

(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
2024 年 3 月 21 日 (21.03.2024)



(10) 国际公布号
WO 2024/055772 A1

- (51) 国际专利分类号:
C08L 23/08 (2006.01) **C08L 87/00** (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2023/111445
- (22) 国际申请日: 2023 年 8 月 7 日 (07.08.2023)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
202211120797.X 2022年9月15日 (15.09.2022) CN
- (71) 申请人: 山东海科创新研究院有限公司 (**HAIKE GROUP RESEARCH INSTITUTE OF INNOVATION & TECHNOLOGY**) [CN/CN]; 中国山东省东营市东营区黄河路 38 号大学科技园生态谷未来大厦, Shandong 266000 (CN)。
- (72) 发明人: 盖婷婷 (**GAI, Tingting**); 中国山东省东营市东营区黄河路 38 号大学科技园生态谷未来大厦, Shandong 266000 (CN)。 林兴旺 (**LIN, Xingwang**); 中国山东省东营市东营区黄河路 38 号大学科技园生态谷未来大厦, Shandong 266000 (CN)。 李羽航 (**LI, Yuhang**); 中国山东省东营市东营区黄河路 38 号大学科技园生态谷未来大厦, Shandong 266000 (CN)。 许红丽 (**XU, Hongli**); 中国山东省东营市东营区黄河路 38 号大学科技园生态谷未来大厦, Shandong 266000 (CN)。 赵新新 (**ZHAO, Xinxin**); 中国山东省东营市东营区黄河路 38 号大学科技园生态谷未来大厦, Shandong 266000 (CN)。
- (74) 代理人: 青岛清泰联信知识产权代理有限公司等 (**QINGDAO LAWSCI INTELLECTUAL PROPERTY CO., LTD.** et al.); 中国山东省青岛市崂山区苗岭路 52 号巨峰创业大厦四层 401 室, Shandong 266100 (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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, 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))。

(54) **Title:** MODIFIED EVOH RESIN AND METHOD FOR PREPARING SAME

(54) 发明名称: 改性EVOH树脂及其制备方法

(57) **Abstract:** The present application provides a modified EVOH resin acquired by blending an EVOH resin with a hyperbranched macromolecule in an extrusion/granulation process and modifying the hyperbranched macromolecule. The hyperbranched macromolecule is a hyperbranched macromolecule acquired by reacting a hybrid compound containing boron, silicon, or titanium with an organic micromolecule containing a hydroxyl group. The modified EVOH resin can increase the degree of branching of the EVOH resin and improve the frequency of radiation crosslinking of the EVOH resin, and on the basis of retaining the original process, can effectively reduce the addition amount of the boron-containing compound and significantly improve the forming processability and heat resistance.

(57) 摘要: 本申请提供了一种改性EVOH树脂, 通过EVOH树脂在挤出造粒过程中与超支化高分子共混, 经由超支化高分子改性得到; 其中, 所述超支化高分子为由含硼、硅或钛的杂化化合物与含有羟基的有机小分子反应得到的超支化高分子。所述改性EVOH树脂不仅可增加EVOH树脂的支化度、提高EVOH树脂的辐射交联的频率, 还可在不改变原有工艺的基础上, 有效降低了含硼化合物的添加量, 且明显地改善的成形加工性能及耐热性能。

WO 2024/055772 A1

改性 EVOH 树脂及其制备方法

本申请要求在 2022 年 09 月 15 日提交中国专利局、申请号为 202211120797X、发明名称为“一种改性 EVOH 树脂及其制备方法”的中国专利申请的优先权，其全部内容通过引用结合在本申请中。

技术领域

本申请属于树脂加工技术领域，尤其涉及一种改性 EVOH 树脂及其制备方法。

背景技术

EVOH (Ethylene Vinyl Alcohol Polymer) 树脂通过熔融成形为膜状、片状、瓶状、杯状、管状或管，再将所得的成形品加工用于实际用途，并且在熔融成形及加工过程中必须经过长时间的高温（一般加工温度在 200℃~240℃），因此 EVOH 树脂的成形加工性和耐热性是非常重要的性质。

CN108473746A 在加温和加压下 EVOH 树脂与包含硼酸类化合物和碱金属盐的水溶液(处理液)接触，使 EVOH 树脂包含的硼酸类化合物中的硼的至少一部分为 4 配位结构。此过程硼 3 配位结构向 4 配位结构转化的比例较少，虽然改变硼酸类化合物的配位结构可改善 EVOH 树脂的成形加工性能，但需要对原有工艺的工艺条件做出改变，提高了对原有工艺条件要求，增加生产成本及安全风险。

CN1271095C 通过后处理阶段将 EVOH 树脂在不同比例的乙酸、磷酸二氢镁及磷酸二氢钾的混合水溶液中浸渍，在脱水干燥处理。然而此过程改善的程度有限，且改善性能单一，仅能提高耐热性能，未对偶联成分的添加量有积极影响，对成形加工性能没有改善作用。

此外，还有通过增加硼酸类化合物的用量来改善 EVOH 树脂的成形加工性能和耐热性能，但添加量过多或者硼酸类化合物局部化，会发生微小的鱼眼，将引起成型品的品质低下。因此，如何开发一种在不改变原有 EVOH 树脂制备工艺的前提下，有效改善 EVOH 树脂的成形加工性能及耐热性能

将显得尤为重要。

发明内容

本申请提供了一种改性 EVOH 树脂及其制备方法，该方法中的至少一种实施例利用超支化高分子与 EVOH 树脂在挤出造粒步骤中熔融共混，对 EVOH 树脂进行改性，不仅可增加 EVOH 树脂的支化度、提高 EVOH 树脂的辐射交联的频率，还可在不改变原有工艺的基础上，有效降低了含硼化合物的添加量，且明显地改善的成形加工性能及耐热性能。

本申请第一方面提供了一种改性 EVOH 树脂，所述改性 EVOH 树脂是通过 EVOH 树脂在挤出造粒过程中与超支化高分子共混，经由超支化高分子改性得到；

其中，所述超支化高分子为由含硼、硅或钛的杂化化合物与含有羟基的有机小分子反应得到的超支化高分子。

进一步，所述超支化高分子为由含硼的杂化化合物与含有羟基的有机小分子反应得到的超支化高分子。其中，含硼的杂化化合物选自以下组中的至少一种：硼酸、硼酸酯。

进一步，所述超支化高分子为由含硅的杂化化合物与含有羟基的有机小分子反应得到的超支化高分子。其中，含硅的杂化化合物选自以下组中的至少一种：二乙烯基二甲基硅烷、三乙氧基乙烯基硅烷、四甲基二氧硅烷。

进一步，所述超支化高分子为由含钛的杂化化合物与含有羟基的有机小分子反应得到的超支化高分子。其中，含钛的杂化化合物为钛酸酯。

在一种实施方式中，所述改性 EVOH 树脂的熔融指数 $\leq 4.5/\text{g}/10\text{min}$ ，黄变指数 ≤ 6.8 。

在一种实施方式中，所述改性 EVOH 树脂中乙烯单元的摩尔含量在 20%-50%。

在一种实施方式中，所加入的超支化高分子与 EVOH 树脂的质量份数比为 (0.001-1): (50-100)。

在一种实施方式中，根据实际反应需要，所加入的超支化高分子的质量

份数在上述范围内可以是 0.001、0.005、0.01、0.05、0.1、0.2、0.3、0.4、0.5、0.6、0.7、0.8、0.9、1.0 或上述范围内的任意点值，所加入的 EVOH 树脂的质量份数在上述范围内可以是 55、60、65、70、75、80、85、90、95、100 或上述范围内的任意点值。

5 在一种实施方式中，所述超支化高分子通过以下方法制备得到：

将含硼、硅或钛的杂化化合物溶解于极性溶剂中，加入含有羟基的有机小分子及催化剂，充分搅拌；

向上述反应体系中通入氮气 0.5-1h 后，升温至 50℃-220℃进行反应 6-10h；

10 反应结束后加入沉降剂，过滤、洗涤至滤液澄清后，真空干燥 22-24h，得到超支化高分子。

在一种实施方式中，所述含有羟基的有机小分子选自以下组中的至少一种：1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,3-丁二醇和 1,4-丙二醇。

15 在一种实施方式中，所述极性溶剂选自以下组中的至少一种：二甲基甲酰胺、N，N-二甲基乙酰胺、二甲基亚砷、环丁砷和 N-甲基吡咯烷酮。

在一种实施方式中，所述催化剂选自以下组中的至少一种：盐酸、三氯化铁、氢氧化钾、氢氧化钠和铂类催化剂；所述沉降剂选自以下组中的至少一种：正己烷、乙醚和石油醚。

20 在一种实施方式中，所加入的含硼、硅或钛的杂化化合物、含有羟基的有机小分子、催化剂和沉降剂的质量份数比为 (3-5) : (3-5) : 1: (50-55)。

本申请第二方面提供了一种根据上述任一项技术方案所述的 EVOH 树脂的制备方法，包括如下步骤：

25 在 EVOH 树脂生产过程中的挤出造粒阶段，将质量份数比为 (0.001-1) : (50-100) 的超支化高分子和 EVOH 树脂放入搅拌机中，混合均匀后，于双螺杆挤出机熔融共混 0.1-1h 后挤出造粒，经真空干燥后，得到超支化高分子改性 EVOH 树脂。

在一种实施方式中，于双螺杆挤出机熔融共混时，混炼装置的三区的温

度范围分别为：70~100℃、180~200℃和 190~220℃。

与现有技术相比，本申请的优点和积极效果在于：

本申请至少一种实施方式提供的聚乙烯-乙烯醇（EVOH）树脂及其制备方法，该方法通过将超支化高分子与 EVOH 树脂在 EVOH 树脂生产过程中的挤出造粒阶段熔融共混，利用超支化高分子对 EVOH 树脂进行改性，有效提高了 EVOH 树脂的辐射交联的频率以及 EVOH 树脂的支化度。该方法可在不改变原有 EVOH 树脂制备工艺的前提下，有效降低了含硼化合物的添加量，且明显地改善的成形加工性能及耐热性能。该方法具有条件温和，操作简单，可规模化前景的特点。

10 具体实施方式

下面将对本申请实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述，显然，所描述的实施例仅仅是本申请一部分实施例，而不是全部的实施例。基于本申请中的实施例，本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例，都属于本申请保护的范围。

15 EVOH 树脂，又称聚乙烯-乙烯醇树脂，本领域技术人员已知晓其一般制备过程，包括如下步骤：

聚合反应步骤：将单体醋酸乙烯酯、甲醇和引发剂按比例混合，除氧后将混合液输入原料配制釜，乙烯气体经过压缩机按比例进入原料配制釜，使乙烯气体充分溶解于醋酸乙烯酯和甲醇中，设定反应釜压力 3.3-4.0Mpa，
20 调节反应釜温度稳定在 55-65℃，控制反应停留时间在 3-8h，得到聚合液。

脱单体步骤：将上述所得聚合液输入减压缓存釜内，由上部的减压阀排出残留的乙烯单体后，聚合液进入气液分离器，随后通入脱单体塔内，塔底不断通入甲醇蒸汽带走残留的醋酸乙烯酯，塔顶收集的醋酸乙烯酯和甲醇溶剂进入回用槽，塔底得到脱单聚合液。

25 醇解反应步骤：将一定量的催化剂和含硼化合物溶解在甲醇中，将脱单聚合液由离心泵持续注入预混器内，并按比例持续加入催化剂、含硼化合物的甲醇溶液，用离心泵将预混器内配置好的聚合液持续注入醇解塔上部，底

部持续通入甲醇蒸汽，脱单聚合液在塔内停留时间控制在 30min-120min。

后处理步骤：反应结束后，将醇解液内加入一定量乙酸调节体系 pH，将中和后的醇解液注入到析出釜内并加入水溶液搅拌后析出，过滤，经水洗涤，过滤，烘干后得到聚合物。

5 挤出造粒步骤：将烘干的聚合物及常规添加剂放入搅拌机中混合，混合均匀后，经过双螺杆挤出机，熔融循环，挤出成条后进入切粒机切粒。

本申请提供的技术方案可在不改变 EVOH 树脂上述原有制备工艺的前提下，提高 EVOH 树脂成形加工性能与耐热性能。具体方法则是在挤出造粒步骤中，利用超支化高分子与 EVOH 树脂熔融共混，对 EVOH 树脂进行
10 改性，不仅可增加 EVOH 树脂的支化度、提高 EVOH 树脂的辐射交联的频率，还可在不改变原有工艺的基础上，有效降低了含硼化合物的添加量，且明显地改善的成形加工性能及耐热性能。

实施例 1

按摩尔分数加入 10 份的硼酸溶解于环丁砜中，加入 10 份的 1,2-丙二
15 醇于和 2 份的盐酸，充分搅拌；向反应体系中通入氮气 0.5h 后，升温至 220℃ 反应 8h；反应结束后加入 100 份正己烷，过滤、洗涤至滤液澄清后，在真空烘箱中 90℃ 干燥 24h，得到超支化高分子。

在 EVOH 树脂生产过程中的挤出造粒阶段，将 0.005 份超支化高分子与 100 份 EVOH 树脂（乙烯摩尔含量 38%，含硼化合物质量以 EVOH 树脂
20 计 100ppm）及常规添加剂一起放入搅拌机中混合均匀后，加入到双螺杆挤出机中，设定三区温度分别为 100℃，190℃及 210℃，经过混炼熔融 10 分钟后挤出成型，在切粒机中切粒，得到超支化高分子改性 EVOH 树脂。

实施例 2

按摩尔分数加入 10 份的钛酸酯溶解于 N-甲基吡咯烷酮中，加入 10 份
25 的 1,3-丙二醇于和 2 份的盐酸，充分搅拌；向反应体系中通入氮气 0.8h 后，升温至 160℃ 反应 8h；反应结束后加入 100 份正己烷，过滤、洗涤至滤液澄清后，在真空烘箱中 90℃ 干燥 20h，得到超支化高分子。

在 EVOH 树脂生产过程中的挤出造粒阶段，将 0.01 份超支化高分子与 100 份 EVOH 树脂（乙烯摩尔含量 38%，含硼化合物质量以 EVOH 树脂计 100ppm）及常规添加剂一起放入搅拌机中混合均匀后，加入到双螺杆挤出机中，设定三区温度分别为 70℃，180℃及 210℃，经过混炼熔融 20 分钟后挤出成型，在切粒机中切粒，得到超支化高分子改性 EVOH 树脂。

实施例 3

按摩尔分数加入 10 份的二乙烯基二甲基硅烷溶解于二甲基亚砷中，加入 10 份的 1,3-丁二醇和 2 份的铂催化剂，充分搅拌；向反应体系中通入氮气 1h 后，升温至 50℃反应 10h；反应结束后加入 100 份正己烷，过滤、洗涤至滤液澄清后，在真空烘箱中 85℃干燥 22h，得到超支化高分子。

在 EVOH 树脂生产过程中的挤出造粒阶段，将 0.05 份超支化高分子与 100 份 EVOH 树脂（乙烯摩尔含量 38%，含硼化合物质量以 EVOH 树脂计 50ppm）及常规添加剂一起放入搅拌机中混合均匀后，加入到双螺杆挤出机中，设定三区温度分别为 90℃，190℃及 220℃，经过混炼熔融 30 分钟后挤出成型，在切粒机中切粒，得到超支化高分子改性 EVOH 树脂。

对比例 1

采用 EVOH 树脂的一般制备方法，包括上述的聚合反应步骤、脱单体步骤、醇解反应步骤、后处理步骤和挤出造粒步骤，大体与实施例 1 相同，区别在于挤出造粒步骤中不加入本申请的超支化高分子对 EVOH 树脂进行改性，以及醇解反应步骤中加入的含硼化合物的用量为 300ppm。

对比例 2

采用 EVOH 树脂的一般制备方法，包括上述的聚合反应步骤、脱单体步骤、醇解反应步骤、后处理步骤和挤出造粒步骤，大体与实施例 1 相同，区别在于挤出造粒步骤中不加入本申请的超支化高分子对 EVOH 树脂进行改性，以及醇解反应步骤中加入的含硼化合物的用量为 200ppm。

性能测试

将上述实施例 1-3 及对比例 1-2 中制备的 EVOH 树脂分别在烘箱中干

燥 1h，取出后，测试材料的熔融指数进行对比，其中，材料的熔融指数依据 ISO 1133(190℃/2.16g)进行测试。

分别取 10g 上述实施例 1-3 及对比例 1-2 中制备的 EVOH 树脂放置于 10*10*5 聚四氟乙烯表面皿上，放于烘箱中，203℃烘 30 分钟后取出冷却，测定 EVOH 树脂的黄变指数进行对比，其中材料经过耐热性实验后的黄变指数依据 GB/T 39822-2021 进行测试。

表 1 EVOH 树脂改性前后的性能指标

	超支化高分子： EVOH树脂	EVOH树脂中含硼 化合物质量 (以EVOH树脂计)	熔融混 炼时间	熔融指数 /g/10min	黄变指 数
实施例1	0.005:100	100ppm	10min	3.5	6.5
实施例2	0.01:100	100ppm	20min	4.5	5.7
实施例3	0.05:100	50ppm	30min	3.4	6.8
对比例1	0	300ppm	10min	10.2	10.5
对比例2	0	200ppm	10min	12.4	11.2

结合表 1 数据可知，采用是本申请所提出的在挤出造粒步骤中，利用超支化高分子与 EVOH 树脂熔融共混，对 EVOH 树脂进行改性，不仅可增加 EVOH 树脂的支化度、提高 EVOH 树脂的辐射交联的频率，还可在不改变原有工艺的基础上，有效降低了含硼化合物的添加量，且明显地改善的成形加工性能及耐热性能，即相比于对比例 1-2，实施例 1-3 的熔融指数和黄变指数均有了明显提升，达到了熔融指数≤4.5/g/10min，黄变指数≤6.8 的优异水平。

权利要求书

1、一种改性 EVOH 树脂，其中，所述改性 EVOH 树脂是通过 EVOH 树脂在挤出造粒过程中与超支化高分子共混，经由超支化高分子改性得到；

其中，所述超支化高分子为由含硼、硅或钛的杂化化合物与含有羟基的有机小分子反应得到的超支化高分子。

2、根据权利要求 1 所述的改性 EVOH 树脂，其中，所述改性 EVOH 树脂的熔融指数 $\leq 4.5/g/10min$ ，黄变指数 ≤ 6.8 。

3、根据权利要求 1 所述的改性 EVOH 树脂，其中，所述改性 EVOH 树脂中乙烯单元的摩尔含量在 20%-50%。

4、根据权利要求 1-3 任一项所述的改性 EVOH 树脂，其中，所加入的超支化高分子与 EVOH 树脂的质量份数比为 (0.001-1): (50-100)。

5、根据权利要求 1-4 任一项所述的改性 EVOH 树脂，其中，所述超支化高分子通过以下方法制备得到：

将含硼、硅或钛的杂化化合物溶解于极性溶剂中，加入含有羟基的有机小分子及催化剂，充分搅拌；

向上述反应体系中通入氮气 0.5-1h 后，升温至 50℃-220℃进行反应 6-10h；

反应结束后加入沉降剂，过滤、洗涤至滤液澄清后，真空干燥 22-24h，得到超支化高分子。

6、根据权利要求 5 任一项所述的改性 EVOH 树脂，其中，所述含硼、硅或钛的杂化化合物选自以下组中的至少一种：硼酸、硼酸酯、二乙烯基二甲基硅烷、三乙氧基乙烯基硅烷、四甲基二氧硅烷和钛酸酯。

7、根据权利要求 5 任一项所述的改性 EVOH 树脂，其中，所述含有羟基的有机小分子选自以下组中的至少一种：1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,3-丁二醇和 1,4-丙二醇。

8、根据权利要求 5 所述的改性 EVOH 树脂，其中，所述极性溶剂选自

以下组中的至少一种：二甲基甲酰胺、N，N-二甲基乙酰胺、二甲基亚砷、环丁砷和 N-甲基吡咯烷酮；

所述催化剂选自以下组中的至少一种：盐酸、三氯化铁、氢氧化钾、氢氧化钠和铂类催化剂；所述沉降剂选自以下组中的至少一种：正己烷、乙醚和石油醚。

9、根据权利要求 5 所述的改性 EVOH 树脂，其中，所加入的含硼、硅或钛的杂化化合物、含有羟基的有机小分子、催化剂和沉降剂的质量份数比为 (3-5) : (3-5) : 1: (50-55)。

10、根据权利要求 1-9 任一项所述的改性 EVOH 树脂的制备方法，其中，包括如下步骤：

在 EVOH 树脂生产过程中的挤出造粒阶段，将质量份数比为(0.001-1):(50-100) 的超支化高分子和 EVOH 树脂放入搅拌机中，混合均匀后，于双螺杆挤出机熔融共混 0.1-1h 后挤出造粒，经真空干燥后，得到超支化高分子改性 EVOH 树脂。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2023/111445

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L23/08(2006.01)i; C08L87/00(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)

IPC: 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; CNTXT; DWPI; WPABS; WPABSC; ENTXTC; ENTXT; CNKI; Web of science; 乙烯, 乙醇, EVOH, 硼, 硼酸, 硼酸酯, 硅, 硅烷, 二乙烯基二甲基硅烷, 三乙氧基乙烯基硅烷, 四甲基二氧硅烷, 钛, 钛酸酯, 羟, 醇, 酚, 丙二醇, 丁二醇, 超支化, 催化, ethylene, vinyl alcohol, boron, boric acid, borate, silicon, silane, divinyl dimethylsilane, triethoxyvinylsilane, tetramethyldioxosilane, titanium, titanate, hydroxyl, alcohol, phenol, propylene glycol, butylene glycol, hyperbranch, catalyze

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 115368668 A (SHANDONG HAIKE INNOVATION RESEARCH INSTITUTE CO., LTD.) 22 November 2022 (2022-11-22) claims 1-10	1-10
A	CN 101041718 A (XI'AN JIAOTONG UNIVERSITY) 26 September 2007 (2007-09-26) description, page 2, paragraph 2- page 3, paragraph 2	1-10
A	CN 108473746 A (NIPPON SYNTHETIC CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.) 31 August 2018 (2018-08-31) entire document	1-10
A	CN 114437493 A (ATP POLYMER TECHNOLOGY CO., LTD.) 06 May 2022 (2022-05-06) entire document	1-10
A	US 2003212173 A1 (THE PROCTER & GAMBLE COMPANY) 13 November 2003 (2003-11-13) entire 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
 “D” document cited by the applicant in the international application
 “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

04 December 2023

Date of mailing of the international search report

07 December 2023

Name and mailing address of the ISA/CN

China National Intellectual Property Administration (ISA/
CN)
China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District,
Beijing 100088

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2023/111445

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	115368668	A	22 November 2022	CN	115368668	B	21 July 2023
CN	101041718	A	26 September 2007	CN	100575394	C	30 December 2009
CN	108473746	A	31 August 2018	WO	2017110676	A1	29 June 2017
				TW	201736480	A	16 October 2017
				TWI	802532	B	21 May 2023
				EP	3395890	A1	31 October 2018
				EP	3395890	A4	07 August 2019
				JPWO	2017110676	A1	11 October 2018
				JP	6848856	B2	24 March 2021
				US	2018371229	A1	27 December 2018
				US	11161970	B2	02 November 2021
				SG	11201804928	QA	30 July 2018
				CN	108473746	B	02 June 2023
				SG	11201804928	B	14 October 2019
CN	114437493	A	06 May 2022	CN	114437493	B	27 September 2022
US	2003212173	A1	13 November 2003	WO	03097740	A1	27 November 2003
				US	6673870	B2	06 January 2004
				EP	1504058	A1	09 February 2005
				AU	2003241382	A1	02 December 2003

A. 主题的分类 C08L23/08(2006.01)i; C08L87/00(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) IPC: 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; CNTXT; DWPI; WPABS; WPABSC; ENTXTC; ENTXT; CNKI; Web of science; 乙烯, 乙醇, EVOH, 硼, 硼酸, 硼酸酯, 硅, 硅烷, 二乙烯基二甲基硅烷, 三乙氧基乙烯基硅烷, 四甲基二氧硅烷, 钛, 钛酸酯, 羟, 醇, 酚, 丙二醇, 丁二醇, 超支化, 催化, ethylene, vinyl alcohol, boron, boric acid, borate, silicon, silane, divinyl dimethylsilane, triethoxyvinylsilane, tetramethyldioxosilane, titanium, titanate, hydroxyl, alcohol, phenol, propylene glycol, butylene glycol, hyperbranch, catalyze		
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 115368668 A (山东海科创新研究院有限公司) 2022年11月22日 (2022 - 11 - 22) 权利要求1-10	1-10
A	CN 101041718 A (西安交通大学) 2007年9月26日 (2007 - 09 - 26) 说明书第2页第2段-第3页第2段	1-10
A	CN 108473746 A (日本合成化学工业株式会社) 2018年8月31日 (2018 - 08 - 31) 全文	1-10
A	CN 114437493 A (广东安拓普聚合物科技有限公司) 2022年5月6日 (2022 - 05 - 06) 全文	1-10
A	US 2003212173 A1 (PROCTER & GAMBLE) 2003年11月13日 (2003 - 11 - 13) 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 “D” 申请人在国际申请中引证的文件 “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 2023年12月4日		国际检索报告邮寄日期 2023年12月7日
ISA/CN的名称和邮寄地址 中国国家知识产权局 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088		授权官员 李亚坤 电话号码 (+86) 010-62084210

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2023/111445

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	115368668	A	2022年11月22日	CN	115368668	B	2023年7月21日
CN	101041718	A	2007年9月26日	CN	100575394	C	2009年12月30日
CN	108473746	A	2018年8月31日	WO	2017110676	A1	2017年6月29日
				TW	201736480	A	2017年10月16日
				TWI	802532	B	2023年5月21日
				EP	3395890	A1	2018年10月31日
				EP	3395890	A4	2019年8月7日
				JPWO	2017110676	A1	2018年10月11日
				JP	6848856	B2	2021年3月24日
				US	2018371229	A1	2018年12月27日
				US	11161970	B2	2021年11月2日
				SG	11201804928	QA	2018年7月30日
				CN	108473746	B	2023年6月2日
				SG	11201804928	B	2019年10月14日
CN	114437493	A	2022年5月6日	CN	114437493	B	2022年9月27日
US	2003212173	A1	2003年11月13日	WO	03097740	A1	2003年11月27日
				US	6673870	B2	2004年1月6日
				EP	1504058	A1	2005年2月9日
				AU	2003241382	A1	2003年12月2日