收剂、杀菌剂、pH 缓冲剂、橡胶颗粒和热相变粒子。

11. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于所述一种或多种吸着剂是选自吸

收剂聚合物、粘土和干燥剂。

12. 如权利要求或 11 所述的方法，其特征在于所述一种或多种吸收剂聚合物的特征是选自聚丙烯酸钠、聚醇钠、聚环氧乙烷和羧甲基纤维素钠。

13. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于在所述粘合步骤之后，所述方法还包括将所述多层复合材料热成形为模制制品的步骤。

14. 如权利要求 13 所述的方法，其特征在于所述热成形步骤的特征是用射频热能热成形所述多层复合材料的步骤。

15. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于所述结合步骤的特征是通过针穿孔将所述聚氨基甲酸乙酯泡沫层与所述覆盖层结合的步骤。

16. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于所述结合步骤的特征是将所述聚氨基甲酸乙酯泡沫层用一种粘合剂与所述覆盖层结合的步骤，所述粘合剂能够将与所述覆盖层接触的湿气和体液传递至所述泡沫层。

17. 一种制备多层复合材料的方法，其特征在于：

计量并混合一种含水混合物和预定比例的亲水氨基甲酸乙酯预聚物以得到聚合混合物，所述含水混合物的特征是含一种或多种吸着剂、可热成形的丙烯酸胶乳、表面活性剂和足量的水，所述聚合混合物用于形成含有所述一种或多种吸着剂的亲水聚氨基甲酸乙酯泡沫基体；以及

将所述聚合混合物沉积在覆盖层和一层限制层之间，以得到结合在所述覆盖层上的厚度一致的聚氨基甲酸乙酯泡沫层。

18. 如权利要求 17 所述的方法，其特征在于所述覆盖层的特征是无规取向的聚酯纤维材料。

19. 如权利要求 17 所述的方法，其特征在于所述覆盖层的特征是鞋内衬垫材料。

20. 如权利要求 17 所述的方法，其特征在于所述含水混合物还包含一种或多种添加剂，这些添加剂是选自吸收填料、纤维材料、表面活性剂、臭味吸收剂、杀菌剂、pH 缓冲剂、橡胶颗粒和热相变粒子。

21. 如权利要求 17 所述的方法，其特征在于所述一种或多种吸着剂是选自吸收剂聚合物、粘土和干燥剂。

22. 如权利要求 21 所述的方法，其特征在于所述一种或多种吸收剂聚合物的特征是选自聚丙烯酸钠、聚醇钠、聚环氧乙烷和羧甲基纤维素钠。

23. 如权利要求 17 所述的方法，其特征在于所述限制层的特征是非织造材料的第三层，因此所形成的多层复合材料包括位于所述覆盖层和所述第三层之间、

并且直接与它们结合的所述聚氨基甲酸乙酯泡沫层。

24. 如权利要求 23 所述的方法，其特征在于所述第三层的特征是可热成形的、纤维经丙烯酸类树脂涂覆的非织造纤维底基或毡状非织造纤维底基材料，在所述沉积步骤之后，所述方法还包括将所述多层复合材料热成形为模制制品的步骤。

25. 如权利要求 17 所述的方法，其特征在于所述限制层的特征是可剥离层，所述方法还包括以下步骤：

除去所述可剥离层，以得到所述聚氨基甲酸乙酯泡沫层直接与所述覆盖层结合的复合材料，并干燥所述聚氨基甲酸乙酯泡沫层以除去湿气；以及

将非织造材料的第三层结合到所述泡沫层远离覆盖层的一面上，以得到三层复合材料。

26. 如权利要求 23 或 25 所述的方法，其特征在于所述第三层的特征是非织造纤维底基或毡状非织造纤维底基材料。

27. 如权利要求 26 所述的方法，其特征在于所述非织造材料的特征是可热成形的、纤维经丙烯酸类树脂涂覆的聚酯非织造材料。

28. 如权利要求 25 所述的方法，其特征在于所述结合步骤的特征是将所述第三层与所述聚氨基甲酸乙酯泡沫层热塑性热粘合的步骤。

29. 如权利要求 28 所述的方法，其特征在于所述热塑性热粘合是射频热能粘合。

30. 如权利要求 28 所述的方法，其特征在于在所述粘合步骤之后，所述方法还包括将所述多层复合材料热成形为模制制品的步骤。

31. 如权利要求 24 或 30 所述的方法，其特征在于所述热成形步骤的特征是用射频热能热成形所述多层复合材料的步骤。

制备用于吸收和消散体液和湿气的多层复合材料的方法

本申请是申请日为 1997 年 5 月 7 日、发明名称为“用于吸收和消散体液和湿气的复合材料”的发明专利申请 CN00135230.X 的分案申请。

技术领域

本发明总体涉及层压材料，用于吸收身体活动和机能所产生的湿气。更具体的是涉及由这些材料制得的改进的复合材料和组件，用于吸收、吸附、转移、胶凝或贮存、以及消散身体所产生的或来源于身体机能或其它来源的体液和湿气，可以包括一些克服这些体液和湿气的产生所造成的臭味和其它有害影响的方法。

背景技术

在已有技术中，美国专利 5,392,533; 5,197,208; 4,864,740 和 4,517,308 揭示了一些材料用作鞋子、靴子的鞋垫和衣服以吸收汗和体液，以及用于克服由这些汗和体液所产生的臭味。

发明内容

本发明提供了一种改进的材料和用于制备该材料的方法，它们特别适用于鞋子、身体衬垫和衣服，但不仅限于此，在一个较佳的实施方案中，该材料具有覆盖层和粘合于其上的亲水泡沫层，以便于吸收、吸附、转移、胶凝或贮存、以及消散由身体或身体机能产生的体液和其它湿气。具体的是该亲水泡沫层由包含一种或多种吸着剂和可能的添加剂的含水混合物和预定量的亲水氨基甲酸乙酯预聚物的聚合混合物形成，从而增强了亲水泡沫层通过覆盖层脱去体液或其它湿气的能力，并且增强了吸收、吸附、胶凝或贮存、以及消散这些体液和湿气的能力。

本发明的另一方面是提供了改进的材料及其制备方法以用于与上述相同的目的，其中在泡沫层远离覆盖层的一面上粘合了第三层或底层，该第三层是非织造纤维或毡状非织造纤维(felted non-woven fiber)材料，以便向复合材料提供刚性和热成形性。

已发现一种复合材料，它具有一层泡沫层，该泡沫层由预定比例的(1)一种或多种吸着剂和可热成形的丙烯酸胶乳乳状液的含水混合物和(2)亲水的氨基甲酸乙酯预聚物形成，它能增强复合材料热成形为成形组件的能力，从而大大增加了这些复合材料用于市售产品的可能，这些产品包括如鞋垫、尿布(incontinent pads

and devices)、护理衬垫(nursing pads)、防护服等类似类型的衣服和器械。还可以通过在泡沫层背对粘合着覆盖层一面的表面上粘合可热成形的非织造纤维或毡状非织造纤维材料的第三层来进一步加强复合材料的热成形性。

如此形成的复合材料具有优点，例如作为鞋垫能够从以下几个方面来增加穿着者足部的舒适感：

(a) 除去鞋子中由脚产生的汗；

(b) 保持鞋垫上表面的触觉干燥；以及

(c) 由于从鞋垫上表面上除去湿气，使得产生了较凉快的表面温度。

本发明包括一种复合材料，它能被层压或成形为任何给定的用途所需的预定形状，该复合材料具有一层覆盖层和一层泡沫层，该覆盖层通常放置得与体液和其它湿气接触，该泡沫层比覆盖层亲水，其中在亲水的聚氨基甲酸乙酯(polyurethane)泡沫基体中混入了一种或多种吸着剂，其中泡沫层与覆盖层结合，因此与覆盖层接触的湿气或体液通过覆盖层转移到泡沫层上，泡沫层吸收、吸附、胶凝和贮存这些与覆盖层接触的体液和其它湿气，由此从复合材料中消散出去。

本发明还包括如上所述的复合材料，它具有非织造纤维底基(non-woven fiber web)或毡状非织造纤维底基材料的第三层，该层结合在泡沫层上远离覆盖层的一面上，以增强复合材料的刚性或其热成形为由产品的商业用途所决定的各种三维形状的能力。

本发明还包括如上所述的复合材料，它至少在泡沫层中包括添加剂，用于克服由体液产生的臭味或复合材料所吸收、吸附、胶凝或贮存、以及消散的其它湿气中的臭味。

本发明还包括如上所述的复合材料，它至少在泡沫层中包括添加剂，所述添加剂具有杀菌剂，以杀死由体液产生的细菌或复合材料所吸收、吸附、胶凝或贮存、以及消散的其它湿气中的细菌。

本发明还包括多种制备本发明多层、可成形的复合材料的方法，它包括形成两层复合材料的步骤：

a. 计量(metering)并混合一种含水混合物和预定比例的亲水氨基甲酸乙酯预聚物以得到用于形成复合材料泡沫层的聚合混合物，所述含水混合物包含吸着剂、表面活性剂和充分的水，

b. 将聚合混合物沉积在可剥离的底纸片上，该底纸片是放在可移动的载体上的，当聚合混合物随载体移动时，用可剥离的顶纸片覆盖聚合混合物的上表面。

c. 通过移动载体推进(advance)在顶剥离纸和底剥离纸之间的聚合混合物，将形成的泡沫层定形(sizing)为所需的厚度直至其不具粘性，

d. 依次除去顶剥离纸和底剥离纸，同时干燥经定形和成形的泡沫层以除去残

留的湿气，

e. 在经成形和干燥的泡沫层上施加无规取向的疏水纤维的覆盖层，以及

f. 使泡沫层和覆盖层结合，从载体上取下经成形的复合材料。

上述方法还包括多个步骤：通过针穿孔(needle punching)来与无规取向疏水纤维的覆盖层连接，这能有效地使覆盖层和泡沫层连接以形成散发通道(distribution channels)，以通过泡沫层中的纤维排出体液或其它湿气。

作为本发明的另一方面，该方法还包括形成三层复合材料的步骤，它是通过在上述步骤的步骤 e 之后加上以下步骤来进行改进的：

e(1). 向泡沫层远离覆盖层的一面上加上非织造纤维底基或毡状非织造纤维材料作为底层以提供刚性和热成形性，

e(2). 结合覆盖层、表面层和非织造纤维底基或毡状非织造纤维底基材料，

e(3). 热成形覆盖层、泡沫层和非织造纤维底基层，以形成复合材料，以及

e(4). 冲压切割复合材料，得到定形的成形制品。

上述形成复合材料的方法还可以设想将复合材料的各层互相结合起来的其它方法，如通过粘合剂粘合、射频粘合(radio frequency bonding)、火焰熔合(flame bonding)或其它热压结合的方法，以及将聚氨基甲酸乙酯泡沫层直接聚合在覆盖层、第三层、或覆盖层和第三层上。

因此，本发明的一个目的是提供一种多层复合材料，它适于成形为具有规定尺寸和形状的组件，该组件能去除、吸收、吸附、胶凝或贮存、以及消散体液和湿气。

本发明的另一个目的是提供一种多层复合材料，它适于成形为鞋垫、尿布、衣服等，其作用是除去体液和其它湿气，吸收、吸附、胶凝或贮存、以及消散体液和其它湿气，从而使各种鞋垫和尿布可以被清洗并且再使用。

本发明还有一个目的是提供一种多层复合材料，它适于成形为商用产品，用于除去体液和其它湿气，吸收、吸附、胶凝或贮存、以及消散体液和其它湿气，该产品具有覆盖层和泡沫层，所述泡沫层比覆盖层亲水。

本发明还有一个目的是提供一种多层复合材料，它适于成形为商用产品，用于除去体液和其它湿气，吸收、吸附、胶凝或贮存、以及消散体液和其它湿气，该产品具有覆盖层、泡沫层和第三层，所述泡沫层比覆盖层亲水，所述第三层是非织造纤维底基或毡状非织造纤维底基材料，它能增强多层复合材料的刚性或热成形性。

本发明还有一个目的是提供一种多层复合材料，它适于成形为商用产品，用于除去体液和其它湿气，吸收、胶凝或贮存、以及消散体液和其它湿气，该产品至少具有一层覆盖层和一层泡沫层，所述泡沫层比覆盖层亲水，泡沫层可包括添

加剂用于克服和减少臭味和细菌。

本发明还有一个目的是提供一种形成多层复合材料的方法，该多层复合材料适于成形为商用产品，它具有至少具有一层覆盖层和一层泡沫层，所述泡沫层比覆盖层亲水并与覆盖层结合，该方法包括较简单的步骤以形成所述多层复合材料。

本发明还有一个目的是提供一种形成多层复合材料的方法，该多层复合材料适于成形为商用产品，它具有覆盖层、泡沫层和第三层，所述泡沫层比覆盖层亲水，所述第三层是非织造纤维底基或毡状非织造纤维底基的层，它们均结合在一起工作，该方法包括较简单的步骤以形成具有增强的热成形性的多层复合材料。

附图说明

以下参照附图说明本发明的复合材料或其多层形式或成形形式的较佳实施方案，以及制备这些材料的方法，从中可见本发明的种种目的和优点：

图 1 是鞋垫形状的本发明两层复合材料的部分剖开(partly broken away)的透视图，

图 2 是基层元件通过针穿孔与图 1 所示复合材料的覆盖层结合的剖面放大示意图，

图 2A 是图 1 所示复合材料的一部分泡沫层的不完整放大图，

图 2B 是沿图 2A 的线 2B-2B 的不完整的放大剖面图，

图 3 是鞋垫形状的本发明两层复合材料的部分剖开的透视图，

图 4 是图 1 所示的复合材料的覆盖层、泡沫层和可热成形材料的非织造纤维底基的第三层的剖面放大示意图，上述这些层通过粘合材料进行粘合，

图 4A 是图 3 所示材料的底层即第二层的高度压缩部分的不完整放大图，非织造材料内所有的孔隙均被亲水泡沫所填满；

图 4B 是本发明的一个实施方案的三层复合材料中纤维不处于高度压缩下的不完整的放大图，其中非织造材料的孔隙没有被填充，

图 4C 是图 4B 所示泡沫包裹的纤维的放大图，

图 5 是输送设备部分的示意图，该输送设备用于以预定比例计量并混合含有吸着剂和丙烯酸胶乳乳状液的给定含水混合物和亲水的氨基甲酸乙酯预聚物，并将经混合的混合物供料至用于形成复合材料泡沫层的可移动的载体装置上，

图 5A 是图 5 设备中所示的计量、混合和供料室的放大图，

图 6 是用于形成复合材料泡沫层的另一部分设备的进一步的示意图，以及

图 7 是另一部分设备的进一步的示意图，示出了复合材料是如何形成的，包括针穿孔、热成形步骤，以及从成形的复合材料上切割鞋垫的步骤。

具体实施方式

参看附图，图 1、2、2A 和 2B 是鞋垫形状的两层形式的复合材料，它总体上被标记为 10，具有覆盖层 11 和比覆盖层 11 亲水的泡沫层 12，该泡沫层被结合或连接或粘合或以其它合适的方式(如通过针穿孔)层叠在覆盖层 11 上，如此该复合材料的作用是从覆盖层 11 中吸取或转移湿气或体液，使它们穿过覆盖层 11 进入到泡沫层 12 中，泡沫层 12 被用作贮存器，用来吸收、胶凝或贮存这些湿气或体液，并通过蒸发或者通过清洗复合材料以从复合材料消散这些体液和湿气。该复合材料在不时地除去湿气或体液后可再使用。然而本领域技术人员会认识到，本发明所形成的复合材料也可以用使得这些复合材料是一次性使用而不是可再使用的材料制得。

泡沫层 12 可以首先制备如下：将含有一种或多种吸着剂作为主要组分、含有多种添加剂或不含添加剂的含水混合物和预定量的亲水的氨基甲酸乙酯预聚物粘合剂进行聚合，以使聚氨基甲酸乙酯泡沫的聚合能形成一种或多种吸着剂的基体粘合剂。虽然吸着剂被称为主要组分，但是本领域技术人员易于理解，在不偏离本发明范围的情况下，含水混合物可以包含多种其它组分的组合，这些组分包括吸收填料、纤维材料(包括非织造的纤维材料)、表面活性剂、可热定形的丙烯酸胶乳乳状液、臭味吸收剂和杀菌剂。此外，附加组分可以包括柠檬酸、橡胶颗粒和热相变粒子，这取决于复合材料要得到的特定的有利和合适的特性或功能。

可以选择吸着剂组分的特性，以使得对于一个给定的欲形成的复合材料，其在变化的温度和压力的环境条件下体积、吸收率和所吸收湿气的保持或胶凝性能处于最佳状态。较佳的适用于含水混合物的吸着剂主要是市场上可购得的超级吸收剂聚合物(super absorbent polymers)，如 STOCKHAUSEN, Greensboro, North Carolina 27406 的 SAB 800；Hoechst Celanese Corporation, Portsmouth Virginia 23703 的 SANWET IM 1000；Chendal Corporation, Palatine, Illinois 60067 的 ARIDAL 1460；以及 Arakawa Chemical Industries, Limited, Osaka 541, Japan 的 ARASORB 800F。

这些聚丙烯酸钠/聚醇钠聚合物和共聚物吸着剂是以自由流动的、离散的固体颗粒、粉末或粒状形式制造和出售的，其特征是它们具有吸收增加量的含水液体的倾向。这通常会使聚合物在含水混合物中完全溶解。然而，由于聚合物和共聚物的化学性质，胶凝的形成会妨碍聚合物或共聚物的溶解。还可以使用其它吸着剂，包括聚环氧乙烷、羧甲基纤维素钠等聚合物；干燥剂，如硅胶；粘土，如膨润土等。

因此，当计量含水混合物并与亲水的氨基甲酸乙酯预聚物混合时(下文会更详细地描述)，氨基甲酸乙酯预聚物与含水混合物中的水反应形成亲水的聚氨基甲酸乙酯泡沫，同时如图 2A 和 2B 所示，当存在聚丙烯酸钠吸着剂 20 时， 氨基甲酸乙酯与该吸着剂反应形成亲水的丙烯酸类氨基甲酸乙酯共聚物(acrylic urethane interpolymer) 21。

吸着剂和如此形成的亲水泡沫结合，在两层或更多层的复合材料中用于吸收、吸附和胶凝穿过覆盖层被吸收的湿气，并且容纳并贮存这些湿气以使得多层复合材料的覆盖顶层不会再被弄湿。吸着剂提供了复合材料泡沫层的亲水性。

可与吸着剂一起混入含水混合物中的添加剂也可以从市场上购得。

可热成形的丙烯酸胶乳乳状液可从 Union Carbide Corporation of New York, New York, Rohm & Hass, B.F. Goodrich 和其它公司购得。丙烯酸乳状液的一个较好的形式是从 Union Carbide 购得的商标为"UCAR 154"的产品。正如本领域普通技术人员所知，胶乳乳状液是经表面活性剂稳定的聚合物乳状液，通常用作非织造材料的粘合剂。可热成形的胶乳能形成热塑性聚合物膜，该膜被加热至聚合物的玻璃化转变温度以上时能够被成形或模塑。

因此，在本发明的泡沫层中使用丙烯酸胶乳乳状液能够成为本发明的三层复合材料的替代物，在该三层复合材料中第三层是可热成形的非织造材料，它粘合在泡沫层远离覆盖层的一面上。通过将可热成形的丙烯酸胶乳乳状液作为含水混合物的一部分与亲水的氨基甲酸乙酯预聚物反应而将该乳状液混入泡沫层中。当含水混合物和氨基甲酸乙酯预聚物一起反应时，乳状液中所含水与亲水的氨基甲酸乙酯预聚物反应，形成聚氨基甲酸乙酯泡沫。因此，当计算欲与氨基甲酸乙酯预聚物反应的含水混合物的比率时，应该将乳状液中的水含量作为含水混合物的水含量的一部分。本领域普通技术人员应该理解，由可热成形的丙烯酸胶乳乳状液所贡献的丙烯酸酯组分(如果有的话)是不连续的，并且是与由聚丙烯酸钠吸着剂所贡献的丙烯酸酯组分分隔开的。

完成泡沫的聚合反应之后，通过在约 200°F 的温度下干燥泡沫来除去残留的水分。将泡沫层与覆盖层结合，然后如果存在可热成形的丙烯酸胶乳的话，在丙烯酸胶乳的玻璃化转变温度以上的温度(一般约为 270°F)下、在模子或其它模具中加热复合材料以成形或模制该复合材料，此后冷却复合材料并从模子或模具中取出。

本发明组合中所用的表面活性剂是由非离子聚环氧乙烷和聚环氧丙烷制得的，如 BASF 的商标为"PLURONIC"的表面活性剂。

臭味吸收材料也是本领域技术人员已知的，它包括活性炭、绿茶、"ABSENT" (UOP)；氧化锌等材料。

在市场上有无数的供应商提供用于控制细菌和病菌生长的杀菌剂。一种较佳的材料是由 Lauricidin Co. of Galena, Illinois 61036 提供的商标为"LAURICIDIN"的杀菌剂。

相变物质大约每磅能够吸收 100 BTU。这些材料记述于美国专利 4,756,958 和 5,254,380 的已有技术中。

其它组分也可以加入含水混合物中，如柠檬酸作为缓冲剂，用于降低水组分的 pH 值，以增加吸着剂的填充量和含水混合物的流体性质以便泵压该含水混合物；以及由购自 Composite Particles of Allentown, Pennsylvania 的轮胎得来的磨碎的橡胶颗粒，它能提高复合材料的回弹性和防热性。这会在以下的含水混合物的实施例中更详细地说明。

亲水的氨基甲酸乙酯预聚物组分也可以从市场上购得。本领域普通技术人员能够很容易地识别合适的预聚物，这些预聚物描述于已有技术美国专利 Nos. 4,137,200; 4,209,605; 3,805,532; 2,993,013 中，制备和形成这些预聚物的一般方法可见于 J.H. Saunders 和 K.C. Frisch 的《聚氨基甲酸乙酯的化学和技术》(Polyurethane's Chemistry and Technology)，由 John Wiley & Sons, New York, Hew York 出版，卷 XVI 第二部分，高聚合物系列(High Polymer Series) “泡沫体系” ("Foam System")，第 7-26 页，以及“制备聚合物的方法” ("Procedures for the Preparation of Polymers")，第 26 页等。

Matrix R & D of Dover, New Hampshire 市售的商标为"BIPOL"的 TDI/PEG 氨基甲酸乙酯预聚物由于其亲水性强和价格合理而成为适用于本发明的一种较佳的预聚物。这些产品是有甲苯二异氰酸酯端基的聚乙二醇的聚醚氨酯聚合物，它具有少于百分之六(6%)的可得的未反应的 NCO 基团和两个(2)或更少的组分官能度。

另一种氨基甲酸乙酯预聚物是 W.R. Grace Company of New York, New York 以商标 "HYPOL 3000"出售的产品。该"HYPOL"氨基甲酸乙酯预聚物是聚异氰酸酯为帽端的 polyoxylene 多元醇预聚物，它具有大于两个(2)的组分官能度。然而，该预聚物与一种三元醇配制在一起，该三元醇降低了该预聚物的亲水能力。因此该"HYPOL"氨基甲酸乙酯预聚物用于形成复合材料的基层的可接受性稍差一些。

当将亲水的氨基甲酸乙酯预聚物以精确量加入含水混合物中时，它除了能够

控制最终复合材料的吸收特性之外，还发现它能增加复合材料的性能，以使其能够被定形并热成形为三维形状(如图 1 所示的鞋垫)。

因此，在泡沫层的形成过程中，给定的含水混合物的混合比例是 2-10 重量份的含水混合物对 1 重量份的亲水氨基甲酸乙酯预聚物。将含水混合物与亲水的丙烯酸类氨基甲酸乙酯预聚物的相对比例精确地控制在上述范围内，不会损害到超级吸收剂聚合物吸收和胶凝与复合材料接触的湿气和体液的能力。

本发明另一种形式的复合材料 10 如图 3 和图 4 所示，其中有覆盖层 11、泡沫层 12 和底层或第三层 13，泡沫层 12 比覆盖层 11 亲水，底层或第三层的形式是非织造纤维底基或毡状非织造纤维底基材料。在图 3、4、4A、4B 和 4C 所示形式的复合材料中，非织造纤维较好的是选自那些具有刚性化或热成形能力的材料。

用于这一用途的纤维材料的非织造纤维底基可从市场上购得，如购自 Union Waddnig of Pawtucket, Phode Island；Carr Lee of Rockleigh, New Jersey；Stearns Kem Wove of Charlotte, North Carolina 和 Loren Products of Lawrence, Massachusetts 的经丙烯酸类树脂涂覆的聚酯非织造纤维。将这些纤维材料的聚酯非织造底基用于本发明是因为这些材料的耐久性和对各含水混合物的组分的粘合性，还因为它们在复合材料的泡沫层 12 的形成过程中的第二次干燥步骤期间起减小收缩的作用(所述复合材料是按下文描述形成的)，还因为它们增加了本发明复合材料薄膜用于服装或其它产品的拉伸强度。Union Wadding 供应这些较佳的非织造纤维底基，是每码 1-1/2 至 3 盎司(厚度为 1/4"至 1/2")。这些是 3 和 6 旦尼尔聚酯纤维丙烯酸类喷洒粘合的可热成形材料。将这些产品作为复合材料的组分的作用是增强多层复合材料的热成形性。

类似的纤维材料的毡状非织造底基也可以从市场上购得，如从 Non Wovens Inc. of North Chelmsford, Massachusetts 购得，它们所提供的产品是每平方码 8 盎司，.080 厚，65%低熔聚酯和 35%的高熔聚酯。这些纤维材料的毡状非织造底基向本发明复合材料 10 的泡沫层 12 提供了如上所述相同的改进特性。

应该注意到，非织造材料还可以作为聚氨基甲酸乙酯泡沫层的一种组分，而不是粘合在泡沫层上作为不连续的第三层。将非织造材料加入泡沫层内能够增强泡沫层的强度、减小干燥时的收缩，并且作为将湿气排放入泡沫层的导线(wick)。这些泡沫层如下制备：将聚合的泡沫沉积在非织造的纤维底基上，压缩经泡沫涂覆的纤维底基至其厚度的 10%，从而用含孔隙的聚合泡沫来涂覆纤维底基的纤维。

制备复合材料的方法

本发明多种形式的复合材料是用现有技术设备形成的，用附图 5、5A、6 和 7 的示意图进行说明。

因此，在示意图 5 和 5A 中，设备的第一部分被总体标记为 30，它具有计量、混合和供料(dispensing)单元，被总体标记为 31，该部件 31 可沿环形传送带或传送载体 32 的纵向移动线的横向移动，即沿着箭头 A-A 方向移动，以便将含水混合物和亲水氨基甲酸乙酯预聚物的混合物沉积在位于传送带 32 上的可剥离纸 32b 上的 32a 处，在这上面发生进一步的聚合反应。

如图所示，计量、混合和供料单元 31 包括机体(housing)33，该机体可沿支承梁(carrying beam)34 来回移动，并限定混合室 35。第一混合器 36 是为亲水的氨基甲酸乙酯预聚物提供的。第二混合器 37 是为形成和保存任何一种组成的含水混合物而提供的，其实施例如下文所述。

第一混合器 36 通过第一管线 38 与机体 33 连接，使得它与由机体 33 所限定的混合室 35 相通。在第一管线 38 中的第一泵 39 的作用是将经计量数量的亲水氨基甲酸乙酯预聚物的流体混合物从第一混合器 36 中泵压至机体 33 中的混合室 35 中。同样地，第二混合器 37 也通过第二管线 40 与机体 33 连接，以使得第二管线 40 中的第二泵 41 能够将经计量数量的给定组成的含水混合物泵压至机体 33 中的混合室 35 中。

第一泵 39 和第二泵 41 都是计量泵，以使得各体积的给定含水混合物和亲水氨基甲酸乙酯预聚物按所需重量比例加入到混合室 35 中。

如图 5 和图 5A 所示，安置第一管线 38 的供料部分(delivery section)42 以使得亲水氨基甲酸乙酯聚合物加入到混合室 35 的中央部分；连接第二管线 40 的供料部分 43 以使得给定组成的含水混合物沿中央放置的第一管线 38 的供料部分 42 周围的切线方向加入，使形成复合材料泡沫亲水层 12 的各组分，在机体 33 所形成的混合室 35 中 44 处以任何合适的混合装置或转动片进行均匀混合。

图 5A 还示出了机体 33 在其末端有供料头或供料喷嘴 45，接近传送带或传送载体 32 的上表面，该供料头或供料喷嘴 45 与混合室 35 连通，以使得在设备工作时，喷嘴 45 将给定的含水混合物和亲水氨基甲酸乙酯预聚物的混合组合物(统称为 32a)提供到移动的底层剥离纸 32b 的上表面上，所述底层剥离纸 32b 是位于传送带 32 或传送载体 32 上的，所有这些在图 5、5A、6 和 7 中也有示出。

图 6 示出了传送带系统 30 的另一部分，该部分具有聚硅氧烷或类似类型的底剥离纸 32b 的卷筒 50，该剥离纸 32b 先被从卷筒 50 送到传送带 32 上表面上的

某处，在那里供料头或供料喷嘴 45 提供了如上所述的给定的混合物 32a。由于混合和供料头 33 的横向移动，因此聚合的混合物 32a 以正弦形路径浇注在底剥离纸 32b 上。混合物 32a 和底剥离纸 32b 会随着传送带 32 向前移动，达到一处，在此处当混合的聚合混合物 32a 从可预先调节的尺寸控制辊(sizing roller)54 之下经过以使其具有初始厚度时，一卷类似的聚硅氧烷 52 或顶剥离纸 32c 覆盖在该混合的聚合混合物 32a 上。

在传送带 32 进一步的向前移动过程中，位于底剥离纸 32b 和顶剥离纸 32c 之间的混合的聚合混合物 32a 现进入压缩机构(总体标记为 55)中，于此混合的聚合混合物 32a 被进一步地定形为所需的厚度，所需厚度与复合材料的最终用途有关，由冲压或切割该复合材料得到组件。

当混合的聚合混合物 32a 从压缩机构 55 中出来时，它实质上是自持的，顶剥离纸 32c 通过第一剥离辊 56 剥去，而整体上是自持的在底剥离纸 32b 上的泡沫层 36a 继续随传送带 32 向前移动直至达到传送带 32 的末端，这时底剥离纸 32b 通过第二剥离辊 57 剥去。所有这些都示于图 6。

因此，如图 5、5A 和 6 所示和如上所述，聚合混合物 32a 从供料喷嘴 45 中出来直接加到底剥离纸 32b 的上表面上，得到薄板材型的复合材料的泡沫层 12。

这一类型的设备，以及对于传送带运作和通过供料头或供料喷嘴提供混合物的控制是本领域技术人员已知的，所以也就不进行更详细的说明了。

在含水混合物和亲水氨基甲酸乙酯预聚物的混合物 46 在传送带 32 移动时如上所述地沉积在传送带上之后，该聚合的混合物被进一步处理以得到本发明复合材料的层 12。

给定的含水混合物和预定量的亲水氨基甲酸乙酯预聚物的各种组合可以有多种形式，它们通过传送带 32 输送，直至聚合的给定混合物成形、定尺寸、成为自持的泡沫层 12，并且准备好与覆盖层 11 结合或连接以形成复合材料 10。

为了制成两层的复合材料，图 7 示出了设备的另一部分。用于形成泡沫层的基本自持的混合物 36a 现进入并经过任何合适形式的干燥设备(总体标记为 60)以基本上除去所有剩余的湿气，得到泡沫层 12，该泡沫层与覆盖层 11 结合形成复合材料 10。

干燥设备(如图 7 所示的干燥设备 60)是已知的设备，它通常包括干燥空间 61，用于形成亲水泡沫层的自持混合物 36a 通过入口 62 被引入该干燥空间 61 内，经过 63、64 处的空转辊和 65a 和 65b 处的共同作用的传动辊，通过风扇装置 67 使从加热装置 66 中出来的被加热的空气(温度低于 260°F)吹遍干燥空间 61，传给

移动的基本上自持的亲水泡沫层 36a，以使大体上从亲水泡沫层 12 中除去所有的剩余湿气。然后，泡沫层 12 通过传动辊 65a 和 65b 经过出口 68 向前，到达用于形成两层复合材料 10 的第二步骤或最后步骤。

如图 7 所示，随着亲水泡沫层 12 进一步前进，约三(3)英寸长的无规取向的三旦尼尔丙烯酸类纤维 69 由卷筒 70 配送，以每平方英尺约三(3)盎司纤维的数量放置在移动的亲水泡沫层 12 的上表面上，使得在亲水泡沫层 12 的上表面上放置覆盖层 11。将该覆盖层 11 和亲水泡沫层 12 结合起来就可以形成复合材料，这种结合可以通过任何合适装置进行，例如让覆盖层 11 和亲水泡沫层 12 经过针穿孔站(总体标记为 71)，于此覆盖层和泡沫层机械结合。

针穿孔机器是本领域中已知的。在针穿孔站 71 的示意图中，覆盖层 11 和亲水泡沫层 12 以大约每分钟十(10)直线英尺的速度经过针穿孔机向前移动，在这一过程中针(图中未示出)以每分钟约 600 下的速度工作，使得每平方英寸有 850 个刺孔穿过覆盖层 11 和亲水泡沫层 12，将无规取向的聚酯纤维覆盖层 11 和亲水泡沫层 12 机械结合起来形成两层复合材料 10。

在图 2 所示的复合材料的剖面图中，用针穿孔连接覆盖层 11 和泡沫层 12 的结果示出了无规取向的聚酯纤维 69 是如何在针穿孔机 71 中被强制地刺入，使其穿过覆盖层 11 的表面，进入和穿过亲水的泡沫层 12 以使一些纤维伸出泡沫层 12 的底表面。当用针穿孔来连接覆盖层 11 和泡沫层 12 以形成复合材料 10 时，用于形成覆盖层 11 的无规取向的聚酯纤维层被减少到基本上无法测量的厚度，赋予了所形成的复合材料的顶面或上表面以织物感，这些聚酯纤维用作将湿气或体液从覆盖层 11 分配和输送到亲水泡沫层 12 的导线，以实现本发明的优点。此外，该聚酯纤维为成形的复合材料 10 提供了耐磨蚀的顶层或覆盖层 11。而且，针穿孔形成了穿过覆盖层 11 和泡沫层 12 的通道，湿气或体液可以通过这些通道传输，从而加强这些液体从覆盖层 11 分配和输送到泡沫层 12。由于这一原因，针穿孔是将覆盖层 11 和泡沫层 12 结合的较佳方式。

当需要更牢固的自持形式的复合材料，或者当需要更精密形式的复合材料以用于热成形为三维形状时，可以使用本发明三层形式的复合材料。这可以通过将聚合混合物 32a 直接放到一些形式的非织造纤维或毡状非织造纤维上来实现，如图 6 所示。因此，参见图 6，以虚线形式表示的卷筒 58 卷有非织造纤维或毡状非织造纤维 59 的纤维底基，用于提供这种形式的底层或泡沫层 12。将这些非织造纤维或毡状非织造纤维传递引入到前进的传送带 32 上，以使得非织造纤维或毡状非织造纤维 59 位于底剥离纸 32b 的上表面和从供料喷嘴 45 中出来的聚合混合

物 32a 之间。

本领域技术人员易于理解，当聚合混合物 32a 浇注到非织造纤维或毡状非织造纤维底基上后，与已经描述的形成亲水泡沫层 12 的薄板材的情况相同，经历定尺寸步骤和剥去顶剥离纸和底剥离纸步骤。

聚合混合物 32a 经历的定形和压缩的量或程度确定了所用的非织造纤维或毡状非织造纤维材料的纤维间的空隙或孔隙空间。一般来说，如图 4A、4B 和 4C 所示，压缩的程度越小，在所用的具体的非织造纤维底基或毡状非织造纤维底基材料的纤维 22 之间的空隙 23 或孔隙空间中的聚合混合物 32a 的体积越大。相反地，压缩程度越大，聚合混合材料 32a 的体积就越小，因此所用的非织造纤维底基或毡状非织造纤维底基材料的纤维 22 只在其外表面上被包覆，而纤维间的空隙或孔隙空间的范围也越大，如图 4A、4B 和 4C 的放大图所示。

虽然以上说明了针穿孔技术，但是本领域技术人员会认识到，还有其它方法能够结合覆盖层 11 和亲水泡沫层 12 以形成复合材料 10。因此，可以用被称作“鞋内衬垫(sock liner)”的材料代替无规取向的聚酯纤维 68，该材料可以通过粘合剂粘合逐渐地安放在移动的泡沫层 12 的上表面上，以形成复合材料 10。用于此目的的氨基甲酸乙酯粘合剂由 Mace Adhesives of Dudley, Masachusetts 生产销售，易于从市场上购得。用于此目的的种种粘合剂必须不堵塞湿气或体液从复合材料 10 的覆盖层 11 输送至泡沫层 12。图 4 示出了使用了织造的“鞋内衬垫”材料 25 和氨基甲酸乙酯粘合剂 26 的复合材料的剖面图。

将覆盖层 11 和泡沫层 12 结合起来形成复合材料 10 的另一种方法是将泡沫层 12 和在其上表面上的“鞋内衬垫”层一同送入射频热能装置中。在该射频热能装置中，覆盖层 11 与泡沫层 12 结合，形成本发明的复合材料。连接覆盖层 11 和泡沫层 12 形成复合材料 10 的其它方法是常规的火焰熔合技术，或者直接将泡沫层 12 聚合在覆盖层 11 上，这也是通过常规方式进行的。

已经发现，使覆盖层 11 和泡沫层 12 结合以形成复合材料 10 可以与将复合材料模制或切割成三维形状以得到产品(如鞋垫和尿布)结合起来。

如图 7 所示，其中射频热能装置如 72 处的虚线所示，压模机总体标记为 73，它具有顶模 74a 和底模 74b。顶模 74a 和底模 74b 的形状构成协同作用的阳模和阴模，用于从成形的复合材料上切割下三维产品。当模具是如图 7 所示开着时，将复合材料 10 送入到阴膜上，移动阳模至封闭的位置以从行进的复合材料 10 上形成并切割下三维产品(如图 1 和 3 所示的鞋垫)，该产品会落到压模机 73 之外。行进的复合材料 10 的纤维底基或剩余部分可以方便地收集在卷取辊 75 上。

射频热能设备和压模机是已知的设备，因此就不再进一步描述了。本领域中技术人员还会认识到，模制设备 72 可以与在针穿孔站 71 处形成的复合材料 10 一起使用，以得到三维产品(如鞋垫和尿布)。同样地，针穿孔站 71 可以不运作而让覆盖层 11 和基层 12 通过粘合剂粘合，或者使它们通过射频热能设备 72 进行结合。

将可热成形的丙烯酸胶乳乳状液加入到给定的含水混合物中，然后同亲水的氨基甲酸乙酯预聚物以预定比例进行混合时，由亲水的泡沫层 12 形成的复合材料 10 能很好地模制成三维产品，以得到精密的细微结构、装饰的印记和标识。此外，各覆盖层 11 和泡沫层 12 的介电性能使它们可用短循环时间通过射频热能粘合形成复合材料，该射频热能粘合的作用是将覆盖层 11 和泡沫层 12 的温度升高至热塑性温度 270°F 以上，用于固定并结合这些层以形成复合材料 10。

含水混合物及其与亲水氨基甲酸乙酯预聚物的预定比例的实施例

在以下实施例中，在加入各组分之间的时间间隔内加入并充分混合这些组分，以得到多种含水混合物与亲水的氨基甲酸乙酯预聚物混合，首先得到亲水的泡沫层 12。然后将亲水的泡沫层 12 与覆盖层 11 结合，形成本发明的复合材料 10，所有这些已经在上文中描述过了。

实施例 1

一种形式的含水混合物包含如下组分：

组分	重量百分数
水	62.58
表面活性剂 (BASF F88 PLURONIC)	6.95
柠檬酸	.51
丙烯酸类乳状液 (UCAR 154)	26.06
超级吸收剂聚合物 (Stockhausen SAP 800HS)	3.90

然后计量该含水混合物，并将其与亲水的氨基甲酸乙酯预聚物(如"BIPOL")以 2.95:1.00 的重量比进行混合，得到混合物，该混合物在位于传送带 33 上移动进入到定形和压缩步骤(如上所述)时，在与覆盖层结合形成本发明的复合材料之前进行聚合。

加入柠檬酸的作用是降低水的 pH 值，使得超级吸收剂聚合物的浓度可以增加，而不影响用于形成复合材料 10 的亲水泡沫层 12 的含水混合物或组合的泵压性能。

实施例 2

另一种形式的含水混合物包含如下组分：

组分	重量百分数
水	79.53
表面活性剂 (BASF F88 PLURONIC)	.81
柠檬酸	.62
超级吸收剂聚合物 (Stockhausen SAP 800HS)	1.53
杀菌剂	.83

计量该含水混合物，并将其与亲水的氨基甲酸乙酯预聚物"BIPOL"以 5.20:1.00 的重量比进行混合放在一层位于传送带上的非织造纤维底基材料上，聚合混合物和这层非织造纤维底基材料的组合被定形和压缩至其厚度的 25%，得到在纤维填料间具有空隙的亲水泡沫层。

该非织造纤维是来自 Union Wadding 和 Carr Lee 的，之所以选择它是因为它含有半固化的丙烯酸类粘合剂，这便于形成复合材料和由这些复合材料热成形为产品。

实施例 3

将实施例 2 的含水混合物和亲水氨基甲酸乙酯预聚物的组合沉积在一层位于传送带 33 上的毡状非织造纤维底基上。然后将多层材料的组合定形并压缩至其厚度的 10%，得到亲水泡沫层 12，其中纤维被孔隙所包裹。据发现，由这一类型的亲水泡沫层 12 形成的复合材料能很好地热成形为本发明的产品(如鞋垫、尿布)。

实施例 4

本实施例的含水混合物用可热成形的丙烯酸胶乳乳状添加剂形成，因为据发现丙烯酸胶乳乳状液的玻璃化转变温度和 pH 值有助于得到改进的含水混合物。

这一形式的含水混合物的组分如下：

组分	重量百分数
水	46.35
表面活性剂 (BASF F88 Pluronic)	5.15
柠檬酸	.38
丙烯酸类乳状液 (UCAR 154)	19.30
超级吸收剂聚合物 (Stockhausen SAP 800HS)	2.89

将该含水混合物与亲水的氨基甲酸乙酯预聚物"BIPOL"以3.00:1.00的重量比进行混合。将该混合物沉积在1/2"的非织造纤维底基材料上，该纤维底基材料位于传送带33上以每分钟9英尺的速率移动，制得本发明热成形性良好的复合材料。

实施例5

本实施例的含水混合物可制得具有改进的热性能的复合材料。含水混合物的组分如下：

组分	重量百分数
水	70.1
表面活性剂 (BASF F88 PLURONIC)	.8
柠檬酸	.6
超级吸收剂聚合物 (Stockhausen SAP 800HS)	1.5
热相变材料 (Thermosorb 65, PCM)	9.5
杀菌剂	.8

该含水混合物与亲水氨基甲酸乙酯预聚物以5.20:1.00的比例进行混合。

复合材料形成后，发现该产品具有更好的防热性，冷气穿过所形成的复合材料需要2%的时间。

实施例6

本实施例说明了变化复合材料而不损害复合材料亲水泡沫层特性的本发明可变性，其中通过加入再生橡胶轮胎颗粒使复合材料更具弹性。因此，本实施例

的含水混合物的组分如下：

组分	重量百分数
水	31.03
表面活性剂 (BASF F88 PLURONIC)	1.60
柠檬酸	.77
超级吸收剂聚合物 (Stockhausen SAP 800HS)	1.92
杀菌剂	.80
橡胶颗粒 (VISITRON 4010)	6.75
NMP 溶剂	2.00

该含水混合物与亲水氨基甲酸乙酯预聚物(BIPOL)以 1:1 的比例进行混合，浇注在非织造纤维底基材料上。据发现，所形成的复合材料的密度被加倍至大约 13 磅/立方英尺(lbs./cu. ft.)，由复合材料形成的产品的回弹性增加了，还保持且没有损害复合材料亲水泡沫层的吸收特性。

实施例 7

本实施例的含水混合物能得到具有臭味吸收特性的复合材料。该含水混合物包括如下组分：

组分	重量百分数
水	57.7
表面活性剂 (BASF F88 Pluronic)	2.0
柠檬酸	1.3
超级吸收剂聚合物 (Stockhausen SAP 800HS)	3.2
杀菌剂	1.0
绿茶 (Ikeda, Japan)	14.8

将含水混合物与亲水氨基甲酸乙酯预聚物"BIPOL"以 4.00:1.00 的比例进行混合，并沉积在非织造纤维底基上以形成复合材料的亲水泡沫层。

测试由该复合材料制得的产品，发现它们能够很好地吸收香烟的烟味。

本发明的复合材料制品可以制成鞋子、靴子的鞋垫和衣服衬里，以吸收汗和体液，并且克服这些汗和体液所产生的臭味。

因此，本文已经描述了复合材料的多种实施方案以及由它们制得的用于各种用途的组件；然而，本领域技术人员能够很容易地想出本发明的变化和大体等同物，这些应该被认为是包括在所附权利要求的范围内的。

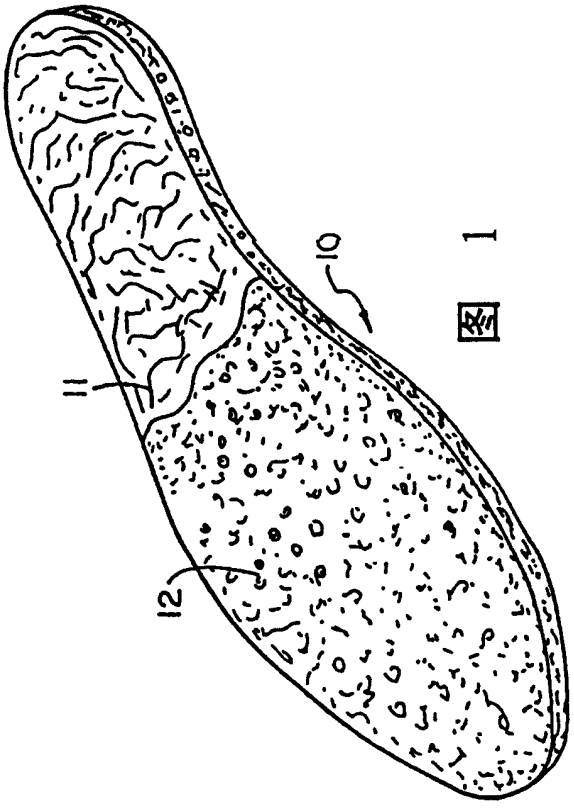


图 1

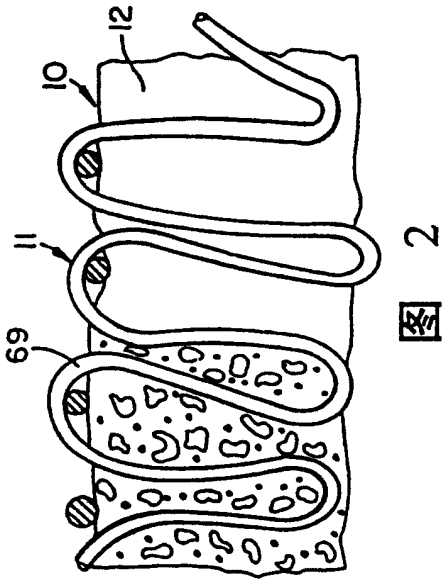


图 2

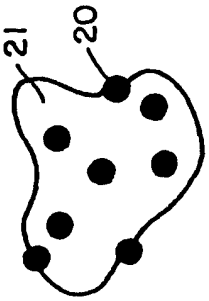


图 2B

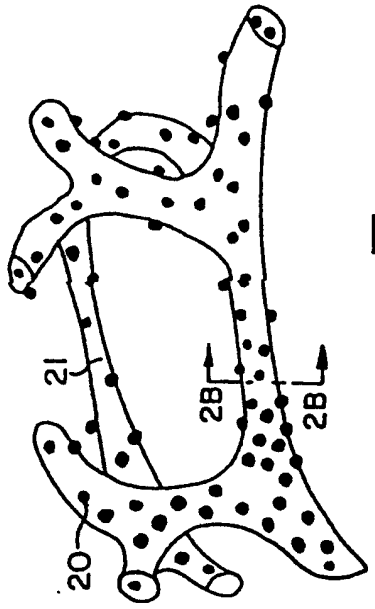


图 2A

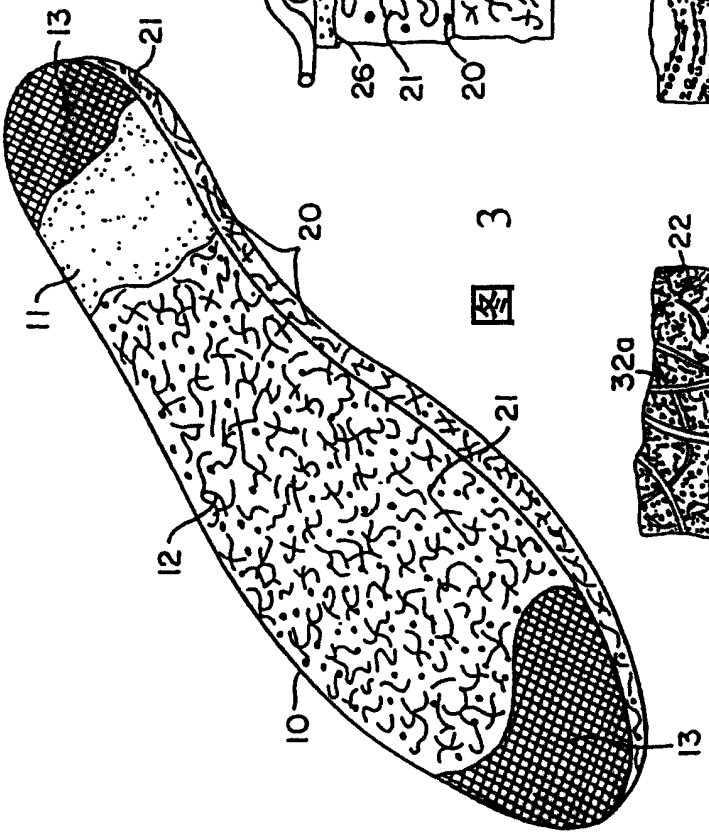


图 3

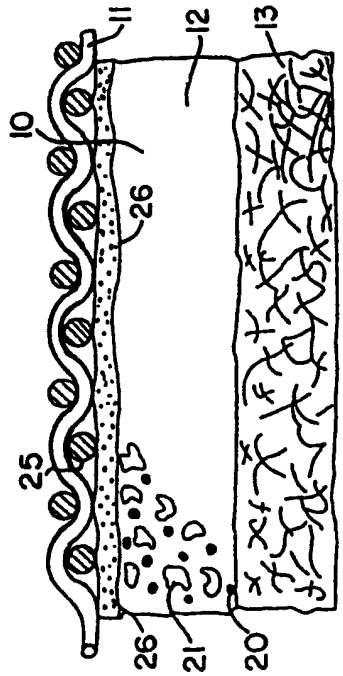


图 4

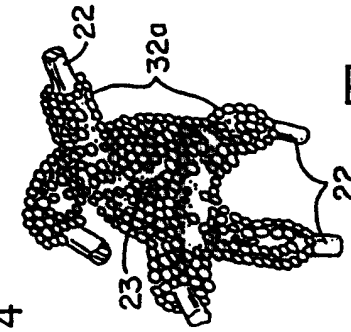


图 4C

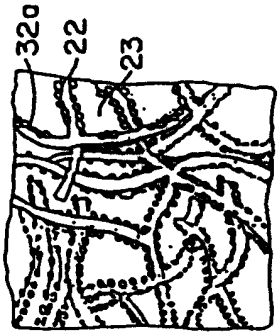


图 4B

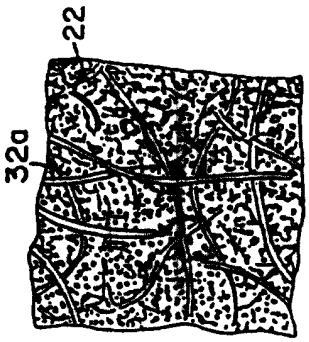


图 4A

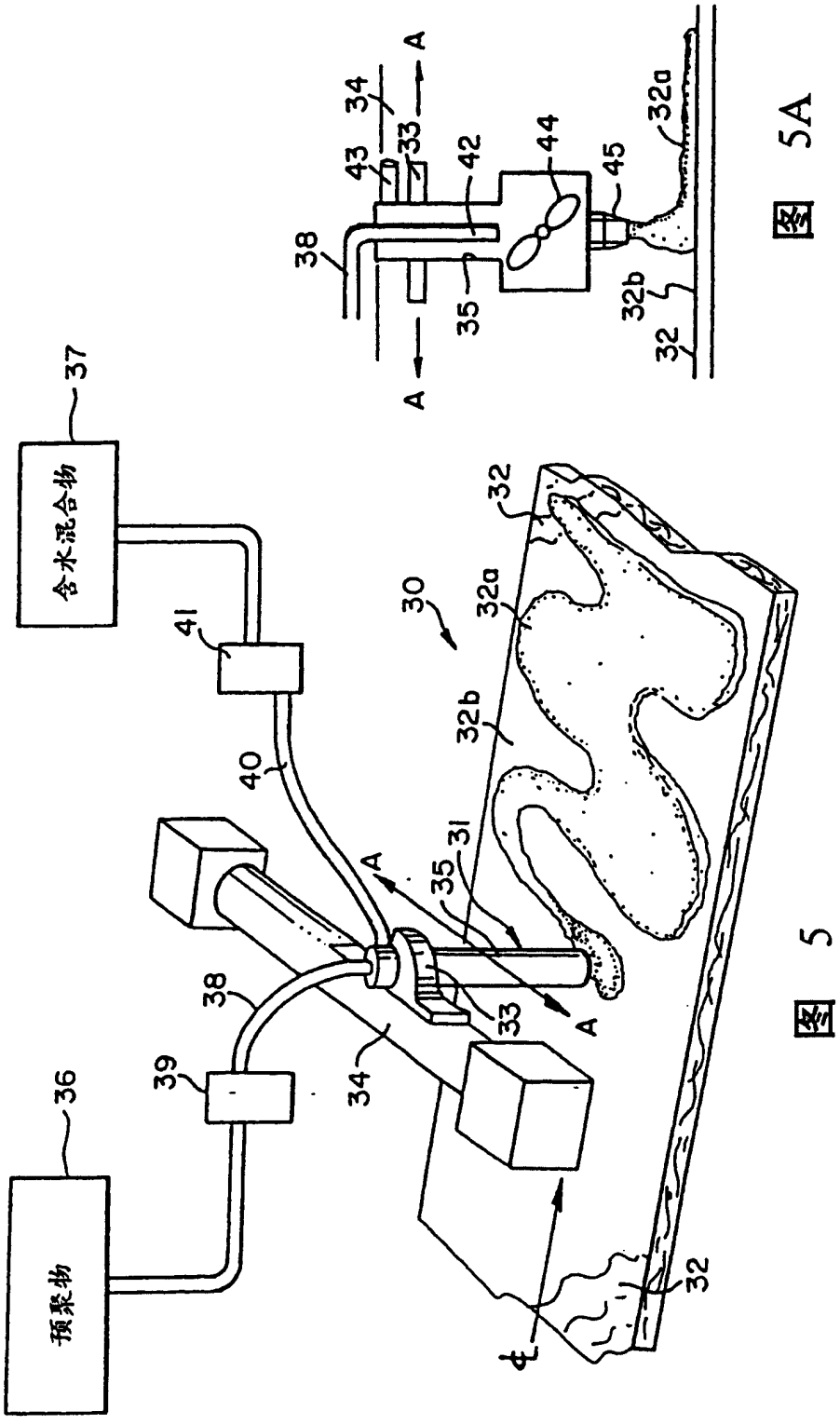

含水混合物
预聚物
37
36
41
40
39
38
34
33
35
31
30
32
32a
32b
A
A
38
43
34
33
42
44
45
32a
32b
32
35
A
A

图 5

图 5A

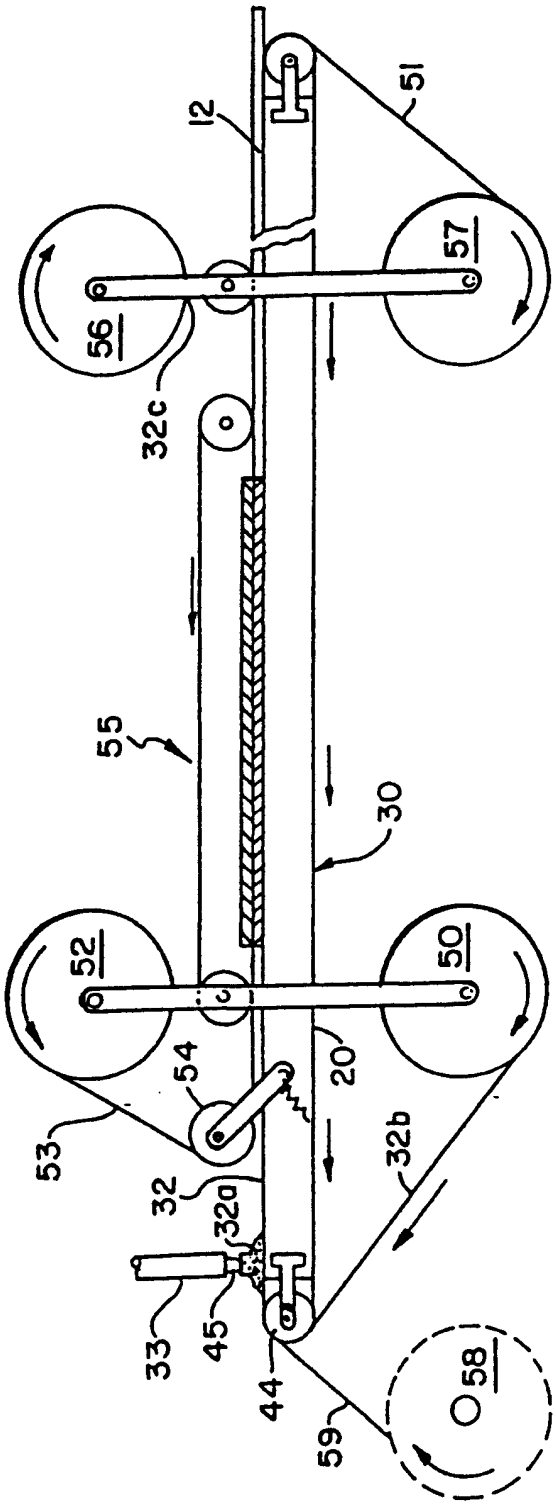


图 6

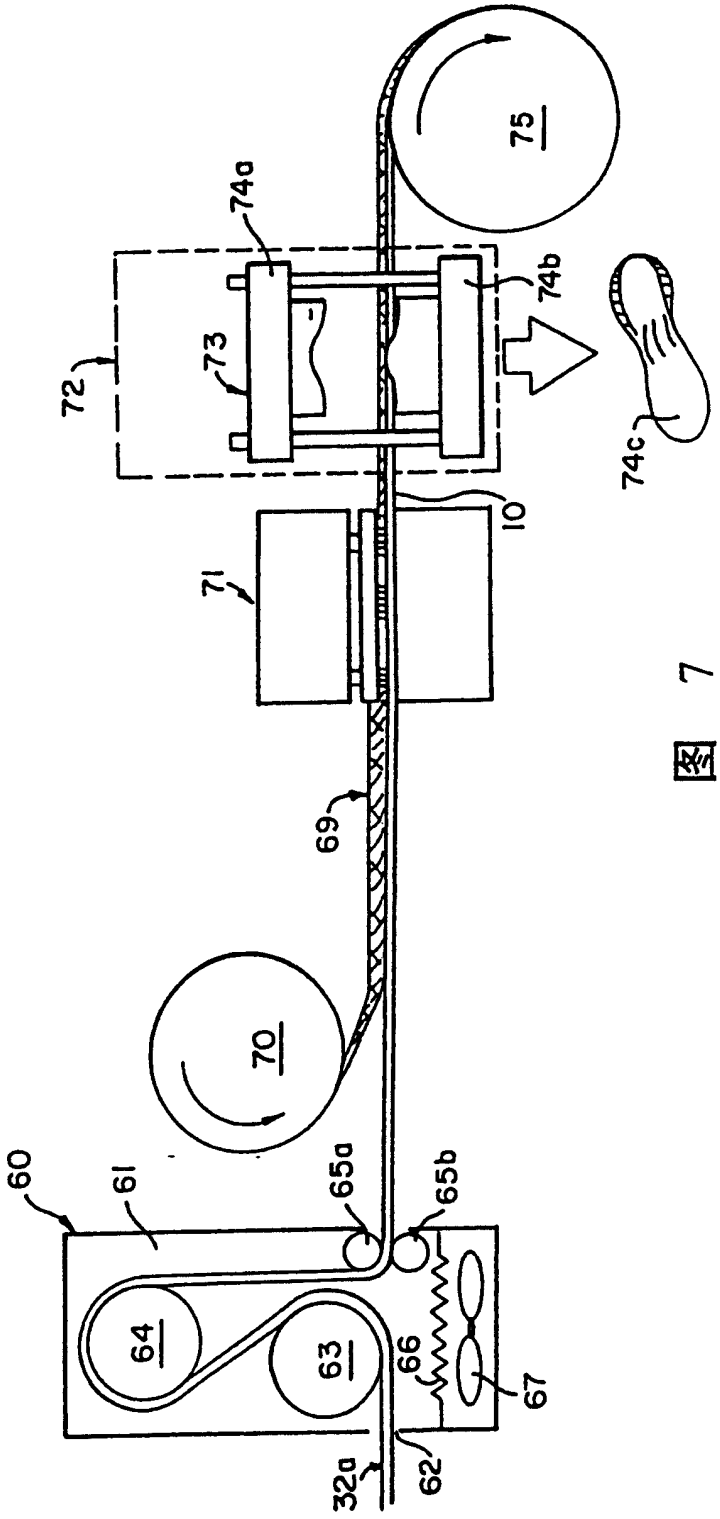


图 7