

(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
2017 年 12 月 7 日 (07.12.2017)



(10) 国际公布号
WO 2017/206818 A1

(51) 国际专利分类号:
C08L 55/02 (2006.01) **C08L 33/18** (2006.01)
C08L 83/04 (2006.01) **F25D 23/06** (2006.01)
C08L 33/20 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2017/086251

(22) 国际申请日: 2017 年 5 月 27 日 (27.05.2017)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201610377198.4 2016 年 5 月 31 日 (31.05.2016) CN

(71) 申请人: 金发科技股份有限公司 (KINGFA SCI. & TECH. CO., LTD.) [CN/CN]; 中国广东省广州市高新技术产业开发区科学城科丰路 33 号, Guangdong 510663 (CN)。

(72) 发明人: 陈平绪 (CHEN, Pingxu); 中国广东省广州市高新技术产业开发区科学城科丰路 33 号, Guangdong 510663 (CN)。何超雄 (HE, Chaoxiong); 中国广东省广州市高新技术产业开发区科学城科丰路 33 号, Guangdong 510663 (CN)。官焕祥 (GUANG, Huanxiang); 中国广东省广州市高新技术产业开发区科学城科丰路 33 号, Guangdong 510663 (CN)。魏金刚 (WEI, Jingang); 中国广东省广州市高新技术产业开发区科学城科丰路 33 号, Guangdong 510663 (CN)。黄宝奎 (HUANG, Baokuai); 中国广东省广州市高新技术产业开发区科学城科丰路 33 号, Guangdong 510663 (CN)。李玉虎 (LI, Yuhu); 中国广东省广

州市高新技术产业开发区科学城科丰路 33 号, Guangdong 510663 (CN)。林士文 (LIN, Shiwen); 中国广东省广州市高新技术产业开发区科学城科丰路 33 号, Guangdong 510663 (CN)。戴建建 (DAI, Jianjian); 中国广东省广州市高新技术产业开发区科学城科丰路 33 号, Guangdong 510663 (CN)。程庆 (CHENG, Qing); 中国广东省广州市高新技术产业开发区科学城科丰路 33 号, Guangdong 510663 (CN)。王亮 (WANG, Liang); 中国广东省广州市高新技术产业开发区科学城科丰路 33 号, Guangdong 510663 (CN)。

(74) 代理人: 广州粤高专利商标代理有限公司 (YOGO PATENT & TRADEMARK AGENCY LIMITED COMPANY); 中国广东省广州市天河区体育西路 191 号中石化大厦 B 塔 44 楼, Guangdong 510620 (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。

(54) Title: ENVIRONMENTALLY-FRIENDLY AND ENERGY-SAVING STRUCTURAL LAYER FOR REFRIGERATION DEVICE, AND APPLICATIONS THEREOF

(54) 发明名称: 一种制冷设备环保节能结构层及其应用

(57) Abstract: Disclosed in the present invention are an environmentally-friendly and energy-saving structural layer for a refrigeration device, and applications thereof. The structural layer consists of an HFO foamable rigid polyurethane foam layer and a modified aromatic vinyl resin interior lining board. The modified aromatic vinyl resin is an organosilicon polymer. In the modified aromatic vinyl resin, the weight content of the organosilicon polymer accounts for 20% to 95%. The environmentally-friendly and energy-saving structural layer for a refrigeration device prepared in the present invention overcomes the problem of material cracking of an existing refrigeration device when the HFO foaming agent and the ABS interior lining board are used together, improving environmentally-friendly and energy-saving performance of the refrigeration device, and maintains good forming performance because the structural layer still contains the ABS material, so that variability and high-end tastes can be implemented on the structural design of the refrigeration device.

(57) 摘要: 本发明公开了一种制冷设备环保节能结构层及其应用。所述结构层由 HFO 发泡硬质聚氨酯泡沫层与改性芳香族乙烯基树脂内衬板材组成, 所述改性芳香族乙烯基树脂为有机硅类聚合物, 在所述改性芳香族乙烯基树脂中, 有机硅类聚合物的重量含量为 20~95%。本发明所制备的制冷设备环保节能结构层克服了现今制冷设备中 HFO 发泡剂与 ABS 内衬板材配合使用会出现材料开裂的问题, 提高了制冷设备环保节能性能, 同时由于其仍含有 ABS 材料, 保留了良好的成型性, 使得制冷设备的结构设计能实现多样化和品味高端化。

(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, 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

一种制冷设备环保节能结构层及其应用

技术领域

本发明属于制冷设备制造技术领域，具体地，本发明涉及一种制冷设备环保节能结构层。

5 背景技术

制冷设备外壳和内衬之间一般使用硬质聚氨酯泡沫作为隔热层，而硬质聚氨酯泡沫目前一般采用环戊烷（CP）、氢氟烷烃（HCFC、HFC）和氢氟烯烃（HFO）作为发泡剂，其中第四代发泡剂氢氟烯烃 HFO 由于具有较低的温室效应潜值（GWP）以及零消耗臭氧潜值（ODP），同时使用 HFO 发泡剂的隔热层能提高制冷设备保温性能，有效降低制冷设备能耗等级，因此节能环保的 HFO 将逐步会取代之前的氢氟氯烃等发泡剂（CFC、HCFC、HFC）。

但是 HFO 作为发泡剂时，HFO 对制冷设备内衬有严重腐蚀性，特别是 HFO 对丙烯腈-丁二烯-苯乙烯（ABS）内衬产生严重的环境应力，其中 HFO 腐蚀性比之前的 CFC、HCFC 和 HFC 更为严重。目前行业内普遍认为 HFO 发泡剂难以应用在 ABS 内衬的制冷设备。另外，ABS 内衬具有较好的成型性能和较高的光泽度，这使得制冷设备的结构设计更为多样化和品味更加高端化。因此，必须寻找解决 ABS 内衬与 HFO 发泡隔热层相互兼容的制备应用方法。

由于 HFO 发泡剂属于含氟化合物，容易侵蚀树脂，其沸点较低，常温下容易气化，活性性能更大。当 HFO 发泡剂进入 ABS 树脂内，由于 HFO 发泡剂具有较强的溶剂化作用，高分子在 HFO 发泡剂影响下会发生增塑。其中 ABS 中丁二烯橡胶更容易吸收发泡剂，丁二烯橡胶与丙烯腈-苯乙烯界面相互作用变弱，在应力集中区特别是制冷设备内衬边角部位以及低温接触区域更容易遭受破坏，常常表现为多重银纹和开裂。

专利 CN102173159 公开了 ABS 层状复合板材作为制冷设备内胆，但层状复合结构制备过程较为复杂，而且 ABS 层状复合板材仍难以抵抗 HFO 发泡剂腐蚀。层状复合板材需要采用多层共挤方法制备，成型设备投入较大，成型工艺复杂。

发明内容

本发明旨在克服上述现有技术的缺陷，提供一种由改性芳香族乙烯基树脂制成的内衬板材，所述内衬板材克服了 ABS 内衬板材与 HFO 发泡隔热层难以兼容的难题，有效耐 HFO 发泡剂腐蚀，在高低温循环变化下，不会发生开裂。

说明书

本发明的另一目的在于提供一种包含由改性芳香族乙烯基树脂制成的内衬板材的制冷设备环保节能结构层。

本发明的另一目的在于提供所述制冷设备环保节能结构层在制备冰箱、冰柜和酒柜中的应用。

5 本发明的上述发明目的通过以下方案予以实现。

有机硅类聚合物在制备制冷设备内衬板材中的应用，所述有机硅类聚合物与 ABS 共混制备成改性芳香族乙烯基树脂再制备成制冷设备内衬板材；所述改性芳香族乙烯基树脂中，相对于有机硅类聚合物与 ABS 的总量，有机硅类聚合物的重量含量为 20~95%；所述有机硅类聚合物为有机硅增韧的乙烯基氰-芳香族乙烯聚合物。

10 发明人发现，采用有机硅类聚合物替代部分 ABS 树脂，可极大的提升材料的耐高低温、抗老化与耐化学腐蚀性能。当所述改性芳香族乙烯基树脂中，有机硅类聚合物的重量含量为 20~95%时，内衬板材不会产生开裂现象。

优选地，所述有机硅增韧的乙烯基氰-芳香族乙烯聚合物的重量含量为 30~95%。发明人发现，当有机硅增韧的乙烯基氰-芳香族乙烯聚合物的用量在此范围内时，可进一步使内衬板
15 材平整光滑。

有机硅类聚合物的含量过高时，会给改性芳香族乙烯基树脂的成型性能带来负面影响，板材难以加工吸塑成型。考虑成型加工性能，本发明有机硅类聚合物含量可进一步优选为 30~60%。有机硅类聚合物的含量过高时，成本也会显著上升。综合性能和成本的优势，本发明有机硅类聚合物聚合物的用量进一步优选为 30~40%。

20 优选地，所述改性芳香族乙烯基树脂中，ABS 的重量含量至少为 5%。

所述改性芳香族乙烯基树脂中，还可以含有适量的助剂，所述助剂可以是润滑剂、抗氧化剂等本领域常用的助剂。

所述有机硅增韧的乙烯基氰-芳香族乙烯聚合物为核壳型结构聚合物，核由有机硅和丙烯酸酯组成，壳由乙烯基氰-芳香族乙烯组成，所述乙烯基氰为丙烯腈或甲基丙烯腈，所述芳香
25 族乙烯为苯乙烯、 α -甲基苯乙烯或乙烯基甲苯。

一种制冷设备环保节能结构层，包括由 HFO 发泡硬质聚氨酯泡沫层与由所述改性芳香族乙烯基树脂制成的内衬板材。

说明书

所述 HFO 发泡硬质聚氨酯泡沫层可以沿用已知技术的 HFO 发泡硬质聚氨酯泡沫层。通常地，这种 HFO 发泡硬质聚氨酯泡沫层由多元醇、含 HFO 的发泡剂、催化剂和异氰酸酯反应制成。

优选地，所述含 HFO 的发泡剂为 HFO 类发泡剂构成的单一发泡剂或由 HFO 类发泡剂与其他非 HFO 类发泡剂组成的混合发泡剂。

作为一种可选方案，所述 HFO 类发泡剂为反式 1-氯-3,3,3-三氟丙烯（HFO-1233zd）、六氟丁烯（HFO-1336mmz）的至少一种。

作为一种可选方案，所述混合发泡剂为 HFO 类发泡剂与烷烃和/或 HFC 类发泡剂组成的混合物。

10 更优选地，所述烷烃为戊烷，所述戊烷为选自环戊烷、异戊烷和正戊烷的至少一种。

更优选地，所述 HFC 类发泡剂为 HFC-245、HFC-365mfc、HFC-134a 的至少一种。

本发明所述的内衬板材的成型工艺可以依照现有的 ABS 内衬板材的成型工艺进行。

所述制冷设备环保节能结构层在制备冰箱、冰柜和酒柜中的应用。

与现有技术相比，本发明具有如下有益效果：

15 本发明采用改性芳香族乙烯基树脂替代部分 ABS 树脂，显著提高了内衬板材的耐化学腐蚀性，解决了现今制冷设备 ABS 内衬板材不能使用 HFO 发泡剂的问题，使用改性芳香族乙烯基树脂提高了制冷设备环保节能性能；本发明内衬板材的成型工艺与目前常用 ABS 内衬板材一致，保留了良好的成型性，可使制冷设备的结构设计更为多样化和品味更加高端化。

具体实施方式

20 下面结合具体实施例对本发明进行进一步说明，但实施例并不对本发明做任何形式的限定。除非另有说明，本发明实施例采用的原料试剂为常规市购的原料试剂。

以下实施例的份数均按重量份计。

硬质聚氨酯泡沫的制备方法参考现有技术。

为简化表述，以下实施例和对比例将有机硅增韧的乙烯基氧-芳香族乙烯聚合物简称为有机硅类聚合物。

实施例 1

S1. 将 90 份聚醚多元醇 H815、3 份催化剂 PC-5、18 份 HFO-1233zd、14 份环戊烷、0.7 份甲

说明书

季铵盐、2.5 份硅类泡沫稳定剂 B8445、1.5 份水和 108 份异氰酸酯 M20S 进行反应，制备硬质聚氨酯泡沫。

S2. 将 70 份 ABS、30 份有机硅类聚合物 METABLEN SRK-200A、1 份抗氧剂 1010 和 0.5 份润滑剂 EBS 共混，吸塑成型机吸塑成型，加工制备改性芳香族乙烯基树脂内衬板材。

- 5 将上述硬质聚氨酯泡沫层与上述改性芳香族乙烯基树脂内衬板材复合成制冷设备环保节能结构层。

实施例 2

- S1. 将 80 份聚醚多元醇 GR-635C、2.5 份催化剂 PC-5、18 份 HFO-1233zd、6 份 HFC-134a、8 份 HFC-365mfc、0.5 份甲季铵盐、2.0 份硅类泡沫稳定剂 AK8809、1 份水和 138 份异氰酸酯 PAPI27 进行反应，制备硬质聚氨酯泡沫。
- 10

S2. 将 60 份 ABS、40 份有机硅类聚合物 SX-006、1 份抗氧剂 1076 和 0.5 份润滑剂硬脂酸钙共混，吸塑成型机吸塑成型，加工制备改性芳香族乙烯基树脂内衬板材。

将上述硬质聚氨酯泡沫层与上述改性芳香族乙烯基树脂内衬板材复合成制冷设备环保节能结构层。

15 实施例 3

S1. 将 88 份聚醚多元醇 H815、3 份催化剂 PC-5、13 份 HFO-1336mmz、8 份环戊烷、3 份 HFC-134a、10 份 HFC-365mfc、0.7 份甲季铵盐、2.0 份泡沫稳定剂 L-6952、1.5 份水和 108 份异氰酸酯 PM-200 进行反应，制备硬质聚氨酯泡沫。

- S2. 将 40 份 ABS、60 份有机硅类聚合物 METABLEN SRK-200A、1.0 份抗氧剂 1010 和 1.5 份润滑剂 EBS 共混，吸塑成型机吸塑成型，加工制备改性芳香族乙烯基树脂内衬板材。
- 20

将上述硬质聚氨酯泡沫层与上述改性芳香族乙烯基树脂内衬板材复合成制冷设备环保节能结构层。

实施例 4

- S1. 将 70 份聚醚多元醇 GR-635C、1.5 份催化剂 PC-5、26 份 HFO-1233zd、0.7 份甲季铵盐、2.0 份硅类泡沫稳定剂 B8445、1 份水和 148 份异氰酸酯 M20S 进行反应，制备硬质聚氨酯泡沫。
- 25

S2. 将 50 份 ABS、50 份有机硅类聚合物 SX-006、1.5 份抗氧剂 1076 和 1 份润滑剂硬脂酸钙

说明书

共混，吸塑成型机吸塑成型，加工制备改性芳香族乙烯基树脂内衬板材。

将上述硬质聚氨酯泡沫层与上述改性芳香族乙烯基树脂内衬板材复合成制冷设备环保节能结构层。

实施例 5

5 S1. 将 80 份聚醚多元醇 H815、1.3 份催化剂 PC-5、30 份 HFO-1233zd、0.7 份甲季铵盐、1.8 份硅类泡沫稳定剂 AK8809、1 份水和 148 份异氰酸酯 PAPI27 进行反应，制备硬质聚氨酯泡沫。

S2. 将 15 份 ABS、85 份有机硅类聚合物 METABLEN SRK-200A、1.0 份抗氧剂 1010 和 0.5 份润滑剂硬脂酸钙共混，吸塑成型机吸塑成型，加工制备改性芳香族乙烯基树脂内衬板材。

10 将上述硬质聚氨酯泡沫层与上述改性芳香族乙烯基树脂内衬板材复合成制冷设备环保节能结构层。

实施例 6

S1. 将 80 份聚醚多元醇 GR-635C、1.3 份催化剂 PC-5、30 份 HFO-1233zd、0.7 份甲季铵盐、1.8 份硅类泡沫稳定剂 L-6952、1 份水和 148 份异氰酸酯 PM-200 进行反应，制备硬质聚氨酯
15 泡沫。

S2. 将 5 份 ABS、95 份有机硅类聚合物 SX-006、1.0 份抗氧剂 1076 和 0.5 份润滑剂 EBS 共混，吸塑成型机吸塑成型，加工制备改性芳香族乙烯基树脂内衬板材。

将上述硬质聚氨酯泡沫层与上述改性芳香族乙烯基树脂内衬板材复合成制冷设备环保节能结构层。

20 实施例 7

S1. 将 90 份聚醚多元醇 H815、3 份催化剂 PC-5、18 份 HFO-1233zd、14 份环戊烷、0.7 份甲季铵盐、2.5 份硅类泡沫稳定剂 B8445、1.5 份水和 108 份异氰酸酯 M20S 进行反应，制备硬质聚氨酯泡沫。

S2. 将 80 份 ABS、20 份有机硅类聚合物 METABLEN SRK-200A、1 份抗氧剂 1010 和 0.5 份
25 润滑剂 EBS 共混，吸塑成型机吸塑成型，加工制备改性芳香族乙烯基树脂内衬板材。

将上述硬质聚氨酯泡沫层与上述改性芳香族乙烯基树脂内衬板材复合成制冷设备环保节能结构层。

说明书

对比例 1

S1. 将 90 份聚醚多元醇 H815、3 份催化剂 PC-5、18 份 HFO-1233zd、14 份环戊烷、0.7 份甲季铵盐、2.5 份硅类泡沫稳定剂 B8445、1.5 份水和 108 份异氰酸酯 M20S 进行反应，制备硬质聚氨酯泡沫。

5 S2. 将 100 份 ABS、1 份抗氧剂 1010 和 0.5 份润滑剂 EBS 共混，吸塑成型机吸塑成型，加工制备改性芳香族乙烯基树脂内衬板材。

将上述硬质聚氨酯泡沫层与上述改性芳香族乙烯基树脂内衬板材复合成制冷设备环保节能结构层。

对比例 2

10 S1. 将 90 份聚醚多元醇 H815、3 份催化剂 PC-5、18 份 HFO-1233zd、14 份环戊烷、0.7 份甲季铵盐、2.5 份硅类泡沫稳定剂 B8445、1.5 份水和 108 份异氰酸酯 M20S 进行反应，制备硬质聚氨酯泡沫。

S2. 将 85 份 ABS、15 份有机硅类聚合物 METABLEN SRK-200A、1 份抗氧剂 1010 和 0.5 份润滑剂 EBS 共混，吸塑成型机吸塑成型，加工制备改性芳香族乙烯基树脂内衬板材。

15 将上述硬质聚氨酯泡沫层与上述改性芳香族乙烯基树脂内衬板材复合成制冷设备环保节能结构层。

对上述实施例 1~7 和对比例 1、2 的组装制冷设备环保节能结构层进行高低温交替 5 个循环测试（-40℃~70℃，12h），观察结构层内衬板材表面是否出现裂纹（目测）及是否光滑平整（指触及目测），其检测结果见表 1。

20 表 1 实施例和对比例内衬板材检测结果

	检测结果
实施例 1	无明显开裂，光滑平整
实施例 2	无明显开裂，光滑平整
实施例 3	无明显开裂，光滑平整
实施例 4	无明显开裂，光滑平整
实施例 5	无明显开裂，光滑平整
实施例 6	无明显开裂，光滑平整
实施例 7	无明显开裂，表面略微粗糙
对比例 1	开裂
对比例 2	开裂

说明书

- 根据实施例和对比例的内衬板材检测结果可知，当所述改性芳香族乙烯基树脂中，有机硅增韧的乙烯基氰-芳香族乙烯聚合物的重量含量为 20~95%时，所制备的内衬板材耐高低温性好，不容易出现裂纹；当有机硅增韧的乙烯基氰-芳香族乙烯聚合物的重量含量为 30~95%时，内衬板材的表面光滑平整；不使用有机硅增韧的乙烯基氰-芳香族乙烯聚合物或使用的有机硅增韧的乙烯基氰-芳香族乙烯聚合物的量不够时，均达不到对制冷设备内衬板材的要求。
- 5

权 利 要 求 书

1. 有机硅类聚合物在制备制冷设备内衬板材中的应用，其特征在于，所述有机硅类聚合物与 ABS 共混制备成改性芳香族乙烯基树脂再制备成制冷设备内衬板材；所述改性芳香族乙烯基树脂中，相对于有机硅类聚合物与 ABS 的总量，有机硅类聚合物的重量含量为 20~95%；所述有机硅类聚合物为有机硅增韧的乙烯基氰-芳香族乙烯聚合物。
- 5 2. 根据权利要求 1 所述应用，其特征在于，所述有机硅类聚合物为有机硅增韧的乙烯基氰-芳香族乙烯聚合物的重量含量为 30~95%。
3. 根据权利要求 1 所述应用，其特征在于，所述改性芳香族乙烯基树脂中，ABS 的重量含量至少为 5%。
4. 一种制冷设备环保节能结构层，其特征在于，包括 HFO 发泡硬质聚氨酯泡沫层与权利要
10 求 1 或 2 或 3 所述改性芳香族乙烯基树脂制成的内衬板材。
5. 根据权利要求 4 所述制冷设备环保节能结构层，其特征在于，所述 HFO 发泡硬质聚氨酯泡沫层由多元醇、含 HFO 的发泡剂、催化剂和异氰酸酯反应制成。
6. 根据权利要求 5 所述制冷设备环保节能结构层，其特征在于，所述含 HFO 的发泡剂为 HFO 类发泡剂构成的单一发泡剂或由 HFO 类发泡剂与其他非 HFO 类发泡剂组成的混合发泡剂。
- 15 7. 根据权利要求 6 所述制冷设备环保节能结构层，其特征在于，所述 HFO 类发泡剂为反式 1-氯-3,3,3-三氟丙烯、六氟丁烯的至少一种。
8. 根据权利要求 6 所述制冷设备环保节能结构层，其特征在于，所述混合发泡剂为 HFO 类发泡剂与烷烃和/或 HFC 类发泡剂组成的混合物。
9. 权利要求 4 至 8 任意一项权利要求所述制冷设备环保节能结构层在制备冰箱、冰柜和酒柜
20 中的应用。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2017/086251

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L 55/02 (2006.01) i; C08L 83/04 (2006.01) i; C08L 33/20 (2006.01) i; C08L 33/18 (2006.01) i; F25D 23/06 (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)

C08L, F25D

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, VEN, DWPI, CNKI: organosilicone, SAN, ABS, impact modifiers, rubber modifier, PU, HFO, siloxane, silicon, silicone, METABLEN SRK-200A, SX-006, styrene, acrylonitrile, butadiene, flexibilizer, elasticizer, rubber, impact, modifier, shell, core, polyurethane, hexafluoro butene, trifluoro propene, catalyzer, refrigeratory, refrigeration, electric appliance, foam

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 104530677 A (SOUTH CHINA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY), 22 April 2015 (22.04.2015), description, paragraph [0033], and embodiment 4	1-3
Y	CN 104530677 A (SOUTH CHINA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY), 22 April 2015 (22.04.2015), description, paragraph [0033], and embodiment 4	4-9
Y	WO 2015091021 A1 (EVONIK INDUSTRIES AG et al.), 25 June 2015 (25.06.2015), description, page 15, lines 7-25, and claims 1, 6 and 9-11	4-9
A	US 2012264871 A1 (CHEIL INDUSTRIES INC.), 18 October 2012 (18.10.2012), the whole document	1-9
A	CN 105419142 A (SHENZHEN HALCYON NEW MATERIALS CO., LTD.), 23 March 2016 (23.03.2016), the whole document	1-9
A	CN 101016401 A (ZHEJIANG UNIVERSITY), 15 August 2007 (15.08.2007), the whole document	1-9

☐ 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 08 August 2017 (08.08.2017)	Date of mailing of the international search report 30 August 2017 (30.08.2017)
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 WANG, Chenhong Telephone No.: (86-10) 62084566

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2017/086251

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 104530677 A	22 April 2015	CN 104530677 B	15 June 2016
WO 2015091021 A1	25 June 2015	KR 20160101963 A	26 August 2016
		US 2016311961 A1	27 October 2016
		DE 102013226575 A1	25 June 2015
		MX 2016008097 A	16 September 2016
		EP 3083786 A1	26 October 2016
		CN 105873993 A	17 August 2016
		JP 2017504678 A	09 February 2017
US 2012264871 A1	18 October 2012	CN 102725349 B	26 November 2014
		CN 102725349 A	10 October 2012
		EP 2520616 A4	30 March 2016
		WO 2011081278 A1	07 July 2011
		KR 101282707 B1	05 July 2013
		EP 2520616 A1	07 November 2012
		KR 20110078044 A	07 July 2011
		EP 2520616 B1	26 April 2017
CN 105419142 A	23 March 2016	None	
CN 101016401 A	15 August 2007	CN 101016401 B	26 May 2010

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2017/086251

A. 主题的分类 C08L 55/02(2006.01)i; C08L 83/04(2006.01)i; C08L 33/20(2006.01)i; C08L 33/18(2006.01)i; F25D 23/06(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) C08L, F25D 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, VEN, DWPI, CNKI:有机硅, 苯乙烯, 丙烯腈, SAN, ABS, 丁二烯, 冲击改性剂, 增韧剂, 抗冲改性剂, 橡胶改性剂, 壳, 核, 聚氨酯, PU, HFO, 三氟丙烯, 六氟丁烯, 催化剂, 冰箱, 制冷, 泡沫, 电器, siloxane, silicon, silicone, METABLEN SRK-200A, SX-006, styrene, acrylonitrile, butadiene, flexibilizer, elasticizer, rubber, impact, modifier, shell, core, polyurethane, hexafluoro butene, trifluoro propene, catalyzer, refrigeratory, refrigeration, electric appliance, foam																							
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>X</td> <td>CN 104530677 A (华南理工大学) 2015年 4月 22日 (2015 - 04 - 22) 说明书第[0033]段, 实施例4</td> <td>1-3</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 104530677 A (华南理工大学) 2015年 4月 22日 (2015 - 04 - 22) 说明书第[0033]段, 实施例4</td> <td>4-9</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>WO 2015091021 A1 (EVONIK INDUSTRIES AG等) 2015年 6月 25日 (2015 - 06 - 25) 说明书第15页第7-25行, 权利要求1、6、9-11</td> <td>4-9</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>US 2012264871 A1 (CHEIL INDUSTRIES INC) 2012年 10月 18日 (2012 - 10 - 18) 全文</td> <td>1-9</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 105419142 A (深圳华力兴新材料股份有限公司) 2016年 3月 23日 (2016 - 03 - 23) 全文</td> <td>1-9</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 101016401 A (浙江大学) 2007年 8月 15日 (2007 - 08 - 15) 全文</td> <td>1-9</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	X	CN 104530677 A (华南理工大学) 2015年 4月 22日 (2015 - 04 - 22) 说明书第[0033]段, 实施例4	1-3	Y	CN 104530677 A (华南理工大学) 2015年 4月 22日 (2015 - 04 - 22) 说明书第[0033]段, 实施例4	4-9	Y	WO 2015091021 A1 (EVONIK INDUSTRIES AG等) 2015年 6月 25日 (2015 - 06 - 25) 说明书第15页第7-25行, 权利要求1、6、9-11	4-9	A	US 2012264871 A1 (CHEIL INDUSTRIES INC) 2012年 10月 18日 (2012 - 10 - 18) 全文	1-9	A	CN 105419142 A (深圳华力兴新材料股份有限公司) 2016年 3月 23日 (2016 - 03 - 23) 全文	1-9	A	CN 101016401 A (浙江大学) 2007年 8月 15日 (2007 - 08 - 15) 全文	1-9
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																					
X	CN 104530677 A (华南理工大学) 2015年 4月 22日 (2015 - 04 - 22) 说明书第[0033]段, 实施例4	1-3																					
Y	CN 104530677 A (华南理工大学) 2015年 4月 22日 (2015 - 04 - 22) 说明书第[0033]段, 实施例4	4-9																					
Y	WO 2015091021 A1 (EVONIK INDUSTRIES AG等) 2015年 6月 25日 (2015 - 06 - 25) 说明书第15页第7-25行, 权利要求1、6、9-11	4-9																					
A	US 2012264871 A1 (CHEIL INDUSTRIES INC) 2012年 10月 18日 (2012 - 10 - 18) 全文	1-9																					
A	CN 105419142 A (深圳华力兴新材料股份有限公司) 2016年 3月 23日 (2016 - 03 - 23) 全文	1-9																					
A	CN 101016401 A (浙江大学) 2007年 8月 15日 (2007 - 08 - 15) 全文	1-9																					
☐ 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 2017年 8月 8日		国际检索报告邮寄日期 2017年 8月 30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 王趁红 电话号码 (86-10)62084566																					

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2017/086251

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	104530677	A	2015年 4月 22日	CN	104530677	B	2016年 6月 15日
WO	2015091021	A1	2015年 6月 25日	KR	20160101963	A	2016年 8月 26日
				US	2016311961	A1	2016年 10月 27日
				DE	102013226575	A1	2015年 6月 25日
				MX	2016008097	A	2016年 9月 16日
				EP	3083786	A1	2016年 10月 26日
				CN	105873993	A	2016年 8月 17日
				JP	2017504678	A	2017年 2月 9日
US	2012264871	A1	2012年 10月 18日	CN	102725349	B	2014年 11月 26日
				CN	102725349	A	2012年 10月 10日
				EP	2520616	A4	2016年 3月 30日
				WO	2011081278	A1	2011年 7月 7日
				KR	101282707	B1	2013年 7月 5日
				EP	2520616	A1	2012年 11月 7日
				KR	20110078044	A	2011年 7月 7日
				EP	2520616	B1	2017年 4月 26日
CN	105419142	A	2016年 3月 23日	无			
CN	101016401	A	2007年 8月 15日	CN	101016401	B	2010年 5月 26日

表 PCT/ISA/210 (同族专利附件) (2009年7月)