(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
2018 年 5 月 31 日 (31.05.2018)

WIPO | PCT

(10) 国际公布号
WO 2018/095358 A1

(51) 国际专利分类号:
C08G 65/26 (2006.01) *C08L 63/00* (2006.01)
C08L 71/00 (2006.01) *C08G 59/50* (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2017/112580

(22) 国际申请日: 2017 年 11 月 23 日 (23.11.2017)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201611037090.7 2016年11月23日 (23.11.2016) CN

(71) 申请人: 厦门大学 (XIAMEN UNIVERSITY) [CN/CN]; 中国福建省厦门市思明区思明南路422号, Fujian 361000 (CN)。

(72) 发明人: 戴李宗 (DAI, Lizong); 中国福建省厦门市思明区思明南路422号, Fujian 361000 (CN)。 陈婷 (CHEN, Ting); 中国福建省厦门市思明区思明南路422号, Fujian 361000 (CN)。 刘诚 (LIU, Cheng); 中国福建省厦门市思明区思明南路422号, Fujian 361000 (CN)。 王世成 (WANG, Shicheng); 中国福建省厦门市思明区思明南路422号, Fujian 361000 (CN)。 陈国荣 (CEHN, Guorong); 中国福建省厦门市思明区思明南路422号, Fujian 361000 (CN)。 袁丛辉 (YUAN, Conghui); 中国福建省厦门市思明区思明南路422号, Fujian 361000 (CN)。 许一婷 (XU, Yiting); 中国福建省厦门市思明区思明南路422号, Fujian 361000 (CN)。 曾碧榕 (ZENG, Birong); 中国福建省厦门市思明区思明南路422号, Fujian 361000 (CN)。 罗伟昂 (LUO, Wei'ang); 中国福建省厦门市思明区思明南路422号, Fujian 361000 (CN)。

(74) 代理人: 厦门市首创君合专利事务所有限公司 (SHOUCHUANG JUNHE PATENT AGENT CO.,LTD.XIAMEN); 中国福建省厦门市思明区软件园二期望海路23号之三606室, Fujian 361012 (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,

(54) **Title:** PHOSPHORUS-, NITROGEN-, AND SILICON-CONTAINING POLYMERIC FLAME RETARDANT AND PREPARATION METHOD AND APPLICATION THEREOF

(54) 发明名称: 一种含磷氮硅聚合物阻燃剂及其制备方法与应用

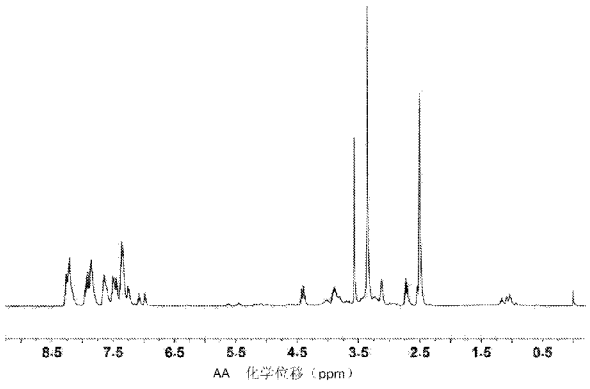
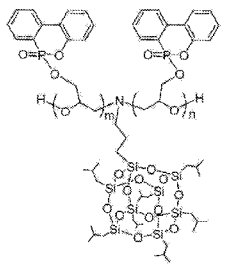


图 1



(57) **Abstract:** A phosphorus-, nitrogen-, and silicon-containing polymeric flame retardant and a preparation method and application thereof. The chemical structure of the polymeric flame retardant is: , wherein m = 10-100, and n = 10-100. The synergistic flame-retardant effect between the phosphorus, nitrogen, and silicon in the phosphorus-, nitrogen-, and silicon-containing polymeric flame retardant increases the flame retardancy of an epoxy resin.

(57) 摘要: 一种含磷氮硅聚合物阻燃剂及其制备方法和应用, 其化学式结构为: , 其中, m＝10～100, n＝10～100。所述含磷氮硅聚合物阻燃剂中磷、氮、硅三者之间的协同阻燃效果提高了环氧树脂的阻燃性能。

WO 2018/095358 A1

[见续页]

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, 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))。

一种含磷氮硅聚合物阻燃剂及其制备方法与应用

技术领域

本发明属于有机阻燃剂技术领域，具体涉及一种含磷氮硅聚合物阻燃剂及其制备方法与应用。

背景技术

环氧树脂是一类具有强度高、粘结性能好、耐腐蚀性好及介电性能优异等优点的 高分子材料，被广泛应用于土木建筑、电子电器、航天航空及汽车机械等领域中，在国民经 济各部门中起着不可或缺的位置。然而，环氧树脂是一类相对易燃的材料，这个缺点也大大限制了环氧树脂的应用，环氧树脂的阻燃也一直是研究者们不懈探讨的课题。

多元素阻燃剂是近年来兴起的一类阻燃技术，CN201510132367.3 公开了一种含磷、氮膨胀型阻燃剂，作为一种环氧树脂反应型阻燃剂固化剂，不仅具有阻燃效果，还可以 固化环氧树脂，固化物力学性能好。CN201510132367.3 公开了一种 DOPO 衍生阻燃剂，利用磷氮阻燃剂的磷氮协同阻燃作用，及其较好的热稳定性和良好的成炭作用，用于环氧树脂等 高分子材料的阻燃，阻燃效果好，拓展了 DOPO 阻燃剂的应用范围。含有多元素阻燃剂的阻燃效果良好，但现有的阻燃剂大多以小分子为主，往往存在着降低材料热稳定性或机械性能的缺点。

发明内容

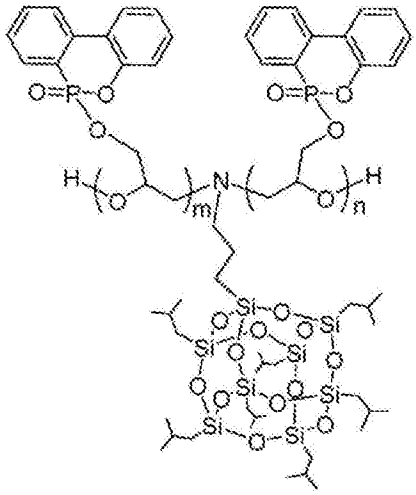
本发明目的在于提供一种含磷氮硅聚合物阻燃剂。

本发明的另一目的在于提供上述含磷氮硅聚合物阻燃剂的制备方法。

本发明的目的在于提供上述含磷氮硅聚合物阻燃剂的应用。

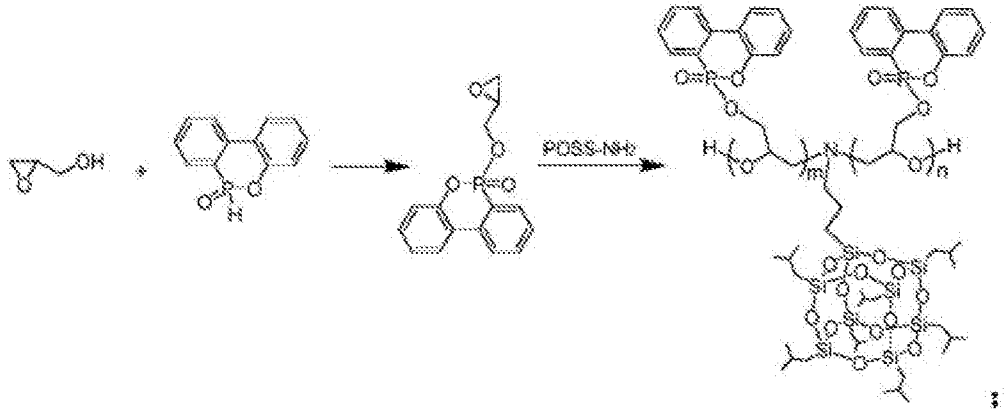
本发明的技术方案如下：

一种含磷氮硅聚合物阻燃剂，其化学式结构为：



其中，m＝10～100，n＝10～100。

上述含磷氮硅聚合物阻燃剂的制备方法，其合成路线如下所示：



具体包括如下步骤：

(1)在冰浴下依次向反应容器中加入缩水甘油、9，10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲- 10-氧化物(DOPO)、三乙胺和第一有机溶剂，室温反应 4～16h，接着用水反复淬洗，取有机相 用无水硫酸镁干燥，抽滤，最后旋蒸除去溶剂后，得含磷环氧单体 EP-DOPO;上述缩水甘油、DOPO 和三乙胺的摩尔比为 1：0.5～2.5：0.5～2.5

(2)依次向另一反应容器中加入步骤(1)中所得的含磷环氧单体 EP-DOPO、氨丙基笼型聚倍半硅氧烷(POSS-NH_2)、甲醇钠和第二有机溶剂，加热至 60～120℃，通氮气保护，反 应 4～24h，接着用甲醇沉淀得滤饼，滤饼用甲醇冲洗，所得白色固体于真空干燥箱中 60℃干 燥 24h，即得所述含磷氮硅聚合物阻燃剂；上述含磷环氧单体 EP-DOPO、氨丙基笼型聚倍半硅氧烷和甲醇钠的摩尔比为 1：0.01～0.1：0.01～0.1。

在本发明的一个优选实施方案中，所述第一有机溶剂为二氯甲烷、甲苯或四

氯化碳。

在本发明的一个优选实施方案中，所述第二有机溶剂为甲苯、N，N-二甲基甲酰胺或1，4-二氧六环。

上述含磷氮硅聚合物阻燃剂在制备阻燃性环氧树脂中的应用。

在本发明的一个优选实施方案中，具体为：称取环氧树脂预聚体升温至70～110 ℃，加入0.1～50wt％的含磷氮硅聚合物阻燃剂，搅拌至呈均一透明的状态，接着按化学计 量比加入固化剂4，4-二氨基二苯甲烷(DDM)直至完全溶解，然后倒入铝制模具中，设置升温 程序进行固化得到阻燃性环氧树脂。

进一步优选的，所述环氧树脂预聚体为E51双酚A型环氧树脂。

进一步优选的，所述环氧树脂预聚体与固化剂4，4-二氨基二苯甲烷的质量比为8： 2.02。

进一步优选的，所述升温程序为：120℃固化4h，140℃固化2h，180℃固化2h。

本发明的有益效果是：

1、本发明的制备方法通过制备含磷的环氧单体，以POSS-NH_2为引发剂，利用环氧丙烷的开环反应制备出磷氮硅一体的聚合物阻燃剂，与小分子型阻燃剂相比，聚合物型的阻燃剂往往与聚合物基体具有更好的相容性，由于聚合物分子链中含有大量的-C-O-键，使聚合物分子链具有一定的柔软性，进一步提高了阻燃剂与高分子基体的相容性；同时固化后的阻燃性环氧树脂热稳定性与机械性能好；

2、本发明使用的氨丙基笼型聚倍半硅氧烷(POSS-NH_2)是一个分子水平上的有机/无机分子内杂化体系，它的核心是硅氧组成的笼形无机骨架，相比于传统的线型硅氧烷改性体系，POSS-NH_2在高温下具有更好的稳定性，并且，它的纳米尺寸效应使它在提高热稳定性、抗氧化性阻燃性能的同时能够提高材料的机械性能。

3、本发明的含磷氮硅聚合物阻燃剂中含有9，10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物（DOPO）和氨丙基笼型聚倍半硅氧烷（POSS-NH_2）这两部分结构，DOPO在环氧树脂中溶解性较好，而 POSS-NH_2在环氧树脂中溶解性较差，这使得阻燃剂在环氧树脂中会自组装形成以POSS为核、DOPO为壳的纳米结构，对基体材料具有纳米增强作用。

4、本发明的含磷氮硅聚合物阻燃剂中磷、氮、硅三者之间的协同阻燃效果

提高了环氧树脂的阻燃性能；

5、本发明的含磷氮硅聚合物阻燃剂的分子量可控，通过聚合物的分子量的调节可 以控制体系中的磷、氮、硅含量比；

6、本发明的制备方法的合成反应较简单，原料成本低，产物的产率高。

附图说明

图 1 为实施例 1 中含磷氮硅聚合物阻燃剂的核磁共振氢谱图；

具体实施方式

以下通过具体实施方式结合附图对本发明的技术方案进行进一步的说明和描述。

下述实施例中，环氧树脂预聚体为 E51 双酚 A 型环氧树脂。

实施例 1

(1) 在冰浴下依次向单口瓶中加入 2.88g(38.89mmol) 缩水甘油、7g(32.41mmol) DOPO、3.94g(38.89mmol)三乙胺和 50mL 二氯甲烷，室温反应 8h；接着用水反复淬洗，取有机相用无水硫酸镁干燥，抽滤，最后旋蒸除去溶剂后得单体 EP-DOPO。

(2)依次向双口瓶中加入 5.72g(19.86mmol)步骤(1)中所得单体 EP-DOPO、0.35g (0.40mmol)POSS-NH_2、0.01g(0.20mmol)甲醇钠和 30mL N，N-二甲基甲酰胺，加热至 80℃，通氮气保护，反应进行 12h；接着用甲醇沉淀得滤饼，滤饼用甲醇冲洗，所得白色固体于真空干 燥箱中 60℃干燥 24h，即得所述含磷氮硅聚合物阻燃剂(如图 1 所示)。

(3)称取 20g 环氧树脂预聚体升温至 70℃，加入 1.32g 的含磷氮硅聚合物阻燃剂，搅 拌至呈均一透明的状态，接着加入 5.05g4，4-二氨基二苯甲烷(DDM)直至完全溶解，然后倒 入铝制模具中，设置升温程序进行固化得到阻燃性环氧树脂。

根据 GB/T 2406-2009 测得本实施例的阻燃性环氧树脂的氧指数为 28.1%。

实施例 2

(1) 在冰浴下依次向单口瓶中加入 2.88g(38.89mmol) 缩水甘油、

7g(32.41mmol) DOPO、3.94g(38.89mmol)三乙胺和 50mL 二氯甲烷，反应 8h；接着用水反复淬洗，取有机相用无水硫酸镁干燥，抽滤，最后旋蒸除去溶剂后得单体 EP-DOPO。

(2)依次向双口瓶中加入 5.72g(19.86mmol)步骤(1)中所得单体 EP-DOPO、0.35g (0.40mmol)POSS-NH_2、0.01g(0.20mmol)甲醇钠和 30mL N，N-二甲基甲酰胺，加热至 80℃，通 氮气保护，反应进行 12h；接着用甲醇沉淀得滤饼，滤饼用甲醇冲洗，所得白色固体于真空干 燥箱中 60℃干燥 24h，即得所述含磷氮硅聚合物阻燃剂。

(3)称取 20g 环氧树脂预聚体升温至 70℃，加入 0.61g 的含磷氮硅聚合物阻燃剂，搅 拌至呈均一透明的状态，接着加入 5.05g4，4-二氨基二苯甲烷(DDM)直至完全溶解，然后倒 入铝制模具中，设置升温程序进行固化得到阻燃性环氧树脂。

根据 GB/T 2406-2009 测得本实施例的阻燃性环氧树脂的氧指数为 27.5%。

实施例 3

(1)在冰浴下依次向单口瓶中加入 2.88g(38.89mmol)缩水甘油、7g(32.41mmol) DOPO、3.94g(38.89mmol)三乙胺和 50mL 二氯甲烷，反应 8h；接着水反复淬洗，取有机相用无水硫酸镁干燥，抽滤，最后旋蒸除去溶剂后得单体 EP-DOPO。

(2)依次向双口瓶中加入 5.72g(19.86mmol)步骤(1)中所得单体 EP-DOPO、0.35g (0.40mmol)POSS-NH_2、0.01g(0.20mmol)甲醇钠和 30mL N，N-二甲基甲酰胺，加热至 80℃，通 氮气保护，反应进行 12h；反接着用甲醇沉淀得滤饼，滤饼用甲醇冲洗，所得白色固体于真空 干燥箱中 60℃干燥 24h，即得所述含磷氮硅聚合物阻燃剂。

(3)称取 20g 环氧树脂预聚体升温至 70℃，加入 1.88g 的含磷氮硅聚合物阻燃剂，搅 拌至呈均一透明的状态，接着加入 5.05g4，4-二氨基二苯甲烷(DDM)直至完全溶解，然后倒 入铝制模具中，设置升温程序进行固化得到阻燃性环氧树脂。

根据 GB/T 2406-2009 测得本实施例的阻燃性环氧树脂的氧指数为 28.8%。

实施例 4

(1)在冰浴下依次向单口瓶中加入 2.88g(38.89mmol)缩水甘油、8g(37.04mm01) DOPO、3.94g(38.89mmol)三乙胺和 50mL 甲苯，步骤(1)2h；接着用水反复淬洗三次，取有机相 用无水硫酸镁干燥，抽滤，最后旋蒸除去溶剂后得单体 EP-DOPO。

(2)依次向双口瓶中加入 5.72g(19.86mmol)步骤(1)中所得单体 EP-DOPO、0.35g (0.40mmol)POSS-NH2、0.01g(0.20mmol)甲醇钠和 30mL 甲苯，加热至 80℃，通氮气保护，反应进行 12h；接着用甲醇沉淀得滤饼，滤饼用甲醇冲洗，所得白色固体于真空干燥箱中 60℃干 燥 24h，即得所述含磷氮硅聚合物阻燃剂。

(3)称取 20g 环氧树脂预聚体升温至 70℃，加入 1.32g 的含磷氮硅聚合物阻燃剂，搅 拌至呈均一透明的状态，接着加入 5.05g4，4-二氨基二苯甲烷(DDM)直至完全溶解，然后倒 入铝制模具中，设置升温程序进行固化得到阻燃性环氧树脂。

根据 GB/T 2406-2009 测得本实施例的阻燃性环氧树脂的氧指数为 28.3%。

实施例 5

(1)在冰浴下依次向单口瓶中加入 2.88g(38.89mmol)缩水甘油、7g(32.41mmol) DOPO、3.94g(38.89mmol)三乙胺和 50mL 二氯甲烷，反应 8h；接着用水反复淬洗，取有机相用 无水硫酸镁干燥，抽滤，最后旋蒸除去溶剂后得单体 EP-DOPO。

(2)依次向双口瓶中加入 5.72g(19.86mmol)步骤(1)中所得单体 EP-DOPO、0.70g (0.80mmol)POSS-NH_2、0.02g(0.40mmol)甲醇钠和 30mL N，N-二甲基甲酰胺，加热至 80℃，通氮气保护，反应进行 12h；接着用甲醇沉淀得滤饼，滤饼用甲醇冲洗，所得白色固体于真空干燥箱中 60℃干燥 24h，即得所述含磷氮硅聚合物阻燃剂。

(3)称取 20g 环氧树脂预聚体升温至 70℃，加入 1.32g 的含磷氮硅聚合物阻燃剂，搅 拌至呈均一透明的状态，接着加入 5.05g4，4-二氨基二苯甲烷(DDM)直至完全溶解，然后倒入铝制模具中，设置升温程序进行固化得到阻燃性环氧树脂。

根据 GB/T 2406-2009 测得本实施例的阻燃性环氧树脂的氧指数为 28.2%。

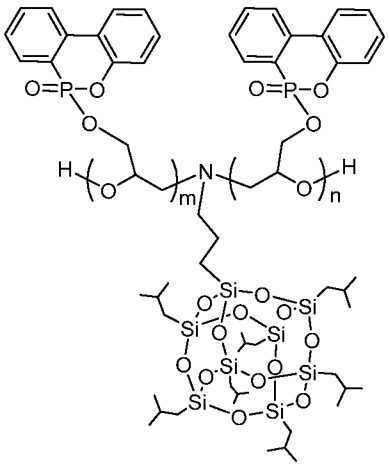
本领域普通技术人员可知，本发明的技术方案在下述范围内变化时，仍然能

够得到与上述实施例相同或相近的技术效果，仍然属于本发明的保护范围：

以上所述，仅为本发明的较佳实施例而已，故不能依此限定本发明实施的范围，即依本发明专利范围及说明书内容所作的等效变化与修饰，皆应仍属本发明涵盖的范围内。

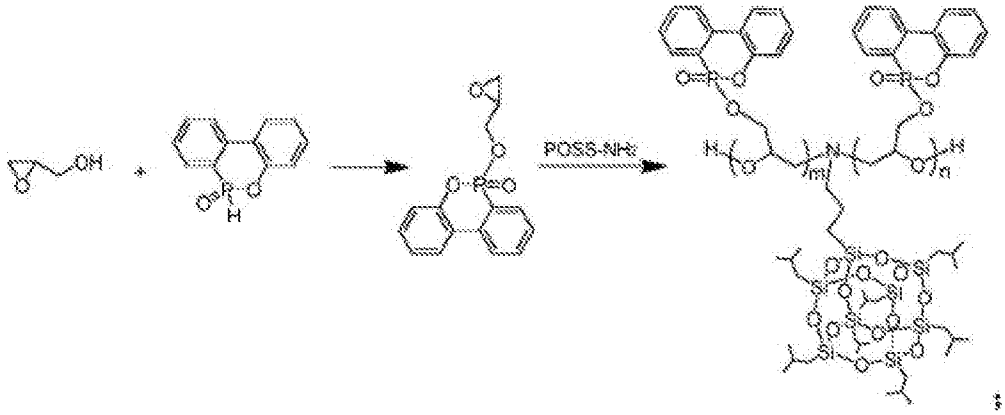
权利要求书

1.一种含磷氮硅聚合物阻燃剂，其特征在于：其化学式结构如下：



其中，m＝10～100，n＝10～100。

2.如权利要求 1 所述的一种含磷氮硅聚合物阻燃剂的制备方法，其特征在于：其合成路线如下所示：



具体包括如下步骤：

(1)在冰浴下依次向反应容器中加入缩水甘油、9，10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(DOPO)、三乙胺和第一有机溶剂，室温反应 4～16h，接着用水反复淬洗，取有机相用无水硫酸镁干燥，抽滤，最后旋蒸除去溶剂后，得含磷环氧单体 EP-DOPO；上述缩水甘油、DOPO 和三乙胺的摩尔比为 1∶0.5～2.5∶0.5～2.5；

(2)依次向另一反应容器中加入步骤(1)中所得的含磷环氧单体 EP-DOPO、氨丙基笼型聚倍半硅氧烷(POSS-NH_2)、甲醇钠和第二有机溶剂，加热至 60～120℃，通氮气保护，反应 4～24h，接着用甲醇沉淀得滤饼，滤饼用甲醇冲洗，所得白

色固体于真空干燥箱中 60℃干燥 24h，即得所述含磷氮硅聚合物阻燃剂；上述含磷环氧单体 EP-DOPO、氨丙基笼型聚倍半硅氧烷和甲醇钠的摩尔比为 1∶0.01～0.1∶0.01～0.1。

3.如权利要求 2 所述的制备方法，所述第一有机溶剂为二氯甲烷、甲苯或四氯化碳。

4.如权利要求 2 所述的制备方法，所述第二有机溶剂为甲苯、N，N-二甲基甲酰胺或 1，4-二氧六环。

5.权利要求 1 所述的含磷氮硅聚合物阻燃剂在制备阻燃性环氧树脂中的应用。

6.如权利要求 5 所述的应用，其特征在于：具体为：称取环氧树脂预聚体升温至 70～110 ℃，加入 0.1～50wt％的含磷氮硅聚合物阻燃剂，搅拌至呈均一透明的状态，按化学计量比 加入固化剂 4，4-二氨基二苯甲烷(DDM)直至完全溶解，倒入铝制模具中，设置升温程序进行 固化得到阻燃性环氧树脂。

7.如权利要求 6 所述的应用，其特征在于：所述环氧树脂预聚体为 E51 双酚 A 型环氧树脂。

8.如权利要求 6 所述的应用，其特征在于：所述环氧树脂预聚体与固化剂 4，4-二氨基二苯甲烷的质量比为 8∶2.02。

9.如权利要求 6 所述的应用，其特征在于：所述升温程序为：120℃固化 4h，140℃固化 2h，180℃固化 2h。

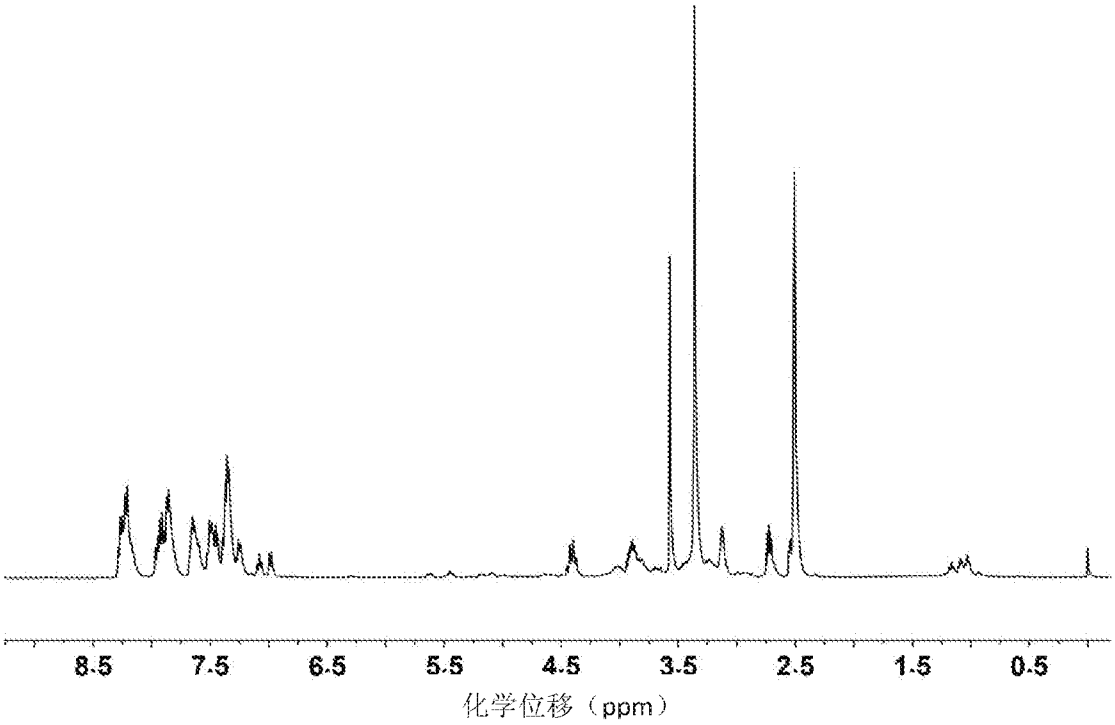


图 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2017/112580

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G 65/26 (2006.01) i; C08L 71/00 (2006.01) i; C08L 63/00 (2006.01) i; C08G 59/50 (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)

C08G 65/-; C08L 71/-; C08L 63/-; C08G 59/-; C08F 293/-; C08F 230/-

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)

CNPAT, CNKI, EPODOC, WPI, GOOGLE SCHOLAR, 多面体低聚倍半硅氧烷, 笼型聚倍半硅氧烷, 八硅倍半氧烷, 羟甲基苯基次, 膦酸, 磷杂菲, 膦菲, 缩水甘油, 甘油基, 甘醇, 甘油醇, 丙三醇, 缩水甘油基, 甘油醚, 缩水甘油醚, 耐烧蚀, 耐温, 耐高温, 高温, 阻燃, 防火, 耐火, 不燃, 难燃, 不可燃, 非可燃, glycerol, glycerine, glycerin, glycerinum, glrcer+, glycyl, glycidyl, DOPO, DOPOM, POSS, (flame retardan+), (Fire retardan+), (low flammab+), (fire proof), fireproof, fireresist+, (fire resist+), (Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 104262538 A (XIAMEN UNIVERSITY) 07 January 2015 (07.01.2015), description, paragraphs [0007]-[0019]	1-9
A	CN 104845049 A (XIAMEN UNIVERSITY) 19 August 2015 (19.08.2015), description, paragraphs [0007]-[0017]	1-9
A	CN 103755742 A (XIAMEN UNIVERSITY) 30 April 2014 (30.04.2014), description, paragraphs [0007]-[0021]	1-9

☒ 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
10 January 2018	02 March 2018
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 ZHANG, Xiaomo Telephone No. (86-10) 82246865

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2017/112580

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 103819634 A (XIAMEN UNIVERSITY) 28 May 2014 (28.05.2014), description, paragraphs [0007]-[0019]	1-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2017/112580

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 104262538 A	07 January 2015	CN 104262538 B	03 August 2016
CN 104845049 A	19 August 2015	CN 104845049 B	10 May 2017
CN 103755742 A	30 April 2014	CN 103755742 B	01 July 2015
CN 103819634 A	28 May 2014	CN 103819634 B	01 June 2016

国际检索报告

国际申请号 PCT/CN2017/112580

A. 主题的分类

C08G 65/26(2006.01)i；C08L 71/00(2006.01)i；C08L 63/00(2006.01)i；C08G 59/50(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)

C08G65/-；C08L71/-；C08L63/-；C08G59/-；C08F293/-；C08F230/-

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））

CNPAT, CNKI, EPODOC, WPI, GOOGLE SCHOLAR 多面体低聚倍半硅氧烷,笼型聚倍半硅氧烷,八硅倍半氧烷,羟甲基苯基次膦酸,磷杂菲,膦菲,缩水甘油,甘油基,甘醇,甘油醇,丙三醇,缩水甘油基,甘油醚,缩水甘油醚,耐烧蚀,耐温,耐高温,高温,阻燃,防火,耐火,不燃,难燃,不可燃,非可燃 glycerol,glycerine,glycerin,glycerinum,glrcer+,glycyl,glycidyl,DOPO,DOPOM,POSS,(flame retardan+),(Fire retardan+),(low flammab+),(fire proof),fireproof,fireresist+,(fire resist+), (Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes)

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	CN 104262538 A (厦门大学) 2015年 1月 7日 (2015-01-07) 说明书第0007-0019段	1-9
A	CN 104845049 A (厦门大学) 2015年 8月 19日 (2015-08-19) 说明书第0007-0017段	1-9
A	CN 103755742 A (厦门大学) 2014年 4月 30日 (2014-04-30) 说明书第0007-0021段	1-9
A	CN 103819634 A (厦门大学) 2014年 5月 28日 (2014-05-28) 说明书第0007-0019段	1-9

☐ 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
2018年 1月 10日	2018年 3月 2日
ISA/CN的名称和邮寄地址 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 张晓默 电话号码 (86-10)82246865

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2017/112580

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	104262538	A	2015年 1月 7日	CN	104262538	B	2016年 8月 3日
CN	104845049	A	2015年 8月 19日	CN	104845049	B	2017年 5月 10日
CN	103755742	A	2014年 4月 30日	CN	103755742	B	2015年 7月 1日
CN	103819634	A	2014年 5月 28日	CN	103819634	B	2016年 6月 1日