

(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
2015 年 7 月 2 日 (02.07.2015)



(10) 国际公布号
WO 2015/096607 A1

- (51) 国际专利分类号:
C08L 51/00 (2006.01) *C08F 222/38* (2006.01)
C08K 3/22 (2006.01) *C08G 65/48* (2006.01)
C08F 283/06 (2006.01) *C07F 7/18* (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2014/093076
- (22) 国际申请日: 2014 年 12 月 5 日 (05.12.2014)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201310731854.2 2013 年 12 月 26 日 (26.12.2013) CN
- (71) 申请人: 厦门大学 (XIAMEN UNIVERSITY)
[CN/CN]; 中国福建省厦门市思明区思明南路 422 号, Fujian 361000 (CN)。
- (72) 发明人: 戴李宗 (DAI, Lizong); 中国福建省厦门市思明区思明南路 422 号, Fujian 361000 (CN)。 陈凌南 (CHEN, Lingnan); 中国福建省厦门市思明区思明南路 422 号, Fujian 361000 (CN)。 吴悦广 (WU, Yueguang); 中国福建省厦门市思明区思明南路 422 号, Fujian 361000 (CN)。 曾碧榕 (ZENG, Birong); 中国福建省厦门市思明区思明南路 422 号, Fujian 361000 (CN)。 毛杰 (MAO, Jie); 中国福建省厦门市思明区思明南路 422 号, Fujian 361000 (CN)。 王爽 (WANG, Shuang); 中国福建省厦门市思明区思明南路 422 号, Fujian 361000 (CN)。 许一婷 (XU, Yiting); 中国福建省厦门市思明区思明南路 422 号, Fujian 361000 (CN)。 罗伟昂 (LUO, Wei'ang); 中国福建省厦门市思明区思明南路 422 号, Fujian 361000 (CN)。 何凯斌 (HE, Kaibin); 中国福建省厦门市思

明区思明南路 422 号, Fujian 361000 (CN)。 刘新瑜 (LIU, Xinyu); 中国福建省厦门市思明区思明南路 422 号, Fujian 361000 (CN)。

(74) 代理人: 厦门市首创君合专利事务所有限公司 (SHOUCHUANG JUNHE PATENT AGENT CO., LT.-D. XIAMEN); 中国福建省厦门市思明区长青路 191 号劳动力市场大厦五楼, Fujian 361012 (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, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, 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。

(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))。

(54) Title: POSS-CONTAINING IN SITU COMPOSITE NANO-GEL WITH MAGNETIC RESPONSIVENESS AND PREPARATION METHOD THEREFOR

(54) 发明名称: 一种具有磁响应性的含 POSS 原位复合纳米凝胶及其制备方法

(57) Abstract: The present invention provides a POSS-containing in situ composite nano-gel with magnetic responsiveness and a preparation method therefor, and relates to a composite material and a preparation method therefor. The POSS-containing amphiphilic macromolecule is designed and synthesized by the invention. The macromolecule not only has polymerizability but also has the capability of carrying out coordination complexing on metal particles. The POSS-containing nano-gel with magnetic responsiveness is obtained by adding ferric salt to be complexed with the macromolecule, then precipitating the mixed ferrous/ferric salt in situ by adopting a chemical co-precipitation method and then adding initiators and crosslinking agents to initiate polymerization. The present invention is reasonable in design, the preparation method is feasible in process and simple to operate, and the prepared nano-gel magnetic particles are uniformly dispersed, have good magnetic responsiveness and have wide application values in the fields of medical diagnosis, sensors, catalyst carriers, biological materials and the like.

(57) 摘要: 本发明提供了一种具有磁响应性的含 POSS 原位复合纳米凝胶及其制备方法, 涉及一种复合材料及其制备方法。本发明设计合成了一种含 POSS 双亲大分子, 不仅具有可聚合性, 而且对金属粒子具有配位络合能力。通过添加铁盐与之络合, 然后采用化学共沉淀法使混合的二价/三价铁盐在原位沉淀, 最后再添加引发剂、交联剂引发聚合得到具有磁响应性的含 POSS 纳米凝胶。本发明设计合理、工艺可行、操作简单, 且所制备的纳米凝胶磁性粒子分散均匀, 磁响应性好, 在医学诊断、传感器、催化剂载体、生物材料等领域具有广泛的应用价值。

WO 2015/096607 A1

一种具有磁响应性的含 POSS 原位复合纳米凝胶及其制备方法

技术领域

本发明涉及一种具有磁响应性的纳米凝胶及其制备方法，特别是一种具有磁响应性的含 POSS 原位复合纳米凝胶及其制备方法。

背景技术

纳米凝胶是指粒径在 1~1000 nm，能稳定分散在水中的胶体体系。纳米凝胶的分子链结构介于支化聚合物和交联网状聚合物之间，内部为交联网状结构。纳米凝胶内部分子链之间的交联点既可以是由化学键形成的化学交联点，也可以是通过氢键、静电吸引或疏水相互作用等弱相互作用形成的物理交联点。智能纳米凝胶是能对外界刺激产生响应的纳米凝胶，因此又被称为刺激响应性纳米凝胶。外界刺激通常包括微小的环境温度、分散介质 pH 和离子强度的变，以及光、磁场、特定的化学物质或生物物质等。

多面体齐聚倍半硅氧烷（Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane，简称 POSS）是一类笼状结构的有机/无机杂化分子，具有超疏水性、大位阻效率及纳米尺度，并表现出特殊的热学、光学、磁学和声学性质。POSS 基聚合物材料被誉为“新一代高性能聚合物材料”。

近十年来，随着纳米科技、生物医学和智能材料的发展，智能纳米凝胶显示出诱人的应用前景，因此对其制备方法、结构与性能的关系以及应用领域研究受到越来越多人的关注。在这一领域，张天柱等（一种含磁性纳米粒子的壳聚糖水凝胶的制备方法，中国专利，公开号：CN 102766267A）往壳聚糖乙酸溶液中添加磁性纳米粒子分散液，再添加交联剂反应生成含磁性纳米粒子的壳聚糖水凝胶。采用包埋法简单便捷，但是存在由于磁性纳米粒子在形成凝胶过程中易发生团聚和沉淀而引起磁性分布不均的问题。陈咏梅等（一种新型磁性高分子水凝胶的制备方法，中国专利，公开号：CN 102391603A）在磁性高分子水凝胶的形成过程中，利用静电相互作用使铁离子被水凝胶中的磺酸根吸附，再通过简单温和的共沉淀法使铁离子沉淀生成尺寸 50 nm~100 nm 的 Fe_3O_4 磁性颗粒。这种方法

在一定程度上克服了磁性分布不均匀的问题，但是所得凝胶体系粒径较大，在生物医药领域的应用受到一定的限制。万钢俊等（一种温度、pH 及磁场三重敏感性的复合微凝胶的制备方法，中国专利，公开号：CN 103242494A）具有超顺磁性的纳米四氧化三铁颗粒，并在其表面形成了引发中心，使温敏和 pH 敏单体进行沉降聚合反应将其包覆，制得纳米四氧化三铁被包覆的同时具有温度、pH 及磁场三重敏感性的复合微凝胶。这种方法同样存在磁性分布不均匀的问题。李保强等（一种可 UV 固化且可溶于水的磁性壳聚糖水凝胶的制备方法，中国专利，公开号：CN 103304826A）公开了一种磁性壳聚糖水凝胶的制备方法。这种方法可以使 N-甲基丙烯酰化磁性壳聚糖在 UV 辐照下(30~120 秒) 固化为水凝胶，且可实现磁场诱导图案化微凝胶组装体的可控组装，但是工艺较为复杂，不适合实际应用。

目前，具有磁响应性的含 POSS 原位复合纳米凝胶尚未见报道。

发明内容

本发明目的在于提供一种具有磁响应性的含 POSS 原位复合纳米凝胶及其制备方法。

所述含 POSS 原位复合纳米凝胶由一种可聚合的且具有金属配位络合能力的双亲大分子（POSS-MA-PEG-DPA）通过吸附铁盐，然后采用化学共沉淀法使二价/三价铁盐在原位沉淀，生成超顺磁 Fe_3O_4 粒子，最后在加入交联剂引发聚合得到稳定的纳米凝胶。含 POSS 纳米凝胶尺寸为 100~300 nm， Fe_3O_4 粒子尺寸为 5~15 nm 且均匀分散在聚合物中。

所述含 POSS 原位复合纳米凝胶的制备方法如下：

（1）将 POSS-MA-PEG-DPA 溶于四氢呋喃（THF）中，然后在超声作用下缓慢滴入去离子水中，旋蒸除去 THF 后得到含 POSS-MA-PEG-DPA 的水溶液 A。

（2）将含有 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 的铁盐溶液逐滴滴入溶液 A 中，搅拌 0.5~3 小时后，滴入 NaOH 溶液，得溶液 B。

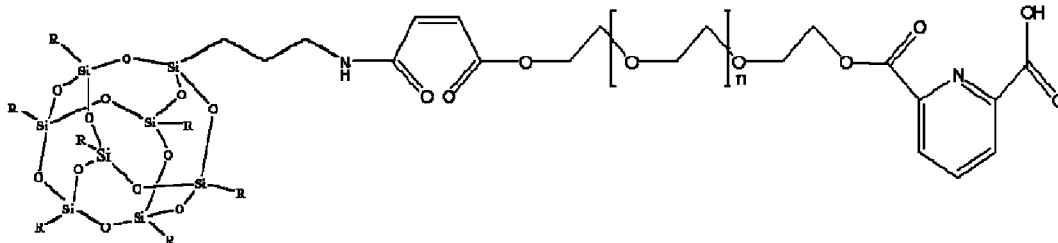
（3）在溶液 B 中添加交联剂、引发剂，升温至 50~70℃，反应 2~12 小时，得到具有磁响应性的含 POSS 原位复合纳米凝胶。

所述溶液 A 中 POSS-MA-PEG-DPA 的浓度为 0.1~2 mg/mL。

所述铁盐溶液中，二价铁盐的浓度为 $0.5 \mu\text{mol/L}$ ~ $10 \mu\text{mol/L}$ ，三价铁盐的浓度为 $1.0 \mu\text{mol/L}$ ~ $20 \mu\text{mol/L}$ 。

所述交联剂为 N,N-亚甲基双丙烯酰胺等，用量为 POSS-MA-PEG-DPA 的 0.1~1 wt%；引发剂为过硫酸铵、过硫酸钾等，用量为 0.1~1.5wt%。

所述 POSS-MA-PEG-DPA 的分子结构如下：



其中 R 为 POSS 顶角有机基团，n 为聚乙二醇的聚合度。

所述 POSS 官能顶角基团为氨丙基，其余七个顶角 R 基为异丁基。

所述聚乙二醇（PEG）分子量为 600~4000。

所述 POSS-MA-PEG-DPA 的制备方法如下：

(1) 将氨丙基 POSS、马来酸酐（MA）以及阻聚剂溶解于甲苯中，在 90°C 下反应 24h 后分离提纯得到 POSS-MA。

(2) 将 POSS-MA、PEG、阻聚剂、催化剂溶解于甲苯中，在 135°C 下反应 36h 后分离提纯得到 POSS-MA-PEG。

(3) 将 POSS-MA-PEG、2,6-吡啶二甲酸（DPA）、阻聚剂、催化剂溶解于 1,4-二氧六环，在 125°C 下反应 24 h 后分离提纯得到 POSS-MA-PEG-DPA。

所述阻聚剂为酚类化合物、醌类化合物、芳香族硝基化合物等。

所述分离提纯方法为用旋蒸仪蒸除溶剂后，使用体积比为 1:1 的石油醚/乙醚混合溶液进行萃取沉淀，再用离心机分离沉淀，置于真空烘箱中干燥 24 h。

所述催化剂为对甲苯磺酸或浓硫酸。

所述阻聚剂用量为占单体总量 0.1~1 wt%。

所述催化剂用量为占单体总量 0.1~1 wt%。

本发明以具有可聚合性质及金属配位络合能力的含 POSS 双亲大分子为起始，通过添加铁盐与之络合，然后采用化学共沉淀法使混合的二价/三价铁盐在原位沉淀，最后再添加引发剂、交联剂引发聚合得到具有磁响应性的含 POSS 纳米凝胶。本发明方法简单易行、制备工艺简单、可控性好，实现纳米凝胶环境响

应性与高力学性能的结合，在化学机械、生物医学及组织工程等领域具有诱人的应用前景。

附图说明

图 1 为含 POSS 原位复合纳米凝胶的 TEM 图及高分辨 TEM 图。

图 2 为含 POSS 原位复合纳米凝胶的 SEM 图。

图 3 为含 POSS 原位复合纳米凝胶的 XRD 图。

图 4 为含 POSS 原位复合纳米凝胶的磁滞回线图。

图 5 为含 POSS 原位复合纳米凝胶的热失重图。

具体实施方式

下面通过实施例对本发明做进一步说明。

实施例 1

(1) 双亲大分子 POSS-MA-PEG-DPA 的制备

将 6 g POSS、0.67 g 马来酸酐 (MA)、0.034 g 对苯二酚及 50 mL 甲苯混溶均匀，在 90 °C 下反应 24 h 后分离提纯得到 POSS-MA；将 1 g POSS-MA、2.05 g PEG1000、0.011 g 对甲苯磺酸、0.0187 g 对苯二酚及 50 mL 甲苯混溶均匀，通氮气，在 135 °C 下反应 24h 后分离提纯得到 POSS-MA-PEG1000；将 2 g POSS-MA-PEG1000、0.078 g 2,6-吡啶二甲酸(DPA)、0.0054 g 对甲苯磺酸、0.0096 g 对苯二酚及 50 mL 1,4-二氧六环混溶均匀，在 125 °C 下反应 24 h 后分离提纯得到 POSS-MA-PEG2000-DPA。

(2) 含 POSS 原位复合纳米凝胶的制备

0.50 g POSS-MA-PEG1000-DPA 溶于 10 mL THF 中得混合液 A；取 250 μ L 溶液 A 在超声作用下缓慢逐滴滴入 10mL 去离子水中，旋蒸除去 THF 后得 POSS-MA-PEG1000-DPA 水溶液。

2.73 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、1.45 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 溶于 100 mL 去离子水中得到二价铁/三价铁混合液；取 100 μ L 混合铁盐溶液逐滴滴入上述 POSS-MA-PEG1000-DPA 水溶液，搅拌 1 小时后加入 100 μ L 浓度为 0.44 mol/L 继续搅拌 1 小时；加入 0.012 g N,N-亚甲基双丙烯酰胺，0.009 g 过硫酸铵，升温至 60°C 反应 6 小时得到含 POSS

原位复合纳米凝胶。

由 DLS 测得纳米凝胶的平均粒径为 255.8 nm, 由 SQUID 超导量子干涉磁强计测得胶束的比饱和磁强度为 32.9 emu/g。

实施例 2~4

同实施例 1 工艺, 改变步骤 (1) 中 PEG 的分子量分别为 600、2000、4000, 得到结果如表 1。

实施例 5~8

同实施例 1 工艺, 改变步骤 (3) 中混合铁盐的投料量为 100 μL 、300 μL 、400 μL 、500 μL , 得到结果如表 2。

表 1

实施例	胶束粒径 (nm)	胶束比饱和磁强度 (emu/g)
2	235.4	31.6
3	267.8	33.8
4	296.9	31.2

表 2

实施例	胶束粒径 (nm)	胶束比饱和磁强度 (emu/g)
5	254.3	22.4
6	258.7	43.1
7	266.9	54.7
8	272..8	66.5

工业实用性

本发明设计合理、工艺可行、操作简单, 且所制备的纳米凝胶磁性粒子分散均匀, 磁响应性好。

权 利 要 求

1、一种具有磁响应性的含 POSS 原位复合纳米凝胶，其特征在于含 POSS 原位复合纳米凝胶由一种可聚合的且具有金属配位络合能力的双亲大分子（POSS-MA-PEG-DPA）通过吸附铁盐，然后采用化学共沉淀法使二价/三价铁盐在原位沉淀，生成超顺磁 Fe_3O_4 粒子，在加入交联剂引发聚合得到稳定的纳米凝胶；含 POSS 纳米凝胶尺寸为 100~300 nm， Fe_3O_4 粒子尺寸为 5~15 nm 且均匀分散在聚合物中。

2、根据权利要求 1 所述的一种具有磁响应性的含 POSS 原位复合纳米凝胶的制备方法，其特征在于所述含 POSS 原位复合纳米凝胶的制备方法如下：

（1）将 POSS-MA-PEG-DPA 溶于四氢呋喃（THF）中，然后在超声作用下缓慢滴入去离子水中，旋蒸除去 THF 得到含 POSS-MA-PEG-DPA 的水溶液 A；

（2）将含有 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 的铁盐溶液逐滴滴入溶液 A 中，搅拌 0.5~3 小时后，滴入 NaOH 溶液，得溶液 B；

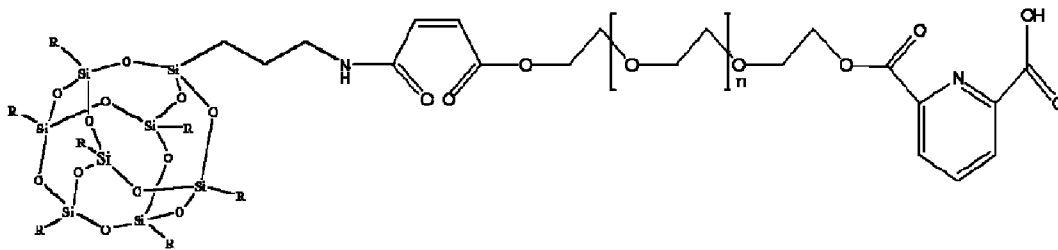
（3）在溶液 B 中添加交联剂、引发剂，升温至 50~70℃，反应 2~12 小时，得到具有磁响应性的含 POSS 原位复合纳米凝胶。

3、根据权利要求 2 所述的一种具有磁响应性的含 POSS 原位复合纳米凝胶的制备方法，其特征在于所述溶液 A 中 POSS-MA-PEG-DPA 的浓度为 0.1~2 mg/mL。

4、根据权利要求 2 所述的一种具有磁响应性的含 POSS 原位复合纳米凝胶的制备方法，其特征在于所述的铁盐溶液中，二价铁盐的浓度为 0.5 $\mu\text{mol/L}$ ~10 $\mu\text{mol/L}$ ，三价铁盐的浓度为 1.0 $\mu\text{mol/L}$ ~20 $\mu\text{mol/L}$ 。

5、根据权利要求 2 所述的一种具有磁响应性的含 POSS 原位复合纳米凝胶的制备方法，其特征在于所述交联剂为 N,N-亚甲基双丙烯酰胺等，用量为 POSS-MA-PEG-DPA 的 0.1~1 wt%；引发剂为过硫酸铵或过硫酸钾，用量为 0.1~1.5wt%。

6、根据权利要求 2 所述的一种具有磁响应性的含 POSS 原位复合纳米凝胶的制备方法，其特征在于所述 POSS-MA-PEG-DPA 的分子结构如下：



其中 R 为 POSS 顶角有机基团， n 为聚乙二醇的聚合度；

所述 POSS 官能顶角基团为氨丙基，其余七个顶角 R 基为异丁基。

7、根据权利要求 2 所述的一种具有磁响应性的含 POSS 原位复合纳米凝胶的制备方法，其特征在于所述聚乙二醇（PEG）分子量为 600~4000。

8、根据权利要求 2 或 6 所述的一种具有磁响应性的含 POSS 原位复合纳米凝胶的制备方法，其特征在于所述 POSS-MA-PEG-DPA 的制备方法如下：

（1）将氨丙基 POSS、马来酸酐（MA）以及阻聚剂溶解于甲苯中，在 90℃ 下反应 24h 后分离提纯得到 POSS-MA；

（2）将 POSS-MA、PEG、阻聚剂、催化剂溶解于甲苯中，在 135℃ 下反应 36h 后分离提纯得到 POSS-MA-PEG；

（3）将 POSS-MA-PEG、2,6-吡啶二甲酸（DPA）、阻聚剂、催化剂溶解于 1,4-二氧六环，在 125℃ 下反应 24 h 后分离提纯得到 POSS-MA-PEG-DPA。

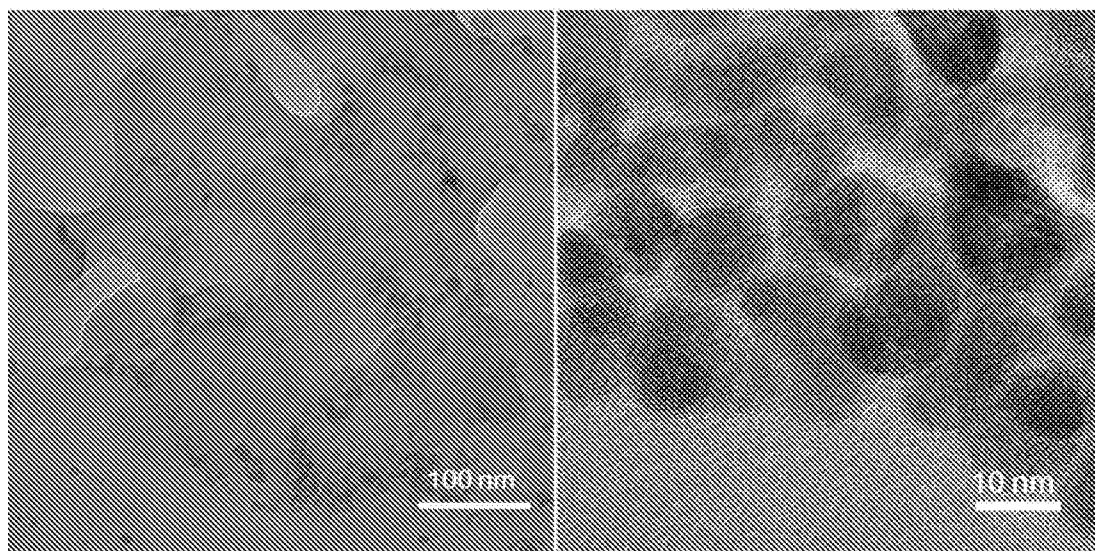


图 1

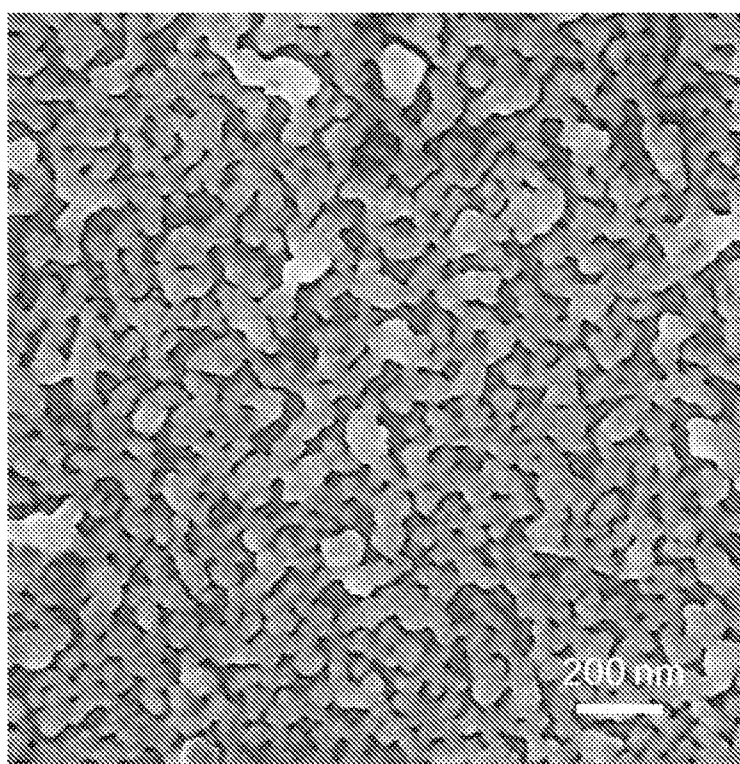


图 2

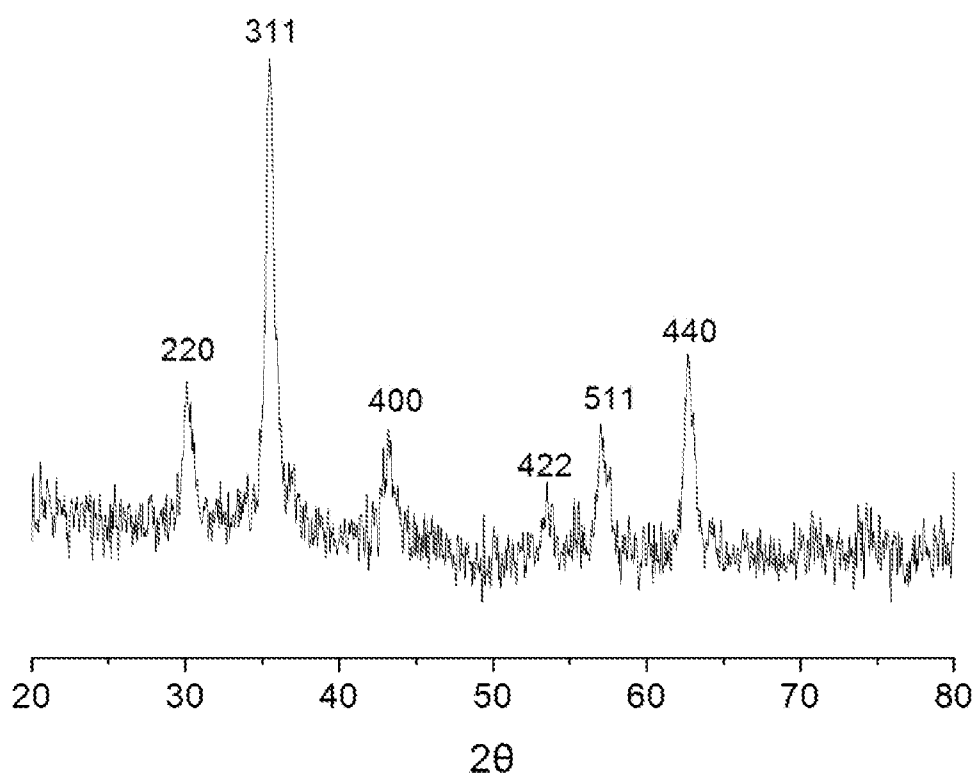


图 3

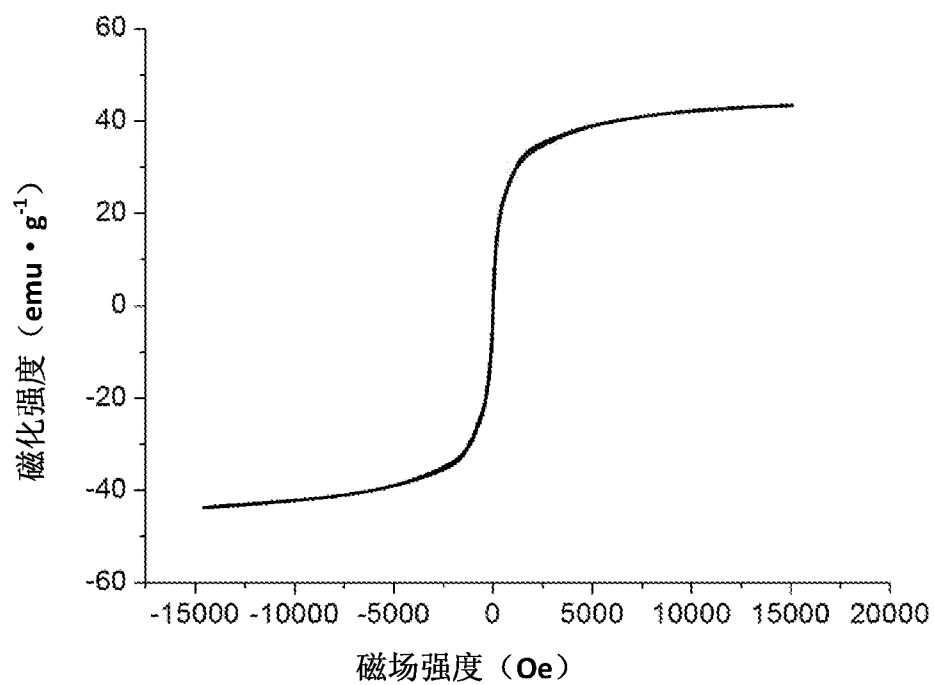


图 4

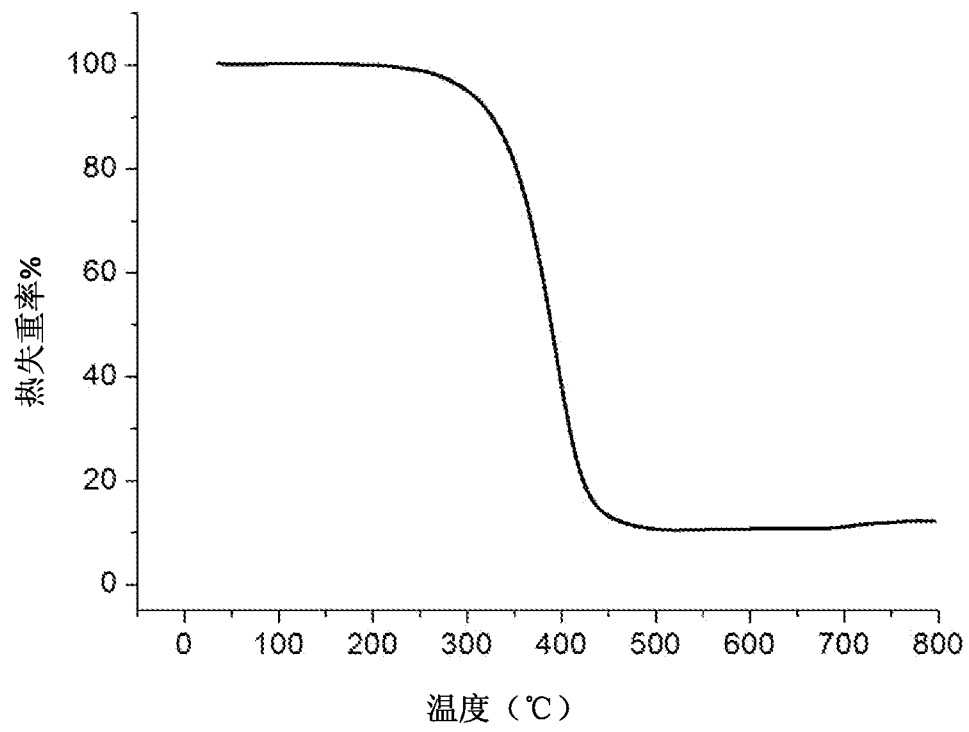


图 5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2014/093076

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L 51/00 (2006.01) i; C08K 3/22 (2006.01) i; C08F 283/06 (2006.01) i; C08F 222/38 (2006.01) i; C08G 65/48 (2006.01) i; C07F 7/18 (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, C08K, C08F

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, CPRS, CJFD, CNKI, ISI Web of knowledge: C08L, C08K, FE, XIAMEN UNIVERSITY; DAI, Lizong; CHEN, Lingnan; WU, Yueguang; ZENG, Birong; POSS, silsesquioxane, magnetic, gel, MA, maleic, PEG, polyethylene, glycol, DPA, dipicolinic, iron, salt, polymeri+, crosslink+, nano+

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	ZENG, Birong et al., "Preparation and Superparamagnetic Property of the Fe ₃ O ₄ /Polymer Composite Microsphere", PROCEEDINGS OF THE 17TH NATIONAL MAGNETIC RESONANCE CONFERENCE, 24 October 2012 (24.10.2012), see page 363, paragraph 1	1
Y	CHEN, Lingnan et al., "A Metal-Sensitive Organic-Inorganic Hybrid Surfactant: POSS-Capped Dipicolinic Acid-Functionalized Poly (Ethylene Glycol) Amphiphile", REACTIVE & FUNCTIONAL POLYMERS, number 73, volume 8, 31 August 2013 (31.08.2013), page 1022, abstract, and page 1023, "2. Experimental" section	1
A	CN 102432972 A (DONGHUA UNIVERSITY), 02 May 2012 (02.05.2012), the whole document	1-8
A	CN 103435951 A (JIANGNAN UNIVERSITY), 11 December 2013 (11.12.2013), the whole document	1-8

☐ 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 12 February 2015 (12.02.2015)	Date of mailing of the international search report 02 March 2015 (02.03.2015)
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 ZHANG, Haicheng Telephone No.: (86-10) 62084412

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2014/093076

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 102432972 A	02 May 2012	None	
CN 103435951 A	11 December 2013	None	

A. 主题的分类		
C08L 51/00(2006.01)i; C08K 3/22(2006.01)i; C08F 283/06(2006.01)i; C08F 222/38(2006.01)i; C08G 65/48(2006.01)i; C07F 7/18(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, C08K, C08F		
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, CPRS, CJFD, CNKI, ISI Web of knowledge: C08L, C08K, 倍半硅氧烷, 凝胶, 交联, 铁, 磁, F E, 厦门大学, 戴李宗, 陈凌南, 吴悦广, 曾碧榕, POSS, silsesquioxane, magnetic, gel, MA, maleic, PEG, polyethylene, glycol, DPA, dipicolinic, iron, salt, polymeri+, crosslink+, nano+		
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
Y	曾碧榕等. "超顺磁性聚合物微球的制备及其弛豫性能" 第十七届全国波普学学术会议论文摘要集, 2012年 10月 24日 (2012 - 10 - 24), 参见第363页第1段	1
Y	陈凌南等. "A metal-sensitive organic-inorganic hybrid surfactant: POSS-capped dipicolinic acid-functionalized poly(ethylene glycol) amphiphile" Reactive & Functional polymers, 第73期卷, 第8卷期, 2013年 8月 31日 (2013 - 08 - 31), 第1022页摘要及1023页 "2. Experimental" 部分	1
A	CN 102432972 A (东华大学) 2012年 5月 2日 (2012 - 05 - 02) 全文	1-8
A	CN 103435951 A (江南大学) 2013年 12月 11日 (2013 - 12 - 11) 全文	1-8
☐ 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		国际检索报告邮寄日期
2015年 2月 12日		2015年 3月 2日
ISA/CN的名称和邮寄地址		受权官员
中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN) 北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 中国		张海成
传真号 (86-10)62019451		电话号码 (86-10)62084412

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2014/093076

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	102432972	A	2012年 5月 2日	无	
CN	103435951	A	2013年 12月 11日	无	