(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
2013 年 12 月 27 日 (27.12.2013)

WIPO | PCT

(10) 国际公布号
WO 2013/189294 A1

(51) 国际专利分类号:
C09J 167/02 (2006.01) *C08G 63/183* (2006.01)
C09J 129/14 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2013/077547

(22) 国际申请日: 2013 年 6 月 20 日 (20.06.2013)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201210581743.3 2012 年 12 月 28 日 (28.12.2012) CN

(71) 申请人: **昆山天洋热熔胶有限公司 (KUNSHAN TIANYANG HOT MELT ADHESIVE CO.,LTD.)** [CN/CN]; 中国江苏省昆山市千灯镇汶浦路 366 号, Jiangsu 215341 (CN)。 **上海天洋热熔胶有限公司 (SHANGHAI TIANYANG HOT MELT ADHESIVE CO.,LTD.)** [CN/CN]; 中国上海市嘉定区惠平路 505 号, Shanghai 201802 (CN)。 **华东理工大学 (EAST CHINA UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY)** [CN/CN]; 中国上海市徐汇区梅陇路 130 号, Shanghai 200237 (CN)。

(72) 发明人: **李哲龙 (LI, Zhelong)**; 中国上海市嘉定区惠平路 505 号, Shanghai 201802 (CN)。 **朱万育 (ZHU, Wanyu)**; 中国上海市嘉定区惠平路 505 号, Shanghai 201802 (CN)。 **吴芳群 (WU, Fangqun)**; 中国上海市嘉定区惠平路 505 号, Shanghai 201802 (CN)。 **曾作祥 (ZENG, Zuoxiang)**; 中国上海市徐汇区梅陇路 130 号, Shanghai 200237 (CN)。

(74) 代理人: **上海思微知识产权代理事务所（普通合伙） (SHANGHAI SAVVY INTELLECTUAL PROPERTY AGENCY)**; 中国上海市天山西路 789 号 1 幢 341 室, Shanghai 200335 (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, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, 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, MK, MT, NL, NO, 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))。
— 在修改权利要求的期限届满之前进行，在收到该修改后将重新公布(细则 48.2(h))。
— 根据申请人的请求，在条约第 21 条(2)(a)所规定的期限届满之前进行。

(54) Title: PREPARATION METHOD FOR POLYESTER/POLYVINYL GLYOXAL HOT MELT ADHESIVE HAVING A SEMI-INTERPENETRATING NETWORK STRUCTURE

(54) 发明名称 : 一种半互穿网络结构型聚酯/聚乙烯醇缩乙二醛热熔胶的制备方法

(57) Abstract: A polyester/polyvinyl glyoxal hot melt adhesive having a semi-interpenetrating network structure and preparation technique therefor, mainly comprising the following steps: 1) placing a certain amount of dimethyl terephthalate and other dibsic esters, 1,4-butanediol and other diols, and an organic tin catalyst into a reactor, conducting an ester exchange reaction under the protection of nitrogen till the distillate quantity of the byproduct, monohydric alcohol, is above the theoretical quantity of 95%, and ending the ester exchange reaction; 2) maintaining the temperature for a period, adding a stabilizer and a polycondensation catalyst, continuing to raise the reaction temperature, performing polycondensation under a reduced pressure to obtain copolymer particles, and freezing and crushing to obtain copolymer powder; 3) adding a mixture of polyvinyl alcohol (PVA)/oxalic acid to the product of step 2), stirring under the normal temperature to make even, and producing the target product. The product can form a semi-interpenetrating network structure under an operation temperature.

(57) 摘要: 一种半互穿网络结构型聚酯/聚乙烯醇缩乙二酸热熔胶及其制备工艺，主要包括如下步骤：1）将一定量的对苯二甲酸二甲酯和其他二元酯、1,4-丁二醇和其他二元醇、有机锡催化剂加入反应器，氮气保护下进行酯交换反应，反应至副产物一元醇的馏出量为理论量的 95%以上，酯交换反应完成；2）保温一段时间后，加入稳定剂、缩聚催化剂，继续升高反应温度，减压缩聚即得共聚物粒子，再经冷冻，粉碎，可得共聚酯粉末；3）在步骤 2）的产物中加入聚乙烯醇 PVA/乙二酸混合物，常温下搅拌使其混合均匀，制得目标产物。该产品在使用温度下可形成半互穿网络结构。

WO 2013/189294 A1

一种半互穿网络结构型聚酯/聚乙烯醇缩乙二醛热熔胶的制备方法

技术领域

本发明涉及一种通过添加聚乙烯醇PVA/乙二醛制备一种半互穿网络结构型聚酯/聚乙烯醇缩乙二醛热熔胶。

背景技术

目前已知的聚酯热熔胶均采用二元酸（酯）与二元醇经酯交换或酯化反应后，再经减压缩聚反应得到。如美国专利US 6255443中揭示了一种低熔点共聚酯热熔胶的制备方法，中国专利CN 1340585提出一种高熔点共聚酯热熔胶合成技术。中国专利200710043238.2通过山梨酸的金属盐和一种乙烯/丙烯酸共聚物对共聚酯进行改性，得到一种性能较好的聚酯热熔胶。

但从现有技术看，所生产的低熔点共聚酯热熔胶，在制备过程中都加入了非线性分子结构的原料，如间苯二甲酸，并由此打破共聚酯分子线性结构，降低共聚酯的结晶度和熔点，以适应服装等各行业所需要的要求。另一方面，由于结晶速率慢，其固化速度也慢，而这将导致衬布加工过程中的粘背现象，因此，所得热熔胶不适用于在需要快速完成粘结的生产流水线上应用，也不能用于制备相应的胶膜或双面胶网膜产品。

本发明的制备方法制得的半互穿网络结构型的聚酯/聚乙烯醇缩乙二醛热熔胶，在产品性能上具有其他聚合方法无法比拟的优越性。其特点是：它在通常生产过程中保持其潜在的反应性，并且它在较低温下使用时就可以进行网络互穿，减少或消除热塑性，确保改进的耐洗性和改进的耐溶剂性，尤其是当与根据现有的技术中的非交联热熔胶相比具有熔点低，快结晶的优点，既可满足服装工业流水线生产要求，又可根据不同需求，制备成网膜或胶膜，

也适合长时间高温场下的运用，是一种具有广泛应用前景的高性能的热熔胶。

发明内容

本发明的目的是提供一种半互穿网络结构型的聚酯/聚乙烯醇缩乙二醛热熔胶的制备方法，其克服了现有技术上存在的低熔点和快结晶不能两全的缺陷，满足有关领域的需要。

本发明所述一种半互穿网络结构型的聚酯/聚乙烯醇缩乙二醛热熔胶的制备方法包括如下步骤:

1）将对苯二甲酸二甲酯、其他二元酯、1,4-丁二醇、其他二元醇和有机锡催化剂加入反应器，氮气保护下进行酯交换反应，反应温度为 140～180°C，气相温度保持在 65～90°C， 反应至副产物一元醇的馏出量为理论量的 95%以上，酯交换反应完成;

2）保温一段时间后，加入亚磷酸酯类稳定剂和缩聚催化剂，继续升温至 160～240°C 进行减压缩聚反应 0.5～1.5h，得共聚物粒子，再经冷冻，粉碎，可得共聚酯粉末;

3）在步骤 2）所述共聚酯粉末中加入聚乙烯醇/乙二醛混合物，常温下搅拌使其混合均匀，得具有潜在反应性的半互穿网络结构聚酯/聚乙烯缩乙二醛热熔胶;

所述的其他二元酯选自邻苯二甲酸二辛酯、1,6-己二酸二丁酯、1,10-癸二酸二丁酯、1,6-己二酸二甲酯或邻苯二甲酸二甲酯。

所述的对苯二甲酸二甲酯与其他二元酯的摩尔比为 1: 0.2～0.35。

所述的其他二元醇选自乙二醇、1,6-己二醇、2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇、新戊二醇和 1,3-丙二醇中的一种以上。

所述的 1,4-丁二醇与其他二元醇的摩尔比为 1 : 0.1～0.35;

总酯基和总羟基的摩尔比为 1 : 1.1~1.8。

所述总酯基是指所述对苯二甲酸二甲酯与其他二元酯中的酯基官能团。

所述总羟基是指所述 1,4-丁二醇与其他二元醇中的羟基官能团。

所述聚乙烯醇/乙二醛混合物中含 13%～37.5%质量百分比的乙二醛；所述聚乙烯醇/乙二醛混合物的质量为步骤（2）中所述共聚物粉末质量的 0.2%～0.5% 。

所述的有机锡催化剂为丁基锡酸，丁基锡酸的用量为对苯二甲酸二甲酯质量的 0.02%～0.04%；所述的缩聚催化剂为钛酸四丁酯，钛酸四丁酯的用量为对苯二甲酸二甲酯质量的 0.02%～0.04%。

所述亚磷酸酯类稳定剂为亚磷酸三苯酯，亚磷酸三苯酯的用量为对苯二甲酸二甲酯质量的 0.01%～0.09%。

本发明的创新之处在于通过在所合成的共聚酯中添加聚乙烯醇 PVA/乙二醛混合物，所得热熔胶产品的特点是：在适当温度焙烘后，聚乙烯醇 PVA 和乙二醛反应生成缩醛化合物，形成网络，该网络与共聚酯形成一定程度的互穿，可获得具有半互穿网络结构的聚酯/聚乙烯醇缩乙二醛热熔胶。所制得的半互穿网络结构型的的聚酯/聚乙烯醇缩乙二醛热熔胶具有熔点低、结晶快、耐热稳定性好、耐干洗、耐水洗、耐碱性的优点，且制备工艺简单，适合制备网膜或胶膜，也适合长时间高温环境下的运用。

具体实施方式

下面通过具体实施例对本发明作进一步的阐述，但本发明并不局限于这些实施例。

实施例 1

在带有温度计、机械搅拌器、回流冷凝管的四口烧瓶中，加入对苯二甲酸二甲酯 291g，1,6-己二酸二甲酯 87.1g，1,4-丁二醇 225g，1,6-己二醇 33.1g，2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇 29.2g，丁基锡酸 0.058g、通氮气，加热，并搅拌，打开冷凝水，当反应釜内温度达到 160°C 左右时，开始有甲醇蒸馏出，恒定反应温度，待蒸出的甲醇达到理论量的 95%以上时，酯化反应完成。保温 0.5h，继续升温至 220°C，并在上述反应体系中加入亚磷酸三苯酯 0.029g，加入钛酸四丁酯 0.058g，逐渐减压，直至体系压力 100Pa，反应时间 30min，温度由 220°C 逐渐升高至 235°C，缩聚反应完成。在氮气保护下解除真空状态，得共聚物粒子，再经冷冻，粉碎，可得共聚酯粉末；在共聚酯粉末中加入聚乙烯醇/乙二醛混合物，聚乙烯醇/乙二醛混合物中含 13.0%质量百分比的乙二醛，聚乙烯醇/乙二醛混合物的质量为共聚酯粉末的 0.2%，常温下搅拌使其均匀，得热熔胶产品。分别用凝胶渗透色谱和 DSC 测定该产品平均分子量为 15260g/mol，熔点为：90-110°C，按国标 GB/T3682-2000 测得其熔体流动速率为：120g/10min160°C。按 HG/T 3716-2003 测得开放时间是 15 秒；按 FZ/T 01085-2009 测得初始剥离强度是 26.08N；按 FZ/T 01084-2000 测得水洗后剥离强度是 22.1N；按 FZ/T 01083-2009 测得干洗后剥离强度是 19.82N；参照水洗标准，其中酸洗 PH=2，碱洗 PH=11，酸、碱洗后剥离强度分别为 15.25N 和 16.69N。

实施例 2~6

实施例 2~6 与实施例 1 的步骤和工艺条件基本相同，有所变更的工艺条件和原料配比如表 1 所示，所得产物的性能也列于表 1。

表 1 实施例 2-6 和对比例相关工艺参数和产物性能

实施例号	2	3	4	5	6	对比例
对苯二甲酸二甲酯，mol	2	2	2	2	2	2
邻苯二甲酸二辛酯，mol	0.4					
1,6-己二酸二丁酯，mol		0.45				
1,10-癸二酸二丁酯，mol			0.6			0.6
1,6-己二酸二甲酯，mol				0.7		
邻苯二甲酸二甲酯，mol					0.5	
1,4-丁二醇，mol	2.1	3.2	2.7	2.9	3.6	2.7
乙二醇， mol	0.30		0.24	0.45		0.24
1,6-己二醇， mol		0.5			0.5	
2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇, mol		0.6				
新戊二醇， mol			0.3	0.45		0.3
1,3-丙二醇， mol	0.24				0.4	
丁基锡酸， g	0.078	0.098	0.078	0.0155	0.078	0.078
亚磷酸三苯酯, g	0.12	0.122	0.349	0.14	0.039	0.349
钛酸四丁酯，g	0.078	0.078	0.101	0.101	0.155	0.101
酯化反应保温时间，min	30	40	45	50	60	45
缩聚时间，min	40	50	65	60	70	65
缩聚温度，°C	220 ~240	220 ~240	220 ~240	220 ~240	220 ~240	220 ~240
PVA/乙二醛(23%)*： 共聚酯		0.3%		0.4%		/
PVA/乙二醛(31%)* :共聚酯	0.2%		0.25%			/
PVA/乙二醛(37.5%)*:共聚酯					0.5%	/

平均分子量	16200	21080	23090	25580	24890	22980
熔点，°C	98 ~112	104 ~116	102 ~109	105 ~115	104 ~122	102 ~109
融指数，g/10min(160°C)	95.7	88.3	84.7	83.2	81.9	84.7
开放时间，s	15	10	15	10	15	20
初始剥强（N/5cm）	21.2	21.68	23.84	23.07	24.35	23.84
水洗后剥强（N/5cm）	19.08	19.13	21.45	20.76	20.94	14.83
干洗后剥强（N/5cm）	17.84	18.02	20.26	17.99	19.84	15.92
酸洗后剥强（N/5cm）	13.78	12.96	15.40	14.90	15.87	11.90
碱洗后剥强（N/5cm）	13.64	13.72	15.68	14.20	15.20	10.26

* 括号中的数字为 PVA/乙二醛混合物中乙二醛的质量百分比

权利要求

1. 一种半互穿网络结构型聚酯/聚乙烯缩乙二醛热熔胶的制备方法，其特征在于，包括如下步骤:

1）将对苯二甲酸二甲酯、其他二元酯、1,4-丁二醇、其他二元醇和有机锡催化剂加入反应器，氮气保护下进行酯交换反应，反应温度为 140～180°C，气相温度保持在 65～90°C， 反应至副产物一元醇的馏出量为理论量的 95%以上，酯交换反应完成;

2）保温一段时间后，加入亚磷酸酯类稳定剂和缩聚催化剂，继续升温至 160～240°C 进行减压缩聚反应 0.5～1.5h，得共聚物粒子，再经冷冻，粉碎，可得共聚物粉末;

3）在步骤 2）所述共聚酯粉末中加入聚乙烯醇/乙二醛混合物，常温下搅拌使其混合均匀，得半互穿网络结构型聚酯/聚乙烯缩乙二醛热熔胶;

所述的其他二元酯选自邻苯二甲酸二辛酯、1,6-己二酸二丁酯、1,10-癸二酸二丁酯、1,6-己二酸二甲酯或邻苯二甲酸二甲酯;

所述的对苯二甲酸二甲酯与其他二元酯的摩尔比为 1：0.2～0.35;

所述的其他二元醇选自乙二醇、1,6-己二醇、2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇、新戊二醇和 1,3-丙二醇中的一种以上;

所述的 1,4-丁二醇与其他二元醇的摩尔比为 1：0.1～0.35;

总酯基和总羟基的摩尔比为 1：1.1~1.8;

所述总酯基是指所述对苯二甲酸二甲酯与其他二元酯中的酯基官能团;

所述总羟基是指所述 1,4-丁二醇与其他二元醇中的羟基官能团;

所述聚乙烯醇/乙二醛混合物中含 13%～37.5%质量百分比的乙二醛;

所述聚乙烯醇/乙二醛混合物的质量为步骤（2）中所述共聚物粉末质量的

0.2%～0.5 %。

2. 根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述有机锡催化剂为丁基锡酸，丁基锡酸的用量为对苯二甲酸二甲酯质量的 0.02%～0.04%；所述的缩聚催化剂为钛酸四丁酯，钛酸四丁酯的用量为对苯二甲酸二甲酯质量的 0.02%～0.04%。

3. 根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述亚磷酸酯类稳定剂为亚磷酸三苯酯，亚磷酸三苯酯的用量为对苯二甲酸二甲酯质量的 0.01%～0.09%。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2013/077547

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

See the extra sheet

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: C09J 167/-; C09J 129/-; C08G 63/-

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, EPODOC, CNPAT, CA, CNKI: TIANYANG, IPN, hot w melt, interpenetrating, crosslink+, adhesive?, adhesion?, bind+, DMT, polyester, dimethyl, terephthalate?, butanediol?, PVA, polyvinyl, acetal?, alcohol?, glyoxal?, aldehyde?, ester w exchange, polycondensation, network

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 103013415 A (KUNSHAN TIANYANG HOT MELT ADHESIVE CO., LTD. et al.) 03 April 2013 (03.04.2013) claims 1 to 3	1-3
A	CN 102675609 A (KUNSHAN TIANYANG HOT MELT ADHESIVE CO., LTD. et al.) 19 September 2012 (19.09.2012) description, paragraphs [0006] to [0017]	1-3
A	CN 101955746 A (HOHAI UNIVERSITY) 26 January 2011 (26.01.2011) description, paragraphs [0002] and [0008]	1-3
A	CN 102492248 A (BEIJING TECHNOLOGY AND BUSINESS UNIVERSITY) 13 June 2012 (13.06.2012) description, paragraphs [0016] to [0020]	1-3

☐ 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

"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
05 September 2013 (05.09.2013)	03 October 2013 (03.10.2013)

Name and mailing address of the ISA
State Intellectual Property Office of the P. R. China
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao
Haidian District, Beijing 100088, China
Facsimile No. (86-10) 62019451

Authorized officer
AN, Na
Telephone No. (86-10) 82245226

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2013/077547

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 103013415 A	03.04.2013	None	
CN 102675609 A	19.09.2012	None	
CN 101955746 A	26.01.2011	None	
CN 102492248 A	13.06.2012	None	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2013/077547

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER:

C09J 167/02 (2006.01) i
C09J 129/14 (2006.01) i
C08G 63/183 (2006.01) i

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN2013/077547

A. 主题的分类

见附加页

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: C09J 167/-; C09J 129/-; C08G 63/-

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, EPODOC, CNPAT, CA, 中国期刊网全文数据库: 天洋热熔胶, 胶, 粘合, 热熔, 聚酯, 对苯二甲酸二甲酯, 丁二醇, 交联, 互穿, 网, 聚乙烯醛, 聚乙烯醇, 缩醛, 乙二醛, 酯交换, 缩聚, IPN, hot w melt, interpenetrating, crosslink+, adhesive?, adhesion?, bind+, DMT, polyester, dimethyl, terephthalate?, butanediol?, PVA, polyvinyl, acetal?, alcohol?, glyoxal?, aldehyde?, ester w exchange, polycondensation, network

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 103013415 A (昆山天洋热熔胶有限公司等) 03. 4 月 2013 (03.04.2013) 权利要求 1-3	1-3
A	CN 102675609 A (昆山天洋热熔胶有限公司等) 19. 9 月 2012 (19.09.2012) 说明书第[0006]-[0017]段	1-3
A	CN 101955746 A (河海大学) 26. 1 月 2011 (26.01.2011) 说明书第[0002]、[0008]段	1-3
A	CN 102492248 A (北京工商大学) 13. 6 月 2012 (13.06.2012) 说明书第[0016]-[0020]段	1-3

☐ 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（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
05. 9 月 2013 (05.09.2013)	**03.10 月 2013 (03.10.2013)**
ISA/CN 的名称和邮寄地址： 中华人民共和国国家知识产权局 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路 6 号 100088 传真号：　(86-10)62019451	受权官员 安娜 电话号码：(86-10) **822465226**

国际检索报告

关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2013/077547

检索报告中引用的专利文件	公布日期	同族专利	公布日期
CN 103013415 A	03.04.2013	无	
CN 102675609 A	19.09.2012	无	
CN 101955746 A	26.01.2011	无	
CN 102492248 A	13.06.2012	无	

续 **A. 主题的分类**

C09J 167/02 (2006.01) i

C09J 129/14 (2006.01) i

C08G 63/183 (2006.01) i