

# (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)



(10) 国际公布号  
**WO 2018/095357 A1**

- (51) 国际专利分类号:  
**C08G 79/04** (2006.01) **C08L 63/00** (2006.01)  
**C08G 77/42** (2006.01) **C08L 85/02** (2006.01)  
**C08G 77/395** (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2017/112578
- (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:  
201611037133.1 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 (DAL, 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)。何凯斌 (HE, Kaibin); 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)。

(54) Title: FLUORINE-CONTAINING SILICON POLYPHOSPHATE ESTER AND METHOD FOR PREPARATION THEREOF

(54) 发明名称: 一种含氟硅聚磷酸酯及其制备方法和应用

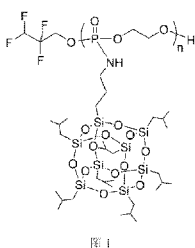
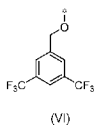
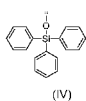
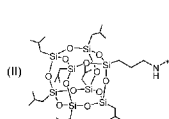
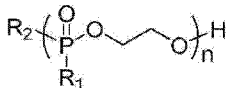


图 1



(57) Abstract: Disclosed are a fluorine-containing silicon polyphosphate ester and method for preparation thereof, having a chemical structural formula of: wherein  $R_1$  is formula (II), (III) or formula (IV),  $R_2$  is formula (V) or formula (VI), and  $n = 10$  to  $100$ . The fluorine-containing silicon polyphosphate ester of the present invention uses elemental silicon phosphorus-fluorine for flame retardancy; elemental phosphorus catalyzes the system to form a phosphorus-rich carbon layer, performing a protective-layer function and thereby preventing further breakdown of the epoxy resin; the silicon-containing epoxy resin forms a silica-containing carbon layer during the process of combustion, strengthening the carbon-layer structure and further improving the protective function of the carbon layer; the introduction of elemental fluorine improves the thermal stability of the epoxy resin, thereby improving the flame retardancy performance of the system.

(57) 摘要: 本发明公开了一种含氟硅聚磷酸酯及其制备方法和应用, 其化学结构式为: 其中  $R_1$  为式 (II), (III) 或式 (IV),  $R_2$  为式 (V) 或式 (VI),  $n = 10 \sim 100$ 。本发明的含氟硅聚磷酸酯利用磷氟硅元素进行阻燃, 磷元素能够催化体系形成富磷炭层, 起到保护层的作用从而阻止环氧树脂的进一步分解; 含有硅的环氧树脂在燃烧过程中会形成含有二氧化硅的炭层, 增强炭层结构, 进一步提高炭层的保护作用; 氟元素的引入能提高环氧树脂的热稳定性, 从而提高体系的阻燃性能。

(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, 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))。

# 一种含氟硅聚磷酸酯及其制备方法和应用

## 技术领域

本发明属于有机阻燃材料技术领域，具体涉及一种含氟硅聚磷酸酯及其制备方法 和应用。

## 背景技术

大部分的高分子材料都具有易燃的特性，许多火灾的发生是高分子材料的燃烧造 成的，给人们的生活带来极大的危害。为了改善高分子材料的阻燃性能，阻燃剂的应用也随之兴起，制备出一种高效的阻燃剂以提高材料的阻燃性能，亦或是在提高阻燃性能的同时赋予材料新性能的研究，仍然是一个富有挑战的课题。

CN201410680503.8 公开了一种磷硅复合阻燃剂，其利用笼状七苯基三硅磷倍半硅 氧烷应用于硅橡胶的阻燃，发挥了磷系阻燃剂与硅系阻燃剂的优势，起到防熔滴、隔热抑烟 的作用。CN201210094955.9 公开了一种磷硅氟阻燃共聚酯薄膜，通过缩聚得到磷硅氟共聚酯切片，最后经过加工得到阻燃性能达到 VTM-0 级的薄膜。然而，大部分的阻燃剂仍然存在着与基体树脂相容性差的缺陷，而且阻燃剂对基体改性的功能单一，无法扩展阻燃剂与高分子材料的应用领域。

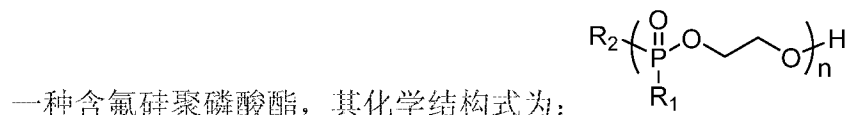
## 发明内容

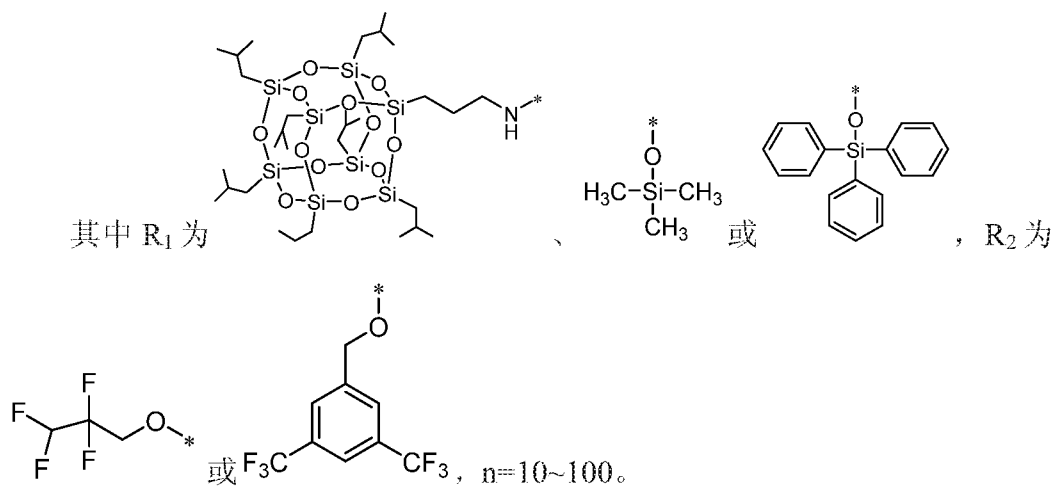
本发明的目的在于提供一种含氟硅聚磷酸酯。

本发明的另一目的在于提供上述含氟硅聚磷酸酯的制备方法。

本发明的再一目的在于提供上述含氟硅聚磷酸酯的应用。

本发明的技术方案如下：





上述含氟硅聚磷酸酯的制备方法，包括如下步骤：

(1) 在冰浴下向反应容器中依次加入含硅化合物、三乙胺和第一有机溶剂，再缓慢滴加 2-氯-2-氧-1,3,2-二氧磷杂环戊烷，室温反应 4~12h，接着过滤除去三乙胺盐酸盐，将所得滤液用水反复淬洗，取有机相用无水硫酸镁干燥，抽滤，最后旋蒸除去溶剂得含硅环状磷酸酯单体；上述含硅化合物为三甲基硅醇、三苯基硅醇或氨丙基笼型聚倍半硅氧烷 ( $\text{NH}_2\text{-POSS}$ )；2-氯-2-氧-1,3,2-二氧磷杂环戊烷和第一有机溶剂的质量比为 1:5~50；含硅化合物、三乙胺和 2-氯-2-氧-1,3,2-二氧磷杂环戊烷的摩尔比为 1:1~2:1~2；

(2) 在步骤(1)所得的含硅环状磷酸酯单体中加入含氟化合物、异辛酸亚锡和第二有机溶剂，然后升温至  $35^\circ\text{C}\sim 80^\circ\text{C}$ ，反应 6~12h，最后将溶剂旋干，即得所述含氟硅聚磷酸酯；上述含氟化合物为 3,5-双(三氟甲基)苄醇或四氟丙醇；含硅环状磷酸酯单体与第二有机溶剂的质量比为 1:5~50；含硅环状磷酸酯单体、含氟化合物和异辛酸亚锡的摩尔比为 1:0.01~0.05:0.002~0.01。

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、甲苯或乙酸乙酯。

在本发明的一个优选实施方案中，所述第二有机溶剂为二氯甲烷、三氯甲烷或四氢呋喃。

上述含氟硅聚磷酸酯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：取环氧树脂预聚体升温至  $70\sim 110^\circ\text{C}$ ，在其中加入 2~90wt% 的含氟硅聚磷酸酯，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、本发明的含氟硅聚磷酸酯中环状磷酸酯开环聚合所得的大分子提高了体系中的含磷量；

2、本发明的含氟硅聚磷酸酯利用磷氟硅元素进行阻燃，磷元素能够催化体系形成富磷炭层，起到保护层的作用从而阻止环氧树脂的进一步分解；含有硅的环氧树脂在燃烧过程中会形成含有二氧化硅的炭层，增强炭层结构，进一步提高炭层的保护作用；氟元素的引入能提高环氧树脂的热稳定性，从而提高体系的阻燃性能；

3、本发明的含氟硅聚磷酸酯中引入了氟、硅元素，因这两种元素的原子特殊性，不仅能提高环氧树脂的阻燃性能，还能降低环氧树脂的表面能，使材料表现出疏水的性质；

4、本发明的制备方法通过合成不同环状磷酸酯单体，或改变引发环状磷酸酯的单羟基化合物种类，可以调整体系中的磷硅氟比例；

5、本发明的制备方法利用环状磷酸酯开环聚合的特点，制备出磷、硅、氟一体的大分子阻燃剂，应用于环氧树脂的阻燃，对提高环氧树脂阻燃性能并实现功能化有着显著的作用。

### 附图说明

图 1 为实施例 1 中含氟硅聚磷酸酯的结构式；

图 2 为实施例 1 中含氟硅聚磷酸酯的核磁氢谱 (a)，氟谱 (b) 和磷谱 (c)；

图 3 为纯环氧树脂与实施例 1 制得的阻燃性环氧树脂的水接触角对比图，上图为纯环氧树脂，下图为实施例 1 制得的阻燃性环氧树脂。

## 具体实施方案

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) 在冰浴下向单口瓶中依次加入 8.00g (9.14mmol) 氨丙基笼型聚倍半硅氧烷 ( $\text{NH}_2\text{-POSS}$ )、1.12g (11.06mmol) 三乙胺和 25mL 二氯甲烷，再用注射器缓慢滴加 1.96g (13.75mmol) 2-氯-2-氧-1,3,2-二氧磷杂环戊烷，室温反应 8h；接着过滤除去三乙胺盐酸盐，将所得滤液用水反复淬洗，取有机相用无水硫酸镁干燥，抽滤，旋蒸除去溶剂得含硅的环状磷酸酯单体。

(2) 取 6.08g (6.20mmol) 步骤(1)中所得含硅环状磷酸酯单体于单口瓶中，加入 13.60mg (0.10mmol) 四氟丙醇、20.00mg (0.04mmol) 异辛酸亚锡和 10mL 四氢呋喃，升温至 80 °C，反应 6h，反应结束后将溶剂旋干，得到含氟硅聚磷酸酯(如图 1 所示)。

(3) 称取 20g 环氧树脂预聚体升温至 90°C，加入 2.78g 的步骤(2)中所得含氟硅聚磷酸酯，搅拌至呈均一透明的状态，接着加入 5.05g DDM 直至完全溶解，然后倒入铝制模具中，120°C 固化 4h，140°C 固化 2h，180°C 固化 2h，得到阻燃性环氧树脂。

根据 GB/T 2406-2009 测得上述阻燃性环氧树脂的氧指数为 32.4%。

根据 GB/T 30693-2014 测得上述阻燃性环氧树脂的水接触角为 87.7° (如图 2 所示)。

### 实施例 2

(1) 含硅环状磷酸酯单体的合成同实施例 1。

(2) 含氟硅聚磷酸酯的合成同实施例 1。

(3) 称取 20g 环氧树脂预聚体升温至 90°C，加入 6.26g 的步骤(2)中所得含氟硅聚磷酸酯，搅拌至混合物呈均一透明的状态，加入 5.05g DDM 直至完全溶解，倒入铝制模具中，120 °C 固化 4h，140°C 固化 2h，180°C 固化 2h 得到阻燃性环氧树脂。

根据 GB/T 2406-2009 测得上述阻燃性环氧树脂的氧指数为 33.1%。

根据 GB/T 30693-2014 测得上述阻燃性环氧树脂的水接触角为 90.5°。

### 实施例 3

(1) 含硅环状磷酸酯单体的制备同实施例 1。

(2) 取 6.08g (6.20mmol) 步骤(1)中所得含硅环状磷酸酯单体于单口瓶中, 加入 24.41mg (0.10mmol) 3, 5-双(三氟甲基)苄醇、20.00mg (0.04mmol) 异辛酸亚锡和 10mL 四氢呋喃, 升温至 80℃, 反应 6h, 反应结束后将溶剂旋干, 得到含氟硅聚磷酸酯。

(3) 称取 20g 环氧树脂预聚体升温至 90℃, 加入 2.78g 的步骤(2)中所得含氟硅聚磷酸酯, 搅拌至呈均一透明的状态, 接着加入 5.05g DDM 直至完全溶解, 然后倒入铝制模具中, 120℃固化 4h, 140℃固化 2h, 180℃固化 2h 得到阻燃性环氧树脂。

根据 GB/T 2406-2009 测得上述阻燃性环氧树脂的氧指数为 30.9%。

根据 GB/T 30693-2014 测得上述阻燃性环氧树脂的水接触角为 87.9°。

### 实施例 4

(1) 含硅环状磷酸酯单体的制备同实施例 3。

(2) 含氟硅聚磷酸酯的制备同实施例 3。

(3) 称取 20g 环氧树脂预聚体升温至 90℃, 加入 2.78g 的步骤(2)中所得含氟硅聚磷酸酯, 搅拌至呈均一透明的状态, 接着加入 5.05g DDM 直至完全溶解, 然后倒入铝制模具中, 120℃固化 4h, 140℃固化 2h, 180℃固化 2h 得到阻燃性环氧树脂。

根据 GB/T 2406-2009 测得上述阻燃性环氧树脂的氧指数为 32.7%。

根据 GB/T 30693-2014 测得上述阻燃性环氧树脂的水接触角为 91.6°。

### 实施例 5

(1) 在冰浴下向单口瓶中依次加入 1.03g (9.14mmol) 三甲基硅醇、1.12g (11.06mmol) 三乙胺和 20mL 二氯甲烷, 再用注射器缓慢滴加 1.96g (13.75mmol) 2-氯-2-氧-1, 3, 2-二氧磷杂环戊烷, 反应 8h; 接着过滤除去三乙胺盐酸盐, 将所得滤液用水反复淬洗三次, 取有机相用无水硫酸镁干燥, 抽滤, 旋蒸除去溶剂得含氟或含硅的环状磷酸酯单体含硅环状磷酸酯单体。

(2) 取 6.08g (6.20mmol) 步骤(1)中所得含硅环状磷酸酯单体于单口瓶中, 加

入 24.41mg (0.10mmol) 3,5-双(三氟甲基)苯醇、20.00mg (0.04mmol) 异辛酸亚锡和 10mL 四氢呋喃, 升温至 80℃, 反应 6h, 反应结束后将溶剂旋干, 得到含氟硅聚磷酸酯。

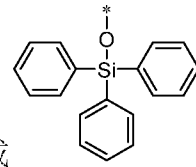
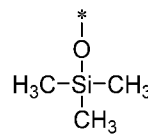
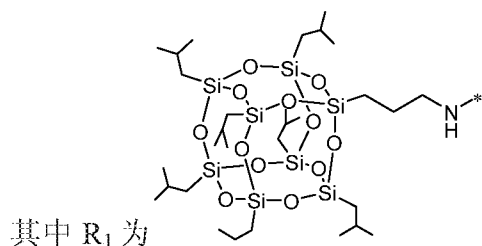
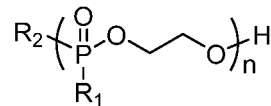
(3) 称取 20g 环氧树脂预聚体升温至 90℃, 加入 2.78g 的步骤(2)中所得含氟硅聚磷酸酯, 搅拌至混合物呈均一透明的状态, 加入 5.05g DDM 直至完全溶解, 倒入铝制模具中, 120℃ 固化 4h, 140℃ 固化 2h, 180℃ 固化 2h 得到阻燃性环氧树脂。

根据 GB/T 2406-2009 测得上述阻燃性环氧树脂的氧指数为 32.5%。

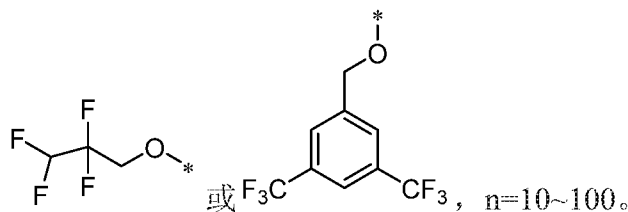
根据 GB/T 30693-2014 测得上述阻燃性环氧树脂的水接触角为 89.7°。

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:

一种含氟硅聚磷酸酯, 其化学式结构为:



, R<sub>2</sub> 为



上述含氟硅聚磷酸酯的制备方法, 包括如下步骤:

(1) 在冰浴下向反应容器中依次加入含硅化合物、三乙胺和第一有机溶剂, 再缓慢滴加 2-氯-2-氧-1,3,2-二氧磷杂环戊烷, 室温反应 4~12h, 接着过滤除去三乙胺盐酸盐, 将所得滤液用水反复淬洗, 取有机相用无水硫酸镁干燥, 抽滤, 最后旋蒸除去溶剂得含硅环状磷酸酯单体; 上述含硅化合物为三甲基硅醇、三苯基硅醇或氨丙基笼型聚倍半硅氧烷(NH<sub>2</sub>-POSS); 2-氯-2-氧-1,3,2-二氧磷杂环戊烷和第一有机溶剂的质量比为 1:5~50; 含硅化合物、三乙胺和 2-氯-2-氧-1,3,2-二氧磷杂环戊烷的摩尔比为 1:1~2:1~2;

(2)在步骤(1)所得的含硅环状磷酸酯单体中加入含氟化合物、异辛酸亚锡和第二有机溶剂,然后升温至35~80℃,反应6~12h,最后将溶剂旋干,即得所述含氟硅聚磷酸酯;上述含氟化合物为3,5-双(三氟甲基)苄醇或四氟丙醇;含硅环状磷酸酯单体与第二有机溶剂的质量比为1:5~50;含硅环状磷酸酯单体、含氟化合物何异辛酸亚锡的摩尔比为1:0.01~0.05:0.002~0.01。

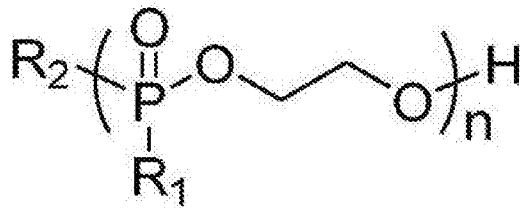
所述第一有机溶剂为二氯甲烷、甲苯或乙酸乙酯。所述第二有机溶剂为二氯甲烷、三氯甲烷或四氢呋喃。

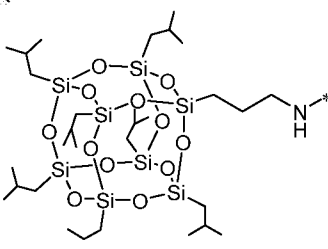
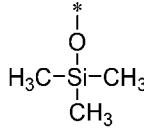
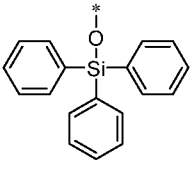
上述含氟硅聚磷酸酯在制备阻燃性环氧树脂中的应用。具体为:取环氧树脂预聚体升温至70~110℃,在其中加入2~90wt%的含氟硅聚磷酸酯,搅拌至呈均一透明的状态,接着按化学计量比加入固化剂4,4'-二氨基二苯甲烷(DDM)直至完全溶解,然后倒入铝制模具中,设置升温程序进行固化得到阻燃性环氧树脂。

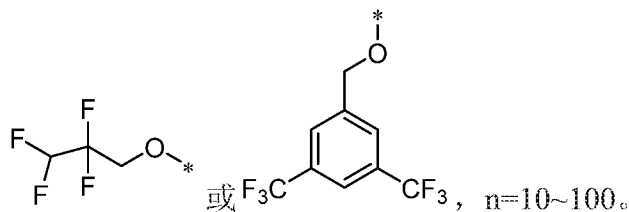
以上所述,仅为本发明的较佳实施例而已,故不能依此限定本发明实施的范围,即依本发明专利范围及说明书内容所作的等效变化与修饰,皆应仍属本发明涵盖的范围内。

## 权利要求书

1. 一种含氟硅聚磷酸酯，其特征在于：其化学式结构为：



其中  $R_1$  为  ,  或  ,  $R_2$  为



2. 如权利要求 1 所述的一种含氟硅聚磷酸酯的制备方法，其特征在于：包括如下步骤：

(1) 在冰浴下向反应容器中依次加入含硅化合物、三乙胺和第一有机溶剂，再缓慢滴加 2-氯-2-氧-1,3,2-二氧磷杂环戊烷，室温反应 4~12h，接着过滤除去三乙胺盐酸盐，将所得滤液用水反复淬洗，取有机相用无水硫酸镁干燥，抽滤，最后旋蒸除去溶剂得含硅环状磷酸酯单体；上述含硅化合物为三甲基硅醇、三苯基硅醇或氨丙基笼型聚倍半硅氧烷；2-氯-2-氧-1,3,2-二氧磷杂环戊烷和第一有机溶剂的质量比为 1:5~50；含硅化合物、三乙胺和 2-氯-2-氧-1,3,2-二氧磷杂环戊烷的摩尔比为 1:1~2:1~2；

(2) 在步骤(1)所得的含硅环状磷酸酯单体中加入含氟化合物、异辛酸亚锡和第二有机溶剂，然后升温至 35~80℃，反应 6~12h，最后将溶剂旋干，即得所述含氟硅聚磷酸酯；上述含氟化合物为 3,5-双(三氟甲基)苯醇或四氟丙醇；含硅环状磷酸酯单体与第二有机溶剂的质量比为 1:5~50；含硅环状磷酸酯单体、含氟化合物何异辛酸亚锡的摩尔比为 1:0.01~0.05:0.002~0.01。

3. 如权利要求 2 所述的制备方法，其特征在于：所述第一有机溶剂为二氯甲烷、甲苯或乙酸乙酯。

4. 如权利要求 2 所述的制备方法, 其特征在于: 所述第二有机溶剂为二氯甲烷、三氯甲烷或四氢呋喃。

5. 权利要求 1 所述的含氟硅聚磷酸酯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: 取环氧树脂预聚体升温至 70~110 °C, 在其中加入 2~90wt% 的含氟硅聚磷酸酯, 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。

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 °C 固化 4h, 140 °C 固化 2h, 180 °C 固化 2h。

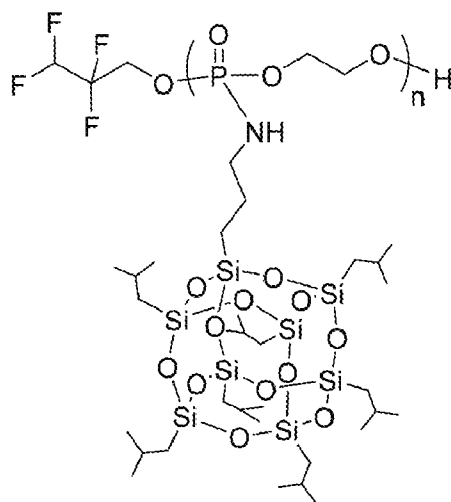


图 1

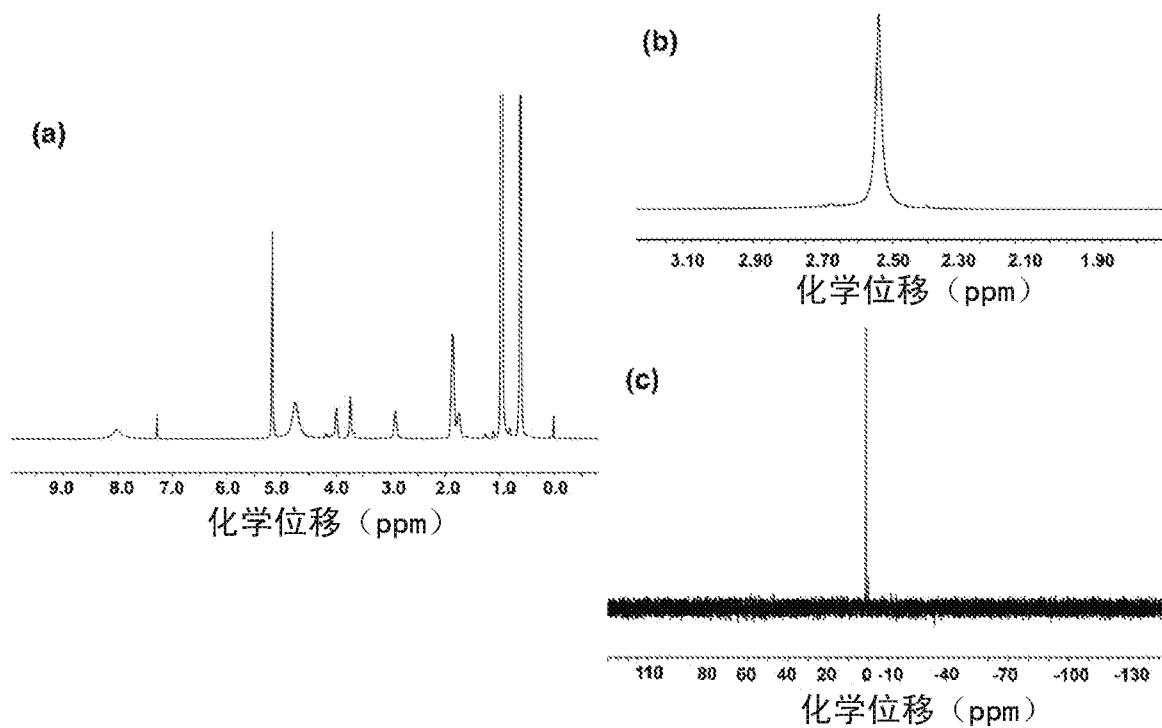


图 2

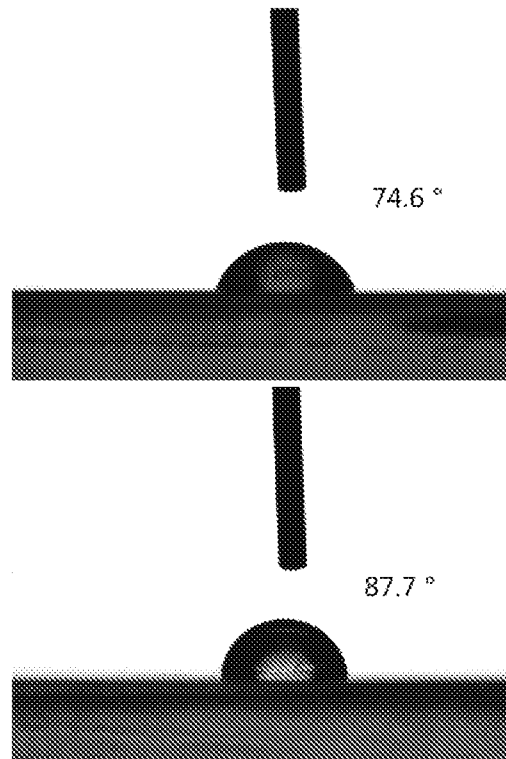


图 3

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/CN2017/112578

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G 79/04 (2006.01) i; C08G 77/42 (2006.01) i; C08G 77/395 (2006.01) i; C08L 63/00 (2006.01) i; C08L 85/02 (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; C08L

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)

CNABS, CPRSABS, CNTXT, CNKI, DWPI, VEN, CA Caplus: 磷酸酯, 磷酯, 硅, 氟, 环氧树脂, 阻燃, phosphate, polyphosphate, silicon, silica, fluorine, fluoro, epoxy resin, flame retardant

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                | Relevant to claim No. |
|-----------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| PX        | CN 106750328 A (XIAMEN UNIVERSITY) 31 May 2017 (31.05.2017), claims 1-9                                                                           | 1-9                   |
| A         | CN 101104730 A (SHANGHAI PRET COMPOSITES CO., LTD.) 16 January 2008 (16.01.2008), description, page 1, the last paragraph to page 2, paragraph 10 | 1-9                   |
| A         | JP 2001247582 A (NIPPON UNICAR CO., LTD.) 11 September 2001 (11.09.2001), entire document                                                         | 1-9                   |

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

|                                                                                                                                                                         |                                                                                                                                                                                                                                                  |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| * Special categories of cited documents:                                                                                                                                | “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                                              |
| “A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance                                                                | “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                                                                     |
| “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date                                                                               | “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 |
| “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) | “&” document member of the same patent family                                                                                                                                                                                                    |
| “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                                                                  |                                                                                                                                                                                                                                                  |

|                                                                                                                                                                                                               |                                                                          |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------|
| Date of the actual completion of the international search<br>11 January 2018                                                                                                                                  | Date of mailing of the international search report<br>24 January 2018    |
| Name and mailing address of the ISA<br>State Intellectual Property Office of the P. R. China<br>No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao<br>Haidian District, Beijing 100088, China<br>Facsimile No. (86-10) 62019451 | Authorized officer<br>WANG, Zhongliang<br>Telephone No. (86-10) 62084595 |

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.  
PCT/CN2017/112578

| Patent Documents referred in the Report | Publication Date  | Patent Family  | Publication Date  |
|-----------------------------------------|-------------------|----------------|-------------------|
| CN 106750328 A                          | 31 May 2017       | None           |                   |
| CN 101104730 A                          | 16 January 2008   | CN 101104730 B | 05 September 2012 |
| JP 2001247582 A                         | 11 September 2001 | None           |                   |

## 国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2017/112578

## A. 主题的分类

C08G 79/04(2006.01)i; C08G 77/42(2006.01)i; C08G 77/395(2006.01)i; C08L 63/00(2006.01)i; C08L 85/02(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)

C08G; C08L

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))

CNABS, CPRSABS, CNTXT, CNKI, DWPI, VEN, CA Caplus; 磷酸酯, 磷酸酯, 硅, 氟, 环氧树脂, 阻燃, phosphate, polyphosphate, silicon, silica, fluorine, fluoro, epoxy resin, flame retardant

## 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 106750328 A (厦门大学) 2017年 5月 31日 (2017 - 05 - 31)<br>权利要求1-9                      | 1-9     |
| A    | CN 101104730 A (上海普利特复合材料有限公司) 2008年 1月 16日 (2008 - 01 - 16)<br>说明书第1页倒数第1段至第2页第10段 | 1-9     |
| A    | JP 2001247582 A (日本尤尼卡株式会社) 2001年 9月 11日 (2001 - 09 - 11)<br>全文                     | 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

“&amp;” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

2018年 1月 11日

国际检索报告邮寄日期

2018年 1月 24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

受权官员

王中良

传真号 (86-10)62019451

电话号码 (86-10)62084595

国际检索报告  
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2017/112578

| 检索报告引用的专利文件 |            |   | 公布日<br>(年/月/日) | 同族专利 |           |   | 公布日<br>(年/月/日) |
|-------------|------------|---|----------------|------|-----------|---|----------------|
| CN          | 106750328  | A | 2017年 5月 31日   | 无    |           |   |                |
| CN          | 101104730  | A | 2008年 1月 16日   | CN   | 101104730 | B | 2012年 9月 5日    |
| JP          | 2001247582 | A | 2001年 9月 11日   | 无    |           |   |                |