

(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
2014 年 1 月 16 日 (16.01.2014)



(10) 国际公布号
WO 2014/008799 A1

- (51) 国际专利分类号:
C08F 293/00 (2006.01) *C08F 2/24* (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2013/077116
- (22) 国际申请日: 2013 年 6 月 10 日 (10.06.2013)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201210243061.1 2012 年 7 月 13 日 (13.07.2012) CN
- (71) 申请人: 浙江大学 (ZHEJIANG UNIVERSITY) [CN/CN]; 中国浙江省杭州市西湖区浙大路 38 号, Zhejiang 310027 (CN)。
- (72) 发明人: 许少宏 (XU, Shaohong); 中国浙江省杭州市西湖区浙大路 38 号, Zhejiang 310027 (CN)。高翔 (GAO, Xiang); 中国浙江省杭州市西湖区浙大路 38 号, Zhejiang 310027 (CN)。罗英武 (LUO, Yingwu); 中国浙江省杭州市西湖区浙大路 38 号, Zhejiang 310027 (CN)。
- (74) 代理人: 杭州求是专利事务所有限公司 (HANGZHOU QIUSHI PATENT OFFICE CO., LTD.); 中国浙江省杭州市西湖区玉古路 147 号黄鸿年科技综合大楼 215 室周烽, Zhejiang 310013 (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, 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, 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, PA, 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, 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: BLOCK COPOLYMER CONTAINING BLOCK WITH GLASS TRANSITION TEMPERATURE HIGHER THAN 100°C AND METHOD OF PRODUCTION THEREOF

(54) 发明名称: 含玻璃化温度高于 100°C 嵌段的嵌段共聚物及制备方法

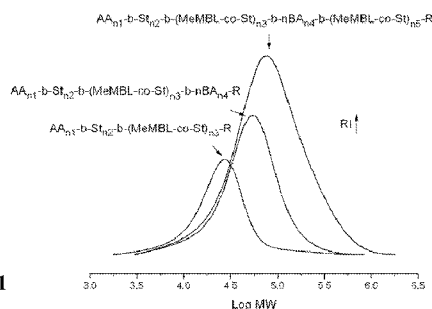


图 1 / Fig. 1

(57) Abstract: Disclosed are a block copolymer containing a block with the glass transition temperature higher than 100°C and a method for preparing the block copolymer. In the method, the block copolymer latex is prepared by taking n-butyl acrylate as a soft segment and the random copolymer of styrene and gamma-methyl-alpha-methylene-gamma-butyrolactone as a hard segment, adopting an emulsion polymerization system and applying a reversible addition-fragmentation chain transfer free radical polymerization technology. The method adopts simple processes and equipment, and the processes are environmental-friendly and energy-saving; an amphipathic macromolecule reversible addition-fragmentation chain transfer reagent is adopted, has the dual functions of both a chain transfer reagent and an emulsifier, not only is the good monomer polymerization control realized, but also the traditional emulsifier is prevented from being used; the reaction has no inhibition period, the reaction speed is high and the final conversion rate is high; the colloidal particles are stably increased during the process; and the glass transition temperature of the hard segment of the product can reach 155°C, and the block copolymer has a good application prospect in the field of high-heat-resistance thermoplastic elastomers.

(57) 摘要:

[见续页]



WO 2014/008799 A1



本发明公开了一种含玻璃化温度高于 100°C 嵌段的嵌段共聚物及制备方法，本发明采用乳液聚合体系，运用可逆加成断裂链转移自由基聚合技术，以丙烯酸正丁酯为软段，苯乙烯与 γ -甲基- α -亚甲基- γ -丁内酯的无规共聚物为硬段，制备得到嵌段共聚物胶乳。本发明流程设备简单，过程环保节能；采用两亲性大分子可逆加成断裂链转移试剂，其兼具链转移试剂与乳化剂双重功能，既实现了对单体聚合的良好控制，又避免了传统乳化剂的使用；反应无阻聚期，反应速度快且最终转化率高；过程胶粒增长稳定；产物硬段玻璃化温度最高可达 155°C，在高耐热性热塑性弹性体领域有良好的应用前景。

说明书

含玻璃化温度高于 100℃ 嵌段的嵌段共聚物及制备方法

技术领域

本发明涉及一种嵌段共聚物材料，尤其涉及一种可逆加成断裂链转移乳液聚合制备含玻璃化温度高于 100℃ 嵌段的嵌段共聚物胶乳的方法。

背景技术

热塑性弹性体作为一类在室温下具有橡胶弹性，高温下又具有塑料加工方便特点的聚合物材料，其市场需求增长快速，其中尤以苯乙烯类嵌段共聚物的需求最大。据报道，2013 年苯乙烯类嵌段共聚物的市场需求预计将达到 200 万吨/年，接近全球热塑性弹性体市场需求的一半。但是，苯乙烯类嵌段共聚物的耐热温度受限于聚苯乙烯链段的玻璃化温度（100℃），当温度接近 100℃ 时，聚合物的力学性能急剧下降，因此合成具有更高玻璃化温度（ T_g ）硬段的嵌段共聚物是拓宽其应用领域的关键，本专利通过引进 γ -甲基- α -亚甲基- γ -丁内酯（ γ -methyl- α -methylene- γ -butyrolactone, MeMBL）单体与苯乙烯共聚的方法来实现。MeMBL 是一种可由生物质原料制备的新型单体，该单体均聚物的玻璃化温度高达 210-227℃，若将其与苯乙烯共聚，可以提高聚苯乙烯硬段的玻璃化温度，进而合成出具有更高玻璃化温度（ T_g ）硬段的苯乙烯类嵌段共聚物，有望作为高耐热性的热塑性弹性体来使用，在电线包覆层、热空气导管、汽车发动机衬垫和密封圈等领域拥有巨大的市场前景。

传统苯乙烯类嵌段共聚物的合成方法主要有阴离子聚合与阳离子聚合。但是，这两种聚合方法对反应原料的纯度要求较高，反应过程需要高真空条件且一般要在低温下进行；另一方面，离子共聚的研究较少，其实际应用多限于用少量第二单体进行改性，而直接由乙烯基单体来制备嵌段共聚物对于阴离子聚合或阳离子聚合而言仍然是极大的挑战。因此，与自由基聚合相比，阴离子聚合与阳离子聚合无论在节能环保方面，还是在聚合实施条件方面都存在着巨大的劣势。

而在二十世纪 90 年代才发展起来的可控/活性自由基聚合（controlled/living radical polymerization, CLRP）技术，已经成为学术研究热点并受到工业界的广泛关注。其中，可逆加成断裂链转移自由基聚合法（reversible addition fragmentation chain transfer radical polymerization, RAFT）以其广泛的单体适用范围和温和的反应条件而被誉为是当今最有工业化前景的活性自由基聚合技术。RAFT 技术通过增长自由基的可逆蜕化转移可以非常有效地控制单体的聚

合，实现聚合物微结构（如合成嵌段共聚物等）及聚合度的可控调节。其可应用于多种单体的均聚与共聚体系，几乎对所有的乙烯基单体都适用，并且反应条件与传统自由基聚合无异，适用于本体聚合、溶液聚合、乳液聚合、悬浮聚合等多种反应体系。其中，工业上自由基聚合过程中多采用乳液聚合体系，因为乳液体系具有许多优点，如以水为介质，利于传热，环保安全，乳胶粘度低，便于管道输送和连续生产；分子链增长在胶束或胶粒的隔离相中进行，因此自由基寿命长，兼具高速与高聚合度的特点；反应得到的胶乳可直接使用，例如作为水乳胶、粘结剂、纸张、皮革、织物处理剂等。两亲性大分子可逆加成断裂链转移试剂是由小分子可逆加成断裂链转移试剂依次与亲水性单体和亲油性单体聚合得到，由于自身的两亲性，大分子可逆加成断裂链转移试剂既可以充当链转移试剂又可以充当乳化剂，应用于乳液聚合体系中可以避免传统乳化剂的使用，从而防止生产过程中泡沫的产生并降低成本。因此，若能将 RAFT 技术与乳液体系两者相结合，便有望为制备高耐热性苯乙烯类嵌段共聚物提供一条绿色环保、产物可控，具有良好工业化应用前景的聚合路线。

然而，RAFT 乳液聚合体系却存在着诸如胶体失稳、缓聚与阻聚、分子量分布较宽以及实际分子量与理论分子量之间存在明显偏差等问题。Gilbert 等人利用聚丙烯酸-聚丙烯酸丁酯两亲性大分子可逆加成断裂链转移试剂，以饥饿法进料进行苯乙烯的 RAFT 半连续乳液聚合，解决了乳液失稳问题，但过程复杂且实际分子量与理论分子量之间偏差较大，没能制备出嵌段共聚物；Charleux 等人利用含聚环氧乙烷大分子可逆加成断裂链转移试剂进行苯乙烯间歇乳液聚合，反应 22.7 小时时最终转化率只有 66.7%。而其他文献报道的苯乙烯间歇乳液聚合体系中所采用的两亲性大分子可逆加成断裂链转移试剂如聚苯乙烯-聚乙基苯基三乙基氯化铵两嵌段可逆加成断裂链转移试剂、聚二乙基甲基丙烯酸乙胺单嵌段可逆加成断裂链转移试剂、聚环氧乙烷-聚二乙基甲基丙烯酸乙胺两嵌段可逆加成断裂链转移试剂等均未能表现出对分子量的任何可控性。文献报道中苯乙烯 RAFT 乳液聚合失败的主要原因在于其采用的两亲性大分子可逆加成断裂链转移试剂亲水亲油链段长度比例设计不当，必须通过加碱中和才能溶于水中，反应结果表现为反应阻聚期长，反应速度慢且最终转化率低，产物分子量失控且分子量分布较宽，乳液体系失稳，因而不能很好地合成高分子量聚合物和嵌段共聚物。而罗英武等设计并合成了具有较长亲水性链段的聚丙烯酸-聚苯乙烯两亲性大分子可逆加成断裂链转移试剂，不需中和即可溶解在水中，通过在乳液聚合过程中后补加碱液，使得其亲水性链段的羧基电离，产生静电稳定作用，提高了胶乳粒子的稳定性，过程反应速率快且最终转化率高，产物实际

分子量符合理论量设计值且分子量分布较窄，并已成功制备出了聚（苯乙烯-*b*-丙烯酸丁酯-*b*-苯乙烯）三嵌段共聚物。但是，由于其聚苯乙烯嵌段的玻璃化温度只有约 100℃，这将极大地限制该类材料在高温领域的应用。

发明内容

本发明的目的是针对现有技术的不足，提供一种含玻璃化温度高于 100℃ 嵌段的嵌段共聚物及制备方法。

本发明的目的是通过以下技术方案来实现的：

一种含玻璃化温度高于 100℃ 嵌段的嵌段共聚物，其结构式表达为：
 $AA_{n1}-b-St_{n2}-b-(MeMBL-co-St)_{n3}-b-nBA_{n4}-b-(MeMBL-co-St)_{n5}-R$ ；其中， AA_{n1} 中， AA 为甲基丙烯酸单体单元或丙烯酸单体单元， n_1 为 AA 的平均聚合度， $n_1=20-60$ ； St_{n2} 中， St 为苯乙烯单体单元， n_2 为 St 的平均聚合度， $n_2=3-10$ ； $(MeMBL-co-St)_{n3}$ 中， $MeMBL-co-St$ 为 $MeMBL$ 与 St 的无规共聚物， $MeMBL$ 为 γ -甲基- α -亚甲基- γ -丁内酯单体单元， St 为苯乙烯单体单元， $MeMBL$ 与 St 的单元数之比为 1:4-1:1， n_3 为 $MeMBL-co-St$ 共聚物的平均聚合度， $n_3=130-500$ ； nBA_{n4} 中， nBA 为丙烯酸正丁酯单体单元， n_4 为 nBA 的平均聚合度， $n_4=200-1600$ ； $(MeMBL-co-St)_{n5}$ 中， $MeMBL-co-St$ 为 $MeMBL$ 与 St 的无规共聚物， $MeMBL$ 为 γ -甲基- α -亚甲基- γ -丁内酯单体单元， St 为苯乙烯单体单元， $MeMBL$ 与 St 的单元数之比为 1:4-1:1， n_5 为 $MeMBL-co-St$ 共聚物的平均聚合度， $n_5=130-500$ ； R 为烷基二硫代酯基团或烷基三硫代酯基团，上述嵌段共聚物以粒子形式稳定分散在水中，粒子平均体均直径为 80~140 nm。

一种可逆加成断裂链转移乳液聚合制备含玻璃化温度大于 100℃ 嵌段的嵌段共聚物胶乳的方法，包括如下步骤：

第一步：将 0.6-2.4 重量份的两亲性大分子可逆加成断裂链转移试剂搅拌溶于 30-90 重量份的水中形成均匀水相，再与由 3.4-11 重量份 St 、1.8-9 重量份 $MeMBL$ 组成的油相一起倒入反应器中搅拌混合。将反应器温度升至 50-80℃，保持搅拌，通氮气 30-60 分钟后加入 0.01-0.04 重量份的水溶性引发剂，引发聚合 10-25 分钟时加入含 0.07-0.27 重量份碱的水溶液，继续反应 15-40 分钟，得到 $AA_{n1}-b-St_{n2}-b-(MeMBL-co-St)_{n3}-R$ 聚合物。

第二步：第一步反应结束后，加入 7-25 重量份的水，以 0.4-1.4 重量份/分钟的速率滴加 14-36 重量份的 nBA 单体后继续反应，反应过程中补加 0-30 重量份的水进行稀释，滴加时间和反应时间共 60-120 分钟，得到 $AA_{n1}-b-St_{n2}-b-(MeMBL-co-St)_{n3}-b-nBA_{n4}-R$ 嵌段共聚物。

第三步：第二步反应结束后，补加 0-10 重量份的水，以 0.1-0.6 重量份/分

钟的速率滴加 3.4-12 重量份 St 与 1.9-9.5 重量份 MeMBL 的混合单体后继续反应，滴加时间和反应时间共 90-140 分钟，得到 $AA_{n1}-b-St_{n2}-b-(MeMBL-co-St)_{n3}-b-nBA_{n4}-b-(MeMBL-co-St)_{n5}-R$ 嵌段共聚物胶乳。

本发明的有益效果是，本发明利用乳液体系，结合可逆加成断裂链转移活性自由基聚合技术，来制备分子量可控、胶体稳定性高的含玻璃化温度大于 100℃ 嵌段的嵌段共聚物胶乳。具有以下几个特点：

1、以水为分散介质，利于传热，环保安全，乳胶粘度低，便于管道输送和连续生产；

2、方法所采用的两亲性大分子可逆加成断裂链转移试剂兼具链转移试剂与乳化剂的双重功能，既实现了对单体聚合的良好控制，又避免了传统乳化剂的使用；

3、反应无阻聚期，反应速度快，各段单体转化率高，有利于提高生产效率；

4、通过在第一段反应中期补加碱液提高了乳液稳定性，胶粒增长稳定，粒子数保持恒定，不存在二次成核现象且粒径分布较窄；

5、方法制得的共聚物硬段玻璃化温度高于 100℃（硬段 Tg 可由共聚组成进行调控，最高可达 155℃），在高耐热性热塑性弹性体领域有良好的应用前景；

6、反应得到的胶乳可直接作为水乳胶，粘结剂，纸张、皮革、织物处理剂等使用。

附图说明

图 1 是本发明实施例 1 三个步骤得到的聚合物的 GPC 曲线图；

图 2 是本发明实施例 1 得到的嵌段共聚物的红外光谱图；

图 3 是本发明实施例 1 得到的嵌段共聚物胶乳的透射电镜图；

图 4 是本发明实施例 1-7 得到的嵌段共聚物的 DSC 曲线图。

具体实施方式

本发明可逆加成断裂链转移乳液聚合制备含玻璃化温度高于 100℃ 嵌段的嵌段共聚物胶乳的方法，包括以下步骤：

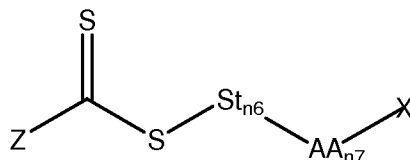
第一步：将 0.6-2.4 重量份的两亲性大分子可逆加成断裂链转移试剂搅拌溶于 30-90 重量份的水中形成均匀水相，再与由 3.4-11 重量份 St、1.8-9 重量份 MeMBL 组成的油相一起倒入反应器中搅拌混合。将反应器温度升至 50-80℃，保持搅拌，通氮气 30-60 分钟后加入 0.01-0.04 重量份的水溶性引发剂，引发聚合 10-25 分钟时加入含 0.07-0.27 重量份碱的水溶液，继续反应 15-40 分钟，得到 $AA_{n1}-b-St_{n2}-b-(MeMBL-co-St)_{n3}-R$ 聚合物。

第二步：第一步反应结束后，加入 7-25 重量份的水，以 0.4-1.4 重量份/分

钟的速率滴加 14-36 重量份的 nBA 单体后继续反应，反应过程中补加 0-30 重量份的水进行稀释，滴加时间和反应时间共 60-120 分钟，得到 $AA_{n1}\text{-b-St}_{n2}\text{-b-(MeMBL-co-St)}_{n3}\text{-b-nBA}_{n4}\text{-R}$ 嵌段共聚物。

第三步：第二步反应结束后，补加 0-10 重量份的水，以 0.1-0.6 重量份/分钟的速率滴加 3.4-12 重量份 St 与 1.9-9.5 重量份 MeMBL 的混合单体后继续反应，滴加时间和反应时间共 90-140 分钟，得到 $AA_{n1}\text{-b-St}_{n2}\text{-b-(MeMBL-co-St)}_{n3}\text{-b-nBA}_{n4}\text{-b-(MeMBL-co-St)}_{n5}\text{-R}$ 嵌段共聚物胶乳。

步骤 1 中，两亲性大分子可逆加成断裂链转移试剂的化学结构通式为：



其中 St 为苯乙烯单体单元，AA 为甲基丙烯酸单体单元或丙烯酸单体单元，Z 为碳原子数从四到十二的烷硫基、烷基、苯基或苄基，X 为异丙酸基、乙酸基、2-脒基乙酸基或 2-胺基乙酸基； n_6 为苯乙烯单体单元的平均聚合度， $n_6=3\sim 10$ ， n_7 为甲基丙烯酸单体单元或丙烯酸单体单元的平均聚合度， $n_7=20\sim 60$ 。

所述的水溶性引发剂为过硫酸钾、过硫酸铵、过氧化氢或过氧化氢的衍生物。所述的碱为氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸钠、碳酸钾、碳酸氢钠或碳酸氢钾。

各步的单体转化率由重量法测得。

各步乳胶粒子的粒径及粒径分布测试在 Malvern ZETASIZER 3000 HAS 粒度仪上进行，乳胶粒子数由下式计算：

$$N_p = \frac{6m}{\pi d_p D_p^3}$$

式中， N_p 为乳胶粒子数， m 为聚合物质量 (g L^{-1})， d_p 为聚合物密度， D_p 为体均粒径。粒径分布系数为体均粒径与数均粒径的比值。

设计分子量由下式计算：

$$M_{n,th} = \frac{m \cdot x}{[RAFT]} + M_{n,RAFT}$$

其中， $M_{n,th}$ 指各步反应结束时乳液中聚合物分子量的设计值， m 为此步反应所加单体的总质量， x 为转化率， $[RAFT]$ 为反应开始前所加的两亲性可逆加成断裂链转移试剂的物质的量， $M_{n,RAFT}$ 为两亲性可逆加成断裂链转移试剂的分子量。

聚合物的分子量表征在凝胶渗透色谱 Waters1525-2414-717GPC 仪器上进行，洗脱液为四氢呋喃，以窄分布聚苯乙烯标样进行校正。

嵌段共聚物的特征官能团由 Nicolet5700 红外光谱仪表征得到。

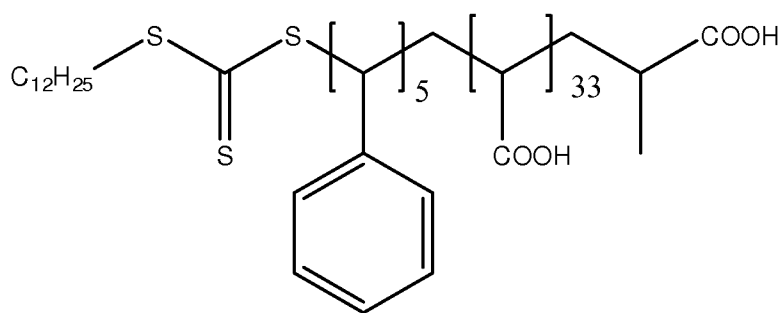
聚合物乳胶粒形貌采用 JOEL JEMACRO-123 透射电子显微镜表征，测试电压为 80kV。

嵌段共聚物的 Tg 测定在 TA Q200 仪器上进行，使用氮气氛围，以 10°C/min 的升温速率从 -80°C 加热到 200°C。

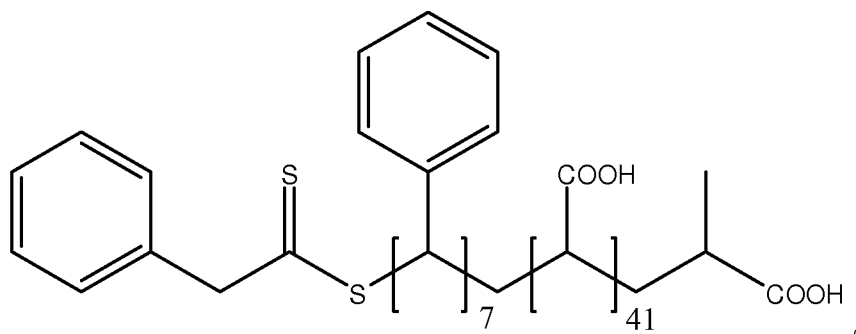
实验证明，本发明制备的嵌段共聚物硬段玻璃化温度高于 100°C，最高可达 155°C，在高耐热性热塑性弹性体领域有良好的应用前景；可直接作为水乳胶，粘结剂，纸张、皮革、织物处理剂等使用。

下面根据附图和实施例详细描述本发明，本发明的目的和效果将变得更加明显。

本发明实施例中所用的两亲性大分子可逆加成断裂链转移试剂的化学结构式为：



或



实施例 1 ((MeMBL-co-St)_{n3}-b-nBA_{n4}-b-(MeMBL-co-St)_{n5} 三嵌段设计分子量为 30K-25K-30K，其中 MeMBL 与 St 的单元数之比为 1:2)：

第一步：将 1.9 重量份的两亲性大分子可逆加成断裂链转移试剂（1）搅拌溶于 85 重量份的水中形成均匀水相，再与由 11 重量份 St、6 重量份 MeMBL 组成的油相一起倒入反应器中搅拌混合。将反应器温度升至 70°C，保持搅拌，通氮气 30 分钟后加入 0.03 重量份的过硫酸钾，引发聚合 20 分钟时加入含 0.2 重量份氢氧化钠的水溶液，继续反应 20 分钟，得到

AA_{n1}-b-St_{n2}-b-(MeMBL-co-St)_{n3}-R 聚合物。

第二步：第一步反应结束后，加入 10 重量份的水，以 1 重量份/分钟的速率滴加 15 重量份的 nBA 单体，反应 66 分钟（包括单体滴加时间）后得到 AA_{n1}-b-St_{n2}-b-(MeMBL-co-St)_{n3}-b-nBA_{n4}-R 嵌段共聚物。

第三步：第二步反应结束后，以 0.3 重量份/分钟的速率滴加 12 重量份 St 与 6.5 重量份 MeMBL 的混合单体，反应 116 分钟（包括单体滴加时间）后得到 AA_{n1}-b-St_{n2}-b-(MeMBL-co-St)_{n3}-b-nBA_{n4}-b-(MeMBL-co-St)_{n5}-R 嵌段共聚物胶乳。

如表 1 中实施例 1 数据所示，各步的反应时间较短且转化率很高，随着反应的进行，乳胶粒的粒径在不断增大，同时粒子数保持恒定且粒径分布很窄，证明体系稳定，不存在二次成核现象。由表 2 中实施例 1 数据可知，各步所得聚合物分子量的实测值符合设计值，共聚物的分子量在逐步增长，且最终的分子量分布相对较窄，表明方法良好地控制了单体的聚合，如图 1 所示，各嵌段的分子量呈现单峰且在逐步增长，证明得到了嵌段共聚物。图 2 中，共聚物各嵌段的特征官能团出峰明显，证明产物为设计产物。如图 3 所示，反应最终得到的是粒径均一、形貌良好的乳胶粒子。图 4 中 30K-25K-30K ([MeMBL]:[St]=1:2) 的 DSC 曲线在 -55℃ 附近与 135℃ 附近有明显的玻璃化转变吸热峰，也证明了产品为设计的结构，且显示出高的硬段玻璃化温度。

实施例 2 ((MeMBL-co-St)_{n3}-b-nBA_{n4}-b-(MeMBL-co-St)_{n5} 三嵌段设计分子量为 30K-70K-30K，其中 MeMBL 与 St 的单元数之比为 1:2)：

第一步：将 1.3 重量份的两亲性大分子可逆加成断裂链转移试剂 (1) 搅拌溶于 62 重量份的水中形成均匀水相，再与由 7.5 重量份 St、4 重量份 MeMBL 组成的油相一起倒入反应器中搅拌混合。将反应器温度升至 70℃，保持搅拌，通氮气 40 分钟后加入 0.02 重量份的过硫酸钾，引发聚合 20 分钟时加入含 0.17 重量份氢氧化钠的水溶液，继续反应 20 分钟，得到 AA_{n1}-b-St_{n2}-b-(MeMBL-co-St)_{n3}-R 聚合物。

第二步：第一步反应结束后，加入 7 重量份的水，以 1.4 重量份/分钟的速率滴加 15 重量份的 nBA 单体，过程补加 14 重量份的水进行稀释，反应 73 分钟（包括单体滴加时间）后得到 AA_{n1}-b-St_{n2}-b-(MeMBL-co-St)_{n3}-b-nBA_{n4}-R 嵌段共聚物。

第三步：第二步反应结束后，补加 10 重量份的水，以 0.4 重量份/分钟的速率滴加 7.5 重量份 St 与 4.2 重量份 MeMBL 的混合单体，反应 93 分钟（包括单体滴加时间）后得到 AA_{n1}-b-St_{n2}-b-(MeMBL-co-St)_{n3}-b-nBA_{n4}-b-(MeMBL-co-St)_{n5}-R 嵌段共聚物胶乳。

各步的反应时间、转化率、乳胶粒粒径、粒子数及粒径分布如表 1 所示。各步所得聚合物的设计分子量、实测分子量及分子量分布如表 2 所示。DSC 曲线如图 4 所示。

实施例 3 ((MeMBL-co-St)_{n3}-b-nBA_{n4}-b-(MeMBL-co-St)_{n5} 三嵌段设计分子量为 30K-90K-30K, 其中 MeMBL 与 St 的单元数之比为 1:2):

第一步: 将 1.3 重量份的两亲性大分子可逆加成断裂链转移试剂 (1) 搅拌溶于 62 重量份的水中形成均匀水相, 再与由 7.5 重量份 St、4 重量份 MeMBL 组成的油相一起倒入反应器中搅拌混合。将反应器温度升至 70℃, 保持搅拌, 通氮气 30 分钟后加入 0.02 重量份的过硫酸钾, 引发聚合 20 分钟时加入含 0.16 重量份氢氧化钠的水溶液, 继续反应 20 分钟, 得到 AA_{n1}-b-St_{n2}-b-(MeMBL-co-St)_{n3}-R 聚合物。

第二步: 第一步反应结束后, 加入 10 重量份的水, 以 1 重量份/分钟的速率滴加 20 重量份的 nBA 单体, 过程补加 30 重量份的水进行稀释, 反应 94 分钟(包括单体滴加时间)后得到 AA_{n1}-b-St_{n2}-b-(MeMBL-co-St)_{n3}-b-nBA_{n4}-R 嵌段共聚物。

第三步: 第二步反应结束后, 补加 10 重量份的水, 以 0.4 重量份/分钟的速率滴加 7.5 重量份 St 与 4 重量份 MeMBL 的混合单体, 反应 138 分钟(包括单体滴加时间)后得到

AA_{n1}-b-St_{n2}-b-(MeMBL-co-St)_{n3}-b-nBA_{n4}-b-(MeMBL-co-St)_{n5}-R 嵌段共聚物胶乳。

各步的反应时间、转化率、乳胶粒粒径、粒子数及粒径分布如表 1 所示。各步所得聚合物的设计分子量、实测分子量及分子量分布如表 2 所示。DSC 曲线如图 4 所示。

实施例 4 ((MeMBL-co-St)_{n3}-b-nBA_{n4}-b-(MeMBL-co-St)_{n5} 三嵌段设计分子量为 15K-70K-15K, 其中 MeMBL 与 St 的单元数之比为 1:2):

第一步: 将 1.6 重量份的两亲性大分子可逆加成断裂链转移试剂 (1) 搅拌溶于 38 重量份的水中形成均匀水相, 再与由 4.7 重量份 St、2.7 重量份 MeMBL 组成的油相一起倒入反应器中搅拌混合。将反应器温度升至 70℃, 保持搅拌, 通氮气 60 分钟后加入 0.03 重量份的过硫酸钾, 引发聚合 20 分钟时加入含 0.17 重量份氢氧化钠的水溶液, 继续反应 20 分钟, 得到 AA_{n1}-b-St_{n2}-b-(MeMBL-co-St)_{n3}-R 聚合物。

第二步: 第一步反应结束后, 加入 20 重量份的水, 以 1 重量份/分钟的速率滴加 35 重量份的 nBA 单体, 过程补加 30 重量份的水进行稀释, 反应 75 分钟(包括单体滴加时间)后得到 AA_{n1}-b-St_{n2}-b-(MeMBL-co-St)_{n3}-b-nBA_{n4}-R 嵌段共聚物。

第三步: 第二步反应结束后, 补加 9 重量份的水, 以 0.4 重量份/分钟的速

率滴加 4.9 重量份 St 与 2.7 重量份 MeMBL 的混合单体, 反应 95 分钟 (包括单体滴加时间) 后得到

$AA_{n1}\text{-}b\text{-}St_{n2}\text{-}b\text{-}(\text{MeMBL-co-St})_{n3}\text{-}b\text{-}nBA_{n4}\text{-}b\text{-}(\text{MeMBL-co-St})_{n5}\text{-}R$ 嵌段共聚物胶乳。

各步的反应时间、转化率、乳胶粒粒径、粒子数及粒径分布如表 1 所示。各步所得聚合物的设计分子量、实测分子量及分子量分布如表 2 所示。DSC 曲线如图 4 所示。

实施例 5 ($(\text{MeMBL-co-St})_{n3}\text{-}b\text{-}nBA_{n4}\text{-}b\text{-}(\text{MeMBL-co-St})_{n5}$ 三嵌段设计分子量为 15K-35K-15K, 其中 MeMBL 与 St 的单元数之比为 1:2):

第一步: 将 2.4 重量份的两亲性大分子可逆加成断裂链转移试剂 (1) 搅拌溶于 57 重量份的水中形成均匀水相, 再与由 7 重量份 St、3.8 重量份 MeMBL 组成的油相一起倒入反应器中搅拌混合。将反应器温度升至 70℃, 保持搅拌, 通氮气 30 分钟后加入 0.04 重量份的过硫酸钾, 引发聚合 20 分钟时加入含 0.27 重量份氢氧化钠的水溶液, 继续反应 20 分钟, 得到 $AA_{n1}\text{-}b\text{-}St_{n2}\text{-}b\text{-}(\text{MeMBL-co-St})_{n3}\text{-}R$ 聚合物。

第二步: 第一步反应结束后, 加入 10 重量份的水, 以 1 重量份/分钟的速率滴加 26 重量份的 nBA 单体, 过程补加 15 重量份的水进行稀释, 反应 64 分钟 (包括单体滴加时间) 后得到 $AA_{n1}\text{-}b\text{-}St_{n2}\text{-}b\text{-}(\text{MeMBL-co-St})_{n3}\text{-}b\text{-}nBA_{n4}\text{-}R$ 嵌段共聚物。

第三步: 第二步反应结束后, 补加 8 重量份的水, 以 0.3 重量份/分钟的速率滴加 7.4 重量份 St 与 4 重量份 MeMBL 的混合单体, 反应 97 分钟 (包括单体滴加时间) 后得到 $AA_{n1}\text{-}b\text{-}St_{n2}\text{-}b\text{-}(\text{MeMBL-co-St})_{n3}\text{-}b\text{-}nBA_{n4}\text{-}b\text{-}(\text{MeMBL-co-St})_{n5}\text{-}R$ 嵌段共聚物胶乳。

各步的反应时间、转化率、乳胶粒粒径、粒子数及粒径分布如表 1 所示。各步所得聚合物的设计分子量、实测分子量及分子量分布如表 2 所示。DSC 曲线如图 4 所示。

实施例 6 ($(\text{MeMBL-co-St})_{n3}\text{-}b\text{-}nBA_{n4}\text{-}b\text{-}(\text{MeMBL-co-St})_{n5}$ 三嵌段设计分子量为 30K-25K-30K, 其中 MeMBL 与 St 的单元数之比为 1:1):

第一步: 将 2 重量份的两亲性大分子可逆加成断裂链转移试剂 (1) 搅拌溶于 65 重量份的水中形成均匀水相, 再与由 8.4 重量份 St、9 重量份 MeMBL 组成的油相一起倒入反应器中搅拌混合。将反应器温度升至 70℃, 保持搅拌, 通氮气 40 分钟后加入 0.03 重量份的过硫酸钾, 引发聚合 15 分钟时加入含 0.26 重量份氢氧化钠的水溶液, 继续反应 15 分钟, 得到 $AA_{n1}\text{-}b\text{-}St_{n2}\text{-}b\text{-}(\text{MeMBL-co-St})_{n3}\text{-}R$ 聚合物。

第二步: 第一步反应结束后, 加入 10 重量份的水, 以 1.2 重量份/分钟的速

率滴加 15 重量份的 nBA 单体，反应 65 分钟（包括单体滴加时间）后得到 $AA_{n1}\text{-b-St}_{n2}\text{-b-(MeMBL-co-St)}_{n3}\text{-b-nBA}_{n4}\text{-R}$ 嵌段共聚物。

第三步：第二步反应结束后，以 0.3 重量份/分钟的速率滴加 8.7 重量份 St 与 9.5 重量份 MeMBL 的混合单体，反应 97 分钟（包括单体滴加时间）后得到 $AA_{n1}\text{-b-St}_{n2}\text{-b-(MeMBL-co-St)}_{n3}\text{-b-nBA}_{n4}\text{-b-(MeMBL-co-St)}_{n5}\text{-R}$ 嵌段共聚物胶乳。

图 4 中 30K-25K-30K ($[MeMBL]:[St]=1:1$) 的 DSC 曲线在 -55°C 附近与 155°C 附近有明显的玻璃化转变吸热峰，显示出高的硬段玻璃化温度。

实施例 7 ($(MeMBL\text{-co-St})_{n3}\text{-b-nBA}_{n4}\text{-b-(MeMBL-co-St)}_{n5}$ 三嵌段设计分子量为 30K-70K-30K，其中 MeMBL 与 St 的单元数之比为 1:4)：

第一步：将 1.3 重量份的两亲性大分子可逆加成断裂链转移试剂 (1) 搅拌溶于 60 重量份的水中形成均匀水相，再与由 9 重量份 St、2.4 重量份 MeMBL 组成的油相一起倒入反应器中搅拌混合。将反应器温度升至 70°C ，保持搅拌，通氮气 30 分钟后加入 0.02 重量份的过硫酸钾，引发聚合 25 分钟时加入含 0.16 重量份氢氧化钠的水溶液，继续反应 40 分钟，得到 $AA_{n1}\text{-b-St}_{n2}\text{-b-(MeMBL-co-St)}_{n3}\text{-R}$ 聚合物。

第二步：第一步反应结束后，加入 28 重量份的水，以 0.6 重量份/分钟的速率滴加 28 重量份的 nBA 单体，反应 97 分钟（包括单体滴加时间）后得到 $AA_{n1}\text{-b-St}_{n2}\text{-b-(MeMBL-co-St)}_{n3}\text{-b-nBA}_{n4}\text{-R}$ 嵌段共聚物。

第三步：第二步反应结束后，补加 8 重量份的水，以 0.56 重量份/分钟的速率滴加 9.7 重量份 St 与 2.6 重量份 MeMBL 的混合单体，反应 111 分钟（包括单体滴加时间）后得到

$AA_{n1}\text{-b-St}_{n2}\text{-b-(MeMBL-co-St)}_{n3}\text{-b-nBA}_{n4}\text{-b-(MeMBL-co-St)}_{n5}\text{-R}$ 嵌段共聚物胶乳。

图 4 中 30K-70K-30K ($[MeMBL]:[St]=1:4$) 的 DSC 曲线在 -55°C 附近与 115°C 附近有明显的玻璃化转变吸热峰，显示出高的硬段玻璃化温度。

实施例 8 ($(MeMBL\text{-co-St})_{n3}\text{-b-nBA}_{n4}\text{-b-(MeMBL-co-St)}_{n5}$ 三嵌段设计分子量为 45K-70K-45K，其中 MeMBL 与 St 的单元数之比为 1:1)：

第一步：将 0.7 重量份的两亲性大分子可逆加成断裂链转移试剂 (1) 搅拌溶于 55 重量份的水中形成均匀水相，再与由 4 重量份 St、4.5 重量份 MeMBL 组成的油相一起倒入反应器中搅拌混合。将反应器温度升至 50°C ，保持搅拌，通氮气 50 分钟后加入 0.01 重量份的过硫酸钾，引发聚合 10 分钟时加入含 0.07 重量份氢氧化钠的水溶液，继续反应 20 分钟，得到 $AA_{n1}\text{-b-St}_{n2}\text{-b-(MeMBL-co-St)}_{n3}\text{-R}$ 聚合物。

第二步：第一步反应结束后，加入 15 重量份的水，以 0.4 重量份/分钟的速

率滴加 14 重量份的 nBA 单体，反应 74 分钟（包括单体滴加时间）后得到 $AA_{n1}\text{-b-St}_{n2}\text{-b-(MeMBL-co-St)}_{n3}\text{-b-nBA}_{n4}\text{-R}$ 嵌段共聚物。

第三步：第二步反应结束后，补加 10 重量份的水，以 0.2 重量份/分钟的速率滴加 4 重量份 St 与 4.5 重量份 MeMBL 的混合单体，反应 116 分钟（包括单体滴加时间）后得到

$AA_{n1}\text{-b-St}_{n2}\text{-b-(MeMBL-co-St)}_{n3}\text{-b-nBA}_{n4}\text{-b-(MeMBL-co-St)}_{n5}\text{-R}$ 嵌段共聚物胶乳。

实施例 9 $((\text{MeMBL-co-St})_{n3}\text{-b-nBA}_{n4}\text{-b-(MeMBL-co-St)}_{n5})$ 三嵌段设计分子量为 30K-200K-30K，其中 MeMBL 与 St 的单元数之比为 1:4)：

第一步：将 6 重量份的两亲性大分子可逆加成断裂链转移试剂 (2) 搅拌溶于 30 重量份的水中形成均匀水相，再与由 4 重量份 St、1.1 重量份 MeMBL 组成的油相一起倒入反应器中搅拌混合。将反应器温度升至 80℃，保持搅拌，通氮气 30 分钟后加入 0.01 重量份的过硫酸钾，引发聚合 20 分钟时加入含 0.07 重量份氢氧化钠的水溶液，继续反应 40 分钟，得到 $AA_{n1}\text{-b-St}_{n2}\text{-b-(MeMBL-co-St)}_{n3}\text{-R}$ 聚合物。

第二步：第一步反应结束后，加入 25 重量份的水，以 0.4 重量份/分钟的速率滴加 36 重量份的 nBA 单体，过程补加 15 重量份的水进行稀释，反应 120 分钟（包括单体滴加时间）后得到 $AA_{n1}\text{-b-St}_{n2}\text{-b-(MeMBL-co-St)}_{n3}\text{-b-nBA}_{n4}\text{-R}$ 嵌段共聚物。

第三步：第二步反应结束后，补加 9 重量份的水，以 0.1 重量份/分钟的速率滴加 4 重量份 St 与 1.1 重量份 MeMBL 的混合单体，反应 110 分钟（包括单体滴加时间）后得到

$AA_{n1}\text{-b-St}_{n2}\text{-b-(MeMBL-co-St)}_{n3}\text{-b-nBA}_{n4}\text{-b-(MeMBL-co-St)}_{n5}\text{-R}$ 嵌段共聚物胶乳。

表 1：嵌段共聚物胶乳制备过程各步的转化率及乳胶粒子演变情况

实施例		反应时间 /min	转化率	粒径/nm	粒子数 (LogNp)/ $\frac{1}{\text{mL}}$	粒径分布
1	第一步	40	91%	71.3	14.82	1.13
	第二步	66	100%	84.5	14.81	1.10
	第三步	116	94%	95.9	14.80	1.03
2	第一步	40	92%	68.8	14.85	1.16
	第二步	73	96%	91.9	14.83	1.13
	第三步	93	87%	100.4	14.75	1.08
3	第一步	40	94%	75.1	14.74	1.07
	第二步	94	100%	100.9	14.72	1.11
	第三步	138	96%	107.8	14.67	1.14
4	第一步	40	94%	61.5	14.96	1.03

5	第二步	75	97%	91.4	14.83	1.01
	第三步	95	100%	94.1	14.82	1.03
	第一步	40	95%	61	14.99	1.03
	第二步	64	100%	82.7	14.94	1.02
	第三步	97	95%	89.5	14.89	1.01

表 2：嵌段共聚物胶乳制备过程各步分子量的演变情况

实施例		设计分子量/(g·mol ⁻¹)	实测分子量/(g·mol ⁻¹)	分子量分布
1	第一步	29 500	28 300	1.76
	第二步	55 100	55 800	1.81
	第三步	84 600	78 600	2.40
2	第一步	29 600	29 400	1.74
	第二步	97 000	104 500	2.46
	第三步	122 400	133 000	2.50
3	第一步	30 500	28 800	1.78
	第二步	121 900	146 900	3.75
	第三步	149 500	155 200	3.33
4	第一步	17 100	18 100	1.53
	第二步	85 000	100 700	2.05
	第三步	100 100	107 000	1.98
5	第一步	17 100	17 400	1.51
	第二步	52 200	58 000	1.76
	第三步	66 500	82 200	1.85

上述实施例用来解释说明本发明，而不是对本发明进行限制，在本发明的精神和权利要求的保护范围内，对本发明作出的任何修改和改变，都落入本发明的保护范围。

权利要求书

1. 一种含玻璃化温度高于 100℃ 嵌段的嵌段共聚物，其特征在于，其结构式表达为： $AA_{n1}-b-St_{n2}-b-(MeMBL-co-St)_{n3}-b-nBA_{n4}-b-(MeMBL-co-St)_{n5}-R$ ；其中， AA_{n1} 中，AA 为甲基丙烯酸单体单元或丙烯酸单体单元， n_1 为 AA 的平均聚合度， $n_1=20-60$ ； St_{n2} 中，St 为苯乙烯单体单元， n_2 为 St 的平均聚合度， $n_2=3-10$ ； $(MeMBL-co-St)_{n3}$ 中，MeMBL-co-St 为 MeMBL 与 St 的无规共聚物，MeMBL 为 γ -甲基- α -亚甲基- γ -丁内酯单体单元，St 为苯乙烯单体单元，MeMBL 与 St 的单元数之比为 1:4-1:1， n_3 为 MeMBL-co-St 共聚物的平均聚合度， $n_3=130-500$ ； nBA_{n4} 中，nBA 为丙烯酸正丁酯单体单元， n_4 为 nBA 的平均聚合度， $n_4=200-1600$ ； $(MeMBL-co-St)_{n5}$ 中，MeMBL-co-St 为 MeMBL 与 St 的无规共聚物，MeMBL 为 γ -甲基- α -亚甲基- γ -丁内酯单体单元，St 为苯乙烯单体单元，MeMBL 与 St 的单元数之比为 1:4-1:1， n_5 为 MeMBL-co-St 共聚物的平均聚合度， $n_5=130-500$ ；R 为烷基二硫代酯基团或烷基三硫代酯基团，上述嵌段共聚物以粒子形式稳定分散在水中，粒子平均体均直径为 80~140 nm。

2、一种权利要求 1 所述含玻璃化温度高于 100℃ 嵌段的嵌段共聚物的可逆加成断裂链转移乳液聚合制备方法，其特征在于，包括如下步骤：

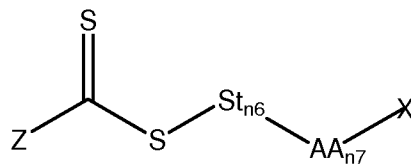
(1)：将 0.6-2.4 重量份的两亲性大分子可逆加成断裂链转移试剂搅拌溶于 30-90 重量份的水中形成均匀水相，再与由 3.4-11 重量份 St、1.8-9 重量份 MeMBL 组成的油相一起倒入反应器中搅拌混合；将反应器温度升至 50-80℃，保持搅拌，通氮气 30-60 分钟后加入 0.01-0.04 重量份的水溶性引发剂，引发聚合 10-25 分钟时加入含 0.07-0.27 重量份碱的水溶液，继续反应 15-40 分钟，得到 $AA_{n1}-b-St_{n2}-b-(MeMBL-co-St)_{n3}-R$ 聚合物；

(2)：第一步反应结束后，加入 7-25 重量份的水，以 0.4-1.4 重量份/分钟的速率滴加 14-36 重量份的 nBA 单体后继续反应，反应过程中补加 0-30 重量份的水进行稀释，滴加时间和反应时间共 60-120 分钟，得到 $AA_{n1}-b-St_{n2}-b-(MeMBL-co-St)_{n3}-b-nBA_{n4}-R$ 嵌段共聚物；

(3)：第二步反应结束后，补加 0-10 重量份的水，以 0.1-0.6 重量份/分钟的速率滴加 3.4-12 重量份 St 与 1.9-9.5 重量份 MeMBL 的混合单体后继续反应，滴加时间和反应时间共 90-140 分钟，得到 $AA_{n1}-b-St_{n2}-b-(MeMBL-co-St)_{n3}-b-nBA_{n4}-b-(MeMBL-co-St)_{n5}-R$ 嵌段共聚物胶乳。

3. 根据权利要求 2 所述的可逆加成断裂链转移乳液聚合制备方法，其特征在于，

所述的两亲性大分子可逆加成断裂链转移试剂的化学结构通式为：



其中 St 为苯乙烯单体单元，AA 为甲基丙烯酸单体单元或丙烯酸单体单元，Z 为碳原子数从四到十二的烷硫基、烷基、苯基或苄基，X 为异丙酸基、乙酸基、2-膦基乙酸基或 2-氨基乙酸基； n_6 为苯乙烯单体单元的平均聚合度， $n_6=3\sim 10$ ， n_7 为甲基丙烯酸单体单元或丙烯酸单体单元的平均聚合度， $n_7=20\sim 60$ 。

4. 根据权利要求 3 所述的可逆加成断裂链转移乳液聚合方法，其特征在于，所述的两亲性大分子可逆加成断裂链转移试剂为分子量在 1000~6000 之间的两亲性齐聚物。

5. 根据权利要求 2 所述的可逆加成断裂链转移乳液聚合，其特征在于，所述的水溶性引发剂为过硫酸钾、过硫酸铵、过氧化氢或过氧化氢的衍生物。

6. 根据权利要求 2 所述的可逆加成断裂链转移乳液聚合，其特征在于所述的碱为氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸钠、碳酸钾、碳酸氢钠或碳酸氢钾。

说明书附图

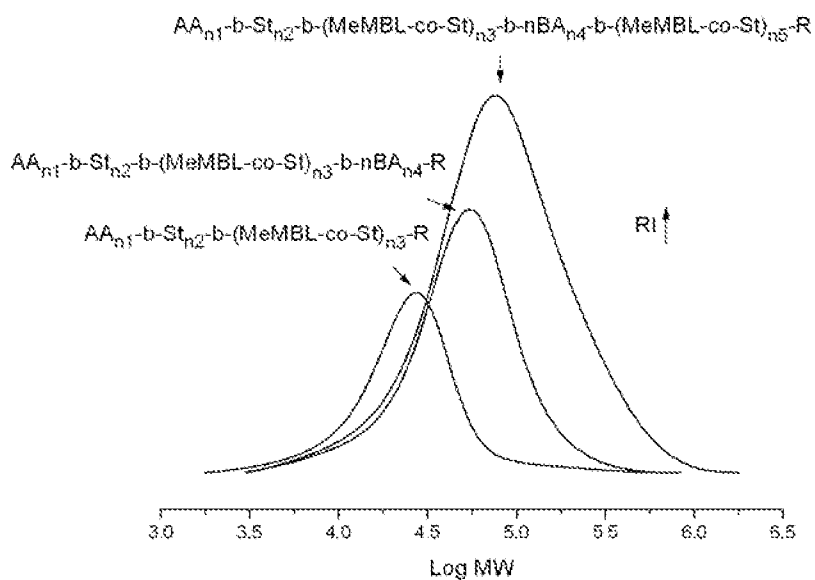


图 1

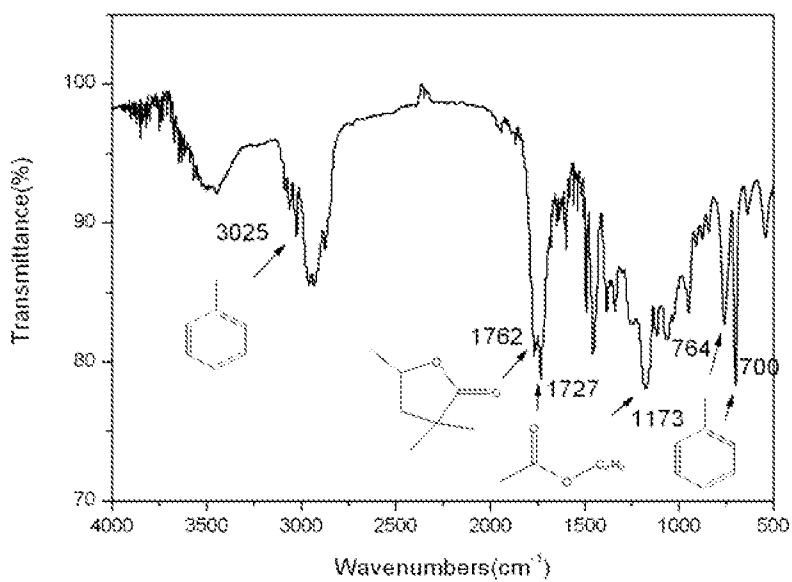


图 2

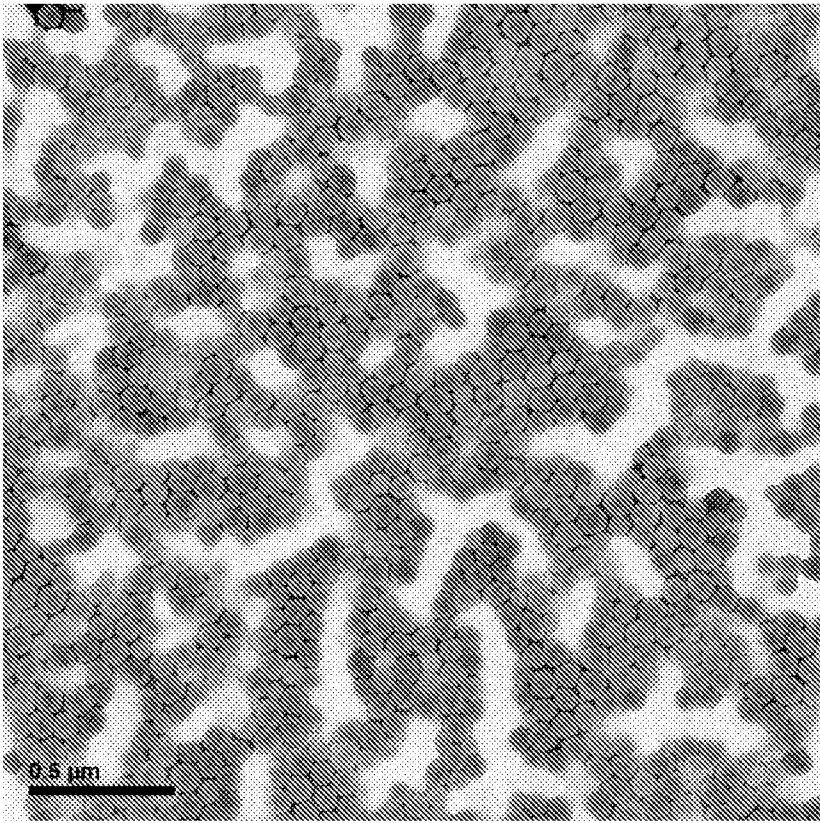


图 3

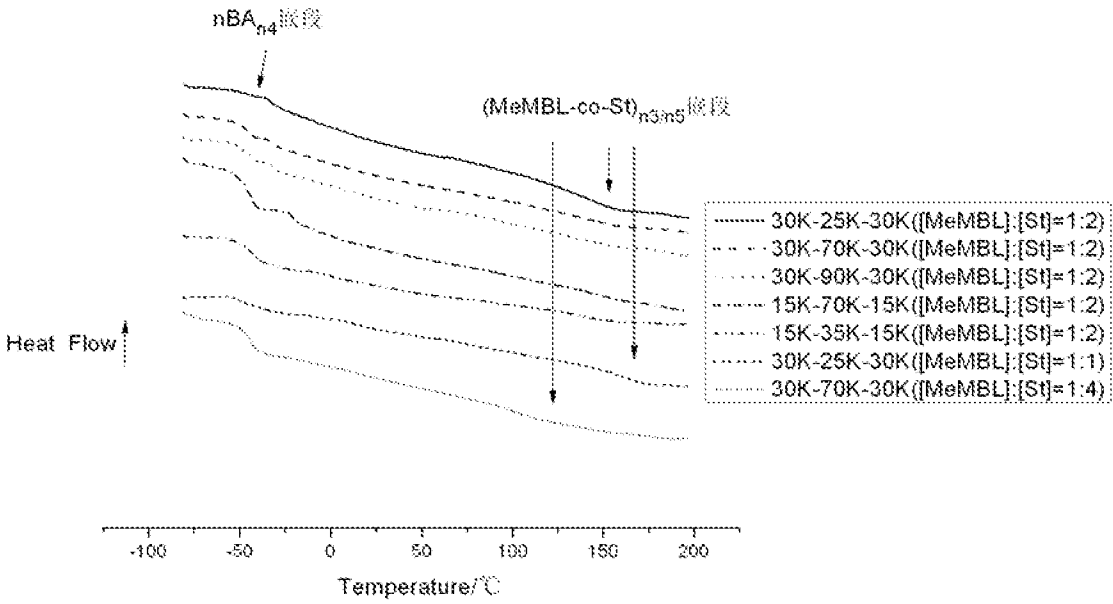


图 4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2013/077116

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 293/-, C08F 2/-

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, CA, STN: acrylic acid, methylene, butyrolactone, reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization, n-butyl acrylate, RAFT, copolymer, styrene, butyl acrylate, γ -methyl- α -methylene- γ -butyrolactone, 62873-16-9, 140225-23-5

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 102746478 A (ZHEJIANG UNIVERSITY), 24 October 2012 (24.10.2012), claims 1-6	1-6
A	US 6388036 B1 (E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY), 14 May 2002 (14.05.2002), description, column 1, line 45 to column 9, line 4	1-6

☐ 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
17 July 2013 (17.07.2013)

Date of mailing of the international search report
19 September 2013 (19.09.2013)

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

SHA, Ke

Telephone No.: (86-10) **82246652**

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2013/077116

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 102746478 A	24.10.2012	None	
US 6388036 B1	14.05.2002	WO 0035960 A2	22.06.2000
		AU 1835200 A	03.07.2000
		BR 9917022 A	06.11.2001
		EP 1159318 A2	05.12.2001
		KR 20010093181 A	27.10.2001
		CN 1330666 A	09.01.2002
		JP 2002532579 A	02.10.2002
		MXPA 01005896 A	01.12.2001
		AU 766661 B	23.10.2003
		EP 1159318 B1	21.01.2004
		DE 69914378 E	26.02.2004
		MX 219031 B	06.02.2004
		INMUMNP 200100480 E	09.09.2005
		INMUMNP 200500478 E	30.09.2005
		IN 213582 B	21.03.2008

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2013/077116

CONTINUATION: A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F 293/00 (2006.01) i

C08F 2/24 (2006.01) i

A. 主题的分类

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: C08F293/-, C08F2/-

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,CA,STN:共聚物,丙烯酸,苯乙烯,亚甲基,丁内酯,可逆加成断裂链转移,丙烯酸正丁酯,RAFT,copolymer,styrene,butyl acrylate, γ -methyl- α -methylene- γ -butyrolactone,62873-16-9,140225-23-5**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	CN102746478A (浙江大学) 24.10 月 2012 (24.10.2012) 权利要求 1-6	1-6
A	US6388036B1 (E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 14.5 月 2002 (14.05.2002) 说明书第 1 栏第 45 行-第 9 栏第 4 行	1-6

☐ 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

17.7 月 2013 (17.07.2013)

国际检索报告邮寄日期

19.9 月 2013 (19.09.2013)

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

沙柯

电话号码: (86-10)82246652

国际检索报告

关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2013/077116

检索报告中引用的 专利文件	公布日期	同族专利	公布日期
CN102746478 A	24.10.2012	无	
US6388036 B1	14.05.2002	WO0035960 A2	22.06.2000
		AU1835200 A	03.07.2000
		BR9917022 A	06.11.2001
		EP1159318 A2	05.12.2001
		KR20010093181 A	27.10.2001
		CN1330666 A	09.01.2002
		JP2002532579 A	02.10.2002
		MXPA01005896 A	01.12.2001
		AU766661 B	23.10.2003
		EP1159318 B1	21.01.2004
		DE69914378 E	26.02.2004
		MX219031 B	06.02.2004
		INMUMNP200100480 E	09.09.2005
		INMUMNP200500478 E	30.09.2005
		IN213582 B	21.03.2008

续: A. 主题的分类

C08F 293/00 (2006.01) i

C08F 2/24 (2006.01) i