

(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
2020 年 9 月 24 日 (24.09.2020)



(10) 国际公布号
WO 2020/186482 A1

(51) 国际专利分类号:

C08F 220/14 (2006.01) *C08L 33/12* (2006.01)

C08F 220/38 (2006.01) *C08J 5/18* (2006.01)

C08F 220/58 (2006.01)

山区南海大道3688号, Guangdong 518060 (CN)。

黄俊贤(HUANG, Junxian); 中国广东省深圳市南山区南海大道3688号, Guangdong 518060 (CN)。

(21) 国际申请号: PCT/CN2019/078893

(22) 国际申请日: 2019 年 3 月 20 日 (20.03.2019)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(71) 申请人: 深圳大学(SHENZHEN UNIVERSITY) [CN/CN]; 中国广东省深圳市南山区南海大道3688号, Guangdong 518060 (CN)。

(72) 发明人: 陈少军(CHEN, Shaojun); 中国广东省深圳市南山区南海大道3688号, Guangdong 518060 (CN)。 陈恒(CHEN, Heng); 中国广东省深圳市南

(74) 代理人: 深圳市恒申知识产权事务所(普通合伙)(HENSEN INTELLECTUAL PROPERTY FIRM); 中国广东省深圳市福田区南园路68号上步大厦10H, Guangdong 518000 (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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL,

(54) Title: POLYMER AND PREPARATION METHOD AND APPLICATION THEREOF

(54) 发明名称: 聚合物及其制备方法及应用

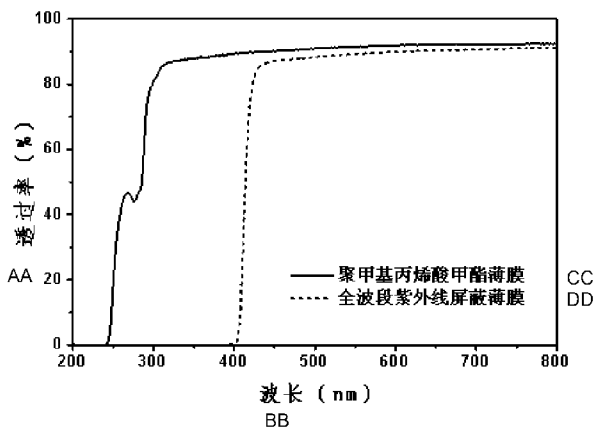


图 4

AA Transmittance (%)
BB Wavelength (nm)
CC Poly(methyl methacrylate) thin film
DD Full-band ultraviolet shielding thin film

(57) Abstract: Provided are a polymer having ultraviolet absorption functionality and preparation method thereof; specifically, three monomers having different ultraviolet absorption bands are used for copolymerization, achieving a significant expansion of the ultraviolet absorption range and achieving the effect of full-band ultraviolet shielding. The obtained polymer film has strong visible light transmittance, fluorescence, easy processing, excellent stability, and remarkable ultraviolet shielding performance, and can be broadly applied in such areas as aviation, construction, agriculture, and optical devices.

PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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, ST, 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))。

(57) 摘要: 一种具备紫外吸收功能的聚合物及其制备方法, 具体的采用三种不同紫外吸收波段的单体共聚, 达到紫外吸收范围的极大扩展, 达到了全波段紫外线屏蔽的效果。获得的聚合物薄膜具有很强的可见光透过性、荧光性、易加工性、优异的稳定性及出色的紫外线屏蔽性能, 可广泛应用于航空、建筑、农业及光学器件等领域。

聚合物及其制备方法及应用

技术领域

[0001] 本发明属于聚合物领域，具体涉及一种具备紫外吸收功能的聚合物及其制备方法及应用。

背景技术

[0002] 紫外线是一种波长在10-400 nm范围、具有很高能量的不可见光。紫外线可以细分为三部分：UVA（320-400 nm）、UVB（280-320 nm）和UVC（100-280 nm）。UVC可被臭氧层阻隔，但由于近年来臭氧空洞的不断扩大，太阳照射到地球表面的UVC强度也在不断增强。紫外线的能量足够破坏材料中的许多化学键，引发光化学反应，导致材料中分子链的断裂和化合物的分解，影响材料的机械性能与使用寿命。此外，断裂分子链上的活性自由基还会与空气中的氧发生光氧化反应，使材料变黄影响其外观。有大量研究表明，过量的紫外线辐射不仅对各类材料有着一定负面影响，同时还会对生物体造成不同程度的伤害，如导致皮肤被晒黑、晒伤，增加皮肤癌、白内障等疾病的患病率。

[0003] 聚甲基丙烯酸甲酯是一类重要的工程塑料。它具有透光率高、易加工、耐候性良好等优点，广泛应用于航空、建筑、农业、光学器件等领域。然而，由于聚甲基丙烯酸甲酯本身的紫外线屏蔽性能很差，限制了其在实际生产生活中的进一步应用。开发基于聚甲基丙烯酸甲酯的紫外线屏蔽材料已成为一个研究热点，并受到众多科研人员的关注。

[0004] 目前，改善聚甲基丙烯酸甲酯的紫外线屏蔽性能的方法通常为掺杂紫外吸收剂。紫外吸收剂分为两类，一类是无机紫外线吸收剂，主要有云母、滑石、炭黑以及金属氧化物如TiO₂、CeO₃，ZnO等，它们在紫外波段有很宽的吸收，并且稳定性良好。但无机紫外线吸收剂与聚甲基丙烯酸甲酯的相容性较差，成膜后容易降低体系的透明度。长期使用时还会产生迁移、喷霜等现象，影响材料的使用寿命。另一类是有机紫外线吸收剂，主要包括水杨酸酯类、肉桂酸酯类、二苯甲酮类、苯并三唑类、三嗪类和取代丙烯腈类等有机化合物。有机紫外线吸

收剂可以通过吸光作用来实现紫外线吸收作用。它们通常具有特殊的发色团与助色团，这些基团可以强烈地吸收某一波段的紫外线，并将所吸收的紫外线转化为热能、荧光或者磷光，进而实现吸收紫外线的目的。

[0005] 随着有机紫外线吸收剂的广泛使用，许多研究人员通过使用脂肪族链对紫外吸收剂进行改性，提高其与聚甲基丙烯酸甲酯的相容性。然而，传统的物理共混的方法会降低聚甲基丙烯酸甲酯的机械性能，并且在高温加工过程中这些小分子紫外线吸收剂容易从基底中逸出，降低成品的紫外线屏蔽性能，并造成原料浪费。

[0006] 如何制备相容性好、稳定性优良、使用寿命长以及紫外线屏蔽效率高的高分子紫外线屏蔽材料成为科研人员致力解决的技术问题之一。

发明概述

技术问题

[0007] 本发明的目的在于提供一种聚合物及其制备方法，以解决以往的紫外吸收聚合物材料相容性不好、稳定性差、使用寿命短以及紫外线屏蔽效率低的技术问题。

[0008] 本发明另一目的在于提供一种聚合物薄膜及其制备方法，以解决目前的聚合物薄膜机械性能不够好，加工难度大，紫外屏蔽范围不够全面、效率较低的问题。

问题的解决方案

技术解决方案

[0009] 为了实现上述发明目的，本发明一方面提供了一种聚合物，所述聚合物由甲基丙烯酸甲酯，乙二醇吡啶酮酸甲基丙烯酸酯，4-甲基丙烯酰胺基苯甲酸甲酯按照质量比1: (0.01-10) : (0.01-10) 聚合而成。

[0010] 本发明另一方面提供了一种由所述聚合物加工成的聚合物薄膜。

[0011] 本发明再一方面提供了一种所述聚合物的制备方法，包括如下步骤：

[0012] 按照质量比1: (0.01-10) : (0.01-10) 将甲基丙烯酸甲酯，乙二醇吡啶酮酸甲基丙烯酸酯，4-甲基丙烯酰胺基苯甲酸甲酯以及微量引发剂溶于溶剂中进行聚合反应。

- [0013] 分离提纯所述共聚物。
- [0014] 优选地，所述聚合反应的温度为50-100°C。
- [0015] 优选地，所述聚合反应的反应时间为2-36h。
- [0016] 优选地，所述引发剂包括过氧化环己酮、过氧化苯甲酰、过氧化月桂酰、异丙苯过氧化氢、过氧化二碳酸二环己酯、过硫酸钾、过硫酸铵和偶氮二异丁腈其中任意一种或多种。
- [0017] 优选地，所述溶剂包括丙酮、乙醇、二氯甲烷、乙酸乙酯、四氢呋喃和甲苯中的任意一种或多种。
- [0018] 优选地，所述保护气体包括二氧化碳、氮气和氩气中的一种或多种。
- [0019] 优选地，所述分离提纯处理包括浓缩、溶解-沉淀、水洗、离心和抽滤中的任意一种或多种。
- [0020] 本发明还一方面提供了一种所述聚合物薄膜的制备方法，包括如下步骤：
- [0021] 取所述聚合物溶于溶剂中；
- [0022] 将所得溶液浇筑于容器中，在25-60°C条件下干燥8-24 h，得到所述薄膜。
- [0023] 优选地，所述溶液浓度为1-30 wt%。
- [0024] 所述聚合物在制备紫外屏蔽材料或者器件中的应用

发明的有益效果

有益效果

- [0025] 与现有产品相比，本发明聚合物具有质地性能更均一，紫外屏蔽效率更高，范围更全面，机械性能更好的优点。
- [0026] 所述聚合物薄膜由于采用采用所述聚合物材料制备而成，因此具备紫外屏蔽性能更好，如在200-400nm范围内紫外线几乎被完全屏蔽，即效率更高，屏蔽范围更广，质地均一，机械性能更好，良好的性能使得所述薄膜可以在厚度更薄的情况下达到相同的屏蔽效果，因此更节约原料，节省成本，适用范围更广。
- [0027] 所述聚合物的制备方法，采用特定单体聚合，在保证性能的前提下更节约原料，简化了制备步骤，由于是单一聚合物质地均一加工起来也更加容易，并且制备出的聚合紫外屏蔽效率更高，范围更广，质地均一，易于加工，机械性能更好。

[0028] 同样的所述聚合物薄膜制备方法，由于采用了所述聚合物，可以在节省原料的同时保证性能，制备出的聚合物薄膜紫外屏蔽效率更高，范围更广，易于加工，质地均一，机械性能更好，易于加工，适用范围更广。

对附图的简要说明

附图说明

[0029] 下面将结合附图及实施例对本发明作进一步说明，附图中：

[0030] 图1为本发明实施例的三元聚合物核磁共振波谱图；

[0031] 图2为本发明实施例的乙二醇吡啶酮酸甲基丙烯酸酯的紫外吸收测试图；

[0032] 图3为本发明实施例的4-甲基丙烯酰胺基苯甲酸甲酯的紫外吸收测试图；

[0033] 图4为本发明实施例的聚合物薄膜和聚甲基丙烯酸甲酯薄膜的紫外线透过率测试图。

实施该发明的最佳实施例

本发明的最佳实施方式

[0034] 1. 聚合物及其制备方法

[0035] 实施例1.1

[0036] 将5克甲基丙烯酸甲酯、0.1克乙二醇吡啶酮酸甲基丙烯酸酯、0.1克4-甲基丙烯酰胺基苯甲酸甲酯、5毫克偶氮二异丁腈、30毫升甲苯在搅拌条件下混合均匀，通氮气20分钟后密封体系，在90℃下反应12小时。将产物进行旋转蒸发、溶解-沉淀处理，得到纯净的三元共聚物。

[0037] 实施例1.2

[0038] 将5克甲基丙烯酸甲酯、0.5克乙二醇吡啶酮酸甲基丙烯酸酯、0.5克4-甲基丙烯酰胺基苯甲酸甲酯、10毫克过氧化苯甲酰、30毫升四氢呋喃在搅拌条件下混合均匀，通氮气15分钟，在85℃下冷凝回流反应12小时。将产物进行旋转蒸发、水洗、抽滤、干燥处理，得到纯净的三元共聚物。

[0039] 实施例1.3

[0040] 将5克甲基丙烯酸甲酯、0.5克乙二醇吡啶酮酸甲基丙烯酸酯、0.5克4-甲基丙烯酰胺基苯甲酸甲酯、10毫克过氧化苯甲酰、30毫升甲苯在搅拌条件下混合均匀，通氮气30分钟后密封体系，在85℃下反应24小时。将产物进行旋转蒸发、真

空干燥处理，得到纯净的三元共聚物。

[0041] 2.聚合物薄膜及其制备方法

[0042] 实施例2.1

[0043] 将5克三元共聚物在60°C搅拌条件下溶解于甲苯中，将溶液浇筑到玻璃槽中，在25°C下干燥18小时，最后将薄膜揭下，得到全波段紫外线屏蔽薄膜。将所述聚合物薄膜进行紫外吸收测试。测试结果如图4：所述薄膜的紫外吸收范围覆盖了200-400nm，并且吸收效率极高。

[0044] 实施例2.2

[0045] 将5克三元共聚物在60°C搅拌条件下溶解于甲苯中，将溶液浇筑到玻璃槽中，在40°C下干燥12小时，最后将薄膜揭下，得到全波段紫外线屏蔽薄膜。

[0046] 实施例2.3

[0047] 将5克三元共聚物在60°C搅拌条件下溶解于二氯甲烷中，将溶液浇筑到玻璃槽中，在60°C下干燥8小时，最后将薄膜揭下，得到全波段紫外线屏蔽薄膜。

[0048] 3.紫外吸收剂聚合物单体

[0049] 对比例1

[0050] 将10毫摩尔的吡啶酮酸、20毫摩尔1-(3-二甲氨基丙基)-3-乙基碳二亚胺盐酸盐、1毫摩尔4-二甲氨基吡啶、50毫升二氯甲烷在搅拌条件下混合均匀，2小时后加入15毫摩尔甲基丙烯酸羟乙酯，常温下反应12小时，萃取，得到乙二醇吡啶酮酸甲基丙烯酸酯单体。将所述单体进行紫外吸收测试，测试结果如图2。

[0051] 对比例2

[0052] 将10毫摩尔4-氨基苯甲酸甲酯、15毫摩尔甲基丙烯酸酐、1毫摩尔4-二甲氨基吡啶，50毫升二氯甲烷在搅拌条件下混合均匀，常温下反应12小时，萃取，得到4-甲基丙烯酰胺基苯甲酸甲酯单体。将所述单体进行紫外吸收测试，测试结果如图3。

[0053] 以上所述的实施例仅为本发明的较佳实施例而已，并不用以限制本发明，凡在本发明的精神和原则之内所作的任何修改、等同替换和改进等，均应包含在本发明的保护范围之内。

发明实施例

本发明的实施方式

- [0054] 为了使本发明要解决的技术问题、技术方案及有益效果更加清楚明白，以下结合实施例与附表，对本发明进行进一步详细说明。应当理解，此处所描述的具体实施例仅仅用以解释本发明，并不用于限定本发明。
- [0055] 一方面，本发明实施例提供了一种聚合物。所述聚合物由甲基丙烯酸甲酯，乙二醇吡啶酮酸甲基丙烯酸酯，4-甲基丙烯酰胺基苯甲酸甲酯按照质量比1: (0.01-10) : (0.01-10) 聚合而成。共聚形成的单一聚合物使得所述聚合物质地均一，不需要兼顾多种聚合物的物理化学性能，使得所述聚合物易于加工，屏蔽效率更高，因此只需要更少的原料就可以达到相同的性能，间接地节约了原料。
- [0056] 本发明另一方面提供了一种所述聚合物的制备方法，方程式如下图：
- [0057] 所述聚合物采用三种单体通过共聚反应，一步制成，工艺得到简化的同时制备出的聚合物性能还得到了提升，更方便进一步加工，具体的所述聚合物的制备方法包括如下步骤：
- [0058] S01：按照质量比1: (0.01-10) : (0.01-10) 将甲基丙烯酸甲酯，乙二醇吡啶酮酸甲基丙烯酸酯，4-甲基丙烯酰胺基苯甲酸甲酯以及微量引发剂溶于溶剂中进行聚合反应。
- [0059] S02：分离提纯所述共聚物。
- [0060] 具体的所述步骤S01中的聚合反应的温度为50-100℃。选取此温度可以控制聚合反应速率在一个适当程度，不会因为太快导致过热使得反应不可控的发展，也不会因为温度太低导致反应速度过慢。
- [0061] 具体的所述步骤S01中的聚合反应的反应时间为2-36h。根据不同的反应温度监控后设置反应时间，使得反应彻底完成。
- [0062] 具体的所述步骤S01中的引发剂包括过氧化环己酮、过氧化苯甲酰、过氧化月桂酰、异丙苯过氧化氢、过氧化二碳酸二环己酯、过硫酸钾、过硫酸铵和偶氮二异丁腈其中任意一种或多种。这些都是常用引发剂，采用不同引发剂聚合度，聚合方式都会发生变化，可根据具体需求选取合适的引发剂。
- [0063] 具体的所述步骤S01中的溶剂包括丙酮、乙醇、二氯甲烷、乙酸乙酯、四氢呋喃和甲苯中的任意一种或多种。根据聚合物的溶解性选取合适的溶剂，使得所

述聚合物能兼顾溶解性和提纯制备成膜的便利性。

[0064] 具体的所述步骤S01中的保护气体包括二氧化碳、氮气和氩气中的一种或多种。根据不同需求可以选取不同保护气体，多数情况下选取价格低廉的氮气，在需要制备性能要求更高的聚合物的情况下可以选取价格较高但性能更佳的氩气。

[0065] 具体的所述步骤S02中的分离提纯处理包括浓缩、溶解-沉淀、水洗、离心和抽滤中的任意一种或多种。更具体的在一实施例中先将聚合物浓缩再加入溶剂溶解后析出三元共聚物。

[0066] 基于上述聚合物及其制备方法，本发明实施例提供了一种聚合物薄膜。由于采用所述聚合物，本发明实施例的聚合物薄膜具备优良的紫外屏蔽性能，并可以加工成更薄的薄膜并保持紫外屏蔽性能，实用性更高，而且由于质地均一，加工成膜的工艺也更简单。

[0067] 本发明实施例的聚合物薄膜的厚度一般在10-1000 μm 。厚度太大浪费原料的同时也降低了其它可见光的透过率，厚度太薄达不到紫外屏蔽的效果。

[0068] 本发明还一方面提供了一种所述聚合物薄膜的制备方法，包括如下步骤：

[0069] A01：取所述聚合物溶于溶剂中；

[0070] A02：将所得溶液浇筑于容器中，在25-60 $^{\circ}\text{C}$ 条件下干燥8-24 h，得到所述薄膜。

[0071] 具体的所述步骤A01中所述溶液浓度为1-30 wt%。此浓度范围的溶液可以使得溶液浇筑后具备一定的黏度，不会太稀能成膜，并且不会因为浓度太大，导致均匀铺开之前就定型导致膜厚薄不均匀。

[0072] 具体的所述步骤A01中所述的溶剂包括丙酮、乙醇、二氯甲烷、乙酸乙酯、四氢呋喃和甲苯中的任意一种或多种。根据制备中的溶解情况和实际的市场价格情况综合考虑溶剂的选取。

[0073] 具体的所述步骤A02中的干燥温度可以使得有机溶剂尽快挥发，又不会因为温度太高使得聚合物薄膜无法固化。

[0074] 本聚合物紫外屏蔽性能良好，各种物理特性也十分优益，可以被广泛应用于制备紫外屏蔽材料或者器件。

权利要求书

- [权利要求 1] 一种聚合物，其特征在于：所述聚合物由甲基丙烯酸甲酯、乙二醇吡啶酮酸甲基丙烯酸酯、4-甲基丙烯酰胺基苯甲酸甲酯按照质量比1：（0.01-10）：（0.01-10）聚合而成。
- [权利要求 2] 一种由权利要求1所述聚合物加工成的聚合物薄膜。
- [权利要求 3] 如权利要求1所述聚合物的制备方法，其特征在于，包括如下步骤：
按照质量比1：（0.01-10）：（0.01-10）将甲基丙烯酸甲酯，乙二醇吡啶酮酸甲基丙烯酸酯、4-甲基丙烯酰胺基苯甲酸甲酯以及微量引发剂溶于溶剂中进行聚合反应；
分离提纯所述共聚物。
- [权利要求 4] 如权利要求3所述的聚合物的制备方法，其特征在于：所述聚合反应的温度为50-100℃。
- [权利要求 5] 如权利要求3所述的聚合物的制备方法，其特征在于：所述聚合反应的反应时间为2-36h。
- [权利要求 6] 如权利要求3所述的聚合物的制备方法，其特征在于：所述引发剂包括过氧化环己酮、过氧化苯甲酰、过氧化月桂酰、异丙苯过氧化氢、过氧化二碳酸二环己酯、过硫酸钾、过硫酸铵和偶氮二异丁腈其中任意一种或多种；和/或
所述溶剂包括丙酮、乙醇、二氯甲烷、乙酸乙酯、四氢呋喃和甲苯中的任意一种或多种；和/或
所述保护气体包括二氧化碳、氮气和氩气中的一种或多种。
- [权利要求 7] 如权利要求3所述的聚合物的制备方法，其特征在于：所述分离提纯处理包括浓缩、溶解-沉淀、水洗、离心和抽滤中的任意一种或多种。
- [权利要求 8] 如权利要求2所述聚合物薄膜的制备方法，其特征在于，包括如下步骤：
取权利要求1所述的聚合物溶于溶剂中；
将所得溶液涂覆成膜，经干燥处理，聚合物薄膜。

[权利要求 9] 如权利要求8所述聚合物薄膜的制备方法，其特征在于：所述溶液浓度为1-30 wt%。

[权利要求 10] 权利要求2所述聚合物在制备紫外屏蔽材料或者器件中的应用。

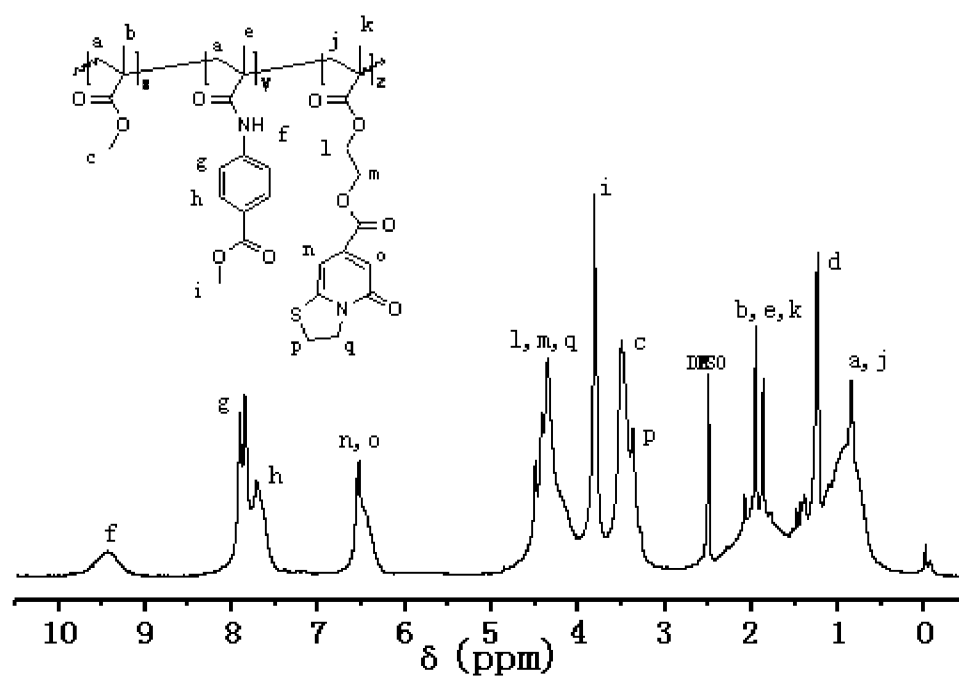


图 1

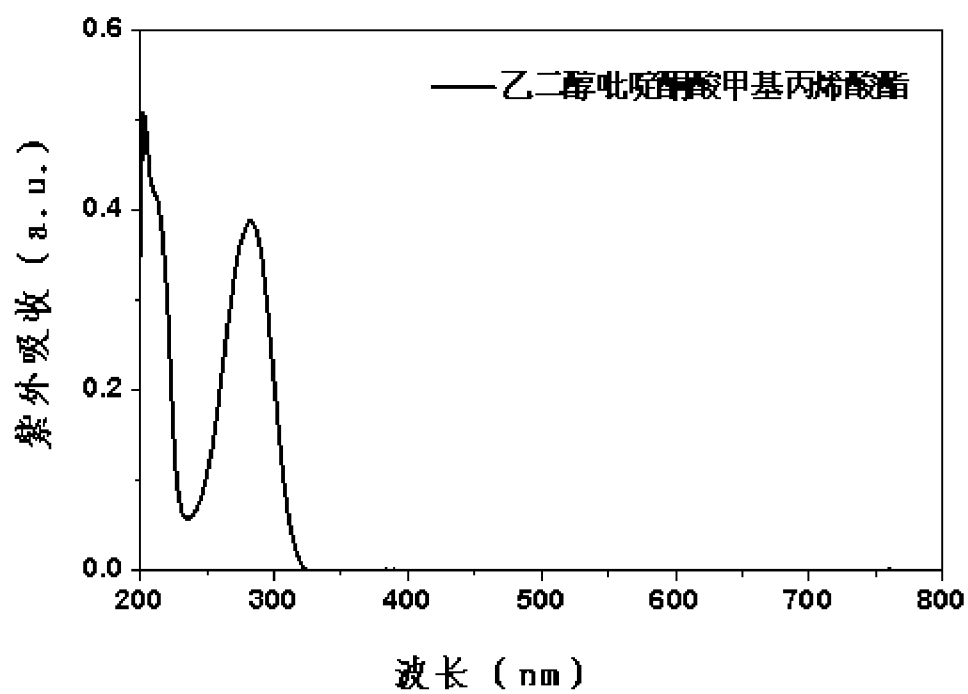


图 2

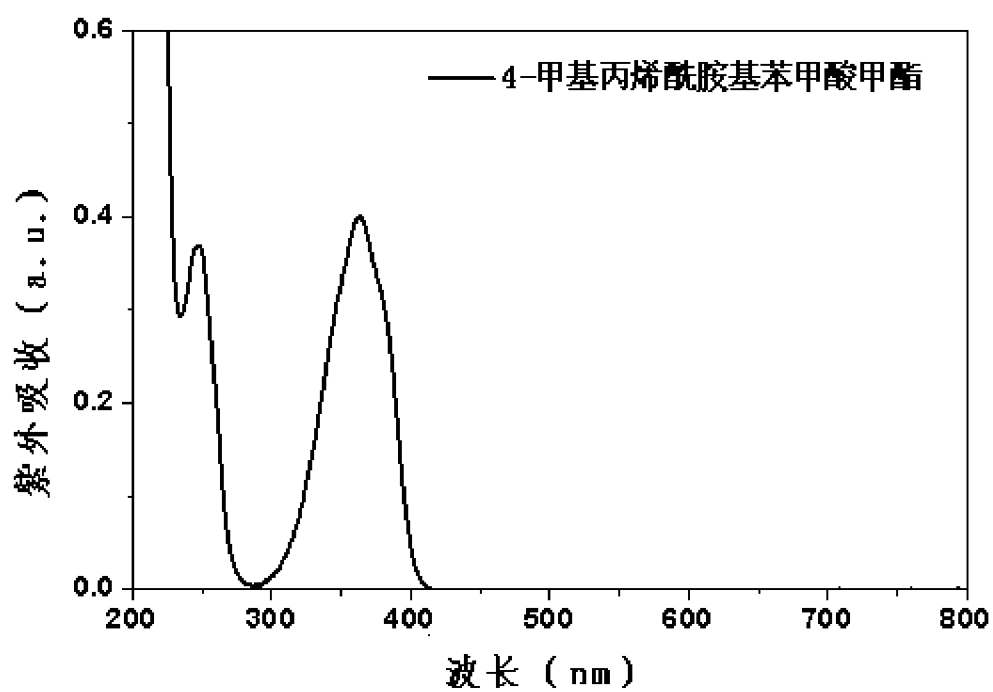


图 3

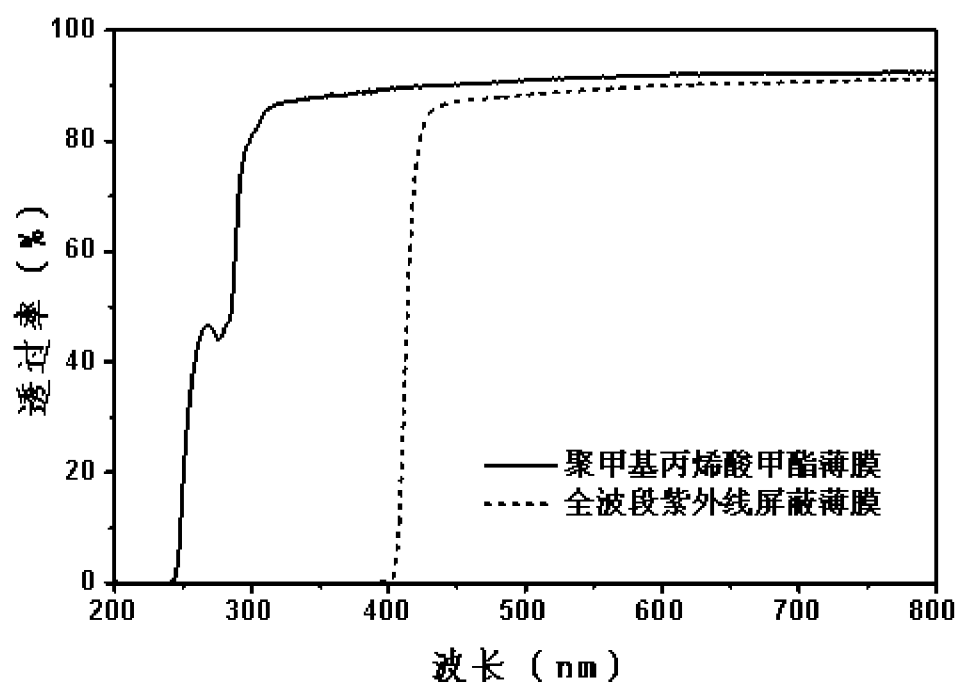


图 4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2019/078893

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F 220/14(2006.01)i; C08F 220/38(2006.01)i; C08F 220/58(2006.01)i; C08L 33/12(2006.01)i; C08J 5/18(2006.01)i

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)

C08F; C08L; C08J

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, CNKI, ISI Web of Science, STN: 吡啶酮酸, 吡啶酮, 紫外线, 吸收剂, 稳定剂, UV, 甲基丙烯酸甲酯, 丙烯酸, 乙二醇, 丙烯酸酰胺, 酯, MMA, pyridine, acid, thiazolo, polymethyl methacrylate, PMMA, methyl methacrylate, methacrylamide, acrylamide, ultraviolet, absorber, stabilizer, 1887751-65-6, 108871-76-7, 80-62-6

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 101044175 A (ROEHM GMBH) 26 September 2007 (2007-09-26) description, p. 2, paragraph 3 to p. 3, paragraph 5 and p. 4, last paragraph to p. 5, paragraph 2	1-10
A	CN 109438479 A (SHENZHEN KANGXUN NEW MATERIAL TECHNOLOGY CO., LTD.) 08 March 2019 (2019-03-08) description, paragraphs [0007]-[0014] and [0031]	1-10
A	CN 105418642 A (XI'AN JIAOTONG UNIVERSITY) 23 March 2016 (2016-03-23) claim 1	1-10
A	US 4178303 A (GAF CORP.) 11 December 1979 (1979-12-11) claims 1-11	1-10
A	JP H03281685 A (IPPOSHA OIL IND. CO., LTD.) 12 December 1991 (1991-12-12) claims 1-4	1-10
A	WO 2015003987 A1 (DSM IP ASSETS B.V.) 15 January 2015 (2015-01-15) claims 1-15	1-10



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

28 November 2019

Date of mailing of the international search report

18 December 2019

Name and mailing address of the ISA/CN

China National Intellectual Property Administration (ISA/
CN)
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing
100088
China

Facsimile No. (86-10)62019451

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2019/078893

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	101044175	A	26 September 2007	KR	20070093064	A	17 September 2007
				US	2009286934	A1	19 November 2009
				WO	2006063635	A1	22 June 2006
				EP	1824893	A1	29 August 2007
				RU	2007126751	A	27 January 2009
				JP	2008524346	A	10 July 2008
				DE	102004061126	A1	29 June 2006
				MX	2007007045	A	22 June 2007
				CA	2586717	A1	22 June 2006
				TW	200626657	A	01 August 2006
				BR	PI0515780	A	05 August 2008
CN	109438479	A	08 March 2019	None			
CN	105418642	A	23 March 2016	CN	105418642	B	05 January 2018
US	4178303	A	11 December 1979	JP	S55100351	A	31 July 1980
JP	H03281685	A	12 December 1991	None			
WO	2015003987	A1	15 January 2015	ES	2652153	T3	31 January 2018
				EP	3019142	B1	04 October 2017
				KR	20160030216	A	16 March 2016
				JP	2016523938	A	12 August 2016
				CN	105358123	A	24 February 2016
				CN	105358123	B	13 November 2018
				EP	3019142	A1	18 May 2016
				US	2016143831	A1	26 May 2016
				JP	6413190	B2	31 October 2018

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2019/078893

A. 主题的分类 C08F 220/14(2006.01)i; C08F 220/38(2006.01)i; C08F 220/58(2006.01)i; C08L 33/12(2006.01)i; C08J 5/18(2006.01)i 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) C08F; C08L; C08J 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, EPDOC, CNPAT, CNKI, ISI Web of Science, STN; 吡啶酮酸, 吡啶酮, 紫外线, 吸收剂, 稳定剂, UV, 甲基丙烯酸甲酯, 丙烯酸, 乙二醇, 丙烯酰胺, 酯, MMA, pyridine, acid, thiazolo, polymethyl methacrylate, PMMA, methyl methacrylate, methacrylamide, acrylamide, ultraviolet, absorber, stabilizer, 1887751-65-6, 108871-76-7, 80-62-6																							
C. 相关文件 <table border="1"> <thead> <tr> <th>类 型*</th> <th>引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A</td> <td>CN 101044175 A (罗姆有限公司) 2007年 9月 26日 (2007 - 09 - 26) 说明书第2页第3段-第3页第5段, 第4页最后1段-第5页第2段</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 109438479 A (深圳市康勋新材料科技有限公司) 2019年 3月 8日 (2019 - 03 - 08) 说明书第[0007]-[0014]、[0031]段</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 105418642 A (西安交通大学) 2016年 3月 23日 (2016 - 03 - 23) 权利要求1</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>US 4178303 A (GAF CORP.) 1979年 12月 11日 (1979 - 12 - 11) 权利要求1-11</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP H03281685 A (IPPOSHA OIL IND. CO., LTD.) 1991年 12月 12日 (1991 - 12 - 12) 权利要求1-4</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2015003987 A1 (DSM IP ASSETS B.V.) 2015年 1月 15日 (2015 - 01 - 15) 权利要求1-15</td> <td>1-10</td> </tr> </tbody> </table>			类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	A	CN 101044175 A (罗姆有限公司) 2007年 9月 26日 (2007 - 09 - 26) 说明书第2页第3段-第3页第5段, 第4页最后1段-第5页第2段	1-10	A	CN 109438479 A (深圳市康勋新材料科技有限公司) 2019年 3月 8日 (2019 - 03 - 08) 说明书第[0007]-[0014]、[0031]段	1-10	A	CN 105418642 A (西安交通大学) 2016年 3月 23日 (2016 - 03 - 23) 权利要求1	1-10	A	US 4178303 A (GAF CORP.) 1979年 12月 11日 (1979 - 12 - 11) 权利要求1-11	1-10	A	JP H03281685 A (IPPOSHA OIL IND. CO., LTD.) 1991年 12月 12日 (1991 - 12 - 12) 权利要求1-4	1-10	A	WO 2015003987 A1 (DSM IP ASSETS B.V.) 2015年 1月 15日 (2015 - 01 - 15) 权利要求1-15	1-10
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																					
A	CN 101044175 A (罗姆有限公司) 2007年 9月 26日 (2007 - 09 - 26) 说明书第2页第3段-第3页第5段, 第4页最后1段-第5页第2段	1-10																					
A	CN 109438479 A (深圳市康勋新材料科技有限公司) 2019年 3月 8日 (2019 - 03 - 08) 说明书第[0007]-[0014]、[0031]段	1-10																					
A	CN 105418642 A (西安交通大学) 2016年 3月 23日 (2016 - 03 - 23) 权利要求1	1-10																					
A	US 4178303 A (GAF CORP.) 1979年 12月 11日 (1979 - 12 - 11) 权利要求1-11	1-10																					
A	JP H03281685 A (IPPOSHA OIL IND. CO., LTD.) 1991年 12月 12日 (1991 - 12 - 12) 权利要求1-4	1-10																					
A	WO 2015003987 A1 (DSM IP ASSETS B.V.) 2015年 1月 15日 (2015 - 01 - 15) 权利要求1-15	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 “D” 申请人在国际申请中引证的文件 “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 2019年 11月 28日		国际检索报告邮寄日期 2019年 12月 18日																					
ISA/CN的名称和邮寄地址 中国国家知识产权局(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		授权官员 韩晓洁 电话号码 86-(10)-53962203																					

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2019/078893

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	101044175	A	2007年 9月 26日	KR	20070093064	A	2007年 9月 17日
				US	2009286934	A1	2009年 11月 19日
				WO	2006063635	A1	2006年 6月 22日
				EP	1824893	A1	2007年 8月 29日
				RU	2007126751	A	2009年 1月 27日
				JP	2008524346	A	2008年 7月 10日
				DE	102004061126	A1	2006年 6月 29日
				MX	2007007045	A	2007年 6月 22日
				CA	2586717	A1	2006年 6月 22日
				TW	200626657	A	2006年 8月 1日
				BR	PI0515780	A	2008年 8月 5日
CN	109438479	A	2019年 3月 8日	无			
CN	105418642	A	2016年 3月 23日	CN	105418642	B	2018年 1月 5日
US	4178303	A	1979年 12月 11日	JP	S55100351	A	1980年 7月 31日
JP	H03281685	A	1991年 12月 12日	无			
WO	2015003987	A1	2015年 1月 15日	ES	2652153	T3	2018年 1月 31日
				EP	3019142	B1	2017年 10月 4日
				KR	20160030216	A	2016年 3月 16日
				JP	2016523938	A	2016年 8月 12日
				CN	105358123	A	2016年 2月 24日
				CN	105358123	B	2018年 11月 13日
				EP	3019142	A1	2016年 5月 18日
				US	2016143831	A1	2016年 5月 26日
				JP	6413190	B2	2018年 10月 31日