

(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
2006年4月20日 (20.04.2006)

PCT

(10) 国际公布号
WO 2006/039860 A1

(51) 国际专利分类号:

C08F 2/24 (2006.01) C08F 236/10 (2006.01)
C08F 2/26 (2006.01) C08F 236/12 (2006.01)
C08F 36/04 (2006.01) C08F 279/00 (2006.01)
C08F 36/06 (2006.01) C08F 279/02 (2006.01)
C08F 236/04 (2006.01) C08F 279/04 (2006.01)
C08F 236/06 (2006.01) C08F 279/06 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2005/001657

(22) 国际申请日: 2005年10月9日 (09.10.2005)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:

200410080805.8
2004年10月12日 (12.10.2004) CN
200410080804.3
2004年10月12日 (12.10.2004) CN

(71) 申请人 (对除美国外的所有指定国): 中国石油天然气集团公司(CHINA NATIONAL PETROLEUM CORPORATION) [CN/CN]; 中国北京市西城区六铺炕6号, Beijing 100724 (CN)。中国石油大庆石油化工总厂(CHINA NATIONAL PETROLEUM CORPORATION DAQING PETRO-CHEMICAL COMPLEX) [CN/CN]; 中国黑龙江省大庆市龙凤区卧里屯, Heilongjiang 163714 (CN)。

(72) 发明人: 及

(75) 发明人/申请人 (仅对美国): 黄立本(HUANG, Liben) [CN/CN]; 中国黑龙江省大庆市龙凤区卧里屯, Heilongjiang 163714 (CN)。万志强(WAN, Zhiqiang) [CN/CN]; 中国黑龙江省大庆市龙凤区

卧里屯, Heilongjiang 163714 (CN)。李义章(LI, Yizhang) [CN/CN]; 中国黑龙江省大庆市龙凤区卧里屯, Heilongjiang 163714 (CN)。周健(ZHOU, Jian) [CN/CN]; 中国黑龙江省大庆市龙凤区卧里屯, Heilongjiang 163714 (CN)。姜兴才(JIANG, Xingcai) [CN/CN]; 中国黑龙江省大庆市龙凤区卧里屯, Heilongjiang 163714 (CN)。王树枫(WANG, Shufeng) [CN/CN]; 中国黑龙江省大庆市龙凤区卧里屯, Heilongjiang 163714 (CN)。李成葆(LI, Chengbao) [CN/CN]; 中国黑龙江省大庆市龙凤区卧里屯, Heilongjiang 163714 (CN)。姜玉良(LOU, Yuliang) [CN/CN]; 中国黑龙江省大庆市龙凤区卧里屯, Heilongjiang 163714 (CN)。刘岩(LIU, Yan) [CN/CN]; 中国黑龙江省大庆市龙凤区卧里屯, Heilongjiang 163714 (CN)。

(74) 代理人: 北京纪凯知识产权代理有限公司(JEEKAI & PARTNERS); 中国北京市宣武门西大街甲129号金隅大厦602室, Beijing 100031 (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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 欧洲 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS,

[见续页]

(54) Title: A PREPARATION METHOD OF SMALL PARTICLE SIZED POLYBUTADIENE LATEX USED FOR THE PRODUCTION OF ABS

(54) 发明名称: 用于生产ABS树脂的小粒径聚丁二烯胶乳的制备方法

(57) Abstract: A preparation method of small particle sized polybutadiene latex used for the production of ABS is disclosed, which includes putting the components comprising 34.00-45.00 weight% butadiene, 0-6.0 weight% the second monomer, 52.11-63.13 weight% desalinized water, 0.12-0.22 weight% mercaptan(TDM), 0.80-2.60 weight% emulsifiers composed of potassium abietate and potassium oleate, into the same polymerization reactor, then heating the mixture of the components and stirring it at a temperature range of 60-75 . The reaction lasts for 9-12 hours under the atmospheric pressure and the conversion is higher than 97%. The method has the advantages such as higher conversion, shorter reaction period and lower latex viscosity. During the first stage of the reaction, more heat is released by increasing the reaction rate. When the conversion reaches 40-80%, the heat release rate of intermediate stage is depressed by decreasing the reaction temperature. When the conversion is higher than 80%, the reaction temperature reaches the highest. Thus, severe heat release is avoided. Moreover, the butadiene polymerization can be controlled steadily and the reaction period is shortened.

[见续页]



WO 2006/039860 A1



IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG)。

所引用双字母代码及其它缩写符号，请参考刊登在每
期PCT公报期刊起始的“代码及缩写符号简要说明”。

本国际公布：

— 包括国际检索报告。

(57) 摘要：

本发明涉及一种用于制备 ABS 的小粒径聚丁二烯胶乳的制备方法。按照重量百分比计算，主要包含丁二烯 34.00 ~ 45.00%，第二单体 0 ~ 6.0%，脱盐水 52.11 ~ 63.13%，硫醇(TDM) 0.12 ~ 0.22%，乳化剂 0.80 ~ 2.60%，电解质 0.12 ~ 0.32%；由松香酸甲和油酸钾混合制成的乳化剂，该方法包括将上述组分放入同一聚合反应容器中搅拌和加热，反应温度控制在 60 ~ 75℃，常压下反应 9-12 小时，转化率大于 97%。该方法具有效果好，转化率高、反应时间短、粘度低等优点。本发明的方法中还采取提高前期反应速度，使之多放出一些热量，转化率在 40%—80%时段，降温反应，减少中期放热速度，当转化率 80%以上时，提到最高反应温度，改变了剧烈放热状况，实现了缩短反应时间后聚丁二烯聚合的平稳控制。

用于生产 ABS 树脂的小粒径聚丁二烯胶乳的制备方法

技术领域

本发明涉及工程塑料 ABS 树脂生产技术领域，特别涉及一种用于生产 ABS 树脂的小粒径聚丁二烯胶乳的制备方法。

背景技术

ABS 树脂是由丁二烯，苯乙烯和丙烯腈三元单体共聚而得到的树脂，它具有优良的综合物理-机械性能，是工程高分子材料中重要的树脂之一。ABS 树脂的生产广泛采用乳液间歇聚合，首先进行丁二烯聚合生产聚丁二烯（以下称：PB）胶乳，然后，PB 胶乳与苯乙烯和丙烯腈接枝聚合，生产出 ABS 接枝粉料，最终 ABS 粉料与 SAN（苯乙烯与丙烯腈的二元共聚物）掺混生产 ABS 树脂的颗粒产品。PB 胶乳的粒径对 ABS 产品的性能影响很大，生产实践证明 PB 胶乳粒径在 300nm 左右时，ABS 综合性能最好。生产大粒径 PB 胶乳的方法有两种，即丁二烯直接聚合法和附聚法，由于丁二烯直接聚合法存在许多缺点，现已逐步被附聚法取代。应用广泛的附聚法是：首先进行 100nm 左右的小粒径 PB 胶乳聚合，然后用一种试剂将小粒径 PB 胶乳进行附聚，附聚后的 PB 胶乳平均粒径变为 300nm 以上，附聚后的胶乳再与苯乙烯和丙烯腈接枝聚合生产出 ABS 粉料。如国外的 LG 公司和锦湖公司及台湾奇美公司均采用附聚法生产 300nm 粒径的 PB 胶乳，但聚合技术各不相同。LG 公司采用脂肪酸皂和松香酸皂为乳化剂，生产小粒径 PB 胶乳，聚合反应时间 17 小时，单体转化率 90%。锦湖公司以松香皂为乳化剂，反应后期加入油酸皂，生产小粒径 PB 胶乳，反应时间

20 小时, 转化率 97% 以上。中国台湾奇美公司中国专利申请 94109547.9 号中披露以十二烷基硫酸钠为乳化剂合成小粒径 PB 胶乳, 反应时间 12 小时, 单体转化率 94%。美国 GE 公司专利申请 EP0650983 中披露以单一的脂肪酸皂为乳化剂, 63℃ 反应 9 小时, 升至 71℃ 再反应 5 小时, 共反应 14 小时, 转化率可达 100%, 扩试转化率大于 94%。

另外, 聚丁二烯 (PB) 聚合目前采用丁二烯直接聚合法和化学附聚法两种方法使生产的胶乳粒径达到 300nm, 采用化学附聚法的目的是提高生产效率、缩短反应时间。由于缩短了 PB 聚合反应时间, PB 聚合反应放热的时间也相应缩短, 特别是当聚合时间缩短到 10 小时以内时, 放热非常强烈, 人们希望反应热在整个 10 小时内比较均匀放出。但 PB 聚合的特点是: 转化率 40% 以前反应放热比较温和, 转化率在 40%~80% 之间时段内, 反应放热特别激烈; 转化率达 80% 以上时, 由于单体减少, 反应放热也减少。目前国内外通常的 PB 聚合温度控制曲线是阶梯上升曲线, 需要对聚合反应系统撤热, 来控制温度, 也要求系统具备较强的撤热条件, 才能控制温度稳定。但是聚合釜取热具有一定难度, 如何使聚合反应热能够均匀放出, 是剧烈放热状况实现平稳控制关键。

发明内容

本发明的目的在于提供一种用于生产 ABS 的小粒径聚丁二烯胶乳的制备方法, 其中包括以下步骤:

将以下按照重量百分比计算的组分:

丁二烯	34.00 ~ 45.00%,
第二单体	0 ~ 6.00%,

脱盐水	52.11 ~ 63.13%,
叔十二烷基硫醇(TDM)	0.12 ~ 0.22%,
乳化剂	0.80 ~ 2.60%,
电解质	0.12 ~ 0.32%,
K ₂ S ₂ O ₈	0.06 ~ 0.20%,

将乳化剂与上述组分加到同一聚合反应釜中搅拌、加热，进行聚合反应，聚合反应的温度控制在 60 ~ 75℃，常压下反应时间为 9~12 小时，其中所述的乳化剂由油酸钾和松香酸钾混合制成，其混合比例为 1:0.2~8.0；所述的第二单体选自苯乙烯、丙烯腈或甲基丙烯酸甲酯。

在上述聚合反应中，任选地将所述的乳化剂一部分与上述其他组分加到反应釜中搅拌、加热，再补加余下的部分乳化剂进行聚合反应。

优选的是将所述的乳化剂的 80~90% 与上述其他组分加到反应釜中；控制反应温度为 65~70℃，转化率达到 60~80% 时，补加余下的 10~20% 乳化剂。其转化率可以达到 97% 以上。

在上述聚合反应中，第二单体优选为苯乙烯，而且所述的第二单体苯乙烯的加入量为 1.2 ~ 3.5%。

由此可见，换言之，本发明提供了一种采用油酸钾和松香酸钾混合皂为乳化剂，丁二烯和苯乙烯为混合单体，反应时间 9~12 小时，单体转化率大于 97% 的小粒径 PB 胶乳的制备方法。

作为一种优化方案，将乳化剂的 80~90% 与上述组分同时加到反应釜中；控制反应温度为 65~70℃，当转化率达到 60~80% 时补加余下的 10~20% 乳化剂，反应时间为 9~12 小时。

作为另一种优化方案，在上述聚合反应中的第二单体为苯乙烯，它的加入可以改变最终 ABS 产品外观质量。

作为进一步的优化方案,在上述聚合反应中的第二单体为苯乙烯,其加入量 1.2 ~ 3.5%。

在上述聚合反应中,其结果如下:

转化率: $\geq 97\%$;

反应时间: 7~10 小时;

胶乳粒径: 100~120nm;

粘度: $\leq 150\text{cps}$ 。

使用上述胶乳的附聚效果:析出物 $\leq 0.1\%$,附聚时间 0.5 小时,附聚后胶乳粒径 $\geq 300\text{nm}$ 。

从上述结果可以看出,本发明提供的小粒径 PB 胶乳制备方法的特点是聚合反应时间短,胶乳粒径大,单体转化率高,胶乳粘度小。本发明提供的 PB 胶乳具有优良的附聚效果。胶乳制备方法其效果非常好,转化率高、反应时间短、粘度低等优点。

本发明的目的还在于提供一种用于生产 ABS 的小粒径聚丁二烯胶乳的制备方法,其中提高前期反应温度,转化率在 40%~80%时段,降低反应温度,以减少中期放热速度,当转化率 80%以上时,提到最高反应温度。

具体讲,本发明提供一种 ABS 的小粒径聚丁二烯胶乳的制备方法,其中转化率在 40%以前,反应温度控制在 63~69℃,转化率在 40%~80%时段,反应温度控制在 60~66℃,当转化率 80%以上时,反应温度控制在 70~75℃。

本发明采取提高前期聚合反应速度,使之多放出一些热量;转化率在 40%~80%时段,降温反应,减少中期放热速度;当转化率 80%以上时,提到最高反应温度,使反应加速;实现了缩短反应时间后 PB

聚合放热的平稳控制。

由于本发明中根据转化率来控制或者决定反应温度，具有有益的效果，它表现为：

1、40~80%转化率时段内，不降温反应下，釜和夹套温差 30℃，降温反应后，釜和夹套温差 20℃。

2、40~80%转化率时段降温操作后，胶乳性能明显优于阶梯升温法：

1) 粘度下降：未采用该法时，粘度 187cps，采用后，粘度 92cps；

2) 凝胶降低：采用该法前，凝胶为 88%，采用后凝胶为 85%；

其它性能同不降温法，对 PB 胶乳性能无不良影响。

3、实现了在比较温和的条件下，进行 PB 聚合反应：转化率 40% 以前，釜与夹套温差能控制在 5~15℃，转化率 40~80%时段，釜与夹套的温差 18~25℃。

4、降低了对制冷剂的要求，使用普通循环水就可撤出反应热量。

附图说明

图 1 是实施例 9 中的聚合反应温度控制曲线图。

具体实施方式

实施例 1：

按下列组分及重量份以及操作条件进行聚合反应：

1)、组分及重量份（例如公斤）为：

丁二烯：142.5

苯乙烯：7.5

乳化剂:	42.75
叔十二烷基硫醇:	0.675
电解质 (K_2CO_3):	0.69
$K_2S_2O_8(3\%)$:	15
水:	217.5

2)、操作条件及步骤:

将油酸钾 (10%) 与松香酸钾 (12%) 的比例为 24: 18.75 混合制成乳化剂, 除乳化剂外, 将上述组分全部加到反应釜中, 同时加入 88% 的乳化剂; 控制反应温度为 $67^{\circ}C$, 转化率达到 30% 时补加余下的 12% 乳化剂, 10 小时完成聚合反应。

3)、结果:

反应时间: 10 小时,
胶乳粒径: 103nm,
胶乳粘度: 72cps,
单体转化率: 99.5%。

实施例 2:

按实施例 1 所述的组分和含量以及方法操作, 不同的是去除或者不含有苯乙烯组分。

结果:

反应时间: 7 小时,
胶乳粒径: 120nm,
胶乳粘度: 172cps,
单体转化率: 99.5%。

实施例 3:

选用以下组分及重量份 (例如公斤):

丁二烯:	142.5
苯乙烯:	7.5
乳化剂:	41.25
叔十二烷基硫醇:	0.675
电解质:	0.69
$K_2S_2O_8(3\%)$:	15
水:	217.5

采用同实施例 1 相同的方法, 不同的是乳化剂中油酸钾 (10%) 与松香酸钾 (12%) 的比例为 15: 26.25。

结果:

反应时间: 9 小时,
胶乳粒径: 85nm,
胶乳粘度: >250cps,
单体转化率: 100%。

对比例 1:

采用同实施例 1 相同的组分和方法进行反应, 不同的是用脂肪酸钾代替实施例 1 中的相同含量的油酸钾。

结果:

反应时间: 11 小时,
胶乳粒径: 101.3nm,
胶乳粘度: 346cps,

单体转化率：97%。

实施例 4：

采用实施例 1 中相同的组分和方法进行反应，不同的是将电解质的加入量增加到 0.75。

结果：

反应时间：11 小时，

胶乳粒径：115nm，

胶乳粘度：72cps，

单体转化率：99.5%。

实施例 5：

采用实施例 1 中相同的组分和方法进行反应，不同的是将反应温度控制为 64℃。

结果：

反应时间：18 小时，

胶乳粒径：110 nm，

胶乳粘度：260cps，

单体转化率：93%。

实施例 6：

采用实施例 1 中相同的组分和方法进行反应，不同的是将反应温度控制为 69℃。

结果：

反应时间：15 小时，

胶乳粒径：103nm，

胶乳粘度：182cps，

单体转化率：93%。

实施例 7：

采用实施例 1 中相同的组分和方法进行反应，不同的是将反应温度控制为 $67 \pm 0.5^{\circ}\text{C}$ 。

结果：

反应时间：10 小时 30 分，

胶乳粒径：109nm，

胶乳粘度：93.6cps，

单体转化率：99.5%。

对比例 2：

采用实施例 1 中相同的组分和方法进行反应，不同的是用十二烷基苯磺酸钠 1.5 份替代油酸钾，岐化松香酸钾 48 份，反应温度为 62°C 。

结果：

反应时间：14 小时，

胶乳粒径：83nm，

胶乳粘度：350cps，

单体转化率：94%。

实施例 8：

采用实施例 1 中相同的组分和方法进行反应，不同的是只将叔十二

烷基硫醇（TDM）的加入量减少到 0.45，反应温度控制为 $67 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 。

结果：

反应时间：16 小时，

胶乳粒径：110nm，

胶乳粘度：70cps，

单体转化率：95%。

实施例 9：

采用实施例 1 相同的组合以及方法，不同的是按如图 1 所示的温度控制曲线，进行全程反应温度控制，其中：在小粒径 PB 胶乳转化率达 40%以前，聚合反应温度控制在 67°C ；

转化率 40%—80%时段，反应温度控制在 64°C ；转化率 80%以后，反应温度控制在 73°C 。这种控制的结果是反应釜内与夹套内最大温差为 27°C ；胶乳凝胶：85%；胶乳粘度：72cps。

对比例 3：

采用实施例 1 相同的组合及方法全程反应温度控制在 67°C 不改变。聚合反应的结果表现为在转化率 40%—80%时段，反应釜内与夹套内最大温度差为 57°C ；胶乳凝胶 89.4%；胶乳粘度 184cps。

实施例 10：

按实施例 9 所述的方法温度控制曲线进行聚合反应，其中

转化率 40%以前，反应温度控制在 66°C ；

转化率 40%—80%时段反应温度控制在 64°C ；

转化率 80%以后，反应温度控制在 73℃。

其结果是反应釜内与夹套内最大温差为 25℃；胶乳凝胶 84%；胶乳粘度 116cps。

对比例 4：

采用实施例 1 相同的组合以及方法全程反应温度控制在 66℃；

结果是转化率 40%—80%时段，釜内与夹套内最大温差 41℃；胶乳凝胶 87%；胶乳粘度 120cps。

权 利 要 求 书

1、一种用于生产 ABS 的小粒径聚丁二烯胶乳的制备方法，其中包括以下步骤：

将以下按照重量百分比计算的组分：

丁二烯	34.00 ~ 45.00%，
第二单体	0 ~ 6.0%，
脱盐水	52.11 ~ 63.13%，
叔十二烷基硫醇(TDM)	0.12 ~ 0.22%，
乳化剂	0.80 ~ 2.60%，
电解质	0.12 ~ 0.32%，
K ₂ S ₂ O ₈	0.06 ~ 0.20%，

将乳化剂与上述组分加到同一聚合反应釜中搅拌、加热，进行聚合反应，聚丁二烯聚合反应的温度控制在 60 ~75℃，常压下反应时间为 9~12 小时，其中所述的乳化剂由油酸钾和松香酸钾混合制成，其混合比例为 1：0.2~8.0；所述的第二单体选自苯乙烯、丙烯腈或甲基丙烯酸甲酯。

2、如权利要求 1 所述的小粒径聚丁二烯胶乳的制备方法，其中部分乳化剂与上述其他组分加到反应釜中搅拌、加热，再补加余下部分的乳化剂进行聚合反应。

3、如权利要求 1 或 2 所述的小粒径聚丁二烯胶乳的制备方法，其中将 80~90 重量%乳化剂与上述其他组分加到反应釜中；控制反应温度为 65~70℃，转化率达到 60~80%时补加余下的 10~20 重量%的乳化剂。

4、如权利要求 1 或 2 所述的小粒径聚丁二烯胶乳的制备方法，其

中所述第二单体为苯乙烯。

5、如权利要求 3 所述的小粒径聚丁二烯胶乳的制备方法，其中所述第二单体为苯乙烯。

6、如权利要求 4 或 5 所述的小粒径聚丁二烯胶乳的制备方法，其中所述第二单体苯乙烯的加入量为 1.2 ~ 3.5%。

7、如权利要求 1 或 2 所述的小粒径聚丁二烯胶乳的制备方法，其中转化率达到 40% 以前，聚合反应的温度控制在 63~69℃，在转化率达 40% ~80% 时段，聚合反应的温度控制在 60~66℃，当转化率 80% 以上时，反应温度控制在 70 ~75℃。

8、如权利要求 3 所述的小粒径聚丁二烯胶乳的制备方法，其中转化率达到 40% 以前，聚合反应的温度控制在 63~69℃，在转化率达 40% ~80% 时段，聚合反应的温度控制在 60~66℃，当转化率 80% 以上时，反应温度控制在 70 ~75℃。

9、如权利要求 4 所述的小粒径聚丁二烯胶乳的制备方法，其中转化率达到 40% 以前，聚合反应的温度控制在 63~69℃，在转化率达 40% ~80% 时段，聚合反应的温度控制在 60~66℃，当转化率 80% 以上时，反应温度控制在 70 ~75℃。

10、如权利要求 6 所述的小粒径聚丁二烯胶乳的制备方法，其中转化率达到 40% 以前，聚合反应的温度控制在 63~69℃，在转化率达 40% ~80% 时段，聚合反应的温度控制在 60~66℃，当转化率 80% 以上时，反应温度控制在 70 ~75℃。

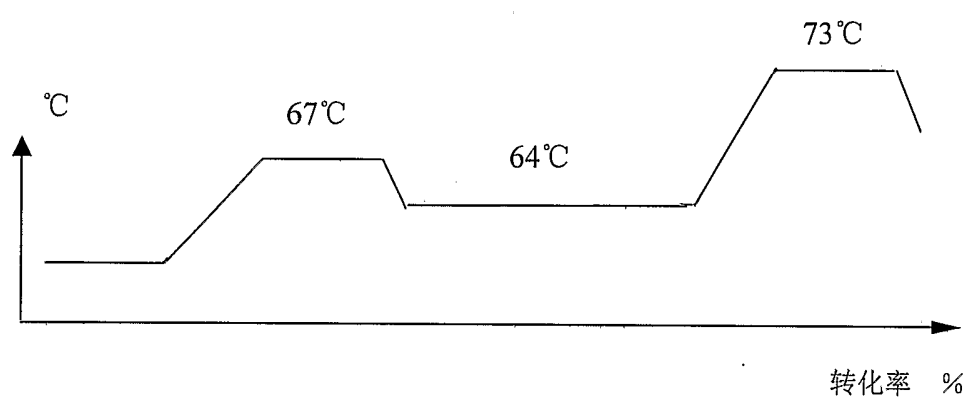


图 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2005/001657

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)

IPC8 C08F2 C08F36 C08F 136 C08F236 C08F279

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)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 1372579 A (GLDS) 02.Oct.2002 (02.10.2002), see description page 3 line 15—line 30 and example 1	1,2,4,6
X	CN 1394216 A (GLDS) 29.Jan.2003 (29.01.2003), see description page 4-5 and example 1	1,2,4,6
X	CN 1383444 A (GLDS) 04.Dec.2002 (04.12.2002), see description page 4 line 26—page 5 line 15 and example 1	1,2,4,6
A	JP8-259777A (MITR) 08. Oct. 1996 (08.10.1996), see example 1	1,2,4,6
A	JP9-278976A (MITR) 28. Oct. 1997 (28.10.1997), see example 1	1,2,4,6
A	CN1272503 A (LANZ-N) 08.Nov.2000 (08.11.2000), see the whole document	1,2,4,6
A	CN1466601A (GLDS) 07. Jan. 2004 (07. 01.2004), see the whole document	1,2,4,6

☐ 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

“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
27.Dec.2005(27.12.2005)

Date of mailing of the international search report
19 · JAN 2006 (19 · 01 · 2006)

Name and mailing address of the ISA/CN
The State Intellectual Property Office, the P.R.China
6 Xitucheng Rd., Jimen Bridge, Haidian District, Beijing, China
100088
Facsimile No. 86-10-62019451

Authorized officer

Shou Jian Hong

Telephone No. 62085557



INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2005/001657

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN1372579 A	02.10.2002	JP3643830B2	27.04.2005
		WO0202691A1	10.01.2002
		KR2002003484A	12.01.2002
		DE10084978T	26.09.2002
		EP1263878A1	11.12.2002
		KR360987B	18.11.2002
		JP2004502817T	29.01.2004
		EP1263878 B1	13.04.2005
CN1394216 A	29.01.2003	US6753382B2	22.06.2004
		WO0238641A1	16.05.2002
		KR2002036556A	16.05.2002
		US2003114580A1	19.06.2003
		JP2004514001T	13.05.2004
CN1383444A	04.12.2002	US6774182B2	10.08.2004
		WO0202694A1	10.01.2002
		KR2002003434A	12.01.2002
		EP1265961A1	18.12.2002
		US2003018125A1	23.01.2003
		JP2004502818T	29.01.2004
		KR409071B	11.12.2003
JP8-259777A	08.10.1996	none	
JP9-278976A	28.10.1997	none	
CN1272503 A	08.11.2000	none	
CN1466601 A	07.01.2004	US2005107540A1	19.05.2005
		WO03011927A1	13.02.2003
		KR2003012155A	12.02.2003
		EP1417243A1	12.05.2004
		JP2004536935T	09.12.2004

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2005/001657

CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F2/24 (2006.01) i
C08F 2/26 (2006.01) i
C08F36/04 (2006.01) i
C08F 36/06 (2006.01) i
C08F236/04 (2006.01) i
C08F 236/06(2006.01)i
C08F236/10(2006.01)i
C08F236/12(2006.01)i
C08F279/00(2006.01)i
C08F279/02(2006.01)i
C08F279/04(2006.01)i
C08F279/06 (2006.01) i

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2005/001657

A. 主题的分类

参见附加页

按照国际专利分类表(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)

IPC8 C08F2 C08F36 C08F136 C08F236 C08F279

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))

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	CN 1372579 A (GLDS) 02.10 月.2002 (02.10.2002), 说明书第 3 页第 15-30 行, 实施例 1	1、2、4、6
X	CN 1394216 A (GLDS) 29.01 月 2003 (29.01.2003) 说明书第 4-5 页, 实施例 1	1、2、4、6
X	CN 1383444 A (GLDS) 04.12 月.2002 (04.12.2002), 说明书第 4 页第 26 行—第 5 页第 15	1、2、4、6
A	JP8-259777A (MITR) 08.10 月.1996 (08.10.1996), 实施例 1	1、2、4、6
A	JP9-278976A (MITR) 28.10 月.1997 (28.10.1997), 实施例 1	1、2、4、6
A	CN1272503 A (LANZ-N) 08.11 月.2000 (08.11.2000) 全文	1、2、4、6
A	CN1466601A (GLDS) 07.01 月.2004 (07.01.2004) 全文	1、2、4、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

“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

27.12 月 2005(27.12.2005)

国际检索报告邮寄日期

19.1月 2006 (19.01.2006)

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

电话号码: (86-10)62085557



国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2005/001657

检索报告中引用的 专利文件	公布日期	同族专利	公布日期
CN1372579 A	02.10.2002	JP3643830B2	27.04.2005
		WO0202691A1	10.01.2002
		KR2002003484A	12.01.2002
		DE10084978T	26.09.2002
		EP1263878A1	11.12.2002
		KR360987B	18.11.2002
		JP2004502817T	29.01.2004
		EP1263878 B1	13.04.2005
CN1394216 A	29.01.2003	US6753382B2	22.06.2004
		WO0238641A1	16.05.2002
		KR2002036556A	16.05.2002
		US2003114580A1	19.06.2003
		JP2004514001T	13.05.2004
CN1383444A	04.12.2002	US6774182B2	10.08.2004
		WO0202694A1	10.01.2002
		KR2002003434A	12.01.2002
		EP1265961A1	18.12.2002
		US2003018125A1	23.01.2003
		JP2004502818T	29.01.2004
		KR409071B	11.12.2003
JP8-259777A	08.10.1996	无	
JP9-278976A	28.10.1997	无	
CN1272503 A	08.11.2000	无	
CN1466601 A	07.01.2004	US2005107540A1	19.05.2005
		WO03011927A1	13.02.2003
		KR2003012155A	12.02.2003
		EP1417243A1	12.05.2004
		JP2004536935T	09.12.2004

主题的分类

C08F2/24 (2006.01) i
C08F 2/26 (2006.01) i
C08F36/04 (2006.01) i
C08F 36/06 (2006.01) i
C08F236/04 (2006.01) i
C08F 236/06(2006.01)i
C08F236/10(2006.01)i
C08F236/12(2006.01)i
C08F279/00(2006.01)i
C08F279/02(2006.01)i
C08F279/04(2006.01)i
C08F279/06 (2006.01) i