

(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 11 月 15 日 (15.11.2018)



(10) 国际公布号
WO 2018/205208 A1

- (51) 国际专利分类号:
C08G 18/67 (2006.01) **C08G 18/32** (2006.01)
C08G 18/66 (2006.01) **C09D 175/14** (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2017/083910
- (22) 国际申请日: 2017 年 5 月 11 日 (11.05.2017)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (71) 申请人: 江南大学(JIANGNAN UNIVERSITY) [CN/CN]; 中国江苏省无锡市滨湖区蠡湖大道1800号刘敬成, Jiangsu 214122 (CN)。
- (72) 发明人: 刘敬成 (LIU, Jingcheng); 中国江苏省无锡市滨湖区蠡湖大道1800号, Jiangsu 214122 (CN)。
- (74) 代理人: 无锡华源专利商标事务所(普通合伙) (WUXI HUAYUAN PATENT AND TRADEMARK AGENCY (GENERAL PARTNERSHIP)); 中国江苏省无锡市梁溪

区清扬路228号地铁大厦1108室聂启新, Jiangsu 214023 (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, 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,

(54) Title: CALIXARENE-TYPE PHOTOCURABLE POLYURETHANE RESIN AND SELF-REPAIRING COATING PREPARED THEREFROM

(54) 发明名称: 一种杯芳烃型光固化聚氨酯树脂及其制备的自修复涂层

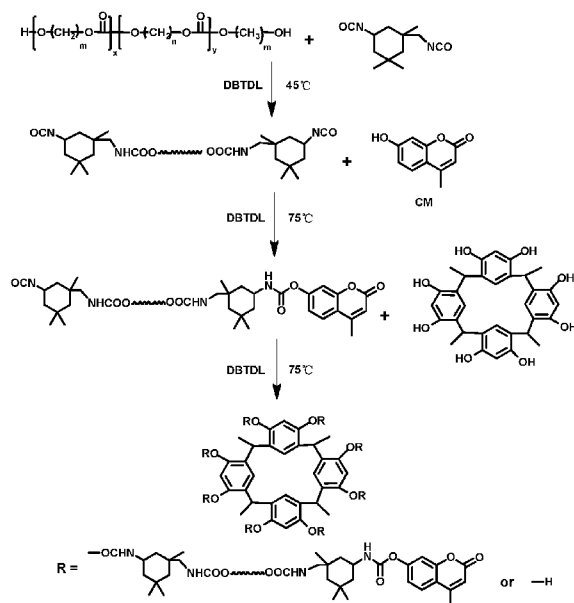


图 1

(57) Abstract: Disclosed is a calixarene-type photocurable polyurethane resin, the calixarene-type photocurable polyurethane resin being prepared by means of the following steps: (1) preparing an isocyanate-terminated prepolymer; (2) preparing an isocyanate semi-terminated prepolymer; and (3) grafting the isocyanate semi-terminated prepolymer prepared in step (2) with a calixarene monomer to prepare the calixarene-type photocurable polyurethane resin. The present invention relates to grafting a calixarene with groups, such as photocurable coumarin and a double bond, to prepare a calixarene-type photocurable self-repairing polyurethane resin, thus greatly improving the hardness of self-repairing, while also ensuring a better self-repairing performance.

(57) 摘要: 本发明公开了一种杯芳烃型光固化聚氨酯树脂, 所述杯芳烃型光固化聚氨酯树脂通过如下步骤制得: (1) 制备异氰酸基封端的预聚物; (2) 制备异氰酸基半封端的预聚物; (3) 将杯芳烃单体接入步骤(2)制得的异氰酸基半封端的预聚物中, 制得所述杯芳烃型光固化聚氨酯。本发明将可光固化的香豆素、双键等基团接枝到杯芳烃上, 制备了杯芳烃型光固化自修复聚氨酯树脂, 在保证较好自修复性能的同时, 大大提高了自修复的硬度。

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)。

根据细则4.17的声明：

- 关于申请人有权申请并被授予专利(细则
4.17(ii))

本国际公布：

- 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

一种杯芳烃型光固化聚氨酯树脂及其制备的自修复涂层

技术领域

[0001] 本发明涉及光固化材料技术领域，尤其是涉及一种杯芳烃单体与聚氨酯预聚物反应制备杯芳烃型光固化聚氨酯树脂，及其在自修复中的应用。

背景技术

[0002] 自修复涂层是指在破坏后，具有自我修复能力，或者在一定的外界环境下具有自我修复能力的功能涂层。自修复涂层主要可以分为两类，一类是外援型自修复，一类是本征型自修复；本征型自修复利用可逆化学键的作用实现的多次修复，克服了外援型自修复的缺点，但由于其动态的可逆性与大部分自修复涂层的结构皆为单臂或少臂结构，可负载自修复基团量相对较少，为了保证的自修复性能，大多数自修复都具有一个较低的硬度和力学性能，这些问题都大大降低了自修复实际应用的可能性。

[0003] 杯芳烃是一种由亚甲基桥连苯酚单元所构成的大环化合物，1942年金克首次合成得到，因其结构像一个酒杯而被古奇称为杯芳烃。四-c-甲基杯[4]间苯二酚杯芳烃是其中结构较为简单的一种，它结构中的苯环结构使其具有较高的刚性。同时，四-c-甲基杯[4]间苯二酚杯芳烃是一种多臂单体，将其作为合成聚氨酯的多元醇结构，可以形成一种核壳结构，并且可以显著增加自修复基团的接入量，使自修复效率得到一定的提高。

技术问题

[0004] 针对现有技术存在的上述问题，本发明申请人提供了一种杯芳烃型光固化聚氨酯树脂及其制备的自修复涂层。本发明将可光固化的香豆素、双键等基团接枝到杯芳烃上，制备了杯芳烃型光固化自修复聚氨酯树脂，在保证较好自修复性能的同时，大大提高了自修复涂层的硬度。

问题的解决方案

技术解决方案

[0005] 本发明的技术方案如下：

- [0006] 一种杯芳烃型光固化聚氨酯树脂，所述杯芳烃型光固化聚氨酯树脂通过如下步骤制得：
- [0007] (1) 采用无水溶剂将二异氰酸酯、催化剂二月桂酸二丁基锡稀释后置于反应器中，然后向反应器中滴加无水溶剂稀释的二元醇，在40~50℃下反应2~4h，制得异氰酸基封端的预聚物；
- [0008] (2) 将光固化单体溶于无水溶剂中，滴加入步骤(1)制得的异氰酸基封端的预聚物中，在70~80℃下反应4~6h，制得异氰酸基半封端的预聚物；
- [0009] (3) 将杯芳烃单体与三乙胺溶于无水溶剂中，滴加入步骤(2)制得的异氰酸基半封端的预聚物中，在70~80℃下反应12~18h，反应结束，产物在冰水浴中沉淀、抽滤、真空干燥，制得所述杯芳烃型光固化聚氨酯。
- [0010] 步骤(1)中所述二异氰酸酯为二苯基甲烷二异氰酸酯、聚合二苯基甲烷二异氰酸酯、甲苯二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、苯二亚甲基二异氰酸酯中的一种或多种；所述二元醇为PEG-400、PEG-800、PEG-1000、PEG-2000、PEG-10000、T5650E、T5650J、T5651、T5652、聚环氧乙烷（聚乙二醇）二醇、聚环氧丙烷（聚丙二醇）二醇、聚四氢呋喃二醇、聚己二酸乙二醇酯二醇、聚己二酸-1,4-丁二醇酯二醇中的一种或多种；所述二异氰酸酯与二元醇的摩尔比为2~2.2:1。
- [0011] 步骤(2)中所述光固化单体为7-羟基-4-甲基香豆素、9-蒽甲醇、4-羟基-3-甲氧基肉桂酸、4-羟基-3,5-二甲氧基肉桂酸、3,4-二羟基肉桂酸、甲基丙烯酸羟乙酯、丙烯酸羟乙酯中的一种或多种；所述光固化单体与异氰酸基封端的预聚物的摩尔比为1~1.1:1。
- [0012] 步骤(3)中所述杯芳烃单体为间苯二酚杯芳烃、四甲氧基间苯二酚杯芳烃、对叔丁基杯芳烃中的一种或多种；所述杯芳烃单体与异氰酸基半封端的预聚物的摩尔比为1~1.1:1。
- [0013] 所述无水溶剂为N,N-二甲基甲酰胺、丙酮、四氢呋喃、乙酸乙酯中的一种或多种；所述无水溶剂的用量为使反应体系中反应物的浓度为20~30wt%。
- [0014] 一种所述杯芳烃型光固化聚氨酯树脂的应用，该光固化聚氨酯树脂可用于自修复技术领域。

[0015] 一种所述杯芳烃型光固化聚氨酯树脂的自修复涂层，该涂层所含原料及各原料的质量百分数为：

[0016] 光固化聚氨酯树脂 40~60%

[0017] 活性稀释剂 0~20%

[0018] 光引发剂 0~3%

[0019] 溶剂 20~40%；

[0020] 将各原料按上述比例混合，避光超声30~60

min后，旋涂于铝板上，厚度为0.1~1mm，在40~100℃条件下，预烘60~120 min，然后在500-800 mJ/cm²的能量下进行曝光固化，制备出杯芳烃型光固化聚氨酯自修复涂层。

[0021] 所述活性稀释剂为三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、乙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯中的一种或多种；所述光引发剂为2-羟基-2-甲基-1-苯基-1-丙酮、1-羟基环己基苯基甲酮、2-羟基-4'-（2-羟乙氧基）-2-甲基苯丙酮、2-甲基-1-（4-甲硫基苯基）-2-吗啉-1-丙酮中的一种或多种；所述溶剂为N,N-二甲基甲酰胺、丁酮、二甲基乙酰胺、环己酮、乙酸乙酯中的一种或多种。

发明的有益效果

有益效果

[0022] 本发明有益的技术效果在于：

[0023] （1）本发明中的聚氨酯树脂可以以杯芳烃为硬核，通过逐步加成在杯芳烃上接枝多条直线型聚氨酯软链，形成一种“硬核软臂”的结构，杯芳烃中的苯环结构可以大大提高的硬度，同时，聚氨酯的多臂结构不仅能够接枝更多的自修复基团，同时可以在加热下保持链的移动性，保证具有较好的自修复性能。

[0024] （2）本发明中采用的杯芳烃单体，合成原料简单易得，合成工艺成熟，制备方法简单。

[0025] （3）本发明中光固化聚氨酯树脂分子链末端含有的光敏基团，通过采用固化温度低、固化速度快、固化效率高、操作简便、节能环保的紫外光固化技术，制备杯芳烃型光固化聚氨酯自修复，既简化了传统的成膜工艺，提高了生产效率，同时也可以通过形成交联网络来增强的机械性能。同时，以香豆素基团、

蒽基团、肉桂酰基团为光敏基团的聚氨酯树脂可以在不添加光引发剂的条件下进行光固化过程。

对附图的简要说明

附图说明

[0026] 图1为本发明反应过程示意图。

[0027] 图2为实施例1制得的自修复涂层修复前后的对比图。

发明实施例

本发明的实施方式

[0028] 下面结合附图和实施例，对本发明进行具体描述。

[0029] 实施例1

[0030] 一种杯芳烃型光固化聚氨酯树脂的合成：

[0031] (1) 采用12.5g无水N,N-二甲基甲酰胺(DMF)将2.445g(0.011 mol)异氟尔酮二异氰酸酯、0.015 g二月桂酸二丁基锡稀释后置于带有搅拌和冷凝的三口烧瓶中，然后向三口烧瓶中缓慢滴加12.5 g无水DMF和2.5g(0.005mol) PCDL500的混合物，在50°C下反应2h，制得异氰酸基封端的预聚物；

[0032] (2) 将0.881g(0.005 mol) 7-羟基-4-甲基香豆素溶于4.4g无水DMF中，滴加入步骤(1)制得的异氰酸基封端的预聚物中，在70°C下反应6h，制得异氰酸基半封端的预聚物；

[0033] (3) 将0.341 g(0.000625 mol) 四-c-甲基杯[4]间苯二酚杯芳烃与0.005 g三乙胺溶于1.7g无水DMF中，滴加入步骤(2)制得的异氰酸基半封端的预聚物中，在80°C下反应12 h，反应结束，产物在冰水浴中沉淀、抽滤、真空干燥，制得所述杯芳烃型光固化聚氨酯。

[0034] 将60wt%本发明实施例制备的杯芳烃型聚氨酯和40wt%的DMF混合，避光超声30 min后，旋涂于铝板上，厚度为0.3 mm，在70°C条件下，预烘120 min，然后在600 mJ/cm²的能量下进行曝光固化，制备出杯芳烃型光固化聚氨酯自修复涂层。

[0035] 采用划痕仪将制备的杯芳烃型光固化聚氨酯自修复涂层表面进行划伤后，利用热风枪使涂层的表面在100°C下加热2 min，并且通过三维超景深光学显微镜观察

了涂层的自修复性能。涂层修复前后的对比如图2所示，涂层的摆杆硬度（avg）为 172 ± 3 ，铅笔硬度为3H。

[0036] 由图2可以看出，涂层被破坏后的划痕消失较为明显，呈现出了良好的自修复效果。

[0037]

[0038] 实施例2

[0039] 一种杯芳烃型光固化聚氨酯树脂的合成：

[0040] （1）使用13.5g无水乙酸乙酯将3.364g（0.02mol）六亚甲基二异氰酸酯和0.020g DBTDL稀释后加入到带有搅拌和冷凝的三口烧瓶中，然后向三口烧瓶中缓慢滴加16g无水乙酸乙酯和4.0g（0.01mol）PEG400的混合物，反应在45℃下搅拌3h，制备出异氰酸基封端的预聚物；

[0041] （2）将1.301g（0.01mol）甲基丙烯酸羟乙酯溶于5.2g无水乙酸乙酯中，缓慢滴加入步骤（1）制得的异氰酸基封端的预聚物中，反应在80℃下搅拌4h，制得异氰基半封端的预聚物；

[0042] （3）将0.681g（0.00125mol）四-c-甲基杯[4]间苯二酚杯芳烃和0.007g三乙胺溶于2.7g无水乙酸乙酯中，滴加入步骤（2）制得的异氰酸基半封端的预聚物中，反应在75℃下搅拌15h，反应结束，将产物滴加到冰水浴中沉淀，抽滤，真空干燥，制备出所述杯芳烃型光固化聚氨酯树脂。

[0043] 将50wt%本发明实施例所制备的光固化聚氨酯树脂、20wt%的三乙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、27wt%的乙酸乙酯和3wt%的2-羟基-2-甲基-1-苯基-1-丙酮混合，避光超声45min后，旋涂于铝板上，厚度为0.2mm，在40℃条件下，预烘120min，然后在700mJ/cm²的能量下进行曝光固化，制备出杯芳烃型光固化聚氨酯自修复涂层。

[0044]

[0045] 实施例3

[0046] 一种杯芳烃型光固化聚氨酯树脂的合成：

[0047] （1）使用16.5g无水丁酮将5.505g（0.022mol）二苯基亚甲基二异氰酸酯和0.025g DBTDL稀释后加入到带有搅拌和冷凝的三口烧瓶中；然后向三口烧瓶中缓慢

滴加24g无水丁酮与8.0g (0.01mol) PCDL800的混合物, 反应在40°C下搅拌4h, 制备出异氰酸基封端的预聚物;

[0048] (2) 将1.161g (0.01mol) 丙烯酸羟乙酯溶于3.5g无水丁酮中, 缓慢滴加入步骤(1)制得的异氰基封端的预聚物, 反应在75°C下搅拌4h, 制得异氰基半封端的预聚物;

[0049] (3) 将0.681g (0.00125 mol) 四-c-甲基杯[4]间苯二酚杯芳烃和0.009g三乙胺溶于2g无水丁酮中, 滴加入步骤(2)制得的异氰酸基半封端的预聚物中, 反应在70°C下搅拌18h, 反应结束, 将产物滴加到冰水浴中沉淀, 抽滤, 真空干燥, 制备出所述杯芳烃型光固化聚氨酯树脂。

[0050] 将50wt%本发明实施例中所制备的光固化聚氨酯树脂、10wt%九乙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、38wt%乙酸乙酯、2wt%1-羟基环己基苯基甲酮混合, 避光超声60min后, 旋涂于铝板上, 厚度为0.15mm, 在50°C条件下, 预烘60min, 然后在800mJ/cm²的能量下进行曝光固化, 制备出杯芳烃型光固化聚氨酯自修复涂层。

权利要求书

- [权利要求 1] 一种杯芳烃型光固化聚氨酯树脂，其特征在于所述杯芳烃型光固化聚氨酯树脂通过如下步骤制得：
- (1) 采用无水溶剂将二异氰酸酯、催化剂二月桂酸二丁基锡稀释后置于反应器中，然后向反应器中滴加无水溶剂稀释的二元醇，在40~50°C下反应2~4h，制得异氰酸基封端的预聚物；
- (2) 将光固化单体溶于无水溶剂中，滴加入步骤(1)制得的异氰酸基封端的预聚物中，在70~80°C下反应4~6 h，制得异氰酸基半封端的预聚物；
- (3) 将杯芳烃单体与三乙胺溶于无水溶剂中，滴加入步骤(2)制得的异氰酸基半封端的预聚物中，在70~80°C下反应12~18h，反应结束，产物在冰水浴中沉淀、抽滤、真空干燥，制得所述杯芳烃型光固化聚氨酯。
- [权利要求 2] 根据权利要求1所述的杯芳烃型光固化聚氨酯树脂，其特征在于步骤(1)中所述二异氰酸酯为二苯基甲烷二异氰酸酯、聚合二苯基甲烷二异氰酸酯、甲苯二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、苯二亚甲基二异氰酸酯中的一种或多种；所述二元醇为PEG-400、PEG-800、PEG-1000、PEG-2000、PEG-10000、T5650E、T5650J、T5651、T5652、聚环氧乙烷（聚乙二醇）二醇、聚环氧丙烷（聚丙二醇）二醇、聚四氢呋喃二醇、聚己二酸乙二醇酯二醇、聚己二酸-1,4-丁二醇酯二醇中的一种或多种；所述二异氰酸酯与二元醇的摩尔比为2~2.2:1。
- [权利要求 3] 根据权利要求1所述的杯芳烃型光固化聚氨酯树脂，其特征在于步骤(2)中所述光固化单体为7-羟基-4-甲基香豆素、9-蒎甲醇、4-羟基-3-甲氧基肉桂酸、4-羟基-3,5-二甲氧基肉桂酸、3,4-二羟基肉桂酸、甲基丙烯酸羟乙酯、丙烯酸羟乙酯中的一种或多种；所述光固化单体与异氰酸基封端的预聚物的摩尔比为1~1.1:1。
- [权利要求 4] 根据权利要求1所述的杯芳烃型光固化聚氨酯树脂，其特征在于步骤

(3) 中所述杯芳烃单体为间苯二酚杯芳烃、四甲氧基间苯二酚杯芳烃、对叔丁基杯芳烃中的一种或多种；所述杯芳烃单体与异氰酸基半封端的预聚物的摩尔比为1~1.1:1。

[权利要求 5] 根据权利要求1所述的杯芳烃型光固化聚氨酯树脂，其特征在于所述无水溶剂为N,N-二甲基甲酰胺、丙酮、四氢呋喃、乙酸乙酯中的一种或多种；所述无水溶剂的用量为使反应体系中反应物的浓度为20~30 wt%。

[权利要求 6] 一种权利要求1~5任一项所述杯芳烃型光固化聚氨酯树脂的应用，其特征在于该光固化聚氨酯树脂可用于自修复技术领域。

[权利要求 7] 一种含有权利要求1~5任一项所述杯芳烃型光固化聚氨酯树脂的自修复涂层，其特征在于该涂层所含原料及各原料的质量百分数为：

光固化聚氨酯树脂 40~60%

活性稀释剂 0~20%

光引发剂 0~3%

溶剂 20~40%；

将各原料按上述比例混合，避光超声30~60 min后，旋涂于铝板上，厚度为0.1~1mm，在40~100℃条件下，预烘60~120

min，然后在500-800 mJ/cm²的能量下进行曝光固化，制备出杯芳烃型光固化聚氨酯自修复涂层。

[权利要求 8] 根据权利要求7所述的自修复涂层，其特征在于所述活性稀释剂为三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、乙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯中的一种或多种；所述光引发剂为2-羟基-2-甲基-1-苯基-1-丙酮、1-羟基环己基苯基甲酮、2-羟基-4'-（2-羟乙氧基）-2-甲基苯丙酮、2-甲基-1-（4-甲硫基苯基）-2-吗啉-1-丙酮中的一种或多种；所述溶剂为N,N-二甲基甲酰胺、丁酮、二甲基乙酰胺、环己酮、乙酸乙酯中的一种或多种。

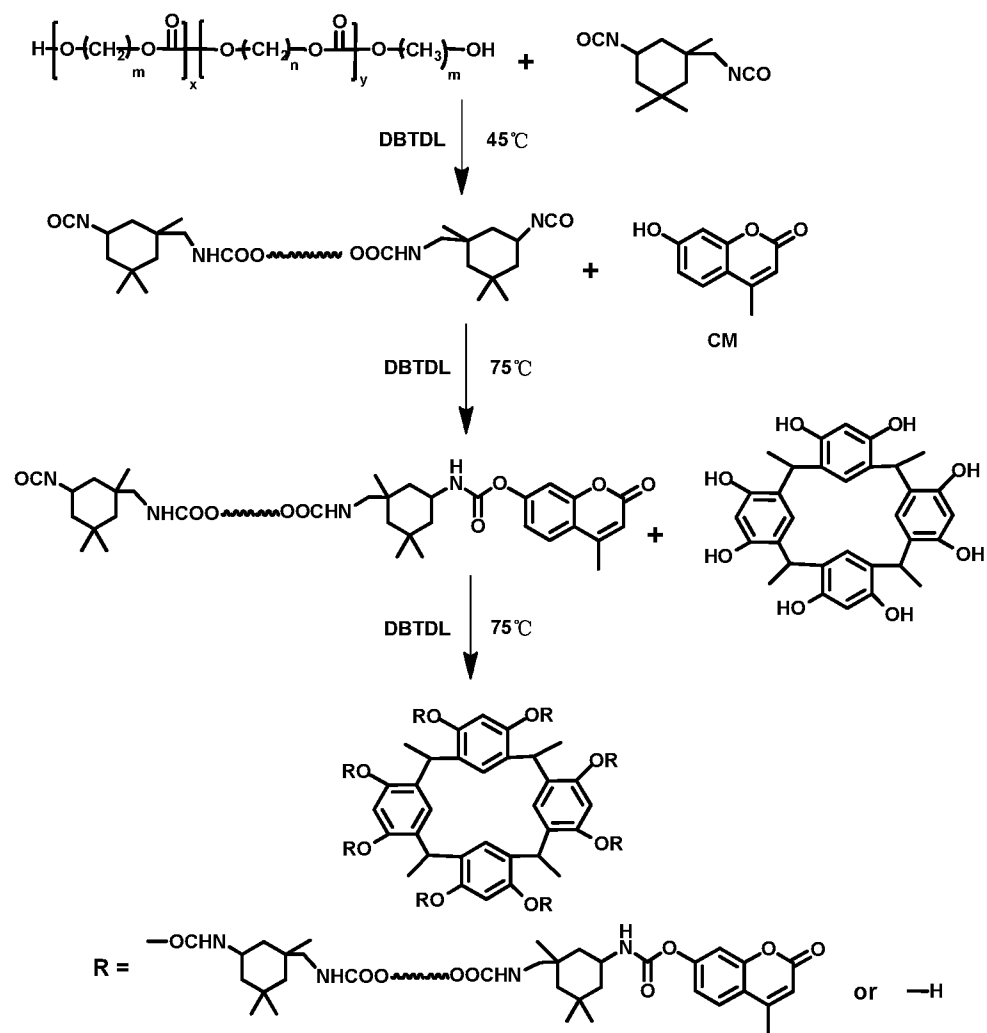


图 1

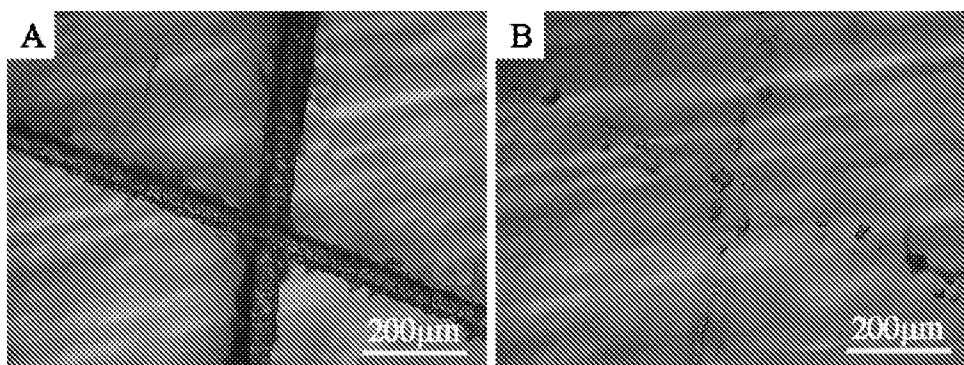


图 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2017/083910

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G 18/67 (2006.01) i; C08G 18/66 (2006.01) i; C08G 18/32 (2006.01) i; C09D 175/14 (2006.01) n
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 18; C09D 175

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, CNABS, CNKI, WANFANG, COTXT: 聚氨酯, 涂料, 涂层, 自修复, 异氰酸酯, 光固化, 杯芳烃, 间苯二酚, resorcin, resorcinol, hydroxyphenol, polyurethane, PU, calixarene, calix, light, photo+, cur+, harden+, +isocyanate, coat+, self, repairing, healing

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 104877544 A (SHANGHAI WEIKAI OPTOELECTRONICS INDUSTRY CO., LTD.; SHANGHAI CHENGYING NEW MATERIAL CO., LTD.) 02 September 2015 (02.09.2015), claims 1-10	1-8
A	US 7122708 B1 (BASF AG) 17 October 2006 (17.10.2006), description, column 2, lines 19-58	1-8
A	CN 105348474 A (NANCHANG HANGKONG UNIVERSITY) 24 February 2016 (24.02.2016), entire document	1-8
A	CN 105038566 A (SHANGHAI WEIKAI OPTOELECTRONICS INDUSTRY CO., LTD.; SHANGHAI CHENGYING NEW MATERIAL CO., LTD.; JIANGSU CHENGYING NEW MATERIAL CO., LTD.) 11 November 2015 (11.11.2015), entire document	1-8
A	DE 19928689 A1 (BASF AG) 28 December 2000 (28.12.2000), entire document	1-8

☐ 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 15 January 2018	Date of mailing of the international search report 05 February 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 HE, Yong Telephone No. (86-10) 62084424

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2017/083910

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 104877544 A	02 September 2015	CN 104877544 B	17 May 2017
US 7122708 B1	17 October 2006	EP 1280844 A2	05 February 2003
		AT 310038 T	15 December 2005
		WO 0185826 A3	11 July 2002
		DE 50108088 D1	22 December 2005
		WO 0185826 A2	15 November 2001
		AU 6743201 A	20 November 2001
		EP 1280844 B1	16 November 2005
CN 105348474 A	24 February 2016	None	
CN 105038566 A	11 November 2015	CN 105038566 B	14 July 2017
DE 19928689 A1	28 December 2000	None	

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2017/083910

A. 主题的分类

C08G 18/67(2006.01)i; C08G 18/66(2006.01)i; C08G 18/32(2006.01)i; C09D 175/14(2006.01)n

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)

C08G18; C09D175

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, EPODOC, CNABS, CNKI, 万方, CNTXT:聚氨酯, 涂料, 涂层, 自修复, 异氰酸酯, 光固化, 杯芳烃, 间苯二酚, resorcin, resorcinol, hydroxyphenol, polyurethane, PU, calixarene, calix, light, photo+, cur+, harden+, +isocyanate, coat+, self, repairing, healing

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 104877544 A (上海维凯光电新材料有限公司 上海乘鹰新材料有限公司) 2015年 9月 2日 (2015 - 09 - 02) 权利要求1-10	1-8
A	US 7122708 B1 (BASF AG) 2006年 10月 17日 (2006 - 10 - 17) 说明书第2栏19-58行	1-8
A	CN 105348474 A (南昌航空大学) 2016年 2月 24日 (2016 - 02 - 24) 全文	1-8
A	CN 105038566 A (上海维凯光电新材料有限公司 上海乘鹰新材料有限公司 江苏乘鹰新材料股份有限公司) 2015年 11月 11日 (2015 - 11 - 11) 全文	1-8
A	DE 19928689 A1 (BASF AG) 2000年 12月 28日 (2000 - 12 - 28) 全文	1-8

☐ 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 1月 15日

国际检索报告邮寄日期

2018年 2月 5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

贺勇

电话号码 (86-10)01062084424

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2017/083910

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	104877544	A	2015年 9月 2日	CN	104877544	B	2017年 5月 17日
US	7122708	B1	2006年 10月 17日	EP	1280844	A2	2003年 2月 5日
				AT	310038	T	2005年 12月 15日
				WO	0185826	A3	2002年 7月 11日
				DE	50108088	D1	2005年 12月 22日
				WO	0185826	A2	2001年 11月 15日
				AU	6743201	A	2001年 11月 20日
				EP	1280844	B1	2005年 11月 16日
CN	105348474	A	2016年 2月 24日	无			
CN	105038566	A	2015年 11月 11日	CN	105038566	B	2017年 7月 14日
DE	19928689	A1	2000年 12月 28日	无			

表 PCT/ISA/210 (同族专利附件) (2009年7月)