

(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
2019 年 6 月 27 日 (27.06.2019)



(10) 国际公布号
WO 2019/119559 A1

(51) 国际专利分类号:
C08G 12/42 (2006.01) *C09D 161/32* (2006.01)
C08L 61/32 (2006.01) *C09J 161/32* (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2018/072054

(22) 国际申请日: 2018 年 1 月 10 日 (10.01.2018)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201711402989.9 2017 年 12 月 22 日 (22.12.2017) CN

(71) 申请人: 江南大学(JIANGNAN UNIVERSITY) [CN/CN]; 中国江苏省无锡市蠡湖大道 1800 号耿晓岳, Jiangsu 214122 (CN)。

(72) 发明人: 刘仁(LIU, Ren); 中国江苏省无锡市蠡湖大道 1800 号耿晓岳, Jiangsu 214122 (CN)。刘敬成(LIU, Jingcheng); 中国江苏省无锡市蠡湖大道 1800 号耿晓岳, Jiangsu 214122 (CN)。张丽萍(ZHANG, Liping); 中国江苏省无锡市蠡湖大道 1800 号耿晓岳, Jiangsu 214122 (CN)。袁研(YUAN, Yan); 中国江苏省无锡市蠡湖大

道 1800 号耿晓岳, Jiangsu 214122 (CN)。陈淼(CHEN, Miao); 中国江苏省无锡市蠡湖大道 1800 号耿晓岳, Jiangsu 214122 (CN)。

(74) 代理人: 哈尔滨市阳光惠远知识产权代理有限公司(HARBIN SHINEIP INTELLECTUAL PROPERTY AGENCY CO., LTD.); 中国黑龙江省哈尔滨市松北区科技一街 99 号 18 栋 E501 耿晓岳, Heilongjiang 150028 (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, 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,

(54) Title: HIGH-PERFORMANCE ETHERIFIED BIO-BASED RESIN AND PREPARATION METHOD THEREFOR

(54) 发明名称: 一种高性能醚化生物基树脂及其制备方法

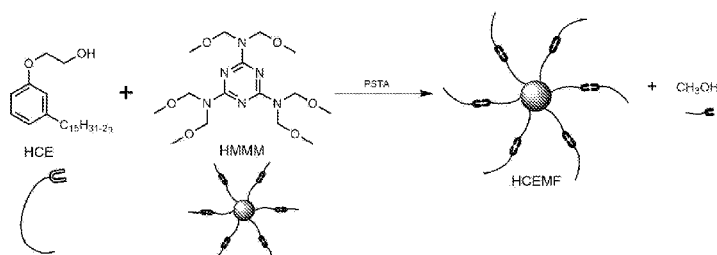


图 1

(57) Abstract: A high-performance etherified bio-based resin, prepared by first using an amino resin and a hydroxyethyl cardanol ether as starting materials, and performing ether exchange under the action of a catalyst to obtain a high solid-content bio-based modified amino resin, and possibly further adding an amount of low-level monohydroxyl ether to prepare a mixed etherified amino resin with lower viscosity and better stability. The preparation method is simple, and has low cost, mild reaction conditions, and strong controllability. The synthesized bio-based mixed etherified amino resin has a high solid content, low viscosity, good biodegradability, stable product performance, and can be used as a chemical intermediate for application in the field of industrial coatings.

(57) 摘要: 一种高性能醚化生物基树脂, 首先以氨基树脂与羟乙基腰果酚醚作为原料, 在催化剂作用下进行醚交换得到高生物基含量改性氨基树脂, 可再加入一定量的单羟基低级醚制得更低粘度、稳定性好的混醚化氨基树脂。该制备方法简单、成本低、反应条件温和, 可控性强, 合成的生物基混醚化氨基树脂固含量高, 粘度低, 具有良好的生物可降解性, 产品性能稳定, 并且可作为化工中间体应用于工业涂料领域。

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))。

一种高性能醚化生物基树脂及其制备方法

技术领域

本发明涉及一种高性能醚化生物基树脂及其制备方法，属于合成树脂技术领域。

背景技术

氨基树脂是指由含氨基（ $-\text{NH}_2$ ）的化合物与甲醛进行羟甲基化反应后，再与低级醇反应进行醚化改性而得到的一类具有高交联活性的热固性树脂。通常以氨基树脂作为交联剂而得的涂膜具有高硬度、高光泽度、保色性佳、耐化学性和耐候性好的优点，因此被广泛应用于涂料工业、皮革鞣剂、胶黏剂、阻燃材料等领域。

目前，市场上醚化三聚氰胺树脂产品较多，合成技术已很成熟。三聚氰胺甲醛树脂中含有大量 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 和 $-\text{NH}-$ 基团，极性很强，很不稳定，且不溶于有机溶剂，因此工业上使用低级醇对其进行醚化改性，将 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 基团醚化，降低其极性，改善其溶解性。由于合成醚化三聚氰胺甲醛树脂的原料中含有甲醛，产物中不可避免的含有一定量的亚甲基。亚甲基在高温加热时会释放出甲醛。所以 HMMM 产品在实际应用中也会有少量甲醛释放。同时亚氨基很活泼，不稳定，最易发生自交联反应，贮存稳定性差。通常工业生产的醚化三聚氰胺树脂含有一定量的溶剂，醚化度低也会降低固含量。由上可知，醚化三聚氰胺树脂存在着储存稳定性差、游离甲醛含量高、固含量低、气味大等问题，危害环境的同时长期接触还会对人体健康造成潜在的危害性，使其在涂料、油墨中的应用受到了一定程度的限制。

为了解决上述的问题，有研究者选择在氨基树脂结构中引入光敏基团制备氨基丙烯酸酯，例如“应明友. 新型光敏性预聚物的合成及其在油墨中的应用[D]. 江南大学, 2008.”中合成了可光固化的石油基氨基丙烯酸树脂，从而达到提升储存稳定性和降低甲醛含量的效果，然而这种树脂硬度过高导致刚性有余而柔韧性不足，限制其在某些柔性基材上的应用；本课题组之前也进行过相关研究，例如在 CN 105669580 A 中公开了一种含三嗪环的光固化树脂及其制备方法，将油酸结构与氨基树脂通过改性制得具有硬核软壳结构的多臂生物基氨基丙烯酸酯，制备方法简单、价格便宜、光敏性强，但是由于分子结构含有长的柔性脂肪链，导致固化膜硬度，力学强度偏低，需要进一步增强改性提升其应用空间与价值。

因此，有必要开发能改善溶解性、高固含、低粘度、存储稳定性、反应活性好的树脂，并且保证该树脂的固化膜能很好地兼顾硬度与柔韧性，在综合性能上达到更好的均衡。

发明内容

针对现有技术存在的上述问题，本发明提供了一种高性能醚化生物基树脂及其制备方法。

本发明将羟乙基腰果酚醚与氨基树脂通过醚化反应，制备了新型醚化生物基树脂，进一步地，通过单羟基醚二次醚化改性。制备得到的生物基树脂可用于涂料、胶黏剂等领域，提高了腰果酚基材料的市场竞争力和应用价值。

本发明的第一个目的是提供一种醚化生物基树脂，其结构与 (a) ~ (c) 中的任意一个化合物一致：

(b) 使用羟乙基腰果酚醚对氨基树脂进行醚化改性反应得到的化合物；

(b) 在 (a) 所得化合物的基础上，使与羟乙基腰果酚醚对应的脂肪链上的至少 1 个不饱和双键发生环氧化反应而得到的化合物；

(c) 在 (b) 所得化合物的基础上，使环氧化位点发生开环酯化反应而得到的化合物；

(d) 在 (a)、(b) 或 (c) 所得化合物的基础上进一步发生基团取代而得到的与对应 (a)、(b) 或 (c) 所得化合物性能接近的化合物。

在一种实施方式中，所述“性能接近”是指化合物本身特性或者应用效果，变化幅度不超过 10%。

在一种实施方式中，所述 (c) 中环氧化位点是与 (甲基) 丙烯酸发生开环酯化反应。

在一种实施方式中，所述氨基树脂为含有氨基的化合物与醛类经缩聚制得预聚体，再经碳链长度为 1~9 的烷醇进行醚化处理得到的油溶性化合物。

在一种实施方式中，所述含有氨基的化合物包括三聚氰胺、尿素和苯代三聚氰胺等中的任意一种。

在一种实施方式中，所述醛类包括甲醛、乙醛等中的任意一种。

在一种实施方式中，氨基树脂的份数为 10~15 重量份、羟乙基腰果酚醚 30~120 重量份。

在一种实施方式中，所述醚化改性反应，包括：

(2) 将氨基树脂、羟乙基腰果酚醚、催化剂和反应溶剂，按照一定比例混合，升温至 90~125℃；

(2) 反应一段时间，使反应体系中生成的小分子醇类与反应溶剂共沸，从而脱出醇类小分子；

(3) 继续反应一段时间后冷却、脱除反应溶剂；

(4) 对上一步所得产物进行洗涤，除去催化剂和未反应的原料，脱除溶剂、干燥，得产品。

在一种实施方式中，所述醚化改性反应，还包括步骤 (5) 和步骤 (6)，其中，

(5) 将上一步所得产物与单羟基醚、催化剂混合，升温至 90~130℃；

(6) 反应一段时间后, 降温、除去未反应的单羟基醚, 干燥, 得产品。

在一种实施方式中, 所述醚化改性反应中, 氨基树脂 10~15 重量份、羟乙基腰果酚醚 30~120 重量份、催化剂 0.1~0.3 重量份; 可选地, 还包括单羟基醚 20~50 重量份。

在一种实施方式中, 所述醚化改性反应中, 氨基树脂 10~15 重量份、羟乙基腰果酚醚 50~85 重量份、催化剂 0.1~0.3 重量份; 可选地, 还包括单羟基醚 20~50 重量份。

在一种实施方式中, 所述步骤(1) 催化剂为对甲苯磺酸、苯乙烯磺酸、氨基磺酸、苯甲酸、苯乙酸、邻苯二甲酸、对苯二甲酸、草酸或磷酸中的任意一种或多种。

在一种实施方式中, 所述步骤(1) 反应溶剂能溶解反应物, 不参与反应, 且能与生成的醇类小分子(甲醇或丁醇等)共沸, 将其带出反应体系。

在一种实施方式中, 所述步骤(1) 反应溶剂为沸点在 95~130℃之间的脂肪族烷烃(比如正庚烷、环庚烷、正辛烷或异辛烷), 还可以是苯、甲苯、二甲苯、氯苯、乙腈、乙酸丁酯等。

在一种实施方式中, 所述步骤(2) 是持续反应 10~14 小时。

在一种实施方式中, 所述步骤(3) 的继续反应一段时间是继续升温反应 3~5 小时。

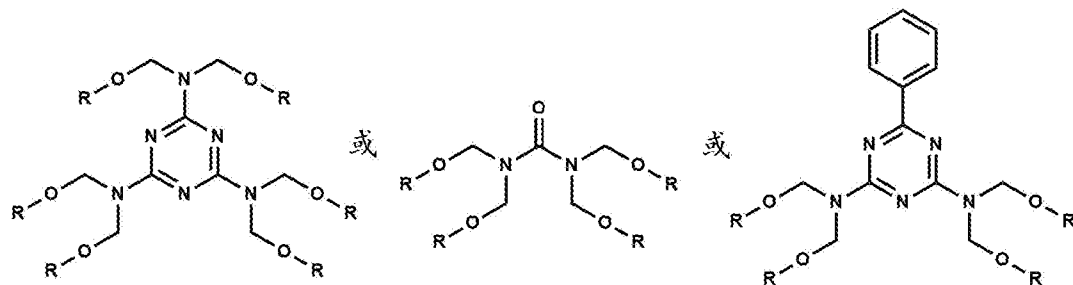
在一种实施方式中, 所述步骤(5) 单羟基醚可以是乙二醇单甲醚、乙二醇单乙醚、乙二醇单丁醚、丙二醇单甲醚、丙二醇单乙醚、丙二醇单丁醚、二乙二醇单甲醚、二乙二醇单乙醚、二乙二醇单丁醚、三乙二醇单甲醚、三乙二醇单乙醚、三乙二醇单丁醚、四乙二醇单甲醚、四乙二醇单乙醚、四乙二醇单丁醚、1,4-丁二醇单甲醚或 1,4-丁二醇单乙醚等。

在一种实施方式中, 步骤(6) 的反应一段时间是持续反应 4~8 小时。

在一种实施方式中, 所述醚化改性反应方法具体是:

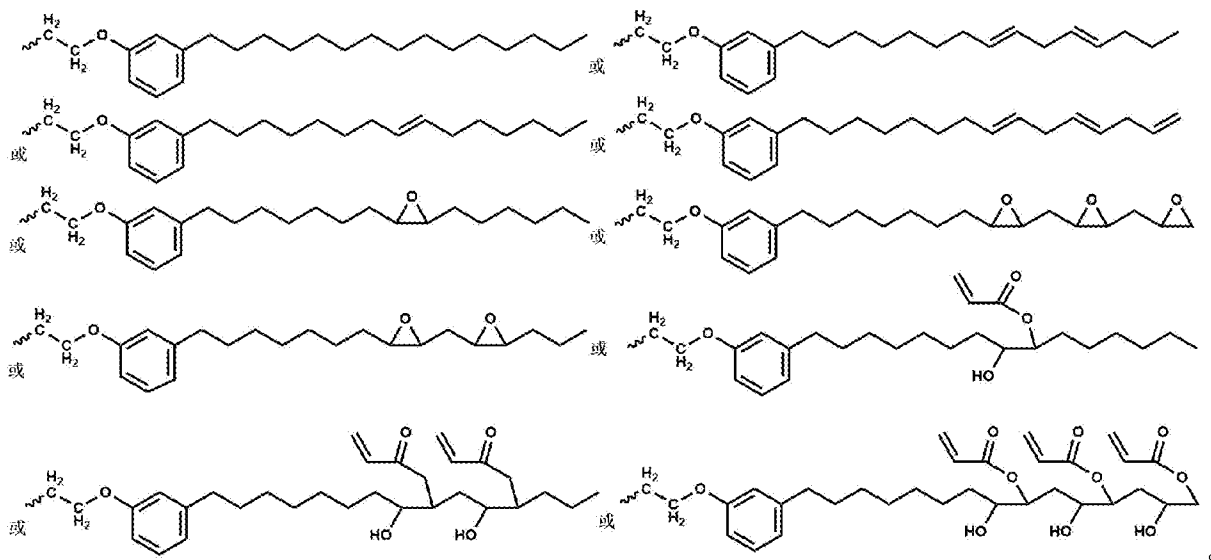
- (1) 投入氨基树脂、羟乙基腰果酚醚、催化剂和反应溶剂, 然后缓慢升温至 90~125℃;
- (2) 持续 10~14 小时, 使反应体系中生成的小分子醇类与反应溶剂共沸, 从而脱出醇类小分子;
- (3) 继续升温反应 3~5 小时, 反应结束后停止加热并继续搅拌冷却至室温, 脱除烷烃溶剂;
- (4) 对所得产物进行多次洗涤除去催化剂和未反应的原料, 脱除溶剂, 干燥。
- (5) 将步骤(4) 所得产物与单羟基醚和催化剂投入反应釜, 缓慢升温至 90~130℃;
- (6) 持续反应 4~8 小时后降温至室温, 减压蒸馏除去未反应的单羟基醚, 真空干燥, 即得。

在一种实施方式中, 醚化生物基树脂, 其结构式如式(1) 所示:



式 (1)

其中，R 为以下任意一种：



本发明的第二个目的是提供所述醚化生物基树脂的应用，包括但不限于工业涂料、交联剂等领域。

在一种实施方式中,所述应用具体是用于涂料、交联剂、胶粘剂、层压材料、模塑料用树脂,又可作织物、纸张、皮革等的处理剂。

本发明还提供一种涂料，其原料包含本发明的醚化生物基树脂。

本发明还提供一种 3D 打印材料或阻燃材料, 所述 3D 打印材料或阻燃材料的原料包括本发明的醚化生物基树脂。

本发明的优点和效果:

(1) 本发明选用腰果酚的工业衍生物羟乙基腰果酚醚与氨基树脂制得醚化氨基树脂树脂, 这种新型生物基树脂可以作为化工中间体通过化学改性应用于工业涂料、交联剂等领域实现其应用价值; 而大量不饱和双键及醚键的存在可作为活性位点进一步化学改性, 进行环氧化制备环氧树脂或进一步通过对环氧基的开环反应官能化, 这样的衍生树脂可直接应用于涂料及粘合剂领域。相对于之前报告(新型光敏性预聚物的合成及其在油墨中的应用[D].)的石油基氨基丙烯酸酯具有更好的柔韧性, 由于刚性苯环和醚键的引入, 使其相对于先前报

告的生物基氨基丙烯酸酯具有更高的力学强度与硬度，同时粘度低，具有更好柔韧性，综合性能上可以达到很好的均衡。

(2) 本发明的制备方法简单，成本低，反应条件温和，可控性强。改性后氨基树脂的粘度显著降低，产品的耐贮存性得到极大提升，具有良好的生物相容性及环保可降解性，产品性能稳定。

(3) 腰果酚作为来源丰富的可再生资源，对于保护环境，缓解能源压力，促进能源向多元化发展以及可持续发展等都具有非凡的意义及潜在价值。本发明利用腰果酚的化学改性工业，使之转化成为具有高附加值的新型生物基产品。

附图说明

图 1 为实施例 1 的反应机理的示意图。

图 2 为高甲醚化三聚氰胺甲醛树脂、羟乙基腰果酚醚、实施例 1 中制备的改性三聚氰胺甲醛树脂的红外图；其中，HMMM 为高甲醚化三聚氰胺甲醛树脂，HCE 为羟乙基腰果酚醚，HCEMF 为实施例 1 制备的改性醚化三聚氰胺甲醛树脂。

图 3 为高甲醚化三聚氰胺甲醛树脂、羟乙基腰果酚醚、实施例 1 中制备的改性三聚氰胺甲醛树脂的核磁氢谱图；其中，HMMM 为高甲醚化三聚氰胺甲醛树脂，HCE 为羟乙基腰果酚醚，HCEMF 为实施例 1 制备的改性醚化三聚氰胺甲醛树脂。

图 4 为高甲醚化三聚氰胺甲醛树脂、羟乙基腰果酚醚、实施例 1 中制备的改性三聚氰胺甲醛树脂的核磁碳谱图；其中，HMMM 为高甲醚化三聚氰胺甲醛树脂，HCE 为羟乙基腰果酚醚，HCEMF 为实施例 1 制备的改性醚化三聚氰胺甲醛树脂。

具体实施方案

下面是对本发明进行具体描述。

实施例 1

(1) 将 23.426g 高甲醚化三聚氰胺甲醛树脂(济南三强化工有限公司，粘度 7300 mPa·s)、124.034 g 羟乙基腰果酚醚、0.468 g 对甲苯磺酸、12g 正辛烷加入装有动力搅拌棒、冷凝回流管、温度计和装有正辛烷分水器的 250 mL 四口烧瓶中；

(2) 升温前通入干燥气体，1 小时内缓慢升高温度至 110℃微回流，持续反应 14 小时，使正辛烷与反应物中生成的甲醇形成共沸物，以缓慢从反应体系中脱除醇类小分子，反应 14 小时后再升温至 125℃继续反应 4 小时；

(3) 反应结束后停止加热并继续搅拌冷却至室温，减压蒸馏脱除体系内残留的正庚烷，得到产物 A；

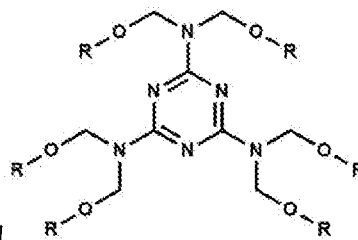
(4) 用乙腈对产物 A 进行多次洗涤除去未反应的催化剂（对甲苯磺酸）与原料，减压蒸馏，置于真空烘箱中干燥 24 小时，得到醚化改性三聚氰胺甲醛树脂（粘度 1312 mPa·s）。

图 1 为实施例 1 的反应机理，高甲醚化三聚氰胺甲醛树脂中高活性的甲氧甲基在加热的情况下可与含有羟基的羟乙基腰果酚醚在酸性催化剂的作用下发生醚交换反应，反应中生成的甲醇可缓慢脱离出反应体系以推动反应继续进行，生成不同醚化程度的羟乙基腰果酚改性醚化三聚氰胺甲醛树脂。

图 2 为高甲醚化三聚氰胺甲醛树脂、羟乙基腰果酚醚、实施例 1 中制备的改性三聚氰胺甲醛树脂的红外图谱， 3400cm^{-1} 处的羟基吸收峰明显减弱， 1548cm^{-1} 及 1486cm^{-1} 处出现了三嗪环键的特征吸收峰， 1085cm^{-1} 及 1025cm^{-1} 处出现了醚键的红外特征吸收峰， 816cm^{-1} 处出现了三嗪环骨架外面弯曲振动的红外特征吸收峰，证实了醚交换反应的成功进行。

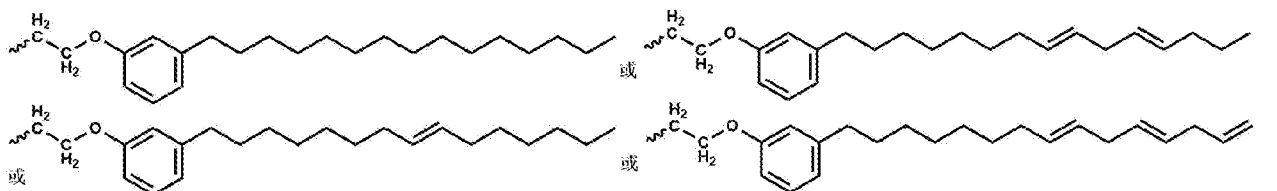
图 3 为高甲醚化三聚氰胺甲醛树脂、羟乙基腰果酚醚、实施例 1 中制备的改性三聚氰胺甲醛树脂的核磁氢谱图， $\delta 5.01\sim 5.12$ 处出现的吸收峰归属于 Ha， $\delta 3.29\sim 3.45$ 处出现的吸收峰归属于 Hb， $\delta 4.89\sim 4.00$ 处出现的吸收峰归属于 Hc，核磁谱图证明了羟乙基腰果酚醚成功与高甲醚化三聚氰胺甲醛树脂发生了醚交换反应。

图 4 为高甲醚化三聚氰胺甲醛树脂、羟乙基腰果酚醚、实施例 1 中制备的改性三聚氰胺甲醛树脂的核磁碳谱图， $\delta 166.6\sim 166.9$ 处出现的吸收峰归属于 c， $\delta 77.6\sim 76.6$ 处出现的吸收峰归属于 b， $\delta 56.1\sim 55.8$ 处出现的吸收峰归属于 a，核磁谱图证明了羟乙基腰果酚醚成功与高甲醚化三聚氰胺甲醛树脂发生了醚交换反应。



结合图 1-4，能够确认合成了如下化合物

其中，R 为



实施例 2

(1) 将 3.254 g 高甲醚化三聚氰胺甲醛树脂（济南三强化工有限公司）、17.227 g 羟乙

基腰果酚醚、0.069 g 对甲苯磺酸、2.146g 异辛烷加入装有动力搅拌棒、冷凝回流管、温度计和装有正庚烷分水器的 100 mL 四口烧瓶中；

(2) 升温前通入干燥气体，1.5 小时内缓慢升高温度至 105℃微回流，持续反应 13 小时，使异辛烷与反应物中生成的丁醇形成共沸物，以缓慢从反应体系中脱除醇类小分子；

(3) 反应结束后停止加热并继续搅拌冷却至室温，减压蒸馏脱除体系内残留的异辛烷，得到产物 A；

(4) 用乙腈对产物 A 进行多次洗涤除去未反应催化剂对甲苯磺酸与原料，减压蒸馏除去体系内残留的乙腈后，置于真空烘箱中干燥 24 小时，得到产物 B。

(5) 取 10.452g 产物 B、4.235g 乙二醇单甲醚、0.184g 对甲苯磺酸投入装有动力搅拌棒、冷凝回流管和温度计的 100mL 三口烧瓶中，缓慢升温至 115℃；

(6) 持续反应 5 小时，降温至室温后减压蒸馏除去未反应的乙二醇单甲醚，真空干燥 24 小时，即得混醚化改性三聚氰胺甲醛树脂。

本实施例，用了单羟基醚（乙二醇单甲醚）对其进行了二次混醚化改性，与不添加乙二醇单甲醚进行进一步处理得到的树脂相比，所得树脂粘度从 1312mPa·s 下降到 1176mPa·s。

实施例 3

(1) 将 23.614 g 高甲醚化脲甲醛树脂、137.816g 羟乙基腰果酚醚、0.274 g 对甲苯磺酸、12g 正辛烷加入装有动力搅拌棒、冷凝回流管、温度计和装有正辛烷分水器的 100 mL 四口烧瓶中；

(2) 升温前通入干燥气体，1.5 小时内缓慢升高温度至 110℃微回流，持续反应 12 小时，使正辛烷与反应物中生成的甲醇形成共沸物，以缓慢从反应体系中脱除醇类小分子；

(3) 反应结束后停止加热并继续搅拌冷却至室温，减压蒸馏脱除体系内残留的正辛烷，得到产物 A；

(4) 对产物 A 进行多次洗涤除去未反应的催化剂及原料，减压蒸馏，置于真空烘箱中干燥 24 小时，得到产物改性脲甲醛树脂。

高甲醚化脲甲醛树脂是由尿素中的氨基基团与甲醛进行羟甲基化反应后，再与甲醇反应进行醚化改性而得到，树脂中的主要反应基团为-CH₂-O-CH₃，在酸性催化剂的作用下同样能与羟乙基腰果酚醚发生醚交换反应，反应过程中生成的甲醇会与溶剂共沸从而被带出反应体系促进反应的进行。经红外、核磁氢谱、核磁碳谱进行结构确认，高甲醚化脲甲醛树脂成功与羟乙基腰果酚醚发生了醚交换反应。

实施例 4

(1) 将 23.614 g 高甲醚化脲甲醛树脂、137.816g 羟乙基腰果酚醚、0.274 g 对甲苯磺酸、12g 正辛烷加入装有动力搅拌棒、冷凝回流管、温度计和装有正辛烷分水器的 100 mL 四口烧瓶中；

(2) 升温前通入干燥气体，1.5 小时内缓慢升高温度至 110℃微回流，持续反应 12 小时，使正辛烷与反应物中生成的甲醇形成共沸物，以缓慢从反应体系中脱除醇类小分子；

(3) 反应结束后停止加热并继续搅拌冷却至室温，减压蒸馏脱除体系内残留的正辛烷，得到产物 A；

(4) 对产物 A 进行多次洗涤除去未反应的催化剂原料，减压蒸馏，置于真空烘箱中干燥 24 小时，得到产物 B。

(5) 取 40g 产物 B，56g 乙二醇单甲醚，0.5g 对甲苯磺酸，投入装有动力搅拌棒、冷凝回流管和温度计的 200mL 三口烧瓶中，缓慢升温至 120℃；

(6) 持续反应 4 小时，降温至室温后减压蒸馏除去未反应的乙二醇单甲醚，真空干燥 24 小时，即得混醚化改性脲甲醛树脂。

实施例 5

(1) 将 36.319 g 高甲醚化苯代三聚氰胺甲醛树脂、137.816g 羟乙基腰果酚醚、0.274 g 对甲苯磺酸、19g 正辛烷加入装有动力搅拌棒、冷凝回流管、温度计和装有正辛烷分水器的 100 mL 四口烧瓶中；

(2) 升温前通入干燥气体，1.5 小时内缓慢升高温度至 115℃微回流，持续反应 12 小时，使正辛烷与反应物中生成的甲醇形成共沸物，以缓慢从反应体系中脱除醇类小分子；

(3) 反应结束后停止加热并继续搅拌冷却至室温，减压蒸馏脱除体系内残留的正辛烷，得到产物 A；

(4) 对产物 A 进行多次洗涤除去未反应的催化剂及原料，减压蒸馏，置于真空烘箱中干燥 24 小时，得到产物改性苯代三聚氰胺甲醛树脂。

高甲醚化苯代三聚氰胺甲醛树脂是由苯代三聚氰胺的氨基基团与甲醛进行羟甲基化反应后，再与甲醇反应进行醚化改性而得到，树脂中的主要反应基团为-CH₂-O-CH₃，在酸性催化剂的作用下同样能与羟乙基腰果酚醚发生醚交换反应，反应过程中生成的甲醇会与溶剂共沸从而被带出反应体系促进反应的进行。经红外、核磁氢谱、核磁碳谱进行结构确认，高甲醚化苯代三聚氰胺甲醛树脂成功与羟乙基腰果酚醚发生了醚交换反应。

实施例 6

对实施例 1-5 制备得到的树脂进行性能测定。其中，外观通过目测观察，粘度按照 GB/T 7193-2008 测试，树脂中游离甲醛含量按照 GB5544-85 测试。

表 1 不同树脂性能比较

	外观	固含	粘度 (25℃, mpa.s)	甲醛含量
实施例 1	浅棕色透明液体	>99%	1200-1400	<0.1%
实施例 2	浅棕色透明液体	>99%	1000-1200	<0.1%
实施例 3	浅棕色透明液体	>99%	3400-3800	<0.1%
实施例 4	浅棕色透明液体	>99%	3200-3400	<0.1%
实施例 5	浅棕色透明液体	>99%	2300-2700	<0.1%
对照 1	深棕色透明液体	—	4500-5600	—
对照 2	无色或浅黄色透明液体	—	400-800	<1%

实施案例 1-5 中制备的产物均可溶于二氯甲烷、三氯甲烷、乙醇、丙酮、乙酸乙酯、甲苯、乙醚、二甲苯等有机溶剂，具有较好的溶解性，在室温下存储 3-6 个月，产品不分层不沉淀，粘度能保持不变，具有较佳的储存稳定性，不饱和脂肪链中的非共轭双键具有较高反应活性，可用于进一步化学改性。

对照 1 是申请号 201610010125.1 中的含三嗪环的光固化树脂，其粘度采用流变仪测试，选用 25mm 平行钢板，测定样品不同剪切速率下的粘度，选取 10rad/s 时作为样品粘度。

对照 2 是“应明友. 新型光敏性预聚物的合成及其在油墨中的应用[D]. 江南大学, 2008.”里 2.3.1 的氨基丙烯酸树脂，粘度是用 NDJ-79 型旋转粘度计测定，在 25℃ 下测定，记录转子旋转 1min 并且稳定的指示数值（即 GB/T 7193-2008 测黏度）。虽然对照 2 中的产品粘度低，但是其原料来源于石油基，难以生物降解，其废弃物自然降解周期长容易造成环境污染，同时其固化膜硬度过高（6H~7H），脆性大，柔韧性差，不适合应用于织物及纸张等柔性基材涂层。

实施例 7

对实施例 2 中所获得的醚化生物基氨基树脂与 NX47 型醇酸树脂（清远市南星化工有限公司）进行不同质量比例的复配，并加入占树脂 0.2wt% 的催干剂，加入一定量的二氯甲烷作为溶剂（控制固含为 77%），涂膜后在 90℃ 下固化 10h 进行取样检测，按 GB/T 1720—1979 检测涂层的附着力；采用 BYK 微型光泽仪测试涂层的光泽度；按 GB/T 6739-2006 测试涂层

的铅笔硬度；采用 BYK 摆杆硬度仪按 ASTM D4366 测定涂层的摆杆硬度，其主要技术指标如表 2 所示。

表 2 醚化生物基氨基树脂与醇酸树脂复配体系的主要技术指标

氨基树脂: 醇酸树脂	涂层厚度	附着力	铅笔硬度	摆杆硬度	光泽度 (60°)
0: 10	26.53±3.65	0	3H	97.67±2.08	96.4±3.6
1: 9	16.33±1.27	1	3H	66.00±2.64	107.0±1.7
2: 8	17.20±0.85	1	3H	41.67±1.15	112.7±1.4
3: 7	32.10±2.02	2	H	24.00	113.3±2.1
4: 6	25.90±1.54	4	H	26.00	110.8±1.4

实施例 8：醚化生物基氨基环氧树脂

(1) 将 23.426g 高甲醚化三聚氰胺甲醛树脂（济南三强化工有限公司）、124.034 g 羟乙基腰果酚醚、0.468 g 对甲苯磺酸、12g 正辛烷加入装有动力搅拌棒、冷凝回流管、温度计和装有正辛烷分水器的 250 mL 四口烧瓶中；

(2) 升温前通入干燥气体，1 小时内缓慢升高温度至 110℃微回流，持续反应 14 小时，使正辛烷与反应物中生成的甲醇形成共沸物，以缓慢从反应体系中脱除醇类小分子，反应 14 小时后再升温至 125℃继续反应 4 小时；

(3) 反应结束后停止加热并继续搅拌冷却至室温，减压蒸馏脱除体系内残留的正庚烷，得到产物 A；

(4) 对产物 A 进行多次洗涤除去未反应的催化剂与原料，减压蒸馏，置于真空烘箱中干燥 24 小时，得到产物 B。

(5) 将 15.50g 产物 B 加入到装配有温度计，机械搅拌器的 250mL 三口圆底烧瓶中，通过恒压漏斗缓慢滴加溶有 22.80g 间氯过氧苯甲酸（有效成分含量 85%，按照与不饱和双键等摩尔量投料）的二氯甲烷。在 0℃冰水浴下反应 3 h。反应结束后将白色固体抽滤除去后，将所得溶液使用饱和的亚硫酸钠溶液洗涤至水相不使淀粉石蕊试纸变色、再用饱和碳酸氢钠溶液及饱和食盐水各洗涤 2 次，旋转除去溶剂，在 45℃真空干燥箱干燥 12 h，得到醚化生物基氨基环氧树脂。

对本实施例所获得的醚化生物基氨基环氧树脂进行取样检测，其主要技术指标如表 3 所示。

表 3 醚化生物基氨基环氧树脂的主要技术指标

性能	技术指标	测试标准（方法）
外观	棕色透明状液体	目测
粘度（25℃，mpa.s）	2600-2900	GB/T 7193-2008
游离甲醛含量	<0.1%	GB 5544-85
固含	>99%	GB/T 7193.3-1987

以本实施例所获得的醚化生物基氨基环氧树脂与甲基六氢苯酐按照环氧基团与酸酐摩尔比（1:0.4）的比例，利用框架式涂膜器涂布于 Q-panel 铁板上，120℃固化 12 小时，对制得的漆膜进行取样检测，按 GB/T 9286-1998 检测涂层的附着力；采用 BYK 微型光泽仪测试涂层的光泽度；按 GB/T 6739-2006 测试涂层的铅笔硬度；采用 BYK 摆杆硬度仪按 ASTM D4366 测定涂层的摆杆硬度。其检测性能结果如表 4 所示。

表 4 不同环氧树脂-酸酐固化体系的性能指标

检验项目	环氧基团：酸酐	光泽度（60°）	铅笔硬度	摆杆硬度（s）	附着力
实施例 8	1:0.4	112±4	6H	113±4	0
对照 1	1:0.4	104±6	6H	97±3	0

对照 1 是申请号 201610010125.1 中的 EHMMLO 树脂。按 GB/T 1720—1979 检测涂层的附着力；采用 BYK 微型光泽仪测试涂层的光泽度；按 GB/T 6739-2006 测试涂层的铅笔硬度；采用 BYK 摆杆硬度仪按 ASTM D4366 测定涂层的摆杆硬度。

本实施例所获得的醚化生物基氨基环氧树脂、环氧大豆油（阿达玛斯试剂有限公司）与甲基六氢苯酐按照环氧基团与酸酐摩尔比（1:0.4）的比例，利用框架式涂膜器涂布于 Q-panel 铁板上，120℃固化 2h 即可达到表干，而环氧大豆油在 120℃温度下固化 24h 仍不能达到表干，固化温度需要达到 180℃，表明本实施例所获得的醚化生物基氨基环氧树脂具有较高的反应活性与固化速度。

实施例 9：醚化生物基氨基环氧丙烯酸酯

在实施例 8 得到的醚化生物基氨基环氧树脂（产物 C）的基础上，进行如下反应：

将 15g 产物 C 加入 1wt% 的催化剂 2-乙基己酸铬，0.1wt% 的阻聚剂对苯二酚，加入到装有磁力搅拌及温度计的三口烧瓶中，使用油浴锅将混合物升温至 90℃后，通过滴液漏斗滴加 2.945g 的丙烯酸，0.5h 内滴完，继续升温至 110℃持续搅拌反应，反应 6h 后停止反应，即得

醚化生物基氨基环氧丙烯酸酯。

对本实施例所获得的醚化生物基氨基环氧丙烯酸酯进行取样检测，其主要技术指标如表 5 所示。

表 5 醚化生物基氨基环氧丙烯酸酯的主要技术指标

性能	技术指标	测试标准（方法）
外观	深棕色透明状液体	目测
粘度（25℃，mpa.s）	26000-38000	GB/T 7193-2008
游离甲醛含量	<0.1%	GB 5544-85

以本实施例所获得的醚化生物基氨基环氧丙烯酸酯加入 3wt%的光引发剂 I-184 光固化成型，对制得的漆膜进行取样检测，按 GB/T 1720—1979 检测涂层的附着力；采用 BYK 微型光泽仪测试涂层的光泽度；按 GB/T 6739-2006 测试涂层的铅笔硬度；采用 BYK 摆杆硬度仪按 ASTM D4366 测定涂层的摆杆硬度。其检测性能结果如表 6 所示。

表 6 不同氨基环氧丙烯酸酯涂料薄膜的性能指标

树脂	生物基含量	光泽度	附着力	铅笔硬度	摆杆硬度	Tg(℃)
实施例 9	76.7%	109±3	1	4H	162±2	77.9
对照 1	70.7%	111±1.3	0	4H	68±1	69
对照 2	0%	——	0-1	6-7H	——	——

对照 1 是申请号 201610010125.1 中的含三嗪环的光固化树脂，按 GB/T 1720—1979 检测涂层的附着力；采用 BYK 微型光泽仪测试涂层的光泽度；按 GB/T 6739-2006 测试涂层的铅笔硬度；采用 BYK 摆杆硬度仪按 ASTM D4366 测定涂层的摆杆硬度。其因为缺少刚性基团摆杆硬度与 Tg 明显低于本实例中所获得的醚化生物基氨基环氧丙烯酸酯。

对照 2 是“应明友. 新型光敏性预聚物的合成及其在油墨中的应用[D]. 江南大学, 2008.”里 3.3.5 的石油基氨基丙烯酸树脂，使用 QHQ-A 型涂膜铅笔划痕硬度仪（天津市材料试验机厂）测试其涂膜硬度，使用 QFZ-II 型涂膜附着力试验仪（天津市科联材料试验机厂）测试其涂层附着力。由于其树脂原料均来源于石油基，树脂生物基含量为 0%，可生物降解性差，其硬度过高（6-7H）导致其固化膜脆性大，缺乏柔韧性难以作为基体树脂使用，严重限制其应用领域与大规模推广。本实例中所获得的醚化生物基氨基环氧丙烯酸酯相对于对照 2 中氨基丙烯酸酯具有良好的可生物降解性，绿色环保，且涂层性能更加均衡优异。

虽然本发明已以较佳实施例公开如上，但其并非用以限定本发明，任何熟悉此技术的人，

在不脱离本发明的精神和范围内，都可做各种的改动与修饰，因此本发明的保护范围应该以权利要求书所界定的为准。

1、一种醚化生物基树脂，其结构与（a）～（c）中的任意一个化合物一致：

（a）使用羟乙基腰果酚醚对氨基树脂进行醚化改性反应得到的化合物；

（b）在（a）所得化合物的基础上，使与羟乙基腰果酚醚对应的脂肪链上的至少 1 个不饱和和双键发生环氧化反应而得到的化合物；

（c）在（b）所得化合物的基础上，使环氧化位点发生开环酯化反应而得到的化合物；

（d）在（a）、（b）或（c）所得化合物的基础上进一步发生基团取代而得到的与对应（a）、（b）或（c）所得化合物性能接近的化合物。

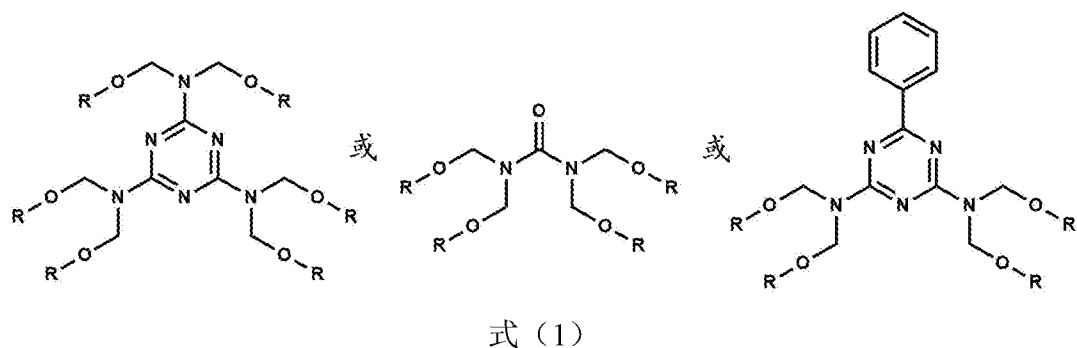
2、根据权利要求 1 所述的醚化生物基树脂，其特征在于，所述（c）中环氧化位点是与丙烯酸或者甲基丙烯酸发生开环酯化反应。

3、根据权利要求 1 所述的醚化生物基树脂，其特征在于，所述氨基树脂为含有氨基的化合物与醛类经缩聚制得预聚体，再经碳链长度为 1~9 的烷醇进行醚化处理得到的油溶性化合物。

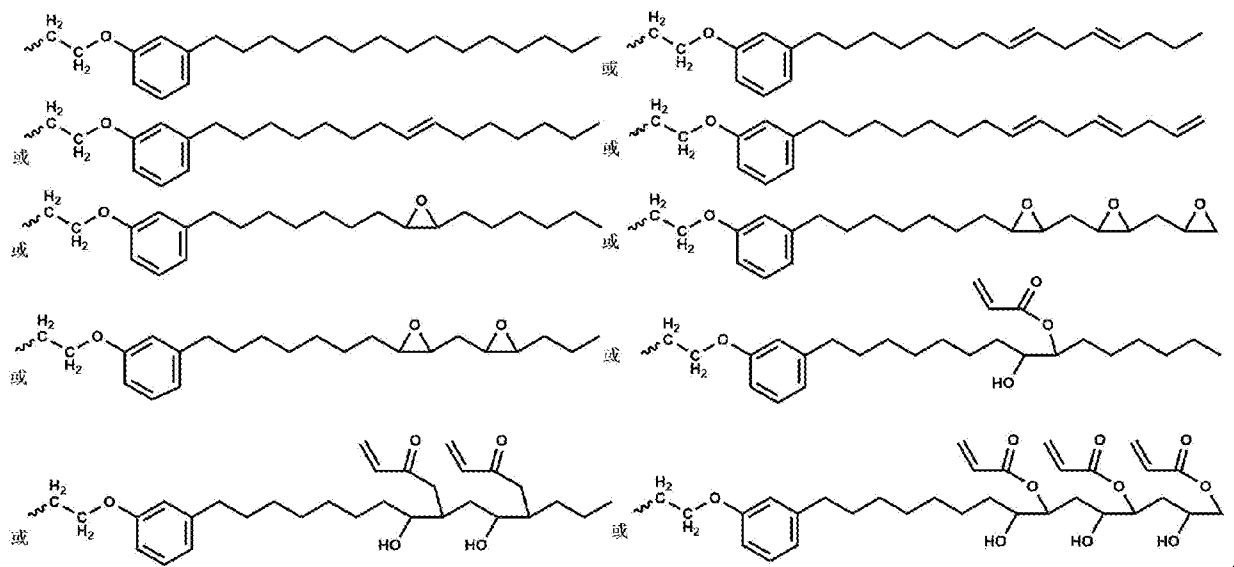
4、根据权利要求 3 所述的醚化生物基树脂，其特征在于，所述含有氨基的化合物包括三聚氰胺、尿素、苯代三聚氰胺中的任意一种。

5、根据权利要求 1~4 任一所述的醚化生物基树脂，其特征在于，氨基树脂的份数为 10~15 重量份、羟乙基腰果酚醚 30~120 重量份。

6、根据权利要求 1~4 任一所述的醚化生物基树脂，其特征在于，所述醚化生物基树脂的结构式如式（1）所示：



其中，R 为以下任意一种：



7、权利要求 1~4 任一所述的醚化生物基树脂的制备方法，其特征在于，所述醚化改性反应，包括：

(1) 将氨基树脂、羟乙基腰果酚醚、催化剂和反应溶剂，按照一定比例混合，升温至 90~125℃；

(2) 反应一段时间，使反应体系中生成的小分子醇类与反应溶剂共沸，从而脱出醇类小分子；

(3) 继续反应一段时间后冷却、脱除反应溶剂；

(4) 对上一步所得产物进行洗涤，除去催化剂和未反应的原料，脱除溶剂、干燥。

8、根据权利要求 7 所述的制备方法，其特征在于，所述醚化改性反应，还包括步骤(5)和步骤(6)，其中，

步骤(5) 将上一步所得产物与单羟基醚、催化剂混合，升温至 90~130℃；

步骤(6) 反应一段时间后，降温、除去未反应的单羟基醚，干燥，得产品。

9、根据权利要求 7 所述的制备方法，其特征在于，所述醚化改性反应中，氨基树脂 10~15 重量份、羟乙基腰果酚醚 30~120 重量份、催化剂 0.1~0.3 重量份。

10、根据权利要求 8 所述的制备方法，其特征在于，所述醚化改性反应中，氨基树脂 10~15 重量份、羟乙基腰果酚醚 30~120 重量份、催化剂 0.1~0.3 重量份、单羟基醚 20~50 重量份。

11、根据权利要求 7 所述的制备方法，其特征在于，所述步骤(1) 催化剂为对甲苯磺酸、苯乙烯磺酸、氨基磺酸、苯甲酸、苯乙酸、邻苯二甲酸、对苯二甲酸、草酸或磷酸中的任意一种或多种。

12、权利要求 1-6 任一所述的醚化生物基树脂的应用，其特征在于，所述应用包括用于涂料工业、皮革鞣剂、胶黏剂、阻燃材料、3D 打印等领域。

13、权利要求 1-6 任一所述的醚化生物基树脂的应用，其特征在于，所述应用包括作为涂料、交联剂、胶粘剂、层压材料、3D 打印或模塑料用树脂，或者织物、纸张、皮革等的处理剂。

14、一种涂料，其特征在于，包含权利要求 1-6 任一所述的醚化生物基树脂。

15、一种 3D 打印材料或阻燃材料，其特征在于，所述 3D 打印材料或阻燃材料的原料包括权利要求 1-6 任一所述的醚化生物基树脂。

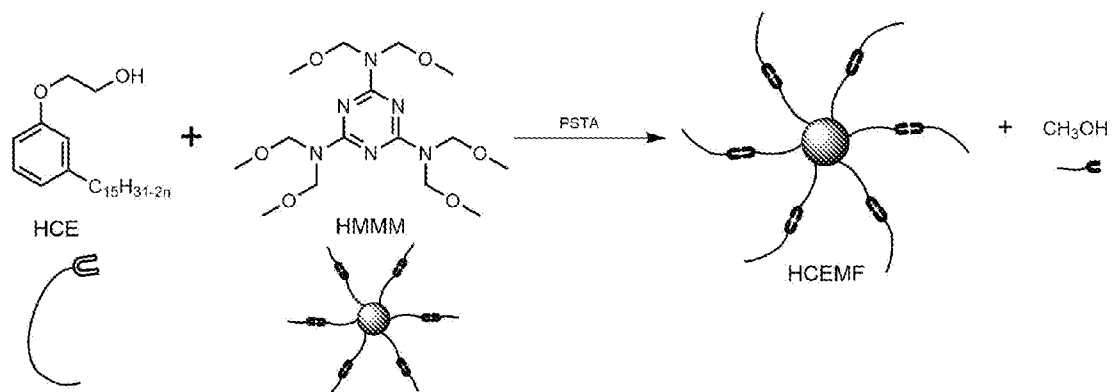


图 1

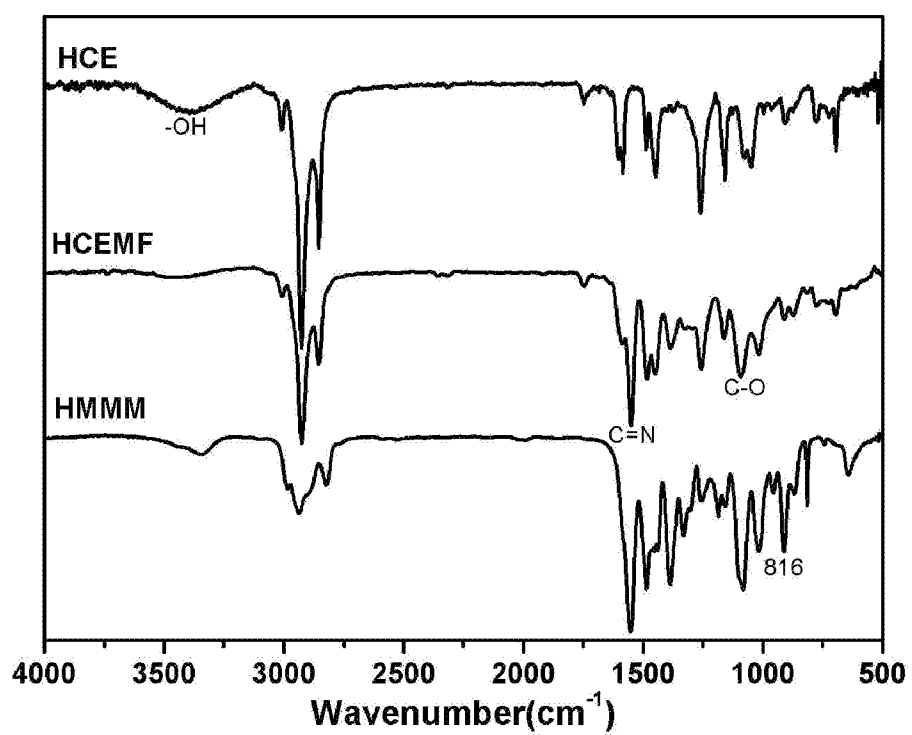


图 2

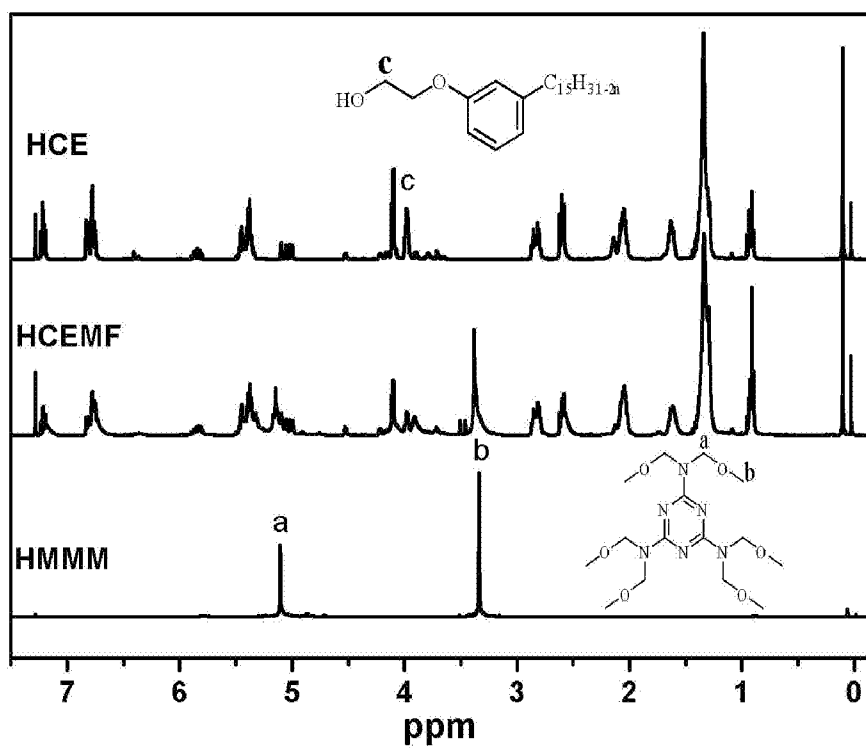


图 3

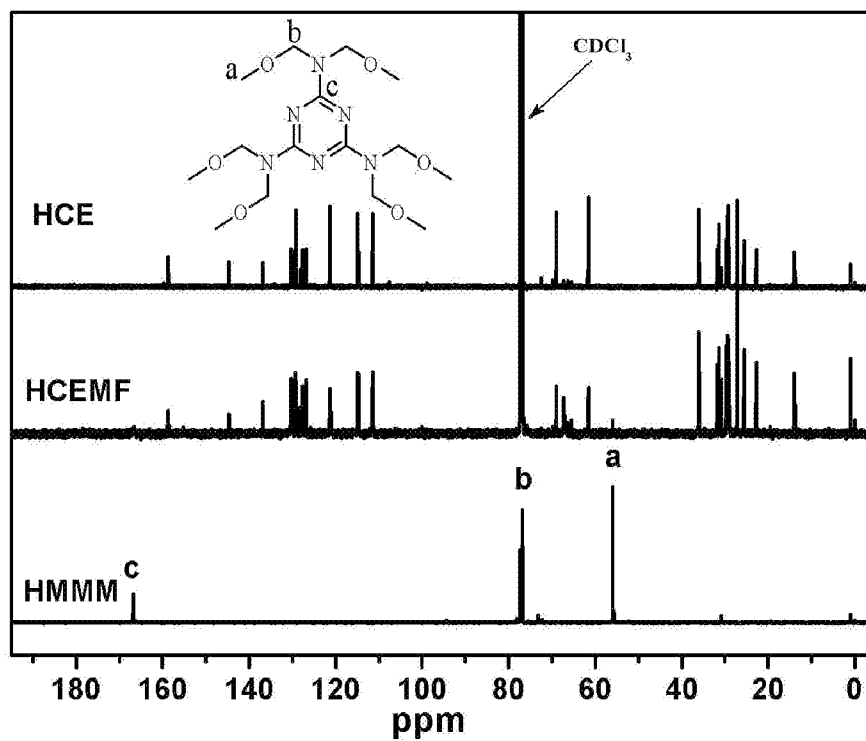


图 4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2018/072054

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G 12/42(2006.01)i; C08L 61/32(2006.01)i; C09D 161/32(2006.01)i; C09J 161/32(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)

C08G12/-;C08L61/-;C09D161/-;C09J161/-

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)

CNKI, CNPAT, WPI, EPODOC: 江南大学, 刘仁, 三聚氰胺, 蜜胺, 甲醛, 醚, 羟乙基腰果酚, 环氧, 丙烯酸, 酯化, melamine, formaldehyde, ester+, hydroxyethyl, cardanol, ether, epoxy

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	邓丰等 (DENG, Feng et al.). "腰果酚/氨基树脂烘漆的制备及性能研究 (Preparation and Properties of Cardanol/Amino Resin Baking Paint)" 福建师范大学学报(自然科学版) (<i>Journal of Fujian Normal University (Natural Science Edition)</i>), Vol. 22, No. 3, 31 July 2006 (2006-07-31), pp. 63-67	1-15
Y	冯卫伟等 (FENG, Weiwei et al.). "多臂型腰果酚基环氧树脂的制备及固化物性能 (Synthesis of Multi-Armed Cardanol-Based Epoxy Resins and Properties of their Cured Products)" 热固性树脂 (<i>Thermosetting Resin</i>), Vol. 30, No. 5, 30 September 2015 (2015-09-30), pp. 14-19	1-15
Y	CN 105669580 A (JIANGNAN UNIVERSITY) 15 June 2016 (2016-06-15) claim 1	1-15
A	CN 102702477 A (JIANGNAN UNIVERSITY) 03 October 2012 (2012-10-03) description, paragraphs [0005]-[0014]	1-15
A	CN 104650341 A (JIANGNAN UNIVERSITY ET AL.) 27 May 2015 (2015-05-27) claims 1-3	1-15



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

06 September 2018

Date of mailing of the international search report

07 May 2019

Name and mailing address of the ISA/CN

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

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2018/072054

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2008103283 A1 (PALMER INTERNATIONAL INC.) 01 May 2008 (2008-05-01) description, paragraphs [0013]-[0056]	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2018/072054

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	105669580	A	15 June 2016	US	2018044301	A1	15 February 2018
				WO	2017117826	A1	13 July 2017
				AU	2016383777	A1	15 February 2018
				CN	105669580	B	26 January 2018
				US	9969703	B2	15 May 2018
CN	102702477	A	03 October 2012	CN	102702477	B	07 May 2014
CN	104650341	A	27 May 2015	None			
US	2008103283	A1	01 May 2008	US	7326765	B1	05 February 2008

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2018/072054

A. 主题的分类 C08G 12/42(2006.01)i; C08L 61/32(2006.01)i; C09D 161/32(2006.01)i; C09J 161/32(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) C08G12/-;C08L61/-;C09D161/-;C09J161/- 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)) CNKI, CNPAT, WPI, EPDOC: 江南大学, 刘仁, 三聚氰胺, 蜜胺, 甲醛, 醚, 羟乙基腰果酚, 环氧, 丙烯酸, 酯化, melamine, formaldehyde, ester+, hydroxyethyl, cardanol, ether, epoxy																							
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>Y</td> <td>邓丰等. “腰果酚/氨基树脂烘漆的制备及性能研究” 福建师范大学学报(自然科学版), 第22卷, 第3期, 2006年 7月 31日 (2006 - 07 - 31), 第63-67页</td> <td>1-15</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>冯卫炜等. “多臂型腰果酚基环氧树脂的制备及固化物性能” 热固性树脂, 第30卷, 第5期, 2015年 9月 30日 (2015 - 09 - 30), 第14-19页</td> <td>1-15</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 105669580 A (江南大学) 2016年 6月 15日 (2016 - 06 - 15) 权利要求1</td> <td>1-15</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 102702477 A (江南大学) 2012年 10月 3日 (2012 - 10 - 03) 说明书第[0005]-[0014]段</td> <td>1-15</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 104650341 A (江南大学等) 2015年 5月 27日 (2015 - 05 - 27) 权利要求1-3</td> <td>1-15</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>US 2008103283 A1 (PALMER INTERNATIONAL INC.) 2008年 5月 1日 (2008 - 05 - 01) 说明书第[0013]-[0056]段</td> <td>1-15</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	Y	邓丰等. “腰果酚/氨基树脂烘漆的制备及性能研究” 福建师范大学学报(自然科学版), 第22卷, 第3期, 2006年 7月 31日 (2006 - 07 - 31), 第63-67页	1-15	Y	冯卫炜等. “多臂型腰果酚基环氧树脂的制备及固化物性能” 热固性树脂, 第30卷, 第5期, 2015年 9月 30日 (2015 - 09 - 30), 第14-19页	1-15	Y	CN 105669580 A (江南大学) 2016年 6月 15日 (2016 - 06 - 15) 权利要求1	1-15	A	CN 102702477 A (江南大学) 2012年 10月 3日 (2012 - 10 - 03) 说明书第[0005]-[0014]段	1-15	A	CN 104650341 A (江南大学等) 2015年 5月 27日 (2015 - 05 - 27) 权利要求1-3	1-15	A	US 2008103283 A1 (PALMER INTERNATIONAL INC.) 2008年 5月 1日 (2008 - 05 - 01) 说明书第[0013]-[0056]段	1-15
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																					
Y	邓丰等. “腰果酚/氨基树脂烘漆的制备及性能研究” 福建师范大学学报(自然科学版), 第22卷, 第3期, 2006年 7月 31日 (2006 - 07 - 31), 第63-67页	1-15																					
Y	冯卫炜等. “多臂型腰果酚基环氧树脂的制备及固化物性能” 热固性树脂, 第30卷, 第5期, 2015年 9月 30日 (2015 - 09 - 30), 第14-19页	1-15																					
Y	CN 105669580 A (江南大学) 2016年 6月 15日 (2016 - 06 - 15) 权利要求1	1-15																					
A	CN 102702477 A (江南大学) 2012年 10月 3日 (2012 - 10 - 03) 说明书第[0005]-[0014]段	1-15																					
A	CN 104650341 A (江南大学等) 2015年 5月 27日 (2015 - 05 - 27) 权利要求1-3	1-15																					
A	US 2008103283 A1 (PALMER INTERNATIONAL INC.) 2008年 5月 1日 (2008 - 05 - 01) 说明书第[0013]-[0056]段	1-15																					
☐ 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 2018年 9月 6日		国际检索报告邮寄日期 2019年 5月 7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		授权官员 范燕迪 电话号码 (86-10)53962275																					

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2018/072054

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	105669580	A	2016年 6月 15日	US	2018044301	A1	2018年 2月 15日
				WO	2017117826	A1	2017年 7月 13日
				AU	2016383777	A1	2018年 2月 15日
				CN	105669580	B	2018年 1月 26日
				US	9969703	B2	2018年 5月 15日
CN	102702477	A	2012年 10月 3日	CN	102702477	B	2014年 5月 7日
CN	104650341	A	2015年 5月 27日	无			
US	2008103283	A1	2008年 5月 1日	US	7326765	B1	2008年 2月 5日