

(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
2012 年 12 月 27 日 (27.12.2012)

WIPO | PCT

(10) 国际公布号
WO 2012/174965 A1

- (51) 国际专利分类号:
C08F 255/02 (2006.01) B29C 47/92 (2006.01)
B29B 9/06 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2012/075794
- (22) 国际申请日: 2012 年 5 月 21 日 (21.05.2012)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201110170503.X 2011 年 6 月 22 日 (22.06.2011) CN
- (71) 申请人 (对除美国外的所有指定国): 华东理工大学
(EAST CHINA UNIVERSITY OF SCIENCE AND
TECHNOLOGY) [CN/CN]; 中国上海市徐汇区梅陇
路 130 号, Shanghai 200237 (CN)。
- (72) 发明人: 及
- (75) 发明人/申请人 (仅对美国): 辛忠 (XIN, Zhong)
[CN/CN]; 中国上海市徐汇区梅陇路 130 号, Shanghai
200237 (CN)。 周帅 (ZHOU, Shuai) [CN/CN]; 中国
上海市徐汇区梅陇路 130 号, Shanghai 200237
(CN)。
- (74) 代理人: 上海三和万国知识产权代理事务所
(SANHE INTERNATIONAL IP ATTORNEYS); 中国
上海市莘闵高新技术暨归国留学生科技园金
都路 4299 号 D 栋 578 号, Shanghai 201108 (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, QA, RO,
RS, RU, RW, 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, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

根据细则 4.17 的声明:

— 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: METHOD FOR PREPARING LONG CHAIN BRANCHED POLYPROPYLENE BASED ON MULTI-COPOLYMERIZATION GRAFTING REACTION

(54) 发明名称: 一种基于多元共聚接枝反应的长支链聚丙烯的制备方法

(57) Abstract: Disclosed is a method for preparing long chain branched polypropylene based on multi-copolymerization grafting reaction. A grafted monomer is a silicone oil compound with a bifunctional group or a C5-C10 monoolefinic or polyolefinic compound. The long chain branched polypropylene having high molecular weight, wide molecular weight distribution, high melt strength, and high impact-resistant strength is prepared in a reaction extruder through the copolymerization grafting reaction. The present invention provides a method for preparing the long chain branched polypropylene, and the method is of simple process, flexible operation and promising industrial application prospect. The long chain branched polypropylene material obtained by the present method is suitable for application fields such as foaming, thermoforming, film blowing and extrusion coating and the like.

(57) 摘要: 本发明公开了一种基于多元共聚接枝反应的长支链聚丙烯的制备方法。接枝单体为双功能基团硅油类化合物与 C5-C10 类单烯烃或多烯烃类化合物, 在反应挤出机中通过共聚接枝反应制备出具有高分子量、宽分子量分布、高熔体强度和高抗冲击强度的长支链聚丙烯。本发明提供了一种工艺简单、操作灵活、具有工业化实施前景的方法制备色泽良好的长支链高熔体强度聚丙烯; 本发明得到的长支链聚丙烯材料适用于发泡、热成型、薄膜吹塑及挤出涂覆等应用领域。

WO 2012/174965 A1

说明书

一种基于多元共聚接枝反应的长支链聚丙烯的制备方法

【技术领域】

本发明涉及聚丙烯技术领域，具体地说，是一种基于多元共聚接枝反应的长支链聚丙烯的制备方法。

【背景技术】

PP 是目前世界上应用最为广泛，产量增长最快的树脂之一。与其他热塑性树脂相比，PP 具有低密度、高熔点、来源广、价格低以及机械性能优越、化学稳定性好等特点，已经成为包装、轻工、建筑、电子、电器和汽车等行业不可缺少的基本原料。普通商品 PP，无论是 Ziegler-Natta 还是茂金属催化剂催化生产的聚丙烯，均为线性结构的聚丙烯 (linear PP, LPP)，其分子量分布相对较窄，导致聚丙烯的软化点与熔点较接近，熔程较短。这在热成型加工中表现为当温度高于熔点后，熔体粘度急剧下降，熔融态下拉伸时不能出现应变硬化现象，进而导致聚合物的抗熔垂性能差，热成型制品壁厚不均，挤出涂覆、压延时边缘卷曲、收缩，以及挤出发泡时泡孔塌陷等问题。这一缺点极大地限制了普通聚丙烯在热成型加工、发泡、挤出涂覆、吹塑等方面的应用。因此，许多国家近年来在开发高熔体强度聚丙烯 (HMSPP) 进行了深入研究，取得了突破进展，扩大了 PP 的应用领域，使其附加值提高。

开发 HMSPP 的只有方法有：反应器改性法、共混改性法和后反应器改

性法。其目的是通过各种途径来提高其分子量、加宽其分子量分布或者引入长支链结构。反应器改性法是在丙烯聚合过程中或者聚合后期进行接枝反应，直接合成含有长支链的聚丙烯，该方法制备难度大，且投资大，目前比利时等国家拥有该类技术。共混改性法是进行物理改性增大 PP 的相对分子量分布，如与聚乙烯及弹性体等共混，此法虽提高了 PP 的熔体强度，但其耐热性及易降解性也显著降低；后反应器改性法是直接对现有商品化 PP 通过电子辐射或者熔融接枝的方法进行可控接枝或部分交联，该类方法投资少、生产工艺相对简单，同时又能保持聚丙烯本身的各种性能。

目前，已有好几种商业化 HMS PP，其中的大部分是通过电子辐射的方法得到的。通过电子辐射的方法，一些国际知名厂商已经相继研发出可用于发泡、热成型和挤出涂敷等领域的高熔体强度聚丙烯，如 Basell 的 Profax® 和 Borealis 的 Daploy® 型号。虽然目前在工业生产中，电子辐射的方法比较普遍，然而电子辐射法受限于辐射深度，且需要惰性气体的保护，同时所需的设备投资大从而所制备的产品价格昂贵，限制了此法的应用；而且，由电子辐射引入的支链结构只是存在于半结晶 PP 的非晶相区域，这就大大限制了支化链的数目。于是人们热衷于采用反应挤出的方法开发。

但目前，采用反应挤出方法制备 HMSPP 已实现工业化生产的报道很少。只有北欧化工 (Borealis) 公司曾报道用过氧化物和单体一起处理树脂，在特殊的挤出机中进行接枝反应，制备了高熔体强度聚丙烯。但文献报道却很多，现有的文献报道采用的多官能团接枝单体主要是小分子单体，如丙烯酸脂类 [Tian, J., W. Yu, and C. Zhou, *The preparation and rheology characterization of long chain branching polypropylene*. *Polymer*, 2006.

47(23): p. 7962-7969]、马来酸酐及其类似物[Li, Y., X.M. Xie, and B.H. Guo, *Study on styrene-assisted melt free-radical grafting of maleic anhydride onto polypropylene. Polymer*, 2001. 42(8): p. 3419-3425]、乙烯基硅氧烷类[Beltraán, M. and C. Mijangos, *Silane grafting and moisture crosslinking of polypropylene. Polymer Engineering & Science*, 2000. 40(7): p. 1534-1541]和苯乙烯及其类似物[Zhang, Z., et al., *A new grafting monomer for synthesizing long chain branched polypropylene through melt radical reaction. Polymer*, 2011]。采用小分子多官能团单体存在产物支化与分子量分布不均一的特点。还有些研究者利用功能化 PP 和多官能团大分子化合物制备了 LCB-PP，例如，Li [Li, S., et al., *The melt grafting preparation and rheological characterization of long chain branching polypropylene. Polymer*, 2009. 50(25): p. 6121-6128]等采用反应挤出法以甲基丙烯酸缩水甘油酯（GMA）为接枝单体先制备 GMA 接枝聚丙烯（PP-g-GMA），之后将其与带有氨基的多官能团扩链剂再次采用反应挤出通过官能团之间的反应来制备 LCB-PP。此类方法不仅需要二次高温反应挤出过程加大了对聚丙烯降解的控制，同时由于氨基的存在会使产品的颜色变黄。到目前为止，还没有关于采用一次反应挤出直接将长链大分子单体接枝到聚丙烯骨架上来制备 LCB-PP 的报道。

【发明内容】

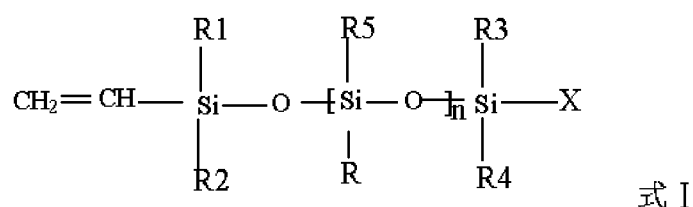
本发明的目的在于克服现有技术的不足，提供一种基于多元共聚接枝反应的长支链聚丙烯的制备方法。

本发明的目的是通过以下技术方案来实现的：

一种基于多元共聚接枝反应的长支链聚丙烯,其原料组成的重量份数为,聚丙烯 100 份,引发剂 0.01~1 份,第一接枝单体 0.1~5 份,以及第二接枝单体 0.1~5 份。

所述的引发剂选自过氧化物类、偶氮类自由基引发剂或其组合;具体为氧化苯甲酰、过氧化二异丙苯、过氧化二叔丁基、偶氮二异丁腈或其组合;

所述的第一接枝单体选自乙烯基硅油,乙烯基硅油类化合物为室温下保持液体状态的线型聚硅氧烷产品,结构式如式 I 所示:式中, R1~R5 为烷基、芳基; R 为烷基、芳基、氢、碳官能基及聚醚链等; X 为烷基、芳基、烷烯基、氨基、氢、羟基、烷氧基、乙酰氧基、氯、碳官能基及聚醚链等; n, m=0、1、2、3..., 其中 n 值大小根据实验要求的乙烯基含量而进行选择,所有类型乙烯基硅油的乙烯基质量百分比都为 0.01~15wt%;



所述的第二接枝单体为 C5~C10 类单烯烃或多烯烃类化合物,如丁二烯、间戊二烯、异戊二烯、环戊二烯、双环戊二烯、降冰片烯酸酐、1,3-己二烯、2,4-己二烯、4-甲基-1,3 戊二烯、1,4-戊二烯、1,4-己二烯、苯乙烯、和 1,4-庚二烯、辛乙烯、壬乙烯、癸乙烯等中的一种或几种。

一种基于多元共聚接枝反应的长支链聚丙烯的制备方法,将聚丙烯、引发剂、第一接枝单体、第二接枝单体干混或溶剂混合均匀后喂入双螺杆挤出机,在控制温度、螺杆转速和喂料速率的条件下,进行熔融反应挤出

并造粒，制备成具有高熔体强度的长支链聚丙烯；或者将聚丙烯、引发剂干混或溶剂混合后从喂料口加入，而第一接枝单体和第二接枝单体分布从挤出机的其他进料口连续进料，进行熔融反应挤出并造粒，制备出具有高熔体强度的长支链聚丙烯；

其中，所述的双螺杆挤出机的长径比为 15~100 的范围内，转速为 60~600rpm，可控温度为 50~400℃之间。挤出机第二加热段和第四加热段配有侧向液体喂料装置，其液体进料可以精确到 0.1%。另外，在挤出机末端加热段靠出口位置带有冷凝回收装置的真空排气系统，可以收集反应挤出过程中释放的小分子物质，便于反应过程中物料成分分析。

所述的双螺杆挤出机的长径比范围为 32~50。

所述的挤出机的各段温度控制在 140~250℃之间，其中进料段的温度低于其它各段的温度。

与现有技术相比，本发明的积极效果是：

本发明通过控制聚丙烯、引发剂、接枝单体的比例、停留时间和反应温度，并利用第二接枝单体控制接枝改性过程中聚丙烯的降解，从而获得性能良好的含有长支链无凝胶的具有高熔体强度的长支链聚丙烯。该产品在色泽、力学性能及加工性能等诸多方面均体现了其优越性，适用于发泡、热成型、薄膜吹塑及挤出涂覆等应用领域，而且制备方法简单，操作容易，便于控制，具有工业化实施的前景，易于推广应用。

【具体实施方式】

以下提供本发明一种基于多元共聚接枝反应的长支链聚丙烯的制备

方法的具体实施方式。

实施例 1

原材料组分（按重量份数）：均聚聚丙烯 100 份，九江石化公司生产，牌号 T30S；引发剂为过氧化苯甲酰 0.8 份；第一接枝单体为取代羟基乙烯基硅油 2 份；第二接枝单体为环戊二烯 2 份；

双螺杆挤出机结构及功能：所采用的挤出机为同向啮合双螺杆挤出机，螺杆直径为 30mm，长径比为 40，采用七段加热控温，在挤出机的第六段进行真空排气。

长支链聚丙烯的制备：将上述所有组分用高速混合机混合均匀，然后加入双螺杆挤出机中进行反应挤出造粒即制得本发明产品。控制螺杆转速为 150rpm，挤出机各段加热温度为：165℃，170℃，180℃，185℃，190℃，200℃，200℃。

实施例 2

原材料组分（按重量份数）：均聚聚丙烯 100 份，九江石化公司生产，牌号 T30S；引发剂为过氧化苯甲酰 0.8 份；第一接枝单体为取代甲基乙烯基硅油 2 份；第二接枝单体为环戊二烯 2 份；

其操作步骤及实施方法均同实施例 1。

实施例 3

原材料组分（按重量份数）：均聚聚丙烯 100 份，九江石化公司生产，牌号 T30S；引发剂为过氧化苯甲酰 0.8 份；第一接枝单体为取代氨基乙

烯基硅油 2 份；第二接枝单体为环戊二烯 2 份；

其操作步骤及实施方法均同实施例 1。

实施例 4

原材料组分（按重量份数）：均聚聚丙烯 100 份，九江石化公司生产，牌号 T30S；引发剂为过氧化苯甲酰 0.8 份；第一接枝单体为取代乙酰氧基乙烯基硅油 2 份；第二接枝单体为环戊二烯 2 份；

其操作步骤及实施方法均同实施例 1。

实施例 5

原材料组分（按重量份数）：均聚聚丙烯 100 份，九江石化公司生产，牌号 T30S；引发剂为过氧化苯甲酰 0.8 份；第一接枝单体为取代氯乙烯基硅油 2 份；第二接枝单体为环戊二烯 2 份；

其操作步骤及实施方法均同实施例 1。

实施例 6

原材料组分（按重量份数）：均聚聚丙烯 100 份，九江石化公司生产，牌号 T30S；引发剂为过氧化二异丙苯 0.5 份；第一接枝单体为取代苯基乙烯基硅油 0.5 份；第二接枝单体为降冰片烯二酸酐 0.5 份；

其操作步骤及实施方法均同实施例 1。

实施例 7

原材料组分（按重量份数）：均聚聚丙烯 100 份，九江石化公司生产，

牌号 T30S；引发剂为过氧化二叔丁基 0.5 份和偶氮二异丁腈 0.5 份；第一接枝单体取代苯基乙烯基硅油 1 份和取代羟基乙烯基硅油 1 份；第二接枝单体为和苯乙烯 0.5 份；

其操作步骤及实施方法均同实施例 1。

对比实施例 1

原料组分只含有均聚聚丙烯 100 份，制备过程与实施例 1 相同。

对比实施例 2

除不含组分第一接枝单体外，其它组分与制备过程与实施例 1 相同。

对比实施例 3

除不含组分第二接枝单体外，其它组分与制备过程与实施例 1 相同。

对比实施例 4

除不含组分引发剂外，其它组分与制备过程与实施例 1 相同。

由各实施例获得的材料性能见表 1。

表 1 实施例制备的长支链聚丙烯的性能

序号	弯曲模量 (Mpa)	拉伸强度 (Mpa)	冲击强度 (J·m ⁻¹)	结晶温度 (°C)	熔体强度 (cN)	M_w (Kg/mol)	M_w/M_n
实施例 1	1282	35	156	128.1	29.2	384	7.1
实施例 2	1296	35	141	126.2	28.1	379	6.9
实施例 3	1267	36	157	126.8	26.9	368	6.6
实施例 4	1296	36	158	127.1	27.3	372	6.8
实施例 5	1264	34	148	128.4	26.8	367	6.5
实施例 6	1278	37	146	124.7	29.1	383	7.0
实施例 7	1289	33	152	125.6	26.5	365	6.4
Profax-814	1215	33	128	127.8	25.9	359	6.3
对比实施例 1	916	29	29	114.1	2.2	225	4.4
对比实施例 2	1178	37	66	127.4	17.1	306	5.4
对比实施例 3	1128	30	55	120.6	3.6	240	7.1
对比实施例 4	958	28	55	114.3	2.5	225	4.5

在表 1 的数据中，力学性能按照 ASTM 的相应标准测定；结晶温度通过差示扫描量热仪进行测试，测定时采用 20°C/min 的升降温速率；熔体强度以 Rhedtens71.97(德国, Gottfert)熔体强度测试仪测定，滚轮转动加速度为 6mm/s²；样品的数均分子量 M_n ，重均分子量 M_w 以及分子量分布 MWD (M_w/M_n) 用美国 Waters 公司 150C 型凝胶渗透色谱仪进行测定。测定条件温度为 150°C，用三氯苯作为载体溶剂。表 1 中的 Profax-814 样品是 Basell 公司的高熔体强度聚丙烯产品。可见，以本发明方法得到的高熔体强度聚丙烯，无论是熔体强度还是力学性能，都与 Basell 公司的同类产品的性能相当。

本发明克服现有技术中存在的缺点，提供一种工艺简单、操作灵活、具有工业化实施前景的一步硅烷法制备无凝胶的、色泽良好、含长支链的高熔体强度聚丙烯的方法。本发明得到的长支链聚丙烯材料适用于发泡、热成型、薄膜吹塑及挤出涂覆等应用领域。

权 利 要 求 书

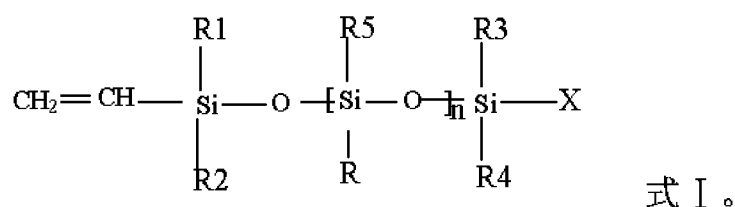
1. 一种基于多元共聚接枝反应的长支链聚丙烯，其特征在于，原料组成的重量份数为，聚丙烯 100 份，引发剂 0.01~1 份，第一接枝单体 0.1~5 份，以及第二接枝单体 0.1~5 份。

2. 如权利要求 1 所述的一种基于多元共聚接枝反应的长支链聚丙烯，其特征在于，所述的引发剂选自过氧化物、偶氮类自由基引发剂或其组合。

3. 如权利要求 2 所述的一种基于多元共聚接枝反应的长支链聚丙烯，其特征在于，所述的引发剂具体为氧化苯甲酰、过氧化二异丙苯、过氧化二叔丁基、偶氮二异丁腈或其组合。

4. 如权利要求 1 所述的一种基于多元共聚接枝反应的长支链聚丙烯，其特征在于，所述的第一接枝单体选自乙烯基硅油。

5. 如权利要求 4 所述的一种基于多元共聚接枝反应的长支链聚丙烯，其特征在于，所述的乙烯基硅油化合物为室温下保持液体状态的线型聚硅氧烷产品，结构式如式 I 所示：式中，R1~R5 为烷基、芳基；R 为烷基、芳基、氢、碳官能基及聚醚链；X 为烷基、芳基、烷烯基、氨基、氢、羟基、烷氧基、乙酰氧基、氯、碳官能基及聚醚链；n, m=0、1、2、3...，其中 n 值大小根据实验要求的乙烯基含量而进行选择，所有类型乙烯基硅油的乙烯基质量含量都为 0.01~15wt%；



6. 如权利要求 1 所述的一种基于多元共聚接枝反应的长支链聚丙烯，

其特征在于，所述的第二接枝单体为 C5~C10 单烯烃或多烯烃化合物。

7. 一种基于多元共聚接枝反应的长支链聚丙烯的制备方法，其特征在于，将聚丙烯、引发剂、第一接枝单体、第二接枝单体干混或溶剂混合均匀后喂入双螺杆挤出机，在控制温度、螺杆转速和喂料速率的条件下，进行熔融反应挤出并造粒，制备成高熔体强度聚丙烯；或者将聚丙烯、引发剂干混或溶剂混合后从喂料口加入，而第一接枝单体和第二接枝单体分别从挤出机的其他进料口连续进料，进行熔融反应挤出并造粒，制备出长支链聚丙烯。

8. 如权利要求 7 所述的一种基于多元共聚接枝反应的长支链聚丙烯的制备方法，其特征在于，所述的双螺杆挤出机的长径比为 15~100 的范围内，转速为 60~600rpm，可控温度为 50~400℃之间。

9. 如权利要求 7 所述的一种基于多元共聚接枝反应的长支链聚丙烯的制备方法，其特征在于，所述的双螺杆挤出机的长径比范围为 32~50。

10. 如权利要求 7 所述的一种基于多元共聚接枝反应的长支链聚丙烯的制备方法，其特征在于，所述的挤出机的各段温度控制在 140~250℃之间，其中进料段的温度低于其它各段的温度。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/2012/075794

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

See the 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: C08F 255/-, B29B 9/-, B29C 47/-

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

CNABS, CNKL, CJFD, DWPI, SIPOABS: polypropylene, high melt strength, long chain branch+, graft+, vinyl silicone oil, vinyl siloxane, vinyl polysiloxane, monomer

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN102408521A(CHINA PETROCHEMICAL CO LTD) 11 Apr. 2012 (11.04.2012) See claims 1-7	1-3,7-10
PX	CN102329405A(UNIV EAST CHINA SCI&TECHNOLOGY) 25 Jan. 2012 (25.01.2012) See claims 1-10	1-10
X	CN101768242A (CHANGCHUN APPLIED CHEM INST CHINESE ACAD) 07 Jul. 2010 (07.07.2010) See claims 1-2, examples	1-3, 6-10
X	LI Yan et al, Preparation of Long Chain Branched PP via Multi-monomer Melt Grafting in the Presence of Bi-functional Monomer 1,6-Hexanediol Diacrylate, ACTA POLYMERICA SINICA, May, 2011, issue 5, page 481-487. See table 1	1-3, 6

☒ 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 27 Jul. 2012 (27.07.2012)	Date of mailing of the international search report 09 Aug.2012(09.08.2012)
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 LI, Chen Telephone No. (86-10) 62084450

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/2012/075794

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	Ying LI et al, Study on Styrene-assisted Melt Free-radical Grafting of Maleic Anhydride onto Polypropylene. Polymer, 2001, Vol 42, page 3419-3425. See experimental part and results and discussion part.	1-3, 6
X	CN101418064A (UNIV EAST CHINA SCI&TECHNOLOGY) 29 Apr. 2009 (29.04.2009) See claims 1-6, examples.	1-3, 6-10

International application No.
PCT/2012/075794

Form PCT/ISA /210 (patent family annex) (July 2009)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/2012/075794

Continuation of the second sheet:

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F 255/02 (2006.01) i

B29B 9/06 (2006.01) i

B29C 47/92 (2006.01) i

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

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: C08F 255/-, B29B 9/-, B29C 47/-

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, CNKI, CJFD, DWPI, SIPOABS: 聚丙烯, PP, HMSPP, 高熔体强度, 长支链, 多组分, 双组分, 单体, polypropylene, high melt strength, long chain branch+, graft+, vinyl silicone oil, vinyl siloxane, vinylsiloxane, vinyl polysiloxane, monomer

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	CN102408521A (中国石油化工股份有限公司等) 11. 4 月 2012 (11.04.2012) 参见权利要求 1-7	1-3,7-10
PX	CN102329405A (华东理工大学) 25. 1 月 2012 (25.01.2012) 参见权利要求 1-10	1-10
X	CN101768242A (中国科学院长春应用化学研究所) 07. 7 月 2010 (07.07.2010) 参见权利要求 1-2, 实施例	1-3,6-10
X	李岩等, 1,6-己二醇二丙烯酸酯和苯乙烯多单体熔融接枝制备长支链聚丙烯研究, 高分子学报, 2011 年 5 月, 第 5 期, 第 481-487 页, 参见表 1	1-3,6
X	YING LI 等, Study on styrene-assisted melt free-radical grafting of maleic anhydride onto polypropylene. Polymer. 2001 年, 第 42 卷, 第 3419-3425 页. 参见实验部分以及结果与讨论部分	1-3,6

☒ 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

27. 7 月 2012 (27.07.2012)

国际检索报告邮寄日期

09.8 月 2012 (09.08.2012)

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

李晨

电话号码: (86-10) 62084450

C(续). 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	CN101418064A (华东理工大学) 29. 4 月 2009 (29.04.2009) 参见权利要求 1-6, 实施例	1-3,6-10

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2012/075794

检索报告中引用的 专利文件	公布日期	同族专利	公布日期
CN102408521A	11.04.2012	无	
CN102329405A	25.01.2012	无	
CN101768242A	07.07.2010	CN101768242B	31.08.2011
CN101418064A	29.04.2009	CN101418064B	15.09.2010

续第 2 页

A. 主题的分类

C08F 255/02 (2006.01) i

B29B 9/06 (2006.01) i

B29C 47/92 (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