

(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
2015 年 5 月 28 日 (28.05.2015)



(10) 国际公布号
WO 2015/074342 A1

- (51) 国际专利分类号:
B01J 13/14 (2006.01) *C08G 18/75* (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2014/071285
- (22) 国际申请日: 2014 年 1 月 23 日 (23.01.2014)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201310603021.8 2013 年 11 月 25 日 (25.11.2013) CN
- (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: 朱光明 (ZHU, Guangming); 中国广东省深圳市南山区南海大道 3688 号, Guangdong 518060 (CN)。 郭治平 (WU, Zhiping); 中国广东省深圳市南山区南海大道 3688 号, Guangdong 518060 (CN)。 汤胶宁 (TANG, Jiaoning); 中国广东省深圳市南山区南海大道 3688 号, Guangdong 518060 (CN)。 董必钦 (DONG, Biqin); 中国广东省深圳市南山区南海

大道 3688 号, Guangdong 518060 (CN)。 王险峰 (WANG, Xianfeng); 中国广东省深圳市南山区南海大道 3688 号, Guangdong 518060 (CN)。 韩宁旭 (HAN, Ningxu); 中国广东省深圳市南山区南海大道 3688 号, Guangdong 518060 (CN)。 邢峰 (XING, Feng); 中国广东省深圳市南山区南海大道 3688 号, Guangdong 518060 (CN)。

(74) 代理人: 深圳市恒申知识产权事务所 (普通合伙) (HENSEN INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE); 中国广东省深圳市福田区南园路 68 号上步大厦 6L, 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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, 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, 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。

[见续页]

(54) Title: METHOD FOR PREPARING EPOXY MICROCAPSULE BY USING POLYURETHANE AS WALL MATERIAL

(54) 发明名称: 一种以聚氨酯为壁材的环氧微胶囊的制备方法

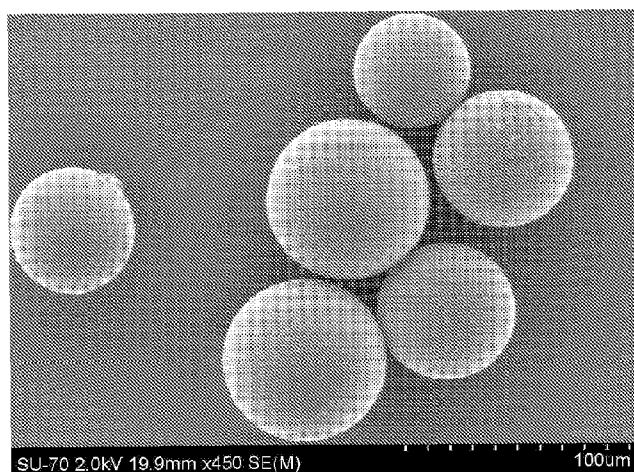


图 2 /Fig.2

(57) Abstract: A method for preparing an epoxy microcapsule by using polyurethane as a wall material comprises the following steps: preparing an endcapped-isocyanate polyurethane prepolymer; mixing the endcapped-isocyanate polyurethane prepolymer with epoxy resin, adding an emulsifier and water, stirring and performing an emulsification reaction to prepare an oil-in-water emulsion; heating and performing an interface reaction to form a capsule wall; and filtering, rinsing a precipitate by using water, and drying to obtain a microcapsule by using polyurethane as a wall material and using epoxy resin as a core material.

(57) 摘要: 一种以聚氨酯为壁材的环氧微胶囊的制备方法, 包括以下步骤: 制备以异氰酸酯封端的聚氨酯预聚体; 将以异氰酸酯封端的聚氨酯预聚体与环氧树脂混合, 加入乳化剂和水, 搅拌, 乳化反应制成水包油乳液; 升温, 界面反应形成囊壁; 过滤, 将沉淀物用水漂洗, 干燥, 即得以聚氨酯为壁材环氧树脂为芯材的微胶囊。



WO 2015/074342 A1



(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))。

说明书

发明名称: 一种以聚氨酯为壁材的环氧微胶囊的制备方法

技术领域

- [1] 本发明涉及自修复材料领域，尤其是涉及自修复混凝土领域。具体地说，涉及到自修复材料中微胶囊型环氧树脂修复剂的制备。

背景技术

- [2] 自修复材料是智能材料中的一种，当其遭受破坏时，能自主修复其中的裂纹、空洞等缺陷。微胶囊型自修复混凝土是指将液态修复剂微胶囊化，然后与粗细骨料一起预先包埋水泥基体中的一种结构性复合材料。当混凝土构件产生微裂纹时，裂纹尖端的应力使微胶囊破裂，修复剂流出，使裂纹自主弥合。工程上常用环氧树脂作为修复剂，因此制备环氧微胶囊是实现混凝土对微裂纹自主修复的最重要一步。常见的环氧微胶囊多以脲醛树脂作为壁材，通过原位聚合法制得。

- [3] 聚氨酯是工业上常用的一类聚合物，它是由二（或多）异氰酸酯与二（或多）羟基化合物加聚而成，在主链上含有重复氨基甲酸酯基团的大分子化合物。异氰酸酯具有高度的不饱和性，是个亲核中心，化学性质活泼，易与活泼氢反应，除醇以外，异氰酸酯还能与水、胺、醇胺、酚、硫醇、羧酸、脲反应。环氧微胶囊常用制备方法的连续相中存在大量的水，水与异氰酸酯反应生成聚脲，而不是聚氨酯。此外，在胺存在的情况下，异氰酸酯还易与环氧基团反应，生成恶唑烷酮环。如是二（或多）异氰酸酯与二（或多）环氧化合物反应，则发生聚合，生成聚恶唑烷酮，使环氧固化。这两点给制备聚氨酯/环氧微胶囊带来了技术上的障碍。

- [4] 有文献[异氰酸酯与醇、水反应规律的研究，顾继友，高振华，科学技术与工程，3（5），2003，462-463]进一步表明，异氰酸酯与水的反应速率比醇快，在醇与水都存在的情况下，醇的浓度要远高于水的浓度（10倍以上）才能使主产物为聚氨酯，显然，这个条件在水包油乳液体系中是难以达到的。

对发明的公开

技术问题

- [5] 本发明所要解决的技术问题在于提供一种以聚氨酯为壁材的环氧微胶囊的制备方法，以克服现有技术的不足。

问题的解决方案

技术解决方案

- [6] 本发明所采用的技术方案是提供一种以聚氨酯为壁材的环氧微胶囊的制备方法，包括以下步骤：制备以异氰酸酯封端的聚氨酯预聚体；将所述以异氰酸酯封端的聚氨酯预聚体与环氧树脂混合，加入乳化剂和水，搅拌，乳化，制成水包油乳液；升温，界面反应形成囊壁；过滤，将滤出物用水漂洗，干燥，即得以聚氨酯为壁材环氧树脂为芯材的微胶囊。

发明的有益效果

有益效果

- [7] 本发明所提供制备方法可制得聚氨酯为壁材环氧树脂为芯材的微胶囊，该方法克服了在聚氨酯形成过程中水的不利影响。先将过量的异氰酸酯与羟基化合物反应，得到以异氰酸酯封端的聚氨酯预聚体，再将预聚体与芯材环氧混合，制成水包油乳液，在适当温度和催化剂存在的条件下，使预聚体与水发生界面反应，进行扩链，得到以聚氨酯为壁材的环氧微胶囊。本发明技术方案保证了聚氨酯的形成，同时在制备过程中不会发生异氰酸酯或中间产物取代脲与环氧的固化反应，所制得的聚氨酯/环氧微胶囊球形度好、表面光滑、壁厚均匀，可用于制备微胶囊型自修复材料。

对附图的简要说明

附图说明

- [8] 图1是本发明实施例1所制得微胶囊的傅里叶红外分析图；
[9] 图2是本发明实施例1所制得微胶囊的SEM图。

发明实施例

本发明的实施方式

- [10] 为了使本发明所要解决的技术问题、技术方案及有益效果更加清楚明白，以下

结合附图及实施例，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。

- [11] 本发明提供一种以聚氨酯为壁材的环氧微胶囊的制备方法，包括以下步骤：S1：制备以异氰酸酯封端的聚氨酯预聚体；
- [12] S2：将所述以异氰酸酯封端的聚氨酯预聚体与环氧树脂混合，加入乳化剂和水，搅拌，乳化，制成水包油乳液；
- [13] S3：升温，界面反应形成囊壁；
- [14] S4：过滤，将沉淀物用水漂洗，干燥，即得以聚氨酯为壁材环氧树脂为芯材的微胶囊。
- [15] 具体地，所述步骤S1的过程为：将羟基化合物、异氰酸酯、溶剂、催化剂混合，升温至50~80℃，以100~500 rpm转速搅拌反应2~3小时得到聚氨酯预聚体；所述羟基化合物包括二羟基化合物或多羟基化合物；所述异氰酸酯包括二异氰酸酯或多异氰酸酯。
- [16] 其中，二羟基化合物为聚醚二元醇、聚酯二元醇、乙二醇（EG）、1,4-丁二醇（BDO）、1,2-丙二醇（1,2-PG）、1,6-己二醇（HD）、新戊二醇（NPG）、一缩二乙二醇（DEG）、一缩二丙二醇（DPG）、1,2,6-己二醇、甲基丙二醇（MPD）、双酚A中的一种或几种的混合，优选BDO。其中，聚醚二元醇是指聚乙烯醇、聚氧化丙烯二醇（PPG）、聚丁二烯二醇（HTPB）、氧四甲撑二醇（PTMG）；聚酯二元醇是指聚己二酸乙二醇酯二醇（PEA）、聚己二酸乙二醇-丙二醇酯二醇、聚己二酸一缩二乙二醇酯二醇（PDA）、聚己二酸乙二醇-一缩二乙二醇酯二醇、聚己二酸-1,4-丁二醇酯二醇（PBA）、聚己二酸乙二醇-1,4-丁二醇酯二醇、聚己二酸新戊二醇-1,6-己二醇酯二醇、聚ε-己内酯二醇（PCL）、聚碳酸1,6-己二醇酯二醇（PHC）。
- [17] 其中，多羟基化合物是指三元以上的醇，包括聚醚多元醇、聚酯多元醇、季戊四醇（PER）、丙三醇、三羟甲基丙烷（TMP）、三羟乙基丙烷。其中，聚醚多元醇是指氧化丙烯三醇（PPT）；聚酯多元醇是指聚ε-己内酯三醇。
- [18] 作为本发明的进一步改进，羟基化合物优选1,4-丁二醇（BDO）或季戊四醇（PER）。

- [19] 其中，二异氰酸酯是指甲苯二异氰酸酯（TDI）、4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯（MDI）、1,5-萘二异氰酸酯（NDI）、六亚甲基二异氰酸酯（HDI）、乙苯二异氰酸酯（EDI）、4,4'-二环己烯甲烷二异氰酸酯（H12MDI）、4,6-二甲苯二异氰酸酯（XDI）、异佛尔酮二异氰酸酯（IPDI）、对苯二异氰酸酯（PPDI）、环己基二异氰酸酯（THDI）、3,3'-二甲基联苯-4,4'-二异氰酸酯（TODI）、3,3'-二甲基-4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯中的一种或几种的混合，优选IPDI、MDI、TDI。
- [20] 其中，多异氰酸酯是指三元以上的异氰酸酯，包括4,4',4''-三苯基甲烷三异氰酸酯（TTI）、硫代磷酸三（4-异氰酸酯基苯基）（TPTI）、四异氰酸酯、多亚甲基多苯基多异氰酸酯（PAPI）中的一种或几种的混合，其中，四异氰酸酯为2,2'-二甲基-3,3',5,5'-三苯基甲烷四异氰酸酯（DTTI）和三苯基甲烷-2,2'-二甲基-3,3',5,5'-四异氰酸酯（TPMDMTI）。
- [21] 作为本发明的进一步改进，异氰酸酯优选IPDI、MDI、TDI及DTTI中的至少一种。
- [22] 进一步地，本法所采用二羟基化合物或多羟基化合物与二异氰酸酯或多异氰酸酯的-OH/-NCO基团摩尔比为1:1.8~2.2；
- [23] 进一步地，溶剂优选丙酮、甲乙酮、环己酮、甲苯、二甲苯、醋酸乙酯、醋酸丁酯、四氢呋喃、二氧六环、二甲基甲酰胺中的一种或几种的混合；
- [24] 进一步地，催化剂的加入量为二异氰酸酯或多异氰酸酯总质量的0.2~0.4%，所述催化剂是指有机金属类催化剂，包括：辛酸亚锡、二丁基锡二月桂酸酯（DBTDL）、异辛酸铅、辛酸铅、异辛酸锌、辛酸锌、乙酰丙酮铁、环烷酸锌、环烷酸钴、油酸钾中的一种或几种的混合，优选DBTDL。
- [25] 具体地，在所述步骤b中，以异氰酸酯封端的聚氨酯预聚体、环氧、乳化剂（干重）和水的质量比为1:1~2:0.05~0.15:4~20，搅拌速率为600~1200rpm，乳化反应温度为3~30℃，乳化反应时间为5~10分钟。其中，乳化剂为苯乙烯-马来酸酐嵌段共聚物（SMA）、聚氧乙烯聚氧丙烯、乙二胺聚氧乙烯-聚氧丙烯嵌段聚醚、杂嵌段型聚醚、吐温（tween）、司班（span）、聚乙烯醇（PVA）、烷基酚聚氧乙烯醚、脂肪醇聚氧乙烯醚、烷基糖苷（alkyl polyglycoside, APG）中的一

种或几种的混合，优选SMA、PVA。

[26] 具体地，在所述步骤c中，反应温度为50 ~ 75°C，反应时间为1 ~ 3小时。

[27] 本发明所制得的聚氨酯/环氧微胶囊球形度好、表面光滑、壁厚均匀，可用于制备微胶囊型自修复材料。以下结合具体实施例进一步说明。

[28] 实施例1

[29] 取1.38 g丙三醇、10 g IPDI、5 g丙酮、0.03 g催化剂DBTDL，混合均匀，加入到三口烧瓶中，在60°C、300 rpm转速下搅拌反应2~3 h，得到以异氰酸酯封端的聚氨酯预聚体；将预聚体与18 g环氧E-51混合均匀后，加入到装有100 g浓度为1wt%的PVA水溶液的三口烧瓶中，在20°C、1000 rpm转速下乳化10 min，60°C保温反应1~2 h。冷却后将反应液过滤，滤饼用蒸馏水清洗，再过滤，反复3次，然后45°C干燥12 h，得到聚氨酯包覆的环氧微胶囊。对微胶囊进行傅里叶红外分析，实验结果如图1所示，在1720、1650和773 cm^{-1} 处存在聚氨酯中酯键（O=C-O）的特征吸收峰，证实本法所制得微胶囊的壁材为聚氨酯。SEM观察如图2所示，所制得以聚氨酯为壁材的环氧微胶囊球形度好、表面光滑、壁厚均匀，粒径20~70 μm 。

[30] 实施例2

[31] 取3 g 聚乙二醇、6 g IPDI、5 g 丙酮、0.03 g催化剂DBTDL，混合均匀，加入到三口烧瓶中，在60°C、300 rpm转速下搅拌反应2~3 h，得到以异氰酸酯封端的聚氨酯预聚体；将预聚体与10 g环氧E-51混合均匀后，加入到装有100 g浓度为1wt%的PVA水溶液的三口烧瓶中，在20°C、1000 rpm转速下乳化10 min，60°C保温反应1~2 h。冷却后将反应液过滤，滤饼用蒸馏水清洗，再过滤，反复3次，然后45°C干燥12 h，得到聚氨酯包覆的环氧微胶囊。

[32] 实施例3

[33] 取1.38 g 丙三醇、10 g IPDI、5 g 甲苯、0.03 g催化剂DBTDL，混合均匀，加入到三口烧瓶中，在60°C、300 rpm转速下搅拌反应2~3h，得到以异氰酸酯封端的聚氨酯预聚体；将预聚体与18 g环氧E-51混合均匀后，加入到含100 g浓度为1wt%的SMA（Scripset 520）水溶液的三口烧瓶中，在20°C、1000 rpm转速下乳化10 min，60°C保温反应1~2 h，将反应液过滤，滤饼用蒸馏水清洗

，再过滤，反复3次，然后45°C干燥12 h，得到聚氨酯包覆环氧微胶囊。

- [34] 以上所述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。

权利要求书

- [权利要求 1] 一种以聚氨酯为壁材的环氧微胶囊的制备方法，其特征在于，包括以下步骤：
- S1：制备以异氰酸酯封端的聚氨酯预聚体；
- S2：将所述以异氰酸酯封端的聚氨酯预聚体与环氧树脂混合，加入乳化剂和水，搅拌，乳化制成水包油乳液；
- S3：升温，界面反应形成囊壁；
- S4：过滤，将滤出物用水漂洗，干燥，即得以聚氨酯为壁材的环氧微胶囊。
- [权利要求 2] 根据权利要求1所述的制备方法，其特征在于，所述制备以异氰酸酯封端的聚氨酯预聚体的步骤包括：将羟基化合物、异氰酸酯、溶剂、催化剂混合，升温至50~80°C，以100~500 rpm转速搅拌反应2~3小时得到聚氨酯预聚体；所述羟基化合物为二羟基化合物或多羟基化合物；所述异氰酸酯包括二异氰酸酯或多异氰酸酯。
- [权利要求 3] 根据权利要求2所述的制备方法，其特征在于，所述羟基化合物与所述异氰酸酯的-OH/-NCO基团摩尔比为1: 1.8~2.2。
- [权利要求 4] 根据权利要求2或3所述的制备方法，其特征在于，所述羟基化合物为1,4-丁二醇或季戊四醇。
- [权利要求 5] 根据权利要求2或3所述的制备方法，其特征在于，所述异氰酸酯选自4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、甲苯二异氰酸酯、2,2'-二甲基-3,3',5,5'-三苯基甲烷四异氰酸酯。
- [权利要求 6] 根据权利要求1所述的制备方法，其特征在于，所述以异氰酸酯封端的聚氨酯预聚体、环氧、乳化剂和水的质量比为1: 1~2 : 0.05~0.15 : 4~20。
- [权利要求 7] 根据权利要求1所述的制备方法，其特征在于，步骤S2中所述搅拌的速率为600~1200 rpm，所述乳化的温度为3~30°C，所述乳化的时间5~10分钟。
- [权利要求 8] 根据权利要求1所述的制备方法，其特征在于，所述乳化剂选自苯

乙烯-马来酸酐嵌段共聚物、聚乙烯醇中的至少一种。

[权利要求 9] 根据权利要求1所述的制备方法，其特征在于，所述界面反应的温度为50 ~ 75°C，界面反应的时间为1 ~ 3小时。

[权利要求 10] 根据权利要求1所述的制备方法，其特征在于，所述催化剂选自辛酸亚锡、二丁基锡二月桂酸酯、异辛酸铅、辛酸铅、异辛酸锌、辛酸锌、乙酰丙酮铁、环烷酸锌、环烷酸钴、油酸钾中的一种或几种的混合，所述催化剂的加入量为二异氰酸酯或多异氰酸酯总质量的0.2 ~ 0.4 %。

说明书附图

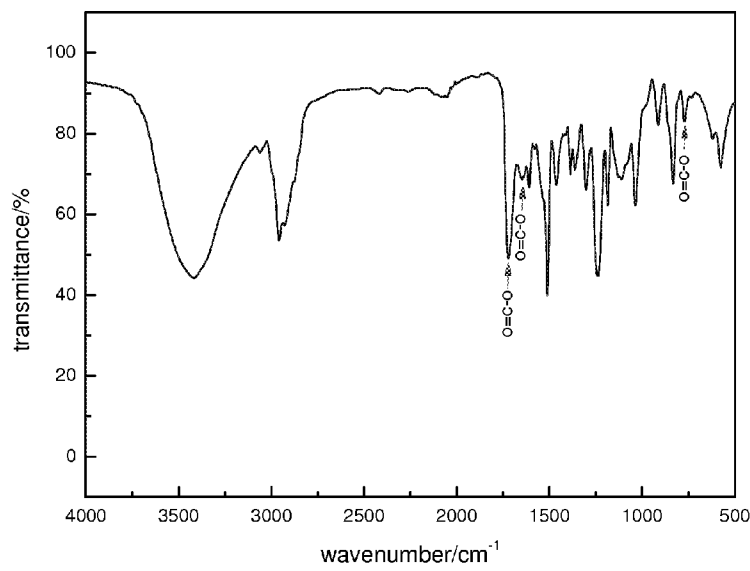


图 1

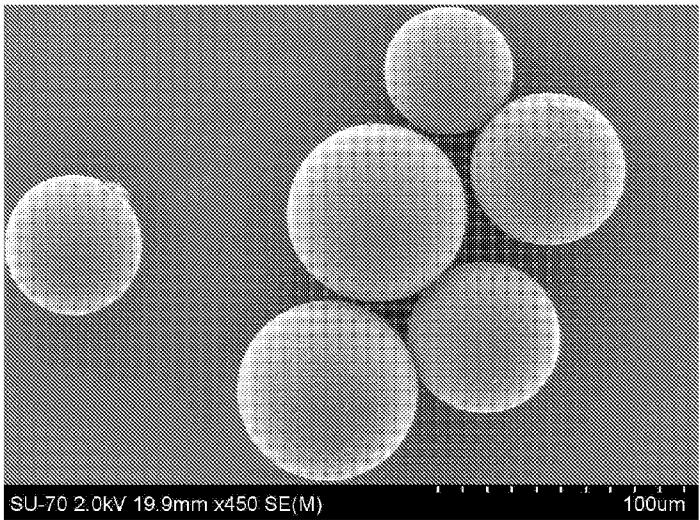


图 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2014/071285

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J 13/14 (2006.01)i; C08G 18/75 (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)

B01J; C08G

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)

CPRS, CNKI, WPI, EPODOC: polyurethane, isocyanate, epoxy resin, emulsifier, microcapsule

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CN 101289300 A (UNIV SHENZHEN et al.) 22 October 2008 (22.10.2008) description, page 5, lines 22-28	1-10
Y	CN 102649039 A (BOE TECHNOLOGY GROUP CO LTD) 29 August 2012 (29.08.2012) description, paragraphs [0039], [0040] and [0043]	1-10
A	JP 2010053353 A (HITACHI CHEM CO LTD) 11 March 2010 (11.03.2010) the whole document	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

05 August 2014

Date of mailing of the international search report

01 September 2014

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

WANG, Dongsheng

Telephone No. (86-10) 62084844

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2014/071285

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 101289300 A	22 October 2008	CN 101289300 B	21 March 2012
		WO 2009140835 A1	26 November 2009
		EP 2277841 A1	26 January 2011
		US 2011054070 A1	03 March 2011
		US 8222323 B2	17 July 2012
		US 2012161355 A1	28 June 2012
		US 8362113 B2	29 January 2013
		EP 2277841 B1	14 May 2014
CN 102649039 A	29 August 2012	WO 2013107226 A1	25 July 2013
JP 2010053353 A	11 March 2010	None	

A. 主题的分类		
B01J 13/14(2006.01)i; C08G 18/75(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)		
B01J; C08G		
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))		
CPRS, CNKI, WPI, EPDOC: 聚氨酯, 异氰酸酯, 环氧树脂, 乳化剂, 胶囊, polyurethane, isocyanate, epoxy resin, emulsifier, microcapsule		
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
Y	CN 101289300 A (深圳大学等) 2008年 10月 22日 (2008 - 10 - 22) 说明书第5页第22-28行	1-10
Y	CN 102649039 A (京东方股份科技集团股份有限公司) 2012年 8月 29日 (2012 - 08 - 29) 说明书第[0039], [0040], [0043]段	1-10
A	JP 2010053353 A (HITACHI CHEM CO LTD) 2010年 3月 11日 (2010 - 03 - 11) 全文	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 “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
2014年 8月 05日		2014年 9月 01日
ISA/CN的名称和邮寄地址		授权官员
中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN) 北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 中国		王东升
传真号 (86-10)62019451		电话号码 (86-10)62084844

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2014/071285

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	101289300	A	2008年 10月 22日	CN	101289300	B		2012年 3月 21日	
				WO	2009140835	A1		2009年 11月 26日	
				EP	2277841	A1		2011年 1月 26日	
				US	2011054070	A1		2011年 3月 03日	
				US	8222323	B2		2012年 7月 17日	
				US	2012161355	A1		2012年 6月 28日	
				US	8362113	B2		2013年 1月 29日	
				EP	2277841	B1		2014年 5月 14日	
CN	102649039	A	2012年 8月 29日	WO	2013107226	A1		2013年 7月 25日	
JP	2010053353	A	2010年 3月 11日				无		