

# (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  
2011 年 1 月 13 日 (13.01.2011)

PCT

(10) 国际公布号  
WO 2011/003349 A1

- (51) 国际专利分类号:  
C08G 77/38 (2006.01) C09D 183/08 (2006.01)  
C08G 77/388 (2006.01) C08L 83/04 (2006.01)  
C08G 77/42 (2006.01) B29C 33/64 (2006.01)  
C09D 183/04 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2010/075021
- (22) 国际申请日: 2010 年 7 月 7 日 (07.07.2010)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:  
200910152254.4 2009 年 7 月 7 日 (07.07.2009) CN
- (71) 申请人 (对除美国外的所有指定国): 汉高股份有限及两合公司 (HENKEL AG & CO. KGAA) [DE/DE]; 德国杜塞尔多夫汉高街 67 号, Duesseldorf 40589 (DE)。
- (72) 发明人; 及
- (75) 发明人/申请人 (仅对美国): 孙玉海 (SUN, Yuhai) [CN/CN]; 中国江苏省无锡市太湖花园二期 105 号 502 室, Jiangsu 214028 (CN)。张勇 (ZHANG, Yong) [CN/CN]; 中国上海市浦东新区北艾路 1077 弄 72 号 1101 室, Shanghai 200125 (CN)。张立伟 (ZHANG, Liwei) [CN/CN]; 中国上海市浦东新区创新西路 300 弄 22 号 1201 室, Shanghai 201203 (CN)。
- (74) 代理人: 上海智信专利代理有限公司 (SHANGHAI ZHI XIN PATENT AGENT LTD.); 中国上海市斜土路 1223 号之俊大厦 26 楼, Shanghai 200032 (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, 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, IS, JP, KE, KG, KM, 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, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, 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))
  - 关于申请人有权要求在先申请的优先权(细则 4.17(iii))
  - 发明人资格(细则 4.17(iv))
- 本国际公布:
- 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。

(54) Title: ACETOACETYL POLYMER, METHOD FOR PRODUCING SAME, AND MOLD RELEASE AGENTS AND COATINGS CONTAINING SAME

(54) 发明名称: 一种乙酰乙酰基聚合物及其制备方法, 含其的脱模剂和涂料

(57) Abstract: Disclosed is an acetoacetyl polymer, which is a polysiloxane having acetoacetox group or acetoacetamide group thereon and can be widely used in mold release agent, coating, sealant, adhesive and coupling agent, etc. Also disclosed is a method for producing the acetoacetyl polymer, wherein the method is characterized by comprising the following steps: ammonolyzing an acetoacetate via ester ammonolysis reaction using an amino-containing polysiloxane, and/or esterifying a hydroxyl-containing polysiloxane via transesterification reaction using an acetoacetate. Also disclosed are mold release agents and coatings containing the acetoacetyl polymer.

(57) 摘要:

公开了一种乙酰乙酰基聚合物, 其为带有乙酰乙酰胺基或乙酰乙酰氧基的聚硅氧烷, 并可广泛用于脱模剂、涂料、密封剂、粘合剂和偶联剂等。还公开了乙酰乙酰基聚合物的制备方法, 其中该方法的特征在于包括如下步骤: 将含氨基聚硅氧烷和乙酰乙酸酯进行酯的氨解反应, 和/或将含烷基聚硅氧烷和乙酰乙酸酯进行酯交换反应。还公开了含有该乙酰乙酰基聚合物的脱模剂和涂料。

WO 2011/003349 A1

## 一种乙酰乙酰基聚合物及其制备方法，含其的脱模剂和涂料

### 技术领域

本发明具体的涉及一种乙酰乙酰基聚合物及其制备方法，含其的脱模剂和涂料。

### 背景技术

众所周知，通过向聚合物分子中加入某种所需的官能团可以改变聚合物的反应性、相容性和功能性。乙酰乙酸酯是一种广泛使用的有机化合物，其结构中含有两个可以发生交联反应的部分，分别是活性亚甲基和酮羰基。两个羰基间的亚甲基上的活泼 $\alpha$ -氢具有酸性，在强碱作用下可以脱去，生成的负离子可以与其他化合物发生亲核取代。其活性导致和传统的异氰酸酯、三聚氰胺、双键和醛等发生反应进行交联。同时乙酰乙酸基团不仅能以酮的形式存在，也能以其异构体——烯醇式的形式存在。金属离子能在酯羰基与烯醇的羟基之间发生螯合作用，酮羰基也能在室温下与氨基反应，生成烯胺结构。制备乙酰乙酰（乙酰乙酸）基功能化聚合物的重要价值是其能为树脂配方设计人员在选择固化交联机理时提供多种交联机理的可能性。

乙酰乙酸基聚合物广泛应用于涂料工业。乙酰乙酸基聚合物应用于涂料时不但可以有效地降低涂料的粘度，制备出固含量更高的涂料，还能在固化时与三聚氰胺发生交联反应提高涂层的强度，在不损失硬度的前提下改善涂层的抗冲击性和抗盐雾腐蚀性能。

乙酰乙酸基团可以和很多金属离子进行螯合的特性使乙酰乙酸基聚合物还可以作为底漆应用到金属基材的喷涂工业中，达到提高涂料与金属基体的粘结性能的目的。乙酰乙酸基聚合物可以和异丙醇铝作用合成金属有机铝作为新型的中温潜伏型环氧固化剂，可配制性能优良的环氧涂料。乙酰乙酸基功能化聚硅氧烷可以制备成螯合树脂，螯合树脂是一类能与金属离子形成多

配位络合物的交联功能高分子材料。螯合树脂吸附金属离子的机理是树脂上的功能原子与金属离子发生配位反应，形成类似小分子螯合物的稳定结构，而离子交换树脂吸附的机理是静电作用。因此，与离子交换树脂相比，螯合树脂与金属离子的结合力更强，选择性也更高，可广泛应用于各种金属离子的回收分离、氨基酸的拆分以及湿法冶金、公害防治等方面。

乙酰乙酸基聚合物并不是新鲜事物，在文献中也出现过很多年，但应用尚不广泛，主要原因是乙酰乙酸基团很难接到聚合物链上去。

现有技术中专利 CN1238342A 公开了一种使用含乙酰乙酸酯单体的单体混合物在与官能基不相容的条件下聚合得到乙酰乙酸酯官能聚合物，并用这种聚合物与伯胺反应形成烯胺。但是该技术只能从单体出发进行聚合，存在单体间相容性及聚合过程中的竞聚率等问题。同时聚合工艺复杂、生产条件要求高、产物中副产物较多，纯化困难，工业化前景不理想。

中国专利 CN101184724 公开了一种在反应蒸馏的条件下，在水存在下，由双烯酮和芳族伯胺或仲胺生产乙酸乙酰芳基酰胺的方法。具体方法是：从具有多层狭缝塔板的蒸馏塔塔顶加入苯胺，在塔中部加入双烯酮，将在塔底收集的产物在相分离器中与过量的水分离，并在转鼓式固化得到目标产物。该生产工艺较复杂，双乙烯酮具有很高的毒性、挥发性、催泪性和危险性，不宜大规模工业化生产，同时该方法只能制备芳香族的乙酸乙酰胺。

J. Org.Chem.1991,56,1713-1718 报道了将小分子的醇和氨溶于甲苯中，在一定温度下加入过量的乙酰乙酸叔丁酯，利用小分子醇和氨对乙酰乙酸叔丁酯进行酯交换，从而得到小分子醇和氨的乙酸乙酰胺化产物。但该文未报道在分子聚合物中的使用，同时该方法用伯胺做原料时，产率较低，副产物多，不易分离纯化。

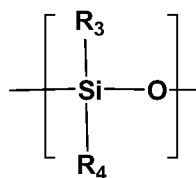
## 发明内容

本发明所要解决的技术问题是为了克服现有技术中乙酰乙酰或乙酰乙

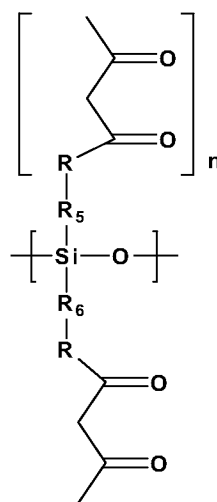
酸基团很难接枝到高分子聚合物中，特别是接枝到聚硅氧烷上，以及这种聚合物只能从单体出发进行聚合，存在单体间相容性及聚合过程中的竞聚率等问题，同时聚合工艺复杂，生产条件要求高，产物中副产物较多，纯化困难，工业化前景不理想等缺陷，而提供了一种乙酰乙酰基聚合物及其制备方法，含其的脱模剂和涂料。本发明第一次用简单易行的方法制备出了乙酰乙酰胺基聚硅氧烷和乙酰乙酰氧基聚硅氧烷，不但实现了对聚硅氧烷的乙酰乙酰胺和乙酰乙酸酯功能化，而且工艺简单，产品收率高，原料易得，成本较低，操作安全简便，易于控制，产品质量稳定，适合工业化生产。且本发明的乙酰乙酰基聚合物可广泛用于涂料、密封剂、粘合剂和偶联剂等。

本发明涉及一种乙酰乙酰基聚合物，其为带有乙酰乙酰胺基或乙酰乙酰氧基的聚硅氧烷。

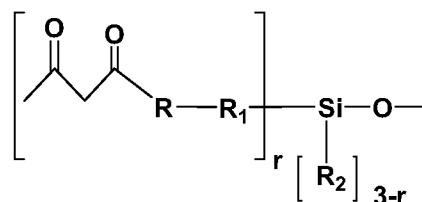
所述的乙酰乙酰基聚合物较佳的为：由式 1 或 2 所示的结构单元中的一种形成的均聚物，或者结构单元式 1 和式 2 中的多种形成的无规、交替、嵌段或接枝共聚物，所述的均聚物或共聚物为线性或环状；当其为线性均聚物或线性共聚物时，其封端基为式 3 和 4 所示的基团；



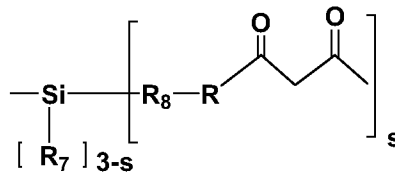
式 1



式 2



式 3



式 4

其中,  $n$  为 0 或 1; 式 1 的结构单元数为 0-2000 的整数, 式 2 的结构单元数为 0-500 的整数, 且两者之和大于 0;  $r$  和  $s$  独立的为 0-3 的整数, 可相同或不同; 式 2 所示的结构单元数 +  $s + r > 1$ ; 式 3 所示的封端基中的 O 与式 1 或式 2 中的 Si 相连; 式 4 所示的封端基中的 Si 与式 1 或式 2 中的 O 相连;

$R$  为  $\begin{array}{c} \text{R}' \\ | \\ \text{---} \text{N} \text{---} \end{array}$  或 O, 且式 2、式 3 和式 4 中的  $R$  同时为  $\begin{array}{c} \text{R}' \\ | \\ \text{---} \text{N} \text{---} \end{array}$  或为 O; 其中  $R'$  为 H、 $C_1$ - $C_{12}$  的烷基、 $C_6$ - $C_{20}$  的环烷基或  $C_6$ - $C_{20}$  的芳基;

$R_1$ 、 $R_8$ 、 $R_6$  以及当  $n$  为 1 时的  $R_5$  独立的为  $C_1$ - $C_{12}$  的亚链烃基、 $C_4$ - $C_{20}$  亚环脂肪烃基、 $C_7$ - $C_{20}$  的亚芳烃基、 $C_7$ - $C_{20}$  的亚烃芳基、 $C_5$ - $C_{20}$  亚烃胺基、 $C_5$ - $C_{20}$  亚胺烃基、 $-\text{R}_9\text{COOR}_{10}-$ 、 $-\text{R}_{11}\text{OR}_{15}-$  或上述基团的任意组合, 其中,  $R_9$ 、 $R_{10}$ 、 $R_{11}$  和  $R_{15}$  均为亚烃基,  $R_9$  和  $R_{10}$  的碳原子总数、或  $R_{11}$  和  $R_{15}$  的碳原子总数均为 5-20;  $R_1$ 、 $R_8$ 、 $R_6$  或当  $n$  为 1 时的  $R_5$  较佳的为  $C_1$ - $C_{12}$  的亚链烃基, 优选亚丙基;

$R_3$ 、 $R_4$  以及当  $n$  为 0 时的  $R_5$  独立的为  $C_1$ - $C_{12}$  的烷基、 $C_6$ - $C_{20}$  的环烷基、 $C_6$ - $C_{20}$  的芳基、 $C_6$ - $C_{20}$  的芳烷基,  $C_6$ - $C_{20}$  的烷芳基、 $C_2$ - $C_{12}$  的烯烃基或上述基团的任意组合;  $R_3$ 、 $R_4$  或当  $n$  为 0 时的  $R_5$  较佳的为  $C_1$ - $C_{12}$  的烷基或  $C_6$ - $C_{20}$  的芳基, 优选甲基;

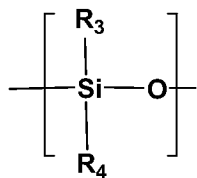
$R_2$  和  $R_7$  独立的为  $C_1$ - $C_{12}$  的烷基、 $C_6$ - $C_{20}$  环烷基、 $C_6$ - $C_{20}$  的芳基、 $C_6$ - $C_{20}$  的芳烷基、 $C_6$ - $C_{20}$  的烷芳基、 $C_1$ - $C_{12}$  的烷氧基、 $\text{R}_{13}\text{COOR}_{14}-$ 、 $\text{R}_{16}\text{C}=\text{NO}-$ 、 $C_2$ - $C_{12}$  的烯烃基或上述基团的任意组合, 其中,  $R_{13}$  为烃基,  $R_{14}$  为亚烃基,  $R_{13}$  和  $R_{14}$  的碳原子总数为 5-12,  $R_{16}$  为烃基,  $\text{R}_{16}\text{C}=\text{NO}-$  中碳原子总数为 1-12;  $R_2$  和  $R_7$  独立的较佳的为  $C_1$ - $C_{12}$  的烃基或  $C_6$ - $C_{20}$  的芳基, 优选甲基;

本发明中, 所述的  $r$ 、 $3-r$ 、 $s$  或  $3-s$  指的是 Si 所连接各基团的数目;

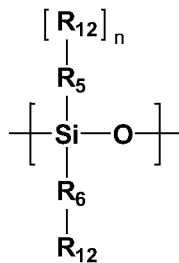
所述的  $n$  为 1 时的  $R_5$  和  $n$  为 0 时的  $R_5$  区别在于：当  $n$  为 0 时  $R_5$  为一端连接母体的基团，当  $n$  为 1 时  $R_5$  为两端分别连接母体的基团。如：以甲基或亚甲基为例，当  $n$  为 0 时  $R_5$  为  $-\text{CH}_3$ ，当  $n$  为 1 时  $R_5$  为  $-\text{CH}_2-$ 。

所述的乙酰乙酰基聚合物的分子量范围较佳的为重均分子量 500～500000。

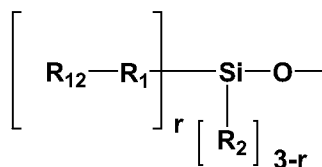
本发明进一步涉及上述乙酰乙酰基聚合物的制备方法，其包含下列步骤：将含氨基聚硅氧烷和乙酰乙酸酯进行酯的氨解反应，和/或将含烷羟基聚硅氧烷和乙酰乙酸酯进行酯交换反应，即可；其中，所述的含氨基聚硅氧烷或含烷羟基聚硅氧烷为由式 1 或 5 所示的结构单元中的一种形成的均聚物，或者结构单元式 1 和式 5 中的多种形成的无规、交替、嵌段或接枝共聚物，所述的均聚物或共聚物为线性或环状；当其为线性均聚物或线性共聚物时，其封端基为式 6 和 7 所示的基团；



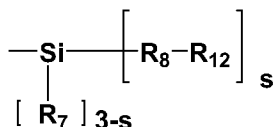
式 1



式 5



式 6



式 7

其中， $R_{12}$  为  $-\text{NHR}'$  或  $-\text{OH}$ ，且式 5、式 6 和式 7 中的  $R_{12}$  同时为  $\text{NH}_2$  或同时为  $\text{OH}$ ； $R_{12}$  为  $\text{NH}_2$  时，形成的聚合物为含氨基聚硅氧烷， $R_{12}$  为  $\text{OH}$  时，形成的聚合物为含烷羟基聚硅氧烷； $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_7$ 、 $R_8$ 、 $R'$ 、 $n$ 、 $r$  和  $s$  的定义均同前所述。

其中，所述的氨解反应或酯交换反应的方法和条件均为常规方法和条件，本发明特别优选下述方法和条件：有机溶剂中，在惰性气体保护下，将含氨基聚硅氧烷和乙酰乙酸酯进行酯的氨解反应，和/或将含烷羟基聚硅氧烷和乙酰乙酸酯进行酯交换反应，即可。其中，所述的反应的温度均较佳的为 80~130℃，之所以选择这个温度范围是因为当低于这个温度范围时，反应活性较低，反应进行的较慢，甚至不反应；而高于这个温度时副反应较多，同时溶剂的蒸汽压较大，不利于安全生产；更佳的温度为 90~120℃。可采用残量检测方法跟踪反应的进行程度，反应的时间均较佳的以检测反应完全为止，一般为大于 0.5 小时。时间过短则反应不完全，时间过长则生产效率低，浪费能源。

所述的乙酰乙酸酯均可为本领域常用的乙酰乙酸酯，较佳的为乙酰乙酸叔丁酯、乙酰乙酸异丙酯和乙酰乙酸乙酯中的一种或多种，优选乙酰乙酸叔丁酯；所述的含氨基聚硅氧烷中的氨基和/或含烷羟基聚硅氧烷中的烷羟基与乙酰乙酸酯的摩尔比较佳的为 1.0: 0.8~1.0: 5.0，更佳的为 1.0: 1.0~1.0: 2.0；所述的有机溶剂较佳的为甲苯、苯和二甲苯中的一种或多种，优选甲苯；反应物（即原料含氨基聚硅氧烷和/或含烷羟基聚硅氧烷与乙酰乙酸酯的总量）与有机溶剂的重量体积比较佳的为 1.0g: 1.0ml~1g: 50.0ml，更佳的为 1.0: 2.0~1: 10.0；所述的惰性气体可为氮气和/或氩气。

在本发明的制备方法中，原料聚硅氧烷表现出很好的稳定性，若其他聚合物在本发明制备方法的条件下则容易分解，难以适用此方法。同时由于聚硅氧烷的特殊结构，可以很好地抑制副反应的发生，使产物的纯度较高。

本发明的制备方法中，在酯的氨解反应和/或酯交换反应完成后，只需要简单的后处理方法如将反应物减压抽提，除去溶剂和过量的原料，即可制得纯的目标产物。

本发明的制备方法中，上述各工艺步骤的优选条件可任意组合，即得到本发明的各较佳实例。

本发明中，合成上述乙酰乙酰基聚合物，即乙酰乙酰（乙酰乙酸）基功能化聚合物的重要价值是其能为树脂配方设计人员在选择固化交联机理时提供多种交联机理的可能性。其结构中含有两个可以发生交联反应的部分，分别是活性亚甲基和酮羰基。乙酰乙酰（乙酰乙酸）基团能发生的许多反应是众人皆知的，用这些反应不但可以制备乙酰乙酰（乙酰乙酸）聚合物，还可以作为交联反应。其中有一部分反应在普通氨基和异氰酸酯交联剂中也采用，其他则涉及一些新的反应体系，如室温固化反应（与醛及胺的反应，迈克尔加成等）和与金属的螯合反应等。

除非另有说明，在本发明说明书和权利要求书中出现的以下术语具有下述含义：

术语“链烃基”指包括具有指定碳原子数目的支链或直链的饱和或不饱和的链状脂肪烃基。

术语“环脂肪烃基”指包括具有指定碳原子数目的饱和或不饱和的环状脂肪烃基。

术语“烷基”指包括具有指定碳原子数目的支链或直链的饱和脂肪族烃基。例如，“C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> 烷基”是指直链或支链结构中具有 1、2、3、4、5、6、7、8、9 或 10 个碳原子的饱和脂肪烃基，如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、叔丁基、异丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基和癸基等等。

术语“环烷基”是指饱和或部分不饱和单环、多环或者桥接碳环取代基。如“C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub> 环烷基”具有 3-10 个碳原子的环，如环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环庚基、环辛基、1,2,3,4-四氢-萘基和二环[2.2.2]辛基等。环烷基经饱和碳原子连接在中心分子上。

术语“烷氧基”表示通过氧桥连接的具有所述碳原子数目的环状或者非环状烷基。

术语“芳基”是指任何稳定的在各环中可高达 7 个原子的单环或者多环碳环，其中至少一个环是芳香环。如苯基、萘基、四氢萘基、2,3-二氢化茚基、联苯基、菲基、蒽基或茈基。在多环芳基中，且其中一个环是

非芳香环的情况下，经芳香环上的碳原子连接在中心分子上。

术语“芳烷基”是指芳基和烷基组成的基团，经烷基上碳原子连接在中心分子上。

术语“烷芳基”是指芳基和烷基组成的基团，经芳基上碳原子连接在中心分子上。

术语“亚\*\*基”表示该基团经两个适宜的原子与中心分子相连。

所述的“基团的任意组合”指所述的基团中的任意两种以上的基团相互连接形成的新基团。

本发明还涉及一种脱模剂，其含有溶剂、氨基硅油和本发明的乙酰乙酰基聚合物。其由各成分混合配制而成。所述的脱模剂较佳的为用于聚酯型胶衣的脱模的脱模剂；所述的溶剂为本领域制备脱模剂中常用的溶剂。

本发明还涉及一种金属表面防腐涂料，其含有溶剂、氨基硅油和本发明的乙酰乙酰基聚合物。其由各成分混合配制而成，可用于金属表面防腐处理。其中，所述的溶剂为本领域制备金属表面防腐涂料中常用的溶剂。

除特殊说明外，本发明涉及的原料和试剂均市售可得。

本发明的积极进步效果在于：

(1) 本发明第一次用简单易行的方法制备出了一种乙酰乙酰基聚合物，即乙酰乙酰胺或乙酰乙酰氧基聚硅氧烷。不但实现了对聚硅氧烷的乙酰乙酰胺或乙酰乙酸酯功能化，而且工艺简单，产品收率高，原料易得，成本较低，操作安全简便，易于控制，产品质量稳定，适合工业化生产。

(2) 本发明所涉及的乙酰乙酰基聚合物，即乙酰乙酰胺或乙酰乙酰氧基功能化聚硅氧烷可广泛作为生产原料制备脱模剂、涂料、密封剂、粘合剂和偶联剂等。特别是利用乙酰乙酰基团与金属之间的强相互作用，以及硅油骨架结构的低表面能和疏水特性将乙酰乙酰胺或乙酰乙酰氧基功能化聚硅氧烷作为活性基体制备脱模剂或金属表面的防腐涂层。此外还可以作为活性基体用于制备固化过程无挥发性有机化合物（VOC）的新型环保有机硅密封剂和粘合剂。

## 具体实施方式

下面用实施例来进一步说明本发明，但本发明并不受其限制。

测试说明：

目标产物结构采用瓦里安（Varian 500m）核磁共振谱仪进行鉴定，溶剂为氘代氯仿（CDCl<sub>3</sub>，0.03% v/v），四甲基硅烷(TMS)做内标。

### 实施例1

在带有搅拌器、通气活塞和恒压滴液漏斗的500ml三口烧瓶中，7.9克乙酰乙酸叔丁酯（50mmol）溶于200ml甲苯中，加热至105℃，通入氮气保护。搅拌下滴入70克4SDA(氨基摩尔量35mmol，重均分子量Mw=4000，氮含量7.0%，Henkel公司产品) 含氨基聚硅氧烷溶于100ml甲苯的溶液。滴加完毕后保温1小时，以确保反应彻底完成。反应完成后将反应混合物在140℃下减压蒸馏除去溶剂以及剩余的原料，得到目标产物乙酰乙酰基聚硅氧烷72.5克，产率96%。

核磁谱氢谱： $\delta$  3.41 (s,2H), 3.23-3.27 (m,2H), 2.27 (s,3H), 1.46-1.48 (m,2H), 0.52-0.55 (m,2H), 0.07-0.09 (m,238H) ppm，核磁共振（NMR）检测结果表明乙酰乙酰基团已经接枝到聚硅氧烷上。

### 实施例2

在带有搅拌器、通气活塞和恒压滴液漏斗的500ml三口烧瓶中，7.9克乙酰乙酸叔丁酯（50mmol）溶于100ml甲苯中，加热至105℃，通入氮气保护。搅拌下滴入92克2-8136A (氨基摩尔量20mmol，重均分子量Mw=12000，氮含量0.3%，Dow Corning公司产品) 含氨基聚硅氧烷溶于100ml甲苯的溶液。滴加完毕后保温1小时，以确保反应彻底完成。反应完成后将反应混合物在140℃下减压蒸馏除去溶剂以及剩余的原料，得到目标产物乙酰乙酰基聚硅氧烷92.0克，产率97%。

核磁谱氢谱： $\delta$  3.34 (s,2H), 3.15-3.17 (m,2H), 2.19 (s,3H), 1.46-1.49

(m,2H), 0.42-0.45 (m,2H), 0.07-0.09 (m,1097H) ppm, 核磁共振 (NMR) 检测结果表明乙酰乙酰基团已经接枝到聚硅氧烷上。

### 实施例 3

在带有搅拌器、通气活塞和恒压滴液漏斗的250ml三口烧瓶中, 6.32克乙酰乙酸叔丁酯 (40mmol) 溶于100ml甲苯中, 加热至105℃, 通入氮气保护。搅拌下滴入5克H-Si 2311(羟基摩尔量4mmol, 重均分子量Mw=2500, 羟基含量1.36%, Evonik公司产品)含烷羟基聚硅氧烷溶于80ml甲苯的溶液。滴加完毕后保温1小时, 以确保反应彻底完成。反应完成后将反应混合物在140℃下减压蒸馏除去溶剂以及剩余的原料, 得到目标产物乙酰乙酰基聚硅氧烷5.2克, 产率96%。

核磁谱氢谱:  $\delta$  4.05-4.10 (m,2H), 3.41 (s,2H), 2.22 (s,3H), 1.58 -1.60 (m,2H), 1.29 (s,6H), 0.47-0.50 (m,2H), 0.03-0.09 (m,85 H) ppm, 核磁共振 (NMR) 检测结果表明乙酰乙酸基团已经接枝到聚硅氧烷上。

### 实施例 4

在带有搅拌器、通气活塞和恒压滴液漏斗的500ml三口烧瓶中, 8.0克乙酰乙酸叔丁酯 (50mmol) 溶于200ml甲苯中, 加热至110℃, 通入氮气保护。搅拌下滴入50克UC-209AH (氨基摩尔量50mmol, 重均分子量Mw=6000, 氮含量1.4 %, 联合化学公司产品) 含氨基聚硅氧烷溶于100ml甲苯的溶液。滴加完毕后保温1小时, 以确保反应彻底完成。反应完成后将反应混合物在130℃下减压蒸馏除去溶剂以及剩余的原料, 得到目标产物乙酰乙酰基聚硅氧烷53.6克, 产率98%。

核磁谱氢谱:  $\delta$  3.34 (s,2H), 3.16-3.19 (m,2H), 2.20 (s,3H), 1.47-1.50 (m,2H), 0.42-0.46 (m,2H), 0.06-0.09 (m,1097H) ppm, 核磁共振 (NMR) 检测结果表明乙酰乙酰基团已经接枝到聚硅氧烷上。

### 效果实施例1

3克实施例1制备的乙酰乙酰胺基聚硅氧烷溶于70毫升乙酸乙酯中,

搅拌下滴入2.9克209-F (重均分子量 $M_w=28000$ , 氮含量为质量百分比1.0%, 联合化学公司产品), 滴加完毕后继续搅拌10分钟, 配制成脱模剂。将模具升温至 $60^{\circ}\text{C}$ , 用喷枪将配制好的脱模剂均匀的喷涂于模具表面, 喷涂三次, 每次间隔30秒。喷涂完成后模具在 $60^{\circ}\text{C}$ 下保温15分钟以确保脱模剂完全固化。称取不饱和聚酯型树脂 (Max Guard<sup>®</sup> GN1000SS, Ashland公司) 50克, 加入过氧化甲乙酮1克, 用Speed mixer在2000rpm/min下搅拌3分钟, 配制好胶衣浆料。将配制好的胶衣浆料注入模具中, 将模具升温至 $80^{\circ}\text{C}$ 并保温一小时以确保胶衣充分固化。固化完全后打开模具, 可以轻松地将成型的胶衣从模具中顺利取出, 证明乙酰乙酰胺基聚硅氧烷溶剂型脱模剂可以用于不饱和聚酯型胶衣的脱模。

## 效果实施例2

6克实施例1制备的乙酰乙酰胺基聚硅氧烷溶于100毫升乙酸乙酯中, 搅拌下滴入4.8克209-C (重均分子量 $M_w=40000$ , 氮含量为质量百分比0.9%, 联合化学公司产品), 滴加完毕后继续搅拌10分钟, 配制成金属表面防腐涂料。将Q-panel、热镀锌钢板、电镀锌钢板、镀铝锌钢板和冷扎钢板用强碱水溶液清洗干净表面的油脂, 再用清水多次洗涤至中性, 在室温下用压缩空气吹干表面残余的水分待用。将清洗干净的各种基材放置于 $100^{\circ}\text{C}$ 的热台上, 用喷枪将配制好的金属表面防腐涂料均匀地喷涂于模具表面, 喷涂三次, 每次间隔30秒。喷涂完成后将基材置于在 $60^{\circ}\text{C}$ 烘箱中保温1小时以确保完全固化。固化后将处理过的基材放置于盐雾箱中按照ASTM B117-03(5%浓度盐水,  $35^{\circ}\text{C}$ 环境温度)对涂层的防腐性能进行测试, 测试结果见表1。

表1 各种基材盐雾试验结果

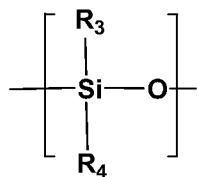
| 基材          | 24小时<br>% 腐蚀 | 48小时<br>% 腐蚀 | 72小时<br>% 腐蚀 |
|-------------|--------------|--------------|--------------|
| 热镀锌钢板 (HDG) | 3            | 10           | 20           |
| 电镀锌钢板 (EG)  | 1            | 5            | 10           |
| Q-panel     | 2            | 5            | 10           |

|             |    |    |   |
|-------------|----|----|---|
| 镀铝锌钢板 (GAL) | 0  | 1  | 3 |
| 冷扎钢板        | 20 | 90 | — |

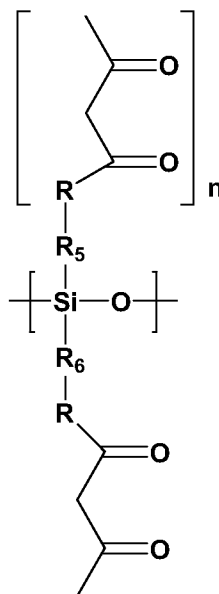
## 权利要求

1、一种乙酰乙酰基聚合物，其特征在于：其为带有乙酰乙酰胺基或乙酰乙酰氧基的聚硅氧烷。

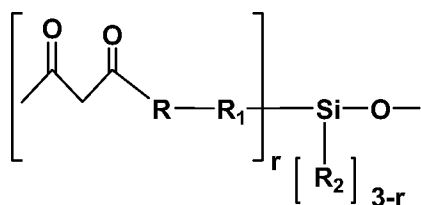
2、如权利要求 1 所述的乙酰乙酰基聚合物，其特征在于：所述的乙酰乙酰基聚合物为由式 1 或 2 所示的结构单元中的一种形成的均聚物，或者结构单元式 1 和式 2 中的多种形成的无规、交替、嵌段或接枝共聚物，所述的均聚物或共聚物为线性或环状；当其为线性均聚物或线性共聚物时，其封端基为式 3 和 4 所示的基团；



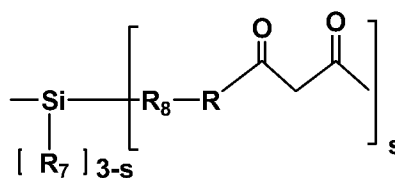
式 1



式 2



式 3



式 4

其中，n 为 0 或 1；式 1 的结构单元数为 0-2000 的整数，式 2 的结构单元数为 0-500 的整数，且两者之和大于 0；r 和 s 独立的为 0-3 的整数；式 2

所示的结构单元数 + s + r > 1; 式 3 所示的封端基中的 O 与式 1 或式 2 中的 Si 相连; 式 4 所示的封端基中的 Si 与式 1 或式 2 中的 O 相连;

R 为  $\begin{array}{c} \text{R}' \\ | \\ \text{---N---} \\ | \end{array}$  或 O, 且式 2、式 3 和式 4 中的 R 同时为  $\begin{array}{c} \text{R}' \\ | \\ \text{---N---} \\ | \end{array}$  或为 O; 其中 R' 为 H、C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 的烷基、C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> 的环烷基或 C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> 的芳基;

R<sub>1</sub>、R<sub>8</sub>、R<sub>6</sub> 以及当 n 为 1 时的 R<sub>5</sub> 独立的为 C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 的亚链烃基、C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub> 亚环脂肪烃基、C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub> 的亚芳烃基、C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub> 的亚烃芳基、C<sub>5</sub>-C<sub>20</sub> 亚胺基、C<sub>5</sub>-C<sub>20</sub> 亚胺烃基、-R<sub>9</sub>COOR<sub>10</sub>-、-R<sub>11</sub>OR<sub>15</sub>-或上述基团的任意组合, 其中, R<sub>9</sub>、R<sub>10</sub>、R<sub>11</sub> 和 R<sub>15</sub> 均为亚烃基, R<sub>9</sub> 和 R<sub>10</sub> 的碳原子总数、或 R<sub>11</sub> 和 R<sub>15</sub> 的碳原子总数为 5-20;

R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub> 以及当 n 为 0 时的 R<sub>5</sub> 独立的为 C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 的烷基、C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> 的环烷基、C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> 的芳基、C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> 的芳烷基, C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> 的烷芳基、C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub> 的烯烃基或上述基团的任意组合;

R<sub>2</sub> 和 R<sub>7</sub> 独立的为 C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 的烷基、C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> 环烷基、C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> 的芳基、C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> 的芳烷基、C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> 的烷芳基、C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 的烷氧基、R<sub>13</sub>COOR<sub>14</sub>-、R<sub>16</sub>C=NO-、C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub> 的烯烃基或上述基团的任意组合, 其中, R<sub>13</sub>、R<sub>14</sub> 和 R<sub>16</sub> 均为烃基, R<sub>13</sub> 和 R<sub>14</sub> 的碳原子总数为 5-12, R<sub>16</sub>C=NO-中碳原子总数为 1-12。

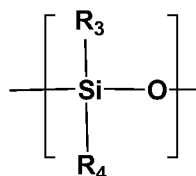
3、如权利要求 1 所述的乙酰乙酰基聚合物, 其特征在于: R<sub>1</sub>、R<sub>8</sub>、R<sub>6</sub> 以及当 n 为 1 时的 R<sub>5</sub> 独立的为 C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 的亚链烃基; R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub> 以及当 n 为 0 时的 R<sub>5</sub> 独立的为 C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 的烷基或 C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> 的芳基; R<sub>2</sub> 和 R<sub>7</sub> 独立的为 C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 的烃基或 C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> 的芳基。

4、如权利要求 3 所述的乙酰乙酰基聚合物, 其特征在于: R<sub>1</sub>、R<sub>8</sub>、R<sub>6</sub> 或当 n 为 1 时的 R<sub>5</sub> 为亚丙基; R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub> 或当 n 为 0 时的 R<sub>5</sub> 为甲基; R<sub>2</sub> 或 R<sub>7</sub> 为甲基。

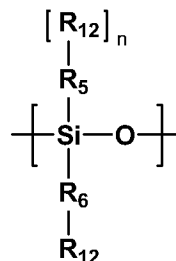
5、如权利要求 1~4 所述的乙酰乙酰基聚合物, 其特征在于: 所述的乙酰乙酰基聚合物的分子量范围为重均分子为 500~500000。

6、如权利要求 1 所述的乙酰乙酰基聚合物的制备方法, 其特征在于其包含下列步骤: 将含氨基聚硅氧烷和乙酰乙酸酯进行酯的氨解反应, 和/或将含烷羟基聚硅氧烷和乙酰乙酸酯进行酯交换反应, 即可; 其中, 所述的含

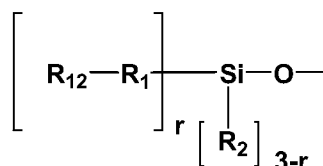
氨基聚硅氧烷或含烷羟基聚硅氧烷为由式 1 或 5 所示的结构单元中的一种形成的均聚物，或者结构单元式 1 和 5 中的多种形成的无规、交替、嵌段或接枝共聚物，所述的均聚物或共聚物为线性或环状；当其为线性均聚物或线性共聚物时，其封端基为式 6 和 7 所示的基团；



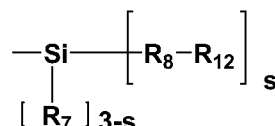
式 1



式 5



式 6



式 7

其中， $\text{R}_{12}$  为  $-\text{NHR}'$  或  $-\text{OH}$ ，且式 5、式 6 和式 7 中的  $\text{R}_{12}$  同时为  $-\text{NHR}'$  或同时为  $-\text{OH}$ ； $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$ 、 $\text{R}_4$ 、 $\text{R}_5$ 、 $\text{R}_6$ 、 $\text{R}_7$ 、 $n$ 、 $\text{R}_8$ 、 $\text{R}'$ 、 $r$  和  $s$  的定义如权利要求 2~4 任一项所述。

7、如权利要求 6 所述的乙酰乙酰基聚合物的制备方法，其特征在于：所述的制备方法包含下列步骤：有机溶剂中，在惰性气体保护下，将含氨基聚硅氧烷和乙酰乙酸酯进行酯的氨解反应，和/或将含烷羟基聚硅氧烷和乙酰乙酸酯进行酯交换反应，即可。

8、如权利要求 7 所述的乙酰乙酰基聚合物的制备方法，其特征在于：所述的反应的温度为  $80 \sim 130^\circ\text{C}$ 。

9、如权利要求 8 所述的乙酰乙酰基聚合物的制备方法，其特征在于：所述的反应的温度为  $90 \sim 120^\circ\text{C}$ 。

10、如权利要求 7 所述的乙酰乙酰基聚合物的制备方法，其特征在于：

所述的反应的时间大于 0.5 小时。

11、如权利要求 7 所述的乙酰乙酰基聚合物的制备方法，其特征在于：所述的乙酰乙酸酯为乙酰乙酸叔丁酯、乙酰乙酸异丙酯、乙酰乙酸乙酯和乙酰乙酸甲酯中的一种或多种。

12、如权利要求 7 所述的乙酰乙酰基聚合物的制备方法，其特征在于：所述的含氨基聚硅氧烷中的氨基和/或含烷羟基聚硅氧烷中的烷羟基，与乙酰乙酸酯的摩尔比为 1.0: 0.8~1.0: 10。

13、如权利要求 7 所述的乙酰乙酰基聚合物的制备方法，其特征在于：所述的有机溶剂为甲苯、苯和二甲苯中的一种或多种。

14、如权利要求 7 所述的乙酰乙酰基聚合物的制备方法，其特征在于：反应物与有机溶剂的重量体积比为 1.0g: 1.0ml~1.0g: 50.0ml。

15、一种脱模剂，其特征在于：其含有溶剂、氨基硅油和权利要求 1 所述的乙酰乙酰基聚合物。

16、如权利要求 15 所述的脱模剂，其特征在于：所述的脱模剂为用于聚酯型胶衣的脱模的脱模剂。

17、一种金属表面防腐涂料，其特征在于：其含有溶剂、氨基硅油和权利要求 1 所述的乙酰乙酰基聚合物。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2010/075021

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

See extra sheet

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)

IPC: C08G77/-, C08L83/-, C09D183/- B29C33/-

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, WPI, EPODOC: +siloxan+, +sil+, modi+, funct+, graft+, acetoacet+, diketo+, dicarbon+, transester+, ammono+, amino+

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                   | Relevant to claim No. |
|-----------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| X         | US4925659 A (OREA) 15 May 1990 (15.05.1990), see col.1, line 40 - col.2, line 65; col.5, line 45- col.6, line 29, PEFERENCE EXAMPLE 1                                | 1-5,15-17             |
| X         | US6054535A (PITT) 25 Apr. 2000 (25.04.2000), see col.2, lines 1-5; col.4, line 55- col.5, line 29; col.5, line 66 - col. 6, line 3; col.11, lines 15-25;examples 6-9 | 1-17                  |
| X         | US6121404 A (DOWO) 19 Sep. 2000 (19.09.2000), see col.2 line 48 - col.3, line 12                                                                                     | 1-5, 15-17            |
| A         | CN 1106416 A (ROHM) 09 Aug. 1995 (09.08.1995), see the whole document                                                                                                | 1-17                  |
| A         | JP7305001 A (SHOP) 21 Nov. 1995(21.11.1995), see the whole document                                                                                                  | 1-17                  |

☐ 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>17 Sep.2010 (17.09.2010)                                                                                                                        | Date of mailing of the international search report<br><b>21 Oct. 2010 (21.10.2010)</b> |
| Name and mailing address of the ISA/CN<br>The State Intellectual Property Office, the P.R.China<br>6 Xitucheng Rd., Jimen Bridge, Haidian District, Beijing, China<br>100088<br>Facsimile No. 86-10-62019451 | Authorized officer<br><b>CAO, Minfang</b><br>Telephone No. (86-10)62084460             |

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
Information on patent family members

International application No.  
PCT/CN2010/075021

| Patent Documents referred<br>in the Report | Publication Date | Patent Family  | Publication Date |
|--------------------------------------------|------------------|----------------|------------------|
| US4925659 A                                | 15.05.1990       | EP0331915 A    | 13. 09.1989      |
|                                            |                  | JP1233209 A    | 19.09.1989       |
|                                            |                  | LU87127 A      | 20.09.1989       |
|                                            |                  | CA1310585 C    | 24.11. 1992      |
|                                            |                  | EP0331915 B1   | 28.07.1993       |
|                                            |                  | DE68907752 E   | 02. 09.1993      |
| US6054535A                                 | 25.04.2000       | WO9906471 A1   | 11. 02.1999      |
|                                            |                  | AU8514198 A    | 22. 02.1999      |
|                                            |                  | US5952443 A    | 14.09.1999       |
|                                            |                  | EP1000110 A1   | 17. 05.2000      |
|                                            |                  | AU726988 B     | 30. 11.2000      |
|                                            |                  | MXPA00001057 A | 01. 10.2000      |
|                                            |                  | BR9810974 A    | 02. 01.2002      |
|                                            |                  | MX211682 B     | 21. 11.2002      |
| US6121404 A                                | 19.09.2000       | None           |                  |
| CN 1106416 A                               | 09.08.1995       | EP0650980 A1   | 03. 05.1995      |
|                                            |                  | AU7598194 A    | 18.05.1995       |
|                                            |                  | CA2134306 A    | 30.04.1995       |
|                                            |                  | US5428107 A    | 27.06.1995       |
|                                            |                  | JP7188617 A    | 25.07.1995       |
|                                            |                  | TW290582 A     | 11.11.1996       |
|                                            |                  | BR9404267 A    | 04.07.1995       |
|                                            |                  | AU682719 B     | 16.10.1997       |
|                                            |                  | EP0650980 B1   | 03.06.1998       |
|                                            |                  | DE69410747 E   | 09.07.1998       |
|                                            |                  | ES2117215 T3   | 01.08.1998       |
|                                            |                  | MX191815 B     | 21.04.1999       |
|                                            |                  | JP4022268 B2   | 12.12.2007       |
| JP7305001 A                                | 21.11.1995       | None           |                  |

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2010/075021

Continuation of second sheet:

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G 77/38 (2006.01) i

C08G 77/388 (2006.01) i

C08G 77/42 (2006.01) i

C09D 183/04 (2006.01) i

C09D 183/08 (2006.01) i

C08L 83/04 (2006.01) i

B29C 33/64 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

# 国际检索报告

国际申请号  
**PCT/CN2010/075021**

## A. 主题的分类

参见附加页

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)

IPC: C08G77/-,C08L83/-,C09D183/- , B29C33/-

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, WPI, EPODOC: +siloxan+, +sil+, modi+, funct+, graft+, acetoacet+, diketo+, dicarbon+, transester+, ammono+, amino+, 功能, 官能, 接枝, 支链, 改性, 聚硅氧烷, 聚硅醚, 氨基, 羟烷基, 烷羟基, 硅树脂, 乙酰乙酰, 乙酰乙酸, 二酮, 二羰基, 涂料, 脱模剂, 剥离, 氨基硅油, 氨解, 酯交换

## 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    |
|------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| X    | US4925659 A (OREA) 15.5 月 1990 (15.05.1990)<br>参见第 1 栏第 40 行至第 2 栏第 65 行; 第 5 栏第 45 行至第 6 栏第 29 行,<br>参考实施例 1                               | 1-5, 15-17 |
| X    | US6054535A (PITT) 25.4 月 2000 (25.04.2000)<br>参见第 2 栏第 1-5 行; 第 4 栏第 55 行至第 5 栏第 29 行; 第 5 栏第 66 行至<br>第 6 栏第 3 行; 第 11 栏第 15-25 行; 实施例 6-9 | 1-17       |
| X    | US6121404 A (DOWO) 19.9 月 2000 (19.09.2000)<br>第 2 栏第 48 行至第 3 栏第 12 行                                                                      | 1-5, 15-17 |
| A    | CN 1106416 A (ROHM) 09.8 月 1995 (09.08.1995), 见全文                                                                                           | 1-17       |
| A    | JP7305001 A (SHOP) 21.11 月 1995(21.11.1995) , 见全文                                                                                           | 1-17       |

☐ 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

17.9 月 2010 (17.09.2010)

国际检索报告邮寄日期

**21.10 月 2010 (21.10.2010)**

ISA/CN 的名称和邮寄地址:

中华人民共和国国家知识产权局  
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

**曹敏芳**

电话号码: (86-10) **62084460**

国际检索报告  
关于同族专利的信息

国际申请号  
**PCT/CN2010/075021**

| 检索报告中引用的<br>专利文件 | 公布日期       | 同族专利           | 公布日期        |
|------------------|------------|----------------|-------------|
| US4925659 A      | 15.05.1990 | EP0331915 A    | 13. 09.1989 |
|                  |            | JP1233209 A    | 19.09.1989  |
|                  |            | LU87127 A      | 20.09.1989  |
|                  |            | CA1310585 C    | 24.11. 1992 |
|                  |            | EP0331915 B1   | 28.07.1993  |
|                  |            | DE68907752 E   | 02. 09.1993 |
| US6054535A       | 25.04.2000 | WO9906471 A1   | 11. 02.1999 |
|                  |            | AU8514198 A    | 22. 02.1999 |
|                  |            | US5952443 A    | 14.09.1999  |
|                  |            | EP1000110 A1   | 17. 05.2000 |
|                  |            | AU726988 B     | 30. 11.2000 |
|                  |            | MXPA00001057 A | 01. 10.2000 |
|                  |            | BR9810974 A    | 02. 01.2002 |
|                  |            | MX211682 B     | 21. 11.2002 |
| US6121404 A      | 19.09.2000 | 无              |             |
| CN 1106416 A     | 09.08.1995 | EP0650980 A1   | 03. 05.1995 |
|                  |            | AU7598194 A    | 18.05.1995  |
|                  |            | CA2134306 A    | 30.04.1995  |
|                  |            | US5428107 A    | 27.06.1995  |
|                  |            | JP7188617 A    | 25.07.1995  |
|                  |            | TW290582 A     | 11.11.1996  |
|                  |            | BR9404267 A    | 04.07.1995  |
|                  |            | AU682719 B     | 16.10.1997  |
|                  |            | EP0650980 B1   | 03.06.1998  |
|                  |            | DE69410747 E   | 09.07.1998  |
|                  |            | ES2117215 T3   | 01.08.1998  |
|                  |            | MX191815 B     | 21.04.1999  |
|                  |            | JP4022268 B2   | 12.12.2007  |
| JP7305001 A      | 21.11.1995 | 无              |             |

续第 2 页:

**A. 主题的分类**

C08G 77/38 (2006.01) i

C08G 77/388 (2006.01) i

C08G 77/42 (2006.01) i

C09D 183/04 (2006.01) i

C09D 183/08 (2006.01) i

C08L 83/04 (2006.01) i

B29C33/64 (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